

Electrothermal-Hollow Cathode Glow Discharge Spectrometry(Et-HCGDS)를 이용하여 살펴본 Air Emission에 관한 연구

李相千* · 申正淑 · 姜미라
경남대학교 자연과학대학 화학과
(1995. 1. 27 접수)

A Study on Air Emission Spectra Observed by Using Electrothermal-Hollow Cathode Glow Discharge Spectrometry (Et-HCGDS)

Sang Chun Lee*, Jung-Sook Shin, and Mi-Ra Kang
Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received January 27, 1995)

요 약. 회토류와 악티늄족 원소의 현장분석을 목적으로 휴대용 극미량 분석용 원자 분광계인 Electrothermal-Hollow Cathode Glow Discharge Spectrometry(Et-HCGDS)가 제작되었다. 본 분광계의 기본 구조는 전기열과 글로우 방전에 기초를 두고 있으며 본 분광계가 미량의 원소분석에도 유용함을 실험적으로 살펴 보았다. 본 연구는 새로이 제작된 Et-HCGDS라는 글로우방전 시스템을 사용하여 공기의 저온 플라즈마를 만들고 여기서 얻은 공기의 방출 스펙트럼에 관하여 연구하였다. 본 연구를 통하여 Et-HCGDS를 사용할 시에 공기가 흐름가스로 유용하며 이 경우 대기의 분석도 쉽게 이루어질 수 있음을 알았다. 글로우 방전을 이용하여 관찰한 공기의 방출 스펙트럼의 분석을 통하여 불 때 거의 질소에 의한 방출이 전 자외선과 가시광선 영역에서 끝고루 나타남을 살펴보았다. 공기를 흐름가스로 사용할 시에도 여러파장 영역에서 미량 분석이 가능함을 알았다. 이 결과는 앞으로 Et-HCGDS를 사용하여 현장에서 공기만을 사용하여 분석을 수행할 경우에 필요한 기초 자료로 활용될 수 있으리라 본다. 본 연구에서 수행한 공기 방출 스펙트럼의 분석은 대기 분석 및 물질 분석에도 중요한 기초자료로 쓰이게 되리라 기대하며 이와 더불어 방출을 이용한 분광분석에서 공기로 인한 간섭 스펙트럼등을 이해하는 경우에도 중요한 참고자료로 활용되리라 본다.

ABSTRACT. Electrothermal-Hollow Cathode Glow Discharge Spectrometry (Et-HCGDS) has been constructed in our laboratory for in-situ monitoring of traceable amounts of rare earth elements and actinides. Et-HCGDS is the portable glow discharge system that can perform the trace analysis of elements. The main structural design of Et-HCGDS was based upon the electrothermal heating and glow discharge techniques. More details on Et-HCGDS are available elsewhere. In this study, air was used as a flow gas for the glow discharge system. As a result, the emission spectra of air were collected and the assignment of air emission lines was performed with helps of pure nitrogen and oxygen emission spectra and previously published results. We found that the emission lines of air plasma were mainly due to nitrogen molecules. This paper includes the complete assignments of the air emission lines observed by using Et-HCGDS. Also, this study will be an useful reference for spectrochemical analysis including air analysis.

서 론

우리는 산업의 발달과 더불어 환경의 파괴를 그 부산물로 얻고 있다. 환경 문제중에서도 특히 공기와 물의 오염은 우리주변에 가까이 다가오고 있고 이의 해결을 위한 과학적 방법의 개발이 절실히 요구되고 있다. 오염을 정확히 분석하는 기술과 지식의 요구는 오염의 근본을 알아내고 이를 처리하는데 있어서 꼭 필요한 사항이다. 다행히도 분석기기의 발달은 과거 반세기를 통해 눈부신 발달을 하였고 이로 인하여 과거에 해석이 불가능하여 해결이 불투명하던 여러 환경 관련 문제문제들도 이제는 정확히 풀어나갈 수 있게 되었다.¹ 또한 여러 과학자들은 하나의 원자나 분자조차 분석하는 기술의 개발도 추구하고 있는 실정이다.² 현시점에서 볼 때 극미량 원소의 신속하고 정확한 분석법이 많이 개발되고 소개되어 졌지만^{3,4} 아직도 현장에서 시료의 전처리없이 분석하는 고감도의 원자분광계의 개발은 아직 이루어지지 못한 실정이다.

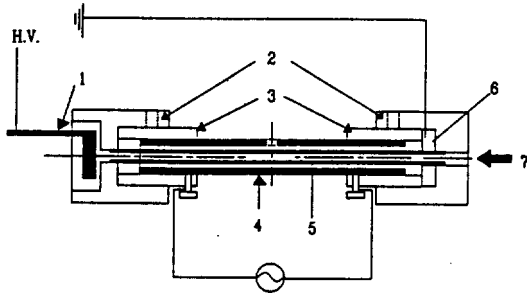
원자 분광계를 구성하는 기기장치를 살펴보면 광원, 원자화장치, 단색화장치, 검출기 그리고 신호처리 및 해독장치로 구성되게 된다. 이 구성장치들은 방출, 흡수 및 형광법에 따라 그들의 배열을 달리하고 분석하고자 하는 원자에 따라 구성이 변하게 된다. 특히 원자흡수, 방출 및 형광 분석법중에서 높은 에너지의 광원에 바탕을 둔 방출법은 흡수나 형광법과 다르게 들뜬 원자와 이온들에 의해 생긴 스펙트럼을 분석하여 동시에 여러 원소의 분석을 가능하게 한다. 현재 원자분석에 가장 성공적인 원자분광계로 Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)가 많이 쓰이는 이유도 고온에서 유도되는 원자방출로 인한 다원소 분석이라는 장점을 가지고 있기 때문이다.⁵⁻⁷ 하지만 ICP-AES는 부피가 크며 유지비를 포함한 경제적인 면을 고려할 때 아직도 현장 분석이 가능한 휴대용 분광계로서는 거리감이 있다. 또한 흑연로와 전기방전을 이용하여 고감도와 다원소 분석의 장점을 지닌 FANES라는 기술의 소개⁸도 있었지만 이 기술도 휴대용으로의 전환에는 여러가지 문제점이 있었다. 휴대가 가능하며 감도가 좋은 원자분광계의 개발이라는 목적아래 DC Glow Discharge를 이용한 분광계인 Hollow Ca-

thode Glow Discharge-Atomic Emission Spectrometry의 개발이 이루어졌다.^{9,10} 이 새로운 원자분광계는 에너지가 작은 직류 전원을 사용하지만 시료를 쉽게 여기상태로 유도하여 방출을 유발하며 계속적으로 흐름 가스를 사용하므로 연속적 시료 분석이 가능하게 제작되었다. 특히 본 연구에서 소개하는 원자 분광계는 극미량 원소 분석용으로 활용할 수 있음을 실험적으로 살펴보고 이와 관련한 연구 결과는 곧 정리되어 발표할 예정이다. 본 연구에서는 이러한 목적을 위한 작업과 관련하여 새로 제작되어진 Electrothermal-Hollow Cathode Glow Discharge Spectrometry(Et-HCGDS)라는 이름의 원자 분광계를 사용하여 공기의 방출에 대해 살펴보고 공기 플라즈마에서 관찰한 방출 스펙트럼을 분석하였다. 공기의 방출 스펙트럼의 분석을 위하여 순수 산소와 질소를 사용하여 이들의 방출 스펙트럼도 관찰하였다. 또한 스펙트럼의 파장을 보정하기 위하여 아르곤 방출 스펙트럼을 이용하여 이미 알려진 아르곤의 강한 방출선들이 파장 보정에 이용되었다. 이 밖에도 과거에 발표되었던 질소와 산소 등의 분광학적 결과¹¹도 대조와 분석을 위해 참조하였다. 결과적으로 공기의 방출 스펙트럼에 대한 전반적인 현상과 스펙트럼의 분석이 이루어졌다.

본 실험의 결과를 토대로 하여 공기가 Et-HCGDS의 흐름기체로 사용할 수 있음을 알았고 아울러 본 연구에서 얻은 분광학적 자료가 대기 분석이나 물질 분석에 중요한 기초 자료가 되리라 사료한다. 또한 본 연구에서 개발한 Et-HCGDS라는 원자분광계가 극미량 분석을 위해 최소화해야 할 바탕간섭 등을 연구하는 목적에도 공기의 방출에 관한 연구는 필요한 자료가 되고 있다.

실 험

본 연구에서 새로 제작된 Et-HCGDS의 중요한 부품인 Glow discharge를 발생하는 GD cell이 Fig. 1에 보여주고 있다. 여기서 제작한 Glow Discharge cell의 구조는 Lee 등이 미국 Ames Laboratory에서 제작한 Glow Discharge Cell을 기초로 하였다. Et-HCGD의 기본적인 특성을 살펴볼 때 다음으로 요약할 수 있다. 우선 본 원자분광계는 흐름 가스의



1. Anode 2. Macor 3. Stainless Steel Electrode Connector
4. Heating Tube 5. Cathode 6. Ground 7. Flow Gas Inlet

Fig. 1. A schematic diagram of a glow discharge cell employed in Et-HCGDS. Actual dimension is not shown in this figure but it is available elsewhere.

계속적인 흐름을 이용하며 동시에 흡광 및 방출을 살필 수 있는 관통형 구조를 가지고 있어 원자에 따라 원하는 분광분석법을 쉽게 응용할 수 있도록 제작되었다. GD를 위한 양극과 음극의 재료로는 스테인레스 스틸 또는 구리와 탄탈을 각각 사용하였다. 이때 음극관으로 사용한 탄탈은 장시간의 사용에서도 변형이 작으며 특히 타원소들과 반응이 적어 최적의 재료로 사료된다. 특히 음극관은 지름이 1/4"인 속빈 탄탈관을 사용하였고 음극관 주위는 반경이 더 넓은 탄탈관을 전기열로 가열하는 방법을 사용하거나 저항선을 직접 음극관 주위에 장치한 전기열 장치를 사용하도록 제작되었다. 전기열 장치는 200 °C에서 300 °C 가량의 온도를 유지하도록 하여 흐름 기체의 습기 제거와 Glow Discharge로 생성된 플라즈마의 안정도를 향상시키는 목적으로 이용하였다. 실험을 통하여 이러한 전열처리는 플라즈마의 안정도를 높하는데 도움이 됨을 관찰할 수 있었다. 본 연구에서 추구하는 공기의 방출 스펙트럼을 얻는데 사용한 주요 기기들과 프로그램이 Table 1에 요약되어 있다.

본 연구에서 사용한 실험방법은 다음과 같이 요약할 수 있다. 우선 속빈 음극관에 흐름 기체를 10~30 mL/min의 속도로 흘려주고 음극관내의 부분압은 대략 1~5 torr의 압력으로 유지한다. 이때 흐름 기체는 연구수행을 위해 분석하고자 하는 기체 즉 본 연구에서는 공기, 산소, 질소 및 아르곤 등을 이용하였다. 흐름 기체는 음극관을 먼저 통과하여 양극관쪽으로 흐르도록 제작되었고 흐름 기체는 음극관

Table 1. List of instruments and conditions used for Et-HCGD atomic emission spectrometry

A. Et-HCGD source		
Power Supply	Moldel 205B-01R	Bertaan Associates
Vacuum Pump	Duo-Seal	Welch
TC Vacuum Gauge	Type 0531	Varian
Vacuum Gauge Meter	Model 803	Varian
Flow Meter	50 mm variable area	Cole Pamer
B. Spectrometer		
	0.32 m, f/4 HR-320	SA Instruments
Grating	2400 groove/mm	
C. Detector		
OSMA	Model RY-1024	Princeton Instruments
OSMA Controller	Model ST-110	Princeton Instruments
D. Computer		
Software	OSMA Program	IBM AT Princeton Instruments Lab. Made Program
F. Used Gases		
Argon	Ultrahigh-purity (99.998%)	Air Product
Nitrogen	Ultrahigh-Purity (99.998%)	Air Product
Oxygen	Extra-Dry Grade (99.6%)	Air product

을 통하여서만 흐르도록 하였다. 이는 기체의 흐름을 음극관내로 국한하여 양극과 음극 사이에서만 방전을 유도하고자 하는 의도에서 였다. 본 실험에서는 대체로 2 torr의 부분압을 유지하고 음극과 양극 사이에서 글로우 방전을 위해 대략 400 V의 전압을 걸어주고 이때 약 30 mA의 전류를 유지하였다. 하지만 방전을 위한 전압은 기체의 흐름과 압력에 의존하고 기체의 종류에도 영향을 받는다는 것을 알았다. 이때 사용한 thermocouple vacuum gauge에 의존하여 정확한 절대 진공의 측정은 불가능하였다. 하지만 흐름을 조절하고 재현성있는 글로우 방전에는 Flow Gauge와 Needle Valve로 조절할 수 있었다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 바탕간섭의 원인이되는 공기와 아

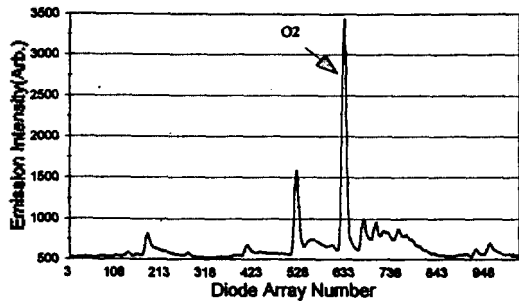


Fig. 2. Emission spectrum of laboratory air collected by using Et-HCGDS. All the emission peaks are mainly due to nitrogen molecules except one strong oxygen peak. The monochromator wavelength was set at 783 nm.

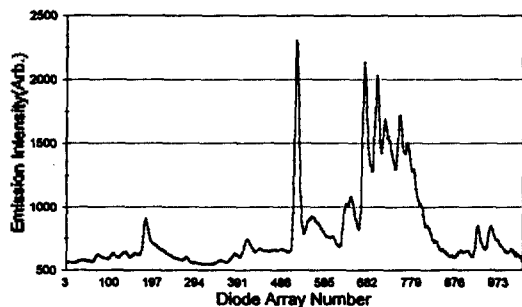


Fig. 3. Emission spectrum of pure nitrogen collected by using Et-HCGDS. Nitrogen rovibrational bands are shown in the figure. The monochromator wavelength was set at 783 nm.

르곤의 글로우 방전하에서 형성된 플라즈마의 방출 스펙트럼을 3030~9030 Å 영역에 걸쳐 관찰하였다. 이러한 상태에서 얻은 공기의 방출 스펙트럼이 Fig. 2에 보여주고 있다. 이때 사용된 축점거리가 0.32 m인 단색화장치(SA Instrument HR-320)에서 먼저 원하는 중심파장의 선택을 하고 슬릿을 조절하여 Diode Array(Princeton Instruments RY-1024)를 사용하여 얻은 스펙트럼은 대략 50 nm 범위의 파장 범위를 보여주고 있다. Fig. 2에서 관찰한 공기의 방출 스펙트럼을 위한 조건은 다음과 같았다. Air의 부분압은 1 torr이었고 흐름 속도는 33 mL/min이었다. 이때 Discharge Voltage는 421 V였으며 이때 전류는 대략 20 mA로 고정시켰다. 방출 스펙트럼을 얻을 때 단색화장치의 파장을 783 nm에 고정시켰다. 공기 방출 스펙트럼의 분석을 위해 순수 질소 및 산소도 같은

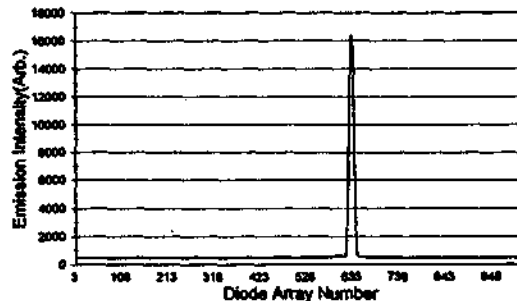


Fig. 4. Emission Spectrum of pure oxygen collected by using Et-HCGDS. One strong oxygen band is shown. The monochromator wavelength was set at 783 nm.

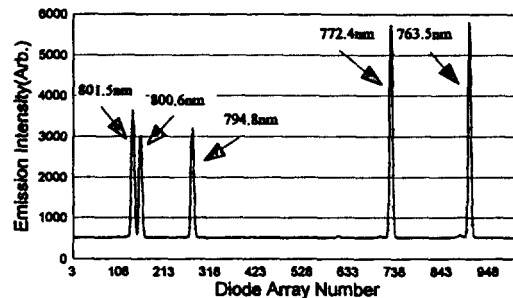


Fig. 5. Emission spectrum of pure argon collected by using Et-HCGDS. Most of argon lines shown this spectrum are well characterized. This spectrum was used for the wavelength calibration of other emission spectra. The monochromator wavelength was set at 783 nm.

조건하에서 방출 스펙트럼을 관찰하였다. 이들 스펙트럼이 Fig. 3과 4에 보여주고 있다. 서론에서 기술한 바와 같이 이들 스펙트럼의 파장 보정은 강한 아르곤 방출선을 이용하였다.^{12,13} Fig. 5에 파장 보정을 위해 이용한 아르곤의 방출 스펙트럼이 보여주고 있다. 이미 파장이 잘 알려진 아르곤 선을 이용하여 공기와 질소 및 산소의 방출 스펙트럼의 파장 보정도 쉽게 할 수 있었다. 각 영역에 있어서 이와 같은 방법과 기발표된 참고 자료를 이용하여 파장의 보정과 공기의 방출 스펙트럼에 대한 해석이 이루어졌다. 이때 사용한 아르곤의 방출선에 대한 파장은 미국 NIST 파장표 등^{12,13}을 이용하였다. Et-HCGDS를 사용한 경우에 있어서 공기의 글로우 방전하에서의 방출은 자외선 및 가시광선에 걸친 전구간에서 질소분자에 의하였으며 가시광선 영역에서 강한 산소의 방출도

관찰할 수 있었다. 대개의 경우 공기중에 가장 많은 질소의 방출 스펙트럼이 강하였으며 상대적으로 적은 양의 산소 분자에 의한 방출 스펙트럼은 질소의 방출선 간섭으로 관찰이 어려웠다. 질소만을 사용한 방출 스펙트럼을 참조하여 질소에 의한 progress band는 쉽게 구별할 수 있었고 기발표된 자료를 근거로 전이에 관한 해석을 하였다. 하지만 세기가 약한 선들의 분석에는 어려움이 있었다. 또한 공기의 경우에는 질소와 산소의 방출에서 관찰한 파장과는 대체로 일치하였으나 선의 세기에는 순수한 질소와 산소를 사용하여 얻은 결과와 비교할 때 다소 변화가

있음을 관찰할 수 있었다. 또한 간간히 예측할 수 있는 비교적 강한 산소의 방출선들이 질소에 의해 관찰할 수 없는 경우도 많았다. 산소와 질소의 경우 여기상태의 높은 진동에너지에서 낮은 에너지로의 전이에 관한 파장이 참고문헌에 나타나 있지 않는 경우가 있어 본 연구에서 분석한 결과와의 비교가 어려운 경우도 있었다. 특히 산소의 경우 공기의 방출에서 관찰할 수 있는 강한 선은 616.1 nm, 777.4 nm, 844.3 nm 정도였고 이들 방출선은 산소만을 사용한 방출 스펙트럼에서도 강하게 나타났다. 하지만 이들의 파장에 해당하는 전이는 참고문헌에서

Table 2. Assigned N₂ emission lines observed in air plasma by using Et-HCGDS. These bands are assigned as the second positive system ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma^+_u$) of N₂

Wavelength (nm)	Rel. Int. ^a	v'	v''	Wavelength (nm)	Rel. Int. ^a	v'	v''
891.2	<0.5	1	0	749.1	5	4	2
889.1	<0.5	1	0	748.7	5	4	2
888.0	<0.5	1	0	747.2	5	4	2
886.1	<0.5	1	0	746.3	5	4	2
885.0	<0.5	1	0	744.9	5	4	2
883.5	<0.5	1	0	741.7	5	4	2
872.2	<0.5	2	1	740.6	5	4	2
871.6	<0.5	2	1	738.7	1	5	3
870.4	<0.5	2	1	737.3	1	5	3
868.1	<0.5	2	1	736.3	1	5	3
867.1	<0.5	2	1	734.9	1	5	3
865.6	<0.5	2	1	734.0	1	5	3
864.6	<0.5	2	1	727.3	<0.5	6	4
863.7	<0.5	2	1	726.0	<0.5	6	4
863.0	<0.5	2	1	725.4	<0.5	6	4
854.2	1	3	2	724.1	<0.5	6	4
852.3	1	3	2	723.5	<0.5	6	4
851.2	1	3	2	716.5	22	7	5
846.8	1	3	2	715.5	22	7	5
837.0	<0.5	4	3	705.9	10	8	6
834.7	<0.5	4	3	705.1	10	8	6
833.9	<0.5	4	3	696.7	<0.5	9	7
820.4	<0.5	5	4	687.5	<0.5	3	0
818.7	<0.5	5	4	686.3	<0.5	3	0
816.5	<0.5	5	4	685.5	<0.5	3	0
814.4	<0.5	5	4	684.4	<0.5	3	0
813.7	<0.5	5	4	680.3	<0.5	3	0
812.2	<0.5	5	4	678.8	44	4	1
811.4	1	6	5	677.9	44	4	1
810.4	1	6	5	677.2	44	4	1
799.3	2	7	6	676.0	44	4	1
782.4	8	8	7	674.5	44	4	1

Table 2. Continued

Wavelength (nm)	Rel. Int. ^a	v'	v''	Wavelength (nm)	Rel. Int. ^a	v'	v''
780.7	8	8	7	670.4	3	5	2
778.7	8	8	7	669.3	3	5	2
775.3	2	2	0	668.7	3	5	2
773.2	2	2	0	667.5	3	5	2
771.9	2	2	0	666.9	3	5	2
770.8	2	2	0	663.6	3	5	2
769.3	2	2	0	662.4	3	6	3
768.5	2	2	0	661.6	3	6	3
762.6	7	3	1	660.7	3	6	3
761.7	7	3	1	659.5	3	6	3
760.0	7	3	1	658.8	3	6	3
757.9	7	3	1	656.5	3	6	3
750.4	5	4	2	654.5	3	7	4
653.2	3	7	4	590.5	2	9	5
652.9	3	7	4	589.7	2	9	5
650.9	3	7	4	588.2	2	9	5
649.8	3	7	4	585.4	1	10	6
647.3	3	7	4	584.9	1	10	6
646.8	<0.5	8	5	583.0	1	10	6
645.8	<0.5	8	5	580.4	1	11	7
644.0	<0.5	8	5	579.7	1	11	7
639.5	<0.5	9	6	578.6	1	11	7
638.7	<0.5	9	6	575.5	1	12	8
638.0	<0.5	9	6	574.7	1	12	8
636.9	<0.5	9	6	573.2	1	12	8
632.3	24	10	7	563.3	<0.5	5	0
631.7	24	10	7	561.8	<0.5	5	0
629.7	24	10	7	560.3	<0.5	5	0
625.3	5	11	8	559.3	<0.5	6	1
624.6	5	11	8	558.4	<0.5	6	1
622.4	5	11	8	555.4	<0.5	7	2
618.5	<0.5	4	0	551.6	<0.5	8	3
617.5	<0.5	4	0	547.9	<0.5	9	4
615.9	<0.5	4	0	544.2	<0.5	10	5
612.7	<0.5	5	1	543.5	<0.5	10	5
611.6	<0.5	5	1	540.7	1	11	6
609.9	<0.5	5	1	537.3	1	12	7
606.9	<0.5	6	2	534.9	1	12	7
606.2	<0.5	6	2	532.8	1	12	7
604.5	<0.5	6	2	531.1	1	12	7
601.4	1	7	3	520.4	<0.5	—	—
600.7	1	7	3	519.1	<0.5	—	—
599.0	1	7	3	515.6	<0.5	—	—
595.9	2	8	4	512.2	<0.5	—	—
595.3	2	8	4	505.4	1	11	5
593.0	2	8	4	504.3	1	11	5

^aRel. Int. is the compared emission intensity when the emission intensity of the strongest emission peak at 337.1 nm is scaled 100.

찾을 수 없었으며 이들 방출선의 정확한 해석은 차 후에 시도하기로 하였다. 공기에서 새로운 방출선의 관찰과 세기의 변화 등은 Glow Discharge로 발생한 플라스마의 온도와 여기 에너지가 문헌에서 사용한 분광법과 다르고 대체로 Spark나 Arc에서 관찰한 경우에 비해 플라스마의 온도도 낮음으로 해석할 수 있다. 대체로 글로우 방전을 통하여 얻은 공기의 플라스마 온도는 1000℃에서 5000℃ 정도였고 본 연구에서 관찰한 플라스마의 온도는 대략 2000℃로 계산할 수 있었다.¹⁴ 전체적으로 볼 때 아르곤이나 다른 불활성 기체를 사용할 때에 비해 공기의 방출 스펙트럼이 복잡하였다. 특히 300~450 nm와 600~760 nm의 파장범위에서는 질소에 의한 강한 바탕 간섭이 있음을 알았다. 하지만 500 nm에서 600 nm와 770 nm 이상에서는 비교적 바탕간섭이 적어져서 미량분석을 시도할 수 있으리라 본다. 본 연구에서 관찰하고 분석한 공기의 주요 방출선이 거의 질소에 의하였음을 결론적으로 얻을 수 있었고 분석한 결과의 확인작업으로 Scanning Monochromator(Spex 270M & PMT)를 사용하여 재차 확인하였다. 이 결과는 Table 2와 3에 정리되어 보여주고 있다. 여기서 특히 상대적인 선 세기를 표시하여 간섭현상을 최소화할 수 있는 파장의 선택에 도움을 주고자 하였다. Table 2에는 질소의 First Positive System($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma^+_u$)에 해당하는 peaks을 정리하였고 이들은 주로 500 nm에서 1000 nm 사이에서 관찰되었다. 또한 Table 3에는 질소의 Second Positive System($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$)에 해당하는 peaks을 정리하였으며 이들은 주로 280 nm에서 500 nm 사이에서 발생한다. 이들의 분석에서 같은 진동전이를 보이지만 다른 회전전이를 가진 Progress Band에 대한 자세한 분석은 현재로서는 불가능하여 본 결과에서는 생략하기로 하였다. 여기서 보여준 분석의 결과는 참고 문헌과 실험결과를 토대로 하였으며 대개의 경우 문헌에 나타난 결과와 잘 일치하여 분석을 순조로이 할 수 있었다. 파장의 신뢰도는 단색화 장치와 Diode Array에서 얻을 수 있는 분해능을 고려한 0.1 nm 범위를 고려하여 0.1 nm까지만을 표시하기로 하였다. 이 분해능으로 얻은 공기의 스펙트럼은 필요한 모든 선들을 보여주고 있었으며 더 나은 분해능을 가진 monochromator의 사용을 통한 파장의 보정은

본 실험에서는 별로 의미가 없었다. 이 밖에 산소와 질소만을 사용하여 얻은 스펙트럼 결과는 본 논문에 포함하지 않기로 하였다.

몇 가지 분석할 때 에로사항을 살펴보면 공기에서 관찰한 방출선이 분자에 의한 progress band로 파장에 따른 각각의 선을 독립하여 분석하는데 어려움이 있었다. 이 외에도 설명할 수 없는 약한 방출선들이 존재하였고 이들의 분석은 생략하였다. 만일 공기만을 흐름기체로 사용한 경우에 원소의 종류와 검출한계 및 감도에 제한이 있지만 대체로 다른 종류의 플라스마보다 훨씬 안정된 플라스마로 인하여 미량분석도 가능하고 또한 레이저와 같은 외부의 광원을 사용하여 선택성을 높인 분광법이 도입된다면 원소 분석의 폭이 훨씬 확장되고 검출한계도 많이 향상될 수 있다고 본다.¹⁴ 특히 악티늄이나 희토류의 전자 전이가 700에서 900 nm 영역에서 많이 일어나며 이들의 많은 동위원소가 방사성 원소라는 점을 감안할 때 본 원자 분광계에 고분해능을 지닌 광원인 다이오드 레이저를 응용할 경우 고분해능의 휴대용 원자 분광계의 출현을 기대해 볼 만하다. 근래에 들어 다이오드 레이저를 사용한 악티늄원소의 분석이 미국 국립연구소 등에서 활발히 진행되는 것도 위의 같은 목적을 추구하는 경우라 말할 수 있다.¹⁵⁻¹⁷ 이 밖에도 공기를 흐름 기체로 사용할 경우에도 Et-HCGDS만을 사용하여 여러 원소들의 극미량 분석도 이루어질 수 있고 이를 위한 실험이 현재 수행 중에 있다. 예를 들어 Ti, Cd, Y, Mg, Cr, Tl, Hg, Mo, Ba, Lu, Na, Se, Cs, La, K, Rb, Ca 등의 미량분석이 공기를 사용하여 수행될 수 있으리라 기대한다.¹⁸

결 론

본 연구에서는 휴대용 원자분광계의 개념으로 새로이 제작한 글로우 방전을 이용한 원자 분광계인 Et-HCGDS를 사용하여 공기의 방출 스펙트럼에 관하여 연구하였다. 공기의 방출 스펙트럼의 분석은 실험적인 데이터와 기발표한 참고문헌을 사용하여 이루어졌다. 공기를 사용하여 얻은 데이터를 분석하여 볼 때 공기가 Et-HCGDS용 흐름 기체로 사용할 수 있으며 몇 가지 원소의 경우에는 극미량 분석도 가능하다고 추정할 수 있었다. 이에 관한 실험이 현재

Table 3. Assigned N₂ emission lines observed in air plasma by using Et-HCGDS. These bands are assigned as the second positive system (C³Π_u → B³Π_g) of N₂

Wavelength (nm)	Rel. Int. ^a	v'	v''
502.5	<0.5	0	6
500.6	<0.5	0	6
499.8	<0.5	0	6
469.8	<0.5	4	11
495.7	<1	4	11
491.3	<1	1	7
487.9	<1	1	7
485.8	<1	1	7
481.5	<1	2	8
476.4	2	3	9
472.0	<0.5	3	9
471.2	2	3	9
466.7	<0.5	—	—
464.9	3	0	5
459.8	2	4	9
457.4	2	1	10
454.0	2	1	6
451.4	1	5	11
449.0	2	2	7
441.8	2	3	8
434.4	3	0	4
427.0	16	1	5
426.5	10	1	5
423.5	10	—	—
420.1	9	2	6
416.4	3	2	6
414.2	5	3	7
409.5	3	4	8
405.9	13	0	3
399.6	16	1	4
394.3	11	2	5
391.1	52	—	—
389.6	15	3	6
385.6	5	4	7
380.5	34	0	2
375.5	28	1	3
371.1	13	2	4
367.2	5	3	5
357.5	85	0	1
353.7	43	1	2
350.1	6	2	3
337.1	100	0	0
333.9	5	1	1
330.4	3	2	2
328.5	6	3	3
326.8	3	4	4
315.9	32	1	0
313.6	15	2	1
311.7	5	3	2
310.4	<0.1	4	3

^aRel. Int. is the compared emission intensity when the emission intensity of the strongest emission peak at 337.1 nm is scaled 100.

진행중이다. 공기의 글로우 방전하에서 관찰한 방출 스펙트럼은 대부분이 질소 분자에 의하였으며 이 밖에 산소에 의한 경우도 관찰할 수 있었다. 본 연구에서는 글로우 방전하에서 얻은 공기 플라즈마의 방출선에 관한 분석을 시도하였고 공기 방출 스펙트럼의 분석 결과는 현재 Et-HCGDS를 사용한 원자 분광 분석에 중요한 자료로 쓰이고 있다. 또한 공기에 의한 스펙트럼 간섭을 쉽게 구별할 수 있는 근거로서 환경분야의 대기분석 등에 유용하게 쓰이리라 기대한다.

이 논문은 한국과학재단 핵심전문연구 연구비(941-0300-021-2)에 의해 수행되었으며 이에 감사한다. 또한 미국 Ames Laboratory(U. S. A.)의 Dr. Weeks, Dr. Edelson 및 Dr. Lipert에게 본 실험을 수행할 수 있도록 도와준데 감사한다.

인용문헌

1. Stoffel, J. J.; Wacker, J. F.; Kelley, J. M.; Bond, L. A.; Kiddy, R. A.; Brauer, F. P. *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*, 1326.
2. Lee, Y. H.; Maus, R. G.; Smith, B. W.; Winefordner, J. D. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 4142.
3. Pretty, J. R.; Caruso, J. A. *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 461.
4. Borer, M. W.; Hieftje, G. M. *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 333.
5. Hieftje, G. M. *Spectrochim. Acta* **1992**, *47B*, 3.
6. Boumans, P. W. J. M. *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1987; Vol. 1, p 100.
7. Ward, A. F.; Marciello, L. F.; Carrara, L.; Luciano, V. J. *Spectrosc. Lett.* **1980**, *13*, 803.
8. Folk, H.; Hoffmann, E.; Ludke, C. H. *Spectrochim. Acta* **1984**, *39B*, 283.
9. Lee, S. C.; Edelson, M. C. *In-situ Monitoring of Actinides and Rare Earth Elements by Electrothermal Hollow Cathode Discharge Spectrometry*; US-DOE Ames Lab. Press: Iowa, U. S. A., 1992.
10. Lee, S. C.; Weeks, S.; Edelson, M. C. *Analytical Application of Electrothermal-Hollow Cathode Glow Discharge Spectrometer*; FACSS XXI Conference; St. Louise, U. S. A., 1994.
11. Pearse, R. W. B.; Gaydon, A. G. *The Identification of Molecular Spectra*; Chapman And Hall: London,

- U. K., 1976.
12. Parsons, M. L.; Forster, A.; Anderson, D. *An Atlas of Spectral Interferences in ICP Spectroscopy*; Plenum Press: New York, U. S. A.; 1980; p 611.
 13. Mallard, W. G.; Dalton, G. R.; Gallagher, J. W. *NIST Spectroscopic Properties of Atoms and Atomic Ions Database Version 1.0*; U.S. Department of Commerce-NIST: Gaithersburg, U. S. A., 1992.
 14. Lee, S. C.; unpublished results.
 15. Lipert, R. J.; Lee, S. C.; Edelson, M. C. *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 1307.
 16. Lee, S. C. *J. Korean Chem. Soc.* **1994**, *38*, 34.
 17. Barshick, C. M.; Shaw, R. W.; Young, J. P.; Ramsey, J. M. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 4154.
 18. Meggers, W. F.; Corliss, C. H.; Scribner, B. F. *Tables of Spectral-Line Intensities Part I-Arranged by Elements*; U.S. Department of Commerce-NIST: Washington D. C., U. S. A., 1975.