

## 저출력 마이크로파 유도 플라즈마 방출스펙트럼의 특성과 CO<sub>2</sub> 분석

盧承晚 · 朴稔浚\* · 金榮相†

한국표준과학연구원 화학·방사선연구부

† 고려대학교 화학과

(1995. 12. 11 접수)

## Characteristics of Low-power Microwave Induced Plasma Emission Spectrum and Detection of CO<sub>2</sub>

Seung-Man Noh, Chang-Joon Park\*, and Young-Sang Kim†

Division of Chemistry & Radiation, Korea Research Institute of  
Standards and Science, Taejeon 305-606, Korea

†Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon 339-700, Korea

(Received December 11, 1995)

**요 약.** 기체 크로마토그래피와 쉽게 연결할 수 있는 Surfatron형의 MIP(Microwave Induced Plasma)용 cavity를 제작하고 헬륨, 아르곤, 질소 등을 플라즈마 가스로 사용하여 플라즈마를 생성시키고 스펙트럼을 비교하였다. 또한 헬륨과 아르곤, 질소에 미량의 CO<sub>2</sub>를 혼합하여 각 기체의 스펙트럼을 비교 분석하였으며, 제작한 MIP cavity가 질량분석기와 연결되었을 때 분자이온을 생성시킬 수 있는 이온원으로서의 가능성을 연구하였다. 헬륨과 아르곤 MIP는 높은 준안정 준위의 에너지를 가지기 때문에 분자들이 거의 다 깨어지므로 분자상태로 시료기체의 검출은 거의 불가능하였다. 그러나 질소는 다른 비활성기체에 비하여 낮은 준안정 준위의 에너지를 가지므로 검출하려는 기체성분이 상당부분 분자상태로 존재함을 알 수 있었다.

**ABSTRACT.** A surfatron-type microwave induced plasma (MIP) cavity has been constructed, which can be easily interfaced with a gas chromatograph. Various plasma gases such as He, Ar and N<sub>2</sub> were used to generate the MIP and small amounts of CO<sub>2</sub> gases were injected through the MIP to obtain characteristic spectrum of each plasma gas and to study feasibility of the MIP as a soft ionization source. Since He and Ar plasmas have high metastable state energy, it was not possible to detect sample gas in molecular state. With N<sub>2</sub> plasma, however, a strong emission of molecular ions could be detected owing to its low metastable state energy.

### 서 론

MIP는 flame, arc, spark, ICP 등과는 다른 형태의 이온화 또는 들뜸원으로서 사용되어 왔다.<sup>1,2</sup> 여러가지 비활성기체(He, Ar, N<sub>2</sub>, Xe, Kr)를 플라즈마 가스로 사용할 수 있고<sup>3,4</sup> 낮은 압력과 대기압에서 모두 사용할 수 있다.<sup>4,5</sup> 특히 대기압에서 낮은 출력을 사용할 수 있기 때문에 운영비용이 적게 들고, 마이크로파 발생기의 크기 또한 작고, 가격도 비싸지 않은

이점을 가지고 있다. MIP는 궁극적으로 여러가지 들뜸원들 보다 바탕스펙트럼은 상대적으로 낮으면서, 분석물질에 의한 방출선은 세며 단순하다는 특징을 갖는다.<sup>6</sup>

MIP는 1976년 네덜란드의 Beenakker에 의해 개발된 TM<sub>010</sub> MIP cavity가 발표되면서 많은 연구의 대상이 되었다. TM<sub>010</sub> MIP cavity는 대기압하에서 헬륨과 아르곤을 사용하여 플라즈마를 형성시킬 수

있으며, 기체 크로마토그래피의 선택적 원소검출기로 각광을 받고 있다.<sup>7,8</sup>  $TM_{010}$  MIP cavity는 축방향의 플라즈마를 얻을 수 있는데 이러한 배열은 진공 자외선 영역에서 적외선 영역까지의 스펙트럼 범위를 가진다고 알려져 있다.<sup>9</sup> Beenakker는 헬륨 MIP와 아르곤 MIP를 비교하였는데 헬륨 MIP는 이온선과 원자선을 모두 관찰할 수 있었고, 아르곤 MIP는 단지 원자선만을 관찰할 수 있었다고 발표한 바 있다.<sup>7</sup> 또한 Haraguchi 등은 헬륨 MIP를 기체 크로마토그래피와 연결하였을 때 선택적 원소분석에 성능 좋은 검출기로 사용할 수 있음을 발표하기도 하였다.<sup>10</sup> 이렇게 유용하게 사용되는  $TM_{010}$  MIP cavity는 몇 가지 제한점이 있는 것으로 보고되었다.<sup>9,10</sup> 첫째로 cavity 중심부에 위치하는 방전관은 보통 실리콘, 알루미늄, 석영 등으로 이루어져 있다. 상대적으로 높은 농도의 유기물질이 방전관을 통과하게 되면, 관 내벽에 유기물질들이 흡착되어 나쁜 재현성 및 낮은 감도의 원인이 되기도 한다. 두번째로는 플라즈마 내에 약간의 이물질이 들어오게 되면 플라즈마의 임피던스 매칭에 문제가 생기면서 자주 꺼지게 되며 튜닝하기가 쉽지 않아 안정한 플라즈마를 유지시키기가 매우 어렵다. 세번째로는 방전관은 스테인레스 스틸 모세관 컬럼을 사용하는 기체 크로마토그래피와 연결이 어렵다는 점이다. 이러한 몇가지의 제한점들 때문에 탄소 흡착이나 유기물질 흡착에 대한 문제점을 갖지 않고, 쉽게 기체 크로마토그래피와 연결할 수 있는 새로운 형태의 MIP cavity의 개발이 요구되었다.

$TM_{010}$  MIP cavity 형태의 단점을 보완하기 위하여 Hubert 등에 의해서 개발된 surfatron형의 MIP cavity 역시, 유기물질의 흡착이나 기체 크로마토그래피와의 연결에 있어서 문제점을 나타내었다.<sup>16</sup> Jansen 등은 조금 다른 형태의 surfatron MIP cavity를 개발하였다. 이 cavity는 방전관과 플라즈마간의 상호작용을 피할 수가 있고 낮은 출력으로도 대기압 하에서 쉽게 플라즈마를 얻을 수 있으며, 기체 크로마토그래피와 쉽게 연결할 수 있는 장점을 가진다고 보고되었다.<sup>9</sup> 이 MIP cavity는 resonant cavity 형태가 아니라 surface wave가 진행하면서 플라즈마를 생성시키는 형태이다.<sup>4,11</sup>

MIP cavity는 대기압하에서 액체나 기체시료를

플라즈마에 주입시켜 분자이온을 만들 수 있다는 연구도 발표되었다.<sup>4,5</sup> 즉 MIP에 기체시료를 통과시키게 되면 대기압상태에서 높은 에너지준위의 분자 및 분자이온을 생성시키면서 들뜸상태에서 바닥상태로 되돌아가고 각각 다른 특성의 방출선을 내게 되며, 낮은 출력의 MIP는 그만큼 플라즈마 온도가 낮기 때문에 원소분석을 위한 원자화 또는 이온화가 잘 일어나지 않으나 분자분석에 대한 많은 정보를 줄 수 있다.<sup>4,12,13</sup>

본 연구에서는 탄소 흡착에 대한 문제가 없고, 기체 크로마토그래피와 쉽게 연결되며, 분자이온을 검출할 수 있는 surfatron형의 MIP cavity를 제작하였다. 이 MIP cavity는 임피던스 매칭을 시키기가 매우 용이한 특징을 갖는다. 대기압상태에서 낮은 출력(30~50 W)을 사용하여 플라즈마를 형성시킨 후, 기체시료를 플라즈마에 주입하면서 분자이온선을 검출할 수 있는지를 조사하였으며, 또 다양한 플라즈마 생성기체들(헬륨, 아르곤, 질소)을 사용하여 플라즈마를 점화시켜 보았고, 그 특성을 비교하였다.

## 실 험

**기기 및 사양.** MIP 생성을 위하여 본 실험에서 사용한 마이크로파 출력장치로는 Micro-now 420 B1 으로서, 최대 출력이 500 W까지이며 주파수는 2450 MHz로 고정되어 있다.

Fig. 1에는 실험에 사용한 MIP cavity의 개략도를 나타내었다. MIP cavity의 재질은 황동을 사용하였고, 바깥쪽 관은 내경이 20 mm이고 길이는 120 mm이다. 플라즈마가 생성되는 쪽에는 원통형(내경

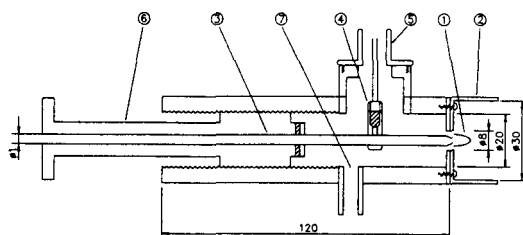


Fig. 1. Schematic diagram of the surfatron cavity. (1) Plasma; (2) plasma guard; (3) capillary stainless-steel tube; (4) coupler; (5) N type connector; (6) positioning rod of piston; (7) plasma gas inlet.

Table 1. Instruments

Microwave generator	Micro-Now 420 B1 2450 MHz
Cavity	surfatron (brass)
Monochromator	32 cm Czerny-Turner type HR-320. JY 1200 grooves/mm
Photomultiplier tube (PMT)	Hamamatsu R955
Transfer optics	D=3, f=5 cm quartz lens fused silica fiber optic bundles (Oriol, 280~2200 nm)

30 mm, 길이 50 mm)의 황동을 사용하여 공기흐름에 의해서 플라즈마가 불규칙적으로 흔들리는 것을 막도록 하였다. 중심관(내경 1.0 mm, 길이 300 mm)은 시료를 넣어주는 역할을 하고 또한 마이크로파 출력장치와 연결되어 있어 마이크로파를 cavity에 전달하는 역할도 한다. 실험에서 이 관은 스테인레스 스틸 관을 사용하였고, 플라즈마가 형성되는 중심관 끝부분을 원추형으로 만들어 사용하였는데, 그 이유는 플라즈마가 중심관의 정중앙에서 안정하게 형성될 수 있도록 하기 위해서였다. 임피던스는 MIP cavity의 뒷쪽 피스톤을 앞뒤로 돌려가면서 쉽게 매칭시킬 수 있다.

시료는 기체시료를 사용하였고, 시료혼합 용기는 깨끗이 세척된 기체용기를 사용하였으며, 기체용기를  $10^{-4}$  torr 정도의 진공을 갖게 한 후, 압력비법으로 0.1% CO<sub>2</sub> 시료기체와 각 헬륨, 아르곤, 질소 등을 혼합하여 사용하였다. 사용된 분광기는 초점거리가 32 cm인 Jobin Yvon사의 HR-320(Czerny-Turner 형태)을 사용하였다. 분광기의 분해능은 3 Å 정도의 분해능을 갖는다. Table 1에 실험에 사용한 기기의 제작회사, 모델 그리고 규격 등을 나타내었다.

**실험과정.** 실험과정은 우선 마이크로파 발생기를 예열시키는 과정을 거친 후, 플라즈마 가스(He, Ar, N<sub>2</sub>)를 MIP cavity에 넣어 주면서 충분히 MIP cavity가 플라즈마 가스로 충전되었을 때, 텅스텐 선(직경 1 mm)을 사용하여 중심관인 스테인레스 스틸 관 끝쪽에 방전이 일어나도록 하여 준다. 방전이 일어나게 되면, 각 플라즈마 가스의 특성 MIP를 형성하게 된다. 이렇게 형성된 MIP가 안정한지를

Table 2. Typical operating conditions

Forward power	30~50 W		
Reflected power	minimum		
	He	Ar	N <sub>2</sub>
Plasma gas flow	2 L/min	0.8 L/min	0.8 L/min
Sampling gas flow	0.7 L/min	0.6 L/min	0.75 L/min
Scan step	2 Å		
PMT voltage	-800 V		

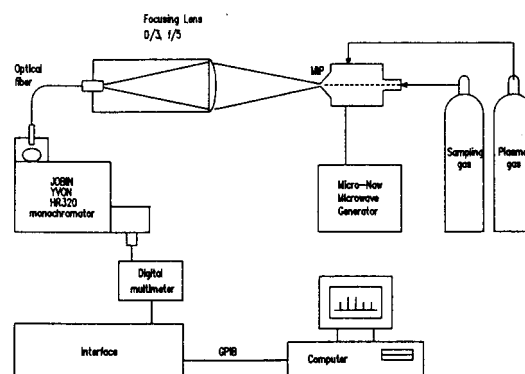


Fig. 2. Schematic diagram of MIP-ES system.

확인한 후, MIP 중앙부분으로 0.1% CO<sub>2</sub>가 혼합된 시료를 넣어주도록 하였다. 플라즈마에 주입된 기체 시료는 플라즈마 중앙부분에서 들뜸과정이 일어나게 된다. 이때 주입되는 기체시료의 흐름 속도가 너무 빠르게 되면 플라즈마가 매우 불안정해지면서 플라즈마 보호대에 방전이 일어나게 된다. 또한 너무 흐름 속도가 느리게 되면 신호세기가 너무 낮아지는 문제가 생기게 된다. 그러므로 적절한 속도로 시료 기체를 주입하였으며 본 연구에서의 각 시료기체에 대하여 사용한 주입속도를 Table 2에 나타내었다.

플라즈마에서 들뿔던 분자들은 안정한 바닥상태로 되돌아오면서 그 분자 또는 분자이온이 갖는 특성 파장 영역의 복사선을 방출하게 된다. 물론 원자들의 복사선도 방출되지만 본 실험 시스템에서는 작은 출력(30~50 W)만을 주기 때문에 분자 상태가 그대로 유지되거나 분자이온을 만들 수 있는 정도이므로 분자상태에 대한 정보를 알 수 있었다. 이렇게 방출된 빛은 석영렌즈(D/3, f/5)를 사용하여 집광시켰고, 집광된 빛은 광섬유(280~2200nm)를 통하여 분광기의 입구 슬릿에 초점이 맺혀지도록 설치하였다. 입구슬

릿으로 들어간 복사선은 분광기내에서 분광이 된 후, 2000 Å에서 8000 Å 영역까지 검출할 수 있는 광전 자증배관에서 전기 신호로 방출 스펙트럼을 나타낸다. 여러가지 파장표 자료<sup>14,15,16</sup>를 이용하여 방출선을 확인하였다. Fig. 2에 실험에 사용된 MIP-Emission Spectrometer(MIP-ES) 시스템의 개략도를 나타내었으며 Table 2에 실험조건들을 열거하였다.

### 결과 및 고찰

**최적조건.** 본 실험의 주된 목적은 원소분석이 아닌 분자 또는 분자이온을 검출해 내는 것이다. 즉 플라즈마 안에서 분자내 각 원자들의 결합이 끊어지지 않고 분자이온을 형성시키면서 들뜸과정이 일어나도록 하여야 한다. ICP처럼 높은 출력을 사용하게 되면 모든 분자들은 각각 구성원소들로 분해된다는 것은 잘 알려진 사실이다. 본 실험은 시료로 사용하는 CO<sub>2</sub>를 들뜸상태의 분자 또는 분자이온으로 만들기 위한 안정한 플라즈마 형성의 조건으로 최소한의 출력(30~50 W)만을 사용하였다. 100 W 이상의 결과와 비교해보니 낮은 출력(30~50 W)에서 분자 또는 분자이온의 세기가 더 증가함을 확인하였다.

또 실험과정에서 중요한 변수로 작용하는 것이 플라즈마 가스 흐름속도와 시료기체 흐름속도였다. 플라즈마 가스(헬륨, 아르곤, 질소)들은 물리 화학적 성질들이 모두 다르기 때문에 안정한 플라즈마를 형성하는 플라즈마 가스 흐름속도가 약간씩 달랐다. 플라즈마 가스 흐름속도를 0.8 L/min 이하로 사용하게 되면, 플라즈마가 불안정해지고 잘 꺼지는 경향을 나타냈다. 플라즈마 가스 흐름속도를 줄여가면서 완전히 꺼지지 않았을 때, 플라즈마는 공기 플라즈마로 바뀌었고 중심관 끝부분이 빨갛게 불타기 시작하였는데 이것은 강한 산화반응에 의한 것이며 중심관을 손상시켰다. 플라즈마 가스 흐름속도를 2.5 L/min 이상 사용하게 되면, 플라즈마는 불안정하게 되고 방출선 측정시 바탕선이 증가하는 경향을 보였다.

시료기체 흐름속도 역시 플라즈마의 안정성에 영향을 주었다. 너무 빠른 시료기체 흐름속도는 플라즈마에 시료가 머무는 시간이 줄어들어 분자이온을

검출할 수가 없었다. 헬륨은 0.7 L/min 정도 사용할 수 있었고 아르곤은 0.6 L/min, 질소는 0.75 L/min 정도를 사용하면 플라즈마 머무시간이 충분하며 안정한 플라즈마를 유지할 수 있었다.

**헬륨 MIP.** 헬륨의 이온화 에너지는 24.58 eV 정도로서, 아르곤(15.76 eV)이나 질소(14.53 eV)보다 높은 편이다. 따라서 헬륨은 아르곤이나 질소보다는 플라즈마를 점화시키는데 있어서 마이크로파 출력이 조금 더 높아야 했다(50 W). 출력을 30 W에 놓고 0.5 L/min의 플라즈마 가스 흐름속도로 헬륨 MIP를 생성시켜 보았는데 플라즈마가 잘 생성되지 않아 출력을 40 W 정도로 올리고 다시 생성시켜 보았다. 생성은 되었지만 매우 불안정한 플라즈마 모습을 보였다. 플라즈마가 중심관 정 중앙에 위치하질 못하고 바깥쪽으로 계속 방전이 일어났다. 그래서 플라즈마 가스 흐름속도를 높여 보았는데 2 L/min 정도에서 50 W의 출력으로 안정한 플라즈마를 형성할 수 있었다. 헬륨 MIP의 형태는 원통형이었고, 중심관을 중심으로 원형 플라즈마를 형성하였으며 약간의 보라색을 나타내었다.

안정한 플라즈마를 형성시킨 후, 중심관 뒷쪽으로 0.1% CO<sub>2</sub>가 혼합된 헬륨기체를 넣어주었는데 이 기체의 흐름속도가 헬륨 MIP의 안정성에 큰 영향을 주었다. 너무 빠르면 플라즈마에 시료가 머무는 시간이 줄어들게 되어 신호세기가 감소하고 바탕선만 증가되는 결과를 주었다. 적절한 시료운반 기체의 흐름속도는 0.7 L/min 정도였다. 방출선의 해석은 각 방출선의 근접 파장에서 나타날 수 있는 다른 화학종의 방출선에 대한 방해를 고려하여 각 방출선 주위에 방해할 수 있는 다른 화학종의 방출선이 나타난 경우, progress bands에 대해서 방출선의 지정을 하지 않았다.

Fig. 3은 순수한 헬륨 MIP의 바탕 스펙트럼(a)과 헬륨에 0.1% CO<sub>2</sub>를 혼합하여 측정된 스펙트럼(b)을 비교해 놓은 것이다. 헬륨 바탕스펙트럼에서는 3889 Å과 4471 Å에서 특징적인 헬륨원자선들이 나타났고 OH와 N<sub>2</sub>선들도 나타나는 것을 확인하였다. OH와 N<sub>2</sub>선들은 본 실험이 대기압하에서 개방된 시스템으로 수행되었기 때문에 공기중에 있는 성분들의 영향에 의해 나타난 것으로 생각된다. CO<sub>2</sub>가 혼합된 헬륨 스펙트럼에서는 2479 Å에서 탄소원자선과 3883

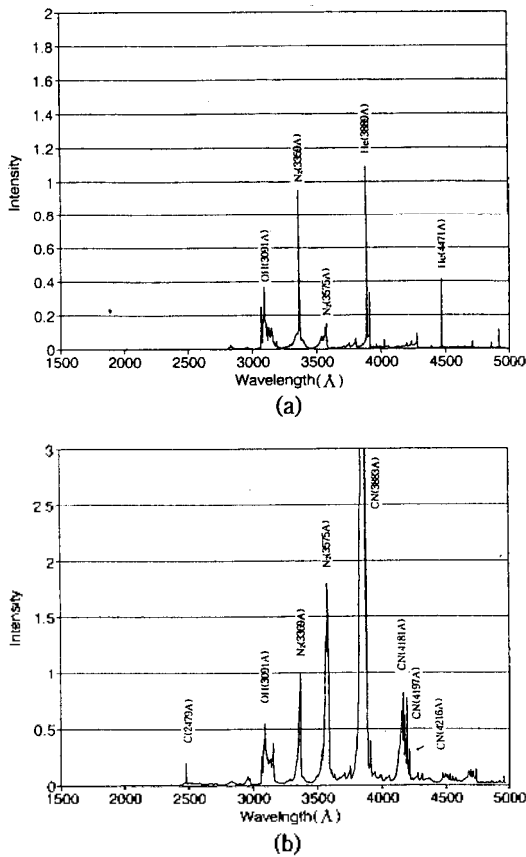


Fig. 3. He MIP spectrum (a) background (b) 0.1% CO<sub>2</sub> introduction.

Å 영역에서 센 CN 분자선이 나타났고 4216 Å 영역에서도 CN 분자선을 관측하였다. CN의 progress bands인 3590 Å의 CN 분자선은 N<sub>2</sub>의 스펙트럼 방해로 인해 나타나지 않은 것으로 생각된다. CO<sub>2</sub>가 혼합된 스펙트럼에서 3575 Å 영역의 N<sub>2</sub> 방출선이 증가하는 원인은 3590 Å 영역에서 나타나야 할 CN 방출선의 영향을 받아 증가된 것으로 보인다. CN의 progress bands 중 중심파장은 3883 Å이고 띠 머리는 3584 Å, 띠 꼬리는 4606 Å이다. 바탕스펙트럼에서는 나타나지 않았던 방출선들인데 혼합시켜 준 CO<sub>2</sub> 분자선이나 CO<sub>2</sub><sup>+</sup> 또는 CO<sup>+</sup> 분자이온선들은 나타나지 않았다. 이것으로 보아 혼합시켜 준 CO<sub>2</sub>의 분자결합이 깨져서 분자 또는 분자이온상태를 만들지 못한 것으로 보인다. 출력을 더 낮추어 보았지만 더 낮은 출력에서는 안정한 헬륨 MIP를 만들 수 없었다. 헬륨 MIP로서는 분자상태 또는 분자이온상

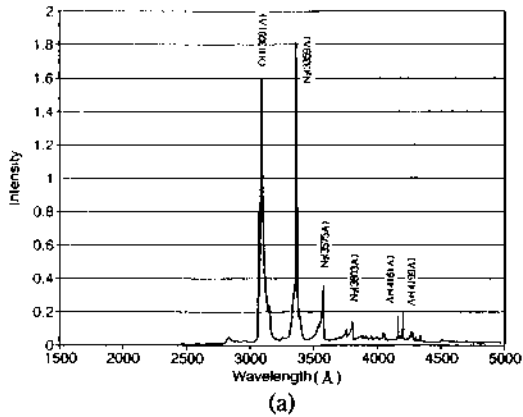
Table 3. Comparison for the metastable state energy of He, Ar, N<sub>2</sub> and N

Gas	V <sub>m</sub> (eV)
He	19.8
Ar	11.5
N <sub>2</sub>	6.2
N	2.4

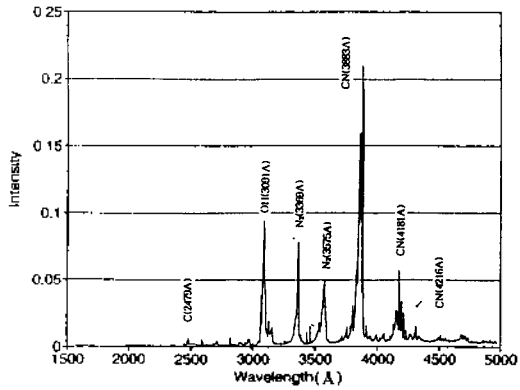
태를 검출할 수 없었던 것은 헬륨의 준안정 준위의 에너지가 19.8 eV 정도로 높은 에너지를 갖고 있기 때문에 에너지가 큰 헬륨 준안정 준위 상태와 CO<sub>2</sub>가 충돌을 일으켜서 원자간의 결합이 끊어지는 반응이 일어나게 됨으로서, 탄소 원자선이 나타나는 것이고 분해된 탄소원자와 대기중의 질소가 결합하여 강한 CN 결합을 형성하여 CN 분자선이 강하게 나오는 것이라 생각된다.

**아르곤 MIP.** 아르곤은 준안정 준위의 에너지가 11.5 eV 정도로서, 헬륨보다 낮은 에너지를 갖는다. 본 실험에서 처음 사용하였던 헬륨 MIP로서는 분자 또는 분자이온을 검출할 수 없는 것으로 확인되었기 때문에 헬륨보다 준안정 준위 에너지가 더 낮은 아르곤을 플라즈마 가스로 사용하여 보았다.

플라즈마 상태에서의 이온화와 들뜸은 충돌에 의해 일어나게 되는데, 이온화와 들뜸의 주된 과정은 헬륨이나 아르곤의 이온상태 또는 전자와의 충돌에 의한 것이 아니라 헬륨이나 아르곤의 준안정 준위에 의한 Penning ionization<sup>17</sup>에 의해서 주로 일어나기 때문에 플라즈마 가스로 사용되는 헬륨이나 아르곤의 준안정 준위에서의 에너지가 큰 영향을 주게 된다. 그러므로 에너지가 더 낮은 비활성 가체를 사용하게 되면 분자 또는 분자이온을 더 쉽게 만들 수 있을 것이라 예상할 수 있다. 각 기체의 준안정 준위 에너지를 Table 3에 수록하였다. 마이크로파 출력을 100 W 정도에서 2 L/min으로 시료를 주입하였을 때 플라즈마가 불안정하였고, 높은 마이크로파 출력으로 인하여 CO<sub>2</sub>가 많이 분해되어 CN 분자선이 강하게 나옴을 확인하였다. 그래서 출력을 30 W 정도로 내리고, 시료주입속도를 0.6 L/min 정도로 사용한 결과 안정한 아르곤 MIP를 형성할 수는 있었지만, 역시 CO<sub>2</sub>가 많이 분해됨을 확인할 수 있었다. 아르곤 MIP의 형태는 중심관 끝에서 앞쪽으로 튀어나오는



(a)

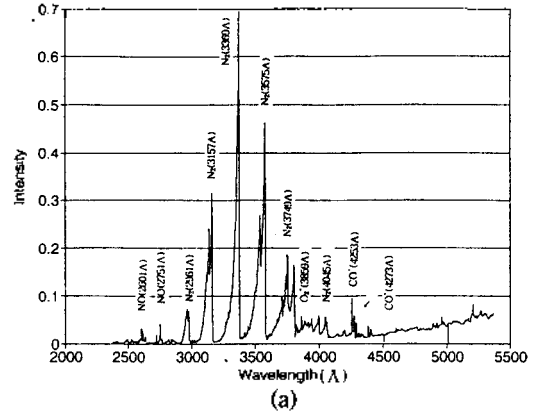


(b)

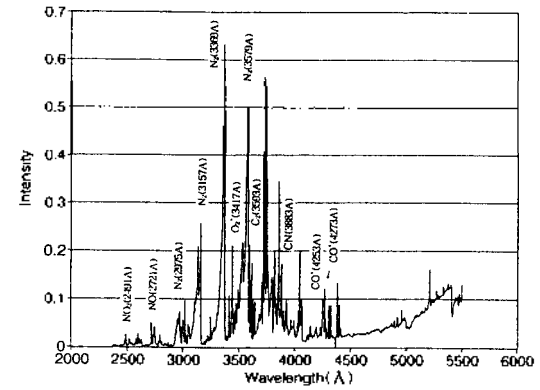
Fig. 4. Ar MIP spectrum (a) background (b) 0.1% CO<sub>2</sub> introduction.

플라즈마를 형성하였으며 색깔은 옅은 청색을 나타 내었다.

Fig. 4는 순수한 아르곤 MIP의 바탕스펙트럼(a)과 아르곤에 0.1% CO<sub>2</sub>를 혼합하여 측정된 스펙트럼(b)을 비교해 놓은 것이다. 아르곤 바탕스펙트럼에서는 4161 Å와 4199 Å에서 특징적인 아르곤원자선이 나타났고 OH와 N<sub>2</sub>선들이 헬륨에서처럼 나타났다. 시료기체를 주입한 아르곤 MIP스펙트럼에서는 2479 Å에서 탄소원자선이 나타났고, 3883 Å 영역에서 아주 쎈 CN분자선이 나타났으며 헬륨 MIP에서처럼 4216 Å의 CN분자선은 확인하였지만 3590 Å의 CN 분자선은 3575 Å 영역에서 나타나는 N<sub>2</sub>분자선의 스펙트럼 방해로 인해 확인할 수 없었다. 헬륨 MIP에서처럼 3575 Å 영역에서 나타나는 N<sub>2</sub> 방출선이 증가된 원인은 3590 Å 영역에서 나타나는 CN 방출선의 영향에 의한 것으로 보인다. 혼합하여준 CO<sub>2</sub>의



(a)



(b)

Fig. 5. N<sub>2</sub> MIP spectrum (a) background (b) 0.1% CO<sub>2</sub> introduction.

CO<sub>2</sub><sup>+</sup>나 CO<sup>+</sup>는 나타나지 않았다. 다른 조건으로 여러번 시도해 보았지만 원하는 결과를 얻을 수 없었다. 이 자료를 검토해 본 결과 헬륨과 마찬가지로 아르곤에서도 분자상태를 유지하지 못하고 모두 분해되어 버렸음을 확인할 수가 있었다.

**질소 MIP.** Satzger 등<sup>5</sup>의 보고에 의하면 질소 MIP는 대기압상태에서 낮은 출력으로 헬륨이나 아르곤보다 훨씬 큰 분자이온을 만들 수 있다고 발표하였다. 이러한 가능성은 질소가 다른 비활성 기체들에 비해서 훨씬 낮은 준안정 준위의 에너지를 갖기 때문인 것으로 알려져 있다. N<sub>2</sub>의 준안정 준위의 에너지는 6.2 eV 정도이고, N원자는 2.4 eV 정도의 에너지를 갖기 때문에 충분히 분자이온을 생성시킬 수 있으리라 예상할 수 있다. 따라서 헬륨과 아르곤에서 얻지 못했던 분자 또는 분자이온을 만들기 위해 질소를 사용하여 플라즈마를 생성시켜 보았다.

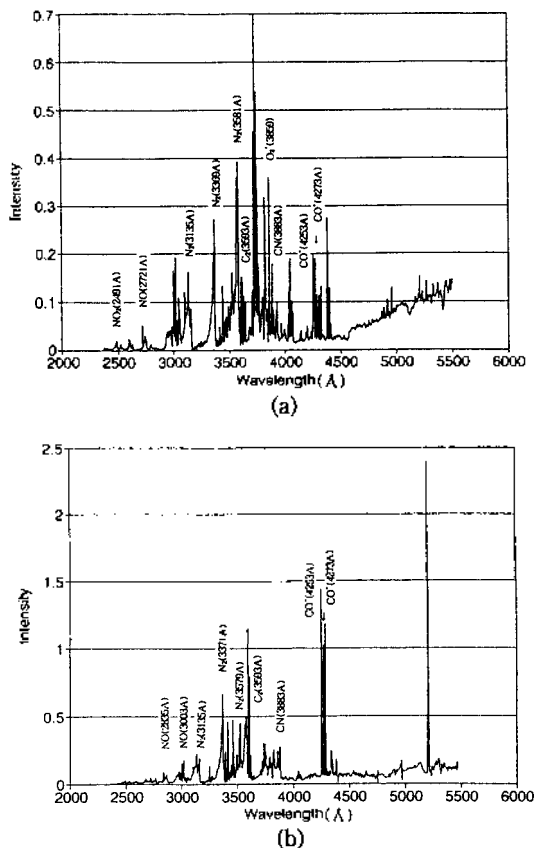


Fig. 6. N<sub>2</sub> MIP spectrum (a) 0.4% CO<sub>2</sub> introduction (b) 2.08% CO<sub>2</sub> introduction.

안정한 플라즈마를 형성시키는 플라즈마 가스 흐름 속도는 0.8 L/min이었고 시료기체 흐름속도는 0.75 L/min 정도가 적절하였다. 마이크로파 출력은 30 W 정도의 최소 출력을 사용하였다. 질소 MIP의 형태는 중심관을 중심으로 앞으로 튀어나오는 형태이며, 중심관에 어느정도 접촉되어 있는 플라즈마를 형성하였다. 질소 MIP의 색깔은 짙은 주황색이었는데 이것은 많은 수분의 영향 때문이라 생각된다.

Fig. 5에는 순수한 질소 MIP의 바탕스펙트럼(a)과 0.1% CO<sub>2</sub>를 섞어준 질소 MIP의 스펙트럼(b)을 비교해 놓았다. 순수한 질소 MIP에서는 NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, CO<sup>+</sup> 등의 분자 또는 분자이온선이 관찰되었다. 여기서 나타난 CO<sup>+</sup>는 공기중에 존재하는 CO<sub>2</sub> 때문에 나타난 것으로 보인다. 0.1% CO<sub>2</sub>가 혼합된 질소 MIP스펙트럼에서는 역시 NO<sub>2</sub>와 NO, N<sub>2</sub> 등이 나타났다, C<sub>2</sub>, CN 분자선이 나타났음을 확인하였다.

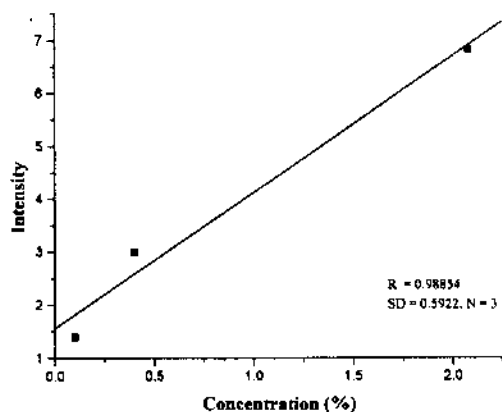


Fig. 7. Calibration curve for CO<sup>+</sup> at 4253 Å with N<sub>2</sub> MIP.

C<sub>2</sub>의 progress bands인 3852 Å 영역의 C<sub>2</sub> 방출선은 바탕선의 증가와 이 파장영역에서 나타나는 많은 방출선들에 의해 확인이 불가능하였다. C<sub>2</sub>의 중심 파장은 3592~3852 Å이고 띠 머리는 3398 Å, 띠 꼬리는 4102 Å이다. 바탕스펙트럼에서도 나타난 4253 Å과 4273 Å의 CO<sup>+</sup> 이온선이 관찰되었는데 약간 증가하였음을 확인하였다. CO<sup>+</sup>의 progress bands인 4272 Å과 4274 Å 영역에도 CO<sup>+</sup> 방출선이 확인되었지만 방출선이 분해되지 못하고 한 봉우리로 나타남을 확인하였다. CO<sup>+</sup> progress bands의 중심파장은 4248~4274 Å이고 띠 머리는 3352 Å, 띠 꼬리는 6405 Å이다. 이것으로 보아서 0.1% 넣어준 CO<sub>2</sub>가 어느정도 CO<sup>+</sup>로 생성되면서 신호가 증가된 것으로 생각된다.

Fig. 6에는 0.4% CO<sub>2</sub>(a)와 2.08% CO<sub>2</sub>(b)의 시료기체를 주입하여 얻은 스펙트럼을 나타내었는데 CO<sub>2</sub>의 농도가 증가함에 따라 4253 Å과 4273 Å의 CO<sup>+</sup> 이온선 세기가 증가함을 볼 수 있다. Fig. 7에는 CO<sub>2</sub>의 농도에 대한 4253 Å CO<sup>+</sup> 이온선 세기의 검정곡선을 나타내었다. 4253 Å의 CO<sup>+</sup> 방출선의 높이를 이용하여 세기를 결정하였으며 직선이 나타남을 볼 수 있다.

### 결론

헬륨, 아르곤, 질소를 사용하여 각각 MIP를 생성시키고 CO<sub>2</sub> 시료기체를 주입하여 나타나는 특성 스펙트럼을 비교하여 어느 플라즈마가 분자이온의

검출에 가장 적합한지를 조사하였다. 헬륨과 아르곤 MIP는 높은 준안정 준위 에너지를 갖기 때문에 CO<sub>2</sub>는 분자상태 또는 분자이온 상태로 존재하지 않음을 확인하였다. 보다 낮은 준안정 준위 에너지를 갖는 질소 MIP는 CO<sub>2</sub>에 대해 약한 이온화를 일으켜서 CO<sup>+</sup> 이온선을 검출할 수 있었다. 실험에 사용한 MIP cavity는 쉽게 기체 크로마토그래프와 연결되는 구조를 갖기 때문에 기체 크로마토그래피 질량분석기의 이온원으로서 사용할 수 있는 가능성을 보여 주었다. 향후 MIP들뜸원을 질량분석기와 연결하여 이온화원으로서 그 가능성을 연구해 볼 예정이다.

### 인 용 문 헌

- Zander, A. T.; Hieftje, G. M. *Appl. Spectrosc.* **1981**, *35*, 357.
- Matousek, J. P.; Orr, B. J.; Selby, M. *Prog. Anal. Atom. Spectrosc.* **1984**, *7*, 275.
- Michlewicz, K. G.; Urh, J. J.; Carnahan, J. W. *Spectrochim. Acta.* **1985**, *40B*, 493.
- Poussel, E.; Mermet, J. M.; Deruaz, D.; Beaugrand, C. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 923.
- Shen, W. L.; Satzger, R. D. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1960.
- Selby, M.; Hieftje, G. M. *Spectrochim. Acta.* **1987**, *42B*, 285.
- Beenakker, C. I. M. *Spectrochim. Acta.* **1977**, *32B*, 173.
- Beenakker, C. I. M. *Spectrochim. Acta.* **1976**, *31B*, 485.
- Jansen, G. W.; Huf, F. A.; Dong, H. J. *Spectrochim. Acta.* **1985**, *40B*, 307.
- Tanabe, K.; Haraguchi, H.; Fuwa, K. *Spectrochim. Acta.* **1981**, *36B*, 633.
- Hubert, J.; Moisan, M.; Ricard, A. *Spectrochim. Acta.* **1976**, *33B*, 1.
- Heppner, R. A. *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 2170.
- Olson, L. K.; Story, W. C.; Creed, J. T.; Shen, W. L.; Caruso, J. A. *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, *5*, 471.
- Pearse, R. W. B. *The Identification of Molecular Spectra*; John Wiley and Sons Inc.: 1950.
- Harrison, G. R. *Wavelength table*; The M. I. T. Press: 1969.
- Fassel, V. A. *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*; Elsevier: 1985.