

## 분광분석용 Electrothermal Vaporization-Hollow Cathode Glow Discharge(ETV-HCGD) 셀의 개발 및 특성 관찰

李相千\* · 崔京秀 · 孫銀昊

경남대학교 자연과학대학 화학과

(1997. 11. 3 접수)

### Development and Characterization of an Electrothermal Vaporization-Hollow Cathode Glow Discharge(ETV-HCGD) Cell for Spectrochemical Analyses

Sang Chun Lee\*, Kyung-Soo Choi, and Eun Ho Son

Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received November 3, 1997)

#### 서 론

글로우 방전 장치는 1910년대부터 연구되었으며 초기에는 분광학적 광원으로써 원자 구조의 기초적인 분광학적 연구에 사용되었다.<sup>1-3</sup> 이후 여러 과학자들에 의해 연구되었으며<sup>4,5</sup> 특히 1967년에는 Grimm이 음극 시료를 쉽게 교환할 수 있는 새로운 형태의 글로우 방전 장치를 개발하여 이에 대한 연구가 본격화되었다. 한편 광물이나 금속 분야에서도 시료를 전처리 하지 않고 직접 분석하는 방법으로 이용되어지고 있어<sup>6,7</sup> 그 응용이 확대되고 있는 실정이다. 이후에도 글로우 방전에 관한 연구는 직류와 라디오파를 이용하여 광범위하게 그 응용성이 연구되어 왔으며<sup>5,7,8</sup> 근래에와서는 ICP를 질량분석기에 접목하는 분야와 같이 글로우 방전을 질량분석기에 이온화원으로 사용하는 연구가 활발하게 연구되고 있다.<sup>9</sup>

전기방전에 의한 플라스마를 유형별로 나누면 Townsend 방전, 글로우 방전 및 arc 방전 등으로 구분할 수 있다. 이들의 구분은 주로 전압과 전류와의 상관관계를 이용하여 구분되는데 Townsend 방전은 일반적으로 submillitorr 압력에서 작동되어지며, 단지 적은 양의 이온과 자유 전자를 생성하는 특징이 있고 다음으로 변환 지역이 있는데 전압이 감소하고 전류는 증가하는 지역으로서 충돌로 인한 에너지 교

환의 증가로 플라스마가 생기는 영역이다. 변환 지역(transition region) 다음에는 글로우 영역으로 이 지점에서부터 방전 전류가 증가되면 방전 전압 또한 증가하고 전류 밀도도 증가한다. 본 연구에서는 전류의 증가에 따른 전압의 증가가 일어나는 글로우 방전인 "abnormal" 글로우 방전을 이용한 플라스마를 연구하고 분석에 응용할 수 있도록 글로우 방전 셀을 제작하였다. 물론 원자 분광학에서 가장 자주 쓰이는 것이 바로 이 abnormal 글로우 영역인데 이 지역에서 sputtering이 가장 현저하게 일어나기 때문이다. 본 연구에서는 이러한 abnormal 글로우 방전 영역에서 작동이 가능하고 흐름가스에 따른 플라스마의 안정성이 향상된 속빈 음극관형의 글로우 방전 셀을 개발하게 되었다.

다음으로 글로우 방전 셀에 응용할 샘플 주입 방법을 연구하였으며 일차적으로 원자 분광계에 있어 주로 이용되고 있는 전기열을 이용한 증기화 장치인 Electrothermal Vaporization(ETV) 법을 사용하여 장치를 개발하였다. ETV는 적은 시료 양의 사용, 직접 주입이 가능, 고체 시료 분석 및 높은 운반능력 등의 이점이 있어 글로우 방전을 이용한 원자방출분광법에 그 효율이 높으리라는 계산에서 시작되었다. ETV는 간단히 3단계를 걸쳐서 시료를 원자화시키는 데, 첫 번째 단계로는 전조화 단계로 이때의 온도는

약 110°C 정도를 유지하며, 두 번째 단계로는 ash 단계로 이 단계의 온도는 대략 350-1200°C 정도이다. 마지막으로 세 번째 단계는 원자화 단계이고 이때의 온도는 대략 2000-3000°C 정도로 유지한다.<sup>10</sup> 본 연구에서는 새로운 분광계의 시료도입부로 정한 ETV를 이용한 전체적인 원자방출기의 설계를 시도하였다. 새로운 ETV-HCGD-AES용 셀은 기존에 개발한 HCGD 셀을 시료주입에 신경을 써서 개량하여 분광 분석용으로의 응용에 역점을 두고 있다. 이러한 경로를 거쳐 새로이 제작된 ETV-HCGD 셀은 분광 분석용에 활용할 수 있는지를 알기 위하여 기초적인 특성 실험을 하였다. 본 연구에 사용한 글로우 방전은 직류형을 택하였으며 1000 ppm 수은 표준용액을 시료로 실험을 수행하였다. ETV-HCGD-AES의 기본 특성으로 관찰할 수 있는 여기 온도와 흐름 가스인 아르곤의 흐름속도에 따른 검출 시간의 변화 및 방출선 세기의 변화 등이 연구되었다. 이를 바탕으로 ETV-HCGD-AES의 최적 분석조건 및 감도에 관한 정보를 얻을 수 있었다.

## 실 험

**실험 기기.** 본 실험에서 사용한 HCGD 셀은 직접 설계, 제작하여 본 연구에서 목적하는 실험을 수행하였다. 이때 사용한 음극은 관통형이며 길이는 6 cm이고 외부 반경이 1/4 인치인 탄탈이나 스테인레스 스틸 관을 사용하였고 양극도 고리형으로 스테인레스 스틸을 사용하여 제작하였다. Fig. 1에 직접 설계하여 제작한 HCGD 셀의 내부 구조도를 나타내 주고 있다.

본 실험에서는 주로 Abnormal 글로우 방전영역에서 플라즈마를 형성하였으며, 이때 사용한 전류는 50-100 mA를 유지하였다. 사용한 전압은 대부분 약 300내지 500 V로 전체적인 파워는 100 W내로 ICP에 비하여 상당히 적은 전력을 필요로 하였다. 이는 전체적인 시스템의 부피를 줄이는데 중요한 역할을 할 수 있다. 사용한 전원은 한국수위청사의 직류 전원 (Max 2 kV, 0.2 A)을 사용하였다. 플라즈마를 형성하고 시료를 운반하는 가스로는 유니온 가스사로부터 구입한 99.999%의 초고순도 아르곤 가스를 사용하였다. 글로우 방전에서 안정된 플라즈마를 형성하는데 유지해야하는 부분 압력은 대략 2 torr에서 10 torr의

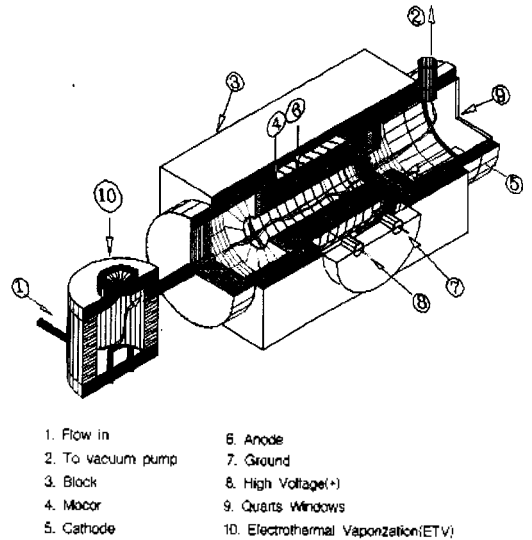


Fig. 1. Schematic diagram of an electrothermal vaporization-hollow cathode glow discharge (ETV-HCGD) cell.

범위를 사용하지만 1.8-2 torr에서 가장 안정된 플라즈마를 생성하였다. 이러한 저압을 유지하기 위하여 사용한 진공펌프로는 우성진공의 180 ml/min 모델인 V-180로서 이는 rotary vane 진공펌프이다. 플라즈마에서 중요한 요인이 되는 흐름속도는 Key Instruments사에서 구입한 Flow Gauge(Model# PV050CCMDSAR; Max. 65 cc/min)를 사용하였다. 이때 흐름기체의 속도를 일정하게 유지하기 위하여 글로우 방전셀 입구와 출구에 needle valve와 shut-off valve를 사용하였다. 대부분의 실험에서는 10내지 30 cc/min 정도의 흐름속도를 유지하도록 하였다. 한편 글로우 방전셀 내의 압력을 측정하기 위하여 Granville-Phillips사의 모델 275 mini convectron 진공계이지를 사용하여 글로우 방전 셀안의 부분압을 측정하였다. 방출선의 검출을 위하여 사용한 단색화장치로는 SPEX사의 모델 270 M인 0.27 m(1200 l/mm grating)인 단색화장치를 사용하였다. 광 검출기로는 PMT(Hamamatsu R928)와 ORIEL사의 Photodiode Array를 사용하여 실험에 사용하였다. 이 실험에서의 시료로 사용한 수은 표준용액은 Aldrich사에서 구입한 1000 ppm Hg AAS용 표준용액을 사용하였다.

**실험 방법.** ETV-HCGD-AES의 전체적인 개략도가 Fig. 2에 보여주고 있다.

우선 글로우 방전 셀 내부의 압력을 펌프의 최대

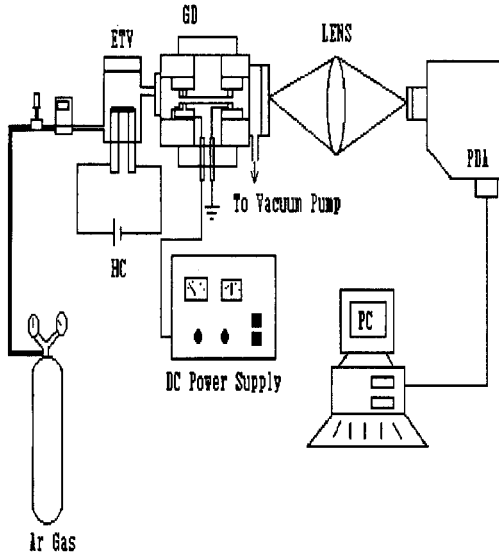


Fig. 2. Overall experimental setup for measuring atomic emission with an ETV-HCGD cell.

진공 능력까지 진공을 시킨 다음에 99.999%의 초고 순도 아르곤 가스를 주입하여 글로우 방전을 위한 환전을 조성하여 글로우 방전에 의한 아르곤 플라스마를 생성시킨다. 이 경우 글로우 방전셀 내부를 진공상태로 만드는 것은 공기와 공기 중의 수분을 모두 제거하여 바탕 스펙트럼의 방출선을 단순화하여 공기 중의 질소와 수분에 의한 OH의 방출 신호로 인한 실제 시료의 방출 신호가 겹쳐지는 방해 현상을 최소화하기 위함이다. 다음으로 시료를 진공을 유지한 상태로 ETV의 탄탈막안에 주입한 후, 시료 중의 수분을 제거하기 위하여 전열 증기화 장치에 1내지 3 A의 전류를 수 초동안 공급하므로써 수분을 제거한다. 이렇게 수분을 제거하는 동안 글로우 방전 셀 내부의 압력이 약 2~4 torr 정도로 증가함을 관측할 수 있었다. 수분이 시료에서 완전히 제거된 후 압력의 변화가 거의 없는 상태로 될 경우 안정화된 플라스마를 확인할 수 있었다. 안정된 플라스마에서 ETV의 탄탈막에 전류를 20~45 A까지 계속적으로 증가하며 공급하고 흐름 기체인 아르곤 가스의 양을 변화하면서 플라스마의 방출 신호를 PDA를 사용하여 실시간(1~1.5초간격)으로 관측 하므로써 시료의 방출 신호를 관측하였다. 이러한 실험을 통하여 수은선의 관찰이 가능하였으며 여러요인으로 인한 수은의 방출선의 변화에 관한 특징을 살피면서 ETV-

HCGD-AES의 기초적인 특성관찰을 수행하였다.

### 결과 및 고찰

본 연구에서는 글로우 방전 셀의 특성중에서 온도와 흐름기체의 영향에 관하여 연구하였다. 하지만 일차적으로 본 실험에서 사용한 HCGD로 형성된 아르곤 플라스마는 대략 4000내지 5000 K내의 여기 온도를 나타내고 있음을 철선의 방출을 이용하여 관찰할 수 있었고, 이 결과는 기 발표한 논문<sup>11</sup>에서 그 방법과 조건이 명시되어 있고 동일한 결과를 관찰하여 여기서는 생략하기로 하였다. 다음으로 ETV를 사용한 경우에 시료분석에서 중요한 흐름기체의 흐름속도에 따른 영향을 관찰하였다. 이때 흐름 기체의 양은 분당 각각 26 cc, 20 cc 및 14 cc로 변화시키면서 일정하게 공급하였고, ETV에 주입하는 시료의 양은 똑같이 1000 ppm Hg 표준 용액 10 μl를 주입한 후 ETV의 전원을 1~5 A의 전류를 십초 동안 공급하여 시료의 수분을 모두 제거한 후에 ash 단계 및 원자화단계를 거쳐 방출신호를 관찰하였다. 시료 중의 수분이 제거되어 가는 동안 글로우 방전 셀 내부의

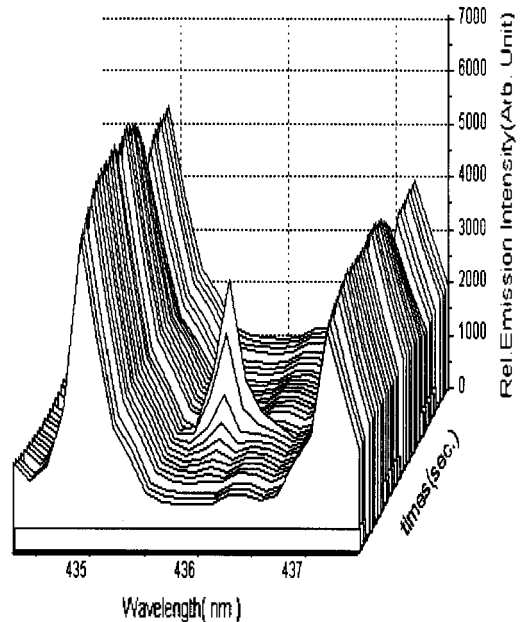


Fig. 3. Mercury emission spectrum measured at the flow rate of 26 cc/min. Strong mercury emission lines are shown at 435.955 nm.

압력은 최고 3.3 torr까지 변화하는 것을 관측할 수 있었다. 글로우 방전 셀 내부의 압력이 다시 일정한 값을 가지게 되면 각각의 흐름 기체의 양에 따라 ETV에 17 A(2.5 V)를 똑같이 공급하여 시료가 흐름 기체인 아르곤 가스와 함께 플라즈마 내로 주입될 수 있게 하였다. 이 때의 글로우 방전에 사용한 전류는 50 mA를 유지하였다.

흐름 기체의 양이 분당 26 cc일 경우 실시간(1초간격)으로 측정하였을 때 10-14초 동안 435.955 nm의 Hg 방출선의 신호 세기가 최고의 값을 보여 주었다. 이러한 결과는 Fig. 3에 보여주고 있다.

흐름 기체의 양을 20 cc로 하여 1초간격으로 측정하였을 때는 ETV에 전원을 공급한 후 17초에서 22초 사이에 수은 신호의 최고 값이 관측되었다. 이 때 얻은 방출 스펙트럼이 Fig. 4에 보여주고 있다. 다음으로 흐름 기체의 양을 분당 14 cc를 공급하였을 때는 ETV에 전원을 공급한 시간 이후 수은 신호의 최고 값은 대략 27초에서 30초 사이에 나타나는 것을 알 수 있었다. 이 때 얻은 방출 스펙트럼이 Fig. 5에 보여주고 있다. 이와 같이 흐름기체의 속도에 따른 수은의 검출에 걸리는 시간에 관한 정보와 방출선의

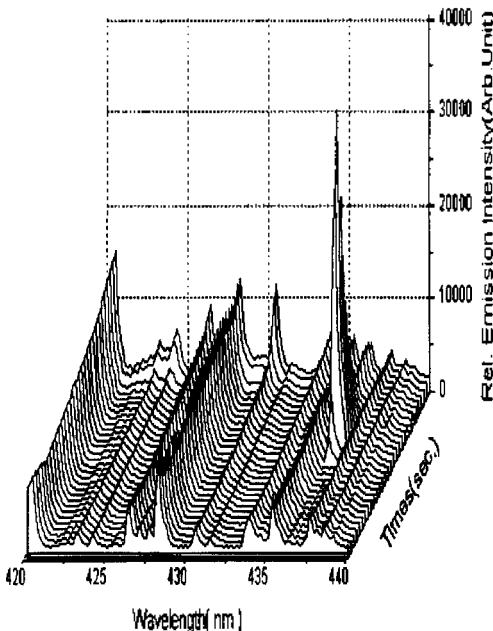


Fig. 4. Mercury emission spectrum measured at the flow rate of 20 cc/min. Strong mercury emission lines are shown at 435.955 nm.

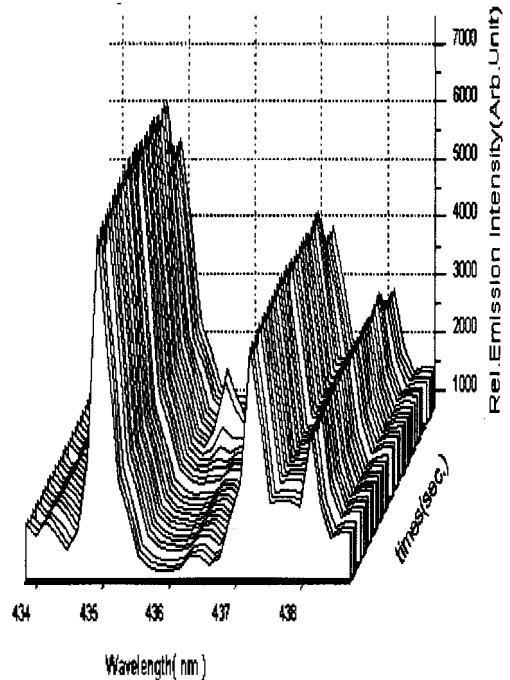


Fig. 5. Mercury emission spectrum measured at the flow rate of 14 cc/min. Strong mercury emission lines are shown at 435.955 nm.

세기와 크기 즉 기기적인 감도에 변화가 있음을 관찰하였다.

## 결론

본 연구에서 미량분석용으로 개발하고 있는 ETV-HCGD-AES의 경우 플라즈마의 안정도인 RSD값이 1% 미만으로 관찰되었으며 아르곤 플라즈마의 온도가 대략 4000에서 5000 K이내의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 ETV-HCGD-AES가 ICP-AES와 같이 미량분석에 필요한 최소한의 여기 온도와 재현성을 갖추고 있음을 뒷받침하고 있다고 말할 수 있다. 다음으로 흐름속도에 따른 분석 특성을 수은 1000 ppm을 이용하여 관찰한 결과를 보면 14 cc/min, 20 cc/min, 26 cc/min의 세가지 다른 흐름속도를 사용할 경우에 시료 분석의 운반효율과 관계되는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 다른 속도에서 운반되는 시료의 효율이 각기 다르다는 것을 방출선의 세기와 검출에 따른 시간의 변화 등에서 관찰할 수 있었다. 일차적으로 비교적 휘발성이 큰 수은의 방출 신호는 흐름

기체의 속도에 따라 검출되는 시간이 다르며 방출선의 세기와 선 폭의 크기도 상대적으로 변하는 것을 관찰 할 수 있었다. 특히 시간당 흐름 기체의 양이 많아질수록 시료의 방출 신호를 관측하는데 시간이 단축되는 것과 검출되는데 소요되는 시간의 차이가 있음을 관측하였고 이 결과를 토대로 수은의 분석 시에 필요한 시간적 함수를 흐름속도에 따라 얻을 수 있음을 알았다. 또한 본 연구에서 얻은 결과는 본 연구실에서 기존에 개발한 휴대용 글로우 방전 원자 방출계의 제어 및 분석용 프로그램을<sup>12</sup>을 ETV-HCGD를 이용한 원자방출분광계용 분석 프로그램으로의 개발에 사용할 수 있도록 필요한 자료가 된다. 예를 들어 현재의 ETV-HCGD-AES에서는 수은의 분석을 위한 흐름기체의 속도가 20 cc/min 영역에서 가장 강한 수은 방출선을 얻을 수 있으며, 이때의 검출할 수 있는 시간은 17에서 22초까지로 정할 수 있어 이 시간동안에 얻은 스펙트럼을 적분하여 정량 분석에 활용할 수 있다고 본다. 이외에 본 연구의 연속으로 ETV-HCGD-AES를 사용하여 각 원소다른 최적 분석조건에 관한 실험이 수행되고 있다. 현재 ETV-HCGD-AES를 사용한 사람의 혈청과 뇨의 미량 분석에 관한 정성적인 결과가 얻어져 곧 이에 관한 발표가 이어지리라 본다.

본 연구는 1997년도 농림부에서 시행한 농림수산 기술개발사업 연구(농산물에 함유된 미량유해중금속의 현장 분석기기 연구개발)에 의해 수행되었으

로 이에 감사하는 바이다. 아울러 본 연구에 부분적으로 도움이 된 1995년 경남대학교 학술연구조성비의 지원에도 감사하는 바이다.

## 인 용 문 헌

1. Paschen, F. *Ann. Phys.* **1916**, *50*, 901.
2. Schuler, H. *Ann. Phys.* **1929**, *59*, 149.
3. Schuler, H.; Keystone, J. E. *Ann. Phys.* **1931**, *72*, 423.
4. Chapman, B. *Glow Discharge Processes*; John Wiley and Sons; New York, U.S.A., 1980.
5. Marcus, R. K. *Glow Discharge Spectroscopies*; Plenum Press; New York, U.S.A., 1993.
6. Grimm, W. *Spectrochim. Acta* **1968**, *23B*, 443.
7. Feng, D.; Marcus, R. K. *Spectrochim. Acta.* **1990**, *45B*, 1053.
8. Holland, G.; Tanner, S. D. *Plasma Source Mass Spectrometry-Developments and Applications*; The Royal Society of Chemistry; Cambridge, U.K., 1997.
9. Harrison, W. W. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 691.
10. Ingle, J. D. Jr.; Crouch, S. R. *Spectrochemical Analysis*; Prentice Hall; New Jersey, U.S.A., 1988; p 275.
11. Kim, E. S. Master Thesis; Kyungnam University; Masan, Korea, 1995.
12. Lee, Sang Chun; Lee, J. S.; Jeong, M. S.; Ryoo, D. H. *Anal. Sci. & Tech.* **1998**; Vol. 11, No. 1, (accepted for publication).