

단 신

아르곤 유도 결합 플라즈마에서의 유기용매의 거동 연구-탈용매화 상수의 측정과 계산

曹永珉 · 朴勇男*

한국교원대학교 화학교육학과
(1998. 7. 20 접수)

Investigation of Organic Solvents in Argon Inductively Coupled Plasma-Measurement and Calculation of Desolvation Constant

Young Min Cho and Yong Nam Pak*

Department of Chemistry, Korea National University of Education, ChungBuk 363-791, Korea
(Received July 20, 1998)

유도 결합 플라즈마(ICP; Inductively Coupled Plasma)는 Fassel의 발표^{1,2} 이후 매우 많은 연구와 보고가 있어 왔으며 지금도 여러 연구들이 국내외에서 진행^{3,7}되고 있다. 유도 결합 플라즈마뿐 아니라 다른 광원에서 가장 필요하면서도 부족한 연구를 들자면 광원 내에서 일어나는 여러 가지 과정과 반응-탈용매화, 기화, 들뜸, 이온화 및 분자 형성과 해리를 들 수 있다. 즉, 시료가 에어로졸 형태로 플라즈마 또는 광원에 들어간 후 어떻게 시료의 용매가 증발하고 시료가 녹으며 기화되고 원자화 및 여기되고 이온화가 되는지에 대한 그 일생에 대한 연구이다. 이러한 연구는 매우 중요한데 그 이유는 이러한 각 과정에 대한 이해와 그 이해를 바탕으로 한 통제가 이루어질 때 비로소 광원을 효율적으로 활용할 수 있게 되기 때문이다. 그렇지만 지금까지 유도 결합 플라즈마에서는 주로 응용에 관한 연구와 들뜸 메커니즘에 대한 연구들만이 활발하게 진행되어져 왔다. 그 이외의 탈용매화 과정과 이온화 과정 등은 아직도 많이 이루어지지 못하고 있다. 이는 응용이 우선적으로 필요하며 접근하기도 쉬우나 물리 화학적 근본연구는 접근하기가 상대적으로 힘들며 그 진보가 매우 느린 탓도 있다. 하지만 전술한 바와 같이 이러한 물리화학적 현상의 근본적 이해가 없이는 플라즈마를 분석학적 광원으로 최대한 이용하는 일은 매우 힘이 들게되며 그 잠재적 능력을 최대로 사용하지

못하게 될 것이다.

탈용매화 과정(desolvation process)에 대한 연구는 그 동안 주로 불꽃⁸에서 그간 연구되어져 왔으며 1960년 경 여러 학자⁹⁻¹¹들은 주로 기름 방울들의 탈매의 증발 속도상수를 측정하였다. Clappitt⁸는 불꽃 내에서의 탈용매화 상수를 측정하여 보고하였다. 그 이후에도 용매에 대한 연구는 많지 않으며 특히 플라즈마에서의 연구는 최근까지 본 연구자의 보고¹² 이외에는 거의 없었다. 지난번의 연구¹²에서는 수용매를 주로 하여 원자 분광학에서의 "병목(bottle neck)" 이라고 할 수 있는 탈용매화 과정의 이론들을 살펴보았으며, 플라즈마에서의 "Na-bullet" (Initial Radiation Zone)을 이용하여 수용매에 대한 증발속도 상수(evaporation rate constant)를 측정하였다. 본 연구에는 두 번째 단계로서 플라즈마에서의 탈용매화 과정에 대한 연구를 유기 용매의 영역까지 적용하고자 한다. 이는 많은경우에 수용매뿐 아니라 유기용매를 사용하여서도 분석이 이루어지기 때문이다. 따라서 유기용매를 중점으로 하여 이론들을 살펴보고 실험과 이론의 비교를 통해 플라즈마를 좀 더 근접하여 이해하고 나아가 응용하는데 그 목적이 있다. 즉, 어떤 인자가 유기용매를 증발시키는데 결정적인 역할을 할 것인가 플라즈마의 온도인가 그렇지 않으면 용매의 질량확산계수 또는 평균자유행로와 같은 운동론적인 것들인가에 대한 답을 제시할 수 있을

것이다. 그렇다면 탈용매화 과정을 통제하기 위하여서는 플라즈마의 어떠한 변수를 변화시키는 것이 가장 효율적인가 예를들어 온도가 10% 변화한다면 그것은 탈용매화 과정에 얼마나 변화를 줄것인가를 예측가능하게 해 줄 수 있을 것이다.

실 험

먼저 탈용매과정에 걸린 시간을 측정하기 위해 용매에 염화 나트륨을 1,000 ppm 이상 되게 녹인 후 플라즈마에 분무화 시켜 넣었다. 플라즈마의 조건은 수용매의 경우에는 일반적인 조건을 사용하였으나 유기용매의 경우에는 플라즈마를 안정화시키기 위하여 좀 더 높은 출력(1.3 kW)과 높은 플라즈마 기체 흐름량(18 L/min)을 사용하였다. 이 때 나트륨에 의해 나타나는 IRZ(Initial Radiation Zone: 일명 "Na bullet")의 높이를 측정 기록하였다. 그 다음 히터와 콘덴서와 이용하여 용매를 미리 완전히 제거시킨 후 시료를 플라즈마에 주입하였다. 이 때 IRZ의 높이를 관측하였을 때 용매를 제거하기전의 IRZ의 높이와의 차이가 시료가 탈용매화 되는데 걸리는 거리라고 할 수 있다. 거리는 플라즈마의 기체속도를 이용하여 시간으로 전환할 수 있으며 입자의 초기 크기를 알면 탈용매화 속도를 구할 수 있게 된다.

시료를 완전히 말리기 위해서는 히터와 콘덴서를 이중으로 사용하였고 두 번째 가열 부분 다음에는 액체 아르곤을 이용한 cryogenic trap을 만들어 사용하였다. IRZ 높이의 변화를 정밀하게 측정하기 위해 플라즈마의 형상을 렌즈(초점거리 40 cm)를 이용하여 약 5배 가량 확대하여 눈금 스크린에서 측정하거나 망원렌즈를 이용하였다.

실험에 사용된 기기는 전번의 연구장치¹²와 동일하였고 따라서 본 문헌에서는 설명을 하지않았다. 사용된 유기용매들은 일반 시약급의 용매들이었다.

이 론

불꽃 또는 플라즈마 내에서의 시료가 탈용매화 및 기화되는 과정은 크게 열 전달(heat transfer)에 의한 효과와 시료의 표면에서 증발되는 속도가 결정하는 질량 전달(mass transfer) 효과가 있다. 이들에 대한 자세한 이론은 이미 앞의 논문들¹²⁻¹⁵에서 잘 토의된 바 있으므로 본 논문에서는 그 결과적인 이론을

유기용매에 적용시키는데 대한 부분만 살펴보고자 한다.

먼저 지난 연구들까지의 결과를 요약하여 간단히 살펴 다음과 같다. 어떤 시료 방울(droplet)이 플라즈마나 불꽃 내에 있을 때 열이 얼마나 빨리 시료방울 표면에 전달되는지가 증발속도를 결정한다면 그것은 열 전달 메커니즘이라고 할 수 있다. 그러나 시료 방울이 점차 작아지면서 열 전달 효율이 감소하게 되는데 그 이유는 시료 방울 표면에서 증발되어 나오는 분자의 flux가 증가되기 때문이다. 즉, 입자가 작아질수록 단위각 당 질량 flux는 매우 증가하게 되어 플라즈마의 입자가 효과적으로 시료의 표면에 충돌하여 열을 전달하지 못하게 된다. 특히 입자의 크기가 평균자유행로 근처가 되면 이러한 현상은 매우 두드러지게 나타나게 되는데 이러한 효과를 Knudsen 효과¹⁶라고 한다.

만일 전도도가 너무 감소하게 되면 증발속도는 완전히 시료의 표면에서 떠나는 분자의 운동속도에만 관련이 있게 되는데 이를 순수한 질량 전달 메커니즘이라고 하였다. 실제 수용매에 대한 연구를 수행해 본 결과 Knudsen 효과를 고려한 열전달효과의 이론치가 수용매에 대한 실험치와 가장 근접한 결과를 보여 주었다.

Hottel¹⁷과 Bahn¹⁸은 기름입자들이 탈 때의 증발속도를 연구하여 다음과 같은 식을 얻었고 이를 바탕으로 실험치 들을 잘 예견할 수 있었다. 또한 Clampitt¹⁹는 이 식을 불꽃내의 여러 용매들에게 적용시켜 실험한 결과와 비교하였다. 이때 사용된 증발 상수(evaporation constant) 또는 탈용매화 상수는 다음과 같이 주어진다.

$$k_d = \frac{8\lambda}{C_p \rho_f} \ln(1+B) \quad (1)$$

이때 λ 는 열 전도도이고 C_p 는 열용량이며 ρ_f 은 액체의 밀도이다. 여기에서 B는 전이숫자²⁰(transfer number)로서 다음과 같이 표현된다.

$$B = \frac{C_p (T_g - T_s) + \gamma H_{comb}}{\Delta H_v} \quad (2)$$

여기에서 γ 는 용매가 탈 때의 요구되는 산소의 량 대 불꽃 내에 실제 존재하는 산소의 량의 비이며 H_{comb} 는 연소 열이 된다. 플라즈마 내에서는 산소가 존재

하지 않으므로 무시할 수 있다. 나머지 기호들은 윗 식에서와 같은 의미를 가진다.

탈용매화 상수는 다른 방법으로 구할 수 있는데 먼저 단위시간당 용매입자에 유입되는 열량 dQ/dt 를 다음과 같이 표현한다. 이 때 입자가 빛에 의해 받거나 소비되는 radiative gain과 radiative loss는 작으므로 무시한다.¹³

$$\frac{dQ}{dt} = 4\pi r \lambda A (T_g - T_s) = -\frac{\Delta H_v}{M} 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \quad (3)$$

위 식에서 둘째 항은 에어로졸이 받아들인 열량이고 마지막 항은 소비되는 열량이다. 윗식을 적분하면 r 과 시간 t 에 대한 식을 얻을 수 있고 이때의 열전달 효과에 의한 탈용매화 상수(k_d)의 표현식은 다음과 같다.

$$k_d = \frac{2M\lambda A(T_g - T_s)}{\Delta H_v \rho} \quad (4)$$

이 식에 대한 자세한 설명은 타 문헌¹³에 언급되었으므로 여기에서는 배제한다. M 은 분자량이며 λ 는 mass counter-flow 계수이며 T_g 와 T_s 는 각각 플라즈마 기체의 온도와 에어로졸 표면에서의 온도를 나타낸다. 지난 수용매의 연구에서 보여 주었듯이 Knudsen 효과를 고려한 경우가 더욱 측정치에 가까웠으므로 실제 열전달량 Q_k 를 구하여 보정하여야 한다. 실제 열 전달량 Q_k 는 다음과 같다.

$$Q_k = \frac{Q}{(1+Z/r)} \quad (5)$$

이 때 Z 는 temperature jump distance¹⁴이며 다음 식에 의해 구해질 수 있다.

$$Z = \left(\frac{2-a}{a}\right) \left(\frac{\gamma}{1+\gamma}\right) \left(\frac{2}{Pr}\right) L^* \quad (6)$$

여기에서 a 는 thermal accommodation 계수이며 플라즈마 기체의 운동에너지가 용매입자 표면에 부딪힐 때 실제 전달되는 효율을 알려준다. γ 는 비열의 비이며 Pr 은 Prandtl수로서 플라즈마의 기체흐름의 형태에 관련된 계수이다. 용매입자가 플라즈마기체의 속도와 같아지면 Pr 은 무시하게 된다. L^* 는 효과적 평균자유행로²¹(effective mean free path)로서 일반적 평균자유행로에 질량을 고려한 것이다. 즉, 어

떤 무거운 입자와 가벼운 입자가 충돌시 무거운 입자는 큰 운동 모멘트에 의해 계속 더 진행할 수 있을을 고려한 것이며 그 식은 다음과 같다.

$$L^* = \frac{l(1 + \frac{m_v}{m_g})}{1 + \delta} \quad (7)$$

여기에서 l 은 평균자유행로이며 m_v 와 m_g 각각 용매의 증기와 플라즈마 기체의 분자량이고 δ 는 입자크기에 관련된 파라미터로서 m_v/m_g 가 작으면 0이고 매우 천천히 증가하다가 m_v/m_g 가 무한대일 때 1/3이 된다. 따라서 여기에서는 δ 를 근사치로 0으로 놓았다.

이 외에 열전달이 아닌 질량전달 메커니즘이 있을 수 있다. 즉, 입자표면에서의 질량 유속이 증가함에 따라 열이 전달되는 속도보다는 증발되는 입자가 떠나는 과정이 탈용매화 과정의 속도를 결정하게 된다. 이 이론은 전의 문헌¹²에서 잘 설명되고 있으므로 여기에서는 되풀이 하지 않겠다. 특히 계산 결과를 보면 실험치와 수 배 이상의 오차를 보이므로 유기용매에서의 증발에서는 질량전달 메커니즘은 중요하지 않는 것으로 고려된다.

결과 및 토의

먼저 여러 용매에 대한 탈용매화 상수를 계산하기 위한 여러 상수와 파라미터들을 Table 1에 요약하여 놓았다. 용매들은 메탄올, 에탄올, 및 이소 프로판올을 사용하였는데 이 외의 다른 유기용매들은 도입시 플라즈마가 불안정하여지거나 또는 열역학적 데이터가 충분하지 않기 때문에 이들을 주로 하여 실험하였다. 측정된 탈용매화 상수와 계산치를 비교하여 Table 2에 실었다. 먼저 Clampitt이 불꽃에서 사용한 식 (1)을 이용하였을 때 오차는 10배 이상이 나타났고 최근의 열 전달 메커니즘을 고려한 식 (4)를 사용하였을 때 오차는 2-3배 가량 되었다. 결국 Knudsen 효과를 고려한 열 전달 효과의 결과가 측정치와 가장 잘 일치하고 있음을 보여준다. 그 결과는 측정치와 잘 일치하며 가장 좋지 않은 메탄올의 경우에도 약 16%의 오차만을 보여주고 있다. Clampitt의 불꽃에 대한 연구¹⁹에서 유기용매들의 탈용매화 상수가 측정치보다 2배가량 높음을 생각할 때 본 연구의 이론치는 매우 좋은 결과이다.

현재의 계산에서 생길 수 있는 오차는 여러 가지

Table 1. Physical parameters used for calculation of desolvation rate constant for methanol, ethanol, and isopropanol

Parameter		MeOH	EtOH	Isopropanol	ref
M	Molecular weight (g/mol)	32	44	60	
λ	Thermal Conductivity (g.cal/cm.s.K)	63.2	58.3	60.0	22
Cp	Heat Capacity (cal/mol K)	31.5	49.0	67.3	23
B	Transfer Number	0.630	0.691	0.596	calculated
Λ	Mass Counter Flow Coeff.	0.7755	0.7602	0.7845	calculated
ΔH_v	Heat of Vaporization (cal/g)	9,377	9,674	11,299	24
T_g	Gas Temperature (K)		6,000		assumed
T_s	Surface Temperature (K)	337.6	351.2	355.5	
a	Thermal Accommodation Coefficient		0.8		15
γ	Specific Heat Ratio		1.667		assumed
L^*	Effective Mean Free Path (μm)	0.82	0.60	0.52	calculated
ρ	density (g/cm^3)	0.7914	0.7893	0.7855	24

Table 2. Comparison of experimental and calculated desolvation constants in Ar ICP for methanol, ethanol, and isopropanol (unit; mm^2/s)

	Calculated			Measured
	Eqn. 1	Knudsen effect uncorrected eqn. 4	Knudsen effect corrected eqn. 4	
water*	0.062	0.087	0.019	0.021
Methanol	1.02	0.25	0.078	0.093
Ethanol	1.22	0.31	0.10	0.092
Isopropanol	1.53	0.38	0.13	0.13

*from ref 12

가 있는데 그 중 첫 번째는 열전도도이다. 열전도도는 플라즈마 기체의 열전도도(λ_{Ar})이거나 용매입자의 증기의 열전도도(λ_{vap}) 혹은 이들의 혼합물일 수 있다. 뿐만 아니라 열전도도는 온도의 함수이므로 플라즈마 기체의 온도 또는 증발하고 있는 입자의 표면 온도 혹은 이들의 중간 온도(용매입자 표면과 플라즈마기체의 평균온도)등 여러 가지 경우를 고려하여 볼 수 있다. 먼저 플라즈마 기체의 열전도도(λ_{Ar})와 용매입자의 증기의 열전도도(λ_{vap})를 다른 문헌에서 얻거나 계산하여야 한다. 그 결과를 비교하여 보면 λ_{Ar} 이 λ_{vap} 보다 더 크게 나타난다. 따라서 탈용매화 상수를 계산하여 보면 λ_{Ar} 을 사용한 경우가 더 크고 측정치에 비해 더욱 멀어진다. 즉, 들 증 작은 쪽이 실제의 상황에서 열전달을 통제하게 되고 측정치와도 가까워진다. 따라서 플라즈마 기체와 용매의 증기의 혼합물의 경우에도 열전도도가 작은 쪽 즉, 용매의 증기의 열전도도가 열 전달 과정을 통제하게 되므로 문제는 비교적 쉽게 해결된다. 또한 온도의 경우에 있어서 온도가 증가 할 때 열전도도는

증가하는 추세를 보인다. 그러므로 낮은 온도에서의 열 전도도가 탈용매화속도를 통제하게 되고 에어로졸의 표면에서의 온도 즉, 용매의 끓는점에서의 온도에서의 용매의 열전도도를 최종적으로 사용하게 되었다.

또 다른 가능한 오차의 근원은 플라즈마 온도의 불균일성이다. 즉, 용매입자가 플라즈마를 통과하는 구간내에 있어서 플라즈마의 온도는 일정하지 않으며 플라즈마 내부로 접근할수록 온도는 증가하게 된다. 그러나 실험에서 탈용매화에 걸리는 거리는 1 mm 이내이므로 온도의 변화는 작다고 가정할 수 있고 온도를 6,000 K로 고정하여 계산에 사용하였다.

만일 플라즈마 내에서 에어로졸이 증발되는 과정이 일정하지 않고 변하게 된다면 그 구간에 따라 탈용매화 상수를 각각 정해주어야 한다. 이러한 가정은 사실 타당한 것이며 실험적으로 입증하기 위해서는 용매입자가 플라즈마 내에서 증발되는 과정 하나 하나를 관측하여야 한다. 현재 본 연구실에서는 레이저 산란에 의한 용매입자의 크기 변화를 측정 실

힘하고 있는 과정중에 있다.

플라즈마 내에서의 유기용매의 탈용매화상수를 측정해본 결과 이론치와 상당히 근접되는 결과를 얻었다. 측정된 유기용매의 탈용매화 상수는 수용매에 비해 4-5배 큰데 그 이유는 이론식으로 다음과 같이 설명할 수 있다. 열전도도는 수용매의 값이 유기용매에 비해 2배 가량 크므로 그 이유가 되지 못하며 분자량이 크고 증발열이 작으므로 빠르게 증발된다고 볼 수 있다. 또한 유기용매의 경우는 평균 자유행로가 수용매보다 짧아서 용매 분자가 입자 표면으로부터 멀리 떠나지 않은 상태에서 아르곤 분자가 에어로졸과 충돌하면서 에너지를 전달하므로 즉, 증발되는 용매입자들의 열전달에 대한 저항(heat resistant)이 적으므로 에너지가 쉽게 전달된다고 생각된다.

결론적으로 본 연구에서는 비교적 간단한 실험으로 플라즈마내의 탈용매화 과정을 관찰할 수 있었고 이론과 비교하여 볼 때 매우 의미 있는 사실을 파악할 수 있었다. 즉, 아르곤 유도결합 플라즈마에서는 수용매와 유기용매 모두 질량 전달 또는 열전달이 아닌 Knudsen효과가 고려된 열전달 메커니즘이 탈용매화과정(desolvation process)을 주도하고 있음을 알 수 있었다.

이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드리는 바입니다.

인 용 문 헌

- Fassel, V. A.; Knisely, R. N. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 1110A.
- Fassel, V. A.; Knisely, R. N. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 1155A.
- Lim, H. B. *81th Annual meeting of the Korean Chem. Soc.*, **1998**, E01, Seoul, Korea.
- Han, M. S.; Park, C. J. *20th Annual meeting of the Korean Soc. of Anal. Sciences*, **1998**, #O-9, Iri, Korea.
- Cho, Y.; Pak, Y. N. *Anal. Sci.*, **1997**, *13*, 41.
- Lee, G. H.; Park, S. A.; Song, K.; Cha, H.; Lee, J.; Lee, S. *Anal. Sci.*, **1997**, *13*, 27.
- Cho, S. I.; Han, M. S.; Lee, S. H.; Lee, J. H.; Woo, J. C. *J. Kor. Chem. Soc.* **1997**, *41*, 292.
- Clampitt, N. C.; Hieftje, G. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 382.
- Bahn G. S. *Literature of the Combustion of Petroleum*, Advances in Chemistry Series, No 20, American Chemical Society, Washington, D. C., 1958; p. 104.
- Polymeropoulos, C. E.; Peskin, R. L. *Combust. Flame*, **1969**, *13*, 166.
- Sioux, R. H.; Roblee, L. H. S. Jr. *Combust. Flame*, **1969**, *13*, 447.
- Pak, Y. N.; Cho, Y. M.; Lee, G. H.; Kim H. J. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **1996**, *17(10)*, 958.
- Hieftje, G. M.; Wittig, E.; Pak, Y.; Miller, J. M. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2867.
- Chen, X.; Pfender, E. *Plasma Chem. Plasma Process.* **1982**, *2*, 293.
- Chen, X.; Pfender, E. *Plasma Chem. Plasma Process.* **1983**, *3*, 97.
- Chen, X.; Pfender, E. *Plasma Chem. Plasma Process.* **1982**, *3*, 351.
- Hottel, H. C.; Williams, G. C.; Simpson, H. C. *Fifth Symposium on Combustion*; Reinhold: New York, 1955; p. 101.
- Bahn, G. S. *Advances in Chemistry Series*, **1958**, *2*, 104.
- Clampitt, N. C.; Hieftje, G. M. *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 1211.
- Spalding, D. B. in *Fourth Symposium on Combustion*, Williams and Wilkens, Md., 1953; p. 847.
- Jeans, J. *Dynamic Theory of Gases*; 4th ed.; Dover Publ. Inc.: New York, 1925; Ch. 13.
- Hirshfelder, J. O.; Curtiss, C. O.; Bird, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*; Wiley & Sons: New York, N. Y., 1954; p 526.
- JANAF, 2nd ed.; U. S. Government Printing Office: Washington, D. C., 1971.
- International Critical Tables*, 1st ed.; McGraw-Hill: New York and London, 1926.