

원자 방출 분광 분석을 위한 개선된 관통형 속빈 음극관 글로우 방전 셀 개발 및 기초 연구

이성훈* · 조원보 · 정종필 · 최우창 · 스튜어드 보든 · 김규환 · 이장수* · 이상천*

에이치아이티 주식회사 부설 연구소

*경남 대학교 정밀 화학 공학부

(2002. 5. 2 접수)

The Fundamental Studies and Development of the Modified See-Through Hollow Cathode Glow Discharge Cell for Atomic Emission Spectrochemical Analysis

Sung-Hun Lee*, Won-Bo Cho, Jong-Pil Jeong, Woo-Chang Choi, Stuart Borden, Kyu-Whan Kim, Change-Su Lee* and Sang-Chun Lee*

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Kyungnam university

*Institute of development, High integrated technology Inc

(Received May. 2, 2002)

요 약 : 관통형 속빈 음극관 글로우 방전 (See-through hollow cathode glow discharge) 셀을 이용한 미량 및 극미량 분석을 가능한 분광 분석 장치를 개발하였다, 이 장치는 기존의 관통형 속빈 음극관 글로우 방전 셀을 개선하기 위하여 수냉식 냉각 장치를 부착한 새로운 방전 셀의 형태로 개발하였다. 기존의 방전 셀로 미량 및 극미량 분석은 가능하지만, 공랭식 냉각장치로도 플라즈마의 온도를 높이는 데 한계가 있으며, 단 시간에 플라즈마가 불안정해지는 문제점이 발생하였다. 이러한 문제점을 개선하기 위해서 본 장치에서는 수냉식 냉각 방식을 채택하여 플라즈마의 안정성을 높였으며, 플라즈마 온도를 증가시킬 수 있다. 개선된 방전 셀의 기초 연구를 위해 속빈 음극관의 재질 및 구경변화에 따른 방전 전력 및 압력에 관련한 연구를 하였으며, 속빈 음극관의 구경의 변화에 따른 플라즈마 온도 변화에 대해 측정하였다.

Abstract : See-through hollow cathode glow discharge cell has been developed for the trace analysis of metal ions. The systems consists of new glow discharge cell improved the cooling system. In the case of previous type of hollow cathode glow discharge cell, it had been utilized for the trace analysis of metal ions but it had a problem that the plasma becomes unstable by air-cooled device. In this study, the modified hollow cathode glow discharge cell has been developed in order to minimize the problem associated with the air-cooled device. thus the stability of the plasma with water-cooling device has been improved and also the higher plasma temperature has been measured. The fundamental characteristics of modified systems have been investigated. And the discharge parameters, such as discharge pressure, material, and diameter of cathode, have been studied to find optimum discharge conditions.

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)31-333-8585 Fax : +82+(0)31-333-8586

E-mail : analyst@empal.com

Key words : Hollow cathode tube, Hollow cathode glow discharge optical emission spectrometer, Plasma temperature

1. 서 론

고 분해능 관통형 속빈 음극관 원자화 장치(High resolution see-through hollow cathode atomic source)는 1900년대 Paschen¹에 의한 특성연구로 인해서 급속한 발전이 이루어 졌다. 그리고 속빈 음극관 원자화장치는 글로우 방전에서 관측이 가능한 희토류를 비롯한 6,000 ~ 7,000 K에서 측정이 어려운 성분에 대해 높은 플라즈마 온도를 가능케하여 종래의 글로우 방전에 비해 미량과 극미량 분석이 가능하도록 개선되어 왔다. 이와 같이 높은 플라즈마 온도를 발생하기 위해 속빈 음극관의 내경을 최소화하여 전류밀도를 높임으로써 플라즈마 온도를 높일 수 있었으며, 기존 시스템의 내경 2 mm에 비해 1 mm로 제작하여 연구하였다.^{2,3} 종래 속빈 음극관 글로우 방전 셀^{4,5}은 공랭식 냉각방식을 채택하였는데, 공랭식 냉각 방식을 위해 방전 셀의 몸체를 알루미늄으로 구성하여 열을 효율적으로 외부로 배출할 수 있도록 제작하였다. 하지만 이러한 공랭식이 높은 플라즈마 온도를 유지하기에는 적당하지 못하였다. 그래서 높은 플라즈마 온도로 시료 분석에 있어서는 적당하지 못하였다. 본 연구에서는 개선된 관통형 속빈 음극관 장치에 수냉 장치를 부착하였다. 수냉 장치는 종래의 공랭 장치와 다르게 음극관 및 양극 부분외부에 부착하며, 펌프를 사용하여 강제로 물을 순환하도록 하여서 셀의 열을 빨리 배출하도록 하였다. 개선된 속빈 음극관 글로우 방전 셀의 개선으로 장시간 플라즈마가 안정할 뿐만 아니라 높은 전력과 낮은 전력사용이 가능하여 플라즈마 온도에 변화를 줄 수 있어, 넓은 범위의 시료 분석이 가능하도록 제작하였다.

2. 실 험

본 연구에 사용된 고 분해능 관통형 속빈 음극관 글로우 방전 시스템을 Fig. 1에 나타내었다. 원자 방출 분광기는 에이치아이티(주)의 부설 연구소에서 제작된 것이다. 단색화 장치로 JY640 (2400 grooves/mm grating, 초점거리 0.64 m)을 사용하였고, PMT(Hammatsu R106-UH) 검출기와 신호를 디지털로 변환시켜주는 JY사의

데이터 수집장치(spectralink)가 있다. 속빈 음극관 글로우 방전 셀은 자체설계 제작하였다. MKS사의 가스 조절장치(MFC, 500 ml/min , 2000 ml/min)를 사용하여 가스 흐름을 조절하였으며, Leybold사의 진공펌프(Trivac, 15 m³/h)를 사용하였다. 그리고 압력 조절을 위해서 니들밸브를 사용하여 방전 셀의 가스 흐름과 방전 압력을 자동으로 조절할 수 있도록 하였다.

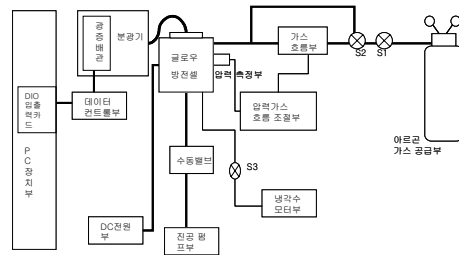


Fig. 1. Schematic diagram of hollow cathode atomic emission spectrometry.

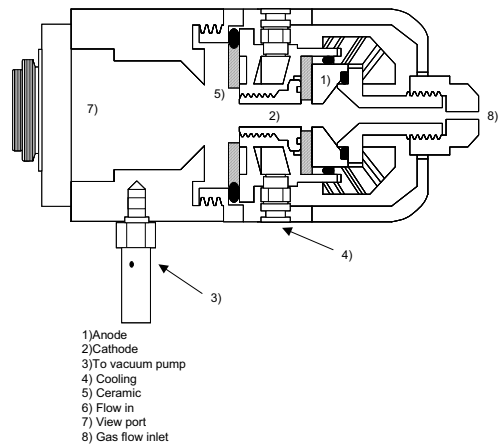


Fig. 2. Schematic diagram of hollow cathode glow discharge chamber.

Fig. 2는 속빈 음극관 글로우 방전 셀의 개략도를 나타낸 것이다. 글로우 방전 셀의 몸체는 둥근 형태로

100 mm의 스테인레스 강과 플라스틱으로 되어 있고, 몸체 부분에는 플라즈마 상태를 확인하기 위하여 유리창을 사용하여서 확인할 수 있도록 하였고, 플라즈마 측정을 위해서는 몸체 앞부분에 석영창을 설치하였다. 이 석영창에서 검출기까지 전달효율을 높이기 위해서 근적외선용 광섬유를 사용하였다. 그리고 속빈 음극관과 대전되는 양극 부분에는 전류 밀도의 증가로 인해 발생하는 열을 냉각하기 위해서 속빈 음극관과 양극 부분의 외곽 부분에 수냉을 할 수 있도록 제작하였다. 가스 주입부는 플라즈마를 발생하기 위한 가스 주입부와 플라즈마를 측정할 때 석영창의 코팅현상을 막기 위해서 석영창부근에 가스를 주입하는 보조 가스부 구분하여 설치하였다. 전원 부분으로서 몸체와 플라즈마를 발생하기 위해 대전되는 부분을 양극으로 하여 접지를 하였으며, 속빈 음극관이 음극 부분이 되도록 장치하였다. 서로 다른 두 전극부분을 절연하기 위해서 세라믹을 사용하였으며, 글로우 방전셀의 내부압력을 측정하기 위하여 압력 게이지 (Granville-Phillips, Model 275, Boulder, Co)를 사용하였다. 그리고 방전 가스 및 압력을 각각 조절하기 위하여 글로우 방전셀과 진공 펌프사이에 조절 밸브를 사용하여 압력을 조절할 수 있도록 하였다. 그리고 DC 전원장치 (1.5 kV, 500 mA ConverTech, Co)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 속빈 음극관 글로우 방전 시스템의 속빈 음극관 재료 선택

속빈 음극관 글로우 방전 장치를 이용하여 액체상과 기체상의 시료를 주입하여 분석하는 시스템으로 개발하였다. 글로우 방전의 경우 다른 플라즈마에 비해 전압이 높아서 속빈 음극관의 재질에 의한 바탕선이 복잡하여 원자나 이온의 방출선 겹침이 일어날 수 있을 것으로 보이기 때문에 이러한 방출선 겹침 현상을 감소하기 위해 음극관 재질에 따른 기초 연구를 수행하였다. 본 실험에서는 구입이 용이한 스테인레스강 (SUS316)과 황동 (Brass)으로 제작하고, 구입하기 용이하지 않은 몰리브덴 (99% Mo)을 가지고도 비교하였다.

3.1.1 스테인레스강 (Stainless Steel, SUS 304)

사용된 스테인레스강은 AISI 304를 사용하여 제작하였는데, 일반적으로 이 스테인레스강의 주요한 함유

물질로서 Fe가 50% 이상 함유되어있다. 그리고 Cr이 18 ~ 20% , Ni이 8.0 ~ 10.5%정도가 함유되어 있으며, 미량 물질로는 C, Si, Mn, P, S 정도가 함유가 되어 있다. Fig. 3a과 같이 320 nm에서 328 nm까지의 원자 방출선 세기를 측정하였다. 바탕선이 높고, 주요 함유 성분에 의해서 원자 방출선 세기가 큰 것을 관찰 할 수 있다.

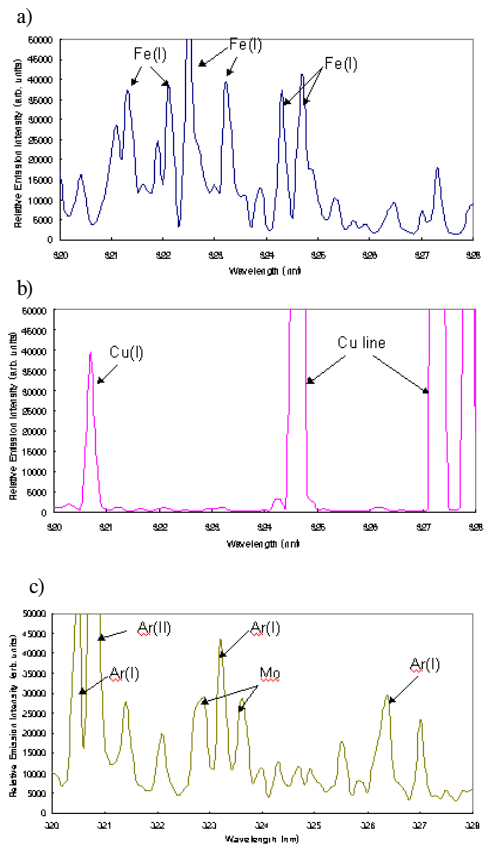


Fig. 3. The relative emission spectrum on cathode tube using each material. Plasma conditions: 1 torr, 20 ml/min, 200 mA/500 V. a) Stainless steel (SUS 304). b) Brass. c) Molybdenum.

3.1.2 황동 (Brass)

일반적으로 90% 이상의 순도를 가진 동의 경우에는 전기 전도성이 뛰어나서 속빈 음극관의 식각 정도가 타 재질에 비해 높⁶ 황동을 사용하였다. 황동의

주성분으로는 Cu 60%, Zn 30% 이상이며 미량 성분으로는 Fe과 Ni, Si, Al 등이 함유되어 있다. Fig. 3b은 320 nm에서 328 nm까지의 원자 방출선을 측정함으로써 주성분인 구리 방출선이 가장 높게 나왔지만, 바탕선은 가장 낮은 것을 볼 수가 있었다.

3.1.3 몰리브덴 (Molybdenum)

속빈 음극관을 99% 이상의 순수한 몰리브덴을 사용하여 제작하였다. 이 재질을 속빈 음극관으로 사용한 이유는 밀도가 3가지의 재질중에서 가장 높고, 열전도도가 우수하며 순수금속으로서 바탕선이 가장 간단할 것으로 예상하기 때문이다. Fig. 3c는 320 nm에서 328 nm까지의 원자 방출선을 측정함으로써 순수한 몰리브덴의 물리적 성질은 뛰어나며, 바탕선이 황동에 비해 높아짐을 볼 수는 있다. 또한 시료를 주입할 때 순수한 몰리브덴 속빈 음극관에 의해서 원자나 이온의 방출선 겹침이 많이 감소되는 것을 알 수 있었다.

3.2 속빈 음극관 글로우 방전 시스템의 파라미터

속빈 음극관 글로우 방전 시스템의 파라미터를 연구하기 위하여 스테인레스강(AISI 304)을 사용함으로써 다양한 파라미터를 구할 수 있었으며, 원자 방출선 세기와 플라즈마 온도를 구할 수 있었다.

3.2.1 일정한 방전전력에 의한 방전 압력변화에 따른 원자 방출선 세기

일정한 방전전력과 압력 변화에 따른 방출선 세기를 연구하기 위하여 Fig. 4에서와 같이 Fe의 특정 원자 방출파장과 이온 방출파장 그리고 Ar의 원자 방출파장 및 이온 방출파장을 각각 비교하였다. 전체적으로 압력이 높을수록 원자 방출선의 세기와 이온 방출선 세기가 3 torr 이상에서는 감소되는 것을 알 수 있었다. 그리고 가장 낮은 압력인 1.38 torr에서 Fe의 원자 방출선 세기가 가장 높게 나타나는 것을 볼 수 있

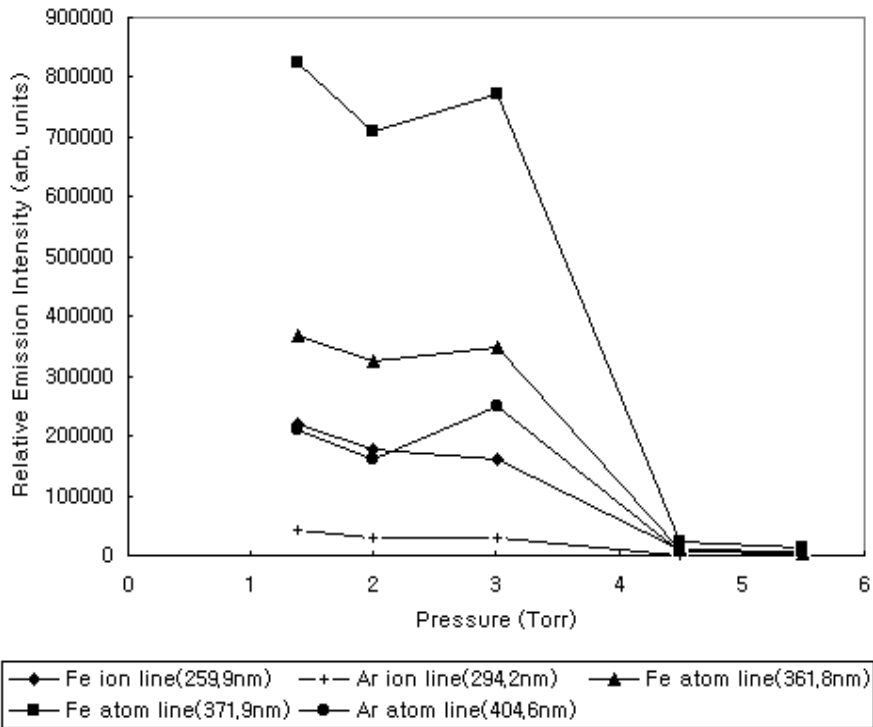


Fig. 4. Effect of pressure on the emission intensity of Fe (II) 259.9 nm, Ar (II) 294.2 nm, Fe (I) 361.8 nm, Fe (I) 371.9 nm, Ar (I) 404.6 nm. Plasma conditions : 20 ml/min, 400 mA/350 V.

었으며, 압력이 1에서 3 torr사이에서는 거의 비슷한 방출선 세기가 나타나며, 3 torr이상에서 방출선 세기가 크게 감소되는 것을 보였다. 이러한 방출선 세기의 차이는 방전 압력이 낮을 경우 플라즈마에 참여하는 아르곤 원자의 평균 자유 행로의 증가로 인한 운동에너지 상승에 의해서 방출선 세기가 증가하는 것으로 생각된다.⁷

3.2.2 속빈 음극관의 구경에 따른 방출 선 세기

Fig. 5에서는 속빈 음극관의 내경 변화에 따른 원자와 이온 방출선 세기를 연구하였다. 먼저 3 mm의 내경을 가진 속빈 음극관의 경우는 원자 이온 방출선 세기가 가장 낮게 나타났다. 반면에 아르곤 이온 방출선 294.94 nm에서는 약간 상승하는 것으로 나타났다. 철의 원자와 이온 방출선의 세기가 감소하는 것은 음극관의 내경이 넓어짐에 따라 전류 밀도가 떨어져서 스퍼터링 효율이 감소하기 때문인 것으로 보인다. 내경이 2 mm일 경우와 1 mm의 내경의 경우를 보면 1 mm로 내경이 작아질수록 원자와 이온 방출선 세기가 증가하는 것을 알 수 있었다. 동일한 전압, 전류에서는 속빈 음극관 내경이 작은 경우, 전기장에 의한 전

류 밀도의 증가로 인해 방출선 세기가 증가하는 것을 알 수가 있었다.

3.3 속빈 음극관의 플라즈마 온도

속빈 음극관 글로우 방전셀을 이용하여 속빈 음극관의 압력 변화와 구경변화에 의한 플라즈마 온도 변화를 측정하였다. 플라즈마 온도를 측정하기 위해서 스테인레스강의 속빈 음극관을 사용하여 Fe (I)을 측정하였다. 그 파장들의 파라미터들은 Table 1에서 제시되어 있는데, Fe (I) 방출선과 파라미터를 도식화해서 Einstein - Boltzmann 식과 최소자승 법으로 이용하여 계산하였다.⁸

$$\log\left(\frac{\lambda}{gf}\right) = -\frac{0.434\Delta E}{kT} + C \quad (C: \text{상수})$$

I는 방출선 세기,

λ 는 방출선 세기에 따른 파장,

g는 바닥상태와 들뜬상태의 통계적 무게,

f는 진동자 세기,

ΔE 는 에너지 준위,

k는 Boltzmann상수

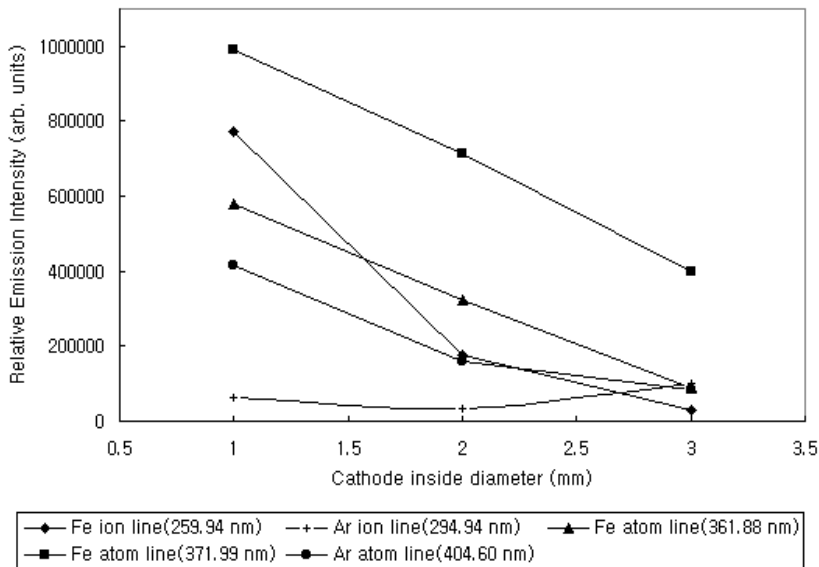


Fig. 5. Effect of hollow cathode diameter on the emission intensity of Fe (II) 259.9 nm, Ar (II) 294.2 nm, Fe (I) 361.8 nm, Fe (I) 371.9 nm, Ar (I) 404.6 nm. Plasma conditions: 2 torr, 20 ml/min, 400 mA/350 V.

Table 1. Wavelengths, excitation, energies, and gA values of observed Fe (I) emission lines

Wavelength (nm)	Excitation energy	gA
356.54	35768	7.8
360.55	49727	51
361.88	35612	9.5
363.15	35257	8.6
371.99	26875	2.5
383.42	33802	3.9
384.11	38996	10
385.99	25900	1.4
387.80	33507	1.4
388.63	26140	0.63
389.57	26550	0.14
392.03	26479	0.14
395.67	46982	9.1

3.3.1 속빈 음극관의 압력 변화에 대한 플라즈마 온도

Fig. 6에서는 일정한 방전 전력을 사용하며 압력 변화에 따른 플라즈마 온도 변화를 측정하였다. 압력이 가장 최소화하였을 때 플라즈마 온도가 가장 높았다. 그리고 4.5 torr에서 크게 감소하여 6,000 K이하로 플라즈마가 형성되는 것을 보았다. 또한 5.5 torr에서도 거의 비슷한 플라즈마 온도가 나타나는 것으로 볼 수 있었다. 이러한 플라즈마 온도의 차이는 Fig. 3의 원자 방출선 세기와 비교해보면 원자 방출선 세기의 차이로 인해서 플라즈마 온도 변화에 영향을 주는데, 압력이 낮을수록 플라즈마 온도가 증가하는 것을 볼 수 있으므로 방전 압력에 따른 원자 방출선의 세기와 동일한 경향을 가지므로 해서 원인도 동일한 것으로 보여진다.

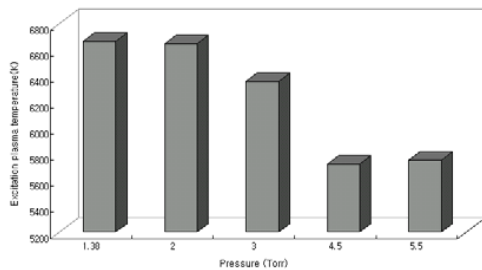


Fig. 6. Effect of excitation plasma temperature on glow discharge pressure, (1 torr, 2 torr, 3 torr, 4.5 torr, 5.5 torr). Plasma conditions : 20ml/min, 400mA/350V.

3.3.2 속빈 음극관의 내경 변화에 대한 플라즈마 온도

Fig. 7은 속빈 음극관의 내경 변화에 따른 플라즈마 온도를 측정 한 것이다. 속빈 음극관의 내경이 작아질 수록 플라즈마 온도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 동일한 조건에서 일정 전압에서의 전기장은 속 빈 음극관의 내경이 작아짐에 따라 전류 밀도가 증가 하게 되는데, 이로 인해 플라즈마 온도가 상승하는 것 을 알 수가 있었다. 본 실험에서는 1 mm, 2 mm, 3 mm로 변화하면서 플라즈마 온도를 측정하였다.

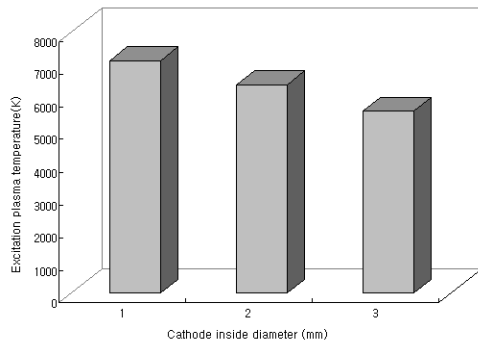


Fig. 7. Effect of excitation plasma temperature on hollow cathode tube, (1 mm, 2 mm, 3 mm), Plasma conditions : 2 torr, 20 ml/min, 400 mA/350 V.

4. 결 론

본 실험에서 개선된 관통형 속빈 음극관 글로우 방 전 셀의 속빈 음극관의 내경 변화 및 플라즈마 특성을 연구하였다. 기존의 방전 셀에 비해 개선된 방전 셀은 수냉 방식을 채택함으로써 해서 기존 시스템에서 측정이 어려운 조건에서 측정이 가능하였다. 특히 몰 리브덴 강은 간섭현상이 상대적으로 높지 않아서 속빈 음극관에 가장 적합한 재질로 나타났으며, 황동의 경 우에는 바탕선 세기가 가장 낮게 형성되어 특정 원소 에 관련한 분석에는 적합할 것으로 보였다. 속빈 음극 관의 구경에 따른 연구에 있어 속빈 음극관의 구경이 3 mm, 2 mm, 1 mm로 내경이 작아짐에 따라 전류 밀 도의 증가로 인하여 동일한 조건에서는 플라즈마 온도 가 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 연구 결과를 통 해 속빈 음극관의 재질을 몰리브덴강으로 사용하고 내 경 1 mm의 구경을 가진 속빈 음극관이 미량 및 극미 량 분석에 알맞은 관통형 글로우 방전셀의 구조로 적

합하였다.

참고 문헌

1. F. Ann. Paschen, *Phys.* **51**, 901(1916).
2. P. D. Mixon and S. T. Griffin, *Applied Spectroscopy*. **47**, 1705(1993).
3. J. C. Willams and J. Y. Kung, *Applied Spectroscopy*. **49**, 1705(1995).
4. S. C. Lee and J. S. Lee, *Anal. Sci. & Tech.* **1**, 11(1998).
5. S. C. Lee and J. Y. Choi. *Journal of the Korean Chemical Society*. **43**, 323(1999).
6. G. Carter and J. S. Colligan, "Ion Bombardment of Solids". Chapter 7, Heinemann, London, England., 1968.
7. S. C. Lee and J. Y. Choi. *Journal of the Korean Chemical Society*. **43**, 358(1999).
8. J. Jarosz and J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta* **33B**, 55(1978).