

개선된 전열증기화 속빈음극관 글로우 방전셀의 기초연구 및 개발

이성훈* · 조원보 · 정종필 · 최우창 · 김규환 · 우정수* · 이장수* · 강동현* · 이상천*

에이치아이티 주식회사 부설 연구소

*경남 대학교 정밀 화학 공학부

(2002. 8. 8 접수)

The Fundamental Studies and Development of Modified Electrothermal Vaporization Hollow Cathode Glow Discharge Cell

Seong-Hun Lee*, Won-Bo Cho, Jong-Pil Jeong, Woo-Chang Choi, Kyu-Whan Kim,
Jeong-Su Woo*, Chang-Su Lee*, Dong-Hyun Kang* and Sang-Chun Lee*.

Institute of Development, High Integrated Technology Inc

**Department of Chemistry and Chemical Engineering, Kyungnam University*

(Received Aug. 8, 2002)

요약 : 효율적인 시료의 분석을 위하여 개선된 전열증기화 속빈음극관 글로우 방전 원자방출 분광 장치를 제작하여 그에 대한 기초 연구를 수행하였다. 본 시스템은 개선된 속빈음극관 글로우 방전에 개선된 전열증기화법을 이용한 샘플주입방법을 응용하였으며, μl 단위의 적은 양으로도 분석가능하도록 순수한 텅스텐 재질로 된 나선형 코일을 제작하여 증기화 효율을 최대한 높일수 있도록 하여 글로우 방전으로 최대한 많은 양이 주입될 수 있도록 개선하였다. 최적화된 분석조건을 위한 방전조건으로 시료운반기체 사용량과 방전 전력을 측정하였으며, 그 전에 글로우 방전셀의 냉각장치 및 내부의 구조적인 문제 여부에 따른 방출세기에 미치는 영향과 측정 정밀도를 관찰하였다. 방출되어 발생된 빛은 광전송용 광파이버에 의하여 효율적으로 검출기에 운반되도록 구성·제작하였으며, 마지막으로 본 연구결과에 의한 최적화 분석조건인 방전조건을 바탕으로 두 표준시료 Pb, Cd에 대하여 검량 곡선을 작성하여 직선성을 관찰하였다.

Abstract : The electrothermal vaporization (ETV) hollow cathode glow discharge atomic emission spectrometer for analysis of liquid sample has been developed and characterized.

This system has improved the sample introduction method of electrothermal vaporization and the hollow cathode glow discharge. The sample introduction method was possible to provide high analyte transport efficiency to the plasma by helix coil made of tungsten material. In addition, small volume samples ($< 30 \mu\text{l}$) could be used. The system has glow discharge cell with special design for improvement of precision. The effect of discharge parameters such as discharge power, gas flow rate has been studied to find optimum condition. The emitted light was effectively carried into detector by fiber optic cable in UV region. The calibration curve of Pb, Cd were obtained with 3 samples.

★ Corresponding author

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

E-mail : analyst@empal.com

Key words : Modified electrothermal vaporization, Optimum conditions, Modified hollow cathode tube, Cooling system

1. 서 론

글로우 방전 원자 방출 분광계를 이루는 요소 중 근본이 되는 광원인 글로우 방전 등은 18세기 초반에 독일의 물리학자 Friedrich Paschen에 의해 최초로 제작되었다.¹ 그는 발광 현상이 진공관과 관계가 있음을 알아내어 속빈 음극 방전법(Hollow Cathode Discharge) 복사 광원의 특성을 처음으로 설명하게 되었다.² Paschen은 그것을 유리관 속에서 관찰할 수 있게 고안하여 스펙트럼의 초미세구조를 관찰하는데 성공하였다.² 이리하여 제작된 속빈음극등(Hollow Cathode Lamp)은 선 광원으로서 원자 흡수 분광법(Atomic Absorption Spectrometry)에서 광범위하게 사용되어져 오고 있음³은 물론 원자 방출 분광법(Atomic Emission Spectrometry)의 광원으로써도 좋은 평가를 받고 있다.⁴ 또한 글로우 방전(Glow Discharge)장치의 역사가 1912년부터 시작되어¹² 무기물 및 유기물 분석을 위한 가장 경제적이고도 간편한 분광계의 원자화 장치⁴로써 역할을 하게 되었다. 1964~1965년 유도결합 플라즈마 방출 분광법(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)가 개발⁵된 이래 대단히 효과적으로 시료를 증발, 원자화, 이온화시키는 성질 때문에 용액 중의 원소분석에 탁월한 성능을 발휘하여 왔다.⁶ 특히 70-80년대 초반에 ICP-AES에서부터 ICP-MS를 개발하는 등 활발히 진행되어왔다.^{5,7} ICP-AES의 경우 그 응용범위가 임상화학에서부터 석유산업에까지 확대 사용되어오고 있다. 그러나 ICP의 응용 및 적용과정에서 보인 시료전처리 및 물리적 간섭이나 화학적 간섭 등의 분광분석에 있어서의 문제점과, 숙련된 기술진이 다루어야 함은 물론, 부담스러운 유지비로 인한 단점³을 보이고 있다. 특히 현대와 같이 날로 극심해지는 환경 오염의 수치를 현장에서 검정할 수 있는 분석기기가 요구되는 시점에서 장비의 부피나 경제성, 시료의 전처리 등을 충분히 고려해 보지 않을 수 없게 되었다. 이러한 이유로 인해 GD의 관심이 고조되고 있다.⁸⁻¹² 그러나 시료를 주입하는 데는 몇 가지 해결해야 하는 문제점들이 있는 것으로 알려져 있다. 특히 휘발성이 대단히 큰 용매의 경우 증발인자가 커서 글로우

방전에 과다한 시료 전달을 초래하게 되어 플라즈마의 안정도에 문제를 야기시키고 플라즈마를 꺼지게까지도 한다. 주입되어진 무기용매에 의해 산소나 수소 등에 의해서 분자띠 등의 스펙트럼간섭을 유발한다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 μl 단위의 적은 양의 시료 주입과 더불어 본 연구에 텅스텐 필라멘트를 사용함으로써 전기적으로 적은 전류, 전압으로도 주입되어진 시료를 신속하게 건조(drying), 회화(ashing), 증발(vaporizing)의 3단계로 전열증기화 시켜 각 원소에 대하여 최대의 원자화효율을 얻을 수 있으므로 분석영역인 글로우 방전의 안정도를 높이면서 효율적으로 도입할 수 있기 때문에 electrothermal vaporization (ETV)에 의한 방법으로 시료를 주입하였다.¹³

본 연구실에서는 개선된 전열증기화 속빈음극관 글로우 방전 셀을 자체 설계한 후 여러 가지 특성실험을 통하여 실험변수에 따른 방전에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 연구결과 방전의 전력과 시료운반기 체량을 변화시키면서 분석조건을 최적화시켰으며, 제작된 전열증기화 글로우방전장치를 이용하여 납의 표준 시료를 사용하여 정량분석에 미치는 정밀도를 측정하였으며, 정량분석을 하기위하여 납과 카드뮴의 표준 시료를 사용하여 검량 곡선을 작성하였다.

2. 실 험

본 실험에 사용한 개선된 전열증기화 글로우방전시스템은 Fig. 1에 나타내었다. 진공을 유지하기 위하여 Leybold사의 저진공 회전식 오일진공펌프(Model Trivac S1.5 220 V 60 Hz)를 사용하였으며, StellarNet사의 Charge Coupled Device (2,400 grooves/mm, holographic-plane grating)를 사용하여 200 ~ 400 nm의 자외선 영역의 측정이 가능하도록 되어있고, 방전 가스 흐름량을 일정하게 조절할 수 있는 MKS instruments사의 아르곤 가스용 500 ml/min이하의 MFC (Mass Flow Controller)를 사용하였다. 개선된 전열증기화 글로우 방전장치는 자체 제작하였으며, 내부 압력을 조절하기 위하여 MKS instruments사의 아르곤 가스용 2,000 ml/min이하의 MFC (Mass Flow Controller)

를 사용하여 보조가스를 주입하여 방전셀의 방전 압력을 조절할 수 있도록 하였다. 내부 압력을 측정하기 위하여 Granville-Phillips사의 대기압에서 10^{-4} Torr 영역 측정가능한 convectron Gauge를 사용하였으며, 방전 가스는 순도 99.999% 아르곤 가스를 사용하였다. oscilloscope (400 Hz, Hitachi Denshi Co.)를 사용하여 시료주입전과 시료주입후의 플라즈마 상태를 확인할 수 있도록 하였다. 방전 전력은 ConverTech사의 모델명 SH750 1.5 kV, 0.5 mA 직류 전원공급장치를 사용하였으며, 전열증기화장치의 증기화 전류와 전압은 한국스위칭사의 30 V, 50 A 직류 전원공급장치를 사용하였다.

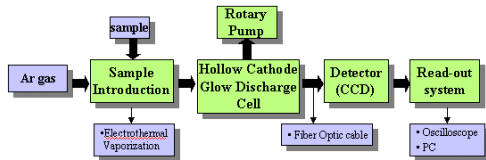


Fig. 1. Schematic diagram of electrothermal vaporization hollow cathode glow discharge optical emission spectrometer.

Fig. 2는 전열증기화 셀과 시료주입부인 나선형 코일의 개략도이다. 전열증기화 셀의 몸체는 시료의 증발시 내부적인 열에 견딜 수 있도록 재질을 석영으로 제작하였으며, 외부에서 시료의 증발과정을 관찰할 수 있도록 하였고, 이 전열증기화 셀에 가스를 주입하여 셀 내부표면을 거슬러 방전셀로 흐를 수 있도록 하여 시료의 증발시 재침전이 되는 것을 방지하도록 하였다.¹⁴ 셀 내부에 구리막대전극 두 개를 설치하여, 순도 99%이상의 텅스텐 재질로 된 나선형 코일을 양전극에 연결하여 전기적인 저항에 의해 대단히 빠른 시간안에 높은 열을 방출할 수 있도록 하였으며, 전극에 수냉식 냉각장치를 구성하였다. 시료는 RAININ instrument사의 마이크로피펫 (Volume range 10~100 μ l)을 사용하여 10~30 μ l단위로 나선형 코일에 주입하였으며, 사용된 전류-전압은 8 A, 4 V였다. S. C. Lee¹⁵의 연구결과 논문에 의해서 전열증기화 셀의 내부는 진공을 유지할 수 있도록 하였다. Chang J. Park와 Kwang W. Lee¹⁶의 전열증기화법에 관한 연구결과에 의하면 μ l단위의 주입된 시료의 양을 강한 전류에

의해 전열 증기화 시켜 용매인 물을 먼저 증발시켜 버리므로 물에 의한 spectral interference와 속빈 음극관내의 글로우 방전에 대한 불안정 문제는 근본적으로 해결되었다고 발표하고 있다.

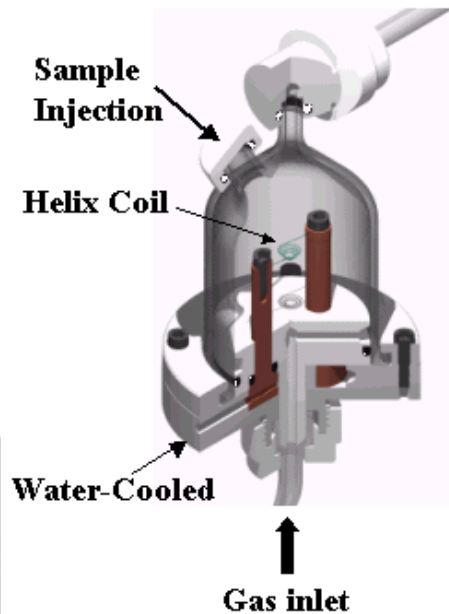


Fig. 2. Schematic diagram of electrothermal vaporization cell & the modified helix coil.

Fig. 3은 속빈음극관 글로우방전 셀의 개략도이다. 몸체는 스테인레스강이고, 플라즈마에 의해 방출된 빛이 외부로 진공을 유지하면서 통과할 수 있도록 석영창을 설치하였으며, 내부엔 속빈 양극관과 속빈 음극관으로 구성되어 있으며, 속빈 양극관은 재질이 구리로 이루어져 있으며, 속빈 음극관은 재질이 스테인레스강으로 이루어져 있으며, 볼트타입으로 제작하여 간단하게 삽입할 수 있도록 하였다. 속빈양극관과 속빈 음극관사이에는 절연용 세라믹을 사용하였으며, 플라즈마에 의한 높은 열을 방지하기 위하여 수냉식의 냉각장치를 속빈 양극관과 속빈 음극관의 외부표면에 냉각수가 흐를 수 있도록 구성하였다. 또한, 속빈양극관과 속빈 음극관이 연결되는 부위에 O-ring으로 봉하여 아르곤 가스가 관내로만 흐를 수 있도록 하였다. 플라즈마에 의해 발생된 빛은 석영창을 통하여 광섬유에 의

하여 검출기로 전달될 수 있도록 하였다. 개선된 전열 증기화 속빈음극관 글로우 방전 시스템에 사용된 시료는 Aldrich사의 표준시료 Pb 1,000 ppm과 Cd 1,000 ppm의 용액을 각 1, 5, 10 ppm으로 희석시킨 용액이며, 측정 정밀도와 시료운반기체 사용량과 방전 전력에 따른 방출세기의 변화를 측정하기 위하여 표준시료 Pb 용액에 대하여 각 1, 10 ppm의 농도를 사용하였으며, 이러한 최적화 분석조건에 대한 방전조건의 연구 결과를 바탕으로 하여 두 표준시료 Pb와 Cd에 대하여 검량 곡선을 작성하였다.

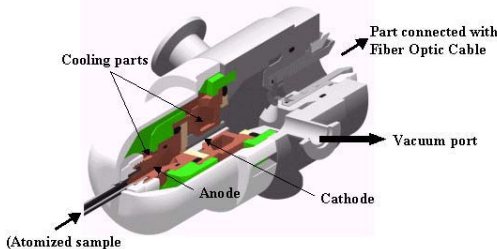


Fig. 3. Schematic diagram of the hollow cathode glow discharge chamber.

3. 결과 및 고찰

3.1 개선된 속빈음극관에 관한 연구

신뢰성있는 데이터를 얻기 위해서는 플라즈마의 안정성은 항상 고려되어야 할 사항중의 하나이다. 이 점을 고려하여 속빈 음극관을 개선함과 동시에 냉각장치를 구성하여 플라즈마의 방출세기에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 4 (a)는 자체 제작한 시스템에서 글로우 방전을 일으킬 때 발생하는 이차방전을 제거하기 위하여 개선된 속빈음극관에 대한 방출세기에 미치는 영향을 측정할 결과이다. 글로우 방전이 발생하는 부위인 속빈 양극관과 속빈 음극관 사이에 이차방전으로 인하여 플라즈마의 안정성과 밀접한 관련이 있는 방출세기에 미치는 영향을 O-ring으로 봉합의 구성 여부로 아르곤 가스가 관내로만 흐르도록 하였을때와 그렇지 않았을때로 구분하여 stainless steel로 이루어진 속빈 음극관의 음극 튕김현상에 의한 방출세기를 관찰하였다. 그 결과 봉합하여 관내로만 아르곤 가스를 흐르도록 한 방법이 방출세기의 강도가 현저하게 높다는 것을 알 수가 있었다. Fig. 4 (b)는 글로우 방전이 발생하는

부위인 속빈 양극관과 속빈 음극관의 냉각 여부에 의한 방출세기에 미치는 영향을 측정할 결과이다. 냉각 여부에 따른 방출세기에 미치는 영향을 조사한 결과에 의하면 냉각을 함으로써 훨씬 더 방출세기의 강도가 높다는 것을 알 수가 있었으며, 냉각을 하지 않았을때는 플라즈마가 매우 불안정함을 확인하였다. 이로써 분석과 관련이 있는 속빈 음극관내에서만 플라즈마가 증점적으로 발생할 수 있도록 O-ring으로 봉합과 동시에 수냉식 냉각장치를 구성할 수 있도록 하여 감도에서 탁월한 성능을 발휘할 수 있도록 하였다.

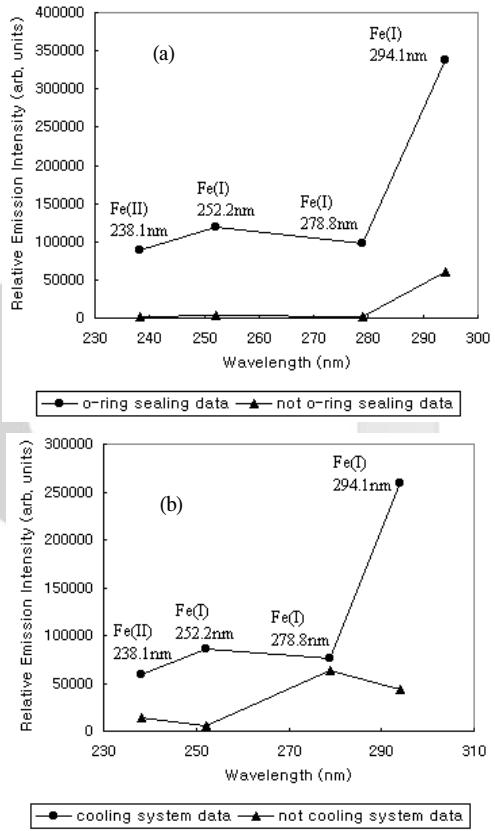


Fig. 4. Effect of emission intensity for Fe(II) 238.1 nm, Fe(I) 252.2 nm, Fe(I) 278.8 nm, Fe(I) 294.1 nm when sealing or not (a) cooling or not (b) in the hollow cathode tube.
 (a) Pressure 2 Torr, gas flow rate 20 ml/min, power 150 mA/ 487 V
 (b) Pressure 2 Torr, gas flow rate 20 ml/min, power 150 mA/ 447 V

3.2 개선된 전열증기화 속빈음극관 글로우 방전 셀의 안정도에 관한 연구

정밀도가 좋은 분석법이 되기 위해서는 측정시스템이 안정하지 않으면 안된다. 안정한 측정시스템을 사용하면 정밀도도 보장되며, 데이터의 신뢰성도 높아지므로¹⁷ 자체 제작한 개선된 전열증기화 속빈음극관 글로우 방전 시스템의 안정도에 관한 측정 정밀도를 관찰하였다. Fig. 5는 개선된 전열증기화 속빈음극관 글로우 방전셀에서 용액 1 ppm 단위의 Pb에 대한 시료 분석시 측정 횟수 5회의 방출세기에 따른 측정 정밀도이다. ppm단위의 고농도에서의 측정 정밀도는 3% 이내로 보고되어진바, 본 실험에 대한 측정 정밀도의 결과는 3% 이내로 관찰되었다. 그 결과로 자체 제작한 개선된 전열증기화 속빈음극관 글로우 방전은 안정한 측정 시스템으로 신뢰성 있는 데이터를 얻기에 적합한 것으로 확인이 되었다.

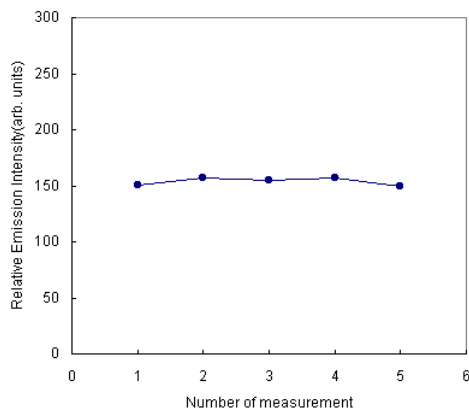


Fig. 5. Measurement of plasma stability under same condition at Pb (II) 220.4 nm. Pressure 4.9 Torr, gas flow rate 20 ml/min, power 300 mW/ 350 V

3.3 시료운반기체의 사용량에 따른 방출 세기의 변화에 미치는 영향 연구

시료운반기체의 사용량 변화에 따른 방출 세기에 미치는 영향을 알아보기 위하여 시료운반기체의 사용량을 20, 30, 50 ml/min에 따라 방출 세기 변화를 측정하였다. Fig. 6은 방전압력과 방전전력은 일정하게 한 다음 시료운반기체의 사용량을 증가시키에 따른 Pb (II) 220.4 nm의 방출 세기를 측정된 결과이다. 시

료운반기체의 사용량을 20, 30에서 50 ml/min으로 증가할수록 방출 세기도 함께 증가하는 것을 관찰할 수가 있었으며, 시료운반기체의 사용량 50 ml/min 이상에서는 플라즈마가 매우 불안정해졌다. 속빈음극관 내경에 비해 시료운반기체의 사용량이 급격하게 증가한 원인으로 오실로스코프로 측정한 결과 플라즈마가 매우 불안정하다는 것을 알 수 있었다.

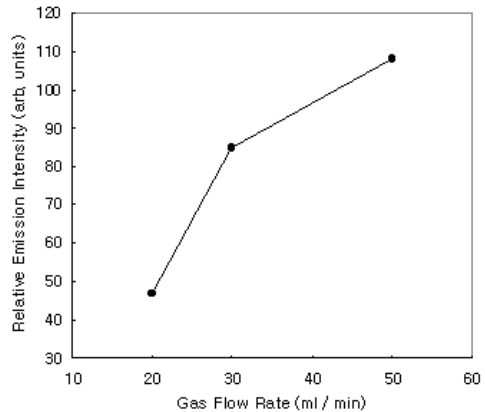


Fig. 6. Effect of 20, 30 and 50 ml/min gas flow rate using ETV-HCGD system at Pb (II) 220.4 nm. Pressure 4.8 Torr, power 300 mW/ 377 V

3.4 방전 전력 변화에 따른 방출 세기의 변화에 미치는 영향 연구

방전 전력 변화에 따라 방출 세기에 미치는 영향을 알아보기 위하여 방전 전력 100, 150, 210, 270 W에 따라 방출 세기 변화를 측정하였다. Fig. 7은 방전압력과 시료운반기체의 사용량은 일정하게 한 다음 방전 전력을 증가시켰을 때의 Pb (II) 220.4 nm의 방출 세기의 변화를 측정된 결과이다. 방전 전력 100에서 150 W까지는 방출세기가 증가하는 경향을 보이다가 150 W에서 210, 270 W로 방전 전력이 증가함에 따라 방출 세기는 감소하는 경향을 관찰할 수가 있었으므로 종래의 방전 전력이 증가함에 따라 방출세기도 함께 증가하는 경향¹⁸과 다르게 나타났다. 이것은 자체 흡수가 일어나는 것으로 볼 수 있다.¹⁹ 종래의 방전셀에 비해 자체 제작한 개선된 전열증기화 속빈 음극관 글로우 방전셀에서 자체 흡수가 많이 일어나는 것이 특징이라고 할 수 있다.

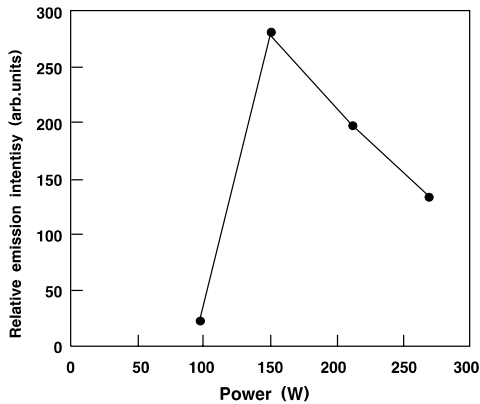


Fig. 7. Effect of 100, 150, 210 and 270 W plasma power using ETV-HCGD system at Pb (II) 220.4 nm. Pressure 4.8 Torr, gas flow rate 20 ml/min.

3.5 검량 곡선

본 연구결과에 의해서 얻어진 최종 방출 세기에 미치는 측정 정밀도, 시료운반기체의 사용량과 방전 전력에 관한 최적 조건을 조사하여 얻어진 방전 조건을 바탕으로 하여 측정횟수 5회를 기준으로 하여 검량 곡선을 작성하였다. Fig. 8 (a)는 Pb를 측정하여 얻어진 검량 곡선의 결과이다. Pb 측정용 파장은 spectral interference를 고려하여 220.4 nm 파장에서 측정하여 검량 곡선을 작성하였다. 그 결과로 상관계수 (R^2)가 0.99로 직선성을 보였으며, Fig. 8 (b)는 Cd를 측정하여 얻어진 검량 곡선의 결과이다. Cd 측정용 파장도 Pb를 측정할때와 마찬가지로 spectral interference를 고려하여 228.8 nm 파장에서 측정하여 검량 곡선을 작성하였으며, 그 결과로 상관계수 (R^2)가 0.96의 직선성을 보였다.

4. 결 론

개선된 전열증기화 속빈음극관 글로우 방전셀의 안정성과 정밀도를 향상시키기 위하여 내부의 구조적인 문제를 해결하도록 하였다. 시료운반기체를 속빈 음극관내로만 흐를 수 있도록 함과 동시에 수냉식 냉각장치를 구성하여 방출세기 강도와 안정성을 향상시켰다. 최적의 분석조건을 위한 방전조건으로 시료운반기체의 사용량은 증가할수록 방출세기도 함께 증가하였으며,

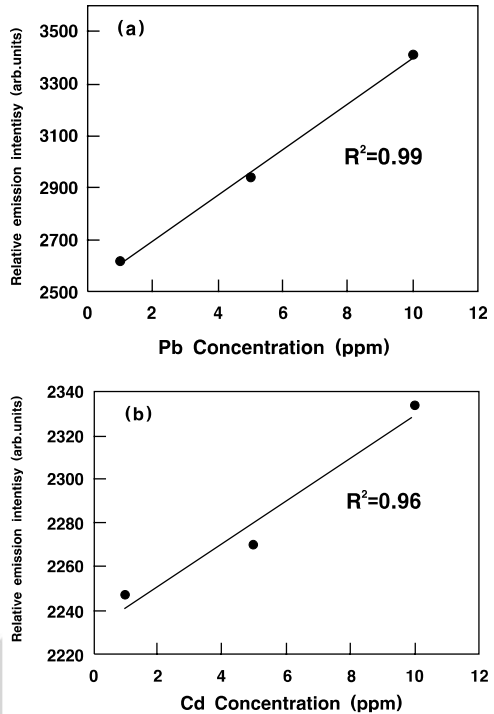


Fig. 8. Calibration curves of Pb in alloy iron & steel (a) Cd in alloy iron & steel (b) measured with ETV-HCGDS at each Pb (II) 220.4 nm and Cd (I) 228.8 nm.
 (a) Pressure 4.8 Torr, gas flow rate 20 ml/min, power 400 mA/ 304 V
 (b) Pressure 4.8 Torr, gas flow rate 20 ml/min, power 300 mA/ 370 V

방전전력은 증가하다가 자체흡수에 의해서 감소하는 경향을 보였다. 또한, 측정 정밀도는 신뢰성 있는 데이터를 얻을 수 있는 조건에 적합한 것으로 관찰되었다. 이러한 연구결과를 바탕으로 하여 검량 곡선을 작성하여 본 결과 개선된 전열증기화 속빈음극관 방전셀을 포함하는 전 시스템은 시료주입시 문제가 되는 안정성과 정밀성을 좀더 나은 방향으로 향상시킴으로써, 좋은 직선성이 기대되므로 앞으로 감도면에서 좋은 성능을 발휘할 수 있는 바탕이 될 수 있을 것이다.

참고 문헌

1. R. Kenneth Marcus, "Glow Discharge. Spectropies", 24, Plenum Press, New York, U.S.A., 1993.
2. F. Paschen, *Anal. Phys.*, 50, 901(1916).
3. D. A. SKoog, "Principles of Instrumental Analysis third edition", CBS College(1985).
4. Jianzharg You, James C. Fanning and R. Kenneth Marcus, *Anal. Chem.*, 66(22), 3916-3924(1994).
5. R. W. Fonseca & N. T. Miller-ihli, *Appl. Spec.*, 49(10), 1403-1410(1995).
6. W. B. Barnett, V. A. Fassel and R. N. Knisely, *Spectrochim. Acta.*, 35B, 139(1970).
7. Akbar Meytaser and D. W. Golightly, *Inductively Coupled Plasmas in Analytical.*
8. Lori Mccaig, Zhan Shi, Teresa Holbrook, Woodrum, Stephen Brewer and Richard Sacks, *Appl. Spec.*, 46(12), 1762-1768(1992).
9. Timothy K. Starn, Rosario Pereiro and Gary M. Hieftje, *Appl. Spec.*, 47(10), 1555-1561(1993).
10. Stephen Brewer, Teresa Holbrook, Zhan Shi, Ketan Trivedi and Richard Sacks, *Appl. Spec.*, 45(8), 1327-1332(1991).
11. D. Serxner, R. L. Smith, and K. R. Hess, *Appl. Spec.*, 45(10), 1656-1664(1991).
12. Mark Glick and Gary M. Hieftje, *Appl. Spec.*, 45(10), 1706-1716(1991).
13. K. C. Ng and J. A. Caruso, *Anal. Chem.*, 55, 2032(1983).
14. W. B. Cho, *Journal of the Analytical Science & Technology*, Vol. 15, No. 2, 108(2002).
15. Sang Chun Lee, *Journal of the Korean Chemical Society*, Vol. 42, No. 3, 324(1998).
16. Chang J. Park and Kwang W. Lee, *Journal of the Analytical Science & Technology*, Vol. 3, No. 3, 383(1990).
17. H. Haraguchi; S. Y. Kim; J. H. Seong, "ICP-방출 분광법의 기초와 응용", 184(1990).
18. Richard Payling, "Glow Discharge Optical Emission Spectrometry", 199(1997).
19. Richard Payling, "Glow Discharge Optical Emission Spectrometry", 377(1997).