

헬륨 마이크로파 플라즈마 토치의 개발과 특성에 관한 연구

曹競鉉 · 朴勇男*

한국교원대학교 화학교육학과

(2000. 11. 9 접수)

Development and Characterization of Helium Microwave Plasma Torch

Kyung-Hyun Jo and Yong-Nam Pak*

Department of Chemistry, Korea National University of Education, Cheongwon 363-791, Korea

(Received November 9, 2000)

요 약. MPT는 최근에 개발된 마이크로파 플라즈마로서 수용매에 강하다. 여러 가지의 변형된 형태의 MPT를 개발하여 구조에 따른 플라즈마의 방전되는 형태를 조사한 결과 이중관 토치는 플라즈마 기체를 적게 소모하며 쉽게 플라즈마가 형성되었으나 토치의 끝이 높은 온도에 견디지 못하고 쉽게 상했다. ICP토치와 같은 형태의 삼중관 토치에 석영관을 중심관으로 사용할 때 가장 안정되고 대칭적인 플라즈마를 형성할 수 있었다. 바탕선을 조사해 본 결과 He MPT는 대기 중으로 돌출되어 대기와 많이 혼합되고 질소에 의해 quenching되는 것으로 보여진다. Membrane desolvator를 탈용매화 장치로 사용하여 헬륨 MPT의 감도를 조사해 본 결과 아르곤 MPT와 비교할 때 대부분의 원소에 대해 검출한계가 10배 이상 높았다. 그러나 여기 에너지가 높은 원소는 비교적 효율적으로 검출할 수 있었다. 헬륨 마이크로파 플라즈마는 적은 양의 플라즈마 기체만 필요하여(약 1.6 L/min) 경제적이며 매우 안정된 형태를 보여주었다. 플라즈마의 분광특성을 조사한 결과 들뜸온도 4950 K, 전자 밀도 $3.28 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 로 측정되었다.

ABSTRACT. MPT, which has been developed recently, is very tolerant to aqueous samples. Several types of MPT have been investigated and is found that the double concentric tube could sustain a stable plasma at a low plasma gas flow rate. However, the tip of torch is easily ruined. Triple concentric torch has shown the best stability and the plasma shape, much like that of ICP, especially when the central channel is quartz. The plasma is exposed and mixed with air as is suggested from the background spectrum, which leads to quenching of He MPT. Sensitivity of helium MPT equipped with a membrane desolvator has shown 10 times lower than that of Argon MPT for most of elements except for the ones with relatively high excitation energy. He MPT requires small plasma flow rate (about 1.6 L/min), stable and simple to use. Excitational temperature and electron number density measured are 4950 K and $3.28 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, respectively.

서 론

마이크로파 플라즈마(Microwave Plasma; MWP)는 유도 결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma; ICP)와 달리 간단하며 기체의 흐름량이 적어 경제적이다. 플라즈마 기체로 공기나 아르곤 및 헬륨을 사용하여 쉽게 형성되고, 헬륨을 사용할 경우는 이온화 에너지가

높아(24.5 eV) 할로겐을 포함한 비금속을 검출할 수 있으며 1970년부터 원자 분광분석법의 들뜸 장치로 많이 사용되기 시작하였다.

MWP의 종류는 파워의 전달 방식과 장치 구조에 따라서 microwave induced plasma(MIP), surfatron 또는 surface-wave plasma, microwave plasma torch (MPT) 등이 있으며 또한 최근 수 년내에는 고효율의

TE₁₀₁ 형태의 마이크로파 플라즈마들^{2,3}도 개발되어 활발히 연구가 진행되고 있다.

MIP의 경우, Beenakker⁴가 1976년에 새로운 공명관(TM₀₁₀)을 개발하여 대기압에서도 헬륨이나 아르곤 플라즈마를 유지시킨 이 후 많은 응용들이 가능하였다.

주로 기체 크로마토그래피의 검출기(Gas Chromatography-Atomic Emission Detector;GC-AED)로서 분광화학 분석에 응용되었으며,^{5,6} 초임계 유체 크로마토그래피(Supercritical Fluid Chromatography)의 검출기⁷와 MIP-MS⁸(Mass Spectrometry)에도 응용되었다. Surfatron 또한 기체 시료⁹와 액체 시료 분석^{10,11}을 위한 방출장치뿐만 아니라 GC(Gas Chromatography)의 검출기¹², AAS(Atomic absorption Spectroscopy)에서의 원자화장치¹³ 그리고 MS에서 이온화 장치¹⁴로 다양하게 사용되었다. 그러나 이들 MWP 장치들 또한 심각한 한계점을 지니고 있다. 첫째는 대부분의 시료가 액체 시료임을 감안할 때 소량(3-5 μg)의 외부 물질 유입에 의해서도 플라즈마의 안정성과 여기 능력이 쉽게 교란된다는 점이다.¹⁵ 둘째는 방출되는 분석선의 세기가 매트릭스에 의해 많은 영향을 받는 점이다. 이 매트릭스 효과로 인해 쉽게 이온화되는 원소(Easily Ionized Elements; EIE)들이 많은 복잡한 성분들로 구성된 시료에 MIP-AES를 이용하기에는 한계가 있다.¹⁶

이러한 한계를 극복하기 위해서 많은 연구자들이 여러 가지 방법으로 접근을 시도하였는데 첫째는 탈용매화 장치(desolvation system) 개발,¹⁷⁻²¹ 전열 증기화(electrothermal vaporization)와 휘발성 분석종 생성(volatil analyte species generation) 등²²⁻²⁵에 의해 분석 물질로부터 용매 증기를 분리시켜 탈용매의 부담을 제거하여 플라즈마의 한정된 에너지가 원자를 들뜨게 하는 곳에만 전부 사용될 수 있도록 하고 있다. 둘째는 높은 파워를 사용하여 탈용매, 원자화 그리고 들뜸에 필요한 충분한 에너지를 갖는 플라즈마를 형성시키는 것이다. 높은 파워를 사용한 경우는 튜브형 내부 전극이 있는 capacitively coupled microwave plasma(CMP),^{26,27} 변형된 Beenakker 공명관을 사용한 He-MIP,^{28,29} Okamoto 공명관을 사용한 N₂-MIP³⁰ 등이 있다. 셋째는 공명관과 플라즈마 토치 디자인을 변화시켜 파워가 전달되는 효율을 극대화시킨 플라즈마^{31,32}를 형성시키는 것이며 본 연구에서 시도하고자 한다. 위에서 언급된 MWP들 중 MPT가 가장 수용액 시료에 강하며 EIE의 영향을 적게 받는다는 보고^{33,34}들이 있다. 따라서 MPT를 여

러 형태로 제작하여 그것의 구조에 따라 플라즈마가 어떤 형태로 형성되는가를 밝히고 가장 안정되고 효율적인 플라즈마를 생성하여 그 특성을 조사하고 액체 시료를 직접 주입시켜 여러 원소들을 분석해 보고자 한다.

MPT는 중국의 Jin 등^{35,36}에 의해 처음 개발되었다. 모양은 한쪽 끝이 전기적으로 단락된 3중 구리관으로 구성되어 있으며, 단락회로 판을 움직여 동조시켰다. 간단하여도 낮은 기체 흐름속도와 낮은 출력 조건의 대기압에서도 아르곤과 헬륨은 물론 공기플라즈마까지 잘 형성되었다. 그러나 정밀하게 동조시키기 어렵고 조금 높은 파워에서는 잘 작동하지 않았으며 안정성도 좋지 않았다. 그 후 1990년 인디아나 대학에서 Jin과 Hieftje 등^{37,38}이 공동으로 연구하여 디자인을 개선 시켜 단점들은 어느 정도 극복할 수 있었고 새로운 디자인³⁹은 70-200 W의 파워에서 매우 안정한 헬륨 플라즈마를 형성할 수 있었다. 그러나 아직 MPT에 대한 특성이 제대로 규명되지 못하였으며 개선해야 할 많은 점이 남아있는 상황이다. 특히, MPT에서 헬륨을 플라즈마기체로 사용한 연구는 많이 보고되고 있지 않다. 그 이유는 분석학적인 측면에서 볼 때 일반적으로 아르곤 플라즈마가 헬륨 플라즈마보다 약 10여배 더 나은 감도¹⁸를 보여주기 때문이다. 그러나 플라즈마 기체를 바꾸지 않고 동시에 금속과 비금속 원소들을 분석하거나 원자 방출대신 흡광을 이용하는 경우에는 헬륨이 더욱 유리할 수 있으므로 효율적인 헬륨 MPT의 개발이 진행되어야 하며 이에 대한 특성연구와 분석을 하였다.

실험

MPT의 제작

마이크로파 플라즈마 토치(MPT)의 모양은 Jin과 Hieftje 등^{38,39}이 개발한 토치에 기초하여 만들었으며 surfatron과는 상당히 다른 형태로 플라즈마가 형성된다. Fig. 1에 실험실에서 제작한 MPT의 구조를 나타내고 있다. 가장 바깥 쪽 관은 내경 20 mm, 외경 30 mm, 길이 95 mm의 황동관이며, 토치의 윗 부분에 커플러를 부착할 수 있도록 길이가 25 mm인 황동관을 수직으로 연결하였다. 여기에 N-type 커넥터를 고정시켜 마이크로파를 전달하도록 하였다. 내부관의 구조에 따라 이중관 토치와 삼중관 토치로 구분하여 제작하여

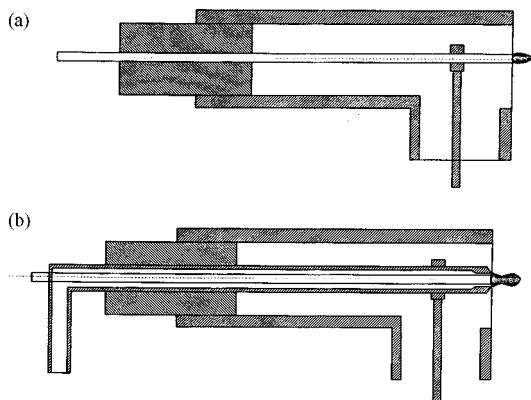


Fig. 1. Schematic diagram of MPT used in the experiment.
(a) double concentric, and (b) triple concentric (the center tube is made of copper or quartz).

그 성능을 실험하였다. 먼저 이중관 MPT는 시료가 통과하는 중심관의 내경이 작을수록 플라즈마는 작게 형성되므로 전자밀도가 커져서 효율적인 플라즈마를 형성시킬 수 있을 것으로 생각하였다. 외경과 내경이 각각 3.2 mm와 1.8 mm인 구리관을 중심관으로 사용하여 플라즈마 기체와 운반 기체가 동시에 들어가도록 했으며, 커플러는 중심관의 외경을 감싸도록 하여 연결하였다. 삼중관 MPT에서는 바깥관의 규격은 이중관 토치와 같으며, 바깥관의 내경과 중간관의 외경의 비가 2.3 : 1 일 때 가장 효율이 좋다는 보고에 따라⁴⁰ 중간관은 외경 8.7 mm의 황동관을 사용하였고 끝 부분의 내경은 5.0 mm로 제작하였다. 중심관은 외경과 내경이 각각 3.2 mm, 1.8 mm인 구리관 또는 3.0 mm, 1.0 mm의 석영관을 사용하였다. 커플러 또한 내경 8.7 mm의 구멍을 뚫어 중간관을 감싸도록 제작하였으며 중심관을 한 가운데에 위치시키기 위해서 외경 7.0 mm의 배이클라이트 수지에 내경 3.2 mm의 구멍을 뚫은 후 중

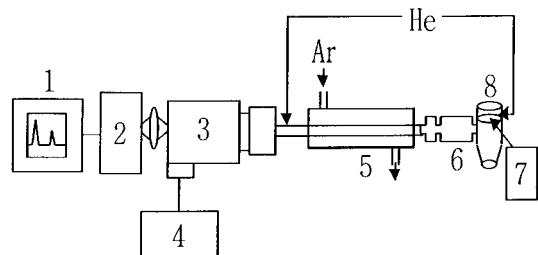


Fig. 2. Block diagram of the design used in the experiment.
1. computer; 2. monochromator; 3. MPT; 4. generator; 5. membrane desolvator; 6. heater; 7. peristaltic pump; 8. glass frit nebulizer

간관과 중심관 사이에 끼일 수 있도록 하였다. 수지의 주위에는 1 mm 크기의 구멍을 8개 내어 플라즈마 기체가 laminar 형태로 흐를 수 있도록 제작하였다.

실험 장치 및 실험 조건

본 연구에서 사용한 실험 장치에 대한 개략도를 Fig. 2에 나타내었으며, 실험 기기 및 실험 조건을 Table 1과 Table 2에 정리했다. 플라즈마의 개발 및 시료 도입 부분의 최적화를 위해서 분무장치로서는 glass frit nebulizer⁴¹를 사용하였는데 그 이유는 이 분무기가 평균 크기가 0.1 μm 정도의 작은 에어로졸을 형성시킬 수 있으며 분무기체의 흐름량이 적으므로

Table 2. Optimized conditions used in the experiment

Forward power	120 W
Microwave frequency	2450 MHz
Reflected power	<10 W
Plasma viewing mode	End-on
Plasma gas flow rate (He)	360 mL/min (double concentric) 1.5 L/min (triple concentric)
Carrier gas flow rate (He)	150 mL/min
Desolvator gas flow rate (Ar)	1.7 L/min

Table 1. Instruments used in the experiment

Instrument	Model	Company
Microwave generator	MPG-4M, 0-120 W	Ophos instruments, Inc.
MPT	Double or triple concentric torch	Constructed In the lab.
Nebulizer	glass frit	Constructed In the lab.
Desolvator	MD-250-48F	Perma pure, Inc.
Monochromator	Model500	Perkin Elmer
PMT	E717-07	Hamamatsu Corp.
Lens	Quartz, 75~150 mm focal length	
Computer	Pentium II	Sejin, Seoul, Korea

MWP에 특히 효과적으로 사용될 수 있기 때문이다. 발생된 에어로졸이 일정한 압력에서 일정한 속도로 빠져 나올 수 있도록 분무 후 남은 액체는 연동 펌프를 이용하여 뽑아 내었다. 또한 생성된 에어로졸의 용매의 제거를 위해 glass frit nebulizer의 출구에 연결된 유리관 둘레를 열 테이프로 감아 140°C를 유지시키고 membrane desolvator를 연결하였다. 이때 시료의 흐름과 반대되는 방향으로는 질소 또는 아르곤 가스를 흘려주었다. MPT에 보내진 시료의 방출 신호를 얻기 위해 서 플라즈마가 분광기의 입구 슬릿에 1:1의 크기로 형성될 수 있도록 지름 150 mm의 렌즈를 사용하였고 분광기에서 나오는 신호는 RS232C 단자를 컴퓨터와 연결하여 데이터를 받아 해석할 수 있었다.

기체 및 시료

본 연구에 필요한 플라즈마 기체는 99.999% 순도의 헬륨을 사용하였으며 텔용매기체로는 일반 아르곤 기체를 사용했다. 시약은 분석시약급을 사용했으며, 1000 ppm stock solution을 제조하여 필요한 농도에 따라 1.5% 질산 용액으로 희석하여 사용하였다. 1.5% HNO₃ 용액은 2차 중류수(탈 이온수)에 반도체 산업에서 사용되는 진한 질산을 가하여 만들었다.

결과 및 논의

MPT 구조의 결정

내부관을 한 개 사용한 이중관 MPT에서는 중심관 끝의 내경에 따라 상당한 신호의 차이를 보였다. Fig.

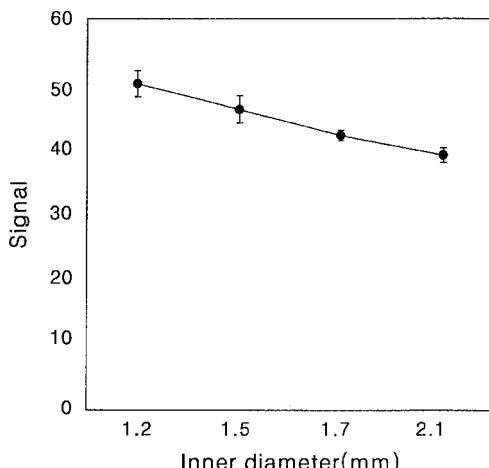


Fig. 3. Comparison of signal with the central tube diameter for double concentric MPT.

3에서 볼 수 있는 것처럼 중심관 끝의 내경이 작을수록 높은 신호가 나타나며, 내경이 클수록 예측한대로 낮은 신호를 보였다. 이것은 구경이 커질수록 플라즈마가 넓게 분포되어 밀도가 떨어지기 때문이다. 그러나 이중관의 경우는 플라즈마 기체가 적을 때에 효율적인 플라즈마가 형성되며 이 때 생성되는 플라즈마는 불안정하여 토치 끝이 달구어지며 쉽게 상하였으므로 오랜 시간의 사용에 부적합하였다.

중간관을 추가하여 삼중관을 사용한 결과, 플라즈마의 형태는 더욱 커지고 안정화 되었다. 토치의 끝이 상하지 않았고 플라즈마도 ICP에서처럼 도우넛 형태의 플라즈마가 만들어져 중심관에서 시료를 주입할 경우 효율적으로 여기 시킬 수 있었다. 다만 구리관을 중심관으로 사용할 경우에 플라즈마가 중심 구리관에 달라붙은 상태에서 둑글게 형성되어 대칭적인 플라즈마의 형태를 만들기가 어려웠으며 여전히 중심 구리관이 과열로 인해 쉽게 상하게 되는 경우가 나타났다. 중심관을 구리관 대신에 석영관으로 사용할 경우는 플라즈마가 석영관에 직접 달라붙지 않고 중간관의 끝에 플라즈마가 형성되며 대칭된 모양을 유지할 수 있었다. 또한 석영관 끝 부분에는 전자 밀도가 낮은 공간이 생겨 중심관에서 나오는 시료가 주위의 뜨거운 플라즈마와 잘 접촉하게 되어 효율적으로 여기될 수 있었다. 세 가지 MPT의 안정도를 조사해 보기 위해 각각에서 방출되는 신호의 상대 표준 편차를 비교하여 본 결과는 Fig. 4와 같다.

MPT 구조에 따른 플라즈마의 형태 및 안정도를 조

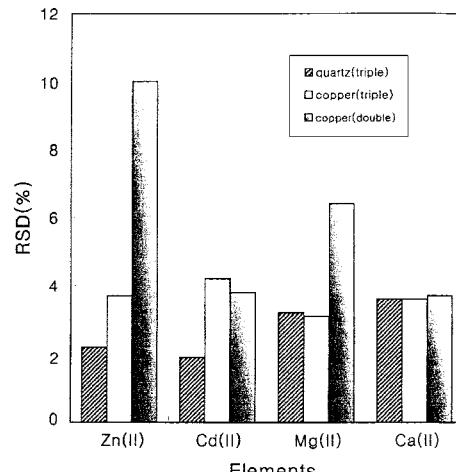


Fig. 4. Precision of emission intensity for different MPT structures.

사한 결과 석영관을 중심관으로 사용한 삼중관 MPT의 플라즈마가 제일 안정된 모습을 보여줄 뿐만 아니라 나트륨 100 ppm을 사용하여 방출되는 노란빛을 모양을 관찰해 볼 때 중심관에서 나오는 시료가 대칭된 플라즈마의 중심을 통과하는 것을 확인할 수 있었고 오랫동안 사용하여도 토치가 상하지 않음을 알 수 있었다. 이 때 생성된 플라즈마의 크기는 길이 약 12 mm, 나비 5 mm 정도이나 플라즈마 기체의 흐름 속도에 따라 약간씩 크기가 변하였다.

분무효율을 최대로 하기 위하여 시료의 흐름량과 분무기체의 흐름량을 조사하였다. 분무되는 양을 직접 측정하기 위하여 다이오드 레이저를 사용한 광산란을 이용하였으며 자세한 내용은 다른 논문⁴²에서 보고되어 있다. 최적화된 시료운반기체와 플라즈마 기체의 흐름량등은 Table 2에 수록되어 있다.

플라즈마의 분광 특성 조사

플라즈마의 바탕선 조사. 먼저 최적 조건에서 헬륨 플라즈마의 바탕선들을 조사하였다(Fig. 5 and Fig. 6). UV영역과 Visible영역에서의 바탕선을 헬륨 플라즈마만 형성시켰을 경우와 에어로졸을 넣어주었을 때를 비교하였다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 순수하게 헬륨 플라즈마에서 나오는 방출 신호를 주사하였을 때 UV영역에서는 전체적으로 바탕이 높게 나타났으며

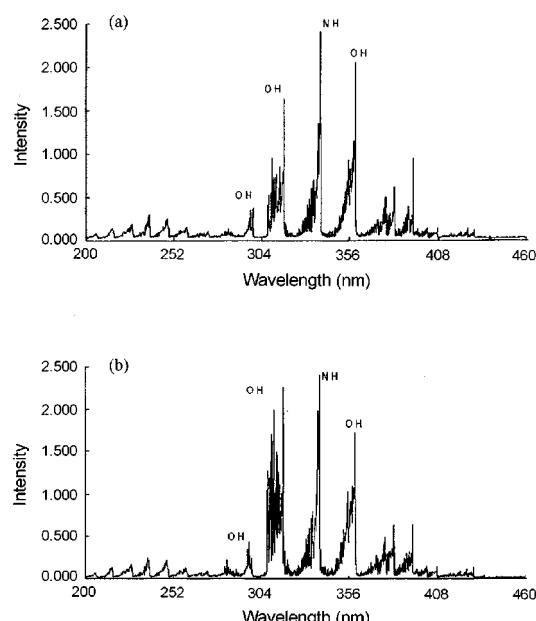


Fig. 5. Comparison of background spectrum for (a) dry and (b) wet He MPT (UV).

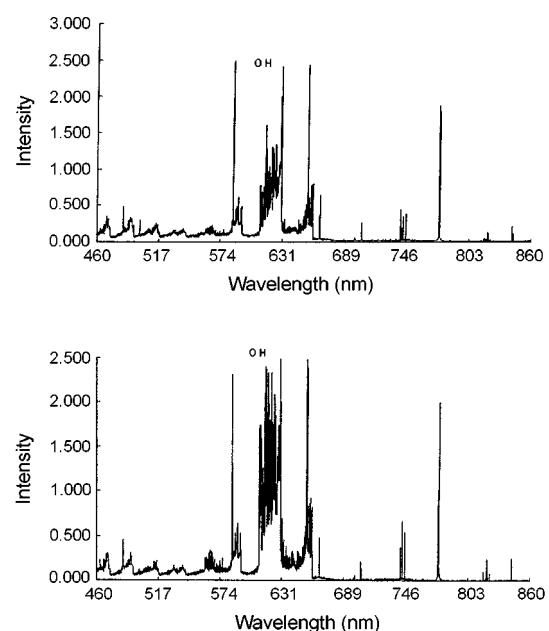


Fig. 6. Comparison of background spectrum for (a) dry and (b) wet He MPT (Vis).

290 nm-350 nm 사이에서는 일반적인 OH 피크와 NH₂ 피크가 크게 나타났으며, Visible 영역에서는 570 nm-660 nm 사이에서 OH 피크가 나타났다. 플라즈마에 에어로졸을 주입시키면서 조사한 바탕 신호에서는 다른 파장에서는 거의 변동이 없으며 OH 피크가 나오는 곳에서는 훨씬 높은 신호가 나오는 것을 볼 수 있다. 액체가 주입될 때 OH로부터의 신호가 크게 나타나는 것이 당연하지만 액체를 주입하지 않은 순수한 헬륨 플라즈마에서의 신호와 큰 차이가 없다는 것은 이상하게 여겨진다. 그 이유는 헬륨기체 자체에 수분이 일부 포함될 수 있지만 더 큰 이유는 MPT가 공기속에 노출되어 있어 공기중의 수증기에 의한 OH 신호가 큰 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다. 즉, MPT는 대기 속에서 주위의 공기 및 수분과 접촉하게 되고 혼합되는 것으로 판단된다.

원자선과 이온선의 비교. 플라즈마의 특성을 살펴보기 위해 몇 가지 금속 원소의 원자선과 이온선의 방출선을 조사했다(Table 3). 파장의 선택은 ICP 파장표⁴³를 참고로 하였으며 세기가 비교적 우세한 파장을 선택하였다. 각 원소마다 이온선과 원자선에서 바탕 신호(B)와 신호(S)를 조사하여 S/B를 계산하였고 이온선과 원자선에서의 비를 계산하여 ICP의 값과 비교하였다.

Table 3. Comparison of ionic line to atomic line ratios in He MPT

Element	Wavelength (nm)	Signal to back- ground (S/B)	Ionic to atomic line ratio	
			MPT	ICP
Ca	393.3(II)	17.0	1.2	46.1
	422.6(I)	14.2		
Sr	407.6(II)	20.1	1.6	194.1
	460.1(I)	12.2		
Cr	205.5(II)	1.3	0.2	0.8
	425.4(I)	6.3		
Pb	220.3(II)	0.8	0.3	1.9
	405.8(I)	2.3		
Mg	279.6(II)	24.6	0.9	7.7
	285.2(I)	28.8		
Mn	257.6(II)	3.5	0.5	8.1
	279.4(I)	6.8		
Cd	214.4(II)	3.8	0.2	1.1
	228.8(I)	20.0		
Zn	202.5(II)	26.2	2.8	3.2
	213.8(I)	9.2		

비교적 이온화가 잘 되는 원소에서는 ICP의 값에 비해 현저하게 낮게 나타났지만 이온화가 잘 되지 않은 높은 여기에너지의 원소들에서는 그 차이가 훨씬 적게 나타났다. 일반적으로 MPT 플라즈마의 이온선대 원자선의 비가 ICP에 비해 매우 작은 값을 나타내는 이유는 ICP보다 플라즈마의 온도가 상당히 낮기 때문이다며, 플라즈마에서 시료의 머무름 시간이 매우 짧기 때문이다라고 보인다. 그러나 이온화가 잘 되지 않은 원소들에서 그 차이가 매우 적게 나타나는 이유는 비록 플라즈마의 온도는 낮을지라도 헬륨의 높은 에너지에 의한 비열적(non-thermal) 여기 메커니즘이 강하게 작용⁴⁴되고 있기 때문이라고 생각된다.

플라즈마의 여기 온도(T_{ex}) 및 전자 밀도(n_e) 측정. 원소의 원자선과 이온선의 방출 세기의 비를 통해서 ICP에 비해 MPT의 헬륨 플라즈마의 온도가 매우 낮은 것을 짐작할 수 있었고 실제로 어느 정도인지 온도를 측정해 보았다. 온도 측정 방법은 2선 방출법(two line emission method)을 사용하였다.⁴⁵ 사용한 Fe의 농도는 1000 ppm을 사용했으며 분석 파장은 302.4 nm, 303.0 nm를 선택하였다. 구한 온도는 여기 온도(excitational temperature)로서 물론 헬륨 플라즈마는 열적으로 비평형(non-equilibrium)상태⁴⁴에 있음을 고려할 때 큰 의미를 가지지 못하고 다만 약간의 척도만을

제시해줄 수 밖에 없을 것이다. 측정된 결과는 4950 K으로 ICP는 물론 다른 아르곤 마이크로파 플라즈마와 비교¹⁵하여도 낮게 나타났다. 이것은 아마 MPT의 경우에는 플라즈마가 토오치에서 대기로 많이 돌출되어 있어 온도가 감소되거나 여기 메커니즘의 주요한 화학종인 헬륨 준안정상태 화학종(metastable species)들이 대기중의 질소에 의해 많이 quenching⁴⁶되어 여기상태의 원자 또는 이온의 수가 적어지기 때문이라고 생각된다.

플라즈마의 전자 밀도를 측정하는 방법은 Saha-Eggers법을 사용하였다. 칼슘 원소의 원자선과 이온선의 비를 측정하여 전자 밀도(n_e)를 구하였다. 계산한 결과, 전자 밀도는 $3.28 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 이었고 ICP에 비하여는 낮으나 타 헬륨 플라즈마들(대개 $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)과 비교할 때는 높은 편이었다. 역시 이것은 MPT가 공기속에서 질소에 의해 quenching되어 온도는 감소되지만 플라즈마 전체적으로는 평형으로 더욱 가까워지면서 전자밀도는 증가된다고 보여진다.

감도 조사. 검출 한계를 구하기 위하여 각각의 원소마다 원자선과 이온선의 신호대 바탕비가 큰 파장을 선택하였으며 신호대 잡음비(S/N)가 3에 해당하는 농

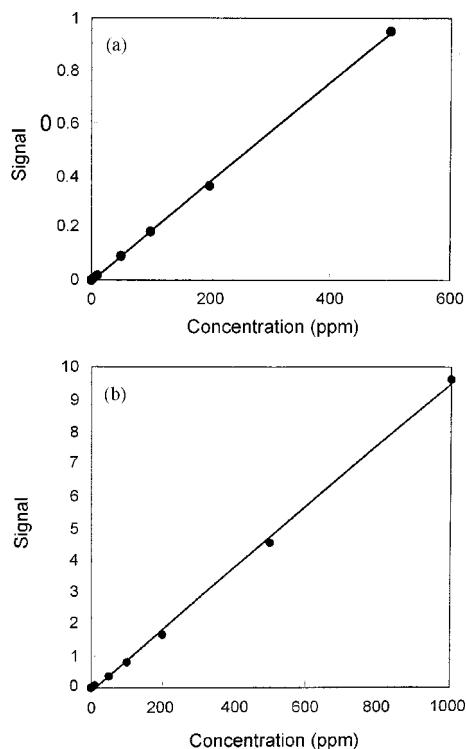


Fig. 7. Calibration curves for (a) Pb and (b) Cr.

Table 4. Detection limits of He MPT

Element	Wavelength (nm)	D. L. (ppm)	150 W, Ar MPT ³⁸
Ca(II)	393.3	0.2	—
Sr(II)	407.6	0.2	—
Cr(I)	425.4	3.7	—
Pb(I)	405.8	4.4	0.027
Mg(I)	285.2	0.2	—
Mn(I)	279.4	2.0	0.008
Cd(I)	228.8	0.1	0.018
Zn(II)	202.5	0.8	—

도로 정의하였다. 검출 한계를 구하기 전에 먼저 농도에 따른 방출 신호의 직진성을 알아보기 위하여 Pb와 Cr에 대하여 검정 곡선 조사하였으며 (Fig. 7) 대체로 좋은 직진성을 보이는 것을 알 수 있다. 검출 한계를 구하기 위하여 먼저 분석하고자 하는 파장에서 시료를 주입시키고 평형에 도달한 후 1초 간격으로 60회 방출 신호를 읽어 평균 신호를 얻고, 다시 증류수로 60회 바탕 신호를 얻어 그 평균값을 바탕 신호로 하였으며, 바탕 신호의 표준 편차를 잡음 (N)으로 결정하였다. Table 4는 몇 가지 금속 원소의 검출 한계를 나타낸 것이다. 표에서 볼 수 있는 바와 같이 헬륨 플라즈마는 아르곤 플라즈마를 사용한 다른 연구 결과에 비해 높은 검출 한계를 나타내고 있다. 물론 다른 연구는 분무장치를 초음파 분무장치로 사용하였기 때문에 감도는 약 10여배 개선될 수 있으나 헬륨 플라즈마는 아르곤 플라즈마 보다는 금속원소들에 있어서는 감도가 매우 낮다. 하지만 중요한 것은 여기가 헬륨 원소(Cd)일 경우, 헬륨과 아르곤 플라즈마의 차이는 줄어들며 몇 비금속의 경우에는 헬륨 플라즈마에서만이 검출된다. 즉, 아르곤 플라즈마는 시료와 플라즈마의 접촉성, 그리고 더 높은 온도등의 요인으로 인하여 여기 에너지가 낮은 금속원소들에 대하여는 좋은 여기효율을 보이나 헬륨 플라즈마의 경우에는 근본적인 여기에너지가 높으므로 이온화 에너지가 높은 원소에는 더 효율적일 수 있다.

결 론

원자 방출 분광법(AES)에서 마이크로웨이브 플라즈마(MWP)는 이상적인 여기방법으로써 많은 연구자들에 의해 끊임없이 개발되고 있다. 그 중에서도 마이크로파 플라즈마 토치(MPT)는 수용때에 강하며 이상적

인 여기 수단으로서 연구되고 있는 중이다. 특히, 헬륨 MPT는 아직 분광특성이나 그 성능이 제대로 밝혀지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 MPT를 여러 형태로 만들어 성능을 조사하고 효율적인 MPT를 제작하였다. MPT의 구조에 따라서 생성된 플라즈마의 형태가 큰 차이를 보였다. 이중관 토치는 플라즈마 기체를 적게 소모하며 쉽게 플라즈마가 형성되었으나 토치의 끝이 높은 온도에 견디지 못하고 쉽게 상했다. ICP토치와 같은 형태의 삼중관 토치를 제작하고 중심관으로 석영관을 사용할 때 가장 안정되고 대칭적인 플라즈마를 형성할 수 있을 뿐만 아니라 에어로졸의 유입에 의해 서도 쉽게 교란되지 않았으며 토치의 끝이 상하지 않고 잘 견뎠다. Membrane desolvator를 틸 용매화장치로 사용하여 헬륨 MPT의 감도를 조사해 본 결과 아르곤 MPT와 비교할 때 감도는 10배 이상 낮았다. 그 이유는 헬륨의 특성 외에도 MPT의 경우는 특히 대기 중으로 돌출되어 있어 공기와 혼합되며 질소에 의해 여기효율이 감소되는 것으로 여겨진다. 플라즈마의 분광특성을 조사한 결과 들품 온도 4950 K, 전자 밀도 $3.28 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 로 온도가 낮은 것을 알 수 있었다.

헬륨 마이크로파 플라즈마는 적은 양의 플라즈마 기체만 필요하며 매우 안정된 형태를 보여주기 때문에 경제적이며, 이온화 에너지가 높아 비금속 원소를 효율적으로 검출할 수 있을 것이라고 기대된다. 다만 MPT는 대기중에 노출되므로 아르곤의 경우에는 문제가 없지만 헬륨의 경우에는 질소에 의한 헬륨 준안정 상태의 quenching으로 여기 효율이 감소하는 문제를 해결해야 할 것이다. 따라서 본 연구실에서는 중간관과 바깥죽관 사이에 헬륨을 sheathing gas로 더 흘려주고 바깥관의 높이를 올려 공기중의 질소유입을 막아 감도를 증가시키는 연구를 진행시키고 있다.

본 연구는 과학재단의 핵심전문 연구지원(981-0305-025)으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Jin, Q.; Duan, Y.; Olivares, J., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1997**, 52, 131.
- Jankowski, K.; Parosa, R.; Ramsza, A.; Reszke, E., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1999**, 54, 515.
- Jankowski, K.; Karmasz, D.; Ramsza, A.; Reszke, E., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1997**, 52, 1813.

4. Beenakker, C. I. M. *Spectrochim. Acta, Part B*, **1976**, 31, 483.
5. Van Delan, J. P. J.; Delessene C. P. A.; De Galan, L., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1985**, 33, 545.
6. Quimby, B. D.; Uden, P. C.; Barnes, R. M., *Anal. Chem.*, **1978**, 50, 2112.
7. Motley, C. B.; Ashraf-Khorassani, M.; Long, G. L., *Appl. Spectrosc.*, **1987**, 43, 737.
8. Douglas, D. J.; French, J. B., *Anal. Chem.*, **1981**, 53, 37.
9. Moisan, M.; Beauty, C.; LePrince, P., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **1975**, 3, 55.
10. Hubert, J.; Moisan, M.; Ricard, A., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1979**, 34, 1.
11. Galante, L. J.; Selby, M.; Hieftje, G. M., *Appl. Spectrosc.*, **1988**, 42, 559.
12. Hanai, T.; Coulombe, S.; Moisan, M.; Hubert, J. in R. M. Barnes(Ed.), *Developments in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis*, Wiley, Chichester, 1981, pp. 337-334.
13. Ling, X.; Zhang, H.; Bing, G.; Jin, Q., *Chim. Acta Sinica*, **1990**, 48, 905.
14. Boudreau, D.; Hubert, J., *Appl. Spectrosc.*, **1991**, 47, 609.
15. Zander, A. T.; Hieftje, G. M., *Appl. Spectrosc.*, **1981**, 35, 357.
16. Selby, M.; Rozeaiyan, R.; Hieftje, G. M., *Appl. Spectrosc.*, **1987**, 41, 761.
17. Beenakker, C. I. M.; Bosman, B.; Bouman, P. W. J. M., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1978**, 33, 373.
18. Gustavson, A., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1987**, 42, 113.
19. Jin, Q.; Hangi, Z.; Ying, W.; Xiang, Y.; Yang, W., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1994**, 9, 851.
20. Botto R. I.; Zhu, J. J., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1994**, 9, 675.
21. Brenner, I. B.; Zander, M.; Plantz, M.; Zhu, J., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1997**, 12, 273.
22. Kawaguchi, H.; Atsuya, I.; Vallee, B. L., *Anal. Chem.* **1977**, 49, 266.
23. Carnahan, J. W.; Caruso, J. A., *Anal. Chim. Acta*, **1982**, 136, 261.
24. Alder, J. F.; Jin, Q.; Snook, R. D., *Anal. Chim. Acta*, **1981**, 120, 147.
25. Abdillaha, M. M.; Tschannea, W.; Snook, R. D., *Anal. Chim. Acta*, **1985**, 172, 139.
26. Masamba, W. R. L.; Ali, A. H.; Winefordner, J. D., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1992**, 47, 481.
27. Masamba, W. R. L.; Winefordner, J. D., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1993**, 48, 521.
28. Wu, M.; Carnahan, J. W., *Appl. Spectrosc.*, **1992**, 46, 163.
29. Alvarado, J.; Carnahan, J. W., *Appl. Spectrosc.*, **1993**, 47, 2036.
30. Okamoto, Y., *Anal. Sci.*, **1991**, 7, 283.
31. Matus, L. G.; Boss, C. B.; Riddle, A. N., *Rev. Sci. Instrum.*, **1983**, 54, 1667.
32. Long, G. L.; Perkins, L. D., *Appl. Spectrosc.*, **1987**, 41, 980.
33. Zhao, L.; Song, D.; Jin, Q., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2000**, 15, 973.
34. Jankowski, K., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, 14, 1419.
35. Jin, Q.; Yang, G.; Yu, A.; liu, J.; Zhang, H.; Ben, Y., *Jilin Daxue Ziran Kexue Xuebao*, **1985**, 1, 90.
36. Jin, Q.; Yang, G.; Yu, A.; liu, J., Zhang, H.; Ben, Y., *Abstracts Book of Pittcon '85*, 1985, abstract no. 1171.
37. Jin, Q.; Wang, F.; Zhu, C.; Chambers, D. M.; Hieftje, G. M., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1990**, 5, 487.
38. Jin, Q.; Zhu, C.; Borer, M.; Hieftje, G. M., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1991**, 46, 417.
39. Pack, B. W.; Hieftje, G. M., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1997**, 52, 2163.
41. Layman L. R.; Lichte F. E., *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 638.
42. Cho, K; Pak, Y., *in preparation*.
43. Boumans P. W. J. M., *Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*, Pergamon Press Inc., New York, 1980.
44. Mullen, J.; Jonkers, J., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1999**, 54, 1017.
45. Haraguchi H., 김영상 역, *ICP-방출분광법의 기초와 응용*, 자유아카데미, 서울, 1993, p 25.
46. Koirtyohann, S., *Anal. Chem.*, **1983**, 55, 374.