

On-line monitoring system 개발에 관한 음극 액상 글로우 방전의 기초 연구

김경미 · 우영아 · 조원보** · 김효진

동덕 여자 대학교 약학과, *에이치아이티 부설 연구소
(2002. 4. 29 접수)

Fundamental study of electrolyte cathode atomic discharge for development of on-line monitoring system

Kyung-Mi Kim, Young-A Woo, Won-Bo Cho* and Hyo-Jin Kim

College of Pharmacy, Dongduk Women's University

*Institute of Development, High Integrated Technology Inc

(Received Apr. 29, 2002)

요 약 : Electrolyte cathode atomic discharge (ELCAD)는 용액 중에 포함된 미량 중금속을 연속 자동적으로 측정하기 위한 새로운 광학 측정기로서 플라즈마에 의한 중금속들의 방출 강도를 측정하는 원자방출 분광법의 하나이다. 특히 이 방법은 검액을 전처리하지 않고 직접 분석할 수 있기 때문에 온라인 (on-line) 현장분석이 가능하다. ELCAD에서는 분위기 가스로 공기를 이용하고, 양극부분에 백금 전극을 사용하며, 음극에서는 연속적으로 전해질 시료를 주입하면서 플라즈마를 형성하면서 미량의 중금속을 분석할 수 있다. 액상 글로우 방전의 기초 특성 연구로는 철의 원자 방출선 세기를 구한 다음 Einstein-Boltzmann식을 사용하여 플라즈마 온도를 구한 다음 구리, 납, 철 및 니켈의 미량 분석 및 간섭 현상에 대해서 연구하였고, 검출 한계를 구하였다.

Abstract : The electrolyte cathode glow discharge (ELCAD) is a new optical system for direct determination of trace heavy metals in flowing water. ELCAD has been successfully developed for on-line monitoring of heavy metals in flowing water. The application of an atmospheric glow discharge between an electrolyte solution cathode and a platinum rod anode led to the development of stable discharge. The fundamental aspects of new plasma source have been investigated. The fundamental study of ELCAD system has been measured plasma temperature using Einstein-Boltzmann equation after searching Fe atomic emission lines. The spectrum of each elements such as Cu, Pb, Fe, Ni and Cr show only major elemental line and no ionic line possibly due to low temperature plasma source. The detection limits of each elements are also investigated. These informations show that this type of plasma may apply for monitoring of heavy metals in waste water which consists of complex matrix.

★ Corresponding author

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

E-mail : chowonbo@empal.com

Key words : ELCAD , electrolyte, cathode glow discharge

1. 서 론

글로우 방전이란 1912년부터 사용되어온 오래된 방전 시스템이다. 액체상 자체가 전극의 역할을 하고 액체 상 표면 위에 고체인 전극에 의해 전기적으로 글로우 방전을 일으키면 액체 상에서 화학 반응과는 전혀 다른 새로운 반응이 일어나고 이 과정을 ELCAD (Electrolyte cathode glow discharge)라고 부르게 된다. ELCAD는 화학적인 반응이 아니고 Fig. 1에서 보듯이 전하를 띤 입자들이 용액 표면에 가까이 생성되어 있는 전압 차에 의해 가속화되어 상당한 양의 에너지를 가진 채 용액으로 들어가게 되는데, 그 때의 전자전이 반응과 더불어 충돌에 의해 용매 분자의 이온화, 여기화, 해리화를 일으키게 되고, 이어서 발생하는 화학적 영향은 생성된 반응물에 의한 것이다. 또한 용액 표면으로의 양 전하를 띤 입자들이 충돌함으로써 용액 표면으로부터 중성 원자들이 방출되고 이 중성 원자가 가스 또는 다른 입자들과의 충돌 및 열적으로 여기화되었다가 바닥 상태로 떨어지면서 Negative Glow 영역에서 빛을 방출한다. 이 빛을 측정함으로써 용액 속에 함유된 원소의 검출이 가능하다. 이러한 ELCAD는 Hicking^{1,2,3}의 기초 연구들은 매우 간단한 시스템에 연구를 하였고, 대기압에의 스파크 전기 분해의 과정과 유사한 것들이 De Beco⁴에 의해 연구되어 왔다.

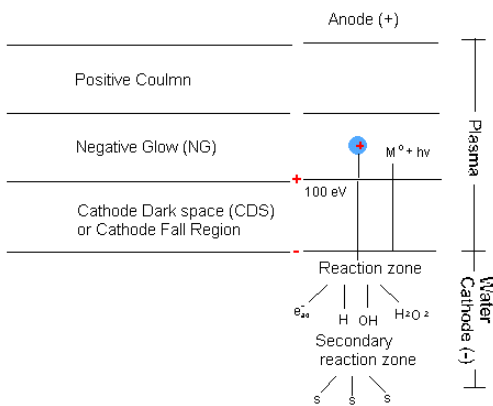


Fig. 1. Mechanism of glow discharge electrolysis.

본 연구는 대기압에서 ELCAD 시스템을 사용하여 플라즈마 특성연구를 하였다. 충돌과정이 지배적일 때 충분히 긴 수명을 가진 들뜬 상태의 비평형 상태가 이루어지는 데, 이러한 계의 상태를 국부적인 열평형 (LTE)^{5,6}이라 규정한다. 본 실험에서는 Fe 용액시료를 이용해서 Fe의 플라즈마 온도를 Einstein-Boltzmann 도 시법⁷에 의해서 구하였다. 그리고 표준물질인 Cu, Pb, Fe, Ni에 대하여 검량을 하였다.

2. 실험

2.1 ELCAD 셀의 원자 방출 분광시스템

Fig. 2는 본 연구에서 사용된 원자 방출용 ELCAD 시스템이다. 이 시스템에서 분광 분석을 위해서 Czerny-Turner 회절발 단색화 장치 (Spex 1000, 1200/mm grating, 초점거리 1 m, USA)를 사용하였으며, 광센서로써 PMT (Hamatsu R928, Japan) 검출기와 이 광신호를 전기적인 디지털로 변환시켜주는 Spex사의 데이터 수집장치 (Datascan)로 구성하였다. 데이터 수집장치는 RS232C 통신용 케이블로 개인용 컴퓨터와 연결되어 데이터 및 단색화 장치를 제어하도록 구성하였다. GDE (Glow discharge electrolysis) 셀에는 글로우 방전에 필요한 고압 전원장치 (KSC, 1 kV, 200 mA)를 연결하였으며, 시료 주입에 있어 Peristaltic pump (Spetec GmbH 8085 erbing, 최고 유속 5 ml/min)를 통해서 GDE 셀 내부로 들어오도록 하여 측정 후에 배출될 수 있도록 하였다.

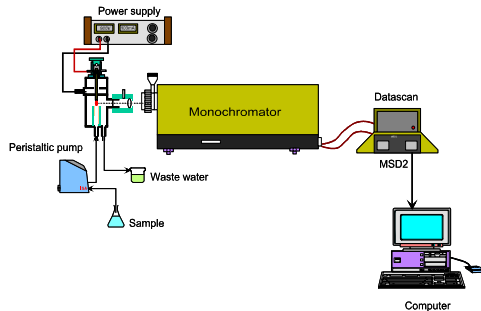


Fig. 2. Schematic diagram of the ELCAD atomic emission spectrometry.

Fig. 3은 본 연구에 사용된 ELCAD 셀의 도식화이다. ELCAD 셀의 몸체는 유리로 구성되어 있고, 백금으로 만들어진 직경 3 mm의 양극과 용액을 음극으로 만들기 위해 액에 내경 2 mm의 Pyrex관을 통해서 시료가 주입되는 데 이때 백금 전극을 이용해서 음극화시킨다. 그리고 이 시료용액과 3 mm 백금 전극인 양극과의 거리를 조정하면서 방전거리를 조정하여 안정된 플라즈마를 발생시켰으며, 이때 발생된 뜨거워진 열에 의해 용액이 증발되어 단색화 장치에 주입되는 것을 막기 위해 압축공기를 이용해서 주입을 하였다. 그리고 ELCAD 셀의 방전기기 조건은 용액시료와 백금 전극과의 길이가 2~6 mm이며, 방전 전압은 910~1250 V의 고전압을 사용하였으며, 방전 전류는 75~130 mA로 사용하였다.

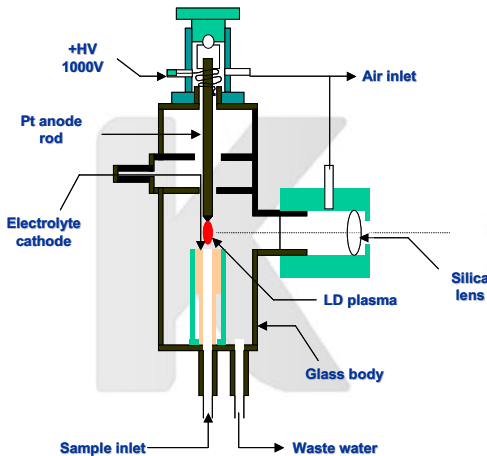


Fig. 3. Schematic diagram of the glow discharge electrolysis cell.

2.2 시약 제조

초순수는 1차 증류수를 가지고 Elgastat (Model UHQQS, England)를 통하여 제조된 quality 18 MΩ cm⁻¹의 것을 사용하였으며, 용액 시료는 시판되는 GR급 시약을 사용하여 희석한 뒤 pH를 일정하게 맞추기 위해 질산 (HNO₃)을 사용하여 시약을 제조하였다. pH 조절은 디지털 pH 미터기 (Dongwoo, DP-215M, Medical System, Korea)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Einstein-Boltzmann 도시법에 의한 플라즈마 온도 측정

일반적으로 플라즈마 온도 (T)를 구할 때 주어진 종에 대한 상대적인 세기를 여러 파장에서 측정하면 자연로그를 취하게 된다. 이 때 Einstein-Boltzmann 식은 다음과 같은 식으로 산출된다.

$$\text{Ln} \left(\frac{I_{pq} \lambda}{g_p A_{pq}} \right) = - \frac{E_p}{k T_{exc}} + C \quad (C: \text{상수})$$

- I_{pq} : 준위 p에서 준위 q로의 전이 시 방출세기
- λ : 방출선 세기에 따른 파장
- T_{exc} : 들뜸 온도
- g_p : 들뜬 상태에 대한 통계적 무게
- k : Boltzmann 상수
- A_{pq} : Einstein 전이 확률
- E_p : 들뜸 에너지

위의 식에 의해서 ELCAD 셀의 플라즈마 온도를 측정하기 위해서 Fe 용액 시료를 사용하였다. 먼저 증류수에 pH 1.15로 질산 (HNO₃)으로 맞춘 다음 바탕선을 측정하였다. Fig. 4a의 경우에서처럼 증류수만 사용하여 액상 글로우 방전을 한 경우에는 306.3 nm 정도에서 OH 방출선 세기와 질소 분자 (N₂⁺)이온 방출선 세기가 358.2 nm 부근에서 나오는 것을 확인할 수 있었다. Fe 용액을 측정하기 위해서 1000 ppm의 기준시료를 사용하여 바탕선 측정 때와 동일한 방법으로 측정하였는데, Fig. 4b에서와 같이 300 nm에서 400 nm 사이에 특정한 Fe 방출선 세기가 나오는 것을 확인할 수 있었다. 플라즈마 온도를 측정하기 위해서 Fe (I)의 방출 스펙트럼에서 얻은 방출 파장과 그 파장들의 파라미터들은 Table 1에서 제시되어 있는데, Fe (I) 방출선과 파라미터를 도식화해서 Einstein-Boltzmann 식과 최소자승법으로 계산하였다. Fig. 5와 같이 최소자승법을 구하였다. Fig. 5의 경우에는 Fe (I)의 11개 방출 스펙트럼을 가지고 측정해 본 결과는 결정계수 (R²)가 0.98이었고, 온도는 4,111 K (±100)이었다. 이 온도는 ELCAD 셀의 액상 글로우 방전은 일반 고체표면 분석장치 등에서 사용되고 있는 상용화된 글로우 방전셀과 거의 비슷한 온도인 4,000 K 근방에서 측정되었다.

(a)

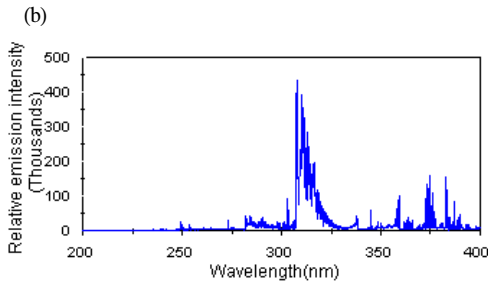
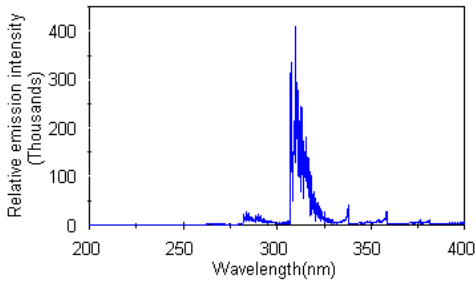


Fig. 4. Emission spectrum of ELCAD-AES obtained with a discharge condition of 900 V, 103 mA (Sample condition: pH 1.15). a) Emission spectrum of deionized water. b) Emission spectrum of 1000 ppm Fe sample.

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

Wavelength (nm)	Excitation energy (cm ⁻¹)	gA (10 ⁸ /sec)
360.8	35856	10
361.8	35612	9.5
363.1	35257	8.6
371.9	26875	2.5
372.2	27560	1.08
373.4	33695	20
374.5	26691	1.2
375.8	34329	10
377.4	26484	0.59
381.5	38175	16
384.1	38996	10

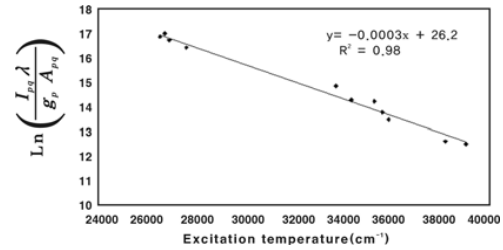


Fig. 5. The Einstein-Boltzmann plot for Fe (I) upper levels with GDE-AES (Condition : pH 1.15, 900 V, 103 mA).

3.2 검량 곡선

3.2.1 중금속의 미량 분석

ELCAD 시스템을 사용하여 중금속을 분석하였는데, Fig. 6a에서 같이 Cu방출선 세기의 경우에는 다른 성분과 달리 방출선 세기가 324.7 nm에서 가장 크게 나왔다. 하지만 OH방출선 세기인 306.3 nm와 질소 분자 (N₂⁺)이온 방출선 세기인 338.1 nm에 의해서 Cu방출선 세기가 영향을 미쳐서 바탕선이 다른 성분에 비해 높았다. Fig. 6b의 Ni방출선 세기의 경우에는 Cu방출선 세기에 비해 약하나, Cu방출선 세기와 같이 다른 성분에 의해 간섭효과는 많이 나타나지 않는 것으로 보인다. Fig. 6c의 Pb의 경우에도 405.7 nm에서 다른 성분의 영향을 거의 받지 않는다. 그리고 Fig. 6d의 Fe의 경우에는 Fe의 방출 스펙트럼은 다른 3개 성분에 비해 훨씬 복잡함을 알 수가 있었다. 다른 성분에 의한 간섭효과가 다른 성분에 비해 더 증가. ELCAD셀의 플라즈마 온도는 4,000 K 정도이므로, 4개의 성분 모두 이온 방출선 세기에 비해 원자 방출선의 세기가 강하게 나온 것을 볼 수 있었다. 즉 본 시스템의 검량 곡선을 작성하기 위하여 pH 1.15에서 Cu, Ni, Pb, Fe 검액 용액을 각각 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 ppm으로 조제하여, 농도 변화에 대한 방출선 세기로 정확도를 검량하였다. Fig. 7은 4개의 성분을 검량한 것이다. 4개의 성분 모두 ppm의 미량 분석에 있어서는 결정 계수 (R²)가 0.99로 양호한 직선성을 나타내었다.

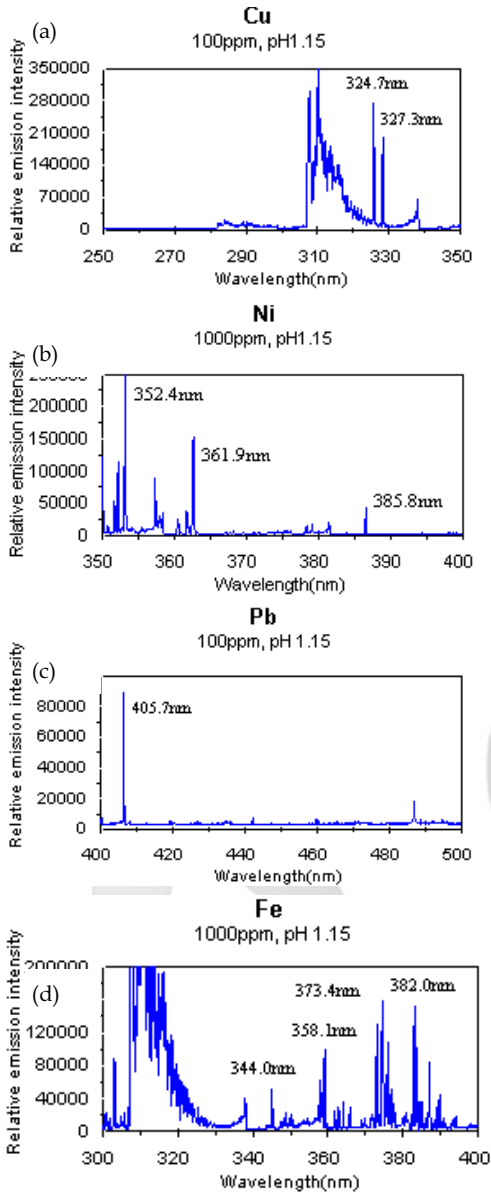


Fig. 6. Emission spectrum of each elements obtained with a discharge condition of 900 V, 103 mA (Sample condition: pH 1.15) a) Emission spectrum of 100 ppm Cu sample. b) Emission spectrum of 1000 ppm Ni sample. c) Emission spectrum of 100 ppm Pb sample. d) Emission spectrum of 1000 ppm Fe sample.

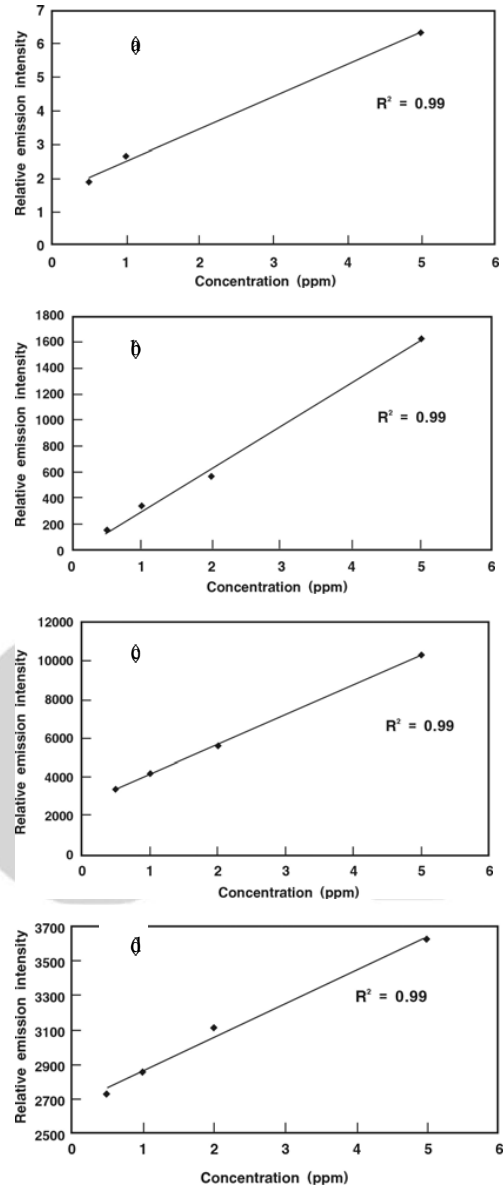


Fig. 7. Calibration curves of each elements obtained with a discharge condition of 900 V, 103 mA (Sample condition: pH 1.15). a) Calibration curve of 0.5, 1, 5 ppm Cu samples. b) Calibration curve of 0.5, 1, 2, 5 ppm Ni samples. c) Calibration curve of 0.5, 1, 2, 5 ppm Pb samples. d) Calibration curve of 0.5, 1, 2, 5 ppm Fe samples.

3.2.2 검출 한계

본 시스템에 의해서 양호한 직선성을 보여, 이것을 바탕으로 ELCAD의 검출 한계를 구하였다. 일반적으로 검출한계 (DL)는 다음과 같은 식으로 의하여 산출된다.

$$DL = \frac{2\sigma_{bk}}{m}$$

여기서 σ_{bk} 는 바탕선 잡음(background noise)의 표준편차이고, m은 pH에 따른 검량 곡선의 기울기이다. 이렇게 해서 얻어진 Cu, Ni, Pb, Fe의 검출한계는 Table 2에서와 같이 0.06, 0.1, 0.07, 0.07 ppm 정도가 나왔다.

Table 2. Detection limits of heavy metals measured by GDE-AES

Metals	Wavelength (nm)	DL ($\mu\text{g/mL}$)
Cu	324.7	0.06
Ni	341.4	0.10
Fe	496.6	0.07
Pb	405.7	0.07

4. 결 론

ELCAD를 이용한 원자 방출분석 시스템으로 Fe (I)으로 플라즈마 온도를 측정해 본 결과 4,000 K 정도였다. 그리고 특정한 가스를 사용하지 않고 대기 중에

플라즈마를 사용하여 간섭현상이 많이 일어날 것으로 예상하였으나, 미량의 기준물질을 사용하여 측정해 본 결과 Cu, Pb, Fe, Ni에 간섭현상이 일어나지 않고 미량 분석이 가능하였으며, 검출한계는 ppb 수준까지 가능한 것으로 나타났다. 이 분석법은 강산(HNO₃)을 pH 1.15로 맞추도록 하여 다른 분석법에 비해 전처리가 간단하고 미량 분석이 가능하기 때문에 현장 분석에 직접 활용할 수 있을 것이다.

참고 문헌

1. S. Glasstone and A. Hickling, *J. Chem. Soc.*, 1772 (1934).
2. R. A. Davies and A. Hickling, *J. Chem. Soc.*, 3595 (1952).
3. A. R. Denaro and A. Hickling, *J. Electroanal. Chem.* **105**, 265 (1958)
4. P. De Boco, *Bull. Soc. Chim.* **12**, 779 (1945)
5. P. W. Boumans, "Analytical Emission spectrometry", E.L. Grove, Ed., Dekker, NewYork, U. S. A., 1972.
6. J. A. M. Van der Mullen, *Spectrochim. Acta*, **44B**, 1 (1990).
7. D. J. Kalnicky and V. A. Fassel, *Appl. Spectrosc.*, **31**, 137 (1977).
8. L. R. Payling, D.G. Jones and A. Bengtson, "Glow Discharge Optical Emission Spectrometry", p 217, John Wiley & Sons, New York, USA., 1997.