최 종
연구보고서

농산물에 함유된 미량 유해 중금속의 현장 분석기기 연구개발

Development of Portable Analytical Instrument for Trace Hazardous Heavy Metals in Agricultural Product

연 구 기 관

경 남 대 학 교

농 림 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 "농산물에 함유된 미량 유해 중금속의 현장 분석기기 연구개발"과제의 최종보고서로 제출합니다.

1999. 10. 25.

주관연구기관명 : 경남대학교
총괄연구책임자 : 이 승 철
세부연구책임자 : 이 상 천
연 구 원 : 강 종 봉
참 여 기 업 명 : 영우실업
참여기업책임자 : 이 창 우
위탁연구기관명 : 기초과학 지원연구소
위탁연구책임자 : 유 종 신

요 약 문

I. 제 목

농산물에 함유된 미량 유해 중금속의 현장 분석기기 연구개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

농산물은 식품의 주원료가 되며, 중금속은 토양, 농약 및 포장용기 등에 의해 농산물에 함유된다. 식품오염에서 가장 많이 언급되는 부문 중의 하나가 유해 중금속 오염 문제이다. 이런 유해 중금속들은 미량이라도 인체에 해를 끼치는 경우가 많으며, 그 중요성으로 식품위생법에 한계가 규정되어 있다. 농산물에서 이를 분석하는 것은 식품위생에서 중요한 업무 중의 하나이다.

우리나라에서 농산물 또는 식품 중에 잔류하고 있는 유해중금속의 분석은 식품공전에 명시되어 있으며, 각각의 대상 중금속에 따라 개별적인 전처리 및 측정방법이 다양하게 되어 있어 시간과 노력이 많이 든다. 국내에서 행해지는 농산물의 중금속 분석은 ICP(유도결합플라즈마분광법)를 이용하고 있다. ICP는 고온의 플라즈마를 광원으로 하여 원자의 최외각 전자를 들뜨게 하고 이로 인하여 방출되는 복사선을 분광시켜 분석에 이용하는 방법이나, 이 또한 그 전처리 방법이 분석대상 중금속에 따라 다양하며, 사용하는 기체가 아르곤(Ar)으로서 소요시간과 경비가 많이 드는 단점이 있다. ICP 분광법은 현장용으로서의 개발이 거의 불가능하고 현장용 개발을 할 수 있는 기술적 문제점과 이에 따른 비용이 높다는 단점이 있다. 또한, 현재 널리 이용되

는 ICP는 전량 수입되고 있으며, 이에 대한 국내의 기술축적이 전혀 없는 실정이다. 본 연구에서 연구 개발하고자 하는 미량 중금속의 현장분석에 관하여서는 가능한 분석법의 개발이 중요한 기술적 바탕에서 이루어져야 한다는 제한이 있지만 농산물의 현장 분석은 분석의 정확도와 정밀도에 있어서 상당한 의미를 지니게 된다.

현재 많은 농산물이 수입되고 있으며, 이런 추세는 UR이나 WTO의 출범에 따라 급증하리라 예상된다. 따라서 국산 농산물 뿐만 아니라 수입 농산물에 대한 유해중금속 분석 또한 급증할 것이다. 이를 위해 농산물에 대한 중금속 분석 장치의 개발이 필요하다. 특히 수입 농산물의 경우는 통관절차에서 중금속 검사가 신속히 이루어져야 하나 현재의 분석기기 및 분석방법으로는 전처리 및 기기의 운영상 시간이 많이 소요되어 중요한 시점을 놓치는 경우가 많다. 따라서 본 과제에서는 식품위생과 직결되는 유해중금속을 현장에서 간단히 분석함으로써 국민건강에 이바지할 수 있는 기반 기술을 완성한다는 중요성을 지니고 있다.

본 과제에 이용한 Hollow Cathode Glow Discharge-Atomic Emission Spectrometry (HCGD-AES)는 세부책임자인 이 상천교수에 의해 1991년부터 1993년까지 미국 아이오와주에 소재한 국립연구소인 Ames Lab.에서 최초로 핵심부품인 관통형 음극 글로우방전 셀의 초기 설계도를 완성하여 초기 시험에 성공하였으며, 1994년 7월 13일 미국 동력자원부에 발명품으로 등록이 되어 있으며 국내 특허도 득한 신기술이다. 특히 이 기술에서 핵심이 되는 글로우 방전 셀의 모형은 현재 국내 특허도 획득한 독특한 기술이라고 말할 수 있다. 기본 원리는 직류를 사용한 글로우 방전을 이용하여 연속적인 기체의 흐름하에서 관통형 음극관 안에 고온의 플라즈마를 생성시키어 시료에 함유된 미량 원소의 원자방출을 통한 기체, 액체 및 고체시료의 미량 분석을 수행하는 새로운 개념의 원자방출분광계이다. 본 연구를 통하여 새로 개발이 완료된 글로우 방전 셀의 경우에는 기존의 글로우 방전 셀이 얻을 수 있는최고의 여기 온도를 2000K가량 향상하여 ICP와 버금가는 여기온도를 보여 주는 획기적인 발명품으로 간주하며 현재 특허출원중이다. 또한 HCGD-AES는 휴대가 가능하고, 유지비가 저렴하며, 사용자의 전문적인 숙련이 필요없고 시료

에 따른 제한성이 적어 농산물에서도 미량 중금속 원소의 분석이 가능하였다.

앞에서 언급한 바와 같이 농산물에서의 유해 중금속의 현장분석은 그 의미가 크며, 중요성 또한 증가하고 있다. 그러나 신속, 정확을 요하는 농산물의 분석은 기존의 방법으로는 한계가 있으며, 특히 현장에서의 분석은 경제적으로나 사회적으로도 국산 농산물의 품질 경쟁에 큰 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 현장에서의 신속한 분석을 위해 HCGD-AES를 이용한 중금속 분석기기를 개발하는 것을 목표로 하였다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

농산물에 함유된 미량 유해 중금석의 현장 분석기기를 개발하기 위하여 본 과제는 네가지의 세부과제로 나누어 수행하였다. 따라서 본 과제는 농산물의 유해 중금속 분석정보의 데이터 베이스화, 휴대용 분석기기의 개발 및 특성 연구, 시제품 제작 및 운용 프로그램의 개발, ICP-AES와 질량분석기를 사용한 농산물 중금속 분석의 비교연구 분야로 구성되어졌다.

농산물의 유해 중금속 분석 정보의 데이터 베이스화 분야에서는 새로 제작한 휴대용 원자분광계를 사용한 농산물 분석 결과의 데이터 베이스화, ICP-AES와 질량분석기를 사용한 농산물 미량 중금속 분석결과의 데이터 베이스화 및 데이터 베이스화된 프로그램의 분석용 프로그램 속으로의 삽입을 주된 연구내용으로 하였다. 농산물의 유해 중금속 분석 기술의 확립을 위해 유해 중금속 중 수은, 납 및 카드늄에 대해 중점을 두고, 보건복지부에서 발간되는 “식품공전”에 명시된 방법을 기준으로 하여 본 연구에서 개발하는 분광계의 검출방법과 상호 비교하고 분석결과를 데이터 베이스화하였다. 한편, 한국표준연구원에서 본 실험에서 표준시료가 될 수 있는 곡류인 쌀을 구입하여 위탁연구기관인 기초과학지원연구소에서 ICP로 분석한 결과와 주관연구기관에서 분석한 결과와 비교 분석하여 그 결과를 데이터 베이스화하여 분석결과의 비교 분석을 통한 새로운 분석기기의 검증화를 시도하였고, 이 부분은 아직도 많은 실험이 뒤따라야 하는 과정이 필요하다. 본 연구에서 얻어진 결

과를 중심으로 분석된 자료를 데이터 베이스화하기 위하여 Delphi 3.0을 사용하여 자체적으로 개발한 분석용 컴퓨터 프로그램에 삽입하였다.

휴대용 분석기기의 개발 및 특성 연구 분야에서는 휴대용 분석기기의 전체적인 설계도를 완성하며, 휴대용 분석기기에 필요한 중요부품을 제작하여 실험용 기기제작 및 분광학적 특성을 관찰하였고, 주요 중금속을 대상으로 하여 분석감도 및 검출한계에 관한 실험을 수행하여 현장에서 이용할 때의 최적 조건을 파악하였으며, 또한 시료 주입법에 관한 연구를 수행하였다. 본 연구에서 추구하는 휴대용 분석기기의 설계도 중에서 중요한 핵심인 글로우방전 셀을 개발하기 위하여 기존의 글로우방전 셀에 비해 상대적으로 축소된 글로우방전 셀의 특성 및 안정성에 관한 연구를 수행하였다. 일단 기존의 글로우방전 셀에 비해 셀의 크기가 50% 이상 축소되어 소형화를 추구하였고 여기온도도 1500-2000K까지 향상시켰다. 글로우 방전 셀의 형태는 시료주입법에 따라 두 종류의 모형으로 설계되어 제작하였다. 하나는 전열을 이용한 Elctrothermal 글로우방전 셀이며, 또 다른 하나는 시료의 주입을 직접할 수 있는 직접주입식 글로우방전 셀이다. 직접주입식은 시료의 전처리가 거의 없이 사용 가능하지만 실험 후에 셀의 청소가 필요할 수 있지만 반면에 전열식 시료 주입법은 시료의 전처리가 필요한 점이 불편하지만 글로우방전 셀의 오염을 줄일 수 있다는 장점이 있다. 글로우방전 셀의 안정성 시험은 음극의 재질(탄탈, 스테인니스 스틸 및 구리)에 대하여 방전을 작동하는 동안 압력, 흐름량과 전류를 변화시키면서 수행하였다. 검출기는 광전증배관(PMT)과 CCD를 사용하였으며, 파장선택기로는 필터와 단샐화장치를 사용하였다. PMT를 위한 Housing은 자체 제작하였으며, PMT는 아주 작은 빛에도 민감하게 반응함으로 외부로부터 들어가는 빛을 완전히 차단하는데 주력하였다. 또한 열과 외부의 빛에 의한 잡음을 최대한 감소시키기 위해서 필터가 위치하는 부분, 즉 글로우방전 셀과 PMT Housing의 중간에 위치하는 필터와 빛 차단 벽에 냉각을 위한 Cooling Fan을 장착함으로서 글로우방전 셀로부터 PMT로 전달되는 열을 감소시켰다.단색화 장치를 사용할 시에는 슬릿이 장착되어 별 다른 주위가 많이 요구되지 않았다.

시제품 제작 및 운용 프로그램의 개발 분야에서는 연구결과를 토대로 휴대

용 시제품 제작, 그리고 휴대용 분광계의 상품화를 위한 외부 디자인 개발, 휴대용 분광기의 제어 및 분석을 위한 프로그램을 개발하였다. 시제품의 제작은 호감을 느낄 수 있으며 현장용으로 고안된 외형디자인의 개발에 중점을 두었으며, 휴대용 분석기기에 이용될 운용프로그램은 노트북 컴퓨터를 사용한 휴대용 분광계의 제어 및 분석을 위한 프로그램으로 개발하여 '한빛 for GDS-P1 version 1'으로 명명하였으며 Delphi 3.0을 사용하여 윈도우98 환경하에서 작동하도록 하였다.

ICP-AES와 질량분석기를 사용한 농산물 중금속 분석 분야는 중금속 분석에 있어서 이미 표준화되어 사용되고 있는 기술과 본 과제에서 개발된 현장용 분석기기와의 오차의 정도를 파악하고 검증하기 위해 구성되었다. 이 분야는 공정성을 기하기 위하여 정부출연연구소인 기초과학지원연구소의 질량분석팀에 위탁하여 수행하였는데, 분야의 성격상 1차년, 2차년에만 진행되었다. 표준시료를 분석한 결과는 주관연구기관에 통보되어 본 과제에서 개발된 휴대용 원자 분광계의 분석결과의 재분석 및 검증과 타분야에의 응용을 의한 비교 데이터의 확보에 이용되어졌다. 하지만 아직도 농산물의 경우 표준시료가 많이 존재하지 않으며 시료 전처리를 비롯한 분석방법의 체계적인 연구가 필요한 분야로 계속적으로 연구되어져야 한다고 본다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

가장 큰 연구성과는 7000K 가량의 온도를 얻을 수 있는 글로우 방전 셀의 개발에 두고 싶다. 현재 특허 출원중이 본 기술의 획득은 ICP-AES와 같은 휴대용 ICP-AES를 만들 수 있는 근거를 제공하였다고 본다. 다음으로 농산물에 함유된 미량 유해 중금석의 현장 분석기기를 개발하기 위하여 음극의 재질에 따라 가열되는 전류가 다름을 관찰할 수 있었고, 가열됨에 따라 상대적 방출세기가 감소함을 볼 수 있었다. 실험에 사용한 음극 재질에 따라 가열되는 전류는 50 mA이상(탄탈), 40 mA이상(스테인니스 스틸), 60 mA이상(구리)이다. 가열되는 정도가 증가됨에 따라 아르곤의 방출세기가 감소됨을 관찰할 수 있었다. 그리고, 가열됨에 따라 상대 표준편차가 좋아지지 않음을 볼 수

있었다. 또한 낮은 전류에서 높은 전류로 증가시켰을 때의 나타나는 현상과 높은 전류에서 낮은 전류로 낮추었을 때 나타나는 현상을 관찰하였다. 각각의 재질에 대해서 전류가 증가함에 따라 일정영역에서는 상대표준편차가 1 이하로 상당히 안정됨을 관찰할 수 있었으나, 계속적으로 증가시켜 음극이 가열되기 시작하면 상대표준편차(RSD)가 1이상이 됨을 볼 수 있었다. 그리고, 이에 반해 먼저 완전히 음극을 가열시킨 상태에서 일정 시간을 둔 다음 각각의 전류에 대해 측정한 결과 상대표준편차가 거의 2이상을 보임을 볼 수 있었다. 검출기로 사용될 PMT에서 나오는 신호의 실험 상에서 일정해지는 시간은 약 10분정도가 걸렸으며, 10분이 경과한 후 신호의 변화도는 거의 없었다. 접지와 빛으로부터 완전히 차단 되었을 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있다고 본다. 저압-ICP 기기 개발을 위한 준비과정의 하나로 시료를 효율적으로 플라즈마에 주입하는 부분과 저압-ICP의 재현성에 대하여 연구하였다. 휴대용 분석기기의 시제품을 위한 기본 성능 비교를 수행하였고 이에 대한 연구가 수행되었다.

현재 두가지 유형의 시료주입법을 이용하여 농산물 중에서 과일류와 유제품류에 함유된 중금속 중에서 납, 수은 및 카드늄의 분석을 진행하였다. 한편, 위에서 개발한 DC 글로우방전과의 효률성 재고 측면에서 RF 글로우방전을 이용한 비전도성 시료의 분석을 위한 초기의 실험 및 특성을 관찰하고 있다. 이에 관한 초기의 결과로 NIST에서 표준 시료로 구입한 분말우유를 실험하여 Na의 분석을 수행하였고 RF 글로우방전의 특성을 DC 글로우방전과 비교 및 응용에 관하여 실험을 수행하였다.

시제품 제작 및 운용 프로그램의 개발 분야에서는 우선 휴대용 분광기의 제어 및 분석을 위한 프로그램을 개발하였다. 시제품의 제작은 현재 휴대용 분석기기의 핵심인 글로우방전 셀의 최종 모델이 확정되면 바로 진행되리라 본다. 현재까지 운용프로그램은 상당부분 진행되어 제어프로그램은 거의 완성단계에 있으면 정성과 정량분석을 위한 프로그램의 개발이 진행되었다.

시제품의 제작은 현재 휴대용 분석기기의 핵심인 글로우방전 셀의 최종 모델이 확정되어 현재 완성되었다. 현재 식품시료의 주입을 위한 여러 시료 주입법이 개발되어 실험하였으며 일단 시제품 초기의 모델은 전기열을 이

용한 증기화장치로 시료화 장치를 만들어 실험하였다.

현재까지 운용프로그램은 상당부분 완성되어 정성과 정량분석을 위한 프로그램의 개발이 되었다. 이미 휴대용 분광계을 위한 분석 및 제어용 프로그램은 분석과학지에 “휴대용 원자방출분광계를 위한 제어 및 분석용 소프트웨어 개발”이라는 제목으로 금년도 1월호에 게재되어 좋은 반응을 얻었다. 이와 관련하여 분석의 정밀도와 정확도의 향상을 위한 인공지능을 이용한 프로그램이 계속적으로 연구중이고 어느 정도 성과를 얻었다고 본다.

SUMMARY

This research focuses on development of portable atomic emission spectrometry(AES) for the trace analysis of heavy elements founded in agricultural products. For this purpose, glow discharge was used and the developed GD-AES showed several advantages, which were small volume, low power consumption, low maintenance cost, etc. We developed new glow discharge cell that showed similar excitation temperature, 7,000 K, as inductively coupled plasma(ICP). This cell will be patented. The glow discharge(GD) cell is a see-through type and continuous gas flow is required under low pressure(about 2-5 torr). But low gas consumption and low electric power are needed. Two sample introduction units were developed. One was direct sample insertion type and the other was developed based on electro-thermal vaporization(ETV). Two models of GD-AES were designed and both systems were examined. ETV-GD-AES is currently developed as a commercial product. That is an inexpensive system with comparable quality of analytical performance. Mostly direct current glow discharge(DCGD) was used for our new system but radio frequency glow discharge(RFGD) was also investigated. DCGD and RFGD show similar detection limit as well as excitation temperature but cathode materials for two techniques are quite different due to their different plasma forming mecanism. DCGD uses conducting material such as stainless steel tubes and RFGD uses non-conducting materials such as a quarts tube. Both cases are tested for different samples. We developed two type of RFGD systems that were capacity type RFGD and induction type RFGD, so called low pressure-ICP(LP-ICP). Both techniques were examined and their analytical performances showed similar results except excitation temperature and sample introduction. However, we prefer DCGD because of quite simple to make plasma and easy to use as well as high excitation temperature(7,000 K).

To make portable GD-AES, we try to use line filters as a wavelength selector and PMT as a light detector. But the line filter is still not enough for emission spectroscopy so as to select emission line of each element. We try to use a 30 cm focal length monochromator with a PMT or a CCD(charge coupled device) as a detector. A CCD detector is a bit expensive but its high sensitivity and many wavelength detection are considered as merits. Commercial version will use a 30 cm f.l. monochromator and PMT. Program for operation is designed with Dephi 3.0 and also analytical program, so called Hanbit GDS-P1, is developed. All the programs are designed to use under Window 98 environment. In addition, a database software is developed with LabDB. The database program is inserted into a main program to get easy comparison of analytical data as well as information. We introduced an artificial neural network in order to improve the precision and accuracy when atomic emission spectrometer is used. The results showed better precision as well as accuracy for the ICP-AES and the technique may apply to GD-AES. These techniques are published and get modified for better modeling.

Our goal is in-intu monitoring of trace elements contained in agricultural products such as rice powder, vegetable, and fruit. It means that this technique can be used for fast inspection of imported agricultural products and even domestic products. Our GD-AES is still needed to approve its analytical procedure and method. But its analytical performance is similar with ICP-AES yet, which means the performance being good for trace analysis of agricultural products. Several elements of standard rice sample purchased from KRISS were examined for analysis with GD-AES and the results were compared with ICP-AES and mass spectrometric data. We found that the results showed somewhat close the given values of the standard rice sample. However, some elements were not quite close the given values since sample preparation and storage were not quite good to reserve the spiked elements. Trace amount of mercury found in imported kiwi fruits when we used GD-AES with direct sample insertion. But it is hard to get same value from ICP-AES due to sample preparation as well as small amount of mercury in the kiwi fruit. For justification, we need to develop standard analytical method with DI-GD-AES(direct insertion glow discharge-atomic emission spectrometry). Our system is still modified for better detection limit and more element detection ability. Currently, mercury, lead and cadnium were major elements to be tested. These elements may be useful to analyze with GD-AES and the calibration curve shows good linearity and dynamic range.

New glow discharge-atomic emission spectrometry is a step ahead for in-situ analysis of trace analysis of agricultural products, which can not be done with ICP-AES. This work shows new analytical instrument as well as new technique but we need to be careful to verify the analytical instrument, see-through hollow cathode GD-AES. Even though its analytical techniques are similar as ICP-AES, the new system should be included in standard methode of food analysis before we need to use GD-AES. The more effort should be done on development of better instrument as a commercial model and we will see the GD-AES for agricultural product analysis in a market near future.

CONTENTS

목 차

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 배경과 필요성

농산물은 식품의 주원료가 되며, 중금속은 토양, 농약 및 포장용기 등에 의해 농산물에 함유된다. 식품오염에서 가장 많이 언급되는 부문 중의 하나가 유해 중금속 오염 문제이다. 이런 유해 중금속들은 미량이라도 인체에 해를 끼치는 경우가 많으며(표 1-1), 그 중요성으로 식품위생법에 한계가 규정되어 있다. 농산물에서 이를 분석하는 것은 식품위생에서 중요한 업무 중의 하나이다. 표 1-2 에는 일부 농산물의 품질인증에 대한 중금속의 판정 기준이 명시되어 있다. 이러한 중금속의 판정기준은 앞으로 계속 확대될 전망이며, 농산물 뿐만 아니라 축산물을 포함한 식품 전체로 범위를 넓혀갈 것이다.

우리나라에서 농산물 또는 식품 중에 잔류하고 있는 유해중금속의 분석은 식품공전에 명시되어 있으며, 각각의 대상 중금속에 따라 개별적인 전처리 및 측정방법이 다양하게 되어 있어 시간과 노력이 많이 든다. 중금속 분석의 개선을 위해 1991년 한국과학기술연구원의 도핑콘트롤센터에서는 ICP(유도결합플라즈마분광법)의 이용을 추천하였다. ICP는 고온의 플라즈마를 광원으로 하여 원자의 최외각 전자를 들뜨게 하고 이로 인하여 방출되는 복사선을 분광시켜 분석에 이용하는 방법이나, 이 또한 그 전처리 방법이 분석대상 중금속에 따라 다양하며, 사용하는 기체가 아르곤(Ar)으로서 소요시간과 경비가 많이 드는 단점이 있다. ICP 분광법은 현장용으로서의 개발이 거의 불가능하고 현장용 개발을 할 수 있는 기술적 문제점과 이에 따른 비용이 높다는 단점이 있다. 또한, 현재 널리 이용되는 ICP는 전량 수입되고 있으며, 이에 대한 국내의 기술축적이 전혀 없는 실정이다. 본 연구에서 연구 개발하고자 하는 미량 중금속의 현장분석에 관하여서는 가능한 분석법의 개발이 중요한 기술적 바탕에서 이루어져야 한다는 제한이 있지만 농산물의 현장 분석은 분석의 정확도와 정밀도에 있어서 상당한 의미를 지니게 된다.

표 1-1. 여러 유해 중금속의 오염 현황

중금속	주된 오염증세	농산물에서 주오염원
납 (Pb)	혈색소 파괴, 빈혈, 심장장애	오염된 토양
비소 (As)	위통, 구토, 설사, 체중감소, 탈모	비소계 농약
구리 (Cu)	효소작용억제, 간세포의 괴사, 구토	보르도액 (농약)
수은 (Hg)	신장독, 중추신경장애	수은계 농약
아연 (Zn)	복통, 구토, 설사	오염된 토양
주석 (Sn)	복통, 구토, 설사, 구역질	오염된 토양
카드뮴 (Cd)	물질재흡수장애, 골다공증, 전신동통	오염된 토양

표1-2. 품질인증 농산물 판정 기준(안) ('95, 농과원)

(단위: mg/kg, 건물)

구분	카드뮴 (Cd)	구리 (Cu)	납 (Pb)	아연 (Zn)	크롬 (Cr)
현미	0.10	4.0	1.0	30.0	-
보리쌀	0.10	6.0	1.0	30.0	0.5
콩	0.10	10.0	1.5	45.0	1.0
옥수수	0.10	20.0	2.0	30.0	0.3
감자	0.10	7.0	3.0	20.0	4.5
고구마	0.25	5.0	0.5	15.0	1.0
배추	0.80	9.0	5.0	130	3.0
고추	0.01	8.0	7.0	30	0.01
당근	1.00	3.5	3.0	50	6.5
생강	0.50	5.0	5.0	35	4.5
사과	0.05	3.0	0.3	20	3.5
배	0.30	6.0	0.8	70	2.5
대추	0.10	3.0	1.0	20	7.5
감	0.10	2.0	0.5	25	2.0

일반 분석법과 달리 농산물을 포함한 유기물의 분석은 전처리 단계가 필수적이며, 전처리 단계가 복잡하고 많을수록 그 오차의 폭이 늘어나 정확도가 떨어진다. ICP에 의한 분석법에서는 전처리단계가 많아 시간이 많이 소요되며 오차의 폭이 상대적으로 클 수가 있다.

현재 많은 농산물이 수입되고 있으며, 이런 추세는 UR이나 WTO의 출범에 따라 급증하리라 예상된다. 따라서 국산 농산물 뿐만 아니라 수입 농산물에 대한 유해중금속 분석 또한 급증할 것이다. 이를 위해 농산물에 대한 중금속 분석 장치의 개발이 필요하다. 특히 수입 농산물의 경우는 통관절차에서 중금속 검사가 신속히 이루어져야 하나 현재의 분석기기 및 분석방법으로는 전처리 및 기기의 운영상 시간이 많이 소요되어 중요한 시점을 놓치는 경우가 많다. 따라서 본 과제에서는 식품위생과 직결되는 유해중금속을 현장에서 간단히 분석함으로써 국민건강에 이바지할 수 있는 기반 기술을 완성한다는 중요성을 지니고 있다.

현재 국내의 중금속 분석은 ICP에 의존하고 있으며, 약 100여대 이상 보급되어 있다. ICP의 가격은 기본장치가 2억원에 달하며 전량 수입되고 있는데, 분석업무의 급증으로 인해 ICP의 수입은 더욱 증가할 전망이다. 한편, 국내에서도 한국표준연구소 등에서 ICP의 개발을 시도하였지만 상용화되고 있지는 못하다. 따라서 본 연구에서는 HCGD-AES라는 원자방출을 이용한 현장용 중금속 분석기기를 제조하여 분석장치의 국산화로 수입대체 효과 및 사용의 편리성도 매우 향상되며, 가격 경쟁력 및 효율성으로 해외 수출까지도 기대하고 있다.

본 과제에 이용한 Hollow Cathode Glow Discharge-Atomic Emission Spectrometry (HCGD-AES)는 세부책임자인 이 상천교수에 의해 1991년부터 1993년까지 미국 아이오와주에 소재한 국립연구소인 Ames Lab.에서 최초로 핵심부품인 관통형 음극 글로우방전 셀의 초기 설계도를 완성하여 초기 시험에 성공하였으며, 1994년 7월 13일 미국 동력자원부에 발명품으로 등록이 되어 있으며 국내 특허도 득한 신기술이다. 특히 이 기술에서 핵심이 되는 글로우 방전 셀의 모형은 현재 국내 특허도 획득한 독특한 기술이라고 말할 수 있다. 기본 원리는 직류를 사용한 글로우 방전을 이용하여 연속적인 기체의

흐름하에서 관통형 음극관 안에 고온의 플라즈마를 생성시키어 시료에 함유된 미량 원소의 원자방출을 통한 기체, 액체 및 고체시료의 미량 분석을 수행하는 새로운 개념의 원자방출분광계이다. HCGD-AES는 휴대가 가능하고, 유지비가 저렴하며, 사용자의 전문적인 숙련이 필요없고 시료에 따른 제한성이 적어 농산물에서도 미량 중금속 원소의 분석이 가능하다.

본 기기와 기능에서 비슷한 미량원소 분석용으로 원자방출을 이용하는 다른 상업용기기로는 ICP를 들 수 있고, 이 원자방출분광계는 현재 세계적으로 가장 신뢰성있게 사용되고 있다. 그러나 ICP와 본 과제의 HCGD-AES는 전혀 다른 원리를 이용하고 있으며, ICP에 비해 본 과제의 HCGD-AES는 휴대가 용이하고, 유지비가 저렴하며, 사용자의 전문적인 숙련이 필요없으며, 시료에 따른 제한성이 적어 농축산물에 함유된 미량 중금속 원소의 현장분석이 가능하다고 본다. 또한, 본 과제의 기기와 특성이 유사한 분석기기로는 독일의 Falk가 개발한 FANES (Furnace Atomic Nonthermal Excitation Spectrometry)가 있으나, 이 기기는 기본 원자방출이론은 비슷하지만 전극의 구조와 재질, 방전방법 및 분석방법에서 큰 차이가 있어 본 기기의 장점과는 큰 차이가 있다. 또한 FANES는 높은 진공상태를 요하며 시료의 주입이 불편하여 현장분석이 가능한 휴대용 미량원소분석기로서의 가능성은 희박하다.

앞에서 언급한 바와 같이 농산물에서의 유해 중금속의 현장분석은 그 의미가 크며, 중요성 또한 증가하고 있다. 그러나 신속, 정확을 요하는 농산물의 분석은 기존의 방법으로는 한계가 있으며, 특히 현장에서의 분석은 경제적으로나 사회적으로도 국산 농산물의 품질 경쟁에 큰 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 현장에서의 신속한 분석을 위해 HCGD-AES를 이용한 중금속 분석기기를 개발하는 것을 목표로 하였다.

제 2 절 연구개발의 목표와 내용

본 과제는 네가지 세부과제로 나누어 수행하기로 계획하였다. 따라서 수행하고자 하는 각 세부과제별로 연구 개발 목표 및 내용을 요약하면 다음과 같다.

가) 농산물의 유해 중금속 분석 정보의 데이터 베이스화

◇ 새로 제작한 휴대용 원자분광계를 사용한 농산물 분석 결과의 데이터 베이스화

◇ ICP-AES와 질량분석기를 사용한 농산물 미량 중금속 분석결과의 테이터 베이스화

◇ 데이터 베이스화 된 프로그램의 분석용 프로그램 속으로의 삽입

나) 휴대용 분석기기의 개발 및 특성 연구

◇ 농산물 분석용 휴대용 HCGD-AES 원자분광계의 설계도 완성

◇ 농산물 분석을 위한 시료 주입법 연구

◇ DC와 Rf를 이용한 글로우 방전의 특성 및 기초실험 수행

◇ 주요 중금속을 대상으로한 분석감도 및 검출한계에 관한 실험 수행

다) 시제품 제작 및 운용 프로그램의 개발

◇ 휴대용 분석기기의 운용 및 분석능 향상을 위한 프로그램 개발

◇ 연구결과를 토대로 휴대용 시제품 제작

◇ 휴대용 분광계의 상품화를 위한 외부 디자인 개발

라) ICP-AES와 질량분석기를 사용한 농산물 중금속 분석

◇ ICP-AES를 사용한 농산물 미량 중금속 분석 및 HCGD-AES를 사용한 결과의 검증

◇ 질량분석기를 사용한 농산물 미량 중금속 분석 및 HCGD-AES를 사용한 결과의 검증

◇ HCGD-AES로 수행한 분석결과와의 비교

제 2 장 분석정보의 데이터베이스 분야

제 1 절 서 설

농산물 위주의 유해 중금속 분석을 위해 개발된 본 분석장비 외의 다른 기기를 사용하여 얻은 실험자료의 비교 분석을 위해, 실험데이터를 함께 DB할 수 있는 실험자료 통합DB 프로그램(가칭 LabDB)이 프로그램 설계되어 현재 제작 중에 있다.

LabDB 프로그램은 하나의 프로젝트를 수행하기 위한 각각의 분석장비가 가지는 특정한 실험환경 및 변수들의 실험환경값 입력을 위해 특정 필드로서 입력 받을 수 없는 항목들에 대하여 사용자 메모의 형태로의 메모장 입력을 제공한다. 메모장은 최대 225자의 문자를 입력 받을 수 있으며, 검색을 위해 메모장 내의 문자찾기 기능이 포함하고 있어 실험자 위주의 실험자료 통합DB 작업을 위한 프로그램이 되리라 기대된다.

제 2 절 데이터 베이스화 된 프로그램의 분석용 프로그램 속으로의 삽입

1. LabDB 프로그램

LabDB 프로그램은 여러 실험변수를 갖거나, 실험기기로 실험해야 하는 실험환경에서 자료의 효율적인 검색과 실험자료(스펙트럼)의 분석을 위해 개발되었다.

주요응용 분야로는 실험환경 및 결과 DB 프로그램과 보고서 출력 프로그램으로 생산현장에서 제품의 성능 Test, 기기 개발연구 등에 사용될 수 있다.

현재 실험자료의 DB와 보고서 출력 프로그램이 완성되어졌고, 실험자료의 3차원 그래프가 구현되어 다목적으로 사용되고 있다. 그리고, 인공신경망을 이용한 분광스

펙트럼을 분석 프로그램으로 첨가할 계획이다. 본 프로그램은 2차원, 3차원 적분을 포함하고 있어, GC나 LC등의 정량분석에 적용할 수 있다. 적분은 사다리꼴 적분법을 응용하였으며 모니터 화면의 최소 가시단위인 Pixel 단위로 구현되어 있어 적분의 오차는 매우 적다. 특수한 기기의 사용이나 실험변수가 제고되어지지 않을 때를 대비해 124자까지 입력이 가능한 실험Memo 기능을 갖고 있어 실험에서의 주의사항, 특별한 현상, 새로운 실험변수 등의 메모가 가능하다. 실험자료의 구분자가 여러 가지인 경우를 감안해 (, : 콤마)를 Tab으로 바꾸어 주는 변환 프로시저도 포함하고 있어, DB의 범용성을 높였다.

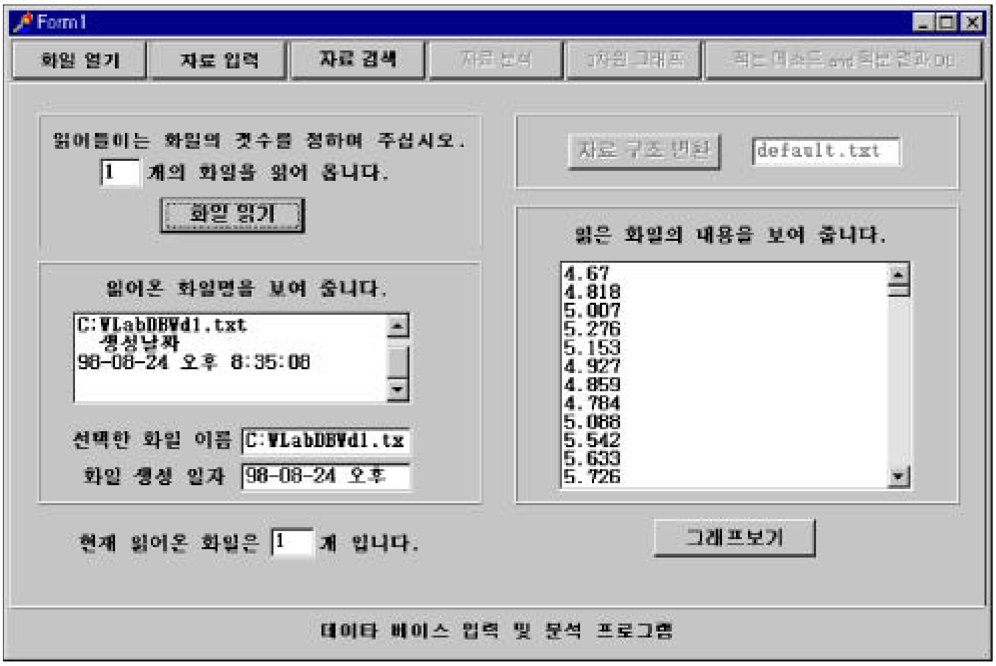


그림 2-1 파일열기

그림 2-2 자료입력

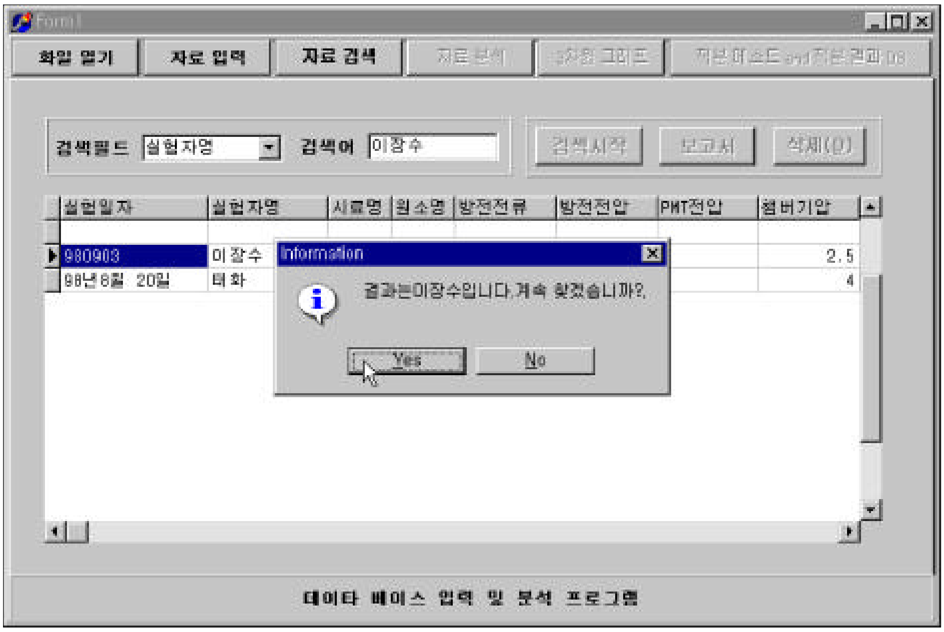


그림 2-3 자료검색

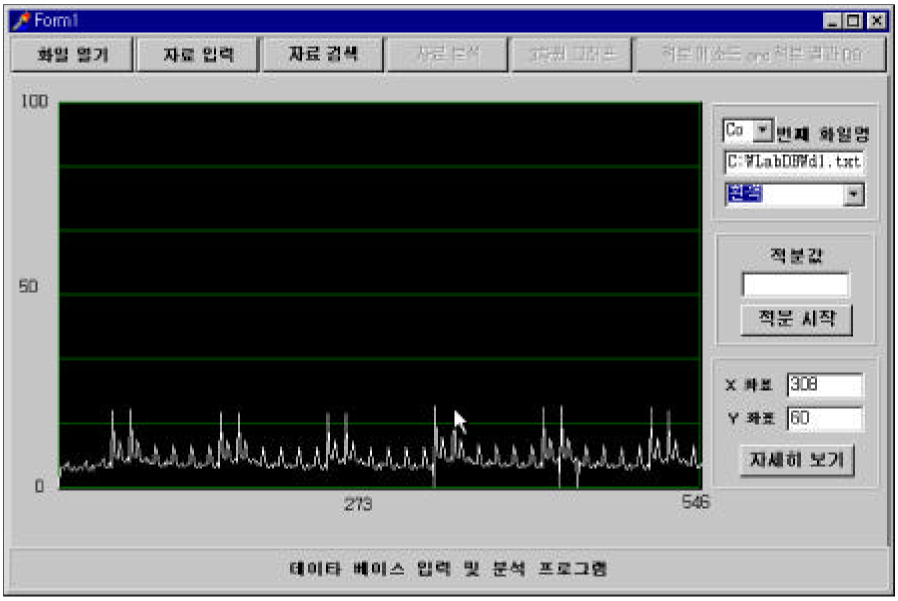


그림 2-4 그래프 보기

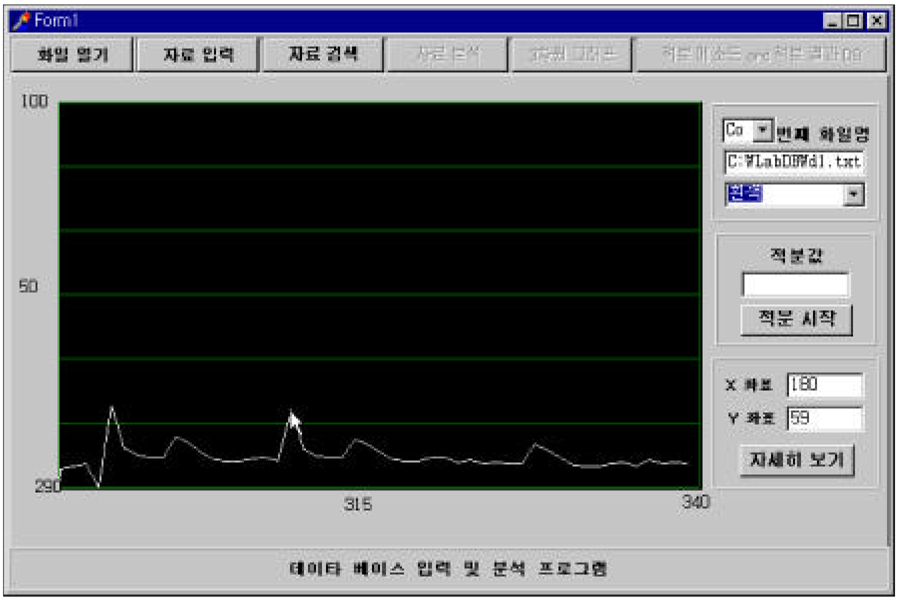


그림 2-5 자세히 보기

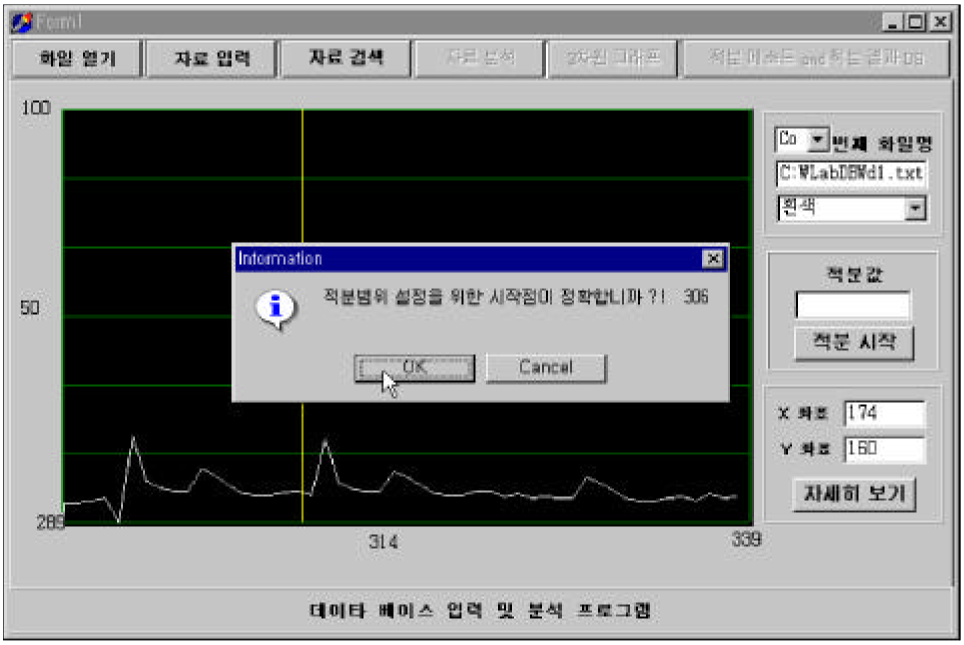


그림 2-6 적분시작

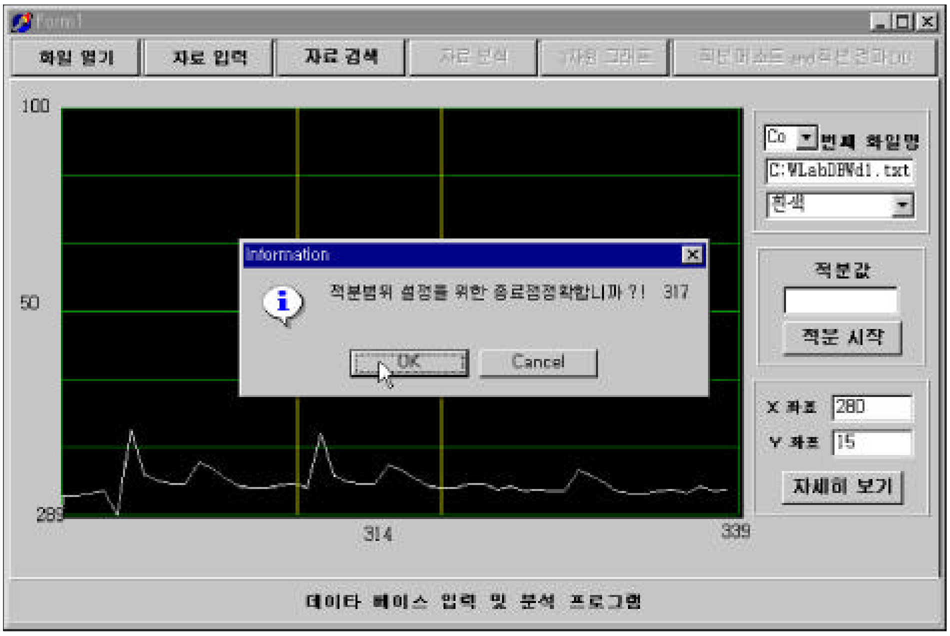


그림 2-7 적분끝점

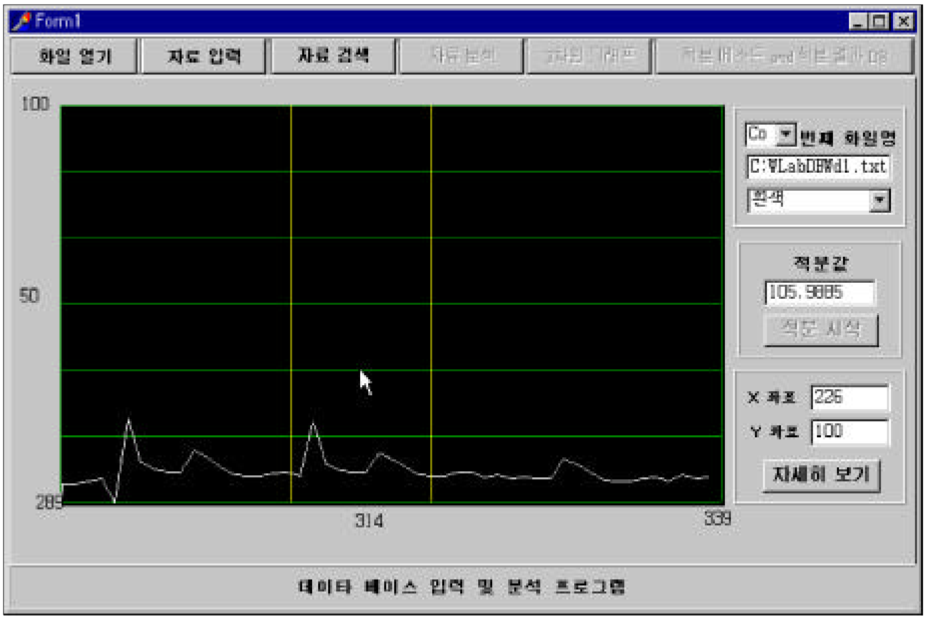


그림 2-8 2 **차원**(2D) **적분수행**

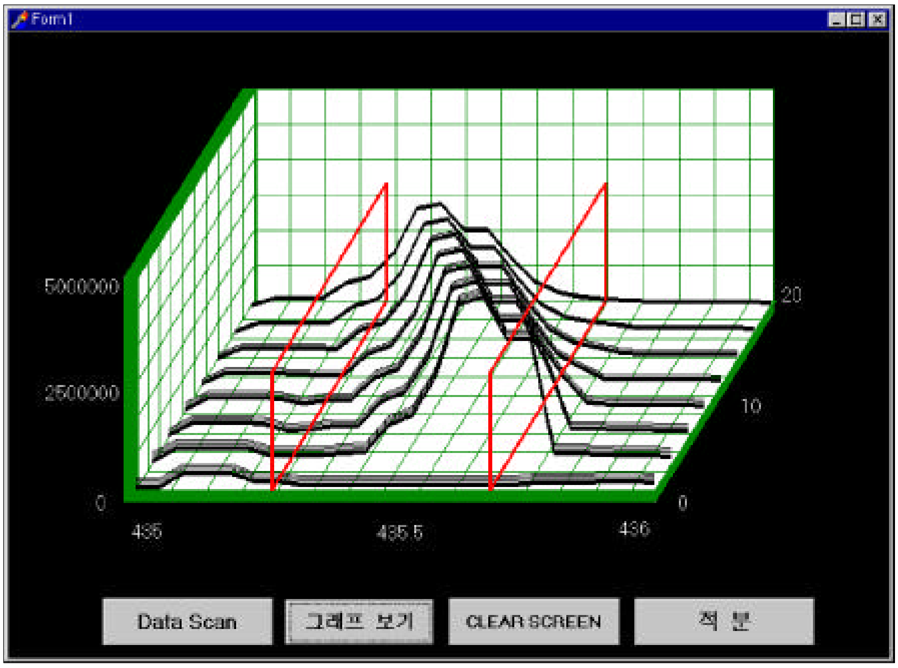


그림 2-9 3 **차원**(3D) **적분수행**

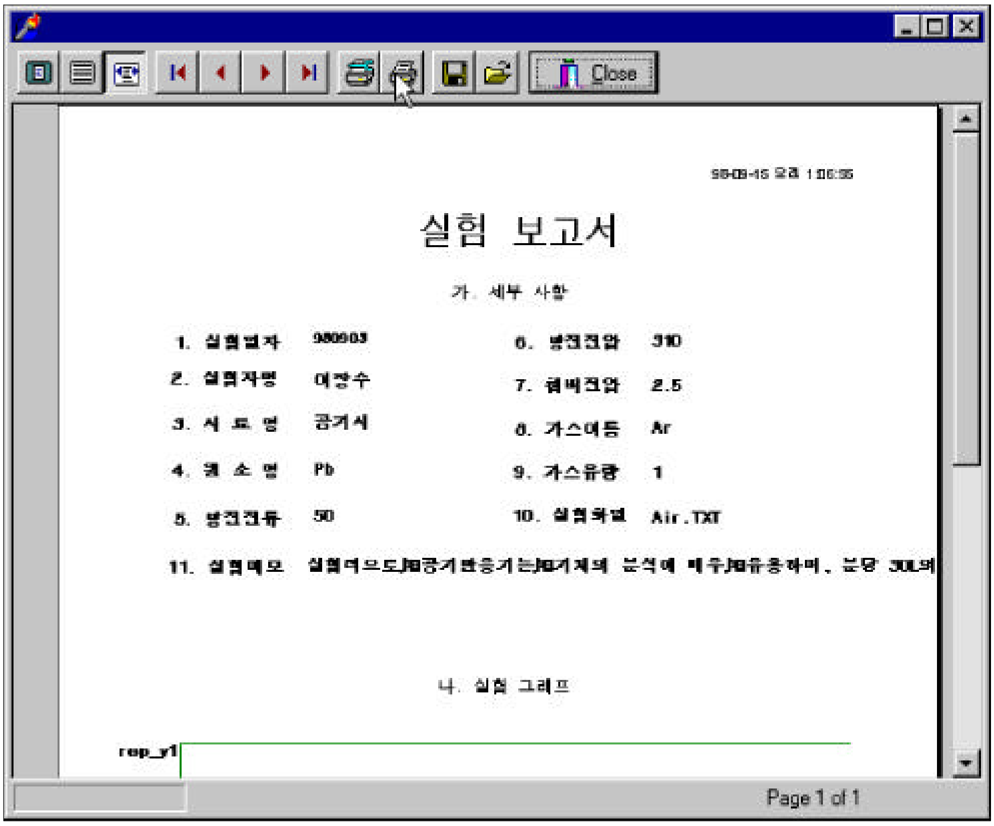

Close
실험 보고서
가. 세부 사항
1. 실험일자 980903
6. 310
7. 2.5
8. Ar
4. Pb
9. 1
5. 50
10. Air.TXT
나. 실험 그래프
rep_y1
Page 1 of 1

그림 2-10 보고서 작성

제 3 장 휴대용 분석기기의 개발 및 특성 연구 분야

제 1 절 휴대용 원자방출 분광계에 사용할 고온의 글로우 방전 셀의 개발

1-1. 서 설

글로우 방전을 이용한 분석장치의 개발 가능성은, 1902년 독일의 Paschen에 의하여 처음으로 제안되어졌다. 제작 및 유지를 위한 비용이 저렴하고, 현장분석에 응용할 수 있을 만큼 작은 크기 등 많은 장점 때문에, 많은 연구자들이 이러한 분석장치 개발을 위한 연구를 시도하였다. 그러나 플라즈마 내부의 밝혀지지 않은 복잡한 메카니즘과, 압력, 온도 등 밝혀지지 않은 불안 요소가 내포 되어져있어, 안정하고 신뢰성 있는 장치를 개발하는데 문제점으로 등장하게 되었다. 따라서 많은 연구자들에 의하여 각각의 인자에 대한 변화 관찰연구 결과들이 발표되어졌는데, 그 중 가장 적절한 방법으로 일반적인 방전과정의 초기방전 시작과정 중 비교적 명확한 이유가 밝혀진 Breakdown Voltage와 압력 및 전극과의 관계가 제안되어진 바가 있다.
본 장치는 기 특허등록을 마친 원자방출분광계의 글로우방전 셀(특허 제1555056호)을 토대로 기존의 글로우 방전 셀을 온도를 2000K 높이는데 성공한 새로운 글로우 방전 셀로서 현재 대한민국 특허 출원 중이다. 특히 본 발명은 처음 제작되어진 장치의 초기방전 중 압력이 Breakdown Voltage에 미치는 영향을 관찰하는 독특한 구조적 조건설정 방법을 결정하고 그 결과를 토대로 알맞은 전극구조를 재 설계함으로써 그 효율 및 안정성을 향상시켰고, 본 기기에서 형성되어지는 플라즈마의 고유한 징후로 전극의 내부에 발생하는 튕김 현상에 의한 형태 변화에 초점을 맞추어 특정 물질의 분석 과정에서 정밀도 및 신뢰도를 향상시킬 수 있는 시료 도입 방법을 개발하게 되어, 이

과정을 아래에 소개한다. 아울러 이러한 효율 향상을 확인할 수 있는 증거중 플라즈마의 여기온도를 측정하는 방법을 수행하여 6500K 이상의 온도를 얻어냄으로써 사실을 입증하였다. 이러한 특성은 극미량 분석을 위해서 필수적인 최적의 온도를 가지는 방전용 셀의 개발이라는 의미를 가진다.

1-2. 관통형 속 빈 음극관 글로우 방전 셀의 구조

그림 3-1은 관통형 속 빈 음극관 방전 셀의 단면도를 보여 주고 있다. 셀 내부를 진공상태로 만들기 위해서 충전가스가 들어가는 부분과 나오는 부분, 즉, 진공펌프와 연결되는 부분을 제외하고 모든 연결부분은 O-ring을 이용하여, 틈이 생겨 공기가 들어오지 않도록 하였다. 블록을 이루고 있는 재질은 알루미늄 합금인 두랄루민이다. 광원에서 발생된 빛을 외부에서 관찰하기 위해서 관통형 속 빈 음극관 글로우 방전셀의 전면에 Quartz view Window가 위치해 있다. 음극관을 이루고 있는 재질은 스테인리스 304로서 구성 원소는 71.7%, Cr 18.2%, Ni 8.2% 등이다. 구조는 원통형 관으로서 외경이 15.2㎜이며, 내경이 2㎜, 길이가 20㎜이다. 내부 구멍은 선반을 이용하여 드릴링을 하여 가공하였다. 음극은 내경 2㎜, 4㎜를 사용하였다. 그리고, 내경과 두께 비는 3.33으로 가공하였다. 음극에 대응하는 전극인 양극 또한, 음극관과 동일한 재질로 만들었으며, 형태는 외경 20㎜, 내경 2㎜, 두께 5㎜의 원통형관 형태를 지니고 있으며, 양극과 음극관 간의 간격을 일정하게 유지하기 위해서 가공이 가능한 machinable alumina를 이용하였다. machinable alumina는 양극과 음극간의 간격을 일정하게 해 주는 역할을 할뿐만 아니라, 전극들이 방전 셀에 접촉하는 것을 막아 주는 역할을 하며, 방전이 양극과 음극간에서만 일어나도록 해준다. 그리고, 충전가스가 음극관 내부만을 통과하도록 하는 역할도 한다. 충전가스가 관통형 속 빈 음극관 글로우 방전셀로 도입되어 가급적 외부 셀과의 접촉을 줄이고 직접 음극관 내부로 유입되게 하기 위해서 quartz 관을 음극관 뒷부분에 설치하였다. 이는 기체상의 시료 유입 시 금속 표면 흡착에 의한 시료손실을 최대한 막기 위한 방법이다. 방전 셀은 관통형 속 빈 음극관에 전원을 공급하기 위해서 두 개의 feedthrough를 사용

하여 양극과 음극을 서로 분리하여 전원을 공급하는 구조로 되어 있다.

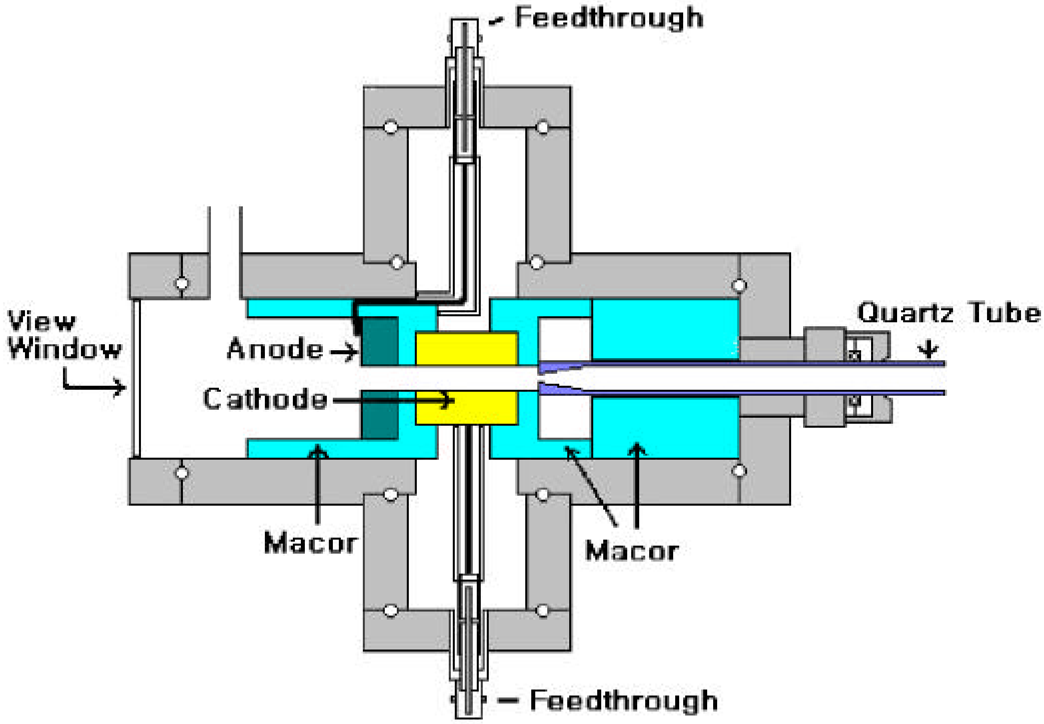


그림 3-1 속 빈 음극 글로우 방전 셀의 구조

(unit: mm)

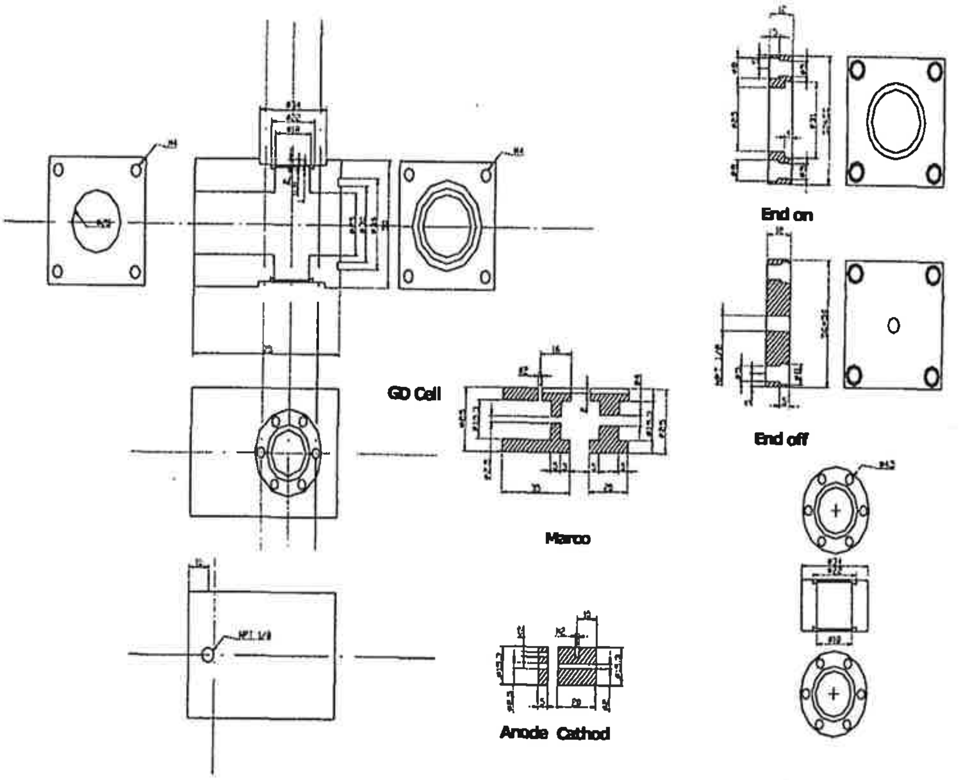


그림 3-2 see-through Hollow Cathode Glow Discharge Cell 상세 도면

1-3. 고온의 글로우 방전 셀의 최적 특성 연구

가. 셀의 특성 관찰을 위한 기기의 구성

속빈 음극 방전 셀은 자체 제작하였으며, 속빈 음극 방전을 위해서 사용한 전원 공급 장치는 한국스위칭사(KSC)에서 구입한 정전압 정전류 직류전원공급장치(DC power supply)를 사용하였다. 이 장치를 가동하는 전원의 사용범위는 0 - 200 mA의 전류와 400-500 V 전압 범위이다. 그리고 방전셀 내의 방전 환경을 만들기 위해서 진공펌프를 사용하였다. 진공펌프는 Alcatel 2002BB를 사용하였으며, 방전 셀 내로 유입되는 방전 가스의 양을 조정하기 위해서 Swagelok®에서 구입한 Needle Valve를 사용하였다. 방전 셀 내의 방전환경을 조성하는데 사용된 충진가스는 유니온 가스사에서 구입한 순도 99.999%의 아르곤(Ar)가스를 사용하였다. 방전을 통해 발생된 빛을 파장별로 분리하여 압력에 따른 철 방출선(Fe 385.99nm)의 방출 세기를 측정하기 위해서 Jobin Yvon Optical systems Instruments SA. Inc의 SPEX 270을 사용하였으며, 여기에 사용된 검출기는 Hamamatsu 사의 R636 광전 증배관를 사용하였다. 또한 압력에 플라스마 내의 1/f 잡음 변화를 측정하기 위해서 밸러스트 저항을 이용한 간단한 회로를 제작하였으며, 1/f의 측정은 LeCroy사의 9310A 오실로스코프를 이용하여 측정하였다. 그림 3-3은 전체적인 실험장치 구조를 나타내었다.

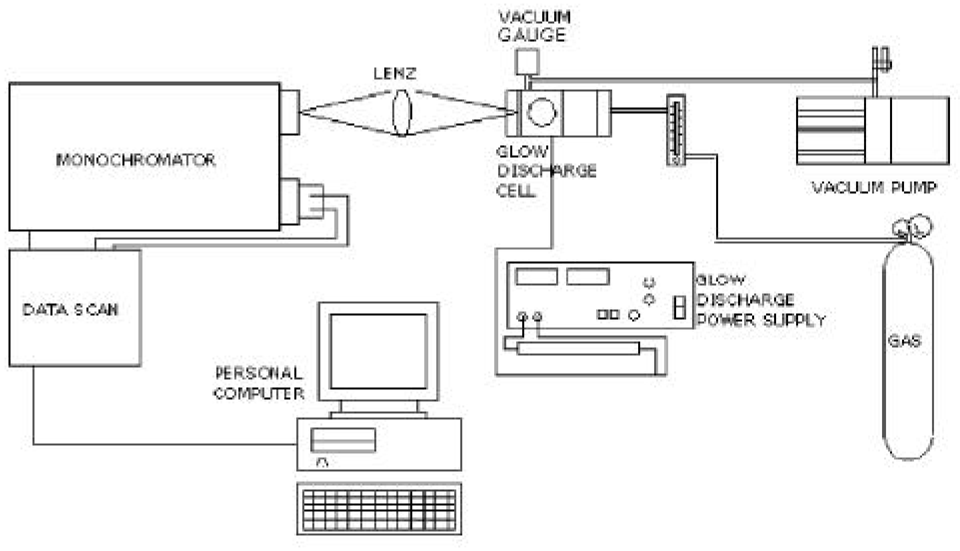


그림 3-3 글로우 방전 셀의 특성실험을 위한 장치의 개략도

나. Breakdown Voltage 측정

그림 3-3에서의 장치를 이용하여 Breakdown Voltage 측정을 수행하였다. 참고로 새로 제작한 글로우 방전 셀을 이용하여 Paschen Curves에 대한 breakdown potential에 관한 자료는 그림 3-4에 나타나 있다. 다음 과정에 따라 Paschen curve 값을 얻었다.

(1) Needle 벨브를 이용하여 측정하고자하는 압력을 맞춘다. 압력 측정은 Verian® Vacuum Controller와 MKS사의 바리톤 gauge를 이용하였다.

(2) 전원공급장치의 스위치들이 0에 맞추어져있는지를 확인한다. 전원스위치를 넣었을 때, 갑작스러운 방전이 일어나지 않도록 하기 위해서 이다.

(3) 방전 전압과 전류를 서서히 증가시키면서 방전의 유무를 확인한다.

(4) 방전이 시작되는 전압은 디지털 멀티미터를 이용하여 확인한다.

(5) 압력을 재확인하고, 전압을 기록한다.

(6) 반복하여 측정한다.

이러한 과정을 거쳐 Paschen curve를 얻었다. 그림 3-4은 압력에 대한 전압을 나타낸 것이다. 여기서 중요한 것은 Paschen curve를 pd값으로 나타내었을 때, 최소점을 나타내는 부분이다.

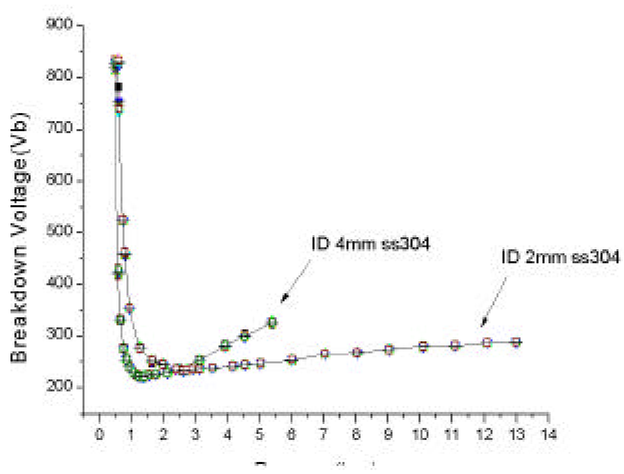


그림 3-4 . 압력변화에 대한 breakdown voltage의 변화, 음극 내경 2, 4㎜

다. 1/f 잡음 측정

Paschen curve의 최소점과 플라스마 내 1/f 잡음이 일치하는 지를 확인하기 위해서 측정하였다. 압력에 따른 플라스마 내의 1/*f* 잡음 변화를 측정하기 위해서 밸러스트 저항을 이용한 간단한 회로를 만들었으며, 측정은 오실로스코프(LeCroy 9310A)를 이용하였다.

라. 여기 온도 측정

여기온도를 측정하기 위해서 350㎚에서 400㎚사이의 철 방출선을 이용하였다. 여기에 사용한 측정 장비는 Jobin Yvon Instruments SA. Inc의 SPEX 270을 사용하였다. 글로우 방전의 환경을 그림 3-5에서 보이듯이 Paschen curve의 최소점에 맞추었다. 측정에 사용한 음극의 내부는 지름에 2㎜인 것을 사용하였다. 철 라인을 측정하기 전에 미리 파장 보정을 하였으며, 측정은 1주일 동안 일정한 시간을 두고 측정을 하였다. 여기에서 얻은 철 라인 중에서 8개의 철 라인을 선택하여 Boltzmann-Einstein 도시를 이용하여 계산하였다.

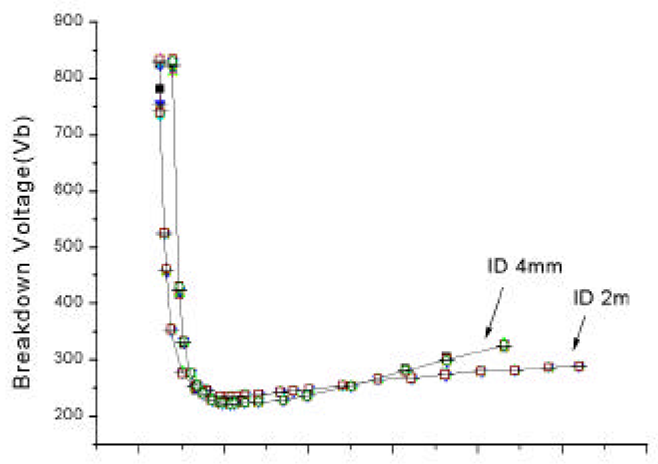


그림 3-5 *pd*값에 대한 breakdown voltage의 변화

마. 음극관 내부의 부식 및 형태변화 관찰

음극관을 장시간 사용시킴에 따른 내부 형태의 변화를 확인하여, 음극 내부에서 일어나는 현상을 관찰하고, 직접 주입에 있어 시료 주입 위치를 확인하는 것이다. 여기에 사용한 글로우 방전의 조건은 Paschen curve의 최소점에 해당하는 부분에 맞추었으며, 방전을 일으키기 위한 전류는 140 mA를 입력하였다. aging 시간은 약 1500 시간동안 이었다. 측정 기간동안 동일한 조건을 유지하였다.

1-4. 특성연구에 관한 결과

가. 글로우 방전 셀의 안정화

관통형 속 빈 음극관을 사용하여 압력에 따른 breakdown voltage를 측정하였다. 압력에 따른 breakdown voltage의 변화는 그림 3-4과 같이 나타났으며, 또한 pd 측정치에 따른 Breakdown Voltage(VE)의 변화는 그림 3-5와 같이 나타났다. 이 모습이 Paschen 곡선을 이룸을 알 수 있다. 이러한 형태는 판 전극을 사용하여 나타난 Paschen 곡선과 형태가 비슷하게 나타나며, 두 형태 모두 Paschen 곡선을 나타냄을 알 수 있다. 그러나, 관통형 속빈 음극관을 사용하였을 때 관 내부의 지름과 압력에 따라 나타난 형태는 비슷하나, 최소점의 위치는 차이를 보이고 있다. 이 결과는 그림 3-5에 나타나 있듯이, pd값에 따라 도시한 형태의 경우 일정한 상수를 가지고 최소점이 일치함을 볼 수 있다. 그림 3-5에서 나타난 최소점의 좌측이 급격하게 증가함을 볼 수 있다. 이는 Williams의 연구 결과에서와 언급한 것과 같이 그 지점보다 낮은 압력(낮은 pd값)인 경우, 개개의 전자의 평균 자유 행로는 충분히 확보되어져 있으나, 음극 내의 기체 밀도가 낮아서 충분한 에너지가 확보되지 못한 것으로 보이며, 전자의 평균 자유 행로가 음극의 내부 지름에 비해 큼으로 인해 급격한 breakdown voltage의 증가를 볼 수 있으며, 이온화가 매우 적게 일어난다. 그리고, 최소점의 우측은 서서히 증가하는 형태를 보인다.

반대로 압력이 높은 경우는 기체의 밀도는 충분하나 전자에 대한 평균 자유행로가 확보되지 못하여 에너지 전이가 활발하게 일어나지 못하는 것으로 보여진다. 따라서 적은 량의 이온화만 발생하게 되고, 최소점에서 가장 이온화 효율이 좋음을 알 수 있다. 이렇게 구한 위치의 조건을 다음에 나열하게 되는 여러 가지 내용에서 사용하였다. 이러한 *pd* 값을 얻음으로서 음극관의 내부지름을 변화시키더라도 적정 압력을 예측할 수 있다. 자체 제작한 글로우 방전 셀에서 음극관의 *pd*값이 5.3 torr·cm를 가짐을 얻었다.

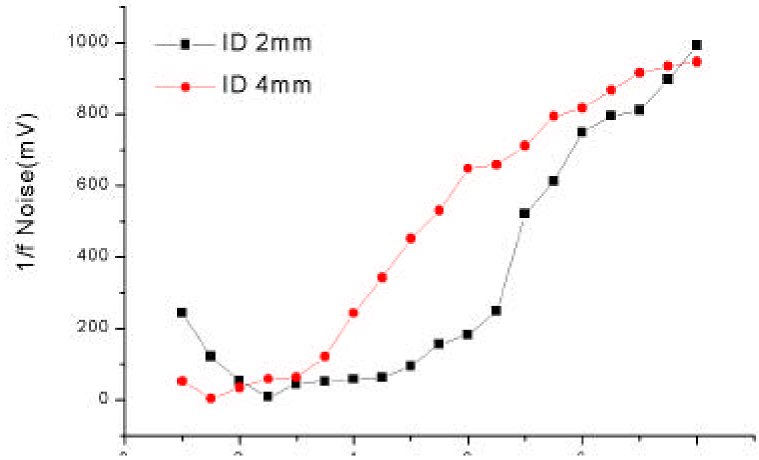


그림 3-6 압력의 변화에 대한 1/*f* 잡음의 변화

Paschen 곡선에서 최소점에서 플라스마가 안정한가를 확인하기 위해서 1/f 잡음을 측정하였다. 측정한 1/f 잡음은 그림 3-6에 나타나 있다. 1/f 잡음의 경우에도 *pd*값에 대해 도시한 결과가 pd값에 대한 breakdown voltage를 도시한 것과 일치함을 볼 수 있다. 이는 최소점에서 가장 플라즈마의 떨림이 작으며, 안정화되어 있음을 알 수 있다. 참고로 실제 원자흡수분광계에 사용되는 속 빈 음극 램프는 전극 내 1/f 잡음이 약 5 mV 미만이며, 이 조건에서 본 실험에 사용되어진 셀을 가지고 얻은 결과 값은 약 1 mV로 상용화되어진

것과 유사하거나 더 우수한 결과 값을 가짐을 알 수 있다. 또한, 그림 3-7에서 보는 바와 같이, 가장 낮은 VF값을 가지는 지점에서 가장 높은 방출 신호 세기를 가짐을 보이고 있다. 이 신호들은 모두 압력 이외에 동일한 조건으로 측정되어진 신호들의 방출 스펙트럼이다.

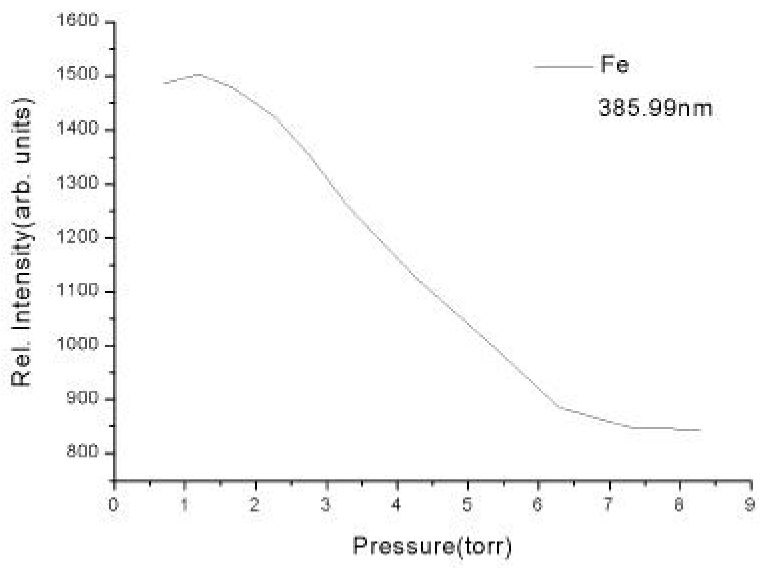


그림 3-7 내경이 4 ㎜인 음극관을 사용하였을 때의 압력변화에 대한 385.99 ㎚의 Fe 방출선의 세기 변화

나. 셀의 여기 온도 측정

일반적으로 분석기기의 여기온도는 그 기기의 분석가능한 물질의 개체수를 결정하는 중요한 성능측정 방법으로 사용되어져 왔으며, 본 기기 역시 이와 동일한 방법으로 측정을 시도하여 기기의 성능을 검증하였다. Paschen 곡선의 최소점을 만족하는 조건에서의 여기 온도를 측정하였다.

Boltzmann-Einstein 도시를 이용하여 플라즈마의 온도를 측정하였다. 여기 온도 측정에서 2㎜의 내부지름을 가지는 관통형 속 빈 음극관을 사용하였으

며, 측정에 사용한 파장은 357.010, 360.668, 360.886, 362.146, 364.039, 368.746, 375.361, 378.788 nm를 사용하였으며, 이 파장에 대한 각각의 g_a값은 18, 65, 10, 50, 45, 2.5, 3.9, 1.7이다. 전이 에너지는 35379, 49434 35856, 49604, 49461, 34040, 44184, 34547 cm^{-1}을 가진다. 이 파장들을 이용하여 계산한 여기온도는 표 3-1에 나와있으며, 기울기에 대한 것은 그림 3-8에 나와있다. 그리고, 이러한 조건하에서 희토류 원소인 Yb를 측정하였다. 파장은 391.2nm를 사용하였으며, 시료의 량은 2ng, 1ng, 0.5ng을 사용하여 측정하였다. 측정 결과는 약 6500 7000K의 온도 특성을 보이는 것으로 나타나, 기존의 유사한 분광 장치보다 약 1000 2000K가 증가 되었음을 알 수 있다.

표 3-1 온도측정에 사용한 상수 및 여기온도

Wavelength(nm)	Excitation State Energy(cm^{-1})	g_a	Excitation Temp.
357.01	35379	18	7110.26709 ±444.9222
360.668	49434	65	6939.96516 ±329.56357
360.886	35856	10	6829.62513 ±432.54408
362.146	49604	50	6826.13713 ±454.50016
364.039	49461	45	6921.8567 ±419.44062
368.746	34040	2.5	7455.07138 ±418.38528
375.361	44184	3.9	6959.96634 ±592.04781
378.788	34547	1.7	7307.37705 ±341.5597

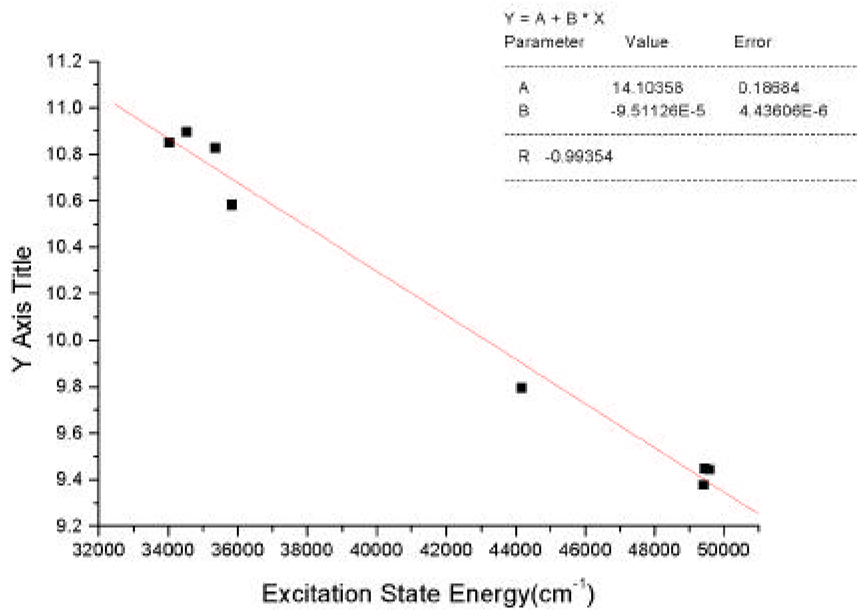


그림 8 Einstein-Boltzmann 도시

(Ln ration of intensity × λ to gA-value for multiplets Fe(I) versus excitation energies)

다. 장시간 사용에 따른 음극관 내부의 형태관찰

시간이 지남에 따른 관통형 음극관의 부식정도와 내부 형태의 변화를 관찰하였다. 약 1500시간정도 사용 후 음극관 내부의 부식 정도는 그림 3-9에서 보여주고 있다. 형태를 살펴보면, 두개의 둥근 형태를 띰을 관찰할 수 있었으며, 저압 상의 속 빈 음극관 형태에서 일반적으로 이러한 현상이 관찰되는 것을, White 및 J. C. Williams등의 연구논문에 의해 보여지기도 하였다. 전극의 동공화 현상은 전극내에서의 튕김 현상에 의하여 발생되어 지는 것으로 알려져 있으며, 그동안의 연구 결과에서 튕김에 의하여 떨어져 나간 물질들이 동공의 양 끝 부분에 모여지는 것을 알 수 있어, 가장 활발한 튕김 현상이 발생하는 영역이 정해져 있음을 알 수 있다. 따라서 어느 위치에 시료

를 넣었을 때 가장 시료의 특정 라인이 강하게 나오는 지를 관찰하였으며, 양극에서 가까운 지점에서 5㎜와 8㎜ 부근에서 가장 신호가 크게 나옴을 관찰하였다. 이는 가장 깊게 파인 부분에서 뒤쪽으로 갈수록 좁아지는 부분임을 알 수 있었다.

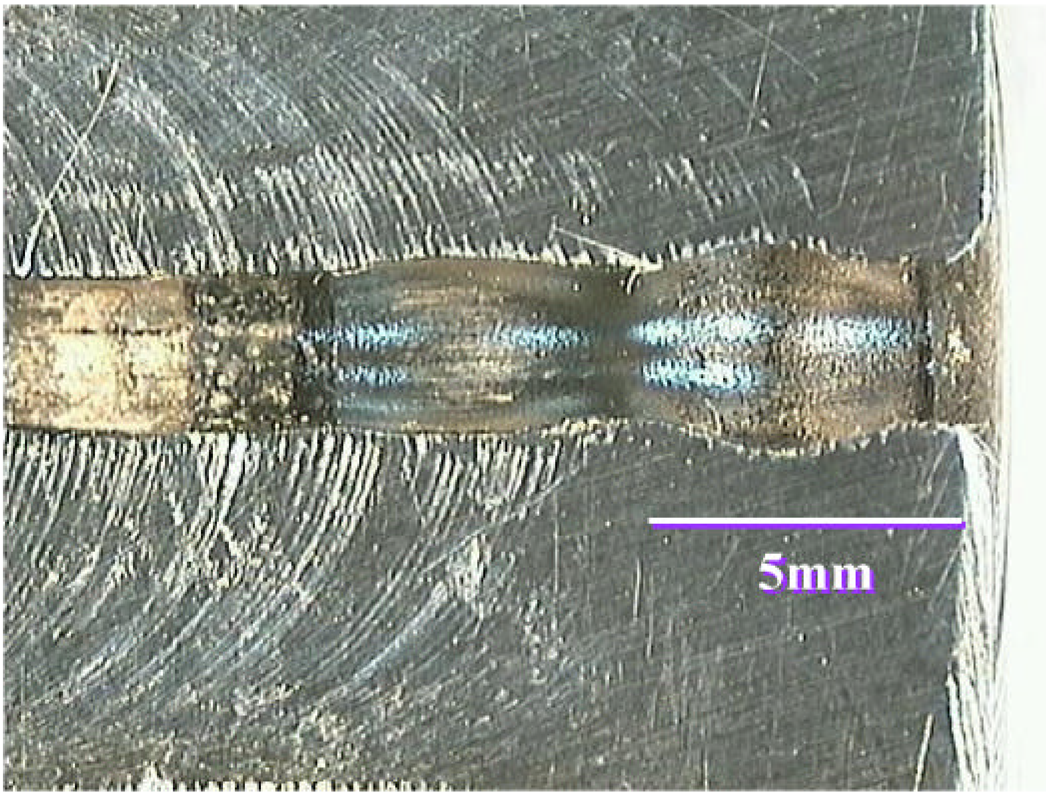


그림 3-9 속 빈 음극관의 장시간 사용후 내부의 단면

제 2 절 농산물 분석을 위한 시료 주입법 연구

2-1. DI-DC-HCGD를 이용한 과일류의 분석 수행

가. 흐름 기체 아르곤의 바탕 선

흐름 기체 아르곤에 대한 전체적인 플라스마 관찰을 하였다. 스펙트럼의 해석은 NIST의 Table of spectral -line intensities, part 1'을 참고하였다. 보통 200 300nm영역에서 고정적으로 분자 스펙트럼이 관찰되는데 이는 공기의 주성분(약98%)인 질소 스펙트럼의 영향 외에 검출기나 단색화 장치 및 플라스마가 투과되는 창이나 렌즈 등의 기기적 문제로 인해 감도와 분리능이 저하되어 아르곤기체의 특징적인 플라스마를 관찰하는데 방해 요인이 되고 있음으로 사료된다.

나. 납, 수은, 카드뮴의 분석 선

St-HCGD-AES를 이용한 금속의 검출에서 분석 선은 'Table of spectral-line intensities, part 1, arranged by elements'를 참고하여 주요한 spectral line을 선택한 다음 각시료의 표준시료를 주사하여 스펙트럼을 관찰하였다. 그 결과 카드뮴은 에너지 준위가 0 - 43692 cm-1이고 상대적 신호의 세기가 15000인 line이 가장 최적일 것으로 기대되었으나 전자 전이가 31827 cm-1 - 59516 cm-1이고 상대적 신호의 세기가 3600인 분석 선에서 좀더 나은 스펙트럼을 볼 수 있었다. 납의 경우는 주요한 spectral line은 에너지 준위가 10650 cm-1- 35287 cm-1이고 상대적 시호의 세기가 34000인 405.78nm으로하여 관찰하였으며, 수은 또한 흔히 알고 있는 대로 에너지 준위가 0 - 39412 cm-1이고 상대적 신호의 세기가 15000인 253.65nm에서 가장 좋은 신호의 세기를 보여주었다.

다. 플라스마 관찰과 시료 주입

실험에 사용된 음극관과 탄탈 박을 SEM(Scanning Electrode Microscope)으로 관찰한 결과 시료를 자주 떨어뜨린 부위는 산화와 부식으로 구멍이 나 있는 것을 볼 수 있다. 시료는 개폐식 window 쪽에서 1 cm 정도 떨어진 지점의 탄탈 박위에 시료를 떨어뜨리고 서서히 진공 시키면서 흐름 기체를 흘리면 우리가 원하는 부분 압력에 도달할 때까지 액체 시료는 서서히 증기화되고, 전압을 걸어 주면 플라스마는 안정적으로 일어난다. 방전을 일으킨 후 계속적으로 실험을 하게 되면 음극 관 및 주변 기기에 열이 올라 시료를 주사하자마자 증기화됨을 보았다. 이런 경우 주사 시료의 농도에 대한 신호의 세기는 기대치보다 작게 나타난다. 따라서 새로운 농도의 시료를 주사하기 전에 충분히 음극 관을 식혀 줌으로써 문제를 해결할 수 있었다.

라. 납, 수은, 카드뮴의 표준 검량 곡선

납, 수은, 카드뮴 각각의 분석 선에서 용매인 탈 이온화된 물을 주사하여 관찰한 아르곤 플라스마의 방출 신호의 세기를 바탕 선으로하였다. 여기서 희석한 시료를 주사하였을 때 증가된 방출 세기를 관찰하여 그 절대값을 주입한 시료 농도의 방출 신호의 세기로 하였다. 각각의 표준 검량 곡선은 대체로 직선형을 나타내고 있고 RSD도 5% 미만의 신호의 안정성을 보여주고 있다.

마. 실제 시료에서 검출된 수은과 납

키위는 국산과 수입으로 나누고 껍질을 벗긴것과 벗기지않은 것을 따로 즙을 내어 실험해보았고, 방울 토마토는 씻은것과 씻지않은 것을 따로 즙을 내어 실험을 해보았다. 키위의 경우 국산에서는 껍질을 벗기거나 벗기지 않았거나 관계없이 금속 원소의 검출은 되지 않았으며 수입한 키위의 경우는 껍질을 벗긴 것에서 수은이 검출되었다. 껍질을 벗기지 않은 수입 키위에서도

수은과 납을 검출할 수 있었다. 씻어서 즙을 낸 국산 하우스 제배 방울 토마토는 검출되지 않았으나, 씻지 않은 것에서는 수은이 검출되었다. 카드뮴은 준비한 모든 실제 시료에서 검출할 수 없었다. 표준 시료를 주사한 것과는 달리 실제시료를 주사한 탄탈 박의 표면은 집중적인 방전이 일어난 부분에 심한 균열이 일어나 있음을 관찰할 수 있다.

결론적으로 본 세부 연구에서는 St-HCGD에 실제시료인 키위와 방울 토마토를 직접 주사하여 각각 수은과 납을 검출할 수 있음을 알았고 카드뮴은 준비한 어떤 실제 시료에서도 검출할 수 없었다. 상온에서 액체이면서 휘발성 또한 강한 수은은 플라스마의 온도를 낮추기 위해 전류를 최대한 낮출 수 있는 조건을 주어 실험한 결과 높은 전류에서 보다 낮은 농도의 수은을 검출할 수 있게 하였다.

플라스마를 발생시킨 조건 즉 전류의 세기와 신호 세기로서 음극관내 플라스마의 들뜸 온도를 산출해 낼수 있는데 이에 의하면 70㎃에서 3252㏀로 이전에 발표되었다. 납의 경우 실험한 조건이 63㎃이고 납의 끓는점의 온도가 2023㏀이므로 이론적으로 적정 환경이 이루졌다고 본다. 또한 사용된 35㎜ 탄탈 음극 관을 장시간의 방전 이후 분해하여 관찰한 결과 양극(anoed electode)에서 일정거리 떨어진 지점에서 집중적인 방전이 일어났음을 알았다. 이는 집중적인 원자화가 일어나는 지점을 뜻함으로 시료를 주사한 곳에서 집중적인 원자화가 일어나는곳까지의 거리를 알게되고 거리는 시간을 예측하게 하므로 신호의 세기를 증가시킬 수 있게 도와준다. 초기에 개발된 St-HCGD의 형태에서 GD cell을 기본으로 하여 현재까지 내부적으로는 플라스마의 강도를 높이고 외부적으로는 장치의 간소화를 지양해 왔다. 그리하여 신호의 감도가 꾸준히 향상되었으며 경제성과 보편성까지도 갖춘 분광계로서 발전되어 가고 있다. 그러나 아직까지 보완될 점이 있다면 흐름 기체가 방전을 일으킨 상태에서 흐름 기체의 유속이나 방전관의 압력, 전류의 변화 없이 시료를 주사 할 수 있는 system의 개발이 시급하다. 이러한 점에 초점을 두어 연구 개발 중이며 지금까지 제시한 자료에 신뢰성을 부여하기 위해 실제 시료의 정량 분석을 계획하고 있다. 실험 결과를 표 3-1에 기술하였다.

표 3-1. St-HCGD-AES를 이용한 실제 시료의 검출 결과

원소 \ 과일		납	수은	카드뮴
국산 키위		불검출	불검출	불검출
수입 키위		검 출	검 출	불검출
방울 토마토	세척한 것	불검출	불검출	불검출
	세척 안한 것	불검출	검 출	불검출

2-2. ETV-DC-HCGD를 이용한 과일류의 분석 수행

가. 실험 기기

본 실험에서는 시료 주입법으로 ETV(Electrothermal vaporization)법을 사용하였고, 음극의 길이는 4 cm의 길이로 스테인레스 스틸 튜브를 사용하였고 ETV와 GD Cell의 사이를 연결해주는 관은 Vaporizing 단계에서 시료가 효율적으로 주입할수 있도록 1/8 인치 테프론 튜브를 사용하였다. 앞에서 보여준 바와 같이 Hollow Cathode Glow Discharge(HCGD) cell을 제작하여 실험을 하였다.

그림 3-3은 ETV로 시료 주입부분이고, 그림 3-4는 Hollow Cathode Glow Discharge cell의 내부 구조로 아르곤 플라즈마에 의한 들뜸원이다. 글로우 방전에서는 Normal Glow discharge, Abnormal Glow discharge영역으로 구분되는데 여기에서는 Abnormal Glow discharge영역으로 Glow Discharge에 사용한 Current는 50 -70 mA를 사용하였고 이 때 사용한 전원은 KOREA SWITCHING CO.의 DC Power Supply(Max 2 kV, 0.2 A)를 사용하였다. ETV는 금속 필라멘트(Ta, 0.025 mm)를 보우트 형태의 holder를 제작 사용하고 이 때의 전원은 KOREA SWITCHING CO.의 DC Power Supply(Max 30 V, 50 A)의 전원을 사용하였고 시료를 Drying 하기 위해 1-3 A의 전원을 수 분 동안 공급하고 GD-cell 내의 압력이 초기의 압력으로 유지될 때 Vaporizing 단계에서는 20 - 50 A의 다양한 전원을 수 십초동안 공급하였다.

GD-cell에서의 운반 가스는 99.99%의 초고순도 아르곤 가스를 사용하였고, 이 때 압력은 2 torr에서 5 torr 까지의 범위를 유지 하였다. 이러한 저압을 유지하기 위하여 진공펌프(WOO-SUNG VACUUM CO.,LTD의 V-180 OIL ROTARY VACUUM PUMP)를 사용하였고, Flow Rate을 측정하기 위하여 Key Instruments 사의 Flow Gauge를 사용하였고 Flow를 일정하게 유지하기 위하여 Needle Valve를 사용하였고 이 때의 Flow Rate는 15 - 30 cc/min으로 다양한 값을 제공하였고 일정한 값을 갖도록하였다. 그리고, GD-cell내의 압력을 측정하기 위하여 Granville-phillips 사의 Vacuum Gauge를 사용하였다.

Monochromator는 ORIEL INSTRUMENTS Inc(125 mm, 1200 l/mm grating)의 기기를 사용하였고 Detector로는 PDA(PhotoDiode Array)를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 시료는 NIST 사의 Standard Reference Materials(Serum Materials 909b, Toxic Substances in Urine (Powder Form) 2670)를 사용하여 실험을 하였다.

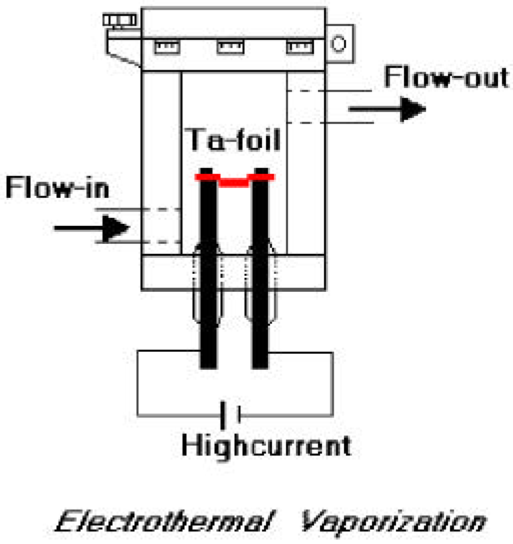


그림 3-3 Electrothermal Vaporization(ETV)의 내부 구조도

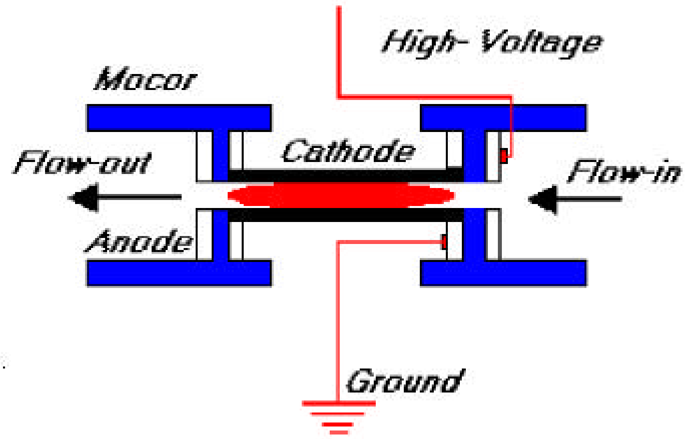


그림 3-4 Hollow Cathode Glow Discharge cell의 내부 구조도

나. 실험 방법

ETV-HCGD를 이용하여 실을 수행하였고, 우선 글로우 방전 셀 내부의 압력을 펌프의 최대 진공 능력까지 진공을 시킨다음 99.999%의 초고순도 아르곤 가스를 주입하여야 하였다. 글로우 방전 셀 내부를 진공상태로 만드는 것은 공기와 공기중의 수분을 모두 제거하기 위하여서이다. 이러한 과정을 거치지 않으면 공기중의 질소와 수분의 방출신호로 인하여 실제 시료의 방출신호가 겹쳐져서 시료 원소의 신호를 분석하는데 어렵다. NIST 사의 Standard Reference Materials에서 Serum Materials 909b, Toxic Substances in Urine (Powder Form) 2670를 시료로 사용하였고 파우더 형태인 시료를 직접 사용하여 전처리에 소요되는 많은 시간을 절약할 수 있고, 시료의 전처리 과정을 거치는 동안 시료에 극미량인 원소들은 손실될 우려가 있지만 여기서와 같이 전기열 증기화 장치를 사용하므로서 시료 전처리 과정을 생략할 수 있고 시간의 절약과 시료 손실이 없다는 잇점을 갖고 있다. 시료를 전기열 증

기화 장치에 주입하는 방법은 시료가 파우더 형태라서 개폐식 Window를 장착한 ETV를 사용하였다. Serum Materials 909b, Toxic Substances in Urine (Powder Form) 2670에서 포함하고 있는 수분을 제거하지 않는다면 시료중의 원소의 신호가 겹쳐져서 분석하는데 어려움이 있다. 시료 중의 수분을 제거하기 위하여 전기열 증기화 장치에 1-3 A의 전류를 수초동안 공급하므로서 수분을 제거할수 있었고 이 수분이 제거할 동안 이 수분이 플라즈마내로 주입되기에 안정화된 플라즈마의 내부 압력이 약 2-3 torr정도로 증가함을 관측할 수 있었고, 수분이 제거된 후 안정화된 플라즈마의 압력으로 다시 돌아오면 ETV의 전류를 20 -45 A까지로 공급하여 플라즈마의 방출 신호를 Photo diode Array를 사용하여 실 시간(1.5 초간격)으로 관측을 하므로서 시료의 신호를 쉽게 관측할 수 있었다.

제 3 절 DC와 RF 글로우 방전의 특성 연구

3-1. DC-HCGD(Direct Current-Hollow Cathode Glow Discharge) 셀의 개발

본 연구에는 휴대용 분석기기의 설계도 중에서 중요한 핵심인 글로우방전셀을 개발하기 위하여 기존의 글로우방전셀에 비해 상대적으로 축소된 글로우방전셀의 특성 및 안정성에 관한 것이다.

기존의 글로우 방전셀에 비해 셀의 크기가 축소되었다. 또한 시료 주입방법으로는 Electrothermal vaporization 장치를 테프론 튜브나 기타 다른 기구를 사용하여 글로우 방전셀에 연결한 것이 아니라, 그림 3-5에서 보여주는 것과 같이 직접 붙임으로서 보다 시료 도입의 효율이 높을 것으로 보인다. 기존의 실험에 사용한 ETV에 비해 보다 분리와 결합이 용이하다. 또한 기존의 글로우방전셀에 비하여 크기가 축소됨으로 인해 글로우 방전셀내부에 존재하는 공간들이 줄어듬으로인해 소형 진공펌프를 사용하여 단시간 내에 실험 조건까지 진공도를 도달하게 할 수 있다. 또한, 글로우방전셀의 각 부분을 구입하여 제작하는 것이 아니라, 모든 부분을 자체 제작하였다. 현재 진

행 중인 본 연구는 소형 휴대용 글로우 방전셀의 안정성과 음극의 종류에 따른 효율성에 관한 연구와 단순하면서도 어느 누구나 사용하기 편리한 검출기 개발에 관한 것이다.

글로우 방전 셀의 안정성 시험은 음극의 재질(탄탈, 스테인레스 스틸 및 구리)에 대하여 방전을 작동하는 동안 압력, 흐름 량과 전류를 변화시켜가면서 안정도 시험을 하였다. 검출기는 PMT를 사용하였으며, 파장 선택기로는 필터를 사용하였다. PMT 셀을 자체 제작하였으며, PMT는 아주 작은 빛에도 민감하게 반응함으로 외부로부터 들어가는 빛을 완전히 차단하는데 신경을 썼으며, 또한 cell을 이루고 있는 금속이 알루미늄이므로 열의 전달능력이 아주 높으므로서 전달되는 열을 감소 시켰다. 각각의 음극의 재질에 따라 가열되는 전류가 다름을 관찰할 수 있었고, 가열됨에따라 상대적 방출세기가 감소함을 볼 수 있었다.

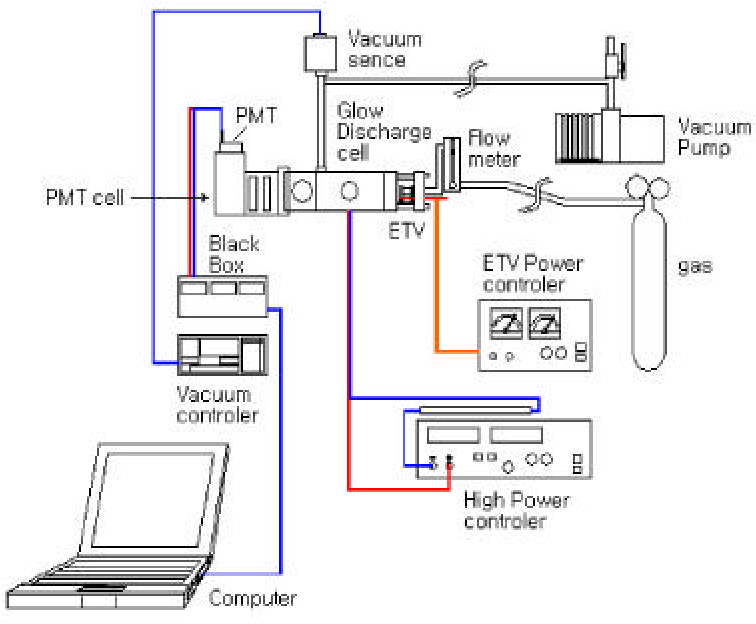


그림 3-5 고온의 소형 글로우방전셀의 휴대용 시스템 구성도

실험에 사용한 음극 재질에 따라 가열되는 전류는 50 mA이상(탄탈), 40 mA 이상(스테인레스 스틸), 60 mA이상(구리)이다. 가열되는 정도가 증가됨에 따라 아르곤의 방출세기가 감소됨을 관찰할 수 있었다. 그리고, 가열됨에 따라 상대 표준편차가 좋아지지 않음을 볼 수 있었다. 또한 낮은 전류에서 높은 전류로 증가시켰을 때의 나타나는 현상과 높은 전류에서 낮은 전류로 낮추었을 때 나타나는 현상을 관찰하였다. 각각의 재질에 대해서 전류가 증가함에 따라 일정영역에서는 상대표준편차가 1이하임을 관찰할 수 있었으나, 계속적으로 증가시켜 음극이 가열되기 시작하면 상대표준편차가 1이상이됨을 볼 수 있었다. 그리고, 이에 반해 먼저 완전히 음극을 가열시킨 상태에서 일정 시간을 둔 다음 각각의 전류에 대해 측정한 결과 상대표준편차가 거의 2이상을 보임을 볼 수 있었다.

검출기로 사용될 PMT에서 나오는 신호의 실험상에서 일정해지는 시간은 약 10분정도가 걸렸으며, 10분이 경과한 후 신호의 변화도는 거의 없었다. grounding과 빛으로부터 완전히 shielding이 이루어 졌을 때이다.

가. 실험기기 및 시료

1) Emission line Detection System

Software: INSTARSPEC.

(Kinetics Mode, exposure time(sec) 0.8, stores cycle time(sec) 30)

Monochrometor

-Model 207 High Performance Monochromator-Spectrometor

(McPHERSONTM)

-125mm spectgrograph

(ORIEL, MODEL 77400, entrance slit 25um, 1200groove grating)

-filter

(JANOS Technology inc.)

Detector:

-PDA

(Photo Diode Array. Oriel Co.)

-PMT

(Hamamatsu H957-08 No. VP0337)

2) Glow Discharge System

Flow gas : Ultra high purity Ar gas

Power supply :

KSC (model No. PV050CCUMD SAR s/n2028 1A, 2KV D.C)

Vacuum Pump

: Rotary vane Vacuum Pump(N.V.ELNOR MOTORS))

Flow Meter

(Dwyer CAT. No. RMA-151-SSV 50cc/min)

3) ETV (Electrothermal Vaporization)

ETV-Power Supply

KSC(Max: 30V 50A)

Tantalum Foil

Goodfellow LS15239 JV (Thickness: 0.025mm, Purity: 99.9%)

나. 실험 내용

각각의 다른 재질로 이루어진 동일한 크기의 음극관을 준비하여 이것을 전류량에 대해서 측정하고, 각각의 전류에 대해서 시간이 경과함에따라 변화하는 정도를 측정하였다. ORIEL사의 125mm spectgrograph, MODEL 77400, entrance slit 25um, 1200groove grating을 파장 선택기로 사용하였으며, 검출기로 동일한 ORIEL사의 PDA(Photo Diode Array. Oriel Co.)를 사용하였다.

또한 파장선택기로서 McPHERSONTM사의 Model 207 High Performance Monochromator-Spectrometor를 사용하였으며, 검출기로는 PMT (Hamamatsu H957-08 No. VP0337)를 사용하여 파장별로 그리고, 고정된 파장을 기준으로 시간에 따른 피크의 변화를 측정하였다. 그리고, ETV(electrothermal vaporization)를 시료 주입장치로서 사용하여 저기압상에서와 대기압상에서 분석을 시도하였다.

다. 실험 결과 및 검토

글로우 방전 셀에 들어가는 핵심 중에 하나인 음극 재질의 변화에 따른 변화를 관찰하였다. 여기서 관측할 수 있는 것은 방전을 일으키기 위해 주입되는 흐름 기체의 방출 선을 음극 재질에 따라 변화시킨 것에 관한 것이다. 여기에서 관측할 수 있는 것은 전류가 증가함에 따라 점차 증가를 보이다가 어느지점에서는 감소되어지는 것을 관찰할 수 있다. 그리고, 재질에 따라 흐름 기체로 사용하는 아르곤 가스가 방출하는 방출선의 세기가 다름을 관찰 할 수 있었다.

전류의 량이 70mA 일 때 탄탈 관을 음극으로 사용한 것이 가장 방출세기가 강함을 관찰 할 수있었으며 이때 상대표준편차값은 1.6정도이며, 이에 비해 구리를 음극으로 사용하여 전류량이 70mA일 때는 스테인레스 관을 사용하였을 때보다 약간의 방출세기가 높음을 관찰할 수 있다. 하지만 이때 구리관과 스테인레스 관을 사용하였을 때의 상대표준편차값은 그리 좋게 나타나지 않았다. 하지만, 음극관의 모든 재질에 대해 전류량이 적을 때는 모두 상대표준편차값이 1이하를 나타냄을 보였으며, 여기에서는 전류량이 70mA일때와는 상이하게 아르곤 가스의 방출세기는 탄탈관, 스테인레스관, 구리관 순으로 나타났으며, 관련 자료는 표 3-2, 표 3-3, 그림 3-6, 그림 3-7에 나타내었다.

표 3-2 전류량 변화에 대한 상대표준편차 값

	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
Rel. intensity	21905.8	37554.5	51584.3	47551.9	53568.3	6156.8	63672.4	10248.6	7915.4	6826.3	4095.8
RSD	0.404488	1.450019	0.984933	0.3167	1.610609	0.537871	1.684654	5.149648	4.420148	3.466499	12.2672
	42 cc/min, 1.6 torr										

Cathode: Tantalum.

	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Rel. intensity	20240.5	33409.2	36276.5	41127.7	16461.1	17489	20499.2	23925.3	15565.3
RSD	0.893924	0.683806	0.330597	0.38135	4.633999	11.5441	8.096639	11.6999	2.08643
	43 cc/min, 1.2 torr								

Cathode: Stainless.

	10	20	30	40	50	60	70
Rel. intensity	4860.4	8836.6	14698.8	22427.4	24800.3	21012.2	23518.1
RSD	0.84804	0.809962	0.932944	2.894004	3.166325	2.573928	3.478616
	50 cc/min, 1.03 torr						

Cathode: Copper.

표 3-3 Current를 증가시켰을 때의 RSD 및 Intensity값

		10	20	30	40	50	60
10 cc/min	Rel. intensity		4038.65	4251.25	4528.55		
1 torr	RSD		2.650798	2.610863	2.2492		
30 cc/min	Rel. intensity	2856.7	3546.15	4176.25	4421.25	4998.55	
1.5 torr	RSD	4.965867	3.65169	2.309393	2.427739	2.304495	
49.5 cc/min	Rel. intensity	2795.25	3274.25	3724	3985.7	4334	4560.15
2 torr	RSD	5.441177	3.323884	3.206195	2.73683	2.054182	2.48383

Cathode: Tantalum.

*Cathode를 가열시킨 후, Current를 감소시켰을 때의 RSD 및 Intensity 값.

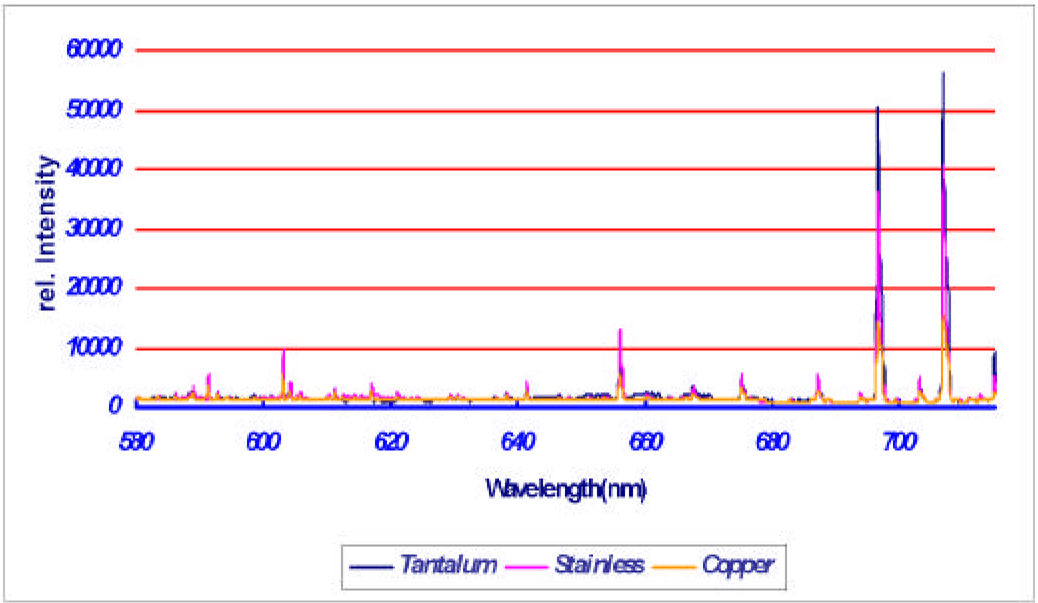


그림 3-6 음극관 재질에 대한 방출선 비교

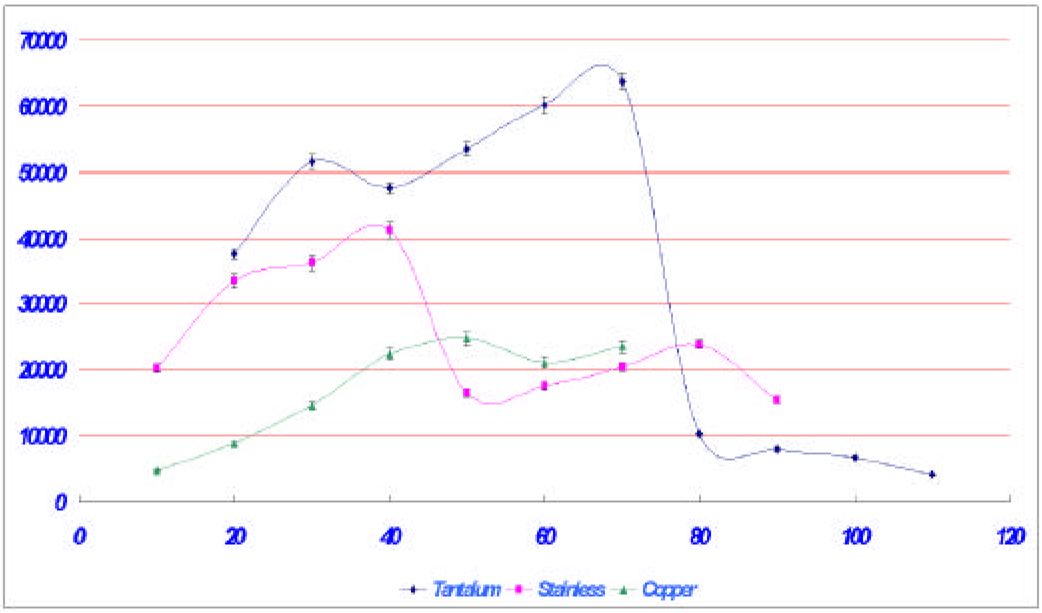


그림 3-7 전류량의 변화에 따른 음극관의 재질에 대한 아르곤 방출선의 변화

이 실험의 조건은 1.0 에서 1.6torr사이의 압력을 유지하면서 이루어졌다. 시료주입장치로 사용한 전열증기화장치는 기존에 사용하였던 알루미늄셀을 사용하지 않고, 전열을 발생시키기 위해서 전류를 넣어주는 부분은 스테인레스 블럭을 사용하였으며, 전열증기화장치의 대부분은 내열유리(Pyrex)를 이용하여 감싼다. 이는 금속재질을 사용함으로서 발생되게 되는 시료의 손실을 줄이기 위한 것과 알루미늄셀을 사용함으로서 시료가 정확하게 가열포일 상에 위치하는지를 정확하게 알아보기 위해서이다. 또한 전열원자화장치에서 전극과 가열포일이 연결되는 부분과의 접촉정도와 전극부분의 가열정도를 관찰할 수 있기 때문이다. 가열포일의 산화정도와 가열포일의 끊김을 쉽게 관찰할 수 있다. 전열 증기화 장치를 사용하여 시료를 도입할 때, 휘발성이 있는 수은이나, 납의 경우에 낮은 온도 즉, 낮은 전류를 적용하여 시료를 건조시킴에도 불구하고, 시료가 조금씩 증기화됨을 관측할 수 있었다. 이와 같은 원소는 아주 소량, 수 ㎕를 사용하여 한 번에 가열시킴으로서 낮은 농도까지 측정이 가능하였다. 하지만 이러한 전열 증기화 장치를 저 압하에서 급격하게 가열시킴으로 인해서 온도의 전달이 용이한 진공상태로 인해서 이전의 알루미늄 셀로 이루어진 전열증기화 장치는 쉽게 가열됨을 관찰할 수 있었으며, 이러한 관찰은 내열유리로 만들어진 전열증기화 장치에서 또한 셀 전체가 급격하게 뜨거워지는 것을 관찰 할 수 있었다. 뿐만 아니라, 이렇게 한 순간에 시료를 증기화 시킴으로 인해서 내부의 압력이 일정하게 유지가 되어야함에도 불구하고 수torr정도가 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 시료의 량을 감소 시킴으로서 약간의 변화를 줄일 수 있었으나, 여전히 전열증기화 장치는 쉽게 가열됨을 알 수 있다. 이러한 문제를 제거하기 위해서 방전원인 글로우방전 셀과 시료주입 장치인 전열증기화 장치를 분리하여 방전원인 글로우방전셀은 방전을 일으키기 위한 조건을 유지하기 위해 진공상태를 계속유지 할 수 있도록 하고, 전열증기화 장치는 대기압상에 놓이게 하였다. 전열 증기화 장치를 대기압 하에 둠으로서, 발생할 수 있는 공기의 유입으로 인한 질소 피크의 발생에 의한 관찰하고자 하는 원소의 파장대를 가리는 현상이 발생할 수 있으나, 이러한 것은 구조적인 개선을 통해 보완하였다(그림 3-7). 이렇게 함으로서 시료를 증기화 함에 따른 방전셀 내

의 압력변화를 최소화 할 수 있었으며, 전열증기화 장치가 진공상태에 존재할 때, 나타난 전열증기화 셀의 가열현상을 방지할 수 있었다. 또한 전열증기화 장치에 시료를 놓지 않고 가열하였을 때 나타나던, Background의 증가 또한 감소시킬 수 있었다. 하지만 글로우 방전셀과 전열증기화 장치를 연결하기 위해 사용한 테프론관의 크기에 제한을 받는다. 그것은 시료가 전열증기화 장치로부터 방전원으로 도입됨에 있어 다른 돌출물이나, 장애물의 존재로 인한 손실을 최소화하기 위해 밸브나 다른 장치를 놓을 수 없기 때문이다. 하지만 일정하게 고정된 테프론 관을 사용함으로서 진공도가 일정해 짐을 볼 수 있었다. 알미늄셀로 이루어진 전열증기화 장치에서 변화한 것이 글로우 방전원에 직접 부착시킬 수 있는, 즉 테프론 라인이 존재하지 않는 상태로 내열 유리로 이루어진 전열증기화 장치를 직접 부착하였다(그림 3-9). 이 장치는 기본적인 형태인 증기가 윗 부분으로 빠져나가는 것이 아니라 전열증기화 장치를 눕혀놓음으로서 증기가 빠져나가는 부분이 상부가 아닌 전열증기화 장치의 측면이 되게 함으로서 글로우 방전셀과 직접 붙일 수 있게 하였다. 그리고, 기존의 알루미늄셀을 사용하였을 때 나타난 시료의 튀김현상을 방지하기위해서 가열 판을 판이 아닌 원형으로 감아서 만들었다. 하지만, 시료를 넣어서 증기화 시키는데 있어 압력 변화가 심함을 관찰 할 수 있었다.

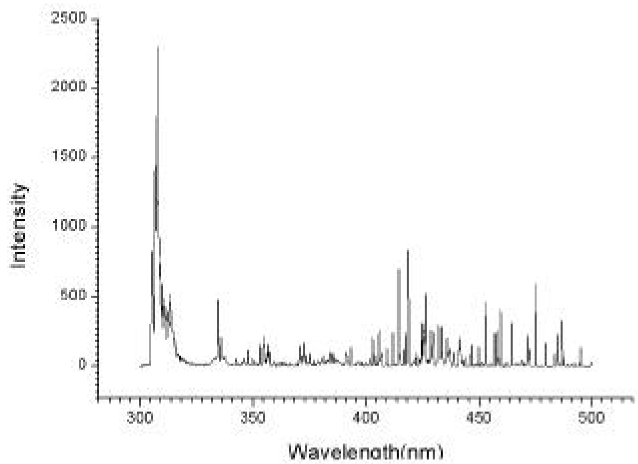


그림 3-8 ETV(전열 증기화 장치)가 대기압 상에 존재할 때 얻어진 방출선

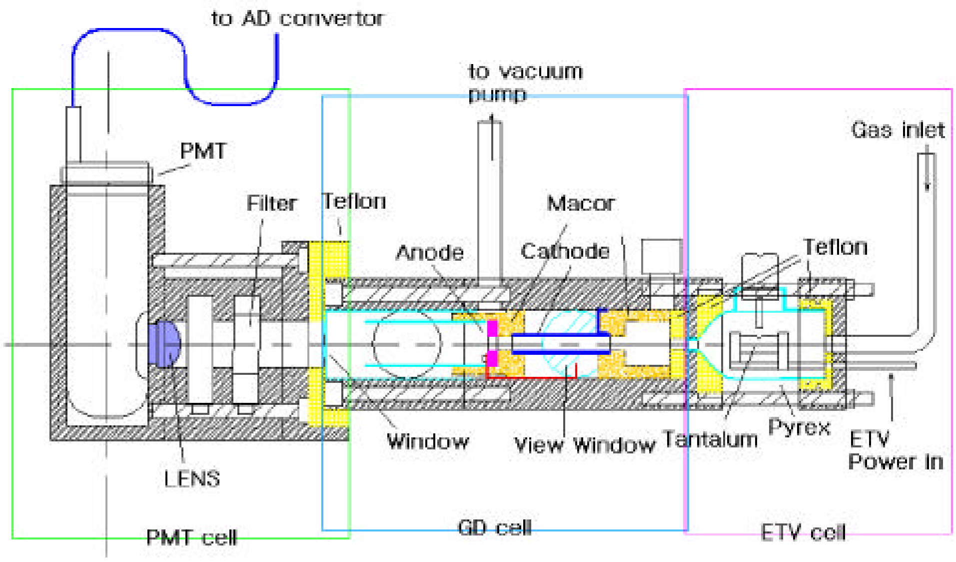
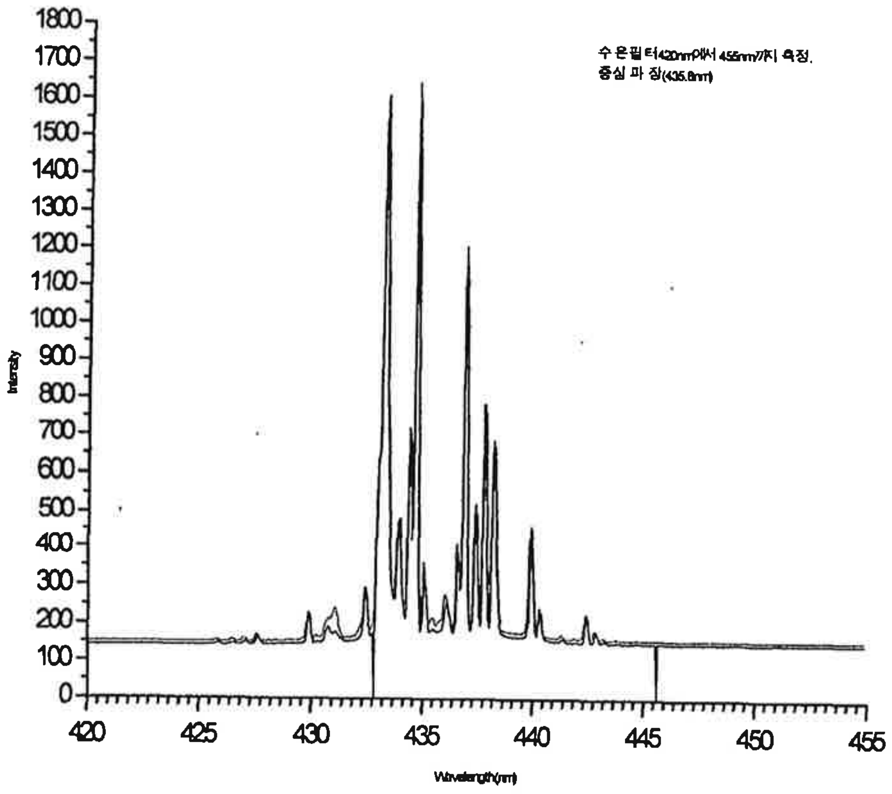


그림 3-9 휴대용 분광기 계략도

최초 파장분리기로서 광학 간섭 필터를 분광기대신하여 사용하기로 하고, 또한 광전자증배관(PMT)을 검출기로 사용하였다(그림 3-9). 이러한 의도에서 PMT 셀을 자체 제작하였다. 이것은 PMT가 아주 미량의 빛에도 민감하게 반응하기 때문이다. 이러한 점에서 PMT셀을 완전히 외부 빛으로부터 차단하기 위해서 글로우 방전셀과 검출기셀을 부착시켰다. 또한 글로우 방전셀로부터 검출기로 전달될 수 있는 열을 감소시키기 위해서 쿨링펜(Cooling Fan)을 PMT 셀에 부착하였다. PMT셀의 구조는 먼저 글로우 방전원으로 부터 발생된 빛에서 단일 파장의 빛을 검출하기 위한 목적으로 필터를 설치할 수 있는 가이드를 만들었으며, 그 다음에 PMT에 빛이 들어가지 못하도록 하는 빛 차폐막을 설치함으로서 필터를 교체 할 때 발생할 수 있는 외부의 강한 빛이 PMT로 들어 PMT를 손상시키는 현상을 막았으며, 또한 이러한 가이드와 빛 차폐막은 움직임에 의한 PMT의 빛으로부터의 노출을 완전히 막을 수 있게 하였다. 하지만, 이렇게 만들어진 구조는 실험을 하는 동안 여러 가지 모순점을 낳았으

며, 그 첫 번째로 글로우 방전원의 세기가 강함으로 인해 필터를 통과한 빛이 PMT에 도달하게 되면 PMT가 쉽게 포화됨으로 인해 정상적으로 작동하지 않는다는 것이다. 그래서 이러한 문제를 보완하기 위해 외부의 빛을 완전히 막는 것과 동시에 PMT셀을 글로우 방전셀에서 발산되는 빛의 방향에 직각방향으로 놓았으며, 빛의 방향을 바꾸기위해서 거울을 사용하였으나, 빛의 감소가 적어 글로우 방전셀과 검출기를 직선으로 놓았을 때와 같은 현상이 나타나, 미러를 사용하지 않고 빔 분리기를 사용하여 빛을 갈라서 검출기로 빛을 집어넣었다. 하지만 이러한 과정과는 상관없이 필터의 파장 선택성에 의해 필터를 사용하여 특정원소를 검출하는데는 무리가 있음을 확인할 수 있었다(그림 3-10). 이러한 것 때문에 검출기 쪽은 다른 방법을 모색하여야 하였다.



3-10 수은 필터를 지난 빛을 분광기를 사용하여 얻은 파장

또한 위에서 밝힌바와 같이 시료주입장치인 전열증기화장치를 외계, 즉 대기압 상에 놓고 시료를 주입하여 측정하였다. 시료 주입장치가 대기압 상에 놓이게 되고 글로우 방전원으로의 시료도입부분에 다른 밸브장치가 존재하지 않음으로 인해서 글로우 방전원 내부의 압력은 전적으로 펌프의 펌핑 능력에만 의존한다는 문제점은 있으나, 압력의 변화는 그렇게 심하게 보이지 않았음을 위에서도 밝힌바 있다. 이러한 현상은 전열장치를 사용하여 실제 표준액체 시료를 주입하였을 때도 압력의 변화는 거의 보이지 않았다. 검출기 파트의 문제점으로 인하여 필터를 사용하여 측정하지 않고 McPHERSON 분광기를 사용하여 표준시료로 사용한 수은의 방출선 중의 하나인 파장 435.8nm을 선택하여 측정하였다. 이 측정을 하기 전에 PDA(Photo Diode Array)를 이용하여 수은 표준시료를 측정하였으며, 무게비로 희석하여 PDA를 사용하여 측정하였다. 이렇게 수은의 방출 피크를 PDA를 사용하여 측정됨을 확인하고(그림 3-11), 시료가 글로우 방전셀까지 도달함을 확인한 후, 수은 램프를 사용하여 McPHERSON 분광기 파장을 확인하고, 보정을 한 다음, 435.8nm의 수은 파장에 McPHERSON 분광기를 고정하여 시간 기준 측정을 하였다.

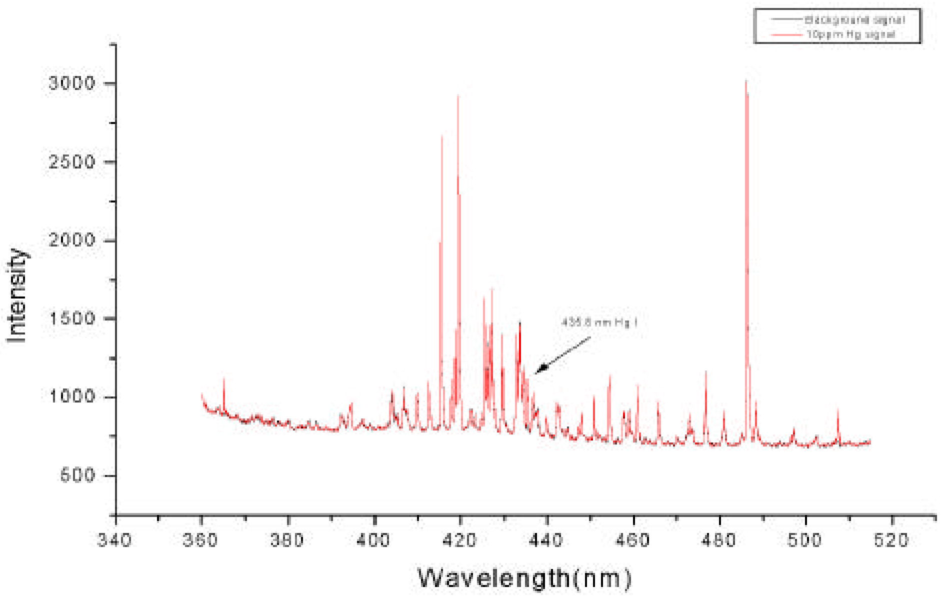


그림 3-11 ETV를 사용하여 측정한 수은 10ppm 신호

3-2. RF-HCGD (Radio Frequency-Hollow Cathod Glow Discharge) 셀의 개발

양극으로부터 전력을 통해 공급된 이차전자의 방출에 이어서 양이온들이 음극으로 이끌리므로 궁극적으로 전류가 흐르게 된다. 따라서 두 전극은 전기(전자)를 전도해야 한다. 그러나 불행히도 고체분석시료는 금속 및 합금뿐만아니라 유리·세라믹 등 전기적으로 부도체인 것이 많이 존재한다. 이런 형태의 비전도성소재를 분석하기 위하여는 시료를 전도성으로 하기 위하여 RF전원을 사용하여 분석해야 하며, 또한 유도형 RFGD-AES보다 안정한 플라스마를 유지하는 것이 특징이다. 또한 사회에서 중요시되고 있는 식품에서의 각종 유해중금속들에 민감한 반응을 보이고 있는바 이 용량형 RFGD-AES에서 표준 쌀 시료중의 각종 유해중금속들에 대한 성분분석을 하고자 한다.

가. 실험기기 및 시료

- Detector: PDA(PhotoDiode Array, Oriel Co.)
- Rotary Vane Pump(Woosung Vacuum Co.)
- RF-Power Generator(300 Watt, Young Sin Engineering)
- ETV-Power Supply(Korea Switching, KSC)
- Electrodes(Cu Plate)-10 x 30 mm
- Quartz Tube(I.D.: 4.0mm, O.D.:6.0mm)
- Flow gas(Ar, He): Ultra High Purity(99.99%)
- Aluminum(Al) foil
- Computer(Pentium, Goldstar Co.)
- TC Vacuum Gauge(Varian Co.)
- Hg(Mercury) Atomic Absorption Standard Solution 1010ppm (Aldrich Chemical Co.)
- Cd(Cadmium) Atomic Absorption Standard Solution 1005ppm (Aldrich Chemical Co.)

· Pb(Lead) Atomic Absorption Standard Solution 1010ppm
(Aldrich Chemical Co.)
· 표준 쌀분말 시료(As, Cu, Pb, Hg, Cr, Cd를 각각 건조 중량 기준 1.0㎍/g 이 되도록 제조 과정 중에 첨가하여 제조한 고농도 오염시료)

나. 실험방법

Radio Frequency를 이용한 플라스마의 안정도를 측정하기 위하여 Ar과 He gas를 이용했으며, Flow rate는 20~40cc/min(증가치는 5cc/min)까지, 그리고 RF-Power는 20~100Watt(증가치는 10Watt)까지 실험조건을 변경하면서 안정도를 관찰해서, RSD(%)를 산출하였다. Radio Frequency를 이용한 플라스마에서의 실제시료의 사용으로 대략적인 유해중금속들의 방출선을 확인하였다. 그리고 이 실험에 사용된 실제시료로는 Adrich사에서 시판되는 시약 Pb, Cd, Hg를 증류수로 희석하여 사용하였으며 이때 사용한 100㎖ 용량 플라스크의 무게 오차범위는 ±0.05이다. 또한 시료주입기(Sample Introduction System)인 ETV(ElectroThermal Vaporization) System을 이용하였으며, ETV-RFGD Cell내의 Local Pressure는 2.78~3.10torr를 유지한 상태에서, ETV 내의 Tantalum foil에 시료전처리를 거치지 않은 액체시료를 직접 syringe로 20㎕씩 주사하였고 이때 걸어준 전류는 40A정도였으며 이때 액체시료는 Ashing→drying→vaporization에 의한 atomization(원자화)이 일어나도록 했다. 감압상태하에서 시료의 손실과 오염을 최대한 줄였으며 재현성있는 결과를 위하여 ETV를 사용하였다.

원자 방출법으로 Radio Frequency를 이용한 플라스마를 이용하였으며, 이 실험을 위하여 새로운 RFGD-AES Cell을 제작하였다. 용량형 RFGD-AES cell의 장점은 무엇보다도 전자(e-)가 펄스형식의 진동주기를 가지고 평균적으로 어떤 방향성을 가진 입자운동을 하기 때문에 안정한 플라스마를 가지는 것이 특징이다. 이러한 연유로 인해서 재현성이 좋음을 알수 있으므로 이에 맞는 실험을 통하여 RSD(%)를 확인하였다. 또한 30분 동안 플라스마의 안정성을 조사하였다.

이 실험이 끝난후에 표준 쌀분말 시료 0.01g을 전자저울로 무게를 재어 얻은후 ETV cell내의 Alumium(Al) foil위에 넣은 후 He gas와 Ar gas를 flow시킨후 안정한 local pressure일 때 ETV power를 공급했다. 검출기로는 PDA(PhotoDiode Array)를 써서 표준 쌀분말 시료중에 고농도로 포함되어 있는 각종 유해중금속들을 조사하였다.

표 3-4 분석조건을 최적화하기 위한 실험조건

Flow / gas	He	Ar
Flow rate	30cc/min	30cc/min
RF-Power	100Watt	90~100Watt
Local Pressure	1.0~2.0 torr	

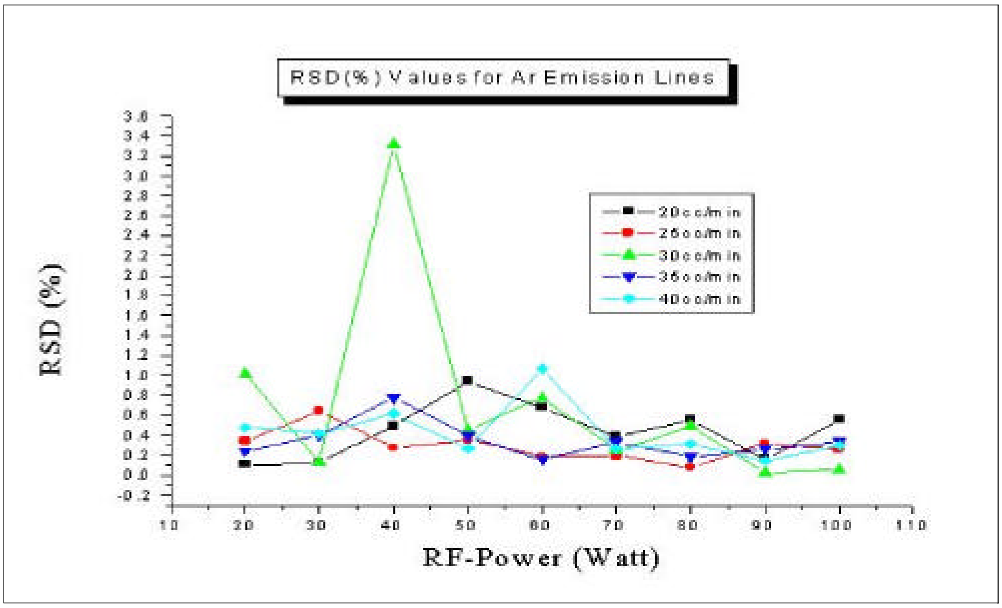


그림 3-12 RF-GD에서 Ar 플라스마의 안정도에 대한 RSD 값들

▶Ar plasma stability-Flow rate(30 cc/min)

RF-Power(90 100 Watt)

Local Pressure(1.0 2.0 torr)

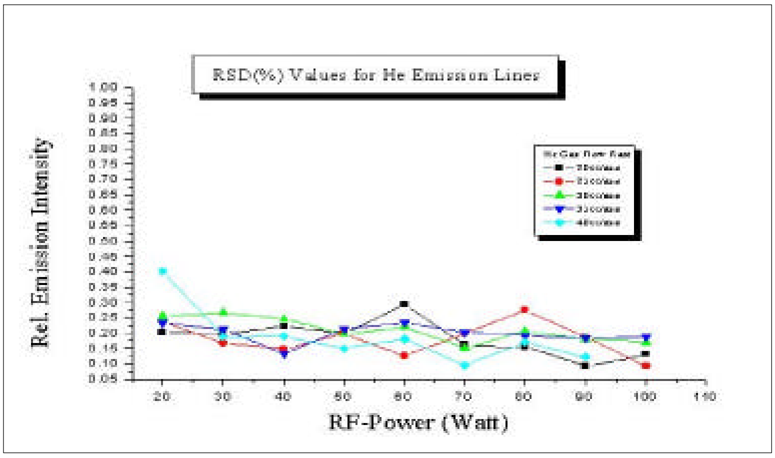


그림 3-13 RF-GD**에서** He **플라스마의 안정도에 대한** RSD **값들**

▶He plasma stability-Flow rate(30 cc/min)

RF-Power(100 Watt)

Local Pressure(1.0 2.0 torr)

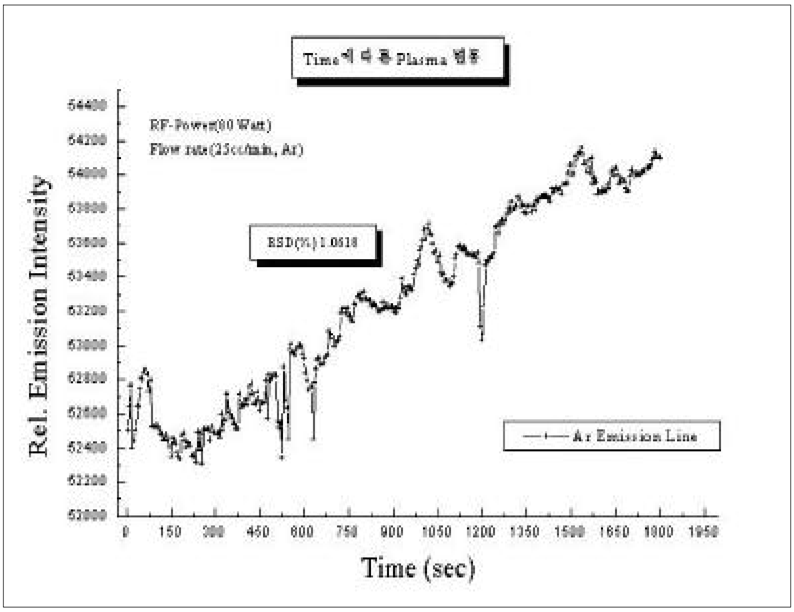


그림 3-14 Time**에 따른** Plasma **변동**

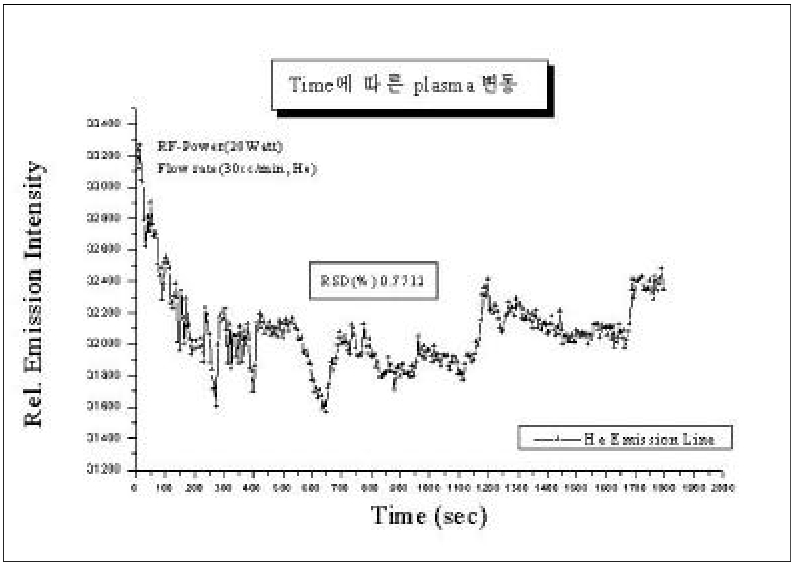


그림 3-15 Radio frequency를 **이용한** Ar **플라스마와** He **플라스마에서의** Pb,Cd,Hg**의 방출선**

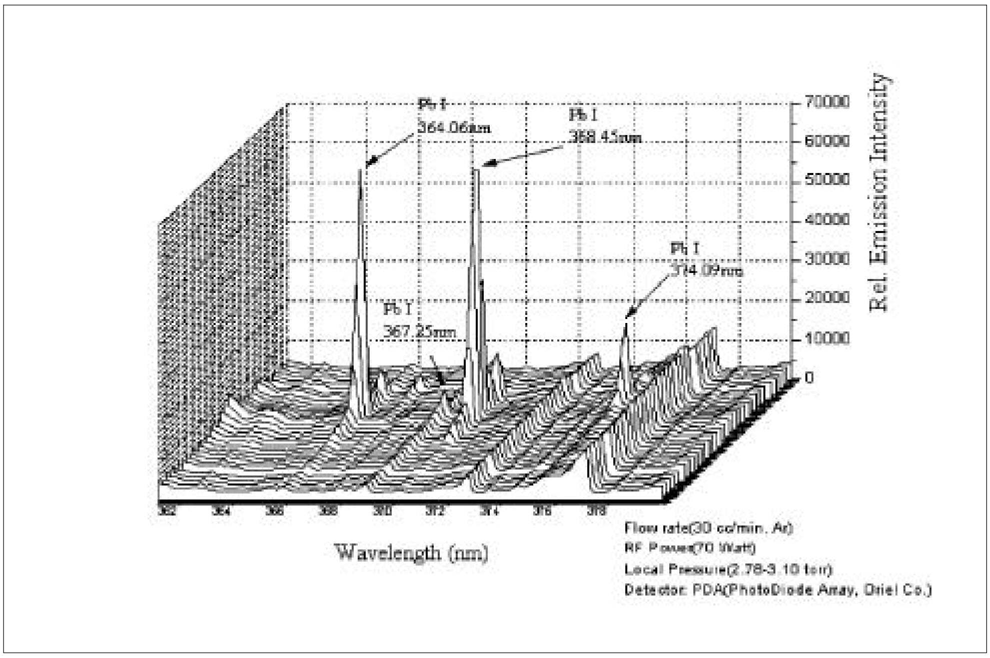


그림 3-16 Ar **방전가스에서의** Pb**의 방출선**

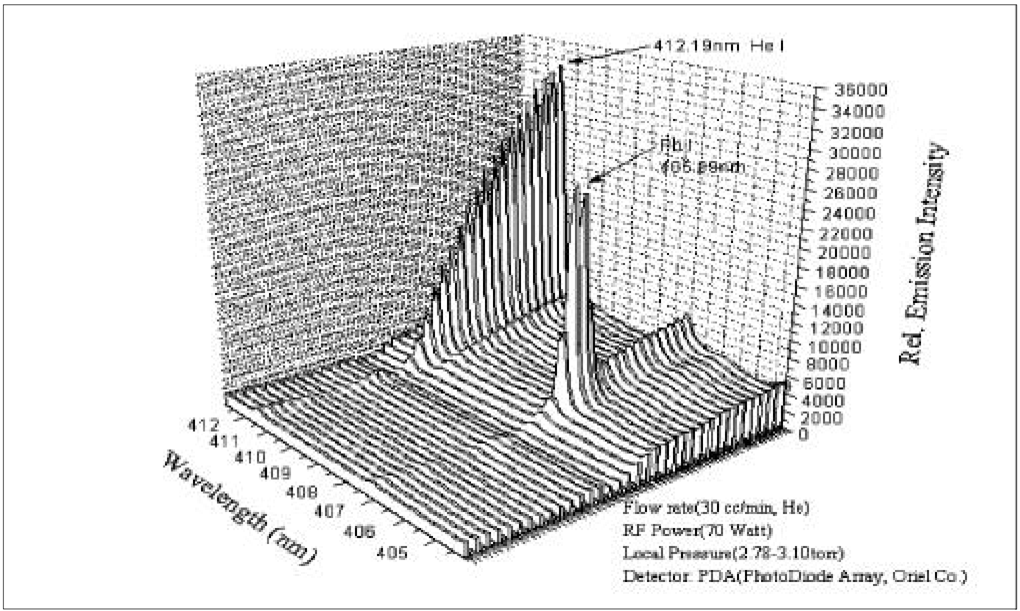


그림 3-17 He **방전가스에서의** Pb**의 방출선**

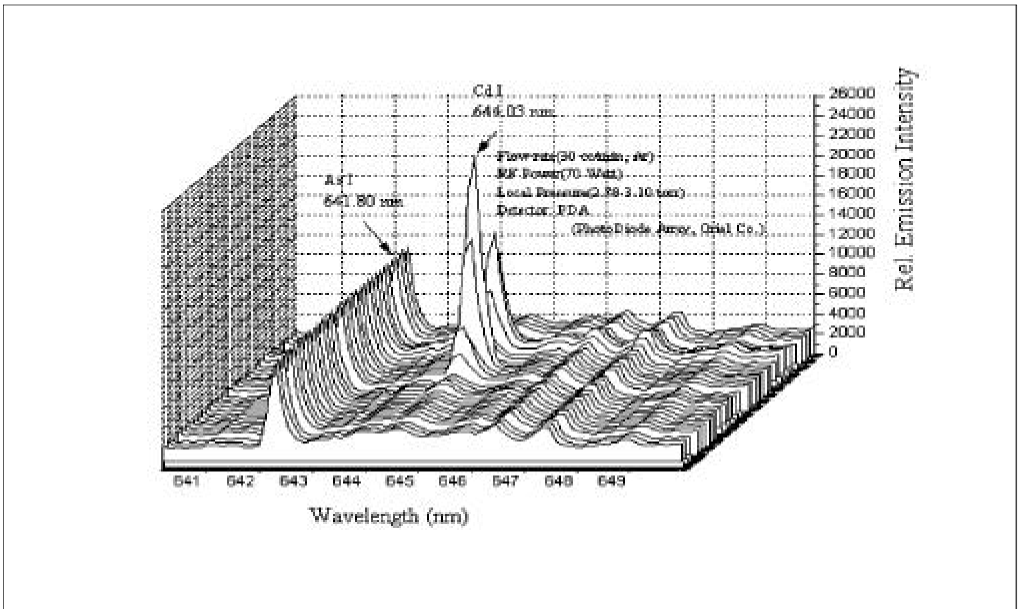


그림 3-18 Ar **방전가스에서의** Cd**의 방출선**

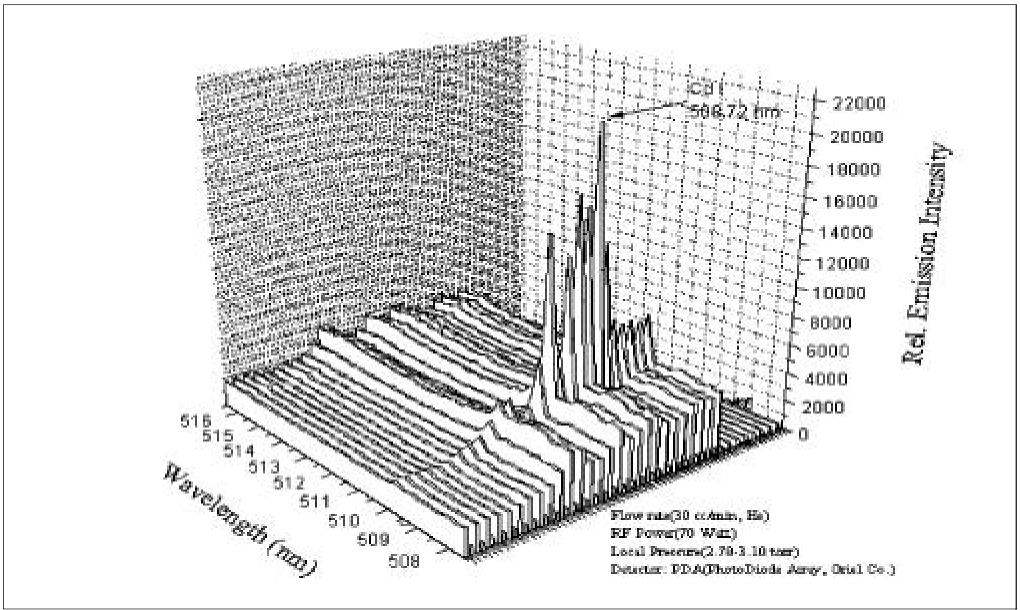


그림 3-19 He **방전가스에서의** Cd**의 방출선**

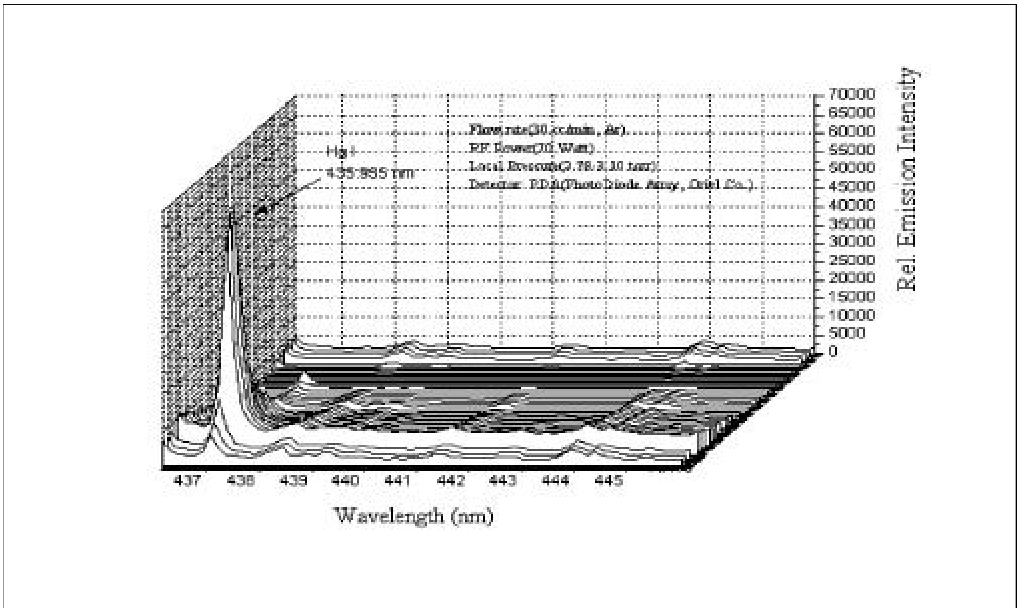


그림 3-20 Ar **방전가스에서의** Hg**의 방출선**

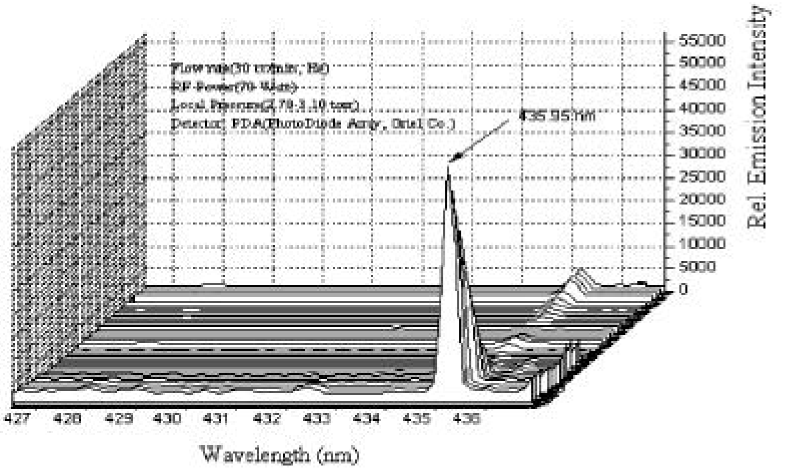


그림 3-21 He 방전가스에서의 Hg의 방출선

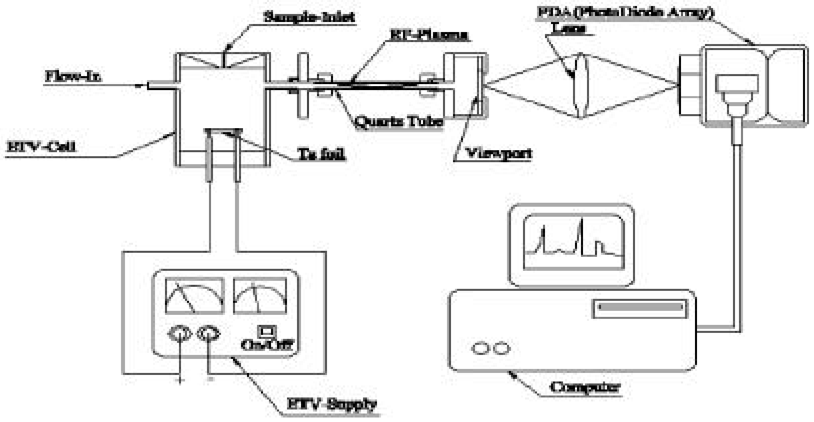


그림 3-22 초기 ETV-RF-GD System의 개략도

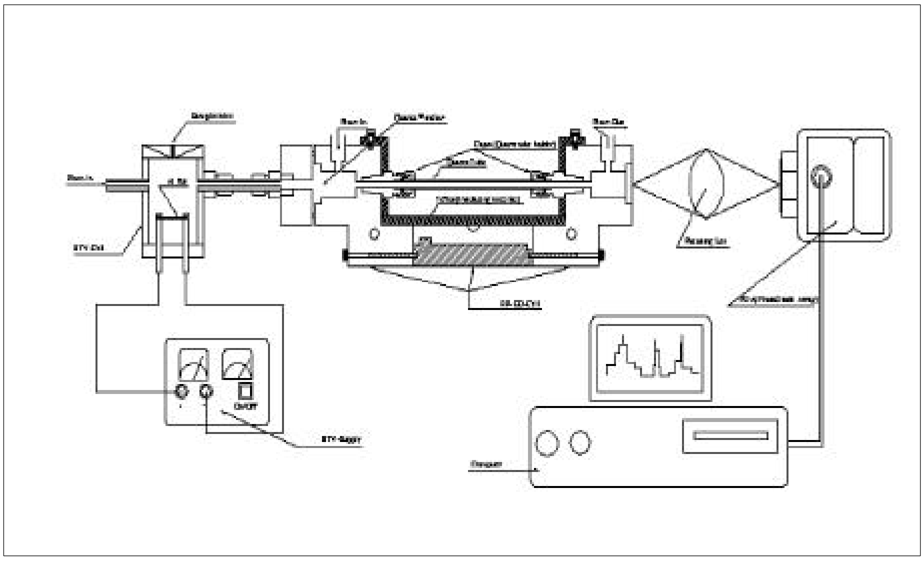


그림 3-23 현재의 ETV-RFGD System의 개략도

다. 실험결과 및 검토

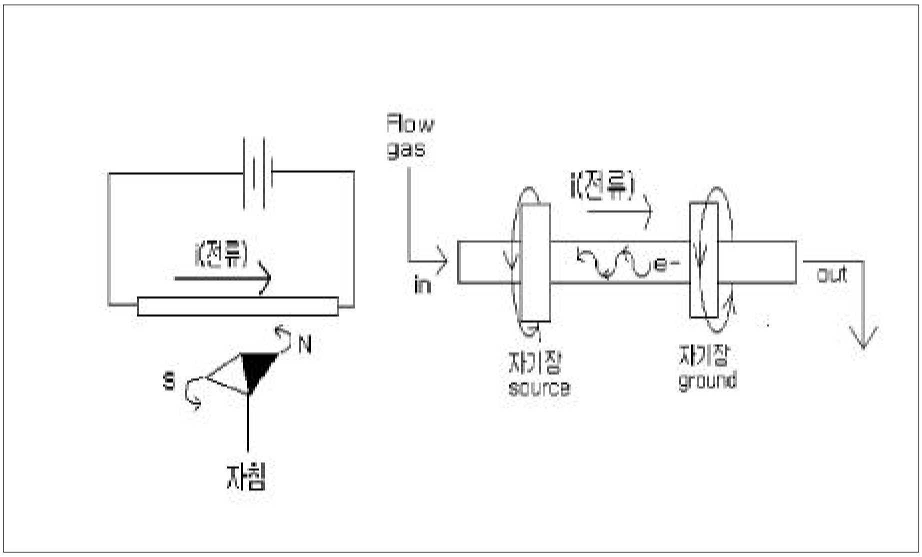


그림 3-24 라디오파(Radio Frequency의 원리)

도체에 전류가 흐름으로써 자기장이 생기며, 자기장의 거동을 살펴보면 전류가 나아가는 방향즉, 펄스형식의 진동주기를 가지고 평균적으로 어떤 방향성을 가진 입자운동을 하기 때문에 안정한 플라스마를 가지는 것이 특징이다. 이러한 연유로 인해서 재현성이 좋음을 알수 있으므로 이에 맞는 실험을 통하여 RSD(%)를 확인한 결과 He Discharge나 Ar Discharge에서 1%미만의 안정한 플라스마를 가짐을 알수 있었고, 또한 30분동안의 Time을 가지고 실험을 한 결과 시간이 갈수록 플라스마가 안정해 짐을 알수 있었다.

이전의 ETV-RFGD-AES cell로 확인해본 유해중금속(Pb, Cd, Hg)들을 바탕으로 현재 새로 만든 ETV-RFGD-AES cell에서 표준 쌀 분말 시료를 가지고 이 시료에 고농도로 포함된 유해중금속들을 확인을 하려고 시도해 보았으나 아직은 결과가 나오질 않고 있다. 그 이유는 아마도 이전에 사용한 Tantalum foil보다 현재의 Alumium foil이 훨씬 더 전기전도율이 좋아서 시료를 잘 태우지 못할것이라고 생각하고 있다. 이 문제만 해결된다면 표준 쌀분말 시료에 포함되어있는 유해중금속들에 대한 성분분석이 이루어질 것이라고 확신한다.

제 4 장 시제품 제작 및 운용 프로그램의 개발

제 1 절 운용 프로그램 개발

1-1. 검량선 작성을 위한 이론적 배경

검량선은 미지 시료와 비슷한 조성 중에 함유된 분석 목적 원소의 일정 기지량을 이용하여 만든 표준 곡선으로, 공인된 표준 용액을 사용하며 농도 값(PPM)은 횡축으로 잡았고 광원의 세기를 종축으로 설정하였다. 작성된 검량선은 미지 시료의 농도를 구하는데 사용하였다. 검량선 작성의 방법으로 통계적 회귀분석(regression analysis)을 사용하였으며, 미지의 회귀계수의 추정량을 최소가 되도록 하고자 최소자승법(Method of least squares)을 사용하였다.

가. 회귀분석(regression analysis)

어떤 한 변수로부터 다른 변수의 변화를 예측하려고 할 때, 다른 변수에 영향을 주는 변수를 설명변수(explanatory variable) 혹은 독립변수(independent variable)라 하며, 설명변수에 의해서 설명되어지는 변수를 반응변수(response variable)라 한다. 회귀분석(regression analysis)은 설명변수로 부터 반응변수를 예측하기 위하여 설명변수와 반응변수의 구체적인 함수 관계를 규명하는데 이용되는 통계적 분석 방법이다. 본 연구에서는 회귀분석 방법중에 두 변수간의 직선관계를 모형화 하여 분석하는 단순선형회귀모형(simple linear regression model)을 사용하였다.

단순선형회귀모형은 주어진 설명변수 X의 값 X_i에서 반응변수 Y의 관측값 Y_i의 관계를 다음과 같은 선형으로 가정할 수 있을 때 반응변수 Y와 설명변수 X의 회귀모형을 단순선명회귀 모형이라고 한다.

단순선형회귀 모형

$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \varepsilon_i$ $\qquad i=1,...n$

여기서,

Y_i는 i번째 관측된 반응 변수의 값,
X_i는 i번째 주어진 설명 변수의 값,
β_0는 직선의 절편(x=0일 때 y값)을 나타내는 미지의 회귀 계수
β_1는 직선의 기울기(x의 단위 변화량에 대한 y의 변화량)을 나타내는 미지의 회귀 계수
ε_i는 i번째 오차 항으로 $N(0, \sigma^2)$을 따르는 확률 변수이다.

나. 최소자승법

데이터 (x,y)가 있을 때, 정확한 횡축의 좌표 값 Xi에 대한 부정확한 종축의 좌표 값 Yi가 있다고 할 때, 최소자승법(method of least squares)은 데이터 점들 사이의 최적의 직선을 구하는 식이다.

$$y = mx + b \qquad (식\ 4\text{-}1)$$

$$m = \frac{N\sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{N\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{\overline{xy} - \bar{x}\bar{y}}{s_x^2(N-1)/N} \qquad (식\ 4\text{-}2)$$

$$\left(s_x = \frac{\sqrt{\sum x_i^2 - N\overline{x}^2}}{N-1} = \sqrt{\sum \frac{x_i^2}{N-1} - \frac{(\sum x_i)}{N(N-1)}}, \quad \overline{x_i} = \frac{\sum x_i}{N} \right)$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \qquad (식\ 4\text{-}3)$$

m 과 b 의 값을 간단한 계산으로 구할 수 있다.

최소자승 곡선은 sense 제곱된 각기 다른 y 값 사이의 차이를 나타내며 작용하는 실제값 은 yi 는 최소값이다. 기울기를 구하고 실험 데이터인 y 절편값을 구하는 목적으로 사용되어진다. 그들의 표준편차는 다음과 같은 식으

로 나타낸다

$$S_m = \frac{S_d}{S_x \sqrt{\sum N - 1}} \qquad (식\ 4-4)$$

$$S_d = S_m \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N}} \qquad (식\ 4-5)$$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - b\sum y_i - m\sum x_i y_i}{N-2}} \qquad (식\ 4-6)$$

아연 표준용액의 불꽃 원자 흡수법의 실험값으로 아래표를 얻었다.

x = ppm Zn^{2+}	0.5	1.0	1.50	2.00	2.50
y = absorbance	0.130	0.200	0.350	0.430	0.490

위의 데이터로 최소자승법을 적용하여 기울기와 y절편값을 구하면 다음과 같다.

$$\sum x_i = 5\bar{x} \qquad \sum y_i = 5\bar{y} = 1.600 \sum x_i^2$$

$$\sum x_i^2 = 13.750 \ \sum y_i^2 = 0.6444 \ \sum x_i y_i = 5\overline{xy} = 2.875$$

$$m = \frac{5(2.875) - (7.50)(1.600)}{5(13.750) - (7.50)^2} = 0.190$$

$$b = \frac{1.600}{5} - (1.190)\frac{7.50}{5} = 0.0350$$

그러므로 최소자승 곡선은 다음과 같다.

y= 0.190x + 0.0350

최소자승곡선은 정량분석에 사용되는 검량선이 된다. 이 검량선을 바탕으로 농도가 추정되며, 검량선의 정확도에 따라 농도의 정확한 분석 여부가 결정된다.

1-2. 제어 및 분석능 향상을 위한 프로그램 개발

가. A/D Amplifier를 장착한 휴대용 분광계를 위한 한빛 프로그램

농산물의 중금속 분석을 위한 기기관련 제어 및 분석 소프트웨어는 A/D Amplification으로 부터의 방출 스펙트럼의 Analogue 신호를 제어하는 제어 프로그램과 방출 스펙트럼의 최고 Intensity(빛의 세기)값을 이용하여 표준 시료의 검량선을 구현하여 정량분석을 수행하고, 방출 스펙트럼 피크 부분의 적분을 수행하여 그 적분값으로 검량선 작성을 구현하여, 빛의 세기와 적분값을 상호 비교하여 본 기기에 알맞는 최적의 실험환경과 분석의 수행을 도울수 있게 하였다.

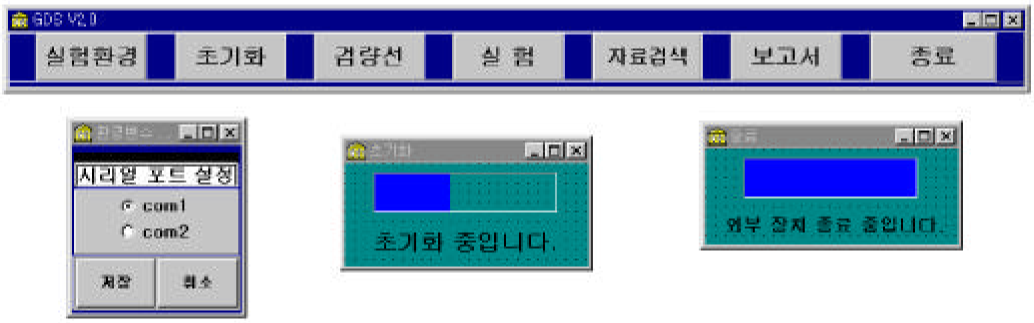


그림 4-1 소프트웨어의 메뉴바 및 작은 화면 모음

그림 4-1의 상단 부분은 [실험환경], [초기화], [검량선], [실험], [자료검색], [종료]등의 메뉴버튼을 가진 메뉴바를 보여준다. [실험환경]에서는 A/D Amplification이 Computer와의 제어를 위해 RS-232C COM port의 설정을 수행한다. [초기화] 및 [종료]는 프로그램 실행으로 인한 여러 외부장치의 안정성을 위해 프로그램 시작과 종료시에 지연시간을 주게 된다. 이 외에도 스펙트럼의 자료를 저장하기 위해 파일명을 입력받는 창 등 프로그램 수행을 위해 작은 화면들이 연동되어 수행된다.

[검량선], [실험], [자료검색], [보고서]등을 자세히 설명하기로 한다.

(1) 프로그램 중 검량선 작성

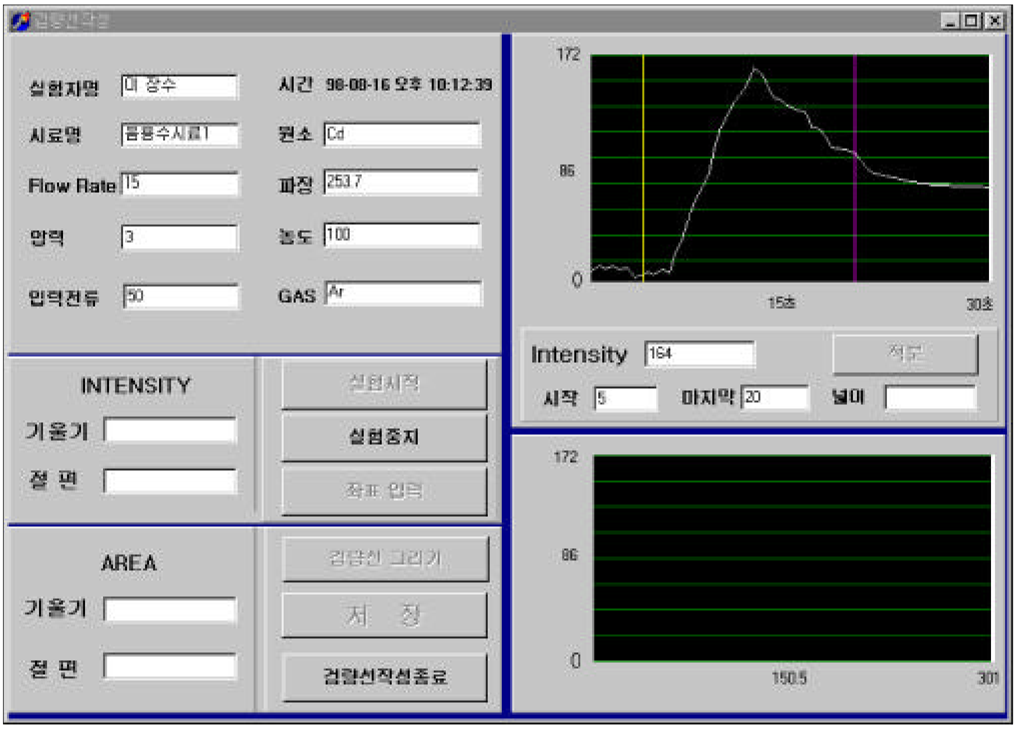


그림 4-2 소프트웨어 중 검량선 화면

실험환경이 DB의 자료로 사용되며, 상단 그래프에 나타나는 방출 스펙트럼 피크의 적분의 시작점과 끝점을 실험자가 마우스의 이동으로 세밀하게 조정할 수 있다. 검량선의 시료로는 표준시료가 사용되며 적어도 2 개 이상의 시료를 사용하여야만 하단 그래프에 검량선을 작성되도록 구현되었다. Intensity(빛의 세기), Area(적분)은 최소자승법을 사용하여 1 차 함수로서 검량선이 작성되며 각각의 기울기와 절편이 DB자료로서 저장된다.

(2) 프로그램 중 실험

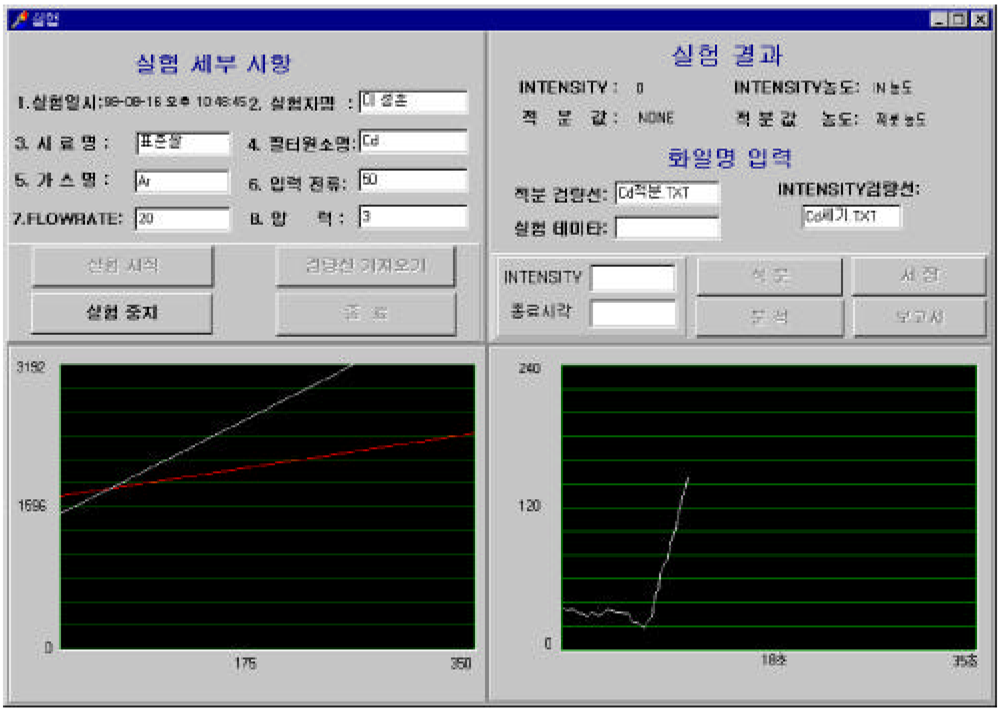


그림 4-3 소프트웨어 중 실험 화면

[실험]에서는 미지 원소가 들어있는 실험시료를 분석할 수 있다. 좌측의 실험세부사항에서는 실험환경들을 입력하며 DB로 저장되는 이 자료들은 [보고서]에서 사용

되어진다. 분석하고자 하는 원소를 반드시 기입해야 하며 이는 전에 작성된 [검량선]의 DB를 불러오는 Key를 제공한다. 좌측 그래프 중 흰색선은 피크의 적분값으로 작성된 검량선이고 붉은선은 피크의 최대 세기값으로 작성된 검량선이다. 좌측 그래프는 현재 실험중인 미지시료의 방출 스펙트럼을 보여준다. 실험결과로는 피크의 적분값으로 알수 있는 농도와 피크의 최대 세기값으로 알수 있는 농도를 동시에 알 수 있어, 상호 비교연구가 가능하다. 그래프에는 일정한 간격으로 수평선이 그어져 있는데 이는 방출 스펙트럼의 세기값을 쉽게 구분할 수 있도록 한다. 본 기기는 감도가 좋기 때문에 방전환경에 굉장히 민감하다. 그러므로, 실험자료의 정확한 분석을 위해 [실험]에서는 검량선 가져오기 실행 후에 연동되어 보여지는 검량선 환경들([검량선]의 실험환경들)과 비슷한 환경에서 실험하는 것이 좋다. 실험시간은 Windos 환경의 설정시간을 자동으로 인식하도록 하였고, 실험이 끝난 후 실험화일은 사용자가 직접 입력 할 수 있도록 하였다.

(3) 프로그램 중 검색

관련된 실험을 위해 실험결과를 찾도록 할 때 앞서 [검량선], [실험]에서 입력된 실험환경들과 실험결과들이 저장된 파일명들을 검색할 수 있도록 한다. 검색어를 기입하여 검색할 수 있는 검색필드로는 실험자명, 시료명, 원소명, 전류값 등으로 구현되었다. 입력한 검색어 중 검색 필드에 검색어에 해당하는 레코드가 여러개 있을 경우 연속적인 검색을 위해 다음 레코드로 pointer(포인터)를 넘겨 주는 <계속검색> 루틴과 검색된 자료를 즉시 출력하기 위해 <보고서 출력> 루틴을 포함하고 있다. 실험과 관련된 실험환경의 입력들이 많아 실험자료의 DBgrid(데이터 베이스 그리드)가 모든 입력값들을 보여 주지 못해 실험자가 실험환경을 한꺼번에 볼 수 없는 번거로움을 덜기 위해 하단의 조그마한 창에서 처럼 모든 실험환경을 보여주는 <자세히> 루틴이 포함되었다.

그림 4-4 소프트웨어 중 DB 검색과 자세히 보기 화면

(4) 프로그램 중 보고서 출력

[보고서] 중 아래의 그래프에는 파란선의 적분 검량선, 적색의 최대 빛의 세기 검량선, 흑색의 방출 스펙트럼을 동시에 볼 수 있다.

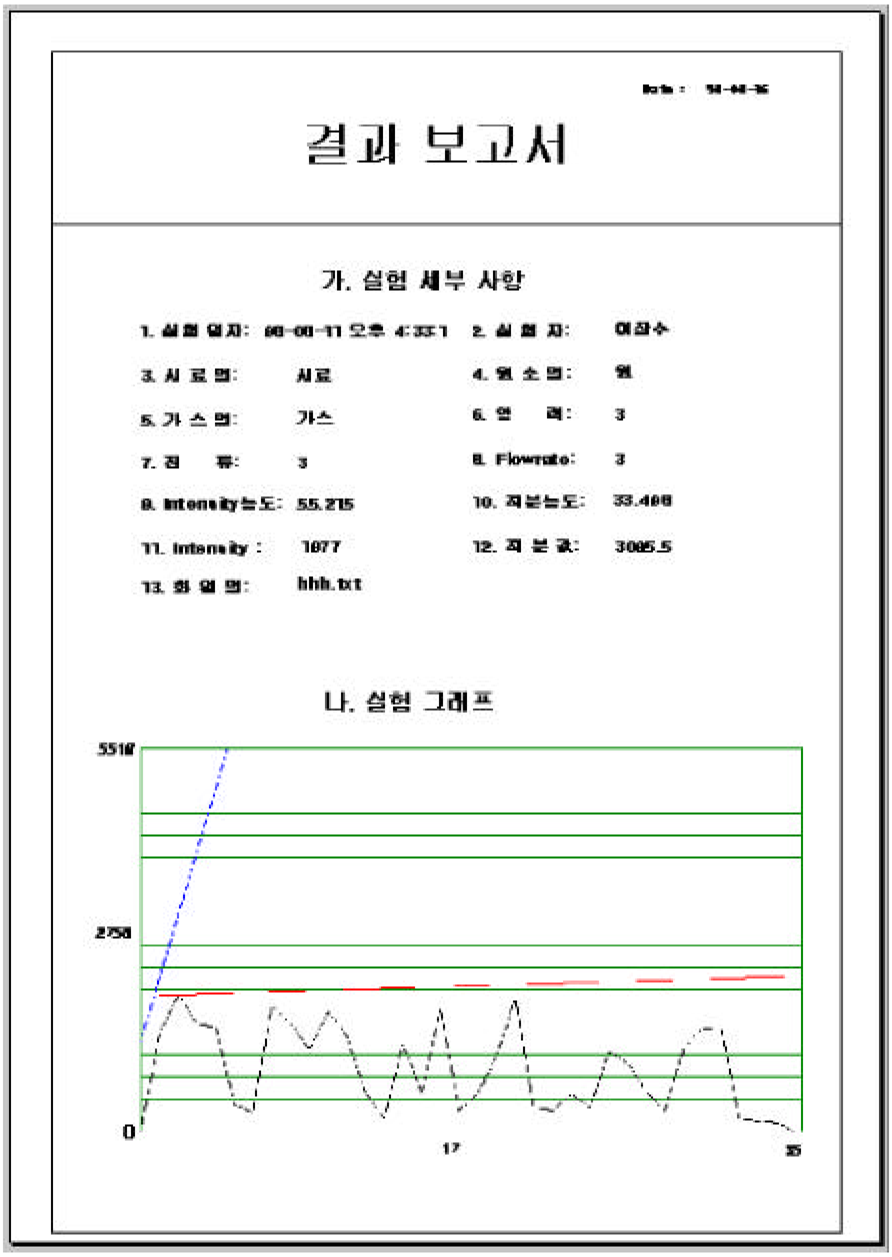


그림 4-5 소프트웨어 중 보고서 화면

나. 시제품을 위한 제어 및 분석 프로그램

(1) 실험기기 설정

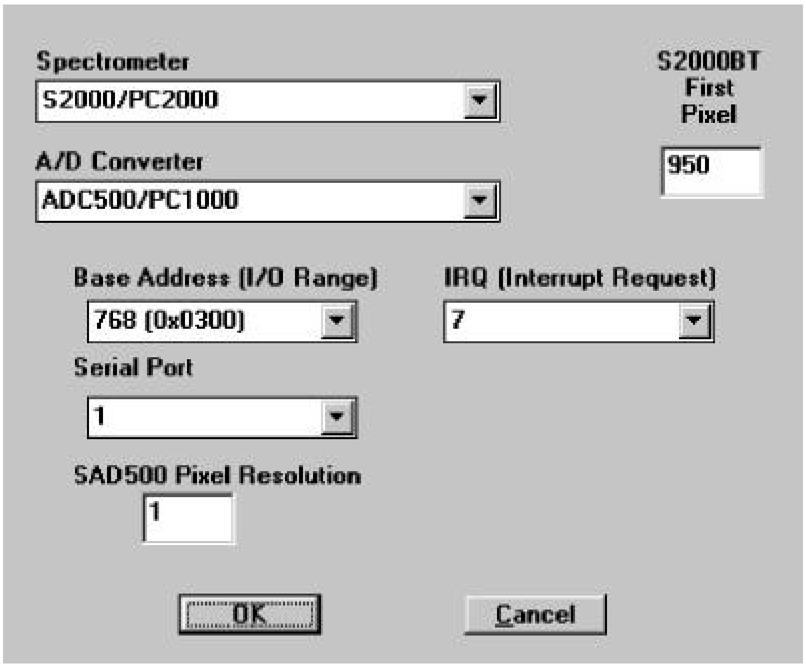


그림 4-6 GDSA2000Y 중 실험기기 설정

본 연구에서 개발한 휴대용 중금속 분석기기(GDS2000Y)는 단색화장치로서 미국 OCEAN OPTIC사의 S2000을 장착하고 있으며, 그림은 장치설정관련 항목들을 나타내고 있다. 프로그램(GDSA2000Y)에서는 3.5 인치 1.44 Mbyte 디스켓 4 장으로 프로그램을 설치한 후 제일 처음 프로그램을 시동할 때 설정된다.

(2) 실험환경 설정

1)시료명 입력

그림 4-7 GDS2000Y 중 시료명 입력

측정하고자하는 시료의 이름을 입력한다.
실험결과의 데이터베이스와 검색항목이 된다.

2)실험환경 설정

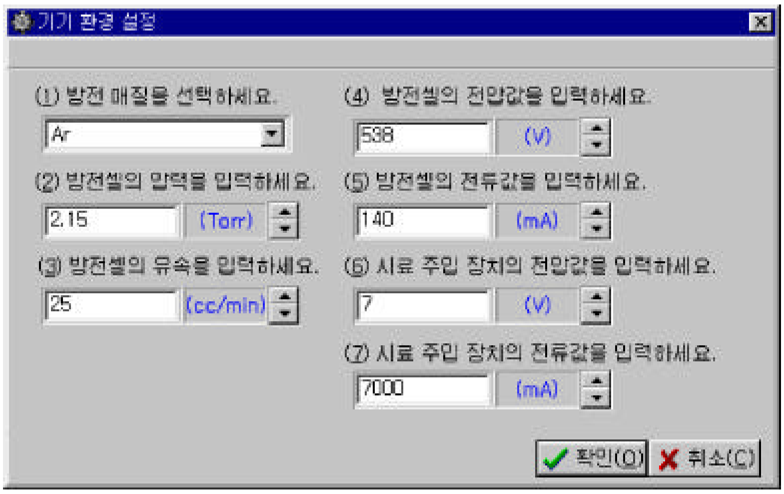


그림 4-8 GDS2000Y 중 시료명 입력

방전매질, 방전셀의 압력-유속-전압-전류, 시료주입장치의 전압-전류 등 실험환경을 설정한다.

3)측정환경 설정

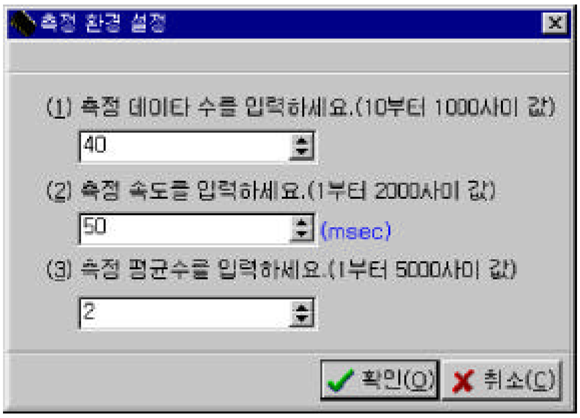


그림 4-9 GDS2000Y 중 시료명 입력

스캔 데이터 수, 스캔 간격, 측정 평균수 등 방출 스펙트럼을 받아들이는 자료수집관련 설정을 수행한다.

4)원소 및 파장 설정

가운데 부분의 주기율표에서 측정원소를 선택하거나 원소 콤보박스에서 시표명(영어기호 2자)를 직접입력 또는 콤보박스창에서 방향키를 사용하여 원소를 선택할 수 있다.

원소가 선택되어지면 오른쪽 메모창에 분석할 수 있는 파장이 나타난다.

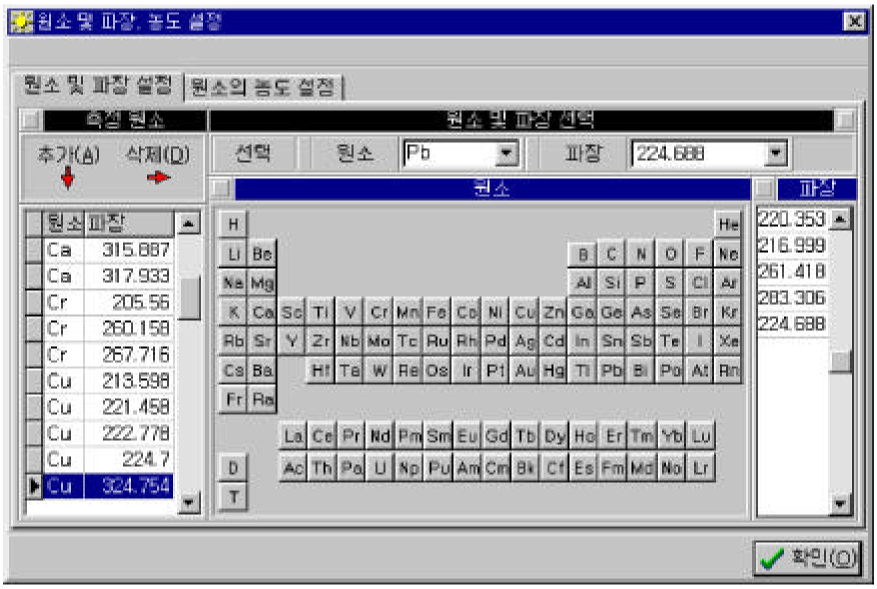


그림 4-10 GDS2000Y 중 시료명 입력

5)원소의 농도 설정

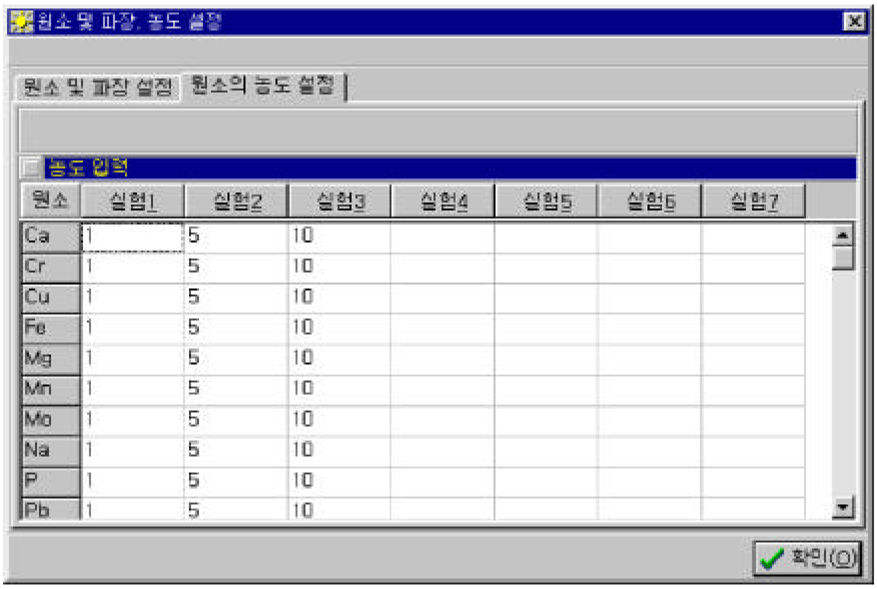


그림 4-11 GDS2000Y 중 원소의 농도 설정

검량선을 작성하고자하는 원소로 만들어진 표준 시료로 최대 7 개 까지 검량농도를 입력할 수 있도록 하였다.

열의 처음을 선택하면 일괄적인 값으로 입력되어, 개별적인 입력의 불편을 해소하였고, 각 시료내의 개별적인 함량이 들어 있을 경우에도 원하는 농도 값으로 개별입력이 가능하도록 디자인 되어 있다.

(3) 검량선 실험

1)바탕선 측정

시료가 표준쌀일 경우 표준쌀을 녹인 질산과 황산용액으로 바탕선 측정을 한다

2)표준시료 측정

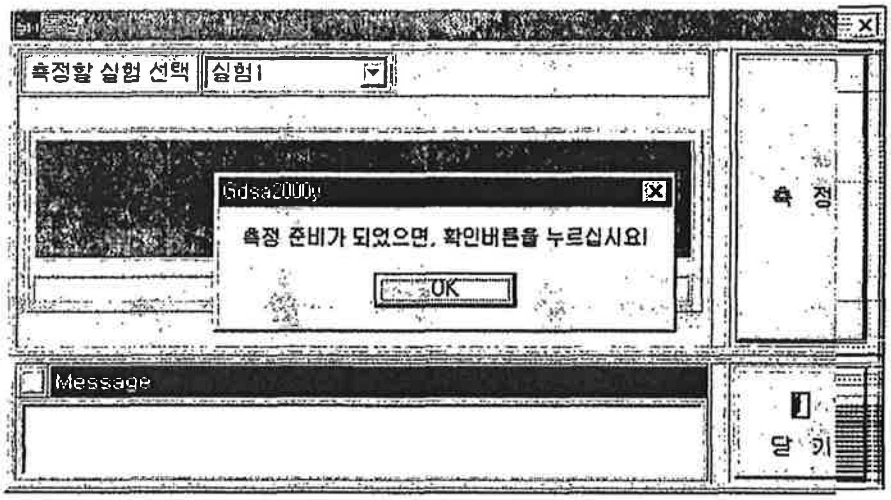


그림 4-12 GDS2000Y 중 표준시료 측정

바탕선 시료를 측정한 후 표준시료를 측정한다.
콤보박스에서 수행하는 실험의 순번에 맞추어 측정하도록 한다.

(4) 검량선 작성

1)검량선의 설정

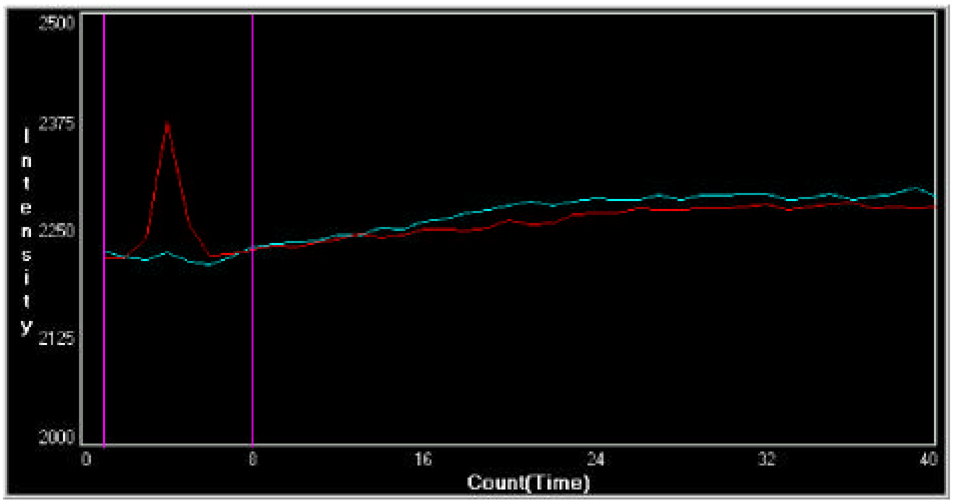


그림 4-13 GDS2000Y 중 검량선의 설정

검량선의 2 가지 대상은 관심있는 원소의 파장에서 광량의 최고 세기와 일정시간간격동안의 광량의 합으로 설정하였다.
대체로 들뜸온도가 높은 원소는 낮고 긴세기를 나타내며 들뜸온도가 낮은 원소는 높고 짧은 세기를 나타내었다.

2)검량선의 저장

검량선을 작성하고자하는 원소로 만들어진 표준시료로 최대 7 개 까지 검량농도를 입력할 수 있도록 하였다.
열의 처음을 선택하면 일괄적인 값으로 입력되어, 개별적인 입력의 불편을 해소하였고, 각 시료내의 개별적인 함량이 들어있을 경우에도 원하는 농도값으로 개별입력 가능하도록 디자인 되었고, 작성된 검량선은 항상 최근의 값으로 갱신되도록 하였다.

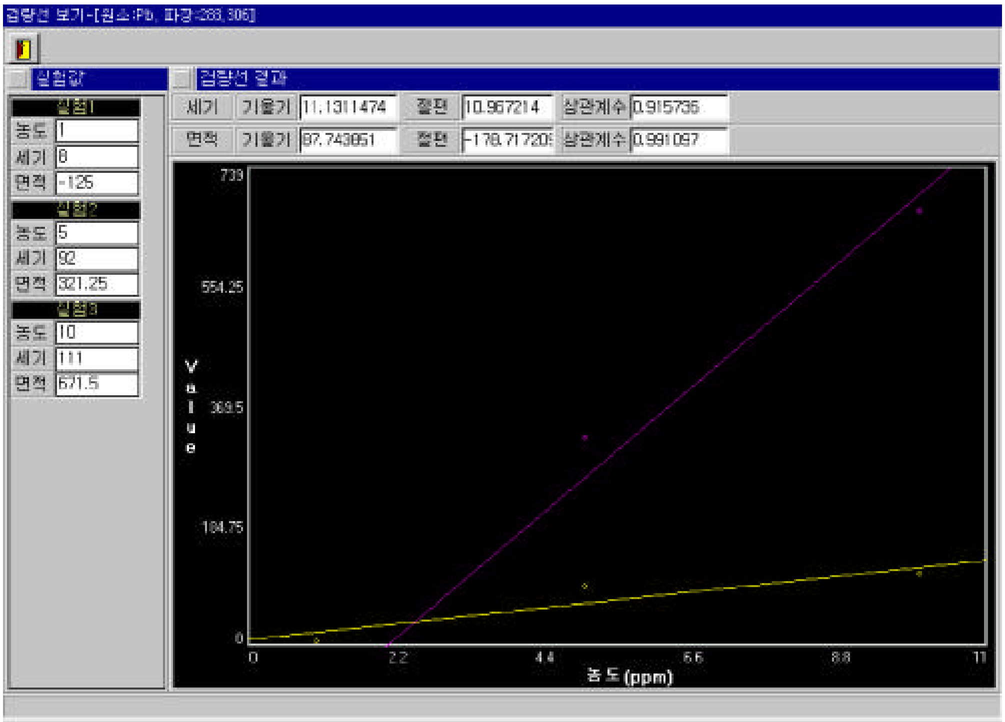


그림 4-14 GDS2000Y 중 검량선의 저장

(5) 정량 분석

1)참조 검량선 불러오기

왼쪽의 실험내역화면에는 만들어진 검량선에 대한 실험환경을 보여 주고 오른쪽에서는 선택된 환경에서의 원소 및 파장을 나타내고 있다.

검량선의 실험환경들은 모든 글로우 방전 셀의 모든 환경들을 검색없이 보여주며, 각각의 환경들에 대한 정렬은 최대, 최소의 순서로 제일 위의 항목(열)명을 누르면 자동적으로 순서가 정렬된다.

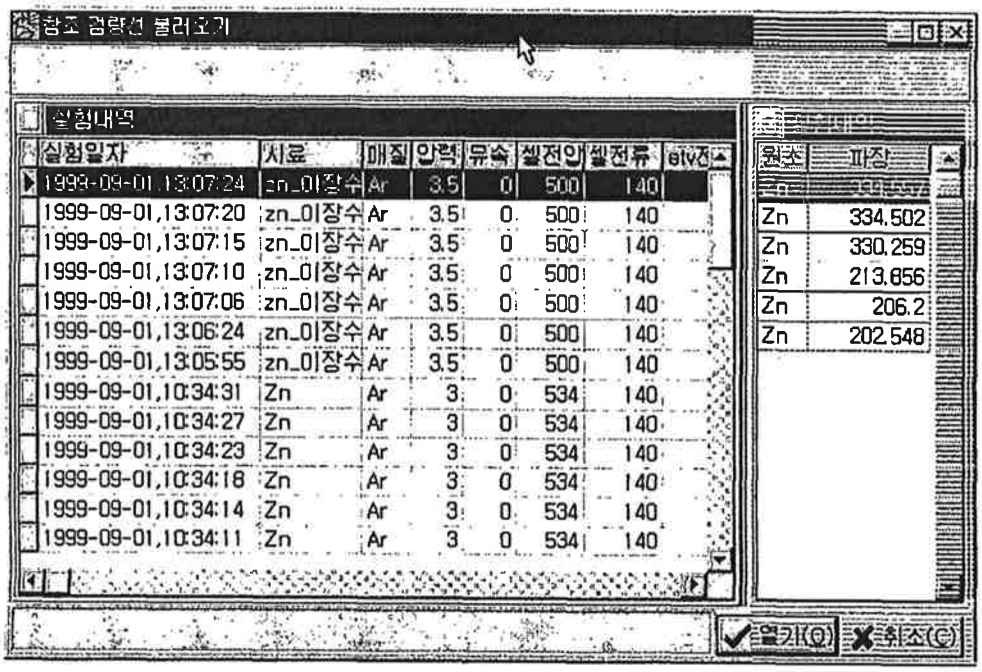


그림 4-15 GDS2000Y 중 참조 검량선 불러오기

2)참조 검량선 보기

선택된 검량선의 농도범위와 세기, 기울기, 절편등을 볼수 있다.

3)원소 및 파장선택

좌편은 선택할 수 있는 원소와 파장에서 정량분석을 원하는 원소와 원하는 검량선을 가지는 파장을 선택하면, 우편에 선택된 원소와 파장에서 볼 수 있다.

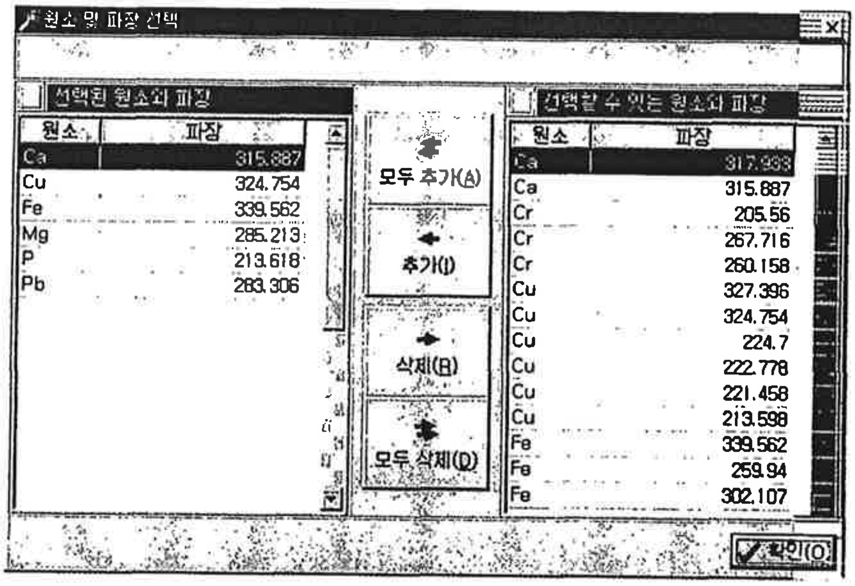


그림 4-16 GDS2000Y 중 원소 및 파장 선택

4)정량분석

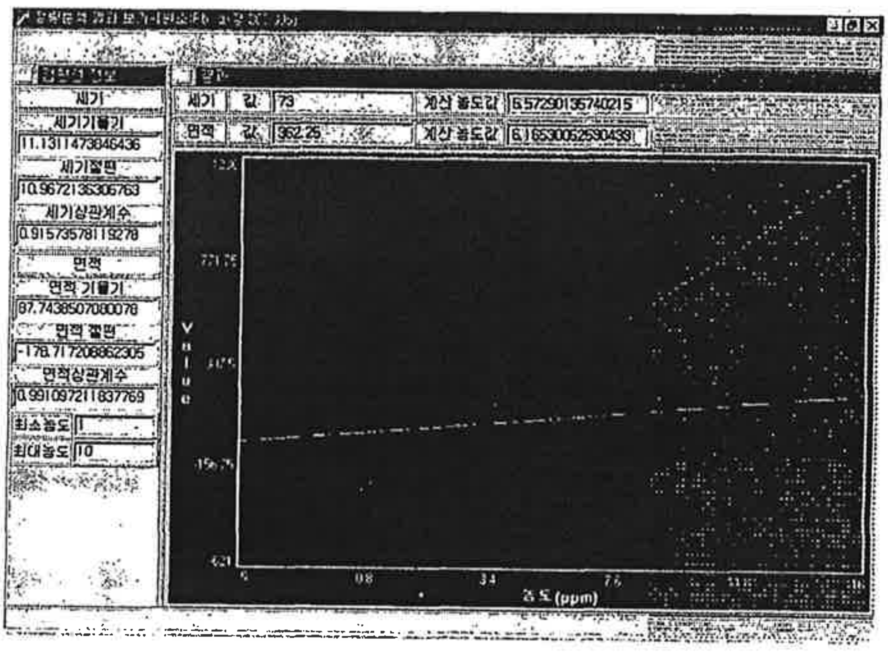


그림 4-17 GDS2000Y 중 정량분석

바탕선과 실제시료를 측정후 선택된 검량선에 대한 시료내의 농도를 산출할 수 있다.

다. 중금속 분석을 위한 인공신경망을 이용한 스펙트럼 분석법 개발

휴대용 농산물 중금속 분석장비의 실험결과의 정성 및 정량분석을 위해 새로운 스펙트럼 해석법으로 인공신경망을 응용하려한다. 인공신경망은 동종의 시료의 반복실험으로 인한 경제적 비용과 시간적 손실을 다른 부분으로 재투자 할 수 있고, 분광분석 수행시에 수반되는 시료의 주입, 광원, A/D 변환, 검출기 잡음등의 비 선형적인 오차를 최소화할 수 있다고 사료되고 있으며, 좋은 결과들을 산출하고 있다.

(1) 인공신경망

인공신경망을 스펙트럼 해석에 응용할 경우 실험자의 축척된 지식이 인공신경망에 학습된 후에는 실험자의 실험오차를 극소화 할 수 있고, 계통오차 등으로 인한 스펙트럼의 부정확성을 인공신경망의 일반화 특성으로 인해 보상할 수 있어, 보다 정확한 실험 데이터 수집이 가능하므로 농산물 중의 중금속 분석을 위한 본 장비의 민감도와 정확성을 향상 시킬수 있다.

아래의 그림 4-18은 인공신경망의 대략적인 구조를 보여주고 있다. 우리가 모르는 미지 시료에 대한 Spectrum이 QCNN로 입력이 되면, 특정파장과 Intensity를 비교하여 받아들여지면, CANN에서 학습된 DB와 비교분석하여 스펙트럼 분석을 수행하게 된다.

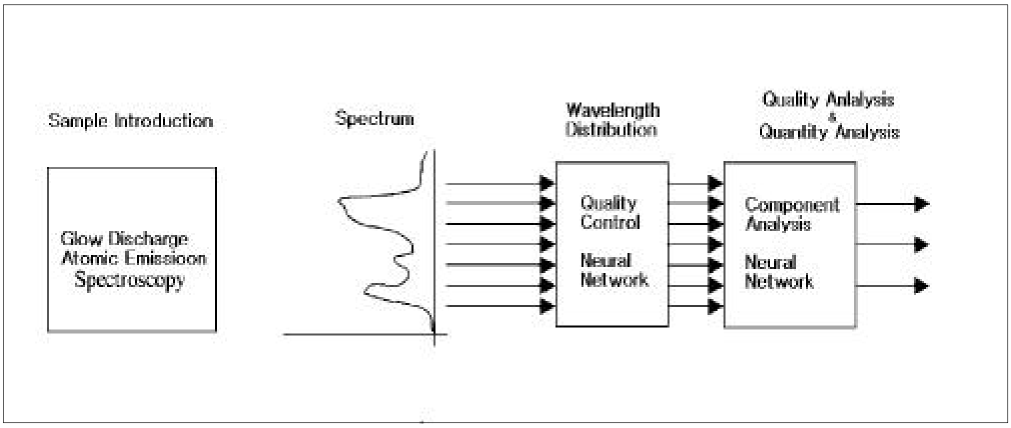


그림 4-18 **인공신경망** Prototype

(2) **인공신경망의 구조**

본 연구의 신경망은 QCNN(Quality Control Neural Network)**과** CANN(Component Analysis Neural Network)**의 두 가지 형태의** ANN(Artificial Neural Network)**을 결합한 형태인** HNN(Hybrid Neural Network)**로 구성된다**.

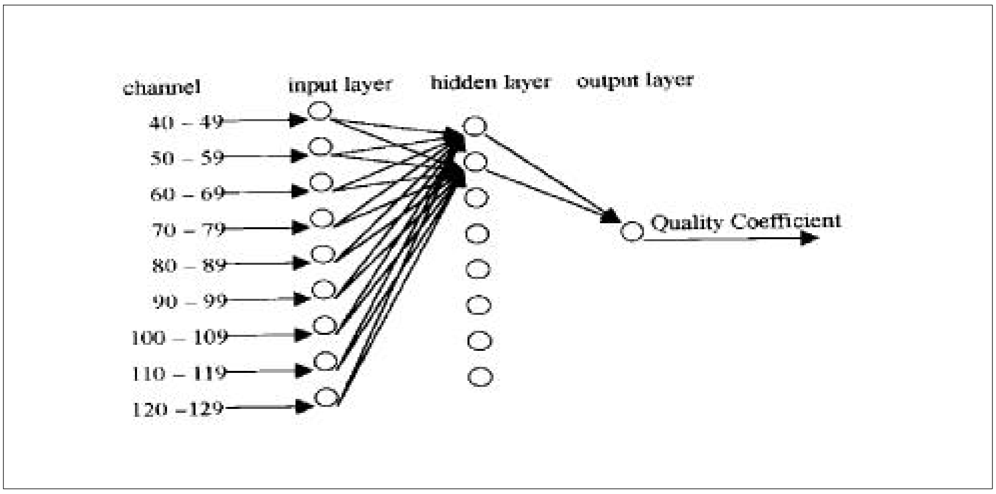


그림 4-19 Quality Control Neural Network**의 구조**

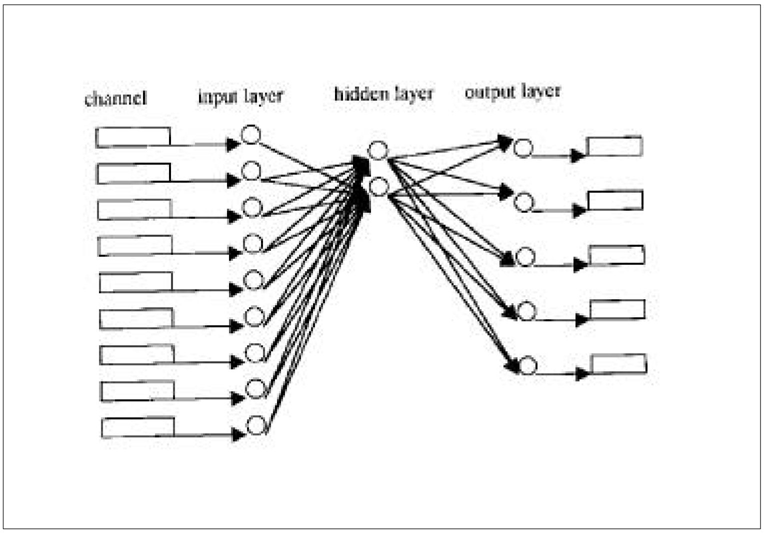


그림 4-20 Component Analysis Neural Network의 구조

(3) 인공신경망 학습과정

이미 알고 있는 시료를 가지고 실제 실험을 위한 학습시키는 단계이다. 표준 시료에 대한 깨끗한 학습 파형을 입력으로 하고, 이 스펙트럼에서 특정적인 면을 추출한다. QCNN에서 파장에 대한 크기를 비교하여 Accept여부를 결정하게 된다. 만약 Accept인 경우에는 출력되어 CANN의 입력으로 전달되고, CANN에서는 이 학습의 자료가 인식되도록 ANN의 Weight가 조정된다. 또 다른 표준 시료에 대해 처음부터 재 실행되며, 각각의 결과는 데이터베이스를 형성하게 된다.

(4) 인공신경망 실행과정

미지의 시료로 학습된 자료를 바탕으로 정성 및 정량 분석을 실행하는 단계이다. 미지의 원소를 포함하고 있는 실제 실험 파형을 입력으로 하고, 이 스펙트럼에서 특징적인 면을 추출한다. QCNN에서 Accept되었다면 Training단계에서 작성된 DB 자료를 이용하여 CANN에서 시료의 정성 및 정량 분석을 행

하게 된다.

1)정성분석의 응용

개발중인 농산물 중금속 측정장비의 전 모델인 ETV-GD(Electro Thermal Vaporization - Glow Discharge)라고 명명되는 자체 개발한 원자방출 분광계로 Cd, Fe, Cu, P의 성분별 시료의 함유 여부를 인공신경망을 사용하여 확인할 수 있었다. ETV는 전기적 열원을 사용하여 시료가 증발 기화되어 방전셀내로 확산되게 하였고, 셀내 아르곤가스 분위기의 방전 메카니즘에 의해 시료의 방출 스펙트럼이 단색화장치를 통해 파장별로 분리된 후 그 세기가 검출기를 통해 전기적 신호로 바뀌고 A/D Amplifier를 통해 증폭된 신호가 Digital로 변환된 값이 PC에 저장되게 된다. 표준시료를 사용하여 검출된 스펙트럼으로 학습시키고, 실제 시료를 사용한 스펙트럼을 얻었을 때 정확하게 정성 분석을 수행할 수 있었다. 표 4-1은 이때 사용되었던 질적 상관계수를 보여준다

표 4-1 Quality Coefficient

<table>
<tr><th>계 수</th><th>의 미</th><th>보 정</th><th>비 고</th></tr>
<tr><td>0.0</td><td rowspan="3">정상적인 파장값</td><td>보정 없음</td><td rowspan="5">CANN 입력</td></tr>
<tr><td>0.1</td><td>≤ +0.5 nm 보정</td></tr>
<tr><td>0.2</td><td>≤ -0.5 nm 보정</td></tr>
<tr><td>0.3</td><td>왼쪽 시프트</td><td>≤ +1 nm 보정</td></tr>
<tr><td>0.4</td><td>오른쪽 시프트</td><td>≤ -1 nm 보정</td></tr>
<tr><td>0.5</td><td rowspan="6">비정상적인 파장값</td><td rowspan="6">잘못된 실험 결과</td><td rowspan="6">CANN 입력 못함
(다음 입력값 요구)</td></tr>
<tr><td>0.6</td></tr>
<tr><td>0.7</td></tr>
<tr><td>0.8</td></tr>
<tr><td>0.9</td></tr>
<tr><td>1.0</td></tr>
</table>

질적 상관계수가 0.4 이하이면 CAN의 입력으로 출력이 되며, 만약 0.5 이상이 되면 CANN의 입력이 되지 못하고, 재 측정을 요구하게 된다. QCNN의 학습 데이터 파일을 표 4-2에 보여준다. QCNN는 입력층 뉴런수 14개, 중간층 뉴런수 10, 출력층 뉴런수는 1 로 구성되어, 0 부터 1까지의 질적 상관계수를 출력하도록 설계되어 있다.

표 4-2 Learning Data of QCNN

14 10 1 (입력층 뉴런수, 중간층 뉴런수, 출력층 뉴런수) 11 (입력 패턴 수)										
파 장 값 (단위 : nm * 0.01)										
2.553262	2.553	2.554	2.544	2.562	2.543	2.542	2.541	2.54	2.539	2.538
2.713508	2.714	2.713	2.705	2.723	2.724	2.704	2.725	2.703	2.726	2.702
2.82552	2.826	2.825	2.82	2.832	2.819	2.833	2.818	2.834	2.817	2.835
2.90247	2.902	2.901	2.895	2.911	2.894	2.912	2.893	2.913	2.892	2.914
2.96689	2.967	2.969	2.965	2.973	2.964	2.974	2.963	2.975	2.962	2.976
3.28272	3.282	3.283	3.276	3.287	3.275	3.288	3.274	3.289	3.273	3.29
3.374952	3.374	3.373	3.366	3.38	3.365	3.381	3.364	3.382	3.363	3.383
3.46586	3.465	3.464	3.459	3.469	3.458	3.47	3.457	3.471	3.456	3.472
3.536556	3.537	3.538	3.53	3.544	3.529	3.545	3.528	3.546	3.527	3.547
3.57869	3.578	3.577	3.573	3.583	3.572	3.584	3.571	3.585	3.57	3.586
3.671491	3.671	3.672	3.667	3.674	3.666	3.675	3.665	3.676	3.664	3.677
3.75717	3.757	3.756	3.753	3.759	3.752	3.76	3.751	3.761	3.75	3.762
3.8048	3.805	3.806	3.801	3.809	3.80	3.81	3.799	3.811	3.798	3.812
3.91584	3.915	3.915	3.91	3.921	3.909	3.92	3.908	3.919	3.907	3.918
질 적 상 관 계 수										
0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0

3 개의 다른 스펙트럼을 입력하였을 때 QCNN의 출력으로 질적 상관 계수를 갖는 것을 표 4-3에 보여준다.

표 4-3 Result that QCNN Excute

테스트 패턴 수 3		
파 장 값 (단위 : nm * 0.01)		
2.553262	2.544	2.541
2.713508	2.705	2.725
2.82552	2.82	2.818
2.90247	2.895	2.893
2.96689	2.965	2.963
3.28272	3.276	3.274
3.374952	3.366	3.364
3.46586	3.459	3.457
3.536556	3.53	3.528
3.57869	3.573	3.571
3.671491	3.667	3.665
3.75717	3.753	3.751
3.8048	3.801	3.799
3.91584	3.91	3.908
질적 상관계수		
0.0	0.3	0.7

정성 분석을 위한 CANN의 학습 데이터들을 Table 4-4에 보여준다. 입력층 뉴런수는 14개, 중간층 뉴런수는 15, 출력층 뉴런수는 4 로서 Cd, Fe, Cu, P 의 네 가지 성분의 포함 여부를 나타내게 되며, 네 가지 원소들이 가지는 조합이 14 인 이유로 학습의 패턴은 14 가 된다.

표 4-4 Learning Data of CANN

14 15 4 (입력층 뉴런수, 중간층 뉴런수, 출력층 뉴런수)
14 (학습 패턴 수)

파 장 값 (단위 : nm * 0.01)													
2.82552	2.553262	2.713508	3.57869	2.553262	2.713508	2.82552	2.553262	2.553262	2.713508	2.553262	2.553262	2.553262	2.553262
2.90247	3.671491	3.28272	3.8048	2.82552	2.82552	2.90247	2.713508	3.57869	3.28272	2.713508	2.82552	2.713508	2.713508
2.96689	0.01	3.374952	3.91584	2.90247	2.90247	2.96689	3.28272	3.67149	3.374952	2.82552	2.90247	3.28272	2.82552
3.46586	0.01	0.01	0.01	2.96689	2.96689	3.46586	3.374952	3.8048	3.57869	2.90247	2.96689	3.374952	2.90247
3.53655	0.01	0.01	0.01	3.46586	3.28272	3.53655	3.671491	3.91584	3.8048	2.96689	3.46586	3.57869	2.96689
3.75717	0.01	0.01	0.01	3.536556	3.374952	3.57869	0.01	0.01	3.91584	3.28272	3.536556	3.671491	3.28272
0.01	0.01	0.01	0.01	3.671491	3.46586	3.75717	0.01	0.01	0.01	3.374952	3.671491	3.8048	3.374952
0.01	0.01	0.01	0.01	3.75717	3.536556	3.8048	0.01	0.01	0.01	3.46586	3.8048	3.91584	3.46586
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	3.75717	3.91584	0.01	0.01	0.01	3.536556	3.91584	0.01	3.536556
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	3.671491	0.01	0.01	3.57869
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	3.75717	0.01	0.01	3.671491
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	3.75717
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	3.8048
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	3.91584
구 분 기 호													
00001	00010	00011	00100	00101	00110	00111	01000	01001	01010	01011	01100	01101	01110
포 함 된 성 분 원 소													
Fe	P	Cu	Cr	P, Fe	Cu, Fe	Cr, Fe	P, Cu	Cr,Fe,P	Fe,Cr,Cu	P,Cu,Fe	P,Fe,Cr	P,Cu,Cr	P,Fe,Cu,Cr

미지의 성분이 포함된 스펙트럼을 입력으로 QCNN 수행 후 CANN 출력의 결과 포함된 성분 원소로 분석하는 자료를 Table 4-5는 보여 준다.

표 4-5 Result that CANN Excute

4 (테스트 패턴 수)			
파 장 값			
2.553	2.544	2.544	2.544
2.714	2.705	2.705	3.667
2.826	2.82	3.276	0.001
2.902	2.895	3.366	0.001
2.967	2.965	3.667	0.001
3.282	3.276	0.001	0.001
3.374	3.366	0.001	0.001
3.465	3.459	0.001	0.001
3.537	3.53	0.001	0.001
3.578	3.667	0.001	0.001
3.671	3.753	0.001	0.001
3.757	0.001	0.001	0.001
3.805	0.001	0.001	0.001
3.915	0.001	0.001	0.001
포함된 성분 원소			
P, Cu, Fe, Cr	P, Cu, Fe	P, Cu	P

2) 정량분석의 응용

정량 분석적 응용으로는 음용수 중의 Cd 측정을 위하여 Perkin Elmer Optima 3000 DV ICP로 측정한 스펙트럼으로 HNN을 사용하여 Cd 정량분석을 하려한다. 음용수 중에는 Na, K, Ca, Fe 등의 함유량이 많아 4 가지 원소의 함량이 0.1 mg/L, 1 mg/L, 10 mg/L인 경우로 여러 조합을 만든 후, 각각의 환경에 따른 Cd 스펙트럼의 크기 변화를 확인함으로서 수치통계적인 종래의 분석법에서는 분석오류를 가질 수 있는 가능성이 있으나, 좀 더 정확한 분석 도구로서 인공신경망을 적용하여 수행 중에 있다. 좋은 실험결과들이 산출되고 있어 새로운 스펙트럼 해석법으로의 활용을 기대 한다.

제 2 절 시제품 및 상품화를 위한 디자인 연구

2-1 휴대용 시제품

그림 4-21 완성된 시제품

높은 온도 글로우 방전 셀을 장착한 시제품의 그림이다.
그림 오른쪽에는 크기 비교를 위해 컴퓨터를 넣었으나, 노트북으로도 사용이 가능하다. 기기 오른쪽에는 2 개의 대형 전력 공급기가 있으나, 보다 소형의 전력 공급기를 사용함으로서 휴대용 분광장비를 꾸미는데 효율적으로 사용 되리라 사료된다.

2-2 **상품화를 위한 디자인**

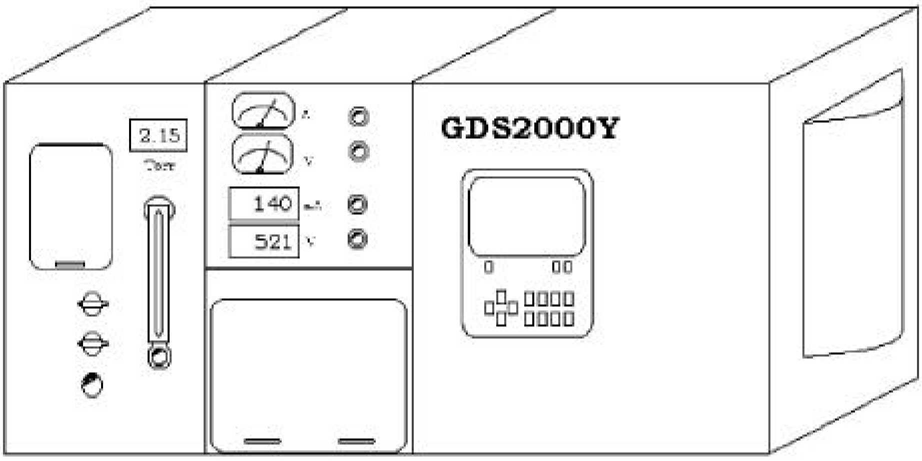


그림 4-22 **휴대용 분광기의 상품화 디자인**

시제품 개발을 완료한 후의 상품화를 위한 디자인이다. 일반적으로 상품화가 용이한 기존의 기계장치의 형태인 횡렬식 형태로 디자인 하여보았다.
간단히 기기점검과 운용 상태를 확인하기 위한 작은 패널이 오른쪽에 붙어 있다. 전력공급기와 펌프는 가운데 부분에 들어가며, 글로우 방전셀은 제일 왼쪽에 보여지고 있다.

본 상품은 내년 2 **월에 상용화 될 예정으로** (**주**)**포톤텍과 함께 연구개발 중에 있다.**

제5장 HCGD와 질량분석기를 사용한 농산물 중금속의 분석 비교 분야

제1절 HCGD-AES를 이용한 농산물의 분석적 특성

1. HCGD-AES를 사용한 표준시료들의 검량선 작성

시제품 GDS2000의 운용 및 분석을 돕고자 개발된 GDSA2000 프로그램에는 빛의 최고 세기 및 시간에 따라 발광의 세기변화 항목으로 검량선을 만들 수 있었다.

각각의 실험 환경과 관심 있는 분석 시료의 종류에 따라 좋은 검량선 기울기 값을 얻었다. 글로우 방전은 압력에 민감하므로 시료주입 후 압력이 올라갈 경우에는 일반적으로 빛의 세기는 증가되었다.

검량선은 1ppm , 5 ppm , 10 ppm 등 저농도의 물질로부터 차례로 고농도의 물질을 측정하여 셀내의 메모리피크로 인한 간섭을 줄이고자 하였다.

고온의 플라즈마를 생성시키는 글로우방전셀을 사용하여 실험하였다.

가. 검량선 작성

높은 농도 범위에서도 검량선은 좋은 산광관계를 나타내었으며, 실제 정량분석에서 높은 농도의 정확성에 기여하였다.

안정된 플라즈마를 형성하는 글로우방전셀을 사용하는 본 연구개발 기기는 검량선의 기울기를 기초로 극미량의 검출한계와 분석 감도를 갖고 있다.

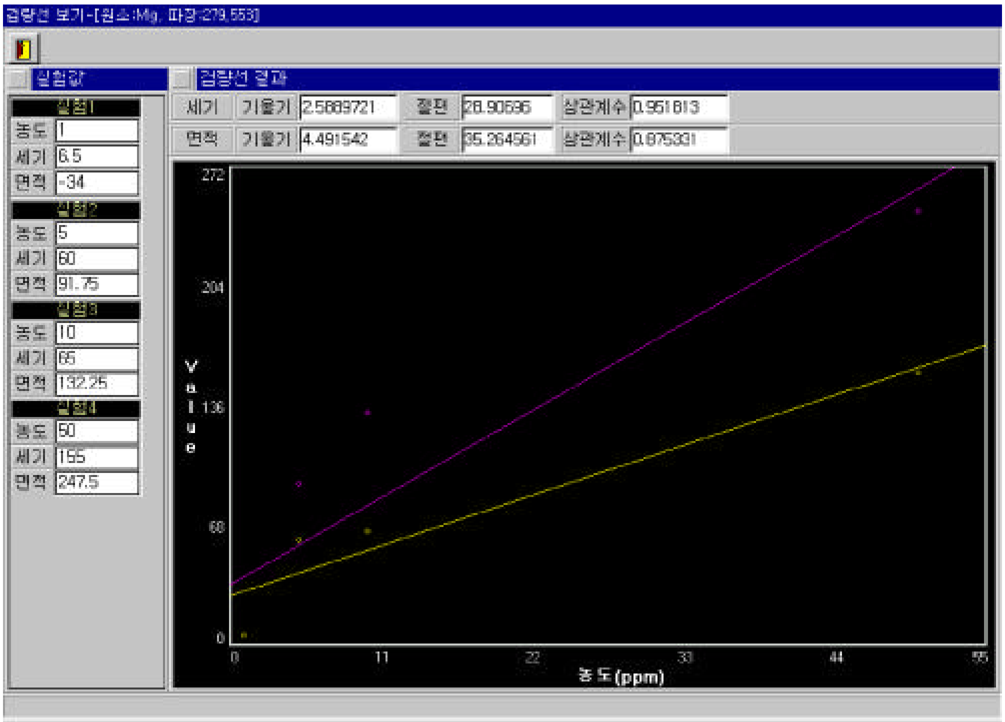


그림 5-1 Mg-279.553 nm 검량선

그림 5-1은 1ppm, 5ppm, 10ppm, 50ppm**에서 4개의 표준시료를 사용하여 작성된** Mg-279.553 nm**의 검량선이다.**

시료의 농도분포가 멀리 떨어져 있어 검량선 상관계수(R)**가 낮은 값을 가지나 본 연구에서 개발한 농산물을 위한 휴대용 중금속 분석기가 나타내는 농도변화에 따른 빛의 최고 세기 및 면적값이 높은 직선형을 나타내어 실제 시료를 사용한 정량분석에 응용될 수 있음을 보여주고 있다.**

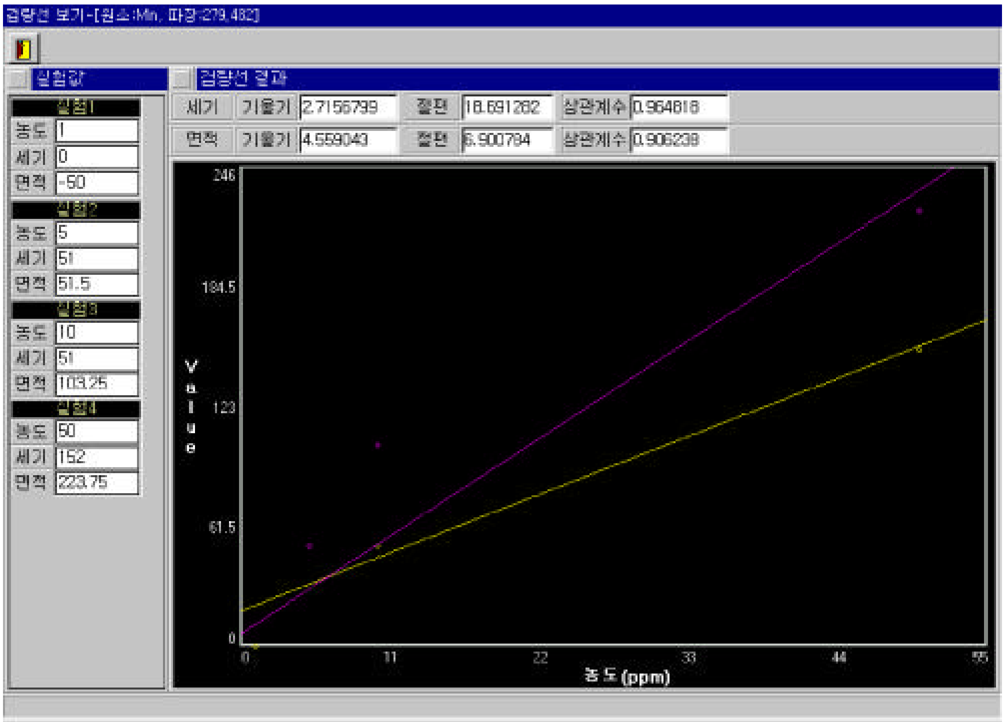


그림 5-2 279.482의 망간(Mn)검량선

그림 4-2는 1ppm, 5ppm, 10ppm, 50ppm에서 4개의 표준시료를 사용하여 작성된 Mg-279.482 nm의 검량선이다.

Mn는 농도에 대한 검량선 요소가 낮은 기울기를 가지고 있으나 높은 상관도를 나타내어, 시료내의 관심있는 원소의 원자화에 따른 2-3초의 짧은 시간동안의 분석선과 일정기간(8초 혹은 40초)동안의 자료를 모두 합한 적분값을 사용하여 검량선 작성이 매우 효율적으로 적용된 예이다.

나. 인(P)의 분석

그림 1,2,3은 농도변화에 따른 213.618nm에서 시간의 경과에 따른 스펙트럼을 보여준다. GD 기초실험 중 철강속의 P 분석분야가 있었고, 좋은 실험결과를 나타내었으나, 검량선 프로그램의 부재와 연구실용 초정밀 단색화장치의 사용으로 휴대용으로 제작된 측정장비에서는 이러한 HCGD만의 좋은 장점을 적용할 수 없었으나, 소형 단색화장치의 구입과 검량선 프로그램 개발로서 조금더 과학적인 자료를 제시할 수 있다.

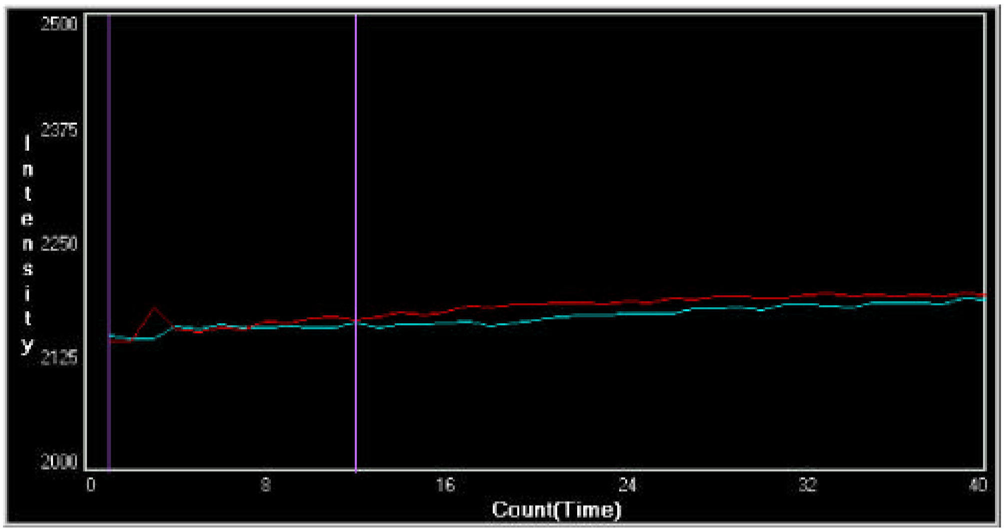


그림 5-3 P-213.618nm-1ppm 시간에 변화에 따른 스펙트럼

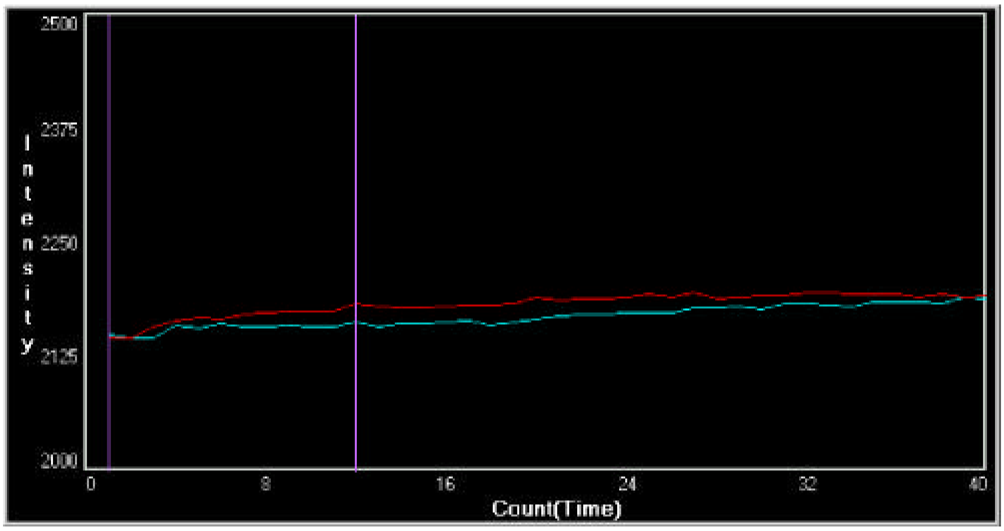


그림 5-4 P-213.618nm-5ppm 시간에 변화에 따른 스펙트럼

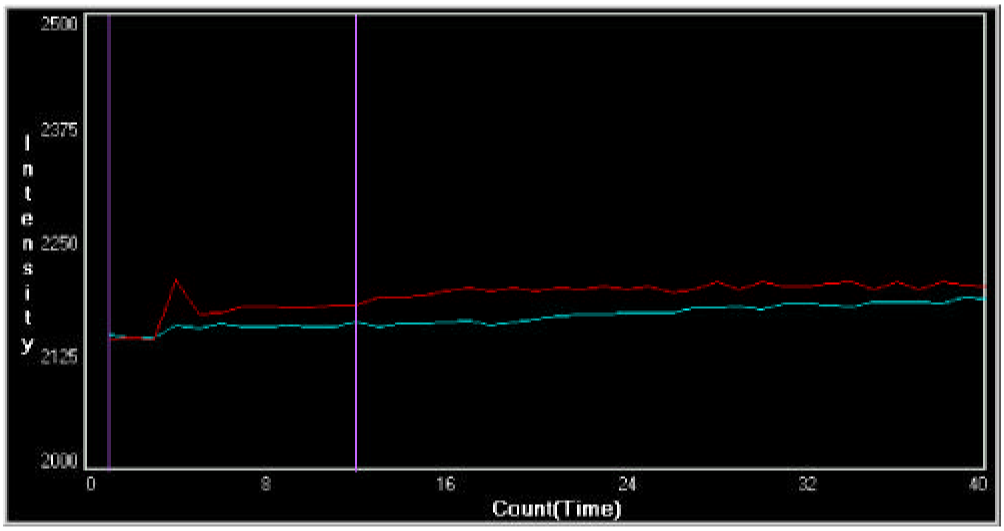


그림 5-5 213.618 10 ppm 시간의 변화에 따른 스펙트럼

다. 납(Pb)의 분석

아래의 그림은 ICP-AES로는 분석하기 곤란한 극미량의 Pb의 분석이 본 연구로 개발된 HCGD 장비로 분석할 수 있음을 보여주고 있다.

Pb은 휘발성이 강한 물질로 시료의 전처리등에서 손실이 많이 일어날 수 있어 높은 온도로 여기되는 ICP 장비에서는 정확하게 검출되기 어려운 원소이다.

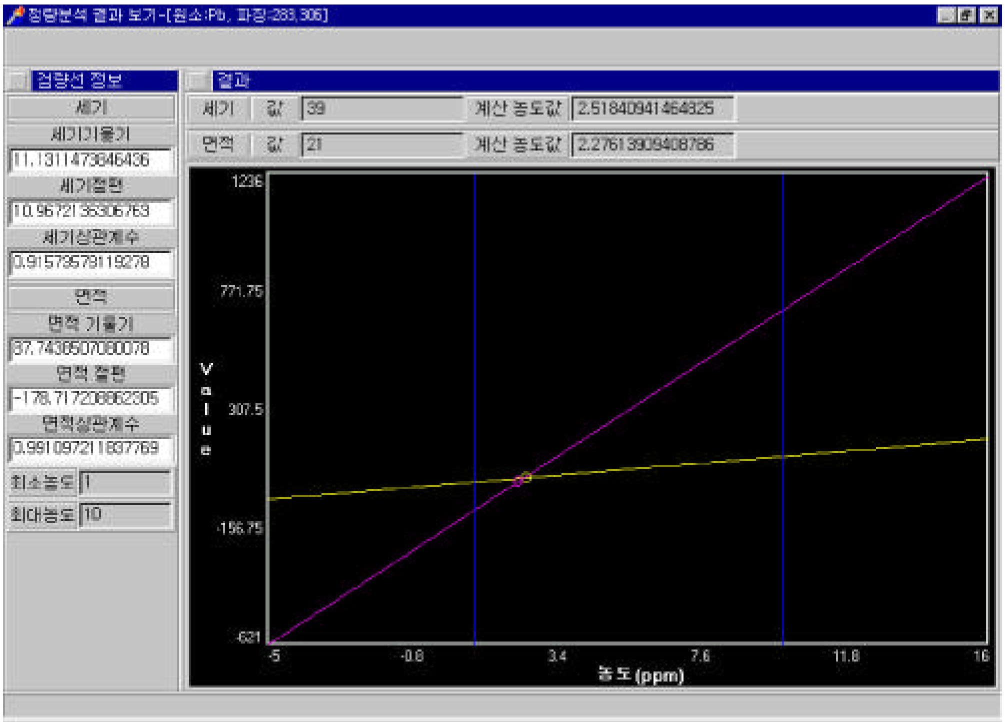


그림 5-6 Pb 283.306 2.38ppm 정량분석 자료

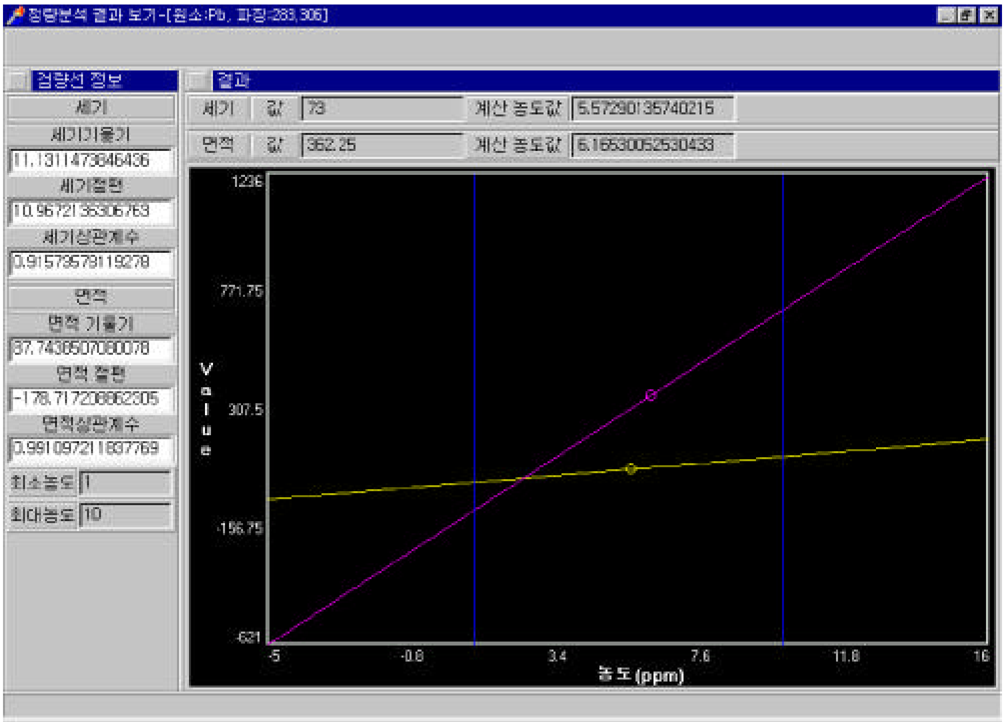


그림 5-7 Pb 283.306 6ppm 정량분석 자료

위의 그림은 HCGD로 이미 실험한 1-5-10ppm 농도의 검량선을 사용하여 시료속의 6ppm의 Pb을 분석한 그래프이다.

최고 빛의 세기와 면적의 값이 5.57과 6.16 으로 매우 유사한 정량값을 산출하고 있다. 앞으로 소프트웨어적인 방법으로 좀 더 민감한 신호처리 알고리즘을 개발하여 정확한 정량분석의 결과값을 산출할 수 있으리라 기대된다.

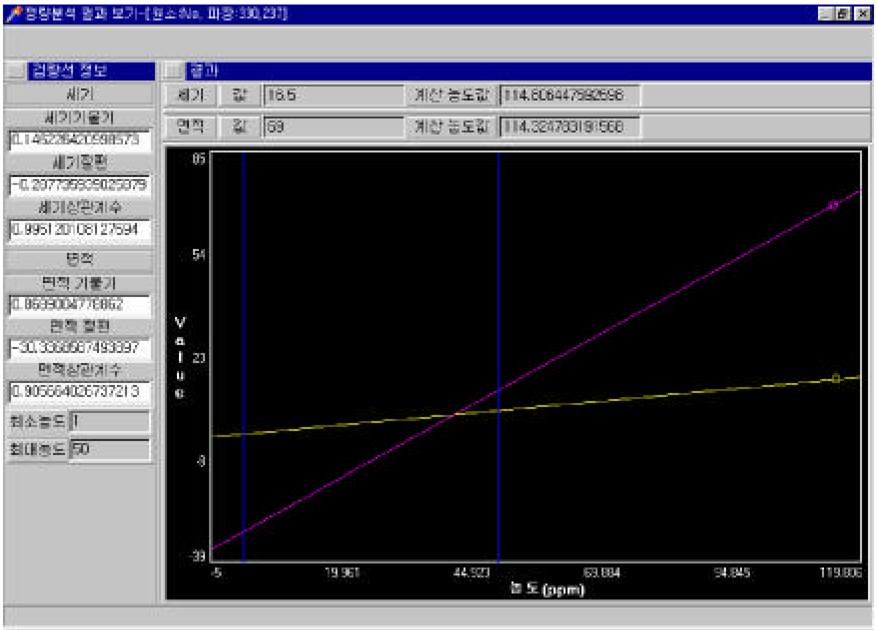


그림 5-8 Na 330.237 114ppm 정량분석 자료

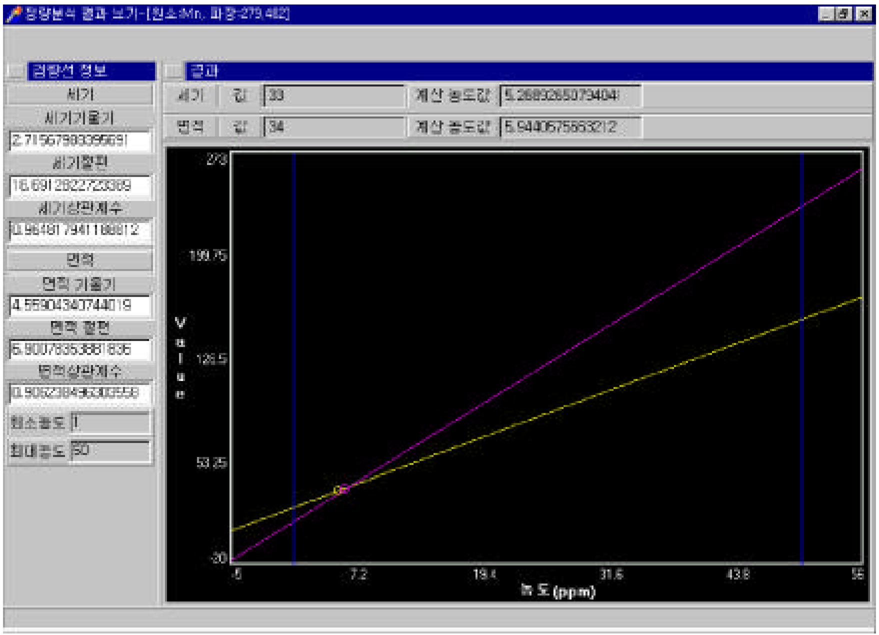


그림 5-9 Mn-279.482-33ppm 정량분석 자료

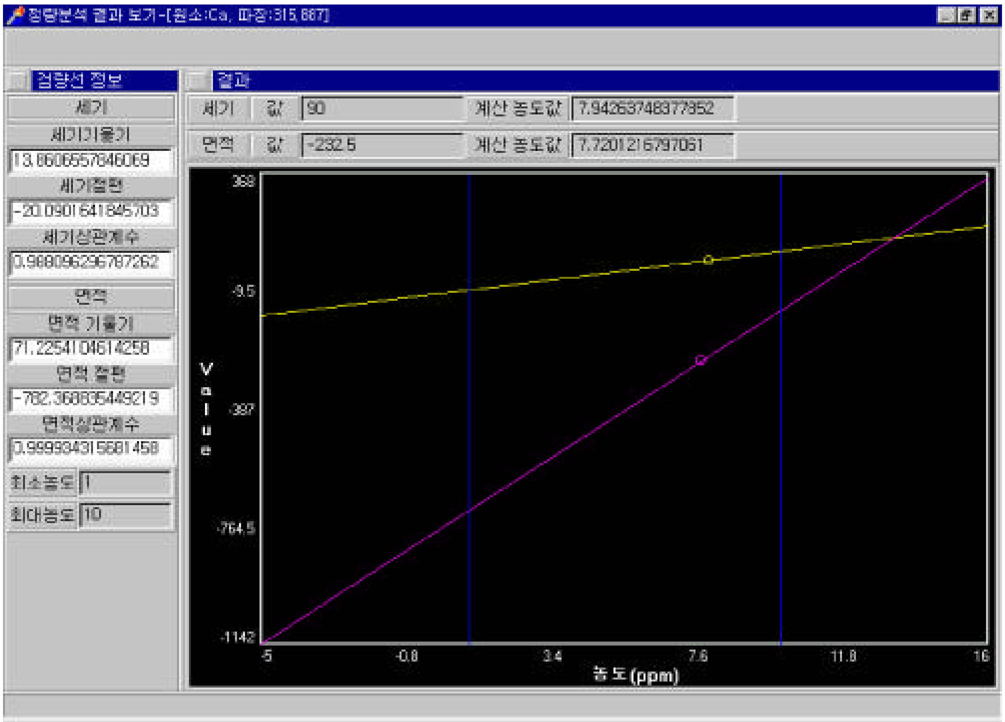


그림 5-10 Ca 315.887 7.8ppm 정량분석 자료

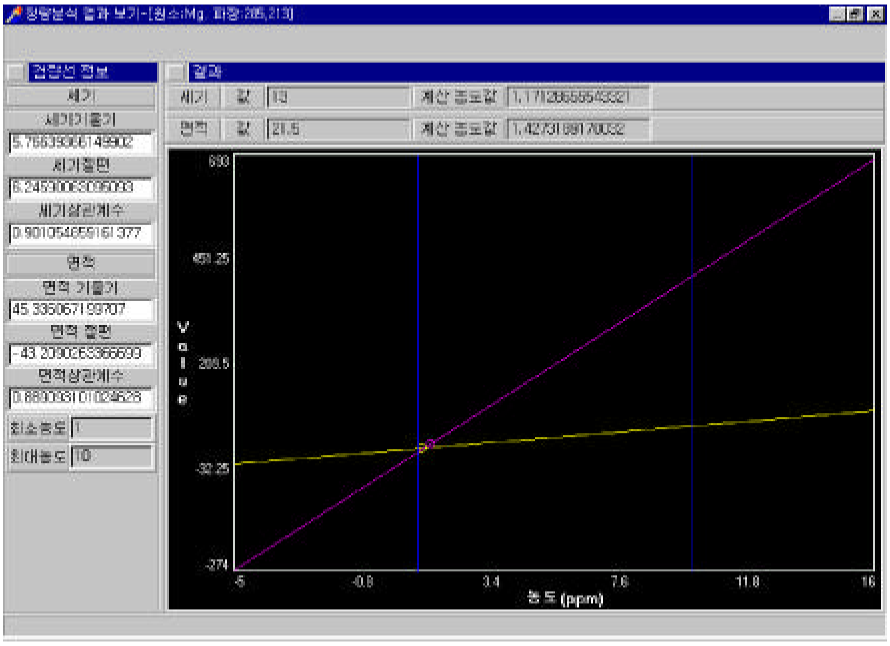


그림 5-11 Mg 285.213 1.3ppm 정량분석 자료

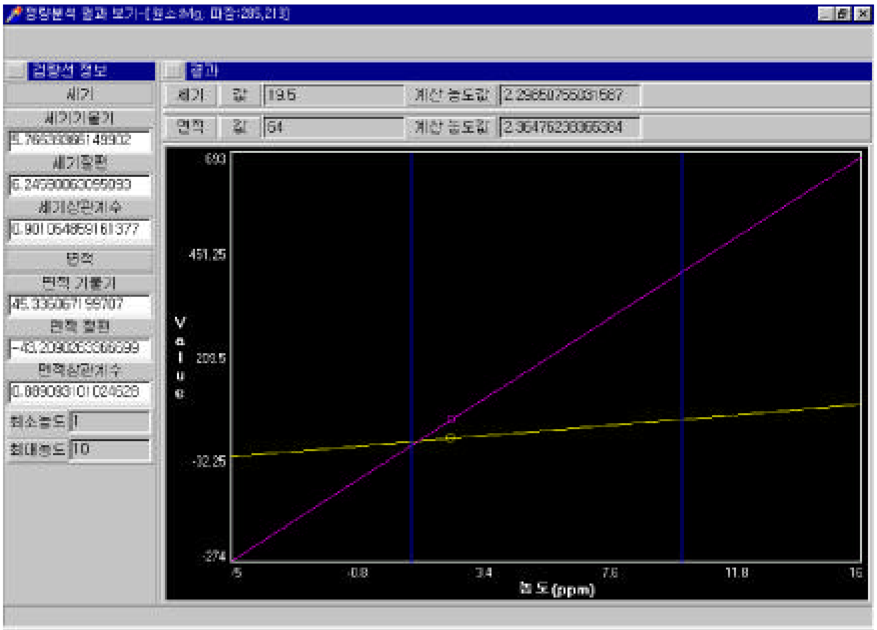


그림 5-12 Mg 285.213 2.2ppm 정량분석 자료

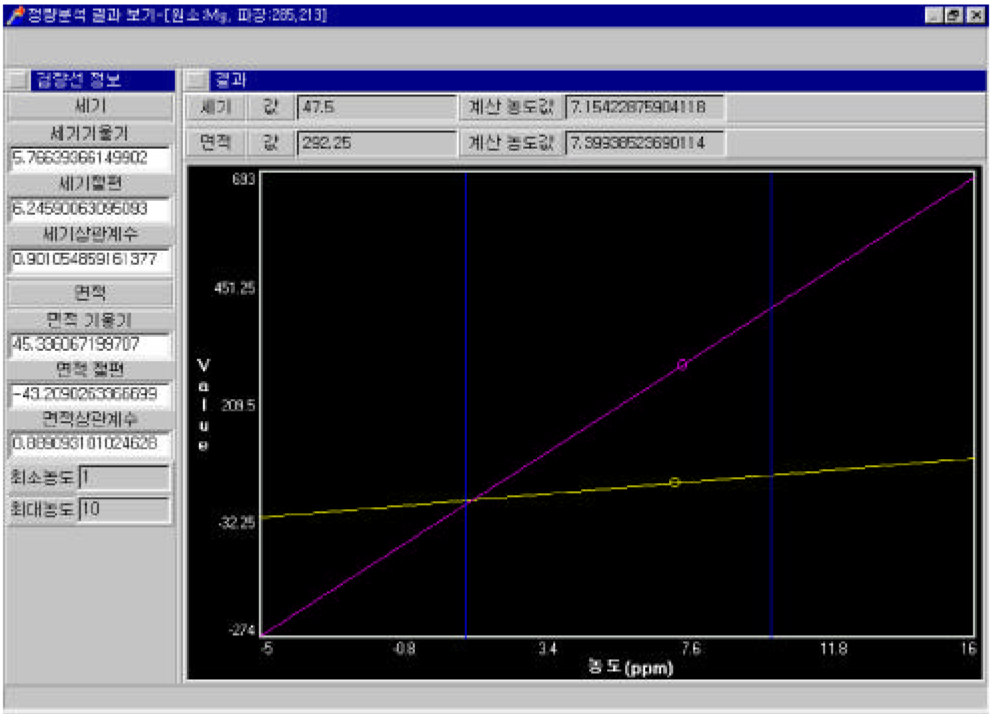


그림 5-13 Mg 285.213 7.5ppm 정량분석 자료

제 2 절 표준 쌀 시료의 전처리 및 실험환경

2-1. 시료의 전처리

가) 표준쌀 시료를 85℃ Vaccum dry oven에 6시간 건조시킨다.

나) 분쇄한 쌀 시료 0.5g을 0.1mg까지 정확히 읽어서 Microwave의 TFM-liner에 넣는다.

다) 각각의 무게를 측정한 쌀 시료에 70% HNO_3와 30% H_2O_2를 가하여 분해한다.

라) Microwave의 5분, 600W에서 15분 그리고 OW(상온에서 냉각)에서 15분

총 35분의 방법을 선택하였다.

마) 분해가 끝난 시료는 탈 이온수로 적당한 부피가 되게 희석한다.

2-2. ICP-AES 및 HCGD의 실험환경

가) ICP-AES 실험환경

ICP-AES

Model : Optima 3000 DV, Perkin-Elmer, U.S.A

Frequency : 40 MHz, free-running

Power : 1000, 1300 W

Plasma gas flows : 15 L/min

Auxiliary gas flows : 0.5 L/min

Nebulizer gas flows : 0.8 L/min

Sample uptake rate : 1 mL/min

Microwave Sample Digestion System

Model : Anton Paar GmbH, Austria

Standard Solution : Aldrich co. AAS

Reagent : 동우화학 Electronic Grade

표준 쌀 시료 : 한국표준과학연구원

CRM 0705-001

CRM 0705-002

나) HCGD(Hollow Cathode Glow Discharge) 실험 환경

1) 실험 환경의 설정

*방전매질: Ar
*방전셀의 압력: 2.15 torr
*방전셀의 전압값: 538V
*방전셀의 전류값: 140㎃
*시료주입장치의 전압값: 7V
*시료주입장치의 전류값: 7A

2) 측정환경의 설정

*스캔데이터수: 40
*측정속도: 50㎳ec
*측정 평균수: 2

3) 실험방법

*시료주입 장치내의 탈탄 Tube를 장치한다.
*시료를 주입한다.(30마이크로리터)
*ETV를 기밀되게 장치한다.
*전원을 ON
*Pump를 작동시킨다.
*1.50 torr까지 감압시킨다.
*Ar Gas 밸브를 개방한다. 이때 압력이 상승한다.
*다시 1.75 torr까지 감압한다.
*GD의 전원을 컨다.
*2.15 torr까지 상승하면 ETV의 전원을 켜고 측정을 시작한다.
*ETV 전원을 끄고 난 후 GD의 전원을 끈다.
*1분간 Ar Gas를 흘리고 난 후 밸브를 닫는다.
*Pump를 끈다.

2-3 실험 결과

두 방법을 이용한 결과는 최적의 조건에서 5% 이내의 비슷한 값을 가짐을 보았다. 한 예로 Cu의 경우 두 방법이 약 4%의 오차안에서 비슷한 분석결과를 보여주었다.

제 3 절 과일시료의 중금속 분석

3-1. 과일시료 중의 Hg 분석

HCGD를 사용하여 과일중의 중금속 분석을 수행할 수 있었다.
Hg가 ppb 단위로 나왔으며 자세한 내용은 본 보고서 3 장 2 절을 참조하기 바란다.

3-2. 유의사항

과일등의 시료 분석을 위해서는 정확한 표준인증시료가 있어야 한다.
현재는 과일등의 정확한 분석을 위한 표준시료가 없다. 체계화된 시료전처리 방법이 명시가 되어있지 않다. 현재 개발된 기기로는 표준실험방법의 정립이 필요하다.

참고 문헌

1. J.E. Crooks, *The Spectrum in Chemistry*, Academic, New york, 1978
2. D.A. SKoog *Principles of Insrumental Analysis third efition*, CBS College, 1985
3. R. Kenneth Marcus, *Glow Discharge. Spectropies*, Plenum Press, Now York, 1993.
4. F. Paschen, *Anal. Phys.*, 50(1916), 901
5. Sturat. G. Schroeder and Gary. Horlick, 25. July. 1994. Pergamon, 1759 1773
6. Jianzharg You, James C. Fanning and R. Kenneth Marcus, *Anal. Chem.*, 66(22), 1994, 3916 3924
7. Akbar Meytaser and D. W. Golightly, *Indyctinoly Coupled Plasmas in Analtical*
8. R. W. Fonseca & N. T. Miller-ihli, *Appl. Spec.*, 49(10), 1995, 1403-1410
9. Lori Mccaig, Zhan Shi, Teresa Holbrook, Woodrum, Stephen Brewer and Richard Sacks, *Appl. Spec.*, 46(12), 1992, 1762 1768
10. Timothy K. Starn, Rosario Pereiro, and Gary M. Hieftje, *Appl. Spec.*, 47(10), 1993, 1555-1561
11. Stephen Brewer, Teresa Holbrook, Zhan Shi, Ketan Trivedi, and Richard Sacks, *Appl. Spec.*, 45(8), 1991, 1327-1332
12. D. Serxner, R. L. Smith, and K. R. Hess, *Appl. Spec.*, 45(10), 1991, 1656-1664
13. Mark Glick and Gary M. Hieftje, *Appl. Spec.*, 45(10), 1991, 1706-1716
14. R. Kenneth Marcus, Paula R. Cable, Douglas C. Duckworth, Michelle V. Buchanan, Joseph M. Pochkowski, and Robert R. Weller, *Appl. Spec.*, 46(9), 1992, 1327-1330
15. Zhan Shi, Teresa Holbrook Woodrum, Khodayar Dehghan,

Stephen Brewer, and Richard Sacks, *Appl. Spec.*, 46(5), 1992, 749-757

16. Wim Schelles, Stefan De Gendt, Victor Muller, and Rene Van Grieken *Appl. Spec.*, 49(7), 1995, 939-944
17. Mark J. Heintz, David P. Myers, Patrick P. Mahoney, Gangqiang Li, and Gary M. Hieftje, *Appl. Spec.*, 49(7), 1995, 945-954
18. Jeffrey J. Giglio and Joseph A. Caruso, *Appl. Spec.*, 49(7), 1995, 900-906
19. Cheryl L. Davis, Benjamin W. Smith, Mikhail A, Bolshov, and James D. Winefordner, *Appl. Spec.*, 49(7), 1995, 907-916
20. Paula R. Cable and R. Kenneth Marcus, *Appl. Spec.*, 49(7), 1995, 917-926
21. Victor Pavski and Chuni L. Chakrabarti, *Appl. Spec.*, 49(7), 1995, 927-938
22. P. H. Ratliff and W. W. Harrison, *Appl. Spec.*, 49(7), 1995, 863-871
23. Christel Molle, Sabine Springael, Michel Wautelet, Jean-Pierre Dauchot, and Michel Hecq, *Appl. Spec.*, 49(7), 1995, 872-879
24. Zhubiao Zhu and Edward H. Piepmeier, *Appl. Spec.*, 49(7), 1995, 880-804
25. C. M. Barshick, D. H. Smith, E. Johnson, F. L. King, T. Bastug, and B, Fricke, *Appl. Spec.*, 49(7), 1995, 885-889
26. Xiangjun Cal and J. C. Williams, *Appl. Spec.*, 49(7), 1995, 890-899
27. Jose A. C. Broekaert, *Glow Discharge Atomic Spectroscopy*, *Appl. Spec.*, 49(7), 1995, 12A-19A
28. Zhan Shi, Stephen Brewer, and Richard Sacks, *Appl. Spec.*, 49(9), 1995, 1232-1238
29. Yixin Chen and J. C. Williams, *Appl. Spec.*, 50(2), 1996, 234-240

30. Robert D. Govier and Edward H. Piepmeier, *Appl. Spec.*, 48(4), 1994, 426-435
31. Rosario Pereiro, Timothy K. Starn, and Gary M. Hieftje, *Appl. Spec.*, 49(5), 1995, 616-622
32. K. R. Hess, C. M. Barshick, D. C. Duckworth, and D. H. Smith *Appl. Spec.*, 48(11), 1994, 1307-1315
33. Charles R. Shick, Jr., and R. Kenneth Marcus, *Appl. Spec.*, 50(4), 1996, 454-466
34. Mark Parker and R. Kenneth Marcus, *Appl. Spec.*, 50(3), 1996, 366-376
35. Lori Mccaig and Richard Sacks, *Appl. Spec.*, 46(1), 1992, 18-24
36. Khodayar Dehghan, Zhan Shi, Teresa Holbrook Woodrum, Stephen Brewer, and Richard Sacks, *Appl. Spec.*, 48(5), 1994, 553-560
37. Lee, S. C. ; Edelson, M. C.; USDOE Ames Lab. Press: Iowa, U. S. A., 1992.
38. Lee, S. C ; Weeks, S.; Edelson, M. C.; FACSS XXI Conference; St. Louise, U. S. A., 1994.
39. Lee, S. C., Sin, J. S., Kang, M. R., J. Kor. Chem. Soc. 39, 1995.
40. Brian Chapman, *Glow Discharge Processes*, Wiley-Interscience, New York, 1980.
41. H. S. W. Massey and E. H. S. Burhop, Electronic and Ionic Impact Phenomena, Vol. 1, Oxford Univ. Press, London and New York, 1969.
42. **식품공전**(I)(II), **한국식품공업협회**, 1997.
43. **김은수, 관통형 속빈 음극의 글로우 방전 분광법에서 아르곤 플라즈마의 들뜸온도측정, 경남대학교대학원**, 1995.
44. H. Haraguchi, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry - Fundamentals and Applications, 179, (1989).

45. J. Throck Watson, Introduction to Mass Spectrometry, Raven Press, N.Y., 222, (1985).
46. Greville Holland, Scott D. Tanner(Ed), Plasma Source Mass Spectrometry Developments and Applications, 15, (1997).
47. R. J.Lipert, S. C. Lee, Applied Physics B, (1993).
48. Michael R. Winchester, JAAS, Vol. 13, 235-242,(1998).
49. Ketan Trivedi, Stephen Brewer. Spectrochim. acta, Vol. 46B, 229-242(1991).
50. M. J. Heintz, G.M. Hieftje, Spectrochim. Acta part B 50, 1109-1124(1995).
51. K. Hoppstock and W. W. Harrison. Anal. Chem. 67. 3167-3171(1995).
52. S. K. Ohorodnik. Anal. Chem. 65. 2542-2544(1993).
53. W. R. L. Masamba, A.H. Ali and J. D. Winefordner, Spectrochim. acta, Vol.47B, 481-491.(1992)
54. P.A.Fleitz and C.J.Seliskar. Appl. Spectrosc.Vol.41. No. 4 679-682(1997)
55. Peter G. Brown, Timothy J. Brotherton, John M. Workman. Appl. Spectrosc. Vol. 41. No. 5 774-779(1987)
56. Sang Chun Lee, Jung-Sook Shin, and Mi-Ra Kang, "A Study on Air Emission Spectra Observed by Using Electrothermal-Hollow Cathode Glow Discharge Spectrometry (ET-HCGDS)", J. Kor. Chem. Soc., 39(5), 390-407, 1995
57. Sang Chun Lee, Kyung-Soo Choi, and Un-Ho Son, J. Kor. Chem. Soc., 42(3), pp. 323-327, 1998
58. Taiwei Lu and Jeremy Lerner, "Spectroscopy and Hybrid Neural Network Analysis." Proceedings of the IEEE. Vol. 84, No. 6, June 1996
59. Muhammand A. Sharaf, Deborah L. Illman, Bruce R. Kowalski, "Chemometrics" John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 1986
60. James D. Ingle and Stanley R. Crouch, "Spectrochemical Analysis", Prentice-Hall, Inc., New jersey, U.S.A., 1988

61. "**신경망 이론과 응용**", **하이테크정보**, **한국**, 1992
62. Douglas C. Baxter, Wolfgang Frech, "Electrothermal atomic emission spectrometry", Spectrochimica Acta, Vol. 50B, No. 8, pp. 655-706, 1995
63. Sang Chun Lee, Jang-Soo Lee, Min Soo Jung, and Dong-Hang Ryu, **한국분석과학회지**, 11(1), 1998
64. Ted Blue et al., **정보산업연구원 역**, "Delphi Database Development", **삼각형**, **한국**, 1997
65. "Borland Delphi 3.0 User's Guide", Borland Inc. U.S.A., 1997
66. "Borland Delphi 3.0 Developer's Guide", Borland Inc. U.S.A., 1997
67. "Borland Delphi 3.0 Visual Component Library Reference", Borland Inc.U.S.A., 1997
68 **대한민국 특허 제** 155056, **원자방출분광계의글로우방전셀 발명자 이상천**, **이창우**
69. F. Paschen, *Ann. Phys.*, 1916, 901, 50
70. S. Caroli;O. Senofonte, *Analyst*, 1983, 108, 196
71. S. Caroli;A. Alimonti, *Anal. Chim. Acta*, 1982, 136, 269
72. S. Lee, *Food Eng. Prog.*, 1998, 2, 17
73. P. J. Slevin; W.W. Harrison, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1975, 10, 201
74. A. D. White, *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, 711
75. D. J. Sturges;H. J. Oskam, *J. Appl. Phys.*, 1964, 35, 2887
76. P. D. Mixon; S. T. Griffin, *Appl. Spectrosc.* 1993, 47, 1567
77. J. C. Williams; J. Y. Kung, *Appl. Spectrosc.*, 1995, 49, 1705
78. M. E. Pillow, *Spectrochim. Acta*, 1981, 36B, 821
79. **이상천**, **최진영**, **김태영**, **조범레**; **대한화학회지**, 1999, 43, 357