

ICP(Inductively Coupled Plasma) 방출분광법

석호문, 박용곤

(이화학연구소)

필자들은 ICP방출분광기가 당 연구원에 도입됨에 따라 본 장비의 제작회사인 Jobin-Yvon사(Longjumeau, France)에서 지난 90년 10월 1일 부터 2주간에 걸쳐 ICP방출분광기의 원리, 기기작동법 및 기타 기기의 운용과 관련된 주의사항등에 관한 교육과정을 이수하였기에 그 내용을 간략하게 소개한다. 특히 본 요약은 ICP방출분광법의 개요를 될수 있는 한 쉽게 설명하여 ICP를 이용한 무기성분의 분석에 대한 관심을 높이고자 하였으며 따라서 초심자의 경우 이해하기 어려운 극히 이론적인 사항은 포함시키지 않았다.

1. ICP방출분광법의 개요

1860년 Kirchhoff에 의해 원자에 고유한 스펙트럼선이 있다는 것이 발견된 이후 에너지준위에 기초를 둔 다수의 스펙트럼선이 존재한다는 것이 증명되어 원자스펙트럼 분석법이 발전하게 되었다. 원자스펙트럼 분석법은 원자에 고유한 스펙트럼선의 파장으로 부터 정성분석을 하고 또 그 강도를 측정하여 각 원소의 정량분석을 행하는 방법으로서 강도의 측정에는 원리적으로 방출, 흡수 및 형광의 3가지 방법이 있으나 현재 실용화되어 보급되고 있는 것은 원자흡수분석법(A·A) 및 원자방출분석법에 기초를 둔 기기들이다.

현재 식품중의 금속분석은 원자흡수분석법이 주류를 이루고 있으나 이 방법은 단원소분석법이기 때문에 동일한 전처리로 다원소를 동시에 분석하기는 곤란하며 특히 측정농도의 범위가 좁기 때문에 시료에 따라 여러 단계로 회석을 해야할 필요가 있고 원소에 따라서는 간섭억제제를 첨가해야하는 등 몇가지의 단점을 갖고 있는 방법이다.

그러나 ICP방출분석법의 경우에는 한번의 분석으로 미량 뿐 아니라 다량 함유된 원소들을 직선성 있게(검출의 직선성이 10^7 으로 대단히 넓다)검출할 수 있어 시료의 회석을 최소화할 수 있다.

또한 10,000K정도까지 높은 온도의 불꽃을 얻을 수 있는 유도결합 플라즈마를 광원으로 사용하므로서 화학적간섭을 최소화시킬 수 있으므로 A·A법에서와 같은 시료의 전처리과정중 완충제 또는 억제제등을 사용할 필요가 없을 뿐 아니라 Hollow Cathode Lamp나 Electrodeless Discharge Lamp가 필요치 않다. 특히 A·A의 경우 분석이 어려운 B, P, S등을 포함하여 72종의 원소분석이 가능하고 한 원소씩 또는 다원소를 동시에 분석할 수 있어 ICP방출분석법은 점차 그 우수성을 인정받고 있다. 또한 ICP의 광원으로 사용하는 torch는 불꽃이 아니므로 아세틸렌, N_2O 등 폭발성 또는 유독가스를 사용할 필요가 없고 사용가스는 불활성인 아르곤가스이므로 안전하다는 장점을 갖고 있다.

플라즈마(plasma)란 “대략 같은 수의 양이온과 전자가 고농도($>1\%$)로 존재하는 이온기체”라 말할 수 있으며 이와 같은 이온상태의 기체는 고온에 의해 만들어 질 수 있고 현재 시판되는 기기의 경우 9,000~10,000K정도의 온도가 얻어지고 있다. 플라즈마는 고체, 액체 및 기체와는 다른 성질을 갖고 있으므로 “제4의 물질”로도 부른다.

ICP방출분석법은 물질에 약 10,000K정도의 높은 열을 가하면 플라즈마의 열에너지에 의해 들뜬 원자 혹은 이온상태까지 도달된 전자들은 수명이 짧아 낮은 에너지준위로 돌아가며 이 때 각종의 빛을 발광하게 되고 이 들 방출선을 분광장치로 분산시켜 측정하고자 하는 원소의 빛을 선택하여 그 세기 정도를 측정함으로써 특정원소의 함량을 구하는 방

법이다. 따라서 이 방법은 안정되고 재현성이 높은 열에너지를 만드는 과정과 수천개의 분산된 빛 중에서 측정하고자 하는 원소의 빛만을 선택적으로 분리해야만 하는 고성능 분광능력이 요구된다. 현재 열에너지 공급장치로서는 1974년 Fassel과 Knisley의 연구 이후 개량, 보급된 ICP가 가장 이상적인 방법으로 간주되고 있다.

현재 ICP방출분석법은 실용화되어져 철강, 요업 재료, 석유화학, 지구화학시료, 수질분석, 대기분진, 생체시료등 다방면에 걸쳐 응용되어 큰 위력을 발휘하고 있다.

2. 플라즈마의 생성

ICP는 3개의 동심원을 갖는 석영관의 주위를 2~3회전 감싸고 있는 유도코일에 의해 생성된다. 이 석영관을 torch라 부르며 플라즈마 torch는 바깥측으로 부터 순서에 따라 냉각기체(coolant gas), 보조

기체(auxiliary gas), 운반기체(carrier gas)로서 아르곤을 흘려준다. 아르곤가스의 유량은 torch의 구조나 실험조건에 따라 다르지만 일반적으로 냉각기체는 10~20 l/min, 보조기체는 0~2 l/min, 운반기체는 0.3~2 l/min의 범위이다. 이와같이 ICP는 분당 10~20 l 정도의 다량의 아르곤가스를 사용해야 하므로 운용경비가 많이 드는 문제점이 있어 아르곤의 소비를 최소화하고자 하는 연구가 이루어지고 있다. 그림1에서 보는 바와 같이 동관으로 되어 있는 유도코일에 전류를 흐르게 하여 아르곤을 방전 시킴으로서 플라즈마를 점화시킨다. 유도코일은 수냉식으로 되어 있고 이 때 사용되는 고주파는 27~56MHz 사이이지만 일반적으로 27.12MHz 또는 40.68MHz의 것이 널리 이용되고 있다. 플라즈마가 생성되면 분무기를 통하여 얻어진 에어로졸 상태의 시료용액을 운반기체에 실어 torch의 중심관으로 보내 플라즈마의 중심부를 통과하게 하므로써 시료원자를 발광시킨다. ICP에서 사용하는 냉각기체는 외

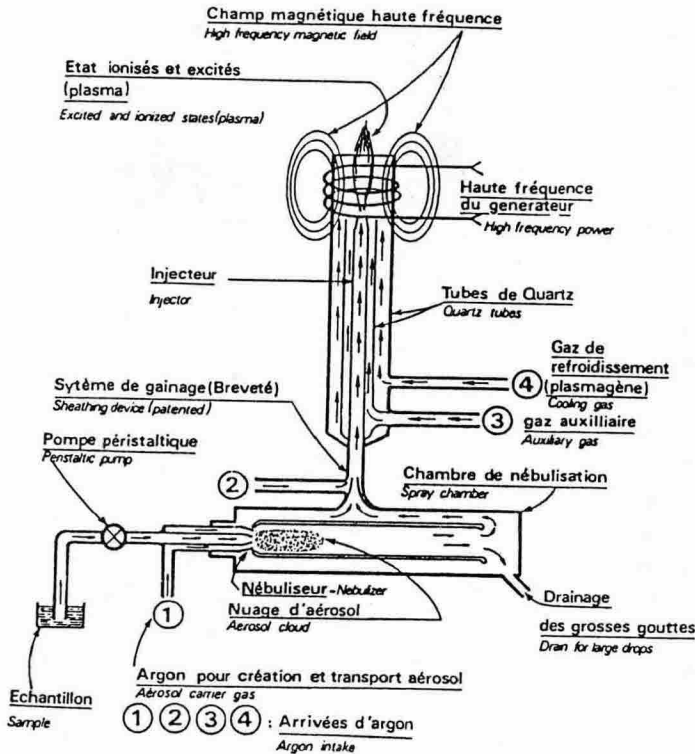


그림1. ICP발생장치의 구조도

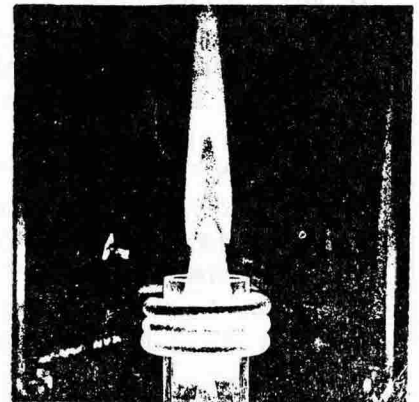


그림3. 전형적인 유도결합에 의한 플라즈마

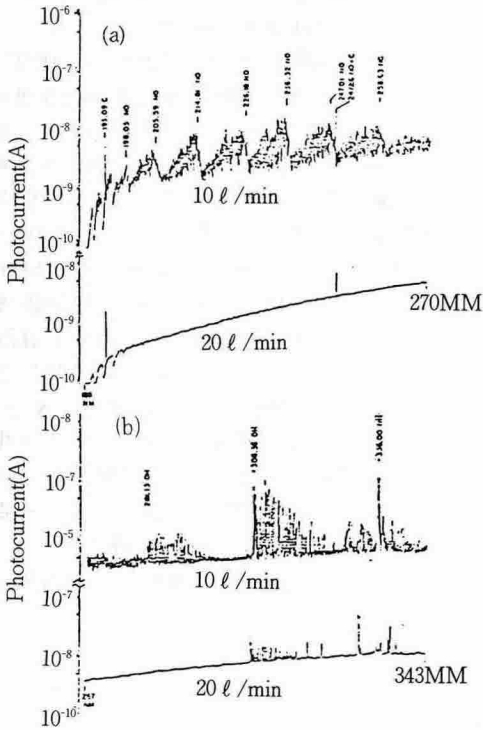


그림2. 냉각기체의 유량에 따른 ICP의 바탕 방출 스펙트럼

측의 석영관을 냉각시키는 것이 주목적이지만 한편으로는 플라스마의 중심부를 외부공기로 부터 차단시켜 공기의 혼입에 따른 NO, OH, NH, N₂⁺ 등의 분자방출로 야기되는 스펙트럼방해를 방지할 수 있다. 따라서 냉각기체의 유량이 적은 경우에는 차단효과가 완전하지 못하여 공기의 혼입에 따른 분자방출띠가 나타나게 된다. 그림2는 냉각기체의 유량이 10 l/min로 적은 경우 분자띠가 많이 나타나게 되는 것을 잘 나타내 주고 있다.

이와 같이 생성된 플라스마는 아세틸렌이나 수소 등을 사용하여 얻는 화학적 불꽃(chemical flame)에 반하여 물리적 불꽃(physical flame)이라하며 전형적인 유도결합에 의한 플라스마불꽃의 외형을 그림3에 나타내었다. ICP의 가장 큰 특징은 “도우넛모양”의 구조를 갖는 것이다. 플라스마의 생성메카니즘을 그림4를 통하여 간단히 설명하면 다음과 같다.

유도코일에 흐르는 고주파전류는 진동자장을 발생시키고 생성된 자력선들은 석영관의 내부에서 축의 방향으로 향한 다음 코일부의 폐쇄된 타원형진

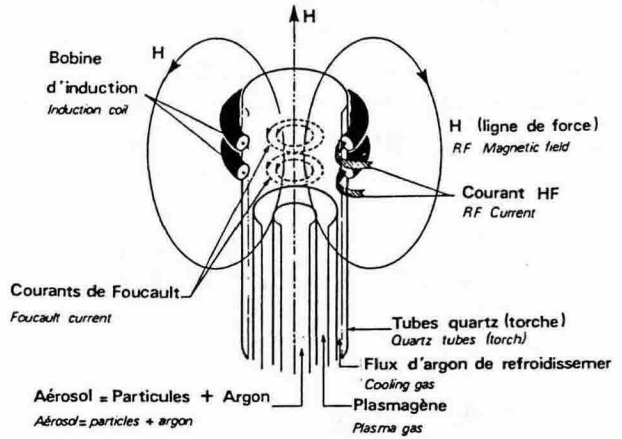


그림4. 플라스마의 생성메카니즘

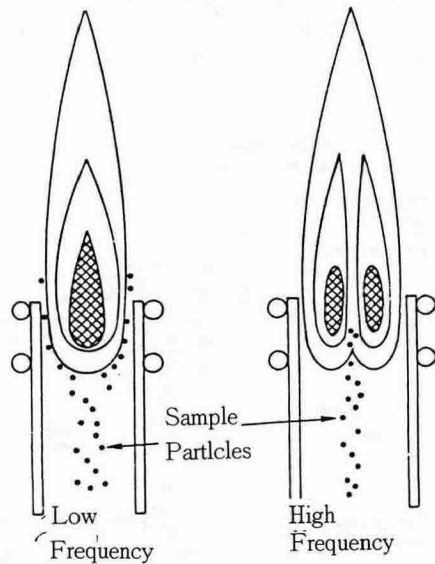


그림5. 주파수의 고저에 따른 플라스마의 형태

로를 따라 진행한다. 축방향의 유도자기장은 차례로 seed전자와 이온들을 석영관의 공간 내부에서 폐쇄된 고리모양의 진로를 따라 흐르도록 유도한다. 이 전자의 흐름을 소용돌이전류(eddy current)라 하며 시간에 따라 변하는 자기장에 의해 가속화된 전자와 이온들은 그들 자체의 흐름으로 저항을 받게 되고 따라서 저항성가열(ohmic heating)은 자연적인 결과로 나타나게 된다. 이와 같이 부가적인 이온화에 의해 전자밀도가 큰 플라스마가 유지되게 된다.

이와 같이 생성된 플라즈마의 온도는 9,000~10,000K 정도의 온도를 유지하므로 플라즈마를 열적으로 분리하여 석영관이 용해되는 것을 방지시킬 필요가 있으며 이는 Reed의 소용돌이 안정화기법(석영관의 접선을 따라 윗쪽 방향으로 분당 10ℓ 정도의 아르곤가스를 흐르게 하면 석영관의 가장 바깥쪽 내부벽을 냉각시킴과 동시에 플라즈마가 내부벽으로부터 약간 떨어질 수 있게하는 방법)으로 달성할 수 있다. 전자밀도가 큰 아르곤플라즈마는 일종의 도체로 생각할 수 있다. 즉 도체에 전류를 흘려주면 전자밀도는 도체의 표면 부근에서 최대가 되고 표면에서 깊이에 따라 감소하게 되는데 이를 고주파의 표피효과(skin effect)라 부른다. ICP가 도우넛모양을 형성하는것은 표피효과에 의한 것으로 도우넛형의 구멍은 주파수가 높아지면 커지게 되므로 27.12MHz 보다 40.68MHz의 ICP인 경우 도우넛구조가 더욱 뚜렷하게 된다. 이와 같은 ICP의 도우넛구조는 용액시료가 플라즈마내로 도입되는 효율을 좋게하고(그림5의 오른쪽)시료가 도우넛의 중심부를 통과할 때 옆으로 확산되는 것을 억제하는등의 장점을 갖고있으므로 ICP가 분광분석을 위한 좋은 들뜸광원이 될 수 있게 한다.

3. ICP방출분석장치

IPC방출분광기의 개략적인 구성은 그림6과 같다.

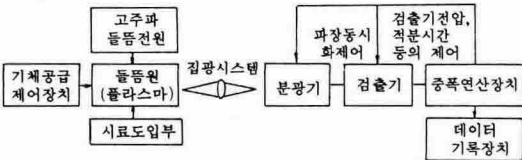


그림6. ICP방출 분광기의 구성도

1) 고주파발생장치(들뜸전원)

플라즈마를 발생시킬 수 있는 고주파출력 발생장치로서 약 700~2,500Watt의 안정된 출력을 필요로 하며 보통 1,000~1,300Watt가 사용된다. 주파수는 27MHz와 40MHz 정도의 것이 대표적이다. 고주파전원의 발진방식에는 수정발진을 증폭하는 방법과 동조회로 방식이 있다.

2) Torch

Torch는 플라즈마를 형성시키고 시료를 플라즈마속으로 통과시키는 역할을 하는 장치로서 석영으로 만든것과 조립식이 있다.

3) 시료도입장치

시료를 분무하여 torch에 공급하는 장치로서 원자 흡수분광광도계의 nebulizer와는 달리 소량의 아르곤가스로서 시료를 분무해야하는 제한성과 각종 산에 견딜 수 있는 재질 및 분무효율등이 중요하다. 제조회사에 따라 여러 형태를 취하고 있으나 대표적인 것은 cross flow와 concentric type이다. 재질상으로는 시료에 따라 유리, 석영, Teflon, Zr, Pt등이 있다. cross나 concentric type은 시료를 밀어주는 peristaltic pump를 필요로 하지 않으므로 시료주입절차가 간단하고 빠른 시간내에 주입되며 미량시료를 분석할 수 있는 장점을 갖고 있다. 분무과정에 있어 시료의 흡입량은 0.3~2ml/min가 되고 흡입된 시료용액의 1~3% 정도만이 플라즈마에 도달하게 되므로 시료의 대부분은 배수관으로 버려진다. 가장 널리 이용되고 있는 것은 기압식분무기이지만 그밖에 용액시료에 대해서는 초음파분무기, 고농도의 염용액분무기, 극소량 시료용액분무기, 전기가열 흑연도입시스템, 흑연캡의 직접도입시스템등이 고안되어 있고 고체시료의 도입·직접분석방법, 수소화물의 발생·방출분석법, 액체크로마토그래피용 검출기나 기체크로마토그래피 검출기에의 응용등 플라즈마의 특성을 이용한 각종의 시료도입법이 개발되어 있다.

4) 분광장치

분광장치는 가장 중요한 부분의 하나이다. 즉 각 원소는 다수의 방출선을 갖고 있으므로 시료로부터 방출되는 수천종의 빛을 될 수 있는 한 겹치지 않도록 파장별로 분산시켜서 측정하고자 하는 원소의 빛을 선택한 후 그 세기를 정확히 측정하여 전기적인 양으로 나타내는 부분이다. 현재 일반적으로 사용되고 있는 것은 단색화장치(sequential 또는 monochro), 다색화장치(simultaneous 또는 polychro), 단색화와 다색화를 결합시킨 혼합형 등이 있다.

① 단색화장치

플라즈마에서 나오는 모든 종류의 빛이 Grating(분광소자, 회절격자)에 반사되도록 고안되어 있으며 반사된 빛은 파장별로 분산된다. ICP방출법은 다수의 스펙트럼선을 내므로 고분해능이 요구된다. 분산된 빛 중에서 측정하고자 하는 원소의 빛(한 원소에서 파장이 다른 다수의 빛을 내므로 그 중 대표적인 빛을 선택해야 함)이 검출기의 촛점에 오도

록 Grating의 각도를 회전시켜 분석하도록 만들어진 분광기를 말하며 모든 파장을 임의로 선택할 수 있으므로 scanning spectro라고도 부른다. 주기율표상의 72원소를 측정할 수 있으며 모든 시료의 조성(matrix)에 잘 적용될 수 있으므로 연구용으로 적합한 분광장치이다. 분광장치에는 구조에 따라 Littrow형, Ebert형, Czerni-Turner형 및 Echelle형 등이 있다. 고분해능을 얻기 위해서는 Grating의 홈의 수가 많은 것이 바람직하며 75~100cm의 촛점거리를 갖는 분광기에서는 1,800~2,400 grooves/mm의 Grating이 일반적으로 사용된다. 고분해능을 얻을 목적으로 3,600grooves/mm의 Grating을 사용한 장치도 있으나 이 경우 500nm이상의 장파장은 측정할 수 없다. 한 편 Echelle 분광기에 사용하는 Grating을 Echelle Grating 이라 하며 홈수가 79grooves/mm정도로 작지만 스펙트럼이 증폭된 회절광은 프리즘을 사용하여 재차 분리를 하게한다(그림7).

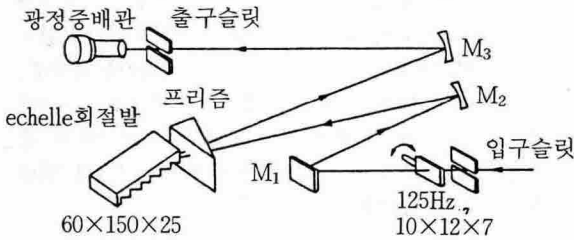


그림7. Echelle분광기의 광학시스템

② 다색화장치

다원소 동시분석에 사용되는 장치로서 플라즈마에서 나온 빛을 고정된 Grating에 분산시켜 목적으로 하는 원소의 측정하고자 하는 파장의 빛의 촛점이 형성되는 곳에 검출기를 고정시키는 방법이다. 측정하고자 하는 원소가 30개이라면 30개의 검출기를 설치해야 하므로 좁은 공간에 다수의 검출기를 배치하여 정확한 광로를 조정하는 것은 고도의 기술을 필요로 한다. 최대 50개 정도의 원소까지 검출기를 설치하는 것이 가능하지만 장비의 가격은 측정원소의 수에 따라 달라지게 되며 주문시 신청한 원소에 한하여 측정할 수 있게 되므로 융통성이 적을 뿐 아니라 인접한 다른 빛의 영향을 완전히 배제하기는 어렵다. 그러나 1개의 원소를 분석하는 것이나 수십개의 원소를 분석하는 것이나 시간은 같기 때문에 신속하고 재현성이 좋은 결과를 얻을 수 있으므로 동일 종류의 시료를 반복 분석할 경우 편리

한 장치이다(그림8).

분광장치에서의 Grating이란 분광소자(또는 회절격자)로서 석영이나 유리판을 레코더판처럼 V자형으로 굽은 후에 Al 같은 물질을 표면에 증착시킨 것이다. 이 때 V자형으로 굽은 자국을 groove라 하며 groove를 만드는 과정에 따라 Ruled Grating과 Holographic Grating으로 나누어 진다. 그러나 groove의 밀도를 너무 높게 되면 파장에 따른 측정범위가 좁아지게된다.만일 175nm~500nm범위의 원소만 측정한다면 3,600groove/mm의 것이 가장 우수한 것으로 알려져 있지만 K, Li등과 같은 알카리원소 측정시에는 780nm까지 필요하므로 이 때는 groove의 수가 낮은 것을 사용해야 한다. 황의 경우 190nm이하에서 측정해야 하므로 이 때는 분광장치내부의 공기를 제거해야 할 필요가 있고 따라서 고진공 또는 질소로 치환시키는 방법을 채택하고 있다.

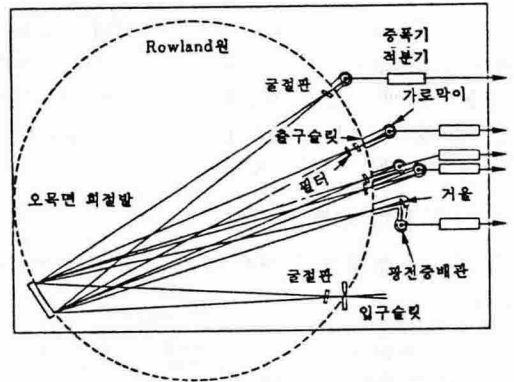


그림8. 다원소 동시분석용의 다색화장치

4. 분석 시료의 전처리

ICP방출분석법은 용액시료를 주요 대상으로 하는 분석법이지만 유기용매의 경우에도 분석은 가능하며 고체시료의 경우에는 직접분석은 곤란하므로 일단시료를 분해하여 용액으로 만든 뒤 분석한다. As, Bi, Ge, Sb, Pb, Se, Te등의 원소는 수용액중에서 환원반응에 의해 수소화물을 발생하므로 아르곤가스와 함께 플라즈마에 도입, 분석하게되면 용액시료를 직접 분무하는것 보다 감도가 좋아지게 된다.

ICP방출분석법은 주기율표중 72원소에 대해서는

암석, 토양, 철강, 산업폐기물등을 비롯하여 동식물등 생체시료에 이르기 까지 적당한 방법으로 용해시킬 수 만 있다면 분석이 가능하다. 그러나 측정 대상이 되는 여러 형태의 시료들은 정확한 결과를 얻기 위해서는 적절한 전처리가 이루어져야하며 여기서는 생체시료를 중심으로 시료의 전처리방법에 대한 개요를 기술한다.

일반적으로 생체시료의 주성분은 단백질, 지질, 탄수화물등 유기화합물로서 적은 양의 무기성분을 분석하기 위해서는 이 들 유기물을 사전에 분해시켜야 한다. 유기성분의 분해방법은 크게 습식분해법과 건식회화법으로 나눌 수 있다.

1) 건식회화법

일반적인 회화방법에 따라 생체시료를 500℃정도의 회화로에서 가열처리시켜 재로 만든 뒤 질산등과 같은 산으로 무기성분을 용해시켜 사용한다. 회화시킨 다음의 처리가 비교적 간단한 방법이지만 회화에 장시간이 소요되며 원소에 따라서는 500℃ 이상의 회화 조작시에는 상당량 소실되어 질 우려가 있다. 따라서 500℃정도의 온도에서 소실되지 않는 원소의 분석에는 바람직한 방법이지만 소실되기 쉬운 As, Hg등과 같은 원소의 분석에는 사용할 수 없다.

2) 습식분해법

질산, 황산, 과산화수소, HClO₄등의 산을 단독으로 또는 복합으로 사용하여 생체시료와 함께 가열처리시켜 유기화합물을 분해시킨다. 특히 60%이상의 HClO₄는 산화력이 대단히 강하여 난분해성 시료의 분해에 우수한 산화제로 적용되고 있지만 적절히 사용하지 않을 경우 폭발의 위험성이 따르므로 분해시 각별한 주의를 필요로 한다. 산분해법은 건식회화법에 비해 다소 신속하기는 하지만 일시에 다량의 시료를 처리하기 어렵고 사용하는 산에 함유된 불순물에 의한 오염가능성이 있게 되며 분해 후 분해액의 산농도가 높아지게 되면 분무과정에서 물리적간섭이 일어나게 되는 등의 문제점을 내포하고 있으므로 이와 같은 점을 고려할 필요가 있다.

이와 같이 종래의 산분해법은 시료의 분해에 장시간을 요할 뿐 아니라 사용하는 산에 따라서는 폭

발의 위험성도 따르게 된다. 특히 hot plate상에서 가열시 open된 상태이므로 실험실내의 주위환경으로 부터 오염될 가능성도 있으므로 microwave에 의한 유기물의 분해법을 채택하는 것이 바람직하다. 이 방법은 closed system이므로 주위환경에 의한 오염의 염려가 없고 생체시료의 경우 10분정도의 처리로 분해가 완료되는등의 큰 장점을 갖고 있어 ICP 방출분석용 시료의 전처리방법으로서 가장 우수할 것으로 생각되며 최근 이 방법에 대한 관심이 높아지고 있다.

5. ICP방출분석장치의 설치및 주의사항

1) 설치장소는 직사광선이나 열원을 피하고 실내 온도 20~25℃, 습도는 60%이하의 진동이 없는 실내에 설치

2) 플라스틱마로 부터 배출되는 가스는 고온이므로 100℃이상의 온도에 견딜 수 있는 관의 끝부분에 300m³/hr의 능력을 갖는 motor를 부착시켜 배기가스를 뽑아낸다.

3) ICP분광분석기는 고주파발생장치에서 심한 전파가 발생하므로 좋은 접지가 필요하다(약식으로 하지 말고 30Ω미만의 것이 요구됨).

4) ICP분광분석기는 1분간에 10~20ℓ 정도의 아르곤가스가 소비되므로 실린더 1개로서는 4~6시간 정도밖에 사용하지 못한다. 따라서 실린더를 사용할 경우 예비로 여러개를 미리 준비해 둘 필요가 있고 아르곤가스의 순도는 99.995%이상의 것이 바람직하다. 원소에 따라서는 190nm이하에서 측정할 경우가 있으며 이와 같은 경우에는 질소가스로 분광기내부의 공기를 치환해야 하므로 질소가스도 구비해 놓아야 한다.

5) ICP가 설치된 실내는 가급적 물의 사용을 피하고 염산, 질산등 산의 사용도 금지한다.

6) 흡입된 시료용액의 대부분은 배수관으로 흘러 지게 되므로 배수가 원활히 이루어지는지 유의할 것.

7) 고주파코일은 순환수에 의해 냉각되어야 하므로 이점에 관해서도 세심한 주의가 필요하다.