

유도결합 플라즈마 원자방출 분광법에서 perfluoroalkoxy (PFA) nebulizer와 microconcentric nebulizer (MCN)을 이용한 double membrane desolvator (DMD)의 분석능력연구

설 춘 근 · 임 흥 빈*

단국대학교 자연과학부
(2000. 12. 6 접수)

Study on the Analytical Performance of Double Membrane Desolvator (DMD) with Perfluoroalkoxy (PFA) and Microconcentric Nebulizer (MCN) in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

Choon-Kuen Sul and H.B. Lim*

Division of Natural Science Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received December 6, 2000)

요 약: 본 실험에서는 유도결합 플라즈마 원자방출 분광법(ICP-AES)에서 perfluoroalkoxy (PFA) nebulizer와 microconcentric nebulizer (MCN)을 이용하여 본 실험실에서 제작된 double membrane desolvator (DMD)의 분석능력을 연구하였다. MCN과 비교하여 PFA nebulizer는 수용액 시료의 경우에는 DMD-ICP-AES에서 비슷한 분석감도를 보였으나, isopropyl alcohol 시료에서는 좀 더 나은 분석감도를 보였다. PFA nebulizer는 여러 가지 산들에 견디기 때문에 HCl, H₂SO₄ 뿐만 아니라 HF 용액도 도입하여 분석할 수 있었는데, 모두 2% 미만의 상대표준편차로 분석되었다. 기억효과를 측정된 결과, 신호가 1% 미만으로 감소되는 rinse-out time은 PFA에서는 35초인 반면 MCN은 45초로 늘어났다.

Abstract: In this work, analytical performance of a laboratory built double membrane desolvator (DMD) was studied using perfluoroalkoxy (PFA) nebulizer and microconcentric nebulizer (MCN) in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Compared with MCN, PFA nebulizer coupled to DMD showed similar analytical sensitivity for aqueous solution and better sensitivity for isopropyl alcohol. Since PFA resisted various acids, HCl, H₂SO₄ and HF solution were analyzed with less than 2% RSD. Rinse-out time for the signal reduction to 1% was obtained to be 35 s for PFA but about 45 s for MCN.

Key words: ICP-AES, membrane desolvator, PFA nebulizer, MCN

1. 서 론

반도체 공정에서의 시료분석 또는 이와 유사한 극

미량 원소분석에서는 오염 가능성이 최소화된 분석 방법 뿐 아니라 시료의 소모량도 최소화되는 조건이 대부분 요구된다.¹⁻⁶

이러한 요구에 부응하기 위하여 최근에는 PTFE 또는 Nafion막으로 만들어진 membrane desolvator (MMD)가 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광분석법(ICP-AES) 또는 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP-

* Corresponding author
Phone : +82-(0)2-709-2829 Fax : +82-(0)2-792-9269
E-mail : hblim@dankook.ac.kr

MS)에서 각종 분무기와 함께 탈 용매화 시키는 시료 도입장치로 응용되고 있다.⁷⁻¹⁶ 이러한 MMD의 사용으로 플라즈마의 안정성 및 이에 따른 분석 신호의 정밀성, 각종 매트릭스 및 용매 등에 의한 간섭현상의 감소 등을 확인할 수 있었다. 일반적으로 기존의 MMD는 수용액 용매를 제거하기 위하여 다공성이 없는 nafion 막이 사용되고 있다.⁷⁻¹⁰ 이 경우에 용매 제거 효율은 면적, 다공성, 흐름 가스속도에 직접 비례하고, 막의 두께에 반비례한다. 반면에 PTFE 막은 다공성으로서 수용액 뿐 아니라, 유기용매의 제거에도 사용될 수 있다.¹¹⁻¹⁵

이렇게 막을 이용한 MMD는 보통 기존의 초음파 분무기(USN) 또는 microconcentric nebulizer (MCN)와 연결되어 같이 사용되는데 이때 분무된 시료 입자들을 가열하게 되어 있어서 탈 용매화 시키기 쉽다. 일반적으로 MMD를 사용하면, 신호세기는 증가하고 바탕세기는 감소한다. 그러나 기존의 분무장치들, 예를 들면, Meinhard glass nebulizer나 MCN 등은 기억 효과 또는 모세관 유리 재질에 기인된 보수유지의 어려움 등 여러 가지 사용상의 문제점이 있다. 게다가, 각종 부식성의 산, 특히 HF에 약한 것이 반도체시료 분석에 응용하는데 가장 큰 문제점으로 대두된다. 특히, MCN은 μ 단위의 소량 시료들을 분무시켜 분석하는데 사용되나, 내부의 유리모세관이 쉽게 부서지거나, HF등의 산에 부식되기 쉽다. 이러한 문제점들을 감안하여 최근에는 perfluoroalkoxy (PFA)로 된 분무장치(PFA nebulizer)가 개발되었는데, 이것은 화학적으로 안정하고 HF에 견디며, 반도체 및 임상시료 분석에 적당한 소량인 μ 부터 ml 단위까지의 시료를 분석할 수 있게 되어 있다.

본 실험실에서는 이미 PTFE막으로 만들어진 double membrane desolvator (DMD)를 처음으로 제작하여, 다양한 수용액뿐만 아니라, 유기용매시료의 분석에 응용될 수 있음을 보고하였다.¹⁶ 제작된 DMD는 기존에 사용되던 MMD 보다 길이는 짧으나 용매 제거 효율이 높으며, 막의 선택에 있어서 유연성을 가질 수 있다. 실제 실험해본 결과 isopropyl alcohol (IPA) 분석에 DMD가 MCN-ICP-AES에 사용되었을 때, C(I)의 신호는 70%에서 90%까지 감소되었음을 알 수 있었다.

본 실험에서는 DMD의 응용을 위하여 기존에 많이 사용되는 소량의 시료를 도입할 수 있는 MCN과 PFA

nebulizer를 DMD와 같이 사용하여 유도결합 플라즈마 원자 방출분광기(ICP-AES)에서 측정하여 분석성능을 비교 검토하였다. 이때 시료는 수용액 및 HF 뿐만 아니라, 유기용매인 IPA를 도입하여 각 분무기에서 DMD의 성능을 비교 분석하였다.

2. 실험장치 및 시약

2.1. 기기 및 장치

Double membrane desolvator (DMD)는 서로 다른 구경의 두 개의 원형 막 튜브와 개스가 흐를 수 있도록 된 판, 그리고 온도를 조절할 수 있는 장치로 이루어져 있다. 두 개의 막은 테프론 재질로 된 지지대에 고정되어 있으며, 막과 막 사이에 분무된 시료가 지나 가게 되어있고, 작은 막 튜브의 안쪽 및 큰 튜브의 외경에 탈 용매화 시키는 개스가 시료 개스와 반대방향으로 지나가게 되어 탈 용매화 된 시료 용매를 제거하게 되어있다. 내부 흐름개스와 외부 흐름개스는 별도의 제어 장치에 의하여 최적화된 속도로 조절할 수 있게 되어 있으며, 이 개스는 Plus integral and derivative (PID) 자동온도 조절기(산업전기, model; Zecon series)에 의해 $140 \pm 2^\circ$ 로 가열되었다(Fig. 1).

시료 용액은 섭씨 80° 로 가열될 수 있게 본 실험실에서 제작된 테프론 분무실(spray chamber)로 분무되는데, 이때 사용된 분무장치는 MCN(Cetac Technologies, model MCN-100, USA), Meinhard nebulizer (concentric type), PFA nebulizer (Elemental Scientific Inc., ESI model PFA-2002, Omaha, NE, USA)이다. PFA nebulizer는 다른 두 개의 분무장치와는 달리 유리 대신에 perfluoroalkoxy (PFA) 재질로 되어있어, 오염에 강하고, 기억효과가 적으며, 사용하기 편리하며, 거의 반영구적으로 사용될 수 있고 특히 HF 등 화학 물질에 견디므로 본 연구에서는 HF, HCl 등의 산을 분석할 수 있었다. 또한 PFA nebulizer는 MCN과 마찬가지로 μ 단위의 소량의 시료를 소모하며, 분무 효율은 비슷하여 isopropyl alcohol을 도입하여 분석하여 보았다. MCN과 PFA nebulizer 모두 자연적으로 분무시키는 것이 안정성에서 우수하나, 본 연구에서는 시료의 양을 일정하고 같게 하기 위하여 peristaltic pump (Labcraft, France)를 사용하여 도입되는 시료의 양을 조절하였다. 수용액 시료의 시료 도입속도는 100 μ l/min, IPA와 산 시료는 70 μ l/min으로 일정하게 유

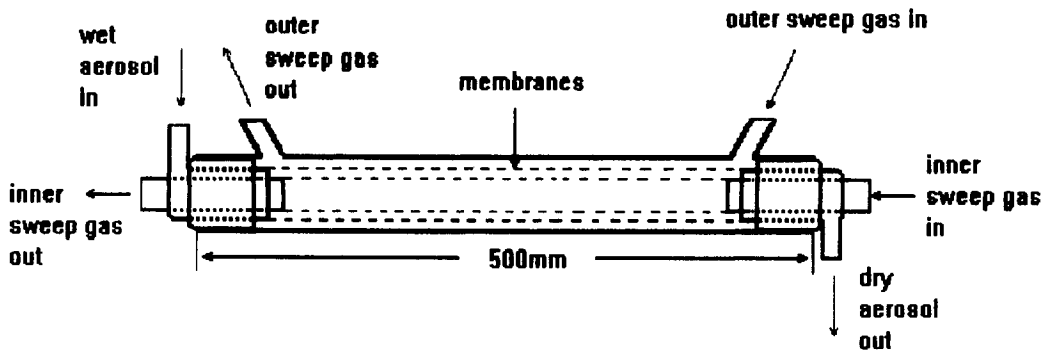


Fig. 1. Schematic diagram of laboratory built double membrane desolvator (DMD).

Table 1. Operating Conditions in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer

Instrument	Operating condition
ICP-AES model	JY 138
Generator	40.58 MHz
rf forward power	1.0 kW
Gas flow rate	
outer	12 L/min
auxiliary	0 L/min
aerosol	1 L/min
DMD sweep gas flow rate	
inner	1.2 L/min
outer	0.8 L/min
DMD temperature	140°C
Nebulizers	
PFA model	ESI-2002 (100 µl/min)
MCN model	MCN-100 (100 µl/min)
Monochromator	
focal length	1.0 meter
grating	2,400 grooves/mm
mount	Czerney-Turner

지하였다.

이 연구에서 사용된 ICP-AES는 JY138 Ultratrace (Jobin-Yvon Instrument, France)로서 40.68 MHz generator와 sheath gas가 흐를 수 있는 demountable torch, 그리고 1 m 단색화장치를 갖추고 있다. 기타 필요한 기기 장치의 제원은 Table 1에서와 같다.

ICP-AES에서 사용된 원소들의 파장은 Mg II (279.553 nm), Mg I (285.213 nm), Si I (251.611 nm), Fe

II (259.940 nm)이며, 기억효과 비교에는 Hg I (194.132 nm)을 사용하였다.

2.2. 시 약

모든 사용된 시험용액은 analytical grade (Sigma-Aldrich, USA)로 준비되었다. 검정곡선 작성을 위하여 Spex사(Spex Industries, USA)의 1,000 ppm 표준용액을 이용하여 저장용액을 만들어 사용하였으며, IPA 용액의 경우에는 매트릭스를 맞추고 표준물을 첨가하여 측정하였다. 모든 실험은 Millipore사의 이온 교환 장치를 이용한 18 MΩ 탈 이온수를 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 수용액 시료

Microconcentric nebulizer (MCN)과 PFA nebulizer의 시료 도입 속도를 peristaltic pump를 사용하여 100 µl/min으로 유지시킨 다음, Si, Fe, Mg 각각 1, 2, 5 ppm에서의 신호세기를 측정하였다. 측정 결과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 분석감도에 해당되는 검정곡선의 기울기는 PFA 분무기와 MCN의 경우 비슷하게 나타났는데, 직선성도 R²의 값이 0.9996 이상으로서 좋은 직선성을 보여 주었다. 신호 대 바탕선 세기의 비(S/B ratio)는 Fe의 경우, double membrane desolvator (DMD)를 사용하지 않았을 때, PFA 분무기가 약간 높은 값을 나타내었으나, DMD를 사용하였을 경우에는 거의 비슷한 S/B 값을 얻었다. 이러한 경향은 측정된 모든 원소들인 Si, Mg의 경우에도 같은 경향으로 나타났다. PFA nebulizer를 이용하여 5번 반복 측정한

상대 표준 편차는 DMD를 사용하였을 경우, Mg I을 제외하고 모든 원소들에서 DMD를 사용하지 않았을 경우와 비교하여 볼 때, 높게 나타났으나 MCN에서는 오히려 DMD를 사용하였을 경우, 더 낮은 상대표준편차 값을 보였다. 따라서 DMD의 사용에 따른 상대표준편차 값의 증가 뿐만 아니라, 다른 실험 요인 변화에 따른 원인이 분석결과의 편차에 영향을 미치고 있다는 것을 알 수 있다(Table 2). 또한 Meinhard nebu-

lizer를 같은 시료 주입속도인 100 μ l/min으로 peristaltic pump를 이용하여 고정시켜 놓고 신호를 비교하여 본 결과, 그림에서 보듯이 시료 도입량이 최적화된 조건이 아니고 분무효율이 떨어져서 분석감도가 MCN과 PFA nebulizer와 비교하여 매우 낮게 나타났다.

3.2. Isopropyl alcohol (IPA) 시료

IPA (유기 용매)를 ICP에 직접 도입할 경우 플라즈마에 용매 과부하로 인하여 플라즈마가 불안정하게 되고 심지어 플라즈마를 꺼지게 하여 분석을 불가능하게 하는 심각한 문제를 야기하는데,¹⁷⁻²¹ 본 연구에서는 DMD를 이용하여 유기용매를 효과적으로 제거시킨 후 ICP에 직접 도입시킬 수 있었다. 유기용매가 DMD에서 제거되므로 torch에 발생하는 탄소를 방지시켜 장시간 ICP-AES를 작동시킬 수 있으며, 이때 용매가 제거되는 효율은 90% 이상으로 이미 보고되었다. 본 실험에서 사용한 PFA 분무기와 MCN은 시료

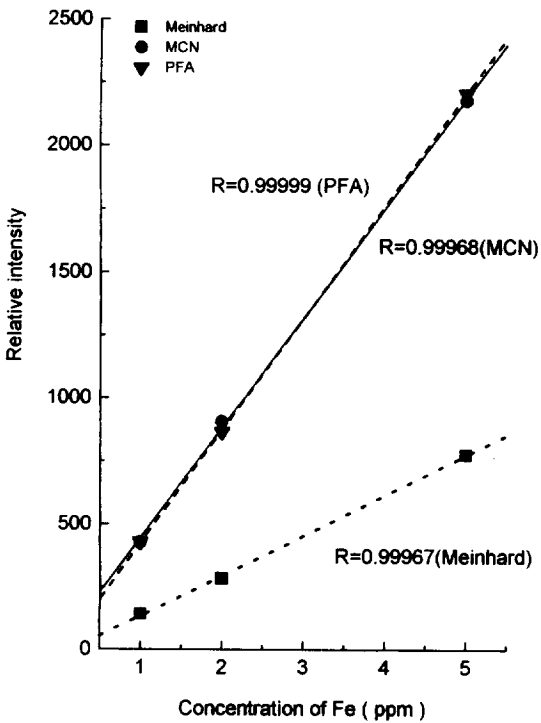


Fig. 2. Comparison of analytical sensitivity of microconcentric nebulizer, PFA nebulizer, and Meinhard nebulizer (concentric type) in ICP-AES : Fe in aqueous solution.

Table 2. Relative standard deviation (%) for the measurement of trace elements in aqueous solution using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer

Elements	Without DMD		With DMD	
	Microconcentric nebulizer	PFA nebulizer	Microconcentric nebulizer	PFA nebulizer
Si	2.1%	1.5%	1.8%	3.8%
Fe	2.5%	2.1%	1.8%	3.3%
MgII	2.8%	1.6%	1.3%	1.8%
MgI	2.1%	2.3%	1.9%	2.3%

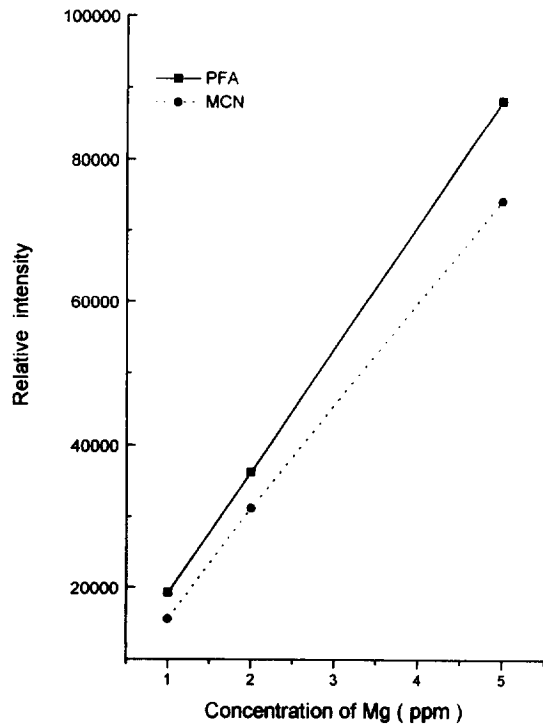


Fig. 3. Comparison of analytical sensitivity of microconcentric nebulizer and PFA nebulizer in DMD-ICP-AES : Mg in isopropyl alcohol.

Table 3. Relative standard deviation (%) for the measurement of trace elements in isopropyl alcohol using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer

Elements	Microconcentric nebulizer	PFA nebulizer
Si	1.6%	1.9%
Fe	0.8%	1.0%
MgII	0.8%	0.7%
MgI	1.9%	1.1%

도입량이 수용액 시료의 경우에는 100 µl로 하였으나, IPA 시료의 경우, 분무된 시료가 spray chamber에서 기화되어 DMD에서 제거될 때, 포화되는 경우에 대비하여, 시료 도입속도를 두 개의 분무기 모두 70 µl/min로 낮추어서 실험하였다.

실험 결과 두 분무기는 IPA 시료를 도입시키는데, 장시간 사용하더라도 문제가 발생되지 않았으며, 분석감도는 Mg의 경우, Fig. 3의 기울기 값에서 알 수 있듯이, PFA 분무기가 MCN보다 더 좋게 나타났으나, 다른 원소들, 예를 들면, Fe와 Si의 경우에는 반대로 MCN에서 더 큰 기울기를 보여주었다. 반면에 RSD 값은 각 원소별로 큰 차이가 없게 나타났다. 이러한 결과로 인하여 Table 3에서 보듯이 검출한계에서는 원소별로 약간의 차이가 있는데, Si과 Fe의 경우, PFA에서 훨씬 높게 얻어졌으며, Mg의 경우에는 MCN에서 오히려 높아졌다. 결론적으로 두 분무기가 어떤 특징적인 현상을 보였다고는 말하기 힘들으나, PFA와 MCN 모두 DMD를 같이 사용하면, IPA 유기 용매를 직접 도입하여 존재하는 원소들을 ICP-AES로 정량할 수 있음을 알 수 있다.

3.3. 각종 산 용액시료

각 산의 종류에 따른 각 nebulizer의 성능을 비교하여 보았다. HCl과 H₂SO₄는 산의 농도를 10%로 하여 시료 용액을 제조하여 사용하였으며, HF의 경우에는 1%로 낮추어 실험하였다. Fig. 4에서 보듯이, Fe의 경우, 같은 농도의 분석원소를 포함하고 있는 시료 용액의 분석시 H₂SO₄ 용매 상태에서의 신호세기가 HCl 10% 용매 상태에서 보다 현저히 작게 나타났으며, HF의 경우는 HCl 보다 낮은 매트릭스 농도에 기인하여 낮은 바탕세기를 갖고 있으나, 분석감도는 비슷함을 알 수 있다. 일반적으로 H₂SO₄는 밀도가 크고 점도가

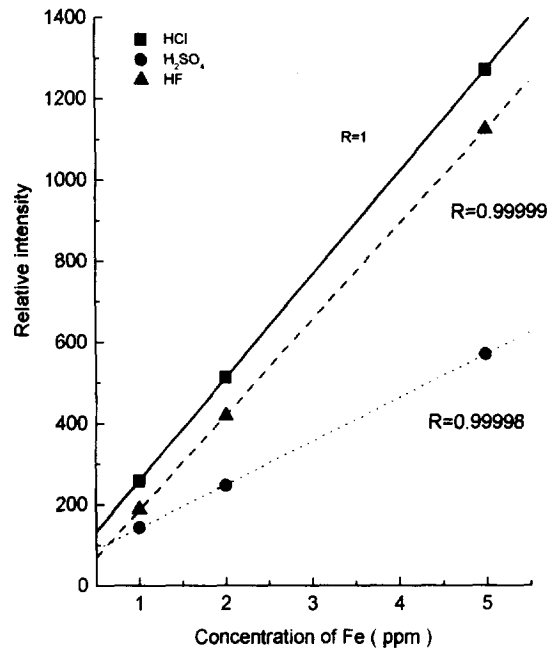


Fig. 4. Calibration curves for Fe in various acids using PFA-DMD-ICP-AES.

높아 분무 효율이 떨어지며, 따라서 ICP에 도달되는 aerosol의 양이 적기 때문이다.

특히 본 실험에서는 PFA nebulizer와 DMD는 재질의 특성상 화학적으로 안정하여 문제가 안 생기나, MCN은 시료가 지나가는 재질이 fused silica로 되어 있어 1%의 HF라 하더라도 장시간 사용하기 힘들며, 이 경우 Si의 신호는 재현성이 나빠서 측정하지 못했다.

3.4. 기억효과

기억효과를 측정하기 위하여 Mg를 사용하였으며, 시료의 농도는 50 ppm을 사용하였다. 기억효과는 최대 신호 세기의 1%까지 신호 세기가 감소될 때까지의 시간인 rinse-out time을 측정함으로써 알 수 있다.²⁶ rinse-out time의 측정은 PFA nebulizer와 MCN을 이용하여 Mg 시료를 분무시켜 ICP로 도입하여 측정하였는데, 안정된 최대신호를 얻은 후에, 시료 용액의 도입을 중단하고, 증류수로 교체하여, 신호 세기의 감소가 시작되는 점으로부터 측정하였다. 측정결과, PFA 분무기는 35초, MCN은 이보다 10초 가량 긴 45초가

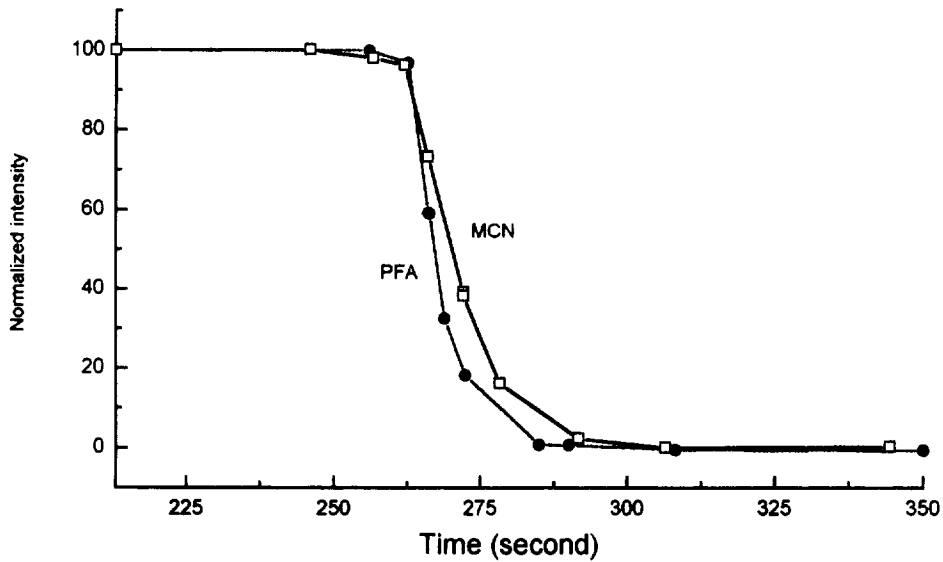


Fig. 5. Comparison of rinse-out time for MCN and PFA nebulizer using DMD-ICP-AES.

소요되었다(Fig. 5). 이러한 실험결과에 의하여, PFA nebulizer가 MCN에 비하여 기억효과가 더 적으며, 따라서 시료의 교체 주기를 감소시킬 수 있으며, 분석 시간도 단축시킬 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 본 실험실에서 개발된 double membrane desolvator (DMD)의 분석능력 및 호환성을 PFA nebulizer 와 microconcentric nebulizer (MCN)을 이용하여 ICP-AES에서 시험하였다. PFA nebulizer는 MCN과 비교하여 사용하기 편리하고 teflon 재질로 되어있어 쉽게 깨어지지 않아 수명이 길며 화학적으로 안정한 장점을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

실험한 결과 PFA를 사용하였을 경우, 수용액시료에서의 감도는 MCN과 비슷하였으며, 신호 대 바탕선 세기 비(S/B) 역시 비슷한 결과를 나타내었다. 안정도 시험 결과 상대 표준 편차(RSD)는 1-3% 정도의 안정한 값을 보였다. IPA시료에서는 DMD를 이용하여 효과적으로 용매를 제거시킨 후 ICP에 직접 도입할 수 있었다. 감도 및 재현성에서 PFA와 MCN은 비슷한 결과를 나타내었다.

산 용액에서는 IPA 시료와 마찬가지로 수용액시료 도입 조건과 동일한 상태에서 실험하였는데 MCN은

HF 등의 고농도 및 특수한 조건에서 사용이 불가능하여, PFA 분무기로만 실험하였다. 이러한 매트릭스에서 같은 농도의 원소 분석을 할 경우, 매트릭스 효과에 의하여 H_2SO_4 에서 보다 HCl에서 감도가 더 좋게 나타났다. 상대표준편차 값은 오히려 수용액 시료에서보다 IPA 시료에서 훨씬 안정한 값을 나타내었다. 기억 효과 시험 결과 PFA 분무기가 MCN보다 10초 정도의 rinse-out time의 감소를 보여 분석 시간도 MCN에 비해 단축되었다.

이 같은 결과로 보아 PFA 분무기는 적은 기억 효과와 적은 양의 시료 도입에도 불구하고 높은 감도를 나타내었으며, 청정 재질로서 금속이 오염될 가능성이 적어 반도체 산업이나 환경 시료 분석 즉 초청정 극미량 시료 분석에 널리 이용될 것을 보인다.

감사의 글

이 연구는 한국과학재단 (KOSEF Fund 1999-2-124-001-5)의 도움으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Jian-Go Chen and ManLi Wu, *Micro*, Jan., **31** (1997).
2. Jian-Go Chen and ManLi Wu, *Micro*, June, **51** (1997).

3. Tracy Jacksier, Thomas J. Gluodenis, Jr., and Robert J. Thomas, *Micro*, March, **63** (1996).
4. Robert A. Aleksejczyk and Donald Gibilisco, *Micro*, Sept., **39** (1997).
5. Y. W. Heo, J. I. Gil, and H. B. Lim, *Analytical Science & Technology*, **11**(4), 311 (1998).
6. Y. W. Heo and H. B. Lim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20** (2), 226 (1999).
7. A. Gustavsson and J. W. Lam, *Spectrochim. Acta.*, **45B**(9), 1091 (1990).
8. Kenneth Backstrom, A. Gustavsson and P. Hietala, *Spectrochim. Acta.*, **44B**(10), 1041 (1989).
9. A. Gustavsson and P. Hietala, *Spectrochim. Acta.*, **45B** (10), 1103 (1990).
10. A. Gustavsson, *Spectrochim. Acta.*, **43B**(8), 917 (1988).
11. I. B. Brenner, J. Zhu, and A. Zander, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **355**, 774 (1996).
12. I. B. Brenner, A. Zander, M. Plantz and J. Zhu, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **12**, 273 (1997).
13. R. I. Botto, and J. Zhu, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **11**, 675 (1996).
14. R. I. Botto and J. Zhu, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **9**, 905 (1994).
15. J. S. Lee and H. B. Lim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20** (9), 1040 (1999).
16. Yongik Sung and H.B. Lim, *Microchemical Journal*, **64** (1), 51 (2000).
17. D. G. Weir and M.W. Blades, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1311 (1994).
18. D. G. Weir and M.W. Blades, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1323 (1994).
19. D. G. Weir and M.W. Blades, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 43 (1996).
20. D. G. Weir and M.W. Blades, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 1011 (1996).
21. Robert I. Botto and Zim J. Jhu, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 675 (1996).
22. Richard F. Browner and Andrew W. Boorn, *Amer. Chem. Soc.*, **56**(7), 875A (1984).