

ICP를 이용한 이온 함량분석

김유학*† · 이동원**

*농업과학기술원, **상지과학(주)

I. 서 언

자연계에서 대부분의 물질은 고체 액체 기체의 삼상으로 존재하지만 에너지가 높은 경우에 플라즈마 상태로 존재할 수 있다. 플라즈마 상태는 이온핵과 자유전자로 분리된 상태이다. 자연계에서는 오로라가 대표적인 플라즈마 상태이다. 플라즈마 상태에서는 자유전자가 쉽게 여기(excite) 상태로 되고 기저(ground) 상태로 돌아오면서 물질마다 고유한 파장이 방출된다. 이때 방출되는 파장을 분광학적인 방법으로 정량할 수 있도록 만든 기계가 유도결합플라즈마-원자발광광도계(ICP-AES)이다. 또한 플라즈마 상태의 이온화된 물질의 질량을 크기별로 측정할 수 있도록 만든 기계가 유도결합플라즈마-질량분석기(ICP-MS)이다.

II. 기기장치

1. 유도결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma, ICP) 생성장치

1) 전기에너지 유도장치

플라즈마를 어떻게 만들까? 플라즈마를 만드는 방법 중의 하나가 유도결합 플라즈마이다. ICP방법으로 플라즈마를 만드는 방법을 알아보자. 두 전극의 한 극에 +(-)를 하전하면 반대 전극에 -(+)가 유도된다. ICP는 이 원리를 이용하여 구리 코일에 고주파로 최대 3 kW(주로 1~2 kW)의 전력을 하전하면 알곤가스에 같은 크기의 반대 전하가 유도된다. 이렇게 아르곤 가스에 전하가 유도되면 알곤가스는 불활성기체이지만 Ar이 Ar이온과 자유전자로 되는 플라즈마 상태가 된다. 플라즈마 상태의 전자와 Ar 이온사이에 충돌이 일어나면서 저항열이 생겨 6,000~10,000K의 온도가 발생된다(Fig. 3). 이때 He을 사용하면 전자와 He이온사이에 저항열이 적어 온도가 높지 않은 플라즈마가 생기기도 한다. 즉 ICP는 전기에너지를 Ar가스에 유도하여 플라즈마를 만드는 방법이다.

2) ICP 생성장치

토오치(Torch)는 유도코일과 함께 플라즈마를 만드는 장치이며 3개의 석영관으로 이루어져

†Corresponding author: (Phone) +82-031-290-0277 (E-mail) yoohak@rda.go.kr

있다(Fig. 2). 제일 바깥 통로를 통하여 플라즈마 가스가 다량($10\sim 20\text{ L min}^{-1}$) 흘러 가면서 석영관을 식혀주는 coolant 역할을 하면서 유도코일 근처에서 플라즈마를 형성한다. 가장 내부의 통로로 시료주입가스가 $0.4\sim 2\text{ L min}^{-1}$ 로 시료를 플라즈마로 보낸다. 가운데 통로로 $0.5\sim 2\text{ L min}^{-1}$ 로 흐르는 보조가스는 시료관의 과열을 막아주고 유기물시료의 경우 탄소가 시료관의 끝에 묻는 것을 막아준다. 이 보조 가스가 흐르지 않아도 플라즈마 자체는 유지될 수 있다. ICP 토오치에서 생긴 플라즈마를 위에서 보면 환상 또는 도넛 모양이다. 가운데 홀의 온도는 도넛 부분에 비해 온도가 낮다(Fig. 3).

2. 시료도입장치

1) 분무 장치

분무 장치는 시료를 플라즈마 내로 주입하기 위한 장치다. 일반적으로 세 가지 종류가 있는데 가압형, Babington형, 초음파형 분무기가 있다.

가압식 분무기는 직교형(cross flow)과 동축형(concentric) 두 가지가 있다. 직교형은 같은 용액을 운반하는 단단한 모세관을 통해 시료 용액이 유입된다. 다른 튜브를 통해서 아르곤 가스가 수직으로 진행하면서 시료 기체를 에어로졸 입자로 만들어준다. 직교형 분무기는 고도의 내 부식성 금속 모세관, 즉 Pt-Ir alloy 같은 금속을 사용한다. 동축형 분무기는 흔히 유리로 사용되고 있는데 아르곤 튜브의 입구와 모세관은 점차 가늘어져서 만나게 되면 미세한 에어로졸이 생성된다. 내부에 사용되는 유리는 'T' 타입 회절을 갖는다. 직교형과 동축형 분무기는 고염 용액에 의해 쉽게 막힌다. 그래서 0.5M HNO_3 를 이용하거나 teflon nebulizer를 사용하여 이를 극복하기도 한다.

Babington형 분무기는 시료 용액을 V-groove로 pumping하고 액체 흐름의 응축력을 단절시키는 방법으로 에어로졸을 생성한다. 시료는 groove 내 작은 홀을 통해 흐르는데 아르곤 가스는 glass frit 분무기와 같이 흘러준다. 이 분무기는 에어로졸 생산을 위해 압축 주입구가 필요 없기 때문에 튜브가 막힐 염려가 없어 고염 용액에 주로 사용한다.

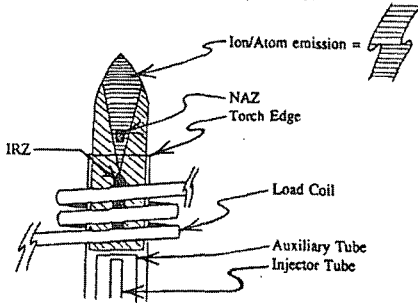
초음파형은 시료 에어로졸을 생산하기 위한 변환기(aerosol desolvation system)가 필요하다. 가압식에 비해 ICP 분광계는 1-2 order 정도, ICP-MS는 3-4 order 수준의 검출 한계를 향상된다. Aerosol desolvation system은 컨덴서 컬럼 옆에 있는 가열 장치이다.

2) 분석효율 증가방법

분석 효율을 높이기 위해 다양한 방법이 응용되고 있다 이 방법 등에는 I) hydride 발생, ii) 레이저 활용, iii) 이온 크로마토그래피 등 HPLC, iv) liquid-liquid solvent extraction, v) flow injection analysis, vi) ETV, vii) 에어로졸 desolvation, viii) 직접 주입 장치, ix) 초음파 분무 시스템 등이 있다.

특정 원소의 경우 NaBH_4 에 의하여 가스로 되는 경우가 있다. 이들 원소는 As, Sb, Bi, Se, Te, Hg, Sn 등이며 이들은 휘발성 hydride 가스 상태로 환원되며 수은은 자체 휘발성 원소 형태로 환원된다. 시료를 이런 방법으로 유도하는 것은 매트릭스 효과를 제거하기 때문에 검출 한계를 매우 향상시킨다.

A. ICP Spatial Configuration for Atomic Emission Spectroscopy



B. ICP Spatial Configuration for Mass Spectrometry

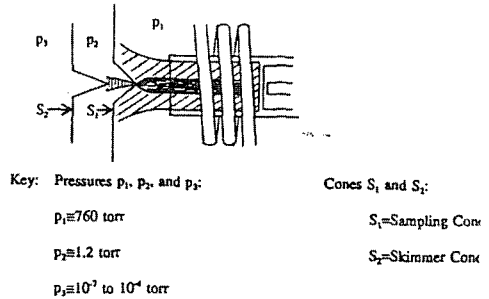


Fig. 1. Spatial nomenclature for ICP-AES(A) and ICP-MS(B) adapted from Soltanpour et al. (1996)

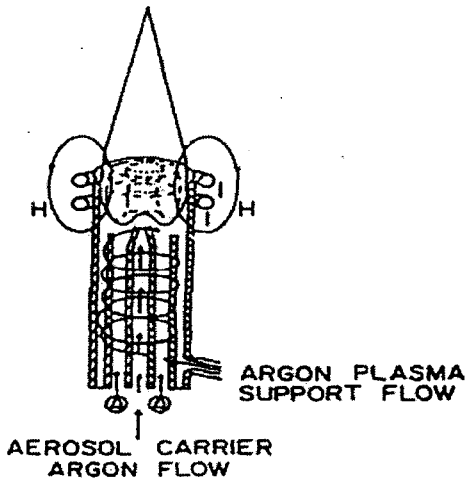


Fig. 2. Typical quartz torch adapted from Soltanpour et al. (1996).

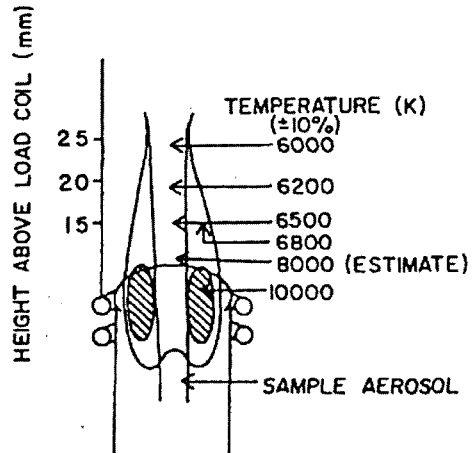


Fig. 3. Temperatures in the plasma adapted ICP configuration adapted from Soltanpour et al. (1996).

시료 전처리를 위한 시간을 절약하고 시료에 적합한 분석을 실시하기 위해 레이저를 이용한 표면 샘플링법을 사용하기도 한다.

레이저 ablation은 ICP-MS와 연계해 사용할 수 있다. 대부분 ablated aerosol은 ICP에 주입되고 이온이 생성되어 결국 질량 분석기를 통해 검출되는 것이다. Laser의 반복율, 광선의 초점, Time durations, 반복 shot의 수, 펄스 당 에너지 량을 선택하여 사용할 수 있다. 전형적인 펄스는 나노 초 단위까지 짧으며 에너지는 0.1J 가량 전달된다.

3) 직접 주입 분무기

Direct injection nebulizers는 마이크로 부피 단위의 수성 시료를 fused silica capillary tube와 HPLC 타입의 펌프를 이용한 고압으로 torch plasma 내로 주입하는 장치이다. 이 분무기는

ICP-AES 또는 ICP-MS 모두에서 사용할 수 있다. 직접 주입 분무기는 B, Hg, I, C, S 및 Br에 대하여 동위원소 또는 부피가 한정된 동위원소에 대해 미리 설정하여 사용한다. 이렇게 하면 생물 시료를 이용한 B 검출이 11 ng g⁻¹까지 검출이 가능하다고 한다. 이 분무기의 경우 짧은 시료 세척 시간과 높은 시료 작업 처리량이 장점이다.

3. Spectrometers

1) 원자발광광도계(ICP-AES)

시료가 플라즈마에 도입되어 원자가 여기상태로 된 후 기저상태로 되면서 원소 농도에 비례하는 강도의 특정 파장의 빛을 방출한다. 빛은 입사슬릿(entrance slit)을 통과하여 회절격자(diffraction grating)에 도달되어 분광된다. 분광된 광신호는 검출기에서 전기적인 신호로 바뀌어 지고 판독기에 의해 강도나 농도를 표시하게 된다. 판독 시스템은 컴퓨터로 조정된다. 컴퓨터는 표준 시료의 강도를 저장하고 있어 이 데이터를 이용해 미지의 물질 농도를 산출하게 된다.

사용되는 분광계는 직접-판독 다색화 장치와 스캐닝 단색화 분광기의 두 가지가 있다. 시스템에 따라 두 가지 분광기를 모두 갖춘 장비도 있다. 직접-판독 다색화 장치는 검출기에 따라 광전증배관을 사용하는 다중채널방식과 광다이오드를 사용하는 반도체방식이 있다. 다중채널방식은 복수개의 광전증배관을 사용한 것이고, 반도체방식은 분광계에 적합한 반도체소자(CCD)를 사용한 것이다. 광전증배관은 통상 10⁸~10¹⁰까지 직선성을 가지며 반도체 소자는 10⁴~10⁶정도의 직진성을 가진다. 따라서 광전 증배관은 저광도(저농도)에서 신호/잡음비가 우수하여 감도가 좋다. 스캐닝 단색화 분광기는 넓은 범위의 파장을 분석하기 위해 다양한 기술이 접목된 장비이다. 고정 또는 이동형 gratings 등 다양한 장비에서 선택 가능하다. 스캐닝은 컴퓨터로 조절되며 빠르고 정확하다. 직접-판독 다색화 장치는 시료 당 원소가 몇 개 이상일 경우 혹은 시료의 부피가 작은 경우 분석이 빠른 장점이 있다. 그러나 고정된 파장이 정해져 있는 것이 단점이다. 반대로 스캐닝 단색화 분광기는 스펙트럼 내에서 시료를 스캐닝하고 가장 유용한 스펙트럼 라인을 찾아낸다. 실험실에서는 보통 두 가지 유형의 실험을 수행하기 위하여 두 가지를 다 갖춘 시스템이 가장 좋을 것이다.

2) 질량 분석장치

질량분석장치로는 1세대인 Magnetic Sector와 2세대인 전계 4중격자(Quadrupole) 그리고 3세대인 TOF(Time of Flight)가 있다. Magnetic Sector는 영구자석을 이용하여 자석강도에 따라 경로가 달라지는 원리를 이용한 방법이고 전계 4중격자는 서로 이웃하는 봉에 극성이 반대인 DC전압과 위상차가 180°인 RF전압을 동시에 걸어주면 특정질량을 가지는 원소만이 봉을 통과하는 원리를 이용한 것이다. TOF는 같은 에너지를 공급할 때 질량의 크기에 따라 운동에너지가 달라져 검출기에 도달하는 시간이 달라지는 특성을 이용하는 방법이다. 이 방법들 간에는 서로 장단점이 있지만 대체로 모든 방법이 다 이용되고 있다.

4. 분석에 대한 기술사항

1) 파장선택

원소 고유의 전자 구성에 따라 복수개의 스펙트럼선이 있고, 원소별로 스펙트럼선이 달라진다. 한 원소에서 각 파장별로 검출한계가 다르며 다른 원소의 파장과 겹치지 않으면 검출한계가 낮은 파장을 선택하여 사용하고 있다. 원소별 파장은 기기의 소프트웨어에서 선택하여 사용할 수 있다.

2) 동위원소의 선택

ICP-MS의 경우 모든 원소의 동위원소에 대한 상대적인 자연량을 Mass별로 정해 놓아 동위원소비를 알아내거나 동위원소 희석법을 이용한 원소분석을 할 수 있다.

3) 검출한계

양이온들에 대한 검출 한계는 $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ 보다 낮아 매우 좋은 감도를 가지나 C, H, O, N 등은 검출한계가 높아서 잘 사용하지 않는다. ICP-AES는 검출기의 최대 기준을 초과하지 않은 범위의 높은 농도인 수천 mg L^{-1} 에 대한 분석도 가능하지만 ICP-MS는 총 가용성 물질이 1000 mg L^{-1} 이상 있으면 여러 가지 방해 받는다. ICP-MS의 경우 일반적으로 ICP-AES보다 100~1,000배 정도의 낮은 검출한계를 가지나 일부 황이나 칼슘을 포함한 식물분석에서는 ICP-AES가 높은 검출한계를 가지는 것은 흥미롭다.

ICP-MS와 ICP-AES에 대한 검출 한계 비교는 분석에 기초를 두고 비교되어야 한다. 두 가지 방법에 대한 검출 한계 비교는 대략 $100\sim500 \text{ mg L}^{-1}$ 의 total dissolved solids를 용해시킨 테스트 용액을 이용하면 명백해진다. 만약 고체 시료에 대한 분해가 관련된다면 이들의 검출 한계는 비슷할 것이다. 왜냐하면 ICP-AES는 ICP-MS에 비해 10~100배까지 분해에 대한 내성이 있기 때문이다. 분석 감도는 반대로 영향을 받는다.

4) 간섭(유도결합 플라즈마-원자 방출 분광기)

(1) 용질 기화 (Solute Vaporation)

방출 분광기에서 칼슘 인산염(calcium phosphates) 또는 칼슘 알루미늄산염(calcium aluminates)과 같은 내화 화합물은 excitation sources로서 기화하게 되며 더 나아가 분석을 방해하게 된다. 대표적으로 직류 아르곤 플라즈마(DCP) 방출 분광기에서 Ca 신호가 Al을 억제하지만 유도결합 플라즈마(ICP)에서는 solute vaporization interference을 무시해도 된다(Larson et al., 1975).

(2) 이온화

플라즈마에서 원소의 원자 또는 이온이 각각 특징적인 복사선(line radiation)을 방출하게 되면 이 두 원자와 이온 라인 강도 변화에 따라 존재 비율이 변화하게 된다. Johnson 등(1979)은 DCP에서 K, Na, Ba, Al, Cr 등에 대한 Cs이나 Li의 증대 효과를 보고한 바 있다. 그러나 이 증대 효과는 ICP에 있어서는 power input, 관찰 높이, 캐리어 가스 유속 등을 위한 매개변수를 사용하면 큰 문제가 되지 않는다(Larson et al., 1975).

(3) 불필요한 방사(radiation)

어떤 방출 시스템이라 하더라도 시료 신호는 필수적인 시료 radiation과 불필요한 radiation으로 구성될 수 밖에 없다. 불필요한 radiation은 다음과 같이 나눌 수 있다(Ward & Myers, 1979):

- ① 원 시료 바탕(background)
- ② 추출 용매 바탕(background)
- ③ 분광기에서의 산란 radiation
- ③ 스펙트럼 라인 또는 스펙트럼 밴드 간섭

원 시료 바탕(background)은 radiation 근원과 관계가 있는데 아르곤 등을 예로 들 수 있다. 이 경우는 아르곤 플라즈마의 경우 매우 안정한 형태의 radiation이다.

추출 용매 바탕(background)은 추출 용매로부터 발생된다.

산란광 radiation은 직접적으로 분석자들에게 심각한 오류를 범하게 할 수 있다(U.S. Dep. Commerce Natl. Tech. Inform. Serv., 1977). 산란광의 주요한 세 가지 원인은 (1) grating scatter (2) exit slits과 photomultipliers 사이 공간 등의 이차 광학에 의한 반사 또는 산발 (3) 내부 표면으로 인한 반사에 의한 산발 등이다. Grating scatter는 불완전 회절에 원인이 있으며, 산란광 간섭의 정도는 기술적 디자인에 의해 감소시킬 수 있는데 비반사 코팅, light traps, 차폐벽 등 기타 광학적 디자인을 이용하면 심각한 오류를 방지할 수 있다(U.S. Dep. Commerce Natl. Tech. Inform. Serv., 1977).

스펙트럼 라인 또는 밴드에 의한 간섭은 시료와 매트릭스 원자 사이에 오버랩이 있을 때 발생한다. 이 경우 매트릭스 원소는 background에 대한 감도를 높일 필요가 있다.

5. 분석과정

1) 정성 분석

- (1) 시료 용액을 플라즈마에 도입하여 스펙트럼선 강도를 측정한다.
- (2) 각 원소들 특유의 스펙트럼선(파장/발광 강도비)을 검색하여 그 존재 유무를 확인한다.

2) 정량 분석

(1) 표준용액 조제

단일 표준시약은, 각 목적 원소별 표준시약을 사용하여 표준용액을 조제하거나 시판되는 표준용액을 사용한다. 혼합 표준용액은, 단일 표준용액을 사용하여 기기의 특성 및 측정 목적에 따라 적당한 종류 및 농도로 혼합 조제하여 사용한다. 필요시에는 산 및 염류를 첨가하여 조제할 수 있다.

(2) 검량선 작성

표준용액들을 플라즈마에 도입하여 각각의 스펙트럼선 강도를 측정 정량한다. 정량방법에는 크게 검량선법, 내부표준법, 표준물 첨가법이 있다.

- ① 검량선법 : 가장 많이 사용되는 방법으로, 농도가 다른 3개 이상의 표준용액을 사용하여 각 원소의 농도와 발광 광도와의 관계선을 작성한다. 이 검량선을 이용하

여 시료중의 원소 농도를 계산한다.

- ② 내부 표준법 : 농도가 다른 3개이상의 표준 용액에 내부 표준원소로서 Yttrium(Y) 또는 Cobalt(Co)를 적정량(예, 10 mg/L)되게 첨가하고, 분석대상원소의 발광광도와 내부표준원소의 발광광도의 비를 측정하여 각 원소의 농도와와의 관계선을 작성하고 시료중의 원소 농도를 계산한다.
- ③ 표준 첨가법 : 시료를 다수개의 시험관에 넣고, 각 시험관에 표준용액을 분석대상 원소농도의 추정량만큼 첨가하고, 발광 강도를 측정한다. 예를 들면, 3개의 시험관에 시료를 넣고 분석대상원소 추정량의 0배, 1배, 2배 가 되도록 첨가하고, 분석대상원소의 발광 광도를 측정한다. 3개의 측정점으로부터 구한 직선을 외삽하여 각 분석 대상 원소의 농도를 계산한다.

(3) 시료 측정

시료를 플라즈마에 도입하여 발광광도를 측정하고 위에서 구한 검량선을 이용하여 정량한다.

(4) 검량선 교정

기기의 경시변화 및 시료분석의 누적에 의한 영향 등에 따라 기기의 시료도입부, 광원부, 분광부 등의 상태가 변하므로 일정시간 또는 일정 시료수를 측정할 때마다 표준시료를 사용하여 검량선을 교정한다.

(5) 바탕선 보정

근접한 스펙트럼선에 의한 중복 또는 시료조성의 바탕선 차이로 인하여 분석원소에 따라 정량에 간섭을 받게 되므로 기기 특성에 맞는 바탕선 보정법에 따라 측정치를 보정하여야 한다.

참고문헌

1. Fassel, V. A. 1977. Current and potential applications of inductively coupled plasma(ICP)-atomic emission spectroscopy(AES) in the exploration, mining, and processing of materials. Pure Appl. Chem. 49 : 1533-1545.
2. Fassel, V. A., and R. N. Kniseley. 1974. Inductively coupled plasmas. Anal. Chem. 46 : 1155A-1164A.
3. GBC. 2003. Operation manual of inductively coupled plasma AES and inductively coupled plasma MS. Sangji Scientific Co., LTD.
4. Johnson, G. W., H. E. Taylor, and R. K. Skogerboe. 1979. Evaluation of spectral interferences associated with a direct current plasma-multielement atomic emission spectrometer(DCP-MAES) system. Appl. Spectrosc. 33 : 451.
5. Koirtyohann, S. R., J. S. Jones, and D. A. Yates. 1980. Nomenclature system for low-power inductively coupled plasma. Anal. Chem. 52 : 1965.
6. Larson, G. F., W. V. Fassel, R. H. Scott, and R. N. Kniseley. 1975. Inductively coupled plasma-optical emission analytical spectrometry. A study of some interelement effects. Anal. Chem. 47 : 238.
7. Legere, G., and P. Burgener. 1985. Elimination of high-salt interference effects caused by lithium metaborate using a new teflon high-salt nebulizer. ICP Inform. Newslett. 11 : 447-456.

8. Soltanour, P. N., and S. Workman. 1979. Modification of the NH_4HCO_3 -DTPA soil test to omit carbon black. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 10 : 1411-1420.
9. Soltanpour, P. N., A. Khan, and A. P. Schwab. 1979a. Effect of grinding variables on the NH_4HCO_3 -DTPA soil test values for Fe, Mn, Zn, Mn, Cu, P, and K. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 10 : 903-909.
10. Soltanpour, P. N., G. W. Johnson, S. M. Workman, J. B. Jones, Jr., R. O. Miller. 1996. Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. In *Methods of soil analysis Part 3 Chemical methods*. Ed. D. L. Sparks. ASA SSSA. p. 91-139.
11. U. S. Department of Commerce National Technical Information Service. 1977. Evaluation of an inductively coupled plasma, multichannel spectrometric analysis system. Ames Lab., Ames, Iowa, and Environ. Res. Lab., Athenes, GA. *Anal. Chem. Branch PB-270-918*.
12. Ward, A. F., and R. B. Myers. 1979. The effect of concomitant species upon the analyte signal observed from a modern ICAP direct reading spectrometer. *ICP Inform. Newslett.* 4(9) : 403.

Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

Yoo-Hak Kim and Dong Won Lee

*Soil Management Division, National Institute of Agricultural Science
and Technology, SangJi Scientific Co., Ltd.*

+82-31-290-0277, yoohak@rda.go.kr