

유도결합 플라즈마 원자방출분광법 및 질량분석법에서 산의 농도에 의한 영향

趙滿湜 · 任興彬*† · 金榮相 · 李光雨*

고려대학교 화학과

*한국표준과학연구원 무기분석실

(1992. 8. 17 접수)

Some Effects of Acid Concentrations in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Man-Sik Cho, Heoungbin Lim*†, Young-Sang Kim, Kwang-Woo Lee*

Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon, Choongnam 339-700, Korea.

*Inorganic Analytical Lab., Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-606, Korea.

(Received Aug. 17, 1992)

요 약. 질산, 염산, 황산, 그리고 질산과 염산의 1:1 혼산의 농도를 변화시키면서 유도결합 플라즈마 원자방출분광법(ICP-AES)의 신호크기에 미치는 산의 영향을 연구하였다. 거의 모든 측정원소의 신호크기가 감소되었다. 산의 존재로 인한 감소는 산 농도가 1% 이상 될 때 심하게 눈에 띄었고, 사용된 산 중에서 황산에 의한 감소가 가장 심했으며 그 정도를 예측하기가 힘들었다. 산의 농도를 변화시키면서 측정 원소의 신호크기 대 Ar 신호크기의 비, 그리고 Mg II 신호크기 대 Mg I 신호의 비를 측정하였다. 이 연구에서, 신호크기 감소의 주된 원인은 플라즈마 들뜸특성의 변화에 의한 것이 아니고, 분무효율의 변화, 예를 들면 droplet 크기분포, 점도와 표면장력의 변화 등인 것으로 판명되었다. 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP-MS)에서는 신호크기의 감소와 이온화 에너지와의 상관관계는 발견되지 않았다.

Abstract. Acid effects on the ICP-AES signals are studied as the concentrations of nitric acid, hydrochloric acid, sulfuric acid, and 1:1 mixture of nitric acid and hydrochloric acid are changed. Almost all analyte signals are depressed. The extent of the depression due to the presence of the acids became to be peculiar when the acid concentration was over 1%. Among the acids used, the suppression due to sulfuric acid is most severe and unexpected. The ratios of the analyte signal to Ar signal and the Mg II signal to Mg I signal are measured as the concentration of the acids changed. In this study, it is proved that the main reason of the signal reduction is the change in the nebulization efficiency, for example, droplet size distribution, viscosity and surface tension variation, not the alteration of plasma excitation characteristics. There was no relationship found between ionization potential and analyte signal reduction in ICP-MS.

Key Word : Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, acid effects.

1. 서 론

표준용액을 실제 분석에 응용시에는 몇 가지 주의해야 할 점이 있다. 특히 검정선의 작성시 발생하는 문제는 실험값의 전반에 걸쳐서 오차를 유발하기 때문에 주의를 해야 함은 물론이다. 이때 발생하는 대부분의 문제는 사용하는 표준용액과 분석기기의 특성을 정확히 이해함으로써 해결될 수 있다. 예를 들면, 실제 분석시료의 매트릭스성분이 제조된 표준 용액에는 존재하지 않음으로써 발생하는 신호크기의 역제는 잘 알려진 사실이고, 그밖에도 간과해서는 안 될 것이 용액 중에 존재하는 산의 농도이다. 산에 의한 영향이 측정값에 직접적으로 영향을 미치고 있음은 이미 보고되어 있다. 따라서 표준용액을 준비할 때 들어간 산의 농도가 다를 수가 있으며, 또한 실제 시료의 분석시 원하는 농도범위 안의 표준용액을 만들기 위하여 용액의 희석이 필요한데, 이때의 희석과정은 용액 속의 주원소의 농도뿐만이 아니라 들어 있는 산의 농도도 변화시킨다. 대체적으로 실제 분석에서는 표준용액을 시료용액의 영역에 맞추기 위하여 원하는 분석영역으로 100배 내지 1,000배 희석 후에 사용하므로 산의 농도도 같이 희석되어 검정 곡선에 영향을 준다. 따라서 산의 영향에 대한 효과도 고려함이 필수적이다.

각 산의 농도가 신호에 미치는 영향은 원자흡수분광분석기에서는 이미 연구가 많이 되어 있다¹⁻⁴. 산의 산화효과로 인한 산화물의 형성 및 산의 음이온 효과에 의한 증발속도의 변화 등으로 분석하고자 하는 성분의 신호에 영향을 미친다는 것이 발표되어 왔다. 이러한 영향들을 종합적으로 정리하여 보면, 안정한 화합물 등이 형성되어 생기는 화학적 간섭과 분자피에 의한 스펙트럼 간섭, 그리고 시료 주입속도 등에 관련이 있는 물리적 간섭 등으로 대별될 수가 있다.

이러한 간섭현상 중에서 화학적 간섭과 스펙트럼 간섭은 ICP-AES에서 매우 적으며, 따라서 분무 효율(nebulization efficiency)의 문제와 분무된 droplet의 크기 및 분포 변화, 그리고 droplet이 플라즈마에서 어떻게 변화되는지 등의 물리적 간섭에 대한 연구가 증류수 상태 또는 산의 영향과 연관시켜서 논의가 되어 왔다⁵⁻²⁰. Greenfield 등⁵은 산의 농도 변화에 따른 점성도 변화로 sample uptake rate와 droplet size에 영향을

주는 것을 Poiseuille식과 Nukiyama and Tanasawa식을 이용하여 실험, 설명하였다. Browner 등⁶은 aerosol ionic redistribution (AIR)에 기인된 간섭현상을 pneumatic nebulizer를 사용하는 ICP-AES에서와 AAS에서 실험하였으며, 불완전한 증발(incomplete vaporization)의 영향은 AAS에서보다 ICP-AES에서 더 심한 실험오차를 유발함을 알아냈다. 그밖에 Botto¹⁰는 산에 의한 물리적 간섭영향을 H β 선을 사용하여 보정하고자 시도하였으며, Browner 등¹³은 transport efficiency를 기준으로 하여, 신호의 변화를 황산과 인산의 농도변화하에서 측정하여 normalization을 시도함으로써 인산에서는 좋은 보정결과를 얻었다. 또, Mermet 등¹⁴은 낮은 농도의 염산, 질산, 황산 등에서 실험하였는데, 결과적으로 낮은 농도에서는 viscosity나 surface tension 등의 변화가 크지 않으므로, 이때 일어나는 신호의 변화는 플라즈마 들뜸조건의 변화로서 선택된 원소나 generator type에 의존함과 동시에 aerosol의 화학적 성질의 변화에 기인됨을 설명하였다. 따라서 산의 음이온에 의한 영향도 어느 정도 있을 것으로 예측하였다.

본 실험에서는 ICP-AES를 이용하여 Cu, Co, Cr, Ni, Mn 등과 그밖에 Ca 등의 신호가 여러 종류의 산에 의해 어떻게 영향을 받는지 그 원인을 규명하며, 나아가서 실제 분석에 응용될 때 필요한 산의 농도에 따라서 어떻게 변화되는지를 실험을 통한 자료를 수집하여, 산업체나 기타 실험실에서 정확하게 사용하는 데 도움을 주도록 하였다. 또, 질산의 농도 변화에 따라서 ICP-MS에서 U, Mg, Ba, Zn 등의 신호 변화를 연구하였다.

2. 실험

ICP-AES에서 서로 다른 농도의 산이 여러 가지 원소에 미치는 영향을 조사하기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

실험을 위한 ICP-AES의 작동 조건은 Table 1과 같다. 모든 준비된 시약은 GR 또는 analytical grade이며, 사용된 산은 sub-boiling 방법에 의해서 실험실에서 직접 정제하였고, 희석 등에 사용된 물은 이온 교환수지를 거친 15 Mohm 이상의 탈이온수를 사용하였다.

이때 산은 진한 염산, 질산, 황산, 그리고 염산과 질

산의 1:1 혼산이 준비되어 각 원소마다 실험되었으며, 산의 종류에 따른 시료 주입 속도 변화를 줄이기 위하여 peristaltic pump로 항상 일정한 시료 주입속도가 되도록 하였다.

Table 1. ICP-AES operating conditions

Generator	27.12 MHz
Incident power	0.9 kW
Reflected power	<5 kW
Plasma gas flow	15 L/min
Nebulizer gas flow	0.6 L/min
Sample uptake rate	3.0 mL/min
Nebulizer	concentric pneumatic nebulizer (Meinhard)

Table 2. Wavelength table of the elements measured.

Elements	Wavelength (nm)
Mg II	279.553
Mg I	285.213
Cu I	324.754
Co II	238.892
Cr II	205.552
Ni II	221.647
Mn II	257.610
Ca II	393.366
Ar	420.068

Table 3. ICP-MS operating conditions

Generator	40 MHz
Incident power	1 kW
Reflected power	<2W
Coolant gas flow rate	12.1 L/min
Auxiliary gas flow rate	0.6 L/min
Aerosol gas flow rate	483 mL/min
Pressure	main chamber 4.5×10^{-6} torr interface 1-2 torr
Detector	multichannel type (-2.35 kV)
Nebulizer	concentric pneumatic nebulizer (Meinhard)

측정된 원소는 Cu, Co, Cr, Ni, Mn, Ca 등으로서, 모두 1,000 ppm의 저장용액을 Cl⁻ 또는 NO₃⁻의 염형태에서 준비한 후, 측정 때마다 매일 10 ppm으로 희석하여 실험에 사용하였다. 이때 측정된 각 원소마다 여러 종류의 산들의 농도를 0.001%에서부터 0.01%, 0.1%, 1%, 그리고 10%까지 변화시켜 가면서 측정하였다. 본 실험에서 측정된 각 원소의 파장은 Table 2와 같다.

ICP-MS의 실험을 위한 작동조건은 Table 3에서와 같으며, 측정된 원소들은 Mg, U, Ba, 그리고 Zn 등이며 이것들을 위한 시약은 GR 또는 analytical grade로서 수용성 염의 형태를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

우선 ICP-AES로 측정된 각 원소의 신호 세기가 산의 농도 변화에 대해서 어떻게 영향을 받는가를 나타내는 결과가 한 가지 예로 Co 원소에 대한 것이 Fig. 1에 나타나 있다. 그림에서 보는 바와 같이 산의 농도가 증가함에 따라 신호세기가 줄어드는 것을 알 수가 있으며, 그 정도는 산의 종류와 측정 원소에 따라 달라진다. 이러한 경향은 측정된 모든 원소, 즉, Co, Cu, Cr, Ni, Mn, Ca 등과 사용한 모든 산들인 HCl, HNO₃, H₂SO₄, HCl 과 HNO₃의 1:1 혼산 등에서 비슷하게 나타났다.

전반적인 경향으로는 황산을 사용할 때에 신호세기가 가장 심하게 줄어들고 있음을 알 수가 있으며, 염산

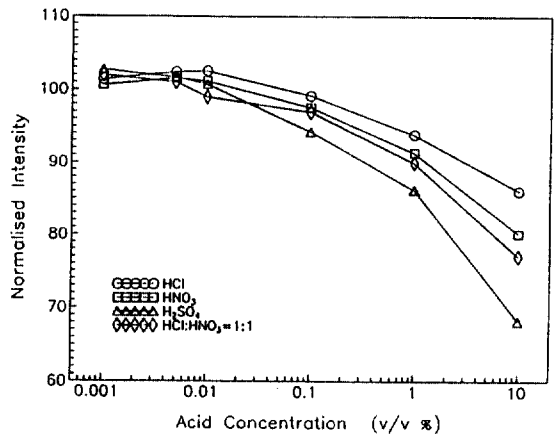


Fig. 1. Acid effect on Co II signal in ICP-AES.

을 사용할 때가 산의 농도에 의한 영향을 가장 덜 받을 수 있다. 이렇게 황산의 사용시에 가장 크게 신호가 줄거나 변화가 심한 것은 발표된 사실과 일치하는 것으로서, 황산의 점도가 다른 산들에 비해 높아서, 분무기를 통과한 후의 droplet size에 심각한 영향을 미치기 때문으로 해석할 수가 있다. 그러나 이때에도 시료 주입속도는 일정하게 유지되었다. 이론적으로 점도는 Nukiyama and Tanasawa 식에 의하면 droplet size에 직접 영향이 있는데, droplet size (d)와 viscosity (η)는 $d \propto (\eta)^{0.45}$ 의 비례관계가 있다.

또한 모든 산의 종류에서 나타나는 현상은 산의 농도가 1% 정도일 때부터 신호를 심하게 억제시키는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 적은 농도의 산에서도 적으나마 약간씩의 신호가 감소하는데, 이는 Mermet의 실험 결과인 낮은 농도의 산에서 신호가 약간 증가한다는 사실과는 일치하지 않는 것으로서¹⁴ 아마도 선택된 원소의 차이 또는 plasma excitation condition 변화에 의한 영향보다는 물리적 간섭에 의한 영향이 훨씬 더 큰데 기인된 것으로 추측할 수 있다. 이에 대한 보충 연구로서, Mg 원자선과 Mg 이온선을 선택하여 실험한 결과는 다음과 같다. 적당한 비의 원자와 이온의 신호세기를 갖기 위하여 aerosol flow rate를 조절하여 500 ml/min에 고정시킨 후, 관측 높이에 따른 Mg 원자선과 Mg 이온선의 신호값을 측정하였다(Fig. 2). Fig. 2에서 보듯이 낮은 관측 높이에서 Mg 원자선 신호세기의 최대치를 얻고 그보다 높은 관측 높이에서 Mg 이

온선 신호세기의 최대치를 갖는 전형적인 원자와 이온의 signal profile을 얻었다. 또한, aerosol flow rate를 변화시키면서 Mg 이온선 세기/Mg 원자선 세기 비를 측정해본 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. Fig. 3에서 나타나듯이, 어떤 물리적인 실험 조건이 변함에 따라서, Mg 이온선 세기/Mg 원자선 세기 비가 변하므로, 이 값을 측정하여 플라즈마의 robustness를 알 수가 있다. Aerosol flow rate와 시료 주입속도를 일정하게 하고 관측 높이를 10 mm 높이에 고정시킨 후, 염산의 농도를 변화시키면서 Mg 이온선의 신호세기와, Mg 이온선 대 Ar(420 nm) 선의 비, Mg 이온선 대 Mg 원자선의 세기비를 얻었다(Fig. 4).

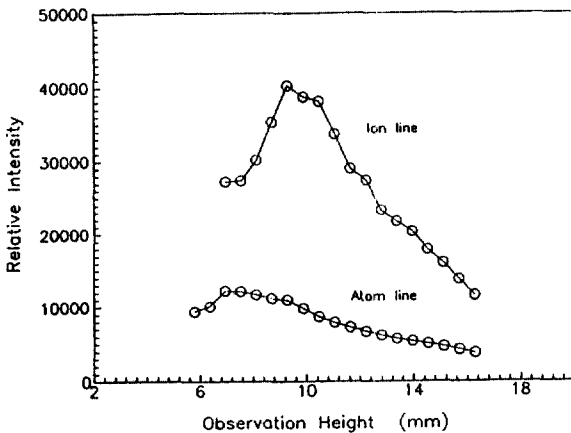


Fig. 2. The relative intensity change of Mg II and Mg I signals as observation height changed.

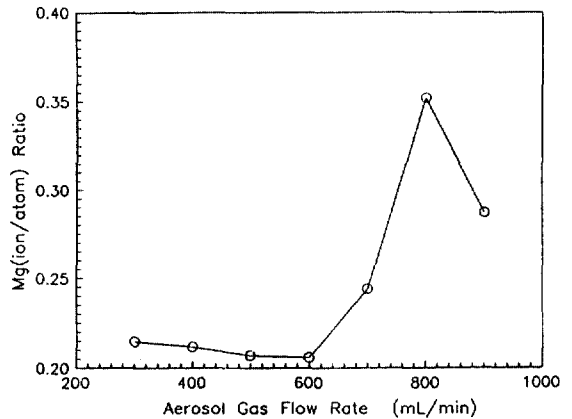


Fig. 3. Mg II / Mg I ratio change as aerosol gas flow rate changed.

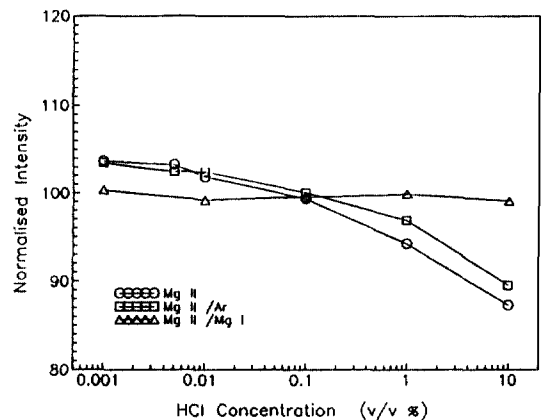


Fig. 4. Acid effect on Mg II signal, Mg II / Ar, and Mg II / Mg I ratio.

그림에서 보듯이 Mg 이온선, Mg 이온선/Ar선의 값들은 산의 농도가 증가함에 따라서 신호가 감소하였으며, Mg 이온선/Mg 원자선의 세기비는 거의 변하지 않았다. 만일, 신호의 감소가 plasma excitation condition의 변화에 기인된 것이라면, Mg 이온선/Mg 원자선의 세기비는 산의 농도 변화에 따라서 차이가 있을 것이다. 또한, Ar이 plasma에서 측정성분의 들뜸메카니즘에 깊은 관련이 있으므로, Mg 이온선/Ar선의 세기비가 Mg 이온선의 신호세기 변화와 약간 다를 것으로 예측된다. 실제 실험 결과, 0.1%까지의 염산농도에서는 두 개의 비가 서로 비슷하였으며, 0.1% 이상의 염산농도에서는 약간씩 차이가 생겼다. 따라서, 0.1% 이상 되는 높은 산의 농도에서는 측정성분의 신호세기 감소 원인은 물리적 간섭에 의한 영향이 큰 것을 알 수가 있다. 그러나 plasma excitation에 의한 영향이 조금은 있을 것으로 예측되는데, 실제 Mg 이온선/Mg 원자선의 비도 높은 산의 농도에서 매우 적지만 감소가 일어났다.

산의 농도 변화가 Mg 뿐만이 아니고, 분석하고자 하는 몇 가지 원소의 신호세기에 미치는 영향을 보기 위하여, 내부표준법을 이용하여 산의 농도에 따른 신호세기의 변화를 보정하여 보았다(Fig. 5). 그 결과 Fig. 5에서 보듯이 적절한 원소를 내부표준으로 선택하여 분석하면 산의 농도에 따른 영향을 거의 줄일 수가 있었다. 이에 대한 보충 실험으로서, Ar선의 신호값을

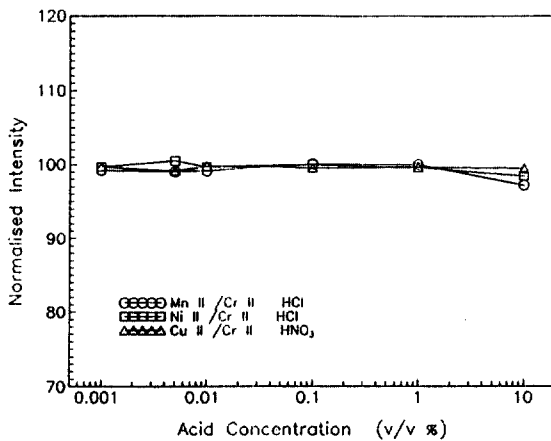


Fig. 5. Acid effect on Mn II / Cr II, Ni II / Cr II, and Cu II / Cr II ratio.

내부표준으로 사용하여 본 결과, 산 농도에 따른 각 원소의 신호세기는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 거의 차이가 없었다.

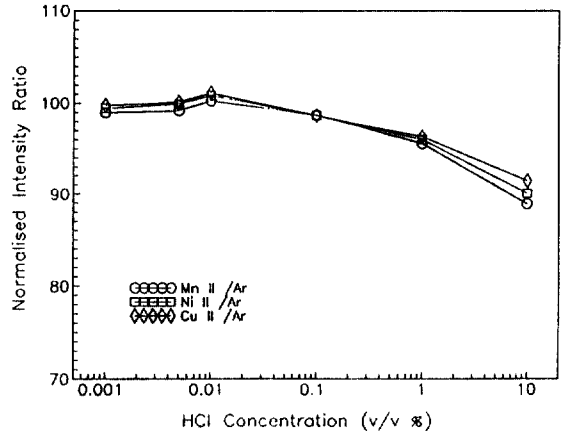


Fig. 6. Acid effect on Mn II / Ar, Ni II / Ar, and Cu II / Ar ratio.

결론적으로 이러한 실험결과로 미루어 보아 산의 농도가 증가됨에 따라서 신호세기가 줄어드는 중요한 원인은 전반적으로 nebulization process와 transport process에서 일어나는 것임을 알 수가 있으며, 아울러 화학적 성질에 의한 변화 및 plasma excitation condition 변화에 의한 영향보다는 물리적 성질 변화에 의하여 신호세기가 더 큰 영향을 받음을 알 수가 있다. 따라서, 시료를 분석할 때, 이러한 것들을 고려하여 기기의 작동에 주의를 기울일 필요가 있다. 예를 들면, 분무장치의 온도를 일정하게 유지시키기 위한 냉각장치의 확인이나 기타 분무상태를 점검하는 것 등이 그것이다.

ICP-MS에서 신호값에 미치는 aerosol droplet과 vaporizing particle의 영향이 최근에 발표되었으나²¹, 산에 의한 영향이 발표되지는 않았다. 산의 영향을 관찰하기 위하여 Mg, U, Zn, 그리고 Ba 등의 원소가 질산에 녹아 있는 시료를 준비하여 측정된 결과는 Fig. 7에 있다. 방출신호는 달리 Ba를 제외한 다른 원소들은 고농도의 산에서 더 심한 신호세기의 감소를 나타내었다. 이러한 결과는 방출에서 얻어진 사실로 미루어 보아, 산에 의해 화학적 성질 및 plasma excitation

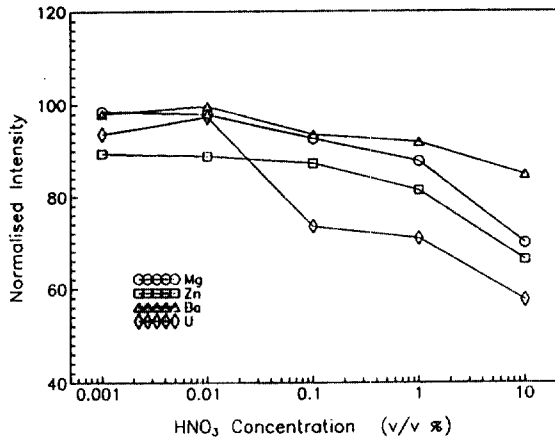


Fig. 7. Study of acid effect on the analyte signals in ICP-MS.

condition 변화에 주는 영향이 커져서 나타났다가보다는 이온들이 질량분석기로 추출될 때 일어나는 recombination 및 collision 등의 현상을 일으키는 'pinch effect'와 연관지어 생각할 수가 있다. 즉, plasma 와 mass spectrometer의 sampling cone의 interaction에 의해서 발생하는 secondary discharge로 인하여 발생하는 collision과 recombination이 생기면 mass spectrometer로 extraction되는 측정성분 이온의 수에 변화가 생긴다. 따라서, 방출에서보다 mass spectrometry에서 더 심한 간섭현상을 예상할 수 있는데, 매트릭스로서 존재하는 Na 등의 영향은 방출에서 보다 mass spectrometry에서 훨씬 심하다는 것은 잘 알려진 사실이다.

그리고 측정된 신호세기들도 심한 변화를 보이고 있는데, 특히 U은 감소폭도 크고 변화도 심하게 나타났다. 이러한 변화와 원자량이나 이온화전위와의 상관관계를 알아보았다(Table. 4). 이 Table에서 보듯이 Zn

에 비해서 상대적으로 낮은 이온화전위를 갖는 Ba과 U은 모두 독립적인 결과를 보여주며, 원자량이 큰 U, Ba과 작은 Mg, Zn의 결과도 어떤 연관성을 유추해 내기 힘들었다.

4. 결 론

산의 농도에 의한 각 원소의 신호에 미치는 영향을 실험하여 본 결과, 전반적으로 산의 농도가 1% 이상 되는 용액은 심하게 신호가 감소되었다. 이는 주로 플라즈마 들뜸특성 변화에 의한 것이라기보다는 주로 시료가 주입되는 과정에서 발생하는 물리적 성질의 변화에 기인되는 것으로 결론지을 수가 있다. 또한, ICP-MS의 신호들은 일반적으로 ICP-AES의 그것들과 비교해서 산의 영향을 더욱 심하게 받은 것으로 실험 결과 나타났다.

이러한 사실은, 실제 실험시에 시료 전처리과정에서 넣어 주는 산의 양이나, 표준용액 제조시에 이미 들어 있는 산의 농도가 직접 신호에 영향을 미친다는 것을 말한다. 따라서, 이러한 영향을 줄이기 위한 방법으로 internal standard method를 이용하여 본 결과, 산 농도 변화에 따른 문제를 거의 해결할 수가 있었다. 그러므로 산업체 등의 실험실에서 시료 전처리를 할 때는 ICP-AES로 분석하기 위한 시료 중 산의 농도가 1% 이하가 되도록 하는 것이 도움됨을 알 수 있다. 또한 검정곡선의 작성을 위한 표준용액의 제조시 지금까지는 matrix matching에만 주의를 기울여 왔으나, 실제 분석시에는 산의 농도도 일치시켜 주어야만 하는 것으로 실험결과 나타났다. 이러한 실험 결과는 실제 실험실에서 검정곡선을 위한 용액의 제조시 기초자료로서 유용하게 활용될 수 있다.

참고문헌

1. I. M. Kolthoff and Philip J. Elving, "Treatise on Analytical Chemistry", 2nd ed., vol. 1, John Wiley & Sons, 1978.
2. T. Maruta, Masami Suzuki, and Tsugio Takeuchi, *Anal. Chim. Acta.*, **51**, 381(1970).
3. Aranka M. Szaploneczay, *Analyst*, **97**, 29(1972).

Table 4. Acid effect on the analyte signal in ICP-MS.

Element	Atomic weight	Ionization potential	Percentage of signal reduced in 10% HNO ₃ soln.
Ba	137.3	5.21	13.3
U	238	6.08	36.0
Mg	24.3	7.64	28.6
Zn	65.4	9.39	23.11

4. S. T. Kim, K. S. Son, J. A. Park, S. W. Baik, and J. H. Lim, *Anal. Sci. & Tech.*, **3** (1), 77(1990).
5. S. Greenfield, H. McD. Mcgeachin, and P. B. Smith, *Anal. Chim. Acta.*, **84**, 67(1976).
6. James A. Borowiec, Andrew W. Boorn, John H. Dillard, Malcolm S. Cresser, and Richard F. Browner, *Anal. Chem.*, **52**, 1054(1980).
7. F. J. M. J. Maessen, J. Balke, and J. L. M. de Boer, *Spectrochim. Acta.*, **37B**(6), 517(1982).
8. Shen Xien and Chen Quilan, *Spectrochim. Acta.*, **38B**(1), 115(1983).
9. Michael A. E. Wandt, M. A. Bruno Pougnet, and Allen L. Rodgers, *Analyst*, **109**, 1071(1984).
10. Robert I. Botto, *Spectrochim. Acta.*, **40B**(1), 397(1985).
11. R. M. Belchamber, D. Betteridge, A. P. Wade, A. J. Cruickshank, and P. Davison, *ibid.*, **41B** (5), 503(1986).
12. A. Goldwasser and J. M. Mermet, *ibid.*, **41B** (7), 725(1986).
13. John Farino, Jonathan R. Miller, David D. Smith, and Richard F. Browner, *Anal. Chem.*, **59**, 2303(1987).
14. M. Marichy, M. Mermet, and J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta.*, **45B**(11), 1195(1990).
15. Etsuro Yoshimura, Jarumi Suzuki, Sunao Yamazaki, and Shozo Toda, *Analyst*, **115**, 167(1990).
16. Stephen E. Long and Richard F. Browner, *Spectrochim. Acta.*, **43B**(12), 1461(1988).
17. Richard F. Browner, Andrew W. Boorn, and David D. Smith, *Anal. Chem.*, **54**, 1411(1982).
18. Richard F. Browner, David D. Smith, *Anal. Chem.*, **55**, 372(1983).
19. John Farino and Richard F. Browner, *ibid.*, **56**, 2709(1984).
20. David D. Smith and Richard F. Browner, *ibid.*, **54**, 533(1982).
21. Steven E. Hobbs and John W. Olesik, *ibid.*, **64**, 274(1992).