

단 신

마이크로리터 시료종의 직접적인 미량금속 원소분석을 위한 전열증발/
글로벌방전 원자방출분광법(ETV/GD-AES)의 특성평가

李鎔一* · 金在國 · 金營住 · 金榮相[†] · 李垣[‡]

창원대학교 자연과학대학 화학과

[‡]고려대학교 자연과학대학 화학과

[†]경희대학교 분리과학대학 화학과

(2000. 10. 19 접수)

Evaluation of Electrothermal Vaporization/Direct Current Glow
Discharge Atomic Emission Spectrometry for Direct Determination
of Trace Metal Elements in Micro-liter Samples

Yong-Ill Lee*, Jae-Kuk Kim, Young-Joo Kim, Young-Sang Kim[†], and Won Lee[‡]

Department of Chemistry, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

[‡]Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon 339-700, Korea

[†]Department of Chemistry, Kyunghee University, Seoul 130-701, Korea

(Received October 19, 2000)

서 론

글로벌방전 원자방출분광법은 저압의 불활성 기체상에서 일정한 간격을 가지고 있는 음극과 양극사이에 높은 전류를 걸어주어 방전을 통하여 형성되는 고온플라즈마의 방출 스펙트럼을 이용한다. 플라즈마 분광분석법의 일종이다. 플라즈마를 이용한 글로벌방전분석법은 고체분석물질의 깊이에 따른 성분분석이 가능하고, 매트릭스 효과가 적으며, 선형범위(Dynamic range)가 넓다는 장점을 가지고 있다.^{1,2} 일반적으로 글로벌방전 분광법은 플라즈마를 형성하는 방법에 따라 DC-글로벌방전(direct current glow discharge)과 rf-글로벌방전(radiofrequency glow discharge) 및 평면 마그네트론 글로벌방전(planar magnetron glow discharge)으로 나뉘어진다. 또한, DC-글로벌방전은 양극과 음극의 형태에 따라서 나뉘어지는데, 고체시료를 직접 음극으로 사용하여 시료를 직접 Sputtering시켜서 분석하는 Grimm-형태^{3,4}와 음극관 내에서 플라즈마를 형성하여 기체나 액체시료를 분석하는 속빈음극(Hollow cathode discharge, HCD)⁵ 형태가 있다. 최근 라디오파 글로벌방

전은 비금속원소 및 비전도성 물질을 분석하는데 많은 응용을 하고 있으며,^{13,14} 또한 글로벌방전 분광기는 가스 크로마토그래피의 컬럼에 연결되어 검출기으로도 응용되고 있다.^{15,16} Williams 등¹⁷은 HCD형태의 글로벌방전원을 이용하여 용액중의 Ca, K, Li 및 Na을 pg 이하에 까지 동시에 검출하여 흑연로원자흡수분광법과 경쟁할 수 있는 가능성을 보여주었다. 시료 도입장치로서 전열 증발장치는 소량의 액체시료 속에 존재하는 금속원소를 선택적인 탈용매화 과정을 거친 후 기화시켜 주는 장치로서 미량시료 분석, 고체시료의 직접분석 및 검출한계 이하의 분석물에 대한 농축의 가능성 등의 여러 가지 장점을 가진 시료도입장치로서 사용되어지고 있다.^{18,19} Lee 등²⁰은 개량된 전열증발장치와 불꽃원자흡수분광기를 연결한 시스템을 이용하여 마이크로 리터의 수용액중에 존재하는 Mn, Pb, Cu, Cd, Li, Na, K에 대하여 0.1 ng이하의 검출한계 및 10%(RSD) 이하의 정밀도를 얻는데 성공하였다.

본 연구에서는 개량된 전열증발장치를 안정한 플라즈마를 형성하는 HCD형 DC-글로벌방전 분광기와 연결하여 소량의 수용액 중에 존재하는 미량금속이온의

농도를 직접 분석하고자 예비적인 특성 연구를 수행하였다. 이를 위하여 DC-글로우방전 분광기를 조립하여 플라즈마의 형성에 영향을 미치는 여러 가지 실험파라미터(내부압력 및 전류세기 등)들을 변화시켜 가면서 특성연구를 수행하였으며, 중금속 표준물질을 이용하여 Cu와 Pb에 대한 검정곡선을 작성하여 이들 검정곡선으로부터 검출한계(Detection limit), 선형도(Linearity), 정밀도(Precision) 및 재현성(Reproducibility)에 대하여 연구하였다.

실 험

기기장치 및 시약. 시료도입장치는 본 연구실에서 제작한 탄탈륨 보트-전열증발장치²⁰⁾를 사용하였으며, 증발된 시료는 운반기체인 아르곤가스와 함께 글로우방전셀 내부로 도입하도록 제작하였다. Fig. 1은 전열증발장치를 이용한 DC-글로우방전 분광기의 전체적인 도식을 나타낸 것이다. 방전셀 내부는 낮은 압력을 유지할 수 있도록 알루미늄 합금으로 제작하여 완전히 밀폐되도록 하였으며, 방출신호를 검출기로 보낼 수 있도록 석영창을 셀의 옆면에 부착하였다. 음극관으로는 내부직경이 6 mm이고 길이가 5.5 cm인 탄탈륨관(Tantalum tube)을 사용하였고, 양극은 원통모양의 스테인레스 스틸관을 사용하였다. 글로우방전이 가장 잘 형성되도록 음극과 양극 사이는 0.5 cm 정도의 거리를 유지하였으며 이 두 전극은 세라믹을 사용하여 전기적으로 격리

하여 셀 내부에 고정시켰다. 시료의 도입은 출구가 좁은 노즐(i.d.-1.0 mm)을 이용하여 음극관 입구의 중앙에 위치시켜 시료가 플라즈마 내부에 편재되지 않도록 하여 방출선의 세기가 증가될 수 있도록 고안하였다. 전열증발장치는 Pyrex유리를 가공하여 원형으로 제작하였으며 가스주입구를 원통에 직각으로 부착하여 가스의 흐름이 유리면을 흐르게 하며 시료가 증발되면서 원활히 운반되도록 연결하였으며, 탄탈륨 필라멘트를 사용하여 시료를 증발시켰다.

본 실험에서 사용한 기기적인 조건은 Table 1에 상세히 나타내었다. 본 실험에서는 DC-전류를 약 40 mA ~ 180 mA까지 변화시켰으며, 압력은 0.5- 7.0 torr로 변화시키면서 글로우방전관내에서 발생하는 원소들의 방출스펙트럼의 세기를 측정하여 최적의 조건을 확립하여 분석에 이용하였다. 글로우방전으로 인하여 발생하는 각 원소들의 방출은 초집렌즈(f=10.1 cm)를 사용하여 단색화장치(Spex 270M)의 입구 슬릿에 모아졌으며, PMT를 사용하여 세기를 측정하였다.

실험에 사용한 금속표준용액은 AAS용 표준용액 1000 µg/ml(Aldrich Chemical Co.)을 적정한 농도로 희석하여 사용하였으며 희석에 필요한 증류수는 Milli-Q plus 이온교환수지(Millipore Co., Molsheim, France)를 이용하여 2차 증류수를 제조하여 사용하였다.

실험방법. 먼저 진공펌프를 이용하여 글로우방전셀 내부의 압력을 0.5 torr 이하로 낮추어 준 후에 운반가스인 초고순도 아르곤 가스를 적정한 유속(20 ml/min)

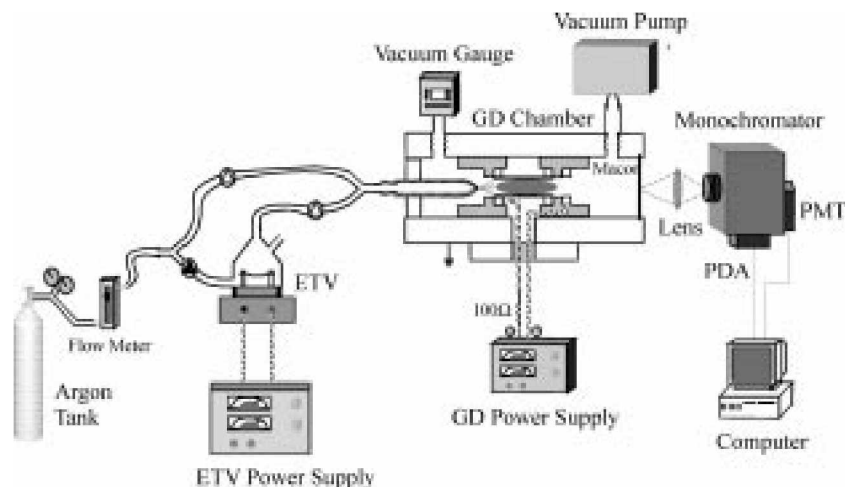


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup for ETV-AES system.

Table 1. Instrumentation and experimental condition used in this work

Analytical instrument and experimental condition	
<p>◆ Glow Discharge Chamber Material - Aluminium alloy Cathode - 5.5 cm Tantalum tube Anode - Rounded tantalum tube Gas flow - Ar Power supply - 2 KV 1 A (100 mA used) (Korea Switching Co.)</p>	<p>◆ Monochromator Spex 270 M (Focal length - 27.0 cm) Spex DATASCAN High Voltage - 600 V Slit width - 20 μm</p>
<p>◆ Electrothermal Vaporizer Material - Teflon, Pyrex Vaporization cell - Tantalum filament (thick - 0.025 mm) Power supply - 50 V 50 A (35-50 A used) (Korea Switching Co.)</p>	<p>◆ Detector - Photomultiplier Tube ◆ Focus Lens - 10.1 cm Focal length ◆ Vacuum Pump Displacement(60Hz) - 200 L/min Ultimate Vacuum - 5×10^{-4} torr Motor - 0.4 KW ◆ Vacuum Gauge Varian EYESYS Convec Torr (2×10^{-4})</p>

으로 글로우방전셀 내부로 도입하였다. 이 때 방전셀 내부의 압력이 일정하게 유지되는지를 확인한 후에 직류전류 전원공급기로 글로우방전셀 내부의 양극과 음극사이에 전원을 공급하였다. 이 두 전극은 서로 떨어져 있기 때문에 전원을 공급하면 초기에는 전류의 흐름이 형성되지 않고 전압만이 증가하게 된다. 그러나 어느 정도의 전압상승(약 500 V 이상) 이후에는 운반가스인 아르곤이 이온화가 시작되면서 수많은 전자들이 생성되어 전기장을 형성하면서 음극판 내부에 고온의 플라즈마가 형성된다. 최초로 전기장을 형성하기 위하여 필요한 전압의 세기는 방전셀 내부의 압력, 운반가스의 종류(Ar, Ne, He 등) 및 유속 등 여러 가지 변수에 의존한다. 플라즈마가 형성된 후부터는 방전셀 내부의 전기장의 세기는 전류를 조절함으로써 변화시킬 수 있다. 플라즈마를 형성시켜 약 10여분 정도 안정화시킨 후에 마이크로주사기를 이용하여 전열증발 장치의 증기화셀 위에 미량의 액체 증류속 표준물질을 주입하였다. 전열증발 장치의 직류전원 공급기를 이용하여 약 13-15 A(약 100-200 °C)의 전류를 약 20초 동안 공급하여 용매등의 매트릭스를 먼저 제거하였다. 이 때 증발된 수분이 방전셀 내부로 도입될 경우에는 플라즈마가 불안정하거나 소멸되므로 게이트 밸브(Gate valve)를 이용하여 방전셀 내부로의 흐름을 차단하고 외부의 밸브를 열어 밖으로 배출시켰다. 이렇게 하여 수분 및 매트릭스를 제거하고 난 후에 증기화셀에 높은 전류인 약 35-50 A(약 1500-2000 °C)의 전류를 약 10초 동안 공급하여 분석물질을 기화시킨 다음 방전셀 내부로 도입시켜서 플라즈마의 들뜸화로 인하여

발생되는 분석물질의 방출스펙트럼을 얻었다.

결과 및 고찰

DC-글로우방전의 특성연구. 본 연구에서는 속빈음극 형태를 직접 제작하여 사용하였으며 PMT-검출기의 voltage는 600 V, 단색화장치의 입구슬릿과 출구슬릿의 너비는 20 μ m으로 고정하여 방출스펙트럼의 세기를 측정하였으며 분석물질의 시료량은 25 μ l를 사용하였다. 글로우방전 플라즈마의 방출신호는 0.1초 간격으로 적분하여 30초 동안 관측하여 시간에 따른 방출세기의 변화를 측정하였다. 전열증발장치로부터 증발된 시료가 방출선을 내는 시간은 약 2-3초 정도 소요됨을 알 수 있었고, 피이크의 모양이 약간의 꼬리(Tailing)를 나타내는 것을 볼 수 있었으나 메모리 효과는 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

방전셀 내부의 압력변화에 따른 방출선의 영향. Fig. 2는 GI의 전원공급기의 전류를 100 mA로 유지하고 글로우방전셀내의 압력을 변화시키면서 10 ppm 농도의 Cu, 25 μ l(절대농도: 250 ng)에 대한 324.95 nm 에서의 방출선의 세기를 보여주고 있다. 이때, Cu를 증발시키기 위하여 전열증발 장치의 전원을 45 A로 공급하여 주었다. 그림에 나타나 있는 바와 같이 매우 낮은 압력(약 1 Torr이하)에서는 시료의 흐름이 좋지 않아서 결과적으로 나오는 방출선의 세기가 약하게 나타났으며, 너무 높은 압력하(약 5 Torr이상)에서도 흐름기체에 의하여 플라즈마의 온도가 낮아지므로 방출선의 세기가 낮게 나타났다. 미세한 압력의 변화에 따른 방출

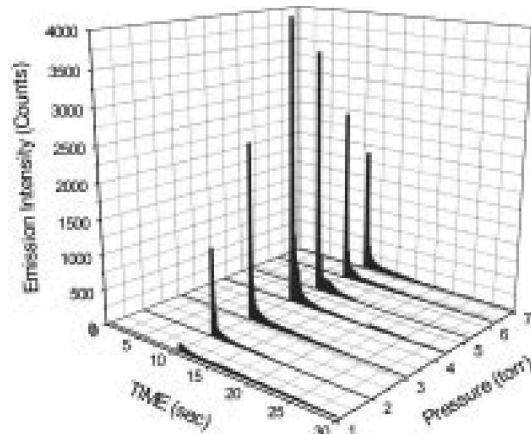


Fig. 2. Influence of copper emission intensity at 324.95 nm under different pressure within glow discharge chamber.

선의 세기를 측정하였으며, 최적의 방전셀 내부의 압력은 4.2 torr 이었으며, 이때의 운반가스의 유속은 20 ml min로 나타났다.

글로우방전 분광기의 직류전원 변화에 따른 방출선의 영향. HCD형 DC-글로우방전 분광기의 직류전원 공급기의 전류를 변화시켜 가면서 시료 원소의 방출선 세기를 조사하였다. Fig. 3은 10 ppm 농도의 Cu 25 μ l (절대농도: 250 ng)의 방출선의 세기를 보여주고 있으며, 방전셀 내부의 압력은 최적의 조건인 4.2 torr로 고정시키고 실험을 수행하였다. 그림에서 보여주는 것처럼 공급된 전류의 세기가 커질수록 방출선의 세기가 커지는데 이것은 공급된 전류의 세기가 클수록 플라즈마의 들뜸온도가 상승하기 때문이다. 그러나 전류의 세기가 100 mA 이상이 되면서 방전셀 내부에서 방전현상이 음극관 내부가 아닌 다른 곳에서 발생하며 방전이 불안정하게 되었으며, 180 mA 이상에서는 음극관 내부에서의 정상적인 방전을 일으키기가 어려웠다. DC-전류의 세기는 100 mA로 고정시켰을 때 매우 재현성(%RSD: 2%이하) 있는 신호를 나타내었으며, 검정곡선 작성을 위하여 100 mA의 전류를 사용하여 실험을 수행하였다.

분석적 특성. 위의 특성연구결과를 바탕으로 실험조건을 최적화하여 Cu와 Pb의 검정곡선을 작성하였다. 실험조건으로는 방전셀 내부압력은 4.2 torr로 하고 GD 공급전류는 100 mA로 하였으며, 다른 조건들은 Table 1에서 나타나 있는 것과 동일하게 하여 다른 농도의 금속표준시료 25 μ l를 사용하여 방출 세기를 측

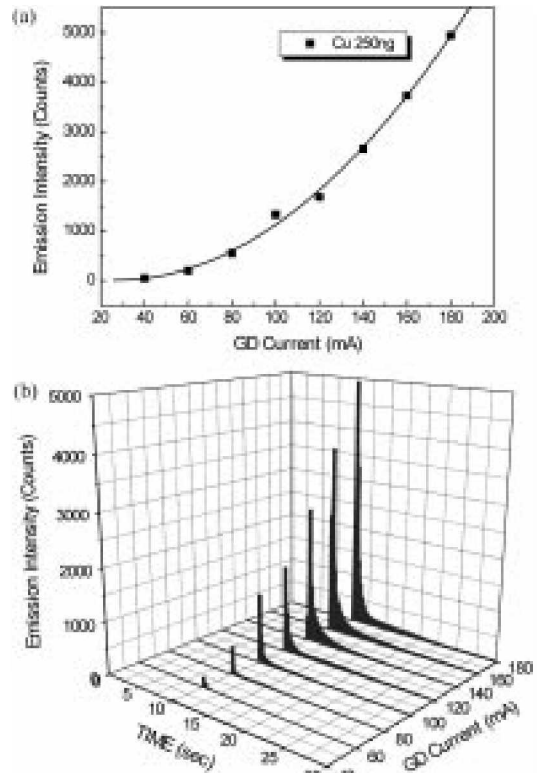


Fig. 3. Emission intensity(A) and shape(B) with DC current change of GD spectrometry.

정하였다. Fig. 4는 절대농도 60-500 ng를 나타내는 Cu 표준용액을 이용하여 작성된 검정곡선을 보여주는 것으로 500 ng의 매우 넓은 영역에까지 선형적인 Dynamic 영역을 나타내고 있으며, 상관계수값(r)이 0.99693으로 비교적 직선성이 좋았고, 정밀도(%RSD)는 평균적으로 4.1%로 나타났다. 그림에 표시한 Error bar는 같은 농도의 시료를 5회이상 측정하여 얻은 방출세기를 균기로 산출한 표준편차를 나타내고 있다. Fig. 5는 절대농도 25-250 ng의 Pb 표준용액을 사용하여 405.78 nm에서의 방출세기를 이용하여 작성된 검정곡선을 나타낸 것으로, Cu의 경우와 같이 상관계수값(r)이 0.99476으로 직선성이 좋으며 방출세기의 평균정밀도(%RSD)는 5.2%로 나타났다. 검출한계는 $DI \cdot k \cdot sbf / m$ 를 사용하여 계산하였으며, 여기서, k 는 신뢰계수를 나타내고, sbf 은 공시험의 표준편차를 나타내고, m 은 검정곡선의 기울기를 나타낸다. 본 실험에서는 k 값은 3을 사용하여 검출한계를 계산하였다. 각각의 검정곡선

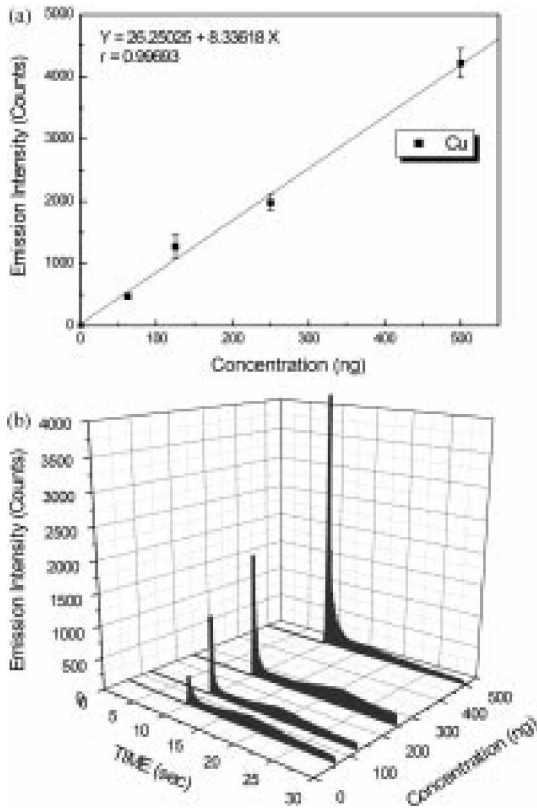


Fig. 4. Calibration graphs for copper (A) and spectrum (B) of ETV system with GD spectrometry.

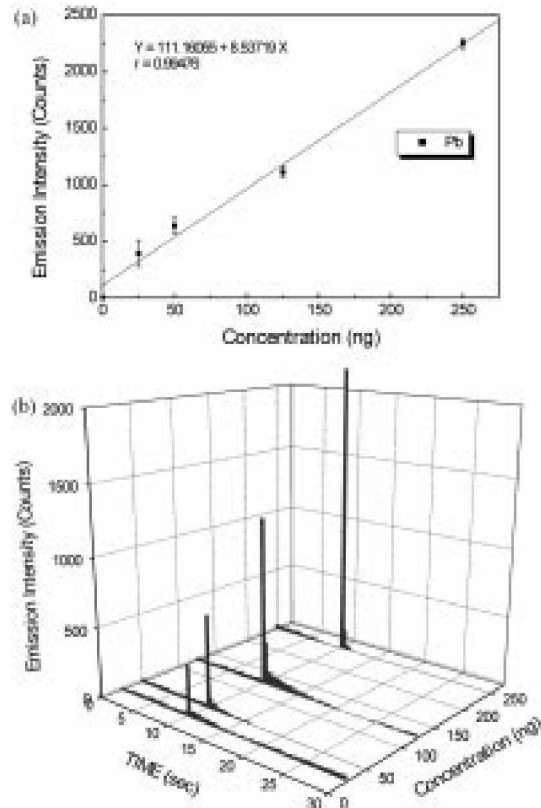


Fig. 5. Calibration graphs for lead (A) and spectrum (B) of ETV system with GD spectrometry.

으로부터 계산된 구리와 납의 절대검출한계는 0.36 ng 과 0.35 ng으로 비슷하게 나타났으며, 이 농도로부터 25 μ l의 수용액종의 농도를 계산하면 구리의 경우 14.4 ppb이며 납의 경우에도 14.0 ppb로 매우 낮은 검출한계를 나타내고 있다. 이러한 검출한계는 소량의 시료를 분석할 수 있는 흑연로원자흡수분광법 (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry: GF/AAS)에 비해 다소 높은 검출한계이나 본 연구에서는 ETV에 의하여 시료를 증발시킨 후 이를 다시 DC-클로우 방전 분광기로 분석하므로 흑연로원자흡수분광법에서 문제가 되는 매트릭스 효과를 최소화시킬 수 있는 장점을 가지고 있으며, 분석적 정밀도가 매우 향상되었다. 또한, 전열증발장치로부터 기화된 시료가 방출 스펙트럼을 내는 시간은 약 2-3초 정도로 분석시간이 매우 짧게 소요됨을 알 수 있었고, 전열증발장치의 전극을 탄탈륨을 사용하여 보트 형태로 제작하였기 때문에 GF/AAS에서 항상 나타나는 메모리 효과(Memory Effect)

는 전혀 나타나지 않는 것을 확인하였다.

결 론

본 연구에서는 전열증발장치(DC-클로우방전 분광장치를 미량원소분석에 적용하기 위한 예비적 특성연구를 수행하여 기기적인 실험조건을 최적화하였으며, 수 마이크로리터정도의 소량시료를 직접적으로 미량원소에 이르기까지 분석할 수 있는 가능성을 제시하였다. 이 장치를 이용하여 25 μ l 종의 구리와 납에 대한 분석적인 평가를 수행하였으며, 검출한계는 구리의 경우 14.4 ppb, 납의 경우에도 14.0 ppb의 검출한계를 얻었다. 또한, 검정곡선은 매우 좋은 선형도를 나타냈으며, 정밀도(%RSD): 구리의 경우 4.1%, 납의 경우 5.2%로 비교적 좋은 값을 나타냈다. 본 연구에서 얻은 결과를 바탕으로 여러 금속원소에 대한 검정곡선을 작성하여 식품이나 환경시료 및 매트릭스가 복잡한 혈액이

나 노 시료를 직접 분석하는데 응용할 것이며, 효과적인 시료도입을 위한 전열증발장치의 개조 및 더욱 더 안정한 플라즈마를 발생시키기 위한 개선된 DC-GD 용기의 변형 연구도 함께 수행하고 있다. 이들 연구는 앞으로 값싼 휴대용 글로우방전장치로 개발 될 수 있는 가능성을 가지고 있어 앞으로 많은 분석에 응용이 될 수 있으리라 기대된다.

본 연구는 1999년도 한국과학재단 특장기초연구비(과제번호: 1999-1-124-001-3)에 의해 이루어 졌으며, 이에 감사한다.

인 용 문 헌

1. Bengtson, A. *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, 11, 829.
2. Fernandez, M.; Bordel, N.; Pereiro, R.; Alfredo, S. M. *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 1209.
3. Nerea, B. G.; Rosario, P. G.; Matilde, F. G.; Alfredo, S. M.; Harville, T. R.; Marcus, R. K. *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, 10, 671.
4. Weiss, Z. *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, 10, 981.
5. Winchester, M. R.; Maul, C. *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 1297.
6. Raghani, A. R.; Smith, B. W.; Winelfordner, J. D. *Spectrochim. Acta* **1996**, 51B, 399.
7. Heintz, M. J.; Broekaert, J. A. C.; Hieftje, G. M. *Spectrochim. Acta* **1997**, 52B, 579.
8. Schelles, W.; Maes, K. J. R.; Gendt, S. D.; Grieken, R. E. V. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 1136.
9. Schelles, W.; Gendt, S. D.; Grieken, R. E. V. *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, 11, 937.
10. Kuraica, M. M.; Konjevic, N.; Videnovic, I. R. *Spectrochim. Acta* **1997**, 52B, 745.
11. Videnovic, I. R.; Konjevic, N.; Kuraica, M. M. *Spectrochim. Acta* **1997**, 51B, 1707.
12. Jianzhang, Y.; Depalma, P. A.; Marcus, R. K. *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, 11, 483.
13. Marcus, R. K. *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, 11, 821.
14. Yuancai, Y.; Marcus, R. K. *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 33.
15. Maeng, D. Y.; You, S. Y.; Cha, B. C.; Kim, H. S.; Kim, H. J. *Microchem. J.* **1997**, 55, 88.
16. Maeng, D. Y.; You, S. Y.; Cha, B. C.; Kim, H. S.; Lee, G. H.; Kim, H. J. *Microchem. J.* **1997**, 55, 99.
17. Jong, Y. R.; Cavis, R. L.; Williams, J. C.; Williams, J. C. *Appl. Spectrosc.* **1988**, 42, 1379.
18. Sneddon, J. *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*; Elsevier, Amsterdam, **1990**.
19. Sztanyai, Z.; Nemes, C.; Rozlosnik, N. *Microchem. J.* **1996**, 54, 246.
20. Lee, Y. I.; Kim, J. K.; Kim, K. H.; Yoo, Y. J.; Back, G. H.; Lee, S. C. *Microchem. J.* **1998**, 60, 231.