

레이저 이온화 이온트랩 질량분석법을 이용한 금속 및 세라믹 시료의 원소분석에 관한 연구

송규석* · 박현국* · 차형기 · 이상천**

한국원자력연구소, 양자광학팀,

*(주)옵트론-텍 부설 광전자 연구소

**경남대학교, 정밀화학공학부

(2001. 9. 11 접수)

Study on elemental analysis of metal and ceramic samples by using laser ablation ion trap mass spectrometry(LAITMS)

Kyuseok Song* · Hyunkook Park* · Hyungki Cha · Sang Chun Lee**

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-600, Korea

*Optron-tec, Changwon, Korea

**Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan, Korea

(Received Sept. 11, 2001)

요약 : 본 연구에서는 레이저 애블레이션 이온트랩 질량분석법을 이용하여 금속 및 세라믹 시료들에 대한 원소분석을 수행하였고, 이때 이온화 장치로는 XeCl 엑시머 레이저를 사용하였고, 검출장치로서 이온트랩 질량 분석기를 사용하였다. 시료는 트랩의 바깥에 장착하여 시료의 교환이 매우 쉽도록 하였고, 고체시료의 분석에 있어서 매우 효과적임을 밝혔다. 헬륨기체의 압력이나 이온저장시간, 초기 질량 제한 RF 전압 등에 대한 기초실험을 통하여 실험의 최적 조건을 구하였고(헬륨 기체 압력 1×10^{-4} Torr, 이온 저장시간 100 ms, 초기 질량 제한 전압 1150 V_{p-p}), 이 결과를 토대로 금속 시료 (구리, 몰리브데늄)와 세라믹 시료(알루미나 세라믹, 지르코니아 세라믹)들에 대한 원소분석을 수행하였다.

Abstract : Laser ablation ion trap mass spectrometry (LAITMS) was developed for the analysis of metal and ceramic samples. For this study, XeCl excimer laser (308 nm) was used for ablating the samples and ITMS was used as a detector. Samples were introduced from outside of a ring electrode and this way of sample introduction was very effective for solid samples when laser ablation was employed. Helium gas was used as a buffer gas, and its effect on sensitivity and some parameters (buffer gas pressure, ion storage time, and cut-off RF voltage) were studied. The optimized conditions were 1×10^{-4} Torr of buffer gas pressure, 100 ms of ion storage time and 1150 V_{p-p} of cut-off RF voltage. From that results, copper (Cu) and molybdenum (Mo) metals were tested with LAITMS and the mass spectra of these pure metals were compared with the natural abundance of isotope ratio. We also examined ceramic samples (Al₂O₃, ZrO₂) and represented the result of elemental analysis.

Key words : ion trap mass spectrometry, metal, alumina, zirconia, ion introduction

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)42-868-8226, Fax : +82+(0)42-868-2969

E-mail : sks@kaeri.re.kr

1. 서 론

1960년 Paul과 Steinwedel에 의해 개발된¹ 이온트랩은 초기에는 물리학의 범주에서 응용이 되다가 80년대 말 Finnigan MAT에서 상업적 질량분석기로 제작된 이후 MALDI-MS(matrix assisted laser desorption ionization Mass Spectrometry)² 라든가 ESI-MS (Electrospray Ionization Mass Spectrometry)^{3,4}, GD-MS (Glow Discharge Mass Spectrometry)^{5,6}, LA-MS (Laser ablation Mass Spectrometry)⁷⁻⁹ 등과 같은 다양한 이온화 방법들과 결합되어 질량분석장치로서 많은 응용이 이루어지고 있는 실정이다. 또한 최근에는 본 연구팀에서도 이온 트랩 질량 분석 장치에 레이저 이온화 장치나 글로우 방전 이온화 장치를 이용한 연구들을 수행하여 왔다¹⁰⁻¹⁴.

레이저 이온화 방법은 질량분석을 이용한 원소분석에 있어서 매우 유용한 이온 원이 된다. 왜냐하면 고체 시료의 전도성에 관계없이 모두 적용할 수 있다는 특징을 가지며, 레이저빔을 외부에서 쉽게 도입할 수 있기 때문에 다른 장비에 간편하게 결합될 수 있고, 공간적인 분석이 가능하다는 장점을 가진다. 고체 시료의 분석에 있어서 이온트랩 질량분석기와 레이저 이온화 방법을 결합한 연구는 1990년대 초부터 활발하게 진행되어 왔으며, 레이저 애블레이션(Laser ablation)이나 레이저 탈착(Laser desorption) 이온화 등의 기술들이 사용되어 왔다.

이온트랩 질량분석기에서 고체시료 분석을 위해 레이저가 이온 원으로 사용될 경우, 일반적으로 이온들은 트랩의 외부에서 도입된다. 이온트랩 질량분석기에 있어서 가장 주된 문제점중의 하나는 이와 같이 이온이 외부에서 도입될 경우이다¹⁵. 이온트랩이 질량분석기로 사용되었을 초기에는 기체 크로마토그래피 방법과 연결되어 사용되었으며, 이와 같은 경우 시료는 링 전극(Ring electrode)과 앤드-캡 전극(End-cap electrode) 사이의 접근선을 따라서 도입되었고, 위쪽의 앤드-캡 전극에 장착되어 있는 전열 필라멘트에 의해 생성되는 전자들에 의하여 이온들은 트랩내부에서 생성되었다¹⁶. 이러한 방법은 시료가 기체일 경우에만 가능한 방법이고, 시료가 액체나 고체가 될 경우에는 시료를 트랩내부에 위치시킬 수가 없기 때문에 이온들은 트랩의 외부에서 도입시킬 수밖에 없다. 외부에서 생성된 이온들을 트랩 내부로 도입하는 방법에는 축 방향과 방사 방향에서 도입하는 두 가지 방법이 있다. 축 방향 도

입은 위쪽 앤드-캡 전극에 구멍을 내고 이온을 축 방향을 따라서 도입시키는 방법이며¹⁷, 방사 방향 도입은 링 전극에 구멍을 내어, 이온을 방사 방향을 따라서 도입될 수 있도록 하는 방법이다. Fig. 1에는 외부에서 생성된 이온을 트랩 내부로 도입하는 방법에 대하여 나타내었다.

이온들을 축 방향으로 도입시키기 위해서는 아인젤 렌즈와 같이 이온들을 추출할 수 있는 이온 렌즈 시스템이 반드시 요구된다. 하지만 이것은 장치를 보다 더 복잡하게 만들며, 구멍의 크기가 매우 작기 때문에 도입되는 이온의 양도 매우 적게 된다. 이에 반해 이온을 방사방향에서 도입시킬 경우에는 시료를 링 전극의 구멍에 직접 끼워서 실험할 수 있기 때문에 이러한 렌즈 시스템이 필요가 없게 된다¹⁸. 하지만 링 전극의 구멍 크기가 그다지 크지 않기 때문에 (약 3 mm) 고체 시료를 직접 끼워 넣기 위해서는 시료를 알맞게 자르거나 구부리는 등의 변형이 필요하다. 또한 시료가 금속 재질이 아닌 세라믹이나 변형하기 힘든 금속일 경우에는 시료의 변형 자체가 힘들기 때문에 분석이 매우 어려워지게 된다. 이러한 문제점등을 해결하기 위해서는 보다 쉽고 편리한 시료 도입 방법이 요구된다.

본 연구에서는 이러한 문제를 해결하고자 시료를 링 전극의 바깥에 위치시킴으로써 시료의 변형 없이도 이온을 도입할 수 있는 방법을 연구하였다. 또한 이와 같은 방법을 사용했을 때에 기존의 방법과 어떠한 차이점이 있는가를 알아보기 위하여 기본적인 파라미터들(완충기체의 압력, 이온 저장시간, 초기 질량 제한 RF 전압)에 대한 실험을 수행하고, 각 파라미터의 최적조건을 알아보았다. 최적조건에 맞추어 구리(Cu), 몰리브데늄(Mo)과 같이 순수한 금속시료와 알루미늄(Al_2O_3) 세라믹 및 지르코니아(ZrO_2) 세라믹과 같은 세라믹 시료의 질량스펙트럼을 통해 이들의 원소분석에 관한 내용을 논하고자 한다.

2. 실 험

본 연구에서 사용된 질량분석 장치는 본 연구실에서 직접 제작한 것을 사용하였으며, 이온트랩 부분은 Finnigan MAT에서 제작되는 표준 이온트랩의 크기 (Finnigan MAT. $R_0 = 10$ mm, $Z_0 = 7.07$ mm) 와 같은 크기로 제작하였다. 이온트랩은 육면의 스테인레스

틸로 만든 진공 챔버 내부에 위치시켰으며, 터보 펌프 (600 L/s, Alcatel ACT 600T)와 로타리 펌프(200 L/min, Alcatel 21)를 사용하여 5×10^{-7} Torr의 압력을 유지하도록 하였다. 완충기체로는 고 순도의 헬륨(He) 가스(99.9995 %)를 사용하였으며, 애블레이션 레이저로는 XeCl 엑시머 레이저(Physics Instrumentation Center model 1702, $\lambda = 308$ nm)를 사용하였다. XeCl와 같이 단파장의 레이저빔을 사용할 경우에는 장파장의 레이저빔에 비해 높은 에너지를 갖기 때문에 애블레이션 효율이 높다는 장점을 가진다¹⁹. 링 전극의 중앙에는 서로 마주보는 방향으로 두 개의 3 mm 구멍을 내어 레이저빔이 통과할 수 있도록 하였고, 시료는 레이저가 입사되는 반대쪽 링 전극의 바깥에 Motion Feed-through(MDC, CRPP-1)에 장착하여 위치시켰다. 이때 시료와 링 전극 사이의 거리는 2~3 mm를 유지하였다.(Fig. 1) 애블레이션된 이온들의 신호는 앤드캡 전극의 밑에 설치된 Channel Electron Multiplier(CEM, Galileo Electro-Optics Corp. model 4771)에 의하여 검출하였고, pre-amplifier에 의해 증폭된 신호를 디지털 오실로스코프(Hewlett Packard Infinium Oscilloscope 54810A)로 보내 신호를 측정하였다. 오실로스코프에 기록된 질량 스펙트럼은 퍼스널 컴퓨터로 옮겨서 Origin 6.0 소프트웨어를 사용하여 처리하였다. Fig. 2에는 실험장치의 개략도를 나타내었다.

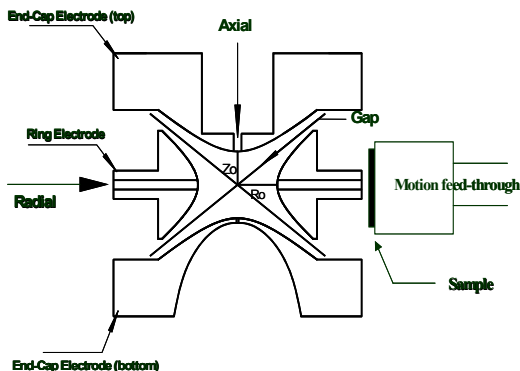


Fig. 1. Sample introduction methods in the ion trap.

본 실험에서 이온트랩은 “mass selective instability”

모드를 사용하여 수행하였고, 이 경우 링 전극에는 1.1 MHz의 RF 전압을 인가하고, 두 개의 앤드캡 전극은 그라운드 접지를 시킨다. 이 같은 상황에서 링 전극에 인가된 RF 전압의 크기를 증가시키면 m/z 값이 작은 이온들부터 순차적으로 트랩 밖으로 나오게 된다. 이와 같은 RF의 발생과 스캐닝은 본 실험실에서 직접 제작한 RF 발생장치를 이용하여 수행하였다.

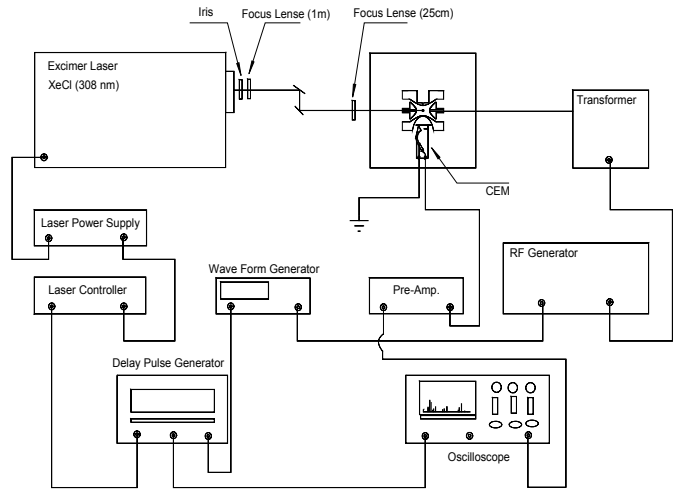


Fig. 2. Experimental set-up for LA-ITMS.

이 실험에서 사용된 시료는 순수 금속물질로는 구리(Cu), 몰리브덴(Mo) 등이며(Nilaco Co. Japan), 세라믹 시료로는 알루미늄 세라믹(Al_2O_3 , Japan model AKP-30), 지르코니아 세라믹(ZrO_2 , Hanwha model ZY3) 등을 사용하였다. 금속시료는 2×2 cm 크기로 절단하여 사용하였으며, 세라믹 시료의 경우 지름이 3Φ, 두께가 2 mm가 되도록 경화하여 디스크 형태로 만들어 사용하였다. 모든 시료들은 실험에 앞서 묽은 질산으로 세척한 후 증류수와 메탄올, 아세톤 등을 사용하여 다시 세척한 후 공기 중에 건조시켜서 사용하였다.

3. 결 과

3.1. 고체 시료 분석을 위한 LAITMS 장치의 최적화

본 실험에서 새롭게 고안한 시료 도입방법을 통해서 재현성 있는 결과를 얻기 위하여 챔버 내의 완충기체의 압력과 이온트랩 내에서 이온을 저장하는 시간 그리고, 이온의 질량 범위를 제한시키는 초기 질량 제

한 RF 전압 등의 파라미터들에 대하여 조사하였다. 모든 데이터는 구리를 시료로 사용하여 얻었다. 레이저 애블레이션의 경우 시료표면을 미리 애블레이션 시킴으로써, 이온이 재현성 있게 도입될 수 있도록 하여야 한다. 따라서 시료가 애블레이션 되는 시간에 따라 구리 이온에 대한 신호가 어떻게 변화하는지에 대한 조사가 필요하다. 본 실험에서는 구리를 50분 동안 애블레이션 시키고, 3분 간격으로 구리 이온의 신호를 측정해본 결과, 애블레이션 시킨 후 약 12분부터 신호가 안정하게 나오는 것을 확인하였다. 따라서 모든 실험은 시료를 12분 정도 애블레이션 시킨 후부터의 데이터를 측정하였다.

이온 트랩 질량분석 장치에서 헬륨은 생성된 이온들과의 충돌에 의해 이온들이 가지고 있는 운동에너지를 흡수함으로써 질량 분해능과 감도를 증가시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다¹¹. 본 실험에서는 시료를 링 전극 바깥에 위치시켰을 때에도 헬륨의 냉각 효과가 잘 나타나는지, 그리고 어느 정도의 효과를 주는지에 대하여 살펴보고, Fig. 3에 그 결과를 나타내었다. 이 실험을 위하여 초기에는 헬륨 가스를 테플론 튜브를 이용하여 트랩 내부에 직접 주입을 시켜 보았으나 헬륨을 진공 챔버 내에 주입할 때와 그다지 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 이 실험은 챔버 내의 압력을 1×10^{-4} Torr에서 5×10^{-7} Torr(완충기체를 흘려주지 않았을 때의 압력)까지 4단계로 나누어 헬륨을 주입하였다. 각각 10번씩 측정하였을 때 구리 이온의 신호세기 값을 나타내었으며, 이때 각 측정치의 표준 편차는 최소 2.0 ~ 최대 3.5 로 어느 정도 신뢰성 있는 데이터를 얻을 수 있었다.

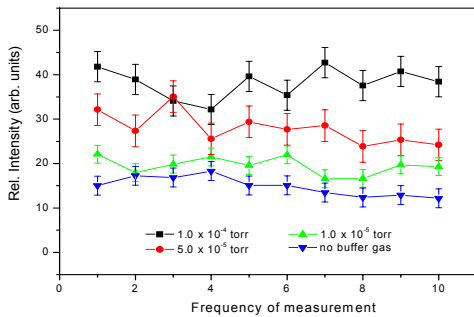


Fig. 3. Effect of Cu ion intensity on the buffer gas pressure changing.

그림에서 보는바와 같이 헬륨의 양이 증가할수록

구리이온의 신호세기가 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 이와 같은 결과로 보아 완충기체인 헬륨이 외부로부터 도입된 이온들을 효과적으로 포획하는 데 도움을 준다는 것을 확인할 수 있었다. 이 실험에서 측정된 데이터들은 각각 64회씩 평균한 값을 취하여 나타내었다.

본 실험과 같이 시료를 링 전극 바깥에 위치시켰을 때, 가장 중요한 파라미터는 이온 저장 시간이라고 예상된다. 왜냐하면, 기존의 디자인의 경우 이온들은 트랩 내에서 생기는 전기장 효과에 의해 이온들이 직접적으로 영향을 받게 되지만, 본 시스템의 경우 이온들은 애블레이션에 의해 생성된 후, 어느 정도의 운동에너지를 가지고 트랩 내부로 날아 들어온 후 트랩 내부의 전기장을 경험하게 되기 때문에 이온을 얼마의 시간동안 저장해 놓는가에 대한 것이 중요하게 작용할 것으로 여겨진다. 본 실험에서는 이온 저장시간을 20 ms에서 140 ms 까지 20 ms 간격으로 구리이온을 저장하여 이들 이온의 세기변화를 관찰하였다. 이온 저장시간이 20, 40 ms 일 때에는 ⁶³Cu의 피크와 ⁶⁵Cu의 피크가 분리가 되지 않은 채로 나왔고, 저장 시간을 60 ms로 했을 경우 이때부터 두 피크의 분리가 나타났다. 저장 시간이 100 ms에서 가장 적절한 피크 분리가 일어났으나, 저장시간이 증가할수록 이온 신호의 세기가 감소함을 보였으며, 이러한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

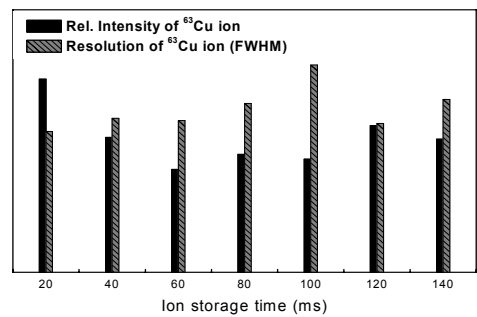


Fig. 4. Relative variation of intensity and resolution on the ion storage time changing.

초기 질량 제한 RF 전압(cut-off RF voltage)에 따른 구리 이온의 세기 변화는 $1\text{kV}_{\text{p-p}} \sim 1.3\text{kV}_{\text{p-p}}$ 까지 $35 \text{ V}_{\text{p-p}}$ 간격으로 나누어 측정하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타

내었다. 이 실험에서 질량 제한 RF 전압의 변화에 따라 신호의 세기가 달라지며, 구리 이온의 동위원소 비도 달라짐을 관찰하였다. 초기 질량 제한 전압이 1150 V_{p-p} 였을 때, 구리의 자연계 동위원소 비(⁶³Cu/⁶⁵Cu = 2.25)에 가까운 값을 얻을 수 있었다.

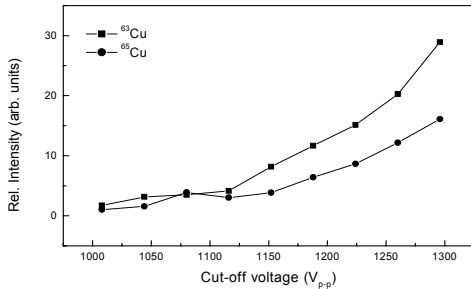


Fig. 5. Variation of isotope ratio on the cut-off voltage changing.

이상의 결과에 의해 구리 이온을 검출 할 수 있는 최적의 조건은 헬륨 기체의 압력이 1×10^{-4} Torr, 이온 저장시간이 100 ms, 초기 질량 제한 전압이 1150 V_{p-p} 임을 알 수 있었다. 그러나 이 결과는 구리를 시료로 했을 때 얻어진 최적 조건이며, 시료가 구리가 아닌 다른 금속이나 세라믹 시료일 경우에는 그 조건이 조금씩 바뀔 수가 있을 것이라 예상된다.

3.2 금속시료의 원소분석

앞에서 실험한 기기의 최적화된 조건에서 구리(Cu)와 몰리브데늄(Mo) 표준 시료를 사용하여 질량스펙트럼을 관찰하였고, 이들의 원소분석을 수행하였다. Fig. 6에 308 nm의 XeCl 엑시머 레이저를 사용하여 얻은 질량스펙트럼을 나타내었다. (a)는 구리의 질량 스펙트럼으로 그림에서 보는 바와 같이 좋은 분해능으로 구리의 동위원소 인 ⁶³Cu, ⁶⁵Cu가 잘 분리되어 나타남을 볼 수 있었다. 이때 측정된 구리원자의 동위원소 비는 ⁶³Cu/⁶⁵Cu = 2.41로 구리의 자연계 동위원소 비인 2.25에 거의 근사한 값을 나타내었다. 이온트랩 질량분석기에서 금속의 동위원소 비는 이온화 장치의 에너지에 큰 영향을 받는다. 그것은 이온트랩이 다른 질량분석기에 비하여 매우 작은 부피를 갖기 때문이며, 적당한 양의 이온이 생성되었을 때, 최적의 동위원소 비를 얻을 수가 있다. 너무 많은 양의 이온이 생성되면, 생성

된 이온들끼리의 충돌효과(collision effect)로 인하여 트랩 내부 전기장의 영향을 덜 받게 되고 결국 이러한 충돌효과는 질량 이동(mass shift)의 결과를 초래하여 동위원소 비에 영향을 미치게 된다. 따라서 앞의 실험에서 완충기체의 압력이나 이온 트랩에 걸어주는 전기장 함수를 최적의 상태로 조절한다 하더라도 이온화 장치의 에너지 조절이 적절하지 못하면 최적의 동위원소 비를 얻기가 어려워진다. 이 실험에서 구리원자의 질량스펙트럼을 얻기 위해 사용된 레이저의 에너지는 3 mJ/pulse 였다. Fig. 6의 (b)는 몰리브데늄을 시료로 하였을 때 얻은 질량스펙트럼이다. 몰리브데늄은 전부 7개의 동위원소(92, 94, 95, 96, 97, 98, 100)를 가지며, 구리 원자에 비하여 동위원소가 많기 때문에 적절한 레이저 에너지를 가하지 않으면 이들 7개의 동위원소를 분리하기가 매우 어렵다. 몰리브데늄의 질량

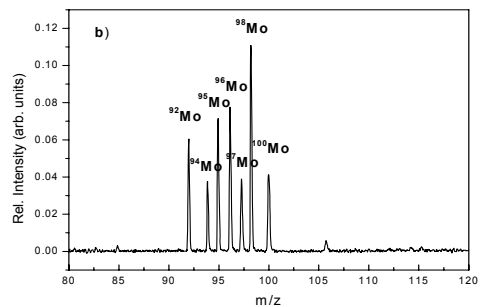
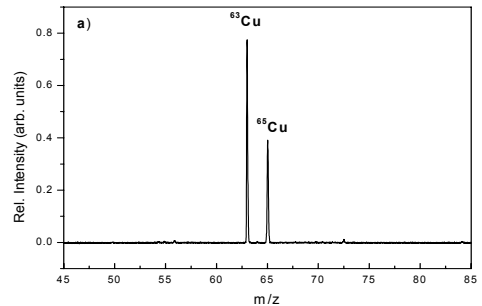


Fig. 6. Mass spectrum of metal samples.

a) Mass spectrum of cooper. Experimental conditions were 3 mJ/pulse of laser power, 100 ms of storage and 1150 V_{p-p} of cut-off voltage.

b) Mass spectrum of molybdenum. Experimental conditions were same as cooper case except that the laser power used 12 mJ/pulse.

스펙트럼을 얻기 위해 사용된 레이저 에너지는 12 mJ/pulse 였으며, 나머지 조건은 앞의 최적화 실험에서 얻은 조건에 맞추어 실험하였다.

레이저를 이용한 금속 시료의 이온화에 있어서, 금속시료의 이온화는 이들의 이온화에너지 보다는 각 금속이 갖는 고유의 물리적 성질 (녹는점, 열 전도도)에 보다 더 의존을 한다²⁰. 구리와 몰리브데늄의 물리적인 특성을 살펴보면 제 1 이온화 에너지는 각각 7.224와 7.10으로 그다지 큰 차이를 보이지 않는 반면에 이들의 녹는점을 비교해 보면 구리의 경우 녹는점이 1083 °C 인데 반하여 몰리브데늄은 2622 °C로 구리의 녹는점에 비해 2배가 넘는 매우 높은 온도를 갖는다. 본 실험의 결과에서도 구리의 경우 레이저 에너지가 3 mJ/pulse 정도의 약한 에너지만으로도 이온화가 잘 일어나는 데 반하여, 몰리브데늄은 구리의 4배인 12 mJ/pulse의 에너지를 사용했을 때 가장 최적의 스펙트럼을 얻을 수가 있었다. 이로써 레이저를 이온화 장치로 사용할 경우, 금속 시료의 이온화에는 이온화에너지 보다는 그 금속의 물리적 성질에 더 크게 의존한다는 것을 실험적으로 증명할 수 있었다. 표 1에는 구리와 몰리브데늄의 질량 스펙트럼을 통해 얻은 동위원소 비를 자연계 동위원소 비와 비교해놓았다. 측정값은 각 피크의 면적을 적분하여 구한 값이다. 구리의 경우와 마찬가지로 몰리브데늄의 경우에도 적절한 레이저 에너지를 사용함으로써 자연계 동위원소 비와 거의 일치하는 값을 얻을 수 있었다.

Table 1. Comparison of experimental and theoretical value for isotope ratios of metal samples

(nm/ℓ : %)					
Sample	Natural abundance	Experimental value	Sample	Natural abundance	Experimental value
⁶³ Cu	69.2	70.7	⁹⁶ Mo	16.7	16.76
⁶⁵ Cu	30.8	29.3	⁹⁷ Mo	11.35	9.55
⁹² Mo	14.8	13.25	⁹⁸ Mo	24.1	27.47
⁹⁴ Mo	9.25	6.47	¹⁰⁰ Mo	9.63	8.87
⁹⁵ Mo	15.9	15.82			

3.3 세라믹 시료의 원소분석

일반적으로 세라믹 시편에는 세라믹 자체의 강도나 경도 등을 높이기 위해서 고의적으로 불순물을 포함하기도 하며, 세라믹 제조과정에서 원하지 않는 불순물들이 포함되는 경우도 있다. 따라서 세라믹 시료에 포함된 불순물에 대한 원소분석은 매우 중요하다고 할 수가 있다. 표 2에는 본 실험에서 사용된 알루미늄 세라믹과 지르코니아 세라믹에 포함되어 있는 불순물들과 그 양을 나타내었다. 표에 나타난 것처럼 세라믹 시료에 들어있는 불순물의 양은 Y₂O₃를 제외하고는 모두 수십 mg/kg 이하이며 세라믹 시료와 마찬가지로 불순물 역시 산화물 형태로 존재하고 있다.

Table 2. Abundance of impurities in the ceramic samples specified by manufacturer.

Impurity in the Al ₂ O ₃	Abundance	Impurity in the ZrO ₂	Abundance
Fe	less than 20 mg/kg	Y ₂ O ₃	5.2 %
Si	less than 40 mg/kg	Al ₂ O ₃	less than 20 mg/kg
Na	less than 10 mg/kg	SiO ₂	less than 20 mg/kg
Mg	less than 10 mg/kg	Fe ₂ O ₃	less than 50 mg/kg
Cu	less than 10 mg/kg	TiO ₂	less than 50 mg/kg

Fig. 7과 Fig. 8에는 알루미늄 세라믹과 지르코니아 세라믹의 질량스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 세라믹 시료의 경우에는 금속 시료와는 달리 시료가 산소를 포함하고 있기 때문에 산화물 형태의 파편이온들이 많이 생성된다. 예를 들어 알루미늄 세라믹의 경우에는 알루미늄(Al) 외에 AlO⁺ 이온, Al₂O⁺, AlO₂⁺, Al₂O₂⁺ 등의 알루미늄 산화물 파편 이온들이 생성된다. 또한 불순물로 들어 있는 마그네슘(Mg)이나 실리콘(Si), 철(Fe) 등에도 산소가 붙어서 산화 마그네슘(MgO⁺), 산화 실리콘(SiO⁺), 산화 철(FeO⁺, Fe₂O⁺)등의 파편 이온이 생성되며, 이러한 산화물 형태의 파편이온들로 인하여 질량 스펙트럼이 매우 복잡하게 된다. 이러한 파편 이온들의 생성은 레이저 에너지에 따라 많은 영향을 받는다. 알루미늄 세라믹의 경우에 레이저 에너지가 너무 높으면, 알루미늄 피크가 너무 세게 나타나서 m/z 27 부근의 실리콘이나 나트

림 등의 피크는 확인할 수가 없게 된다. 또한 알루미늄의 과편이온들 또한 모두 깨어져서 m/z 60 이상의 피크들은 확인할 수가 없게 된다. 레이저 에너지가 너무 낮을 경우에는 세라믹 시료 중에 mg/kg 수준으로 포함되어 있는 불순물들에 대한 피크들을 확인할 수가 없기 때문에 세라믹 시료의 경우에도 금속 시료에서와 마찬가지로 적당한 레이저 에너지 사용하여 이온화를 시켜야만 한다. 이 실험에서 사용된 레이저의 에너지는 알루미늄이나 세라믹의 경우 5 mJ/pulse 였고, 지르코니아 세라믹의 경우 3 mJ/pulse 였다.

지르코니아 세라믹의 경우에는 알루미늄 세라믹과는 달리 지르코늄이 5개의 동위원소(M.W.- 90, 91, 92, 94, 96)를 갖고 있기 때문에 보다 더 복잡하게 나타난다. 또한 Fig. 8에서 보는 바와 같이 지르코늄의 경우 산화물 형태가 더 안정하기 때문에 지르코늄의 피크(Zr^+ , $m/z=90$)보다는 산화 지르코늄(ZrO^+ , ZrO_2^+ , ZrO_3^+)의 피크가 더 크게 나타나게 된다. 본 연구 결과 주 원소인 Al_2O_3 와 ZrO_2 외에도 이들의 산화물과 ppm 수준의 불순물들에 대한 정성적인 확인이 가능함을 보였다.

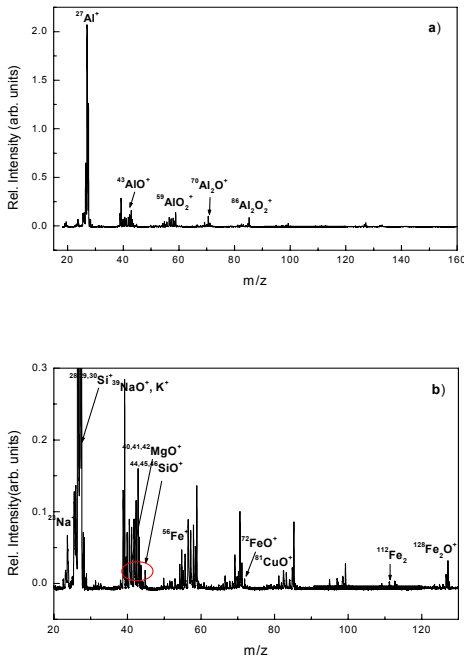


Fig. 7. Mass spectra of alumina ceramic sample.

- Full mass spectra of alumina ceramic.
- Extended mass spectra of alumina ceramic.

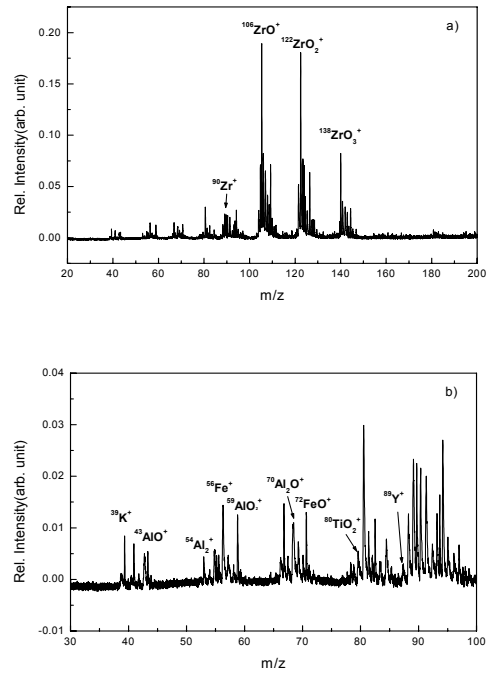


Fig. 8. Mass spectra of zirconia ceramic sample.

- Full mass spectrum of zirconia ceramic.
- Extended mass spectrum of zirconia ceramic.

4. 결 론

본 연구에서는 이온 트랩 질량분석기에 레이저 애블레이션 기술을 결합하여 금속 및 세라믹 시료들에 대한 원소분석을 수행하였다. 새로이 디자인한 시료 도입 방법을 위하여 몇 가지 기초연구를 수행하였고, 충돌효과를 제거하고 좋은 분해능을 얻기 위한 최적의 실험 조건을 찾을 수가 있었다. 금속 시료로써 구리와 몰리브덴에 대한 질량스펙트럼을 얻었고, 적절한 레이저 에너지를 사용하여 이들의 동위원소 및 동위원소 비를 모두 확인할 수 있었다. 세라믹 시료의 경우 알루미늄 세라믹과 지르코니아 세라믹에 대한 원소분석을 수행하였으며, 금속 산화물 피크로 인하여 복잡한 스펙트럼이 얻어지기는 했지만, 적절한 레이저 에너지를 사용함으로써 mg/kg 수준의 불순물들에 대한 질량 스펙트럼을 확인할 수가 있었다.

참고 문헌

- W. Paul, and H. Steinwedel, U.S. Patent, 2, 939,

- 952(1960).
2. V.M. Doroshenko and R.J. Cotter, *Anal. Chem.*, 68, 463(1996).
 3. F. Xiang, Y. Lin, J. Wen, D. W. Matson, and R. D. Smith, *Anal. Chem.*, 71, 1485(1999).
 4. S. P. Gaucher and J. A. Leary, *Anal. Chem.*, 70, 3009(1998).
 5. S. M. Gordon, P. J. Callahan and D. V. Kenny, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 10, 1038(1996).
 6. S. A. McLuckey, D. E. Goeringer, K. G. Asano, G. Vaidyanathan and J. L. Stephenson, Jr, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 10, 287(1996).
 7. C. G. Gill, A. W. Garrett, N. S. Nogar and P. H. Hemberger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 11, 551(1997).
 8. A. W. Garrett, P. H. Hemberger, and N. S. Nogar, *Spectrochim. Acta.*, 50B, 851(1996).
 9. A. W. Garrett, P. H. Hemberger, and N. S. Nogar, *Spectrochim. Acta.*, 50B, 1889(1995).
 10. K. H. Hong, K. Song, H. Cha, M. Yang, J. Lee, C. W. Lee, and G. H. Lee, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 241, 533(1999).
 11. K. Song, K. H. Hong, M. Yang, H. Cha, J. Lee, and G. H. Lee, *J. Kor. Phys. Soc.*, 35, 217(1999).
 12. K. H. Hong, K. Song, H. Cha, M. Yang, J. Lee, and G. H. Lee, *Microchem. J.*, 63, 9(1999).
 13. K. Song, H. Cha, J. Lee, H. Park, and S. C. Lee, *Microchem. J.*, 68, 265(2001).
 14. K. Song, H. Cha, J. Lee, H. Park, and S. C. Lee, *Microchem. J.*, (2001) in press.
 15. S. A. McLuckey, G. J. V. Berkel, D. E. Goeringer, and G. L. Glish, *Anal. Chem.*, 66, 689A(1994).
 16. R. E. March and J. F. J. Todd, "Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry", Vol. II, CRC press, New York, 1995.
 17. A. McIntosh, T. Donovan, and J. Brodbelt, *Anal. Chem.*, 64, 2083(1992).
 18. C. G. Gill, and M. W. Blades, *JAAS*, 8, 261(1993).
 19. R. Fabbro, E. Fabre, F. Amiranoff, and C. Garban-Labaune, *Phys. Rev. A*, 26, 2289(1982).
 20. S. J. Hein and E. H. Piepmeier, *Trends Anal. Chem.*, 7(4), 137(1998).