

Establishment and application of standard-RSF for trace inorganic matter mass analysis using GD-MS

MinKyung Jang^{1,2}, JaeYeol Yang^{1,3}, JongHyeon Lee^{1,2}, and JaeSik Yoon^{1,★}

¹Environmental and Materials Sciences, Korea Basic Science Institute, Ochang 18119, Korea

²Department of Materials Science and Engineering, ChungNam National University, DaeJeon 34134, Korea

³Department of Physics, ChungNam National University, DaeJeon 34134, Korea

(Received October 24, 2018; Revised November 26, 2018; Accepted November 30, 2018)

GD-MS 분석 장비를 활용한 극미량 무기물 질량 분석을 위한 표준RSF 구축 및 응용

장민경^{1,2} · 양재열^{1,3} · 이종현^{1,2} · 윤재식^{1,★}

¹한국기초과학지원연구원 지구환경연구부, ²충남대학교 신소재공학과, ³충남대학교 물리학과
(2018. 10. 24. 접수, 2018. 11. 26. 수정, 2018. 11. 30. 승인)

Abstract: The present study analyzed standard samples of three types of aluminum matrix certified reference materials (CRM) using GD-MS. Calibration curves were constructed for 13 elements (Mg, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Sn, and Pb), with the slope representing the relative sensitivity factor (RSF). The x- and y-axes of the calibration curve represented ion beam ratio (IBR) and the authenticated value of the standard sample, respectively. In order to evaluate precision and linearity of the calibration curve, RSD and the coefficient of determination were calculated. Curve RSD for every element reflected high precision (within 10 %). For most elements, the coefficient of determination was ≥ 0.99 , indicating excellent linearity. However, vanadium, nickel, and gallium curves exhibited relatively low linearity (0.90~0.95), likely due to their narrow concentration ranges. Standard RSF was calculated using the slope of the curve generated for three types of CRM. Despite vanadium, nickel, and gallium exhibiting low coefficients of determination, their standard RSF resembled that of the three types of CRM. Therefore, the RSF method may be used for element quantitation. Standard iron matrix samples were analyzed to verify the applicability of the aluminum matrix standard RSF, as well as to calculate the RSD-estimated error of the measured value relative to the actual standard value. Six elements (Al, Si, V, Cr, Mn, and Ni) exhibited an RSD of approximately 30 %, while the RSD of Cu was 77 %. In general, Cu isotopes are subject to interference: ^{63}Cu to $^{54}\text{Fe}^{2+}$ - ^{36}Ar and ^{65}Cu to ^{56}Fe - Al^{3+} interference. Thus, the influence of these impurities may have contributed to the high RSD value observed for Cu. To reliably identify copper, the resolution should be set at ≥ 8000 . However, high resolutions are inappropriate for analyzing trace elements, as it lowers

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)43-240-5331 Fax : +82-(0)43-240-5429

E-mail : jaesiky@kbsi.re.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ion permeability. In conclusion, quantitation of even relatively low amounts of six elements (Al, Si, V, Cr, Mn, and Ni) is possible using this method.

요약: 본 연구에서는 GD-MS를 활용하여 원소 별 함량이 다른 세 종류의 알루미늄 매질의 표준 시료를 분석하였다. 13종의 원소(Mg, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Sn, Pb)에 대해 검량 곡선을 작성하고 그 기울기를 RSF(Relative sensitivity reference)로 확립하였다. 검량 곡선은 X축을 IBR(Ion beam ratio)로, Y축을 표준 시료의 인증 값으로 작성하였다. 검량 곡선의 정밀도와 직선성을 평가하기 위해 RSD(Relative standard deviation)와 결정 계수를 계산하였다. 그 결과 모든 원소의 RSD는 10% 이내로 높은 정밀도를 나타냈다. 바나듐, 니켈 그리고 갈륨 원소를 제외한 대부분의 원소들은 결정 계수가 0.99 이상으로 1에 가까운 값을 얻어 직선성이 우수했다. 바나듐, 니켈 그리고 갈륨 원소는 결정 계수가 0.90~0.95 범위로 비교적 낮은 직선성을 나타냈으며, 이는 좁은 농도 범위로 인한 오차로 판단된다. 바나듐, 니켈 그리고 갈륨 원소는 결정 계수는 낮지만 각각의 표준 시료 RSF와 기울기로 확립한 표준RSF(Standard-RSF)가 비슷하여 정량 분석을 위한 RSF로 활용 가능할 것으로 판단된다. 다른 매질의 시료에 표준RSF(Al matrix)를 적용 가능 여부와 실제 표준 값에 대한 오차를 확인하기 위해서 철 매질(Fe matrix)의 표준 시료를 분석하여 검증하였다. 구리 원소를 제외한 6종(Al, Si, V, Cr, Mn, Ni) 원소의 오차율은 약 30%로 나타났으며, 구리 원소는 측정을 방해하는 불순물 화합물의 영향으로 오차율이 크게 나타난 것으로 판단된다. 일반적으로 동위원소 ^{63}Cu 는 $^{54}\text{Fe}^{2+}$ - ^{36}Ar 간섭을 받고 ^{65}Cu 는 $^{56}\text{Fe-Al}^{3+}$ 간섭을 받는다. 이를 분해하기 위해서는 8000 이상의 분해능이 필요하다. 하지만, 높은 분해능은 이온의 투과도를 낮추기 때문에 미량 원소 분석에 어려움이 있다. 구리 원소를 제외한 알루미늄 외 5종의 원소에 대해서는 비교적 적은 오차로 정량 분석이 가능한 것으로 확인되었다.

Key words: relative sensitivity factors, RSF, Certified reference materials, CRM, RSF-Slope

1. 서 론

GD-MS (Glow discharge mass spectrometry)에서 정량분석방법은 반 정량분석법과 정량분석법으로 크게 두 가지로 구분 할 수 있다. 반 정량분석법은 GD-MS를 분석하게 되면 검출 신호인 IBR (Ion beam ratio)를 얻게 되는데, 이 값은 매질의 이온 세기와 각 원소의 이온 세기의 비율(Ratio)로 나타난다. 이렇게 계산된 값은 반 정량 분석 값으로 쉽게 얻을 수 있으나, 각 원소의 이온화 효율을 고려하지 않은 값이기 때문에 30%로 큰 오차가 생긴다.^{1,4} 이를 개선한 방법은 GD-MS를 분석하여 얻은 IBR에 원소의 상대 이온화 효율 (Relative sensitivity factor, RSF)을 적용하여 최종 정량 값(Quantification)을 얻는 것이다. 이 방법을 사용할 경우 오차 범위가 15%~20%로 줄어든다.⁵

원소 별 함유량이 다른 세 종류 표준 시료를 분석하여 검량 곡선을 작성하고 검량 곡선의 기울기를 RSF(Standard-RSF)로 확립한다. RSF는 매질의RSF를 1로 놓고 나머지 원소들에 대해 상대적인 값을 계산하게 된다.⁶ 이 경우에는 비교적 정확한 정량 분석이

가능하지만, 분석하고자 하는 시료의 매질과 정량을 위해 사용하는 표준 시료의 매질도 항상 동일해야 한다. 모든 원소에 대한 RSF를 얻기 위해서는 수 많은 표준 시료가 필요하다. 하지만 고체 표준 시료의 한계로 모든 원소에 대한 RSF를 얻기에는 불가능하다.

GD-MS는 이온화 소스부분에서 시료의 원자화(Atomization)와 이온화(Ionization)과정이 공간적으로 분리되어 일어난다.¹ 이러한 장점으로 각 원소의 농도를 분석할 경우 매질의 간섭의 거의 없으며, 같은 분석 조건일 경우에 원소의 이온화 효율은 매질에 상관없이 거의 유사하다. 표준 시료를 이용해 RSF를 얻을 수 있으며 매질에 따라 RSF 변환하여 적용하면 대부분의 원소에 대한 정량 분석이 가능하다. 시료의 정량 분석을 위해 표준 시료를 분석하여 정량 하지만, 이를 위해서는 분석하고자 하는 원소와 동일한 매질과 농도의 표준 시료가 필요하다. 본 연구에서는 원소 별 함유량이 다양한 세 종류의 알루미늄 매질의 표준 시료를 분석하여 검량 곡선을 작성하고 그 기울기를 표준 RSF로 확립하여 다른 매질에 변환하여 적용하였을 때 정량 분석을 위해 사용 가능한지 실험하였고 그 결과에 대해 고찰 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Diode geometry 방식의 이온 소스와 Double-focusing (Nier-johnson type)으로 구성된 GD-90 (MSI, UK)를 사용하여 분석을 수행하였으며, 장치의 개략도는 Fig. 1에 나타냈다.

무기물 고체 시료 분석 장비인 GD-MS는 이온화 소스, 질량 분석기 그리고 검출기로 구성되어 있다. 시료가 이온화되는 이온화 소스에 시료를 장입하여 0.4~1 mbar 고진공으로 조건을 설정하였다. 분석 시 전압은 2 kV, 전류는 1.6 mA이고, 분해능은 4000으로 일정하게 유지하였다. 전압과 전류를 일정하게 하기 위해 운반 가스(Ar gas, 4N)의 유속은 1 cm³/min로 설정하였다. 다양한 분석 시료에 대한 분석 조건은 Table 1에 나타내었다. 세 점의 검정 곡선을 작성하기

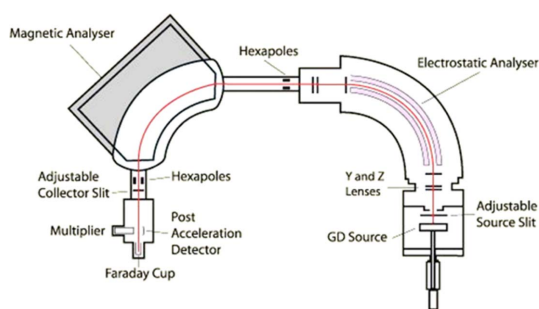


Fig. 1. Schematic of glow discharge mass spectrometer.

위한 표준 시료는 알루미늄 매질의 BAM사의 표준 시료(51XG00H4, 51XG00H3)와 NIST사의 표준 시료(1255b)를 선택하였다. 표준 시료 내에 함유된 원소 및 원소의 함유량은 Table 2에 나타내었다.

검량 곡선 작성은 표준 시료를 분석해서 얻은 IBR을 X축으로, 표준 시료의 인증 값을 Y축으로 점을 찍었으며, 세 점을 직선으로 연결하여 그 기울기를 표준 RSF로 확립하였다. 각 원소의 함유량은 수십 mg·kg⁻¹ ~수만 mg·kg⁻¹까지 다양하게 구성되어 있으며, 비교적

Table 1. Operating condition of glow discharge mass spectrometer

Glow discharge ion source (Direct current type)	Voltage	2 kV
	Current	1.6 mA
	Gas	Ar (6N)
	Gas flow rate	1 cm ³ /min
Mass resolution	> 4000	
Vacuum condition	Turbo pump	10 ⁻⁷ mbar
	Rotary pump	10 ⁻³ mbar
Pre-sputtering time	60 min	
Discharge cell	Tantalum flat cell	
Sample mask	10 mm	
Beam set	Extraction	750
	Beam centering	518
	Delta V	576
	Delta Z	524
Coolant temperature	-77 K (LN ₂)	

Table 2. Analysis of Aluminum matrix CRM by GD-MS

CRM	1255b				51XG00 H4				51XG00 H3				Calibration Slope
Element	IBR	RSD (%)	SV (mg·kg ⁻¹)	RSF	IBR	RSD (%)	SV (mg·kg ⁻¹)	RSF	IBR	RSD (%)	SV (mg·kg ⁻¹)	RSF	RSF
Al	Matrix				Matrix				Matrix				Matrix
Mg	2,103.90	5.11	3,822	1.82	304.5	8.60	540	1.77	42.81	9.92	77	1.80	1.81
Si	59,158.11	4.26	72,980	1.23	409.24	5.55	250	0.61	8,681.02	3.66	8,950	1.03	1.24
Ti	4,259.46	12.98	1,535	0.36	1,017.04	6.47	300	0.29	165.88	9.03	43	0.26	0.36
V	737.88	5.54	324	0.44	591.98	6.00	210	0.35	329.79	5.91	142	0.43	0.42
Cr	100.57	5.94	150	1.49	420.22	5.81	600	1.43	706.48	7.64	950	1.34	1.32
Mn	466.23	5.73	527	1.13	712.8	5.14	800	1.12	1,933.73	8.85	2,100	1.09	1.06
Fe	1,585.73	9.34	1,170	0.74	1,091.15	7.27	830	0.76	3,716.05	4.31	3,130	0.84	0.88
Ni	141.26	4.55	179	1.27	297.08	4.45	330	1.11	128.28	4.69	115	0.90	1.14
Cu	377.14	7.34	1,161	3.08	152.83	3.63	480	3.14	1,292.25	5.31	3,990	3.09	3.08
Zn	227.06	3.20	842	3.71	513.73	2.69	2,000	3.89	275.67	6.97	970	3.52	4.13
Ga	65.75	4.66	175	2.66	140.45	6.23	330	2.35	43.97	9.25	100	2.27	2.30
Sn	742.9	6.58	1,334	1.80	144.37	5.28	280	1.94	455.33	6.72	830	1.82	1.76
Pb	84	3.69	182	2.17	107.3	5.38	200	1.86	318.9	4.86	550	1.72	1.60

일정한 간격으로 직선을 그릴 수 있었으며 Fig. 1에 나타냈다.

다른 매질에서도 앞서 계산한 표준RSF를 응용하기 위해 철 매질인 시료를 분석하여 정량 분석을 진행하였으며 철 매질의 시료는 표준RSF를 비교하기 위해 정확한 인증 값이 있는 NIST사(1265a)의 표준 시료를 사용하였다. GD-MS로 철 매질의 표준 시료를 분석하여 IBR을 얻었고, 앞서 확립한 표준 RSF (Al matrix RSF=1)를 철 매질(Fe matrix RSF=1) 기준으로 변환하여 적용하였다.

최종 계산한 정량분석 값은 철 시료의 인증 값과 비교하여 오차를 계산하였다. GD-MS로 정량 분석을 수행할 때, 주로 사용하는 RSF방식을 이용한다.^{1,7,8} RSF계산은 GD-MS분석 신호인 IBR과 표준 시료의 인증 값을 사용하며, RSF에 대한 계산식은 식 (1)에 나타내었다.

$$RSF_x = \frac{SV}{IBR} \quad (1)$$

SV는 분석 원소에 대한 표준 시료의 인증 값이며, IBR은 GD-MS에서 분석한 수치이다. IBR에 대한 계산식은 식 (2)에 나타내었다.

$$IBR_x = \frac{I_x/A_x}{I_m/A_m} \quad (2)$$

I_x , I_m 은 원소의 신호 강도와 매질의 신호 강도이며 A_x , A_m 은 동위원소 존재 비이다. 시료를 분석하여 얻은 IBR에 RSF를 곱하여 이온화 효율이 보정되어 반-정량 분석이 가능하다. 철 시료를 정량 분석하기 위해 철 기준의 RSF가 필요하다. 세 종류의 알루미늄 매질의 표준 시료를 분석하여 작성한 검정 곡선의 기울기를 표준 RSF (Al matrix RSF=1)를 철 매질의 RSF로(Fe matrix RSF=1)로 식 (3) 이용하여 변환하였다.

$$\text{Std RSF} = \frac{RSF_{\text{element}}}{RSF_x} \quad (3)$$

각 원소의 IBR과 RSF를 계산하여 최종 정량 분석에 적용하였으며, 본 실험은 기존 문헌들과 다르게 식 (3)을 식 (4)로 변환하여 최종 정량 분석을 수행했다.

$$C_x = IBR_x \times RSF_x \quad (4)$$

또한, 정밀도를 평가하기 위해서 Relative standard deviation (RSD)를 계산하였다. RSD는 동일한 시료에 대해 5 회 이상 반복 측정하여 측정값들의 평균값 (X_m)과 표준 편차(S)를 이용하여 구할 수 있으며 식 (4)를 이용하여 RSD를 계산 나타내었다.⁹

$$RSD = \frac{s}{x_m} \times 100 \quad (4)$$

분석 기기를 이용한 정량 분석에서 검량 곡선의 직선 구간은 제한적일 수밖에 없으므로 검량 곡선의 직선성을 평가하고 측정 가능한 정량 범위를 설정하게 된다. 직선성의 차이를 정량적으로 평가하기 위해서 결정 계수를 계산하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Table 2는 세 종류의 표준 시료를 분석한 13종의 원소(Mg, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Sn, Pb)에 대해 인증 값(SV)과 분석 값(IBR), 그리고 식 (1)로 계산한 RSF를 나타내었다.

검량 곡선은 원소 별 함량이 다른 세 종류의 표준 시료를 분석하여 얻은 IBR을 X축으로 표준 시료의 인증 값을Y축으로 하여 점을 찍었으며, 그 점들을 직선으로 연결하여 기울기를 계산하고 직선의 상관 관계를 관찰하기 위해 결정 계수를 검량 곡선에 같이 나타냈다. 검량 곡선은 Fig. 2에 나타냈으며 대부분 직선을 유지하는 것을 확인할 수 있다.

검량 곡선의 정밀도를 평가하기 위해 각각의 표준 시료를 분석하여 얻은 IBR를 5번 반복 측정하여 RSD를 계산하였다. 모든 원소의RSD는 10%이하를 나타냈다. 무기물 고체 시료 분석 장비는 비교적 정밀도가 높은 것으로 알려져 있다.¹⁰ 각각의 표준 시료를 분석하여 RSF를 식 (1)로 계산하여 나타내었다.

대부분의 원소의 결정 계수가 0.99 이상으로 1에 가까운 값을 얻어 직선성이 높음을 확인하였다. 하지만 바나듐, 니켈 그리고 갈륨 원소의 결정 계수는 0.90, 0.95로 낮게 나타났다. 이는 표준 시료에 함유되어 있는 바나듐, 니켈 그리고 갈륨 원소의 함유량의 차이가 거의 나지 않아 직선성이 낮게 나타난 것으로 판단된다.

마그네슘과 실리콘의 경우 각각의 표준 시료를 분석하여 계산한 RSF와 검량 곡선의 기울기로 확립한 RSF의 차이가 약 0.2, 0.6으로 나타났다. 하지만, 결정 계수는 0.99이상으로 높은 직선성을 나타냈다. 이는 표준 시료에 함유되어 있는 마그네슘과 실리콘의 함유량이 수십 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 부터 수만 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 까지 비교적 일정한 간격으로 분포되어 있다. 결정 계수가 낮게 나타난 바나듐, 니켈 그리고 갈륨 원소는 원소의 함유량이 수백 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 으로 검량 곡선 작성 시 나타낼 수 있는 범위의 폭이 좁다.

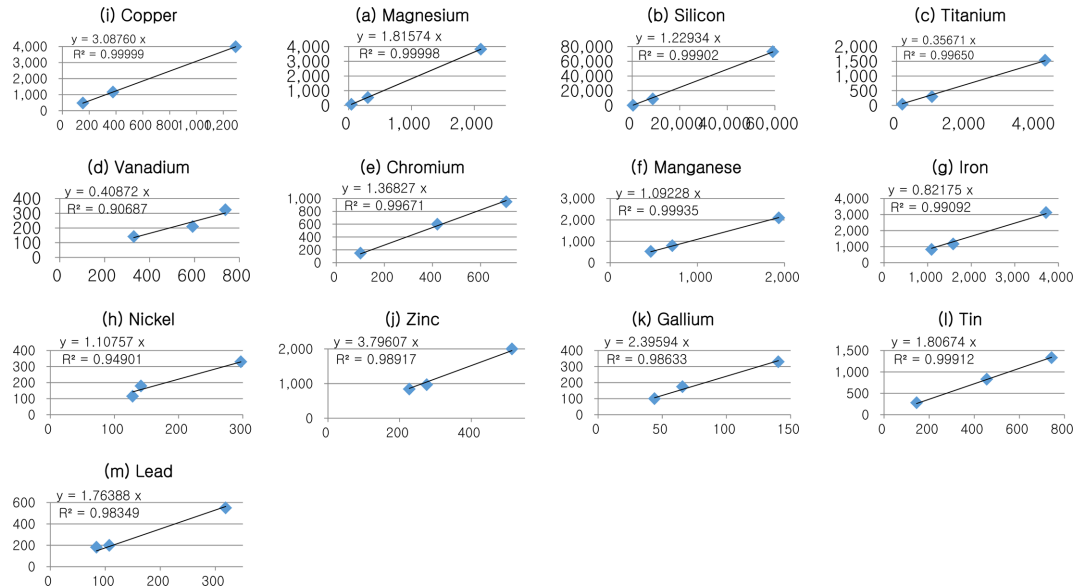


Fig. 2. Calibration curve of Aluminum matrix CRM analysis for (a)Magnesium, (b) Silicon, (c) Titanium, (d) Vanadium, (e)Chromium, (f) Manganese, (g) Iron, (h) Nickel, (i) Copper, (j) Zinc, (k) Gallium, (l) Tin, (m) Lead

하지만, 각각의 표준 시료를 계산한 RSF와 표준 RSF의 차이가 거의 없기 때문에 정량을 위한 표준 RSF를 활용 가능할 것으로 판단된다. 바나듐, 니켈 그리고 갈륨 원소의 결정 계수를 높이기 위해서는 일정한 간격의 표준 시료가 필요하지만, 고체 표준 시료의 경우 한계가 있다.

Table 2를 보면 구리, 아연 원소를 제외한 모든 원소의 RSF는 1이내로 나타났다. 시료가 이온화 되는 주된 과정은 Electron impact (EI), penning ionization (PI), Charge transfer (CT)이다. 이 과정들은 시료를 이온화시키는 데 큰 영향을 준다. 구리, 아연 원소의 경우 결정 계수가 0.99~1이면서 RSF가 3.1~4.1으로 높게 나타났다. 이는 구리, 아연 원소들은 3가지의 이온화 과정 중에서 CT 이온화 과정이 일어나지 않아 상대적으로 이온화 효율이 낮고 높은 RSF를 나타낸 것으로 판단된다.¹¹

최종적으로 얻은 RSF는 알루미늄 원소의 이온화 경향 1을 기준으로 이온화 경향이 큰 것과 작은 것으로 구분된다. RSF가 0~1이내 범위를 나타낸 경우 이온화 경향이 크지만 RSF는 작은 값을 나타낸다. 대부분의 원소의 경우 RSF가 0.4~1.8로 작은 값으로 나타났으며 이온화 경향이 크다.

반면에 구리, 아연 원소는 이온화 경향이 작지만 RSF는 큰 값을 나타냈다. GD-MS의 경우 다른 문헌

에서처럼 RSF의 값이 0.2~4이내로 다른 이온화 소스에 비해 비교적 작은 편차임을 확인하였다.¹²

확립한 표준RSF를 다른 매질에 적용하였을 때, 오차 범위를 확인하기 위해서 철 매질의 시료를 분석하였다. 철 시료(Nist사, 1265a)를 정량 분석하기 위해 철 기준의 RSF가 필요하며 검량 곡선의 기울기로 확립한 표준 RSF(Al matrix RSF=1)를 철 매질의 RSF(Fe matrix RSF=1)로 변환하였다.^{1, 6-8} 철 매질의 표준 시료를 분석하여 얻은 IBR과 변환한 RSF(Fe matrix RSF=1)를 곱하여 최종 정량 분석(Quantitative)을 하였다. 그리고 그 오차 범위를 RSD로 계산하여 Table 3에 나타내었다.

8종의 원소 중 Cu를 제외한 7종 원소에 대해서 RSD가 30%이내를 나타냈다. Al, Si원소의 RSD는 10%이내로 매우 정밀하게 나타났으며 Cu는 RSD(%)가 77%를 나타냈다. 이는 구리원소의 측정을 방해하는 불순물 화합물의 영향으로 판단된다.

정량 분석을 할 경우에는 Isobaric interference 혹은 Polyatomic interference의 영향을 받는다. 대부분의 원소들은 하나 이상의 동위원소를 가지기 때문에 다른 원소의 동위원소와 겹칠 수 있다. 구리 원소의 동위원소는 ⁶³Cu과 ⁶⁵Cu가 있으며 주기율표상 Isobaric 원소는 존재하지 않는다. Polyatomic interference은 Abundance가 69%인 ⁶³Cu는 ⁵⁴Fe²⁺, ³⁶Ar, ⁴⁰Ar-²³Na, ³¹P-¹⁶O₂, ⁴⁷Ti-

Table 3. Comparison of quantification of various matrix.

CRM Num	Al matrix CRM	Fe matrix CRM (1265a)	Conversion	Fe CRM IBR [×] Conversion RSF	Fe Sample (1265a)	
Element	RSF [Al=1]	IBR	RSF [Fe=1]	Quantitative	SV (mg·kg)	RSD (%)
Al	1.00	5.19	1.11	5.77	7.00	14.00
Si	1.24	50.35	1.36	68.67	80.00	11.00
V	0.42	8.09	0.46	3.74	6.00	33.00
Cr	1.32	29.40	1.45	42.69	72.00	36.00
Mn	1.06	32.33	1.17	37.69	57.00	29.00
Fe	0.88	Matrix	1.00	Matrix	Matrix	Matrix
Ni	1.14	204.84	1.25	256.87	410.00	32.00
Cu	3.08	5.38	3.39	18.24	58.00	77.00

Table 4. Element-related mass spectral interference

Element			Interference	Mass	ΔM	Resolution
Isotope	Mass	Abundance				
⁶³ Cu	62.92959	69%	⁵⁴ Fe ²⁺ , ³⁶ Ar	62.93735	- 0.008	8,124
⁶³ Cu	62.92959	69%	⁵⁴ Fe ²⁺ , ³⁸ Ar	62.93254	- 0.005	13,699
⁶³ Cu	62.92959	69%	³¹ P, ¹⁶ O ₂	62.96358	- 0.034	1,853
⁶³ Cu	62.92959	69%	⁴⁷ Ti, ¹⁶ O	62.94667	- 0.017	3,689
⁶³ Cu	62.92959	69%	⁴⁰ Ar, ²³ Na	62.95214	- 0.023	2,794
⁶⁵ Cu	64.92778	31%	⁵⁸ Fe ²⁺ , ²⁷ Al ³	64.92879	- 0.001	65,217
⁶⁵ Cu	64.92778	31%	⁵⁸ Fe ²⁺ , ³⁶ Ar	64.93418	- 0.006	10,180
⁶⁵ Cu	64.92778	31%	⁴⁹ Ti, ¹⁶ O	64.94278	- 0.015	4,333
⁶⁵ Cu	64.92778	31%	⁴⁰ Ar, ²⁵ Mg	64.94821	- 0.020	3,182
⁶⁵ Cu	64.92778	31%	³² S, ³³ S	64.94352	- 0.016	4,130

¹⁶O간섭을 받고, Abundance가 31%인 ⁶⁵Cu는 ⁵⁸Fe²⁺-³⁶Ar, ⁵⁶Fe-Al³⁺, ⁴⁹Ti-¹⁶O, ⁴⁰Ar-²⁵Mg, ³²S-³³S 등 간섭을 받는다.¹³⁻¹⁵

하지만, ⁶³Cu의 ⁵⁴Fe²⁺-³⁶Ar과 ⁶⁵Cu의 ⁵⁸Fe²⁺-³⁶Ar, ⁵⁶Fe-Al³⁺를 제외한 불순물 화합물들은 분해능 5000이하로 구분 가능하다. Table 2를 보면 본 실험에 사용된 표준시료에는 Na, P원소는 함유되어 있지 않고 방전 가스인 아르곤과 마그네슘(⁴⁰Ar-²⁵Mg)간의 화합물은 분해능이 낮아 검출 가능하다.

또한, 각각의 표준시료를 분석하여 계산한 RSF와 검량 곡선의 기울기로 확립한 RSF의 차이가 거의 없기 때문에 불순물 영향을 거의 받지 않은 것을 알 수 있다. ⁶³Cu의 ⁵⁴Fe²⁺-³⁶Ar과 ⁶⁵Cu의 ⁵⁸Fe²⁺-³⁶Ar, ⁵⁶Fe-Al³⁺를 구분하기 위해서는 분해능이 8000이상 필요하다. 불순물 계산은 Table 4에 나타냈다.¹⁶

하지만, 높은 분해능은 이온의 투과도를 낮추기 때문에 미량원소의 정량 분석에 어려움이 있다. 철 매질

시료에서는 구리 원소의 정량 분석에 오차가 크게 발생하며, 구리 원소를 제외한 알루미늄 외 5종의 원소에 대해서는 비교적 적은 오차로 정량 분석이 가능한 것으로 확인되었다.

4. 결 론

GD-MS를 활용하여 세 종류의 알루미늄 매질의 표준 시료를 분석하여 13종의 원소(Mg, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Sn, Pb)에 대해 검량 곡선을 작성하였고 그 기울기를 표준RSF로 확립하였다. 다른 매질 시료에 표준RSF 적용 가능성을 확인하기 위해 철 매질의 시료를 분석하였고, 그 결과에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 바나듐, 니켈 그리고 갈륨 원소를 제외한 대부분의 원소들은 결정 계수가 0.99 이상으로 직선성이 우수했다. 바나듐, 니켈 그리고 갈륨 원소는 결정 계수

가 0.999이하로 직선성이 낮게 나타났다. 이는 표준 시료에 함유된 원소의 함유량 차이가 거의 없어 나타낼 수 있는 폭이 좁아 결정 계수가 낮게 나타난 것으로 판단된다. 하지만, 표준 시료 각각의 RSF와 표준 RSF가 비슷하여 정량을 위한 표준 RSF로 활용 가능하다고 판단된다.

2. 구리 원소를 제외한 6종(Al, Si, V, Cr, Mn, Ni)의 오차율은 약 30%로 나타났다. 구리 원소는 측정을 방해하는 불순물 화합물의 영향으로 오차율이 높게 나타난 것으로 판단된다. 동위원소인 ^{63}Cu 분석 시 $^{54}\text{Fe}^{2+}$ - ^{36}Ar 간섭을 받고, ^{65}Cu 는 $^{58}\text{Fe}^{2+}$ - ^{36}Ar , ^{56}Fe - Al^{3+} 간섭으로 인해 분해능(R) 8000 이상 요구된다. 높은 분해능은 이온의 투과도를 낮추기 때문에 미량원소의 정량 분석에 어렵다. 철 매질 시료에서는 구리 원소의 정량 분석에 오차가 크게 발생하며 구리 원소를 제외한 6종의 원소에 대해서는 비교적 적은 오차로 정량 분석이 가능한 것으로 확인되었다.

다른 매질에 RSF를 변환하여 적용하였을 때, 구리 원소를 제외한 6종 원소에 대해 낮은 오차율로 정량 분석이 가능함을 확인하였다.

References

1. M. D. Sabatino, A. L. Dons, J. Hinrichs, and L. Arnborg, *Anal. Chem.*, **66**(2), 144-148 (2011).
2. J. Coburn, E. Taglauer, and E. Kay, *J. Appl. Phys.*, **45**(4), 1779-1786 (1974).
3. F. Adams and A. Vertes, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337**(6), 638-647 (1990).
4. J. A. C. Broekaert, *J. Appl. Spectrosc.*, **49**(7), 12A-19A (1995).
5. W. Vieth and J. Huneke, *Spectrochim. Acta Part B.*, **46**(2), 137-153 (1991).
6. C. M. Barshick, S. A. Barshick, M. L. Mohill, P. F. Britt, and D. H. Smith, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **10**(3), 341-346 (1996).
7. T. Gusarova, T. Hofmann, H. Kipphardt, C. Venzago, R. Matschat, and U. Panne, *J. Anal. At. Spectrom.*, **25**(3), 314-321 (2010).
8. T. Saka and M. Inoue, *Anal. Sci.*, **16**(6), 653-655 (2000).
9. N. Jakubowski, D. Stuewer, and W. Vieth, *Anal. Chem.*, **59**(14), 1825-1830 (1987).
10. R. Matschat, J. Hinrichs, and H. Kipphardt, *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**(1), 125-141 (2006).
11. A. Bogaerts, K. A. Temelkov, N. K. Vuchkov, and R. Gijbels, *Spectrochim. Acta Part B.*, **62**(4), 325-336 (2007).
12. K. B. Lee, H. J. Kim, C. J. Park, D. W. Moon, and K. W. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **3**(2), 215-220 (1990).
13. T.W. May and R. H. Wiedmeyer, *At. Spectrosc.*, **19**, 150-155 (1998).
14. E. C. Yu, *J. Ceramics*, **5**(2), 30-36 (2002).
15. L. Li, C. M. Barshick, J. T. Millay, A. V. Welty, and F. L. King, *Anal. Chem.*, **75**(16), 3953-3961 (2003).
16. V. D. Kurochkin, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **47**(3-4), 248-254 (2008).

Authors' Positions

MinKyung Jang	: Graduate Student
JaeYeol Yang	: Graduate Student
JongHyeon Lee	: Professor
JaeSik Yoon	: Research Scientist