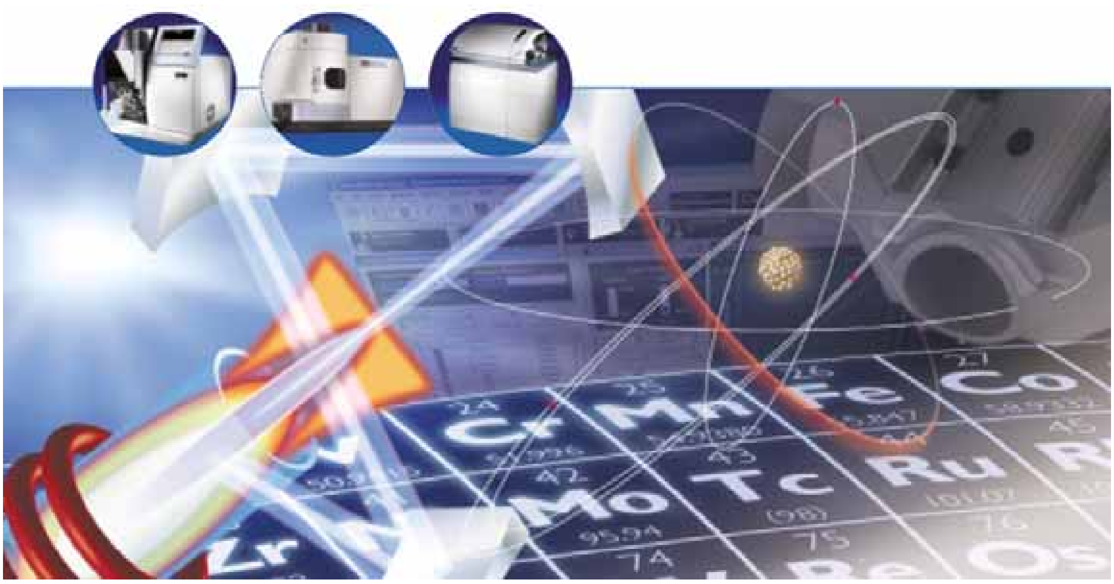
Guide to Inorganic Analysis
무기원소 분석 개론



한국퍼킨엘머

PerkinElmer®
precisely.

서론

무기원소 분석의 리더로부터

불꽃 AA와 hydride AA 시스템, 고성능의 흑연로 AA 시스템, 융통성을 갖춘 ICP-OES 시스템 그리고 가장 뛰어난 ICP-MS 시스템을 모두 갖추고 원자 분광학 분야에서 40년 넘게 경험을 쌓아온 PerkinElmer는 무기원소 분석 분야에서 의심할 여지없는 선두주자입니다.

- PerkinElmer가 최초의 상용화된 겹빛살형 원자흡광 분광기를 발표한 1960년 이후로, PerkinElmer 제품들은 시장의 표준으로 자리매김해 오고 있습니다. PerkinElmer는 1970년 최초의 흑연로를 만들었으며 1981년에 Zeeman 보정 흑연로를 최초로 발표하였습니다. PerkinElmer GFAA 시스템은 전세계에서 다양하고 까다로운 시료에 대한 극미량 원소분석에 사용되고 있습니다.

- PerkinElmer SCIEX는 1984년 최초의 상업용 ICP-MS인 ELAN을 발표하였습니다.

- PerkinElmer는 1992년에 반도체 검출기를 장착한 ICP-OES를 최초로 발표하여 큰 성공을 거두었습니다. 현재 수 천대의 PerkinElmer ICP-OES가 전세계의 실험실에서 최고의 생산성과 정밀도를 가지고 운영되고 있습니다.

- PerkimElmer SCIEX는 미국 특허인 Dynamic Reaction Cell(DRC) 기술을 적용한 ICP-MS를 발표하였습니다. DRC란 역사상 처음으로 ICP-MS에서 발생하는 간섭종을 완전히 제거하는 혁신적인 기술로서, ELAN ICP-MS가 새로운 원자 분광학 기술의 표준으로 자리매김하는데 큰 공헌을 하였습니다.

전 세계에 걸쳐 40,000대 이상의 기기를 판매한 PerkinElmer는 지금 현재 한 순간도 쉬지 않고 무기원소분석이 수행되는 현장을 지키고 있습니다. 가장 큰 규모의 기술지원과 응용지원 센터를 갖추고 품질생산과 서비스에서 확고한 명성을 얻은 PerkinElmer는 앞으로도 원자 분광학의 표준으로 자리매김 하기 위해 끊임없이 노력할 것을 약속 드립니다.

무기원소 분석기술 안내

적절한 분석기술의 선택

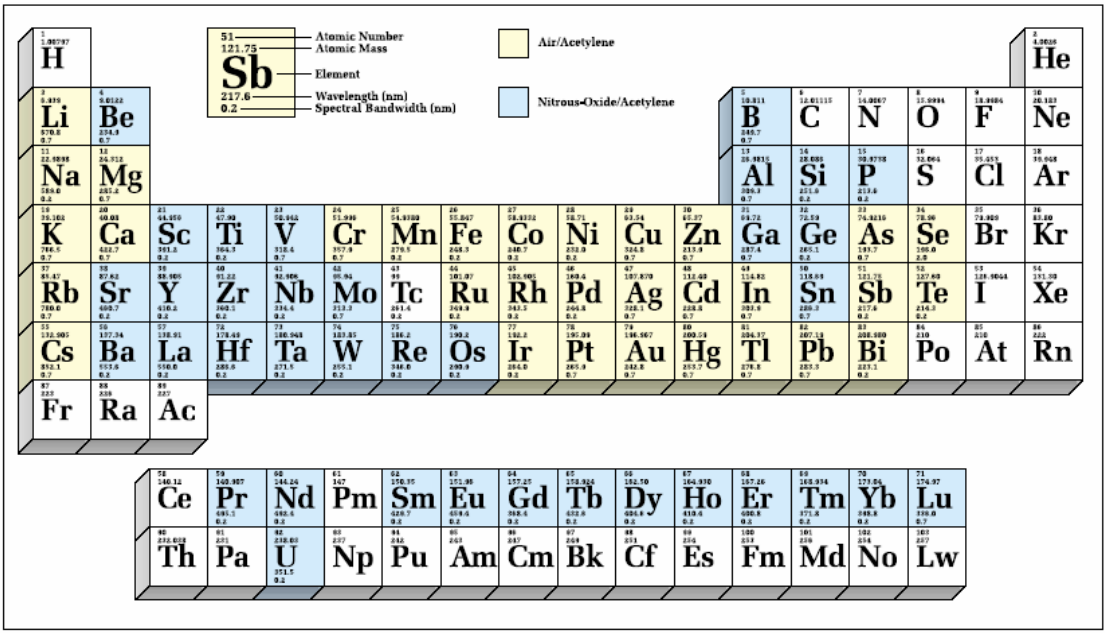
환경, 화학, 석유 화학, 식품, 제약, 지질, 법의학 등 많은 산업분야에서는 다양한 형태의 시료에 포함된 여러 가지 무기 원소들의 분석이 요구되고 있다. 이러한 무기 분석법에는 여러 가지 분석기술이 있지만, 어떠한 분석 연구라도 적절한 분석 방법을 선택하는 것이 가장 중요하다. 가장 일반적으로 사용 되어지는 분석 방법은 원자 흡광 분광법(불꽃 방식과 흑연로 방식), 유도결합 플라즈마 방출 분광법, 그리고 유도결합 플라즈마 질량 분석법이다.

가장 알맞은 분석 방법을 선택하기 위해 각각의 분석법에서 얻을 수 있는 측정 범위와 한계 같은 기기의 기본적인 이해와 실험실에서 요구되어지는 검출 한계, 측정 범위, 샘플량, 데이터의 정확성 등에 대한 이해가 필요하다. 지난 60년 동안의 다양한 분석 경험을 가지고 있고, 40년이 넘는 기간 동안의 무기 분석 분야의 선두 주자로서 퍼킨엘머는 여러분의 분석 요구에 맞는 기기의 다양한 선택을 제안한다. 이 안내서는 기기에 대한 기본적이고 전반적인 설명을 통하여 여러분의 실험실에 맞는 분석 장비의 선택에 명쾌한 해답을 보여 줄 것이다.

원자 분광학은 한가지가 아니라 실제로는 원자 흡광, 원자 방출, 그리고 원자 인광의 세가지 분석법으로 나뉘어진다. 이중 원자 흡광과 원자 방출이 가장 널리 사용된다. 여기서는 이 두 가지 분석기술뿐 아니라 이와 연관된 기술인 ICP 질량 분석법도 함께 설명할 것이다.

원자 흡광 이란 ?

원자 흡광이란 바닥 상태의 원자가 고유 파장의 빛 에너지를 흡수하여 여기 상태로 변하게 되는 과정이다. 빛살 경로에 놓인 선택된 원소의 원자수가 증가 함에 따라 선택된 파장에서 흡수된 빛의 양도 증가 하게 될 것이다. 미지 시료가 흡수한 빛의 양을 측정하면 흡수 되어진 빛의 양과 알고 있는 표준 시료의 관계를 이용하여 미지 시료의 농도를 결정할 수 있다. 원자 흡광의 기본적인 기기 구성(그림 1)은 광원, 원자화 장치, 측정에 필요한 빛의 파장을 선택적으로 분리해주는 단색화 장치, 정확히 빛을 측정하기 위한 검출기, 데이터 신호를 처리하는 전기 장치, 결과를 보여주는 영상 장치로 이루어져 있다. 광원은 일반적으로 속빈음극관(HCL) 혹은 무전극방전관(EDL)이 사용된다.



일반적으로 각 원소에 따라 다른 광원이 사용되지만 어떤 경우에는 몇가지 원소들은 다원소 램프로 조합되어 사용된다. 과거에는 광전증배관 검출기가 사용되었지만 최신 기기들은 반도체로 만들어진 검출기가 사용된다.

원자화 장치는 시료로부터 자유 분석 원자들을 생성 시켜야 한다. 원자화를 위한 에너지 원은 일반적으로 공기/아세틸렌(C_2H_2), 혹은 아산화질소(N_2O)/아세틸렌(C_2H_2) 가스를 이용한 불꽃이 사용된다. 시료는 에어로졸 상태로 분무기와 분무함으로 이루어진 시료주입 장치를 통해 불꽃으로 들어간다. 버너 헤드는 빛의 흡수가 일어나는 불꽃 위로 빛이 통할 수 있도록 정렬되어야 한다.

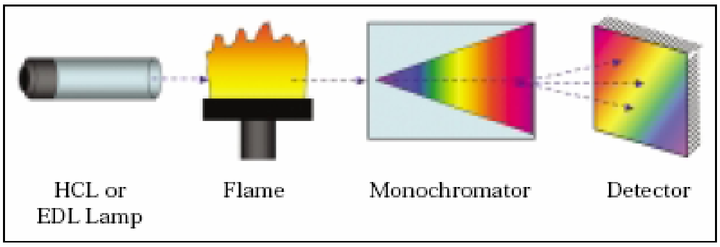


그림 1. 기본적인 불꽃 원자 흡광 시스템의 개략도

흑연로 원자 흡광법이란 ?

불꽃 원자화기를 사용하는 원자 흡광법의 가장 큰 제약점은 시료도입 장치인 버너-분무기 시스템이 상대적으로 효율적이지 못하다는 데 있다. 아주 작은 양의시료만이 불꽃으로 도달할 뿐만 아니라 원자화된 시료가 빠른 속도로 빛살 경로를

지나간다. 개선된 시료 도입 장치는 시료 전체를 원자화 시킬 수 있고 원자화된 시료가 더 오랜 시간 동안 빛살 경로에 놓이게 하여 감도를 향상 시킬 수 있을 것이다. 흑연로를 사용하는 전기가열 증기화장치는 이러한 성능을 제공한다.

흑연로 원자흡광(GFAA) 방식에서는 불꽃의 역할을 전기적으로 가열되는 흑연로 튜브가 대신한다. 시료는 직접 튜브로 주입되고, 단계화된 가열 프로그램에 의해 용매와 복잡한 매질이 차례로 제거되고, 남아 있는 분석 시료가 원자화된다. 이처럼 분석 시료 모두가 원자화 되고 원자들이 빛이 통과하는 튜브 안에서 보다 오랜 시간 동안 남아 있기 때문에 감도와 검출 한계가 눈에 띄게 향상된다.

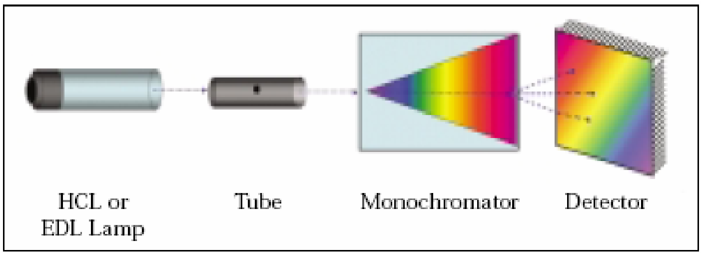


그림 2. 기본적인 흑연로 원자화기 시스템의 개략도

흑연로 방식은 불꽃 방식에 비해 분석 시간이 오래 걸리고 불꽃 방식 보다 적은 수의 원소만이 분석 가능하지만 향상된 감도와 적은 양의 시료로도 분석이 가능하기 때문에 원자 흡광 분광법의 분석 한계를 더 넓히게 되었다.

흑연로 방식의 원자 흡수 분광법은 마이크로리터 단위 부피의 시료만으로도 약 40가지의 원소에 있어서 불꽃 방식의 원자 흡수 분광법 보다 100배에서 1000배 더 낮은 검출한계를 나타낸다. 퍼킨 엘머는 1970년 최초의 상업용 흑연로 원자 흡수 분광법이 소개된 이후 흑연로 원자 흡수 분광기 시장을 주도해왔다.

최적의 분석 결과를 얻기 위해 흑연로 방식에서는 불꽃 방식의 버너 시스템을 대신해 흑연로를 사용하였고, 분광계는 흑연로의 특별한 분석 조건에 맞게 설계되었다. 광학계는 가열시 흑연로 안에서 보일 수 있는 백열광 없이 최대의 빛 출력 값을 나타내야 한다. 기기의 전기 장치는 흑연로에서 발생하는 순간적이고 빠른 신호들을 정확히 읽어 내야 하고, 바탕선 신호의 작은 변화량까지도 교정하여야 한다. 바탕 보정 시스템은 흑연로 분석 시 많은 시료들에서 보여지는 더 높고 더 복잡한 바탕선 흡수를 정확히 보상하여야 한다. 또한 흑연로는 최적의 분석 조건을 제공하기 위해 제작되었다. 시료를 열 적으로 안정된 환경에서 원자화 시켜 발생 가능한 방해 요소와 분석 에러를 제거하였다.

L'vov 플랫폼이 있는 횡방향 가열식 흑연로 원자화기

가로 방향의 가열, 최대 파워 가열과 L'vov 플랫폼의 사용으로 일정한 열을 유지하여 흑연로의 안정된 환경을 지속 시킬 수 있다. 플랫폼의 기능은 흑연로 안의 환경이 평형에 도달할 때까지 시료의 원자화를 지연 시키는 것이다. 가로 방향으로 가열되는 흑연로 방식은 튜브 전체가 같은 온도로 가열되기 때문에 시료의 불균형적인 기화 현상을 줄일 수 있다. 게다가 가열로의 모든 흑연 성분은 비활성으로 되어 있어야 하고 긴 수명을 가져야 하며, 뛰어난 품질과 오랜 시간 동안의 재현성을 보장하는 고순도로 되어 있어야 한다.

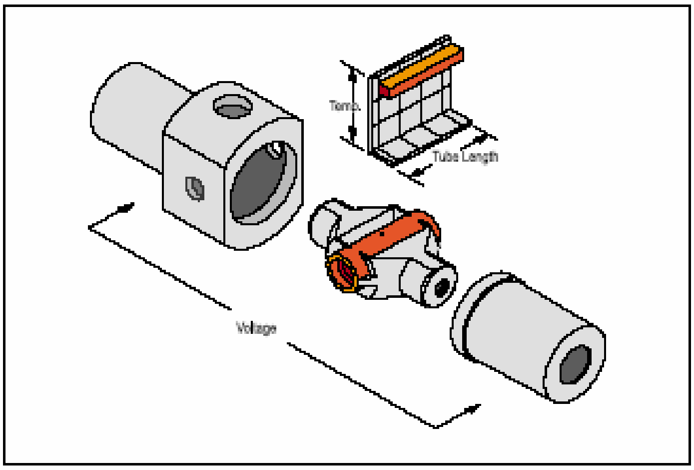


그림 3. 튜브를 종축으로 가열하여 튜브길이를 따라 고른 온도분포를 보여주는 THGA 흑연로 도면

원자 흡광의 바탕선 보정

바탕선 보정에 사용되는 연속 광원인 D2 램프는 불꽃 방식의 원자 흡광법에 있어서 거의 모든 바탕선 문제를 정확히 보상할 수 있다. 또한 흑연로 방식에 있어서도 상당 부분 바탕선 문제를 보상할 수 있다. 하지만 흑연로 방식은 불꽃 방식보다 분광학적으로 더욱 복잡한 바탕선 흡수을 나타낸다. 따라서 지만 효과를 이용한 바탕선 보정 방식이 흑연로 방식에서 더 많이 사용된다.

흑연로 방식의 Zeeman 효과를 이용한 바탕선 보정

Zeeman 방식의 바탕선 보정은 바탕선이 매우 복잡할 때 사용되고, 연속 광원을 사용할 때 나타날 수 있는 모든 방해 요소들을 효과적으로 제거할 수 있다. Zeeman-효과를 이용한 바탕선 보정은 홑빛살 방식을 사용하면서도 시간 분할된 빛 경로를 이용하는 진정한 겹빛살 방식의 효과를 나타낸다.

Zeeman 방식 바탕선 보정은 원자가 강한 전기장 안에 놓이면 흡수 특성이 여러 가지 편광 성분들로 갈라지는 효과를 이용한 것이다. 일반적인 지만 방식 바탕선 보정(그림 4)은 원소의 원래 흡수 파장인 하나의 파이 성분을 분리 대칭인 두 개의 시그마 성분으로 분리해 이 파장에서의 원자 흡수를 전부 제거해는 것을 말한다.

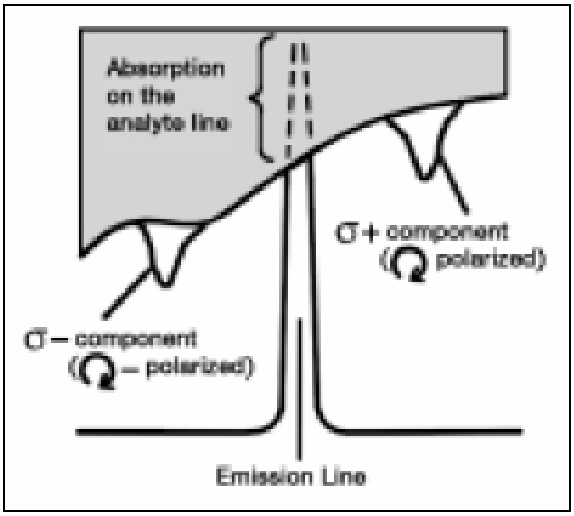


그림 4. 종축 Zeeman-효과 의 바탕선 보정

교류 방식의 Zeeman 시스템에서 전기장이 꺼진 상태에서 원소와 바탕선의 흡수가 먼저 측정되어지고, 전기장이 켜진 상태에서 파이 성분이 제거되어 바탕선 흡수가 검출기에 측정되어 진다. 이 두 가지 신호의 차이가 원자 흡광 신호의 Zeeman 보정 방식이다.

Zeeman 보정 방식은 광학축을 기준으로 자기장이 생성되는 방향에 따라 가로 방향과 세로 방향의 두 가지 방식이 있다. 세로 방향 방식의 가장 큰 장점은 파이 성분을 제거 하기 위한 편광판이 필요하지 않기 때문에 가로 방식 보다 광량이 더 높고 분석 값이 향상된다.

안정된 온도를 구현하는 플랫폼 흑연로(STPF)의 개념

1970년대 중반, 퍼킨 엘머는 흑연로의 성능 향상시키고 분석 방해 요소가 거의 없는 시스템인 STPF 방식을 소개 하였다. STPF 방식은 아래와 같은 기기적인 요소와 분석적인 요소들로 이루어져 있다.

- 수명이 연장된 고품질 열처리의 흑연 튜브.
- 실질적인 방해요소 제거를 위한 L'vov 플랫폼과 최대 출력 원자화.
- 최고의 감도를 내기 위한 내부 가스 흐름 중지

- 순간적인 신호를 측정하기 위한 빠른 분광학적 전자 장치
- 수용액으로 직접 검량선 작업이 가능한 면적 측정 방식.
- 측정의 정확도를 높이기 위한 바탕선 실시간 보정.
- 매질을 효과적으로 제거 하고 방해 요소를 줄이기 위한 매질 완화.

원자 방출 분광법 이란 ?

원자 혹은 광학 방출 분광 광도계란 여기 상태의 원자 혹은 이온이 방출한 빛을 직접 측정하는 방식을 말한다. 방출은 열 혹은 전기적 에너지가 자유 원자나 이온을 불안정한 상태로 여기 시킬 때 발생한다. 이 원자 혹은 이온이 다시 안정된 상태나 바닥 상태로 돌아갈 때 빛을 방출하게 된다. 방출되는 빛의 파장은 샘플에 존재하는 원소에 따라서 다른 파장을 갖게 된다. 원자 방출 분광법의 기기적 구성은 주요 광원이 필요하지 않다는 것만 빼면 원자 흡광 분광법과 매우 유사하다. 원자 방출에 있어 가장 중요한 요소는 원자를 여기 상태로 만들고 원자화 시키는 에너지원이다.

가장 최초의 에너지원은 간단한 불꽃이었다. 하지만 이것은 충분한 열에너지를 내기엔 부족해서 에너지원으로는 효과적이지 못했다. 그 후에, 고체 시료를 분석할 때 아크/스파크 시스템을 전기적 열원으로 사용하였다. 이 에너지원은 고체 시료를 직접적으로 분석할 때 질적이나 양적인 면에서 볼 때 유용하였지만 가격이 비싸고 사용법이 어려워 여러 가지 분석 분야에 적용 시키기 어려웠다. 1970대까지 이러한 이유 때문에 원자 방출법은 원자 흡광법처럼 범 세계적으로 사용되지 못했다. 하지만 에너지원으로 유도결합 플라즈마가 사용되며 이러한 것은 변하게 되었다. 유도 결합 플라즈마는 과거 방출 에너지원이 가지고 있던 많은 문제점들을 제거 하였고 방출 분광 광도법의 사용을 극적으로 증가 시켰다.

ICP 란 무엇인가 ?

유도결합플라즈마(ICP)는 RF 필드와 이온화된 알곤가스의 상호작용에 의해 유지되는 알곤 플라즈마이다. ICP는 10,000 K 까지 온도를 올림으로써 5,500 K 에서 8,000 K 사이의 유용한 온도를 시료분석에 사용한다. 이러한 온도는 시료 내의 목적원소의 완벽한 원자화와 화학적 간섭효과를 최소화 할 수 있다.

플라즈마는 그림 5 에서 보듯이 두 석영관 사이로 알곤가스가 스치듯이 흐름으로써 생성된다. RF power는 코일을 통해 가해지며 진동하는 전자기장이 형성된다. 플라즈마는 플라즈마의 근원이 되는 전자와 이온들을 생성하는 전기적 방출에 알곤가스를 노출시킴으로써 알곤이 전도성을 띄면서 만들어진다.유도된 자기장 내부에서 하전된 입자들(전자들과 이온들)은 닫혀진 고리모양의 경로를 따라 흐르면

서 에너지화 된다.

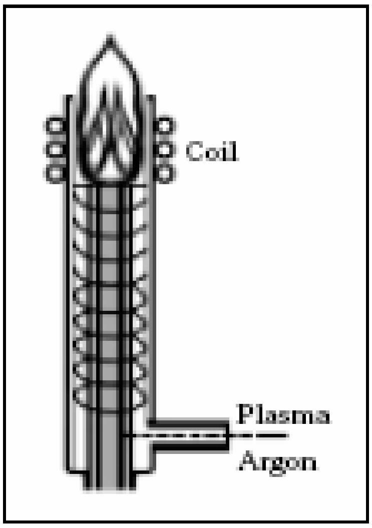
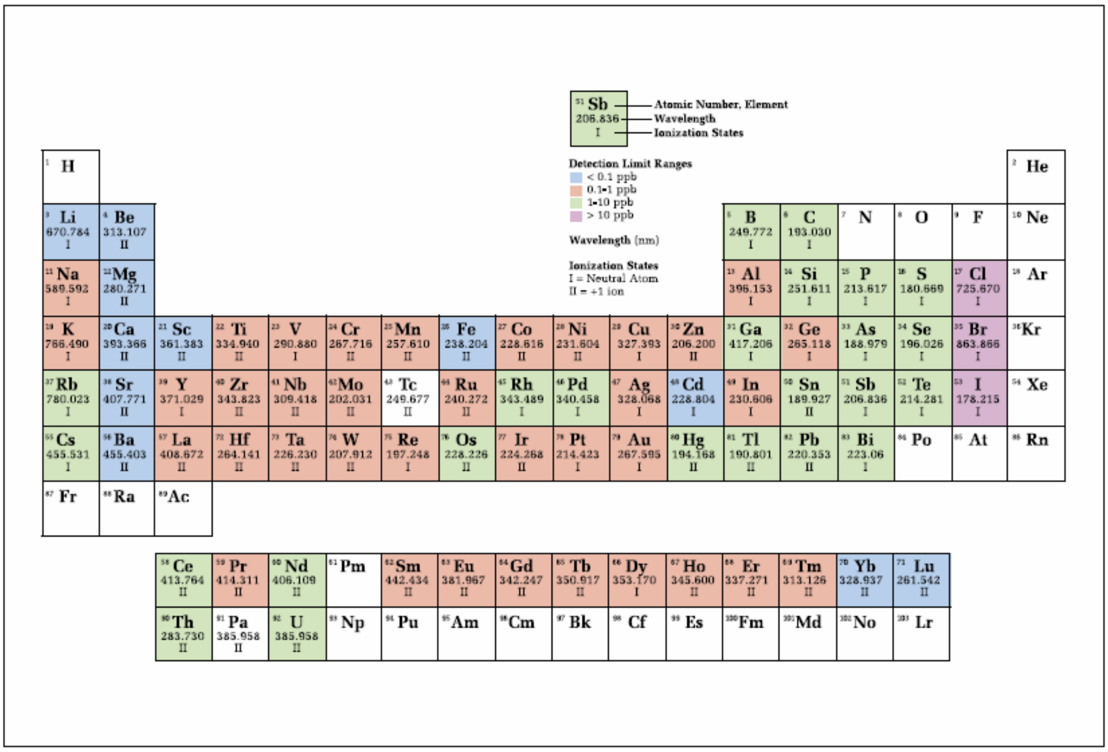


그림 5. 플라즈마 발생과정

하전된 입자들이 RF 필드에 결합됨으로써 열이 발생되고 추가적인 이온화가 일어난다. 이 과정은 순간적으로 일어나고 플라즈마는 모든 범위로 확장한다. 끝에서부터 종축으로 보면 플라즈마는 도넛모양의 원형이다. 시료는 도넛의 중심을 통하여 에어로졸로서 주입된다. ICP의 이러한 특징은 시료를 좁은 범위로 놓여지게 하며, 광학적으로 얇은 방출원과 화학적으로 안정적인 환경을 제공한다. 이것은 분석에 있어서 넓고 유동적인 범위와 최소한의 화학적 간섭의 결과이다. 알곤은 또한 시료를 운송하는 가스로도 사용된다.

ICP로 측정 가능한 원소와 검출한계



ICP 광학방출 분광법은 무엇인가 ?

ICP 광학방출 분광법(ICP-OES)은 ICP 원 즉, 플라즈마 안으로 들어온 시료 내의 원소들에 의해 방출되는 빛을 측정한다. 측정된 방출세기들은 알려진 농도의 표준용액의 방출세기와 알려지지 않은 시료 내 원소의 농도들의 방출세기를 비교하

여 얻어진다.

ICP로부터 방출된 빛을 측정하는 법에는 두 가지가 있다. 전통적인 ICP-OES 형태는 가장 높은 직선 범위에서 얻어지는 그림 6a에서 보듯이 플라즈마를 횡축에서 보는 것이 그 하나이다. 또 다른 하나는 그림 6b처럼 시료의 방출선을 토치의 중심을 통해 보거나 종축에서 봄으로써 ICP 자신으로부터의 연속적인 바탕선은 감소되고 시료의 경로는 최대화된다. 종축보기는 횡축보기에서 얻어지는 검출한계보다 10배 정도 더 낮은 검출한계를 제공한다.

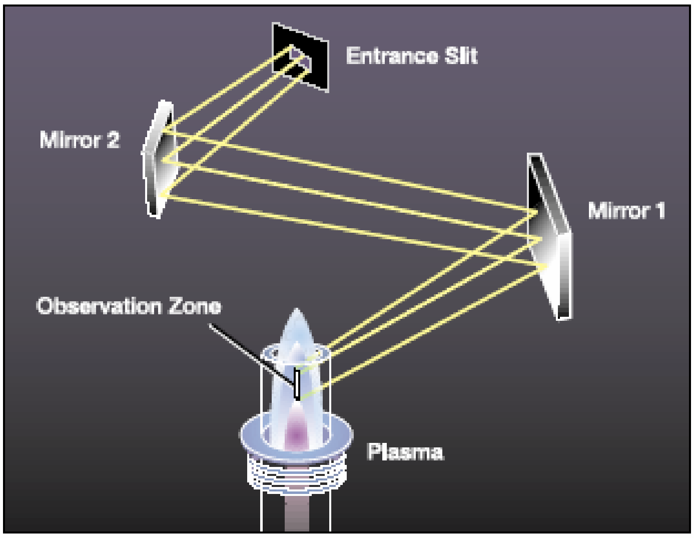


그림 6a. 플라즈마의 수직 슬릿 이미지로 관측되는 Radial 플라즈마

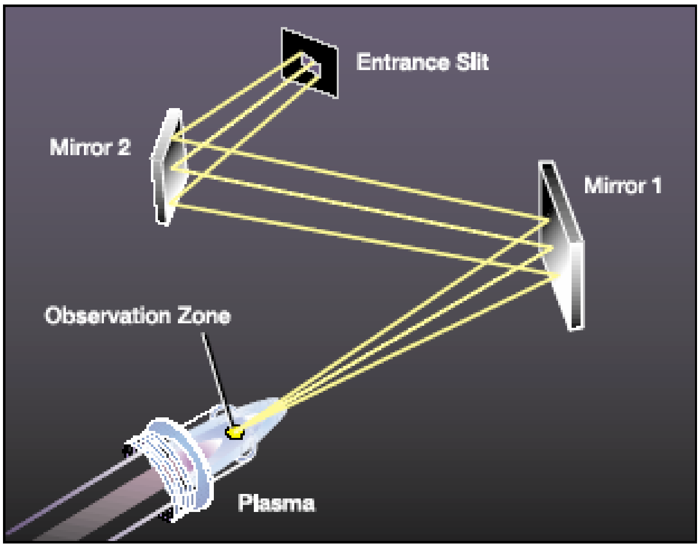


그림 6b. 플라즈마의 축방향 슬릿 이미지로 관측되는 Axial 플라즈마

대부분의 PerkinElmer ICP-OES는 어떤 장치든 가장 넓은 작업범위와 최고의 검출능력을 제공하며, 거울이 간결하게 움직이더라도 한번의 측정에서 종축, 횡축 어느 쪽이든 순응하여 보여지는 플라즈마로써 특허를 가지고 있는 dual-viewing(DV) 형태를 사용한다.

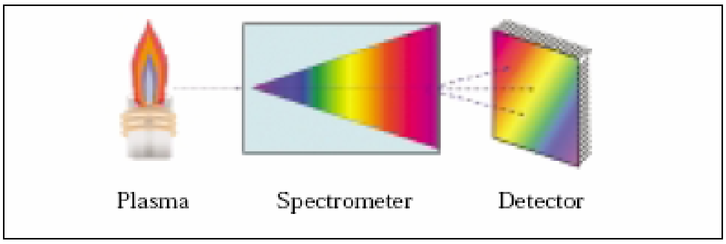


그림 7. ICP-OES의 개략도

ICP-OES에서 사용되는 광학계는 빛의 각각의 파장을 나누고 검출기(그림 7)위로 요구되는 파장들을 뿌리는 단색장치로 구성된다. 이전의 직접 읽어 들이는 ICP-OES 장치들의 형태에서는 미리 선택된 파장들을 결정하기 위해 광전자 증폭관들을 사용하였다. 이러한 장치에서는 보통 한번 고정된 파장으로 결정할 수 있는 원소들의 수가 제한된다. 순차방식 장치들은 어떤 파장이든 선택할 수 있고 하나의 검출기로 그것을 맞추어 측정할 수 있다. 그러나 이것으로는 더 긴 분석시간이 필요하며 한번에 하나의 원소를 측정한다.

요즘의 현대식 ICP-OES 장치들에 있어서 charge-coupled device(CCD)에 기초한 고체상태의 검출기(그림 8)들이 사용된다. 이것들은 매우 유동적인 장치들을 제공하고 여러 개의 단일 광전증배관 검출기들이 필요 없다.

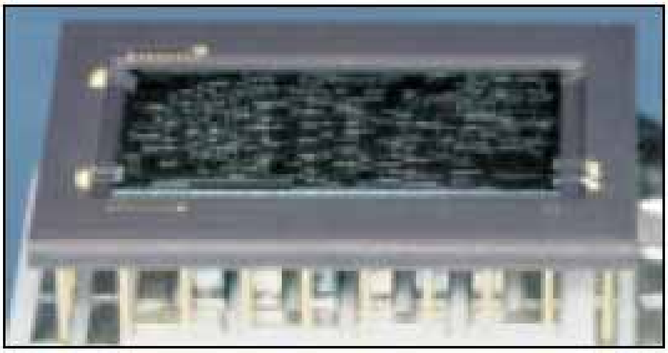


그림 8. Optima ICP-OES에서 사용되는
Segmented-array charge-coupled device(CCD) 검출기

ICP-OES 에서의 간섭

간섭들은 ICP-OES 에서 일어날 수 있으며 대신할 수 있는 파장의 선택이나 내부 원소 보정법(IECs) 또는 multi-component spectral fitting(MSF)같은 더 정교한 기술들의 사용을 통해 일반적으로 보정된다. 내부원소 보정법은 간섭원소에 기인한 명백한 원소의 농도를 간단하게 측정하고 분석원소 신호에서 명백한 간섭원소의 농도를 제한다. 이 방법의 한계는 간섭이 넓은 범위에서 비례하지 않을 수 있거나 간섭 정도가 플라즈마의 상태에 따라 변화할 수 있다는 것이다. MSF 기술에서 정교화된 화학측정 기술들은 여러 각각의 원소들의 방출을 표준으로 사용한다.

이러한 표준들은 여러 개의 원소들로부터 더 복잡한 방출 스펙트럼을 풀어내는데 사용된다(그림 9). MSF는 일반적으로 간섭원들이 까다롭거나 방출선이 복잡할 때 IECs보다 더 정확한 결과들을 보여준다.

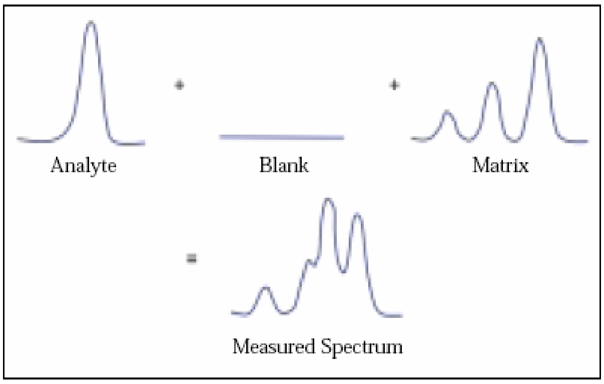
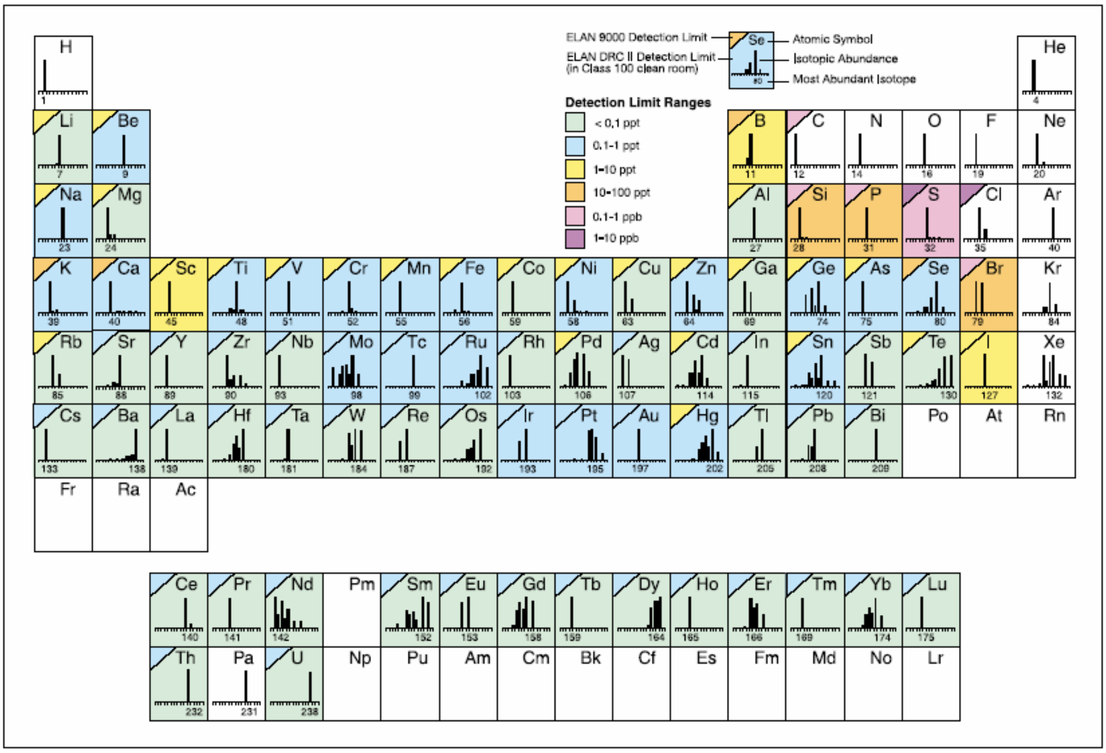


그림 9. 측정된 ICP 스펙트럼은 여러 개의 성분이 합해진 모양이다. MSF는 측정된 스펙트럼을 개별 성분으로 분해하여 간섭이 제거된 분석선 검출이 가능하다.

ICP 질량 분석이란 무엇인가 ?

이름에서 내포하듯이 ICP 질량 분석(ICP-MS)은 질량 분석기와 유도결합 플라즈마의 결합이다. ICP-MS는 시료 내의 원소 종들로부터 효과적으로 단일전하를 띤 이온들을 생성하기 위해 알곤 ICP의 능력을 사용한다. 이러한 이온들은 질량 분석기로 직접 주입된다. 질량 분석기의 기능은 AA 나 ICP-OES 내의 단색화 장치의 그것과 유사하다. 그러나, AA나 ICP-OES가 파장에 따른 빛을 분리하는 것에 비해 질량 분석기는 이온들의 질량 대 전하 비율에 따라 ICP로부터 주입된 이온들을 분리한다. 질량 대 전하 비율로 선택된 이온들은 이온들의 수를 결정하는 검출기로 주입된다(그림 10). 대표적으로 사중극자 질량 분석기는 사용하기 쉽고, 튼튼하고 빠르기 때문에 널리 사용된다. 시료 주입과 데이터를 다루는 기술들의 유사성으로 볼 때 ICP-MS를 다루는 것은 ICP-OES 장치를 사용하는 것과 매우 흡사하다.

ICP-MS로 측정 가능한 원소와 검출한계



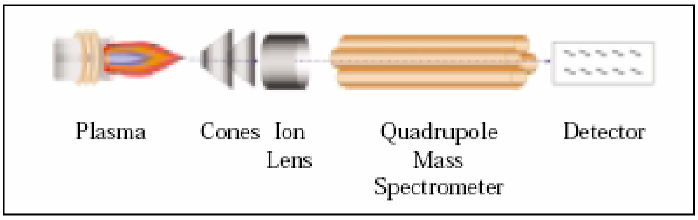


그림 10. ICP-MS의 개략도

ICP-MS는 GFAA의 매우 뛰어난 검출한계와 동등하거나 그 이하의 검출한계와 함께 ICP 기술의 다중원소를 처리하는 능력을 결합한 것이다. 또한 ICP-MS 기술은 동위원소의 농도와 비율의 정량화가 가능한 몇몇 분석 기술 중 하나이다. 그러나 시료 구성 요소들이 기기 내로 실제로 주입되기 때문에 매우 많은 시료 matrix가 ICP-MS안으로 주입되는 한계들이 있다. 추가적으로 ICP-OES 장치들에 비해 유지관리에 요구되는 부분이 많다. 일반적으로 ICP-MS 장치들은 수월한 조작과 최상의 안정성을 위해서 시료를 구성하는 고체시료가 0.2 % 이하로 용해되어야 한다. ICP 토치와 질량 분석기 사이에 위치하는 콘과 이온 렌즈 같은 몇몇 항목이 있으며 만족스러운 기기의 사용을 유지하기 위해 주기적으로 세척해야 할 필요가 있다.

ICP-MS에서의 간섭

간섭은 ICP-MS 내에서 일어날 수 있다. 그러나 스펙트럼의 단순성에 기인하여 대부분의 간섭은 쉽게 예상된다. 대부분의 경우 시료 전처리 기술의 적절한 선택에 의해 또는 원소를 결정하기 위한 대체 질량을 사용함으로써 간섭을 피할 수 있다. 어떤 경우에는 간섭을 피하기 어렵거나 (플라즈마를 구성하는 원소 자체로부터 간섭이 일어나는 경우 또는 분석하고자 하는 원소가 단 하나의 동위원소를 가지는 경우), 간섭을 피하기 위해 사용하는 대체 질량이 없을 수 있다. 종종 ICP-OES에서 사용하는 IEC 보정법 같은 보정식을 사용하여 분석신호로부터 간섭의 영향을 배제할 수 있다.

몇몇 간섭의 경우에는 이러한 유용한 기술들 조차도 어떤 원소들에 있어서 ICP-MS의 근본적인 검출능력에 한계를 보인다. 다행스럽게도 ICP-MS의 최근의 발전은 이러한 간섭들을 제거할 수 있는 새로운 기술을 이루어 내었다. PerkinElmer SCIEX에 의해 개발된 Dynamic Reaction Cell™(DRC™)이라는 특허 받은 기술의 발전으로 대부분의 간섭원들이 질량분석기에 도달하기 전에 제거된다. DRC는 두 번째 사중극자 질량 선별장치(그림 11)를 포함하는 밀폐된 셀 내에서 제어된 가스상 화학반응을 사용함으로써 간섭원의 제거를 가능하게한다. 이 기술은 보통 플라즈마와 matrix에 의한 간섭원들을 제거하며 놀랍게도 ICP-MS의 검출 능력을 대부분의 원소에 대해 ppt 이하의 수준으로 낮추어 준다.

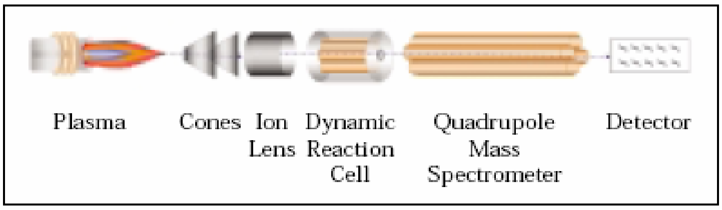


그림 11. DRC ICP-MS의 개략도

최적의 원자분광분석법 선택 방법

불꽃 원자흡광(Flame AA), 흑연로 원자흡광(Graphite AA), 유도결합플라즈마 광학방출(ICP-OES), 유도결합플라즈마 질량분석(ICP-MS) 등과 같이 다양한 원자분광분석법의 사용이 가능하기 때문에 실험실 관리자는 어떤 기술로 분석해야만 분석중에 부딪히는 여러 문제들을 피할 수 있는지 결정해야 한다. 원자분광분석 기술들은 서로 적절한 보완관계를 유지하고 있기 때문에 무엇이 특정 실험실에서 최적의 기술로 사용될 수 있는지를 명확히 결정하기란 쉽지 않다. 따라서 실험실에서 대두되는 분석문제와 각기 다른 분석기술들의 분석능력을 명확히 이해할 필요가 있다.

분석기술을 선택하는 중요한 기준으로는 검출한계, 분석작업 농도, 시료처리 속도, 분석비용, 간섭, 사용 편리성, 그리고 검증된 분석법의 사용여부 등이 있다. 이러한 기준은 Flame AA, Graphite furnace AA, ICP-OES, 그리고 ICP-MS 분석법을 가지고 아래와 같이 설명하였다. 적절한 분석법의 선택은 그림 12에 나타난 4가지 질문을 통해 안내 받을 수 있다.

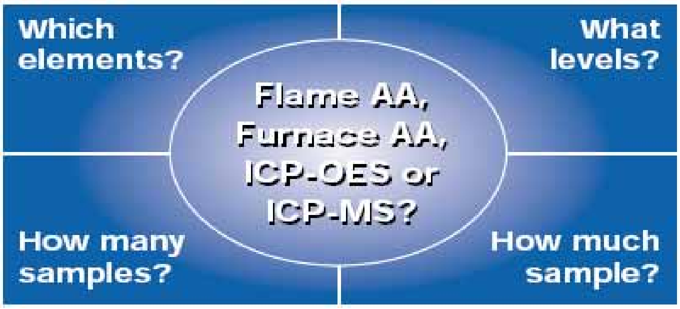


그림 12. 분석기술 선택 매트릭스

검출 한계

개별적인 원소들에 대한 검출한계는 주어진 분석문제에 대한 분석기술의 유용성을 결정짓는 중요 요소가 된다. 감도가 떨어져 검출능력이 모자란다면 분석 전에 길고 고된 목적원소의 농축과정이 필요할 것이다.

주된 원자분광분석법들의 특정 검출한계 범위를 그림 13에 나타내었고 여섯 가지 원자분광분석기술(불꽃 AA, hydride AA, 흑연로 AA, axial 관측 ICP-OES, radial 관측 ICP-OES, ICP-MS) 에 대한 원소 별 검출한계를 테이블 3에서 확인할 수 있다.

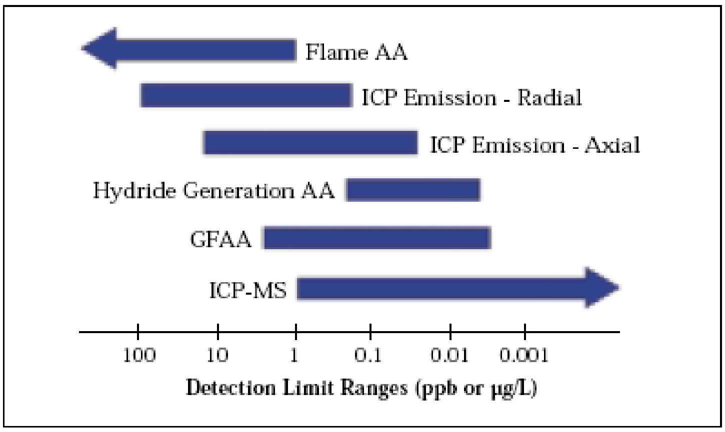


그림 13. 주요 원자 분광 분석기술들에 대한 검출한계 범위

일반적으로 최상의 검출한계는 ICP-MS나 흑연로 AA를 통해 얻을 수 있다. 수은과 같이 hydride 형태를 만드는 원소들은 cold-vapor Hg나 hydride 발생 기술로 뛰어난 검출능력을 얻을 수 있다.

분석작업(농도) 범위

분석작업 범위란 시스템의 재 교정(recalibration) 없이 한번의 측정으로 정량결과를 얻을 수 있는 농도범위를 말한다. 예상되는 분석농도를 기초로 하여 분석작업 영역(과 검출한계) 내에서 적절한 분석기술을 선택하면 시료를 다양한 농도 범위에서 함께 측정함으로써 분석시간을 단축시킨다. 또한 넓은 분석작업 영역은 요구되는 시료처리 절차를 간소화 하여 여기서 오는 잠재적 오차를 최소화할 수 있다.

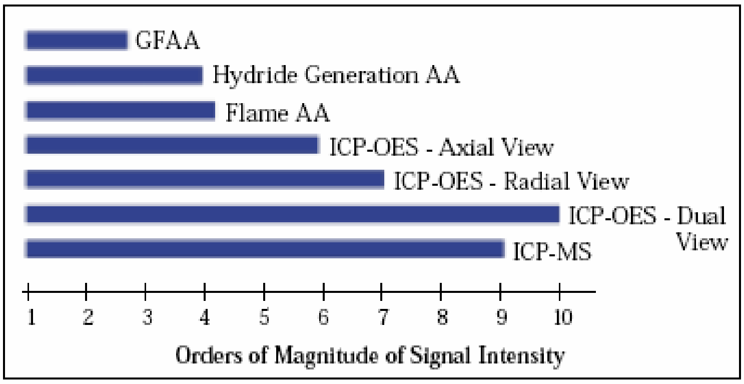


그림 14. 주요 원자분광 기술에서의 전형적인 분석작업 농도 영역

시료처리 속도

시료처리 속도란 단위시간당 분석되는 시료나 측정되는 원소의 수를 의미한다. 대부분의 분석기술들은, 검출한계 부근에서 측정되거나 고도의 정밀도가 요구되는 분석을 할 경우, 이보다 덜 까다로운 분석에 비해 많은 시간을 필요로 한다. 이러한 제한요인들이 배제된 경우라면, 시료당 측정되어야 할 원소의 수와 선택된 분석 기술이 무엇이냐에 따라 시료처리 속도가 결정될 것이다.

- Flame AA : Flame AA의 경우 시료의 수는 많지만 목적원소의 수가 적으면 상대적으로 높은 시료처리 속도를 제공한다. 전형적인 단일원소 측정의 경우 단지 3 - 10초면 분석을 마친다. 그러나 flame AA는 특정한 광원 lamp들이 있어야 하고 측정되는 각 원소 별 광학적 측정 변수들을 선택해야 하며 최적의 불꽃 종류를 원소 별로 지정한 후 분석해야 한다. 이러한 이유로 인해, 비록 이것이 다원소 분석을 위한 방법으로 종종 사용될 수 있음에도, flame AA는 일반적으로 단일 원소 측정을 위한 분석기술로 더 알려져 있다.

- Graphite Furnace AA : Flame AA와 마찬가지로 GFAA도 기본적으로는 단일원소 분석기술이다. 원자화 단계에 도달하기 전, 시료에 포함된 용매나 매질 성분을 제거하기 위한 온도프로그램이 필요하기 때문에 GFAA는 상대적으로 낮은 시료처리 속도를 갖는다. 전형적인 흑연로 검출에서는 일반적으로 각 시료 원소당 2 - 3분 정도가 소요된다.

- ICP-OES : ICP-OES는 실제적으로 뛰어난 다원소 분석기술 중 하나다. ICP 광학 방출 시스템은 개별 시료에 대해 1분에 40원소 이상 측정할 수 있다. 그러나 ICP는 단지 몇 개의 원소만을 분석하더라도 개별적인 새로운 시료에 대해서는 대략 15 - 30초 정도 플라즈마의 평형을 이루기 위한 시간이 요구되는 제약이 있다.

- ICP-MS : ICP-MS 또한 ICP-OES와 동일한 장점과 단점을 갖는 진정한 다원소 분석기술중 하나다. ICP-MS는, 측정농도 수준과 요구되는 검출한계와 같은 여러 가지 요인에 따라 달라지겠지만, 일반적으로 개별 시료에 대해 1분에 40원소 이상을 분석할 수 있다. 비록 ICP-MS가 넓은 작업농도 영역을 갖는다 하더라도 일반적으로 상위 직선농도영역에서는 ICP-OES 시스템을 따라오지는 못한다. 따라서 어떤 시료의 경우에는 희석이 필요할 때도 있다.

분석 비용

단일 원소 원자 분광법을 위한 기기(불꽃 AA와 흑연로 AA)는 복잡한 구성이 아니기 때문에 일반적으로 다원소 분석기술(ICP-OES나 ICP-MS)을 위한 기기들에 비해 비용이 저렴하다. 같은 기술일지라도 기기의 구성에 따라 비용 면에서 상당한 편차가 있을 수 있다. 단순히 기본적인 기능만을 제공하는 기기가 높은 수준의 자동화 기능을 갖춘 다기능 시스템에 비해 저렴한 것은 당연하다. 그림 15에서는 주요 원자 분광학 기술들에 대한 기기 별 가격대를 비교하여 보여준다.

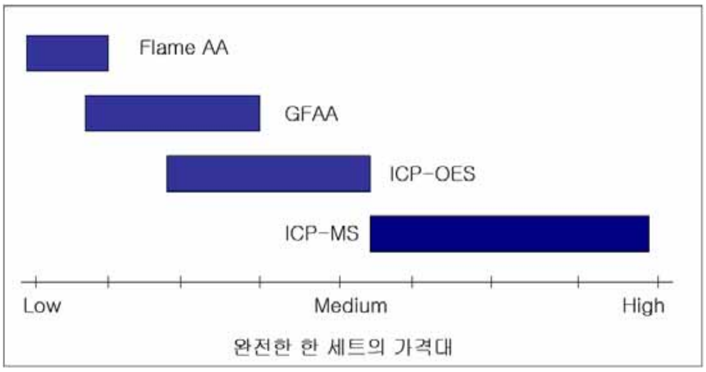


그림 15. 원자분광 분석기기의 상대적인 구매 가격

간섭

간섭으로부터 자유로운 분석기술을 찾기란 쉽지 않다. 그러나 원자 분광학 기술에서는 대부분의 간섭이 연구에 의해 발표되었고 발생 가능한 그런 간섭들을 교정하거나 보정하는 방법들이 이미 존재한다. 원자 분광학에서 나타날 수 있는 통제 가능한 간섭들의 형태와 그에 상응하는 보정 방법들을 테이블 1에 요약하였다.

그 외의 비교 기준

분석기술들에 대한 다른 비교 기준으로는 사용의 편리성, 분석자의 숙련도, 그리고 문서화된 분석방법의 존재 여부 등이 포함된다.

- 불꽃 AA는 사용하기 쉽고 널리 쓰이며 폭 넓은 응용 정보를 얻을 수 있다. 뛰어난 정밀도 덕에 주성분이나 고농도 원소의 분석에 자주 이용된다

- GFAA의 응용분야는 비록 불꽃 AA의 그것 만큼 완벽하지는 않지만 나름대로 잘 문서화 되어있다. GFAA는 뛰어난 검출한계를 자랑하지만 분석작업 농도영역은 제한적이다. 시료처리 속도는 다른 원자분광 분석기술들보다 떨어진다. 분석자의 기술 숙련도는 불꽃 AA보다도 훨씬 많이 요구된다.

- ICP-OES는 뛰어난 시료처리속도와 넓은 분석작업 농도영역을 제공하는 가장 일반적인 다원소 원자분광 기술이다. 좋은 논문들을 다양한 응용분야에서 찾을 수 있다. 분석자의 숙련도는 불꽃 AA와 GF AA의 중간 정도다.

- ICP-MS는 미량 또는 극미량의 농도 수준에서 뛰어난 검출한계를 나타내고 동위원소를 분석할 수 있는 특별한 기술이다. 간섭에 대한 좋은 논문들을 찾을 수 있다. 응용에 대한 정보가 잘 문서화 되어있고 계속해서 빠르게 출간되고 있다. ICP-MS에 대한 분석자의 숙련도는 ICP-OES와 GFAA의 그것과 비슷하다.

Table 1. Atomic Spectroscopy Interferences

Technique	Type of Interference	Method of Compensation
Flame AA	Ionization	Ionization buffer
	Chemical	Releasing agent or nitrous-oxide/acetylene flame
	Physical (self absorption)	Dilution, matrix matching or method of additions
GFAA	Physical and chemical	STPF conditions
	Molecular absorption	Zeeman-effect or continuum-source background correction
	Spectral	Zeeman-effect background correction
ICP-OES	Spectral	Background correction or the use of alternate analytical lines, IECs or MSF
	Matrix	Internal standardization
ICP-MS	Mass overlap	Elemental corrections, use of DRC technology, use of an alternate mass or higher mass resolution
	Matrix	Internal standardization

비교 정리

원자분광 기술에 대한 주요 선택의 기준인 농도 범위와 분석 속도가 그림 16에 요약되어있다. 선택의 기준을 검출한계에 기초 한다면, 불꽃 AA와 ICP-OES가 고농도 수준에 적당하고 흑연로 AA와 ICP-MS가 낮은 농도 수순에 적당하다. ICP-OES와 ICP-MS는 다원소 분석기술로서 분석할 시료의 양이 많은 곳에서 유용하다.

테이블 2는 다양한 항목에 대해 모든 원소분석기술의 특징을 정리하였다. 이를 통해 현재 혹은 미래의 실험실 요구에 맞추어 올바른 분석기술을 선택할 수 있을 것이다.

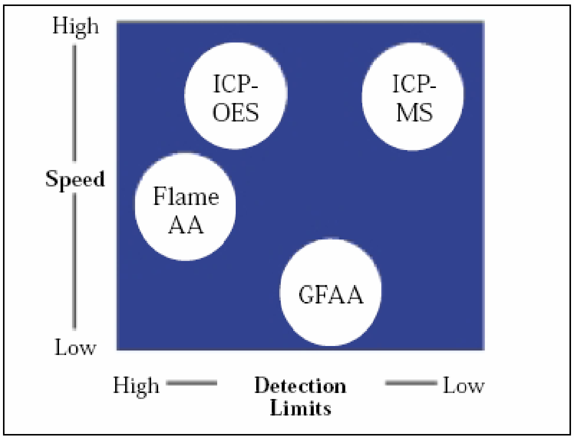


그림 16. 농도범위와 분석 속도에 기초한 원자분광 기기의 일반적인 선정 안내

Table 2. Comparison of the Various Atomic Spectroscopy Techniques

Criterion	Flame AA	GFAA	ICP-OES	ICP-MS
Detection limits	high ppb	sub ppb	sub ppb-ppm	sub ppt
Analytical capability	single element	single element	multielement	multielement
Sample throughput	~3-10 sec/ element/sample	~2-3 min/ element/sample	~1-5 min/sample	~1-4 min/sample
Dynamic range	mid ppm range	low ppm range	high ppm range	mid ppm range
Precision				
Short-term	0.1-1%	0.5-5%	0.1-2%	~0.5-2%
Long-term	1-2% (double-beam)	1-10%	~1-5%	< 4% (4 hours)
Interferences				
Spectral	few	very few	some	few
Chemical	many	many	very few	some
Physical	some	very few	some	some
Dissolved solids handling	up to 5%	up to 10%	up to 20%	< 0.2%
Elements applicable to	> 60	> 50	> 70	> 80
Sample volume required	4-8 mL/min	~0.2-1 mL	~1-2 mL/min	~0.02-2 mL/min
Semi-quantitative analysis	no	no	yes	yes
Isotopic analysis	no	no	no	yes
Ease-of-use	very easy	more difficult	easy	more difficult
Method development	easy, cookbooks	fairly easy, cookbooks	fairly easy	more difficult
Unattended operation	no, flammable gas	yes	yes	yes
Initial costs	low	med	high	very high
Operating costs	low	high	med	high
Cost per sample (overall)	low	med	low	med

Table 3. Atomic Spectroscopy Detection Limits (micrograms/liter)

Elem	Flame AA	Hg/ Hydride	GFAA	ICP-OES	ICP-MS	Elem	Flame AA	Hg/ Hydride	GFAA	ICP-OES	ICP-MS
Ag	1.5		0.005	0.6	0.002	Mo	45		0.03	0.5	0.001
Al	45		0.1	1	0.005[a]	Na	0.3		0.005	0.5	0.0003[c]
As	150	0.03	0.05	2	0.0006[b]	Nb	1500			1	0.0006
Au	9		0.15	1	0.0009	Nd	1500			2	0.0004
B	1000		20	1	0.003[c]	Ni	6		0.07	0.5	0.0004[c]
Ba	15		0.35	0.03	0.00002[d]	Os				6	
Be	1.5		0.008	0.09	0.003	P	75000		130	4	0.1[a]
Bi	30	0.03	0.05	1	0.0006	Pb	15		0.05	1	0.00004[d]
Br					0.2	Pd	30		0.09	2	0.0005
C					0.8[e]	Pr	7500			2	0.00009
Ca	1.5		0.01	0.05	0.0002[d]	Pt	60		2.0	1	0.002
Cd	0.8		0.002	0.1	0.00009[d]	Rb	3		0.03	5	0.0004
Ce				1.5	0.0002	Re	750			0.5	0.0003
Cl					12	Rh	6			5	0.0002
Co	9		0.15	0.2	0.0009	Ru	100		1.0	1	0.0002
Cr	3		0.004	0.2	0.0002[d]	S				10	28[j]
Cs	15				0.0003	Sb	45	0.15	0.05	2	0.0009
Cu	1.5		0.014	0.4	0.0002[c]	Sc	30			0.1	0.004
Dy	50			0.5	0.0001[f]	Se	100	0.03	0.05	4	0.0007[b]
Er	60			0.5	0.0001	Si	90		1.0	10	0.03[a]
Eu	30			0.2	0.00009	Sm	3000			2	0.0002
F					372	Sn	150		0.1	2	0.0005[a]
Fe	5		0.06	0.1	0.0003[d]	Sr	3		0.025	0.05	0.00002[d]
Ga	75			1.5	0.0002	Ta	1500			1	0.0005
Gd	1800			0.9	0.0008[g]	Tb	900			2	0.00004
Ge	300			1	0.001[h]	Te	30	0.03	0.1	2	0.0008[k]
Hf	300			0.5	0.0008	Th				2	0.0004
Hg	300	0.009	0.6	1	0.016[i]	Ti	75		0.35	0.4	0.003[l]
Ho	60			0.4	0.00006	Tl	15		0.1	2	0.0002
I					0.002	Tm	15			0.6	0.00006
In	30			1	0.0007	U	15000			10	0.0001
Ir	900		3.0	1	0.001	V	60		0.1	0.5	0.0005
K	3		0.005	1	0.0002[d]	W	1500			1	0.005
La	3000			0.4	0.0009	Y	75			0.2	0.0002
Li	0.8		0.06	0.3	0.001[c]	Yb	8			0.1	0.0002[m]
Lu	1000			0.1	0.00005	Zn	1.5		0.02	0.2	0.0003[d]
Mg	0.15		0.004	0.04	0.0003[c]	Zr	450			0.5	0.0003
Mn	1.5		0.005	0.1	0.00007[d]						

All detection limits are given in micrograms per liter and were determined using elemental standards in dilute aqueous solution. All detection limits are based on a 98% confidence level (3 standard deviations).

All atomic absorption detection limits were determined using instrumental parameters optimized for the individual element, including the use of System 2 electrodeless discharge lamps where available. Data shown were determined on an AAnalyst™ 800.

All ICP-OES (Optima 4300/5300) detection limits were obtained under simultaneous multielement conditions with the axial view of a dual-view plasma using a cyclonic spray chamber and a concentric nebulizer.

Cold-vapor mercury detection limits were determined with a FIAS-100 or FIAS-400 flow injection system with amalgamation accessory.

The detection limit without an amalgamation accessory is 0.2 µg/L with a hollow cathode lamp, 0.05 µg/L with a System 2 electrodeless discharge lamp. (The Hg detection limit with the dedicated FIMS-100 or FIMS-400 mercury analyzers is < 0.005 µg/L without an amalgamation accessory and < 0.0002 µg/L with an amalgamation accessory.) Hydride detection limits shown were determined using an MHS-15 Mercury/Hydride system.

GFAA detection limits were determined on an AAnalyst 800 using 50 µL sample volumes, an integrated platform and full STPF conditions. Graphite furnace detection limits can be further enhanced by the use of replicate injections.

Unless otherwise noted, ICP-MS detection limits were determined using an ELAN 6100/9000 equipped with Ryton™ spray chamber, Type II Cross-Flow nebulizer and nickel cones. All detection limits were determined using 3-second integration times and a minimum of 8 measurements.

Letters following an ICP-MS detection limit value refer to the use of specialized conditions or a different model instrument as follows:

[a] Run on ELAN DRC in standard mode using Pt cones and quartz sample introduction system. [b] Run on ELAN DRC in DRC mode using Pt cones and quartz sample introduction system. [c] Run on ELAN DRC in standard mode in Class-100 Clean Room using Pt cones and quartz sample introduction system. [d] Run on ELAN DRC in DRC mode in Class-100 Clean Room using Pt cones and quartz sample introduction system.
[e] Using C-13. [f] Using Dy-163. [g] Using Gd-157. [h] Using Ge-74. [i] Using Hg-202. [j] Using S-34. [k] Using Te-125. [l] Using Ti-49. [m] Using Yb-173.