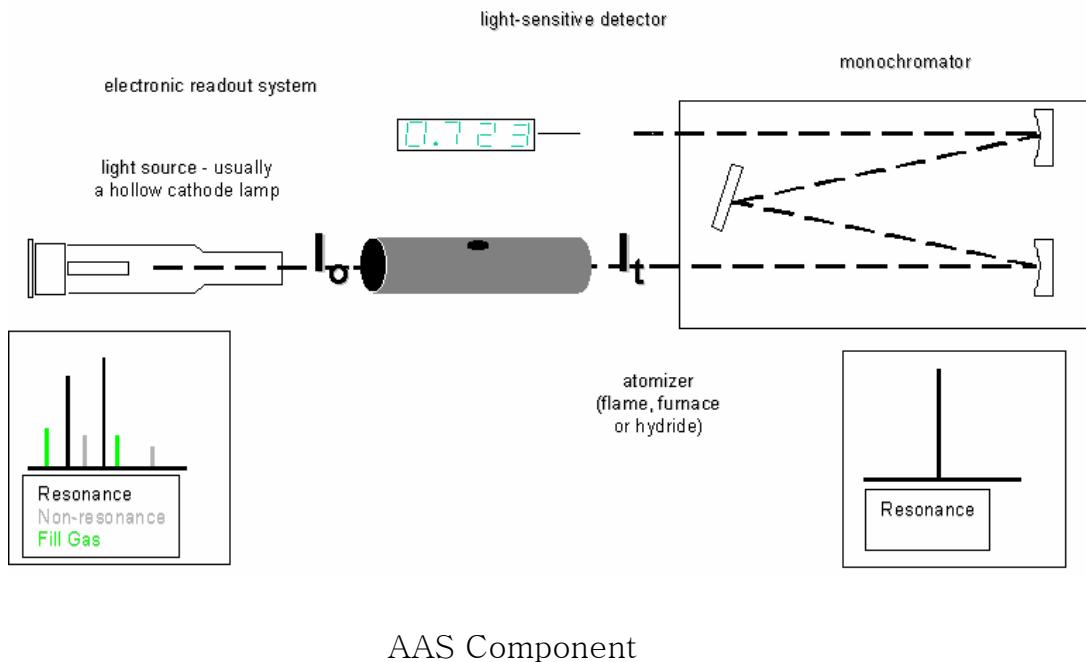


원자흡수분광법(Atomic Absorption Spectrometry ; AAS)

1. 광원(Light Source)

- 1) 속빈음극램프(Hollow Cathode Lamp; HCL)
- 2) 무전극방전램프(Electrodeless Discharge Lamp; EDL)
- 3) 울트라램프(Ultra Lamp)
- 4) 중수소램프(Deterium Lamp)

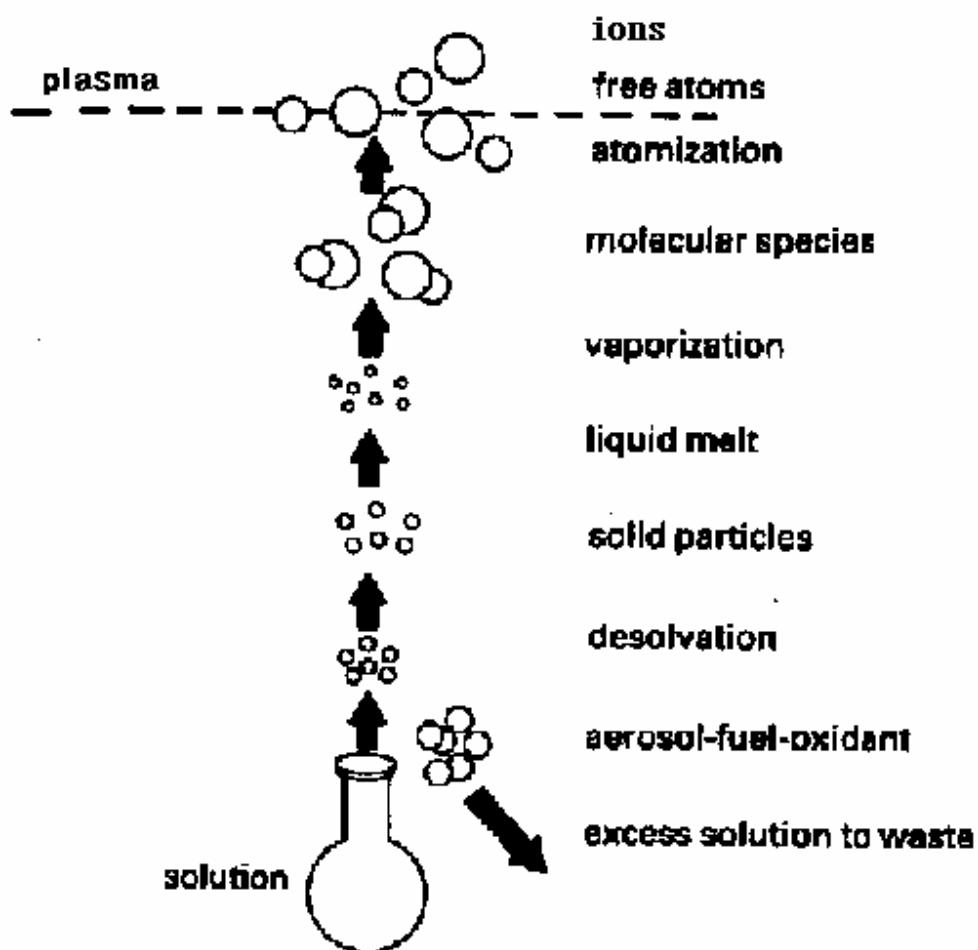


- Beer – Lambert ‘s Law

$$\text{Abs} = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon b c$$

- Maxwell – Boltzmann’s Law

$$N = N_j \frac{g_i}{g_0} \exp\left(-\frac{E_i - E_0}{KT}\right)$$

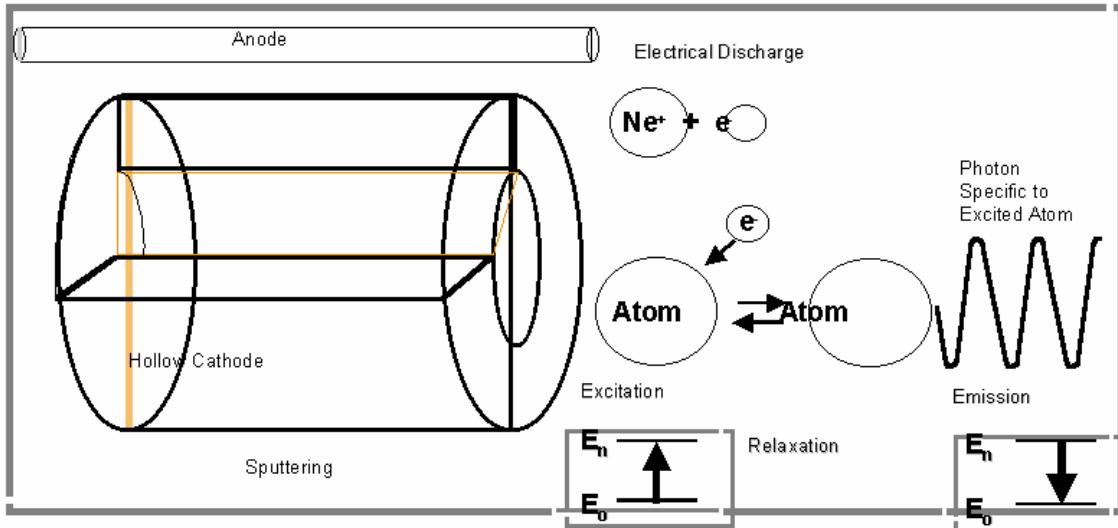


1) Nebulization	$M+ + A^-$ (Solution)
2) Desolvation	$M+ + A^-$ (Aerosol)
3) Liquefaction	MA (Solid)
4) Vaporization	MA (Liquid - Gas)
5) Atomization	$M_0 + A_0$ (Gas)
6) Excitation	M^* (Gas)
7) Ionization	$M+ + e^-$ (Gas)

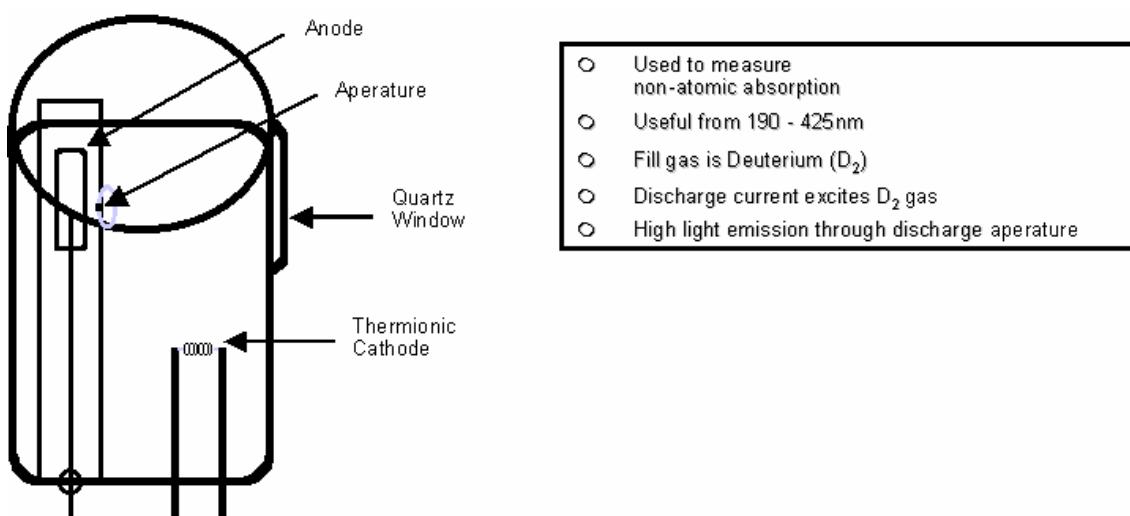
Atomization Process 2

<램프의 구동 3단계>

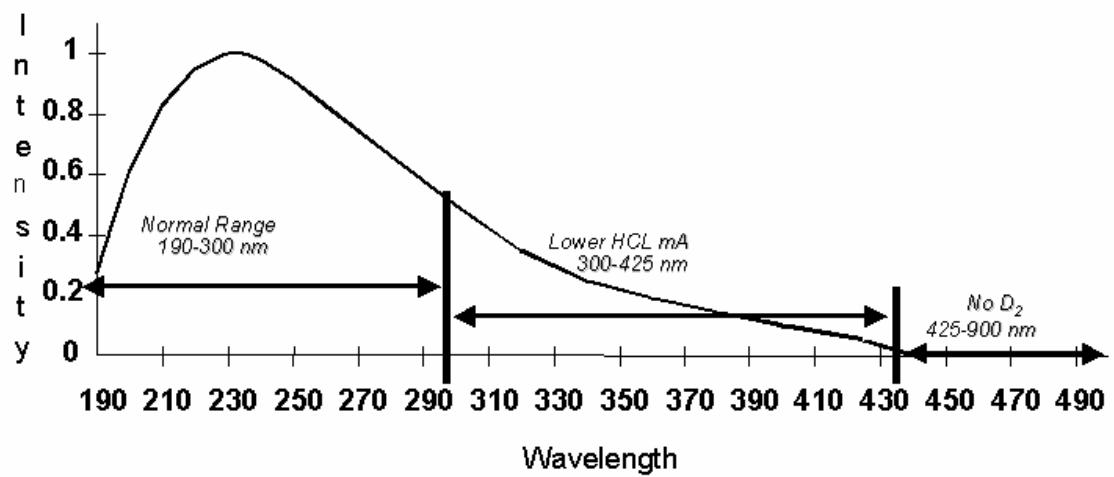
- 5) Sputtering
- 6) Collision & Excitation
- 7) Emitting & Stabilization



Hollow Cathode Lamp Operation



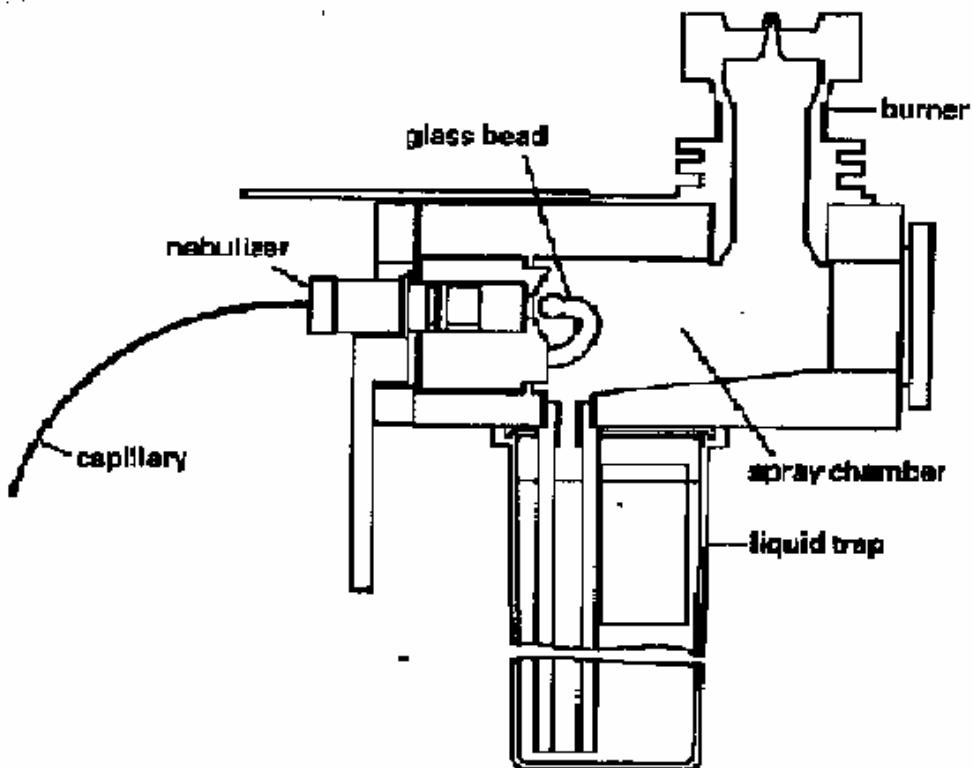
Deuterium Lamp Operation 1



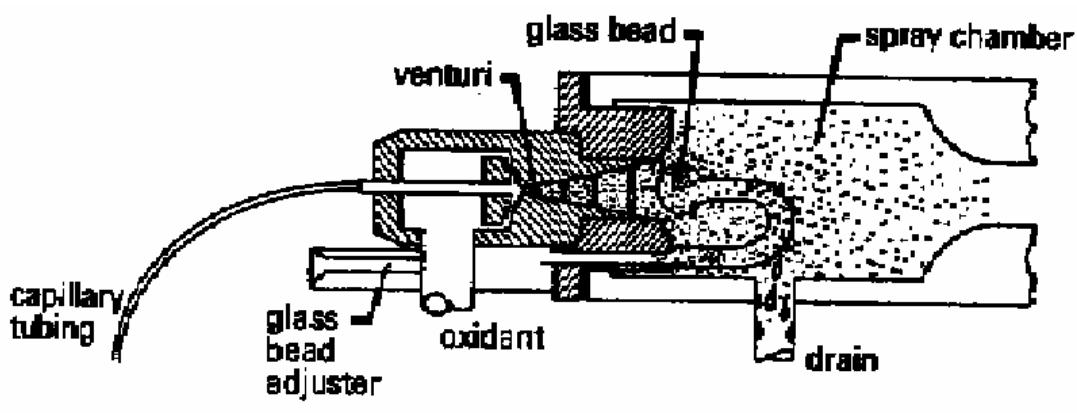
Deuterium Lamp Operation 2

2. 원자화장치(Atomizer)

1) 불꽃법(Flame)



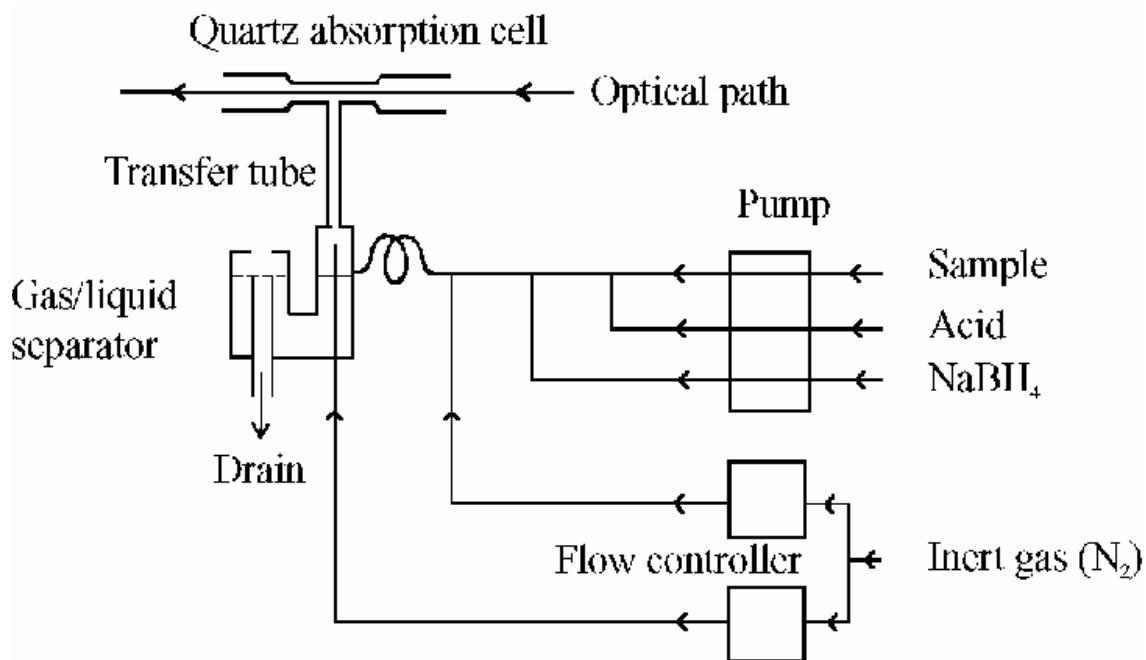
Cross-section of spraychamber/burner system



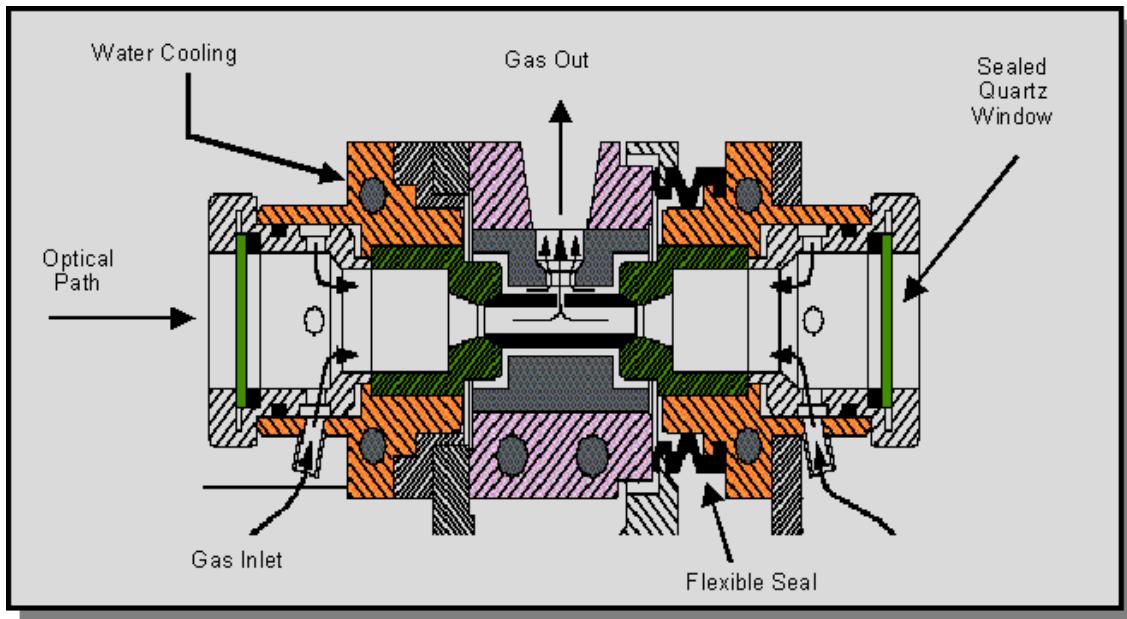
Pneumatic nebulizer

- Air-C₂H₂ Flame / 2100 ~ 2400°C
 - : Cu, Pb, K, Na, etc
 - (Air)-N₂O-C₂H₂ Flame / 2600 ~ 2800°C
 - : Al, Si, W
 - Both : As, Ca, Cr, Mg, Os, Se, Sr
- Fuel : C₂H₂
 - Oxidant : Air in Air/C₂H₂
 - N₂O in N₂O/C₂H₂
- Fuel rich flame = Reductant flame
 - Fuel thin flame = Oxidant flame

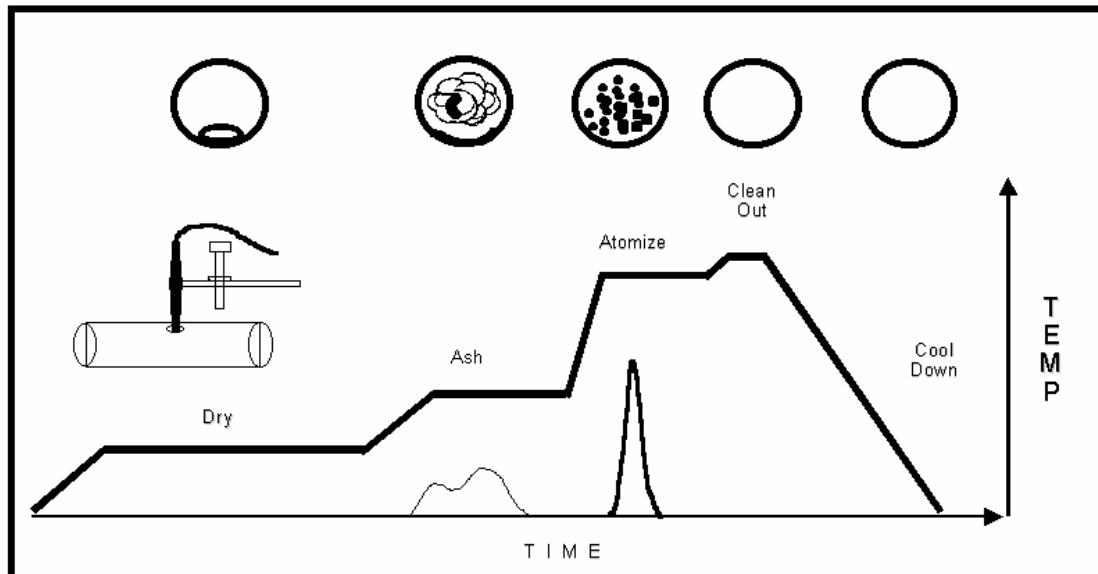
2) 환원기화발생법(Vapor Generation Atomizer; Hydride Generation Analysis)



3) 흑연로법(Graphite Furnace Atomizer)



Cross section of Graphite Tube Atomizer



Basic Step for GTA Method Developing

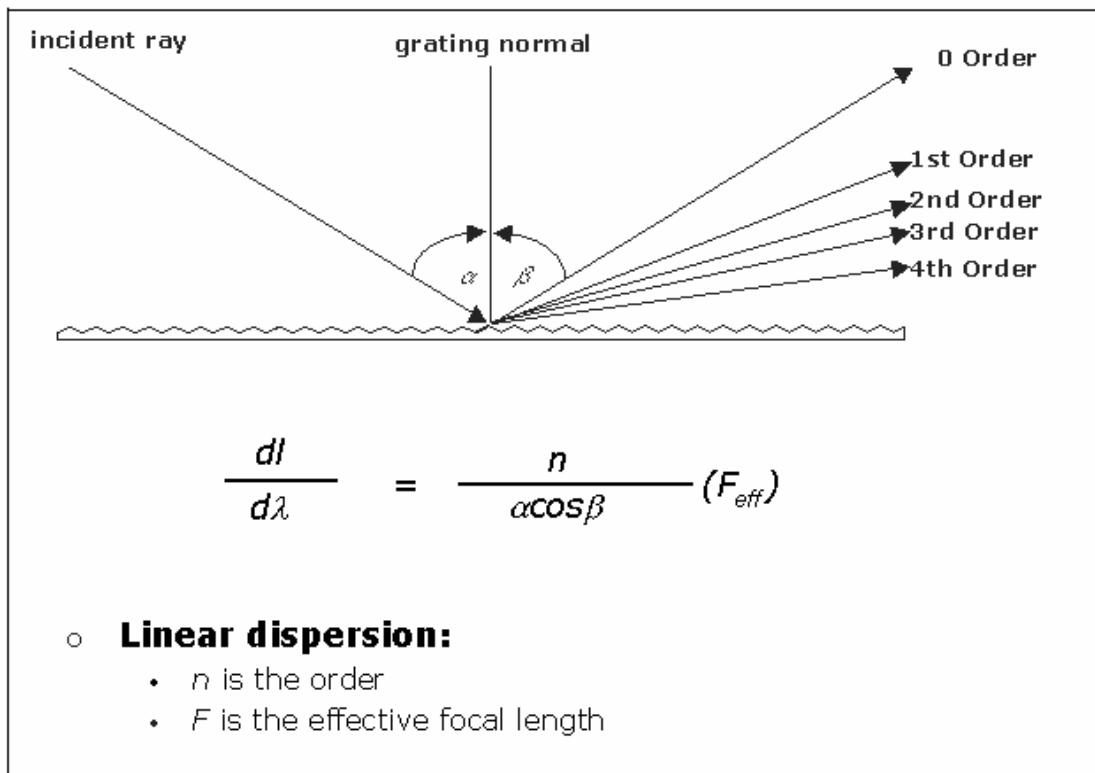
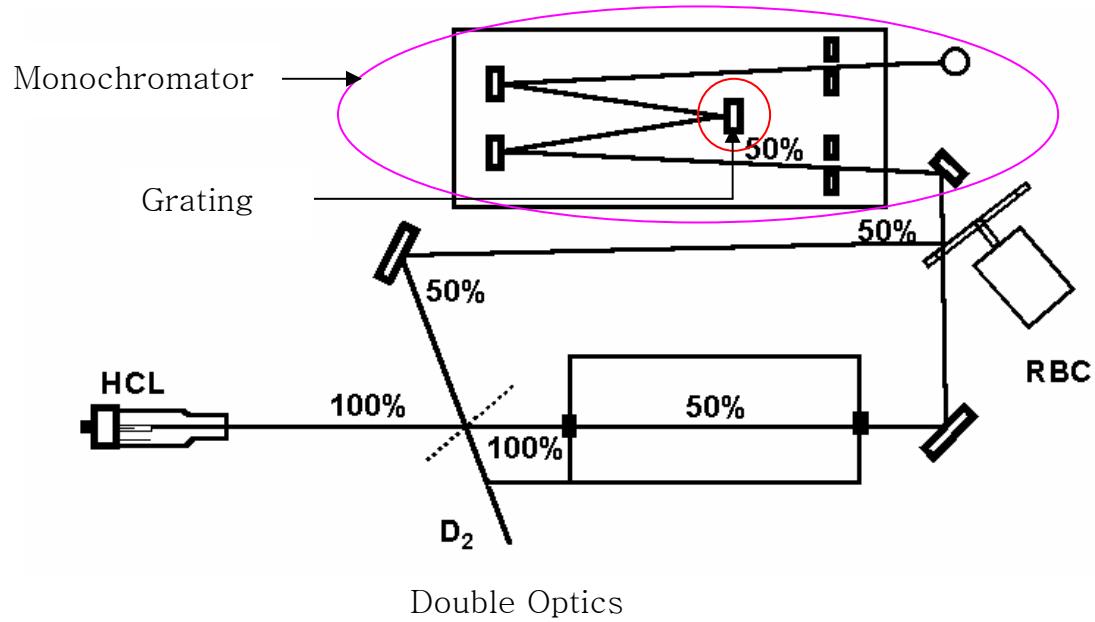
Step 1) Dry : 용매를 증발시키는 단계

Step 2) Ash : 증발되고 남은 유기, 무기물 회화

Step 3) Atomizer : 원자화 단계

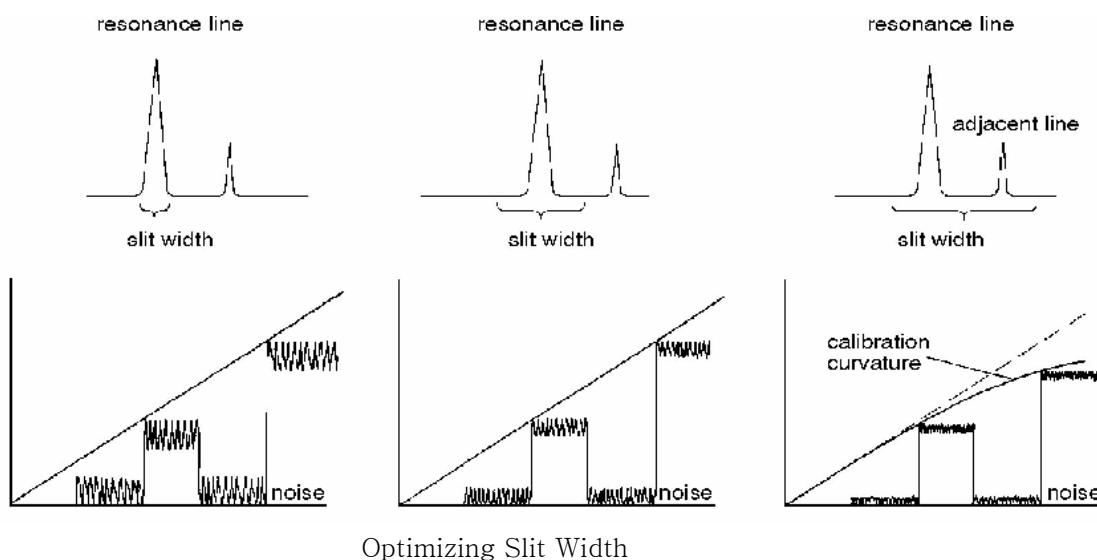
Step 4) Cool down(option) : 다음 시료의 주입을 위한 튜브의 냉각단계

3. 분광계(Optics)

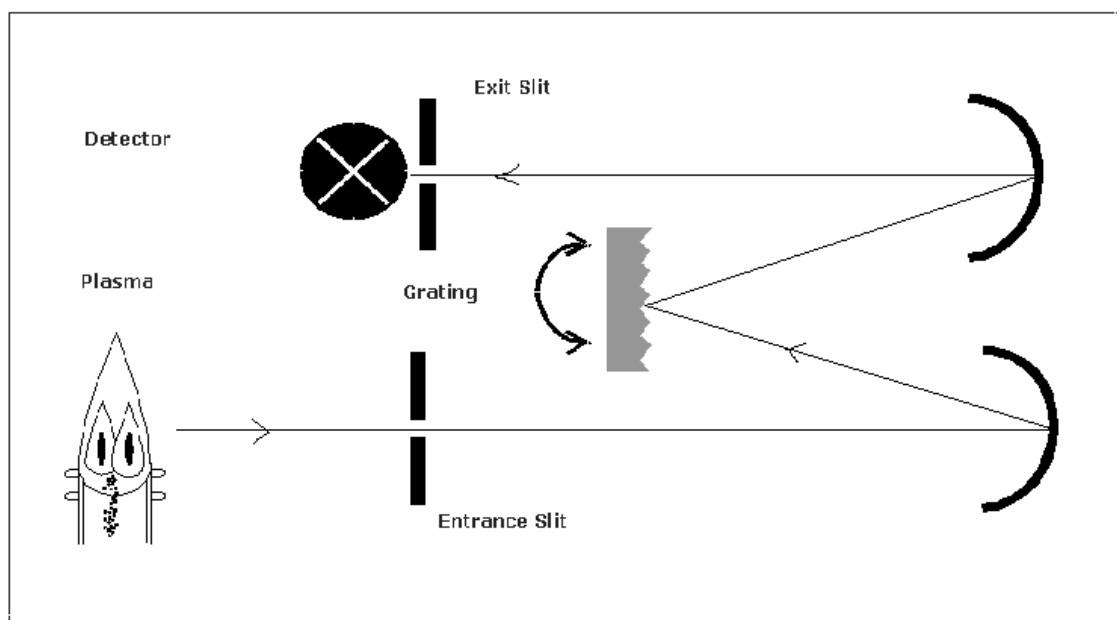


Diffraction gratings

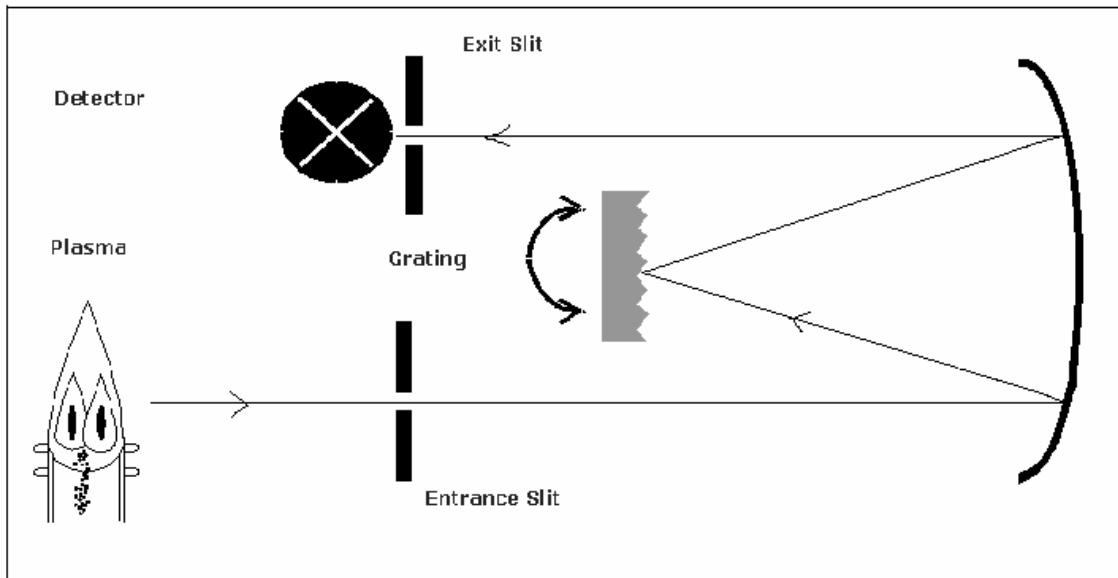
- 단색화장치(Monochromator) : 백색광을 이루고 있는 각 파장으로 분산시키는 능력으로 보통 역선분산능(Reciprocal Linear Dispersion)을 척도로 삼음
- 회절발(Grating) : 빛을 세분하여 파장별로 분리할 수 있는 능력으로 보통 분해능(resolution) $R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ 으로 표시됨
(λ : 두개의 평균파장 $\Delta\lambda$: 두 파장의 차이)



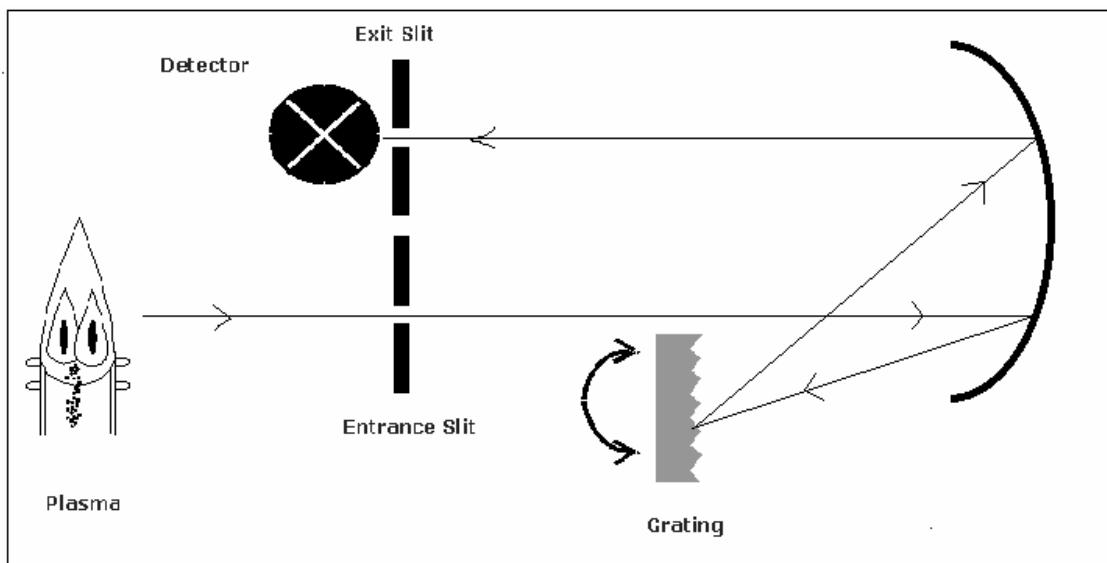
1) Czerny – Turner type



2) Ebert – Fastie type

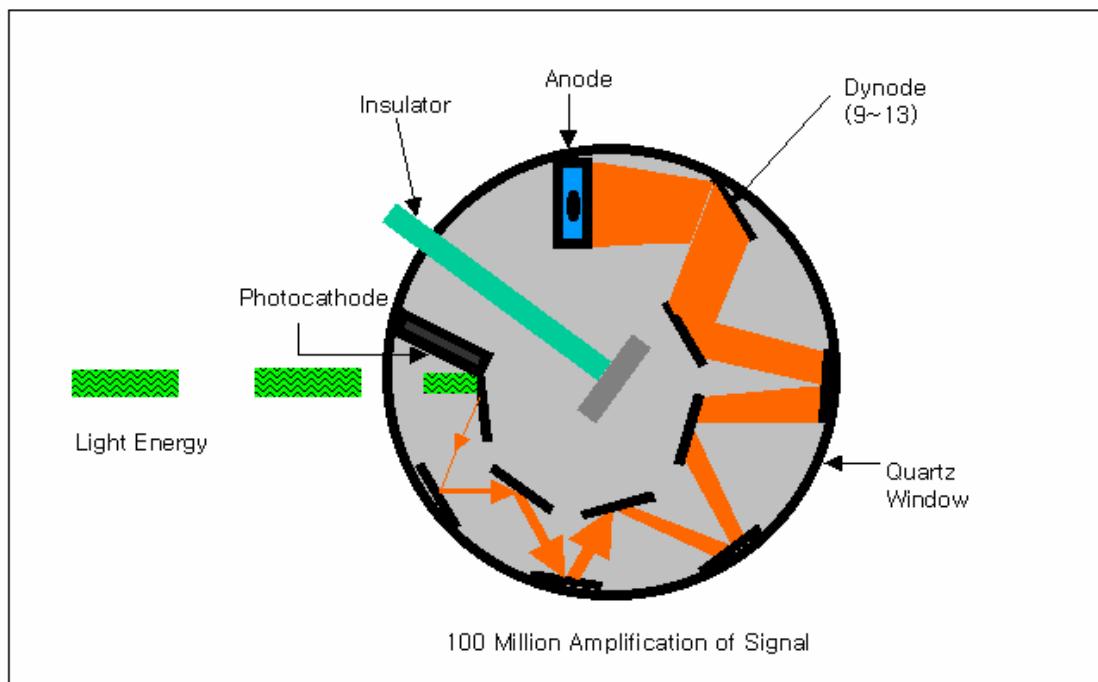


3) Litrrow type



4. 검출기(Detector)

- 1) 광전증배관(Photomultiplier Tube)
- 2) 고체촬상소자(Solid-state Detector)



PMT의 작동원리

5. 간섭(Interferences)

- 1) 분광학적 간섭(Spectral Interference)
- 2) 물리적 간섭(Physical Interference)
- 3) 화학적 간섭(Chemical Interference)
- 4) 이온화 간섭(Ionization Interference)
- 5) 비특정 간섭(Non-specific Interference)

6. Modifier

- 1) Chemical modifiers for specific matrices in GFAAS

Interfering	Analyte	Modifier	Effect
NaCl	Cu, Pb, Cd	NH ₄ NO ₃	Removal of NaCl through formation of NH ₄ Cl
Seawater	Cr, Ni	Mg(NO ₃) ₂ , HNO ₃	Reduce background signal, minimizes

			interferences
	Mo, Mn, Pb, V	Ascorbic acid	Suppresses matrix interferences
NaClO ₄ Alkali metal halides Al, Mg halides	Cu	Na ₂ O ₂	Reduce interferences caused by this salts in water and seawater
Blood	Pb	Triton X- 100	Dispersing agent – Facilitates dispensing
Serum & Blood	Al, Cr, Mn	Dilute Triton X-100	

2) Chemical modifiers for specific elements in GFAAS

Analyte	Modifier	Effect
As	Ni, Pd	Permits a higher ashing temperature and enhances the signal
Cd	H ₃ PO ₄ + Mg(NO ₃) ₂ (NH ₄)H ₂ PO ₄ Pd	Conversion to less volatile phosphate which atomizes at a higher temperature
Pb	H ₃ PO ₄ + Mg(NO ₃) ₂ (NH ₄)H ₂ PO ₄ EDTA, Citrate Oxalate	Permits a higher ashing temperature and stabilizes the signal

7. 바탕보정법(Background Correction)

- 1) D2 lamp법
- 2) Smith – Hieftie법
- 3) Zeeman법

8. Terminology

- 1) 감도(Sensitivity = Characteristic concentration = 특성농도)
 - 1% 흡광도를 가질 때의 원소의 농도
 - 0.0044 Absorbance를 가질 때의 원소의 농도
 - 보통 감도의 20 ~ 200배 범위에서 Beer-Lambert law에 따름
(working range 예상)
 - 감도 = $(0.0044 \times \text{Conc}) / \text{Mean Abs of STD}$
- 2) 특성질량(Characteristic Mass; pg)
 - GFAAS에서 0.0044 Abs를 줄 때의 분석성분의 질량
 - 특성질량 = $(0.0044 \times \text{Conc} \times \text{Sample volume injected}) / \text{Mean Abs of STD}$
- 3) 검출한계(Detection Limit)
 - 검출가능한 농도의 가장 낮은 한계
 - 95(99.5)% 신뢰도를 가지고 검출될 수 있는 농도
 - 바탕값의 흡광표준편차의 3배
 - 검출한계 = $(3 \times \text{SD of BLK} \times \text{Conc}) / \text{Mean Abs}$ (IUPAC recommended)
 - 검출한계 = $(2 \times \text{SD of BLK} \times \text{Conc}) / \text{Mean Abs}$
- 4) 정량한계(Limit of Determination = Quantatation Limit)
 - 분석성분의 함량이 지극히 낮아서 전혀 검출이 안되는 경우나
 - 분석성분의 농도가 적게 함유되어 있는 검출한계 근처에서의 값은 상대적으로 큰 잡음(noise)때문에 확률적인 의미만을 갖으므로
 - 정량한계 = $5 \sim 10 \times \text{D.L.}$
- 5) 표준물질의 범위 정하기(Choosing Calibration Standards)
 - 검정곡선을 산출하는 방정식에 따라 다름
 - 일반적으로, S1이 검정곡선의 직선범위(LDR) 안에 있어야 함
 - Linear Dynamic Range = $10^3 \times \text{D.L.}$ (Flame AAS)
 $10^2 \times \text{D.L.}$ (GFAAS)
- 6) 통계적 파라미터(Statistical Parameters)
 - 정확도(Accuracy) = 측정값의 참값에 대한 근접도
 - 정밀도(Precision) = 측정값들간의 근접도
 - 표준편차(Standard Deviation)
 - %상대표준편차(Relatively Standard Deviation; % RSD) = $(\text{SD} / \text{mean X}) \times 100$

<Vapor Generation Atomizer;VGA>

1. 정의 - 적당한 조건에서 Redox 반응에 의해 쉽게 Hydrides를 형성하는 원소에 적용

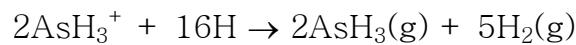
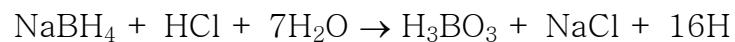
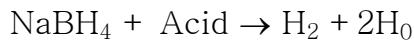
2. 대상

1) Hot Vapor - As, Se, Te, Bi, Sn, Sb, **Ge, Pb**

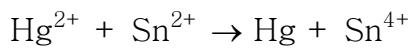
2) Cold Vapor - Hg

3. 반응 Mechanism

1) Hot vapor



2) Cold vapor



4. Hydrides and Nomenclature

원소	수소화물
As	AsH ₃ (arsine)
Se	SeH ₂
Te	TeH ₂
Bi	BiH ₃ (bismuthine)
Sn	SnH ₄ (stannane)
Sb	SbH ₃ (stibine)
Ge	GeH ₄ (germane)
Pb	PbH ₄ (plumbane)
Hg	Hg

5. Oxidation States

Preferred

As³⁺

Alternatives

As⁵⁺

Successful Pre-Treatment / Comments

Reduction with KI(Heating may be required)

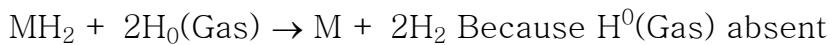
Se^{3+}	Se^{6+}	Reduction with 6–7M HCl(Heating may be required)
Te^{4+}	Te^{6+}	Reduction with 6–7M HCl(Heating may be required)
Bi^{3+}	Bi^{5+}	Bi^{5+} is unstable
Sn^{4+}	Sn^{2+}	Maintain correct Ph for hydride formation
Sb^{3+}	Sb^{5+}	Reduction with KI – spontaneous
Hg^{2+}	–	Ensure Hg^{2+} is stabilized in solution

6. Hydrides Interferences

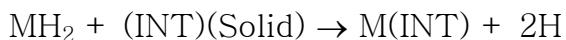
- In solutions ...



- In gas phase ...



- On surface ...



7. Overcome Hydride Interferences

- 1) Remove the interferent
- 2) Complex or mask the interferences
- 3) Alter HCl concentration
- 4) Alter NaBH_4 concentration

8. Optimizing Operation Order

- 1) Lamp warm-up(10 – 15 min)
 - 2) Lamp align
 - 3) Burner align
 - 4) Cell & VGA setting
 - 5) Cell align
 - 6)* Measure instrument blank (Without D.I water, Reductant, Acid Just air only)
 - 7)* Measure blank level (D.I water, Reductant, Acid simultaneously)
 - 8)* Instrument zero (D.I water, Reductant, Acid simultaneously)
 - 9) Start analysis
- c.f.) * means omit available

As과 Hg중 항상 Hg을 먼저 분석

<Pyrolytic Graphite Platforms>

Graphite tube atomizer(GTA)란 흑연재질의 튜브에 high current pulse를 흘려보냄으로써 발생하는 저항열에 의해 흑연튜브의 온도를 증가시켜 원자를 증기화시키는 것을 말한다. 이와같은 GTA에서 시료는 실제 furnace wall에 직접적으로 위치하게 되고 이 furnace tube를 가열함으로써 시료원자를 증기화시킬 수 있다.

이러한 GTA는 감도가 매우 좋고, operation이 간단하며, 완전한 분석 프로그램에 대한 자동화가 가능하다는 이점이 있지만 어떤 분석 조건하에서는 furnace parameters의 단순한 조작에 의해서만은 제어되지 않는 심각한 chemical vapor-phase interferences를 받기 쉽다. 이러한 방해는 쉽게 증기화되는 원자 (eg; mono halides, etc)의 경우에 더 많이 일어난다. 즉 쉽게 쉽게 증기화되는 원소들은 graphite tube의 wall온도가 최대원자화온도에 도달하기 전에 기화되어 tube 내의 공간상에 존재하면서 monohalides를 형성하고 일부는 tube 밖으로 손실되게 된다. (= analyte compounds -eg; mono halides-는 furnace의 온도가 그들을 분해시킬만큼 충분히 뜨거워지기 전에 손실된다) 이렇게 생성된 monohalides는 원자화가 일어나는 온도범위에 걸쳐서 계속 안정하게 존재함으로써 즉 원자화되지 않음으로써 방해를 주게 된다.

이러한 chemical vapor phase의 interferences를 효과적으로 감소하는 방법중의 하나가 platform을 사용하는 것이다. 물론 platform만으로는 interferences를 완전히 제거하기는 힘들고 적절한 온도프로그램과 modifier를 선택적으로 조합해서 사용하면 대부분의 difficult matrix의 sample에 대한 분석을 쉽게 할 수 있다. 물론 platform 한 가지 만을 사용해도 상당한 효과를 볼 수 있다. 위에서 분석을 쉽게 할 수 있다는 것은 시간이 많이 소요되는 standard addition이나 시료의 전처리를 하지 않고 분석할 수 있다는 것을 의미한다.

위의 interferences의 발생 mechanism에서도 알 수 있듯이 일반적으로 graphite tube 공간상의 온도는 tube wall보다 100 ~ 300°C정도 낮기 때문에 maximum absorbance peak가 보이는 시간이 wall 방식보다 늦기때문에 platform을 사용할 때는 반드시 온도프로그램을 platform에 맞게 바꾸어 주어야 한다. 물론 그럼에도 불구하고 platform을 사용하는 것이 wall heating 방식보다는 다소 감도가 떨어지는 것은 사실이다. 그러므로 원자화온도가 2400°C를 넘는 Cr, Al, V과 같은 원소는 wall heating 방식이 좋다. 그러나 volatile한 원소에 대해서는 plarform을 사용하는 것이 좋다.

궁극적으로 platform을 사용하는 목적은 sensitivity를 증가시키기 위한 것

이 아니라 interferences를 감소시키는 데에 있다.

1. Placement of platform in the graphite tube
2. Alignment in the AA light path
3. Sample dispenser adjustment
4. Sample volume optimization
5. Platform temperature program – Dry, Ash, Atomization, Cool down

ICP-OES의 역사

유도결합플라스마 방출분광법(ICP-OES)은 1884년 Hittorf가 낮은 압력에서 electrodeless ring discharges를 최초로 발견한 이후 1891년부터 1927년 사이에 Thomson에 의해서 더 깊은 연구가 이루어졌다. 특히 러시아 과학자 G.I. Babat는 1940년대에 행해진 연구의 업적을 볼 때 유도결합플라스마의 생성에 대한 확실한 개척자라고 말할 수 있다. Babat는 generator의 frequency가 높을수록, 전류가 낮을수록 안정한 플라스마를 형성하고 유지하기 위하여 전력소모(power consumption)가 요구된다는 것을 알았다. 일단 처음 방전에 위해 형성된 플라스마는 압력이 대기압 수준으로 같아지면서 계속적으로 유지된다. 이 때 당시 Babat의 기본적인 목적은 산업적 용도를 위해서 30 – 50 kW의 power를 사용하는 실험실적 플라스마를 개발하는 것이었다.

대기압에 놓인 열린 관의 끝을 통하여 개스를 흘려줌으로써 유지되는 유도결합플라스마는 원래 매우 높은 온도하에서 crystals를 증식할 목적으로 1961년 Reed에 위해서 처음으로 시도되었다. Reed는 quartz tube에 플라스마개스를 접선방향(tangential flow)으로 도입하였는데 이렇게 함으로써 개스가 플라스마를 순환시켜서 플라스마가 유도코일로부터 휩쓸려 편향되는 것을 막아준다고 제안하였다. Reed는 또한 ICP가 분광화학적 source로 사용될 수 있다는 잠재성을 지적하였는데 탄소전극의 약점이 없으면서도 매우 높은 온도를 가진 방출원으로서의 분석에 이용될 수 있는 가능성은 1964년 영국의 Greenfield 와 1965년 미국의 Wendt 와 Fassel에 의해 알려지기 시작했다.

1960년대 중반에 영국의 Greenfield 그룹과 미국의 Fassel 및 그의 동료들은 각기 독립적으로 광학방출분광법의 들뜸원으로서 ICP를 개발했는데 전통적인 arc나 spark emission sources와는 달리 ICP sources는 liquid samples를 도입해서 분석하는 용도로 사용되었다. ICP 방출분광법은 원자흡수 및 불꽃방출법에서 고전적으로 사용되는 flame sources와 같이 간단할 뿐만 아니라 종종 불꽃법에서 나타나는 matrix interferences로부터도 상대적으로 자유롭기 때문에 원소분석에 있어서 광학방출분광법의 재 부흥을 가져오게 된다.

이들 초창기 연구자들에 의해 오늘 날 산업 전반에 걸쳐서 사용되고 있는 ICP sources에 대한 근본적인 이해가 이루어졌다. 개발 초기 당시 많은 ICP 기기는 높은 RF power의 사용과 - 최대 24 kW - 많은 부분품들의 조합으로 이루어졌다. Greenfield와 그의 동료들은 플라스마를 점화하기 위하여 Tesla coil의 사용을 제안하였으며 플라스마의 중심속으로 시료를 분무시키는 형태의 오늘날 사용되는 시료도입 기술을 개발하였다. Greenfield 와 그의 동료들은 분석을 위한 도구로서 ICP 개념에 대한 특허를 취득했으며 Radyne에 의해서 이 기술이 판매되기 시작했지만 매우 적은 수의 기기만이 설치되었을 뿐이었다. 그렇지만 이러한 기술은 빠

르게 발전하여 수용액에서부터 oil과 같은 organic matrices에 이르기까지 광범위한 영역에 응용되기 시작해서 1960년대 말까지 플라스마기술의 분석조건 (performance parameters)들이 원자흡수법과 비교되어 문헌상으로 잘 확립되었다. 1969년 Dickinson 과 Fassel은 ICP-OES의 검출한계를 10^2 정도 낮은 0.1 - 10 ng/ml까지 낮추는데 성공했다. 이들은 도넛(doughnut) 모양의 구멍에 해당하는 플라스마의 중심속으로 시료를 도입시키는 완전히 새로운 기술을 이용했는데 중요한 것은 이들이 ICP-OES 가 routine application에 있어서 분석기술의 바이블이다라고 말할 수 있을 만큼 ICP-OES에서 나타나는 주요 방해에 관한 데이터를 확립하였다는 점이다.

70년대 초의 이러한 발전은 새로운 디자인의 토치와 다중채널직접판독방식의 검출기를 갖는(multi-channel direct reader spectrometers) 분광계의 사용을 결합함으로써 다원소 동시분석용 ICP-OES가 개발되었다. Greenfield 와 그의 그룹은 ICP-OES 의 개념을 신뢰할 수 있고 유용한 분석기술로 더욱 확대하여 분석 시 나타날 수 있는 문제에 대한 실제적인 해결에 대한 연구를 계속했다. 한편 initiative 의 논란이 있었던 비슷한 시기에 행해진 Fassel과 Dickinson의 연구는 1972년에 Souilliart과 Robin, 그리고 Boumans와 de Boer에 의해서 완전히 다른 hardware 와 parameters를 사용한 것이었음이 입증되었다. 최초의 상업적 분광방출분광기는 1975년 Applied Research Laboratories (ARL)에 의해 선보였는데 이 시기에 도입된 기기의 대부분은 기본적으로 ICP source를 atomic absorption이나 직접판독방식의 arc, spark spectrometer에 첨가하는 방식이었다.

1980년대 초에는 27.12 MHz 라디오파수(radio frequency)를 표준으로 하는 모델이 개발되었는데 여전히 크기가 매우 크고 무겁고 값이 비쌌다. 이와 같이 제 1 세대 ICP-OES의 비용이 높은 이유는 기본적으로 높은 초기구입비용 때문이기도 했지만 ICP-OES 장치들의 높은 전력소비와 비싼 아르곤가스 때문이었다.

1980년대 중반에는 외부의 PC를 통해서나 microprocessor를 내장해서 spectrometer와 accessories를 중앙조정하는 방식을 도입한 제2세대 ICP-OES 기기가 생산되었다. 이때까지 시장은 비용이 덜 비싼 sequential scanning monochromator design과 simultaneous multi-element system으로 분명하게 나뉘어 있었다. 당시 polychromator의 근본적인 이점은 값비싼 비용을 절약하면서 시료의 처리능력(productivity ; throughput)을 향상시킬 수 있다는 것이었는데 구매 시점에서 결정된 분석과장밖에는 사용할 수 없다는 단점이 있었다.

1980년대 중반에는 plasma source에 대한 검출기로서 mass spectrometer를 사용하고 simultaneous ICP-OES 보다 분석속도는 빠르고 감도가 훨씬 증가된 새로운 응용법 즉 ICP-MS가 개발되었다.

Varian은 1991년에 처음으로 Liberty series라는 테이블 위에 올려 놓는(bench top) 형태의 sequential ICP-OES를 개발하였다. Liberty series는 - full PC

control 및 혁신적인 optical design과 전력 및 아르곤의 낮은 소비뿐만 아니라 적은 초기 구입비용과 작아진 기기크기 - 등의 특성을 지닌 제3세대 ICP-OES 시대를 열기 시작했다. Liberty series는 우수한 RF coupling efficiency를 보임으로써 특히 difficult samples와 organic solvents에 뛰어난 성능을 가지고 있다. Liberty의 DISC - Direct Serial Coupling of the impedance matching network to the induction coil - 과 40 MHz 동작주파수는 플라스마의 background levels를 낮추어 주고 더 안정된 플라스마를 만들어 준다. Liberty의 optical design은 4차 분광차수(spectral orders)를 사용하여 가장 우수한 분해능(resolution)을 제공하며 large illuminated holographic grating을 사용함으로써 빛의 효율이 좋다. Liberty는 또한 전 화면에 대해 color graphics 및 모든 spectrometer parameters에 대한 중앙조정방식에 의한 자동조절 소프트웨어를 도입하였다.

한편 1991년 초에 Thermo Jarrell Ash는 Bonner Denton 의 연구에 근거한 CID 형식의 동시분석용 ICP-OES인 IRIS를 선보였다. IRIS는 echelle 광학적 배치를 채택하고 동시 및 순차적 분석 - 순차적 분석은 별도의 소프트웨어의 제어를 통해서 - 의 기능을 가졌다. 사실 IRIS는 전하전달소자검출기(Charge Transfer Device detector)를 채택한 상업적으로 의미있는 최초의 동시측정(simultaneous) ICP-OES였다. 이 시스템은 모든 파장을 분석할 수 있는 세련스러우면서도 단순한 광학시스템의 특성을 지녔지만 아마도 초창기 CID detector의 불완전한 특성 - 분해능(UV에서 10 pm) - 과 소프트웨어의 미발달로 완벽한 기능을 수행하는데는 방해가 많았다. 그 중의 하나가 UV light efficiency가 떨어지는 것인데 이는 detector에 유기 인(organic phosphor layer ; Metachrome II) 을 코팅하여 짧은 파장의 광자(short wavelength photons)를 더 긴 파장으로 변환(longer wavelength)함으로써 최소화 할 수 있게 되었다. IRIS system이 initiative로서 갖는 중요성 때문에 유통체제인 Windows software 또한 고객들에게 많은 관심의 대상이 되고 있으며 1994년에는 수평측정(axially viewed) IRIS - IRIS AP - 가 나오게 된다.

1991년 ARL은 최초의 상업적인 axially viewed ICP system - Maxim - 을 선보였다. 이 시스템은 echelle optical system이 vertical plane에 배열된 다소 혁신적인 구조를 가지고 있었다. Horizontal plasma란 echelle system의 dispersion pattern을 얻을 때 방출빔이 위, 아래 수직방향으로 두 차례 반사하기 전에 끝면을 통해서 보이는 방식이다. 사실상 이 시스템은 두 개의 Czerney-Turner monochromators를 가진 것과 같은데 하나는 X 축에 대한 분산을, 다른 하나는 Y 축에 대한 분산을 수행한다. 이 때 Echellogram은 mask를 통하여 보이게 되며 생성된 images(상;象)는 fibre optic을 통하여 24개의 분리된 discrete PMTs로 전달되게 된다. 전체의 optics assembly는 일정한 온도를 유지하고 물리적 저항을 막기 위해 아르곤가스로 채워진 carbon fibre bath에 위치한다. 그런데 Maxim이 가진 결정적인 문제는 제대로 작동하지 않는다는 것이었다. 따라서 처음부터 customer

deliveries가 자꾸 연기되게 되었고 그 결과 기기에 대한 시장의 신뢰를 잃게 된다. 오늘날에도 Maxim customer들은 여전히 기기의 유지, 관리의 안정성 문제에 신경을 쓰고 있는 형편이며 ARL이 Fisons에 팔림으로써 상황이 계속 악화돼 오고 있다.

1993년에 Varian은 세계 최초로 완전 자동화된 UltraMass ICP를 개발한다. 현재 UltraMass는 PC 조절에 의한 진정한 의미의 완전자동화라는 기록을 계속하고 있다. 즉 최초로 플라스마의 X, Y, Z 위치 자동 조절과 power 설정, gas 유량 및 ion optics의 조정 등이 모두 PC에 의해서 이루어진다. 또한 UltraMass는 ICP-MS 시장에 Turner interlaced coils와 높은 RF coupling efficiency를 가진 RF system 그리고 이차방전(secondary discharge) 제거라는 신기술을 속속 도입하였으며 소프트웨어의 성능 향상과 SPS-5 auto-diluter와 같은 유용한 부대장치들(accessories)도 연달아 발표함으로써 시장을 계속적으로 증가시켜오고 있다.

1993년 1월 Perkin Elmer는 모델명 Optima라는 simultaneous ICP-OES를 생산했는데 이 시스템이 simultaneous ICP에 대한 첫번째 성공적인 CCD technology였다고 할 수 있다. Optima는 Segmented Array(구획된 배열) CCD Detector (SCD) 와 echelle optical configuration을 채택하였는데 SCD는 72원소에 대해서 각각 3 - 4개의 기본파장을 판독하기 위하여 pixel arrays를 불연속적인 파장 위치에 배열한 특징을 가지고 있다. 비록 이 spectrometer의 optical system이 복잡하고 소프트웨어는 볼품없는 것으로 평가되고 있지만 Optima는 그것을 선보인 이래 simultaneous ICP system 판매에서 여전히 선두를 달리는 등 강한 성공을 이루었다. Optima series는 처음에는 axial 방식을 그 다음에는 dual viewed configurations를 그리고 최근에는 대략 US \$80,000-90,000정도의 낮은 가격이면서 'single channel' UV 만을 가진 version 의 Optima simultaneous system을 연이어 선보이고 있다.

1994년 Varian은 axially viewed plasma 방식의 Liberty 150 AX Turbo - ICP spectrometer를 시장에 내놓았다. 특히 Axially viewed plasma는 radially viewed plasma systems에 비해서 8-10 배 개선된 검출한계를 제공한다. Liberty 150 AX는 다른 axial ICP-OES systems에 비교하여 우수한 분석능력을 제공하는 일련의 혁신적인 기술을 도입하였는데 Cooled Cone Interface, Axial Plasma Optimized Coil 그리고 Anti-Arc Resonance Coil 등이 그것이며 이는 특히 difficult samples에 대하여 뛰어난 분석능력을 제공해준다. Liberty 150 AX는 routine analysis에 대하여 axial design의 한계를 극복하여 이제는 굳이 radial design 시스템을 사용할 필요 없이도 분석할 수 있는 능력을 갖추고 있다.

1997년 Varian은 Liberty Series II로 sequential ICP-OES 분야에서 일약 선두에 오르게 된다. 이것은 Varian sequential ICP-OES 강력한 장점 - Liberty Series II는 기본적으로 Liberty가 지닌 강점을 가질 뿐만 아니라 새로운 RF system 기술

로 분석속도의 단축과 분해능의 개선, Plasma96 user interface와 획기적인 소프트웨어 플랫폼 - 때문에 가능했다. 또한 Liberty Series II 는 Microsoft's Windows95 32 bit multi-tasking operating system과 호환되는 소프트웨어를 가진 최초의 ICP-OES로도 기록된다.

1998년 Varian은 Vista CCD instrument를 개발하면서 simultaneous ICP-OES 시장에 진입하게 된다. 오직 ICP-OES 분광학적 분석만을 위해 주문제작된 최신 기술의 검출기는 모든 과장을 탐색(scan ; 스캔 ; 주사), 분석할 수 있으므로 하나의 검출기로 충분하며, 강하고 안정적인 RF 시스템과 시료도입부의 시료의 물리적 성질에 대한 뛰어난 확장성으로 Axial 타입 한 가지로 충분함으로 조합한 Dual View 시스템이 필요하지 않으며, Duplex Readout Circuitry(2개의 판독회로)에 의한 빠른 신호판독과 처리능력은 Vista를 ICP-OES 시장에서 가장 우수한 기기로 자리매김하게 되었다.

ICP-OES의 종류

1. 측정방식(optic 설계)에 따라
 - 1) 순차분석형(sequential type) : Liberty Series II
 - 2) 동시분석형(simultaneous type) : VISTA-PRO, VISTA-MPX
2. 토치 방향에 따라
 - 1) 수직형(radial type) : Liberty Series II RLD, VISTA- PRO RLD, VISTA-MPX RLD
 - 2) 수평형(axial type) : Liberty Series II AXL, VISTA- PRO AXL, VISTA-MPX AXL
1. 분광계 아웃가스(outgassing)에 따라
 - 1) 에어형(air type) : Liberty Series II Air
 - 2) 퍼지형(purge type) : Liberty Series II Purge, VISTA- PRO, VISTA-MPX
2. 검출기 종류에 따라
 - 1) 광전증배관형(PMT; Photo Multiplier Tube type type) : Liberty Series II
 - 2) 전하전이검출기형(CTD; Charge Transfer Device type)
 - ① 전하결합검출기형(CCD; Charge Coupled Device type) : VISTA-PRO, VISTA-MPX
 - ② 전하주입검출기형(CID; Charge Injected Device type)

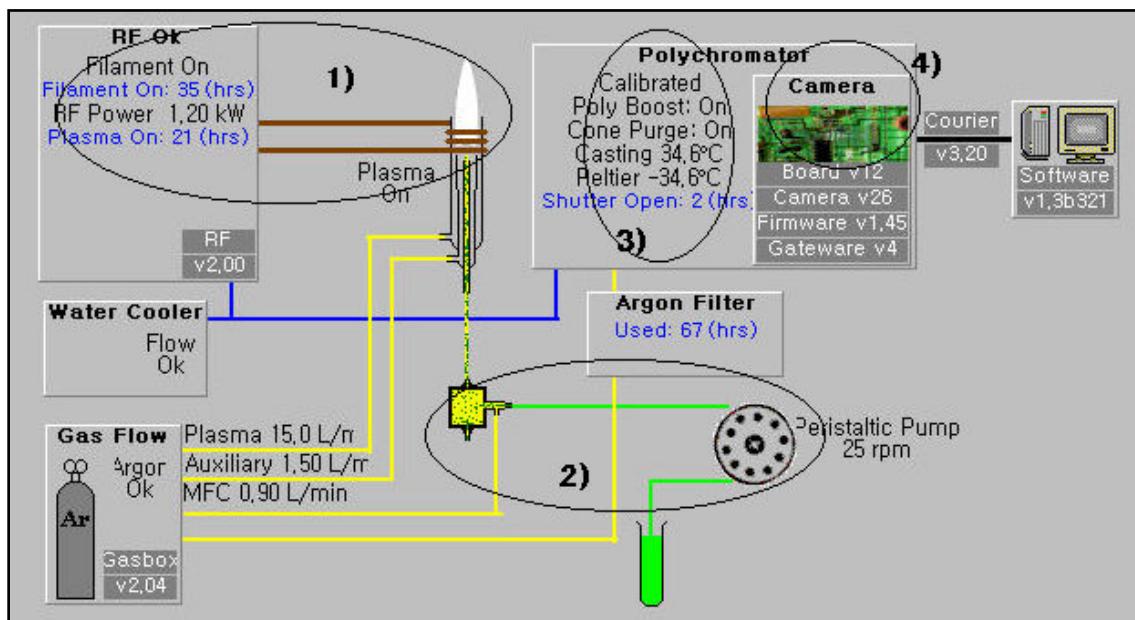
ICP-OES의 이론

유도결합플라스마방출분광계(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer ; ICP-OES)는 다음과 같은 주요한 4부분으로 이루어 진다.

- 1) 최외각전자를 들뜨게 하는 들뜸원 (excitation source)
- 2) 시료도입부 (sample introduction system)
- 3) 분광계 (spectrometer)
- 4) 검출기 (detection system)

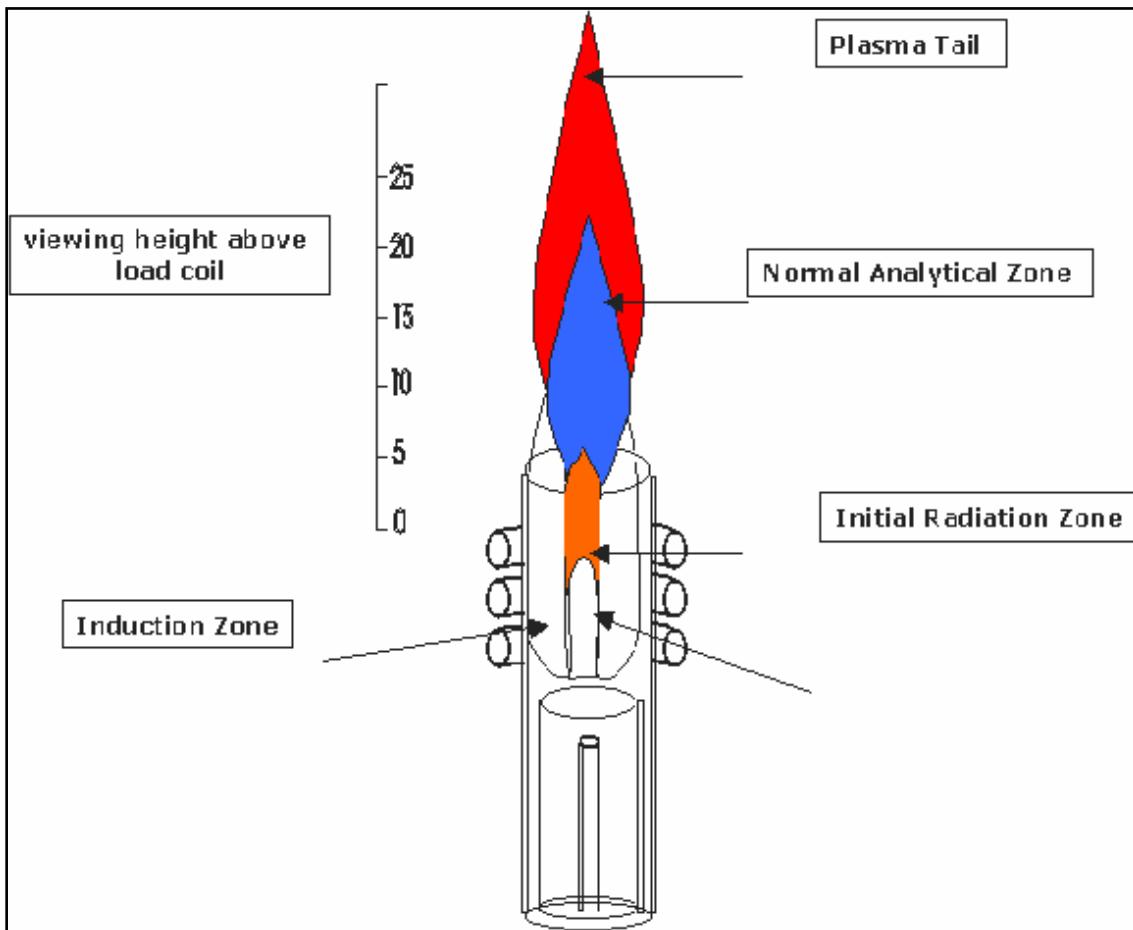
ICP 들뜸원의 온도는 매우 높기 때문에 대부분 1가전하이온들(singly charged ions)이 가장 많이 생성되지만 들뜬 원자화학종(excited atomic species) 또한 상당한 비율로 존재한다. 이와 같은 ICP 들뜸원으로 시료를 주입하여 탈용매(desolvation ; 탈수)와 들뜸과정(excitation)을 거쳐 복사선을 방출해주도록 하는 부분이 시료도입부이다. 분광계는 플라스마로부터 방출되는 복사선을 그들의 파장에 따라 분리하게 되며 검출시스템이 선택된 복사선의 세기를 측정하여 표준물질에 의하여 얻어진 복사선의 세기와 비교하여 정량을 하게 되고 선택된 복사선의 위치로부터는 정성의 정보를 얻는다.

ICP-OES의 구성



유도결합플라스마 (Inductively Coupled Plasmas)

플라스마란 양전하와 음전하의 수가 대략 동일한 이온과 전자로 이루어진 기체구름이라고 할 수 있다. 유도결합플라스마는 적당한 개스, 보통 아르곤 개스에 라디오파 발생기의 직접(directing) 혹은 결합(coupling)에너지를 가함으로써 생성된다. Coupling은 보통 토치를 2 – 4회 감싸고 있는 물에 의해 냉각되는 구리(water-cooled copper tube)로 된 차가운 ‘유도코일(induction coil)’에 높은 주파수의 전류를 통과시킴으로써 생성된 자기장에 의해 이루어진다. 이러한 유도기는 코일면 방향으로 작용하는 빠르게 진동하는 자기장을 형성한다. 이 자기장 속으로 중성의 아르곤 개스를 흘려주면서 spark 와 같은 어떤 수단에 의해서 아르곤 개스를 이온화하여 전자를 발생시킴으로써 플라스마가 최초로 생성된다. 이렇게 생성된 전자들은 자기장에서 가속되어 원자들이 전자를 잊고 이온화되는 에너지까지 빠르게 도달하게 해준다. 이 때 대부분의 아르곤 원자들은 플라스마가 스스로 유지될 수 있을 때 까지 충돌(collisions)에 의해서 계속적으로 이온화 되는데 이런 과정은 항상 연속적으로 발생하고 있으며 이것이 바로 플라스마이다. 아래 그림은 분석에 이용되는 전형적인 ICP source에 대한 것이다.



The Analytical ICP Source

강한 자기장 있는 이온과 전자들은 코일면을 향하여 흐르게 되고 중성의 아르곤 원자들은 충돌에 의해서 가열(heating)되어 플라스마의 높은 온도를 만들게 된다. 최대 10,000 Kelvin 정도의 높은 플라스마 온도는 대부분의 원자에 대해서 완전히 원자화 시킬 수 정도이다. 광학적으로 얇은 (optically thin) 플라스마의 특성은 대부분의 원소에 대해서 큰 직선성의 범위(linear dynamic range)를 갖게 하며 원자의 대부분을 1가의 양전하로 이온화 시켜준다. 이러한 이온들은 중성의 아르곤 원자나 전자들과의 충돌에 의해서 더 들뜨게 되고 이와 같이 들뜬 이온들이 다시 바닥상태(ground state)로 되돌아 가면서 바로 그들에 고유한 특성파장을 방출하게 된다.

※1) 유도결합플라스마 방출분광계(ICP-OES)란 플라스마라는 고온의 열원에 시료를 도입하여 들뜨게 한 다음 방출되는 선의 세기(intensity)와 위치(wavelength; λ)를 가지고 시료를 측정하는 기기이다.

들뜬 상태의 원자수는 플라스마의 모든 화학종이 지역적인 열적평형상태에 도달했을 때 Maxwell-Boltzman 공식에 의해 계산 할 수 있다.

$$\frac{N_p}{N_o} = \frac{g_p}{g_0} \exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) \quad \text{----- ①}$$

N_p : Number of atoms in p state

N_o : Number of atoms in ground state

g_p, g_0 : Statistical weight in p and ground state

$g_{(i)} = 2J_{(i)} + 1$ [J : Total angular momentum quantum number]

E_p : Excitation energy

k : Boltzmann constant (1.381×10^{-23} J/K)

들뜬 상태의 원자 혹은 이온들은 낮은 에너지 준위로 돌아올 때 각각의 들뜬에너지 차이에 해당되는 파장의 복사선을 방출하며 이 때 복사선의 세기는 각각의 들뜬상태 에너지 준위에 있는 원자수와 진동자 세기(oscillator strength)에 비례한다.

$$I_p = N_p 2\pi \lambda f_p \frac{he^2}{m \lambda_p^3} \quad \text{----- ②}$$

I_p : Emission intensity from p state

λ : Source depth

f_p : Oscillator strength of p state

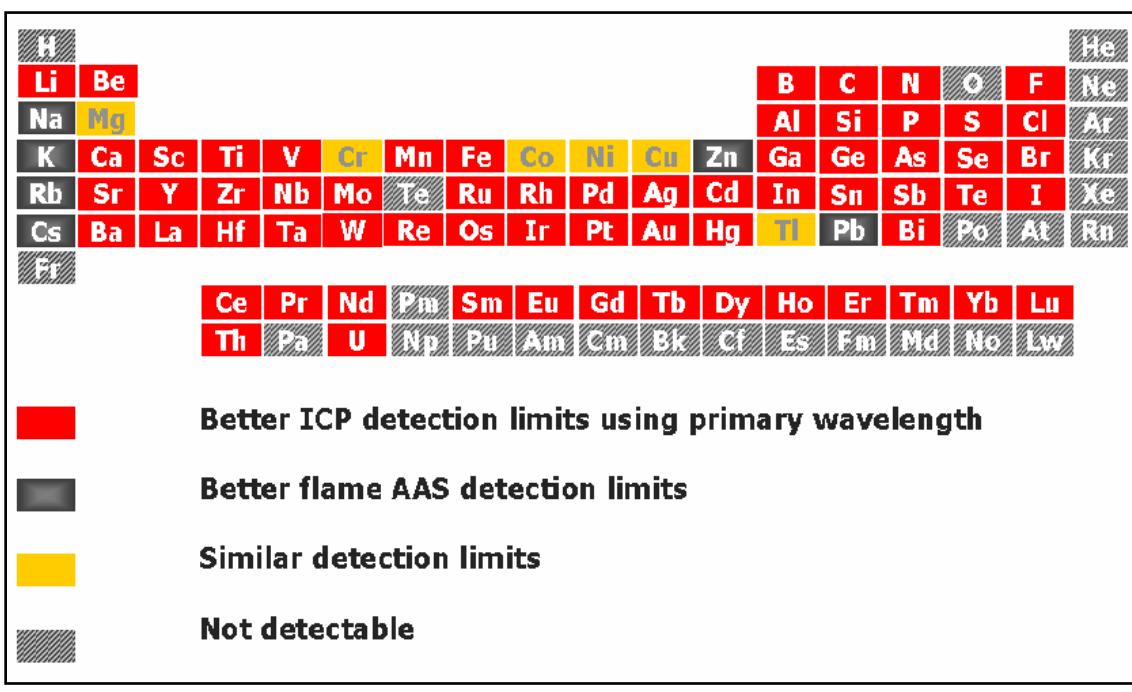
h : Plank constant (6.63×10^{-34} J . s)

m : Mass of electron

λ_p : Wavelength of the spectral transition

e : Charge of electron

ICP-OES는 주기율표(periodic table) 상의 거의 모든 원소를 분석할 수 있는데 일련의 원소들은 분광학적 특성이나(spectral properties) 물리적 성질(physical properties)로 인해 쉽게 분석할 수 없는 경우도 있다. 이러한 것에는 방사성 핵종(radioactive nuclides)이나 비활성기체(inert gases), 산소 등이 있다. ICP는 온도가 높기 때문에 아마도 다른 분석기술로는 어려운 refractory elements와 희토류원소(rare earths) 그리고 붕소(B), 베릴륨(Be), 리튬(Li)과 같은 가벼운 원소들(light elements)에 대해서도 분석할 수 있다. 스펙트럼이 UV 영역에 가깝게 존재하는 인(P)과 황(S) 같은 원소도 진공을 잡거나 퍼지(purged)를 해주어서 빛이 진행하는 경로상의 산소를 제거해주면 쉽게 분석할 수 있다.



플라스마는 아르곤 가스가 흐르는 3개의 동심원을 이루고 있는 석영튜브와 이 관의 상단에 위치하여 그 주위를 2 – 4회 감싸고 있는 유도코일에 의해 생성된다. 이렇게 석영튜브가 3개의 동심원을 이루도록 배열된 것을 보통 토치(torch)라 부른다. 토치에는 3곳으로 아르곤 가스가 흐르도록 되어 있는데 위치에 따라서 각각 중심(내부;inner), 중간(intermediate) 그리고 바깥(outer)가스 흐름(flow)이라고 한다. 중심가스흐름은 석영관의 중앙을 통하여 흐르는 것으로 시료도입장치 – 안개상자(spray chamber)와 분무기(nebulizer) –로부터 시료 에어로졸을 토치의 중앙 튜브로 운반하는 역할을 한다. 중간가스흐름은 이온화된 가스가 유도코일에 'short-circuiting'를 일으키는 것을 막아주는 전기적, 열적 절연체의 역할을 하며 지나친 과열로부터 토치와 코일을 보호해준다. 이러한 분리는 바깥가스흐름에 회전운동을 함으로써 이루어진다. 바깥가스흐름은 원래 단독으로는 플라스마를 유지시키는

역할을 할 수 없다고 생각되었으나 바깥가스 흐름만으로도 플라스마가 유지될 수 있다고 판명되었다.

플라스마를 형성하기 위해 토치에 흐르는 가스에 대한 명명은 다음과 같다 :

바깥관 (outer tube) = 플라스마가스(plasma gas flow; 냉각가스 : coolant gas)

중간관 (intermediate tube) = 보조가스 (auxiliary gas flow)

중심관(시료도입관; injector tube ; central tube) = 시료 혹은 분무가스(sample or nebulizer gas flow; 운반가스 : carrier gas)

플라스마 중심의 낮은 압력은 시료흐름이 토치의 중앙관을 통해 플라스마의 차가운 중심부를 통과하도록 해준다. 플라스마 중심관부의 낮은 온도는 ‘표피 효과(skin effect)’와 관련이 있다. – 유도코일에 의해 형성된 자기장이 일정하게 플라스마를 침투하지 못하기 때문에 가장 높은 전류의 흐름(전자밀도가 가장 큰) 즉 가장 높은 온도는 플라스마의 ‘표피’ 혹은 가장자리부근(edges)이 된다 – 시료에어로 졸이 마치 터널을 통과하듯 플라스마의 중심부를 통하여 흐르도록 하는 것(플라스마의 ‘doughnut’ 구조)은 원자나 이온의 흐름을 좁은 영역에 정렬하게 해주므로 ICP 기술의 좋은 감도와 큰 직선성을 갖게 해준다.

※2) 표피효과(skin effect)

고주파 전류가 흐르는 도체의 전류밀도는 표면부근에서 최대가 되고 표면에서 깊어질수록 감소한다. 플라스마가 도우넛 모양을 형성하는 것도 이 때문이다.

도체표면에서부터 깊이 δ 까지 전류밀도가 표면값의 $1/e$ 이 되면 δ 를 표피깊이(skin depth)라고 정의한다. 즉 아래 식에서 보듯이 표피깊이는 주파수의 제곱근에 역비례하기 때문에 주파수가 커지면 표피깊이는 작아지고 전류는 표면부근에서 최대가 된다.

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \nu \mu \sigma}}$$

ν : 주파수(Hz)

μ : 투자율 [= $4\pi \times 10^{-9} \mu_s$ (H/cm)]

μ_s : 비투자율

σ : 전도도($\Omega^{-1}cm^{-1}$)

이를 플라스마로 환원해 보면 플라스마의 표피부근에 전자밀도가 높고 중심쪽으로 들어갈수록 전자밀도가 적어지므로 플라스마 안쪽으로 터널이 형성되는 것처럼 보이고 이 터널을 통하여 시료가 흐르게 된다.

물론 아르곤 이외에 다른 가스, 헬륨(He)이나 질소(N₂)가 플라스마 가스로서 사용될 수 있으며 유기용매를 분무(aspirating)할 때 시료도입관의 끝에 탄소가 침적되는(carbon deposits) 것을 최소화하기 위하여 산소나 에어가 플라스마가스에 첨가될 수도 있다.

시료에어로졸은 플라스마속으로 들어가자마자 탈수(desolvated)되며 고체입자들의 용융(fused)과 분자의 분해(molecules decomposed)과정을 거쳐서 매우 짧은 시간동안에 원자화되고 들뜨게 된다. 플라스마내에서 분석원자의 들뜸은 아주 높은 에너지를 가지고 있는 아르곤가스에서 생성된 전자들과 중성의 아르곤원자들과의 충돌에 의해 발생한 에너지 전달을 통해서 일어난다. 들뜸이란 원자나 이온을 더 높은 에너지 단계로 옮겨주는 것이며 이렇게 들뜬 원자나 이온은 자발적으로 복사에너지를 방출하면서 다시 낮은 에너지 단계로 돌아가게 된다. 이 때 방출되는 복사선은 에너지 전이의 크기에 의해서 결정되며 파장으로 특성지워진다. 즉 이러한 파장들은 원소 그 자체의 특성이며 이 파장에서 측정된 방출 세기가 정량에 이용되는 것이다.

높은 온도를 가진 다른 모든 분광화학적 sources와 같이 ICP 또한 같은 온도 특성이나 경향(temperature profile or gradient)을 지닌다. 일반적으로 플라스마에서 가장 뜨거운 지역의 온도가 약 8,000에서 10,000 Kelvin 정도인데 더 높은 위치 즉 “플라스마꼬리(plasma tail)”의 온도는 4,000에서 6,000 Kelvin 정도이다. 플라스마는 일반적으로 위의 그림에서 보듯이 세 가지 중요한 지역으로 나뉜다. 플라스마의 가장 중요한 지역은 “보통의 분석지역 (Normal Analytical Zone ; NAZ)”이다. NAZ의 모양과 위치는 각 원소마다 다르고 분석에 이용되는 선택파장이 원자방출선(I)[atomic (I)]인지 이온방출선(II)[ionic(II)]인지에 따라서도 다른데 이 지역의 특성을 결정짓는 가장 중요한 두 가지 인자(parameters)는 RF power 와 nebulizer gas flow 이다.

서로 다른 원자들은 각기 다른 들뜸에너지와 이온화에너지를 갖기 때문에 최적의 감도 또한 플라스마에서 서로 다른 위치와 높이에서 측정함으로써 얻어진다. 예를 들면, 다른 지역보다 온도가 더 낮은 플라스마꼬리 지역은 일반적으로 알칼리 금속(Group I 원소들)에 대해서 최적의 감도를 제공하지만 온도가 낮은 열원(heat sources)으로서의 약점 - 이정도 온도에서는 원자 및 이온의 재결합(recombinations)이 발생하여 방해(interferences)를 줄 수 있음 - 을 모두 가지고 있다. 이러한 방해는 특히 axially viewed plasma systems에서 불리하다. 그러므로 플라스마의 적당한 관측 높이를 찾는 것(plasma viewing height)이 분석조건의 최적화(optimization)를 위해서 중요한 요소가 된다. 이런 점에서 플라스마 관측 높이를 PC 조정에 의해서 자동으로 찾을 수 있는 능력이 중요하고 Varian systems만의 핵심 장점이다. 뿐만 아니라 Varian systems은 신호(Signal) 와 바탕값(background)의 비(ratio)에 대해서라든가, 이온화 및 분자띠(molecular bands)에

대한 방해라든가 원소별, 과장별, 시료별로 플라스마의 적당한 위치를 관측함으로써 그 값을 최소/최대화 할 수 있다. 게다가 Varian systems의 viewing height 기능은 시료에 방해물질(interferents)이 있든 없든 간에 viewing height를 최적화 시킬 수 있는 우수성을 가지고 있는데 두 곡선이 교차하는 점이 방해가 없는 viewing height position을 가리킨다.

시료도입장치(Sample Introduction Systems)

ICP-OES의 시료도입장치는 시료를 플라스마 둘뜸원으로 운반해준다. 다른 많은 분석기술에서처럼 ICP-OES 또한 가장 일반적인 수용액에 녹아 있거나 희석되어 있는 경우 혹은 시료를 분해한다든가 다른 석유화학용매(petroleum solvents)에 의해서 희석된 시료와 같이 액체상(liquids)속에 존재하는 원소를 분석하는데 가장 적합하다. 이런점에서 ICP-OES는 원자흡수분광법(Atomic Absorption Spectrometry ; AAS)과 같은 분석기술과 비슷하게 보인다. 그러나 플라스마의 본성에 따라서 독특한 차이가 있는데 특히 그중에서도 플라스마 둘뜸원의 안정도를 유지하기 위하여 시료개스흐름과 시료주입량(liquid uptake rate) 사이의 일치(matching)가 중요하다. 한편 액상의 시료를 분석하는 것보다는 일반적이진 않지만 ICP-OES로 고체(solids)시료와 기체상(gaseous) 시료도 분석할 수 있다.

액상시료의 도입(Liquid Sampling)

시료도입장치는 기본적으로 액상의 시료에 대해서 운반개스에 실어 보낼 시료에어로졸을 만드는 것이다. 이 에어로졸은 플라스마의 안정도를 교란하지 않으면서 플라스마의 중심[플라스마의 단면은 표피효과에 의해 꼭 도너츠(doughnut)와 같은 둥근 고리모양 (환상면 ; toroidal)으로 되어 있는데 환상면 중심] 즉 도너츠 구멍속으로 시료에어로졸이 주입되어야 한다.

시료는 플라스마를 진행하면서 다음과 같이 단계별로 빠르게 변환된다 :

1. 탈수(Desolvation)
2. 고체입자의 용융(Fusion of solids)
3. 분자의 원소로의 분해(Molecular decomposition into elements ; atomization)
4. 원자의 둘쁨과 이온화 및 이온의 둘쁨(Excitation and ionization of atoms and excitation of ions)

들뜬 원자나 이온은 시료에 들어 있는 각 원소의 과장특성에 따른 복사선을 방출하면서 더 낮은 에너지상태로 자발적으로 돌아간다.

이런 과정을 통하여 중앙관이 막힌다든가(injector tube blockage), 신호의 흔들림이 크다든가(signal fluctuation), 잡음이나 불규칙적인 배수(noise or irregular drainage)가 일어난다든가 하는 문제 없이 재현성(reproducible)과 플라스마 내부로 시료의 대표성을 떨 수 있는 양이 주입되는 것(representative portion of the sample in the plasma)을 확보하기 위하여 충분한 수의 작고 균일한 방울인 에어로졸(aerosol)을 만드는 것이 핵심이다. 이상적인 원자화장치는 직경이 8 μ (microns) 이내의 방울을 만들어 준다.

ICP-OES에 액상시료를 도입하는 가장 일반적인 방법은 에어로졸을 만드는 분무기(nebulizer)와 큰 시료방울은 배출시켜 제거해 버리고 작은 에어로졸 시료만 플라스마로 운반해주도록 도와주는 안개상자(spraychamber ; 스프레이챔버)를 함께 사용하는 것이다. 분무기는 대개 기체의 압력차(pneumatically)나 초음파(ultrasonically)를 이용해서 에어로졸을 만든다. 시료가 빨리는 양은 분무기 자체만의 벤트리효과(venturi effect)에 달려 있든지 아니면 대부분의 경우에서와 같이 연동펌프(peristaltic pump)를 사용하여 분무기에 밀어준다. 분무기 자체만의 공기 압력차를 이용해서 시료를 도입하는 경우(self-aspiration) 시료의 점도차(different viscosities)에 의해서 시료의 흡입량(sample uptake rate)이 변화하게 되어 결과가 흔들리게 되므로 시료는 일반적으로 연동펌프를 사용해서 주입한다.

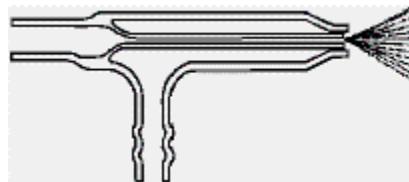
시료가 분무기 자체가 갖는 일반적인 흡입량(uptake rate)보다 적게 분무기로 들어가도록 펌프를 설정할 수도 있는데 이것은 시료의 소비량을 줄이고 시료에 따른 점도의 영향을 피할 수 있게 해준다. 공기 압력차를 이용해서 시료를 도입하는 방식(기압식 분무기를 사용하는 방식 ; pneumatic nebulization)을 사용하는 경우 시료의 에어로졸을 만드는데 사용되는 개스가 일반적으로 에어로졸을 플라스마로 운반하는데도 사용된다(즉 한 가지 개스가 에어로졸을 생성하고 이 에어로졸을 플라스마로 운반하는 이중 역할을 한다 - 시료용액은 분무기에 의해 안개와 같이 아주 미세하고 균일한 입자(aerosol)로 분무된 후 운반기체와 혼합된 뒤 플라스마로 도입된다. 그런데 분무기 자체는 연동펌프를 이용해서 시료를 밀어주는 것과 같이 어떤 수단을 쓰지 않으면 시료를 빨아들일 수 없다. 단, 어떤 기체를 고속으로 흘려주면 벤트리 효과로 인해 기압차가 생기게 되고 이 압력차이로 인하여 시료가 흡입된다. 다시 말해서 전체적인 ICP-OES에서 분무기만 따로 떼어서 생각해볼 때 이 분무기에 기압차를 생기게 하는 개스를 에어로졸을 만드는 개스라 하고 전체 ICP-OES에서 시료를 플라스마까지 운반해주는 개스를 운반개스라 한다. 그러므로 에어로졸을 만드는 개스와 이 에어로졸을 플라스마까지 운반해주는 개스가 같다는 말은 동일한 개스 즉, 한 가지 개스만을 사용해서 시료를 운반하고 에어로졸을 만든다는

의미이다. 따라서 생각해 보면 pneumatic nebulization 방식에서 한 가지 종류만의 개스를 사용하는 것은 효율적인 관점에서 상식적이다) 시료의 유량은 플라스마의 안정도를 확보하기 위하여 분무효율(nebulization efficiency)이 떨어지더라도 상대적으로 낮게 유지해야 한다. 불꽃원자흡수분광법(flame AAS)에서처럼 시료의 흡입량이 크면 아마도 플라스마가 불안정해질 것이다. 그래서 보통 ICP 시료도입장치에서 필요한 시료개스흐름은 약 1-2%정도의 시료의 분무효율을 가질 정도로 낮으며 이는 플라스마를 꺼뜨리지 않고 원하는 크기의 시료입자를 플라스마로 운반하는데 효과적이다. 기압식 분무기의 전형적인 시료흡입량은 1.0-1.5 ml/min이다.

ICP에서 흔하게 사용되는 몇 가지 pneumatic nebulizers가 있는데 가장 일반적인 것은 비교적 화학적 활성이 작고 제조하기 쉬운 glass로 된 것들이다. 이외에도 불산(HF ; hydrofluoric acid)이나 알칼리에 녹지 않도록 fluorinated plastics로 만들어진 것도 있다. 아래는 전형적인 glass concentric nebulizer의 그림이다. Concentric tube의 바깥관으로 아르곤개스가 흐르면 시료는 분무기의 끝부분에서 일어나는 벤트리 효과에 의해 중앙의 capillary를 통하여 흐른다.

운반개스 : 분무개스 : 시료개스 = carrier : nebulizer : sample

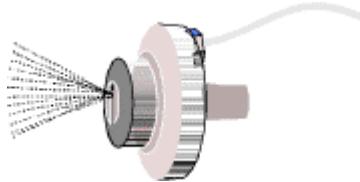
운반효율 : 분무효율(에어로졸) : 흡입(주입)효율 = transport : nebulization efficiency : aspirate(aerosol) : sample uptake



The Glass Concentric Nebulizer

아래에 보이는 것은 V-groove pneumatic nebulizer로 녹아 있는 고체의 양이 매우 많은 용액(solutions containing high amounts of dissolved solids)을 분석하는데 유용하다. 분무개스와 만나 작은 구멍을 통해 흐르면서 혼합됨으로써 에어로졸이 생성되는 시료는 V자 모양의 홈(V shaped channel)의 수직으로 아래에 있는 비교적 큰 구멍(보통 1-2 mm diameter)을 통하여 주입된다. 이처럼 간단한 디자인을 가지고 있는 V-groove pneumatic nebulizer는 막힘현상(blockage)이 일어날 확률이 적을 뿐 아니라 HF의 부식에도 견딜 수 있는 PTFE와 같은 재질로 쉽게 만들 수 있다. 그러나 이와 같은 pneumatic nebulizers의 큰 단점은 흡입된 시료 전체의 불과 1 – 3% 만이 플라스마에 도달하는 것과 같이 운반효율(transport efficiency)이 비교적 낮다는 점이다. 이렇게 pneumatic nebulizer와 같이 운반효율이 낮을수

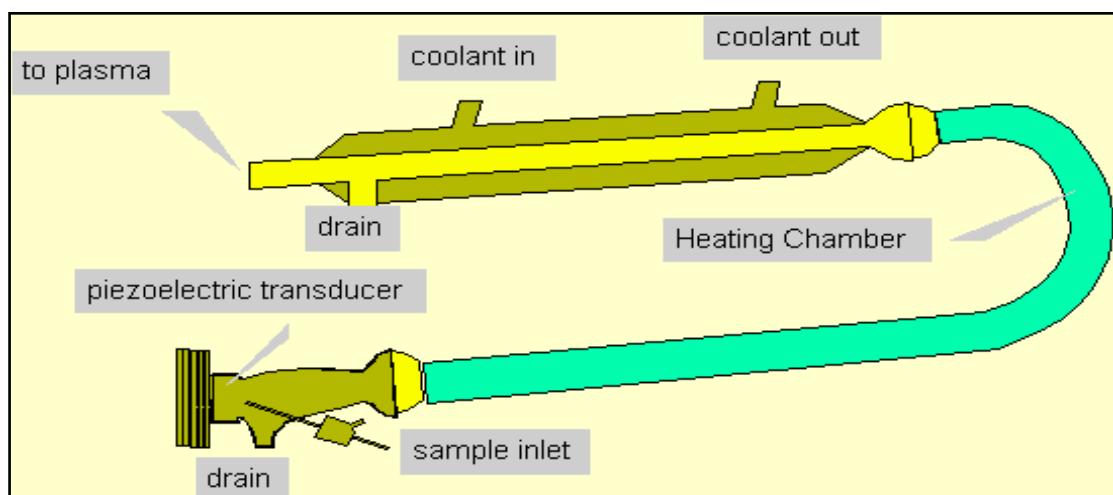
록 시료도입장치를 빠르고 완전하게 세척함으로써 기억효과(memory effects)에 의한 피크 끌림(peak drag ; effects of carryover)을 최소화 할 수 있도록 spray chamber의 설계가 세밀하게 이루어져야 한다.



The V-groove Nebulizer

초음파분무법(Ultrasonic nebulization ; USN)은 일반적인 pneumatic nebulization에 비해서 개선된 검출한계(detection limit)를 제공한다. USN은 시료를 초음파로 진동하는(vibrating at ultrasonic frequency) piezo-electric crystal에 주입함으로써 pneumatic nebulizers보다 훨씬 높은 nebulization efficiency로 상당히 많은 양의 매우 미세한 에어로졸을 만든 다음 시료운반가스를 사용하여 플라스마로 불어 넣어준다.

USN은 분무효율이 매우 높기 때문에 탈용매용기(desolvation chamber)에서 에어로졸의 용매를 제거해 주어야 한다. 그렇지 않으면 플라스마가 불안정해지게 되며 심지어 플라스마가 꺼질 수도 있다. 그러나 USN 장치에 desolvation chamber를 추가하는 것은 확실히 세척시간을(washout times) 증가시켜 기억효과(memory effects)를 증가시키게 되고 이것은 더 낮은 검출한계와 감도의 증가를 방해한다. Piezo electric transducer를 수동으로 세척해주면 시스템의 세척시간을 빠르게 할 수 있다. 아래 그림은 전형적인 초음파 분무기를 보여준다.



Schematic diagram of the Cetac USN 6000 AT Ultrasonic Nebulizer

