

= 단신 =

동위원소희석 유도결합플라스마질량분석법에 의한 저 합금강 표준시료중의 Ni, Cr, Mo의 분석

서정기* · 우진춘 · 민형식 · 임명철
한국표준과학연구원 무기분석그룹
(2002. 10. 11 접수, 2002. 12. 20 승인)

Determination of Ni, Cr, Mo in Low Alloy Steel Reference Materials by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Jungkee Suh*, Jinchoon Woo, Hyungsik Min and Myeongcheul Yim
Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation, Korea Research
Institute of Standards and Science, P.O. Box 102, Yusung, Taejeon, 305-600, Korea,
(Received Oct. 11, 2002, Accepted Dec. 20, 2002)

Abstract : Isotope dilution mass spectrometry (IDMS) was applied to the determination of Ni, Cr, Mo in low alloy steel reference materials. The Mo isotope ratio measurement was performed by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP/MS) using ammonia as a reaction cell gas. In the case of Ni and Cr measurement, all data were obtained at *medium resolution mode* ($m/\Delta m=3000$) of double focusing sector field high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP/MS). For the method validation of the technique was assessed using the certified reference materials such as NIST SRM 361, NIST SRM 362, NIST SRM 363, NIST SRM 364, NIST SRM 36b. This method was applied to the determination of Ni, Cr and Mo in low alloy steel sample (CCQM-P25) provided by NMIJ for international comparison study.

Key words : IDMS, DRC-ICP/MS, HR-ICP/MS, Ni, Cr, Mo, low alloy steel, NIST SRM

1. 서 론

사중극자 유도결합플라스마질량분석기 (Quadrupole-Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry, Q-ICP/MS)는 일반적으로 분해능 (Resolution, $R=m/\Delta m$)이 약 400인 저 분해능 기기이다. 그러므로, 많은 다 원자 간섭이온 (polyatomic species)에 의해 영향을 받게 되며, 특히 m/z 40-80 범위의 질량범위에 있는 원소를 정량 할 경우 더욱 간섭이 심하다.¹

고 분해능 유도결합플라스마질량분석기 (High Resolution-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, HR-ICP/MS)는 분해능이 약 3000-10,000 정도이며 대부분이 경우 간섭이온을 분석성분으로부터 분리할 수 있다. 그러나, 가격이 매우 고가일 뿐 만 아니라, 분해능을 높일 경우 감도가 크게 감소한다. 일반적으로 분해능을 10,000으로 증가시킬 경우 분해능이 300에서의 감도의 약 1% 수준으로 떨어진다.² 그리고 고 분해능 일 지라도 어떤 원소의 경우는 간섭이온을 분리할 수가 없다. 예를 들면, ⁴⁰Ca과 ⁴⁰Ar을 분리하기 위해서는 약 20,000 이상의 분해능을 필요로 한다. 동적반응셀 유도결합플라스마질량분석기^{3,5} (Dynamic Reaction

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)42-868-5368 Fax : +82+(0)42-868-5042
E-mail : jksuh@kriss.re.kr

Cell-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, DRC-ICP/MS)가 1999년 소개된 이후 화학적인 반응을 이용하여 Ar이나 Cl에 의해서 생성되는 분자이온의 간섭을 크게 제거할 수 있음을 보여주고 있다. DRC-ICP/MS를 사용하는 경우는 NH₃ 반응기체가 주로 많이 사용되었지만 CH₄ 반응기체도 As에 간섭을 일으키는 ⁴⁰Ar³⁵Cl의 제거⁹와 Se에 간섭을 일으키는 Ar 중합체(dimer)의 제거에 효과적으로 사용되었다.⁶ 이러한 반응셀 기체와 생성된 다 원자 간섭이온간의 반응 메카니즘은 전하이동 (charge transfer), 양성자 혹은 수소원자 전이 (proton transfer or hydrogen atom transfer) 등으로 설명되고 있다.⁴

본 논문은 저 합금강 시료중에 함유된 원소로서 특히 간섭이온이 많은 Ni, Cr, Mo을 동위원소희석질량분석법 (Isotope Dilution Mass Spectrometry, IDMS)으로 정량하였다. 저 합금강 시료중의 Ni, Cr 원소는 HR-ICP/MS에서 분석하였으며, Mo 경우는 분해능이 10,000 이상에서도 분리되지 않는 많은 분자이온과 2 가이온 (double charged ions) 및 산화물생성으로 인해서 분해능 질량분석기에서도 분석이 어렵다. 그러므로 NH₃ 기체를 사용한 DRC-ICP/MS를 이용한 IDMS를 적용하여 분석하였다. 이들 방법의 유효성을 입증하기 위해 인증값이 알려진 표준시료를 동일한 조건에서 분석하여 그 결과를 비교하여 나타내었다. 저 합금강중의 Ni, Cr을 분석하기 위한 표준시료는 그 조성이 서로 다른 NIST SRM 361, NIST SRM 362, NIST SRM 363, NIST SRM 364를 사용하였으며, Mo분석을 위한 표준시료는 NIST SRM 36b와 NIST SRM 364를 사용하였다. 또한, 본 연구에서 확립된 분석조건에서 국제 비교분석용으로 NMJJ (National Metrology Institute of Japan, Tsukuba Central, Japan) 부터 제공된 저 합금강 시료 (시료명: CCQM P-25) 중의 Ni, Cr, Mo을 IDMS 방법으로 분석하여 국제비교를 위해 보고하였다.

2. 실험

2.1 기기

본 실험에서 사용된 기기는 Mo 분석의 경우, ELAN 6100 DRC-ICP-MS (Perkin-Elmer SCIEX, Concord, ON, Canada)를 사용하였으며, 시료주입장치는 Meinhard-type concentric glass nebulizer와 cyclonic spray chamber가 사용되었다. Ni 및 Cr 분석의 경우,

고 분해능 질량분석기인 Finnigan ELEMENT ICP/MS (Finnigan MAT, Bremen, Germany)를 사용하였으며, 시료주입부분은 Meinhard-type concentric glass nebulizer와 double pass Scott-type spray chamber가 이용되었다. 고 분해능 기기에서의 모든 측정은 medium resolution mode (m/Δm=3000)에서 수행하였다. 본 실험에 사용된 각 기기의 최적조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Instrumental parameters and their values for optimum condition

ICP-MS instrument	DRC-ICP/MS	HR-ICP/MS
<i>Plasma conditions</i>		
Rf power	1300 W	1300 W
Plasma gas flow	15 L/min	13.27 L/min
Auxiliary gas flow	1.025 L/min	0.80 L/min
Nebulizer gas flow	1.058 L/min	0.90 L/min
<i>DRC parameters</i>		
NH ₃ reaction gas flow	0.7 mL/min	-
Quadrupole rod offset	-6V	-
Cell path voltage	-15 V	-
Cell rod offset	-1 V	-
Rejection parameter a (RPa)	0.0	-
Rejection parameter q (RPq)	0.45	-
Autolens	On	-
<i>Mass spectrometer settings</i>		
Dwell time	100 ms	300 ms
Sweeps	60	30
Detector dead time	60 ns	25 ns
Readings	1	1
Replicates	5	5
<i>Ion lens settings</i>		
Extraction lens	-	-1904 V
Focus lens	-	-995 V
Shape	-	131 V
SEM	-	2200 V
Isotopes monitored	⁹⁵ Mo, ¹⁰⁰ Mo,	⁶⁰ Ni, ⁶⁴ Ni, ⁵² Cr, ⁵³ Cr

2.2. 시약 및 재료

IDMS의 적용에 사용된 각 농축동위원소(enriched spike isotope)는 ⁵³Cr (US Services, Summit, NJ, USA), ⁶²Ni (ISOTECH INC., Metheson, USA), ¹⁰⁰Mo (Oak Ridge National Laboratory, USA)를 사용하였다. 질량차별 (mass bias) 보정을 위한 동위원소비율 표준용액

(isotopic standards)은 Ni과 Cr의 경우 각각 NIST (Gaithersburg, MD, USA)로부터 구입한 NIT SRM 986과 NIST SRM 979를 사용하였다. Mo의 경우는 자연 존재비를 이용하여 질량차별을 보정하였다. DRC에서의 반응기체로 99.995% 이상의 NH_3 (Sokatron, Pennsylvania, U.S.A)를 사용하였다. 사용한 HNO_3 , HCl 은 (주)동우반도체 (Iksan, Korea)에서 구입한 전자급 시약을 증류장치 (sub-boiling distillation)를 이용해 정제한 다음 사용하였다.

2.3 시료

본 실험에 사용한 시료는 2002년 3월 NMIJ (National Metrology Institute of Japan, Tsukuba Central, Japan)로부터 국제비교분석연구를 위해 제공한 시료이다. 이 시료는 저 합금강 (low alloy steel) 중에 함유된 소량원소의 분석에 대한 국제 간의 분석결과의 불일치를 해결하기 위해 제공되었으며, 시료명은 CCQM-P25이다. 시료의 형태는 chip 형태로 만들어 졌으며, 30 g 씩 제공되었다. 주어진 시료의 농도범위는 Cr 0.1-1.0%, Ni 0.5-3.0%, Mo 0.5-1.5%로 주어졌다. 분석 방법은 IDMS에 의해 분석하기를 권고하였다.

2.4 시료의 분해절차

저 합금강시료의 산 분해는 마이크로파 분해장치 (Milestone, model MLS 1200 mega)를 이용하여 분해하고 외부공기로부터의 오염을 방지하기 위해 clean draftso에서 처리하였다. 본 실험에 사용된 저 합금강 시료의 분해절차와 실험조건을 Fig. 1에 요약하였다. 분해하기 전 0.5 g의 시료의 무게를 달고 여기에 농축 동위원소를 첨가한 후 분해하였다.

2.5 분자이온들의 간섭과 측정동위원소의 선택

IDMS을 적용하기 위해서는 농축동위원소 (enriched isotope)와 또 다른 하나의 동위원소인 기준동위원소 (reference isotope)을 선택하여야 한다. 이때 간섭이온을 잘 고려하여야 하며, Ni, Cr, 및 Mo의 경우 가능한 간섭이온들을 질량값과 함께 Table 2에 요약하여 나타내었다⁷. 먼저 Ni의 5개의 동위원소들 중 ^{58}Ni 과 ^{64}Ni 의 경우는 질량분석기의 분해능 ($R=m/\Delta m$)을 10,000 이상으로 높이더라도 Table 2의 간섭이온들을 분리할 수 없다. 반면 ^{60}Ni , ^{61}Ni 및 ^{62}Ni 의 경우는 분해능 $R=3000$ 에서 이들 간섭이온을 분리할 수 있음을 질량

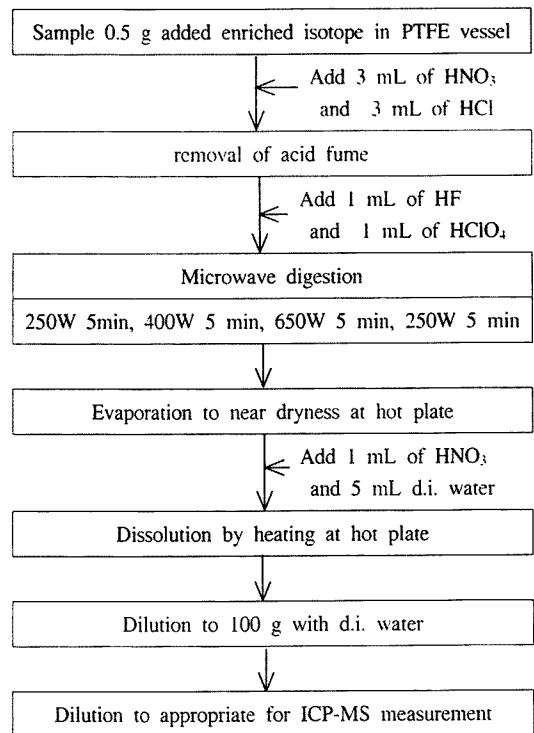


Fig. 1. Microwave digestion procedure for low alloy steel sample decomposition.

값을 통해 확인할 수 있다. 따라서 $^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$ 의 동위원소 비율을 측정하여 IDMS을 적용하였다. 농축동위원소로 ^{62}Ni 를 선택하고 ^{61}Ni 보다 자연존재비가 높은 ^{60}Ni 을 기준동위원소로 선택하였다. Cr의 경우는 4개의 동위원소 중 ^{50}Cr 과 ^{54}Cr 동위원소는 질량분석기의 분해능($R=m/\Delta m$)을 10,000 이상으로 높이더라도 Ti, V, Fe 간섭이온들을 분리할 수 없다. 반면 ^{52}Cr 과 ^{53}Cr 동위원소의 경우 분해능 $R=3000$ 에서 이들 간섭이온을 분리할 수 있다. 따라서 $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$ 의 동위원소 비율을 측정하여 IDMS을 적용하였으며, 농축동위원소로 ^{53}Cr 를 선택하고 ^{52}Cr 을 기준동위원소로 선택하였다. Mo의 경우는 7개의 동위원소가 있다. 그러나, 이들 7개의 동위원소에서 모두 질량분석기의 분해능을 10000으로 높이더라도 Table 2의 간섭이온으로부터 분리할 수 없다. 따라서 고 분해능의 질량분석기를 사용하더라도 Mo의 분석이 어렵다. 본 연구에서는 플라즈마 기체인 Ar에 의해 생성되는 분자간섭이온을 제거할 수 있는 DRC-ICP/MS를 이용하여 IDMS을 적용하여 저 합금강 중의 Mo를 분석하였다. 한편, 저 합금강시료의 주 매

질원소는 Fe이다. DRC-ICP/MS에서 Ar에 의해 생성된 분자이온을 제거할 수는 있지만 과량의 Fe 매질에 의해 생성되는 $^{36}\text{Fe}^{16}\text{Ar}$, $^{56}\text{Fe}^{16}\text{Ar}$, $^{54}\text{Fe}^{40}\text{Ar}$, $^{56}\text{Fe}^{40}\text{Ar}$, $^{57}\text{Fe}^{40}\text{Ar}$, $^{58}\text{Fe}^{40}\text{Ar}$ 을 제거하기는 어렵게 판단된다. 따라서 7개

의 동위원소 중 $^{36}\text{Fe}^{16}\text{Ar}$ 에 의한 간섭이 일어나지 않는 두 동위원소 $^{95}\text{Mo}/^{100}\text{Mo}$ 의 비율을 측정하여 IDMS를 적용하였다. 농축동위원소로 ^{100}Mo 를 선택하고 ^{95}Mo 을 기준동위원소로 선택하였다.

Table 2. Summary the major interference ions originating from sample matrix and plasma gases during using ICP-MS

Element	Isotope (mass, amu)	Molecular ion interferences (mass, amu)				
Ni	^{58}Ni (57.93535)	^{58}Fe (57.93328)	$^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}$ (57.96154)	$^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}$ (57.96175)	$^{116}\text{Sn}^{++}$ (57.95087)	
	^{60}Ni (59.930791)	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ (59.95039)	$^{36}\text{Ar}^{24}\text{Mg}$ (59.95295)	$^{120}\text{Sn}^{++}$ (59.95110)	$^{120}\text{Te}^{++}$ (59.95201)	
	^{61}Ni (60.93160)	$^{121}\text{Sb}^{++}$ (60.93106)	$^{122}\text{Sn}^{++}$ (60.95172)	$^{21}\text{Ne}^{40}\text{Ar}$ (60.95623)		
	^{62}Ni (61.928349)	$^{123}\text{Sb}^{++}$ (61.45211)	$^{123}\text{Te}^{++}$ (61.45214)	$^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}$ (61.94754)	$^{124}\text{Sn}^{++}$ (61.95263)	$^{124}\text{Xe}^{++}$ (61.95306)
	^{64}Ni (63.92797)	^{64}Zn (63.92915)	$^{28}\text{Si}^{36}\text{Ar}$ (63.94448)	$^{24}\text{Mg}^{40}\text{Ar}$ (63.94742)	$^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}$ (63.94744)	
Cr	^{50}Cr (49.94605)	^{50}Ti (49.94479)	^{50}V (49.94761)			
	^{52}Cr (51.940512)	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ (51.96238)	$^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$ (51.96246)	$^{104}\text{Ru}^{++}$ (51.95271)	$^{104}\text{Pd}^{++}$ (51.95201)	
	^{53}Cr (52.940654)	$^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}$ (52.96081)	$^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}$ (52.96573)	$^{18}\text{Cl}^{35}\text{O}$ (52.96801)	$^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$ (52.97029)	$^{106}\text{Cd}^{++}$ (52.95323)
	^{54}Cr (53.93888)	$^{107}\text{Ag}^{++}$ (53.45255)	^{54}Fe (53.93961)	$^{108}\text{Cd}^{++}$ (53.95210)		
Mo	^{92}Mo (91.90681)	^{92}Zr (91.90504)	$^{56}\text{Fe}^{36}\text{Ar}$ (91.90249)	$^{52}\text{Cr}^{40}\text{Ar}$ (91.90289)	$^{184}\text{W}^{++}$ (91.97547)	$^{184}\text{Os}^{++}$ (91.97625)
	^{94}Mo (93.90509)	^{94}Zr (93.90632)	$^{54}\text{Cr}^{40}\text{Ar}$ (93.90126)	$^{54}\text{Fe}^{40}\text{Ar}$ (93.90199)	$^{58}\text{Ni}^{36}\text{Ar}$ (93.90290)	$^{188}\text{Os}^{++}$ (93.97793)
	^{95}Mo (94.90584)	$^{55}\text{Mn}^{40}\text{Ar}$ (94.90043)	$^{59}\text{Co}^{36}\text{Ar}$ (94.90075)	$^{79}\text{Br}^{16}\text{O}$ (94.91325)	$^{190}\text{Os}^{++}$ (94.97923)	$^{190}\text{Pt}^{++}$ (94.97997)
	^{96}Mo (95.90468)	$^{56}\text{Fe}^{40}\text{Ar}$ (95.89732)	^{96}Ru (95.90760)	^{96}Zr (95.90827)	$^{192}\text{Os}^{++}$ (95.98074)	$^{192}\text{Pt}^{++}$ (95.97074)
	^{97}Mo (96.90602)	$^{57}\text{Fe}^{40}\text{Ar}$ (96.89778)	$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}$ (96.91120)	$^{79}\text{Br}^{18}\text{O}$ (96.91750)	$^{194}\text{Pt}^{++}$ (96.98134)	
	^{98}Mo (97.90541)	$^{58}\text{Fe}^{40}\text{Ar}$ (97.89566)	$^{58}\text{Ni}^{40}\text{Ar}$ (97.89773)	$^{196}\text{Pt}^{++}$ (97.98247)	$^{196}\text{Hg}^{++}$ (97.98290)	^{98}Ru (97.90529)
^{100}Mo (99.90747)	^{100}Ru (99.90422)	$^{60}\text{Ni}^{40}\text{Ar}$ (99.89317)	$^{64}\text{Zn}^{36}\text{Ar}$ (99.89670)	$^{200}\text{Hg}^{++}$ (99.98416)		

3. 결과 및 고찰

3.1 Mo 분석을 위한 DRC-ICP-MS 조건의 최적화

DRC는 여러 가지의 요인에 의해 작동 조건이 결정된다. 반응 기체의 종류 및 유속, rejection parameter q (RPq), rejection parameter a (RPa)의 값이 간섭이온의 제거효과에 크게 영향을 미친다.^{8,9} 저 합금강중의 Mo 분석을 분석하기 위해 간섭이온 (Ar에 의한 분지이온, 산화물, 2가이온 등)이 충분히 제거되는 최적화된 반응기체의 유량을 선택하기 위해 다음과 같이 실험하였다. Table 2로부터 알 수 있는 바와 같이 ⁹⁵Mo과 ¹⁰⁰Mo에 간섭을 일으킬 수 있는 매질원소는 Ni, Mn, Co, Zn, Hg, Pt, Os, Ru이 있음을 확인할 수 있다. 저 합금강중의 Mo의 농도는 약 $0.5 \times 10^4 - 1.0 \times 10^4$ mg/kg의 농도범위에 있으며 이 농도를 DRC-ICP/MS로 측정하기 위해 5×10^{-3} mg/kg 농도로 충분히 희석하였다. 시료를 희석할 경우 매질원소도 희석된다. 따라서 희석된 매질성분은 Ni 2.5×10^{-3} mg/kg, Mn 1.0×10^{-3} mg/kg, Co 0.3×10^{-3} mg/kg, Zn 0.1×10^{-3} mg/kg을 함유하고 있으며 다른 간섭원소는 검출한계 이하의 농도임을 확인하였다. 따라서, Mo을 제외한 이들 매질원소만으로 바탕용액을 만들고, 바탕용액과 0.05 mg/kg 농도의 Mo 용액을 사용하여 이들 반응 기체의 유량에 따른 감도의 변화를 확인하여 Fig. 2에 나타내었다.

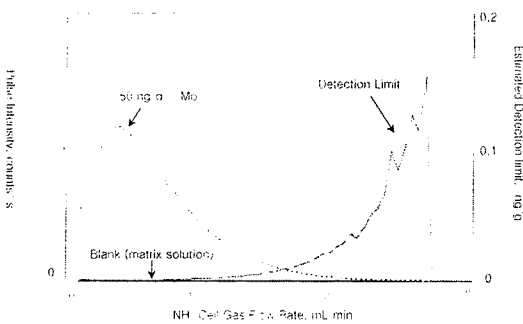


Fig. 2. Cell gas optimization plot at ¹⁰⁰Mo isotope as a function of NH₃ flow rate. Other parameter values are given in Table 1.

이 그림에서 보는 바와 같이 NH₃ 반응기체의 유량을 0.1에서 3.0 mL/min으로 증가시키에 따라 시료의 신호 세기는 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. 바

탕용액에 의한 간섭은 거의 확인되지 않았다. 바탕값과 검출한계가 최저인 반응 기체의 유량은 약 0.7 mL/min 인을 확인할 수 있었다.

DRC에서 또 다른 중요한 변수는 rejection parameter 인 RPa 와 RPq의 값이다. RPq 및 RPa 값은 각각 DRC의 사중극자에 의해 제거되는 반응생성물의 최저 질량 및 최고 질량의 범위를 조절하는 인자이다. Elan 6100 DRC-ICP-QMS의 경우 RPq의 값은 0으로 고정하고, RPq의 값으로 신호의 감도를 최적화한다. 최적의 RPq값을 구하기 위해 설정한 RPq값이 바탕용액과 5×10^{-6} mg/kg 농도의 Mo의 감도에 미치는 영향을 Fig.3에 도시하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 RPq의 값을 0.2에서 1.0 V로 증가시키에 따라 바탕값과 시료의 신호세기는 모두 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. 바탕값의 신호는 최저이고 시료의 신호가 최대인 RPq값은 0.4-0.5 범위를 확인할 수 있었다. 따라서 RPq = 0.45 V을 최적조건으로 사용하였다.

DRC에서 지나치게 높은 RPq 값은 Mo 이온 자체의 투과 효율을 적게 하기 때문에 감도가 줄어든다. DRC-ICP-MS의 최적화된 조건을 요약해서 Table 1에 나타내었다

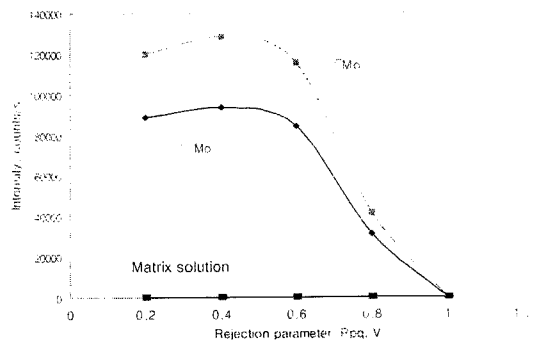


Fig. 3. Effect of rejection parameter RPq of DRC on the Mo signal and background signal at m/z 95 and m/z 100.

3.2 DRC-ICP/MS에 의한 Mo 정량결과

최적화된 실험조건에서 측정된 약 5×10^{-3} mg/kg 농도의 Mo의 감도와 측정된 동위원소비율의 표준편차를 Table 3에 나타내었다. IDMS의 적용을 위해 저 합금강 시료에 첨가된 농축동위원소 ¹⁰⁰Mo의 첨가량은

시료를 분해한 후 동위원소비율 값($^{95}\text{Mo}/^{100}\text{Mo}$)이 약 0.5가 되도록 조절하여 첨가하였으며, 이는 동위원소 비율의 오차확대인자(error magnification factor)¹⁰가 최저 값에 가깝게 되도록 조절한 값이다. 평균적으로 동위원소비율의 상대표준편차 (relative standard deviation, RSD)는 0.5% 이내로 측정이 가능하였다. 이러한 동위원소비율 측정의 RSD 값은 일반적인 Q-ICP/MS에서 얻을 수 있는 0.1-0.5% RSD 값에 해당된다.^{11,12} 인증 값이 알려져 있는 두 개의 저 합금강표준시료 NIST SRM 36b와 NIST SRM364와 함께 국제비교분석용으로 CCQM으로부터 제공된 시료 (CCQM P-25) 중의 Mo를 정량한 결과를 Table 4에 요약하여 나타내었다. 여기서 측정불확도 (measurement uncertainty)는 ISO/GUM¹³ 및 EuraChem Guides¹⁴ 따라 계산하였다. 불확도는 먼저 합성불확도(combined uncertainty, u_c)를 구한 다음, 유효자유도(Degree of freedom, ν)로 부터 계산된 포함인자(coverage factor, k)를 곱해 줌으로써 확장 불확도 (expanded uncertainty, U) 값을 계산하였다. 이들 불확도값과 유효자유도는 Kragten spreadsheet method¹⁵을 사용하여 구한 값이다.

Table 3. Typical value of standard deviation for isotopic ratios of $^{95}\text{Mo}/^{100}\text{Mo}$ by DRC-ICP/MS

Number of measurement (N)	Intensity (cps)		Isotope ratios $^{95}\text{Mo}/^{100}\text{Mo}$
	^{95}Mo	^{100}Mo	
1	9493.655	22555.818	0.421
2	9791.582	23312.312	0.420
3	9782.322	23337.215	0.419
4	9654.172	23133.565	0.417
5	9692.383	23008.134	0.421
Average	9682.823	23069.409	0.420
Std. Dev.	120.8567	317.1625	0.001673
RSD(%)	1.248	1.375	0.399

Table 4. Comparison data for Mo in steel with results obtained by DRC-ICP/MS and certified values

SRM & Sample	Certified Value, mg/kg	Determined Value, mg/kg			
		Conc.	^a u_c	^b U	^c ν_{eff}
NIST SRM36b	9,960 ± (?)	9,958	55	125	5
NIST SRM364	4,900 ± 100	4,960	16	36.5	5
CCQM P-25	-	9,480	57	130	5

^a u_c ; Combined uncertainty

^b U ; Expanded Uncertainty (95% confidence level)

^c ν_{eff} ; Effective degree of freedom

3.3 HR-ICP/MS에서의 Ni, Cr 분석 결과

고 분해능 질량분석기의 medium resolution mode (R=3,000)에서의 실험조건의 최적화는 먼저 low resolution mode (R=300)에서의 tuning과 질량조정 (mass calibration)을 실시한 후, 다시 medium resolution mode에서 약 1×10^{-2} mg/kg 농도수준의 tuning 용액을 사용하여 이온렌즈와 기체의 유량을 조절하여 최적의 감도와 분해능을 유지할 수 있도록 tuning을 실시하였다. 대표적인 medium resolution mode에서의 최적 실험조건을 Table 1에 나타내었다. 이 조건에서 측정된 0.1 mg/kg 농도의 Ni과 Cr의 감도와 측정된 동위원소비율의 표준편차를 Table 5에 나타내었다. 또한 ^{52}Cr 의 대표적인 간섭이온인 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 가 분리된 대표적인 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다.

저 합금강 시료에 첨가된 농축동위원소 ^{63}Ni 과, ^{53}Cr 의 량은 오차확대인자가 최저값이 되도록 하기 위해 동위원소비율이 $^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$ 은 약 1.0이 되도록 조절하여 첨가하였으며, $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$ 은 약 0.8이 되도록 조절하였다. 측정된 동위원소비율의 표준편차는 평균적으로 Ni의 경우 0.5% 이하였으나, Cr의 경우 약 1.5% 수준이었다. 이때 측정된 시료의 농도수준은 약 0.1 mg/kg 수준에서 측정하였다. 이러한 HR-ICP/MS의 medium resolution mode에서의 동위원소비율의 RSD값은 Sanz-Mendel 등¹⁶이 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 와 $^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 의 측정에서 얻은 0.7-0.8% RSD 값과 비교할 때 Ni의 경우는 더 좋은 결과이고, Cr 측정의 경우는 다소 큰 RSD 값을 보여주고 있다.

Table 5. Typical value of standard deviation for isotopic ratios of $^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$ and $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$ by HR-ICP/MS under medium resolution mode (R=3,000)

Number of measurement (N)	Intensity (cps)				Isotope ratios	
	^{60}Ni	^{62}Ni	^{52}Cr	^{53}Cr	$^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$	$^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$
1	30744.8	31770.0	90183.0	126091.5	0.9677	0.7152
2	29598.9	30692.6	91275.4	127870.2	0.9644	0.7138
3	28999.8	30179.6	94559.3	127320.1	0.9609	0.7427
4	29200.8	30054.2	93832.3	130559.0	0.9716	0.7187
5	28786.6	29957.0	93477.8	129736.9	0.9609	0.7205
Average	29466.2	30530.7	92665.6	128315.5	0.9651	0.7222
Std. Dev	775	748.6	1850.9	1815.8	0.0046	0.0118
RSD(%)	2.63	2.45	2.0	1.42	0.48	1.63

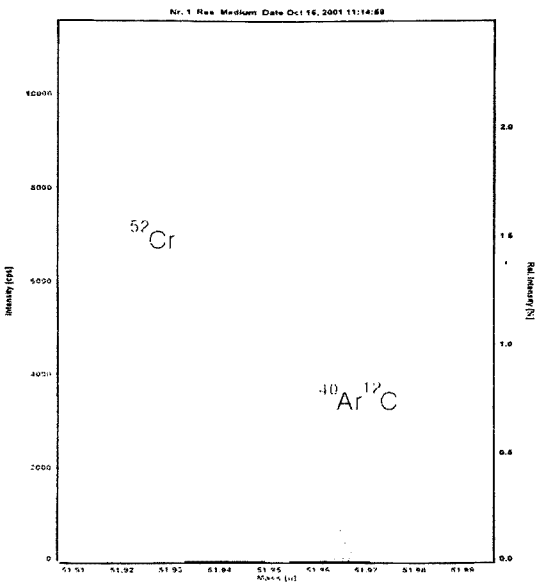


Fig. 4. The spectrum peaks of ^{52}Cr isotope separated from molecular ions at the medium resolution (R=3000).

저 합금강표준시료의 중의 Ni과 Cr을 분석할 때, 산 분해방법에 따른 표준시료의 분석결과를 비교하기 위해 HNO_3 과 HCl 을 1:1로 혼합한 산으로 시료를 녹인 경우와 여기에 HF 와 HClO_4 를 첨가하여 시료를 분해한 경우(Fig. 2 참조)를 비교하여 Table 6과 Table 7에 각각 나타내었다. 이 결과로부터 $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:1) 용액만으

로는 시료를 분해한 경우 훨씬 적은 농도를 보여 주고 있다. 시료의 분해가 완전히 일어나지 않은 것으로 판단된다. IDMS의 적용은 시료와 첨가하는 농축 동위원소간의 균질한 혼합이 이루어지도록 시료를 완전히 용해하는 것이 중요함을 보여주어 주고 있다. Fig. 2에 나타낸 시료분해질차를 따라 분석한 Ni, Cr의 분석결과는 모두 표준시료의 인증값과 불확도 범위내에서 잘 일치함을 Table 6과 Table 7에서 확인할 수 있다. 따라서, 국제비교분석용으로 제공된 시료 (CCQM P-25) 중의 Ni과 Cr을 이들 표준시료의 분석법과 동일한 방법으로 고 분해능 질량분석기를 이용한 IDMS로 분석하였으며 그 결과와 측정 불확도를 Table 8에 요약하였다.

Table 6. The analytical results for Ni in steel reference materials by isotope dilution ICP-MS method

SRM (Type)	Certified Value, mg/kg	Determined Value, mg/kg	
		Acid decomposition method	
		$\text{HNO}_3 : \text{HCl}$ (1:1)	$\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF} + \text{HClO}_4$ (3 : 3 : 1 : 1)
NIST361 (AISI 4340)	20,000 ± 100	18369 ± 834	20,114 ± 191
NIST362 (AISI 94B17)	5,900 ± 100	5403 ± 168	5,863 ± 12
NIST363 (Cr-V steel)	3,000 ± 100	3037 ± 144	2,983 ± 8
NIST364 (high carbon)	1,440 ± 50	1310 ± 16	1,398 ± 11

^a from NIST certificates

Table 7. The analytical results for Cr in steel reference materials by isotope dilution ICP-MS method

SRM (Type)	Certified Value, mg/kg	Determined Value, mg/kg	
		Acid decomposition method	
		$\text{HNO}_3 : \text{HCl}$ (1:1)	$\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF} + \text{HClO}_4$ (3 : 3 : 1 : 1)
IST361 (AISI 4340)	6,940 ± 50	6,315 ± 54	6,963 ± 103
NIST362 (AISI 94B17)	3,000 ± 100	3,002 ± 56	3,025 ± 40
NIST363 (Cr-V steel)	13,100 ± 100	8,584 ± 220	13,283 ± 58
NIST364 (high carbon)	630 ± 50	607 ± 11	633 ± 2

^a from NIST certificates

Table 8. Determined value of Ni and Cr in low alloy steel sample (CCQM P-25) supplied by NMIJ for international comparison study

Element	Determined Value, mg/kg			
	Conc.	^a u_c	^b U	^c ν^{eff}
Ni	19,720	100	220	14
Cr	4,748	16	35	15

^a u_c ; Combined uncertainty

^b U ; Expanded Uncertainty (95% confidence level)

^c ν^{eff} ; Effective degree of freedom

4. 결 론

저 합금강 시료중의 Ni, Cr, Mo을 IDMS로 분석한 결과 모두 표준시료의 불확도 범위 이내로 측정할 수 있었다. Mo의 경우 DRC-ICP/MS를 이용하였으며, Ni, Cr의 경우 HR-ICP/MS를 이용하였다. Mo 성분 분석의 경우, 반응기체로서 0.7 mL/min의 NH₃를 사용하고 rejection parameter (RPq) 값을 0.45으로 사용함으로써 매질에 의한 잠재적인 간섭이온인 ⁵⁵Mn⁴⁰Ar, ⁵⁹Co³⁶Ar, ⁶⁰Ni⁴⁰Ar, ⁶⁴Zn³⁶Ar 등이 효과적으로 제거됨을 확인할 수 있었다. 측정된 동위원소비율 (⁹⁵Mo/¹⁰⁰Mo)의 RSD 값은 0.5% 이하이었다. Ni, Cr의 분석의 경우 분해능 3,000에서 분석하였으며, 동위원소비를 측정의 RSD 값은 Ni은 평균적으로 0.5% 이하, Cr의 경우는 1.5% 이었다. 동일한 실험조건 하에서 국제비교분석을 위해서 일본의 NMIJ로부터 공급된 저 합금강 시료(CCQM P-25)중의 Ni, Cr, Mo를 분석한 결과를 측정불확도와 함께 보고하였다. 본 분석결과에 대한 국제비교결과에 관해서는 이후의 논문에 발표할 예정이다.

참고 문헌

1. S. H. Tan, G. Horlick, *Appl. Spectrosc.*, **40**, 445-460, (1986).
2. N. M. Reed, R. O. Cirms, R. C. Hutton, Y. Takaku, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 881-896, (1994).
3. E. Denoyer, S. D. Tanner, U. Völkopf, *Spectroscopy*,

- 14**, **2**, (1999).
4. S. D. Tanner, V. I. Baranov, *At. Spectrosc.*, **20**, 45-52, (1999).
5. V. I. Baranov, S. D. Tanner, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1133-1142, (1999).
6. U. Vollkopf, K. Klemm, M. Pfluger, *At. Spectrosc.*, **20**, 53, (1999).
7. T. W. May, R. H. Weidmeyer, *At. spectrosc.*, **19**, 150-155, (1998).
8. Yu-Ling Chang, Shih-Jen Jiang, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 1434-1438, (2001).
9. Jens J. Sloth, Erick H. Larsen, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 669-672 (2000).
10. K. G. Heumann, *Mass Spectrom Rev*, **11**, :41-67, (1992).
11. K. Heumann, S. Gallus, G. Rädlinger, J. Vogl., *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 1001, (1998).
12. J. S. Becker, H. J. Dietze, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364**, 482, (1999).
13. "Guide to the expression of Uncertainty in Measurement", ISBN 92-67-10188-9, International Organization for Standardization, Genève, (1995).
14. "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement", ISBN 0-948926-08-2, Crown Copyright, EURACHEM, (1995).
15. J. Kragten, *Analyst*, **119**, 2161, (1994).
16. C. S. Muniz, J. M. Marchante Gayon, J. I. Garcio Alonso, A. Sanz-Mendel, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1505, (1999).