

2001 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

레이저 용발/이온화를 이용한 금속시료의 질량분석 연구

Study on the mass analysis of metal samples adopting laser
ablation/ionization

송규석, 차형기, 김덕현
한국원자력연구소 양자광학기술개발팀
대전광역시 유성구 덕진동 150

최해용
충북대학교 물리학과
충북 청주시 개신동 산 38

요 약

레이저 용발/이온화 (laser ablation/ionization) 방법은 시료의 원자화, 기체화 및 이온화가 동시에 수행될 수 있기 때문에 고체시료를 질량분석하는데 있어서 매우 효과적인 이온화 방법으로 알려져 있다. 또한 레이저 이온화 방법에서는 표면에서의 레이저 빔 크기 정도의 국소부위의 분석이 가능하기 때문에 고체시료의 위치에 따른 비균질성을 측정하는데에도 효과적이라 할 수 있다. 본 연구에서는 레이저 용발/이온화 방법을 도입하고 자체적으로 개발한 Time-of-flight (TOF) 질량분석장치를 이용하여 납, 카드뮴 등의 전이금속 뿐 만 아니라 희토류 원소인 이테르븀의 질량분석을 수행하였으며, 이온화 조건에 따른 최적 분석 조건을 도출하였다.

Abstract

The laser ablation/ionization method is recognized one of the effective ionization technique in mass analysis of the solid samples due to the one-step process in vaporization, atomization and ionization. In addition the laser ablation/ionization can be used for the local analysis, so that measuring the inhomogeneity of the sample is

possible. In this study we present the result of the mass analysis for metal samples such as lead, cadmium, molybdenum and ytterbium by adopting the Time-of-flight mass spectrometer (TOFMS) and laser ablation/ionization. An optimum experimental condition for ionization and analysis is determined.

1. 서론

고체시료의 질량분석은 액체나 기체시료의 경우와는 달리 시료도입 및 이온화 방법이 까다롭다. 현재까지 사용되고 있는 고체시료의 직접이온화 방법으로는 글로우 방전 이온화법, 이온빔을 이용한 방법, 레이저 용발/이온화법을 들 수 있고, 이와 같은 방법들이 적용되지 못할 경우에는 시료를 전자빔이나 저항가열법으로 녹여서 증발시킨 후 전자빔이나 레이저를 이용하여 이온화시키는 방법을 사용하고 있다. (1~3) 원자력 산업에서 사용하고 있는 재료들 및 핵연료 펠렛과 같은 고체시료들을 효과적으로 미량분석하기 위해서는 고체시료를 직접적으로 신속하게 분석할 수 있는 기술의 개발이 원자력 기술 발전의 측면에서도 중요하다고 할 수 있다. 고체시료의 직접 이온화 방법들 중 글로우 방전의 경우 안정된 방전 조건을 유지하기가 어렵고, 또한 시료의 손실이 많아서 극미량 분석에는 부적합하다 할 수 있다. 또한 국소분석이 용이하지 않다는 단점도 갖고 있다. 이온빔에 의한 이온화 방법은 대표적으로 SIMS (secondary ionization mass spectrometry)에서 사용되고 있는데, 시스템의 가격이 높다는 단점이 있다. 이에 비하여 레이저 용발/이온화법은 다음과 같은 장점이 있다.

- (1) 이온화 과정이 단순하며 저출력의 레이저도 사용할 수 있다.
- (2) 시료의 손실이 적기 때문에 소량의 시료만으로도 분석이 가능하다.
- (3) 모든 금속 뿐 만 아니라 세라믹과 같은 비금속 시료의 이온화도 용이하다.
- (4) 국소분석이 가능하기 때문에 고체시료의 위치별 비균일 정도를 분석할 수 있다.
- (5) 시료의 전처리 과정이 필요없기 때문에 신속한 분석을 수행할 수 있고 매질효과가 없다.

이와 같은 장점들 때문에 대표적인 미량분석 장치인 ICPMS (Inductively coupled plasma mass spectrometry)에서도 레이저 용발/이온화 방법을 채택하고 있다. 레이저 용발/이온화법과 TOFMS를 결합하게 되면 다른 질량분석법에 비하여 다음과 같은 뛰어난 장점들을 나타낼 수 있다.

- (1) 단 한 개의 레이저 펄스만으로도 대부분의 질량분석을 수행할 수 있다.
- (2) SIMS에서의 문제점인 다른 이온들 (예: hydride)에 의한 간섭이 적다.
- (3) 공명이온화 질량분석법에서와 같이 분석대상 원소에 따라서 레이저 파장을 바꿀 필요가 없다.(4~5)
- (4) ICPMS의 단점인 완충기체 이온에 의한 간섭효과가 전혀없다.

최근 들어서는 MALDI (Matrix assisted laser desorption ionization) 기술이 개발되어

서 거대분자 및 생물분자에 대한 분석 도구로서 많이 사용되고 있는데, 이 장치는 액상의 시료를 적당한 매질과 섞어서 고체화 시킨 후, 레이저를 사용하여 시료의 탈착 및 이온화를 동시에 수행하고 발생된 이온들을 TOFMS를 통하여 분석하는 방법을 일반적으로 채택하고 있다. 이 경우 시료가 금속은 아니기 때문에 이온화 메커니즘이 금속의 경우와는 차이가 있을지 모르나, 기본적인 분석 원리는 유사하다고 할 수 있다. (6,7)

본 연구에서는 레이저 용발/이온화법을 사용하고, TOF형 질량분석장치를 이용하여 구리, 납, 카드뮴, 폴리브테니움, 이터븀 등의 분석을 수행하였다. 이를 통하여 레이저 용발/이온화의 기본적인 파라메타를 측정하였으며, 적절한 이온화 조건을 도출하였다. 특히 스테인레스 스틸 판에 증착된 이터븀 시료의 분석에서는 그 동안에는 질산을 이용하여 녹인 후 용액상태의 시료를 분석하였던 것에 비하여 훨씬 신속한 분석 결과를 나타내었으며, 동위원소 비율도 자연상태 존재비와 비슷한 결과를 나타내었다.

2. 실험

그림 1에 레이저 용발/이온화 TOFMS 분석장치의 구성도를 나타내었다. Nd:YAG 레이저 (Spectra physics, model GCR-150)를 시료의 이온화용으로 사용하였으며, 시료 표면과 레이저빔 사이의 각도는 약 45도가 되도록 하였다. 레이저의 파장으로는 Nd:YAG 레이저의 제2조화파인 532 nm 및 제3조화파인 355 nm를 사용하였다. 레이저 빔은 석영 렌즈 (초점거리 : 25 cm)에 의하여 집속되어서 시료표면에 도달하게 되는데, 시료를 초점거리보다 먼 곳에 장착하여 시료표면에서의 레이저빔 크기가 직경이 약 1~3 mm 정도가 되도록 하였다.

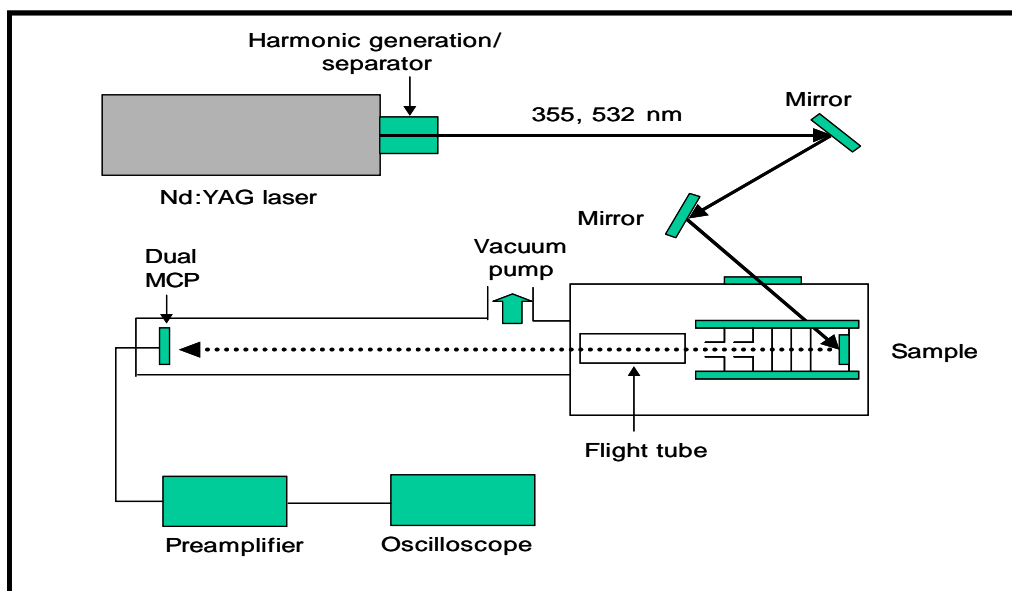


그림 1. 레이저 용발/이온화 TOF 질량분석 시스템의 실험장치 구성도

TOFMS 장치는 본 연구실에서 개발한 것으로서, 그림 2에 자세하게 나타내었다. 대부분의 TOFMS 시스템들은 3개의 이온 가속 전극을 사용하는 것이 일반적인데, 본 장치에서는 시료장착에 필요한 전극을 추가하여 4개의 판상 전극 (5 cm x 5 cm)들을 채택하였다. 따라서 첫 번째 전극에서 발생된 이온들은 이온검출기로 향하는 과정에서 3 개의 전극을 통과하게 되고, 이들 전극들은 전압을 공급하는 정도에 따라서 이온렌즈로 작용하는 것도 가능하다. 이들 전극판에는 스테인레스스틸 관을 부착하여서 시료 표면에서 발생된 이온들이 효과적으로 이온추출기에 도달할 수 있도록 하였다. 따라서 각 전극간의 거리는 약 2 mm 정도이었다. 각 전극들은 직경이 2 cm 정도의 구멍이 만들어져있는데, 이 곳에는 전극에서의 전기장 분포가 균일하도록 스테인레스스틸로 제작한 메쉬를 부착하였다. 각 전극에 공급되는 전압을 다양하게 조절하여서 실험을 수행하였는데, 첫번째 전극에는 2500 V의 일정한 전압을 공급하였다. 이들 4개의 전극 이외에 이온들의 진행 방향을 조절하기 위해서 4개의 XY 편향판들을 장착하였다. 모든 전압은 MDC 사의 고진공용 electric feedthrough를 사용하여 공급하였다.

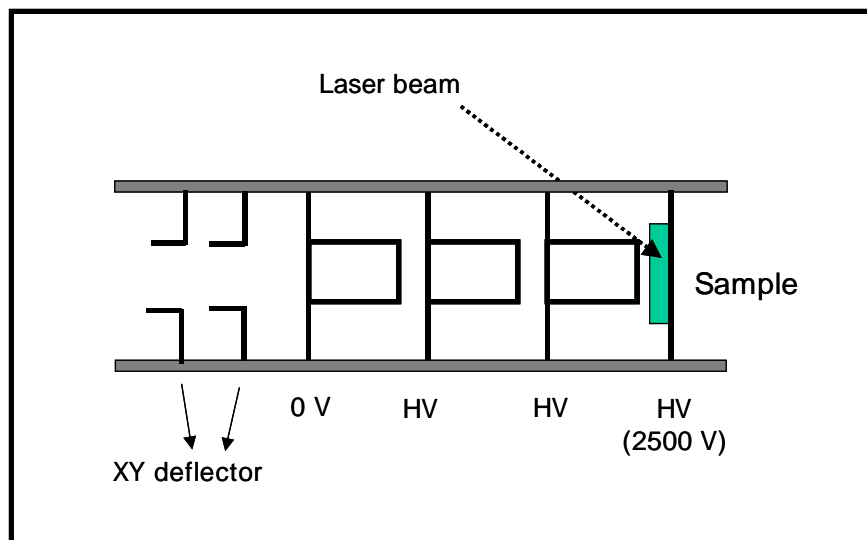


그림 2. 레이저 용발/이온화 장치의 세부 구성도

질량분석시스템은 약 25 cm x 40 cm 정도의 이온화 챔버와 약 1.2 m 의 이온비행 챔버로 구성되었는데, 터보펌프 (Alcatel, model 1540) 및 로타리펌프 (Alcatel model 2121) 를 사용하여서 챔버내의 압력이 6×10^{-6} torr 이하가 유지되도록 하였다. 이온들의 검출에는 이중 MCP (Dual microchannel plate, Jordan Co.)가 사용되었고, 검출된 이온들은 전치증폭기에서 증폭된 다음 디지털 오실로스코프 (Hewlett Packard, 53540)로 전달되었다. 이 오실로스코프는 질량분석 신호의 저장도 가능하고 스펙트럼의 분석도 가능한 성능을 보유하고 있다. 이온신호들은 250회 정도 측정된 다음 평균화 시켜서 저장하였다. 사용된

시료는 금속판으로서 크기는 약 1 cm x 2 cm 이고, 분석을 수행한 시료로는 납, 카드뮴, 몰리브데늄, 이테르븀, 스테인레스 스틸, 아연, 등이었으며 영국의 Goodfellow사 및 일본의 Nilaco사 제품을 사용하였다. 각 시료의 표면은 분석에 사용하기 전에 에틸알콜로 깨끗하게 닦아냈으며, 용매가 마른 다음에 분석을 수행하였다. 시료는 첫 번째 전극에 금속클립에 의해서 부착되었으며, 따라서 레이저 용발법을 사용할 경우 채택하는 시료의 연속적인 회전은 본 시스템에서는 적용하지 않았다.

3. 연구 결과

레이저 용발/이온화에서 고려해야할 기본적인 파라메타로는 레이저 파장, 레이저 에너지, 시료표면에서의 레이저빔 크기, 표면의 특성 등이 있다. 이들 파라메타들 중 레이저 파장에 대해서는 다음 식에 의하면 레이저 파장이 짧을수록 표면에서 발생하는 시료의 손실 (원자 및 이온으로 변함)이 증가하는 것을 알 수 있다.

$$M = 110 (F_a)^{\frac{1}{3}} (10^{14}) \lambda^{-\frac{4}{3}}$$

여기서 M은 레이저 용발에 의한 시료의 질량 감소 (kg/cm^2), F_a 는 시료에 흡수된 레이저의 세기 (W/cm^2), λ 는 레이저의 파장이다.(8) 따라서 Nd:YAG 레이저를 사용할 경우에도 1064 nm 보다는 355 nm 나 532 nm를 사용하는 것이 효과적이라 할 수 있다. 그러나 본 연구에서 채택한 이온화 방법에서는 레이저빔이 전극을 직접 때리기 때문에 레이저의 파장이 짧을수록 발생하는 잡신호의 크기가 증가한다.

레이저의 강도 측면에서는 이온화 레이저의 에너지를 너무 많이 사용하면 동위원소들의 구분이 전혀 불가능할 뿐 만 아니라 이온신호 자체가 출렁거리게 된다. 실험 결과 질량분해능을 향상시키기 위해서는 적절한 레이저 에너지를 사용하는 것이 가장 중요한 것으로 확인되었다. 이때 시료의 종류에 따라서 레이저의 에너지를 다르게 조절해 주어야 하는데, 이는 시료들마다 용융점, 강도, 밀도 등의 물리적인 특성이 다르기 때문이다. 표면이 무른 시료보다는 딱딱한 시료의 이온화에 더 많은 레이저 에너지를 공급하여야 비슷한 세기의 이온 전류를 측정할 수 있었다.

그림 3에 몰리브덴 시료의 레이저 용발/이온화 TOFMS 질량분석 스펙트럼을 나타내었다. 이 스펙트럼에는 몰리브덴의 동위원소들과 그 산화물들이 함께 나타나있다. 이들 산화물들은 시료가 실험실에서 공기 중에 장시간 방치되어 있었기 때문에 발생하였다고 판단된다. 측정된 질량분석 스펙트럼으로부터 동위원소들의 존재 비율을 분석하여 표 1에 나타내었다. 이 표에는 본 연구에서 분석한 모든 시료들의 동위원소비를 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 실험 데이터와 자연상태 존재비 자료는 약간의 차이점이 존재한다. 그 이유로는 이온들의 생성 및 비행 과정에서 발생하는 이온들 사이의 충돌에 의한 가능

성과 단위 부피에 이온들의 밀도가 너무 많을 경우에 발생하는 공간전하효과 (space charge effect)를 들 수 있다. 측정된 동위원소비가 정확하게 자연상태 존재비율과 맞지 않는 현상은 레이저 용발/이온화를 사용한 이온트랩 질량분석장치에서도 나타나는데, 이 경우도 이온트랩 내에서 이온의 갯수가 너무 많아서 발생하는 공간전하효과로 설명된 바가 있다.(9) 또한 그림에서 보는 바와 같이 각 동위원소들이 완벽하게 분리되지 못하였기 때문에 정확한 질량분석이 수행되지 못하는 것도 또 다른 이유일 것이다.

표 1. 측정된 금속 시료들의 동위원소 비 및 자연상태 존재비

| 시료 | 질량(m/z) | 측정값(%) | 이론값(%) |
|----|---------|--------|--------|
| Mo | 92 | 15.58 | 14.8 |
| | 94 | 10.81 | 9.3 |
| | 95 | 15.99 | 15.9 |
| | 96 | 15.31 | 16.7 |
| | 97 | 10.86 | 9.6 |
| | 97 | 20.89 | 24.1 |
| | 100 | 10.54 | 9.6 |
| Pb | 204 | 1.94 | 1.4 |
| | 206 | 25.4 | 24.1 |
| | 207 | 21.5 | 22.1 |
| | 208 | 51.2 | 52.4 |
| Yb | 168 | 제외 | 0.1 |
| | 170 | 3.89 | 3.1 |
| | 171 | 16.17 | 14.3 |
| | 172 | 19.90 | 21.9 |
| | 173 | 14.36 | 16.2 |
| | 174 | 30.36 | 31.7 |
| | 176 | 15.30 | 12.7 |
| Cu | 63 | 65.2 | 69.2 |
| | 65 | 34.8 | 30.8 |
| Cd | 106 | 제외 | 1.2 |
| | 108 | 제외 | 0.9 |
| | 110 | 12.5 | 12.4 |
| | 111 | 12.5 | 12.8 |
| | 112 | 24.2 | 24 |
| | 113 | 17.9 | 12.3 |
| | 114 | 26.4 | 28.8 |
| | 116 | 6.3 | 7.6 |

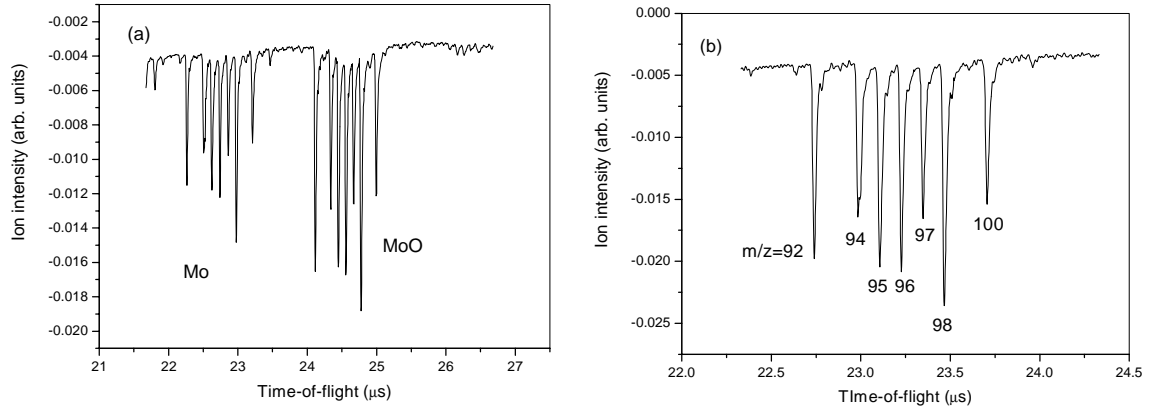


그림 3. 몰리브덴의 레이저 용발/이온화TOF 질량분석 스펙트럼. 레이저 에너지는 2.5 mJ/pulse 이고, 시료표면에서의 빔 크기는 약 2.5 mm² 이다.

그림 4에는 납과 카드뮴의 질량분석 스펙트럼을 나타내었다. 이 데이터로부터 측정된 질량분해능 ($m/\Delta m = T/2\Delta T$)은 약 500 정도인 것으로 확인되었다.

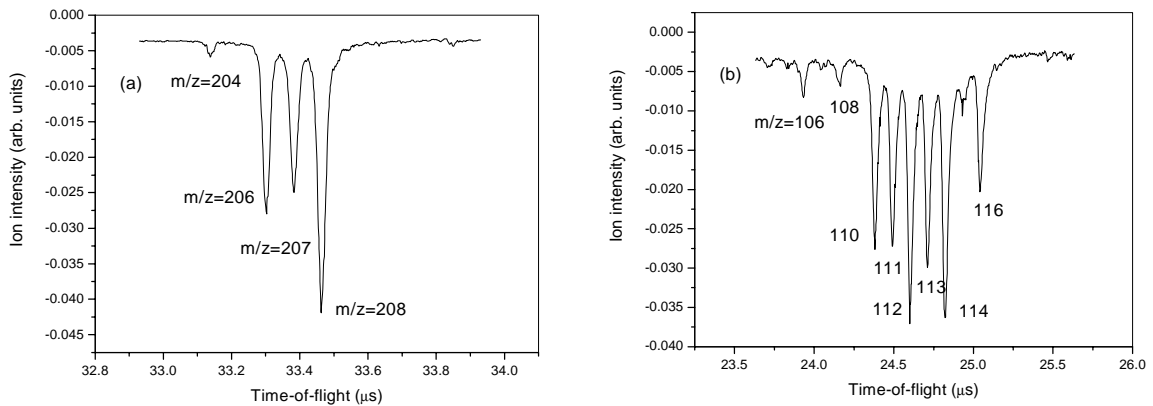


그림 4. 납 시료 (4-a) 및 카드뮴 시료 (4-b)의 레이저 용발/이온화 TOF 질량분석 스펙트럼.

그림 5에는 이테르븀 시료의 질량분석 스펙트럼을 나타내었다. 이때 사용된 이테르븀 시료는 본 연구에서 사용된 다른 시료와는 달리 스테인레스 스틸 판에 이테르븀 원자들이 증착된 상태이었다. 따라서 시료의 증착 두께가 매우 얇은 경우에는 그림 5-(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 스테인레스 스틸도 함께 레이저에 의하여 이온화되기 때문에 Fe, Cr

등 스테인레스 스틸을 구성하고 있는 원소들의 이온 신호가 많이 발생되었다. 그림 5-(b)의 경우는 증착된 이테르븀의 양이 많아서 시료판인 스테인레스 스틸의 영향을 거의 받지 않는 것으로 확인되었다.

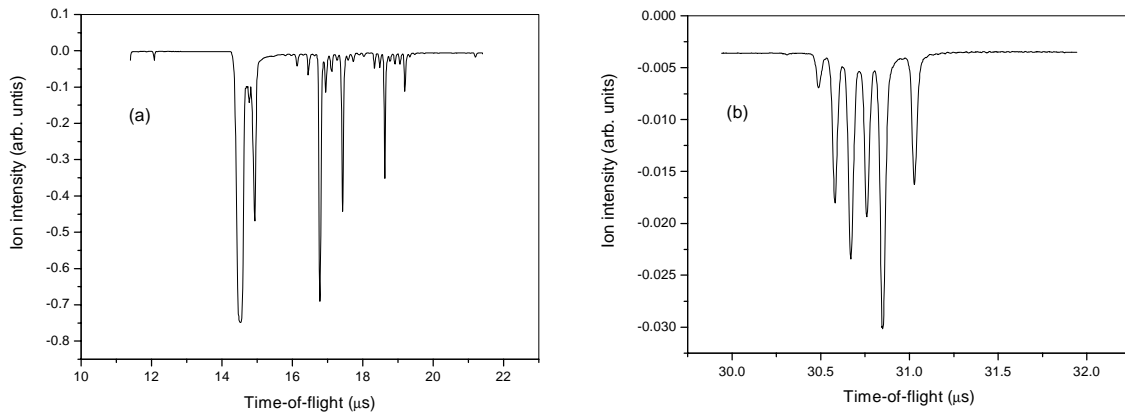


그림 5. 이테르븀의 레이저 용발/이온화 질량분석 스펙트럼. 4-(a)는 스테인레스 스틸판의 성분들에 대한 질량분석 스펙트럼이고, 4-(b)는 시료의 두께가 두꺼워서 스테인레스 스틸 판이 영향을 미치지 않을 경우의 질량분석 스펙트럼이다. 두 경우 모두 레이저 에너지는 1.2 mJ/pulse를 사용하였다.

4. 결론

레이저 용발/이온화를 적용하고 TOFMS 장치를 사용한 고체시료의 질량분석 방법을 개발하였으며, 이 장치를 이용하여 몇 가지 금속시료에 대한 분석을 실증하였다. 355 nm 레이저 빔을 이온화에 사용하였을 경우 시료표면에서의 레이저빔의 크기 및 강도에 따라서 질량분석 스펙트럼 및 질량분해능이 크게 변화되는 것을 확인하였으며, 약 500 이상의 질량분해능을 얻을 수 있었다. 현재의 성능으로는 측정된 동위원소비에 약간의 오차가 있으나, 분석조건을 조절하고 감도를 향상시키면 정확한 동위원소비를 측정할 수 있을 것으로 판단된다. 이 장치를 이용하여 다른 란타늄 원소들에 대한 분석 연구를 지속적으로 수행할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 대한민국 과학기술부 주관으로 시행한 원자력 중장기 사업 (레이저 광반응 생성물의 실시간 분석 기술 개발) 의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. H.L. Koumenis, M.L. Vestal, A.L. Yergey, S. Abrams, S.N. Deming, and T.W. Hutchens, *Anal. Chem.* 67, 4557 (1995)
2. K. Song, H. Cha, J. Lee, and I. Kolpakov, *Microchem. J.* 57, 265 (1997)
3. M. Janghorbani and B.T. Ting, *Anal. Chem.* 61, 701 (1989)
4. K. Song, H. Cha, and J. Lee, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 13, 1207 (1998)
5. K. Wendt, G. Passler, and N. Trautmann, *Physica scripta*, T58, 104 (1995)
6. C.K.G. Piyadasa, P. Hakansson, and T.R. Ariyaratne, *Rapid Comm. Mass. Spectrom.*, 13, 620 (1999)
7. Y. Dai, R.M. Whittal, and L. Li, *Anal. Chem.* 71, 1087 (1999)
8. "Lasers in Analytical Atomic Spectroscopy", Edited by J. Sneddon, T.L. Thiem, Y.I. Lee, 1997, VCH publishers, Inc.
9. K. Song, K.H. Hong, M. Yang, H. Cha, and J. Lee, *J. Kor. Phys. Soc.* 35, 217 (1999)