

불꽃원자 흡수 분광법의 Micro Sampling Technique 에 의한 미량 중금속의 분석에 관한 연구

李 垣

경희대학교 문리과대학 화학과

(1984. 7. 2 접수)

A Study on the Determination of Some Heavy Metals using Micro Sampling Technique in Flame Atomic Absorption Spectrophotometry

Won Lee

Department of Chemistry, Kyung Hee University, Seoul 131, Korea

(Received July 2, 1984)

요 약. 불꽃 원자 흡수 분광법의 Micro Sampling Technique 을 이용하여 염의 농도가 높고, 양이 제한된 시료중에 미량으로 함유된 Cu, Zn 및 Fe 의 분석을 시도하였다. 최적기기 및 분석조건을 조사한 결과 측정시간 0.3초, 시료부피 $100\mu\text{l}$, 시료의 흡입속도 $7.5\text{ml}/\text{min}$, 연료와 산화기체의 혼합비 2.0 및 버너 높이는 Cu 일때 6.0mm, Zn 및 Fe 는 8.0mm 이었다. 이 방법을 일반적인 불꽃 방법과 비교하여 보면 시료의 전처리 과정이 필요없이 간단하고, 비교적 정밀성과 정확성이 있으며, 특히 $100\mu\text{l}$ 정도로 양이 제한된 시료와 약 20% 정도로 염의 농도가 높은 시료의 경우도 버너 틈새가 막히지 않고 안정한 불꽃에서 분석이 가능하였다.

ABSTRACT. An attempt was made to determine some trace metals in highly concentrated samples using micro sampling technique in flame atomic absorption spectrophotometry. Major instrumental parameters and optimum analytical conditions investigated were the measuring time of instrument (the speed of electronics), sample volume, burner height, aspiration rate, and fuel to oxidant ratio. Advantages of the present technique are not only rapid, simple, and sensitive with good precision but also capability of analyzing small volume of sample and ability to handle highly concentrated samples without serious burner clog-up problem compared to conventional flame atomic absorption.

서 론

시료 용액을 연속적으로 원자화 장치에 흡입시키는 일반적인 불꽃 원자 흡수 분광법은 편리하고, 비교적 정밀성 및 정확성이 있는 방법으로 알려져 있다. 그러나 시료의 양이 제한되거나 또는 충분하다고 하더라도 시료 용액중에 있는 염의 양이 약 4% 이상일 경우 공존하는 화학종들에 의한 화학적, 분광학적 영향, 그리고

시료 용액의 점도, 표면장력등과 같은 물리적 성질에 의한 방해 영향을 받게 된다¹⁻³. 뿐만아니라 불꽃에서 증발 건조된 고체 상태의 염에 의하여 버너 틈새가 쉽게 막힘으로써 불꽃이 불안정하게 되므로 재현성이 없고, 실제 분석에 많은 오차가 따르게 된다. 그러므로 이같은 조건의 시료를 분석할 경우는 표준 용액의 조성을 시료와 같게 하거나, 용매 추출등과 같은 방법으로 분석 원소를 시료 매트릭스로 분리해야하

는 전처리 과정이 필요하게 된다.^{4,5}

최근 이같은 단점을 개선하기 위하여 약 100 μ l 정도의 극소량의 시료를 원자화장치에 분산시킬 수 있는 장치를 이용한 Micro Sampling Technique에 의한 분석 방법이 연구 개발되고 있다.

Micro Sampling Technique은 Sebastiani^{6,7} 등이 테프론 컵을 시료 분산장치의 흡입관에 직접 연결하고 약 100 μ l 정도의 시료를 마이크로 피펫으로 주입하는 방법으로 제한된 양의 시료중에 있는 몇가지 금속의 분석을 처음 시도한 이래, 현재까지 자동시료 채취장치를 이용한 방법등 여러가지 시료의 주입방법이 연구 되어 왔다.^{8~11} 그후 Fry¹² 등은 시료 분산장치의 플라스틱 흡입관 대신에 몇가지 모양의 작은 테프론 깔때기를 분산장치에 직접 연결하고 마이크로 피펫으로 시료 용액을 주입하는 방법을 이용하여 Cu 등 몇가지 원소를 분석하고, 테프론 깔때기의 모양에 따른 분석결과를 비교함과 동시에 Micro Sampling Technique의 장단점을 밝혔다.

한편 Berndt^{13,14} 등은 테프론 깔때기를 시료 흡입관에 연결하고 시료를 일정량 주입하는 방법으로 사람의 혈청 및 알칼리 금속의 인산염등 몇가지 시료중의 미량 금속을 분석한 결과 일반적인 불꽃 방법보다 방해적 영향을 비교적 적게 받는다고 보고 하였다. 또한 1981년 Urbain¹⁵ 등은 250 μ l의 테프론제 깔때기를 이용하여 시료를 원자화 장치에 흡입시키는 방법으로 석유 정제 시 촉매로 널리 사용되고 있는 Pt 및 Ru- 알루미늄 촉매중에 미량으로 침투된 Pt 및 Ru를 분석함으로써 촉매의 생성 뿐만 아니라 그 효과 및 성질을 규명하는데 이용하였다.

아울러 그는 시료 용액중의 높은 농도의 염에 의해서도 버너너 틸새가 막히지 않고 안정한 불꽃에서 원자화가 가능한 결과를 얻었다.

그러나 이와같은 방법들은 시료를 주입하는 속도 및 양을 일정하게 조절하기 어렵기 때문에 정확하고, 재현성 있는 결과를 얻기 위해서는 여러번 반복 실험을 해야하는 불편한 점이 있다. 즉, 이것은 비불꽃 방법인 고온전기법과의 경우와 비슷하게 매우 까다롭다고 할 수 있다.

본 연구는 이같은 점을 개선하기 위하여 지름

0.5cm, 길이 4.5cm의 원추형 폴리프로필렌제 시료컵에 시료 용액을 100 μ l 정도 마이크로 피펫으로 가한 다음, 시료관을 담그어 원자화 장치에 직접 흡입시키는 방법으로 미량 금속을 분석하기 위한 하나의 시도이다. 따라서 분석에 요구되는 최적 기기 및 분석조건 즉, 측정시간, 시료의 부피, 버너너의 높이, 시료의 흡입속도, 연료와 산화 기체의 혼합비율을 조사 검토한 다음 아울러 본 방법의 정밀성 및 정확성을 측정하고 합성해수 및 20% NaCl 시료 용액중에 있는 Cu, Zn 및 Fe의 분석을 시도하였다.

실 험

1. 장치 및 시약

본 연구에서 Cu, Zn 및 Fe를 분석하기 위하여 사용한 기기는 Instrumentation Laboratory Model 551 Atomic Absorption Spectrophotometer이며, 시료를 취하기 위하여 사용한 Microliter Syringe는 Scientific Glass Engineering 사제이다. Micro Sampling Technique에 사용한 시료컵은 폴리프로필렌제(직경 5mm, 길이 4.5mm) 원추형컵을 사용하였다.

Cu, Zn 및 Fe의 표준용액 및 염용액의 조제에 사용한 시약은 Merk 사제특급시약이고, 모든 용액을 만들때 사용한 물은 이온 교환수지를 통과한 탈이온수를 2차 증류하여 사용하였다. 각 금속 이온의 표준용액은 순수한 금속(99.99%)을 일정량 취하여 소량의 묽은 HNO₃로 녹인 다음 100 μ g/ml 되게 저장 용액을 만들고, 적당한 농도로 묽혀서 사용하였다.

2. 실험법

2.1 흡광도에 미치는 NaCl 농도의 영향.

NaCl 0~25%의 용액에 Cu, Zn, Fe를 2.0 μ g/ml 되게 가한 다음, 100 μ l씩 정확하게 취하여 시료컵에 각각 주입시키고 최적 기기 및 분석조건을 맞춘후 바탕 시험액을 대조액으로 하여 흡광도를 측정하여 NaCl 농도의 영향을 조사하였다. 또한 위의 용액을 일반적인 불꽃 방법으로 흡광도를 측정하여 그 결과를 비교하였다.

2.2 시료의 분석. NaCl 20% 용액에 Cu 0.5~2.5 μ g/ml, Fe 1.0~3.0 μ g/ml 및 Zn 1.0~5.0

$\mu\text{g/ml}$ 이 되게 만든 각 금속의 표준 용액과, 합성 해수(NaCl 4%)와 20% NaCl 용액에 각 원소의 농도가 $2.0\mu\text{g/ml}$ 및 $5.0\mu\text{g/ml}$ 이 되게 만든 시료 용액을 각각 $100\mu\text{l}$ 씩 정확히 취하여 시료컵에 각각 주입시키고 최적 기기 및 분석 조건에서 바탕 시험액을 대조액으로 하여 표준 용액과 시료 용액을 번갈아 흡입시키면서 흡광도를 측정할 다음 표준 용액으로부터 작성된 검량선으로부터 각 금속의 농도를 읽고 그 함량을 구하였다.

결과 및 고찰

1. 최적 기기 및 분석 조건

1.1 시료 측정 시간의 영향. Micro Sampling 법은 일반적인 불꽃 방법의 경우와는 달리 시료

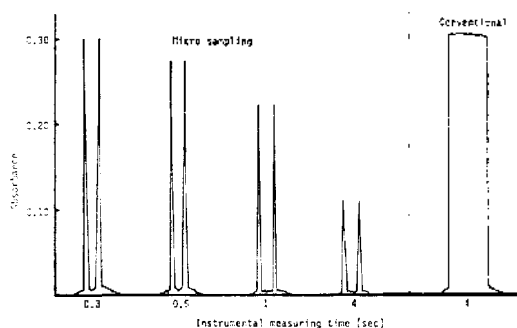


Fig. 1. Effect of instrumental measuring time on Cu absorbance. Concentration of Cu; $2\mu\text{g/ml}$. Burner Height: 6.0mm. Sample Volume; $100\mu\text{l}$.

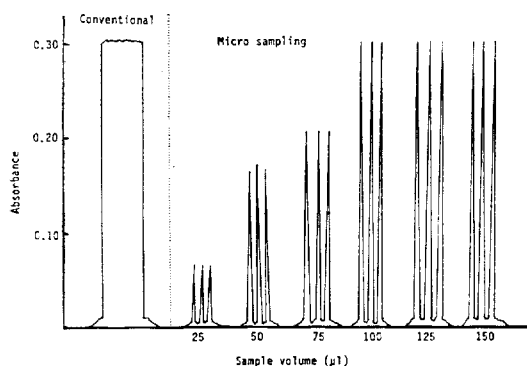


Fig. 2. Effect of sample volume on Cu absorbance. Concentration of Cu; $2\mu\text{g/ml}$.

용액을 연속적으로 흡입시키는 것이 아니라 소량이며 제한된 양(약 $100\mu\text{l}$ 정도)을 흡입시키는 관계로 시료가 불꽃에 머무르는 시간동안 충분히 흡광도를 측정할 수 있을 정도로 기기의 측정 시간이 빨라야 한다.

따라서 측정 시간을 0.1~4초로 변화시켜가면서 흡광도를 조사하여 본 결과, Cu의 경우 Fig. 1에서 보는바와 같이 측정 시간이 가장 빠른 0.3초일때 최대 흡광도를 나타낼 뿐만 아니라, 또한 측정시간을 무시할 수 있는 일반적인 불꽃 방법의 경우와 비슷한 값이었다. 이같은 결과는 Fe 및 Zn의 경우도 마찬가지였다.

1.2 시료 부피의 영향. 양이 제한된 시료를 분석하기 위해서는 시료 용액이 가능하면 작을수록 좋은 결과를 얻을 것으로 생각되지만 시료의 양이 너무 작으면 시료의 흡입속도가 빠르고 측정 시간에 영향을 미쳐 일정한 흡광도를 얻기가 곤란하게 될 것이다. 측정시간 0.3초에서 시료 부피를 $25\sim 125\mu\text{l}$ 로 변화시켰을때 흡광도 변화를 보면 Fig. 2와 같이 Cu의 경우 $100\mu\text{l}$ 이상부터는 일정한 흡광도를 나타낼뿐만 아니라 일반적인 불꽃 방법에서 얻은 값과 잘 일치하였다. 또한 Fe 및 Zn의 경우도 Cu와 비슷한 결과를 얻으므로써 시료의 양이 $100\mu\text{l}$ 정도의 소량이라고 하더라도 일반적인 불꽃 방법과 비슷한 결과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

1.3 버어너 높이의 영향. 각 원소에 대하여 가장 효율적으로 중성 원자를 형성하는¹⁶ 버어너 높이를 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

이때 광원의 복사선이 불꽃 바닥을 지날때를 버어너 높이 0으로 정하였다. Cu의 경우 6.0mm일때 최대 흡광도를 나타내고 있다. 이같은 영역은 Cu 용액이 흡입되어 증발, 열분해된 다음 중성 원자를 가장 효율적으로 생성하는데 가장 적당한 불꽃 반응 영역임을 알 수 있다. 그러나 6.0mm 이하 및 이상의 경우는 연료 및 산화 기체의 불완전 연소반응, 불꽃 주위의 공기에 의한 냉각 효과 및 생성된 중성 원자의 산화 반응 등에 의한 결과로 흡광도가 감소된 것으로 본다. 한편 Zn 및 Fe의 경우는 8.0mm일때 최대 흡광도를 나타내고 있다.

1.4 시료 흡입 속도의 영향. 시료의 흡입 속도를 7.5~12.5ml/min로 변화시켰을때 원자화 효율에 미치는 영향을 조사한 결과 Cu의 경우 흡입속도가 증가할수록 흡광도가 감소하였으며 7.5ml/min일때 최대 흡광도를 나타내고 있다. (Table 1)

일반적으로 연속적으로 시료를 불꽃에 흡입시키는 경우, 그 흡입 속도가 빠를수록 용매의 증발로 인한 불꽃의 냉각 효과도 고려되어야 하지만 단위시간동안 불꽃내에서 존재하는 시료의 절대량이 많아지기 때문에 증성원자의 생성 효율이 증가한다.¹⁷ 그러나 Micro Sampling법에서는 제한된 양의 시료를 순간적으로 불꽃에 흡입시키는 관계로 불꽃에 머무는 시간이 대단히 짧다. 따라서 시료의 흡입 속도가 증가할수록 불꽃에서 시료의 확산 속도가 원자화 속도보다 빠

른 불꽃의 동적거동으로 인하여¹⁸ 오히려 증성원자의 생성효율이 감소된 것으로 생각된다. 이같은 결과는 Zn 및 Fe의 경우도 동일하였다.

1.5 연료와 산화기체 혼합비의 영향. 각 원소의 최대흡광도를 나타내는 아세틸렌과 공기의 압력을 13 psi 및 44 psi로 고정한 다음 이들 기체의 혼합비를 2.0~5.0범위로 변화시키면서 흡광도를 측정하였다. 최대 흡광도를 나타내는 혼합비는 Table 1과 같이 Cu, Zn 및 Fe의 경우 모두 2.0이고 그 비가 증가할수록 아세틸렌과 공기가 비화학 양론적 연소반응을 일으키므로써¹⁹ 불꽃 온도의 감소로 인하여 흡광도가 낮아지고 있음을 알 수 있다.

2. 흡광도에 미치는 NaCl 농도의 영향

본 연구의 목적중의 하나는 시료중에 용해되어 있는 염의 농도가 비교적 높거나 제한된 양의 시료를 분석하는데 있다. 불꽃 방법에서 염의 농도가 증가하면 점도, 표면장력등의 물리적 성질이 변하므로 시료가 불꽃에 흡입되는 양이 낮은 농도의 염을 함유하고 있는 시료의 경우보다 감소되는 반면, 시료방울의 크기가 증가함으로써 증성 원자의 생성 효율이 감소하게 된다.²⁰ 또한 공존하는 염등의 여러가지 화학종들이 불꽃 속에서 발생하는 분자 미스펙트럼과 비특성적 분자종에 의한 자기 흡수 및 산란등의 분광학적인 방해 효과로 인하여 분석에 많은 오차를 초래하게 된다.^{1~3}

따라서 염의 농도가 흡광도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 본 연구에선 대표적인 염인 NaCl의 함량을 변화시켜 가면서 Table 1과 같은 최적조건에서 Cu의 흡광도를 측정하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

염의 농도가 높을수록 물리적인 방해 영향등으로 흡광도가 약간 감소하지만 같은 조건에서 일반적인 불꽃법으로 측정흡광도와 비교하면 높은값을 나타내고 있다. 이것은 염의 농도가 높을수록 Micro Sampling Technique가 일반적인 방법보다 불꽃에서 존재하는 화학종의 양이 대단히 작기때문에 물리적 및 분광학적인 방해 영향등을 덜 받기 때문이라고 본다. 이같은 현상은 Fe 및 Zn의 경우도 비슷한 결과를 얻었다.

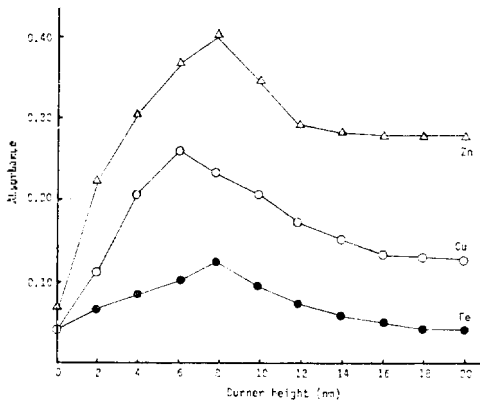


Fig.3 Effect of burner height on Cu, Zn and Fe Absorbance. Concentration of Cu, Zn and Fe 2µg/ml Sample Volume: 100µl.

Table 1. Optimum instrumental parameters and analytical conditions

Element	Wave-length, nm	Instru-mental Sam-pling time, Sec	Sam-ple Volume, µl	Burner Height, mm	Aspira-tion rate, ml/min	Fuel to oxidant ratio, C ₂ H ₂ /Air
Cu	324.7	0.3	100	6.0	7.5	2.0
Zn	213.9	0.3	100	8.0	7.5	2.0
Fe	248.3	0.3	100	8.0	7.5	2.0

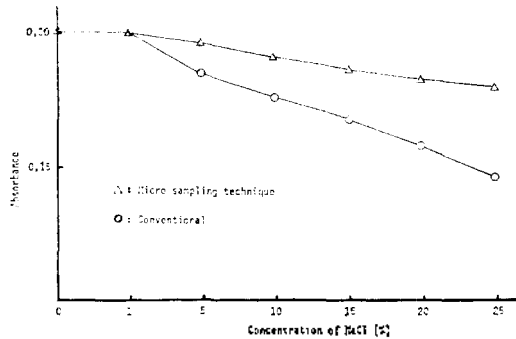


Fig. 4. Effect of NaCl concentration on Cu absorbance. Concentration of Cu; $2\mu\text{g/ml}$.

뿐만 아니라 Fig. 5에서와 같이 일반적인 불꽃 방법의 경우, 시료를 흡입시키는 시간이 길어질수록 높은 농도의 염에 의한 버어너 slot의 clogging 현상으로 인하여 불꽃이 조개어지면서 불안정해지기 때문에 측정값의 재현성이 좋지 않음을 보여주고 있다. 그러나 Micro Sampling Technique 범에서는 $100\mu\text{l}$ 정도의 대단히 적은 양이 불꽃에 흡입되는 관계로 냉각 효과 및 버어너 틈새에 clogging 현상을 감소시키므로 염의 농도가 높더라도 일반적인 불꽃 방법보다 비교적 감도 및 재현성이 좋은 결과를 얻을 수 있음을 확인 하였다.

3. 정밀성

Micro Sampling Technique의 정밀성을 조사하기 위하여 NaCl 20% 용액에 적당한 농도의 금속 이온을 일정량 첨가시킨 다음, Table 1의 최적조건에서 각각 10회씩 흡광도를 측정하여 상대 표준편차를 구하고 그 결과를 Table 2에 수록하였다.

Cu의 경우 $1.0\mu\text{g/ml}$ 와 $2.0\mu\text{g/ml}$ 일때 상대 표준편차는 각각 2.5% 및 1.7%였고, Fe는 1.3~2.6%, Zn는 3.0~5.3% 범위로서 비교적 재현성이 좋은 결과를 얻었다.

4. 시료의 분석

합성해수(NaCl 약 4% 용액)와 NaCl 20% 용액중에 있는 Cu, Zn 및 Fe의 분석을 위하여 위와 같은 조성의 용액에 각 금속이온의 농도를 $2.0\mu\text{g/ml}$ 및 $5.0\mu\text{g/ml}$ 되게 만든 시료 용액 및 매트릭스가 시료 용액과 같은 표준 용액을 조제

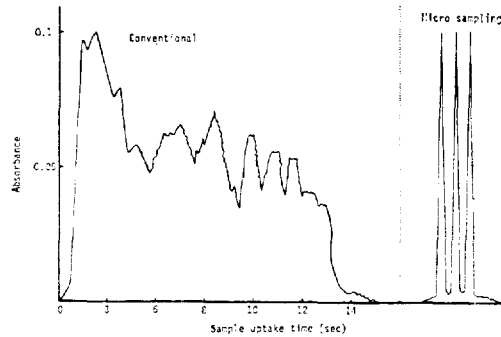


Fig. 5. Effect of Sample uptake time on Fe absorbance. Concentration of Fe in 20% NaCl solution; $2\mu\text{g/ml}$.

Table 2. Precision of micro sampling technique

Element	Amount added $\mu\text{g/ml}$	Relative standard deviation, %
Cu	1.0	2.5
	2.0	1.7
Zn	1.5	1.3
	2.0	2.6
Fe	2.0	3.0
	5.0	5.3

No. of Measurements: 10. Concentration of NaCl: 20%.

하고 Table 1의 최적조건에서 각각 흡광도를 측정된 다음 표준 용액으로부터 얻은 검량선에 의하면 시료를 분석한 결과는 Table 3과 같다.

Cu의 경우 정확성은 상대 오차로 $-2.5\sim-2.0\%$, Zn은 $+2.0\sim-2.5\%$, Fe는 $+5.0\sim+3.6\%$ 로서 비교적 좋은 결과를 얻었다.

이상과 같이 본 연구에서는 비교적 높은 농도의 염용액중에 함유된 금속이온을 정량함에 있어서 Micro Sampling법은 일반적인 불꽃 방법보다 편리하고 공존하고 있는 염 또는 기타 화학종에 의한 화학적, 물리적인 방해 및 분광학적 방해 영향을 덜 받음을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라 불꽃이 비교적 안정화 되기 때문에 높은 정밀성과 정확성을 가지고 분석할 수 있음은 물론, $100\mu\text{l}$ 정도 제한된 양의 시료 역시 충분히 분석이 가능하다는 결론을 얻을 수 있었다.

그러므로 이 방법은 높은 농도의 염을 함유하

Table 3. Analytical results of synthetic sea water & 20% NaCl solutions

Element	Sample	Amount added, $\mu\text{g/ml}$	Found average, $\mu\text{g/ml}$	Relative error %
Cu	I	2.0	1.95	-2.5
	II	5.0	4.90	-2.0
Zn	I	2.0	2.04	+2.0
	II	5.0	4.90	-2.5
Fe	I	2.0	2.10	+5.0
	II	5.0	5.18	+3.6

I : Synthetic Sea Water (4%NaCl). II : Solution 20% NaCl.

고 있는 시료 뿐만 아니라 원자화 장치를 부식시킬 수 있는 진한 산 또는 염기의 시료, 공기 시료 및 각종 생체 시료의 분석에 응용이 가능할 것으로 기대한다.

이 연구는 "1984년도 문교부 학술조성연구비"에 의하여 수행하였으며, 연구에 많은 도움을 주신 INSTEK의 황재영박사 및 KAIST의 박송자씨에게 감사드립니다.

인용문헌

1. S. R. Koirtiyohann and E. E. Pickett, *Anal. Chem.*, **37**, 601 (1965).
2. S. R. Koirtiyohann and E. E. Pickett, *ibid.*, **38**, 1087 (1966).
3. W. J. Price, "Spectro Chemical Analysis by Atomic Absorption," P.136~138, Heyden & Son Ltd., London, U.K., 1979.
4. T. Owa, K. Hiro, and T. Tanaka, *Japa. Analyst.*, **21**, 878 (1972).
5. J. P. Riley and D. Taylor, *Anal. Chem. Acta.*, **40**, 479 (1968).
6. E. Sebastiani, K. Ohls and R. Riemer, *Z. Anal. Chem.*, **264**, 105(1973).
7. D. C. Manning, *At. Absorpt. Newsl.*, **14**, 99 (1975).
8. H. Berndt and E. Jackwerth, *At. Absorpt. Newsl.*, **15**, 109 (1976).
9. G. Eagle and M. Orren, *ibid.*, **16**, 151 (1977).
10. P. Goulden, *ibid.*, **16**, 121 (1977).
11. A. Eaton and E. Schiemen, *ibid.*, **17**, 113 (1978).
12. R. C. Fry, S. J. Northway, and M.B. Dentar, *Anal. Chem.*, **50**, 1719 (1978).
13. H. Berndt and E. Jackwerth, *Spectro Chem. Acta.*, **30B**, 169 (1975).
14. H. Berndt and W. Slakin, *At. Absorpt. Newsl.*, **17**, 109 (1978).
15. H. Urbain and M. Martim, *At. Absorpt. Newsl.*, **2**, No.4, 127 (1981).
16. C. S. Rann and A. N. Hambly, *Anal. Chem.*, **37**, 879 (1965).
17. P. J. T. Zeegers, R. Smith, and J. D. Wineforder, *Anal. Chem.*, **40**, 26A (1968).
18. G. C. Christian and F. J. Feldman, "Atomic Absorption Spectroscopy," P.66~96, Wiley-Interscience, New York, U.S.A., 1970.
19. B. Lewis and G. Van Elbe, "Combustions, Flames, and Explosions of Gases," Academic, New York, U.S.A., 1951.
20. J. Stupar and J. B. Dawson, *Appl. Opt.*, **7**, 1351 (1968).