

유기용제의 분석법

가톨릭의대
이 광 목

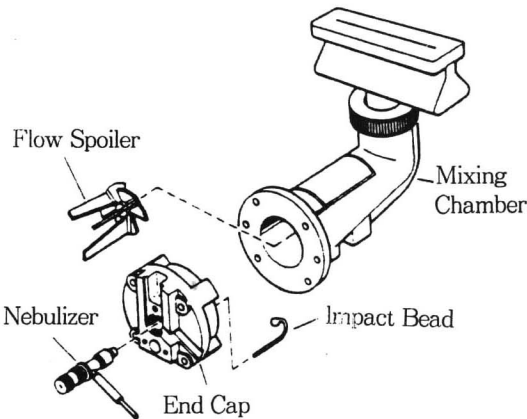
2 시료의 원자화기(Atomizers)

원자흡광분석을 하려면 우선 용액시료를 만들고 시료중의 분자쇄(分子鎖)를 끊어서 기저상태의 원자를 만들어야 한다.

시료를 원자화하는 방법은 여러가지가 고안되어 왔고 이용되고 있으나 요즘 흔히 쓰이는 것은 flame atomizer에 하나인 분무(噴霧) 바-나법(nebulizing burner), 프레임레스 아토마이저(flameless atomizer)의 일종인 흑연로원자화법(graphite furnace atomizer)과 증류원자화법(vapor generation atomizer)의 하나인 mercury hybrid system(MHS) 등이다. 여기에서는 이들에 대하여 설명하고자 한다.

2.1 laminar flow burner

이것은 분무바-나법의 대표적인 형태로서 그림과 같은 구조를 갖고 있다.



이 장치는 다음의 세가지 요소로 되어 있다.

- ① 분무장치(nebulizer)
- ② 분무 및 혼합챔버(spray chamber or mixing chamber)
- ③ 가열장치(burner head)

nebulizer는 분석용액을 분무시켜 5 μ 전후의 직경을 갖는 aerosol을 형성시켜주어 원자화를 돕는 역할을 하는 것이며 mixing chamber는 분무된 mist와 조연제(oxidant) 그리고 연료(fuel)를 섞어주는 부분이다. 가열장치는 시료를 기화시키고 원자화하는 역할을 하는 부분이다.

1) 분무장치

이부분은 화학적으로 또는 기계적으로 부식에 견디는 재질이어야 하므로 일반적으로 stainless steel로 되어 있으며 불연성의 polypropylene으로 내부가 coating되어 있다. 그리고 조연가스가 venturi부분을 통과하면서 음압을 이루어 시료용액을 모세관을 통하여 흡인하여 뿜어준다. 이때 조연제의 흡인속도는 시료의 흡인량과 분무되었을 때의 mist의 크기에 영향을 주며 이것은 분석치에 영향을 주게 된다. 그리고 이것은 또 시료의 물리적 성질과도 관계가 있으므로 표준용액과 시료의 성질을 가능한 한 같게(matching) 하여주어야 한다.

2) 혼합챔버

이부분도 부식을 방지하기 위해서 polypropylene으로 내부가 coating되어 있다. 여기에서는 우선 약 10 μ m이상의 큰 mist를 제거하기 위해서 분무장치 바로 앞에 특수유리로 된 충돌판이나 충돌구(impact bead or baffle)가 있는데 큰 방울이 여

기에 부딪치면 부서지면서 적은 알맹이로도 되고 그렇지 않은 것은 응집되어 배출구로 배출(drain)된다. 이때에 약간의 시료가 손실되는데 이 손실이 크면 분석치에 큰 영향을 주게 된다. 여기에서 조연제와 연료와 잘 혼합된 다음 laminar flow에 섞인다. 그리고 burner head의 slot를 통해 불꽃으로 이동된다.

3) 가열장치

이 부분은 요즘 titanium으로 된 것이 흔히 쓰인다. slot의 길이는 10cm를 표준으로 하고 있으며, 5cm로 조절할 수 있게 되어 있다. slot의 폭은 0.5mm 내지 1.5mm로 된 것이 보통이다. 이것은 어떠한 조연제를 사용하는가에 따라 선택하는 것인데 분석감도와 관련이 있으므로 분석자가 분석조건에 맞추어 선정한다. 또 이 slot의 면적(dimension)은 역연소전파속도(downward burning velocity)보다 연소파전파속도(upward burning velocity)가 크도록 유지하여야 한다. 그래서 너무 넓어서는 안된다.

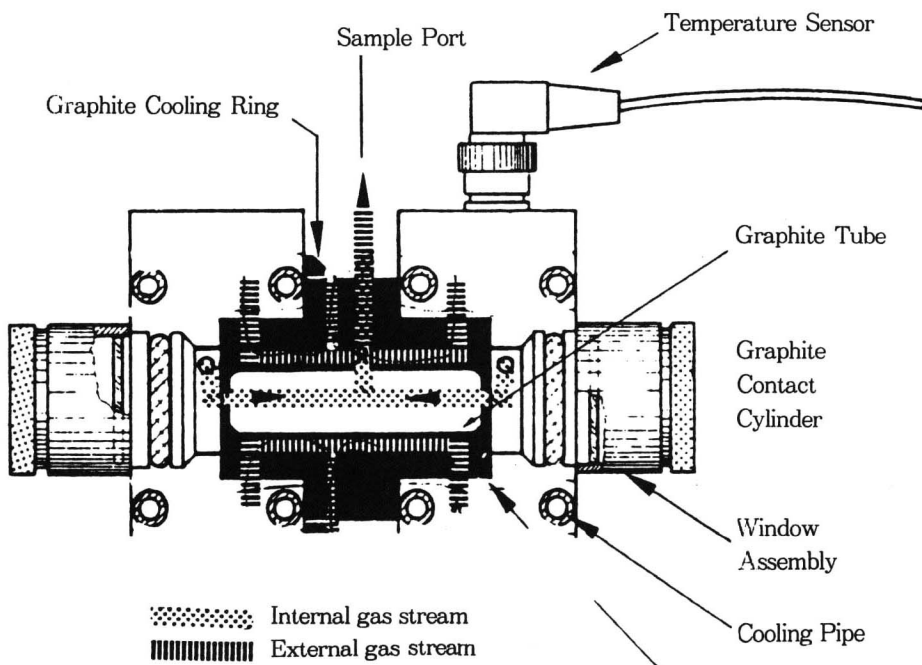
이러한 불꽃을 이용한 원자화과정에서는 다음과 같은 몇가지 간섭현상이 있다고 알려져 있어서 분석시 여러가지로 대비하여야 한다.

- ① 물을 용매로 할때 H_3O^+ , OH^- , OH , O , H , 및 전자가 생성되어 방해
- ② 유기물인 경우 이들의 분해산물에 의한 방해
- ③ 공존하는 염이나 산 등으로부터 할로젠, 유황, 질소등의 산화물의 생성에 의한 방해
- ④ 연소반응에 의하여 생성되는 물질과 이온 전자등에 의한 방해
- ⑤ 불꽃 밖으로부터 확산되어 들어 오는 산소나 질소때문에 생기는 물질에 의한 방해

2.2 그라파이트 로(爐 ; graphite furnace atomizer)

앞에서 설명한 flam atomizer는 시료의 염무(鹽霧 ; clotlet)를 aerosol상태로 하여 불꽃으로 보내 원자화하는 것이나, 이 장치는 불꽃을 사용하지 않고 흑연의 관상로(管狀爐)에 직접 전류를 흘려 원자화를 하는 장치이다. 이것을 처음으로 고안한 사람은 L'vov(루보프 ; 1962, 소련인)인데 처음에는 아-크방전에 의하여 가열하는 방식이었다.

이 장치는 그림과 같은 로(furnace)와 이를 조정하는 별도의 장치(programmer)로 되어 있다.



이 방법은 통상적인 화학염법(化學炎法)에 비하여 10배 내지 100배만큼 감도가 좋다. 이 장치는 시료를 흑연로내에 있는 흑연관 중앙상부에 뚫려있는 작은 구멍으로 마이크로주사기를 이용하여 일정량을 주입하고 다음에 전류를 흑연로에 흘려 시료중의 용제의 비점이상으로 흑연로의 온도를 상승시켜 용매를 증발시키고 inert gas로 분리(증발 건조)한다. 두번째 단계로서 전류를 증가시켜 온도를 500°C 내지 1000°C로 올려 20초내지 30초간 시료를 회화(灰化, ashing) 또는 탄화(炭火, charring)시킨다. 이 과정에서 단백질같은 유기물은 분해되어 증발되고 염분들은 증발된다. 증발하기 쉬운 분석대상물질(예, 납)인 경우는 낮은 온도에서 회화시켜야 한다. 그리고 온도를 너무 갑자기 올리면 흑연관의 양끝으로 시료가 튀어 나가기 쉽다. 세번째 단계로서는 더욱 강한 전류를 흐르게 하고 inert gas를 흘리면서 1000°C 내지 3000°C로 온도를 올려 원자화 시킨다. 이때 inert gas의 흐름과 갑작스러운 온도상승으로 원자의 증기가 팽창되므로 원자화 된 증기는 오래 머물지 못한다. 일반적으로 0.2 내지 0.5초간만 광흡수신호를 받을 수 있다. 네번째 단계로는 다시 흑연로를 냉각수에 의하여 실온으로 냉각시킨다.

이러한 온도조절이나 inert gas의 흐름은 programmer장치에서 분석대상물질에 따라 또 시료의 matrix등과 관련하여 분석자가 예비실험을 통하여 적절히 정하여야 한다.

2.3 증류원자화법(vapor generation method)

원소중에는 상온에서 액체인 것이 있는데 수은이 대표적이다. 이 수은은 높은 온도에서 원자화 하는 것보다 오히려 상온에서 하는 것이 좋다. 특히 수은의 경우는 원자증기가 흡착되기 어려워서 더욱 유리하다. 이것이 증류원자법 중에서도 상온증류법을 이용하게 한 것이다.

이 장치는 표준형으로서 10cm길이의 석영관과 bubbler 그리고 공기나 질소가스를 순환 또는 불어내주기 위한 compressor와 특수 연결관(테프론 같은)으로 되어 있다. 측정순서를 간단히 설명하면 우선 시료를 bubbler에 취하고 상온에서의 환원제로서 stannous chloride 수용액을 가한 후 필요하다면 거품을 방지하기 위하여 거품방지제(알코올류)를 첨가한다. 그리고 나서 공기나 질소가스를 통과시켜 원자화된 수은을 기화시켜 석영관으로 불어낸다. 이때 중공음극램프로 부터 이 석영관에 수은 공명선을 통과케 한다. 이때의 시료의 조제는 분석자가 적절히 선택된 방법에 의한다. 수은 이외의 arsenic, selenium, tellurium, antimony, bismuth, tin 그리고 germanium 등이 이 장치로 분석되는데 이것은 이 물질들을 휘발성의 hydride로 변환시키면 쉽게 원자화시킬 수 있기 때문이다.

각각의 장치들에 대한 주의할 점이나 장단점에 대해서는 다음기회로 미룬다.

