

원자흡수법을 이용한 다원소 동시 분석 실험 조건에 관한 기초 특성 연구

최성규 · 이현주 · 박양순 · 김효진*
동덕여자대학교 약학대학

(Received January 26, 1995)

Characterization and Studies of Compromised Experimental Conditions for the Simultaneous Multielemental Analysis by Flame Atomic Absorption Spectrometry

Seong Kyu Choi, Hyun Ju Lee, Yang Sun Park, and Hyo Jin Kim*
College of Pharmacy, DongDuck Women's University, Seoul 136-714, Korea

Abstract—For comparison between the compromised experimental condition and the best conditions for each element by flame atomic absorption spectrometer, the absorbances were measured with changing the burner height and HCL current. The optimum absorbance for simultaneous analysis of 6 elements was observed at 1 mA of HCL current and at 4 mm of burner height except Cr and Co. The stability of flame atomic absorption spectrometer on each element was found to be better than 5%. To investigated the accuracy of this instrument, POSCO RM-07 as a real sample was analysed at these compromised experimental conditions and found to be better than 0.04%.

Keywords □ Atomic absorption spectrometry, compromised condition, simultaneous multielemental analysis, low alloy steel

원자흡수법에 의한 무기원소의 분석법은 Walsh¹⁾에 의하여 실용화된 이후 기기적인 간편성과 안정도 등으로 현재까지 무기원소를 분석하는 방법으로 가장 널리 사용되고있다. 그 이후 L'vov²⁾에 의하여 불꽃대신 흑연로가 소개되어 수십 내지 수백 배의 높은 감도가 나오는 점과 소량의 시료가 소비되는 장점 등으로 인해 새로운 분석방법으로 널리 사용 및 연구되고 있다. 그러나 최근 들어 Fassel³⁾ 등에 의하여 ICP등의 플라즈마를 이용한 원자방출법이 소개된 이후 그에 대한 연구와 실용화가 빠른 속도로 그리고 아주 많은 곳에서 이루어지고 있다. 플라즈마 방출분광법은 원자흡수분광기의 불꽃보다 높은 온도를 사용하므로 여러가지 화학적 방해효과가 적으며 원자흡수가 아닌 방출법을 이용함으로써 시료 중 여러 원소를 동시에 분석할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 원자방출법은 방출시 스펙트럼에 나타나는 여러 간

섭현상 때문에 고가의 고분리능 분광기를 사용하여야 하며, 또한 최적 조건을 얻기 위하여 세심한 주의를 기울여야 한다. 원자흡수분광법의 가장 큰 아쉬운 점이라면 여러 원소를 동시에 분석하는 것이 어렵다는 점이다. 따라서 기존의 원자흡수분광법의 장점을 살리면서 다원소 동시분석을 가능하게 하기 위한 연구가 이루어지고 있다. 이러한 연구를 위하여 xenon 램프 등 연속광원을 이용하는 방법이 보편적으로 사용되고 있으나 램프가격이 비싸며 xenon 램프의 경우 280 nm 이하의 파장 영역에서는 방출선의 세기가 약해져서 검출한계가 나빠지는 점이 문제로 남아있다. Schmidt⁴⁾ 등은 이 점을 보완하기 위하여 새로 개발된 flash lamp를 사용하여 283 nm에서 228 nm까지의 파장영역에 속하는 원소들을 분석하였다. Jones⁴⁾ 등은 흑연로에서 원자흡수분광기에 xenon 연속광원을 사용하여 19가지 원소를, photodiode array를 검출기로 사용하여 분석하였다. 원소를 동시에 분석하기 위해

* 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로

여서 pixel 수가 512~1024개이고, 장시간의 integration time 동안 넓은 파장(>40 nm)에서 분석이 가능한 linear photodiode array(LPDA) 검출기를 주로 사용하였다. 한편, Moulton⁵⁾ 등은 연속광원 흡수분광기에서 LPDA와 photomultiplier tube(PMT) 검출기의 signal to noise비를 비교 발표하였다.

이러한 연구 이외에 미국의 Analyte에서 원자흡수용 글로우방전 시스템에서 16개의 속빈음극램프를 빠른 속도로 회전하여 원하는 원소를 선택하는 방법⁷⁾이나 Thermo Jarrell Ash Co.(Franklin, MA, U.S.A.)에서 Smith-Hieftje 8000 모델에 적용하고 있는 8개의 속빈음극램프를 galvanometer 구동거울을 이용하여 선택적으로 원하는 원소를 빠른 시간에 분석할 수 있는 원자흡수 분광기가 시판되고 있다.

이러한 방법들에서 고려하여야 할 사항은 여러가지 원소들의 최적 실험 조건이 비슷하여야 한다는 점이다. 만약 여러 원소들의 최적 실험조건이 상이하다면 개개의 원소에 대해서는 약간의 감도 감소를 감수하고서라도 전체 원소에 대한 최적의 조건을 선택하여야 한다. 따라서 본 연구는 국내에서 최초로 개발된 선일기계공업진흥(주)의 원자흡수분광기를 사용하여 Cr, Cu, Co, Pb, Mn, 및 Cd의 6개 원소에 대하여 이들을 동시분석할 경우 광원이 버너 위로 지나가는 거리(버너높이)와 속빈음극램프의 전류에 관한 최적 조건을 구하였다. 또한 표준시료를 사용하여 각 원소에 대한 원자흡수분광기의 재현성과 정확도를 측정하기 위하여 철강 표준시료인 POSCO RM-07을 용해하여 분석하였다.

실험방법

실험에 사용한 원자흡수분광기는 선일기계공업진흥(주)에서 제작한 ANALAB-9100A이며, 실험용 용액으로는 원자흡수용 표준용액(Showa Co., Japan, 1000 ppm Cr, Cu, Co, Pb, Mn, Cd)을 각각 적당한 농도로 희석하여 사용하였다. 연료로는 한국가스에서 공급한 C₂H₂와 압축공기를 혼합하여 사용하였다. 버너 높이는 2 mm부터 10 mm까지 2 mm 단위로 조절하였고 속빈음극램프의 전류는 1 mA에서 4 mA까지 1 mA 단위로 조절하였다. 또한 각 원소에 대한 원자흡수분광기의 안정도를 30분간 3분마다 흡광도를 측정하여 실험하였으며, 정확도 실험을 위하여 철

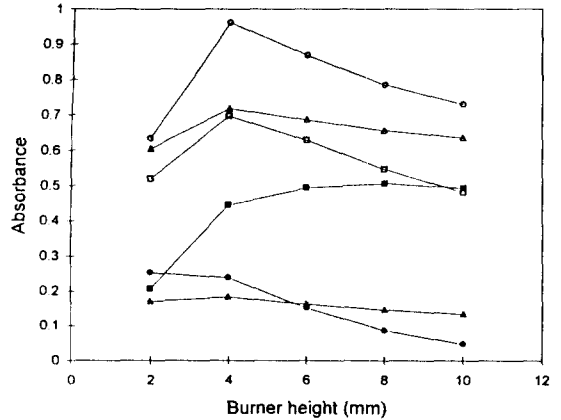


Fig. 1—Effect of burner height on absorbance (●)Cr-10 ppm, (○) Cu-10 ppm, (■) Co-10 ppm, (▲) Pb-10 ppm, (□) Mn-5 ppm, (△) Cd-2 ppm.

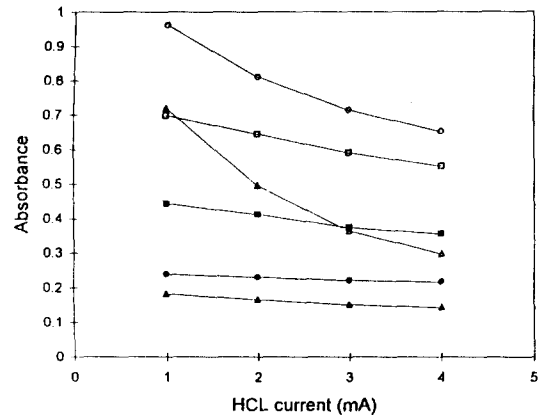


Fig. 2—Effect of HCL current on absorbance (●) Cr, (○) Cu, (■) Co, (▲) Pb, (□) Mn, (△) Cd.

강표준시료인 POSCO RM-07을 용해하여 분석하였다.

결과 및 고찰

흡광도에 영향을 미치는 요인의 하나인 버너높이를 변화시켜 가면서 여섯가지 원소에 대해서 흡광도를 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 각 원소의 측정 높이에 따른 흡광도를 비교하기 위하여 Mn과 Cd는 각각 5 ppm 및 2 ppm의 액체시료를 만들어 사용하였고 나머지 Cr, Cu, Co, 및 Pb는 10 ppm의 액체시료를 만들어 사용하였다. 즉 동일 농도를 비교하였을 때 Mn과 Cd의 감도가 다른 원소에 비하여 높음을 알

Table 1—The best conditions, absorbance and sensitivity for each element. (For each element, HCL current 1 mA was optimal. Sensitivities were obtained at 4 mm burner height and 1 mA HCL current.)

| elements | wavelength(nm) | absorbance | concentration (ppm) | burner height (mm) | sensitivity (ppm) |
|----------|----------------|------------|------------------------|-----------------------|----------------------|
| Cr | 357.9 | 0.253 | 10 | 2 | 0.22 |
| Cu | 324.7 | 0.961 | 10 | 4 | 0.04 |
| Co | 240.7 | 0.506 | 10 | 8 | 0.10 |
| Pb | 283.3 | 0.166 | 10 | 4 | 0.221 |
| Mn | 279.5 | 0.697 | 5 | 4 | 0.034 |
| Cd | 228.8 | 0.718 | 2 | 4 | 0.012 |

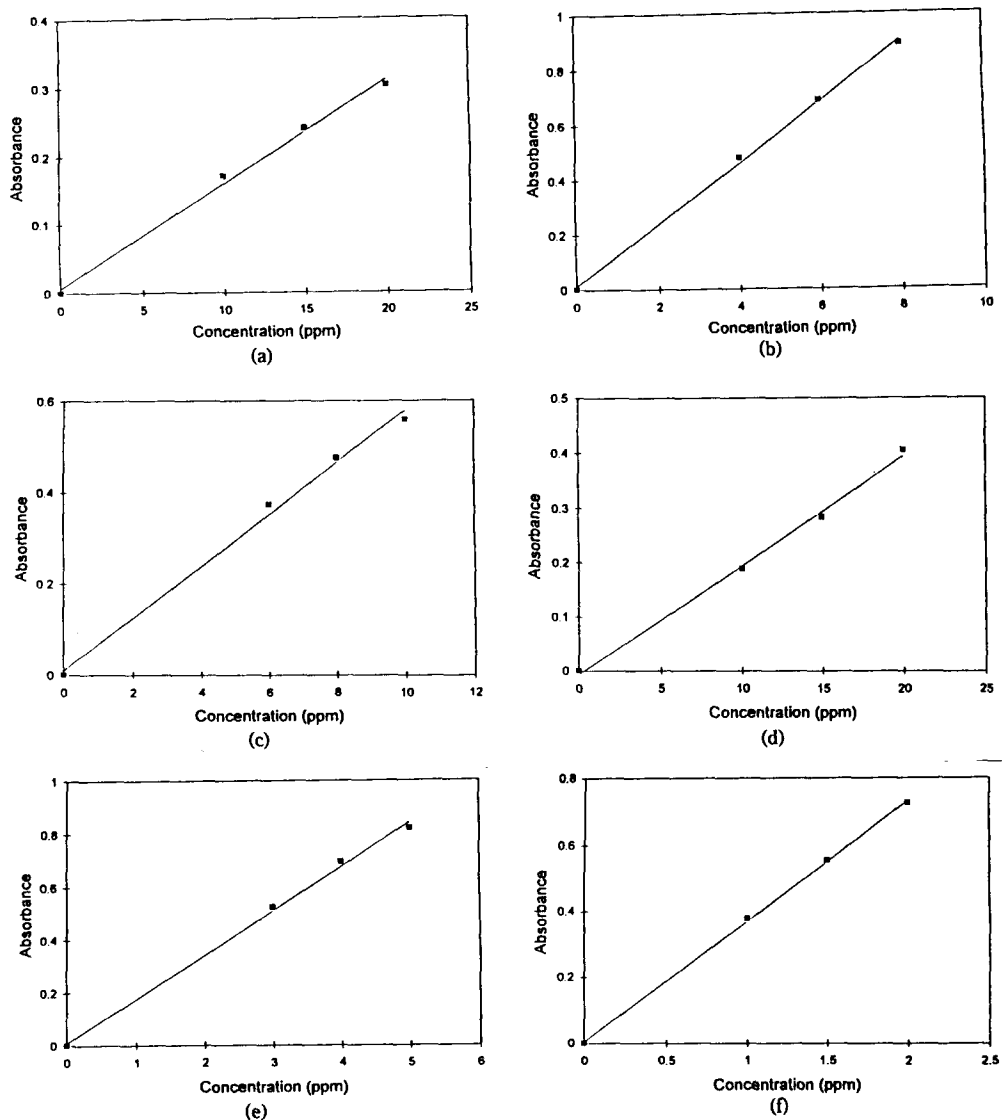


Fig. 3—Calibration curve at compromised condition(HCL current 1 mA, burner height 4 mm) (a) Cr, (b) Cu, (c) Co, (d) Pb, (e) Mn, (f) Cd.

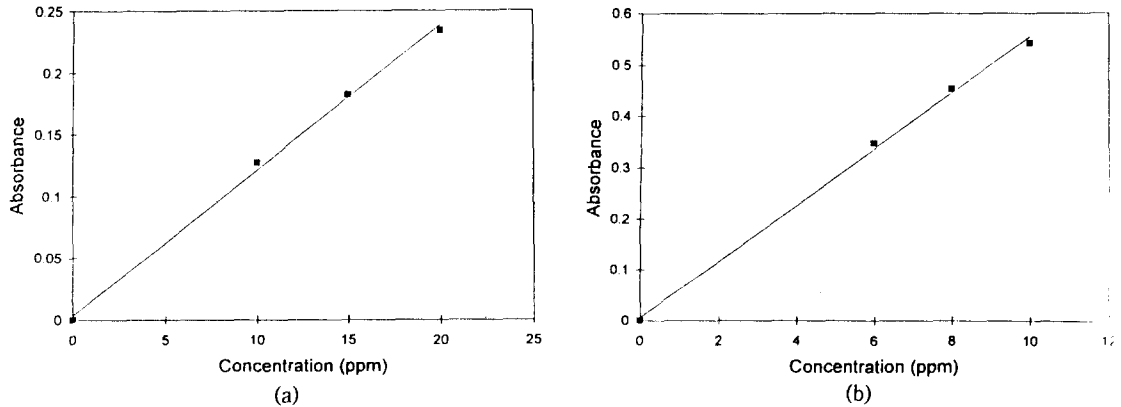


Fig. 4—Calibration curves of Cr and Co at best condition (a) Cr, (b) Co.

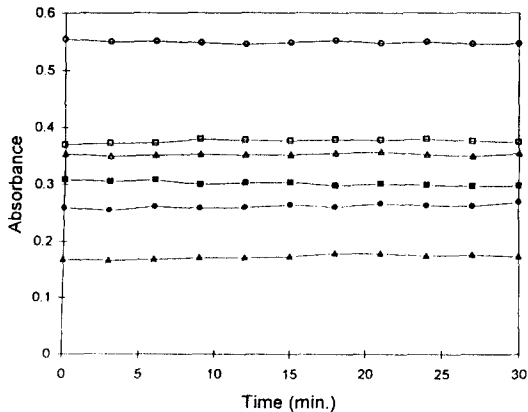


Fig. 5—Stability test (●) Cr, (○) Cu, (■) Co, (▲) Pb, (□) Mn, (◇) Cd.

수 있다. Co의 경우 흡광도는 버너 위 10 mm까지 계속 증가하는 추세로 보아 최적 원자화 위치는 상당히 높은 위치임을 알 수 있었다. Cr인 경우 이와는 반대로 흡광도는 버너 위 2 mm로부터 점차 감소하는 경향을 보여주었고 최대 흡광도는 버너 위 2 mm이었다. Pb의 경우는 10 ppm이라 하더라도 흡광도는 0.2 정도로 상대적으로 매우 낮았으며 버너의 위치에 따른 변화도 거의 없었다. Cu, Cd, 및 Mn은 거의 비슷한 경향을 보여주었는데 버너 위 4 mm에서 최대 흡광도를 보여주었으며 버너 위쪽으로 높아질 수록 점차 감소하였다.

Fig. 2는 속빈음극램프의 전류를 변화시키면서 동일농도의 원소들에 대한 흡광도의 변화를 측정하였다. Cu와 Cd는 속빈음극램프 전류가 1 mA일 때 최대

흡광도를 나타내었으며 전류가 증가할 수록 감소하였다. 그 이외의 Cr, Co, Pb, 및 Mn 등은 큰 변화는 없었으나 속빈음극램프의 전류증가에 따라 점차 감소하는 추세를 보여주었다. 이상의 조건에서 각 원소별로 측정된 원자흡수감도 즉 0.0044의 흡광도를 나타내는 농도를 구하여 Table I에 나타내었다.

Fig. 3은 각 원소들이 최대 흡광도를 나타내는 조건인 속빈음극램프 전류 1 mA이고 버너 높이가 4 mm일 때의 여섯 개의 원소들에 대한 검량곡선이다. 전반적으로 0.99 이상의 좋은 직선성을 보여주었으며 이 조건이 최적조건이 아닌 Cr과 Co를 Cr인 경우 속빈음극램프 전류 1 mA, 버너 높이는 2 mm에서 Co에 대해, 속빈음극램프 전류 1 mA와 버너높이 8 mm일 때의 실험결과로 검량곡선을 작성하였다. 두 경우를 비교하였을 때 최적조건에 비하여 검량곡선의 직선성은 변하지 않고 감도만 20% 정도 변화하였다. 따라서 본 기기의 최적조건과 각 원소의 최적조건은 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

또한 각각의 원소에 대하여 3 분 간격으로 측정값을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. Cr의 경우 처음 흡광도가 0.26에서 30 분 후 0.27로 증가하였고 Pb의 경우도 처음 0.167에서 20 분 경 0.177로 최대를 보여주다가 다시 30 분 후 0.175로 조금 감소하였다. Cu는 처음 0.555에서 30 분 후 0.545로 Co인 경우 처음 0.307에서 30 분 후 0.300으로 각각 감소하는 추세를 보여주었다. Mn과 Cd는 거의 변화 없는 값을 보여주었다. 전체적으로 재현성은 5% 이내로 우수하였다.

이 원자흡수분광기의 정확도를 측정하기 위하여

Table II—Analysis of POSCO RM-07

| elements | wavelength(nm) | ideal concentration (w/w%) | obtained (w/w%) | deviation (w/w%) |
|----------|----------------|-------------------------------|--------------------|---------------------|
| Cr | 357.9 | 2.0 | 1.9 | 0.031 |
| Cu | 324.7 | 0.1 | 0.10 | 0.008 |
| Co | 240.7 | 0.05 | 0.083 | 0.033 |
| Mn | 279.5 | 0.6 | 0.63 | 0.033 |

철강 표준시료인 POSCO RM-07을 산으로 전처리한 후 분석하여 그 결과를 Table II에 나타내었다. 각각 5회씩 실험하였는데 편차가 0.04%이하로 비교적 정확한 결과를 보여주었다.

결 론

연료는 air-C₂H₂로 과량 사용하고 버너높이와 속빈음극램프 전류를 변화시키면서 6가지 원소에 대하여 흡광도의 변화를 측정하였다. 그 결과 6가지 원소의 최적 버너높이를 4 mm, 속빈음극램프 전류를 1 mA로 선택하였다. 이 조건으로 원자흡수분광기의 재현성을 실험하였을 때 5% 이내였고 철강 표준시료인 POSCO RM-07을 실험한 결과 0.04% 이내로 정확도가 우수하였다.

감사의 말씀

본 연구를 위하여 원자흡수분광기를 기증하여 주신 선일기계공업(주)에게 감사를 드립니다.

문 헌

- Walsh, A.: The application of automatic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochim. Acta* **7**, 108 (1955).
- L'vov, B. V.: The analytical use of automatic absorption spectra. *Spectrochim. Acta*, **17** 761 (1961).
- Schmidt, K. P., Ross, H. B., and Florek S.: A combination of a pulsed continuum light source, a high resolution spectrometer, and a charge coupled device detector for multielement AAS. *Spectrochim. Acta* **45B**, 1203 (1990).
- Jones, B. T., Smith, B. W., and Winefordner, J. D.: Continuum source atomic absorption spectrometry in a graphite furnace with photodiode array detection. *Anal. Chem.* **61**, 1670 (1989).
- Moulton, G. P. and O'Haver, T. C., and Harnly, J. M.: Signal to noise ratios for continuum source atomic absorption spectrometry using a linear photodiode array to monitor sub-nanometre wavelength intervals. *J. of Anal. Atom. Spectrom.* **5**, 145 (1990).
- Fassel, V. A.: Quantitative elemental analysis by plasma emission spectroscopy. *Science* **202**, 183 (1978).
- Bernhard, A. E. and Kahn, H. L.: A multielement spectrometer for analysis of solids and liquids. *American Laboratory* 126 (1988).

1) Walsh, A.: The application of automatic absorption