

휘발성 원소들의 원자흡수 분광분석을 위한  
매트릭스 개선에 관한 연구 (제 1 보).  
흑연로 원자화에 의한 흔적량 납의 정량

崔鍾文 · 崔好星 · 金榮相\*

고려대학교 이과대학 화학과

(1994. 10. 1 접수)

Matrix Modification for Graphite Furnace Atomic Absorption  
Spectrophotometric Determination of Volatile Elements (I).  
Determination of Trace Lead by Graphite Furnace Atomization

Jong-Moon Choi, Ho-Sung Choi, and Young-Sang Kim\*

Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon 339-700, Korea

(Received October 1, 1994)

**요 약.** 매트릭스 개선제를 이용하여 물시료중 흔적량 납의 흑연로 원자흡수 분광분석에 관하여 검토하였다. 이 때 시료의 매트릭스를 개선시킬 수 있는 개선제의 종류를 찾고 그것의 사용량을 최적화시켰다. 쉽게 휘발하는 성질을 가진 납은 개선제가 없으면 회화 및 원자화 온도가 많이 낮으며 측정되는 흡광도도 낮고, 재현성도 좋지 않다. 따라서 개선제를 사용할 필요가 있는데, 납 50 ng/mL 용액에 팔라듐을 5 µg/mL로 첨가하면 회화온도를 400 °C에서 1,000 °C로, 원자화 온도를 1,800 °C에서 2,000 °C로 증가시킬 수 있었다. 또, 보조 개선제로 알루미늄을 1.5 µg/mL 혼합하여 사용하면 회화온도를 150 °C 더 증가시킬 수 있다. 개선제로 팔라듐을 사용했을 경우가 개선제를 사용하지 않았을 경우보다 감도를 5배 이상 증가시킬 수 있었고, 상대 표준편차도 5% 이내가 될 정도로 좋은 재현성을 나타내었다. 그리고 본 실험방법의 유용성을 알아보기 위하여 학교 폐수와 파이프 세정 작업물의 수도물을 실제 시료로 선택하여 정량하였는데 재현성이 좋은 결과를 얻었고, 이들 시료에 일정량의 납을 첨가하여 회수율을 얻었는데 89% 이상으로 정량적이었다.

**ABSTRACT.** The graphite furnace atomic absorption spectrophotometric determination of trace lead in water samples was studied using matrix modifiers. In order to modify the sample matrix, the type and optimum amount of the modifier were investigated with a given concentration of Pb solution. In fact, if the matrix is not modified, lead has low ashing and atomization temperatures as to give a low absorbance with bad reproducibility because of its volatility. Therefore, optimum modifiers should be used to stabilize the atomization. In this work, the ashing and atomization temperatures were raised from 400 and 1,800 °C to 1,000 and 2,000 °C by the addition of palladium to 50 ng/mL lead solution as a modifier. The concentration of palladium was 5.0 µg/mL in the modified solution. Furthermore, if 1.5 µg/mL of aluminum was mixed with the palladium modifier as an auxiliary modifier, the ashing temperature could be increased 150 °C additionally. With such a treatment, the sensitivity was improved more than 5 times of the solution unmodified and the reproducible results of less than 5% RSD were obtained in the samples of university's waste water and pipe-washing tap water. It could be concluded that this procedure was quantitative in the determination of trace lead from the recoveries of more than 88% obtained in the samples in which a given amount of lead was spiked.

## 서 론

현대사회는 환경문제에 보다 큰 관심을 보이고 있지만, 이에 따른 유해물질 특히 납과 같은 유해 중금속이 흔적량 존재할 경우 신속하고 정확하게 분석할 수 있는 방법의 개발에 큰 진전을 보고 있지 못하고 있다. 이런 요구를 충족시키기 위하여 ICP-AES,<sup>1</sup> ICP-MS,<sup>2</sup> 또는 HPLC-ICP<sup>3</sup> 등 새로운 장비들이 개발되고 있는데 고가인 관계로 보통의 실험실에는 비치하기 어렵다. 또 일반적으로 사용되고 있는 원자흡수 분광광도계는 휘발성이 큰 특성을 가진 납을 검출하기에 어려운 점이 많은 것으로 알려져 있다. 따라서 시료중 흔적량 납을 측정하기 전에 농축하게 되는데, 용매추출, 부선법, 공침법, 이온교환 등이 널리 사용되고 있다. 그런데 이런 방법들은 말 그대로 분석원소인 납을 매트릭스로부터 분리하거나 농축하기 위한 것일 뿐이다. 신속한 분석을 요구하는 경우 절차가 복잡하여 시간이 오래 걸리고 수행과정중 오염의 위험이 따르는 단점도 있다.

따라서 보다 쉽게 직접 분석하기 위해서 흑연로에 의한 원자화가 널리 이용되고 있는데, 납이 쉽게 휘발하는 성질을 갖고 있기 때문에 회화 및 원자화 온도가 낮고 원자화 효율이 나쁘거나 또는 매트릭스의 파괴가 불완전하여 원자화 효율에 대한 재현성이 떨어진다. 그러므로 이전까지는 과다하게 바탕 흡수를 야기하는 온도영역을 회화 단계에 포함시키거나 원자화 단계까지 올리는 시간에 포함시켜 납의 감도를 개선하려는 시도가 있었지만 긴 회화단계 때문에 오히려 납의 손실이 발생하고, 과다한 바탕 흡수를 자동 영점처리하게 되어 이후 나타나는 납의 감도 및 재현성이 떨어지는 것으로 알려졌다.

그런데 Ediger<sup>4</sup>는 니켈을 상당히 많은 량 가하여 매트릭스를 개선하면 복잡한 매트릭스의 방해나 쉽게 휘발하는 물리적 특성을 줄일 수 있으므로 카드뮴, 비소, 및 셀렌을 직접 정확하게 분석할 수 있다고 하였다. 또 개선제로 Henn 등<sup>5</sup>은 몰리브덴을, Machata 등<sup>6</sup>은 판탄을, Brodie<sup>7</sup>와 Czobik 등<sup>8</sup>은 인산을, Slavin 등<sup>9</sup>은 마그네슘을, Kirkbright 등<sup>10</sup>은 크롬산 염을 사용하였다. 그러나 이런 개선제들은 몇몇 일부 원소에 대해서만이 유용하거나 흑연로를 부식시키고, 과량 사용하면 기억효과가 관찰되는 등 보편적

으로 사용하기에는 문제가 있다.<sup>11</sup> 그후 Shan 등<sup>12</sup>은 개선제로서 팔라듐을 사용하면, 분석물이 쉽게 휘발하는 성질을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 분석원소의 흡수과장에서 바탕흡수를 최소화시켜 주므로 여러가지 원소에 보편적으로 적용시킬 수 있다고 하였다. 따라서 이제까지 보고된 매트릭스 개선에 대한 많은 연구가 팔라듐을 중심으로 이루어지고 있다.

지금까지 휘발성이 큰 납을 흑연로 원자흡수분광광도법으로 정량하기 위해 개선제를 이용한 예는 다음과 같다.

Halliday<sup>13</sup>는 오염된 해수에 질산 암모늄을 혼합하고 탄탈륨으로 열처리한 흑연로를 사용한 원자흡수분광법으로 납을 정량한 후 플라로그래피로 분석한 결과와 비교하였는데 두 가지 결과가 잘 일치한다고 보고하였다. 그러나 이 때 사용한 질산 암모늄은 시료 매트릭스를 개선한 것 뿐이지 납의 물리적 특성을 변화시킨 것이 아니어서 그다지 큰 회화온도 상승을 관찰할 수 없었다. 또 Schlemmer 등<sup>11</sup>은 납 등 비교적 휘발성이 큰 팔라듐과 마그네슘의 혼합 개선제를 사용하여 9가지 원소를 직접 정량할 경우 감도 및 재현성을 증가시키고, 방해를 줄일 수 있다고 하였으나 흑연로에 주입하는 개선제로서 팔라듐의 양이 과다하다는 문제가 있었다. Bass 등<sup>14</sup>은 개선제로 인산수소 암모늄을 사용하여 개선 효율을 검토하였고, 흑연로 내부의 잔류물물 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)을 이용하여 메카니즘을 규명하려고 하였다. 그런데 이후 발표된 보고에 의하면 인산수소 암모늄과 같은 화합물은 순도에 문제가 있어 정제를 해야만 하는 번거로움이 있다. Hodges 등<sup>16</sup>은 몰리브덴으로 흑연로를 미리 열처리하고, 방해효과를 최소화하기 위해 orthophosphoric acid를 사용한 결과 좋은 개선효율을 얻을 수 있다고 하였다. 이 경우 흑연로를 여러번 전처리해야 하므로 신속한 분석을 필요로 할 경우 문제점이 있다. Tomimaga 등<sup>17</sup>은 해수중 흔적량 납을 정량할 때 ascorbic acid를 사용하면 매트릭스에 의한 방해를 줄일 수 있다고 하였다. 이때도 역시 질산 암모늄과 같이 납의 물리적 특성을 변화시킨 것이 아니라 시료의 매트릭스만을 변화시킨 결과 뚜렷한 개선 효율을 볼 수 없었다. Beinrohr 등<sup>18</sup>은 반도체의 단결정내에 존재하는 불

순물인 납을 정량하기 위해서 염화암모늄과 염화크롬을 혼합하여 개선제로 사용하였고 anodic stripping voltametry의 결과와 비교한 결과 잘 일치한다고 보고하였다. 그런데 크롬과 같은 화합물은 흑연로에 잔류하는 성질이 커서 이를 제거하기 위해 고온의 온도가 필요하며, 완전히 제거되지 않으면 다음 분석에 영향을 줄 수 있고, 또 흑연로를 부식시키는 경향이 크다.

이와 같이 여러가지 개선제가 사용되었지만 다양한 실험조건들에 대한 검토가 부족하였다. 즉, 개선제로 사용하는 물질을 사용전에 정제해야 하는 번거로움이 있거나, 사용하는 개선제의 농도가 너무 크고, 가열 프로그램에서 회화 온도까지 올리는 시간과 지속시간이 너무 길어 분석원소인 납이 손실될 가능성이 있다. 한편, 첨가하는 개선제에 따라서는 기여효과가 나타날 수도 있고, 흑연로 소모가 촉진되는 문제점이 있다.<sup>11</sup> 무엇보다 신속한 분석을 수행하기에는 시간이 오래 걸린다는 문제가 있다.

본 연구에서는 흔적량으로 존재하는 납을 흑연로 원자흡수분광법으로 정량하기에 적당한 매트릭스 개선제를 선택하고, 이 때 고려해야 할 조건인 개선제의 종류 및 양을 검토하고, 혼합 개선제를 사용하였을 때 개선효과를 조사하였다. 끝으로 학교 폐수와 파이프 세정 작업중의 수도물을 시료로 선택하여 매트릭스 개선의 유용성을 검토해 보았다.

Table 1. Instrumental operating parameters

Wavelength	283.3 nm
Slit width	0.7 nm
Lamp current	10 mA
Signal mode	Absorbance
Inert gas	Argon
Replicates	3
Tube type	Uncoated tube

Table 2. Heating program

Step	Temp. (°C)	Ramp. time (sec)	Hold. time (sec)	Baseline (sec)	Read time (sec)	Stop flow (sec)
1	110	5	5			
2	X	6	3	8		
3	X	2	5		2	6
4	2700	3	5			

## 실 험

### 시약 및 기기

본 실험에서 사용한 모든 시약은 일급 및 특급 시약이었고, 수용액은 일차 증류수를 Mill-Q system으로 처리한 탈염수를 이용하여 만들었다.

**납 표준용액.** 특급시약  $Pb(NO_3)_2$ 를 탈염수에 녹여 1,000  $\mu\text{g/mL}$  용액을 만들고 필요할 때마다 탈염수로 희석하여 사용하였다.

**팔라듐 용액.** 순수한 팔라듐 금속을 소량의 질산으로 녹이고 탈염수로 희석하여 1,000  $\mu\text{g/mL}$  용액을 만들었다.

**원자흡수분광광도기.** Perkin-Elmer model 2380 이었으며 Model HGA 400 전열 원자화장치를 부착하여 사용하였다. 기기조건은 Table 1과 같다. 흑연로는 Perkin-Elmer의 uncoated tube를 사용하였다. 시료용액은 micropipet(Gilson사 제품, P 100)을 이용하여 20  $\mu\text{L}$ 씩 수동으로 주입하였다.

### 실험과정

10 mL 부피 플라스크에 납 표준용액을 일정량 취하여 넣은 후 필요한 개선제를 일정량씩 가하고, 탈염수로 표선까지 묽혀 납이 50  $\text{ng/mL}$ 되게 시료 용액을 제조하였다. 그리고 이 시료 20  $\mu\text{L}$ (Pb양 1 ng)를 마이크로 피펫으로 분취하여 흑연로에 주입하고, Table 2에서와 같은 가열 프로그램으로 원자화시켜 흡광도를 3회 측정하여 평균값으로 결과를 얻었다.

## 결과 및 고찰

**개선제.** 서론에서도 언급한 바와 같이, 납은 쉽게 휘발하는 성질을 가지고 있어서 흑연로 원자흡수분광기로 직접 정량하기 어렵기 때문에 매트릭스 개선제를 사용할 필요가 있다. 납의 분석에서 지금까지 많이 사용되었던 개선제를 이용하여 개선효율을 검토하였다. 이를 위해 수행한 실험방법은 다음과 같다.

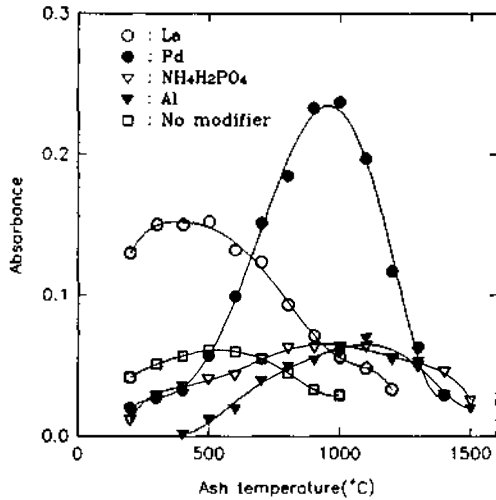


Fig. 1. The effect of matrix modifier on the ash temperature. The absorbances were measured at atomization temperature of 2000 °C. Concentration: Pb 50 ng/mL; each modifiers 5 µg/mL (except NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 1.0 %).

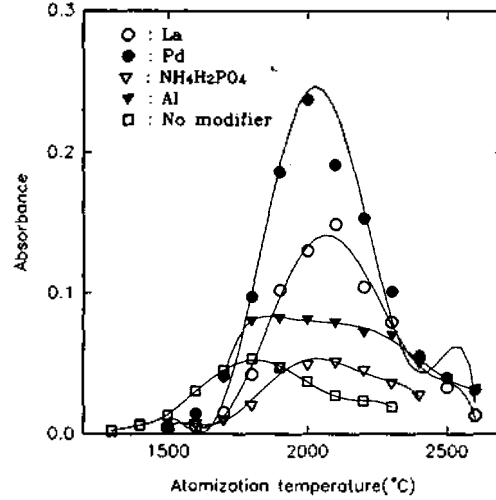


Fig. 2. The effect of matrix modifier on the atomization temperature. The absorbances were measured at the optimum ash temperature according to the type of modifiers. Concentration: Pb 50 ng/mL; each modifiers 5 µg/mL (except NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 1.0%).

앞에서 사용했던 개선제를 모두 5 µg/mL(인산수소 암모늄 이가염은 1%)로 하고, 납의 농도는 50 ng/mL로 고정하였다. 이 때 원자화 온도는 2000 °C로, 회화온도까지 상승시간과 지속시간은 각각 5초, 원자화 온도까지 상승시간은 1초, 흡광도는 2000 °C에 도달하는 순간 측정되도록 하였다. 일차적으로 납의 최고 흡광도를 나타내는 각 개선제의 회화온도를 선택한 후 각 개선제마다 회화온도에 도달하는 시간과 지속시간을 검토하여 최적화하였다. 마지막으로 회화온도를 제외한 모든 최적 조건으로 가열 프로그램에 입력하고 개선제에 따라 납의 회화온도와 흡광도가 어떻게 변화하는지를 검토하였다(Fig. 1).

Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 개선제를 첨가하지 않은 순수한 납의 경우 회화온도는 약 400 °C로 나타났을 뿐 아니라 감도도 좋지 못하였다. 개선제로 란탄을 첨가하면 회화온도를 크게 증가시키지는 못하지만 감도는 많이 향상시키는 것으로 나타났다. 이런 경우, 만일 시료의 매트릭스가 복잡하거나 내화성 물질을 형성하는 방해 원소가 공존할 경우 정확한 납의 정량은 기대하기 어렵다. 또한 인산수소 암모늄 이가염이나 알루미늄 등은 회화온도를 증가시키기는 하지만 감도는 별로 향상시키지 못하였다. 두 가지 경우 모두 납의 매트릭스를 개선하기에 충

분하지 못함을 알 수 있는데, 이에 비해 팔라듐을 사용하면, 회화온도를 400에서 1,000 °C로 상승시키고 감도도 5배 이상 증가시킬 수 있었다. Styris 등<sup>19,20</sup>이 개선제로 팔라듐을 선택하여 비소와 셀렌을 실험할 때 개선효과가 나타나는 이유로 분석원소와 팔라듐이 합금을 형성한다고 주장했던 것과 같이 본 실험에서도 팔라듐과 납이 합금을 형성하여 납의 휘발성을 감소시키는 것으로 해석할 수 있다.

개선제로서 팔라듐을 사용하는 경우가 개선제를 사용하지 않거나 다른 개선제를 사용하였을 경우에 비해 원자화 온도도 증가하고 감도도 매우 증가시킬 수 있었다. 이 때 회화단계의 조건은 모두 최적화되어 있으므로 첨가된 개선제에 따라 최고의 흡광도를 나타내는 원자화 온도를 먼저 선택한 후 흡광도 측정시간을 검토하였다. 최적의 흡광도 측정시간을 정하고 다시 개선제에 따른 납의 원자화 온도와 흡광도 변화를 고찰하였다(Fig. 2).

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 다른 개선제를 사용했을 경우에 비해 팔라듐의 개선 효율이 탁월함을 알 수 있다. 이는 Shan 등<sup>12</sup>이 보편적으로 팔라듐을 개선제로 사용할 수 있다고 주장했던 것처럼 납의 매트릭스도 효과적으로 개선시키는 것으로 보여 본 실험에서는 팔라듐을 중심으로 실험을 수행하였다.

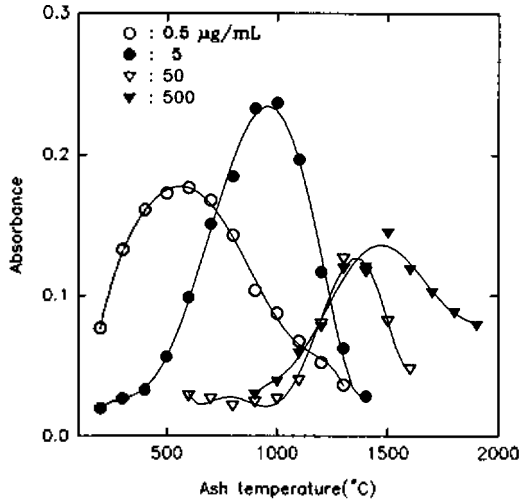


Fig. 3. Concentration effect of Pd modifier on the ash temperature. The absorbances were measured at the atomization temperature of 2000 °C. Pb concentration: 50 ng/mL.

**팔라듐 첨가량.** 개선제는 사용량에 따라 실험 결과에 많은 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 즉, 사용량이 적을 경우 매트릭스를 충분히 개선하지 못하고, 또 사용량이 과다하면 지나치게 회화온도와 원자화 온도를 높게 상승시키는 문제가 있는 것으로 보고되었다.<sup>11</sup> 따라서 팔라듐의 농도를 각각 10배씩 변화시키고 가열프로그램은 Table 2와 같아하여 팔라듐 농도에 따른 납의 회화온도와 원자화 온도, 그리고 흡광도에 어떻게 영향을 미치는가를 검토해 보았다(Fig. 3와 4). Fig. 3에서 보여주는 바와 같이, 사용되는 팔라듐의 농도가 증가할수록 회화온도가 고온으로 이동하였다. 또 Fig. 3에서 검토한 팔라듐 농도에 대한 최적의 회화온도를 바탕으로 원자화 온도를 검토하였다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 팔라듐의 농도가 증가할수록 원자화 온도도 상승하였다. Schlemmer 등<sup>11</sup>이 보고한 바에 따르면, 개선제의 양이 증가할수록 바탕흡수도 함께 증가하므로 개선제의 양이 과다해서는 안되고 고온으로 인한 흑연로의 수명도 단축된다고 하여 적당한 사용량의 선택이 필요하다. 그러나 분석과정에서 마주치는 실제 시료의 매트릭스는 천차만별이므로 개선제의 적당량 선택은 어려운 문제이다. 그런데 회화온도가 1000 °C 정도면 대부분의 매트릭스를 파괴시킬 수 있으므로 본 실험에

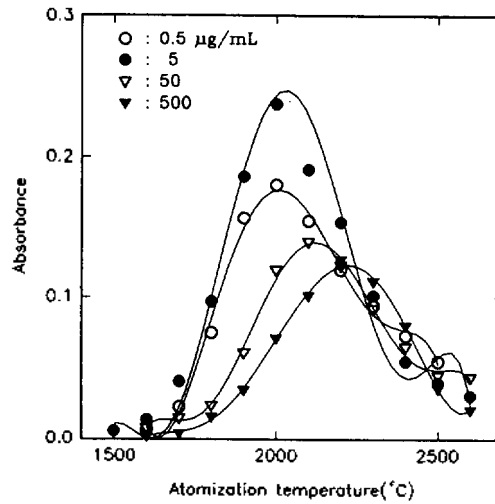


Fig. 4. Concentration effect of Pd modifier on the atomization temperature. The absorbances were measured at the optimum ash temperature according to the concentration of Pd modifier. Pb concentration: 50 ng/mL.

서는 최적의 팔라듐 사용량으로 회화 및 원자화 온도를 1000 °C와 2000 °C로 높이고 큰 흡광도를 나타내는 5 µg/mL의 팔라듐 농도를 선택하였는데 이는 이전까지 보고된 기타 개선제의 사용량보다 훨씬 적은 양이었다.

만일 시료의 매트릭스가 복잡할 경우 본 실험에서 선택한 팔라듐의 농도가 최적 조건이 아닐 수도 있으므로, Fig. 3과 4에서 얻은 5 µg/mL 팔라듐의 회화온도와 원자화 온도조건에서 일정량 납의 흡광도를 변화시키지 않고 사용할 수 있는 팔라듐 농도범위에 대해 검토하였다(Fig. 5). Fig. 5에서 보여주는 바와 같이, 2 µg/mL 이하의 범위에서는 납의 흡광도가 매우 낮았고 2 µg/mL부터 10 µg/mL까지는 일정한 흡광도를 나타내었다. 그 이상의 농도에서는 서서히 흡광도가 감소하는 현상을 관찰할 수 있었다. 이런 현상은 팔라듐의 농도가 2 µg/mL 이하의 범위로는 본 실험에서 선택한 온도조건에서 납의 물리적 성질을 개선시키기에 부족하고, 10 µg/mL 이상의 팔라듐 농도에서는 오히려 과다한 팔라듐으로 인해 납의 원자화를 지연시키는 것으로 보인다. 따라서 회화온도 1000 °C와 원자화 온도 2000 °C의 조건에서 개선제인 팔라듐을 2~10 µg/mL 범위로 다르게 사용하더라도 일정한 흡광도를 얻을 수 있었다.

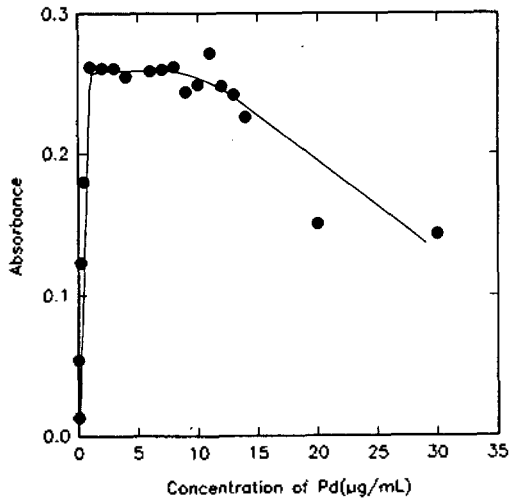


Fig. 5. Concentration effect of Pd modifier on the lead absorbance. The absorbances were measured at the ash temperature of 1000 °C and atomization temperature of 2000 °C. Pb concentration: 50 ng/mL.

**보조 개선제.** 흑연로 원자화분광법으로 분석하는 과정에서 사용하는 화합물의 형태나 방법에 따라 분석결과가 약간씩 다르게 얻어지는 경우가 있으며, 보통 개선제에 또다른 시약을 혼합하여 사용할 때 더 좋은 분석결과가 얻어지는 수가 있다. Yin 등<sup>12</sup>은 카드뮴을 분석할 때 개선제로 팔라듐과 질산 암모늄을 혼합하여 사용하면 감도나 재현성이 증가한다고 보고하였고, Nishimura 등<sup>15</sup>은 셀렌을 분석할 때 팔라듐과 알루미늄을 혼합하여 사용하면 감도를 증가시킬 수 있다고 하였다. 또 Schlemmer 등<sup>11</sup>은 팔라듐과 질산 마그네슘을 혼합하면 9가지 원소에 대해 회화온도와 원자화 온도, 감도를 크게 향상시킬 수 있다고 하였다. 이처럼 여러 연구자들에 의해 보고된 혼합 개선제에 대한 효과를 본 실험에서도 검토하였다.

현재까지 많이 사용되어 왔던 개선제와 흑연로에서 납과 내화성 화합물을 형성할 것으로 생각되는 화합물을 납이 50 ng/mL, 팔라듐이 5 µg/mL가 포함된 용액에 농도가 1.5 µg/mL(인산 암모늄 이가염은 1%)가 되게 혼합하였다. 이 때에는 가열 프로그램에서 시간은 변화시키지 않고 납의 회화 및 원자화 온도, 그리고 감도를 어떻게 변화시키는지 검토해 본 결과 Fig. 6과 같았다. 여러 가지 면에서 팔라듐을 단독으로 사용했을 경우보다 이전까지 사용했던 다

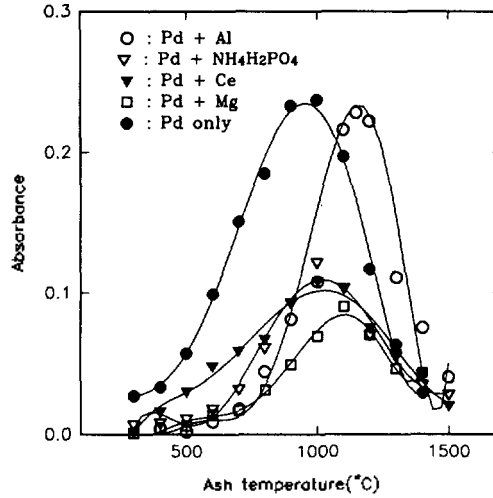


Fig. 6. The effect of matrix modifier on the ash temperature. The absorbances were measured at the atomization temperature of 2000 °C. Concentration: Pb 50 ng/mL; Pd 5 µg/mL; each auxiliary modifiers 1.5 µg/mL (except NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1.0%).

른 화합물은 팔라듐 단독보다도 개선효율이 나쁜데 반하여, 아직까지 사용된 바가 없는 알루미늄만이 흡광도의 변화없이 회화온도를 150 °C 정도 증가시켰다. 알루미늄을 혼합하여 사용할 때 회화온도가 증가하는 이유는 알루미늄의 첨가에 의해 흑연로 내에서 쉽게 해리되지 않는 내화성 화합물이 형성되기 때문이라고 생각된다. 또 각 보조 개선제에 대해서 얻은 회화온도를 고정시키고 원자화 온도를 검토한 결과 Fig. 7과 같다. 그림에서 볼 수 있듯이, 팔라듐을 단독으로 사용했을 경우에 비해서 알루미늄을 혼합해도 원자화 온도는 별로 변하지 않았다.

보조 개선제인 알루미늄을 첨가하여 더 높은 회화온도에서도 납의 흡광도를 안정화시킬 수 있었지만, 알루미늄의 농도가 증가할수록 바탕흡수도 증가될 수 있으므로 알루미늄 양에 따른 영향을 검토하였다(Fig. 8). Table 2의 가열 프로그램에서 회화 온도는 1150 °C로 하고 원자화온도는 변화시키지 않은 상태에서 납의 흡광도를 검토한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 알루미늄이 4 µg/mL까지는 일정한 흡광도를 나타냈지만, 그 이상에서는 서서히 흡광도가 감소하는 현상이 관찰되었다. 이는 4 µg/mL 이상의 알루미늄이 첨가되면, 내화성 화합물이 더 완전하게 형성되므로 해리가 잘 되지 않아 원자화 효율이 떨

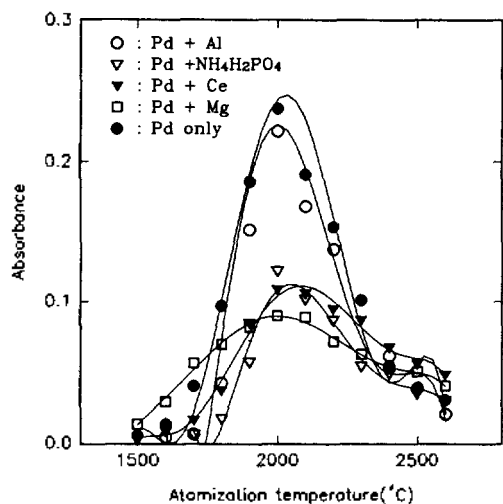


Fig. 7. The effect of matrix modifier on the atomization temperature. The absorbances were measured at the optimum ash temperature according to the type of auxiliary modifiers. Concentration: Pb 50 ng/mL; each auxiliary modifiers 1.5  $\mu\text{g/mL}$  (except  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  1.0%).

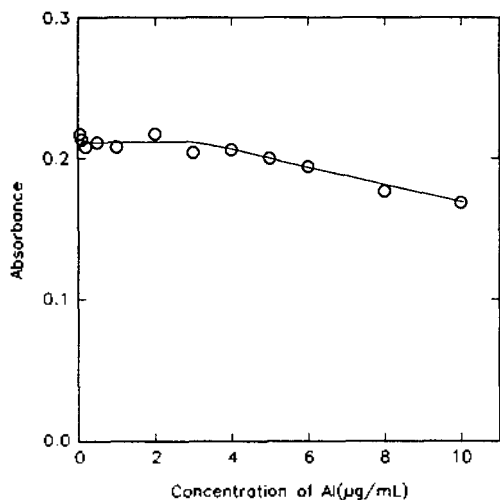


Fig. 8. Concentration effect of Al on the absorbance of Pb modified with Pd. The absorbances were measured at the ash temperature of 1150  $^{\circ}\text{C}$  and atomization temperature of 2000  $^{\circ}\text{C}$ . Concentration: Pb 50 ng/mL; Pd 5  $\mu\text{g/mL}$ .

어지는 것으로 생각된다. 따라서 알루미늄의 농도를 1.5  $\mu\text{g/mL}$ 로 하였다.

실제 시료의 분석. 이상에서 검토한 최적 조건,

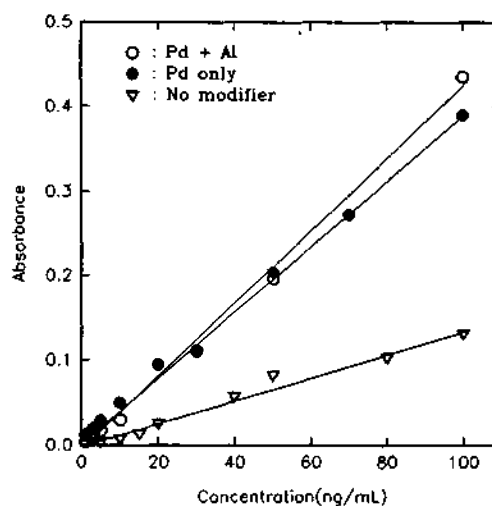


Fig. 9. Calibration curves.

즉, 가열 프로그램에서 팔라듐만을 이용할 경우 회화온도를 1000  $^{\circ}\text{C}$ , 원자화온도를 2000  $^{\circ}\text{C}$ 로, 그리고 팔라듐과 알루미늄을 혼합한 개선제를 사용할 경우는 회화온도를 1150  $^{\circ}\text{C}$ , 원자화온도를 2000  $^{\circ}\text{C}$ 로 하여 실제 시료를 분석하였다. 10 mL 부피 플라스크에 농도가 1 ng/mL에서부터 100 ng/mL까지 되게 남을 가하고, 여기에 개선제를 첨가하지 않거나, 팔라듐을 5  $\mu\text{g/mL}$ 되게 가하거나, 또 팔라듐 5  $\mu\text{g/mL}$ 와 알루미늄 1.5  $\mu\text{g/mL}$ 되게 가하여 표준용액을 준비하였다. 이 표준용액을 사용하여 검정곡선을 작성하였다(Fig. 9).

Fig. 9에서 보여주는 바와 같이, 개선제만이나 보조 개선제를 첨가했을 경우 검정곡선의 직선성은 대단히 좋았다. 한편 개선제를 가하지 않은 경우에는 기울기가 낮아서 감도도 나쁘고 직선성도 좋지 않았을 뿐만 아니라 재현성이 좋지 않아 실제 시료를 분석할 수 없었다. 이렇게 얻은 검정곡선을 이용하여 학교의 폐수와 파이프 세정작업 중인 수돗물 중의 납을 정량하였고, 한편 본 방법의 정확도와 신뢰성을 보기 위하여 시료 각각에 남을 5 ng/mL가 되게 첨가하고 이에 대한 회수율을 구하였다(Table 3).

Table 3에서 보여주는 바와 같이, 본 실험에서 제시한 방법인 개선제로 팔라듐을 첨가했을 경우, 수돗물에서는 16.6 ng/mL와 폐수에서는 8.69 ng/mL의 납이 검출되었고, 팔라듐과 알루미늄을 혼합한 개선제를 이용한 경우 세정 작업중의 수돗물에서는

Table 3. Analytical results (unit: ng/mL)

Modification type	Sample	Spiked	Found	Recovered	Recovery (%)
With Pd	Tap Water	0	16.6		
		5.00	21.04	4.44	89
	Waste Water	0	8.69		
		5.00	13.24	4.55	90
With Pd+Al	Tap Water	0	16.74		
		5.00	21.77	5.03	101
	Waste Water	0	6.79		
		5.00	11.80	5.01	100

16.74 ng/mL, 폐수에서는 6.79 ng/mL가 검출되어 팔라듐 단독 사용의 결과와 비슷하였다. 그러나 개선제를 첨가하지 않으면 흡광도가 불안정하고, 재현성이 없어 실제 납이 존재하는지를 명확하게 알 수 없었다.

또 회수율을 보기 위하여 납을 5 ng/mL을 첨가한 시료에서는 팔라듐 개선제의 경우 수돗물에서는 4.44 ng/mL, 폐수에서는 4.55 ng/mL가 회수되었고, 팔라듐-알루미늄 개선제에서는 수돗물과 폐수에서 각각 5.03과 5.01 ng/mL이 검출되었다. 이들 값으로부터 회수율을 구해보면 팔라듐만을 사용한 경우 89%, 91%이고, 팔라듐-알루미늄 개선제를 사용한 경우 각각 101%와 100%로서 두 경우 모두 혼적량 분석에서는 정량적이라고 할 수 있다. 그러나 구별하여 본다면 알루미늄을 보조제로 사용한 경우가 더 정량적이다.

세정작업 중에 있는 수도물 시료의 흡광도를 20회 측정하여 상대 표준편차를 구해 본 결과, 팔라듐을 사용하였을 경우는 4.7%이고, 팔라듐-알루미늄의 경우는 1.0%로서 재현성도 두 가지 경우에서 상당히 좋았다. 끝으로 바탕흡수 표준편차의 3배에 해당하는 흡수 신호를 농도로 환산한 검출한계를 구해 본 결과, 개선제를 가하지 않았을 경우에는 3.0 ng/mL였는데, 개선제로 팔라듐을 가한 경우에는 1.1 ng/mL이고 팔라듐-알루미늄 개선제를 가한 경우에는 0.64 ng/mL로 검출한계도 상당히 낮추었다. 그러나 수돗물에서는 두 가지 개선제 모두 좋은 결과를 얻었지만 폐수와 같이 매트릭스가 복잡한 시료에서는 팔라듐만을 사용했을 경우 개선효율이 떨어지는 것으로 나타났다.

### 결 론

수용액 중에 혼적량으로 존재하는 납을 개선제로 팔라듐이나 또는 팔라듐과 알루미늄의 혼합물을 사용하여 분석할 수 있는 조건을 검토하여 보았다. 납이 포함된 용액에 팔라듐을 5 µg/mL을 첨가하거나, 팔라듐 5 µg/mL에 알루미늄 1.5 µg/mL을 혼합하여 첨가하면 개선제를 사용하지 않은 경우보다 회색온도와 원자화 온도를 증가시킬 수 있었고 흡광도, 검출한계, 재현성을 향상시킬 수 있었다. 이 방법을 학교 수돗물과 폐수에 응용해 본 결과 모두 89% 이상의 좋은 회수율을 나타내었다. 이로써 본 연구에서 제시한 분석방법을 응용하면 자연수 뿐만 아니라 매트릭스가 복잡한 해수속에서도 극미량으로 존재하는 납을 분석하는데 효율적일 것으로 생각된다.

본 연구는 한국과학재단의 '93, 94년도 핵심연구 과제로 이루어진 연구의 일부임을 밝히는 바이며, 재단의 연구비 지원에 감사드린다.

### 인 용 문 헌

1. Barnes, R. M.; Genna, J. S. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 1065.
2. Larsen, E. H.; Pritzl, G.; Hansen, S. H. *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 1075.
3. Fodor, P.; Barnes, R. M. *Spectrochim. Acta* **1983**, *38B*, 229.
4. Ediger, R. D. *At. Absorpt. Newstlett.* **1975**, *14*, 127.
5. Henn, E. L. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 428.



6. Machata, G.; Binder, R. *Z. Rechtsmed.* **1973**, *73*, 29.
7. Brodie, K. G.; Matousek, J. P. *Anal. Chim. Acta* **1974**, *69*, 200.
8. Crobik, E. J.; Matousek, J. P. *Talanta* **1977**, *24*, 573.
9. Slavin, W.; Carnrich, G. R.; Manning, D. C. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 621.
10. Kirkbright, G. F.; Shan, H-S.; Snook, R. D. *At. Spectrosc.* **1980**, *1*, 85.
11. Schlemmer, G.; Welz, B. *Spectrochim. Acta* **1986**, *41B*, 1157.
12. Shan, X-Q.; Ni, Z-M.; Zhang, L. *Anal. Chim. Acta* **1983**, *151*, 179.
13. Halliday, M. C.; Houghton, C. *Anal. Chim. Acta* **1980**, *119*, 67.
14. Bass, D. A.; Holcombe, J. A. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 974.
15. Teague-Nishimura, J. E.; Tominaga, T.; Katsura, T.; Matsumoto, K. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1647.
16. Hodges D. J.; Skelding, D. *Analyst* **1981**, *106*, 299.
17. Tominaga, M.; Bansho, K.; Umezaki, Y. *Anal. Chim. Acta* **1985**, *169*, 171.
18. Beinrohr, E.; Rapta, M.; Taddia, M.; Poluzzi, V. *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**, *6*, 33.
19. Styris, D. L.; Prell, L. T.; Redfield, D. A. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 503.
20. Styris, D. L.; Prell, L. T.; Redfield, D. A.; Holcombe, J. A.; Bass, D. A.; Majidi, V. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 508.
21. Yin, X.; Schlemmer, G.; Welz, B. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1462.