

흑연로 원자 흡수분광법에 의한 고순도 구리 합금중의 안티몬의 직접 분석 방법

俞光植* · 景鍾大 · 權珍基 · 李中周
蔚山大學校 化學科
(1994. 11. 6 접수)

Direct Determination Method of Antimony in High Purity Copper Metal by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

K. S. Yoo*, J. D. Kyung, J. G. Kwon, and J. J. Lee
Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea
(Received November 6, 1994)

요 약. 고순도 구리 금속중에 존재하는 미량의 안티몬을 사전 분리시키지 않고 직접 분석할 수 있는 GFAAS 조건을 조사하였다. 과량 존재하는 구리가 안티몬의 감도를 향상시키는 matrix modifier의 역할을 하고 있음을 알았다. 회화 온도는 600 °C (20s)~700 °C (10s)를 이용할 때에 1000 °C (20s)~1100 °C (10s)보다 감도가 향상되며, 원자화 온도는 2200 °C 에서 가장 좋은 Sb의 흡광도를 보였다. Ar 기체의 압력은 2.0 kg/cm²일 때에 최적임을 확인하였으며, 20 ppb에서 200 ppb Sb 범위에서 변화율(coefficient of variation)이 5% 미만이며 직선 관계를 보였다.

ABSTRACT. A study was carried out for the development of direct determination of antimony in high purity copper metal without pre-separation. The large excess of copper seemed to be performed as the matrix modifier to enhance the absorbance of antimony in copper metal. Sensitivity enhancement of Sb was obtained at the condition of the ashing temperature of 600 °C (20s)~700 °C (10s) rather than 1000 °C (20s)~1100 °C (10s), and the atomization temperature of 2200 °C. The operating pressure of argon gas was readjusted to the optimum condition at 2.0 kg/cm². The linearity of the Sb calibration graph could be obtained in the range of 20 ppb up to 200 ppb Sb in existence of 5,000 ppm Cu with the coefficient of variation of about 5%.

서 론

금속 합금중의 미량 안티몬 분석은 플라로그래피법^{1,2}이나 Rhodamine B를 이용하여 용매 추출한 다음에 흡광도법으로 분석³⁻⁴하는 방법 및 수소화물 원자 흡광법^{5,6}들이 사용되어 왔지만, 번거롭고 장시간이 소요되는 불편한 점이 있다. Hojyo⁷ 등은 전해 크롬중의 안티몬을 흑연로 원자 흡수 분광법으로 분석하였다. 560 °C 에서 120s 동안 회화시킨 다음에 2540 °C 에서 7.5s 동안 원자화시키는 프로그램을 이용하여 얻은 검출한계는 0.4 ppm이었다.

0.1~25 mM의 Sb(III)가 7 M HCl에 2% Ti(II)Cl₃

를 포함하는 용액으로부터 dicyclo-hexyl-18-crown-6(DC18C6)(50 mM)의 클로로포름으로 추출⁸했을 때에 회수율은 94~96%으로 보고하였다. Terashima⁹ 등은 지질 시료 중의 Sb를 수소화물로 변환시킨 다음에 원자 흡광법으로 분석하였으며 검출 한계는 0.05 ppm라고 하였다. 남 지금중의 안티몬을 분석⁹ 하기 위하여 수산화철로 공침하여 원자 흡수분광법으로 얻은 결과는 1~10 ppm로 나타났으며, 검출한계(0.5 ppm)와 함께 변동계수(coefficient of variation, 2~10%)도 보고한 바 있다.

온천수중의 안티몬을 비롯한 휘발성 원소를 분석

하기 위하여 Criaud¹⁰ 등은 electrothermal AAS 분석에서 철 matrix가 30 µg g⁻¹ 정도로 포함되었을 때에는 흑연 표면을 탄화 몰리브덴으로 변형시키면 거동이 개선되어 1 µg L⁻¹ 정도의 감도를 얻을 수 있다고 하였다. 이들은 1000 °C의 ash 온도와 2100 °C의 atomization 온도를 사용하였으며, 250 °C에서 시료를 건조시켰다.

고순도 구리염중의 안티몬 등을 예비 농축시키기 위하여 HCl-2% methyltriethylammonium chloride (MTOAC)-isobutyl methyl ketone (IBMK)으로 추출하고, electrothermal AAS¹¹를 이용하면 5×10⁻⁷ %까지 분석이 가능하다고 보고하였다.

안티몬의 분석에 대한 연구는 많이 보고된 편이 아니며, 함량이 높은 성분에 대하여 주로 연구되어 있다. 구리나 주석 및 납 지금 중에는 ppm 수준의 안티몬이 불순물로 존재하지만, 이 미량의 안티몬을 추출하는 번거로운 조작 과정을 피하고, 과량의 matrix 존재시에 matrix modifier를 사용하거나, 사용하지 않고 GFAAS법으로 직접 분석할 수 있는 방법을 확립시키려고 시도해 보았다.

실 험

기기 및 장치

본 연구에 사용한 원자 흡수 분광계는 Shimadzu (Japan)제인 AA-680을 사용하였으며, 바탕 보정제로 D₂ Lamp가 부착되어 있어 모든 흡광도값은 바탕 흡광도값을 제외한 값으로 나타난다. 여기에 동일 회사제의 Graphite Furnace Atomization[(GFA-4B, (P/N 204-03154-02)] unit를 부착하여 실험하였다. 흑연관은 uncoated graphite tube(200-54525-069, Shimadzu, Japan)를 주로 사용하였으며, 감도 면에서는 pyrocoated(200-54525-075)가 월등 우수하였다.

비활성 기체로 아르곤기체(99.99% 이상)를 사용하였으며, 흑연로를 냉각시키기 위하여 순환펌프[25 L/min, PDW-250, 신한일전기(주), Korea]를 사용하여 냉각수의 수온을 항상 30 °C 이하로 유지시켰다.

시료 용해시에 유리 용기로부터 Fe, Si를 비롯한 각종 성분들의 용출 유입을 방지시키기 위하여 poly

(tetrafluoroethylene)(PTFE) 재질의 비커, 덮개 및 막대 등을 제작하여 사용함으로써 오염을 최소화시키려 하였다.

표준 용액 조제

구리(Cu) 시료 용액. 구리(Cu) Standard Reference Material[(SRM); (제)일본 분석화학연구소, H 401 구리지금] 1.000 g을 teflon 비커에 넣고 30 mL의 전자급 질산과 염산(1:3)을 가하여 가열 용해시킨 후, 냉각시킨 다음에 50 mL의 메스 플라스크에 옮겨 넣고, 질산(1:1) 1 mL를 다시 가하고 탈염수로 눈금까지 묽혔다.

Matrix 농도 조절용 Cu 용액(10,000 ppm Cu). 순수한 구리 10.00 g을 질산 200 mL에 용해시킨 후 탈염수로 1 L까지 묽힌 다음에 1 L의 폴리에틸렌 병에 보관하였다. 이 용액은 Sb 함량을 측정하기 위한 용액의 Cu matrix 농도를 조절하기 위하여 사용하였다.

안티몬(Sb) 표준 용액 조제. 원자 흡수 분광 분석용의 Sb(1,000 ppm)(Junsei, Japan) 표준용액을 단계적으로 묽혀서 검정곡선 작성 등에 사용하였다.

1,000 ppm AAS용 Sb 표준용액 10 mL를 취하여 100 mL 메스플라스크에 옮기고 탈염수로 표현까지 채워 100 ppm의 Sb 표준용액을 만들었다.

이 용액 1 mL를 분취하여 100 mL 메스플라스크에 옮기고 conc. HNO₃ 1 mL를 가한 다음에 탈염수로 표현까지 묽혀 1 ppm Sb 표준용액을 조제하였다.

위에서 조제한 1 ppm의 Sb 표준용액 2 mL를 취하여 100 mL 메스플라스크에 옮기고 1% Cu 매트릭스용액 50 mL를 가한 다음에, 0.2% HNO₃로 표현까지 묽혀서 5,000 ppm의 Cu가 포함된 20 ppb Sb 표준용액을 조제하였다.

이상과 같은 방법으로 Cu 매트릭스가 5,000 ppm 포함된 용액중에 Sb 농도가 각각 30, 50, 100 및 200 ppb인 일련의 Sb 표준용액들을 조제하였다.

모든 산들(HCl, HNO₃, 및 H₂SO₄)은 전자급 시약이었으며, 사용시에는 탈염수로 묽혀서 사용하였다.

GFAAS의 측정 조건. 온도 가열프로그램은 Table 1과 같다.

흑연관은 uncoated tube를 사용하였으며, 분석용 스펙트럼선은 217.6 nm을 이용하였고, 온도의 급격

한 상승으로 인해 시료가 튀는 현상이 일어나므로 시료의 손실을 최소화시키기 위해 전조단계를 두 단계로 분리시켰다. 즉, 0℃에서 100℃까지 온도를 40초 동안 증가시키면서 용매를 서서히 휘발시키고 (stage 1), 120℃에서 온도 상승없이 지속적으로 10초간 가열하여 시료를 건조시켰다(stage 2). 회화단계는 600℃에서 20초(stage 3)와 700℃에서 10초(stage 4)씩 두 단계로 나누어 분해시켰으며, 원자화는 2,200℃에서 3초 동안(stage 5), 그리고 cleaning stage에서는 2,900℃에서 4초 동안 세척하고(stage 6), 80초 동안 순환수로 냉각시켰다(stage 7).

결과 및 고찰

Cu metal 중의 미량 안티몬(Sb) 분석은 다음과 같이 모든 조건들을 검토하여 확정된 다음에 이 성분을 사전 분리시키지 않고 직접 분석하였다.

Table 1. Operating condition of GFAAS (sample volume; 10 μ L)

Stage	Temp./ $^{\circ}$ C	Time/S	Ramp ^a /Step ^b
1	100	40	* ^c
2	120	10	*
3	600	20	*
4	700	10	*
5	2200	3	*
6	2900	4	*
7	Cooling	80	*

^a전 단계의 온도에서 지정된 온도까지 가열함을 의미한다. ^b지정된 온도에서 지속적인 가열을 의미한다. ^c* 표시는 온도프로그램상에서 Ramp 또는 Step를 의미한다.

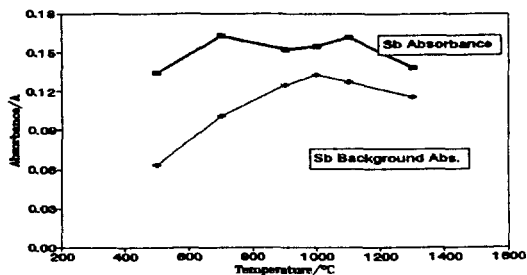


Fig. 1. Relationship between the absorbance and ashing temperature at the atomization temperature of 2000 $^{\circ}$ C (3s).

최적 회화 온도 및 원자화 온도 결정. 최적 조건을 검토하기 위하여 우선 회화(ashing) 온도를 500~1,300 $^{\circ}$ C 까지, 원자화(atomization) 온도를 1,600~2,300 $^{\circ}$ C 까지 조사하여 Fig. 1 및 2와 같은 결과를 얻었다.

600 $^{\circ}$ C (20s)와 700 $^{\circ}$ C (10s)로 분리시킨 회화 온도에서 200 ppb Sb의 10 μ L에 대한 흡광도가 최대이었고, 바탕 흡광도(BGA)가 낮은 결과를 보였으므로 이것을 최적 조건으로 택하였다. Matrix element 등이 최대로 제거될 수 있도록, 1000 $^{\circ}$ C (20s)와 1100 $^{\circ}$ C (10s)에서도 비교 검토해 보았다. 이 회화 온도에서 원자화 온도를 변화시키면서 흡광도를 조사해본 결과 2200 $^{\circ}$ C에서 바탕 흡광도가 다소 높았지만 최대의 흡광도를 보였으므로 이 온도들을 모두 Sb 측정에 대한 최적 조건으로 이용할 수 있다고 판단하였다. 그러나 고온에서는 Sb의 손실 가능성이 더 크기 때문에, 낮은 회화온도[600 $^{\circ}$ C (20s)~700 $^{\circ}$ C (10s)]를 이용하여 모든 실험을 수행하였다.

Cu matrix 농도와 Sb 흡광도에 대한 영향. 앞에서 결정된 회화[600 $^{\circ}$ C (20s), 700 $^{\circ}$ C (10s)] 및 원자화 온도(2200 $^{\circ}$ C)를 이후의 실험에서 사용하였다. 이 조건에서 Cu matrix의 농도에 대한 Sb(50 ppb) 흡

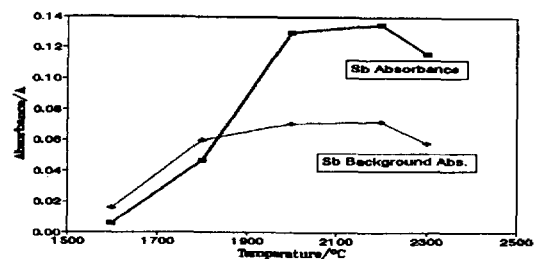


Fig. 2. Relationship between the absorbance and atomization temperature at the ashing temperature of 600 $^{\circ}$ C (20s)~700 $^{\circ}$ C (10s).

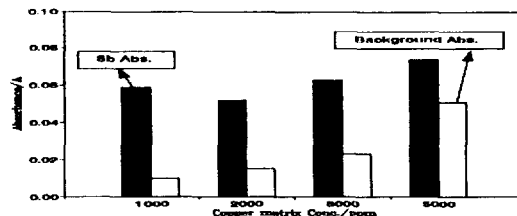


Fig. 3. Effect of matrix (Cu) concentration on the absorbance of Sb.

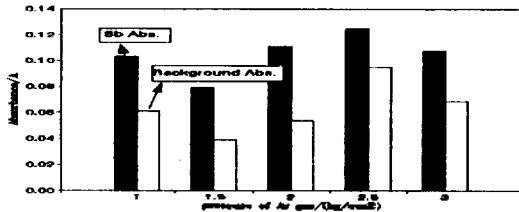


Fig. 4. Effect of the pressure of Ar gas (kg/cm²) on the absorbance of Sb.

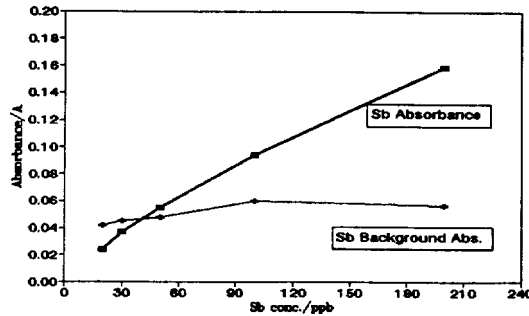


Fig. 6. Calibration Graph of Sb in 5,000 ppm Cu. Atomization temperature, 2200 °C (3s); Ashing temperature, 600(30s)~700 °C (20s); Sample volume, 10 µL.

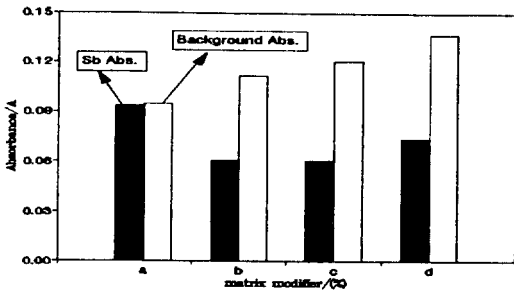


Fig. 5. Effect of matrix modifier on the absorbance of antimony (100 ppb) in excess copper (5,000 ppm). [a: 0.2% HNO₃, b: 0.2% Ni(NO₃)₂, c: 0.5% H₂SO₄, d: 1% Mg(NO₃)₂].

광도 변화를 조사하여 본 결과는 Fig. 3과 같았다.

Matrix의 농도가 1,000 ppm에서 5,000 ppm으로 증가됨에 따라서 보정된 흡광도 값은 대략 증가되는 경향을 보였지만, 바탕 흡광도(BGA)값이 또한 큰 증가를 보였다. 2,000 ppm의 Cu matrix 농도에서 Sb (50 ppb)의 흡광도가 비교적 높고 변동율도 3.7% 정도로서 Sb의 직접 측정에 영향이 비교적 적은 좋은 조건임을 알 수 있었다. 그러나 안티몬의 감도가 좋지 않은 점을 감안할 때에 5,000 ppm의 Cu가 존재하는 경우에 BGA는 다소 높아지지만 보정된 흡광도 값이 증가되었으므로 이 조건을 택하는 것이 실제 시료 분석에서 유리할 것으로 생각되었다.

Ar 기체 압력의 영향. 100 ppb의 안티몬 용액 10 µL를 사용하고 Ar 기체 압력의 영향을 조사해본 결과는 Fig. 4와 같았다.

기체 압력이 2.5 kg/cm²일 때에 Sb의 흡광도는 최대였지만, 바탕 흡광도가 높았으며 2.0 kg/cm²일 때에 BGA가 다소 낮아졌을 뿐만 아니라 변동율도 3.4% 정도로 낮아졌으므로 이것을 실험 조건으로 택하였다. 압력이 증가되면(3.0 kg/cm²) 원자 증기의 머무름 시간을 단축시키므로 흡광도가 감소될 것이

라고 예상되는 이론과 비교적 좋은 일치를 보이고 있다.

Sb 흡광도에 대한 Matrix modifier의 영향. 5,000 ppm의 구리 matrix가 존재하는 Sb 100 ppb 용액 10 µL를 주입하고, 몇 가지 matrix modifier를 다시 10 µL씩 주입하면서 Sb의 흡광도 변화를 조사한 결과는 Fig. 5와 같았다.

0.2% HNO₃를 10 µL 더 가했을 경우에는 다른 matrix modifier보다 BGA가 가장 낮을 뿐만 아니라 흡광도(A)값도 가장 높은 값을 보였으며, 이것은 이미 과량으로 존재하는 Cu(NO₃)₂가 matrix modifier로서 작용하는 것으로 추측된다. 따라서 Cu metal 중의 안티몬 분석시에는 다른 종류의 matrix modifier를 추가로 사용할 필요가 없다고 생각된다.

안티몬의 검량선(5,000 ppm Cu 존재). 이상에서 검토한 조건에 따라서 matrix modifier를 가하지 않고 작성한 Sb의 calibration graph는 Fig. 6과 같았다. 20 ppb에서 200 ppb까지 대략 선형을 보였으며 농도가 높아지면서 약간 음의 편차를 보이고 있음을 알 수 있었다.

그러나 검량선에서 5,000 ppm Cu matrix 농도에서는 10 ppb Sb의 흡광도값이 낮아 검출한계 농도에 접근함을 보여주고 있다. 그러므로 matrix 함량이 과량 존재할 때의 Sb 함량을 분석해 보기 위하여, 이 그림표를 이용해서 (ii)-a에서 조제한 구리 시료 용액(20 gCu/L) 10 µL를 사용하여 흡광도를 측정하고 계산한 결과, 구리 금속중의 안티몬 함량이 2(±0.3) ppm으로서 Cu Standard Reference Material (SRM)의 값(0.0002%)과 비교적 잘 일치됨을 알 수

Table 2. Analytical results of antimony in certain copper SRM (H401) (Sample volume: 10 μ L)

Measurement No.	Absorbance/A	Sb content in SRM calculated/ppm
1	0.042	1.7
2	0.050	2.4
3	0.045	1.8
4	0.053	2.5
5	0.044	1.8

있었다(Table 2).

일반적으로 바탕흡광도 값은 matrix 함량이 증가할수록 증가하는 경향이 있으나 matrix가 과량으로 존재할 때에는 증가율이 비교적 작았으며, 보정된 흡광도값은 상대적으로 개선되었기 때문에 구리 matrix 함량이 높은 조건에서도 본 검량선을 Sb 함량 분석에 이용할 수 있었다.

결 론

1. 건조 단계는 120 $^{\circ}$ C 만을 적용했을 때보다 100 $^{\circ}$ C (40s)와 120 $^{\circ}$ C (10s)의 2단계로 처리했을 때에 재현성이 개선됨을 알 수 있었다.
2. 회화 온도도 600 $^{\circ}$ C (20s)와 700 $^{\circ}$ C (10s)의 2단계 적용시에 재현성이 개선되었으며, 1000 $^{\circ}$ C (20s)와 1100 $^{\circ}$ C (10s)를 적용했을 때에는 높은 농도에서 흡광도가 10-30% 정도 감소됨을 알 수 있었다.
3. 원자화 온도는 2200 $^{\circ}$ C 에서 최대의 흡광도와 낮은 바탕 흡광도를 보였다.
4. Matrix modifier로서 0.2% HNO₃, 0.2% Ni(NO₃)₂, 0.5% H₂SO₄, 1% Mg(NO₃)₂, 및 0.2% Cu(NO₃)₂ 등을 적용해 본 결과 Cu matrix의 농도가 높을 때

에는 다른 matrix modifier를 사용하지 않고 단순히 0.2% HNO₃만 추가시켰을 경우에 재현성과 감도가 우수했다.

5. Ar 기체의 압력은 2.0 kg/cm²일 때에 가장 알맞는 조건을 보였으며, 3.0 kg/cm²이나 1.5 kg/cm²의 Ar 압력에서는 Sb의 흡광도가 월등 낮아짐을 알 수 있었다.

6. 본 조건에서는 고순도 구리 금속중의 안티몬을 다른 처리를 하지 않고 직접 분석이 가능하였으며, 일본 분석화학연구소의 SRM 시료를 분석한 결과는 2(\pm 0.3) ppm Sb로서 비교적 좋은 일치를 보였다.

인 용 문 헌

1. Elwell, W. T.; Scholes, I. R., *Analysis of Copper and Its Alloys*, Pergamon Press Ltd.: Oxford, 1967; 48~54.
2. Evans, W. H.; Jackson, F. J.; Dellar, D. *Analyst* 1979, 104, 16.
3. French, W. *Talanta* 1974, 21, 565.
4. Yanagisawa, M.; Takeuchi, T.; Suzuki, M. *Anal. Chim. Acta* 1973, 65, 381.
5. Hojyo, T.; Nagomo, S. *Bunseki Kagaku* 1984, 33, T22~T25.
6. Koshima, H.; Omishi, H. *Analyst* 1986, 111, 1261.
7. Yamashige, T.; Yamamoto, M.; Shigetomi, Y.; Yamamoto, Y. *Bunseki Kagaku* 1985, 34, 646.
8. 한국공업규격, 주석 지금 분석방법, 6. 안티몬 분석방법, KS D 1989, 1720.
9. Zhang, X. Z.; Wu, Q. M. *Fenxi Shiyanshi* 1993, 12, 63. *Analyt. Abstrs.* 1994, 56, 6H258.
10. Criand, A.; Fouillac, C. *Anal. Chim. Acta* 1985, 167, 257~267.
11. Arpadjan, S.; Vassileva, E.; Momchilova, S. *Analyst* 1992, 117, 1933~1937.