원자흡광광도법

2012

(Atomic Absorption Spectrophotometry)

1. 원리 및 적용범위

이 시험방법은 시료를 적당한 방법으로 해리(解離)시켜 중성원자로 증기화하여 생긴 바닥상태(ground state)의 원자가 이 원자 증기층을 투과하는 빛을 흡수하는 성질을 이용하여 파장에 따른 흡광도를 측정하여 시료중 원소의 농도를 정량하는 방법으로 시료중의 유해중금속 및 기타 원소의 분석에 적용한다.

2. 용어(用語)

(1) 역화(flame back) : 불꽃의 연소속도가 크고 혼합기체의 분출속도가 작을 때 연소현상이 내부로 옮겨지는 것

(2) 원자흡광도(atomic absorptivity or atomic extinction coefficient) :
진동수가 ν인 빛이 시료가 들어있지 않은 불꽃을 투과했을 때의 강도를 $I_{0\nu}$, 시료가 들어 있는 불꽃을 투과했을 때의 강도를 I_ν, 불꽃중의 시료를 c, 불꽃중의 광도의 길이(path length)를 ℓ이라 했을 때

$$E_{AA} = \frac{\log_{10}(I_{0\nu}/I_\nu)}{c \cdot \ell}$$

로 표시되는 양을 말한다.

(3) 원자흡광(분광)분석[atomic absorption (spectrochemical) analysis] : 원자흡광 측정을 이용한 화학분석

(4) 원자흡광(분광)[atomic absorption (spectro) photometry] : 원자흡광스펙트럼을 이용하여 시료중의 특정원소의 농도와 그 휘선(輝線)의 흡광정도(보통은 보정되지 않은 흡광도로 나타냄)와의 상관 관계를 측정하는 것

(5) 원자흡광스펙트럼(atomic absorption spectrum) : 물질의 원자 증기층을 빛이 통과할 때 흡수되는 빛의 파장과 흡수정도를 표시한 스펙트럼

(6) 공명선(resonance line) : 원자가 외부로부터 빛을 흡수했다가 다시 먼저 상태로 돌아갈 때 방출하는 스펙트럼선

(7) 근접선(neighbouring line) : 목적하는 스펙트럼 선에 가까운 파장을 갖는 다른 스펙트럼선

(8) 중공음극램프(hollow cathode lamp) : 원자흡광분석의 광원으로 사용하기 위하여

목적원소를 함유하는 중공음극 한 개 또는 그 이상을 저압의 네온과 함께 채운 방전관(放電管)

(9) 다음극 중공음극램프(multi-cathod hollow cathode lamp) : 두개 이상의 중공음극을 갖는 중공음극램프

(10) 다원소 중공음극램프(multi-element hollow cathode lamp) : 한 개의 중공음극에 두 종류이상의 목적원소를 함유하는 중공음극램프

(11) 충전가스(filler gas) : 중공음극램프에 채우는 가스

(12) 소연료불꽃(fuel-lean flame) : 가연성가스와 조연성가스의 비를 적게 한 불꽃

(13) 다연료 불꽃(fuel-rich flame) : 가연성가스/조연성가스의 값을 크게 한 불꽃

(14) 분무기(nebulizer, atomizer) : 시료를 미세한 입자로 만들어 분무하는 장치

(15) 분무실(nebulizer-chamber, atomizer-charmber) : 분무기와 병용(倂用)하여 분무된 시료용액의 미립자를 더욱 미세하게 해주는 한편 큰 입자와 분리시키는 작용을 갖는 장치

(16) 슬롯버너(slot burner, fish tail burner) : 가스의 분출구가 세극상(細隙狀)으로 된 버너

(17) 전체분무버너(total consumption burner, atomizer burner) : 시료용액을 빨아 올려 미립자로 되게 하여 직접 불꽃 중으로 분무하여 원자증기화하는 방식의 버너

(18) 예혼합버너(premix type burner) : 가연성가스, 조연성가스 및 시료를 분무실에서 혼합시켜 불꽃 중에 넣어주는 방식의 버너

(19) 선 폭(line width) : 스펙트럼선의 폭

(20) 선 프로파일(line profile) : 파장에 대한 스펙트럼선의 강도를 나타내는 곡선

(21) 멀티패스(multi-path) : 불꽃 중에서 광로를 길게 하고 흡수를 증대시키기 위하여 반사를 이용하여 불꽃 중에 빛을 여러 번 투과시키는 것

3. 개 요

원자증기화로 생긴 바닥상태의 원자가 그 원자증기층을 투과하는 특정 파장의 빛을 흡수하는 성질을 이용한 것으로 원자에 의한 빛의 흡수정도와 원자증기 밀도와의 사이에는 다음과 같은 관계가 있다. 즉 진동수 ν, 세기가 $I_{0\nu}$인 광원으로부터 반사되는 길이 ℓ(㎝)의 원자증기층은 투과할 때 그 원자에 의하여 흡수되어 빛의 세기가 I_ν가 되었다고 하면

$$I_\nu = I_{o\nu} \cdot \exp^{-k\nu \cdot l} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

이 된다. 여기서 k_ν는 비례상수로 진동수 ν에서의 흡수율이라 부르고 ν에 따라 다른 값을 갖는다.

또 k_ν에 관한 적분흡수율 $\int k_\nu \, d\nu$의 값은 다음 식으로 표시된다.

$$\int k_\nu \, d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N_\nu f \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2)$$

e : 전자의 전기량

m : 전자의 질량

c : 광속도

N_v : $\nu \sim \nu+d\nu$의 범위에서 흡수에 관계하는 1㎤당의 원자수 즉 원자의 밀도

f : 진동자(振動子) 세기

(2) 식으로부터 적분흡수율은 바닥상태의 원자수 N_v(원자밀도)에 비례한다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 원자증기화에 사용되는 불꽃 중에서의 원자밀도를 N이라 하면 (2)식은

$$\int k_\nu \, d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} Nf \quad \cdots\cdots (3)$$

이 되고 적분흡수율과 원자밀도 N은 비례한다.

원자흡광분석에는 광원으로 원자흡광스펙트럼보다는 선 폭이 좁은 휘선 스펙트럼을 사용하여 적분흡수율을 구하는 대신 원자흡광스펙트럼선의 중앙에서의 흡수율 K_{max}를 측정하여 N을 구하는 것이 보통이다.

시료중 목적원소의 농도 C와 원자증기밀도 N과는 분석조건만 일정하면 비례관계가 성립하기 때문에 N을 알면 시료중의 목적원소 농도 C를 결정할 수 있다.

원자흡광광도법에서 측정되는 흡수의 정도는 일반적으로 흡광도 또는 투과율(%)로 표시하고 각각(4)(5)의 식으로 정의된다.

흡광도 $A = \log_{10}(I_{o\nu}/I_\nu)$ …… (4)

투과율 $T(\%) = (I_\nu/I_{0\nu})\times 100$ …… (5)

또 (1)식을 흡광도로 표시하면

$A = 0.4343K_\nu \ell$ …… (6)

이 되므로 적분흡수율을 측정하는 대신에 K_{max}를 측정할 때는

$A = K_{max}\ell$ …… (7)

로 나타낸다. 따라서 흡광도 A를 측정함으로써 K_{max}를 구할 수 있게 된다. K_{max}를 시료중의 목적원자 농도C로 나눈 값은 원자흡광율 E_{AA} 에 대응하고 (7)식은

$A = E_{AA}C\ell$ …… (8)

로 표시할 수 있다. 원자흡광률은 목적원자마다 고유한 정수(定數)로 나타나므로 ℓ이 결정되어 있을 때는 A를 측정하여 C를 구할 수가 있다. 미리 농도를 알 수 있는 표준시료용액에 대하여 검량선을 작성하고, 시료에 대하여 흡광도를 측정하여 시료의 농도를 구한다.

4. 장 치

4.1 장치의 개요

원자흡광 분석장치는 일반적으로 그림 1과 같이 광원부, 시료원자화부, 파장선택부

(분광부) 및 측광부로 구성되어 있고 단광속형(單光速型)과 복광속형(複光速型)이 있다. 또 여러개 원소의 동시 분석이나 내표준법에 의한 분석을 목적으로 할 때는 그림 2와 같이 위의 구성요소를 여러개 복합한 멀티채널형의 장치도 있다.

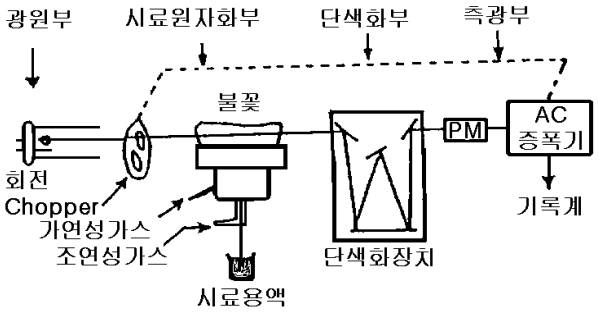

그림 1. 원자흡광 분석장치의 구성

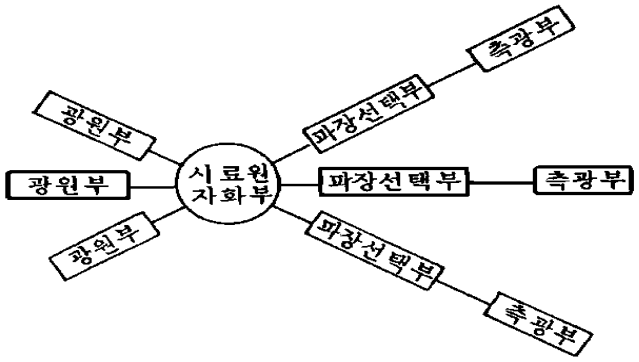

그림 2. Multi-Channel 방식

4.2 광원부

4.2.1 광원램프

(1) 중공음극램프 : 원자흡광분석용 광원은 원자흡광 스펙트럼선의 선 폭보다 선 폭이 좁고 휘도가 높은(高輝度) 스펙트럼을 방사하는 중공음극램프가 많이 사용된다. 중공음극램프는 양극(+)과 중공원통상(中空圓統狀)의 음극(-)을 저압의 회유가스 원소와 함께 유리 또는 석영제의 창판(窓板)을 갖는 유리관중에 봉입(封入)한 것으로 음극은 분석하려고 하는 목적의 단일원소를 함유하는 합금 또는 소결합금(燒結合金)으로 만들어져 있다(그림 3).

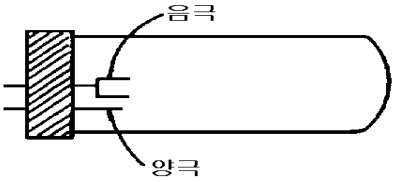

그림 3. Hollow Cathode Lamp의 구조

(2) 기타 램프 : 나트륨(Na), 칼륨(K), 칼슘(Ca), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 탈륨(Tl)과 같이 끓는점이 낮은 원소에서는 열음극(熱陰極)이나 방전램프를 사용할 수도 있다. 또 금속의 할로겐화물을 봉입하여 고주파방전에 의하여 점등하는 방식의 방점램프를 사용할 수도 있다.

4.2.2 램프점등장치

중공음극램프를 동작시키는 방식에는 직류점등방식과 교류점등방식이 있다. 직류점등방식에서는 광원램프와 시료의 원자화부 사이에 빛의 단속기(光斷續器)를 넣어 빛을 변조시키고 측광부에서는 변조된 교류 신호만을 검출 증폭하여 불꽃 자신이나 시료의 발광 등에 의한 영향을 제거하도록 하는 것이 보통이다. 교류점등방식은 광원의 빛 자체가 변조되어 있기 때문에 빛의 단속기(chopper)는 필요하지 않다. 직류 또는 교류점등방식 모두 광원램프의 점등장치로서는 아래와 같은 조건을 구비하여야 한다.

(1) 전원회로는 전류 또는 전압이 일정한 것이어야 한다.
(2) 램프의 전류 값을 정밀하게 조정할 수 있는 것이어야 한다.
(3) 램프의 수에 따라 필요한 만큼의 예비점등회로를 갖는 것이어야 한다.

4.3 시료원자화부

시료원자화부는 시료를 원자증기화하기 위한 시료원자화장치와 원자증기 중에 빛을 투과시키기 위한 광학계로 되어 있다.

4.3.1 시료원자화장치

시료를 원자화하는 장치는 불꽃원자화장치와 비불꽃원자화장치로 대별할 수 있는데 일반적인 수단은 용액상태로 만든 시료를 불꽃 중에 분무하는 불꽃원자화방법이며 플라즈마 제트(plazma jet) 불꽃 또는 방진(spark)을 이용하는 수도 있다. 또 고체시료를 흑연도가니 중에 넣어서 증발시키거나 음극 스퍼러(sputtering)에 의하여 원자화시키는 방법도 있다. 휘발성이 강한 성분(Hg, As, Se 등)의 측정에는 환원기화법이 많이 사용된다.

(1) 버너

버너에는 크게 나누어 시료용액을 직접 불꽃 중으로 분무하여 원자화하는 전분무(全噴霧)버너와 시료용액을 일단 분무실내에 불어넣고 미세한 입자만을 불꽃 중에 보내는 예혼합(豫混合)버너가 있다. 전분무버너는 그림 4와 같은 구조를 갖는 것으로 가연가스와 조연가스가 버너선단부에서 혼합되어 불꽃을 형성하고 이때 빨아올린 시료용액은 모두 이 불꽃 속으로 들어가게 된다. 예혼합 버너는 그림 5와 같이 분무기 및 버너 머리(burner head)로 구성되고 가연성가스에 의하여 분무된 시료나 가연성가스가 미리 분무실 안에서 혼합되어

버너머리로 보내지도록 되어 있다. 버너의 선단부에는 얇은 판막모양(laminar형)의 안정된 불꽃을 만들기 위하여 그림 5와 같이 가늘고 긴 간극이 있기 때문에 슬롯버너(slot burner)라고도 부른다. 버너선단부에 있는 세극 모양은 사용하는 가연성가스와 조연성가스의 종류에 따라 다르다. 또 분무실은 그림 5와 같은 것 이외에 그림 6과 같은 가열형 분무실(加熱型 噴霧室)도 사용된다.

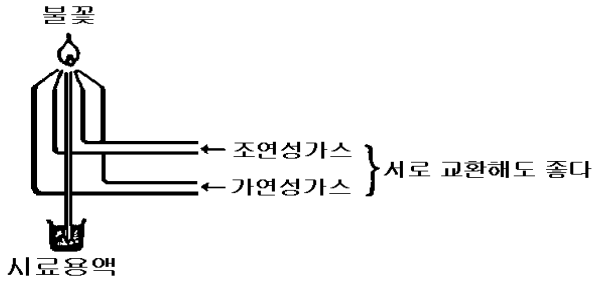

그림 4. 전분무 버너

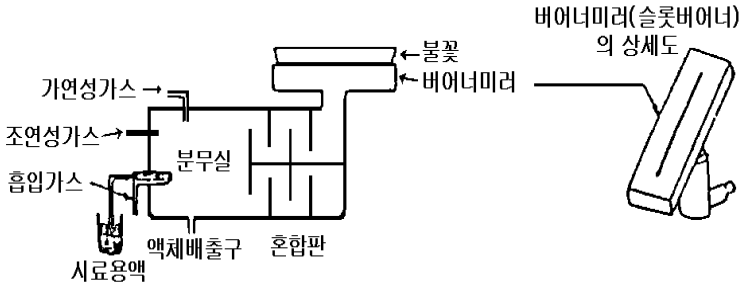

그림 5. 예혼합(豫混合) 버너

(2) 불　꽃 :

원자흡광분석에 사용되는 불꽃을 만들기 위한 조연성가스와 가연성가스의 조합은 수소-공기, 수소-공기-알곤, 수소-산소, 아세틸렌-공기, 아세틸렌-산소, 아세틸렌-이산화질소, 프로판-공기, 석탄가스-공기 등이 있다. 이들 가운데 수소-공기, 아세틸렌-공기, 아세틸렌-이산화질소 및 프로판-공기가 가장 널리 이용된다. 이 중에서도 수소-공기와 아세틸렌-공기는 거의 대부분의 원소 분석에 유효하게 사용되며 수소-공기는 원자외선영역에서 불꽃자체에 의한 흡수가 적기 때문에 이 파장영역에서 분석선을 갖는 원소의 분석에 적당하다. 아

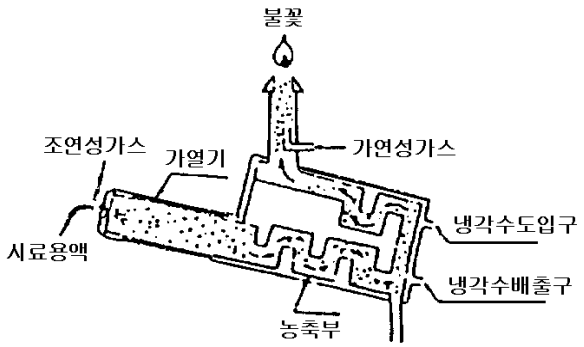

그림 6. 가열형 분무실

세틸렌-이산화질소 불꽃은 불꽃의 온도가 높기 때문에 불꽃 중에서 해리(解離)하기 어려운 내화성산화물(耐火性酸化物 refractory oxide)을 만들기 쉬운 원소의 분석에 적당하다. 프로판-공기 불꽃은 불꽃온도가 낮고 일부 원소에 대하여 높은 감도를 나타낸다. 어떠한 종류의 불꽃이라도 가연성가스와 조연성가스의 혼합비는 감도에 크게 영향을 주며 최적혼합비는 원소에 따라 다르다. 또 불꽃 중에서의 원자증기의 밀도 분포는 원소의 종류와 불꽃의 성질에 따라 다르다. 따라서 광원에서 나오는 빛을 불꽃의 어느 부분에 통과시키느냐에 따라 감도가 달라지기 때문에 분석온도나 분석조건에 따라서 불꽃중의 가장 적당한 곳에 빛이 통과하도록 버너의 위치를 조절해 줄 필요가 있다.

(3) 가스유량 조절기 :

가연성가스 및 조연성가스의 압력과 유량을 조절하여 적당한 혼합비로 안정한 불꽃을 만들어 주기 위하여 사용된다.

4.3.2 광학계

원자흡광분석에서는 분석의 감도를 높여주고 안정한 측정치를 얻기 위하여 불꽃 중에 빛을 투과시킬 때 다음의 조건을 만족시킬 수 있어야 한다.

(1) 빛이 투과하는 불꽃중에서 유효 길이를 되도록 길게 한다.

(2) 불꽃으로부터 빛이 벗어나지 않도록 한다.

가늘고 긴 세극을 갖는 슬롯 버어너를 사용할 때는 빛이 투과하는 불꽃의 길이를 10㎝정도까지 길게 할 수는 있지만 유효불꽃길이를 그이상으로 해 주려면 적당한 광학계를 이용하여 빛을 불꽃 중에 반복하여 투과시키는 멀티패스(Multi Path)방식을 사용한다. 그림 7은 그 광학계의 보기를 나타낸 것이다. 멀티패스 방식의 광학계에서는 되도록 불꽃중의 동일한 부분에 빛을 집중적으로 투과시켜 주고 목적원소나 시료 농도에 따라 빛의 투과 횟수를 바꿔주는 것이 좋다.

4.4 분광기(파장선택부)

분광기(파장선택부)는 광원램프에서 방사되는 휘선스펙트럼 가운데서 필요한 분석선만을 골라내기 위하여 사용되는데 일반적으로 회절격자(回折格子)나 프리즘(prism)을 이용한 분광기가 사용된다.

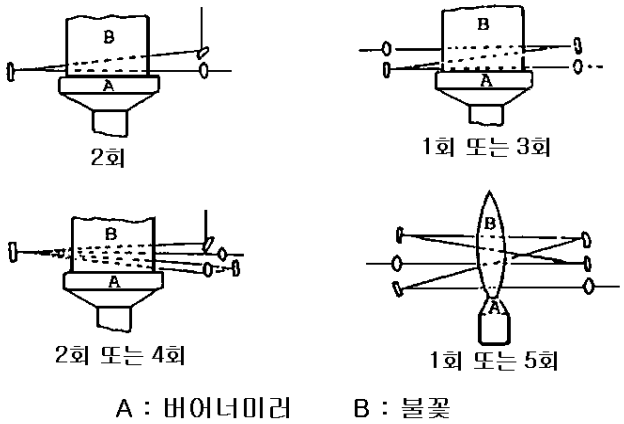

그림 7. 여러 가지 멀티패스 광학계

4.4.1 분광기

분광기로서는 광원램프에서 방사되는 휘선 스펙트럼중 필요한 분석선 만을 다른 근접 선이나 바탕(background)으로부터 분리해 내기에 충분한 분해능(分解能)을 갖는 것이어야 한다. 또한 동시에 양호한 S/N (signal/noise)비로 광전측광을 할 수 있는 밝기를 가질 것이 요망된다. 근접 선이나 바탕의 상태는 사용하는 광원램프에 따라 다르기 때문에 목적 원소에 따라 슬릿(slit)의 폭을 바꾸어 목적하는 분석선만을 선택해내야 할 필요가 있다. 이 때 슬릿의 폭은 목적하는 분석선을 분리해 낼 수 있는 범위 내에서는 되도록 넓게 하는 것이 좋다.

4.4.2 필터(filter)

알카리나 알칼리토류원소와 같이 광원의 스펙트럼 분포가 단순한 것에서는 분광기 대신 간섭필터를 사용하는 수가 있다.

4.4.3 기타 분광장치

광원부에 연속광원을 사용할 때는 매우 높은 분해능을 갖는 분광기가 필요하기 때문에 에탈론(ethalon) 간섭분광기가 사용된다. 또 특수한 분광장치로 공명발광(共鳴發光)의 원리를 응용한 공명단색계(resonance monochrometer)가 있다.

4.5 측광부

측광부는 원자화된 시료에 의하여 흡수된 빛의 흡수강도를 측정하는 것으로서 검출기, 증폭기 및 지시계기로 구성된다. 검출기로부터의 출력 전류를 측정하는 방식에는 직류방식과 교류방식이 있다. 직류방식은 광원을 직류로 동작시키는 경우에 사용되며 교류방식은 광원을 교류로 동작시키는 경우나 광원을 직류로 동작시키고 광단속기로 단속시키는 경우에 이용된다.

4.5.1 검출기

사용하는 분석선의 파장에 따라 적당한 분광감도 특성을 갖는 검출기가 사용된

다. 원자외선영역에서부터 근적외선영역에 걸쳐서는 광전자증 배관을 가장 널리 사용한다. 이 밖에 광전관 광전도셀, 광전지 등도 이용된다.

4.5.2 증폭기

직류방식일 때는 검출기에서 나오는 출력신호를 직류증폭기에서 증폭하고 교류방식일 때는 교류증폭기에서 증폭한 후 정류(整流)하여 지시계기로 보낸다. 교류방식에서는 불꽃의 빛이나 시료의 발광 등의 영향이 적다.

4.5.3 지시계기

지시계기는 증폭기에서 나오는 신호를 흡광도 흡광률(%) 또는 투과율(%) 등으로 눈금을 읽기 위한 것으로 주로 직독식미터, 보상식 전위차계(補償式 potentiometer), 기록계, 디지털 표시기 등이 사용된다.

4.6 시료 및 기타재료

4.6.1 표준시료

순도가 높은 표준용 시약을 정확히 달아 목적원소의 농도를 단계적으로 용해 희석하여 여러 개의 표준용액을 만든다. 시약은 적어도 1급이상의 것을 사용하며 특히 풍화, 조해, 화학변화 등에 의한 농도의 변화가 없는 것이어야 한다. 이때 필요하면 재결정, 승화, 재침전 등의 수단에 의하여 불순물을 제거 또는 정제한다. 용매로 사용되는 물이나 유기화합물은 4.6.3에 표시한 방법에 따라 정제한 것을 사용하고 바탕시험치는 되도록 적은 값이 되도록 한다. 표준시료용액은 분석시료용액과 물리적 화학적 성질이 되도록 비슷하고 특히 공존물질의 조성이나 존재량이 같도록 조제하여 간섭을 피하도록 한다.

4.6.2 분석시료

고체나 고체와 비슷한 상태의 시료는 물에 녹여 희석한 다음 분석하는 것을 원칙으로 한다. 물에 녹지 않는 시료는 적당한 산, 염기 또는 유기용매 등을 사용하여 녹이던가 염기에 의한 용융(溶融)이나 불화수소산처리, 강산화제에 의한 분해, 가열회화(加熱灰化) 또는 기타 방법에 의하여 가용성으로 한 다음 이것을 물로 추출한다. 어떠한 경우에도 여기서 얻어진 불용성 물질은 다시 적당한 방법에 의하여 따로 재용해(再溶解)시킨다. 액체시료는 직접 물로 희석하여 분석하는 일이 많으나 유지성(油脂性) 시료 같은 물질은 유기용매를 사용하여 용해 희석한다. 이 때 필요하면 여과, 원심분리 또는 고체시료에서와 같은 화학적 처리를 해야 될 경우도 있다. 시료용액은 일반적으로 불필요하게 농도를 높게 하는 것보다 오히려 묽은 용액의 상태로 하는 것이 정밀도가 높은 분석결과를 얻을 수 있다. 시료용액중에 있는 다량 또는 어떤 특정한 공존물질로 인하여 미량의 목적원소 분석이 간섭받을 경우에는 표준시료용액에 동일 공존물질을 등량첨가(等量添加)하여 분석하는 방법, 특수한 유기시약이나 유기용매로 목적원소만을 추출하여 분석하는 방법, 일정한 시약을 첨가하여 간섭을 억제하는 방법 등을 이용한다. 조제한 시료용액은 장시간 방치하면 가수분해와 산화, 환원 등의 화학변화가 일어나는 수가 있

다. 특히 용기에 뚜껑이 없어 공기 중에 노출되는 경우에는 먼지 등에 의한 오염이나 용매의 증발에 의한 농도변화가 일어나기 쉬우므로 조제 후에는 되도록 신속하게 분석해야 한다.

4.6.3 순수한 물과 유기용매

시료의 용해, 희석 또는 먼저 행한 분석시료에 의한 오염을 세척하여 제거하기 위해서는 아주 순수한 물이 필요하다. 이 목적에 적합한 물로서는 일반적으로 양, 음(陽, 陰) 이온교환수지층을 통과시켜 얻은 탈염수나 재증류수를 사용한다. 그러나 이온교환수지로서는 용존하는 콜로이드(colloid)성 물질이나 용존가스 등을 제거할 수 없기 때문에 증류와 이온교환처리를 병용(倂用)하는 것이 좋다. 용존하는 가스는 증류해도 완전히 제거되지는 않지만 실험실에서 문제되는 가스는 수도물중의 염소 이외에 CO_2, SO_2 또는 그 밖에 예상할 수 있는 가스가 대부분이기 때문에 적당한 제거조작으로 제거할 수가 있다. 유기용매는 일반적으로 증류에 의하여 정제할 수가 없지만 경우에 따라서는 다른 시약을 첨가하여 증류하던가 분액깔때기를 사용하여 씻어 낸 다음 증류하는 방법을 쓴다.

4.6.4 가연성가스와 조연성가스

가연성가스로는 순도가 높은 것을 사용한다. 조연성가스로서의 공기는 일반적으로 공기압축기에 의하여 공급되는 것이 보통이고 먼지는 충분히 제거한다.

5. 조작법

5.1 시료의 조제

앞의 4.6.2의 방법을 참고하여 각각 분석시료에 적당한 방법으로 시료를 처리하여 시료용액을 만든다.

5.2 측정조건의 결정

5.2.1 버너 및 불꽃의 선택

분석시료 및 목적원소에 가장 적당한 버너와 불꽃을 선택한다.

5.2.2 분석선의 선택

감도가 가장 높은 스펙트럼 선을 분석 선으로 하는 것이 일반적이지만 시료농도가 높을 때에는 비교적 감도가 낮은 스펙트럼 선을 선택하는 경우도 있다.

5.2.3 램프 전류값의 설정

일반적으로 광원램프의 전류값이 높으면 램프의 감도가 떨어지고 수명을 감수하므로 광원램프는 장치의 성능이 허락하는 범위 내에서 되도록 낮은 전류 값에서 동작시킨다.

5.2.4 분광기 슬릿(slit) 폭의 설정

양호한 S/N비를 얻기 위하여 분광기의 슬릿 폭은 목적으로 하는 분석 선을 분리할 수 있는 범위 내에서 되도록 넓게 한다(이웃의 스펙트럼 선과 겹치지 않는 범위 내에서)

5.2.5 가연성가스 및 조연성가스의 유량과 압력조정

시료의 성질, 목적원소의 감도, 안정성 등을 고려하여 가연성가스 및 조연성가스의 유량과 압력을 가장 적당한 값으로 설정한다.

5.2.6 불꽃 중을 투과하는 빛의 위치결정

버너의 위치는 불꽃 중에서의 시료의 원자밀도분포와 원소불꽃의 상태 등에 따라 다르므로 불꽃의 최적위치에서 빛이 투과하도록 조절한다.

비고 : 측정조건을 결정할 때는 장치에 관한 다음과 같은 특성을 알고 사용하여야 한다.

① 측정 가능한 파장범위
② 분광기의 슬릿 폭과 인접 선과의 관계
③ 광원램프의 휘선 스펙트럼의 프로필과 그 흡광감도
④ 광원램프의 특성
⑤ 불꽃의 성질과 버너의 특성
⑥ 각 원소에 대한 장치의 흡광감도
⑦ 검출기의 분광감도 특성

6. 측정순서

(1) 전원 스위치 및 관련 스위치를 넣어 측광부에 전류를 통한다.
(2) 광원램프를 점등하여 적당한 전류값으로 설정한다. 다수의 광원램프를 동시에 사용할 경우에는 미리 예비점등시켜두면 편리하다.
(3) 가연성가스 및 조연성가스 용기가 각각 가스유량조절기를 통하여 파이프로 버너에 연결되어 있는가를 확인한다.
(4) 가스유량조절기의 밸브를 열어 불꽃을 점화하고 유량조절밸브로 가연성가스와 조연성가스의 유량을 조절한다.
(5) 분광기의 파장눈금을 분석선의 파장에 맞춘다.
(6) 0을 맞춘다(이때 광원으로부터 빛을 차단하고 용매를 불꽃 중에 분무시킨다). 0을 맞춘다는 것은 투과백분율 눈금으로 지시계기의 가리킴을 0%에 맞추는 것이다.
(7) 100을 맞춘다(이때 광원으로부터의 빛의 차단을 푼다). 100을 맞춘다는 것은 투과백분율 눈금으로 지시계기의 가리킴을 100%에 맞추는 것이다.

(8) 시료용액을 불꽃 중에 분무시켜 지시한 값을 읽어 둔다. 지시한 값이 투과백분율만으로 표시되는 경우에는 보통 흡광도로 환산한다.

비고 : (6)(7)(8)에 나타낸 바와 같이 0이나 100을 맞추는 조작을 행하지 않고 표준용액 영역에 지시된 값에 대응하는 적당한 눈금을 맞추는 방법도 있다.

7. 검량선의 작성과 정량법

(1) 검량선의 직선영역

원자흡광분석에 있어서의 검량선은 일반적으로 저농도 영역에서는 양호한 직선성을 나타내지만 고농도 영역에서는 여러 가지 원인에 의하여 직선에서 벗어난다. 따라서 직선성이 좋은 농도 또는 흡광도의 영역에서 정량 한다.

(2) 절대검량선법

검량선은 적어도 3가지 이상 농도의 표준시료용액에 대하여 흡광도를 측정하여 표준물질의 농도를 가로축에, 흡광도를 세로축에 취하여 그래프를 그려서 작성한다. 그림 8(a)에 따라서 분석시료에 대하여 흡광도를 측정하고 검량선의 직선영역에 대하여 목적성분의 농도를 구한다. 이 방법은 분석시료의 조성과 표준시료와의 조성이 일치하거나 유사하여야 한다. 조성이 다른 경우에는 조성 차로 인한 분석오차가 분석정밀도에 대하여 무시될 수 있는가를 확인해야 한다.

(3) 표준첨가법

같은 양의 분석시료를 여러개 취하고 여기에 표준물질이 각각 다른 농도로 함유되도록 표준용액을 첨가하여 용액 열을 만든다. 각각의 용액에 대해 흡광도를 측정하고 그래프용지에 그려 검량선을 작성한다. 그림 8(b)에 있어서 목적성분의 농도는 검량선이 가로축과 교차하는 점으로부터 첨가표준물질의 농도가 0인점까지의 거리로써 구한다. 이 방법이 유효한 범위는 7(2)을 쓴 경우에 검량선이 저농도 영역까지 양호한 직선성을 가지며 또한 원점을 통하는 경우에만 한하고 그 이외에는 분석오차를 일으킨다.

(4) 내부표준법

이 방법은 분석시료중에 다량으로 함유된 공존원소 또는 새로 분석시료중에 가한 내부표준원소(목적원소와 물리적 화학적 성질이 아주 유사한 것이어야 한다)와 목적원소와의 흡광도 비를 구하는 동시에 흡광도를 측정한다. 목적원소에 의한 흡광도 A_s와 표준원소에 의한 흡광도 A_R와의 비를 구하고 A_s/A_R 값과 표준물질 농도와의 관계를 그래프에 작성하여 검량선을 만든다(그림 8(c)). 이 방법은 분석값의 재현성이 높고 정밀도가 향상된다.

주 : 상기 검량선의 세로축에 흡광도에 비례한 지시계의 눈금을 사용하여도 좋다.

8. 시료농도의 산출

7.에 의한 검량선에 의하여 얻어진 목적성분 농도로부터 w/w%, w/v%, ppm등의 단위

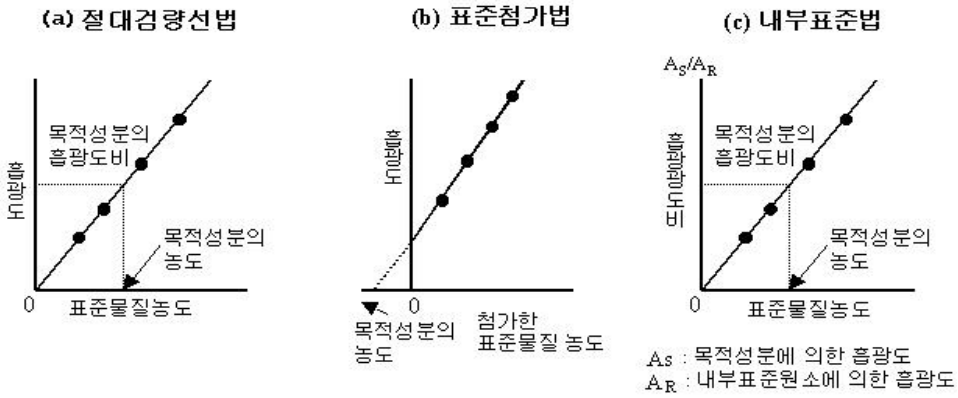

그림 8. 각종 정량법에 의한 검량선

로 시료농도를 산출한다.

9. 간 섭

원자흡광분석에서 일어나는 간섭은 일반적으로 분광학적간섭, 물리적 간섭, 화학적간섭으로 나뉘어진다.

9.1 분광학적간섭

이 종류의 간섭은 장치나 불꽃의 성질에 기인하는 것으로서 다음과 같은 경우에 일어난다.

(1) 분석에 사용하는 스펙트럼 선이 다른 인접 선과 완전히 분리되지 않은 경우

(2) 분석에 사용하는 스펙트럼 선이 불꽃 중에서 생성되는 목적원소의 원자증기 이외의 물질에 의하여 흡수되는 경우

(1)의 경우에는 파장선택부의 분해능이 충분하지 않기 때문에 일어나며 검량선의 직선영역이 좁고 구부러져 있어 분석감도 및 정밀도도 저하된다. 이때는 다른 분석 선을 사용하여 재분석하는 것이 좋다. (2)의 경우에는 표준시료와 분석시료의 조성을 더욱 비슷하게 하면 간섭의 영향을 어느 정도까지 피할 수 있다.

9.2 물리적간섭

시료용액의 점성이나 표면장력 등 물리적 조건의 영향에 의하여 일어나는 것으로 보기를 들면 시료용액의 점도가 높아지면 분무 능률이 저하하며 흡광의 강도가 저하된다. 이러한 종류의 간섭은 표준시료와 분석시료와의 조성을 거의 같게 하여 피할 수 있다.

9.3 화학적간섭

이 종류의 간섭은 원소나 시료에 특유한 것으로 다음과 같은 경우에 일어난다.

(1) 불꽃 중에서 원자가 이온화하는 경우

(2) 공존물질과 작용하여 해리 하기 어려운 화합물이 생성되어 흡광에 관계하는 바

닥상태의 원자수가 감소하는 경우

(1)은 이온화 전압이 낮은 알칼리 및 알칼리토류 금속원소의 경우에 많고 특히 고온불꽃을 사용한 경우에 두드러진다. 이 경우에는 이온화 전압이 더 낮은 원소 등을 첨가하여 목적원소의 이온화를 방지하여 간섭을 피할 수 있다. (2)는 공존하는 물질이 음이온인 경우와 양이온인 경우가 있으나 일반적으로 음이온 쪽이 영향이 크다. 이들의 간섭을 피하는데는 ① 이온교환이나 용매추출 등에 의한 방해물질 제거 ② 과량의 간섭원소 첨가 ③ 간섭을 피하는 양이온(보기 : 란타늄, 스트론륨, 알칼리원소 등) 음이온 또는 은폐제, 킬레이트제 등의 첨가 ④ 목적원소의 용매추출 ⑤ 표준첨가법 이용 등의 방법이 취해진다.

10. 용매

원자흡광분석은 사용하는 용매에 따라 감도가 변하는 경우가 있다. 예를 들면 강한 산성 또는 강한 염기성 용액의 경우(특히 강한 염기성 용액의 경우에 현저하다)용액의 점성이 증가하거나 기타 다른 요인에 의하여 흡광도가 떨어진다. 또 특정 음이온(PO_4^{2-}, SO_4^{2-} 등)을 함유하는 용매는 목적원소와 4.9.3에 언급된 간섭을 일으켜 흡광도를 떨어뜨리는 일이 많다. 시료용액에 유기용매를 가하면 흡광도가 높아지는 경우가 있으며 특히 유기용매로 목적원소를 킬레이트로 추출하면 미량원소의 정량 및 간섭물질의 제거에 유용하다. 그러나 이 경우 불꽃이 불안정하게 되므로 불꽃자체에 의한 흡광이 증대되지 않는 용매를 선택할 필요가 있다.

11. 주의사항

11.1 장치의 설치

(1) 온도, 습도 및 직사광

고온 또는 극단의 저온, 급격한 온도변화, 습기가 많은 장소 및 직사광이 쪼이는 장소는 피한다.

(2) 먼지

가능한 한 먼지가 적은 장소를 택한다. 실험실내에서는 실내화를 착용하는 것이 좋다.

(3) 진동

가능한 한 진동이 적은 장소이어야 한다.

(4) 환기

통풍이 잘 되는 장소가 좋고 후드 등의 배기 설비를 갖추어야 한다.

11.2 고압가스의 취급

고압가스의 취급은 고압가스취급법에 의거하여 충분히 주의하여 행하고 고압가스통을 사용하는 경우에는 규격에 맞는 검사필의 것을 사용한다. 가스는 완전히 빌 때까지 사용하지 않도록 주의하여야 한다. 이것은 아세틸렌이나 프로판 통이 거의 비었을

때 가스의 조성이 변화하기 때문인데 일반적으로 제조원에서 가스를 다시 충전시킬 때 사고가 일어날 위험을 막기 위한 것이다. 가스 통은 가능한 한 옥외에 설치하고 가스는 배관을 통하여 장치에 도입되도록 하는 것이 좋다. 아세틸렌을 사용할 경우에는 구리 또는 구리합금의 관을 사용하여서는 안된다.

11.3 불꽃의 취급

불꽃의 점화 및 소화 시에는 특히 주의하여야 한다. 아세틸렌을 사용하는 경우 특히 아세틸렌-이산화질소 불꽃을 사용하는 경우에는 역화와 폭발을 주의하여야 한다. 또 이산화질소용 감압밸브는 동결 방지형의 것을 사용한다. 만일의 경우에 대비하여 소화기나 소화용 모래를 준비해 두어야 한다.

12. 분석결과의 정리 및 검토

12.1 분석결과의 정리

측정결과에는 다음의 제 사항을 기재하여야 한다.

(1) 장치의 명칭과 형식
(2) 분석선의 파장
(3) 분광기의 경우는 슬릿 폭
(4) 필터의 경우는 필터번호 또는 특성파장
(5) 광원램프의 종류 및 전류치
(6) 버너의 종류
(7) 가연성가스와 조연성가스의 종류
(8) 가연성가스 및 조연성가스의 유량과 압력
(9) 멀티패스 광학계의 경우는 빛의 투과횟수
(10) 시료용액의 조성
(11) 시료용액의 산 또는 염기농도(또는 pH 값)
(12) 용매
(13) 시료의 처리방법
(14) 기타 필요사항

12.2 분석오차의 원인

분석오차는 일반적으로 다음의 요인에 의하여 생기는 경우가 많으므로 미리 충분히 검토하여야 한다.

(1) 표준시료 선택의 부적당 및 조제의 잘못
(2) 분석시료의 처리방법과 희석의 부적당
(3) 표준시료와 분석시료의 조성이나 물리적 화학적 성질의 차이
(4) 공존물질에 의한 간섭
(5) 광원램프의 드리프트(drift) 열화(劣化)
(6) 광원부 및 파장선택부의 광학계 조절 불량

(7) 측광부의 불안정 또는 조절 불량
(8) 분무기 또는 버너의 오염이나 폐색
(9) 가연성가스 및 조연성가스의 유량이나 압력의 변동
(10) 불꽃을 투과하는 빛의 위치 조정 불량
(11) 검량선작성의 잘못
(12) 계산의 잘못

12.3 분석값의 신뢰성

정확한 분석값을 얻기 위해서는 장치, 분석조건, 측정조작의 적정 선택뿐 아니라 얻어진 분석값의 신뢰성에 대해서도 충분히 검토하여야 한다.

(1) 반복정밀도

반복정밀도 δ_M은 믿을 수 있는 동일시료를 동일인이 동일한 분석장치와 분석조건에서 동일시기에 반복하여 여러 번 측정한 결과로부터 얻는다. 사용하는 장치, 분석시료 및 분석원소, 시료의 성질과 농도범위, 분석조건 등에 따라 다르다. 반복정밀도는 다음의 계산식에 의해 구한다.

$$\delta_M = \frac{\sum(x_i-x)^2}{n-1} = \frac{\sum x_i^2-(\sum x_i)^2/n}{n-1}$$

x_i : 개개의 분석값
x : 개개 분석값의 산술평균
n : 분석값의 수(n은 10이상이어야 한다)

(2) 재현정밀도

장기간에 걸쳐 연속 분석하는 경우는 장치가 뜨거워지거나 불꽃의 연소조건 변화 등에 의하여 재현성이 저하한다. 따라서 장치를 사용하는 경우에는 그때마다 적어도 1회는 표준시료(또는 특정시료)를 사용하여 분석값 또는 검량선의 재현 정도를 관리할 필요가 있다. 일상분석에 있어서는 동일장치에 의하여 외관상 동일한 측정조건에서 분석을 행하여도 그 이전에 작성된 검량선을 그대로 사용하는 것은 피해야 한다. 새로 제조한 표준시료 혹은 상당히 장기간에 걸쳐서 기지 농도를 안정하게 가지는 특정시료에 대하여는 동일조건에서 측정하여 고치는 것이 바람직하나 이전에 작성된 검량선과 완전히 일치하는 검량선이 얻어지도록 장치의 감도 등을 조절할 수도 있다.

① 광원램프의 열화 또는 특성의 변화에 기인하는 스펙트럼 선의 프로필 및 강도의 변화
② 가연성가스 및 조연성가스의 유량과 압력의 변동에 의한 변화
③ 분무기 노즐의 폐색에 의한 분무실내에서의 전회의 분석시료에 의한 오염
④ 버너 선단부에 있어서의 탄소나 탄화물 기타 염류 등의 고형물의 생성이나 불꽃 온도의 불균일

⑤ 불꽃 중을 투과하는 빛의 위치 변화

(3) 화학분석값과의 비교

종래 원자흡광광도법이 적용되지 않은 시료를 처음으로 분석하는 경우에는 얻어진 측정값을 그 시료에 대하여 같은 정밀도로 행해진 신뢰도가 높은 분석법에 의한 화학분석값과 비교하여 분석값의 신뢰성을 충분히 검토하여야 한다.