

글로우방전을 이용한 철강시료의 직접분석법에 관한 연구

金孝珍*† · 禹鎮春 · 任興彬 · 文大元 · 李光雨

한국표준과학연구원 무기분석연구실

*동덕여자대학교 약학대학

(1992. 5. 28 접수)

Direct analysis of steels with a gas-jet assisted glow discharge lamp for atomic absorption spectrometry

Hyo Jin Kim*†, Jin Chun Woo, Heung Bin Lim, Dae Won Moon, and Kwang Woo Lee

Inorg. Anal. Chem. Lab., Korea Standards Research and Science Institute, Taejon 305-606, Korea

*Department of Pharmacy, DongDuck Women's University, Seoul 136-714, Korea

(Received May 28, 1992)

요 약. 글로우방전장치를 기존의 원자흡수분광기의 버너 대신에 장착하였다. 정확도를 측정하기 위하여 철강표준물질을 이용하여 측정된 값과 농도를 비교하였다. 검정곡선을 작성하였으며 작성된 검정곡선으로 원자흡광도를 측정하였다. 감도에 영향을 미치는 인자들 및 개선된 장치의 개발에 필요한 분야에 관하여 연구하였다.

ABSTRACT. A gas-jet assisted glow discharge lamp was attached to a conventional atomic absorption spectrophotometer in the place of a flame burner. To evaluate the accuracy of this method, the certified values and the analyzed values of SRM's were compared and atomic absorption sensitivity for five elements were also obtained. Factors affecting the sensitivity and areas for future improvement are discussed.

Key Words : Direct solid analysis, Atomic absorption analysis, Glow discharge

1. 서 론

금속시료를 전처리하지 않고 직접 분석하는 방법으로는 스파크나 아크 또는 laser를 이용하지만 이 방법들은 시료의 원자화가 열에너지에 의하므로 매트릭스 효과로 인하여 정량분석시 어려움이 따른다. 글로우방전은 시료의 원자화가 sputtering에 의하므로 상대적으로 매트릭스효과가 적어서 정량분석에 적합하다. 글로우방전은 Grimm¹이 원자방출용으로 개발한 이후 여

러 원소들을 동시에 분석할 수 있기 때문에 많은 연구와 실제 시료 분석에 응용되고 있다.^{2,3} 그러나 글로우방전에서는 sputtering에 의하여 대부분의 원자들이 바닥상태의 중성원자 상태로 존재하므로 원자방출보다는 원자흡수에 의한 검출방법이 더욱 유리하다. 원자흡수용 글로우방전장치는 Gould 등⁴에 의하여 가스흐름을 이용하여 sputtering된 원자들을 속이 빈 음극선 램프의 광선이 지나가는 측정지역까지 효과적으로 운반되도록 고안된 장치를 개발한 이후 지속적인 연구가

되어 왔다.^{5,6} 최근에는 상업용 원자흡수용 글로우방전 장치인 Atomsources가 개발되었는데, 빠른 속도의 가스가 시료에 60도의 각도로 부딪히도록 설계하여 sputtering된 원자가 측정지역까지 효과적으로 운반되는 것뿐만 아니라 시료손실속도 또한 증가하였다.^{7,8} 그 이후로 Atomsources에 관한 많은 연구가 시도되었는데, Ohls 등⁹은 Atomsources를 이용하여 합금 중의 여러 금속성분들을 원자흡광법으로 시료를 직접 분석하였다. Winchester와 Marcus¹⁰은 Atomsources를 이용하여 비전도성 광물시료를 분석하기 위하여 시료를 분말로 한 후 구리나 흑연분말을 함께 섞어 전기를 통하게 한 후 분석하였다. Kim과 Piepmeier¹¹은 single-jet glow discharge를 제작하여 빠른 속도의 가스 jet가 방전에 미치는 영향에 대하여 연구하였는데, 가스 jet를 이용할 경우 기존의 글로우방전보다 감도가 40배가 증가하는 것을 보여 주었으며, 이것은 시료의 redeposition의 저하와 전류밀도 분포가 변하기 때문이라고 발표하였다. Chakrabarti 등^{12,13}은 Atomsources를 이용하여 음극시료를 sputtering한 후 sputtering된 흔적에 용액을 deposit한 후 시료의 redeposition 속도와 시료의 sputtering 속도에 관한 동력학적 연구를 수행하였다. Bank와 Blades 등^{14,15}은 Atomsources를 원자방출형으로 변형하는 것을 시도하였는데, 시료 손실속도는 3배 정도 증가하였으나 Cu I, Cu II의 방출선 세기는 증가하지 않았는데, 그 이유는 자체흡수현상 때문이라고 보고하였다. 본 연구실에서는 변형된 Atomsources를 자체 설계한 후 여러 가지 특성실험을 통하여 가스흐름이 방전에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.¹⁶ 연구결과 가스 jet는 방전의 전류와 전압과의 관계를 변화시키면서 시료손실 속도를 증가시켰다. 본 연구는 제작된 글로우방전장치를 이용하여 실제 시료의 정량분석에 미치는 정밀도를 측정하였으며, 방전시 발생하는 오차를 보정하기 위하여 시료의 매질을 내부표준물질로 사용하여 정밀도를 측정하였다. 정량분석을 하기 위하여 철강 표준시료를 사용하여 검정곡선을 작성하였으며 작성된 검정곡선으로부터 각 원소의 감도를 측정하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 원자흡수용 글로우방전장치에 대

하여는 다른 논문에 상세히 기술한 바 있다.¹⁶ 글로우방전장치는 자체 제작하였으며 진공을 유지하기 위하여 우성진공의 300 l/min 진공 펌프를 사용하였다. 압력을 측정하기 위하여 Gransville Phillips사의 Convectron 진공압력계이를 사용하였으며 글로우방전의 전원부는 이메이스사의 2000V, 200mA 용량의 직류전원부를 사용하였다. 방전가스로는 한국가스의 고순도 Ar 가스를 사용하였으며 가스흐름은 글로우방전장치와 아르곤가스통 사이에 needle valve를 사용하여 조절하였다. 일정한 압력과 가스흐름은 가스 주입부의 밸브와 진공펌프쪽의 밸브를 조절하여 얻었다. 시료는 한국 표준과학연구원에서 제작한 직경이 3cm인 철강표준시료 KSS481-487을 알루미늄이나 벨트연마기로 표면을 평평하게 연마하고 메탄올로 표면을 세척하고 건조한 후 방전하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 정밀도

불꽃을 이용한 원자흡수분광기에서 가장 좋은 정밀도의 값은 0.3% 정도이며 정밀도에 영향을 주는 인자로는 시료가 용액상태인 관계로 용액이 흡입, 분무, 원자화되는 과정이다. 글로우방전에서 정밀도에 영향을 주는 인자로는 방전전류, 방전압력으로서 모두 방전상태에 큰 영향을 받기 때문에 이를 보정하기 위하여 내부표준물질을 사용하는 것이 좋다. 방전시 방전상태의 변화로부터 발생하는 오차를 측정하기 위하여 저합금강 표준시료 KSS105를 사용하였는데, 측정에 사용된 원소의 함량을 보면 Cr(0.558%), Ni(0.420%), Mn(0.558%), Cu(0.278%), Mo(0.281%)이며 5 torr 방전압력과 50mA 방전전류에서 각각의 흡광도를 측정하여 정밀도를 측정하였다. 측정 및 계산된 정밀도는 모두 네 종류로서 시료를 움직이지 않고 반복적으로 10회 측정 한 것과 각 실험 때마다 시료를 분리한 후 알루미늄 연마기로 표면을 연마한 후 각각 흡광도를 10회 측정 한 값 및 이들 정밀도의 측정시 내부표준물질인 철의 흡광도를 측정하여 각각 보정한 후 정밀도를 구한 방법 등이다. 흡광도의 측정에 사용된 파장은 철강시료에 함유된 원소 중 Cr(357.9 nm), Ni(341.5 nm), Cu(324.7 nm), Mn(279.5 nm), Mo(313.3 nm) 등을, 그리고 내부표준물질로 사용한 철은 382.9nm를 사용하였다. Table

Table 1. A comparison of the different relative standard deviations (RSDs) obtained for low alloy steel.

Elements	Mean ABS.	Stationary ¹⁾ (RSD%)	Moved ²⁾	Corrected with Internal Std. (RSD%)	
				Stationary ³⁾	Moved ⁴⁾
Cu : 324.7	0.130	1.5	3.2	2.0	3.1
Mn : 279.5	0.110	0.9	6.6	1.5	3.9
Ni : 341.5	0.060	1.6	10	1.3	5.9
Cr : 357.9	0.116	0.8	17	1.3	10
Mo : 313.3	0.121	1.6	1.6	1.5	3.2

- 1) sample stationary
- 2) sample removed 5 measurements
- 3) #1 are corrected with the internal standard of Fe
- 4) #2 are corrected with the internal standard of Fe

1은 4 종류의 정밀도에 대한 값인데, 시료를 움직이지 않고 측정한 정밀도는 0.8%에서 1.6%의 우수한 정밀도의 값을 보여주나, 방전 후 시료표면을 다시 연마한 후 측정한 정밀도의 값은 Mo의 1.6%부터 Cr의 17%까지 다양하였다. 철을 내부표준물질로 사용하여 각 흡광도의 값을 보정한 후 구한 정밀도의 값은 시료를 움직이지 않고 측정한 값인 경우 정밀도의 값이 오히려 나빠지는 경우가 발생하였는데, 이는 내부표준물질의 흡광도를 측정시 100% 투과도의 값을 구하기 위하여 일시적으로 방전을 끄고 또 다시 측정하여야 하므로 측정조건의 변화로 인하여 발생되는 오차라고 생각된다. 그러나 시료를 매번 교환하면서 측정한 정밀도의 경우 정밀도의 값이 Mo의 경우를 제외하고는 좋아졌다. 따라서 원자흡수분광기를 이용하여 내부표준물질을 이용하여 측정오차를 줄이기 위하여는 내부표준물질의 파장과 측정원소의 파장을 동시에 측정할 수 있는 장치의 개발이 필수적이라 하겠다. 시료를 움직이지 않고 측정한 정밀도와 시료를 움직이면서 측정한 정밀도의 경우 Cr과 Ni은 큰 차이가 나는데, 이의 원인은 방전의 불안정에 기인할 수도 있으나 시료 중에 Cr과 Ni의 분포차이 때문에 발생할 수도 있다. 따라서 본 글로우방전장치의 정밀도는 실험조건에 따라서 변화할 수 있으나 대략 10% 정도의 정밀도를 나타낸다.

3.2. 검정곡선

철 합금시료 중의 성분 원소에 대한 농도와 흡광도

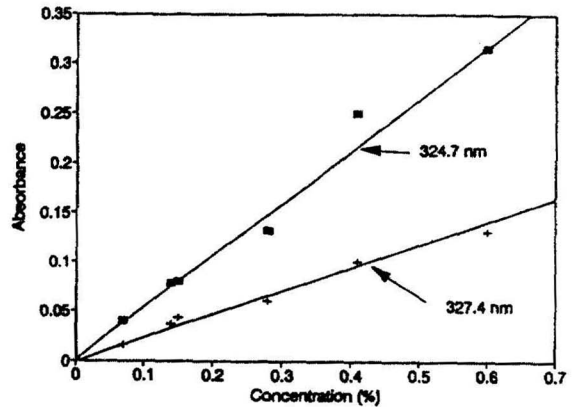


Fig. 1. Effect of wavelength of 324.7 and 327.4 nm on sensitivity for copper

Table 2. Glow discharge operating condition

Glow discharge	Argon flow rate	0.2 L/min
	Pressure	5 Torr
	Discharge current	50 mA
	Discharge voltage	450 V
	Pre-sputtering time	30 sec
Atomic absorption spectrometer	Model	Hitachi-207
	Slit width	0.18 mm
	HCL lamp current	5 mA

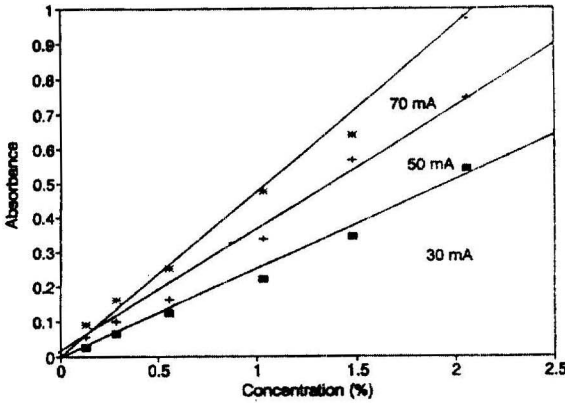


Fig. 2. Effect of discharge current on sensitivity for 357.9 nm of chromium with sputtering atomization

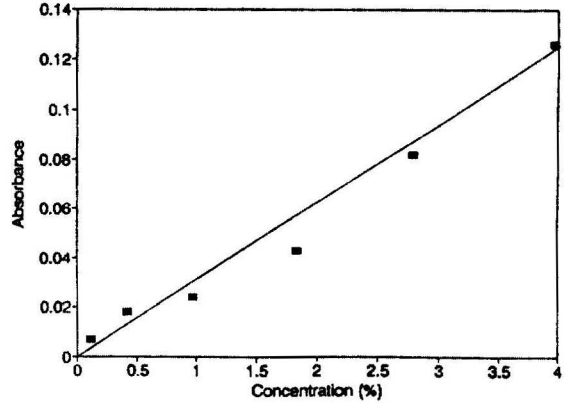


Fig. 3. Calibration curve for nickel

와의 직선성을 조사하기 위하여 철강시료들을 Table 2와 같은 조건에서 방전하였다. Fig. 1은 Cu 324.7nm와 327.4nm의 검량곡선으로서 농도와 흡광도간에 좋은 직선성을 보여 주었다. 특히 검량곡선이 원점을 지남으로써 바탕흡수에 의한 방해가 적음을 보여 준다. 따라서 구리의 흡수파장의 변화에는 농도에 대한 흡광도의 비율, 즉 기울기가 변화하지만 동일한 흡광도를 사용할 경우 정량분석에는 문제가 없다. Fig. 2는 철강시료 중 Cr을 측정하기 위하여 5 torr의 일정한 압력에서 방전전류를 30mA, 50mA, 70mA로 각각 변화시키면서 흡광도를 측정하였을 때의 검량곡선이다. 일정 압력에서 방전전류를 증가시키면 시료의 sputtering rate가 증가하므로 흡광도가 증가한다. 따라서 방전전류를 변화시킴으로써 용액시료를 희석시키거나 농축하는 효과를 얻을 수 있다. 또한 검량곡선에 사용한 시료 중의 원소

의 농도가 ppm에서 %까지 다양하지만, 하나의 검량곡선으로 정량분석이 가능함을 보여 준다. 그러나 방전조건의 변화, 특히 방전전류의 변화는 정확도에 큰 영향을 미치므로 정확한 power supply를 사용하여야 한다. 동일한 압력과 방전 전류에서 KSS101부터 105까지의 철강표준시료를 사용하여 검량곡선을 작성하였다. 철강표준시료에는 C, P, Si, S, Mn, Dr, Mo, Co, Sn, V, W 등이 미량으로 함유되어 있으며 각각의 농도를 Table 3에 나타내었다. Fig. 3은 Ni의 검량곡선으로 0.114%에서 3.97%까지의 농도에 대하여 직선성을 보여 준다. 본 글로우방전장치의 정확도를 측정하기 위하여 KSS 104를 미지 시료로 작성된 검량곡선을 이용하여 농도를 측정하였다. Table 4는 표준물질 중에 함유된 원소의 농도와 검량곡선을 작성하여 구한 실험값을 비교한 결과이다.

Table 3. Composition of low alloy steel standard reference material

	C	P	S	Mn	Si	Cu	Ni	Cr	V	Mo
KSS101	0.297	0.027	0.021	0.050	0.088	0.595	1.84	2.06	0.132	0.938
KSS102	0.424	0.032	0.034	0.437	0.593	0.411	3.97	0.132	0.032	0.193
KSS103	0.060	0.015	0.028	0.198	1.15	0.138	2.79	1.03	0.099	0.666
KSS104	0.151	0.041	0.064	0.857	0.406	0.154	0.114	1.48	0.537	0.478
KSS105	0.687	0.055	0.045	0.558	0.858	0.278	0.420	0.558	0.241	0.281
KSS106	1.06	0.019	0.068	1.21	0.059	0.070	0.975	0.288	0.388	0.046

Table 4. Certified values and analyzed values of low alloy steel SRM KSS104

(unit, Wt.%)		
	Certified values	Measured values
Cu	0.154	0.156
Mo	0.478	0.488
Cr	1.48	1.52
Mn	0.857	0.832
Ni	0.114	0.116

3.3. 원자흡수분광 감도

원자흡수분광법에서의 감도는 흡광치가 0.0044를 나타내는 금속원소의 농도라고 정의되어 있다. 제작된 글로우방전장치의 상대적인 성능을 비교하기 위하여 상품화된 Atomsorce 및 불꽃을 이용한 원자흡수분광기의 감도를 문헌에서 인용한 값과 철강시료 중 Cu, Mn, Cr, Mo, Ni 원소에 대한 검량곡선의 식으로부터 흡광치가 0.0044를 나타내는 값을 구하여 Table 5에 나타내었다. 일반적으로 원자흡수감도치는 검출한계보다 10배 높은 수치이다. 고체시료를 직접 분석하는 방법과 용액화하여 분석하는 방법의 감도를 비교할 때는 희석률을 보정해 주어야 하는데, 일반적으로 원자흡수분광법에서는 100배 정도를 곱해 준다. 따라서 Table 5에서 비교된 Atomsorce와 불꽃을 이용한 원자흡수분광 감도를 비교하였을 때 일반적인 금속의 감도는 비슷하나 refractive 금속인 경우 Atomsorce가 월등히 우수하다. 이는 글로우방전인 경우 시료가 열에 의하여 원자화되는 것이 아니라 sputtering에 의하여 원자화되기 때문에 원자간의 차이가 없다. 본 연구실에서

Table 5. Comparison of analytical atomic sensitivity

Elements	Atomsorce(%)	Flame AA(%)	Ours
Cu	0.12	0.04	0.80
Mn	0.24	0.025	2.73
Cr	0.08	0.04	2.08
Mo	0.16	0.25	0.77
Ni	0.14	0.07	1.46

제작된 Atomsorce인 경우 상품화된 Atomsorce의 감도에 비하여 약 10배 정도 감도가 좋지 않았다. 따라서 감도를 높이기 위하여는 방전에 영향을 주는 진공펌프, 전원부 및 gas flow controller 등의 개선이 필요하다.

4. 결 론

자체 제작한 글로우방전을 상업용 원자흡수분광기에 버너 대신 장착한 후 금속시료 중의 미량원소의 양을 산으로 용액화하는 전처리 과정 없이 분석하였다. 글로우방전의 정밀도에 미치는 실험변수로는 방전전류 또는 전압, 압력 등이며 정밀도의 값은 시료를 움직이지 않고 측정시 0.8에서 1.6%, 방전 후 시료를 다시 연마한 후 측정한 정밀도는 1.6에서 17%였다. 후자의 정밀도 값이 큰 이유로는 방전의 불안정 이외에도 시료에 함유되어 있는 원소의 불균일한 분포 때문이라고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1990년 문교부의 기초과학 학술연구조성연구비의 지원에 의해 이루어진 결과의 일부이며, 문교부의 지원에 대하여 깊은 감사를 드립니다.

5. 인용문헌

1. W. Grimm, *Naturwissenschaften*, **54**, 586 (1967).
2. P. W. J. M. Boumans, *Anal. Chem.*, **44**, 1219 (1972).
3. C. J. Belle and J. D. Johnson, *Appl. Spectrosc.*, **27**, 118 (1973).
4. D. S. Gough, *Anal. Chem.* **48**, 1926 (1976).
5. A. Walsh, *Appl. Spectrosc.*, **27**, 335 (1973).
6. D. S. Gough, P. Hannaford, and R. M. Lowe, *Anal. Chem.*, **61**, 1652 (1989).
7. A. E. Bernhard and H. L. Kahn, *Ameri. Lab.* June, 126 (1988).
8. A. E. Bernhard, *Spectroscopy*, **2**, 24 (1987)
9. O. E. Ohls, *Fresenius's, Z. Anal. Chem.*, **327**, 111 (1987).
10. M. R. Winchester and R. K. Marcus, *Applied Spectroscopy*, **42**, 941 (1988).
11. H. J. Kim and E. H. Piepmeier, *Anal. Chem.*, **60**, 2040 (1988).

12. C. L. Chakrabarti, K. L. Headrick, J. C. Hutton, B. Marchand and M. H. Back, *Spectrochim. Acta*, **44B**, No 4, 385 (1989).
13. C. L. Chakrabarti, K. L. Headrick, J. C. Hutton, B. Marchand and M. H. Back, *Anal. Chem.*, **62**, 574 (1990).
14. P. R. Bank and M. W. Blades, *Spectrochim. Acta*, **44B**, 11, 1117 (1989).
15. P. R. Bank and M. W. Blades, *Spectrochim. Acta*, **46B**, 4, 501 (1991).
16. J. W. Park, H. J. Kim, J. C. Woo, C. J. Park, D. W. Moon, and K. W. Lee, *J. Korea. Chem. Soc.*, **36**, 2, 273 (1992).