

AAS의 취급법 및 기기 설명

임 흥 빈

한국표준과학연구원

1. 서 론

원자흡광의 현상은 태양의 스펙트럼 중 Fraunhofer 선으로서 19세기부터 알려져 있었으며, 최초의 spectroscope를 제작하여 나트륨 D선들을 관찰하였고, 1860년 Kirchhoff와 Bunsen 등이 스펙트럼선과 특정 원소의 관계를 연구하여 최초의 분석 수단으로 이용되기 시작했다. 그 뒤 1955년 Walsh가 불꽃에 의한 원자 흡수 분광법을 제안하였으며, 1961년 L'vov가 graphite furnace 방법에 의한 원자흡수분광법(Atomic absorption : AA)을 시도하였다. 이 graphite furnace AA법은 불꽃흡광방법에 비하면 선택성이 좋고 감도가 높기 때문에 환경분석, 공업분석, 임상분석 등의 많은 분야에서 일상분석법으로 정착되어 있다. 최근에는 컴퓨터 제어에 의하여 보다 더 기능이 향상되고 조작이 간소화되어 가고 있다. 그리고 다른 분석기기, 예를 들어 고속 액체크로마토그래피와 조합하여 환경 오염 물질이나 생화학적 시료 중의 미량 급속 화학종을 분석하는 새로운 이용법도 연구되고 있다.

2. 이 론

여기서 설명하고자 하는 원자흡광법은, 원자의 광흡수를 측정하는데, 특정한 파장에서는 단지 특정한 원자만 광흡수를 하며, 흡수된 빛의 양은 존재하는 입자의 양에 비례한다. 예를 들면 나트륨 원자는 589nm에서 크게 광흡수를 하게 되는데, 이는 나트륨 원자의 다른 에너지가 더 높은 전자상태로 전이할 때와 에너지 크기가 꼭 같기 때문이다.

서로 다른 원소들은 전자상태가 다르기 때문에 전이 에너지 크기가 달라 광흡수하는 파장이 서로 다르다.

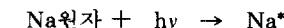
즉 이것이 광흡수의 특이성이다. 나트륨 원자가 빛을 흡수하면 에너지가 다른 Na 원자로 되는 것이다. Na 원자는 많은 전자의 여기상태를 가지고 있으며, 각각의 경우 에너지 크기가 다르고 결국 흡수광의 파장이 다르다. 통상 이 에너지 크기는 바닥상태에 기준을 둔다.

각기 다른 전자상태간의 전이는 에너지 크기가 다르므로 빛의 파장도 다르다. 이를 파장은 정확히 알 수 있으며, 원자 스펙트럼은 이 특성으로 구별하는데, 분자에서 나타나는 넓은 띠스펙트럼과는 대조적이다. 원자흡광법에서는 바닥상태에서 전이된 빛의 파장을 측정하는데, 이것을 공명선(resonance line)이라 부른다.

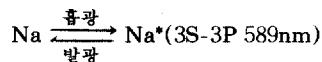
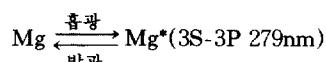
각 원소에 해당하는 원자스펙트럼에서는 간격이 벌어진 여러 선을 볼 수 있는데, 이들 중 일부가 공명선이다. 다른 선들은 흥분상태(excited state)에서 기인된 것으로서 실제 원자흡광분석장치에서는 바닥상태를 주로 측정하기 때문에 이 선들은 이용되지 않으며, 주로 공명선을 이용하게 된다.

원자의 흡광원리를 살펴보면,

원자는 에너지를 받아 들뜬상태의 원자로 되며, 각 원자 전자궤도는 에너지 상태가 서로 다르며 흡수하는 에너지도 서로 다르다(Fig. 1).



(바닥상태) (에너지) (들뜬(흥분)상태 혹은 여기상태)



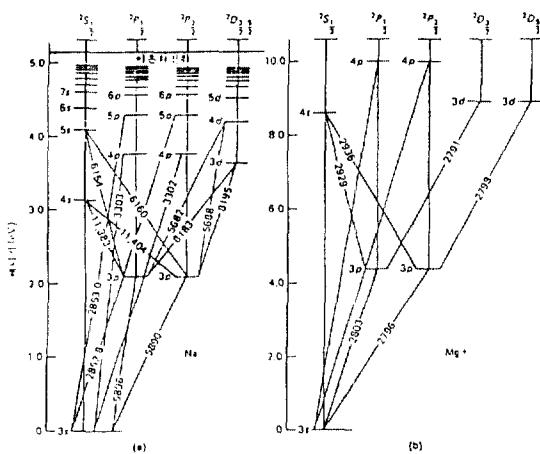


Fig. 1. 에너지 준위도 (a) 나트륨 원자 (b) 마그네슘 (I) 이온, 선들의 배치 모양이 비슷함을 알 수 있다 (그러나 실제 파장값은 다르다).

불꽃 나트륨 원자는 전자가 $3s$ 상태로부터 보다 높은 들뜬상태로 전이하는데, 알맞은 특유한 파장의 복사선을 흡수한다. 이를테면 5890, 5896, 3302, 3304 Å에서 예리한 흡수봉우리가 실제로 나타나는데, 이 두 쌍의 봉우리는 전자가 $3s$ 준위로부터 $3p$ 와 $4p$ 준위로 각각 전이할 때 나타나는 것이다. $3p$ 에서 $5s$ 로 전이하는 데 해당하는 흡수 봉우리는 불꽃 중에서 $3p$ 상태에 있는 나트륨 원자 수는 적기 때문에 대단히 약하고 거의 검출되지 않는다. 그러므로 불꽃의 원자흡수 스펙트럼의 거의 대부분은 바닥상태에서 보다 높은 준위로 직접 전이할 때 나타나는 공명선(resonance line)으로 이루어져 있다.

흡광과 농도는 광흡수의 기본법칙에 의하여 정의된 바와 같다. Lambert 법칙에 의하면 투명한 매체에서 흡수되는 광의 양은 입사광의 세기와는 무관하며, Beer의 법칙에 따르면 광흡수는 시료 안의 흡수물질량에 비례한다. 따라서 이를 종합해 보면, 특정한 분석조건에서 시료용액 중의 원자농도 c 는 전체의 원자수 (N) 혹은 바닥상태의 원자수(N_0)와 비례관계에 있으므로 흡광도 A 는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$A = \varepsilon bc$$

여기에서 ε =흡수계수(absorptivity or absorption

coefficient), b =흡수길이(length of absorption path), c =농도(concentration).

실제적으로는 분석하고자 하는 선스펙트럼 광원(속 빛 음극 등)을 사용하면 c 에 대한 A 를 도시하여 측정 원소의 검정곡선을 작성할 수 있다.

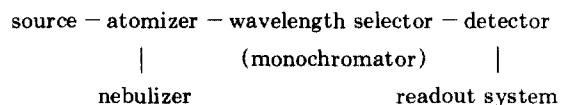
식에서 보면 흡광도는 일정한 파장과 흡수통로길이에서 농도에 비례하게 된다. 만일 농도가 두 배가 되면 흡광도도 두 배가 된다. 흡광도는 주어진 조건에서 원자에 의해 흡수된 빛의 양을 말하는데, 이것이 바로 측정하고자 하는 것이며, 이를 측정하면 위 법칙을 이용하여 시료 농도와의 관계식을 구할 수 있게 된다. 따라서 원자흡광분석기를 이용하면 흡광도를 측정하여 분석자로 하여금 농도와 흡광도와의 관계식을 구할 수 있다.

원자흡광법의 가장 간단한 시료분석방법은 표준용액의 흡광도를 측정하고 미지시료도 동시에 측정하여 비교하는 것이다. 흡광도는 농도와 비례하므로 이 방법은 미지시료를 분석하는 간단하고 정확한 방법이 되는데, 이는 이론적으로 계산하지 못하는 불확실한 기기의 영향을 보상해 주기 때문에 매우 효과적이다.

이때 원자의 농도와 흡광도에 대해서 plot을 하면 검량선(calibration curve)을 얻을 수 있고 원칙적으로는 Beer-Lambert 법칙에 의해 직선이 되어야 하나 실제로 표준용액 제조시 오차, 분석기를 포함한 분석 도중의 오차 때문에 직선에 가까운 검량선을 얻게 된다.

3. 기기장치

원자흡수 분광기의 기기장치를 주요 항목별로 살펴보면, 모든 다른 분광기와 마찬가지로 크게 3부분으로 나눌 수가 있다. 즉 광원, 파장 선택기, 그리고 검출기이다. 원자흡수 분광기는 광원과 파장 선택기 사이에 원자화 장치인 burner가 있고 이 burner에 시료를 주입할 수 있는 분무기가 있다. 이에 대한 전반적인 개략도는 다음과 같다.



여기서는 각 부분을 자세히 성능별로 살펴보기로 한다.

3. 1. 광원

광원은 연속광원과 고성능의 단색화 장치를 쓰는 것보다 선광원(line source)과 간단한 단색화 장치를 사용하는 것이 좋다. 실제 AA 기기에서 사용하는 광원은 분석원소의 흡광이 일어나는 파장의 빛을 내는 선광원이다. 원자발광과 흡광에 해당되는 파장은 동일하므로 같은 원소의 스펙트럼을 주는 광원이 바람직하다.

광원은 목적 원소의 원자에 의하여 흡수되는 파장(공명선)을 갖고 그 스펙트럼선의 나비가 좁고 세기가 큰 것을 필요로 한다. 대부분의 경우 밀봉된 속 빈 음극관(Hollow Cathode Lamp : HCL)을 사용한다. 속 빈 음극은 음극의 안지름이 10mm 되는 속 빈 원통형 방전관의 일종이고 네온 혹은 아르곤 같은 기체가 들어 있다. 대략의 모양이 Fig. 2에서 볼 수 있으며 측정에 사용하는 주요한 공명선은 Table 1에 나타나 있다.

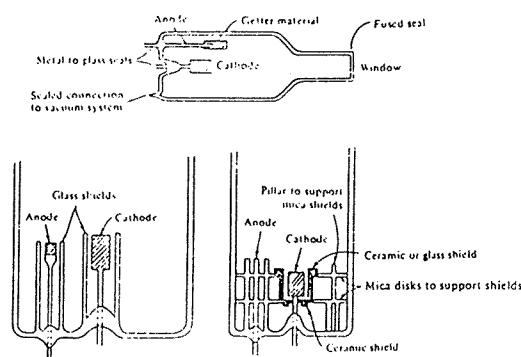


Fig. 2. Schematic diagram of shielded-type hollow cathode lamp.

보통 충진기체는 아르곤이나 네온을 10torr 정도에서 사용하는데, 네온이 아르곤보다 신호가 세기 때문에 좋으나 분석원소의 공명선이 네온선의 근처에 있을 경우에는 아르곤이 사용되고 있다.

선 spectrum을 내는 광원인 HCL의 특징은 다음과 같다. 흡광측정을 위하여는 흡수선 폭(line width)보다 광원의 선폭이 훨씬 좁아야 하는데 HCL 속에 들어 있는 원자들은 낮은 압력과 온도에서 발광하므로 발광선의 폭은 흡수선의 폭보다 1/10 정도밖에 안 된다. HCL의 발광선의 파장은 흡수선의 파장과 동일하며, HCL은 거의 모든 원소의 광원으로 제작될 수 있다. 정

Table 1. 원소와 주요한 흡수선(nm)

원소	주요한 흡수선	원소	주요한 흡수선	원소	주요한 흡수선
Ag	328.1	Hg	253.7	Sb	217.5
Al	309.3	Ho	410.4	Ru	349.9
As	193.7	In	303.9	Sb	217.5
Au	242.8	Ir	264.0	Sc	391.2
B	249.7	K	766.5	Se	196.0
Ba	553.6	La	550.1	Si	251.6
Be	234.9	Li	670.8	Sm	429.7
Bl	223.1	Lu	331.2	Sn	224.6
Ca	422.7	Mg	285.2	Sr	460.7
Cd	228.8	Mn	279.5	Ta	271.5
Ce	520.6	Mo	313.3	Tb	432.6
Co	240.7	Na	589.0	Te	214.3
Cr	357.9	Nb	334.4	Ti	364.3
Cs	852.1	Nd	463.4	Tl	276.8
Cu	324.7	Ni	232.0	Tm	371.8
Dy	421.2	Os	290.9	U	351.4
Er	400.8	Os	290.9	V	318.4
Eu	459.4	Pb	283.3	W	400.9
Fe	248.3	Pd	247.6	Y	407.7
Ga	287.4	Pr	495.1	Yb	398.8
Gd	368.4	Pt	265.9	Zn	213.8
Ge	265.2	Rb	780.0	Zr	360.1
Hf	307.3	Ru	349.9		

해진 작동전류에 맞게 전원을 유지시키면 되고 그외에 복잡한 조정이나 환경조절 등이 필요 없으므로 작동이 간편하고 발광선의 세기가 안정하고 강하다.

HCL을 사용할 때에 주의할 점은 사용하기 전에 약 15분 warming-up time이 필요하며, 이때 걸어 주는 current는 lamp에 기록되어 있는 optimum current를 넘지 않은 것이 lamp의 수명에 좋으며, 이 current는 원소에 따라 서로 다르다. 또한 lamp를 교환할 때에는 Fig. 2에서 window 부분을 손으로 만지지 말아야 하며, 만일 지문이나 다른 어떤 자국이 있을 경우에는 alcohol이 묻은 optics cleaning paper로 닦아내면 되는데, 주의할 점은 다른 tissue 등으로 닦으면 표면이 거칠게 된다.

3. 2. 원자화 장치(Atomizer)

분석하고자 하는 원소를 화학적 불꽃으로 원자화할

때는 버너를 필요로 한다. 버너는 크게 나누어 혼합형과 동시공급형으로 나눈다. 혼합식 버너에서 시료용액은 모세관으로 흡입하여 인개상태로 만들어 분무기(nebulizer)의 분무실로 들어간다. 여기에서 연료기체 및 조연제 기체와 혼합되어 불꽃 속으로 나간다. 이때에 비교적 큰 입자는 분무실 내벽에 포집되어 배기통으로 배출된다. 작은 입자만이 불꽃으로 들어간다. 흡입된 시료용액의 10% 정도가 측정에 이용된다. 다른 또 한 가지의 동시 공급식 버너는 시료용액, 연료기체, 조연제 기체는 각기 개별적으로 버너의 선단 부분까지 운반되어 불꽃 중에 들어가 혼합된다. 흡입된 시료용액은 전량이 불꽃에 도입된다. 이 장치는 연소속도가 빠른 화학적 불꽃에 적당하다(Table 2, Fig. 3, 4).

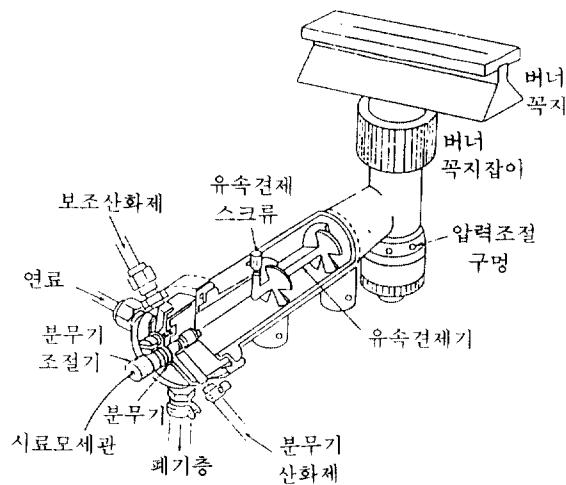


Fig. 4. 혼합식 버너.

Table 2. 화학적 불꽃의 온도

불꽃	연소속도 (cm · sec ⁻¹)	온도(°C)
공기-프로판	82	1,925
공기-아세틸렌	160	2,300
50% O ₂ , 50% N ₂ -아세틸렌	640	2,815
산소-아세틸렌	1,130	3,060
산화이질소-아세틸렌	180	2,955
산화질소-아세틸렌	90	3,080
공기-수소	320	2,050

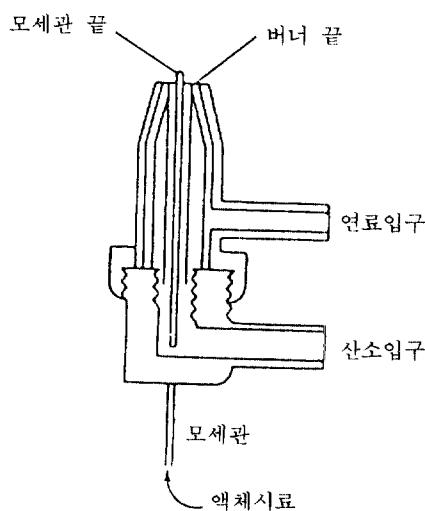


Fig. 3. 동시공급 버너.

화학적 불꽃에는 공기-아세틸렌을 주로 사용한다. 그러나 Al, Si, Ti, V, W, Zr 등처럼 공기-아세틸렌 불꽃 중에서 안정한 화합물을 생성하는 원소의 측정에는 고온을 얻을 수 있는 산화이질소-아세틸렌 불꽃을 사용한다. 비소처럼 자외선(193nm)에서 측정할 때는 투명도가 좋은 아르곤-수소 불꽃을 사용한다. 주요한 화학적 불꽃의 연소온도 및 최고온도는 Table 2에 나타나 있다. 특히 여기서 언급해야 할 사항들은 주로 흔히 쓰이는 air-acetylene burner와 nitrous oxide-acetylene burner의 head는 서로 다르다. 전자는 대개 10cm의 burner 길이를 사용하며, 후자는 5cm를 사용하는데, 그 이유는 후자의 burning velocity가 전자보다 훨씬 빠르기 때문이다. 따라서 nitrous oxide-acetylene mixture를 air-acetylene burner head에 사용하면 폭발의 위험성이 있으므로 안전사고에 주의해야 한다.

Graphite furnace AA(GFAA)에서는 흑연관(흑연로) 혹은 텐탈, 텅스텐 필라멘트 등에 전류를 통하여 발생하는 전열을 이용하여 원자화하는 비불꽃 원자흡광법으로서, 수십 μL 의 시료량으로도 높은 감도로 측정할 수 있다. 원자화기로서는 흑연관이 가장 널리 이용된다. 흑연관은 안지름 약 4.5mm, 길이 약 50mm이고 중앙의 윗 부분에 구멍이 있다. 여기에 시료용액을 주입한다. 흑연관의 양쪽 끝은 금속 전극이 붙어 있다. 시료를 주입한 다음 전류를 통하여 100~300°C에서 건조하여 용매를 제거시키고 500~800°C로 되게 전류를 증가시켜 회화하여 무기물을 열분해한 다음 1500~

2800°C에서 원자화한다. 이때 흡광도를 측정한다.

이러한 GFAA의 장점은 원자화 효율이 좋아서 감도가 높으며, 제한된 적은 시료를 분석할 수 있고 유기물 시료를 전처리 없이 분석 가능하다. 반면에 불꽃 분광법에 비하여 간섭(interference)이 복잡하고 심하며, 적은 시료 (1~20 μ L)를 다루므로 기술이 필요하여 정밀도가 불꽃방법보다 떨어진다(Fig. 5).

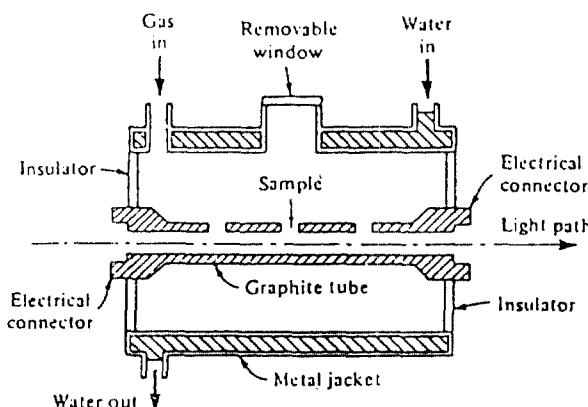


Fig. 5. Cross section of a heated graphite atomizer.

이때 사용하기 전에 우선 check해야 할 사항들은, 넣어 주는 inert gas의 gas flow rate와 cooling system 등이다. Inert gas의 flow rate는 신호값의 sensitivity 와 reproducibility에 직접적으로 관련이 있기 때문이다. 현재 시판 되고 있는 기기들은 이에 대한 자동 점검 system이 되어 있는 것들이 많다.

또한 graphite head를 installation할 때에 꼭 해야 할 light path alignment는 가장 중요한 부분이므로 manual guide에 따라서 정확히 하는 것이 필수적이며, 이 부분이 잘못되면 정확한 분석결과를 절대로 얻을 수 없음을 명심해야 한다. 또한 양쪽의 window 등도 한번씩 점검하여 이물질 등에 의한 light의 scattering 을 최소화하도록 노력해야 한다.

Graphite tube의 종류는 여러 가지가 있으므로 사용자가 선택하여 사용할 수 있다.

실제 분석시에 Fig. 6에서 언급된 과정들은 sensitivity에 중요한 영향을 미치며, 분석하고자 하는 sample과 element마다 각 step들의 time 및 tempera-

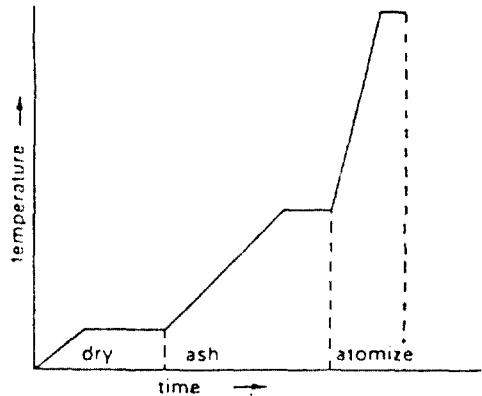


Fig. 6. Heating cycle for temperature-programmed furnace.

ture가 다르므로, optimization이 필수적인데 대부분의 기기회사들은 이미 이러한 사항들을 연구하였으며, 이에 대한 자료들은 기기의 manual에 수록되어 있으므로 참고하면 된다. 그리고 atomization 후에는 대부분 cleaning step이 있어서 남아 있는 물질들을 heat cleaning 방법으로 처리하는 것이 보통이다.

이러한 사항들 외에도 중요한 과정은 시료의 주입과 처리 과정이다. 시료는 다른 분석법에 비해서 미량을 취하므로 pipet에 의해서 주입시 조그마한 error도 분석결과에는 크게 영향을 미치는 것이 보통이다. 따라서 주입방법에 따라서 reproducibility가 달라지므로, 분석자는 시료 주입시 숙련된 tecnicue이 필요하다. 또한 유기물질을 직접 주입시 residual material 등이 light path에 영향을 주므로 수시로 점검하는 것이 좋다 (Table 3).

3. 3. 분무기

시료 용액을 불꽃으로 주입하려면 vapor를 만들어야 하는데, 이 과정을 분무라 한다. vapor를 만드는 원리는 gas를 빠른 속도로 capillary 주위를 통하여 보내면 capillary tip에 partial vacuum이 형성되어 용액이 capillary를 통하여 빨려 올라오며, 빨려 올라온 용액은 gas에 의하여 aerosol이 된다. 따라서 분무 상태에 영향을 미치는 것은 용액이 빨려올 때의 physical property의 변화이다. 이것은 용액의 표면장력(surface tension)과 viscosity, 온도 등이며 droplet size

Table 3. Comparison of flame atomization method and flameless atomization method

	Flame atomization method	Flameless atomization method
1. Principle of atomization	Heat of flame	Heat of electric current
2. Maximum temperature	2955°C (for N ₂ O-C ₂ H ₂ flame)	About 3000°C (Temperature of graphite tube. The gas temperature in the tube is lower)
3. Atomizing efficiency	About 10%	Above 90%
4. Sample volume	About 1mL	5~50μL
5. Shape of signal	Plateau	Peak
6. Sensitivity detection limit	The signal is stationary while the sample solution is being fed to the burner. Low 0.5ppb for Cd 20ppb for Al	A sharp peak is given as soon as the atomizing current is made to flow. High 0.002ppb for Cd 1.0ppb for Al
7. Repeatability under the optimum conditions	0.5~1.0% in C.V.	1.5~5% in C.V.
8. Matrix effect	Small	Large

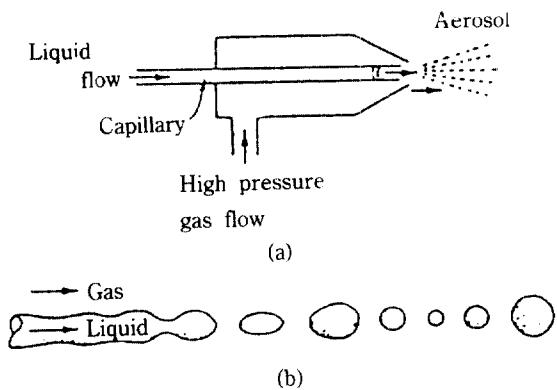


Fig. 7. (a) Construction of pneumatic nebulizer and (b) breakdown of liquid filament into droplets.

등이 신호값에 큰 영향을 준다. 그러므로 분무과정에서 가장 주의할 점은 표준용액과 시료 모두가 같은 조건에서 분무되어야 된다. 즉 시료와 표준용액의 물리적인 성질이 같아야 된다. 만일 다르게 되면 분무과정이 달라지고 분석의 정확도는 기대할 수 없다. 가장 중요한 것은 모든 용액의 표면장력과 점도를 맞춰야 하는데, 이를 위해서는 용매의 양, 매질의 농도, 산의 농도를 조정하면 된다.

표면장력은 특히 분무효과에 큰 영향을 미치는데, 이

는 표면장력이 작은 용액이 큰 것보다 더 효과적으로 작게 부서져서 정해진 시간에 이들이 불꽃까지 더 많이 도착하기 때문이다. 표면장력을 조절하기 위해서는 시료와 표준용액의 용매 조성을 정확히 맞춰야 하며 염의 농도가 증가하면 용액의 표면장력이 커짐에 유의해야 한다(Fig. 7).

3. 4. 파장선택기(단색화장치 : Monochromator)

단색화장치는 검출기에 도달하는 빛을 분리하거나 세기를 조절한다. 이상적으로 AA에서는 다른 파장의 빛들은 제거시키고, resonance line만을 분리해 내야 한다. 실제적으로 어떤 원소들의 파장들은 서로 분리시키기가 쉬우나, 분리시키기가 어려운 것들도 있다. 이러한 다른 파장들을 분리시키는 능력을 resolution이라고 하는데, 이것이 단색화장치의 중요한 성질이 된다.

단색화장치의 분해능(resolving power) R 은 약간의 파장 차이를 갖는 인접파장을 분리하는 능력의 한계를 말한다. 이 경우 정의에 따라,

$$R = \lambda / \Delta\lambda$$

여기서 λ 는 두 개의 평균파장이며, $\Delta\lambda$ 는 그들의 차

이이다. 전형적인 탁상용 자외선 및 가시선 단색화장치의 분해능은 $10^3 \sim 10^4$ 범위이다.

이러한 분해능에 중요한 영향을 미치는 것은 빛을 분산시키는 grating이며, 현재 주로 쓰이는 것은 ruled grating과 holographic grating이 있는데, 후자가 흔히 사용된다. Grating에 대한 원리는 다른 기기분석 책에서 참고하기 바란다.

회절발(grating)의 분해능은 다음과 같이 간단히 나타낼 수 있다.

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN$$

n 은 회절차수이며 N 은 입구 슬릿을 통해 나온 복사선에 의하여 조사된 회절발 흡수이다. 그러므로 회절발은 더 길수록, 그리고 회절차수가 클수록 분해능은 더 좋다.

단색화장치의 슬릿은 단색화장치의 성능과 품질을 결정하는 데 더 중요한 역할을 한다. 슬릿은 기계로 깎아 만든 날카로운 가장자리를 갖는 두 개의 금속조각으로 되어 있다. 슬릿의 가장자리가 서로 정확하게 평행으로 놓여져 있다.

어떤 단색화장치에서는 두 슬릿의 틈 넓이가 고정되어 있다. 그러나 일반적으로 이 간격은 조절할 수 있게 되어 있으며, 이것 역시 resolution과 관계가 있다. 좁은 슬릿은 resolution이 좋으나 빛의 투과율이 적으며, 넓은 슬릿은 resolution은 떨어지나 투과되는 빛의 양이 많게 된다(Fig. 8).

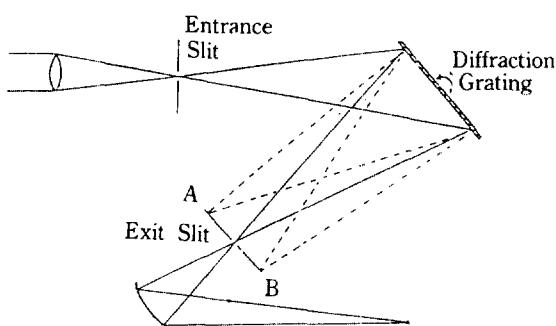


Fig. 8. Schematic of a monochromator as used in an atomic absorption spectrometer.

3. 5. 검출기(Detector)

일반적으로 AA에서 사용되는 검출기는 광전증매관(photomultiplier tube : PM tube)인데, 단색화장치에서 나온 빛의 세기를 전기적 신호로 바꾸어서 증폭시킬 수 있도록 되어 있다.

광전증매관에 들어온 빛은 음극에 부딪쳐 전자를 발생시키며, 이 음극에는 빛이 닿으면 전자를 방출시킬 수 있는 물질이 입혀져 있고 빛이 셀수록 많은 전자가 방출되도록 되어 있다. 옆에 있는 전극은 양극으로써 방출된 전자를 잡아 당기는데, 이를 dynode라 하며 걸어준 전압에 따라 증폭되는 세기가 달라진다(Fig. 9).

이상과 같이 설명된 기기의 각 부품에 대한 개략도는 Fig. 10에서와 같다.

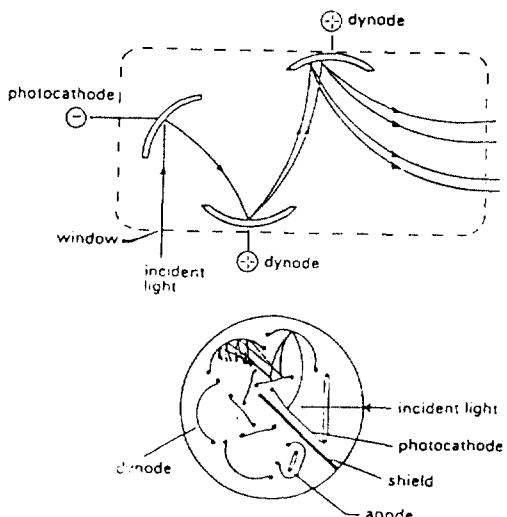


Fig. 9. Electrode configuration of a typical photomultiplier.

4. 측정

4. 1. Standard Calibration

표준용액을 사용하여 흡광도를 측정하고 농도와 흡광도의 관계로부터 검정곡선을 작성한다. 시료 중의 측정 원소에 대한 흡광도를 측정하여 검정곡선으로부터 측정 원소의 농도를 구한다. 흡광광도법과 마찬가지로 시료 중의 측정 원소 농도가 낮은 영역에서는 직선의 검정곡선이 얻어진다. 단, 직선의 검정곡선이 구해지는 농도 범위가 좁다. matrix 간섭이 올 때는 matrix

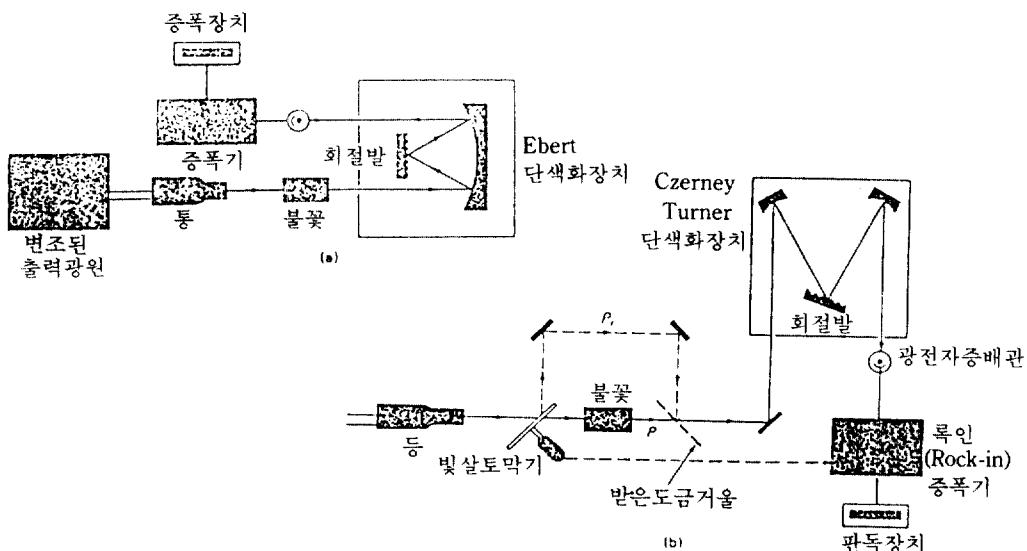


Fig. 10. 대표적인 불꽃 분광광도계 : (a) 훨빛 살형 설계 ; (b) 겹빛 살형 설계.

matching technique를 사용하거나, matrix를 제거한 다음 측정한다.

4. 2. Internal Standard Method

표준시료에 일정량의 내부 표준원소를 첨가한 다음 측정 원소와 내부 표준원소의 흡광도를 두 개의 파장에서 동시에 측정한 다음 얻어진 흡광도비를 이용하여 정량한다.

표준시료에 내부 표준원소를 일정량 첨가하고 측정 원소의 흡광도(A_s)와 내부표준 원소의 흡광도(A_r)의 비 A_s/A_r 을 구한다. 표준물질의 농도와 A_s/A_r 의 관계를 도시하여 검정곡선을 작성한다. 시료용액에도 내부 표준원소의 일정량을 가하여 흡광도비 A_s/A_r 을 구하여 검정곡선으로부터 농도를 구한다.

내부 표준원소는 시료에 함유되어 있지 않으면, 분석하고자 하는 원소와 유사한 화학적 간섭을 받는 물질을 선택하는 것이 바람직하다.

4. 3. Standard Addition Method

분석하고자 하는 원소의 표준용액을 준비한 다음에 측정 시료용액의 일정량씩을 몇 개 정확히 분취한다. 이들의 분취액에 표준용액을 일정량씩 참가한다. 각각의 용액에 대한 흡광도를 측정하여, 가로축에 첨가한 표준물질의 양 혹은 농도를, 그리고 세로축에 흡광도를

취하고 가로축과의 교점으로부터 0점까지의 거리로부터 시료 중의 측정 원소에 대한 농도를 구한다. 이 방법으로도 직선의 검정곡선을 얻게 되지만 바탕 흡수가 없는 시료에만 적용된다(Fig. 11).

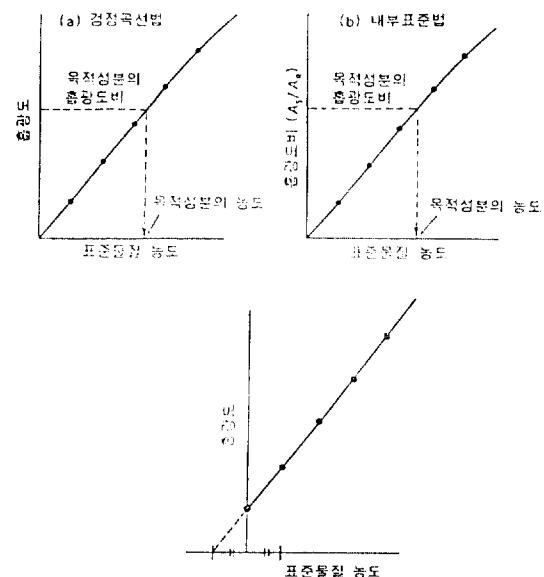


Fig. 11. 표준물 첨가법.

5. Interference

원자흡수법에는 두 가지 형태의 방해가 있다. 스펙트럼방해(spectral interference)는 방해 화학종의 흡수띠가 분석선에 가까이 있거나 겹쳐서 단색화장치에 의하여 분리가 불가능한 경우에 생긴다. 화학적 방해(chemical interference)는 원자화과정에서 분석물질이 여러 가지 화학적 변화를 받고 이 결과 흡수 특성이 변화하기 때문에 생긴다.

5. 1. Spectral Interference

주로 불완전하게 분해된 입자들에 의한 빛의 산란 때문에 생기는데, 방해원인을 아는 경우는 방해물질을 과량 가하여 그 영향을 제거하는 방법인 radiation buffer 등을 사용하며, 대부분 Background correction 방법을 하는 것이 바람직하다. 일반적으로 사용하는 background correction 방법들은 광원에서 기준선을 사용하여 분석선을 보정하는 two line correction method, Deuterium lamp와 chopper를 사용하여 보정해 주는 continuum source correction method, 자기장을 걸어서 원자의 에너지 분리를 일으키는 Zeeman 효과를 이용한 Zeeman correction method, 그리고 source의 전류변화를 통해서 일어나는 self-absorption 을 이용하는 Smith-Hieftje method 등이 있다.

5. 2. Chemical Interference

양이온에 의한 방해로서는 Al의 존재하에서는 불꽃에서 Mg⁺ MgO로 되어 Mg 신호값이 감소되는 예가 있으며, 음이온에 의한 방해의 예로서는 Ca signal이 SO₄⁻²나 PO₄⁻³ 존재하에서 감소된다.

이러한 화학적 간섭을 줄이는 방법으로는 방해물질과 우선적으로 반응하여 분석물질과 작용하는 것을 막는 releasing agent를 사용하는 법과 분석물질과 안정한 화합물을 합성하여 분석물질을 보호하는 protective agent가 있다. releasing agent의 예로서는 Mg 정량시 Sr 또는 La을 넣는 것과 protective agent의 예로서 EDTA나 8-Hydroxyquinoline을 Ca과 Mg 정량시 사용하는 경우가 있다.

6. 결론

이상과 같이 원자흡수 분광법에 대해서 간단히 기기 설명과 분석방법에 대해서 설명하였다.

분석에 있어서 중요한 것은 물론 좋은 기기가 있어야 하겠지만 결국에는 분석의 가장 중요한 factor는 사람이다. 따라서 같은 기기라 할지라도 분석자가 가지고 있는 분석원리와 기기사용 및 제반사항에 대한 지식 정도에 따라서 분석결과에 가장 중요한 영향을 미친다는 것을 이해함으로써, 좀더 좋은 분석결과를 얻을 수가 있다.

참고문헌

1. Willard, Meritt & Dean, "Instrumental Methods of Analysis".
2. S. J. Haswell, "Atomic Absorption Spectrometry", Elsevier, N.Y., 1991.
3. 일본분석화학회 편, "기기 분석 입문".
4. D. A. Skoog, "Principles of Instrumental Analysis", 3rd Ed.