

◇ 국내 개발 분석기기의 소개 ◇

본 학회지는 분석기기의 국내 개발을 도모하기 위해 개발된 장비를 소개하고 있으며, 이번 호에서는 선일옵트론(주)에서 개발한 AAS-9200A 원자흡수 분광광도계를 소개합니다. AAS-9200A는 고감도의 검출능력과 선택성, 분석의 정확성을 갖추고, 간편하면서도 많은 정량분석적 정보를 제공하며, 환경오염을 유발시키는 이온성 불순물의 검출 등 응용 분야가 다양합니다. 또한 AAS-9200A를 이용한 Cr, Cd 및 Pb 분석시 불꽃 온도조절(연료기체와 산화기체의 비)에 따른 흡광도 변화, HG-1 수소화 발생기를 이용한 Hg 및 As 분석시 산의 종류 및 농도에 따른 흡광도 변화 등 분석조건 최적화에 대한 시험결과도 아울러 소개합니다.

〈편집자 주〉

◇ 선일옵트론(주)에서 개발한  
AAS-9200A 원자흡수 분광광도계 ◇

### 1. 서 론

최근 과학과 공업의 발달은 공업화학, 농화학물질의 범람을 동반함으로써 우리 주위 환경의 오염 문제가 심각하게 대두되고 있다. 일반적으로 환경 오염 물질들은 공업적으로 매우 유용하게 쓰이거나 또는 다른 유용한 물질들의 합성과정 중에서 생기는 부산물로 존재하기도 하는데, 이러한 물질 중에는 설사 미량일지라도 우리의 건강에 직접적으로 위험을 주는 놀랄만큼 높은 독성을 갖고 있는 것이 있어 미량의 오염 물질 분석 검출에 대한 연구의 중요성은 그 어느 때보다도 더욱 심각히 요구되고 있다.<sup>3,4</sup> 특히 농화학 분야 및 식품 분야, 환경 오염을 유발하는 여러 분야에서 생산 공정의 품질 관리나 최종 제품의 검사를 위해 원자흡수 분석법이 많이 사용되고 있다.<sup>1,2</sup> 이러한 분야에서는 매우 신속하고 정확한 분석이 필요하므로 분석 시간이 길어지거나 부정확한 분석으로 인하여 공정 관리가 잘못된다면 경제적으로 막대한 손실이 초래될 것이다.

원자흡수 분광법의 기본 개념은 1955년 Walsh에 의해서 처음으로 성립된 후로 많은 연구가 지속되었는데, Alkemade와 Milatz는 불꽃이 복사선원과 원자화장치로 쓰이는 원자흡수 분광기를 고안하였다.<sup>5</sup> 그 이후로 원자흡수 분광법은 매우 빠르게 발전되어 왔고, 원자흡수 분광기가 매우 급속히 상용화되어 오고 있다.<sup>2,3</sup> 그러나 원자흡수 분광기는 동시 다원소 분석 혹은 정량분석이 어려운 단점 때문에 환경 오염 물질의 정성·정량이 가능한 분석이 최근 다양하게 개발되고 있다.<sup>6,7</sup> 현재 중금속 물질이나 발암 물질의 분석 검출에서 높은 감도를 가지며 가장 널리 사용되고 있는 방법으로는 GC-MS를 들 수 있으며, 이외에 정확도가 매우 좋은 분석법으로 유도결합 플라즈마 원자방출 분광법(ICP-MS) 방법들이 개발되어 기존의 불꽃을 이용한 원자흡수 분광법과 함께 많이 사용되고 있으며, 뛰어난 분석 능력을 보유하고 있어 오염 물질 극미량 분석에 최근 많은 관심의 대상이 되고 있다.<sup>8</sup> 그러나 환경 오염을 유발하는 물질들은 분석, 검출 과정이 복잡하며 각 물질마다 독특한 추출 방법을 필요로 하기 때문에 더 큰 어려움이 있는 것이다.<sup>9,10</sup> 따라서 복잡한 세정 과정이 필요하지 않으며, 고감도와 선택성을 갖고, 간편하고도 많은 정량분석적 정보를 줄 수 있는 새로운 기술의 개발이 절대시되고 있다.<sup>11</sup>

따라서 본 연구는 원자흡수 분석법에 필요한 분석 시스템을 제작하고 이를 이용하여 환경 오염을 유

발시키는 물질인 쟈(ash)를 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기 및 장치

본 연구에서 사용한 기기는 원자흡수 분광기(선일옵트론(주), AAS-9200A)를 사용하였으며, 작동 조건은 Table 1과 같다. 또한 시료내 비소와 수은 측정용 장치는 Fig. 1~2에 나타낸 것처럼 수소화 발생기(선일옵트론(주), Hg-1)를 사용하였으며, 분석조건은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Instrumental parameter for the analytical condition.

Element	Wavelength (nm)	Slit width (nm)	Lamp current (mA)	Burner height (mm)
Cd	228.8	0.2	3	5
Cr	357.9	0.2	3	5
Pb	283.3	0.2	3	5

Table 2. Instrumental parameter for the analytical condition of Hg and As.

Hydride generator	HG-1
H. C. Lamp	Hg, As
Wavelength	253.7nm(Hg), 193.7nm(As)
Slit width	0.5nm
Lamp current	5mA
Absorption cell	Length 14cm, Width 0.75cm (quartz)

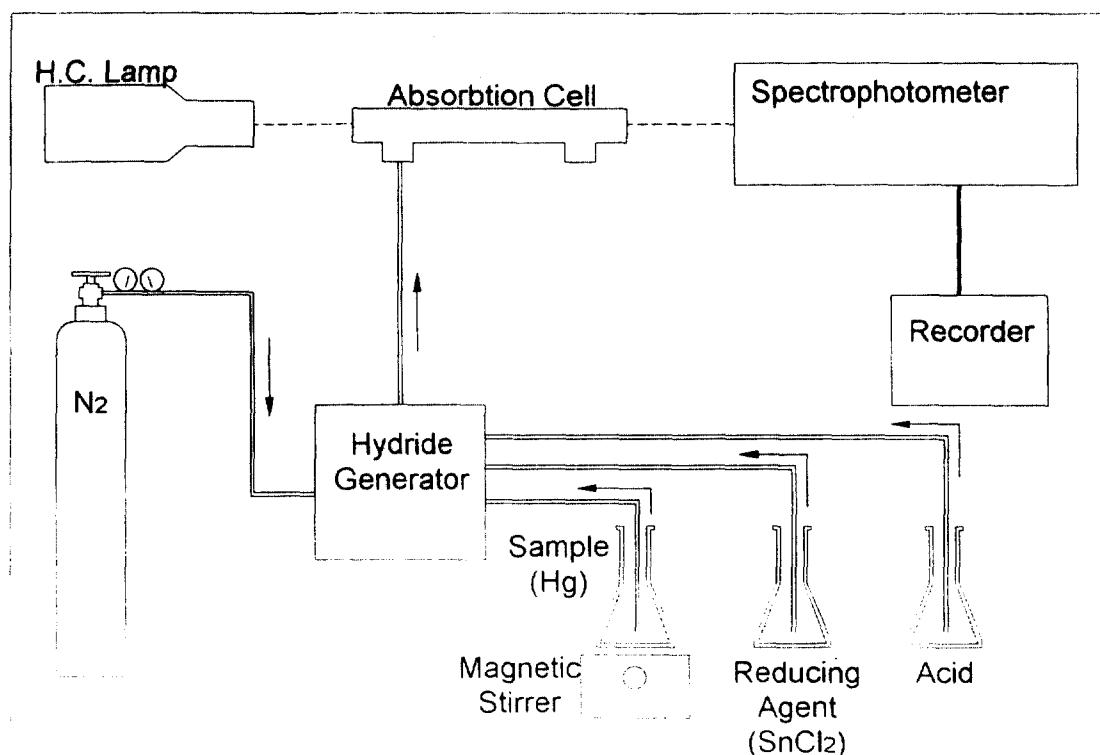


Fig. 1. Schematic diagram of AA-HG spectrophotometry for mercury.

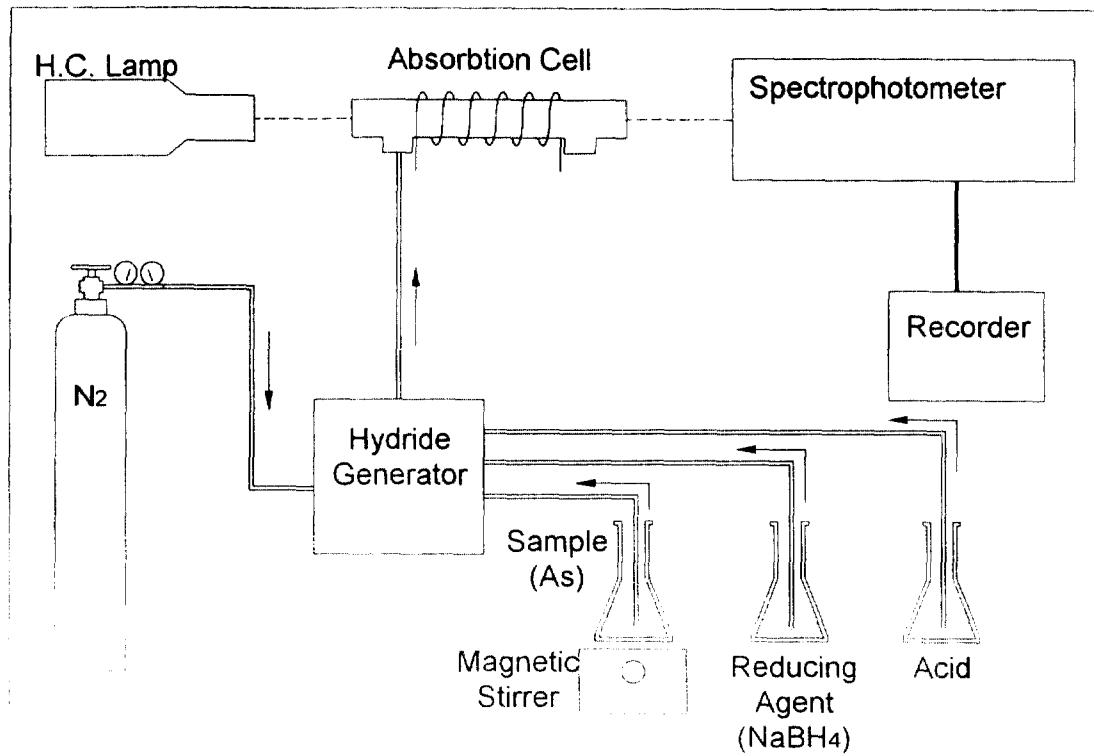


Fig. 2. Schematic diagram of AA-HG spectrophotometry for arsenic.

## 2.2. 시약 및 표준용액

증류수는 1차 증류 후 이온교환 수지를 통과시킨 탈이온수를 사용하였으며, 수산화나트륨(NaOH)은 분석급(Junsei chemical Co.)을 사용하였고, 비소와 수은 분석시 사용된 환원제인 수소화붕소나트륨(Junsei chemical Co.)과 염화제일주석(Junsei chemical Co.)을 사용하였다. 수소화 발생기법 사용시 운반기체로 질소를 사용하였다. 표준용액의 조제는 각각 1000mg / L에서 일정량 취하여 제조하였으며, 산들은 분석급 이상의 시약을 사용하였다.

NaBH<sub>4</sub> 용액의 제조는 일정량의 NaBH<sub>4</sub>를 0.5%의 NaOH 용액으로 녹여 5% 용액을 조제하고 막여과지(0.45μm)로 여과하여 사용하였다. SnCl<sub>2</sub> 용액은 20% SnCl<sup>2</sup>가 되도록 제조하여 수은 분석시 사용하였다.

## 2.3. 재(ash) 용해

시료 약 50mg을 정량하여 100mL 테플론 비커에 넣고 증류수 10mL, 왕수(염산 / 질산=3/1, v/v) 10mL를 넣은 후 120°C에서 2시간 정도 가열한 다음 실온까지 냉각시킨 후 탈이온수로 100mL가 되게 회석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 분석 시스템의 개발

### 3.1.1. 광원 제어부 제작

원자흡수 분광법에 의한 광원은 Fig. 3에 있는 바와 같이 원소등 6개를 튜렛에 장착하고 스텝모터 드라이버(step motor driver)에 의해 6개의 램프를 움직일 수 있게 제작하였다. 이 때 분석 램프의 선택은 아날로그/디지털 컨버터에 의한 신호를 감지하여 PC 프로그램상으로 인터페이스시켜 제어시킬 수 있다. 전체 램프의 전원은 램프 전원 조절기에 의해 전원을 투입하도록 설계하였다. 또한 바탕보정시 연속 광원으로 사용되는 중수소 램프 제어는 주파수 400Hz 펄스를 주어 소프트웨어상에서 조절될 수 있도록 설계하였다.

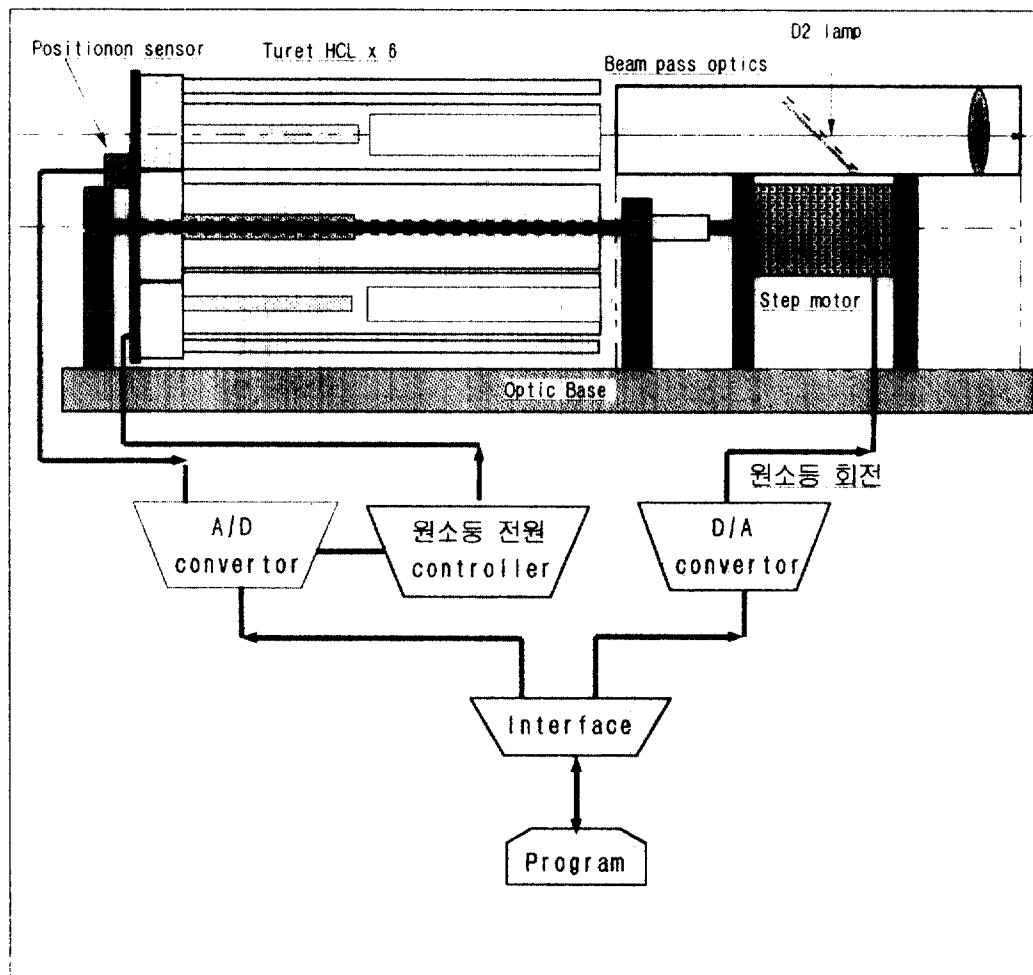


Fig. 3. Schematic diagram of lamp control unit.

### 3.1.2. 분광 제어부 제작

파장의 수동 조절 및 슬릿의 조절을 위해 분광부를 제어할 수 있는 시스템을 제작하였다. 이는 동일 파장에서 반복 분석할 경우 재현성의 확보와 편의를 위해 제작하였으며, 수동 파장 조절시 파장 표시부의 정밀도를 위해 스텝모터 제어 방식을 제작하였다. 수동으로 파장을 제어할 경우, 파장의 정밀도는 0.5nm

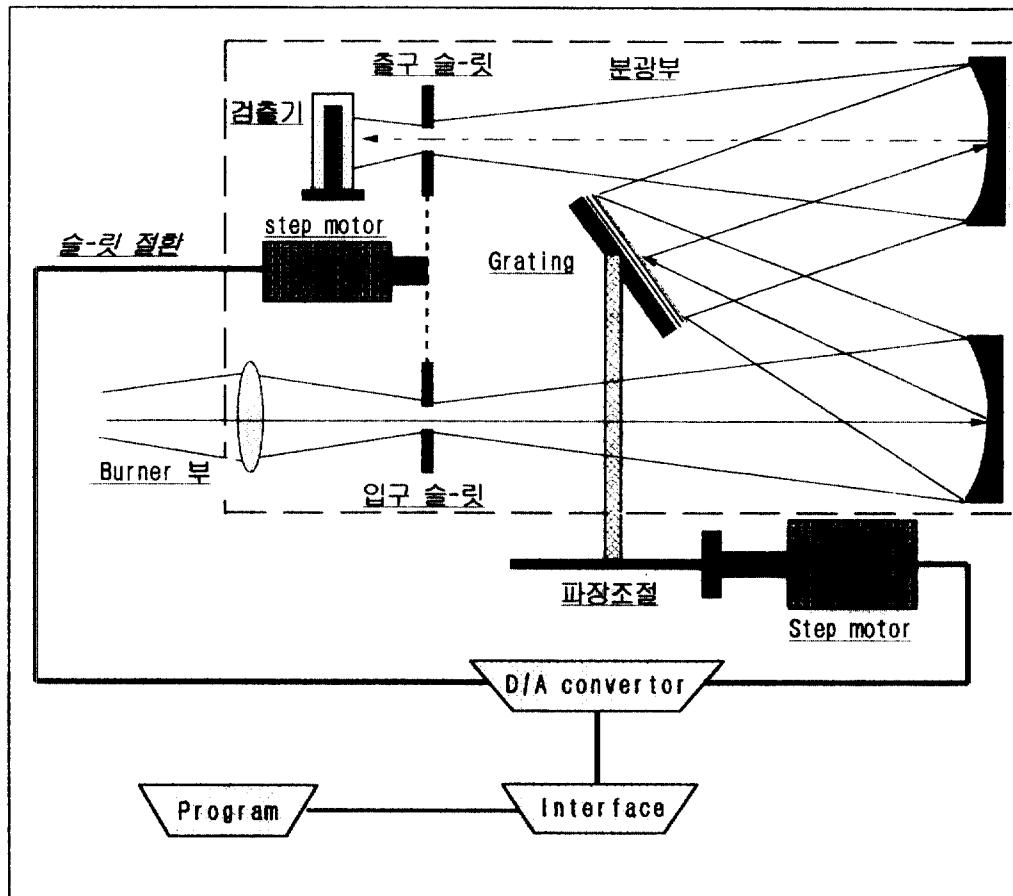


Fig. 4. Schematic diagram of spectrophotometer control.

이하로 불가능하지만 소프트웨어에 의한 스텝모터 제어는 0.01nm까지 가능하도록 설계되었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 파장의 제어는 회절발(grating)에 연결된 사인바(sinbar)에 연결하여 소프트웨어에 의해 제어할 수 있게 제작하였으며, 슬릿의 경우도 마찬가지로 스텝모터를 통하여 제어할 수 있다. 이러한 파장 및 슬릿의 제어방식은 프로그램에 의해 PC 키보드의 지정에 의해 자동으로 변화되도록 하였다.

### 3.1.3. 전자회로 설계

Fig. 5는 제작한 원자흡수 분광광도계의 전자회로를 나타낸 것으로, 검출기의 광신호를 전기적 신호와 디지털 조절을 위한 analogue-digital 변환, 검출기의 고압 전원의 조절을 analogue-digital 변환, 각 부분(슬릿 조절, 파장 조절)을 위한 변환 회로, 원소등 및 중수소 램프등의 전압·전류 조절회로 등의 전자회로를 설계하여 제작하였다. 검출기의 전압은 -200~1000V 직류 전압의 변환 회로를 구성하였다.

### 3.1.4. 프로그램 및 인터페이스(Interface)

기기의 다양한 응용성과 재현성 향상 및 사용자의 편의를 위해 PC 구동의 기기를 설계함으로써 수반되는 프로그램 및 인터페이스를 설계·제작하였다. 프로그램은 MS-DOS와 마이크로 소프트 윈도우 프로그램을 제작하였으며 Boland C<sup>++</sup>를 이용하여 프로그램을 설계하였다. Fig. 6은 소프트웨어의 운용 체계를 나타낸 것으로, 불꽃 및 비불꽃 분석을 사용할 수 있도록 사용자가 임의로 기기의 조건을 설정할

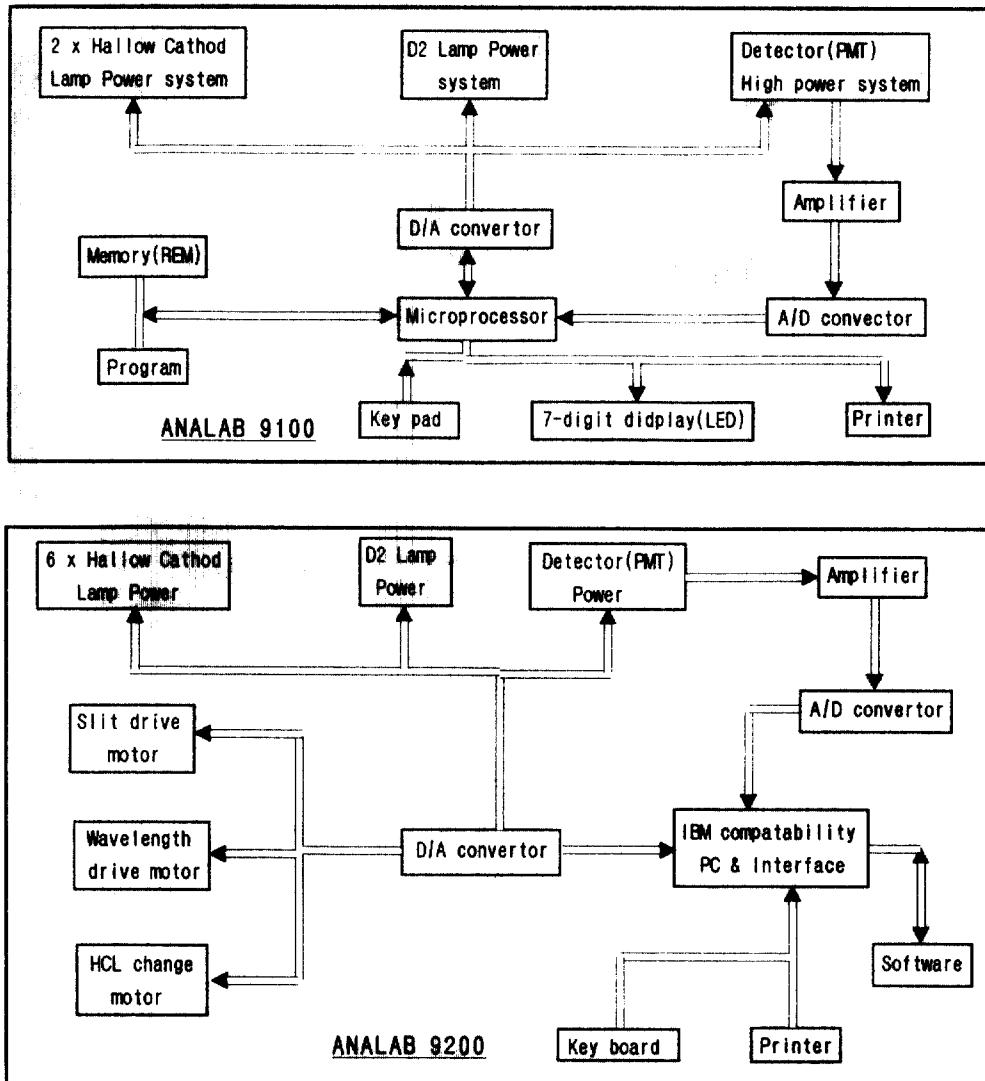


Fig. 5. Block diagram of electrical system.

수 있도록 되어 있다.

### 3.1.5. 가스 조절부 제작

원자흡수 분광광도계에서 사용되는 불꽃 방전의 분석시, 연소 가스로서 아세틸렌( $C_2H_2$ ) 등을 사용하고, 조연 가스로 공기와 목적에 따른 아산화질소( $N_2O$ )를 사용한다. 따라서 조연 가스 압력의 변화, 시료 조건에 따른 연소 가스의 변화 등의 요인이 버너의 폭발을 초래할 수 있다. 따라서 이러한 가스 사용의 위험으로부터 사용자의 안전을 위해 안전장치를 제작하였다. Fig. 7에 가스 안전장치의 계통도를 나타내었다.

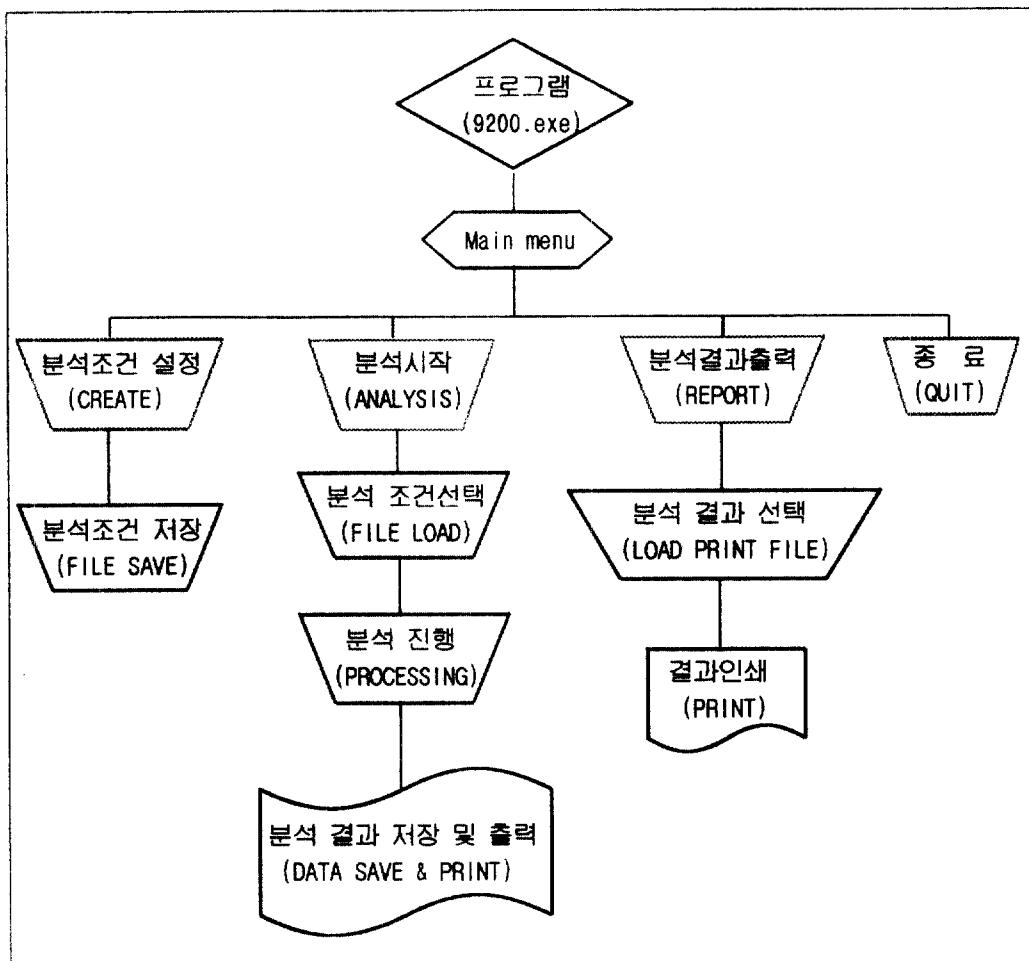


Fig. 6. Schematic diagram of AAS-9200A software system.

### 3.2. 시료의 분석

본 연구에서 사용된 연료 기체와 산화 기체는 아세틸렌과 공기로, 불꽃온도에 상당한 영향을 준다. 왜나하면 고온의 불꽃에서 생성된 중성 원자의 일부는 들뜬 원자(excite atom)를 생성하거나 이온화반응을 일으키는 관계로 중성원자의 생성효율을 감소시키게 된다. 따라서 분석 원소가 불꽃에서 생성되는 열의 안정성과 불꽃 온도와는 밀접한 관계가 있기 때문에 분석 원소가 최적의 중성 원자를 생성할 수 있게끔 최적의 불꽃 온도가 요구된다. 일반적으로 연료 기체와 산화 기체의 비가 높을 경우 fuel-lean flame이라고 하며, 이것은 화학당량론적 불꽃보다 약 250°C 정도 감소한다고 알려져 있다. 그러므로 중성 원자의 생성 효율은 아세틸렌-공기의 비에 따라서 상당한 차이가 생기게 된다. 본 연구에서는 각 5ppm의 Cd, Cr 및 Pb 원소에서 연료 기체와 산화 기체의 비를 구하여 흡광도를 측정한 결과를 Fig. 8~10에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 최대 흡광도를 나타내는 연료 기체와 산화 기체의 비는 Cr의 경우 3이고 Cd는 2, Pb는 1로 그 비가 감소하거나 증가할 때 흡광이 변화하는 것을 나타내고 있다. 크롬의 경

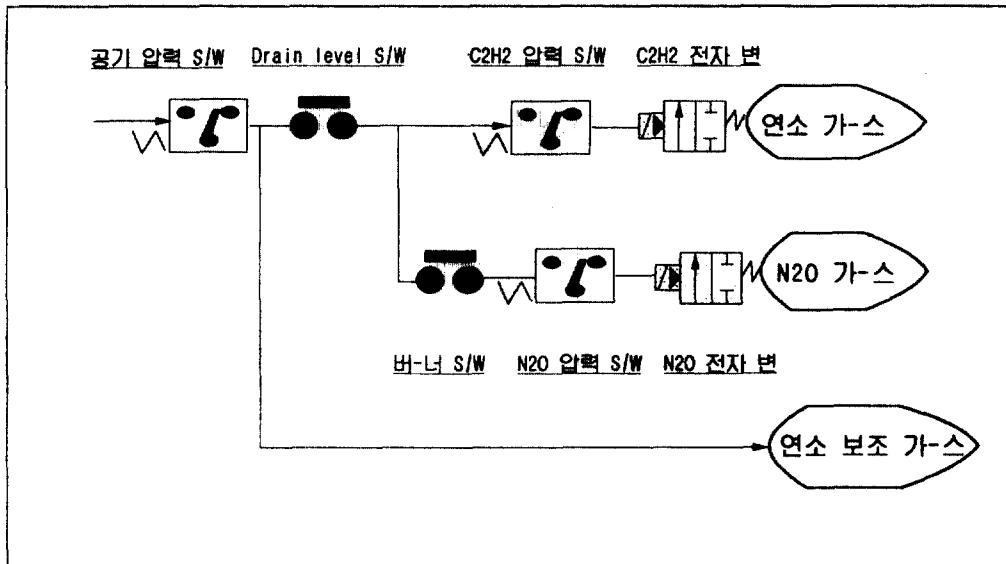


Fig. 7. Schematic diagram of gas control box.

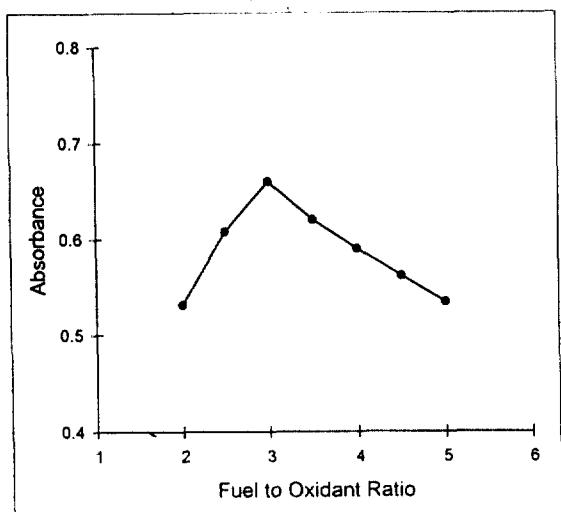


Fig. 8. Effect of fuel to oxidant ratio on Cr (5ppm) intensity.

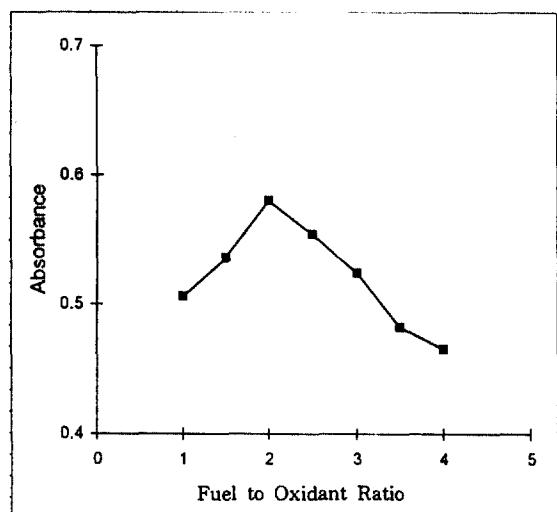


Fig. 9. Effect of fuel to oxidant ratio on Cd (5ppm) intensity.

우 비교적 많은 연료 기체( $\text{Cr}=3$ )에서 최대 흡광도를 나타내고 있다. 이와 같은 불꽃 온도는 화학양론 불꽃보다 온도가 낮은 것이다. 일반적으로 크롬은 불꽃 중에서 활발성이 비교적 많은 크로뮴염을 형성하는데, 이러한 현상은 불꽃 온도가 고온이면 중성 원자로 열분해를 일으키는 경우보다 분자 상태로 증발하는 경향이 크기 때문에 낮은 불꽃 온도에서도 중성 원자가 생기기 때문이라 생각된다.

비소를 수소화 발생기로 분석할 때 사용된 산의 종류와 농도에 따른 수소화물 생성 효율을 조사하였다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 염산을 사용하는 경우가 다른 산에 비하여 효율이 크게 나타난 것을 알

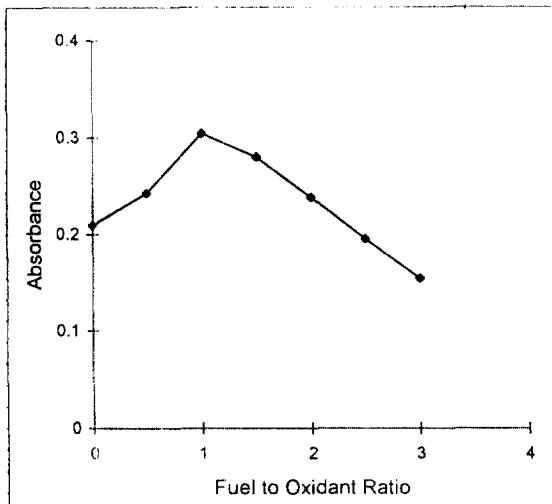


Fig. 10. Effect of fuel to oxidant ratio on Pb (5ppm) intensity.

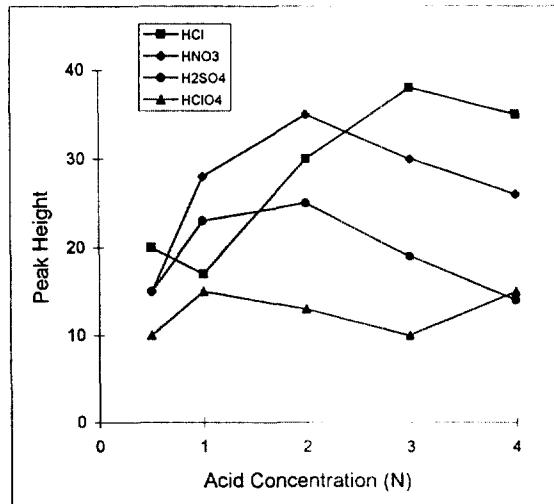


Fig. 11. Effect of acid concentration of the hydride formation of AsH<sub>3</sub>.

수 있다. 이는 염산이 환원성 산으로 수소화물 생성 시 환원작용이 크다는 것을 알 수 있었다.

수은의 경우 비소와는 달리 환원기화법에 의해 수은을 정량하려면 Hg<sup>+2</sup>로 전환시키는 것이 필요하다. 그러나 시료의 종류나 성질에 따라 조작이 다르기 때문에 수은 정량시 환원제의 농도와 사용되는 산의 종류와도 고려해야 할 것이다. 과망간산칼륨과 같은 강한 환원제를 사용하여 분해시키기도 하고 산 단독 또는 혼합해서 시료를 분해시키기도 한다. 분해에 사용된 산은 염산, 질산, 황산, 과염소산 등으로 염산을 가장 많이 사용하였다. 또한 본 연구에서 수은 분석시 산류의 영향을 고찰한 결과 Fig. 12와 같은 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 3N 염산에서 가장 높은 흡광도를 보였는데, 이는 다른 산들과는 달리 큰 차이를 나타내었다. 질산의 경우 가

장 좋은 결과를 얻은 농도는 2N 정도를 나타내었다. 염산은 수은 분석시 단독으로 사용하는 경우와 질산과 혼합해서 사용할 수도 있다. Fig. 12에서 보듯이 수소화물 생성 효율이 가장 좋은 결과를 나타내었으며, 산의 농도에 따라 많은 차이를 보여 주었다. 그러나 3N 이상 농도를 짙게 하면 서서히 낮은 결과를 나타내었다. 또한 수은 분석시 고농도의 염산은 분석 용액에 강한 산화제가 존재하면 방해 영향을 미치므로 사용량을 감소시켰다. 과염소산의 경우 1N 정도에서 가장 좋은 결과를 나타나지만 온도가 증가함에 따라 불규칙적인 결과를 나타내었다.

이상의 Fig. 12에서 알 수 있는 바와 같이 산의 종류에 따라 서로 다른 결과를 얻었으며, 산의 농도에 의해 흡광도가 좌우되는 것을 알 수 있었다. 지나치게 산의 농도가 높으면 수은 분석시 영향을 주는 것을

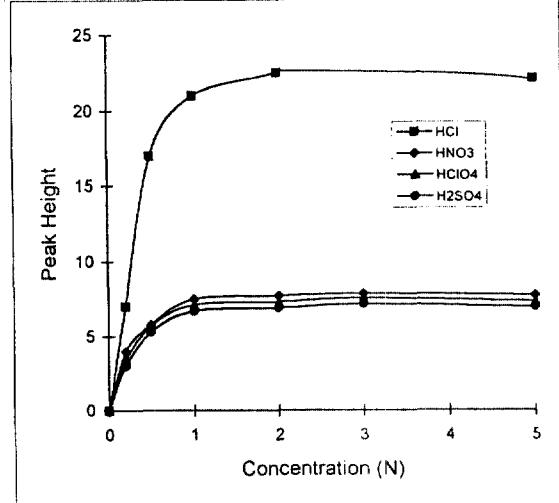


Fig. 12. Effect of acid concentration of the Hg.

알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구는 원자흡수 분광분석 관련 기술의 습득 및 분광 분석장치 설계 제조기술을 얻을 수 있었으며, 이를 이용한 환경오염 물질인 재(ash)를 정량적으로 분석하였는데, 그 결과는 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 고감도와 선택성을 갖고, 간편하고도 많은 정량분석적 정보를 줄 수 있는 새로운 기술의 원자흡수 분광광도계를 개발하였으며, 환경시료 등의 모니터를 위한 응용이 다양하다.
2. 재(ash) 분석시 분석 조건의 최적화를 위해 불꽃 온도조건(연료 기체와 산화 기체의 비)에 따라 Cr, Cd 및 Pb를 분석한 결과 흡광도에 변화가 일어남을 알 수 있었으며, 연료와 산화 기체의 비에 따라 Cr의 경우 3, Cd는 2, Pb는 1로 나타남을 알 수 있었다.
3. 수소화 발생기법에 의한 수은과 비소 분석은 산의 농도에 따라 흡광도에 영향을 준다. 산 종류에 따라 다르지만 염산이 가장 좋은 결과를 보였으며, 지나치게 산의 강도가 크면 흡광도의 저하가 일어남을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. H. Urbain and N. Martin., "Atomic Spectroscopy.," **2**, 127(1981).
2. W. B. Barnerr., *Atomic Absorption Newsletter.*, " **44**, 935(1973).
3. W. B. Barnett and H. L. Kahn., "Anal. Chem.," **44**, 935(1972).
4. L. S. Nelson and N. A. Kuebler., "Spectrochimica Acta.," **19**, 781(1963).
5. J. W. Robinson., *Atomic Spectroscopy.*, Marcel Dekker Inc., N. Y., 55, 1990.
6. D. M. Mick., *Arch. Environ. Health.*, " **23**, 177(1971).
7. N. K. Mottet., *Arch. Environ.*, " **29**, 18-24(1974).
8. Schlemmer. G., Schrader. W., Shuttler. I., "The Pittsburgh Conference.," March 9~12, paper 66, 1992.
9. E. Berman., *A. A. Newsletter.*, " **6**, 3, 57-60(1967).
10. C. E. Malford., *A. A. Newsletter.*, " **5**, 4, 88-90(1966).
11. Schlemmer. G., Schrader. W., Shuttler. I., "The Pittsburgh Conference.," March 9~12, paper 364, 1992.