

제 1 장. 기 본 원 리 (Basic Principles)

서론 (Introduction)

이론 (Theory)

서론 (Introduction)

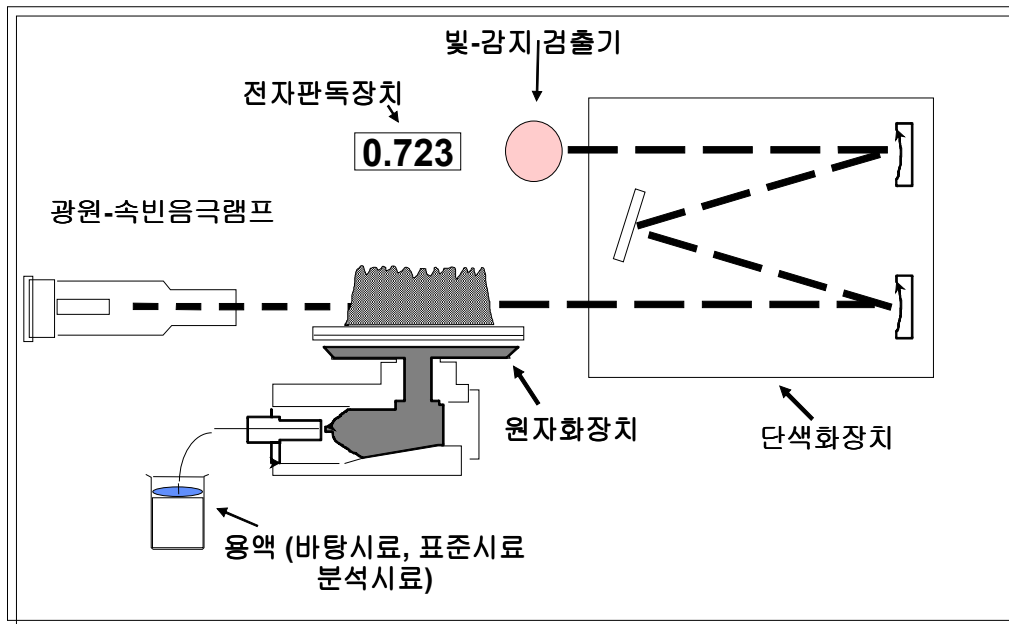
원자흡광분광의 기본원리는 간단히 세 가지로 요약할 수 있다.

첫째 : 모든 원자들은 빛을 흡수한다.

둘째 : 빛을 흡수할 수 있는 곳에서 빛은 각 화학적 원소에 대한 특정파장을 갖는다. 예를 들어 납, 니켈, 구리는 함유하고 있는 원소에 니켈에 대한 특정파장을 갖는 빛을 쏘았다면 단지 니켈만이 이 빛을 흡수한다.

셋째 : 흡수되는 빛의 양은 시료에 함유되어 있는 원자의 농도에 비례한다. 원자흡광광도계(그림 1)는 이런 기본원리들을 실제 정량분석에 응용한 단순한 장치이다.

기기 구성은 다음과 같다.

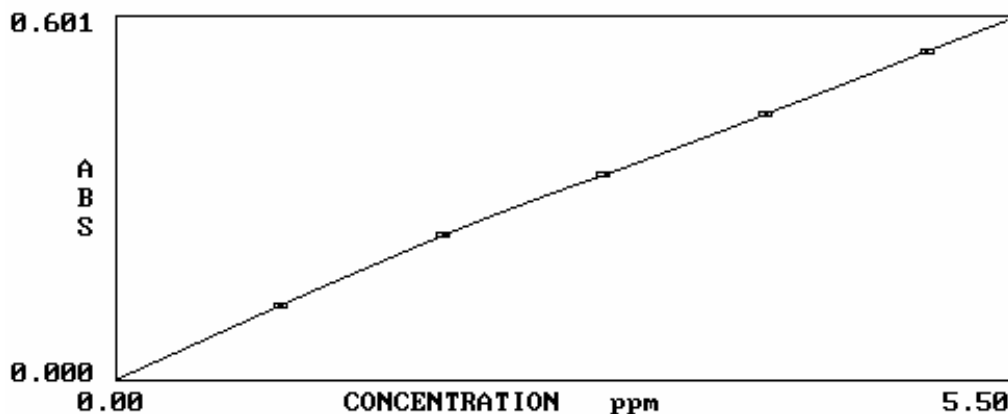


- 광원 - 분석 원소의 특성에 따른 파장에서 빛을 발산한다.
- 원자화기 - 분석원자들을 원자화 시킨다.
- 단색화장치 - 여러 파장을 갖는 빛으로부터 특정파장의 빛만을 분리시킨다.
- 광학장치 - 광원으로부터 원자단을 통과하여 단색화장치로 빛을 전달시킨다.
- 전자판독장치 - 검출기의 반응을 측정하고 이 감응을 유용한 분석적 측정값으로 바꾸어 준다.
- 검출기 - 빛을 민감하게 감지하는 장치이다.

가장 기본적인 수준에서 일반적인 분석 절차는 다음과 같다.

1. 측정시료를 용액에 녹인다.
2. 분석원소가 들어있지 않은 용액을 만든다. (분석적 바탕시료)
3. 정확한 양을 알고 있는 일련의 분석용액을 만든다. (표준시료용액)
4. 바탕시료와 표준시료를 차례로 원자화하고 각 시료의 감응을 측정한다.

5. 그림 2에서 보는 바와 같이 각 시료에서 얻은 감응을 나타내는 검량선을 그린다.
6. 측정시료를 원자화하고 그 감응을 측정한다.
7. 검량선을 기준으로 하여 시료에 대한 감응을 그래프 안에 상응하는 점에 기입하고 그 농도를 읽는다.

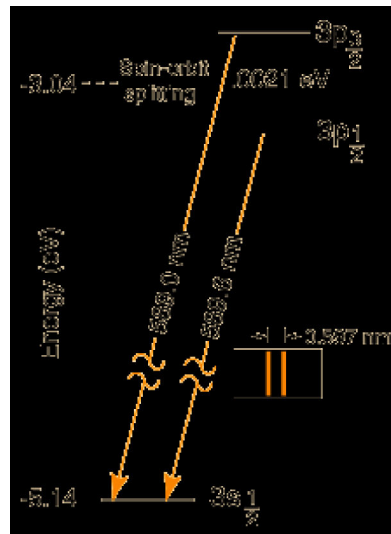


원자흡광광도계로 분석하는 정량분석에서 근본과제는 용액에 측정시료와 표준시료를 녹이고 기기가 감지해 내는 정도를 비교하여 그 비교되는 정도에 따라 측정시료의 농도를 정확히 읽어내는 것이며 이런 것들은 간단한 장치이고, 간단한 절차이지만 기술적인 면에서 간단한 면만 있는 것은 아니다. 그것은 다음장에서 더 자세히 논의하기로 한다.

이론 (Theory)

모든 원자들은 각 원자들이 필요로 하는 에너지에 맞게 어떤 불연속과장에서 빛을 흡수한다. 예를 들어 나트륨 원자는 589nm에서 빛을 잘 흡수한다. 이 과정에서 빛은 나트륨 원자를 또다른 상태로 전이시킬 수 있는 만큼의 에너지를 갖는다. 이런 전자전이는 나트륨에 한정되고 다른 원소들의 전자 전이에는 영향을 미치지 않는다. 나트륨 원자가 바닥상태에서 빛을 흡수했을 때 우리는 이것을 들뜬상태로 전이한다고 말한다. 들뜬상태에서도 여전히 나트륨 원자이고 그 상태는 더 많은 에너지를 갖을 뿐이다. 나트륨 원자는 여러 단계의 들뜬상태로 존재할 수 있고 그때마다 다른 에너지를 갖는

다. 보통 이런 에너지들은 바닥상태와의 차이로 측정되고 나트륨 원자는 바닥상태보다 2.2eV(electronvolts) 높은 들뜬상태에 있을 수 있다. 이 들뜬상태는 바닥상태를 0.0eV로 볼때 2.2eV 에너지를 더 갖고 있다. 에너지준위는 그림 3에 있다.



나트륨원자의 가능한 에너지 준위

각기 전자에너지가 다른 상태로의 전이는 각기 다른 에너지를 흡수 또는 방출하며, 이에 따라 흡수 또는 방출되는 빛의 파장도 각각 다르다. 이런 파장들은 정확히 구별되고 파장들 중의 한 범위에서 측정되었을 때 그 파장은 뾰족한 선(선스펙트럼)으로 나타난다. 원자 스펙트럼들은 이런 특성을 가진 선들에 의해 구성되고 분자들과 관련된 넓은 띠의 스펙트럼 (띠스펙트럼)과는 대조적이다. 바닥상태 원자에서 나오는 선은 원자흡수분광학에서 가장 관심을 갖는 분야이다. 이런 선들을 공명선 (resonance line) 이라 부른다. 각 원소에 대한 원자스펙트럼의 특성은 많은 불연속선으로 나타나고 그들중의 몇몇은 공명선들이다. 다른 선들의 대부분은 바닥상태가 아닌 보다 들뜬 상태에서 나타난다. 공명선들은 덜 민감하다. 실제 원자화에서 대부분의 원자들은 바닥상태에서 발견되기 때문에 이런 들뜬 상태선들은 일반적으로 원자흡광분석에 유용하지 못하다. 빛의 흡수와 분석시료 농도와의 관계, 흡광과 분석시료 농도와의 관계는 흡광의 기본법칙으로 정의

된다.

Lambert's 법칙 : 투명한 매체에 의해 흡수된 광량은 입사광의 세기와는 무관하고, 통과 길이에 비례한다.

Beers 법칙 : 흡광정도는 시료에서 빛을 흡수할 수 있는 원자들의 수에 비례한다.

Beer-Lambert 법칙을 수학적으로 나타내면 :

$$A = \log \left(\frac{I_o}{I_t} \right) = abc$$
$$A \propto c$$

Where:

A = 흡광도

I_o = 입사광 세기

I_t = 투과광 세기

a = 흡수계수

b = 길이

c = 농도

즉, 흡광은 어떤 주어진 파장에서 정해진 흡광통로의 길이에서 원소의 농도와 비례한다. 농도가 C인 시료가 어떤 측정된 흡광도값으로 나타나면 농도 2C의 다른 시료는 Beer-Lambert 법칙에 따라 이 흡광값의 2배로 나타날 것이다. 흡광은 주어진 조건에서 원자들에 의해 흡수된 빛의 양을 측정하는 것이다. Beer-Lambert 법칙은 시료에서 분석원소의 농도와 측정되는 흡광과의 관계를 보여주는 것이다. 원리적으로 방정식 (1)로부터 농도를 직접 계산할 수 있다. 실질적으로는 방정식에서 a와 b가 일정하지 않고 규칙적으로 결정되지도 않는다. 원자흡광 분석법을 사용하는 것이고 그리고 나서 미지시료가 흡수한 빛의 양과 비교하는 것이다. 흡광이 분석원소의 농도에 달려있기 때문에 이 절차는 미지시료 농도를 결정하는데 매우 간단하고 정확할 수 있는 반면 기기적인 영향과 이론적인 불확실에 대한 것을 보완해야 한다. 전통적으로 표준시료의 비교와 검량은 그래프로 나타낼 수 있다. 검량선은 각 조건에 따라 그릴 수 있고 측정된 흡광도와 원소농도를 비교해서 그릴 수 있다. Beer-Lambert 법칙에 따르면 이 그래프는 직선이고 미지

시료의 농도는 그래프에 견주어 바로 결정될 것이다.

다음 장에서 논의 되겠지만 스펙트럼의 영향과 관련된 몇 가지 요인과 기기적 설계로 인하여 검량선이 이론적인 직선으로부터 (특히 높은 흡수에서) 편차가 일어 날 수 있다.

제 2 장. 광 원 (Light Sources)

개요 (General)

속빈음극램프 (Hollow Cathode Lamps)

작동조건들 (Operating Condition)

다원소램프 (Multi Element Lamps)

중수소램프 (Deuterium Lamps)

개요 (General)

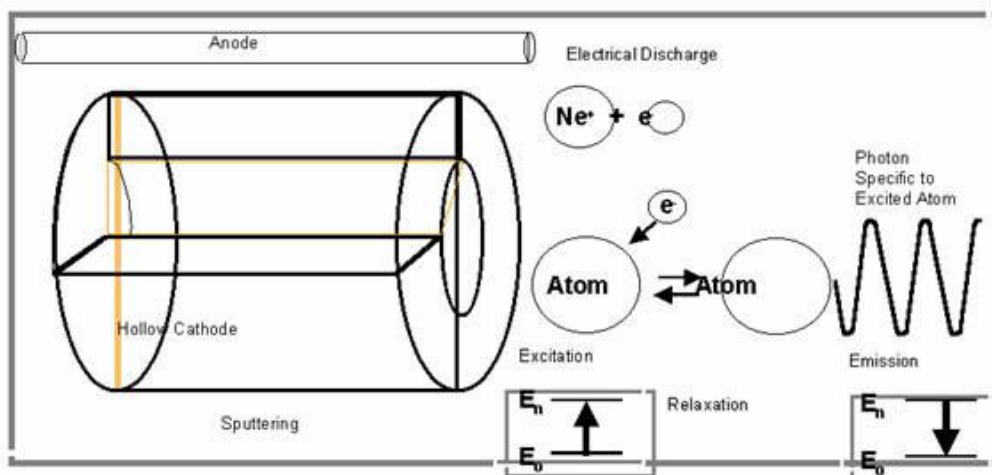
연속광원과 선광원이란 어떻게 다른가? 가장 흔한 연속광원은 집에서 쓰는 백열등이다. 이런 광원의 형태는 약 300nm에서 넓은 파장의 빛을 방출하고 멀리 적외선 범위까지 확대된다. 반대로 선광원은 불연속 파장에서 빛을 방출한다. 예를 들어 노란색 가로등이 흔한 예이다. 이런 램프들은 나트륨 증기를 함유하고 단지 두 개의 불연속 파장인 589.0nm 와 589.6nm에서 빛을 방출한다. 이것이 잘 알려진 나트륨 'D' 선이다.

실제의 원자흡광광도계에서 광원은 측정하고자 하는 원자에 대한 원자흡광이 일어나는 것과 마찬가지로 같은 파장에서 빛을 정밀하게 방출하는 것이

필요하다. 편리하게도 원자방출과 흡수파장이 동일하기 때문에 이것은 같은 원자 스펙트럼을 방출하는 광원으로 사용해 왔다.

속빈음극램프 (Hollow Cathode Lamps)

전형적인 속빈음극램프는 적절한 양극과 음극으로 구성되어 있으며 낮은 압력하에서 유리로 싸여있다. 600볼트 이상의 고전압이 전극을 통해 공급되었을 때 양전하를 띤 기체 이온은 음극에 충격을 가하고 음극에서 사용된 원소의 원자를 분리시킨다. 이런 원자들은 충돌과정에서 연속적으로 들뜨게 되고 그 원소의 스펙트럼이 발생하게 된다. 어떤 음극들은 니켈, 철, 구리 등과 같은 순수한 원소들로 간단히 제작된다. 그러나 몇몇 원소들은 기기화하기 힘들고 이런 원소들에 대한 음극들은 분말야금술에 의해 제작된다. 음극 (Cathode)은 운모 (mica) 세라믹 물질 또는 유리 같은 절연체로 싸여져 있다. 이것은 방전으로 음극 내부를 차단하고 방출되는 스펙트럼선의 세기는 상당히 증진되었다는 것을 의미한다. 양극은 음극의 입구 주위의 고리모양일 수 있고 음극 입구 근처의 플래그 (flag)일 수도 있고 음극 또는 편리한 위치에 있는 철사나 막대기일 수도 있다. 양극의 모양이 절연체를 기기적으로 지지해 주는 역할을 할 수도 있다. 램프 윈도우의 재질은 음극에 사용되는 원소의 스펙트럼선을 투과해야 하기 때문에 중요하다.



내부에 채우는 기체는 대기압의 1/50 정도 밖에 안되는 10-15 torr 압력하에서 아르곤이나 네온이 쓰인다. 네온이 아르곤보다 더 높은 신호 세기를 갖기 때문에 네온을 더 선호한다. 그렇지만 네온선이 원소의 공면선에 아주 근접하게 나타나는 곳에서는 아르곤이 대신 쓰인다. 속빈음극램프가 화학적 원소의 선스펙트럼을 만드는 유일한 광원일 뿐만 아니라 원자흡광광도계가 받아들일 수 있는 가장 일반적인 광원이다.

(a) 속빈음극램프는 매우 좁은 선을 방출한다. 피크 흡수를 측정하기 위해서 광원선의 폭은 흡수선의 폭보다 훨씬 더 좁아야 한다. 불꽃에 있는 원자 흡수선의 폭은 압력에 큰 영향을 받고 표준적으로 0.01nm이다. 속빈음극램프에 있는 원자들은 상당히 낮은 압력과 온도로 되어 있는 환경에 둘러싸여 있다. 결과적으로 방출선의 폭은 흡수선 폭의 약 1/10 정도이다.

(b) 속빈음극램프의 방출선은 같은 에너지 전이를 발생시키기 때문에 흡수선과 같은 그 파장에 정밀하게 고정되어 있다. 이것은 고유한 최적의 흡광을 위해 정확히 그 파장에서 방출 신호를 발생시킨다는 것을 의미한다.

(c) 속빈음극램프는 원자흡광에 의해 결정되는 모든 화학적 원소에 쓰일 수 있다. 이런 모든 원소들 중 한 두 가지가 음극 안에 있는 함유물로 적당하다.

(d) 속빈음극램프는 작동이 쉽다. 필요한 모든 것은 전류나 전압 등이 전극에 맞게 연결되어 있어야 한다.

(e) 속빈음극램프는 모두 안전하고 강하다. 신호의 적당한 세기는 대부분이 원소에 이용가능하다. 그래서 세기가 가장 일반적인 제한요인은 아니다. 흡광도는 광원의 세기와 별개라서 신호의 세기가 증가함으로써 흡광도를 증가시키지는 않는다. 그러나 신호와 노이즈 수준은 필연적으로 대부분의 분광학적 기술에 있어서 원자흡광과 관련되어 있다.

(f) 속빈음극램프는 경제적이다. 대부분의 제조회사는 5000mA 시간 또는 2년 정도 수명을 보장한다. 이것은 5mA 로 사용할 때 1000시간 정도 사용한다. 일정하게 사용하면 이것은 수천 번의 측정이 가능하다.

작동조건들 (Operating Condition)

실질적인 작동을 위해 속빈음극램프의 광학통로를 정확히 맞추는 것은 필수적이다. 그러나 이것은 최상의 신호를 얻을 수 있도록 한두 개의 나사로 기기를 맞출 수 있기 때문에 간단한 문제에 불과하다. 한번 램프가 정확히 고정되면 작동 전류만이 주의를 요하는 변수이다. 제작회사는 일반적으로 적절한 작동 전류를 추천한다. 이것은 그렇게 중요하지 않고 그것으로 부터의 약간 벗어나는 것은 분석 감도에 많은 영향을 미치지 않을 것이다. 추천된 전류로부터 많이 벗어나면 많은 영향을 미친다. 만약 램프 전류가 너무 작다면 분석적 신호는 더욱 큰 증폭이 필요하다. 이것은 항상 원하지도 않은 커다란 노이즈를 일으키게 된다. 높은 전류에서 작동램프에 영향을 끼치는 상반된 두 가지가 있다. 하나는 공명선이 넓어지거나 일그러진다. 이런 현상을 자체흡수확대 (Self absorption broadening) 라고 알려져 있는데 공명파장에서 자체흡수, 방전하며 흡수하는 원자에 의한 원인이고 이와 비슷한 원자들의 방출에 의해서도 나타난다.

두 번째는 작동 전류가 증가함으로써 램프 수명이 짧아진다는 것이다. 이런 것들을 명심하면 제작회사의 추천을 실제 잘 이용할 수 있고 여러 시행착오를 거쳐 최상의 신호와 노이즈 비에 대한 검량선을 만들 수 있을 것이다. 가장 중요한 것은 최고 전류를 넘지 않는 것이다.

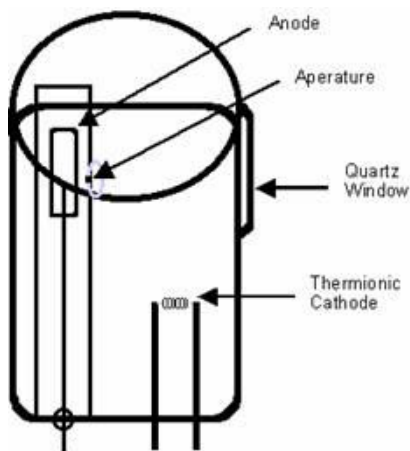
다원소램프 (Multi-element Lamp)

하나의 음극에 원하는 두 개 이상의 원소를 조합함으로써 한 원소이상의 분석에 사용할 수 있는 속빈음극램프를 생산하는 것이 가능하다. 그런 램프는 분석자에게 분명히 편리하지만, 이런 형태의 램프는 한계가 있다. 어떤 원소들의 조합은 그들의 공명선이 너무 밀접해서 서로를 방해하므로 이루어질 수 없다. 이것은 필요한 선을 분간할 수 없고 그러므로 그 조합은 이루어질 수 없다. 일반적인 음극에서 물리적으로 다른 특성을 갖는 원소를 조합하는 것은 기기적으로 어려움이 있어서 불가능하다. 그러나 그런 한계를 벗어날 수 있는 화학 원소들에 대해서는 다원소램프 (Multi-element Lamp) 가 몇 가지 원소들의 일반적 분석을 위해서 편리한 광원으로서 분

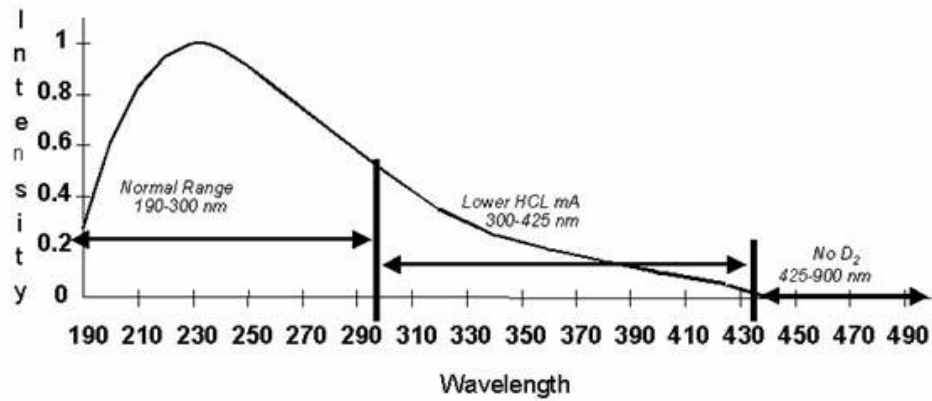
석자들에게 공급 될 수 있다.

중수소램프 (Deuterium Lamp)

연속 광원은 원자흡광분광학에서 또 하나의 응용이 있다. 이것은 원자흡광을 측정하는 것이 아니다. 분자흡수 또는 빛의 산란으로서 발생하는 바탕효과를 교정하고 측정하는 것이다. (바탕흡광은 제 3장에서 논의한다.) 일반적으로 사용되는 광원은 (그림 9) 190nm에서 약 425nm 까지 강한 연속 스펙트럼을 발산하는, 전하를 띠지 않는 D2램프이다. 이것은 대부분의 원자흡광이 일어나는 곳과 바탕 흡수효과가 일어나는 곳을 보완한다. 중수소 기체 (H_2 또는 D_2) 는 선스펙트럼보다 연속스펙트럼이 오히려 잘 발생되기 때문에 사용된다.



- Used to measure non-atomic absorption
- Useful from 190 - 425nm
- Fill gas is Deuterium (D_2)
- Discharge current excites D_2 gas
- High light emission through discharge aperture



중수소램프는 구조와 작동에 있어서 속빈음극램프와는 다르다. 중수소램프는 가열된 전자를 방출하는 음극, 금속 양극과 (그림 10) 둘 사이에 있는 구멍으로 구성된다. 수백 mA 의 방전 전류는 D₂ 기체를 여과시킨다. 방전은 작은 구멍을 통해 통과하고 높은 들뜬 상태의 제한된 지역을 형성하고 파장이 높은 빛이 방출된다. 석영 윈도우는 빛을 분광기의 광학 장치로 전달시켜 준다. 중수소램프에 쓰이는 전류는 광도계에 의해 자동적으로 조절되고 분석자는 단지 장치의 뒤쪽에 있는 스위치만 작동하고 그리고 램프가 정확히 맞는지를 확인한다.

제 3 장. 불꽃 원자화법 (Flame Atomization)

개요 (General)

불꽃 (Flames)

버너-분무장치 (The Nebulizer-Burner System)

분무 (Nebulization)

화합물 분해 (Compound Decompositions)

버너위치 (Burner position)

바탕흡수 (Background Absorption)

이온화 (Ionization)

개요 (General)

성공적인 원자흡광 분석은 바닥상태에서 결합되지 않은 분석원자를 만들어 내고 그 분석원자에 맞는 파장에서 그 원자를 빛에 노출 시키는 것에 달려 있다. 이런 과정은 분석물의 용액을 취해서 그 화합물이 분리될 수 있는 온도로 가열한다. 흑연로 원자화 기술이 넓은 응용 범위에서 다양하게 현시대에 사용되고 있더라도 전통적으로 필요한 열에너지는 불꽃에서 공급되어 왔다. 불꽃은 가장 넓게 쓰이는 분해 매체이고 불꽃 원자화의 원리가 원자흡광 분석을 이해하는데 기초가 되고 있다.

불꽃 (Flames)

원자흡광 불꽃분광의 시작 이래로 다양한 기체 혼합물들이 필요한 불꽃을 만들어 내는데 쓰여왔다. 실험적으로 시도된 다양한 연료/산화제의 조합은 한 가지 방법 또는 분석적인 유용성, 안전성, 비용 또는 편리성 등의 또 다른 이유로 적당하지 않음이 증명되었다. 현재 불꽃 분광학에서는 공기-아세틸렌과 산화질소-아세틸렌이 실제 분석에서 보편적으로 사용되어 왔다. 수소를 쓰는 공기불꽃은 폭 넓게 사용되었고 증기 발생 기술과 연관해서 사용되었지만 현재 증기발생장치는 공기-아세틸렌 불꽃에 의해 또는 전기적으로 가열된 흡수 셀에 의존한다. 공기-수소 불꽃, 산화질소-아세틸렌 불꽃은 몇몇 응용에서 여전히 드물게 사용되고 있으나 현재는 아세틸렌 불꽃으로 대체되는 경향이 있다. 공기-아세틸렌 불꽃은 실제로 사용하는 원자흡광 분석에서 가장 일반적으로 쓰인다. 작동온도는 약 2300°C 이다. 산화질소-아세틸렌 불꽃은 약 3000°C 로 더 뜨겁다. 알루미늄, 실리콘, 바나듐, 티타늄과 같은 내화성이 강한 원소도 원자화 시킬 뿐 아니라 불꽃에 내화성이 강한 희귀원소도 원자화 시킨다.

이런 각각의 불꽃에 대해서 불꽃의 원래 화학적 환경과 작동온도는 사용된 연료-산화제 비율에 달려있다.

이런 것들은 다음과 같은 특징이 있다.

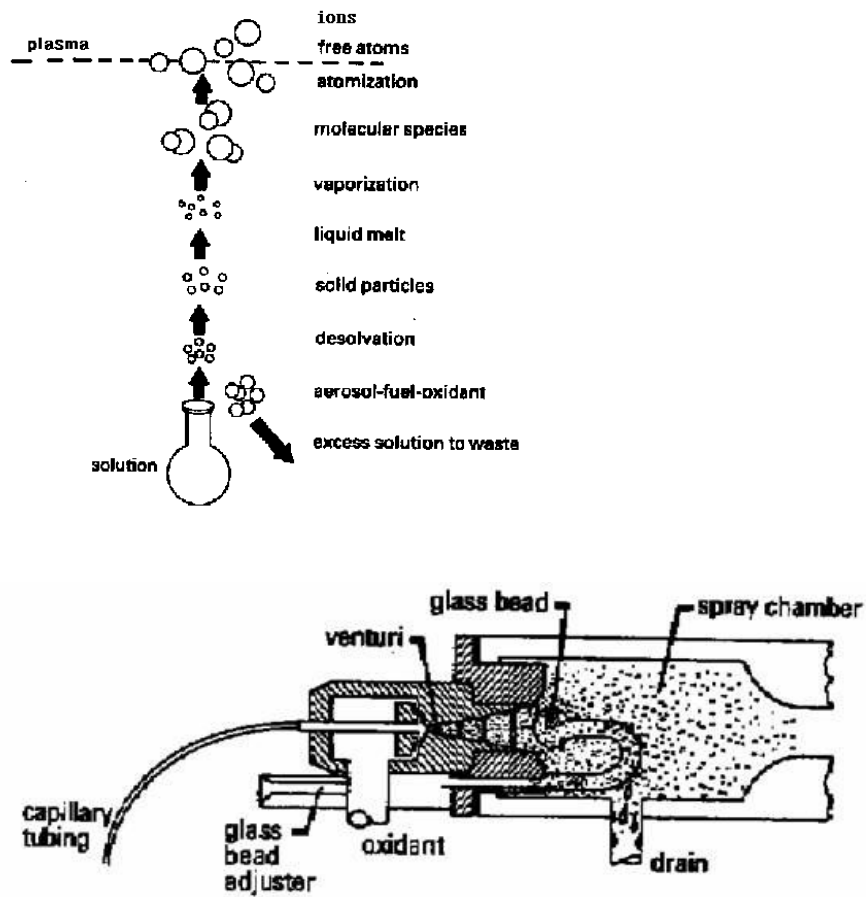
- i) 연료-부족, 또는 산화불꽃 : 고온의 불꽃
- ii) 연료-풍부, 또는 환원불꽃 : 저온의 불꽃
- iii) 화학양론 또는 화학적으로 안정한 불꽃의 온도는 위의 i) 과 ii) 의 중간이다.

표 1은 공기-아세틸렌과 산화질소-아세틸렌에 대한 원소와 농도범위를 나타낸 것이다.

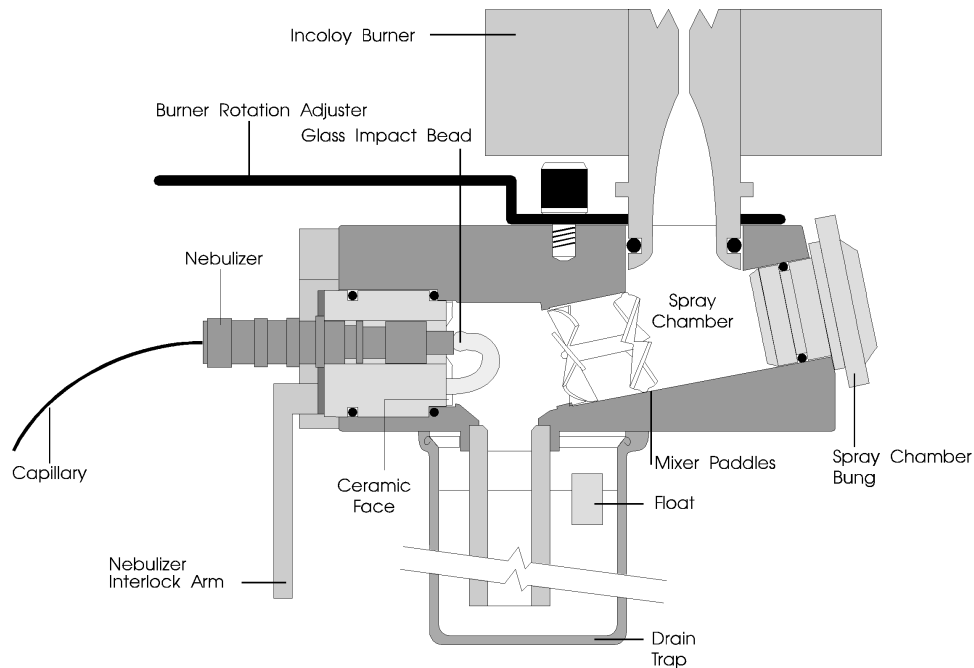
버너-분무장치 (The Nebulizer-Burner System)

원자흡광광도계에서 사용된 버너분무장치는 (그림 12) 계속적으로 분석 용

액을 원자화 시킨다. 용액은 그림 11과 같이 유체 분무기를 이용하여 미세한 입자로 뿌려준다.



작동시 기체는 분무장치를 통과하고 벤츄리 지역을 통과해서 용액을 미세 입자로 분사하여 분무실로 유도된다. 이 고속의 분사는 더 큰 입자가 더 작은 입자로 흩어지며 분무실에 있는 장애물에 부딪친다. 용액의 10% 정도만이 불꽃에 전달될 수 있도록 미세한 입자로 바뀌고 나머지는 분사실 벽에 부딪치면서 밖으로 배출된다. 미세입자와 산소는 연료와 혼합되어 버너로 흐른다.



분무 (Nebulization)

분무장치의 기능은 분석용액이 불꽃에서 효과적으로 분해될 수 있도록 에어로졸 상태로 만들어 주는 역할을 한다. 물리적으로 이런 필요한 입자의 크기는 내경이 5-7 μ m이고 커봐야 20 μ m 정도이다. 분명히 작은 입자는 큰 입자보다 쉽게 건조되고 기화된다. 그러므로 이 장치는 작은 입자를 최대화하는 것이 가장 중요하다.

분무 벤츄리에 대한 유리구슬의 위치는 분무효율, 입자크기, 분석반응에 상당한 요인이 된다. 최적 위치는 용액의 물리적 특성에 달려있고 구슬의 위치를 적당하게 조정할 필요가 있다. 분무장치가 작동하는 압력은 입자크기, 분무효율, 통과율을 결정하는 중요한 요인이다. 실제로 작동 압력은 특별히 제작한 분무기 형태에 맞게 제작회사가 설정한 고정값을 갖는다. 그러나 순간의 작동압력 변동은 이것이 원자화 과정에서 순간 변화를 일으킬 수 있고 분석 정밀성을 떨어뜨릴 수 있기 때문에 피해야만 한다. 불꽃으로 흡수되는 용액의 비율은 그림 15에서처럼 기기적 반응에 영향을 준다. 흡수와 통과비율곡선은 분당 약 6mL 이상이 통과하면 평평해지는 경향이 있다.

이것은 일반적으로 고정된 분무기에서는 실제적인 최상값을 나타내는 것이다. 더 높은 통과 비율에서 장치는 포화되는 경향이 있고 첨가용액은 불꽃에서 효과적인 원자화가 일어나지 않는다. 더욱이 과량의 용액은 냉각효과를 일으키는 불리한 화학적 방해요인이 된다.

측정시료와 표준시료 사이의 통과비율의 차이는 분석적 정확성에 상당한 영향을 미치고 분무화는 특별한 분석에 있어서도 모든 시료와 표준시료에 대해 동일시해야 한다. 이것은 모든 측정시료와 표준시료가 같은 물리적 특징을 갖는다면 성공할 수 있을 것이다. 분무화 효율은 흡수한 용액의 표면장력에 의해 영향을 받을 것이다. 일반적으로 표면장력이 낮을 때 불꽃에 도달되는 용액의 양은 증가할 것이고 분석시그널 역시 증가할 것이다. 그러나 이런 예측이 모든 작동조건하에서 분무화의 용매/용질 장치에 대해 똑같이 이루어지는 것은 아닐 것이다.

통과비율, 용액입자의 크기, 또 그들의 분포는 에어로졸 운동이 널리 일어남으로써 지배되고 이것은 유리구슬의 위치, 주입되는 산소의 압력, 분무장치의 기하학적 구조와 같은 요소들의 지배를 받는다. 그러나 실제 목적은 분석자가 원하지 않은, 측정시료와 표준시료의 표면장력의 차를 알고 있어야 한다. 표면장력은 다음과 같이 제어할 수 있어야 한다.

- (a) 유기용매 또는 용매 혼합물 - 측정시료와 표준시료가 정확히 같은 용매 구성으로 있어야 한다.
- (b) 수용성의 혼합물과 섞임 성이 있는 유기용액에서 에틸알콜과 같은 용매의 적은 양이 표면장력을 많이 변화시킬 것이고 그러므로 그 합성은 주의 깊게 맞춰져야 한다.
- (c) 고농도염은 용액의 표면장력을 증가시킬 것이다. 분무화에서 이 효과는 (a) (b) 보다 적게 영향을 미치지만 측정시료와 표준시료 사이에 배합이 필요할 것이다.

화합물 분해 (Compound Decomposition)

불꽃 원자화 장치가 수 십년 동안 실제로 사용되어 왔지만 불꽃 속에서 분자분해는 단지 한정된 범위에서 연구되어 왔고 정확한 기법은 아직 완전히

이해된 것은 아니다. 가장 간단한 분해는 분석물로부터 일산화물을 거쳐 원자상태에 도달하고, 물론 어떤 일산화물은 다른 것들보다 더 내화성이 강하다. 화학과 열역학적으로 더 복잡한 때는 분해가 간접적인 과정이고, 다양한 중간 화합물들은 분석물이 완전히 원자 형태로 형성되기 전에 불꽃에서 형성된다. 이런 중간 화합물들 중에 몇몇은 원래 화학적 불꽃이 존재하는 C, C₂, CH, CN, NH 와 같은 원소들과 반응으로 형성된다. 이런 반응들에 대해 어떤 것은 분석원자들의 생성을 증진시키고 다른 반응은 분석원자의 생성을 방해하는 내화성이 강한 화합물을 형성시키기도 한다. 어떤 경우는 중간 화합물이 시료에 존재하는 다양한 원소들의 반응에 의해 형성되는 경우도 있다. 어떤 반응에서 어떤 것은 분석원자 생성에 도움을 주기도 하고 방해하기도 한다. 이런 일반적인 개념으로부터 모든 분석 환경에서 모든 원소에 대한 이론적인 화학적 분해를 예측한다는 것은 어렵다. 그러나 실제 실험의 결과로서 어느 불꽃이 특별한 원소에 대해 사용되는가의 이유를 알 수 있다 (표 1). 좀 더 자세히 알아보기 위해 아래와 같이 분석원자의 생성을 방해하는 분해의 어려운 정도, 일반적인 성질 또는 중간반응들의 정도에 따라 세분하여 보는 것이 보다 편리할 것이다.

(a) 공기-아세틸렌 불꽃은 쉽게 원자화 되는 것으로 분류되는 그런 원소에 가장 보편적으로 사용된다. (예: 구리, 납, 칼륨, 나트륨) 이런 간단한 분해에서 분석 화합물은 공기-아세틸렌 불꽃에서 쉽게 분석 가능한 원자로 바뀐다. 간섭들은 무시할 정도로 작고 불꽃에 있는 화학적 환경 (산화, 환원)은 결정적인 요인은 아니다.

(b) 공기-아세틸렌 불꽃으로 또는 산화질소-아세틸렌 불꽃으로도 분석 가능한 원소들이 이런 원소들의 일산화물들은 (A) 에 있는 원소보다 더 분해하기 어렵다. 공기 -아세틸렌 불꽃은 이런 원소들에 유용하다. 그러나 전 분석범위에 적용되지는 않는다. 예를 들어 만약 칼슘나이트레이트 용액이 공기-아세틸렌 불꽃에 흡입된다면 질산염은 일산화물의 더 많은 양이 원자로 바뀔 것이고 더 강한 분석시료가 나타날 것이다. 두 개의 불꽃이 이 범주에서 측정에 사용된 반면에 공기-아세틸렌 불꽃에서 방해는 심각할 수 있고 불꽃의 화학적 성질은 중요하고 (e)에서 서술된 적절한 대응책을 세우는 것이 필요할지도 모른다.

(c) 여기서 원소들은 항상 (b) 의 원자들보다 근본적으로 내화성이 있는 화합물을 형성하고 공기-아세틸렌 불꽃은 그것들을 분석 가능한 정도로 분해시키지 않을 것이다. 이 범주의 모든 원자들은 산화질소-아세틸렌 불꽃에서 분석해야 한다.

(d) 온도가 항상 분해의 주요인은 아니다. 각 불꽃형태에서 불꽃의 화학적 성질 (산화, 환원)은 또한 많은 원소들의 분해 작업에 많은 영향을 미친다. 공기-아세틸렌 불꽃에서 몰리브데늄의 측정에 대해 생각해 보자. 만약 연료와 산소의 비율이 불꽃에 화학적으로 균형을 이루도록 되어 있다면 분해가 일산화물에 한해 진행 되지만 일산화물은 거의 원자로 바뀌지 않을 것이다. 만약 불꽃이 현재 과연료 상태라면 불꽃이 더 차가울 것이다. 그러나 강하게 환원되고 일산화물은 몰리브데늄 원자를 환원시킬 것이다. 비슷하게 질소-아세틸렌 불꽃은 실리콘 원자에 대해 상대적으로 약한 농도로 나타나게 될 것이다. 다른 한편으로 과연료 상태의 산화질소-아세틸렌 불꽃은 상당히 효과적이다. 이 범주에서 측정에 대해 원자의 생성은 온도만의 단순한 문제만은 아니고 불꽃에 있는 화학적 환경과 온도의 적절한 조합이 필요하다.

(e) 이 범주에서의 측정은 측정시료 안에 있는 다른 종류들과 분석원소의 반응에 의해 만들어진 간섭에 의한 특징이 있다. 공기-아세틸렌 불꽃에서 칼슘나이트레이트의 예로부터 이 불꽃이 이용할 수 있는 일산화물의 한정된 비율로 분리되더라도 실질적인 분석을 할 수 있다. 원래 칼슘 질산염 용액이 또한 다른 원소의 규산염의 상당량을 함유하고 있다고 보자. 이런 환경에서 불꽃에서의 반응은 칼슘 규산염이 혼합물의 형태로 나타날 것이다. 불꽃에서 자유 칼슘 원자들의 농도는 규산염 혼합물이 일산화물보다 더 내성이 강하고 분석적 반응이 빈약하기 때문에 상당히 낮을 것이다. 이런 유의 방해는 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 인(P)에서 알루미늄염(aluminates), 실리콘염(silicates), 인산염(phosphate)의 내성의 형성이 분석원소의 생성에 상당한 방해를 일으키기 때문에 상당히 심각할 것이다.

아래의 세 가지 대책이 가능하다.

- i) 산화질소-아세틸렌 불꽃은 그 불꽃이 관련된 화합물의 분해를 위해 충분히 뜨겁기 때문에 간섭을 줄이거나 최소화 할 수 있다.
- ii) 분석원소가 방해물들과 결합하는 것을 막기 위해 완충용액을 넣는다. 그러면 낮은 온도의 불꽃에서도 완전한 원자화가 이루어진다. 예를 들어 과량의 스트론튬염에 원래 calciumnitrate 용액이 첨가되었다면 규산염에 대부분의 스트론튬염이 불게 될 것이고 그래서 그 결과 불꽃에는 더 많은 자유 칼슘 원자들이 있게 된다. 이러한 첨가물을 ‘해방시약’ (releasing agents) 이라 부른다.
- iii) 표준용액은 방해원소에 관해서는 시료와 정확히 일치시켜야 할 것이다. 이것은 시료에 관한 정보가 확실하지 않기 때문에 항상 가능한 것은 아니다. 만약 이것을 예방하지 않는다면 그 결과는 정확한 결과라고 볼 수 없다. 예를 들어 일련의 칼슘 표준용액이 측정되고 검량선을 그렸다면 실리게이트에 많은 농도로 녹아있는 미지의 칼슘 시료가 원자흡광의 방해요인이 되어 결과가 낮게 나타날지도 모른다.

버너위치 (Burner position)

앞에서 정확한 불꽃형태, 적당한 불꽃 화학양론, 적절한 용액 정보가 주어 진다면 분석자는 원자화를 최대화 할 수 있을 것이다. 그러나 효과적인 분석측정이 진행되기 전에 특정 파장이 분석원자단을 직접 통과하는지를 확인하는 것이 필요하다.

자유 분석 원자들은 불꽃 덮개 안에 균등하게 분포되어 있지는 않다. 주어진 불꽃 조건하에서 분석원자들은 불꽃의 다른 부분보다 더 밀집된 부분이 있을 수 있다.

최대의 분석 시그널은 특정한 파장에서 빛이 최고 밀집지역을 직접 통과할 때 얻어진다. 불꽃에 있는 이 지역의 위치는 모든 분석에 대해 이상적인 것이 아니다. 모든 분석 위치에 자동적으로 맞도록 버너의 위치를 한곳에 고정시킬 수는 없다. 그러므로 최대의 분포지역이 광학통로에 맞도록 하기 위해 버너의 위치를 각 분석에 맞게 조절하는 것이 필요하다. 모든 기기는 최대의 흡광도를 얻을 수 있도록 분석자들이 버너의 위치를 조정할 수 있도록 되어 있다. 또한 연료와 산소의 비율을 선택하는 것과 화학양론이 일어나는 것을 선택하지 않고 모든 기체흐름을 변화시키는 것 또한 불꽃에

있는 분포지역을 분화시키는 것을 알고 있어야 한다. 결과적으로 불꽃의 조건이 변할 때마다 최대의 흡광을 얻기 위해 버너의 높이를 재조정 하는 것이 필요하다. 버너를 통과하는 광학통로가 원자분포지역에 맞게 통과할 수 있도록 버너를 회전하여 통과길이를 줄일 수 있다. 또 이런 기술은 정량분석에서 논의되겠지만 실험하는 농도범위 확대에 때때로 사용된다.

바탕흡수 (Background Absorption)

원자흡광분광의 중요한 성질중의 하나는 화학원소의 특성에 맞게 특정한 파장에서 흡광이 일어나도록 하는 데 있다. 이론적으로 진행되는 흡광이 분석원소의 존재에 직접적으로 관련되어 있다. 그리고 흡광이 일어나는 정도는 원자단의 밀도에 달려 있다.

그러나 실제로 분석신호는 원자흡광보다 다른 것에 의해 약해진다. 이것은 그들이 주어진 원자분포에 대한 것보다 더 높은 흡광도가 나타날 것이 분명하고 따라서 분석결과는 적합하지 않게 될 것이다. 바탕흡광의 주요 원인은 분자상태 흡광과 산란이다. 분자흡광은 불꽃이 시료의 모든 화합물을 분해할 수 있는 만큼 충분히 뜨겁지 않을 때 일어난다. 다른 분자들은 이때 빛을 흡수한다. 흡광 스펙트럼이 분석파장과 중첩된다면 어떤 분자흡광은 분석적으로 유효한 흡광신호와 동시에 측정될 것이다. 불꽃은 그 자체적으로 흡광이 일어나기도 하고 특히 그것은 낮은 파장에서 주로 일어난다.

빛의 산란은 측정시료가 용해된 고체의 높은 농도를 가질 때 나타날 수 있다. 여기서 다시 불꽃은 시료로 완전히 분해할 만큼 충분히 뜨겁지 않고 고체 미립자들은 불꽃의 여러 지역에 남아 있을 것이다. 이런 미립자들은 불규칙적으로 운동을 하고 들어오는 빛을 산란시키며 이것은 흡광이 일어나지 않더라도 흡광신호로 나타날 것이다. 불꽃원자 장치에서 분자흡광과 빛 산란은 측정이 검출한계와 밀접한 관련이 없다면 무의미하다.

바탕흡광이 문제가 될 때 더 낮은 파장에서 일어나는 실제의 상황들이 있다. 그러나 그 상황은 약간씩 다르다. Ash 단계에서 원하지 않은 혼합물을 완전히 제거하는 것과 분석원소의 손실을 줄이는 것이 필요하다. 이런 조건들 하에서 분자들은 원자화 단계에 있는 동안 존재할 수 있고 상당한 바탕흡광이 일어날 것이다. 일반적으로 바탕보정장치의 사용은 바탕흡광을 보완해 줄 것이다. 흑연로 분석을 하는 동안 표준시료와 측정시료의 화학적 변

화에 의한 문제를 최소화하고 줄일 수 있다. 이런 상황들은 정량분석에서 더 자세히 논의한다.

이온화 (Ionization)

원자흡광 측정은 특정한 스펙트럼을 흡수하는 자유 중성원자들의 존재에 의존한다.

상승하는 온도에서 원자는 스펙트럼 흡수를 동반하며 이온화된다. 이온화는 원자의 최외각 전자를 잃어버리는 것을 의미한다. 이런 전자가 공명 흡광선으로 정의되는 에너지 준위변화가 포함되어 있기 때문에 이 과정에서 흡광이 일어나지 않는다. 이온화 되는 정도는 각 원소에 대해 다르고 전자들을 제거하는데 필요한 에너지에 따라 다르다. 이 에너지는 여러 방법으로 공급된다. 원자 흡광을 위한 주요 광원은 불꽃의 열이다. 특히 산화질소-아세틸렌 불꽃에서 많은 원소들은 적어도 부분적으로 이온화 되지만 그 이동할 수 있는 에너지는 전자 하나를 떼어내고 단독으로 이온화 시킨다.

이런 이온화 현상을 갖는 원자는 특별한 원소의 순수한 용액에 적용된다. 분석원자보다 낮거나 비슷한 이온화 경향이 있는 다른 원소의 증대는 분석원자의 이온화를 확대시킬 것이다. 염화나트륨 용액이 불꽃에 분사된다면 중성나트륨 원자들과 나트륨 이온들 사이의 평형은 온도에 의존한다. 과량 칼륨 용액이 염화나트륨 용액에 혼합되었다면 K는 Na와 비슷한 작용을 할 것이다. 이 두 용액의 이온화 자유원자를 생산하기 때문에 질량 작동의 법칙은 이온화 평형을 이루고 결과적으로 나트륨 원자흡광 측정에 대해 더 많은 흡광이 일어날 것이다. 작용의 결과는 쉽게 볼 수 있다. Na를 함유하고 있는 표준시료들이 사용되었다면 이온화는 상당히 원자흡광도를 줄일 것이다. 그때 마찬가지로 K를 함유한 시료가 측정되었다면 Na 원자들의 이온화 되는 정도는 K의 존재 때문에 줄어들 것이고 결과적으로는 상대적으로 더 높은 원자 값을 얻게 될 것이다. 실제로는 이온화 때문에 생기는 간섭을 피하기 위한 효과적인 방법은 이온화되기 쉬운 고농도 시료가 표준시료와 측정시료에 완충용액으로 쓰인다. 이 원소의 농도가 분석원자보다 더 높다고 가정하면 그것의 이온화 경향은 더 낮은 것이고 근본적으로 분석원자의 이온화가 진행되는 것을 효과적으로 억제할 것이다. 그들의 낮은 이온화 경향 때문에 Na, K 과 Ce은 이온화 완충용액으로 쓰인다.

제 4 장. 흑연로 원자화(Furnace Atomization)

개요 (General)

작동원리 (Operating Principles)

흑연로 원자화기 (Practical Graphite Tube atomizers)

건조와 탄화 (Dry and Ash)

개요 (General)

원자흡광광도계의 불꽃 원자화 장치는 비교적 사용법이 간편하며 좋은 결과치를 나타낸다. 그렇지만 불꽃 원자화 방법들은 분석범위가 비교적 좁다는 한계성을 가진다. 이 한계를 극복하기 위한 필요성은 분석시 불꽃 원자화 방법보다 100배 이하의 농도에서도 측정이 가능한 (100배 정도가 좋다) 흑연로 원자화장치의 커다란 발전을 가져왔다.

작동원리 (Operating Principles)

비록, 흑연로 원자화기들의 상세한 설계와 구성은 차이점이 있으나 그들은 모두 같은 기본적인 과정을 수행한다. (자유분석 원자단을 발생시켜 원자흡광을 측정한다.) 그것은 단순한 형태이며, 이 과정은 세 단계로 이루어진다. (a) 건조단계로 시료에서 용매가 제거된다.

(b) 탄화 (Ash) 단계로 유기분자들이나 무기물질이 제거된다.

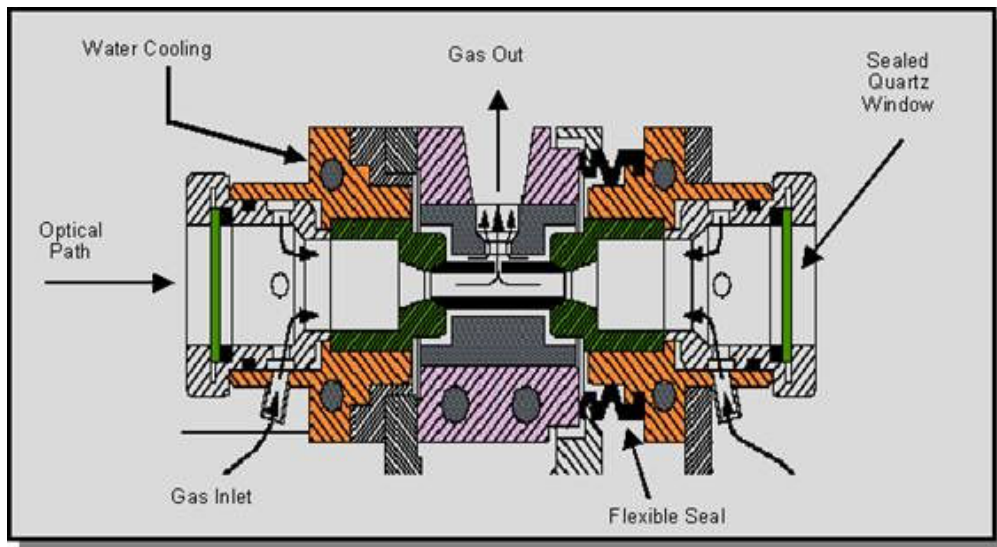
(c) 원자화 단계로 자유분석 원자들이 분광광도계의 광통과로와 일치하는 경계구역에서 발생한다.

원자화 단계에서 측정되는 흡광 신호는 깨끗한 봉우리 (peak) 이다. 이 봉우리의 높이와 선포는 시료 내에 존재하는 분석물의 총량과 관련 있다. 봉우리 특성은 도표기록계 (Recorder, plotter) 위에 나타낼 수 있고, 또 그들

은 분광광도계 내에 포함된 전자 측정기들로 측정할 수 있다. 기기들은 하나의 봉우리로부터 높이와 선폭측정치를 독특하게 나타낸다. 이 기기는 불꽃 원자흡광 방법에서 시료의 농도 값을 설정하기 위해서 표준시료와 측정 시료로부터 비교 측정치를 필요로 한다. 근본적으로, 불꽃 원자화기나 흑연로 원자화기는 동일한 최종 측정치를 갖는다. 노출된 자유 분석 원자들이 공급되어 특정 과정에서 나타난다. 비록 동일한 최종 측정치는 두 기기로부터 얻어진다 하더라도 분자 분리 역학과 원자생산 과정에서 효율의 큰 차이점이 있다. 불꽃 분석 시, 온도보다는 불꽃의 화학적 성분이 일반적으로 자유원자 비율을 최대화 하는데 더 중요하며, 변환 비율은 낮다. - 분무된 시료의 약 10% 만이 광통과로에서 측정되는 자유원자 단으로 변환된다. 흑연로 원자화기에서 분자분리는 최종온도의 설정, 이러한 온도에 도달하는 속도와 뜨거운 흑연의 환원조건에 의해 통제된다. 변환 비율은 모든 이용 시료가 광통과로에서 원자단 생산에 사용되기 때문에 전반적으로 높다. 이런 식으로 분석 농도를 제공하며, 흑연로 원자화기 내의 원자단은 불꽃 원자화기에서 보다 농도가 높다. 따라서 흡광도를 측정하면 그 값이 높다. 실제 분석 시, 유효흡수 범위 내의 측정치는 불꽃 방법에서 사용된 농도보다 더 낮은 농도에서 구할 수 있다.

흑연로 원자화기 (Practical Graphite Tube atomizers)

흑연로 원자화기의 실질적인 기능은 그림 21에 나타나 있는 원자화기의 구성과 기능으로 설명할 수 있다. 흑연관은 수냉식 금속 블록 내에 위치한 두 전극 사이에 설치되어 있다.



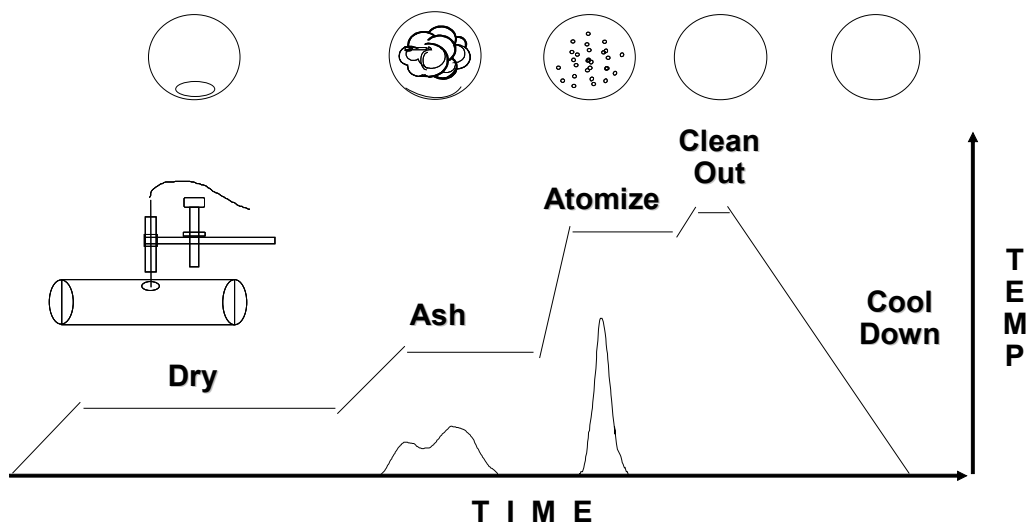
빗장걸이 (Toggle) 장치는 흑연관을 고정시킨다. 그리고 흑연관을 다른 관으로 교체하기 위해 열리게 할 수도 있다. 전극과 관 사이의 접촉 범위는 상대적으로 작다. 따라서, 관은 낮은 전압 하에 높은 전류가 통과하면서 저항열이 발생한다. 주입가스 (보통 아르곤이나 질소) 는 전극의 각 끝을 통해 흐르고 급속한 산화로부터 원자화기의 안과 밖의 표면을 보호한다. 관은 상대적으로 뜨거운 가스나 원자들이 관통할 수 없는 열분해 흑연 (Pyrolytic graphite)으로 내부가 덮혀 있다. 열분해 흑연은 일반 흑연보다 산화에 대해 더 저항성이 크고 화학적으로 반응하지 않는다. 실제적인 분석에서 작은 양의 시료 (보통 20-40ul 사이)는 관 상단부의 주입구를 통해 원자화기 관 안으로 주입된다. 시료는 마이크로시린지를 사용해 수동으로 주입할 수 있으며, 또 그 과정을 자동시료 주입기 (Automatic sample dispenser) 의 조작에 따라 자동화할 수 있다. 원자화기는 미리 결정된 프로그램에 따라 가열된다.

건조와 탄화 (Dry and Ash)

첫 번째 가열 (건조) 단계에서 용매는 끓는점에 가까운 온도에서 시료로부터 증발한다. 증발은 거품화나 튀는 현상에 의한 기계적 손실을 피하기 위

해서 천천히 진행되어야 한다. 건조단계가 끝났을 때, 원자화기 관내의 나머지는 용해된 고형물과 저휘발성 화합물의 시료 혼합물과 함께 분석원소를 함유한 물질이 얇은 껍질로 이루어져 있다.

탄화단계에서 혼합물은 열분해, 증류, 연소 등의 과정을 거치면서 중간온도에서 열적으로 분해된다. 그 목적은 원자화기 안에 분석원소가 유지되는 동안 혼합물 성분을 모두 제거하는 것이며 화학적으로 안정한 형태이기 때문에 원자화는 혼합물로부터 방해 받지 않고 진행될 수 있다. 이 단계가 끝났을 때 나머지는 분자형태인 분석원소로 이루어졌고 최소한의 다른 화합물(일반적으로 무기염류)은 탄화온도에서 열적으로 안정될 것이다. 최종단계는 불활성 가스 상태의 고온(3000℃)에서 분자들의 분리이다. 이 광통과로 내의 자유 원자단 발생 때문에 원자흡광 측정이 가능하다. 이 3단계 배열(건조, 탄화, 원자화)의 원자화 과정이 편리하지만 현대의 흑연로 원자화기들은 3단계 배열보다 여러 단계의 프로그램을 사용한다. 완벽한 원자화 프로그램은 여러 단계로 나뉜다. (보통 8-20 사이). 각 단계를 진행시간, 온도 증가 속도, 최종단계의 온도를 따로 따로 프로그램 시킬 수 있다.

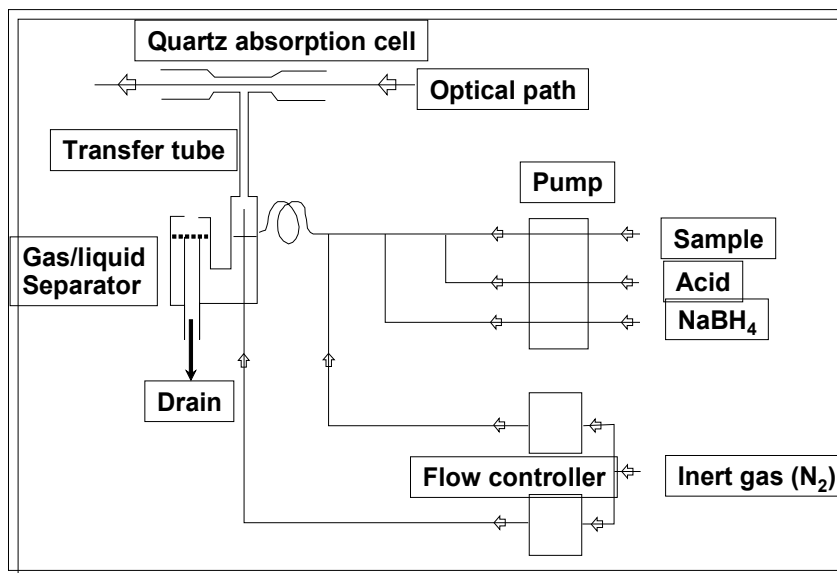


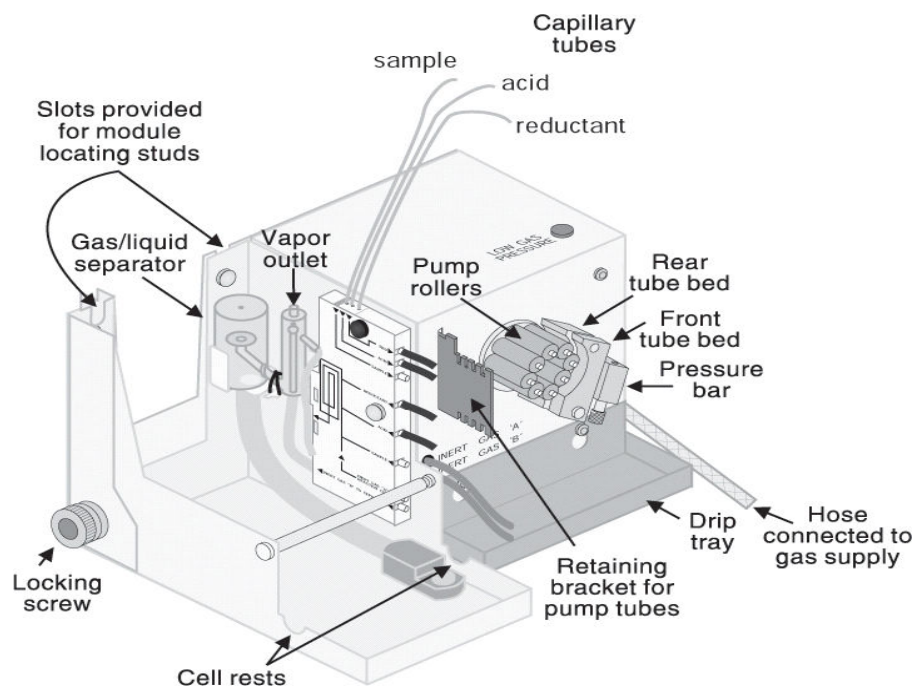
제 5 장. 화학적 원자화 장치 (Vapor Generation)

전통적인 불꽃 방법으로 검출하기에는 농도가 너무 낮아 어려움을 겪는 몇몇 중요한 원소들이 있다. 이런 몇몇의 원소들에 대해, 특히 증기발생 기술은 검출할 수 있는 농도로 낮출 수 있도록 발전되었다.

안티몬 (Sb), 비소 (As), 비스무트 (Bi), 셀렌 (Se), 테릴륨 (Te), 주석 (Sn) 등은 기체 상태의 수소에 원소들을 화학적으로 환원 시키고 가열된 석영관 내에서 수소를 분리함으로써 측정할 수 있다. 화학적으로 그 절차는 간단하다. 환원은 NaBH_4 펠렛이나 용액을 산성화 된 시료에 첨가함으로써 발생된다. 시약의 농도는 최적의 시료 (수소증기 화합물) 가 생성되도록 주어진 정량 반응상태에 따라 정해진다.

수소증기는 공기-아세틸렌 불꽃에 가열된 석영관 내를 질소가 연속적으로 흐름으로써 휩쓸려 이동한다. 수소증기 화합물들은 원자화되고 흡광신호는 증기가 석영관을 통과하는 동안 분리가 잘 된 피크 (peak) 로 측정된다. 증기 발생장치는 아래 그림에 나타나 있다.

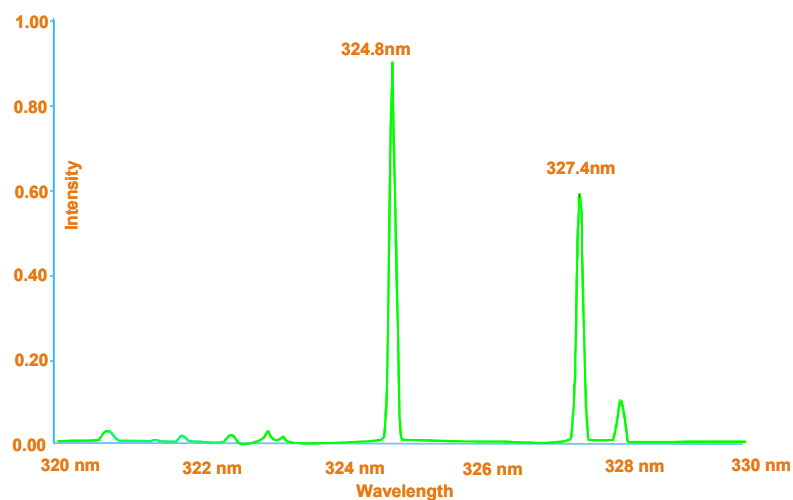




수은 측정은 수소 방법에서 사용한 것과 같은 증기 발생기에서 수행되나, 기체 상태 수소의 형성은 필요하지 않고 불꽃도 필요 없다. 산성용매에서 수은화합물은 염화 제1주석의 자유원소로 변하고 수은증기는 질소의 연속적인 흐름에 의해 석영용기로 휩쓸려 이동한다. 마찬가지로 흡광신호는 분리가 잘 된 피크(peak)로 측정된다.

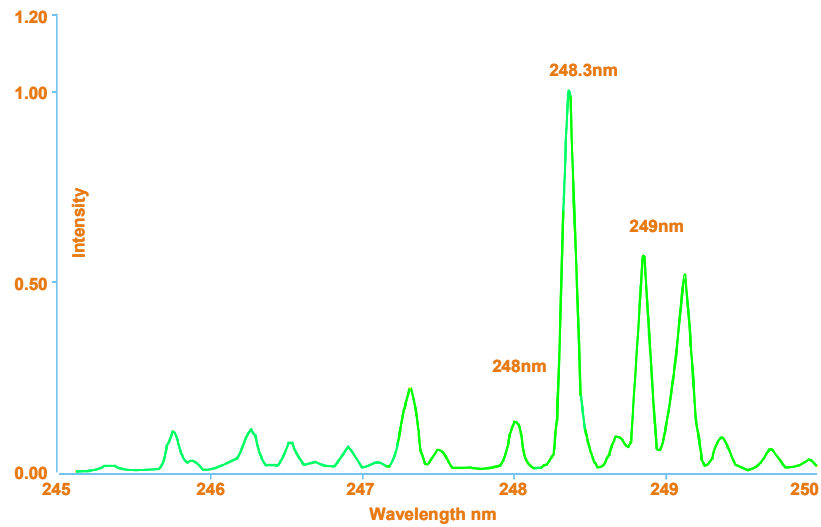
제 6 장. 단색화장치 (Monochromators)

단색화장치의 기능은 속빈음극램프에서 방출되는 스펙트럼선으로부터 하나의 원자공명선을 분리시키는 것이다. 결과적으로, 단색화장치는 정해진 좁은 영역의 스펙트럼만을 통과시키는 조절 가능한 필터 (Adjustable filter) 와 같은 기능을 갖는다.

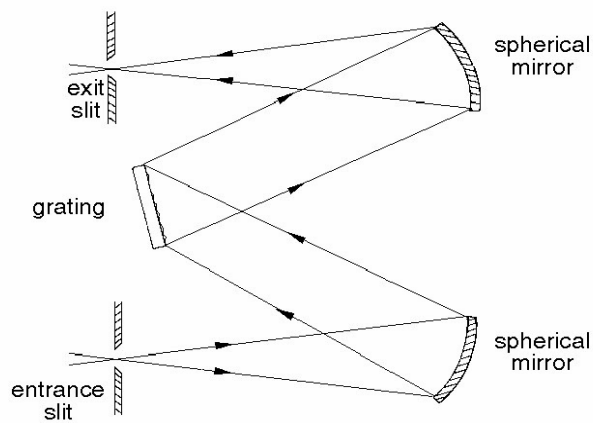


324.7nm 부근의 구리 원자스펙트럼

이상적인 단색화장치는 단지 공명선만 분리해야 하고 다른 모든 파장은 차단해야 한다. 몇몇 원소들의 공명선 분리는 쉽지만, 다른 원소들은 상대적으로 어렵다. 예를 들어 구리는 324.7nm 공명선으로부터 2.7nm 떨어진 곳에서 비교적 깨끗한 스펙트럼선을 가진다. 다른 한편으로, 니켈은 231.7nm 와 232.1nm에서 상당히 강한 선들이 존재한다.



서로 다른 파장들을 구별하는 능력 (보통 분해능이라 일컬음) 은 단색화장치의 매우 중요한 특성이다. 매우 정교한 단색화장치는 0.01nm 나 그 이하의 아주 작은 파장들을 분리하는 능력이 있다. 반면 원자흡광광도계에서 전형적인 필수조건은 약 0.2nm 슬릿간격(bandpass)이다.



몇몇 방법들이 스펙트럼에서 필요한 파장을 분리하는데 사용되며, 일반적으로 회절발 (grating) 단색화장치가 흡광광도계에 사용된다. 회절발(grating)

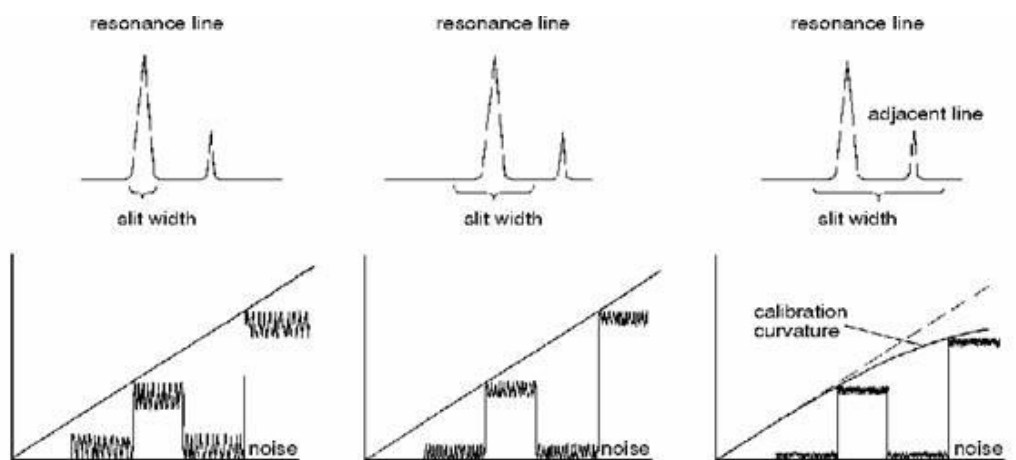
단색화장치 설계의 한 형태가 그림 26에 나타나 있다.

이 독특한 배열은 Czerny-Turner 배치이다. 다른 설계의 단색화장치는 광학 구성상의 배열은 다르지만 그 운영 원리는 모두 같다.

빛은 광원에 의해 방출되어 슬릿을 통과하여 첫 번째 거울에 도달할 때까지 퍼지며 그 거울은 퍼진 빛살을 평행하게 조정하여 회절발(grating) 쪽으로 향하게 한다. 회절발 (grating) 은 한쪽 표면이 반사율이 좋은 알루미늄으로 덮혀 있는 유리블록으로 구성되어 있다.

그 알루미늄 표면은 많은 수의 미세한 홈들이 그어져 있으며 보통 1mm 당 약 500-3000개 홈이 있다. 이 홈은 일직선이며 일정한 간격을 가지고 평행한 톱니모양이어야 한다. 이들 홈에 빛이 도달하면 상호 간섭과정에 의해 회절되고 그 빛은 각 파장에 따라 다른 각도로 분산된다. 그 결과로 스펙트럼은 회절발(grating)의 표면 위에서 넓은 각도로 펼쳐진다. 회절발(grating)을 회전하면 성분파장 중의 한 파장만이 두 번째 거울을 통해 출구슬릿 위로 초점이 모아진다. 스펙트럼 중 나머지 파장들은 두 번째 거울 위에 도달하지 않았거나 출구슬릿으로부터 떨어진 곳에 초점이 모아진다.

회절발의 선밀도가 높으면, 분산각이 커진다. 슬릿의 간격은 근접파장을 분리 조절하기 때문에 슬릿의 간격은 단색화 과정을 수행하는데 중요한 결정요소이다. 슬릿이 단색화장치에서 전달하는 빛의 양을 조절할 수 있기 때문에 슬릿의 간격을 잘 조정해야 한다. 슬릿의 폭이 너무 넓으면, 빛의 투과량이 많고 신호 대 잡음비는 우수하나 공명선은 다른 선으로부터 분리되지 않고, 측정치는 비정상적인 곡선으로 나타난다. 반대로, 슬릿의 폭이 너무 좁으면 분리능은 좋아지나 빛 투과량이 줄어들기 때문에 신호 대 잡음비는 나빠진다.



제 7 장. 광학장치 (Optical Systems)

장치 (Systems)

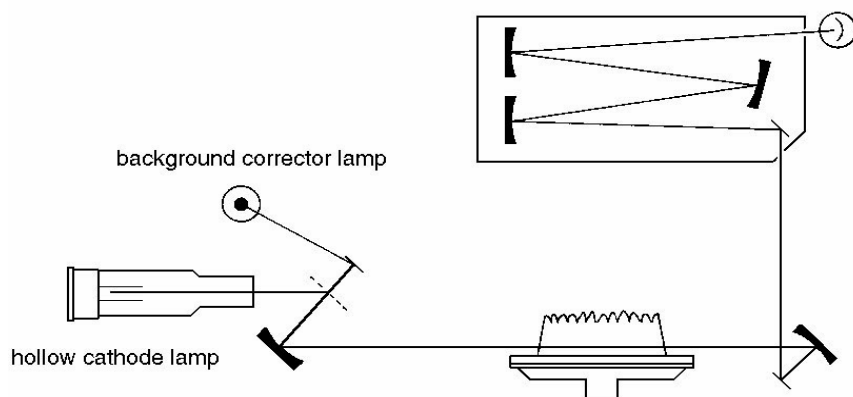
바탕보정 (Background Correction)

렌즈 (Lenses)

반사경 (Mirrors)

장치 (Systems)

원자흡광광도계에서 광학기기의 기본적인 용도는 광원으로부터 빛이 모이면 직접 분석원자단을 통과시키고 단색화장치 내로 보내준다. 광학상의 배열은 각각 단일광선배열과 이중광선배열이 있다. 거울이나 렌즈는 연결 요소로 사용된다. 단일광선배열의 거울장치는 아래 그림에 나타나 있는데 많은 장비에서 사용되고 있다.

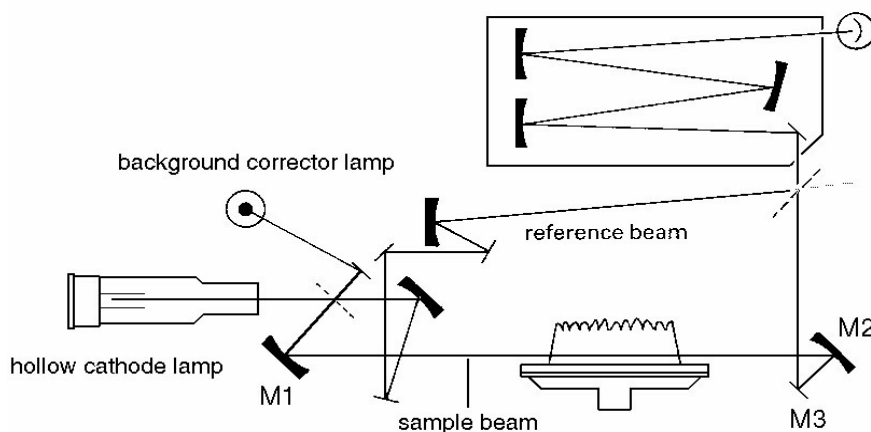


둘째 거울은 불꽃의 중심으로 (또는 다른 원자화장치로) 속빈음극램프의

빛을 모아준다. 셋째 거울은 평면거울에서 진로가 바뀐 빛살을 모으며, 그 빛은 꺾여서 단색화장치의 입구슬릿을 통과한다.

단일광선배열의 구성을 보면 광원으로부터 나온 빛은 불꽃을 통과하여 단지 하나의 통로를 통과한다. 이 기기에서 단일광선의 배열은 시료주입 전의 빛의 세기 I_o 의 측정과 시료를 넣은 후의 세기 I_t 의 측정이 필요하다. 따라서 단일광선 기기는 분석하는 동안 안정된 광원에 의존하며 즉, I_t 가 측정되는 동안 I_o 는 변하지 않아야 한다. 요즘의 속빈음극램프는 일정한 예열시간을 거친 후에 안정하게 유지된다. 그러나 약간의 변동(drift)이 실험에 부적합한 경우가 종종 있다.

이중광선 기기는 아래 그림에 나타나 있는 것처럼 I_o 의 변화를 교정하도록 설계되어 있다. 광원으로부터의 빛은 석영판의 일부를 알루미늄으로 처리한 광선배분기에 의해 조절된다. 시료로 가는 광선은 거울 M1에 의해 모아져 불꽃을 통과하고 거울 M2와 평면 거울 M3를 통과한 후 단색화장치의 입구 슬릿으로 향한다. 광선배분기를 통과한 비교광선은 거울의 두 번째 배열에 의해 단색화장치의 입구 슬릿으로 조정되며 이 광선은 불꽃을 통과하지 않고 단색화장치로 들어간다. 회전하며 반사하는 초퍼 'C'는 단색화장치의 입구 슬릿 부근에 위치하며 단색화장치로 향하는 시료광선과 비교광선을 교대로 통과시킨다. 이런식으로 I_o 와 I_t 의 세기는 번갈아 빠른 주기로 비교광선의 세기 I_o 는 거의 균일한 상태로 측정되며 이의 변화는 즉시 보정된다. $I_o : I_t$ 의 비는 전자적으로 계산되며 그 계산은 연속적으로 I_o 의 세기를 수정할 수 있고 최종 분석결과는 광원 세기의 변화에도 영향을 받지 않는다.



바탕보정 (Background Correction)

제 3장에서 기술한 바, 측정부위 (불꽃 또는 흡광경로)에 있는 분자의 원소나 고체입자들에 의해서 빛이 산란될 때 바탕간섭이 일어난다. 이것에 대한 보정은 연속광원 (대개 D₂-Lamp) 의 도움으로 인하여 비교적 간단하다. 그런데 속빈음극램프 사용 시 얻어지는 신호는 총흡광 (원자흡광과 바탕흡광의 총합) 이며, 연속램프로부터 얻은 신호는 단지 바탕흡광일 뿐이다. 이와 같은 광학적 배치는 속빈음극램프와 연속램프로부터의 반사가 측정지역 광학경로에 정확하게 일치한다.

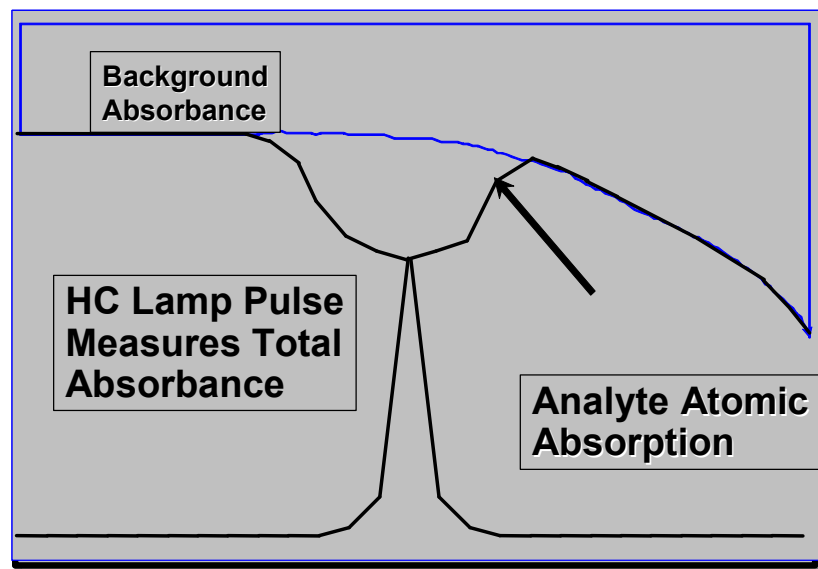
전자적으로 총흡광신호에서 바탕신호를 빼주어 분석결과는 바탕간섭이 보정된 값이 된다.

속빈음극램프 (HC Lamp) 신호 = 원자흡광도 + 바탕흡광

중소수램프 (D₂ Lamp) 신호 = 바탕흡광

전자적으로 계산된 신호 = 원자흡광도

이중광선 기기는 속빈음극램프로부터의 방사처럼 시료광로와 비교 광로를 동시에 통과한다. 두 광원의 세기는 이와 같이 동시에 측정할 수 있다. 양쪽 광원세기의 변화는 바탕보정의 정밀도를 유지하기 위해 자동적으로 보정되어 진다.



렌즈 (Lenses)

렌즈의 초점거리는 파장에 따라 변한다. 왜냐하면 굴절율은 파장에 의존하기 때문이며 300nm 이하에서 예민하다. 일반적으로 렌즈를 사용하는 광학 기기는 파장이 바뀔 때 렌즈의 재배치, 불꽃교체 또는 속빈음극램프의 교체 등이 간단하지 않다. 그리고 선택된 파장에서 스펙트럼의 다른 범위에서 발생하는 손실을 감안하여 렌즈를 설계해야 한다.

렌즈의 설계는 보통 UV 영역을 위주로 한다. 왜냐하면 분석신호들이 대부분 UV 영역이며 평균 굴절율이 250nm 근처이기 때문이다. 렌즈는 좋은 재료의 실리카 유리로 만들어지며 190nm에서 900nm 의 파장 범위에서 높은 광투과율을 제공한다. 공기와 접촉하는 유리표면에서 반사됨으로써 빛의 손실이 발생한다. 이것은 일반적으로 각 렌즈표면에서 약 7%씩 또는 광통과 경로 내의 전체에서 15% 이다. 유리로 만든 렌즈는 순수한 실리카 유리보다 적은 광투과율을 가지며 250nm 이하에서 특히 더 많은 손실을 보인다. 낮은 파장에서의 손실은 렌즈의 표면에 먼지나 기름때 등에 의해 발생한다.

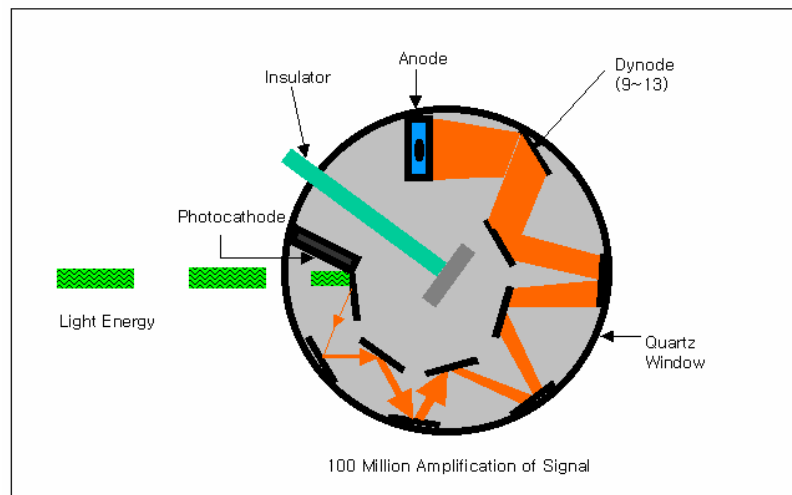
반사경 (Mirrors)

거울 사용 시 초점은 파장에 따라 변화하지 않는다. 공통적으로 사용되는 모든 반사 기기에서 평면거울은 필요한 곳으로 광선을 꺾는데 사용할 수 있고, 곡면거울은 기기 모든 부분에서 적당한 지점들에 상을 형성하는 소재로 사용할 수 있다. 그러나 비록 초점이 파장에 따라 변화하지 않더라도 거울의 설계상 다른 문제들을 나타낼 수 있다. 반사경들의 기하학적 배치 때문에 집합거울이 축에서 벗어난 각도에서 사용되어야 할 경우도 있다. 이 상황에서 구형의 오목거울은 심하게 산란되고 그 상은 많이 일그러질 것이다. 이 일그러짐은 원추형의 거울을 사용함으로써 없앨 수 있다. 즉, 거울은 서로 다른 수평반경과 수직반경을 가진다. 거울은 그 앞 표면에 진공증착으로 알루미늄을 일정하게 입힌 것이다. 적당한 알루미늄 피막은 190nm에서 900nm 의 전파장 범위에서 90% 이상의 반사율을 가지도록 증착된다. 알루미늄 피막은 박막(1.5×10^{-3} mm)이기 때문에 부드러운 조직에 긁혀도 쉽게 손상될 수 있다. 화학적인 증기 또한 피막을 손상시키고 손때까지도 치명적인 손상의 원인이 된다. 정교한 알루미늄은 실리카 또는 마그네슘 불화

물 같은 물질의 농축필름을 도포하여 보호하고 이것은 또한 반사율을 약간 증가시킨다.

제 8 장. 검출기 (Detectors)

원자흡광광도계에서 검출기로 통상 사용되는 장치는 광증폭관이다. 원자흡광분석에서 요구하는 파장범위 (UV-VIS)에서 같은 감도를 갖는 다른 장치는 없다. 광증폭관은 단색화장치에 의해 선택된 파장에서 빛의 세기에 비례하는 전기적 신호를 나타낸다. 이 전기적 신호는 증폭되고 흡광도의 정량측정에 이용된다.



광증폭관의 입구를 통해 들어온 빛은 직접 도달한다. 음극은 전자를 방출하는 물질로 덮여 있으며 음극에 높은 세기의 빛을 비추면, 더 많은 수의 전자들을 방출한다. 근접한 전극은 음극 (Cathode)에 대한 양전위로 유지되고 음극으로부터의 전자는 두 번째 전극에 유도된다. 이 두 번째 전극을 쌍극 (dynode) 이라 부른다. 각 전자가 쌍극에 도달할 때, 첫 번째 쌍극보다 더 높은 전위를 가진 다른 쌍극에 차례로 유도되는 더 많은 수의 두 번째 전자들을 방출한다. 방출된 전자의 수는 각각의 연속적인 쌍극 지대에서 증가된다. 이것은 광증폭관이 갖는 이름 그 자체로 증배 과정이다. 광증배관

은 일반적으로 9-13개의 쌍극 지대를 가진다. 그리고 음극에서 생산되는 전자 흐름은 10^8 까지 전체 전류를 증폭한다. 그것은 원자흡광 기기에서 얻은 빛의 세기가 필요한 정량측정을 하도록 더 증폭할 수 있는 유용한 크기의 전류를 이끌어 낸다. 쌍극에 공급되는 전위는 보통 300-1000V 의 전체 전위가 같은 단계로 분리되도록 저항기의 회로를 사용해 유도된다. 예를 들어 광증폭관의 전위가 900V 라면, 9개의 쌍극이 있고, 첫 번째 쌍극은 100V 의 전위를 갖는다. 두 번째 쌍극은 200V 등등이다. 광 증폭 과정의 잇 점은 근접 전위로써 넓은 범위로 변화시킬 수 있으며 이 기술은 일반적으로 증폭기의 감도에 맞도록 신호의 크기를 조절하는 것이다.

제 9 장. 정량분석 (Quantitative Analysis)

개요 (General)

분석영역의 조정 (Adjusting the Working Range)

정확도와 정밀도 (Accuracy and Precision)

불꽃에서 정량분석 (Quantitative Analysis in Flames)

표준시료 (Standards)

표준시료 첨가법 (Standard Additions)

단순한 시료분석 (Simple Analytical Situations)

복합시료 (Complex Samples)

미량분석 (Trace Determination)

흑연로 장치내에서의 정량분석

(Quantitative Analysis in Furnace Atomizers)

물리적 방해요인 (Physical Interferences)

바탕 흡수 (Background Absorption)

화학적 방해요인 (Chemical Interferences)

화학적 변형 (Chemical Modification)

표준물질 (Standards)

시료 (Samples)

개요 (General)

Bear 법칙에 따르면 측정흡광도는 분석물의 농도가 증가함에 따라 직선적으로 증가한다고 예측할 수 있다. 낮은 농도에서 이 예측은 일반적으로 유효하며 흡광도는 분석농도에 따라 거의 직선적으로 증가한다. 그러나 농도가 증가함에 따라 농도와 흡광도와의 관계는 곡선적으로 증가하게 된다. 이런 곡선의 형태는 각 분석마다 실험을 통해서 결정된다. 흡광도측정은 농도를 알고 있는 표준시료에서 얻을 수 있다. 시료에서 분석물 농도측정은 이 곡선에 대입해 봄으로써 알 수 있다. 요즈음 기기에서는 사용자가 단위를 선택할 때 농도를 선택하여 검량할 수 있기 때문에 이런 그래프적 방법은 일상적인 분석에서 더 이상 쓰이지 않는다. 그렇지만 그래프적 방법은 여전히 적절한 분석영역을 설정하고 기기적 변수를 설정하고 분석방법을 개선하고 증진시키는데 도움을 준다. 그러나 검량 직선성은 단지 분석에 관한 문제만은 아니다. 실제 분석자들은 측정기의 검정능력에 대해 알고자 한다. 기기를 비교할 때 세가지 변수들이 원자흡광광도계의 분석능력을 나타내는 것으로 쓰여진다. 이 세가지는 각 원소마다 기기의 유용한 측정한계를 서술하였다. 세가지 변수는 특성농도, 검출한계, 분석영역인데 아래와 같다.

(a) 특성농도 (Characteristic Concentration)

특성농도란 측정원자의 농도가 0.0044 흡광도 (1% 흡수도)를 나타낼 때 그 농도로서 정의된다. 기기가 다르면 특성농도 값도 다르게 나타날 것이다. 그리고 주어진 기기에서도 기기의 조건이나 작동조건에 따라 매일 매일 다를 수 있어 기기를 사용하기에 최적화해야 한다. 특성농도는 쉽게 측정되고 그러므로 기기가 정상적으로 작동하는지를 편리하게 검토 할 수 있다. 또한 그것은 주어진 농도의 특별한 농도에 의해 발생한 흡광도를 분석자들이 계산 할 수 있게 한다. 실제로 검정그래프는 일련의 표준시료의 측정으로부터 유도된다. 검량선의 직선 비율을 이용해서 흡광도 "A"를 농도 "C"

에 의해 읽어 낸다.

그때 특성농도 = $C * 0.0044 / A$

흑연로의 성능은 0.0044 흡광도의 피크 높이를 발생시키는 원소의 무게로서 특성농도를 나타낼 수 있다 (특성중량, Characteristic Mass). 이때 특성농도가 흑연로에 있는 용액의 전량과 관계 있어야만 한다.

(b) 검출한계 (Detection limit)

검출한계는 95%의 신뢰도를 가지고 검출될 수 있는 농도를 말한다. 이것은 바탕으로 수준이나 그 근처에서 일련의 측정에 대한 표준편차의 두배와 같은 흡광도를 나타내는 농도이다. 검출한계의 실제적인 장점은 유용한 측정을 할 수 있는 농도값을 지적해 준다. 검출한계가 50% 상대표준편차로 주어지는 농도이기 때문에 이 수준에서 정밀분석을 한다는 것은 불가능하다. 그러나 검출한계의 10배 농도에서 상대표준편차는 약 5%로서 유용한 측정을 할 수 있는 하한선이라고 볼 수 있다.

(c) 분석영역 (Working Range)

이것은 실제 분석에서 적절한 흡광도 값을 얻을 수 있는 분석원소의 농도 범위이다. 분석적 조건이 매우 다양하기 때문에 이 한정된 범위로 규정짓는 것은 불가능하다. 그러나 일반적으로 분석영역은 최상의 광학적 정밀성이 유지되는 0.1에서 0.8 흡광도 사이에 있다. 그러나 유용한 측정은 더 낮은 흡광도에서도 진행되고 전체 분석영역은 검출한계의 10배 정도가 되는데 낮은 한계까지 확대할 수 있다. 불꽃분석에서 분석영역의 계산은 쉽다. 기기 제작회사들은 수용성 용액에서 각 원소에 대해 기대되는 특성 농도 값을 알려준다. 이 값을 분석하고자 하는 원소에 대한 분석영역을 설정하는데 쓰일 수 있다. 특성농도 정의에 의해 0.0044의 흡광도 값이 나왔기 때문에 100배 정도의 증배는 0.44의 흡광도 (최적분석 정도의 중간값)를 얻는다. 기준(Bench Mark)이 설정되면 특이한 분석조건에 필요한 농축, 희석의 정도와 함께 전 분석영역을 계산하는 것은 간단한 문제이다. 측정시료가 복잡하거나 시료성분이 조성을 모르고 있는 상황에서 여러번 반복해서 흡광범위를 설정하는 것이 필요하고 그것은 최종분석하기 전에 검정곡선을 작성해 보면 좋은 연습이 될 것이다.

흑연로 분석에서는 상황이 약간 다르다. 이장 앞에서 특성농도 성능에서 지

적했듯이 측정용액의 양과 밀접하게 관련되어 있다. 예를 들어 흑연로 분석에서 0.0044 흡광도의 피크를 발생시키기 위해 분석물 20pg의 무게가 필요하다 하자. 이 분석물의 총 무게는 1.0mg/mL 의 농도를 갖는 용액중 20uL 을 주입함으로서 얻은 것이다. 그때 특성농도는 20uL의 양에 대해 1.0ng/mL이다. 그러나 이 20pg 분석물의 전체 무게는 0.2ng/mL의 농도를 갖는 용액 100uL를 주입함으로서 얻을 수 있다. 그러므로 분석자는 항상 실제적인 분석농도 범위를 설정할 때 부피도 고려해야 한다.

분석영역의 조정 (Adjusting the Working Range)

측정하고자 하는 농도범위가 실제 흡광도에서 얻을 수 있는 분석영역보다 위에 있을 때 분석자는 모든 측정용액을 희석하거나 기기적 감도를 조절할 수 있다. 불꽃 분석에서 어떤 파장을 선택하고 광통로를 가로지르는 버너를 돌리거나 또는 둘다 행하므로서 표2에 있는 것처럼 매우 높은 농도에서 수행되는 실험을 할 수 있다.

표 2 . 분석 범위 (코발트)

버너위치	파장 (nm)	비교감도	분석범위 ug/mL
보통	240.7nm	1	0.06ug - 15mL
	304.4nm	16	1.0ug - 240mL
90도회전	240.7nm	20	1.2ug - 300mL
	304.4nm	320	20ug - 4800mL

흑연로 분석에서는 분석자가 분석영역을 확장하기 위해 보통 더 좋은 감도를 찾는다. 보통 이것은 더 낮은 농도용액의 더 많은 주입으로 얻을 수 있다. 흑연로의 최상의 측정을 위해 일정한 양의 시료가 요구 될 때 여러번 나누어 주입하는 반복 시료주입법 (Multiple Injection) 이 활용 될 수 있다. 이 방법에서 매번 용액의 분취는 흑연로로 주입된다. 이 분취는 건조가 되나 원자화되지는 않는다. 여러번의 분취가 주입되고 모두 비슷하게 건조된다. 이 절차는 전체량이 다 주입될 때까지 반복되고 원자화 과정이 진행된다.

정확도와 정밀도 (Accuracy and Precision)

정확도 (Accuracy)

이것은 참값이나 인정된 값에 측정된 농도가 얼마나 가깝게 접근하느냐에 대한 척도이다. 숫자상으로 이것은 평균값($\bar{X}$)과 참값(X)과의 차이이다.

$$\begin{aligned} \text{상대적 정확도 : } & \frac{X - \bar{X}}{X} \\ \% \text{정확도 : } & 100 * \frac{X - \bar{X}}{X} \end{aligned}$$

원자흡광 분광기의 사용이 비록 기기적 기준이 한계요소가 아니더라도 원래 분석정확도를 보장하는 것이 아니라는 것을 지적하고 넘어가자.

원자흡광방법은 비교방법이고 그의 최종 정확도는 근본적으로 다음 사항에 달려 있다.

i) 시료채취 절차에 대한 정확도

채취된 시료는 원래 분석한 물질이 포함되어 있어야 한다. 그렇지 않으면 결과는 유효하지 않을 것이다. 일반적으로 시료채취 방법은 문헌에 잘 나타나 있으며 잘 증명해야 이 채취 방법은 엄밀하게 이행되어야 한다. 시료 선택과 준비 과정에서 시료의 오염을 피하는 것이 중요하다.

ii) 원래 시료 물질로부터 회수되는 분석물의 정확도

iii) 준비된 검량 용액의 정확도

iv) 기기가 표준시료에 대해 검량할 수 있는 정확도

v) 검량선의 각 위치에 대한 해석의 정확도

분석방법의 절대적인 정확도를 얻기 위한 실제적인 방법은 정확히 알고 있는 성분의 물질을 취하고 그것을 정해진 방법으로 분석하는 것이다. 물론 이것은 성분을 측정하기 위해 사용된 방법이 자체적으로 의심없이 정확한

정도를 미리 가정하는 것이다. 일반적으로 인정된 정확도의 판단 방법들이 알려져 있으며, 실험실 간의 비교가 다른 방법에 대한 상대적인 정확도를 얻기 위해 종종 이용된다. 그런 비교들은 표준물질에 대한 인정할 수 있는 성분들을 설정하기 위해서 때때로 쓰인다. 그러나 낮은 농도에서 어떤 고전적인 방법은 기기적 방법에 의해서만 드러낼 수 있는 중요한 오류를 보여준다. 그 반박할 수 없는 기준값으로서 결과가 받아들여지기 전에 주의깊게 생각하고 기준물질의 성분설정에 활용한다.

정밀도 (Precision)

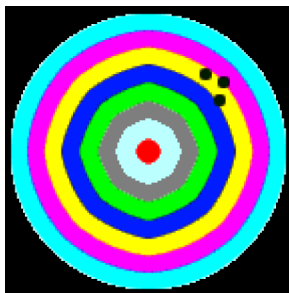
측정이 'N'번 반복되었을 때 모든 측정값들이 동일해야 할 것이다. 분석적 정밀도는 어떠한 재현성을 나타내는 가의 척도이다. 이것은 표준편차 'S'로 표현되거나 또는 %상대표준편차 (%RSD)로 나타낸다.

$$\text{표준편차} = S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X} - X_i)^2}{N-1}}$$

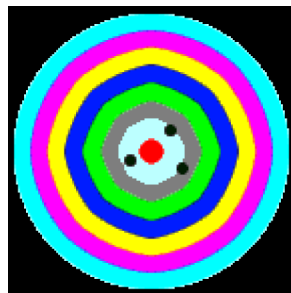
$$\% \text{상대표준편차} = 100 * \frac{S}{\bar{X}}$$

엄격히 말해서 표준편차는 'n'이 충분히 클때 절대적으로 유효하다. 원자흡광에서 실제로 목적을 위해 표준편차는 'n'이 적어도 30번 측정이 취해짐으로서 받아들일 수 있다. 원자흡광법의 분석적 정밀도는 정확히 알고 있는 검정 그래프의 정확한 해석에 달려 있다. 불꽃법과 흑연로법에서 검출기 또는 증폭기의 일정한 반응과 안정한 빛 출력과 같은 요소들은 현대 전자 장비들에 의해 엄격하게 조정된다. 버너 분무장치의 적절한 조정으로 1% 상대표준편차로 재현되는 결과는 쉽게 얻을 수 있다. 재현할 수 있는 정밀도의 한계는 약 0.1% RSD이다. 흑연로 원자화기에서 정밀도는 온도 프로그램의 재현성에 의해 영향을 받을 것이다. 원자가 생성되는 분해 메커니즘의 재현성에 의해 영향을 받는다. 분석법의 전체 정밀도는 무게를 재는 것과 희석시키는 것 등의 준비절차의 정밀도에 의해 제한 받는다. 분석정밀도에서 기기적 정밀도와 다른 요소에 의한 정밀도 사이의 차이를 인식한다는

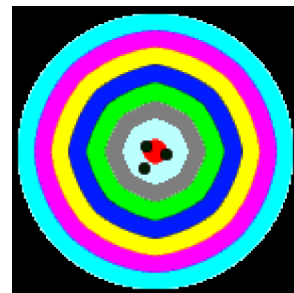
것은 중요하다. 기기적 정밀도는 같은 용액으로부터 반복측정에 대한 정밀도이다. 시료 준비에서의 정밀도는 동일한 과정으로 서로 다른 시료를 준비하는 데의 측정 정밀도에 달려 있다. 정밀도와 정확도의 개념을 아래 그림으로 나타내었다.



좋은 정밀도



좋은 정확도



좋은 정확도와 정밀도

불꽃에서 정량분석 (Quantitative Analysis in Flames)

불꽃방법의 큰 장점중 하나는 기기작동이 간단하고 보편적이라는 점이다. 주어진 기기에서 모든 원소들은 같은 기본절차로 측정된다. 다른 제조회사의 기기들 차이는 성능의 영향을 미칠 수는 있으나 작동절차는 모든 기기가 비슷하다. 기기가 일단 설치되고 최적화되면 바탕시료, 표준시료, 측정시료를 차례로 불꽃에 유도하는 것이 필요하다. 그리고 그 결과를 기록한다. 정밀도는 조금만 주의를 기울이면 0.5% RSD를 얻을 정도로 뛰어나다. 67종의 원소들을 측정하고 분석최대 속도는 분당 20개정도 측정한다. 불꽃측정에 대한 적절한 시료는 액체이거나 용해되어야 한다. 5%미만의 용해된 고체 (2% 이하는 더 좋고) 이어야 한다. 간단한 열분해에 대해 화학적으로 적절해야 하며 적절한 농도범위에 있어야 한다. 적어도 1mL양을 시입시킬 수 있어야 한다.

표준시료 (Standards)

원자흡광이 비교방법이라는 것은 여러번 강조해도 지나치지 않다. 결과적으로 정량분석의 정확도는 사용된 표준시료의 정확도에 달려 있다. 여기서 정확도는 분석물 농도의 문제보다 더 중요하다. 이것은 또한 분석에서 사용된 모든 시료의 화학적 물리적 성질을 포함한다. 많은 측정으로부터 간단한 수용성 표준용액은 실험에 적절하다. 다른 측정으로부터 점도, 표준장력, 밀도와 같은 물리적 성질은 불꽃에 유도된 용액의 양에 영향을 준다.

만약 표준시료와 측정시료가 이런 물리적 성질이 같지 않다면 그들의 비교분석 결과는 다른 것이고 결과의 정확도 또한 떨어질 것이다.

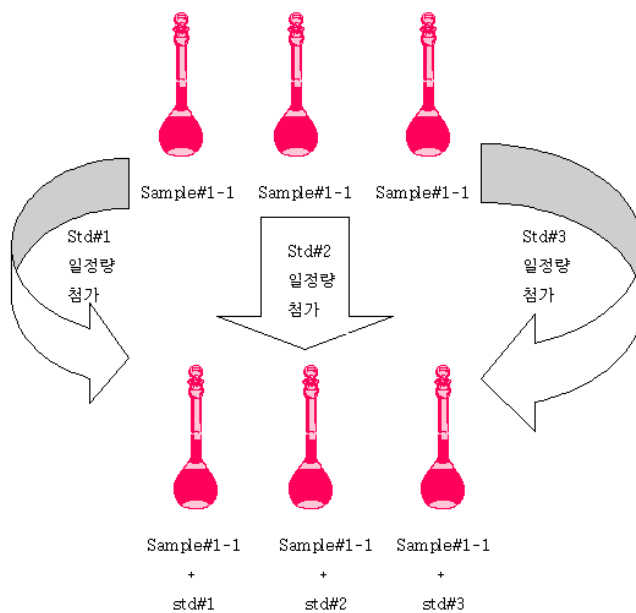
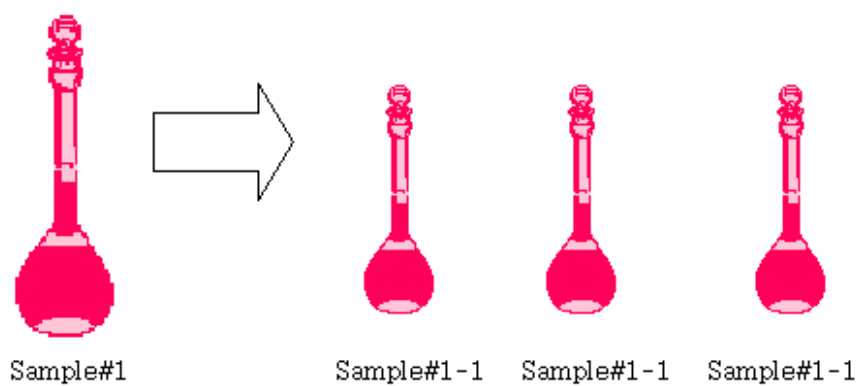
표준시료와 측정시료가 화학적으로 부조화를 이룬다면 불꽃에서 그들은 비교적으로 발생하는 일은 다를 것이고 분석결과 또한 다를 것이다. 이런 모든 상황에서 최종의 정확도와 정밀도는 표준시료 농도의 정확도, 표준시료와 측정시료의 물리적 화학적 조화에 많은 영향을 받는다. 예를 들어 시료의 화학성분을 모르거나 인공적으로 재현시키기에 너무 복잡한 시료는 정확히 표준시료를 작성하는 것이 불가능하다. 이런 경우에 표준시료 첨가법 (Standard Addition)을 사용하게 된다. 특별한 시료가 처음에 분석되었을 때 보통 검정절차와 표준시료첨가 검량법을 비교하는 것이 좋은 실험이다.

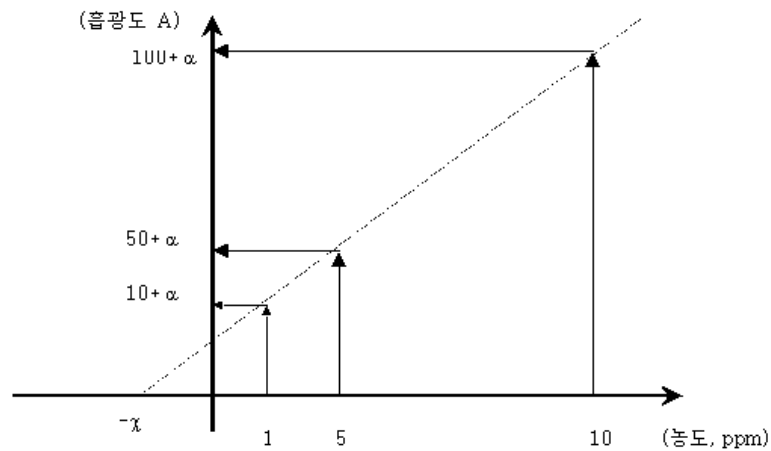
기본원리는 다음과 같다.

- i) 분석방법을 증진시킬 때 항상 검량직선성과 흡광도 범위가 적절히 될 수 있도록 기본적 검량선 (분석곡선)을 준비한다.
- ii) 분석영역이 분석곡선의 직선 비율 안에 있을 때 단지 하나의 표준시료만 필요하다. 하나의 표준시료가 항상 적절한 경우가 있다. 이것은 0.1 이하 흡광도에서 분석할 때이고, 시료농도가 적어도 10배의 검출한계를 갖는다.
- iii) 분석곡선이 직선은 아니지만 직선성으로부터 편차가 작다면 두세개의 표준시료가 필요하다. 두 개의 표준시료만을 사용하는 특별한 경우가 있다. 표준시료의 농도가 예상시료 농도의 범위보다 약간 높거나 낮을 때 근접 표준시료법 (Bracketing Standard) 이라는 것이 쓰인다.

- iv) 분석곡선이 직선이 아니거나 넓은 분석범위가 필요할 때 4개 혹은 5개의 표준시료가 필요하다.
- v) 다중 표준시료를 사용할 때 항상 모든 농도범위가 일정하게 분포된 농도값을 선택한다.

표준시료 첨가법 (Standard Additions)





이 방법에서는 측정시료와 표준시료의 물리적 화학적 부조화를 표준시료가 실제 측정시료에서 만들어지기 때문에 최소화할 수 있다. 이 방법은 첨가된 분석원소가 시료에 있는 원소와 같은 물질과 같은 영향을 받는다는 전제하에 활용된다. 이것은 물리적 방해에 대해 일반적으로 유효하다. 이것은 화학적 방해에 대해서는 유효하지 않고 이런 상황에서 방해물은 (더 뜨거운 불꽃, 해방시약)등의 적절한 수단으로 제거해야 한다. 일반적인 절차는 시료를 여러 개 분취하는 것이고 각 분취물에 대해 분석원소의 양을 일정한 비율로 첨가한다. 최종의 양을 희석한 후에 이 용액들은 다른 농도의 한 세트의 표준시료를 형성시킨다. 한 분취물은 분석물이 첨가 없이 희석시킨다. 첨가된 분석물의 양은 시료에서 예상할 수 있는 양을 기준으로 한다. 전형적인 첨가법은 예상농도에 대해 50%, 100%, 150% 농도를 첨가한다. 분석결과는 첨가된 농도에 대해 흡광도 값을 나타내고 또 그림 39에 있는 것처럼 '0' 위치에 그래프를 더 그려 넣음으로서 얻을 수 있다. 기기는 첨가표준시료에 대해 직접 검량한다. 입력된 컴퓨터 프로그램은 그때 검량점들을 통해서 최소 평방회귀선을 계산할 것이고 기기적인 회삽법에 의해 직접 시료 농도를 계산할 것이다. 일반적인 규칙으로 표준시료첨가법을 정확히 회귀하는 직선이 아닌 검량점들로부터 얻을 수 없기 때문에 대체적으로 직선성의 검량선을 제공해야만 한다. 적절한 바탕시약으로부터 정확한 기준선을 설정하는 것이 필수적이다. 표준시료첨가법의 가장 일반적인 응용은 그 시료에 대해 특이한 한 세트의 표준시료에 대해 각각 분석되어야 한다. 한 세트의 시료가 표준첨가시료의 한 세트에 대해 분석되는 조건이 있지만 이것은 모

든 시료가 화학적 물리적으로 유사한 세트 속에 있을 때만 유효하다.

단순한 시료분석 (Simple Analytical Situations)

물리적 화학적으로 단순한 시료일 때, 이것을 물이나 산으로 용해시켜, 분석원소가 들어 있는 간단한 수용성 표준시료용액과 비교해 보기만 해도 된다. 이 때 일반적인 화학적 요인을 확인했다면 방해 원인들은 그리 많지 않을 것이다.

복합시료 (Complex Samples)

전처리 과정은 자연적으로 시료에 의존하지만 불꽃분석에서는 통상 일정한 희석용액 (약 5% 용해된 고체)을 준비해야 한다. 용액은 안정한 상태로 있어야 하고 불꽃에서 화학적 방해를 일으키는 물질의 양을 적게 함유하고 있어야 한다. 산이 일반적으로 높은 순도를 갖고, 상대적으로 쉽게 다룰 수 있고, 시료의 고형물을 증가시키지 않기 때문에 더 선택한다. 대부분의 금속화합물 및 광물질 시료는 적절한 산 혼합물에서 쉽게 용해된다. 측정하고자 하는 화학물의 분석법은 문헌에 대부분 나타나 있다. 예를 들어 칼슘을 공기 아세틸렌 불꽃에서 측정할 때 인산은 인산염이 흡수 신호를 억제하기 때문에 사용되지 못한 것이다. 시료분해 후에 전처리는 어떤 조건에서는 유용하다. 미량분석이 다른 원소의 많은 양의 존재하에 결정되어지는 곳에서 주요구성 성분은 용매 추출에 의해 용액으로부터 제거될 것이다. 분석원자 자체는 선택적으로 추출될 것이고 추출물이 분석에 쓰일 것이다.

미량분석 (Trace Determination)

원자흡광방법은 극히 민감하지만 때로는 용해된 시료에서 분석물 농도가 불편하게도 낮아 정밀한 결과를 얻기가 힘들다. 현대 기기는 매우 작은 흡광신호를 측정할 수 있도록 범위를 확장할 수 있는 능력이 있다. 가장 좋은 정밀성이 없다면 그것은 화학적 방법으로 미리 농축하는 것이 유용하다. 전통적인 방법으로 쓰인 화학적 전 농축방법은 이온교환 (Ion Exchange)방법과 공침법 (Co-Precipitation)이다. 그러나 원자흡광방법에서 용매추출법이

더 흔히 쓰였다. 많은 원소들은 PDC SK 8바퀴놀리놀과 같은 일반적인 착화물 유기시약과 반응후에 유기용매의 많은 양의 용액으로부터 쉽게 추출할 수 있다. 분석 감도는 개선된 분무장치 독성 때문에 유기기질에서 개선되었고 추출용매의 양이 원래 시료의 1/10 양이라면 그 신호는 모두 추출되면 30-40배 더 클 것이다. 이런 방법은 낮은 농도에서 측정할 때 일반적으로 쓰이고 표준시료용액은 그와 비슷하게 추출된다. 다양한 시약과 조건이 사용된다. 가장 좋은 용매는 에스테르와 케톤이다. 염화 또는 방향성의 용매는 불꽃을 방해하므로 적당하지 않다. 이러한 많은 미량분석은 흑연로 원자화장치에서 더 많이 쓰인다. 여기서 감도는 더 좋다. 결과적으로 용매 추출에 의한 사전 농축은 자주 필요한 것이 아니다.

흑연로 장치내에서의 정량분석

(Quantitative Analysis in Furnace Atomizers)

실제 흑연로 분석에서는 화학적 불꽃에서 결정되는 67종 원소 모두를 분석할 수 없다. 이것은 온도 한계 때문이 아니라 어떤 분석 원자들의 생산에 필요한 화학 분해 과정에 더 많은 관계가 있다. 화학 불꽃은 C, C₂, CH, CN, NH와 같은 반응성 원소를 포함하며, 이것들은 금속 혼합물 분해에 많은 영향을 준다. 흑연로는 원래 이런 반응 원소를 생성하지 않아 혼합물의 분해가 불가능하다. 이것은 최소한 44개 원소들의 농도를 결정할 수 있고, 분석 범위가 불꽃 방법에서보다 100배 정도 낮은 농도에서 측정할 수 있다. 정밀도는 불꽃에서 얻을 수 있는 것만큼 좋지 않지만 만약에 주위를 기울여 용액들을 자동시료 주입기로 주입한다면 상대 표준편차 약 1% 정도까지 가능하다. 용액을 수동으로 조작하는 미량 주사기 (Micro-syringe)로 주입했을 때, 제한 요소는 흑연로나 기기적 기준보다 주입 정밀도에 더 의존한다. 이 결과들은 일반적으로 사용하는 용액의 부피가 20uL-50uL에서 얻어진다. 다중시료 주입방법 (Multipul injection technique)으로 많은 양의 시료를 주입할 수 있으며, 1uL의 적은 양도 정확하게 측정할 수 있는 방법도 있다. 분석 속도는 일반적으로 매 2분마다 1개 시료를 분석한다.

흑연로 분석 시료의 조건 :

- ① 분석시료는 액체이며 용해성이 있고 균일해야 한다.
- ② 용매와 분석물의 열분해를 위해 안정해야 한다.
- ③ 적당한 농도범위 안에 있어야 한다.

어떤 흑연로는 분석자가 고체 시료를 사용할 수 있다. 그러나 만족한 정밀도와 정확도를 얻기 위하여 높은 수준의 기술이 필요하고, 작은 양의 시료에서 원하는 시료만을 얻는 어려움이 일반적인 한계 요소이다.

물리적 방해요인 (Physical Interferences)

점성도와 표면 장력 효과

흑연로 분석법은 표준 용액과 시료 사이에 점성도와 표면 장력 차이로 인한 물리적 영향을 받을 수 있다. 간단한 분석 상태에서의 어떤 물리적 방해요인은 극소수이고, 분석적으로 중요하지 않다. 더욱더 복잡한 분석조건에서 물리적 방해요인은 상대적으로 많다. 흑연로 분석법은 본질적으로 미량-정량 (Micro-Quantitative)이므로 물리적 성질들의 작은 변화로도 최종 결과는 큰 영향을 받을 수 있다. 이것은 표준 물질들과 시료의 밀접한 물리적 조화에 의해서 극복 될 수 있다.

이 방해 요인은 두가지가 있다.

첫째로, 점성도가 큰 용액 (예를 들면 기름과 생물학적 물질)은 피펫에 붙은 경향이 있고, 점성도 비율이 크면 흑연관까지 도달하지 않을 것이다. 다른 한편으로 유동성 용액은 피펫 외부에 흐르고 상당량이 흑연관에 도달하기 어렵다. 높은 농도 (20%-50%) 산용액과 몇몇 유기용매는 이 현상의 예이다.

둘째로, 용액이 흑연관의 내부 표면에 퍼지는 범위는 점성도와 습기 특성에 따라 퍼진다. 퍼짐의 차이는 흡수 신호에 영향을 줄 수 있는데 왜냐하면 흡광 범위 안에서 원자의 존재 시간이 원자화가 일어나는 중심으로부터 떨어진 거리에 따라 변하기 때문이다.

바탕 흡수 (Background Absorption)

화학 불꽃에서 바탕 흡수는 일반적으로 잘 나타나지 않고 이것은 약 240nm이상의 높은 파장에서는 좀처럼 나타나지 않고, 그 바탕 신호는 약 0.05 흡광도를 거의 넘지 않는다. 흑연로 분석에서 바탕흡수는 매우 일반적으로 약 340nm 파장까지 나타나고 그 바탕 신호는 1.0 흡광도를 넘는다. 분석자는 세가지 대비방안 (Counter-measure)을 이용할 수 있는데 동시 교정 (Simultaneous Correction), 적정온도 프로그래밍 그리고 화학적 변형 (Chemical Modification)이다. 교정은 편리하며 현대 기기에는 동시 교정 시스템이 포함되어 있다. 전형적으로 어떤 시스템은 약 400nm 파장까지가 효과적이며 전체 흡광도 1.5 주위에서 정확한 교정을 할 수 있다. 이것은 광학적으로 동시에 발생 시키려면 2개의 광원이 필수적이고 그 상대적 세기는 균형을 맞추어야 한다. 일반적으로 광학적 정렬은 적절한 나사들의 간단한 조절로 가능하다. 상대적 광원 세기의 균형은 일반적으로 기기안에서 전기적으로 조정된다. 동시 교정은 흑연관 법을 처음 프로그램 했을 때 항상 사용해야 한다. 첫째로, 바탕 흡수가 발생했는지 여부를 찾아야 한다. 둘째로, 만일 필요하다면 분명한 분석 결과를 얻고, 실제 바탕 신호를 측정한다. 셋째로 다른 대비 방안들의 효력을 검토한다. 이것은 한가지의 바탕교정에 의존하는 것보다 온도 프로그래밍의 목적은 다음과 같다.

- i) 기질 물질을 분석물의 손실 없이 원자화 단계전에 제거되어야 안전하다.
- ii) 바탕신호와 분석신호 사이에 발생하는 시간 손실은 따로따로 관찰하고 측정되어야 한다.

가장 효율적인 건조, 탕화와 원자화를 얻기 위해 실험적인 접근으로 적절한 가열 비율, 시간, 그리고 온도를 얻어야 한다. 바탕 신호들과 분석 신호들은 컴퓨터 그래픽 방법으로 표시되어 나타난다.

화학적 방해요인 (Chemical Interferences)

이 방해요인들은 흑연로 조건하에서 휘발성이 강하거나, 또는 역으로 매우

안정한 화학물의 형태로부터 발생된다. 원자화 과정 전 건조 탄화 과정의 낮은 온도, 휘발성이 강한 화합물에서 손실된다. 예를 들어 과량의 염소 이온들이 존재하는 경우에는 증기가 되어 휘발성 염소로서 분석물에 나타나는데 이것이 분해되어 원자 형태로 되기 전에 분석물은 빠르게 공유 염소 형태가 될 것이다. 이런 방법은 분석물의 손실로 분석 감도가 현저히 감소하므로 휘발성 할로젠화 원소들은 주의를 필요로 한다. 용액 화학의 특별한 관심은 그 효과를 피하거나 최소화 시킬 수 있다. 대신에 이것은 화학적 변형 (Chemical Modification)이 필수적으로 사용된다. 방해요인은 분석물의 형태가 두 개나 더 이상의 안정한 화합물일 때 나타나고 다른 온도에서 최종적으로 분해된다. 이런 조건에서는 분석물의 건조나 탄화 과정동안 손실되지 않는다. 그러나 분석하고자 하는 시료의 원자 농도는 두 개나 그 이상의 화합물로 합쳐지게 되고, 그 원자 신호는 하나의 적합한 감응 신호로서 나타나는 대신에 다중 원자화 피크들 사이로 흐트러진다. 어떤 시료들은 원래 용액 화학 변환에 의해 방해요인을 피하거나 최소화 하는 것이 가능하다. 어떤 다른 시료들의 화학적 변형은 특수한 형태로 분석물의 분리가 필요하고 방해 화합물의 형성을 막는다. 탄화물 (Carbide)이 잘 녹지 않는 원소일 때 매우 안정된 상태이다. 이것은 분석적 감도가 떨어지며 뚜렷한 기억 효과 (Memory effect)를 나타낸다. Barium, Molybdenum, Titanium, Vanadium은 빠르게 탄화물 형태로 된다. 열 코팅은 탄화물 형태를 줄이는 경향이 있으므로 열 코팅된 Graphite 흑연로는 효과적인 농도를 결정한다. Tantalum, Tungsten, Zirconium 같은 원소들은 농도를 결정하기 어려운데 왜냐하면 열적 환경에서조차 다루기 힘든 탄화물이기 때문이다.

화학적 변형 (Chemical Modification)

이상적인 화학변형 시약은 다음과 같은 기능에 따라 작용한다.

- i) 원자흡수 신호와 바탕 흡수 신호들이 동시에 나타나는 것을 막기 위하여 원자화 온도를 변화시킨다.
- ii) 분석물의 휘발성을 줄인다. 높은 탄화 온도를 사용하기 위해서 이것이 허용되는데 바탕 흡수에서 생기는 모든 물질은 원자화 단계 전에 제거된다.

iii) 특별한 형태의 분석물은 따로 분리한다. 다른 온도에서 다른 분자 종류의 분해로부터 나온 다중 피크 결과보다 단일 원자 피크가 나타나는 것이 확실하다.

표준물질 (Standards)

불꽃 분석을 위한 표준물질 공급 기준은 흑연로 방법과 동일하게 공급한다. 농도값은 정확해야 하고 표준물질은 화학적, 물리적으로 시료와 조화를 이루어야 한다. 만약에 기술적으로 조화가 불가능하다면, 이것에 표준물질 첨가방법의 사용이 필요하다.

흑연로의 응용에서 분석자는 다른 농도의 일정한 부피를 사용하는 것보다도 단일 표준물질이 다른 부피로부터 얻어진 건정 흡광도를 선택한다. 이 방법이 좋은 방법이다. 그러나 그 방법은 Furnace (건조단계)에서는 다른 부피에서 다른 작용을 하므로 자유롭게 선택하여 사용한다.

시료 (Samples)

흑연로 분석에서는 분석물질의 농도가 매우 낮으므로 보정, 저장 그리고 시료준비에 완벽한 주의가 필요하다. 오염은 반드시 피해야 하고 이것은 시약과 기구로부터 오염이 종종 중요한 관심 대상임을 기억해야 한다. 액체 시료들의 큰 변화성은 어떤 화학적 전처리 없이 흑연로 원자화 기기에서 직접적으로 분석할 수 없다. 때때로 이것은 탄화 단계에서 유기질 원소들 제거에 도움을 주기 위해서 질산과 시료의 혼합이 필요하다. 전처리 과정이 필요하다면 방법 선택에 몇 가지 중요한 영향을 미친다. 그 분석물은 완전히 회수되어야 하고, 그 용액은 반드시 안정해야 한다. 분석물 속에 들어있는 휘발성 화학물들이 건조와 탄화 과정 동안에 손실되지 않도록 하는 반응 시약이 선택되어야 한다. 염산 (Hydrochloric Acid)과 과염소산 (Perchloric Acid) 용액은 납이나 주석에 대해서는 부적당하다. 왜냐하면 휘발성 염소 형태의 원소들은 원자화되기 전에 손실되기 때문이다. 다른 한편으로 황산과 인산 용액은 불꽃 분석에서 방해 작용을 할 수 있으나, 흑연로 분석법에서는 매우 유용하다.

증기 발생에 의한 정량 분석 (Quantitative analysis by Vapor Generation)

7개 원소 (안티몬, 비소, 비스무트, 게르마늄, 셀렌, 주석, 텔루르)는 수소화 (Hydride) 방법에 의해 농도를 결정할 수 있다. 수은은 냉각 증기 기술에 의해 농도가 결정된다. 이런 원소들은 증기 발생이 불꽃 방법보다 1000배 이상 올릴 수 있고 흑연로 방법보다 10배 이상 감도가 높다. 시료 준비는 기술과 주의를 요구하지만, 실제 분석은 간단하다. 분석 정밀도는 상태표준 편차가 약 5%로 불꽃이나 Furnace 만큼 좋지 않지만 낮은 농도에서는 대부분의 다른 기술보다 우수하다. 소화된 (Digested) 시료는 화학적 특성이 중요하고 어떤 시료는 화학적 분리 없이는 분석하기 어렵다. 분석 속도는 1분당 1개 시료 분석이 가능하다.

증기 발생 분석시료의 조건은 다음과 같다 :

- 적합한 산화 상태에서 산 용액으로 소화야 한다. (Digested)
- 화학적 방해로부터 벗어나야 한다.
- 농도 범위에 적합해야 한다.

이 분석 과정은 일반적으로 간단하고 이 원소들을 위한 많은 방법이 공개되었다. 증명된 방법의 정보 제공은 없지만 특별한 시료를 위한 적합한 방법 개선이 필요할 것이다. 가장 효율적인 용액 화학을 밝히려면 주의 깊은 실험이 요구되고 반복된 실험은 적합한 상태의 수립을 위해 필요하다. 염산은 대부분 응용에 일반적으로 적합하다. 산 혼합물은 선택될 수 있지만 반복 실험은 적합한 구성을 위해 필요하다. 그러나 질산은 피해야 한다. 황산이나 질산 둘 다 셀렌의 농도를 결정할 수 없다.

분석물의 비소 농도 결정은 As(3) 상태이고 환원 단계가 요구된다. 이것은 20% w/v 요오드화칼륨 용액이 첨가에 의해 얻을 수 있다. 환원은 실온에서 약 50분 내에 완료된다. 선택적으로 그 시료는 약 4분 동안 50℃까지 가열할 수 있다.

셀렌(Selenium) 분석에서는 분석물이 무기물 형태이어야 한다. 그렇지 않으면 소화(Digestion)이 필요할 것이다. 건조 탄화는 셀렌의 휘발성 때문에 이용하지 않는다. 5% 인산과 5% 염산 혼합물의 분석 정밀도가 다소 증가함에도 불구하고 염산이 일반적으로 가장 널리 쓰인다. SeVI는 수소화 생성에 의해 정량적으로 회수되지 않고 SeVI로 환원된다. 50% 염산은 70℃에서 10분 동안 가열하는 것이 효과적이다. 분석용액을 위한 산 농도는 25% 이상 되어서는 안 된다. 그렇지 않으면 그 분석신호는 가라앉을 것이고 바

탕 흡수는 단절될 것이다. 납은 0.01-0.3mg/L의 분석 영역에서 농도가 결정된다. 수소가 생성되기 전에 Tartaric acid 와 Potassium dichromate 첨가가 필요하다.

주석의 경우 염산이 적합하지만 그 분석물은 반드시 주석 형태이어야 한다. 그 PHsms 1.0-1.5로 맞춘다.

수은은 냉각 증기법에 의해 농도가 결정된다. 20mL 시료를 위한 최대 분석 농도는 약 0.08mg/L이다. 20mL시료를 위한 특성 농도는 약 0.0004mg/L이다.

결국 증기 생성법은 피크의 크기를 얻는 것이 필요하다. 일반적으로 피크 높이를 측정하는 것이 적합하다. 어떤 응용에는 시료 기질이 무엇이랄도 피크의 높이를 측정하는 것이 부적합하다. 이런 응용들은 피크 면적의 크기를 이용한다.