

Spectrophotometric Analysis

수소화합물 생성-원자 흡수 분광법에 의한 고순도 금속구리 중 비소 분석
(Analysis of Arsenic in High Purity Metallic Copper by Hydride Generation
-Atomic Absorption Spectrometry (HG-AAS))

■ 서론

구리 광물은 광물 형성의 결과로 일정량의 비소 성분을 포함한다. 필요에 따라 구리(Cu) 정제 공정에서 비소(As) 제거가 이루어지지만, 구리 내 비소 농도를 확인하기 위해서는 더 높은 감도의 분석법이 필요하다.

수소화합물 생성 원자 흡수 분석법(HG-AAS)은 고감도 분석 방법 중 하나로, 염산 및 환원제(sodium borohydride : NaBH_4)에 의해 생성된 수소와 비소, 셀레늄과 같은 표적 원소의 반응에 의해 기체 수소화합물(수소 증기)이 생성되고 분리된다. HG-AAS의 장점 중 하나는 기존 불꽃 방식보다 약 1,000 배 높은 감도를 나타내기 때문에 측정 용액에서 약 1 ppb 농도의 정량이 가능하다는 것이다.

이 뉴스레터에서는 HG-AAS를 이용하여 구리에 포함되어 있는 미량의 비소에 대해 정량분석을 수행하였다. 일반적으로 구리는 비소의 수화물 생성에 방해가 되지만, 시료의 전처리 과정에서 구리를 침전 및 분리하여 구리 중 비소의 고감도 측정을 쉽게 수행할 수 있다.

■ 시료 전처리

시중에서 구할 수 있는 순도 높은 구리를 샘플로 사용하였으며, 그림 1은 분해 전처리 과정을 보여주고 있다. 회수를 평가를 위해 샘플에 100 ppb 비소(V) 표준 용액 5 mL를 첨가하여 전처리 하였다.

여기에 처리된 구리 용액 5 mL를 샘플 튜브에 취하여 염산 10 mL, 20 % 요오드화칼륨용액 2.5 mL, 10 % L-아스코르브산용액 1 mL를 사전 환원시약으로 첨가한 후, 증류수로 50 mL까지 희석하였다.

구리 용액의 사전 환원처리 시, 요오드화칼륨과 L-아스코르브산 용액을 첨가한 후 시간이 흐르면 흰색 침전물(아이오딘화구리)이 형성된다. 침전물은 5B 여과지로 여과하여 초반에 여과된 약 5 mL의 여과물은 버리고 남은 여과물을 시료관에 채취하여 측정 시료로 사용하였다.

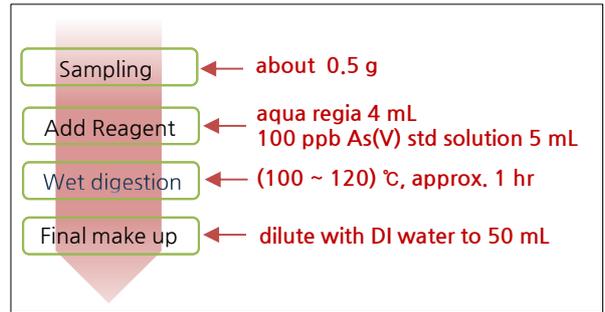


그림 1. 전처리 과정 순서

■ 기기 구성 및 측정 조건

본 연구에 사용된 장비는 Shimadzu AA-7000F 원자흡수 분광 광도계이다. 수소화합물 발생을 위해 HVG-1 수소화물 증기발생기, 가열 방법으로는 SARF-16C atomic muffle furnace(전기 셀 히터)를 사용하였다. 불꽃 가열 방식에 비해 이와 같은 기기 조합은 높은 감도를 제공하며 안정성도 뛰어나다.

검정곡선을 작성하여 분석하였으며, 표 1은 AA-7000F의 측정 조건을 보여준다.

[표 1] 분석 조건

As	
Analysis wavelength	193.7 nm
Slit width	0.7 nm
Lighting mode	BGC-D2
Lamp current	12 mA
Heating temperature	800 °C
Integration time × repetition times	5 s × 5 times
HCl concentration	5 mol/L
NaBH_4 concentration	0.4 w/v%
Sample delivery rate*1	5 mL/min (approx.)

*1 HVG-1 펌프의 회전 속도에 의해 제어

■ 분석결과

표 2는 비소 표준 용액의 측정결과를 보여주고 있으며, 그림 2는 검정곡선을 보여준다. 표 3은 시료 측정 결과와 회수율 측정 결과를 보여준다. 0.1% 구리 시료에서는 비소가 검출되지 않았다.

금속 구리 농도로 환산한 1 ppm 등가 농도(측정용액 1 ppb)의 회수율은 106 %였다. 그림 3은 비소 표준용액 및 측정시료의 피크 프로파일을 보여준다. 그림 4와 같이 수소화합물 증기발생기(HVG-1)의 흡수셀 가열방식으로 전기셀히터(SARF-16C atomic muffle furnace)를 사용하였을 때 비소의 정량한계(LOQ)는 0.12 ppb였다.

위 결과에 따르면, 시료 전처리과정에서 구리를 침전시킨 후 수소화합물 발생(HG) 방법을 이용하여 순수 금속 구리 중 1 ppm 수준의 미량 비소 분석을 쉽게 수행할 수 있음을 알 수 있다.

[표 2] 비소 표준용액의 분석 결과

As			
Set conc. (ppb)	Absorbance	%RSD (n=5)	SD (n=5)
0	0.0004	332.52	0.0012
0.5	0.0521	3.92	0.0020
1	0.0992	2.91	0.0029
2	0.1951	1.60	0.0031

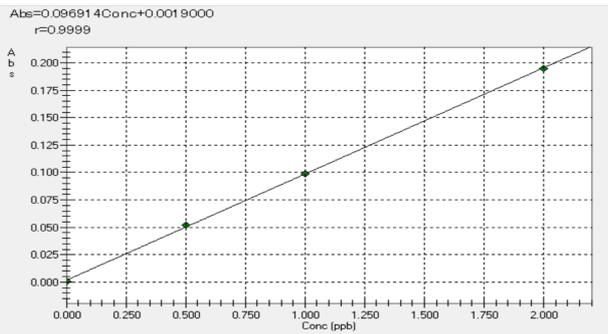


그림 2 비소의 검량선

[표 3] 시료의 분석 결과

측정시료의 농도	비소	
① Cu 0.1 % (As not spiked)	측정값	< 0.12 µg/L (ppb) *1
	결과값*2	< 0.12 µg/g (ppm)
② Cu 0.1 % (As spiked)	측정값	1.06 µg/L (ppb)
	결과값	1.06 µg/g (ppm)
	회수율	106 %

*1 공시료(blank) 흡광도의 표준편차 X10 (10 σ_{BL})
*2 금속 Cu의 농도로 환산

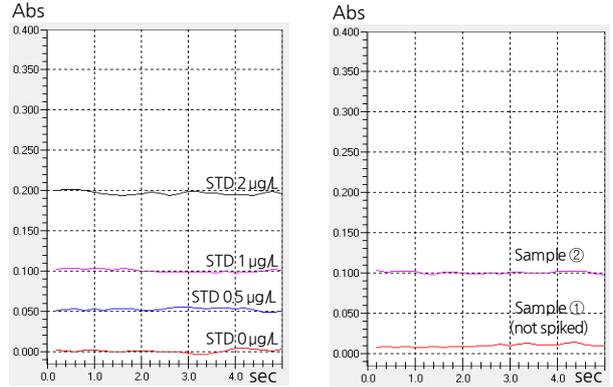


그림 3. 비소 표준용액(왼쪽)과 측정 시료(오른쪽)의 피크 프로파일

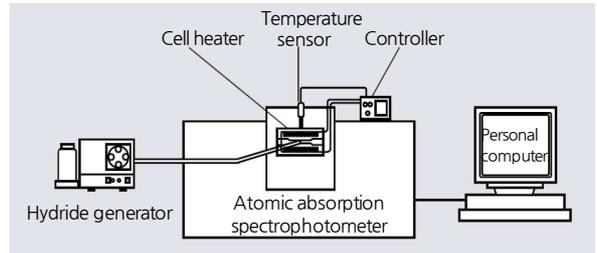


그림 4. 원자흡수광도계, 수소화합물 증기발생기 및 전기셀히터의 구성

■ 분석결과

원자 흡수 분광계, 수소화합물 증기발생기(HVG) 및 전기 셀히터(SARF-16C atomic muffle furnace)의 조합을 이용한 수소화합물 생성-원자 흡수분광법(HG-AAS)에는 많은 장점이 있다. HG-AAS 방법은 높은 감도와 셀의 수명이 길다는 것 외에도 불꽃을 사용하지 않기 때문에 아세틸렌 가스 및 압축기가 필요하지 않다. 이 뉴스레터에 소개된 수소화합물 발전기와 전기 셀 히터의 조합은 전용 불꽃 장치(AA-7000F 모델) 또는 전용 로 장치(AA-7000G 모델 + GFA: 흑연로 분무기)를 이 시스템 구성에 추가하여 사용할 수 있다. G모델(GFA 미포함)만 추가해도 비소 및 셀레늄의 고감도 측정 전용 시스템으로의 사용이 가능하다.



Shimadzu Corporation

www.shimadzu.com/an/

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedure.

This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.

The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names used in this publication other than its own. See <http://www.shimadzu.com/about/trademarks/index.html> for details.

The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.