

Application News

No. SSK-AAS-2301

Atomic Absorption Spectrometer, AA-7000

C₂H₂-N₂O 불꽃에서의 네오디뮴(Nd) 분석 조건 최적화

The Optimization of Conditions to Analyze Neodymium (Nd) on C₂H₂-N₂O Flame

■ 서론

네오디뮴(Neodymium, 이하 Nd)은 주기율표에서 란타넘족에 속하는 희토류 원소 중 하나로 강력한 연구자석, 레이저, 광학유리, 특수한 고무류 등의 원료로서 여러 산업 분야에서 활용되고 있다.

최근 희토류 원소의 미량 분석은 대부분 유도결합플라즈마 원자발광분광법(ICP-AES)을 이용해 이루어지고 있기 때문에 원자흡수분광법(Atomic absorption spectrometry, 이하 AAS)을 이용한 Nd의 분석에 관해서는 알려진 정보가 많지 않다. 접할 수 있는 응용자료들로부터 AAS를 이용한 Nd의 분석은 수백 ppm 수준의 분석이 가능하다는 사실을 확인할 수 있고, 1973년 Nd, Eu, Gd, Er에 대해 무기산의 종류, 측정 방법, 간섭 매질을 달리하여 분석한 스나하라 히로시(일본)의 연구자료에서도 비슷한 수준의 분석 감도를 나타냈음을 알 수 있다.^[1] 하지만, 그동안 AAS와 같이 역사가 깊은 분석 기기도 조금씩 성능의 개선이 이루어지고 있기 때문에 최근 사양의 기기에서 분석 가능한 농도 범위와 분석 조건을 다시 확인해 볼 필요가 있다.

이에 본 뉴스레터에서는 AAS를 이용해 Nd를 분석하기 위한 감도와 농도 범위를 확인하고, 선형성을 가지고 미량의 Nd 성분을 정량 분석하기 위한 최적 조건을 소개하고자 한다. 흡광도에 영향을 미치는 여러 인자를 변경 하면서 그림 1의 AA-7000 모델 (Shimadzu社, Japan) 을 이용해 최적 분석 조건을 결정하였다.

■ 분석 준비와 조작 변인

분석 조건의 최적화를 위해 변경하고자 하는 인자는 다음과 같다.

- 0. 버너와 가스의 종류 및 분석 파장, 슬릿 너비
- 1. 연소가스(C₂H₂)의 유량: (6.5 - 8.0) L/min
- 2. 버너의 불꽃 관측 높이: (5 - 11) mm
- 3. 첨가한 무기산의 종류와 농도: 염산 또는 질산 (0 - 5) %
- 4. 이온화 억제제의 첨가 농도: 포타슘 (0 - 0.4) %

0번의 항목에 대해 여러 연구자료와 응용자료에서 Nd의 분석은 C₂H₂-N₂O를 이용한 고온버너의 사용을 기본 채택하고 있고, 분석 파장은 492.5 nm에서 최고 감도를 나타내기 때문에 본 시험에도 적용하였다. 슬릿의 너비는 감도의 차이보다 노이즈의 정도에 따라 0.7 nm 보다 0.2 nm를 기본으로 하였다.

Nd 표준용액은 10 000 mg/L의 시판 제품(AccuStandard社)을 원하는 농도로 희석하여 사용하였다. 매질로서 첨가한 질산 및 염산은 전자급(EP-S, 케미타社) 시약을, 이온화 억제제로서 포타슘의 첨가는 염화칼륨(KCl, ACS급, Sigma-Aldrich) 시약을 사용하였고, 용액 조제에 사용된 모든 물은 ASTM type I의 정제수를 사용하였다.



그림 1. AA-7000 System

■ 조건별 분석 결과

1. 연소가스(C₂H₂)의 유량
2. 버너의 불꽃 관측 높이

아세틸렌 가스의 유량 변화는 불꽃의 온도에 영향을 미치며, 불꽃은 또한 높이에 따라 온도의 차이가 있으므로, 결과적으로 분석 원소의 원자화 효율에 영향을 미치게 된다. 연소가스의 유량을 6.5, 7.0, 7.5, 8.0 L/min으로 변경하면서 버너 상단에서 5, 7, 9, 11 mm 높이의 위치에서 측정을 진행하였다. 뚜렷한 차이를 확인하기 위해 측정에 사용할 Nd 표준용액은 고농도(500 mg/L)로 준비하였다. 조건의 변화에 따른 흡광도는 그림 2와 같이 확인 되었으며, 이에 따라 아세틸렌 유량 7.0 L/min, 불꽃의 관측 높이가 11 mm의 조건을 최적으로 결정하였다.

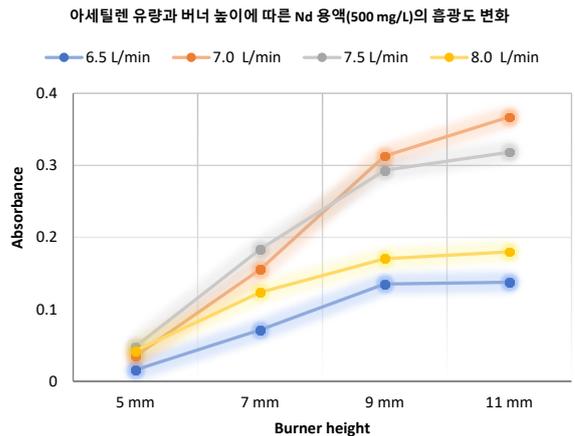


그림 2. 아세틸렌 유량과 버너 높이에 따른 Nd의 흡광도 변화

3. 첨가한 무기산의 종류와 농도

금속 이온이 용액 내에 안정적으로 존재할 수 있도록 염산, 질산 등 무기산이 소량 첨가되기도 하며, 주성분의 금속의 용해나 유기물의 분해에도 여러 무기산 류가 사용된다. 따라서 이러한 무기산의 종류와 농도에 따라 Nd 분석 감도가 어떻게 달라지는지 확인하였다. 대표적인 두 종류의 산(질산, 염산)의 농도를 각각 0, 1, 3, 5 % 첨가하였을 때 Nd 용액(500 mg/L)의 흡광도 변화를

그림 3에 나타내었다. 이 때 가스 유량과 버너 높이 등 다른 분석 조건은 앞서 결정된 내용을 기준으로 하였다. 첨가 농도의 증가에 따른 변화 양상은 염산과 질산에서 확연히 다르게 나타났다. 질산의 첨가에 따라 Nd의 분석 감도가 상승하는 것을 확인하였으며, 3 % 이상의 농도에서 감도의 증가폭이 다소 줄어들고 있기 때문에 3 % 질산 용액을 최적의 분석 용매로 결정하였다.

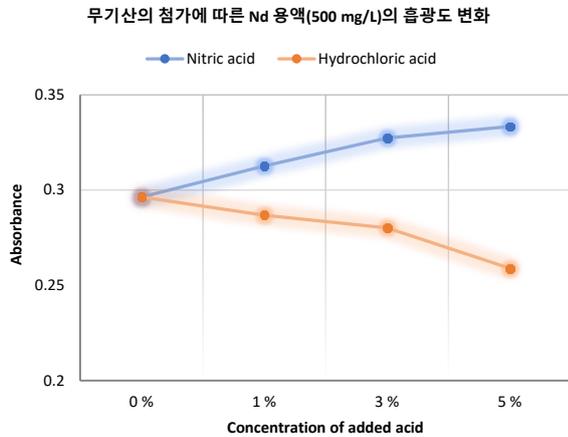


그림 3. 무기산의 종류와 농도에 따른 Nd의 흡광도 변화

4. 이온화 억제제의 첨가 농도

AAS의 아세틸렌 불꽃에서 원자화 된 원소는 각자의 이온화에너지에 따라 다른 비율로 이온화가 진행될 수 있다. C₂H₂-N₂O의 고온 버너에서는 이온화가 더 쉽게 일어날 수 있는데, 주로 원자선(Atomic line)을 이용하는 AAS에서 이러한 이온화는 분석 감도를 낮추는 원인이 되기도 한다. 이온화에너지가 낮은 Na, K, Rb, Cs과 같은 알칼리족 원소를 (0.1 - 1) % 이온화억제제로서 첨가하면 분석 원소의 이온화율이 낮아짐에 따라 원자선의 감도가 증가하고, 매질에 따른 이온화율의 변동이 적어 정밀한 결과를 얻을 수 있다.

앞서 3번 무기산 첨가까지의 결정된 조건에서 Nd 용액(500 mg/L)에 KCl 용액을 첨가하여 흡광도의 상승 효과가 있는지 확인해 보았다. 그림 4에 나타난 결과에서 포타슘의 첨가 후 흡광도가 상승한 것을 확인할 수 있으나 0.1 % 이상에서 첨가 농도 증가 따른 변화는 거의 없었다. 이온화 억제제의 사용은 보통 반드시 요구되는 사항이 아니기 때문에 최적 조건의 결정에서 참조할 만한 정보로 활용하였다.

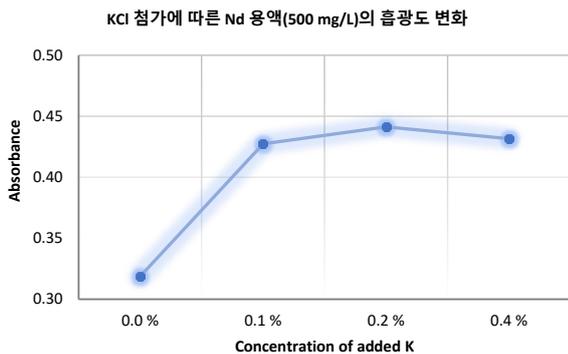


그림 4. 염화칼륨(KCl)의 첨가에 따른 Nd의 흡광도 변화

■ 최적 조건에 따른 선형성 확인

앞서 분석한 결과에 따라 C₂H₂-N₂O 불꽃에서 Nd 분석을 위한 최적 조건은 표 1과 같다.

표 1. Nd 최적 분석 조건 (AA-7000)

Wavelength	: 492.5 nm
Gas & burner type	: C ₂ H ₂ -N ₂ O (High-temp burner)
C ₂ H ₂ gas flow	: 7.0 L/min
N ₂ O gas flow	: 11.0 L/min
Slit width	: 0.2 nm
Burner height	: 11 mm
Type of solution	: 3 % (w/v) Nitric acid solution
Ionization suppressant	: 0.1 % (w/v) Potassium solution

선형성 확인을 위해 흡광도 0.0044 이상 0.4 이하로 예상되는 농도 범위로 (20 - 200) mg/L의 검정곡선 작성용 Nd 표준용액을 조제하였다. 표준용액은 3 % 질산 용액으로 조제한 것과 0.1 % 포타슘을 추가로 첨가한 것을 각각 1 세트 씩 준비하였다.

표 2. 검정곡선 작성용 Nd 표준용액(3 % 질산) 농도별 흡광도

Conc.(mg/L)	20	50	100	200
Absorbance	0.0055	0.0157	0.0390	0.1018

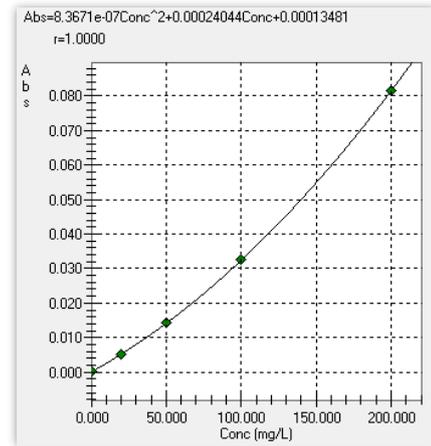


그림 5. Nd 검정곡선 선형성 확인 (3 % 질산용액)

표 3. 검정곡선 작성용 Nd 표준용액(3 % 질산 + 0.1 % 포타슘) 농도별 흡광도

Conc.(mg/L)	20	50	100	200
Absorbance	0.0220	0.0538	0.1102	0.2223

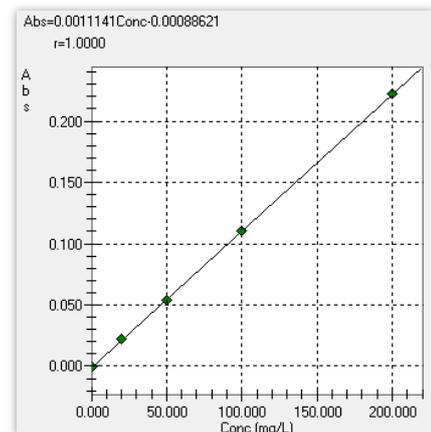


그림 6. Nd 검정곡선 선형성 확인 (3 % 질산 + 0.1 % 포타슘 용액)

포타슘을 첨가하지 않은 경우 낮은 농도에서 감도에 따른 변화폭이 작아지면서 표 2 및 그림 5와 같이 2차 곡선의 형태를 나타냈다. 0.1 % 포타슘을 첨가하여 작성된 검정곡선은 표 3 및 그림 6과 같이 1차 곡선에서 상관계수(R)가 1.0000으로 높은 선형성을 보이고 있음을 확인할 수 있다. 이 때 검정곡선 기울기에 따라 1 % 흡광(0.0044 abs)으로 예상되는 농도를 산출하면 3.9 mg/L로 수 ppm 수준의 Nd에 대해서도 분석이 가능함을 확인할 수 있다.

■ 결론

본 뉴스레터는 희토류 란타넘족 금속인 네오디뮴의 함량 분석에 AAS를 활용하기 위한 가이드라인을 제시하고자 하였다. C₂H₂-N₂O 가스를 이용한 AAS 고온버너에서 Nd 정량분석을 위한 최적 조건을 찾기 위해 몇 가지 조건에 변화를 주며 감도와 선형성을

확인해 보았다. 분석 결과 앞서 제시된 표 1의 분석 조건을 최적으로 결정하였고, (20 - 200) mg/L 범위에서 양호한 감도와 선형성을 보임을 확인하였다. 이를 토대로 시험용액 중 수 ppm 이상의 Nd 함량에 대해 AAS를 이용한 분석이 가능함을 알 수 있다.

■ 참고문헌

- 1) Toshio ISHIZUKA, Yoshinori UWAMINO and Hiroshi SUNAHARA. (1973). Determination of neodymium, europium, gadolinium and erbium by flame emission and atomic absorption spectrometry. JAPAN ANALYST Vol. 22: 1450 - 1455.