

흐름주입수소화물발생원자흡광분석법에 의한 치약중 미량의 연정량

리춘길, 리성춘

연은 인체에 해를 주는 독성원소인것으로 하여 치약에서 이 원소의 함량을 정확히 결정하는것은 매우 중요한 문제로 나선다. 연은 용출불탐메터분석법, 유도결합플라즈마스펙트럼분석법, 불길원자흡광분석법, 비불길원자흡광분석법 등 여러가지 방법으로 정량하고있으며[1-4] 수소화물발생원자흡광분석법으로 대상시료들에서 미량의 연을 직접 정량하기 위한 많은 연구[5]가 진행되였다.

우리는 적혈염산화제를 리용한 흐름주입수소화물발생원자흡광분석법으로 치약에서 연을 수 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 수준에서 직접 정량하는 분석방법을 확립하였다.

실험 방법

기구로는 원자흡광광도계(《PERKIN ELMER 5100PC》), 흐름주입분석체계(《PERKIN ELMER FIAS-400》), 자동시료주입기(《PERKIN ELMER AS-90》), 연무전극방전등(《PERKIN ELMER》), 전자분석천평(《AEG-120》)을, 시약으로는 1mg/mL Pb표준용액, 99.5% $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (적혈염), 30% H_2O_2 , 96% NaBH_4 , 36.5% HCl , 74% HNO_3 , NaOH (분석순), 99.5% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2차증류수를 리용하였다.

흐름주입수소화물발생원자흡광분석법(FI-HG-AAS)에 의한 연의 분석체계는 그림 1과 같다.

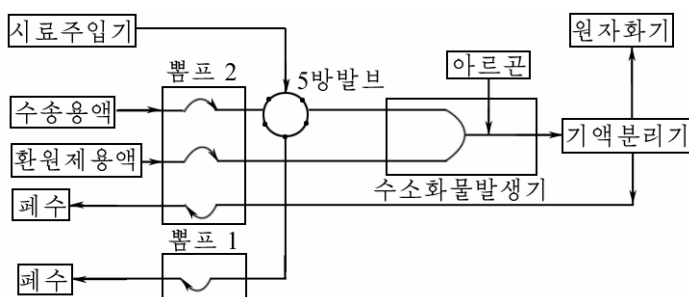


그림 1. 흐름주입수소화물발생원자흡광분석법에 의한 연의 분석체계

5방발브에 의한 수소화물발생기에서의 시료주입과정은 그림 2와 같다.

그림 2의 시료채우기단계 1)에서 보는바와 같이 시료는 자동시료주입기에 의하여 자동선택되며 펌프 1에 의하여 시료고리에 채워진다. 이때 수송용액은 펌프 2에 의하여 5방발브를 거쳐 수소화물발생기에 들어가고 환원제용액은 펌프 2에 의하여 직접 수소화물발생기에 들어간다.

발브가 절환되면(그림 2의 2)) 시료용액은 수송용액에 의하여 수소화물발생기에 들

어간다. 여기서 시료용액은 환원제와 작용하며 발생된 수소화물이 수송기체(아르곤)에 의하여 기액분리기를 거쳐 원자화기로 들어간다. 뿔프 1은 5방발브가 시료주입위치에 있을 때 벗어있다. 이때 기액분리기의 폐수는 뿔프 2에 의해서 배출된다.

연수소화물발생조작단계는 표 1 과 같다.

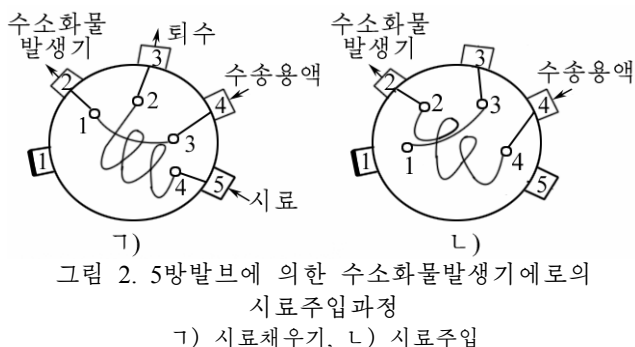


표 1. 연수소화물발생조작단계

단계	시간/s	속도/(r · min ⁻¹)		발브상태	측정상태
		뿔프 1	뿔프 2		
예비채우기	15	100	120	채우기	
1단계	10	100	120	채우기	
2단계	15	0	120	주입	측정

연의 원자흡광측정조건은 표 2와 같다.

표 2. 연의 원자흡광측정조건

파장/nm	283.3
슬릿너비/nm	0.7
등전류/mA	460
측정시간/s	15
원자화온도/°C	800
측정형태	봉우리높이

실험결과 및 해석

산화제의 영향 연의 수소화물발생에 미치는 $K_3[Fe(CN)_6]$, H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$ 산화제들의 영향을 고찰하였다. 연표준용액의 농도를 10ppb, 산화제들의 농도를 0~3%사이에서 변화시키면서 그것에 따르는 연의 흡광도변화를 고찰하였다.(그림 3)

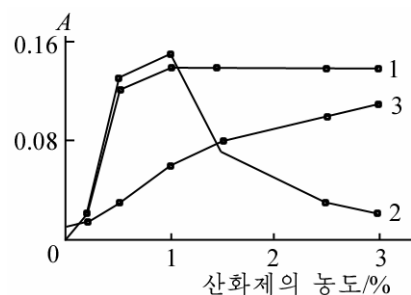


그림 3. 산화제들의 농도에 따르는 연의 흡광도변화

1- $K_3[Fe(CN)_6]$, 2- H_2O_2 , 3- $(NH_4)_2S_2O_8$

그림 3에서 보는바와 같이 산화제들인 $K_3[Fe(CN)_6]$ 과 H_2O_2 의 농도가 0일 때 연의 흡광도는 0이다. 이것은 산화제가 존재하지 않는 조건에서는 연의 수소화물이 발생되지 않는다는것을 보여준다. 그리고 연의 흡광도는 용액에서 산화제 $K_3[Fe(CN)_6]$, H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$ 의 농도가 증가함에 따라 커지는데 $K_3[Fe(CN)_6]$ 과 H_2O_2 은 그것의 농도가 1%일 때 최대흡광도를 나타내며 1%이상에서 H_2O_2 인 경우에는 급격히 감소하지만 $K_3[Fe(CN)_6]$ 인 경우에는 변화가 없다. 따라

서 연의 수소화물발생을 위한 산화제로 $K_3[Fe(CN)_6]$ 을 선택하고 용액에서 그것의 농도를 1%로 보장하였다.

산도의 영향 연표준용액의 농도가 10ppb인 조건에서 연의 수소화물발생에 미치는 산도의 영향을 보기 위하여 용액에서 HCl, H_2SO_4 , HNO_3 의 농도를 0~3%(체적)로 변화시키면서 연의 흡광도변화를 고찰하였다.(그림 4)

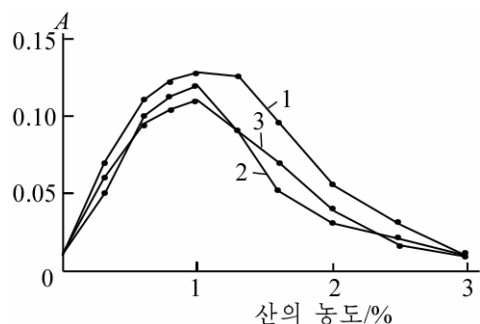


그림 4. 산의 농도에 따르는 연의 흡광도변화
1—HCl, 2— H_2SO_4 , 3— HNO_3

그림 4에서 보는바와 같이 연의 흡광도는 용액의 산도가 증가함에 따라 점차 커지다가 1%정도일 때 최대흡광도를 나타내며 1%이상에서는 감소하였다. 또한 산도를 HCl로 보장할 때 H_2SO_4 이나 HNO_3 으로 보장할 때보다 비교적 넓은 구간에서 최대흡광도를 나타낸다. 따라서 용액에서 HCl의 농도를 1%로 보장하였다.

수소화물발생제의 영향 연의 수소화물발생에 미치는 환원제 $NaBH_4$ 의 영향을 보기 위하여 용액에서 그것의 농도를 0~3%로 변화시키면서 연의 흡광도변화를 고찰하였다.(그림 5)

그림 5에서 보는바와 같이 연의 흡광도는 $NaBH_4$ 의 농도가 0.5%일 때까지 급격히 증가하다가 1% 근방에서는 최대값을 가지며 그 이상에서는 점차 작아졌다. 따라서 용액에서 $NaBH_4$ 의 농도를 1%로 보장하였다.

흐름주입수소화물발생원자흡광분석조건 환원제류속을 2~10mL/min, 수송용액류속을 2~15mL/min에서 변화시키면서 연의 흡광도변화를 측정한 결과 환원제류속은 6mL/min, 수송용액류속은 6mL/min일 때 최대로 되었다. 석영관에서 연의 원자화온도는 800°C로 보장하였다.

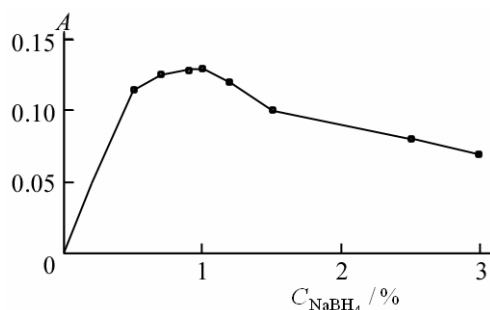


그림 5. $NaBH_4$ 의 농도에 따르는 연의 흡광도변화

공존성분의 영향 치약에 들어있는 공존성분들의 함량(Na^+ 3 000, K^+ 3 000, Ca^{2+} 3 000, Mg^{2+} 500, Fe^{2+} 40, Zn^{2+} 30, Mn^{2+} 10, Cu^{2+} 2, Hg^{2+} 1, Cd^{2+} 1mg/L)을 고려하여 대상시료의 조성파 류사한 시료용액을 만들고 첨가법으로 연의 회수율을 측정한 결과 연의 회수율이 97~101%로서 거의 영향을 주지 않았다.

검량선 1mg/mL Pb표준용액의 농도를 0~0.25 μ g/L범위에서 변화시키면서 우의 방법대로 연의 함량을 측정하였다. 이때 검량선의 선형범위는 0~20 μ g/L이며 검출한계(3σ)는 0.013 μ g/L, 상대표준편차는 0.37%($n=11$, $C_{Pb}=10\mu$ g/L)이다.

대상물분석 치약에서 연을 정량하기 위하여 시료 0.5g을 0.1mg의 정확도로 평량하여 테플론시료분해통안에 넣고 HNO_3 - H_2O_2 (4 : 1) 혼합시약 5mL를 첨가한 다음 뚜껑을 덮고 하루밤 놓아둔다. 이것을 안전막이 설치된 마이크로파시료분해장치에 넣고 뚜껑을 밀폐한 다음 80°C에서 3min, 120°C에서 5min, 160°C에서 4min동안 단계별로 분해한다. 분해가 끝나

면 방온도까지 식히고 뚜껑을 연 다음 내용물을 100mL 비커에 옮기고 70~80°C의 물욕에서 거의 축축한 상태로 될 때까지 서서히 증발건고시킨다. 여기에 1% 염산을 2~3mL 정도 넣고 약간 가열한 다음 식히고 10% 적혈염용액 1mL와 함께 10mL 눈금플라스크에 옮기고 1% 염산용액으로 비커를 잘 씻어 눈금까지 채운다. 다음 준비한 시료용액을 가지고 위의 실험조건에서 연을 정량하였다.

표 3에 흐름주입수소화물발생원자흡광분석법(FI-HG-AAS)과 흑연로원자흡광분석법(GFAAS)과의 분석결과를 대비하여주었다.

표 3. 치약에서 연의 함량

구분	FI-HG-AAS	GFAAS
측정값/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	0.083	0.085
	0.074	0.077
	0.084	0.087
	0.081	0.080
	0.077	0.076
평균값/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	0.080	0.081
표준편차/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	0.004 3	0.004 8
변동계수/%	5.3	5.9

F 및 t 검정결과 유의수준 0.05에서 두 분석결과는 거의 차이가 없었다.

맺 는 말

적혈염산화제를 리용한 흐름주입수소화물발생원자흡광분석법으로 미량의 연을 정량하기 위한 최적정량조건을 찾고 치약에서 연을 정량하기 위한 분석방법을 확립하였다. 이 방법에서 검량선의 선형범위는 0~20 $\mu\text{g/L}$ 이며 검출한계(3σ)는 0.013 $\mu\text{g/L}$, 상대표준편차는 0.37%($n=11$, $C_{\text{Pb}}=10\mu\text{g/L}$)이다.

참 고 문 헌

- [1] Azadeh Tadjarodi et al.; Mat. Sci. and Eng., C 416, 49, 2015.
- [2] K. Y. Chumbimuni-Torres et al.; Anal. Chem., 78, 1318, 2006.
- [3] Valeria Guzsvany et al.; Anal. Chem. Acta, 658, 12, 2010.
- [4] Nahid Pourreza et al.; Anal. Chem. Acta, 549, 124, 2005.
- [5] Han Wen Sun et al.; Fresenius J. Anal. Chem., 371, 1154, 2001.

주제108(2019)년 4월 5일 원고접수

Determination of Trace Lead in Toothpaste by Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry

Ri Chun Gil, Ri Song Chun

We found the optimum condition to determine the trace lead with flow injection hydride generation atomic adsorption spectrometry(FI-HG-AAS) by using potassium ferricyanide as an oxidizer and established the analytical method to determine the lead in toothpaste. In this method, the linear range of calibration curve is 0~20 $\mu\text{g/L}$, the detection limit(3σ) is 0.013 $\mu\text{g/L}$ and the relative standard deviation is 0.37%($n=11$, $C_{\text{pb}}=10\mu\text{g/L}$).

Key words: lead, toothpaste, potassium ferricyanide, FI-HG-AAS