

수소화물발생원자흡광법에 의한 비소정량

길철웅, 안명일, 리춘길

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학리론과 생산실천을 밀접히 결합시키는데는 과학연구사업의 성과를 보장하고 기술혁명수행을 다그치기 위한 기본요구입니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 492페이지)

비소는 사람들의 건강과 생활환경에 부정적인 영향을 주는 독성원소인것으로 하여 환경 및 식료품, 생체시료를 비롯한 여러가지 대상시료속에서 그 함량을 정확히 결정하는것은 매우 중요한 문제로 나선다.

일반적으로 여러가지 식료품 및 환경시료속에 존재하는 미량비소는 추출분리분광광도법, 흑연로원자흡광분석법, 유도결합플라즈마질량스펙트럼분석법 등 여러가지 방법[1, 2, 5, 6]으로 정량하고있지만 분석감도가 낮거나 원가가 비싼 결함이 있다.

최근에 수소화물발생원자흡광분석법[3, 4]으로 미량으로 존재하는 비소를 직접 정량하기 위한 연구가 진행되고있다.

우리는 흐름주입수소화물발생원자흡광분석법(FIHG-AAS)으로 환경 및 알곡시료속에 미량으로 들어있는 비소를 직접 정량하는 분석방법을 확립하였다.

실험 방법

시약으로는 분석순의 붕수소화나트륨, 가성소다, 염산, 질산, 과염소산, 요드화칼륨, 비비등식증류수, 1mg/mL 비소표준용액을, 기구로는 원자흡광광도계(《PERKIN ELMER 5100PC》), 흐름주입분석체계(《PERKIN ELMER FIAS-400》), 자동시료주입기(《PERKIN ELMER AS-90》), 비소무전극방전등(《PERKIN ELMER》), 전자분석천평(《AEG-120》)을 이용하였다.

흐름주입수소화물발생원자흡광법에 의한 비소의 분석체계는 그림 1과 같다.

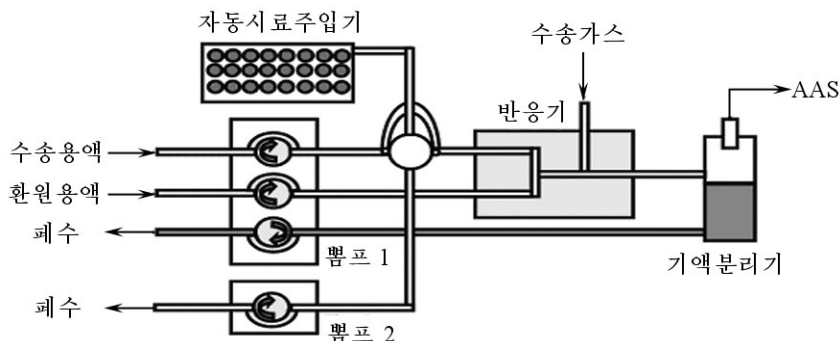


그림 1. 비소의 흐름주입분석체계

분석과정은 3단계로 되어있는데 첫단계에서 뿔프 1은 발브를 통하여 반응기에 시료용액을 흘려보내며 동시에 수송용액을 련속 통과시킨다. 둘째 단계에서는 환원제를 반응기로 보내어 비소의 수소화물을 발생시킨다. 셋째단계에서는 수송가스를 통과시켜 비소의 수소화물을 용액으로부터 분리하고 가열된 석영원자화기에 주입하여 원자화시켜 원자흡수세기를 측정한다. 이때 폐액은 뿔프 2에 의하여 밖으로 나가게 된다. 비소의 원자흡수측정조건은 표 1과 같다.

표 1. 비소의 원자흡수측정조건

측정조건	값
파장/nm	283.3
실효너비/nm	0.7
등전류/mA	460
측정시간/s	15
원자화온도/°C	900
측정형태	봉우리높이

실험결과 및 논의

수송용액산도의 영향 반응계의 산도는 수송용액으로 리용되는 염산의 농도에 의하여 결정되므로 염산의 농도를 0~8mol/L사이에서 변화시키면서 비소의 수소화물형성에 미치는 산도의 영향을 보았다.(그림 2)

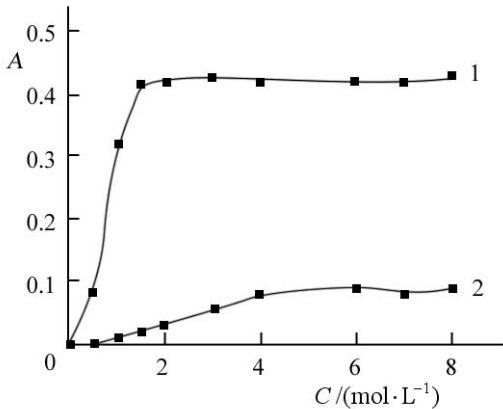


그림 2. 수송용액산도의 영향
1—As(III), 2—As(V), As(V) 5 μ g/L,
As(III) 5 μ g/L, NaBH₄ 0.3%

그림 2에서 보는바와 같이 염산의 농도가 짙어짐에 따라 As(III)의 원자흡수세기는 급격히 세지다가 1.0~8.0mol/L구간에서 일정한 값을 가진다. As(V)는 염산의 농도 0~1mol/L에서 거의나 원자를 흡수하지 않으며 2mol/L이상에서 약간 흡수하였다. 이것은 높은 산도에서는 5~20%의 As(V)가 원자흡수에 참가하므로 비소의 함량을 정확히 결정하려면 반드시 As(V)를 As(III)로 환원시켜야 한다는것을 알수 있다.

환원용액농도의 영향 수송용액의 산도를 1.5mol/L로 고정시키고 환원제인 붕수소화나트륨의 농도를 0.05~1.6%사이에서 변화시키면

서 비소의 원자흡수를 측정하여 환원용액이 비소의 수소화물발생에 미치는 영향을 보았다.(그림 3)

그림 3에서 보는바와 같이 붕수소화나트륨의 농도가 짙어짐에 따라 원자흡수세기가 세지다가 0.2~0.6%사이에서는 거의 변화가 없으며 0.6%이상에서는 오히려 감소한다는것을 알수 있다. 이것은 붕수소화나트륨의 농도가 너무 짙으면 수소화물이 급격히 발생하여 파잉으로 발생한 수소에 의하여 정량성분이 희석되며 원자화기밖으로 빨리 확산되는것과 같은 영향을 받기때문이다. 이로부터 실험에서는 농도가 0.3%인 붕수소화나트륨용액을 환원용액으로

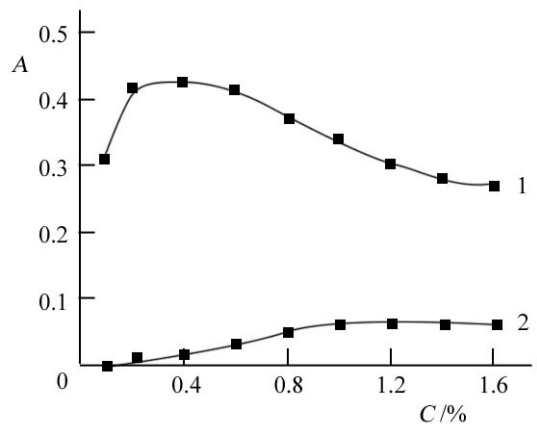


그림 3. NaBH₄농도의 영향
1—As(III), 2—As(V), As(V) 5 μ g/L,
As(III) 5 μ g/L, HCl 1.5mol/L

리용하였다.

As(V)의 예비환원조건 시료속에 들어있는 비소를 정확히 정량하자면 As(V)를 As(III)로 환원하여 수소화물을 발생시켜야 하므로 요드화칼리움을 예비환원제로 리용하였다. 요드화칼리움의 농도 0.5%에서 As(V)의 예비환원에 미치는 산도의 영향과 염산의 농도 1.5mol/L에서 요드화칼리움농도의 영향을 보았다.(그림 4)

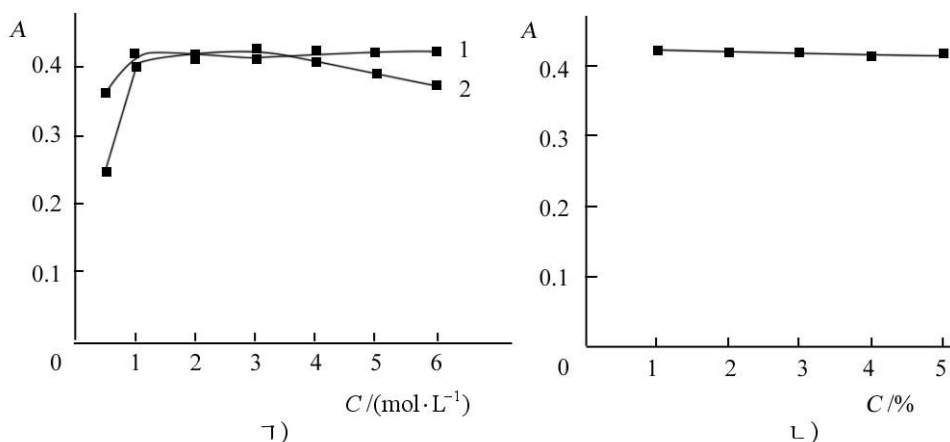


그림 4. As(V)의 예비환원에 미치는 용액의 산도(1)와 요드화칼리움농도(2)의 영향

1—As(III), 2—As(V), As(V) 5 μ g/L, As(III) 5 μ g/L, NaBH₄ 0.3%, 방치시간 30min

그림 4의 1)에서 보는바와 같이 염산의 농도가 1mol/L이상에서 As(V)가 As(III)로 환원된다는것을 알수 있다. 또한 그림 4의 2)에서 보는바와 같이 요드화칼리움의 농도를 1.0~5.0%에서 변화시킬 때 As(V)의 원자흡수곡선은 거의 일정하였다.

방해성분영향 일반적으로 환경 및 식료품시료에 존재하는 성분들의 농도범위에서 몇가지 공존성분들의 영향을 검토하였다. 0.5 μ g/L의 시료용액에 대하여 $\pm 5\%$ 의 오차범위에서 100mg/L의 알칼리금속과 25mg/L의 흑알칼리금속의 존재는 영향을 주지 않는다. 또한 Mn²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺들은 1 000배, Cu²⁺, Al³⁺, Fe³⁺들은 500배 첨가한 경우에도 비소의 측정에 영향을 주지 않았다.

정량방법의 정확성검토 및 대상물분석 확립한 수소화물발생원자흡광법에 의한 비소정량방법에서 정량아래한계는 0.068 μ g/L이며 검량선의 선형구간은 0.2~25 μ g/L, 상대표준편차는 3.6%(비소농도 1.5 μ g/L, n=11)이다.

확립한 분석방법으로 표준시료 GBW09101(사람머리카발)을 측정하여 정확성을 검토하였으며 측정값과 리론값이 거의 일치하였다.(표 2)

표 2. 표준시료에서 비소의 정량

시료명	리론값/(μ g·g ⁻¹)	측정값/(μ g·g ⁻¹)
GBW09101	0.59 \pm 0.07	0.61 \pm 0.05

여러가지 환경 및 식료품시료에 들어있는 미량의 비소를 분석하기 위하여 수송용액으로 1.5mol/L 염산용액을, 환원용액으로 0.3% 붕수소화나트륨용액을 리용하고 요드화칼리움의 농도를 1.0%로 보장한 다음 30min동안 방치하여 As(V)를 As(III)로 예비환원시켜 비소의 함량을 결정하였다. 정량결과는 표 3과 같다.

표 3. 몇가지 물시료와 알곡시료속에서 비소의 정량결과($n=5$)

시료명	측정값/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	표준편차/%
강물시료	1.77 ± 0.04	4.2
바다물시료	2.87 ± 0.08	3.6
강냉이	28.9 ± 2.6	3.3
참쌀	18.3 ± 2.2	2.7
콩	32.7 ± 2.5	3.1

맺는 말

수소화물발생원자흡광법으로 미량의 비소를 정량하기 위한 측정조건을 검토하고 최적조건을 찾았으며 여러가지 환경 및 알곡시료속에 미량으로 존재하는 비소를 정량하기 위한 분석방법을 확립하였다.

참고 문헌

- [1] R. K. Dhar et al.; Anal. Chim. Acta, 526, 203, 2004.
- [2] S. Z. Chen et al.; Anal. Chim. Acta, 634, 192, 2009.
- [3] W. Hong et al.; Spectrochim. Acta, B 66, 74, 2011.
- [4] M. M. Samual et al.; Anal. Chim. Acta, 696, 46, 2010.
- [5] 邓东珍 等; 理化检验(化学), 46, 966, 2010.
- [6] 索卫国 等; 应用化学, 25, 208, 2008.

주체103(2014)년 8월 5일 원고접수

Determination of Arsenic by Hydride Generation Atomic Adsorption Spectrometry

Kil Chol Ung, An Myong Il and Ri Chun Gil

We established the analytical method for the determination of trace arsenic by hydride generation atomic absorption spectrometry.

In this method, a linear range of calibration curve was $0.2 \sim 25 \mu\text{g/L}$, a detection limit was $0.068 \mu\text{g/L}$ and a relative standard deviation (RSD) was 3.6% ($1.5 \mu\text{g/L}$, $n=11$).

The accuracy was examined throughout the arsenic measurement of standard sample GBW09101(human hair) and determination of trace arsenic in natural water and foods samples.

Key words: arsenic, hydride generation atomic absorption spectrometry, determination, natural water, food