

## 흐름주입수소화물발생원자흡광분석법에 의한 인공바다물중 카드미움의 정량

리성춘, 안명일, 리춘길

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《공기와 물을 비롯한 환경을 보호하기 위한 연구사업도 강화하여야 합니다.》

(《김정일선집》 증보판 제11권 42페이지)

카드미움은 인체에 해를 주는 독성원소인것으로 하여 환경시료를 비롯한 여러가지 대상속에서 이 원소의 함량을 정확히 결정하는것은 매우 중요한 문제로 나선다.

카드미움은 용출불탐메터분석법, 유도결합플라즈마스펙트르분석법, 불길원자흡광분석법, 비불길원자흡광분석법 등 여러가지 방법으로 정량하고있다.[2-6]

최근에는 흐름주입수소화물발생원자흡광분석법으로 미량의 카드미움을 비롯한 여러가지 원소들을 직접 정량하기 위한 많은 연구[7, 8]가 진행되였다.

흐름주입수소화물발생원자흡광분석법은 정량원소들을 수소화물로 발생시켜 정량하기 때문에 바탕원소들의 간섭영향을 제거하고 높은 분석감도와 정확성, 재현성을 가지고 직접 정량할수 있다.

우리는 흐름주입수소화물발생원자흡광분석법으로 정량감도를 높여 인공바다물속의 카드미움을 수ppb수준에서 직접 정량하는 분석방법을 확립하였다.

### 실험 방법

기구로는 원자흡광광도계(《PERKIN ELMER 5100PC》), 흐름주입분석체계(《PERKIN ELMER FIAS-400》), 자동시료주입기(《PERKIN ELMER AS-90》), 카드미움구멍음극등(《PERKIN ELMER》), 전자분석천평(《AEG-120》)을, 시약으로는 1mg/mL 카드미움표준용액, 적혈염(99.5%), 붕수소화나트륨(96%), 아스코르빈산(99%), 염산(36.5%), 가성소다(분석순), 2차증류수를 리용하였다.

흐름주입수소화물발생법에서는 5방발브와 맥동펌프를 통하여 시료와 수송용액, 환원제 용액을 수소화물발생기에 주입하며 동시에 수소화물발생기에서 나오는 폐수를 배출한

다. 수소화물발생기에서 생성된 수소화물은 수송기체(아르곤)에 의하여 기액분리기를 거쳐 원자화기로 들어가게 되며 여기서 측정이 진행된다. 흐름주입수소화물발생원자흡광분석법에 의한 카드미움의 분석체계와 카드미움수소화물의 발생조작단계는 선행연구[1]와 같다.

카드미움의 원자흡광측정조건은 표 1과 같다.

표 1. 카드미움의 원자흡광측정조건

|         |       |
|---------|-------|
| 파장/nm   | 228.8 |
| 실톱너비/nm | 0.7   |
| 등전류/mA  | 4     |
| 측정시간/s  | 15    |
| 원자화온도/℃ | 900   |
| 측정형태    | 붕우리높이 |

## 실험결과 및 해석

산도의 영향 일반적으로 수소화물발생에서 산도는 매우 중요한 인자이다. 카드미움의 수소화물발생에 미치는 산도의 영향을 보기 위하여 카드미움표준용액의 농도 15ppb인 조건에서 염산의 농도를 0~1mol/L사이에서 변화시키면서 그것에 따르는 카드미움의 흡광도변화를 고찰하였다.(그림 1)

그림 1에서 보는바와 같이 염산의 농도가 0.5mol/L일 때 흡광도가 최대로 되었으며 0.5mol/L이후부터는 급격히 작아진다. 이것은 염산의 농도에 따라 카드미움의 수소화물발생이 매우 예민하게 진행된다는것을 보여준다. 따라서 염산의 농도를 0.5mol/L로 보장하였다.

수소화물발생제의 영향 카드미움의 수소화물발생에 미치는 환원제  $\text{KBH}_4$ 의 영향을 고찰하기 위하여 우와 같은 조건에서 환원제의 농도를 0~10%사이에서 변화시키면서 카드미움의 흡광도변화를 고찰하였다.(그림 2)

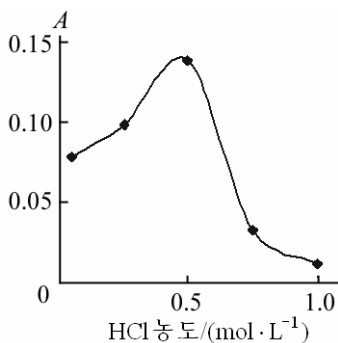


그림 1. HCl농도에 따른 카드미움의 흡광도변화

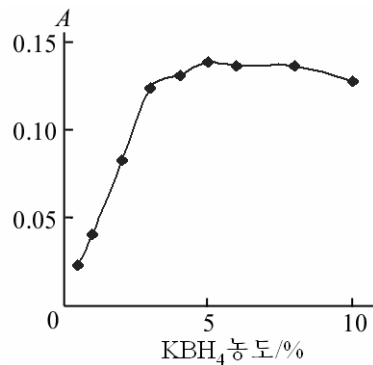


그림 2.  $\text{KBH}_4$ 의 농도에 따른 카드미움의 흡광도변화

그림 2에서 보는바와 같이 카드미움의 흡광도는 환원제의 농도가 4%까지 급격히 증가하다가 5%에서 최대로 되며 그 이상부터는 약간 작아졌다. 그러므로 수소화물발생제인 환원제  $\text{KBH}_4$ 의 농도를 5%로 보장하였다.

수송용액의 영향 우와 같은 조건에서 수송용액인 염산의 농도를 1~6mol/L사이에서 변화시키면서 카드미움의 흡광도변화를 고찰하였다.(그림 3)

그림 3에서 보는바와 같이 카드미움의 흡광도는 염산의 농도가 높아짐에 따라 급격히 커지다가 3~6mol/L사이에서 거의 완만하게 커졌다. 따라서 수송용액인 염산의 농도를 5mol/L로 보장하였다.

수송기체류속의 영향 수송기체류속이 카드미움의 원자흡수에 미치는 영향을 보기 위하여 우와 같은 조건에서 수송기체의 류속을 100~600mL/min사이에서 변화시키면서 그것에 따르는 카드미움의 흡광도변화를 고찰하였다.(그림 4)

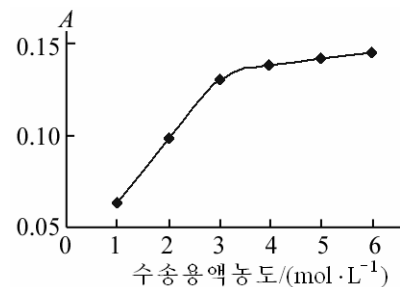


그림 3. 수송용액의 농도에 따른 카드미움의 흡광도변화

그림 4에서 보는바와 같이 카드미움의 흡광도는 수송기체의 류속이 250~400mL/min 구간에서 최대로 되며 그 이상에서는 감소한다. 따라서 수송기체의 류량을 300mL/min으로 정하였다.

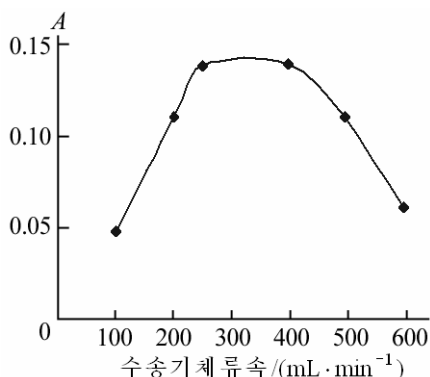


그림 4. 수송기체류속에 따르는 카드미움의 흡광도변화

흐름주입수소화물발생원자흡광분석조건 수송용액의 류속을 2~15mL/min, 환원제류속을 2~10mL/min, 석영관 원자화기의 온도를 600~1 000℃사이에서 변화시키면서 그것에 따르는 카드미움의 흡광도변화를 본 결과 수송용액의 류속은 7mL/min, 환원제의 류속은 5mL/min, 원자화온도는 900℃에서 최대로 되었다.

아스코르빈산의 영향 카드미움의 수소화물발생에 미치는 아스코르빈산의 영향을 보기 위하여 위의 합리적인 수소화물발생조건에서 아스코르빈산의 농도를 0~1.5%로 변화시키면서 그것에 따르는 카드미움의 흡광도변화를 고찰하였다.(그림 5)

그림 5에서 보는바와 같이 아스코르빈산의 농도가 증가함에 따라 카드미움의 흡광도가 증가하다가 0.5%에서 최대로 되었으며 그 이상부터 거의 일정해진다. 이것은 아스코르빈산의 농도를 0.5%이상 보장하면 카드미움의 정량감도를 2배정도 더 높일수 있다는것을 보여준다. 따라서 아스코르빈산의 농도를 0.5%로 정하였다.

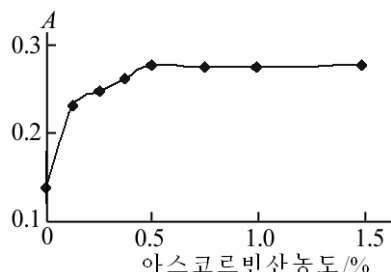


그림 5. 아스코르빈산의 농도에 따르는 카드미움의 흡광도변화

공존성분의 영향 바다물속에는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  등이 카드미움과 함께 존재한다.

우리는 대상시료속에 존재하는 공존성분들의 함량을 고려하여 이 성분들이 카드미움의 측정에 미치는 영향을 첨가법으로 고찰하였다.(표 2)

표 2. 카드미움의 흡광도에 미치는 공존성분의 영향

| 공존성분             | 농도/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 카드미움/(μg·L <sup>-1</sup> ) |      | 회수률/% |
|------------------|--------------------------|----------------------------|------|-------|
|                  |                          | 첨가량                        | 찾은량  |       |
| $\text{Na}^+$    | 11 000                   | 15.0                       | 14.2 | 95    |
| $\text{K}^+$     | 400                      | 15.0                       | 14.9 | 99    |
| $\text{Ca}^{2+}$ | 500                      | 15.0                       | 14.7 | 98    |
| $\text{Mg}^{2+}$ | 1 300                    | 15.0                       | 14.7 | 98    |
| $\text{Cu}^{2+}$ | 0.05                     | 15.0                       | 15.3 | 102   |
| $\text{Zn}^{2+}$ | 0.05                     | 15.0                       | 14.6 | 97    |
| $\text{Fe}^{2+}$ | 0.1                      | 15.0                       | 14.7 | 96    |
| $\text{Hg}^{2+}$ | 0.005                    | 15.0                       | 15.1 | 101   |
| $\text{Mn}^{2+}$ | 0.05                     | 15.0                       | 14.9 | 99    |

표 2에서 보는바와 같이 고찰한 공존성분들의 농도범위에서 카드미움의 회수률이 95~101%로서 거의 영향을 주지 않는다는것을 알수 있다.

검량선 흐름주입수소화물발생원자흡광분석법에 의한 카드미움정량에서 아스코르빈산을 첨가하였을 때 얻어진 검량선의 회귀방정식은  $A=0.018\ 3C+0.002(r=0.999)$ , 상대표준편차는 0.41%, 검출한계는  $0.012\mu\text{g/L}$ , 검량선의 선형범위는  $0\sim20\mu\text{g/L}$ 이다.

대상물분석 인공바다물시료속의 카드미움을 정량하기 위하여 먼저 일정한 량의 인공바다물시료를  $0.45\mu\text{m}$  려과기를 통해 려과하였다. 려과한 인공바다물시료 90mL를 정확히 취하여 100mL 눈금플라스크에 넣고 염산( $12.5\text{mol/L}$ ) 4mL, 아스코르빈산 0.5g을 첨가한 다음 눈금플라스크의 눈금까지 증류수로 묽게 하였다. 다음 준비한 시료를 가지고 확립한 실험조건에서 카드미움을 정량하고 흑연로원자흡광분석법과 비교하였다.(표 3)

표 3. 인공바다물에서 카드미움의 함량

| 구분                                      | FI-HG-AAS | GFAAS |
|---|-----------|-------|
| 측정 값/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 4.6       | 4.9   |
|   | 4.3       | 4.5   |
|   | 4.4       | 4.6   |
|   | 4.5       | 4.4   |
|   | 4.4       | 4.6   |
| 평균 값/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 4.4       | 4.6   |
| 표준편차/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 0.12      | 0.19  |
| 변동계수/%                                  | 2.7       | 4.1   |

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

## 맺 는 말

흐름주입수소화물발생원자흡광분석법으로 인공바다물에 들어있는 미량의 카드미움을 직접 정량하는 분석방법을 확립하였다. 이 방법에서 아스코르빈산을 첨가하는 경우 검량선의 선형범위는  $0\sim20\mu\text{g/L}$ , 검출한계( $3\sigma$ )는  $0.012\mu\text{g/L}$ , 상대표준편차는 0.41%( $n=5$ ,  $C_{\text{Cd}}=15\mu\text{g/L}$ )이다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김일성 종합대학학보 화학, 65, 3, 96, 주체108(2019).
- [2] J. Álvarez Méndez et al.; Spectrochim. Acta, B 106, 13, 2015.
- [3] C. Q. Ma et al.; Anal. Chim. Acta, 333, 83, 1996.
- [4] W. W. Qin et al.; Spectrochim. Acta, A 56, 5, 1021, 2000.
- [5] 郑怀礼 等; 光谱学与光谱分析, 20, 4, 581, 2000.
- [6] 任智泉; 山西科技, 4, 95, 2005.
- [7] 石燕 等; 南昌大学学报, 24, 3, 282, 2000.
- [8] 覃文武 等; 分析化学, 28, 4, 526, 2000.

## **Determination of Cadmium in Artificial Sea Water by Flow Injection Hydride Generation Atomic Adsorption Spectrometry**

*Ri Song Chun, An Myong Il and Ri Chun Gil*

We established the analytic method to determine directly the trace cadmium in the artificial sea water by flow injection hydride generation atomic adsorption spectrometry(FI-HG-AAS). In this method, when the ascorbic acid is added, the linear range of calibration curve is from 0 to  $20\mu\text{g/L}$ , the detection limit( $3\sigma$ ) is  $0.012\mu\text{g/L}$  and the relative standard deviation is  $0.41\%(n=5, C_{\text{Cd}}=15\mu\text{g/L})$ .

Key words: cadmium, artificial sea water, FI-HG-AAS