

푸리에변환라만분광법에 의한 셀렌화노소중 셀렌분석

김성희, 리수범, 김광일

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《기초과학부문들을 발전시켜야 나라의 과학기술수준을 빨리 높일수 있고 인민경제 여러 분야에서 나서는 과학기술적문제들을 원만히 풀수 있으며 과학기술을 주체성있게 발전시켜나갈수 있습니다.》(《김정일선집》 증보판 제10권 485페이지)

일반적으로 항산화제로 리용되는 셀렌화노소에 대한 분석은 주로 가시선분광법으로 진행되고있다.[1-3]

셀렌화노소의 합성과정에는 일부 환원된 셀렌이 불순물로 존재하게 되는데 이러한 미량셀렌에 대한 분석방법들은 대체로 시료파괴를 전제로 하며 특히 서로 다른 형태로 존재하는 셀렌을 분석하는데 적용하기 어렵다.

셀렌화아연합성과정에 셀렌이 불순물로 형성된다는것을 1 064nm를 리용하여 푸리에 변환라만분광법으로 분석한 방법들은 알려져있다.[4] 푸리에변환라만분광법으로 정량분석을 진행한 자료들이 발표되고있으며 재현성을 높이기 위하여 외부표준을 첨가한 자료, 계량화학적수법을 리용한 자료들이 발표되였다.

우리는 셀렌화노소중에 미량으로 존재하는 셀렌을 푸리에변환라만분광법으로 분석하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

시약으로는 셀렌과 셀렌화노소를, 기구로는 푸리에변환적외선분광기(《FTIR-8101》), 라만모듈(《NXR FT-Raman Module》), 시료설치틀(《180 degree Reflective sampling configuration》)을 리용하였다.

라만스펙트르는 푸리에변환적외선분광기에 CaF_2 빛분할기와 라만모듈을 설치하고 NMR관에 시료를 넣은 다음 분해능 4cm^{-1} , 주사수 32로 측정하였다. 레이저광원은 1 064nm(Nd:YAG laser)이며 검출기는 《InGaAs》이다. 자료처리는 자료처리프로그램 Omnic 9.0에서 진행하였으며 측정한 라만세기는 자료처리프로그램 TQanalyst에서 봉우리면적으로 평가하였다.

셀렌과 셀렌화노소의 절대산란자름면적은 벤졸을 같은 조건에서 측정하여 매 봉우리의 면적을 벤졸의 992cm^{-1} 봉우리의 면적비로 나누어 평가하였다.

실험결과 및 분석

셀렌과 셀렌화노소의 라만스펙트르측정 및 해석 레이저출력 0.103W에서 셀렌과 셀렌화노소의 라만스펙트르는 그림 1과 같다.

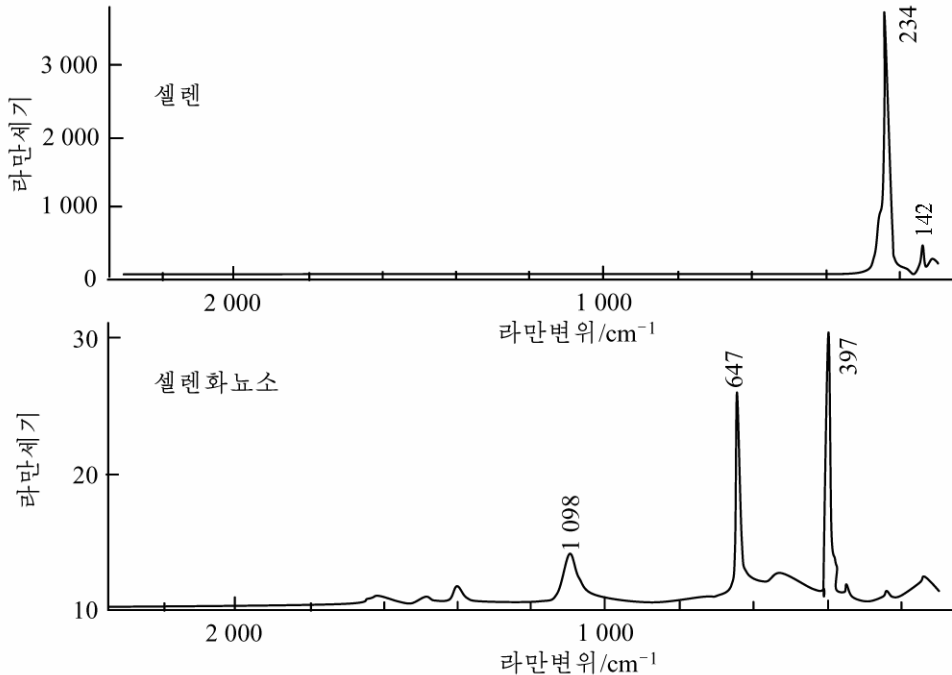


그림 1. 셀렌과 셀렌화노소의 라만스펙트럼

그림 1에서 보는바와 같이 셀렌은 234, 142cm⁻¹에서 산란봉우리를 준다. 234cm⁻¹는 셀렌사슬결합의 대칭신축진동, 142cm⁻¹는 변각진동으로 해석되며[5] 234cm⁻¹의 세기는 142cm⁻¹에 비하여 20배정도 크다. 해석결과와 절대산란자름면적은 표 1과 같다.

표 1. 셀렌의 라만스펙트럼해석

No.	봉우리파수/cm ⁻¹	진동형태	봉우리면적	절대산란자름면적
1	234	Se-Se대칭신축진동	117 753	488
2	142	Se-Se대칭변각진동	6 078	25.2

셀렌화노소의 라만스펙트럼해석결과와 매 봉우리에서의 절대산란자름면적은 표 2와 같다.

표 2. 셀렌화노소의 라만스펙트럼해석

No.	봉우리파수/cm ⁻¹	진동형태	봉우리면적	절대산란자름면적
1	3 281	비대칭N-H신축진동	52	0.21
2	3 168	대칭N-H신축진동	4.3	0.018
3	1 098	C-N신축진동	4.2	0.017
4	647	C=Se신축진동	108	0.44
5	397	굴격진동	121	0.5
6	234	NH변각진동	4.16	0.015

표 1, 2에서 보는바와 같이 셀렌의 경우에는 234cm⁻¹에서 절대산란자름면적이 488이며 셀렌화노소의 경우에는 0.015이다. 이 봉우리에서 절대산란자름면적비는 28 000정도이다.

두 물질이 혼합되어있는 경우에 미량을 정량하자면 정량하려는 봉우리에서 두 물질의 간섭이 최소로 되어야 하며 미량성분의 정량감도가 커야 한다.

라만분광법에서 정량감도는 절대산란자름면적에 의하여 결정된다.

셀렌화요소의 234cm^{-1} 에서 산란세기의 3배이상되는 신호에 해당하는 셀렌의 량은 0.01%의 감도로 계산된다. 셀렌과 셀렌화요소의 라만스펙트르로부터 셀렌화요소중에 0.01%정도 존재하는 셀렌을 검출할수 있다는것을 보여준다. 그러나 라만산란세기에 미치는 인자들의 영향은 각이하므로 실험을 통하여 실지 검출한계를 확증하여야 한다.

라만신호의 재현성평가 라만신호의 세기는 초점과 시료위치, 시료의 불균일성 등 여러 가지 인자들의 영향을 받게 된다. 우리는 셀렌화요소에 셀렌을 0.135% 되게 첨가하고 측정의 재현성을 검토하였다.

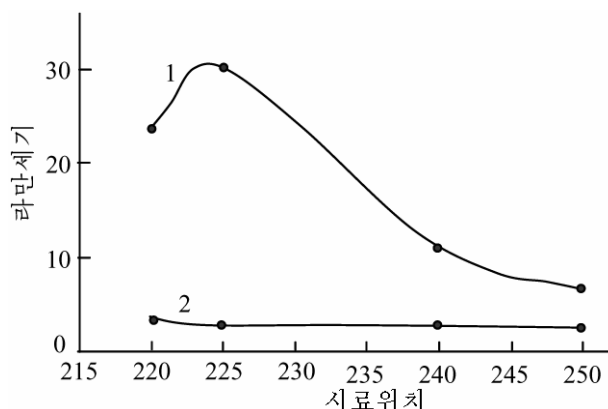


그림 2. 시료위치에 따르는 라만세기의 변화
1- $248-210\text{cm}^{-1}$ 에서 면적, 2- $248-210\text{cm}^{-1}$ 에서의 면적과 $360-329\text{cm}^{-1}$ 에서의 면적비

셀렌화요소에서 셀렌의 검출 셀렌화요소중

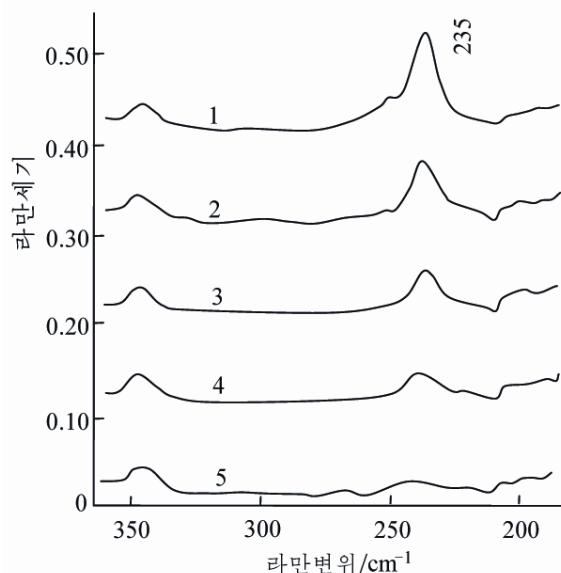


그림 3. 셀렌화요소시편들의 라만스펙트르

비는 0.57이며 검출한계는 0.037%이다.

시료위치에 따르는 라만세기의 변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 초점위치에 따라서 234cm^{-1} 에서의 산란세기는 급격히 감소한다. 그것은 시료위치에 따라서 레이저초점이 변하며 따라서 산란세기는 달라지기때문이다. 그러나 두 봉우리면적비를 계산하면 그 비는 거의 일정하다. 이것은 두 봉우리에서 위치변화가 동시에 반영되기때문이라고 볼수 있다. 그러므로 시료위치로 인한 세기변동의 영향은 두 봉우리의 면적비로 계산하여 평가하면 거의 무시된다고 볼수 있다.

미량셀렌을 검출하기 위하여 셀렌화요소에 0.135%의 셀렌을 첨가한 시편과 각이한 정제공정을 거친 시편들의 라만스펙트르를 측정하였다.(그림 3)

그림 3에서 보는바와 같이 234cm^{-1} 에서의 봉우리면적은 각이하다. 두 봉우리면적비는 표 3과 같다.

표 3. 셀렌화요소들의 봉우리면적

No.	시편명	S_1	S_2	S_2/S_1
1	셀렌화요소(표준물질)	0.240	0.141	0.58
2	시편1(합성한것)	0.278	0.533	1.91
3	시편2(합성한것)	0.360	0.427	1.18
4	시편3(합성한것)	0.157	0.473	3.01
5	셀렌을 첨가한것	0.383	2.334	6.09

표 3에서 S_1 는 $360-329\text{cm}^{-1}$ 에서의 봉우리면적이고 S_2 는 $252-217\text{cm}^{-1}$ 에서의 봉우리면적이다. 셀렌화요소표준물질의 면적

시편2와 3에서 셀렌함량은 다음식에 의하여 결정하였다.

$$C_1 = C_0 \cdot \frac{S}{S_0}$$

여기서 C_0 은 첨가한 셀렌의 함량, S 는 시료의 면적비, S_0 은 첨가한 시료의 면적비이다. 이 식에 의하여 셀렌함량을 분석한 결과는 표 4와 같다.

표 4에서 보는바와 같이 셀렌화노소에 미량으로 존재하는 셀렌을 상대표준편차 3%이하로 정량하였다.

표 4. 셀렌함량분석결과

구분	셀렌함량/%	RSD/%
시편2	0.042	2.54
시편3	0.066	2.89

맺는 말

푸리에변환라만분광법으로 셀렌화노소중에 불순물로 존재하는 미량의 셀렌을 검출한 계 0.037%에서 검출하고 정량하였다.

참고 문헌

- [1] V. Deckert et al.; J. Raman Spectrosc., **39**, 1508, 2008.
- [2] L. Du et al.; J. Raman Spectrosc., **46**, 117, 2015.
- [3] B. Mishra et al.; J. Phys. Chem., B **109**, 12718, 2015.
- [4] R. Moudgil et al.; Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci., **114**, 3, 223, 2002.
- [5] R. Lukács et al.; Journal of Applied Physics, **107**, 3, 073517, 2010.

주체107(2018)년 4월 5일 원고접수

Determination of Elemental Selenium in Selenourea by FT Raman Spectroscopy

Kim Song Hui, Ri Su Bom and Kim Kwang Il

We determined trace selenium in selenourea by Fourier transformation Raman spectroscopy with detection limit of 0.037%.

Key words: FT Raman spectroscopy, selenourea