

원자흡광분광분석 (atomic absorption spectrometry)

카톨릭의대
이 광 목

I. 원자흡광분광법의 개요

요즘 산업보건분야에서 작업환경이나 생체시료중 금속농도를 측정하는데에 이 원자흡광분광법을 사용하는 것이 보편화되어 가고 있다. 이 방법을 이용하려면 이 방법의 기본원리를 이해하는 것이 마땅하다고 여겨 간단히 그 개요를 설명하고자 한다.

우선 원자흡광분광법이 사용되게 된 내력을 살펴보면 분광화학적 원소분석에 관한 설명을 하는 것이 순서이겠다. Issac Newton이 16세기후반에 광의 분광현상을 처음 관찰하였다고 한다. 즉 태양광이 프리즘을 통할 때 나타나는 분광현상을 발견한 것이다. 그 100년후 Wollaston은 태양광스펙트럼에 몇개의 검은 선이 있음을 발견하였다. 후에 이 검은 선에 대해 상세한 많은 연구업적을 남긴 Fraunhoffer의 이름을 따서 이 검은선을 Fraunhoffer line이라고 명명하였다.

Herschel(1831)은 각각의 금속은 불꽃중에서 각기 다른 색을 띤다는 것을 보고하였고 이를 이용하면 금속을 검출할 수 있을 것이라고 암시하였다. 1859년 Kirchhoff와 Bunsen은 실험을 통하여 분광법에 의한 원소분석의 기본원리를 발표하였다. 처음에는 Na의 황색 불꽃, Li의 붉은 불꽃등에 관한 것이었다. 그 후 많은 원소들이 불꽃중에서 원자화되면 각기 다른 파장의 spectral line을 방출한다는 것이 알려지게 되었고 이것이 원자발광법의 기본틀이 되었다.

그들은 이 발광현상 이외에 불꽃에 의하여 흡광이 일어난다는 것을 알았다. 이 흡광은 원소가 발광하는 파장과 같은 파장의 광선을 흡수함을 밝혔다. 이것이 원자흡광분광법의 기초가 되었다. 또 태양광의 스펙트럼상의 검은 선이 태양에 존재하는 원자들에 의한 흡광현상이 원인이라는것도 알게되었다. 이외에 원자가 여기상태(excited state)에서 형광을 방출한다는 것도 발견되어 원자형광분광법도 이용되게 되었다.

원자흡광법을 처음 명명한 사람은 A. Walsh (1955)로서 그는 이를 atomic absorption spectrometry라 하였는데 이 현상이 광양자(photon)를 흡수한다는 것을 나타내기 위해서 원자흡광분광법이라고 번역되었다. 일반적인 분광흡수법은 그것이 자외선이건 적외선이든 또 가시광선이든간에 흡수하는 단위는 분자, 분자단등 원자상태가 아닌 단위체의 흡수현상인 점이 다르다. 또하나의 원자분광법으로는 원자형광분광법이 있는데 아직 실용화되지 않고 있다. 위의 세가지 분석법은 원자에 관계되는 광자(光子)energy를 이용하여 분석하는 것으로 이 광자의 흡수와 방사에는 세가지 유형이 있다.

- ① 시료에 기인하는 여기상태의 원자가 1차적으로 방사(放射)하는 스펙트럼(광자)
- ② 광원으로부터의 스펙트럼을 시료가 흡수하여 여기된 상태의 원자가 2차적으로 방사하는 스펙트럼(광자)

③ 광원으로부터의 스펙트럼을 시료의 기저상태의 원자가 흡수하는 스펙트럼(광자)

①의 경우가 흔히 이야기하는 발광부광법(전기energy로 여기)과 염광분광분석법(불꽃에 의한 여기)을 뜻하며, 여기된 상태에서 1차방사한 스펙트럼을 이용한다. ②의 경우가 원자형광분광법으로서 일단 원자흡광을 하여 여기된 원자가 다시 기저상태로 천이되면서 2차방사한 스펙트럼을 이용하는 것이다. 이것은 그 과정이 흡수와 방사의 두가지가 일어나기 때문에 분리성이나 선택성에서 우수하여 유명한 새로운 분석법으로 각광을 받고 있다. ③이 본론이 되는 원자흡광법인데 이에 대하여는 본문에서 상세히 설명하기로 하고 여기에서는 세 방법의 원리와 특색을 대비하면서 설명하려고 한다. 단 ①중에서 발광방법은 분석상 어려움이 따르기 때문에 생략하고 염광분석만을 다루겠다.

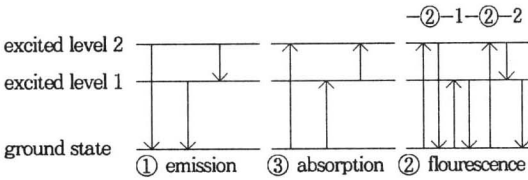


그림 1 흡광과 발광의 원리

위의 그림은 여기되는 상태가 두 수준인 경우를 예로 한 것이다. 기저상태(ground state)란 원소의 최외층패도 전자의 기저상태를 표시한 것이다. 즉 energy상태가 가장 낮은 일반적으로 존재하는 원자상태를 나타낸다. excited level 1, 2는 어떤 원자의 외각전자가 가질 수 있는 energy 준위(level)를 표시한 것이고 위로 향한 화살표는 외부로부터 원자가 energy 양자를 흡수한 것, 아래로 향한 화살표는 원자가 외계로 방사한 energy 또는 일(work)을 표시한 것이다. 여기에서 기저상태란 불꽃중에서 분자가 분해되어 원자상태로 된 것을 뜻한다. 우선 흡광현상③의 그림에서 기저상태와 여기상태들 간의 energy차는 원소의 종류와 천이(遷移)에 따라 일정한 값을 갖는다. 예를 들면 분석화학적으로는 납의

283.3nm, 알루미늄의 309.3nm 등 한 수치를 갖는다. 따라서 기저상태의 납에 283.3nm의 광자가 유효충돌을 하면 여기상태가 된다. 이것을 공명흡수(resonance absorption)이라 한다. 이러한 여기상태는 원소에 따라 다르기는 하나 불안정한 것이어서 곧 기저상태로 돌아간다. 이 때 공명흡수현상을 측정하는 것이 원자흡광분석법이다.

기저상태로 천이될 때는 ②의 그림과 같이 흡수될 때에 같은 energy의 광자가 방사된다. 이것을 공명방사라 한다. 즉 2차방사현상이며 이것을 원자형광이라한다. 이때 흡수되는 energy와 방사되는 energy가 같고 10^{-8} 초간에 일어나므로 흡수와 방사가 동시에 일어나 측정이 안될 것으로 생각될 것이다. 그러나 중공음극램프(hollow cathod lamp, 中空陰極)에서 발사되는 광자는 직진하기 때문에 2차방사되는 광자의 영향을 받지 않는다. 즉 직선상에서 10개의 광자가 흡수되면 10개만큼이 감소된다. 그러나 10개분의 광자가 다시 방사될 때에는 모든 공간을 향하여 방사되기 때문에 아주 작은 energy만이 광전관에 검지된다. 이때의 방사되는 형광을 램프로부터 방사되는 선에 수직방향에서 검출하게 되면 흡광과는 무관한 발사광만 검지된다. 이 공명형광을 측정하는 것이 원자형광분석이다. 형광은 복잡한데 ②-1의 경우를 직접형광(normal direct-line fluorescence), ②-2의 경우를 단상(段狀)형광(normal stepwise-line fluorescence)라 한다.

그러면 발광분광법은 어떤 것일까. ①의 그림에서와 같이 여기상태로 천이될 때 형광의 경우는 광원에 의하였지만 염광분석시는 불꽃에 의한 열 energy를 시료가 직접 흡수하여 여기상태로 된다. 그래서 염광법에서는 강력한 불꽃만 있으면 된다. 그리고 형광법은 장비가 비싸고 성능이 좋고 잡음이 적어 원자의 선택성이 우수하며, 분석감도가 좋다. 이에 비해 염광법은 값이 싸고 간단하지만 화학적으로 또 여기될 때의 간섭현상 때문에 분석에 어려움이 따른다. 원자흡광의 경우는 이들의 중간이라고 볼 수 있다.

II. 원자흡광분석장치

이 분석장치는 개념적으로는 통상의 분광광도계와 같다. 다만 분광광도계와 다른 것은 광흡수부가 분광부보다 앞에 있다는 점이다. 그 통로를 보면 광원부-흡광부-분광부-측광부로 되어 있는데 원자흡광에서는 광원으로 선(線)스펙트럼을 사용하기때문에 분광기가 하는 일이 근접선을 걸르는 정도여서 연구용이 아닌 일반 분석용은 고성능일 필요는 없다. 여기에서 근접선이란 망간(Mn)을 예를 든다면 감도가 가장 좋은 분석선이 279.48nm인데 또다른 분석선인 279.83nm와 280.11nm가 근접해 있다. 이를 제거하지 않으면 감도가 나쁠 뿐 아니라 잡음이 커서 분석에 지장을 준다. 근접선이라고는 하지 않지만 이와 비슷한 현상으로 Cr은 분석선이 357.87nm인데 Ar의 분석선이 357.66nm으로 방해할 함으로 사용하는 hollow cathod lamp가 Ar이 들어 있는 것은 좋지 않다. 이러한 경우는 분광기의 분해능이 좋은 것을 사용하거나 slit폭을 0.1nm이하로 하여야 한다. Cr의 경우는 HCL 광원관에 Ar 대신 Ne이 들어 있는 것을 사용하는 것이 좋다.

1. 광원

광원은 두가지 종류가 있는데 그 하나는 continuum source로서 연속의 넓은 파장범위를 방사하는 텅스텐, 중수소, xenon arc등이 있고 line source와 같이 비연속적인 선을 방사하는 중공음극램프(中空陰極 ; hollow cathod lamp)와 무전극방전관(無電極放電管 ; electrodeless discharge lamp)이 있다. 원자흡광법에서는 line source가 쓰인다. 요즘 laser lamp가 고안되어 있으나 아직 실용되지 않고 있다.

1.1 중공음극램프

이 램프의 구조는 그림 2와 같다. 음극 A가 컵모양의 속이 비어있는 것(hollow)이 특징이다. 이 컵의 재질은 주로 알루미늄으로 되어 있고 그 내부에 분석목적의 원소나 그 합금등을 적당히

입힌 것이다. 또는 금속 원소나 그 합금자체로 만들기도 한다. 양극인 B는 텅스테인이나 질코늄등 고융점의 난휘발성금속의 봉상 또는 환상의 것이 쓰인다. 광선의 방사창 C는 방사광의 파장에 따라 수정, 석영, 특수유리로 제작된다. 그리고 내부에는 He, Ar이나 Ne등의 불활성가스가 4~10mmHg의 압력으로 채워진다.

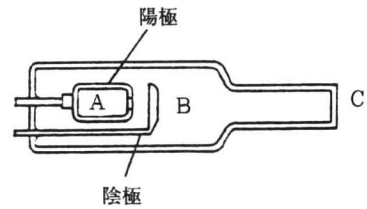


그림 2. 중공음극관의 구조

이 lamp에 전류가 흐르면 (일반으로 2 내지 25mA)음극이 가열되어 열전자가 방사되고 따라서 아크방전이 일어난다. 이 때 불활성가스가 이온화되어 가속되면서 음극면에 충돌한다. 이때 열을 발생하여 음극으로부터 분석목적의 금속이 기화된다. 그래서 금속증기가 열확산으로 컵밖으로 확산되고 음극에서 양극방향으로 가속된 전자가 이 기저상태의 금속을 여기시킨다.

이때 일어나는 여기상태는 단일의 것이 아니며 원소에 따라 여러가지의 특징적 energy 준위로 천이되는데 이에 따른 많은 스펙트라선이 방사된다. 원자흡광에서는 이중에서 원자흡수현상의 확률이 가장 높은 파장을 분광기로 선별하여 분석선으로 이용하면 된다.

이 lamp는 수명이 있는데 일단 컵에서 기화된 금속원자는 관의 벽이나 방사창에 증착되어 검은색을 띠게 되고 투과율을 감소시킨다. 또 금속이 증착될 때 봉입가스(불활성가스)와 함께 증착하기 때문에 봉입가스가 감소하게 된다. 따라서 음극의 목적원소도 소모되어 감소된다. 수명이 1000시간인 것도 있기는 있으나 일반적으로는 200시간정도이다. 사용하지 않아도 성능이 떨어지는 것이 많으므로 구입할 때에도 제조년월일이나 expired date를 잘 살펴서 구입하여야

한다. 수명이 다 되었는지를 알기 위해서 lamp의 사용시간적분표를 작성하는 것이 좋다. 물론 수명이 다 되기 시작하면 기계의 작동상태로도 추측할 수 있다.

이 lamp에는 다음극관(多陰極管)이라는 것도 있어서 한 광원광으로 여러개의 금속을 측정할 수 있는 것도 있으나 요즘에는 잘 이용되지 않으며, 고휘도 증공음극램프도 있다. 이것은 보조 전극을 원래의 전극이 사이에 오도록 대응시켜 방사된 전자를 더욱 가속시켜 충돌을 왕성하게 하여 휘도를 높여주는 것이다. 수명이 짧은 것이 문제라고 한다. 이외에 관외부로부터 전자파를 조사하여 energy를 주어 기저상태의 원자를 여기시켜 자기흡수(自己吸收)를 방지하는 lamp 종류도 있다. 자기흡수란 광원관내에서 여기된 원자에서 방사된 광자를 아직 미여기상태의 원자(기저상태)가 흡수하는 것을 말한다. 이 현상이 일어나면 실제로 방사되는 광자수가 감소하게 된다. 그러므로 스펙트럼선의 강도가 저하된다.

1.2 무전극방전관(electrodeless discharge lamp)

이것은 관내부에 전극이 없는 것으로서 원자를 증기화하고 여기시키는 energy마이크로파를 이용하는 광원이다. 이 램프의 구조는 낮은 압력하에 불활성가스와 분석목적금속이나 그 염을 석영관에 밀폐하고 그 석영관을 RF(라디오파) coil로 둘러싸이게 하고 이것을 다시 앞면의 방사창과 고주파차폐물질로 보호되도록 한 것이다.

여기에 전류를 흘리면 27MHz의 RF파가 방출되고 이것이 불활성가스를 여기시키고 목적금속을 증발시킨다. 이때 불활성가스와 증발된 금속간에 충돌이 일어나 특정의 선스펙트럼이 방사된다. 이 lamp는 HCL보다 강렬한 스펙트럼을 방사하기 때문에 감도가 높다고 알려져 있지만 RF파 방출에 필요한 특수 전원이 필요하고 가격이 비싸고 복잡하여 흔히 쓰이지는 않는다. 다만 HCL에서 효율이 낮은 Se, As등의 금속분석에 쓰이며 원자형광흡수분석에 쓰인다고 한다. 특징으로는 안정될 때까지 시간이 오래 걸리지만 한번 안정되면 안정성이 아주 좋다.

