

수소화물 발생-유도결합플라스마 질량분석법에 의한 철강 중의 납의 정량

박창준* · 송선진* · 이동수*

한국표준과학연구원 물질량표준부

*연세대학교 화학과

(2001. 9. 13. 접수)

Determination of Lead in Steels by Hydride generation-Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry

Chang Joon Park*, Sun Jin Song*, Dong Soo Lee*

Division of Chemical Metrology and Material Evaluation, Korea Research Institute of Standards and Science, P.O.BOX
102, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Chemistry, Yonsei University

(Received Sep. 13, 2001)

요 약 : 철강 시료 중의 납 분석을 위하여 수소화물 발생법으로 플라스마에 납을 선택적으로 주입하고 유도결합플라스마 질량분석법으로 측정하는 분석법을 개발하였다. 납 수소화물 PbH_4 의 생성을 위해서는 $NaBH_4$ 와의 반응 전에 먼저 불안정 상태의 $Pb(IV)$ 로 만들어주기 위하여 산화제가 필요하다. $1000 \mu g/mL$ 이상의 철 매질을 함유하는 시료용액으로 납 수소화물을 발생시키기 위한 최적조건을 찾는 연구를 수행하였다. 철 매질이 $10 \mu g/mL$ 이상 존재할 때는 $K_2Cr_2O_7$ 이 효과적인 산화제로 작용하였으며 젖산을 가하여 감도를 향상시켰다. 시료용액의 산 농도 그리고 산화제와 젖산 농도의 최적값은 철 매질의 농도에 따라 달랐다. 동위원소 희석법을 사용하여 납을 정량하였으며 철강 표준물질 NIST SRM 361, 362 분석결과는 불확도 범위 안에서 검정값과 잘 일치하였다.

Abstract : An analytical method has been developed which determines lead in steel samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with sample introduction by the hydride generation. The lead hydride is not stable and requires an oxidant for the oxidation into metastable $Pb(IV)$ before reduction to PbH_4 with $NaBH_4$. A study was carried out to find an optimum lead hydride generation condition for a sample solution with more than $1000 \mu g/mL$ Fe matrix. $K_2Cr_2O_7$ was found to work as an efficient oxidant when more than $10 \mu g/mL$ Fe matrix was present. Lactic acid was used with the oxidant as a complexing agent of the metastable $Pb(IV)$ to enhance sensitivity. Optimum concentrations of the sample acidity, oxidant and lactic acid were different depending on the matrix concentration. The isotope dilution method was employed for the quantitation of lead. The determined Pb concentrations of the NIST steel SRM 361 and 362 were in good agreement with the certified values within the uncertainty range.

Key words : lead, steel, hydride generation, oxidant, isotope dilution, ICP-MS

★ Corresponding author

Phone : +82+(042)-868-5362, Fax : +82+(042)-868-5042

E-mail : cjpark@kriss.re.kr

1. 서 론

유도결합플라즈마 질량분석법(ICP-MS)은 ng/L 혹은 그 이하의 낮은 검출한계와 동위원소비 측정능력의 장점 때문에 극미량 분석이 요구되는 여러 분야에서 점점 더 많이 사용되고 있다. ICP-MS에 시료를 주입하는 방법으로는 기압분무법이 가장 많이 사용된다. 기압분무법은 사용이 간편하고 상대적으로 가격이 저렴한 장점이 있으나 시료주입 효율은 약 2% 정도로 매우 낮으며 시료 용액에 측정원소와 함께 많은 양의 공존원소가 존재할 때는 sampler/skimmer cone, 이온렌즈 그리고 quadrupole mass filter의 오염에 의하여 신호세기의 감소 및 성능의 저하를 가져올 수 있다.¹

시료 용액으로부터 측정원소를 어떤 형태로 기체화하여 플라즈마에 주입하는 기체시료 주입법은 시료주입 효율이 높고 용매가 주입되지 않기 때문에 기압분무법에 비하여 10배 이상으로 높은 감도를 줄 수 있다.² 기체 시료주입법³으로는 수소화물 발생법(As, Bi, Ge, In, Pb, Sb, Se, Sn, Te), 원자증기 발생법(Hg), ethyl 화합물 발생법(Hg, Pb, Se, Sn, Cd), butyl 화합물 발생법(Hg, Pb, Sn), carbonyl 발생법(Ni), 염소화합물 발생법(Bi, Cd, Ge, Mo, Pb, Sn, Tl, Zn), 불소화합물 발생법(Ge, Mo, Re, U, V, W), dithiocarbamate 발생법(Co, Cu), 그리고 β -diketonate 발생법(Cr) 등이 있는데 이 중에 수소화물 발생법이 가장 많이 사용된다. 수소화물 발생법으로 ICP-MS에 시료를 주입하여 Pb를 분석하는 방법은 발표된 적이 있으나 모두 공존원소의 농도가 10 $\mu\text{g/mL}$ 이하로 낮은 용액을 분석한 것이었다.^{4,5}

철강 중의 납 불순물은 철강의 성능을 현저히 나쁘게 만들므로 대개 낮은 $\mu\text{g/g}$ 이하로 규제된다. 철강 중 1 $\mu\text{g/g}$ 이하의 불순물 원소를 정량하기 위하여 용액 중에 1000 $\mu\text{g/mL}$ 수준으로 존재하는 철 매질원소를 용매추출법^{6,7} 등으로 제거한 후 ICP-MS에 주입하여 분석한 방법이 보고되었다. 본 연구에서는 철 농도가 1000 $\mu\text{g/mL}$ 이상인 시료용액을 철의 제거 과정 없이 수소화물 발생법을 사용하여 납을 선택적으로 플라즈마에 주입하여 철강시료 중에 1 $\mu\text{g/g}$ 미만으로 존재하는 납 불순물을 정량하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 장치

Pb 신호세기와 ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb 동위원소비 측정을 위해 고분해능 ICP-MS (ELEMENT, Finnigan MAT, Bremen, Germany)를 사용하였으며, 세부적인 기기 동작 및 데이터 처리 조건은 Table 1과 같다. 납 수소화물 발생 장치의 도면은 Fig. 1에 나타내었다. 시료용액, oxidant 용액 그리고 lactic acid는 peristaltic pump를 통하여 0.7 mL/min 속도로 주입되고 혼합된 후에 내경 0.5 mm, 외경 1.58 mm, 길이 약 100 cm 테프론 관으로 구성된 반응코일을 지나면서 PbH₄ 생성이 가능한 Pb(IV) 상태가 된다. 반응코일을 통과한 혼합용액은 NaBH₄ 환원제 용액을 만나서 곧 바로 PbH₄가 생성되고 테프론 membrane 관으로 구성된 액체-기체 분리기에서 용액과 분리된 PbH₄는 플라즈마 안으로 주입된다.

Table 1. Operating conditions and data acquisition parameters for hydride generation-ICP-MS

ICP-	
Rf power/W	1300
Argon gas flow rates/L min ⁻¹	
Coolant	13.3
Auxiliary	1.0
Carrier	1.2
Hydride generation/mL min ⁻¹	
Sample injection	0.7
Oxidant injection	0.7
NaBH ₄ injection	0.7
Sampler and skimmer cones	copper cones
Data acquisition	
Resolution mode	Low(m/Δm = 300)
No. of passes	1000
Mass window (%)	5
Search window(%)	100
Integration window(%)	100
Sample per peak	200
Sample time/s	0.01
Settling time/s	0.1

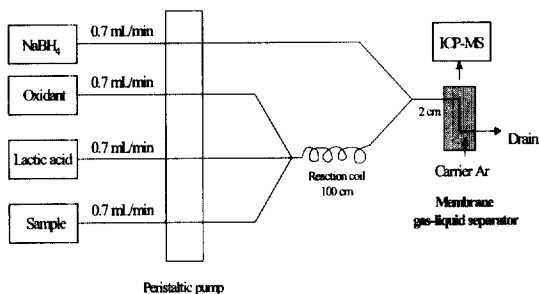


Fig. 1. Continuous hydride generation flow system.

2.2. 시약 및 재료

실험에 사용한 모든 기구는 산 세척 후 탈 이온수로 침적 및 세척하여 건조하였다. Pb 표준용액은 한국 표준과학연구원의 분광분석용 1.0 g/kg 표준용액을 무게법으로 희석하여 조제하였다. 순수는 혼합 이온교환수지탑과 Milli-Q Element water purifier (Millipore, USA)를 거쳐서 얻은 탈 이온수를 sub-boiling상에서 재 정제하여 사용하였다. HCl과 HNO₃는 동위원소 시약의 반도체용 시약을 sub-boiling still 상에서 재 정제하여 사용하였으며, 농축동위원소로서 첨가 동위원소 ²⁰⁶Pb과 Pb 동위원소비 표준물은 각각 미국립표준기술원 (NIST)의 SRM 981과 SRM 982 및 983(Gaithersburg, MD, USA)를 사용하였다. 철강 시료는 NIST SRM 361, 362를 사용하였다. 1000 µg/mL Fe 매질의 1 ng/mL Pb 용액의 조제에는 Pb 농도가 검정된 NIST SRM 361을 용해한 용액에 정확히 계산된 양의 Pb를 첨가하여 조제하였다. 환원제로는 고순도 NaBH₄(99.995 %, Aldrich, WI, USA)를 초순수에 용해하여 별도의 정제없이 사용하였고 K₂Cr₂O₇(Baker chemical, NJ, USA)와 질산(85~92%, Katayama chem)은 각각 재결정법과 진공증류법으로 정제하여 사용하였다.

2.3. 시료의 분해

철강 시료의 분해 절차는 Fig. 2와 같다. 시료 0.2 g을 PFA bottle에 넣은 후 ²⁰⁶Pb 용액을 적당량 첨가해서 질산 3 mL와 염산 1 mL를 넣고 상온, 상압에서 용해시켰다. 이것을 초순수로 50 mL로 희석한 후 SRM 361의 경우 그대로 측정하였고 SRM 362의 경우에는 Pb의 농도가 높기 때문에 다시 5 g을 분취해서 산도를 맞추기 위해 2 mL의 질산을 첨가하고 50 g으로 희석한 후 ICP-MS로 측정하였다.

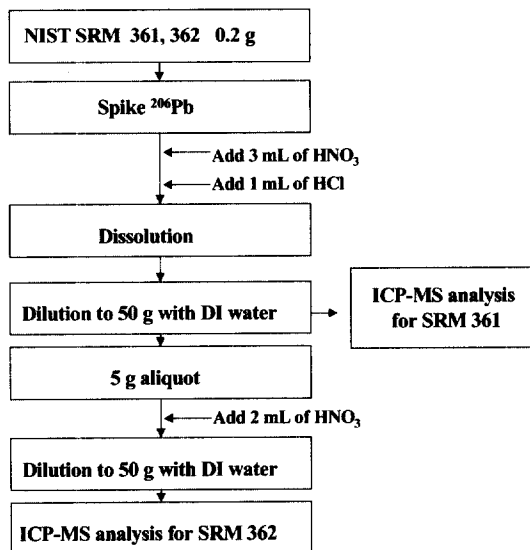


Fig. 2. Digestion of NIST SRM steel samples.

3. 결과 및 고찰

3.1. Pb hydride 생성의 최적화

납 수소화물 PbH₄의 생성을 위해서는 수소화물이 생성되는 다른 원소 (예, As, Se)와 달리 NaBH₄와의 반응 전에 먼저 불안정 상태의 Pb(IV)로 만들어 주기 위하여 산화제가 필요하다. 높은 효율로 납 수소화물을 생성시키기 위해서는 시료용액의 산 농도 그리고 산화제와 NaBH₄의 농도가 중요한 변수로서 최적화 되어야 한다. 시료용액이 산화제와 반응하여서 Pb(IV)가 생성되기 위해서는 충분한 반응시간이 필요하므로 시료용액과 산화제가 만나는 점과 이 혼합용액이 NaBH₄와 만나는 점 사이의 반응코일의 길이도 최적화 되어야 한다. 반응 코일의 길이를 30 cm, 60 cm, 100 cm, 200 cm로 변화시킨 결과 100 cm가 될 때까지는 증가하지만 200 cm가 되면 더 이상의 증가는 보이지 않았기 때문에 100 cm의 반응코일을 사용했다. 시료의 산 농도의 영향을 Fig. 3에 나타냈는데 산화제로는 가장 보편적으로 사용되는 H₂O₂와 K₂Cr₂O₇를 사용하였고 무기산으로는 질산과 염산을 사용하여 조사하였다. Fig. 3에서 볼 때 산화제로 H₂O₂를 그리고 염산 1%에서 사용했을 때 PbH₄의 생성효율이 가장 좋은 것을 알 수 있다. K₂Cr₂O₇를 산화제로 사용했을 때는 염산 용액에 대해서는 효율이 크게 떨어지고 1% 질산 용액일 때 가장 효율이 좋았다. Fig. 4에는 K₂Cr₂O₇ 산화제

농도의 영향을 나타냈는데 0.03 - 0.06 %사이에서 가장 높은 감도를 보였다.

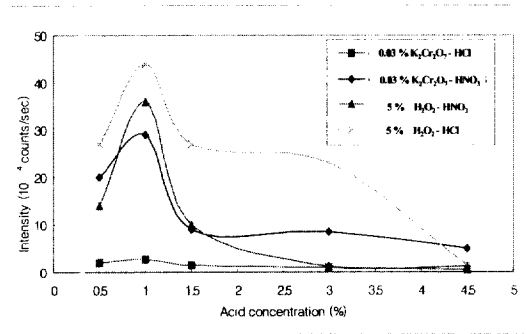


Fig. 3. Effect of acid concentration on 1 ng/mL Pb signal with 0.03 % K₂Cr₂O₇ and 5% H₂O₂ as an oxidant (3% NaBH₄).

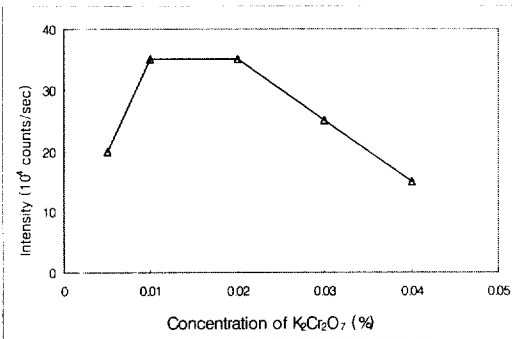


Fig. 4. Effect of K₂Cr₂O₇ oxidant concentration on 0.4 ng/mL Pb signal (1.5% HNO₃, 3% NaBH₄, 3% lactic acid).

젖산(lactic acid)은 준안정 상태의 Pb(IV)를 안정화시키는 역할을 하므로 산화제와 함께 시료 용액에 혼합시켜서 PbH₄의 생성효율을 향상시킨 연구결과가 보고된 바 있다.^{8,9} 본 연구에서도 젖산의 영향을 조사하였는데 Fig. 5는 1 ng/mL의 Pb 용액(1.5 % HNO₃)을 0.03 %의 K₂Cr₂O₇, 3 %의 NaBH₄를 이용해 측정된 결과로서 약 3 %의 젖산이 가장 좋은 결과를 보여주었다. 젖산을 첨가하지 않은 경우와 비교해서 3 %의 젖산을 넣어주면 Pb 신호세기가 약 10배 증가하였다. NaBH₄의 농도의 영향은 Fig. 6에 나타내었는데 다른 논문^{8,10}에서 발표된 바와 같이 농도가 1 %에서 7 %로 높아질수록 signal이 6만에서 100만까지 계속 증가하였다. 그러나 NaBH₄의 농도가 높은 경우 발생하는 과

다한 양의 수소 가스로 인해 플라즈마가 불안정해지기 때문에 본 연구의 모든 실험에서는 3 %의 NaBH₄를 사용하였다.

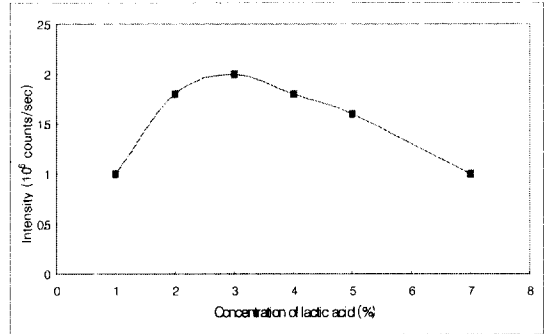


Fig. 5. Effect of lactic acid concentration on 1 ng/mL Pb signal (0.03 % K₂Cr₂O₇, 1.5 % HNO₃, 3 % NaBH₄).

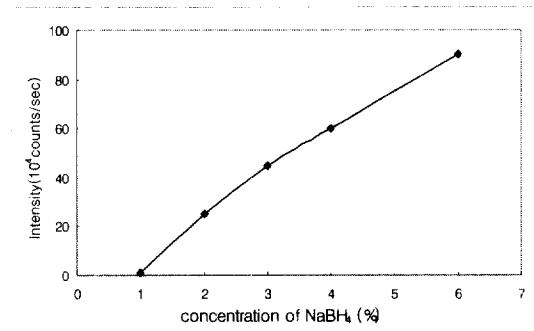


Fig. 6. Effect of NaBH₄ concentration on 0.4 ng/mL Pb signal (1.5% HNO₃, 3% Lactic acid, 0.03 % K₂Cr₂O₇).

3.2. Fe 매질의 간섭

Fig. 7에는 시료 용액 (1.5 % 젖산)의 Fe 매질 농도가 0, 10, 100, 1000 μg/mL로 증가할 때 H₂O₂와 K₂Cr₂O₇ 두 산화제의 PbH₄의 생성 효율을 나타내었다. H₂O₂는 철 매질이 10 μg/mL만 되어도 Pb 신호세기가 전혀 검출되지 않았으나 K₂Cr₂O₇의 경우 매질의 농도가 높아질수록 신호가 감소하는 경향을 보이지만 K₂Cr₂O₇의 농도와 시료의 산 농도를 조정함으로써 신호세기의 감소를 어느 정도 줄일 수 있었다. Fig. 8에는 4 개의 Fe 매질의 농도에 대하여 시료 용액의 젖산 농도 영향을 나타내었다. Fe 매질의 농도가 10 μg/mL이하일 때는 젖산의 농도가 증가하면

PbH₄의 생성 효율이 감소하지만 Fe 매질의 농도가 100 µg/mL 이상일 때는 질산의 농도는 1.5 - 3.8 % 범위에서 별 영향을 주지 않았다. Fig. 9에는 Fe 매질이 없을 때와 1000 µg/mL일 때의 K₂Cr₂O₇의 농도 영향을 표시하였다. Fe 매질이 없을 때는 K₂Cr₂O₇의 농도가 0.06 %로 높을 때 생성효율이 높으며, 반대로 Fe 매질이 1000 µg/mL일 때는 K₂Cr₂O₇의 농도가 0.0015 %로 낮을 때 더 효율이 높았다. Fig. 10에는 4 개의 Fe 매질의 농도에 대하여 젖산 농도의 영향을 나타내었다. Fe 매질의 농도가 증가함에 따라 최적 젖산의 농도는 점점 감소하는 경향을 보이며 1000 µg/mL Fe 매질에서는 젖산이 조금이라도 있으면 PbH₄가 생성되지 않았다.

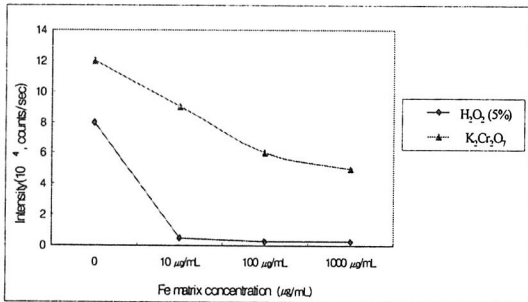


Fig. 7. Effect of Fe matrix concentration on 1 ng/mL Pb signal intensity for the two different oxidants (K₂Cr₂O₇ concentration is 0.03 % for 0 - 100 µg/mL Fe and 0.0015 % for 1000 µg/mL Fe).

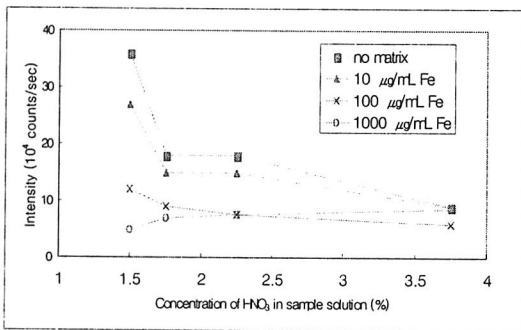


Fig. 8. Effect of HNO₃ concentration of sample solution on 1 ng/mL Pb signal when various concentrations of Fe matrix are present (no lactic acid, 3 % NaBH₄, K₂Cr₂O₇ concentration is 0.03 % for 0 - 100 µg/mL Fe and 0.0015 %

for 1000 µg/mL Fe).

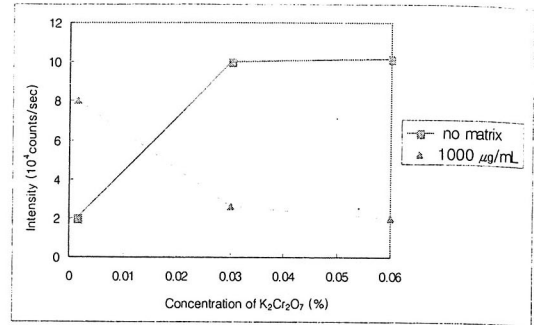


Fig. 9. Effect of K₂Cr₂O₇ concentration on 1 ng/mL Pb signal when various concentrations of Fe matrix are present (no lactic acid, 3% HNO₃, 3% NaBH₄).

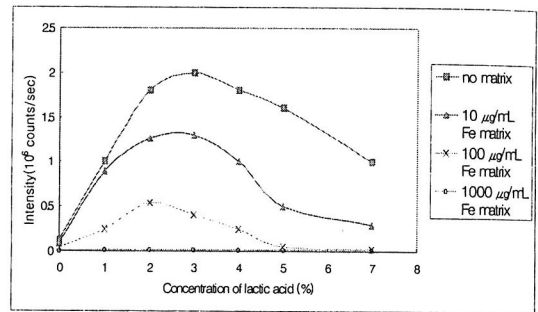


Fig. 10. Effect of lactic acid concentration on 1 ng/mL Pb signal when various concentrations of Fe matrix are present (0.03 % K₂Cr₂O₇, 1.5 % HNO₃, 3 % NaBH₄).

3.3. 철강시료의 분석결과

본 실험에서 보고되는 모든 분석 결과는 동위원소 희석법을 사용하여 정량한 것이다. 동위원소 희석법은 알고 있는 양의 농축 동위원소를 시료에 넣어 주고 시료에 존재하는 원래의 원소와 첨가한 동위원소가 평형이 이루어지게 한 다음 ICP-MS를 이용하여 변화된 동위원소의 비율을 측정하여 원소의 농도를 계산하는 방법이다. 측정원소의 농도를 구하는 계산식은 전에 발표된 논문에서 찾을 수 있다.¹¹ NIST SRM 361과 362를 동위원소 희석법으로 정량한 결과를 Table 2에 열거하였는데 납 수소화물 발생법으로 ICP-MS에 시료를 주입하여 동위원소 희석법으로 정량한 분석결과는 SRM의 불확도 범위 안에서 검정값과 일치함을 볼 수 있다. 동위원소 희석법에 의한 분석 결과는 납 동위원

소 비율의 측정값에 의하여 결정되므로 납 수소화물의 생성 효율이 변하더라도 마지막 분석값에는 전혀 영향을 주지 않는다.

4. 결 론

납 수소화물 PbH_4 의 생성을 위해서는 $NaBH_4$ 와의 반응 전에 먼저 준안정 상태의 $Pb(IV)$ 로 만들어주어야 하며 $Pb(IV)$ 의 생성을 위하여 산화제가 필요하였다. Fe 매질이 존재하지 않는 Pb 표준용액에 대해서는 H_2O_2 가 좋은 산화제로 작용하였으나 Fe matrix가 $10 \mu g/mL$ 이상인 경우 H_2O_2 는 납수소화물 생성을 위한 산화제로 작용하지 못하였으며, $K_2Cr_2O_7$ 를 산화제로 사용하면 $1000 \mu g/mL$ Fe matrix 농도에서도 납 수소화물이 생성되었고 $K_2Cr_2O_7$ 의 최적농도는 Fe matrix가 증가함에 따라 현저히 낮아졌다. 젯산은 준안정 상태인 $Pb(IV)$ 를 안정화시키는 complexing agent 역할을 하여 Fe 매질이 없는 용액에서는 Pb 신호세기를 약 10 배 증가시켰으나 Fe 매질이 $1000 \mu g/mL$ 존재하는 경우에는 젯산이 첨가되면 납 수소화물이 전혀 생성되지 않았다. 수소화물 발생법을 ICP-MS의 시료 주입법으로 사용하여 극미량의 Pb를 정량하는 분석법은 $1000 \mu g/mL$ 이상의 Fe 매질이 공존하는 시료 용액도 Fe 매질의 제거 과정 없이 Pb를 선택적으로 정량할 수 있는 분석법이다.

참고문헌

1. B. L. Sharp, *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 613 (1988)
2. J. M. Carey, F.A. Byrde and J. A. Caruso, *Journal of Chromatographic Science*, **31**, 330 (1993).
3. D. L. Tsalev, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 147 (1999).
4. M. J. Powell, D. W. Boomer and R. J. McVicars, *Anal. Chem.*, **58**, 2864 (1986).
5. X. Wang, M. Viczian, A. Laszity and R. M. Barnes, *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 821 (1988).
6. T. Okano and Y. Matsumura, *Tetsu to Hagane*, **77**, 1951 (1991).
7. H. Naka and D. C. Gregoire, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 359 (1996).
8. Y. Madrid, J. Meseguer, M. Bonilla and C. Camara, *Analytica Chimica Acta*, **237**, 181 (1990).
9. M. C. Valdes-Hevia, M. R. Fernandez and A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 821 (1993).
10. J. Li, Y. Liu and T. Lin, *Analytica Chimica Acta*, **237**, 151 (1990)
11. K. H. Cho, C. J. Park, J. K. Suh and M. S. Han, *Anal. Sci. & Tech.*, **13**, 297 (2000).