

Daniel C. Harris

Exploring Chemical Analysis

Fourth Edition

Chapter 20:
Atomic Spectroscopy

20장 원자 분광법

20-1 원자 분광법이란 무엇인가?

- 원자 분광법 (atomic spectroscopy)
 - 액체 → 시료 흡입 (aspiration) → 불꽃 → 원자화

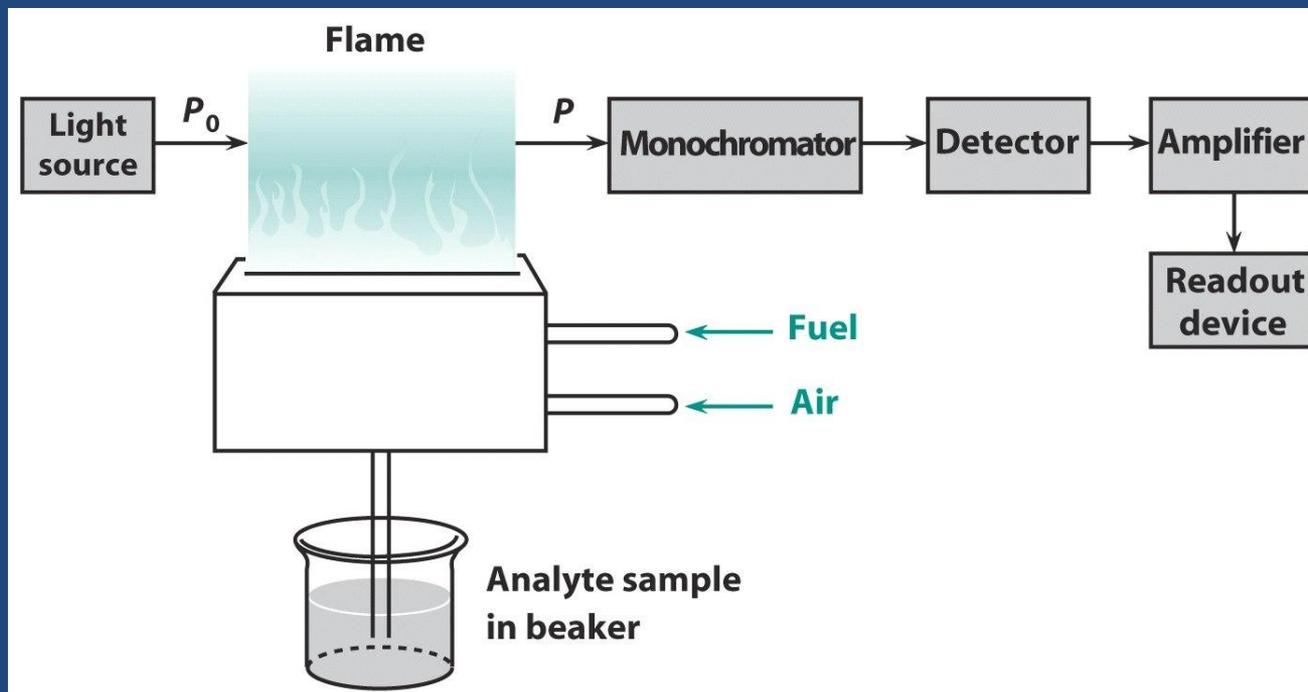


그림 20-1. 원자 흡수 실험

- 원자 흡수 분광법 (atomic absorption spectroscopy, AAS)
 - 광원 → 불꽃 속 원자가 빛 흡수 → 검출기
 - Beer 법칙 : $A = -\log(P/P_0) = \epsilon bc$

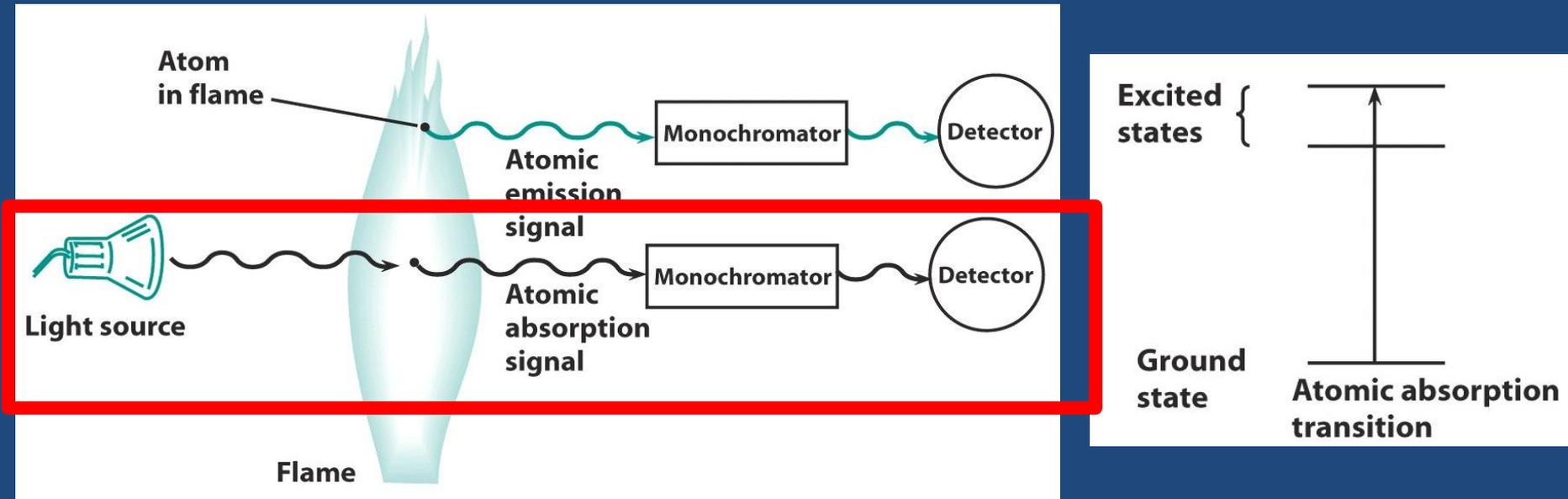


그림 20-2. 불꽃 속의 원자에 의한 빛의 흡수 및 방출. 원자 흡수에서 원자들은 광원으로부터 빛을 흡수하고 흡수되지 않은 빛이 검출기에 도달한다.

- 원자 방출 분광법 (atomic emission spectroscopy, AES)
 - 바닥 상태의 불꽃 속 원자 → 들뜬 상태의 불꽃 속 원자 → 바닥 상태의 불꽃 속 원자 + $h\nu$
 - 방출 빛의 세기 \propto 시료의 농도
 - 광원 필요 ?

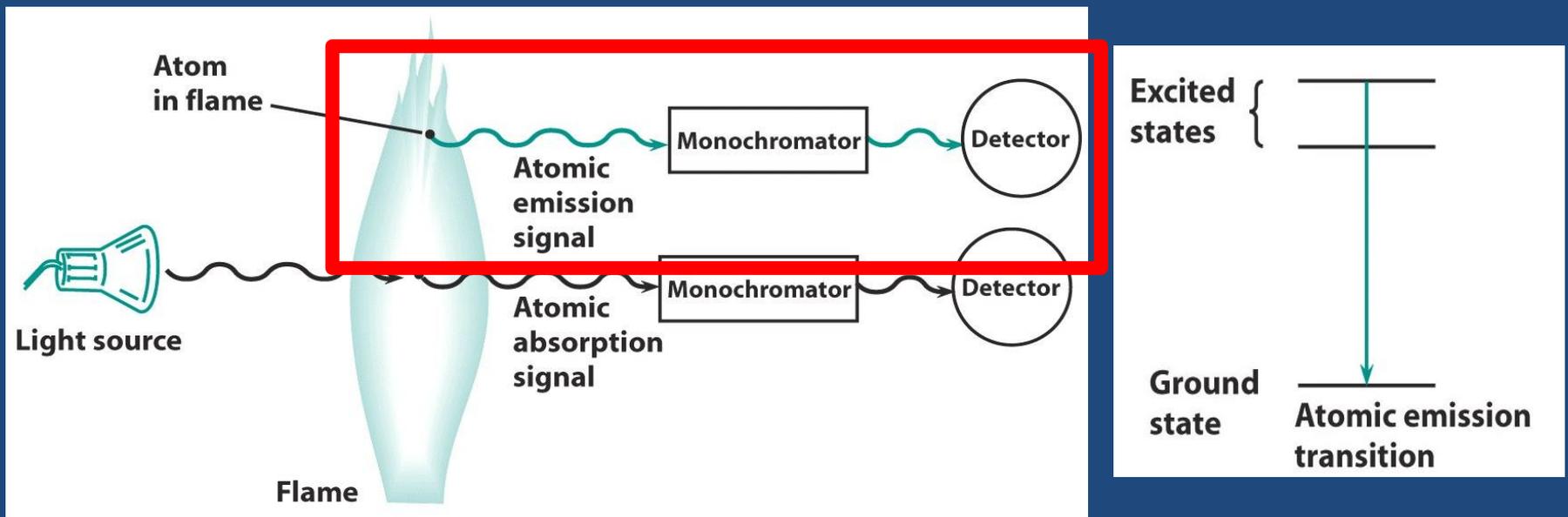


그림 20-2. 불꽃 속의 원자에 의한 빛의 흡수 및 방출. 원자 방출에서는 불꽃 속에 있는 들뜬 원자에 의해 빛이 방출된다.

• 원자 스펙트럼

- 너비 : $10^{-3} \sim 10^{-2}$ nm, 매우 예민한 선

• (분자 스펙트럼 : ~ 100 nm)

- 다른 원소에 의한 피크의 겹침 무시 가능

- 70개 이상의 원소 동시 분석 가능

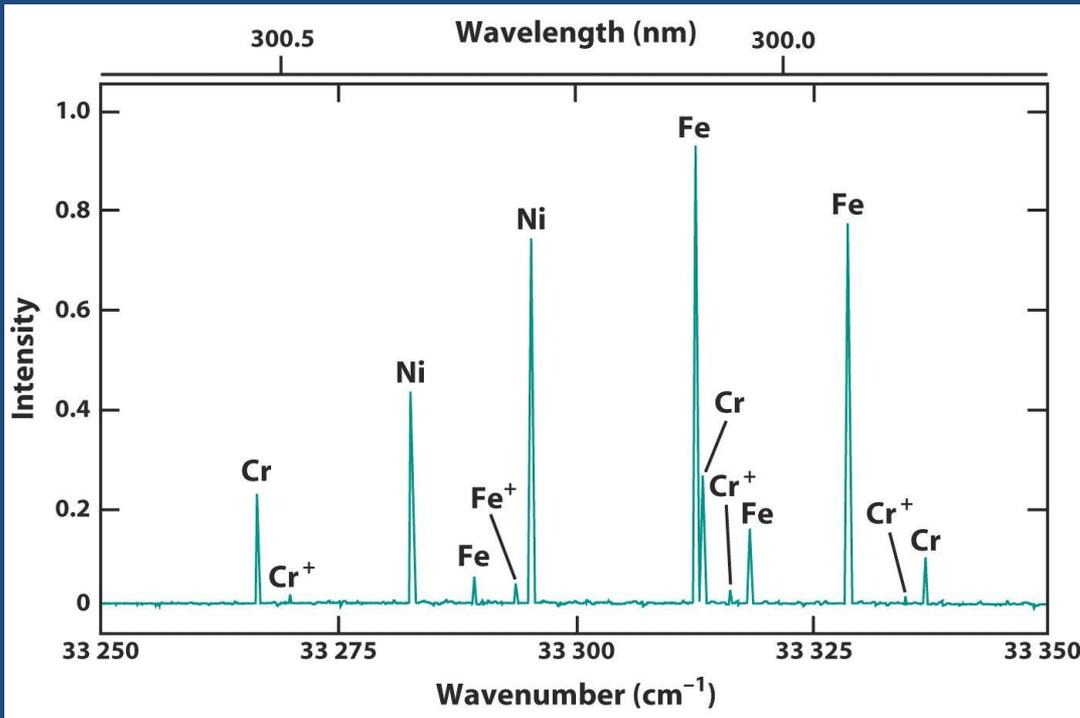
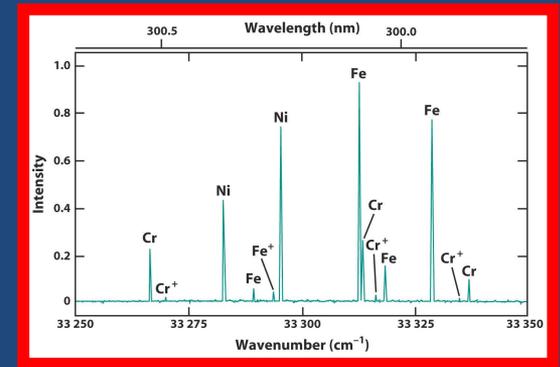
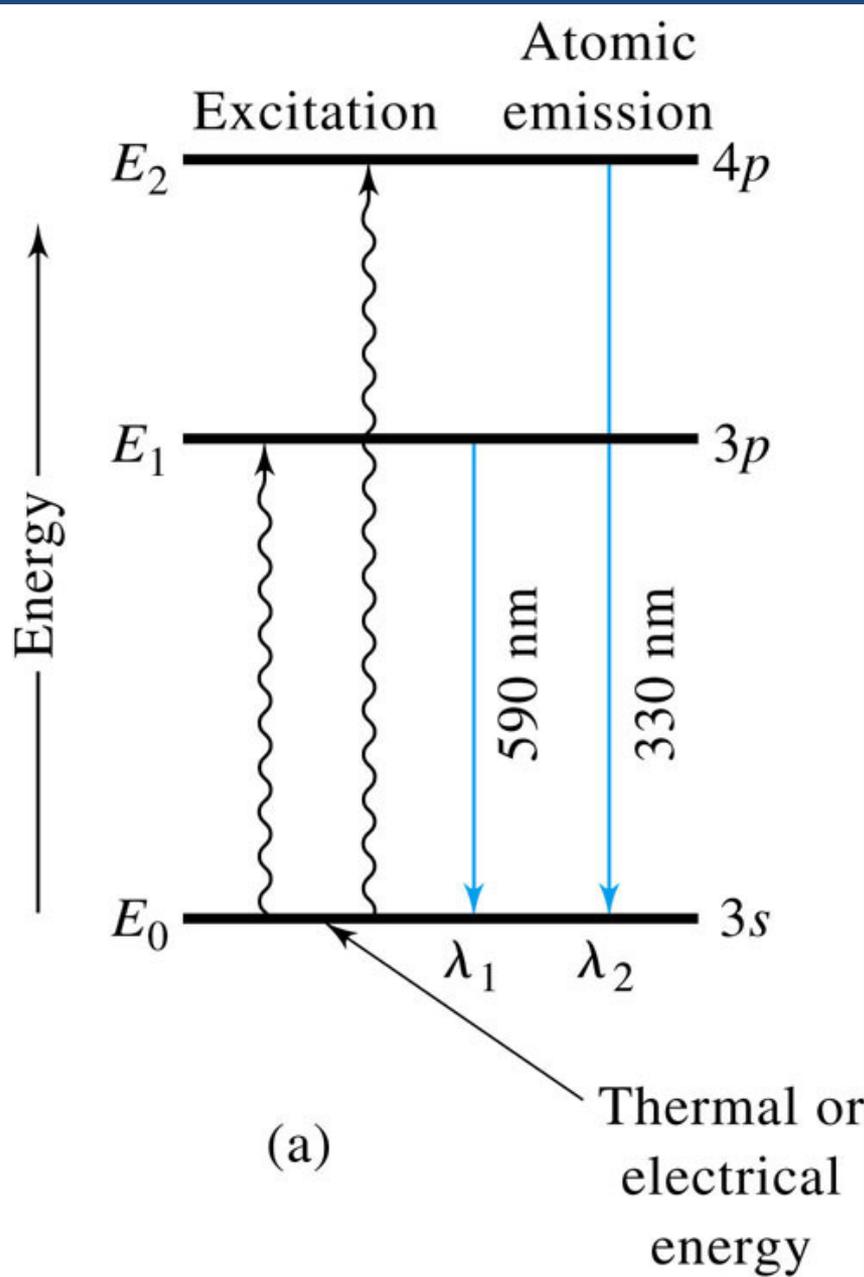


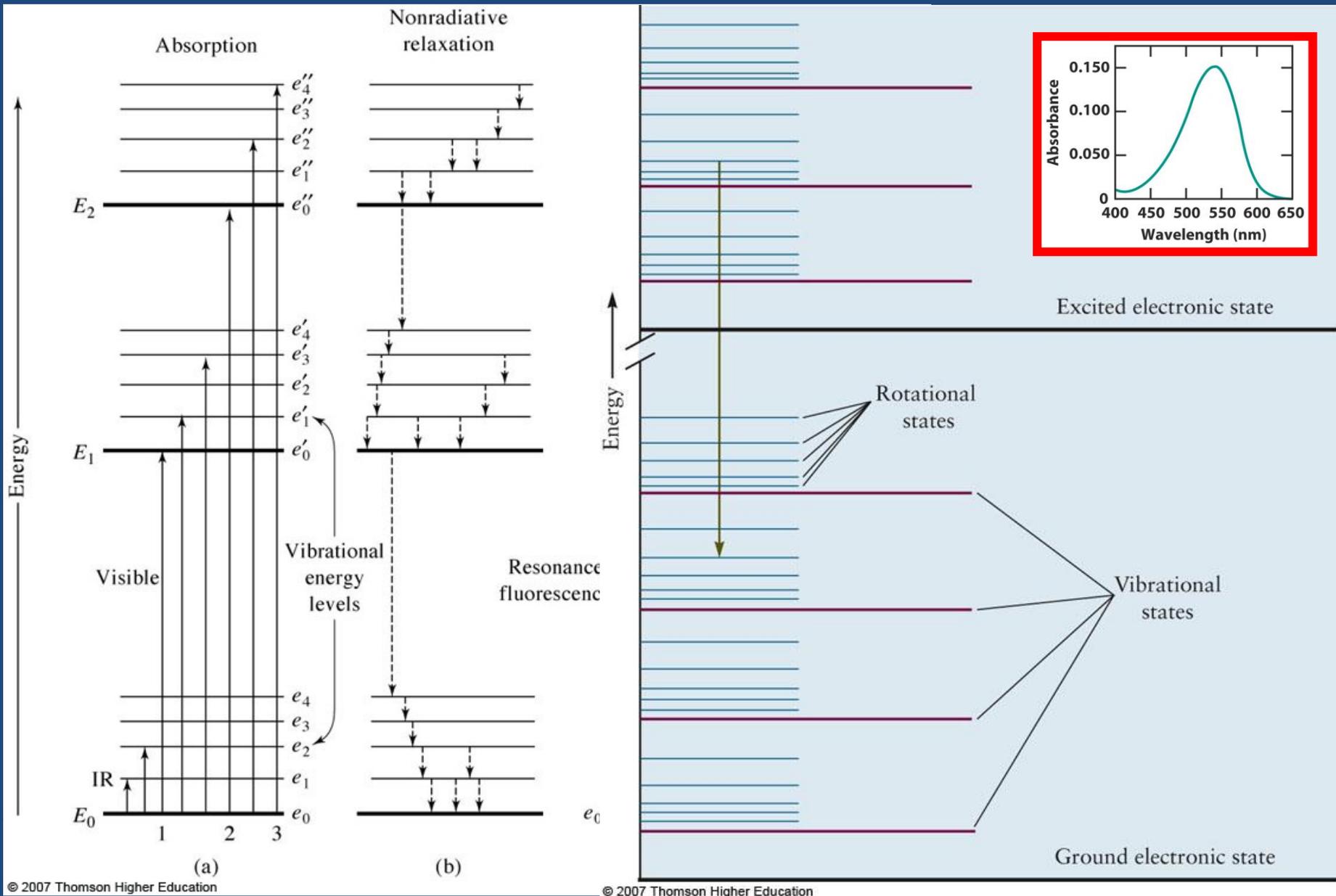
그림 20-3. 강철 속빈 음극 램프로부터 방출된 스펙트럼의 일부. 이것은 Fe, Ni 및 Cr 기체 원자들의 특성적인 예민한 선과 Cr⁺ 및 Fe⁺ 이온으로부터 방출된 약한 선을 보여주고 있다. 분리도는 약 0.001 nm로서 이것은 신호의 참 너비의 약 반정도이다.



- Na 원자

- 3s \leftrightarrow 3p : 590 nm
- 3s \leftrightarrow 4p : 330 nm

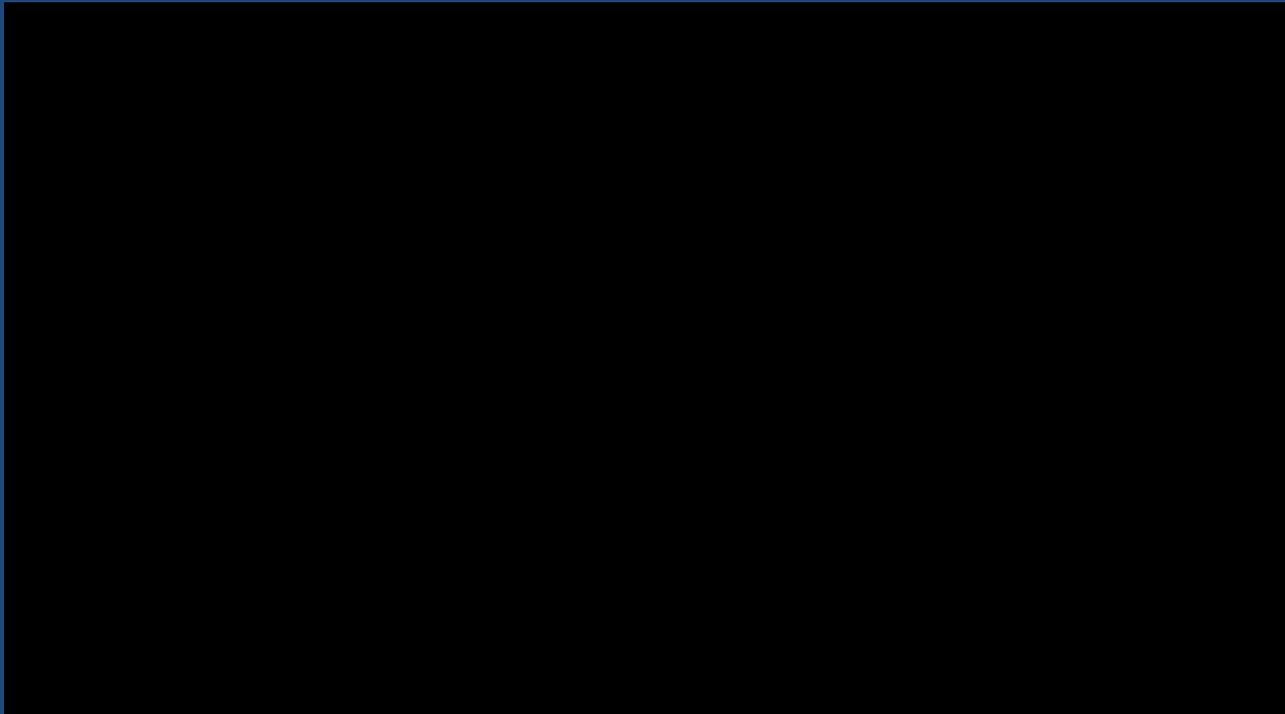
기기 6-21 (a) Na 원자의 선 스펙트럼의 근원.



분자의 에너지 준위도의 일부



AAS



20-2 원자화 : 불꽃, 노 및 플라즈마

- 원자화 (atomization)
 - 분석물질을 기체 원자로 분해시키는 과정
 - 불꽃 (flame) : AAS, AES
 - 흑연노 (graphite furnace) : AAS, AES
 - 유도결합 플라즈마 (inductively coupled plasma, ICP) : AES
 - ICP-MS : 플라즈마 원자화 + 질량분석계 검출

- 불꽃 (flame)



• 사전혼합버너 (premix burner)

- 시료, **산화제**, **연료**를 미리 혼합
- 산화제가 시료를 aspiration → 분무기 (nebulizer) → 유리구슬 → 미세한 안개방울 → 차폐장치(큰 방울 차단) → 불꽃
- 시료의 5% 정도만 불꽃, 나머지는 배수관 (drain)

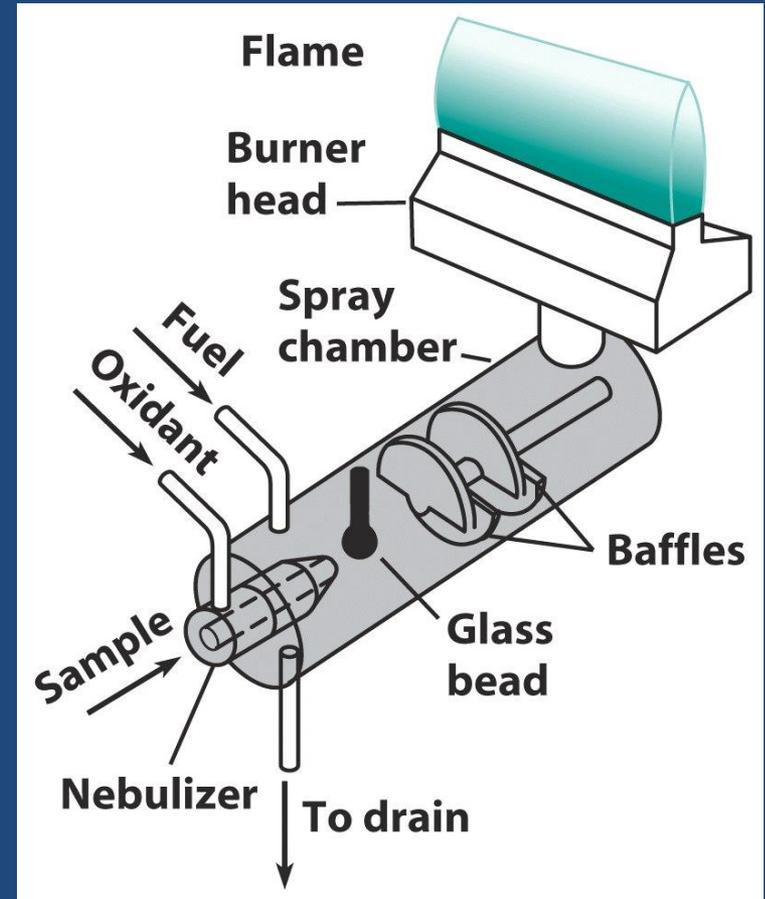


그림 20-4. 기압식 분무기가 설치된 사전 혼합 버너. 일반적으로 버너 머리에 있는 구멍의 길이는 10 cm이고 너비는 약 0.5 mm이다.

- 불꽃 속의 시료

- 용매 : 증발

- 시료 : 기화, 원자화

- 금속 산화물/수산화물 : 시료에 의한 신호 감소

- 과잉불꽃 (rich flame) : 연료가 많은 불꽃

- 산화물/수산화물 : 금속으로 환원 → 감도 증가

- 부족불꽃 (lean flame) : 산화제가 과량

- 불꽃의 온도 증가

- 뜨거운 불꽃이 필요한 경우

Lean burn

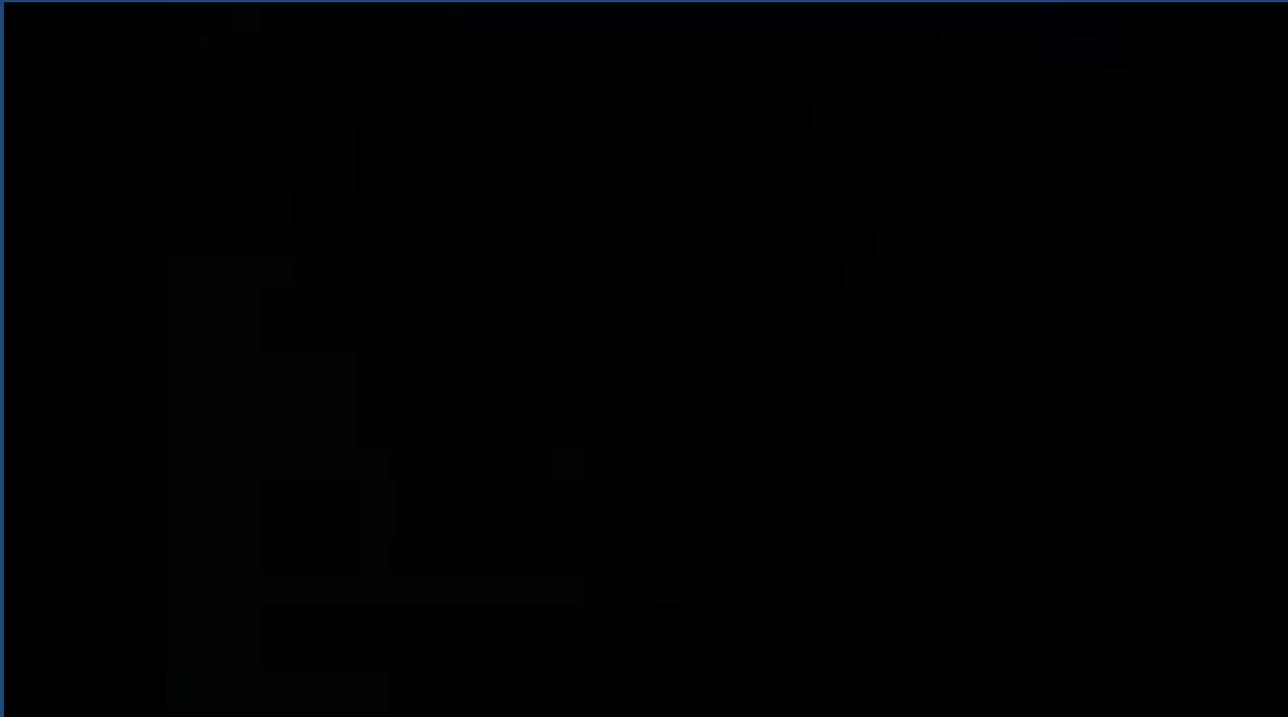


TABLE 20-1

Maximum flame temperatures

Fuel	Oxidant	Temperature (K)
Acetylene	Air	2 400–2 700
Acetylene	Nitrous oxide	2 900–3 100
Acetylene	Oxygen	3 300–3 400
Hydrogen	Air	2 300–2 400
Hydrogen	Oxygen	2 800–3 000
Cyanogen	Oxygen	4 800

- 아세틸렌-산화이질소
 - 내화성 원소용, 2900 K~3100 K
- 아세틸렌-공기
 - 가장 일반적, 2400 K~2700 K

• 노 (furnace)

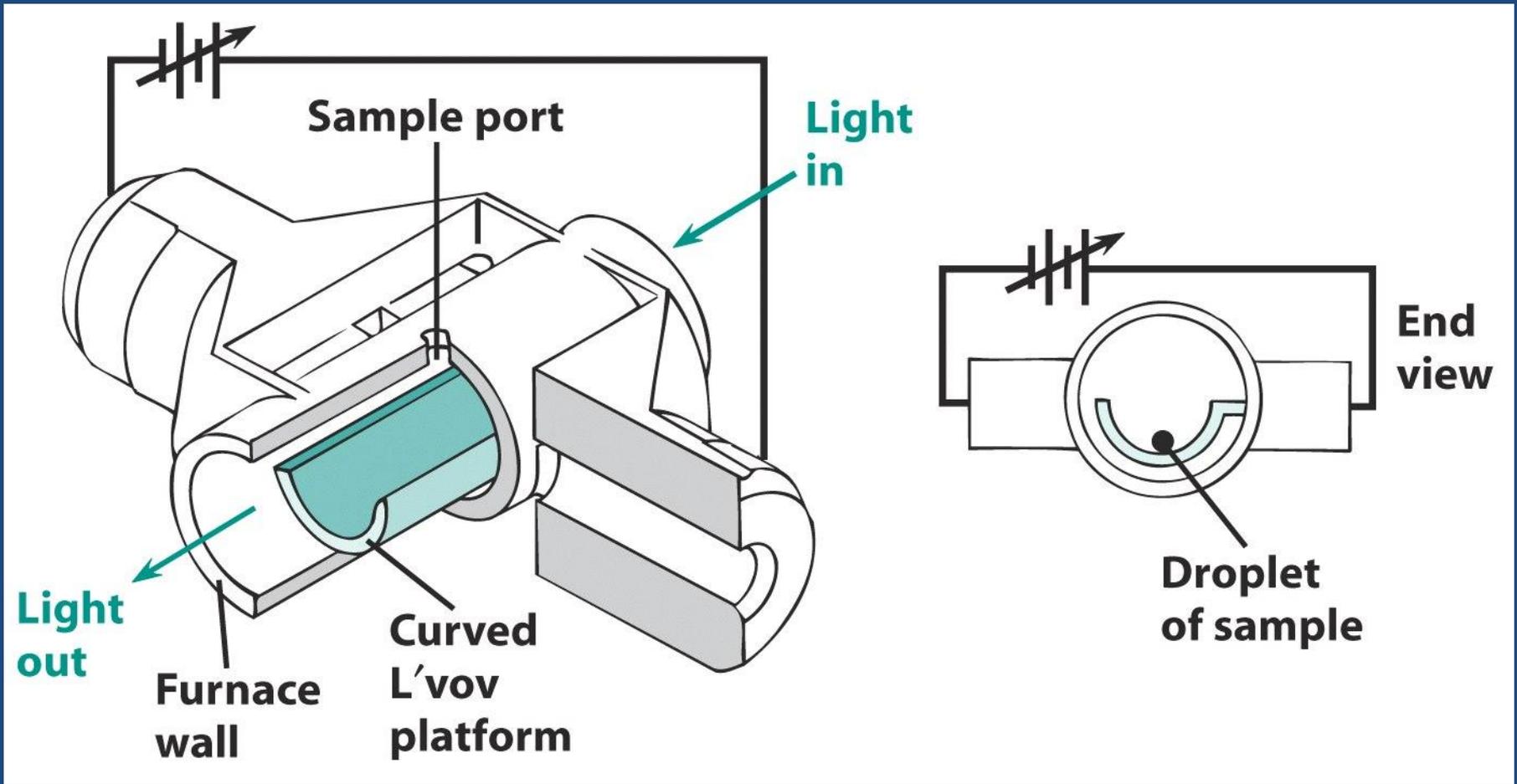
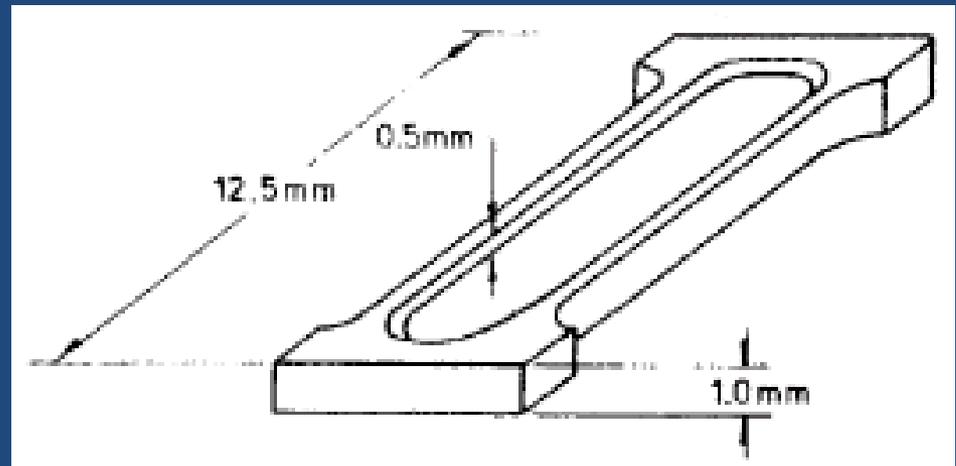


그림 20-5. 원자 분광법에서 전기 가열 흑연노. 시료는 노 위쪽에 있는 주입구로 주입되고 빛은 노의 한쪽 끝에서 다른 쪽 끝으로 통과한다. 속에 설치된 L'vov 시료대는 천천히 가열된 바깥 노벽으로부터의 복사에 의해 균일하게 가열된다.



L'vov Graphite Platform

The L'vov platform is a small plate of solid pyrolytic graphite that's inserted into the graphite tube.



- 흑연노 (graphite furnace)
 - 높은 감도 : 빛의 경로에 원자들이 밀집
 - 소량의 시료 : 1~100 uL
 - 낮은 재현성
 - 시료 주입이 수동
 - 자동 주입 시 재현성 향상

- Tube 벽에 시료 주입 시 재현성 감소

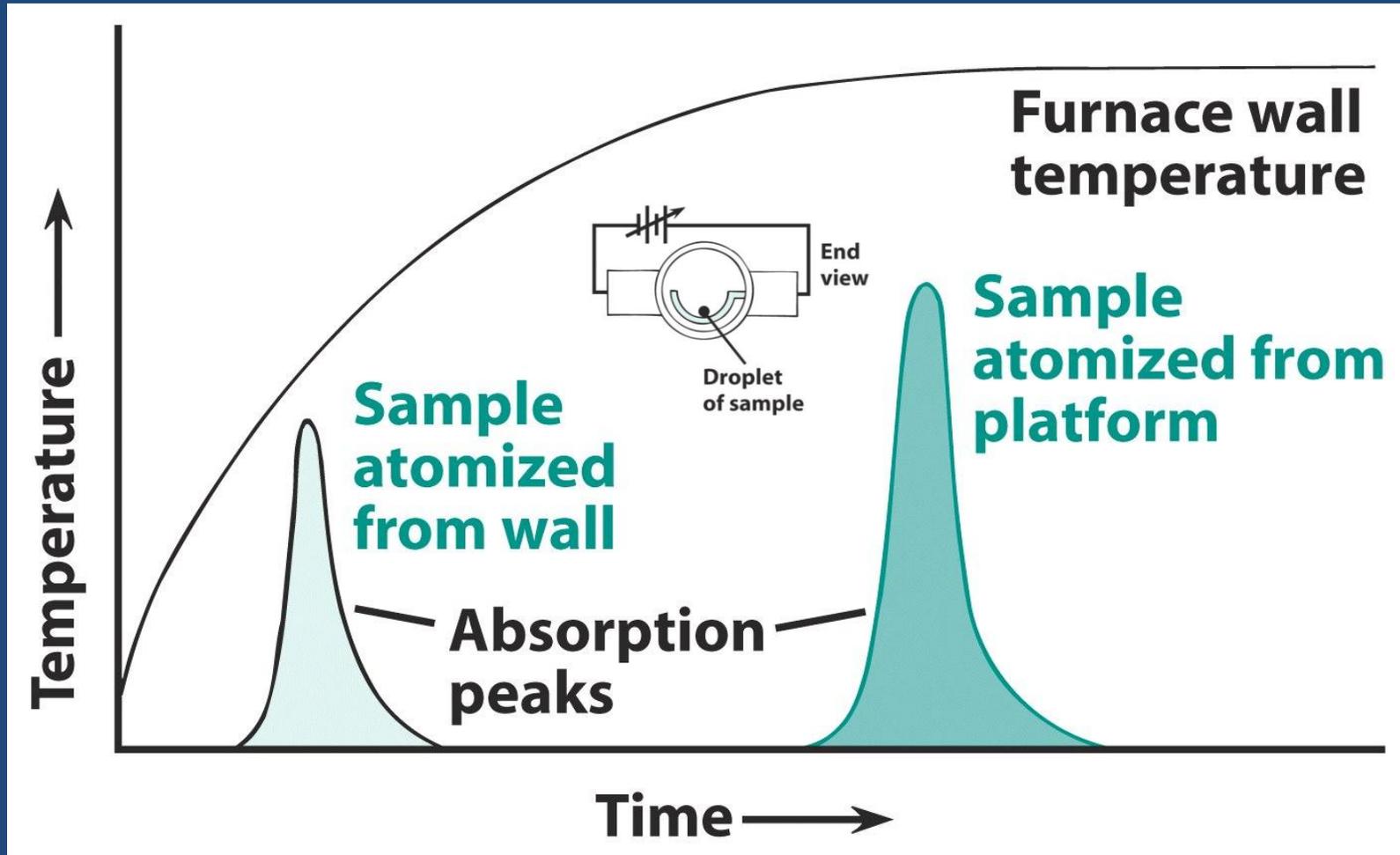
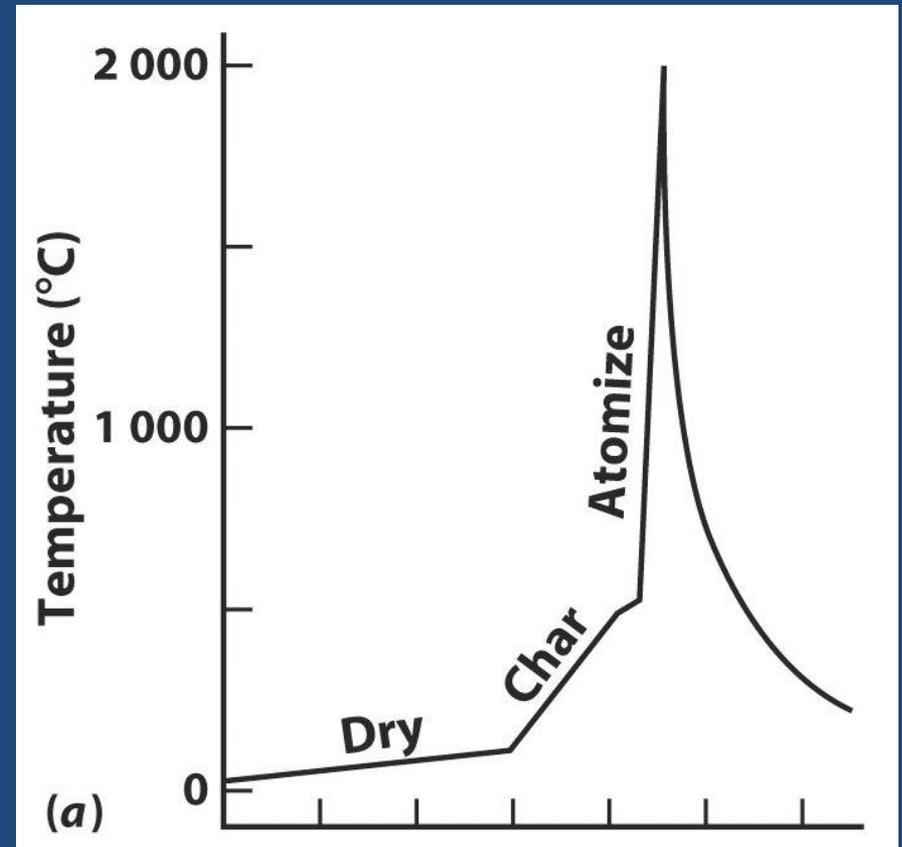


그림 20-5 노벽과 시료대로부터 분석물질의 증발을 비교한 양상

- Graphite furnace 가열 단계

- 건조 : 용매 제거
- 탄화 : 유기물 분해
- 원자화

그림 20-6. 매트릭스 변형제에 의한 방해 영향의 제거. 바닷물 중 Mn 분석의 흑연노 온도 프로파일



• 매트릭스 변형제 (matrix modifier)

- 매트릭스에 의한 방해 감소
- 바닷물 속의 망간 분석

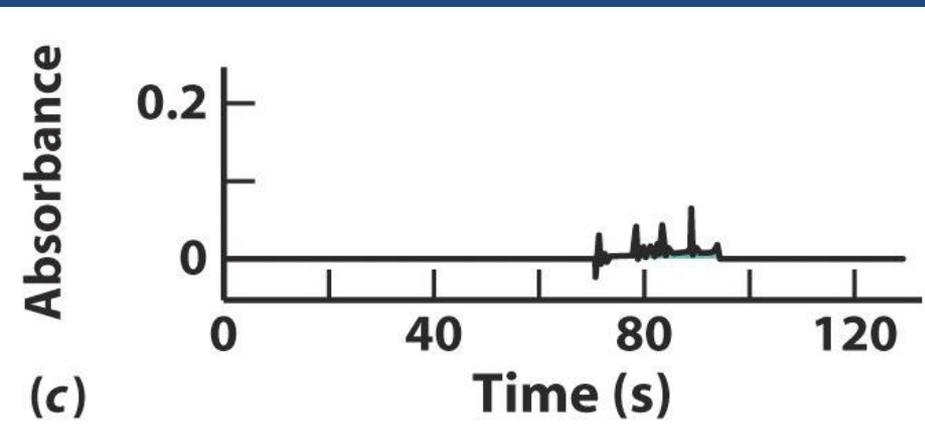
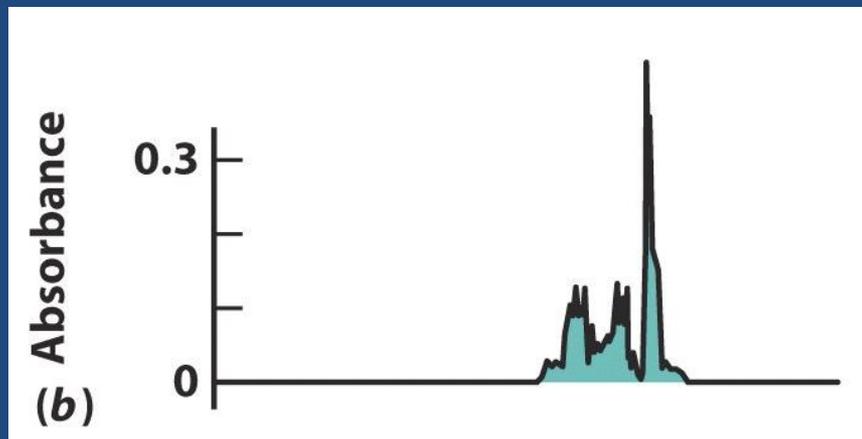


그림 20-6 매트릭스 변형제에 의한 방해 영향의 제거. (b) 온도 프로파일 과정에 0.5 M 시약급 NaCl 10 uL 를 가하였을 때 흡광도 프로파일.

그림 20-6 매트릭스 변형제에 의한 방해 영향의 제거. (c) 10 uL 0.5 M NaCl에 매트릭스 변형제인 10 uL 50 wt% NH_4NO_3 를 가했을 때 크게 감소된 흡광도

바닷물 중 NaCl의 가열로 생성된 연기에 의한 빛의 산란



$\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$
깨끗하게 증발, 매트릭스 신호감소

- 유도결합 플라즈마 : ICP

- 테슬라 코일의 스파크 → Ar의 이온화 ($\text{Ar}^+ + e^-$) → 자기장에 의한 가속 → 충돌로 인한 가열 (6,000 K~10,000 K)

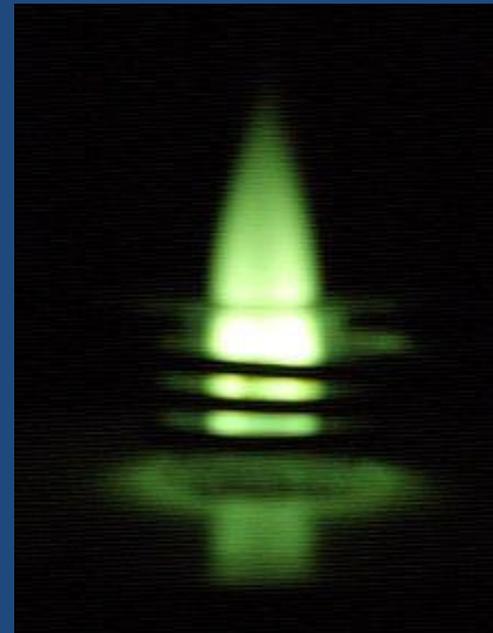
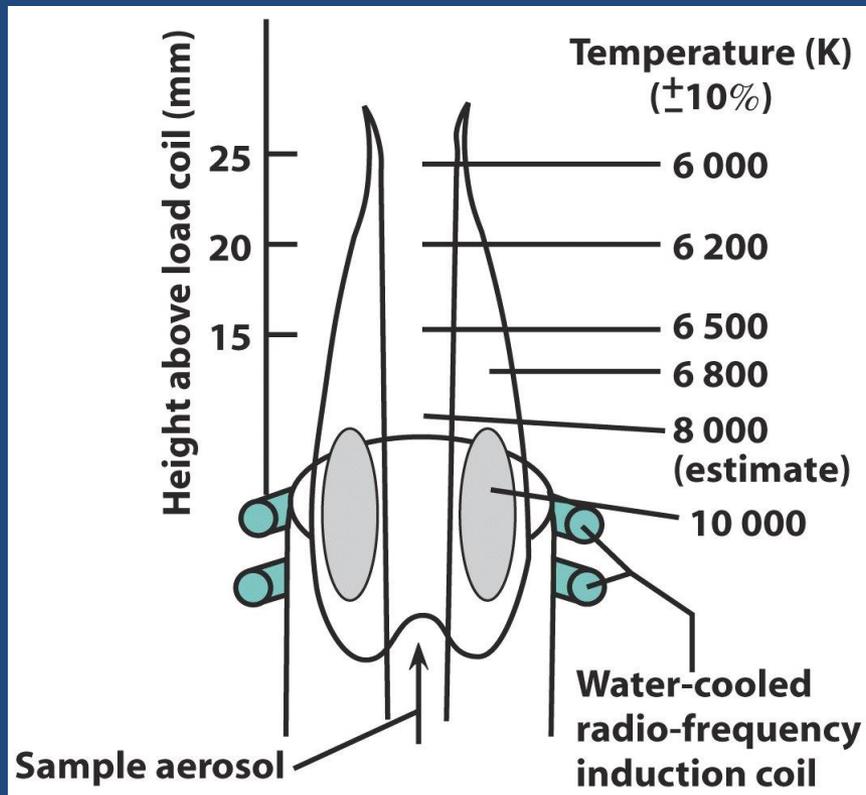


그림 20-7. 분광 분석법에 이용되고 있는 전형적인 온도 분포 프로파일

- 초음파 분무기 : 검출한계 개선

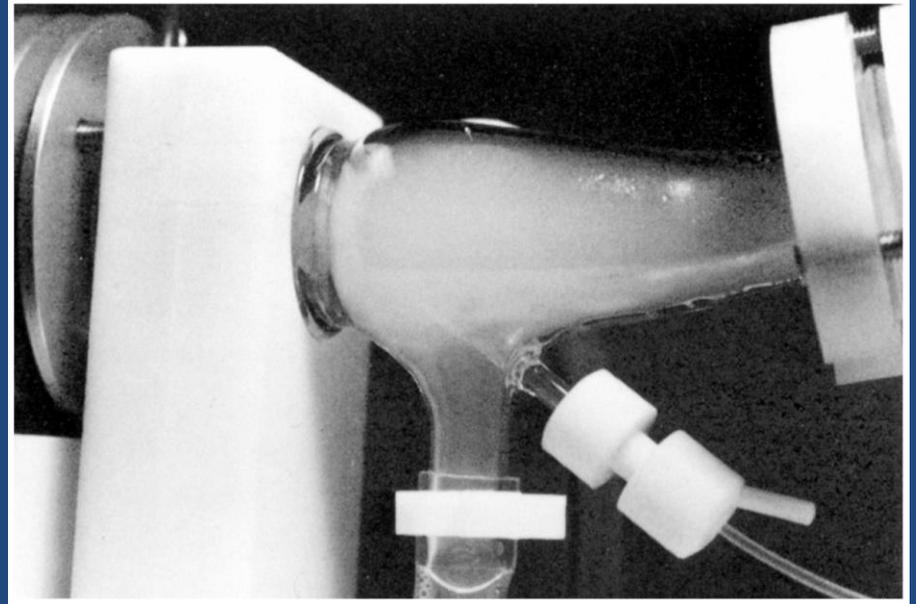
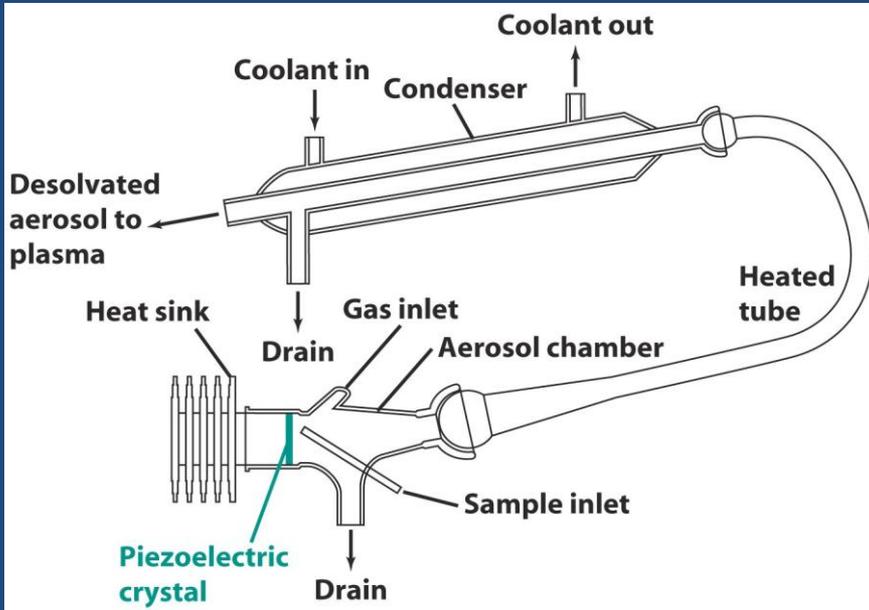


그림 20-8. 원자 분광법에서 대부분 원소들의 검출 한계를 한자리 크기로 낮추는 초음파 분무기의 그림. 시료를 진동하는 결정을 향하여 분무시키면 안개방울이 생성된다.



nebulizer

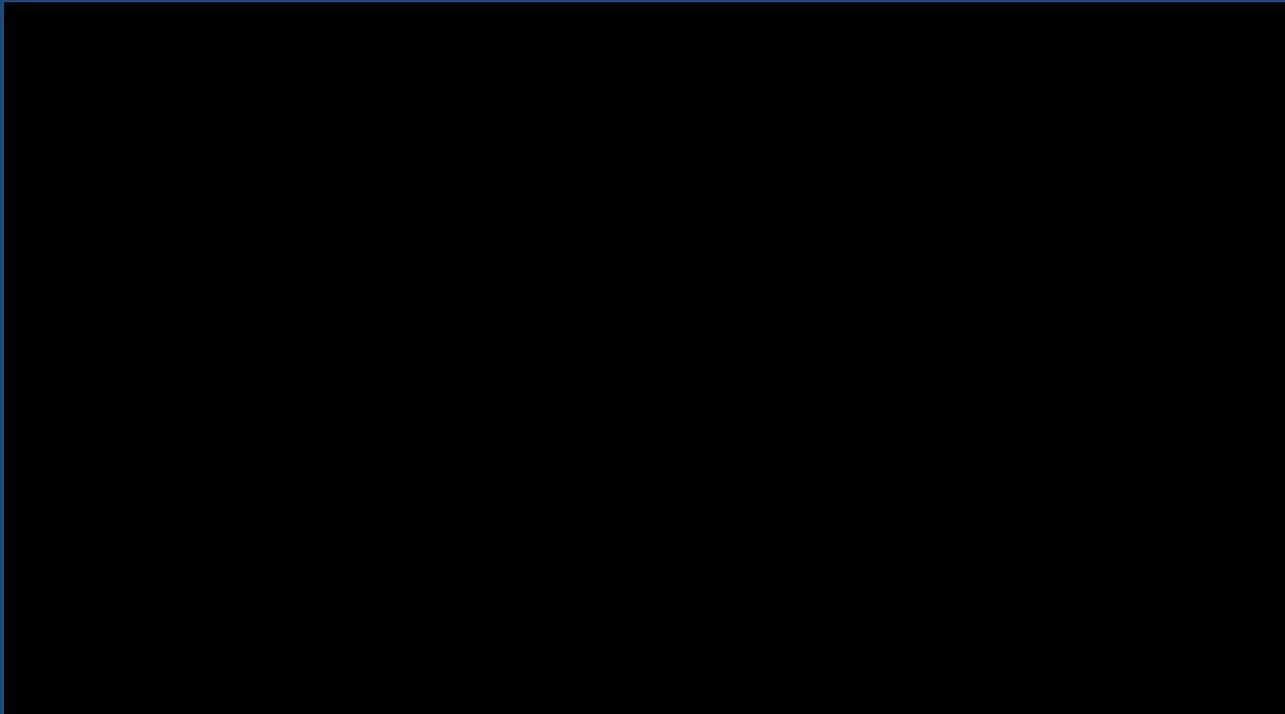


TABLE 20-2

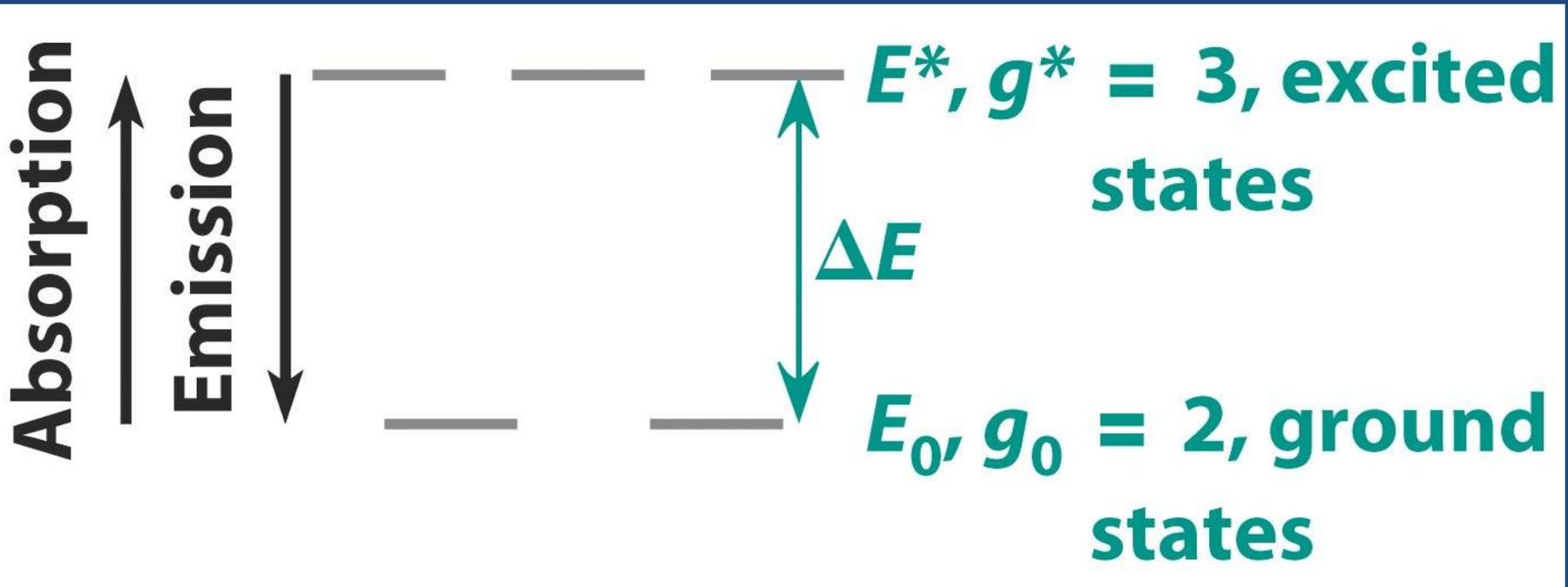
Comparison of detection limits
for Ni⁺ ion at 231 nm

Technique	Detection limits for different instruments (ng/mL)
Inductively coupled plasma–atomic emission (pneumatic nebulizer)	3–50
Inductively coupled plasma–atomic emission (ultrasonic nebulizer)	0.3–4
Graphite furnace–atomic absorption	0.02–0.06
Inductively coupled plasma–mass spectrometry	0.001–0.2

SOURCE: J.-M. Mermet and E. Poussel, *Appl. Spectros.* **1995**, 49, 12A.

20-3 원자 분광법에서 온도의 영향

- Boltzmann 분포
 - 열적 평형에서 두 가지 다른 상태에 있는 입자의 상대적인 수



$$\frac{N^*}{N_0} = \left(\frac{g^*}{g_0} \right) e^{-\Delta E / kT}$$

- N^*/N_0 : 두 에너지 준위의 상대적인 입자수
- g^*, g_0 : 축퇴도 (각 에너지 준위에서 가능한 에너지 준위의 상태 수)
- k : Boltzmann 상수, 1.381×10^{-23} J/K

- 들뜬 상태의 원자수에 미치는 온도의 영향

$$\text{Na}, \Delta E = 3.371 \times 10^{-19} \text{ J}, g_0 = 1, g^* = 2$$

- at 2600 K, $N^*/N_0 = 0.000 167$

- at 2610 K, $N^*/N_0 = 0.000 174$

- 10 K 증가

- 들뜬 원자수 : 4% 증가

- 바닥상태 원자수 : 거의 변화 없음

- Na 원자, 2500 K \rightarrow 2510 K

	2500 K	2510 K	10 K 증가
N_j/N_0	1.72×10^{-4}	1.79×10^{-4}	0.07×10^{-4} 증가
N_j	0.017197%	0.017896%	4% 증가
N_0	99.982803%	99.982104%	6.99×10^{-4} % 감소

- 의미?

- 흡수 및 방출에 미치는 온도의 영향
 - 10 K 증가 : 들뜬 상태의 입자수는 4% 증가 → 방출의 세기 4% 증가
 - 방출 분광법 : 온도 변화에 민감

TABLE 20-3

Effect of energy separation and temperature on population of excited states

Wavelength separation of states (nm)	Energy separation of states (J)	Excited-state fraction (N^*/N_0) ^a	
		2 500 K	6 000 K
250	7.95×10^{-19}	1.0×10^{-10}	6.8×10^{-5}
500	3.97×10^{-19}	1.0×10^{-5}	8.3×10^{-3}
750	2.65×10^{-19}	4.6×10^{-4}	4.1×10^{-2}

a. Based on the equation $N^*/N_0 = (g^*/g_0)e^{-\Delta E/kT}$ in which $g^* = g_0 = 1$.

- ICP

- 주로 방출법에 이용

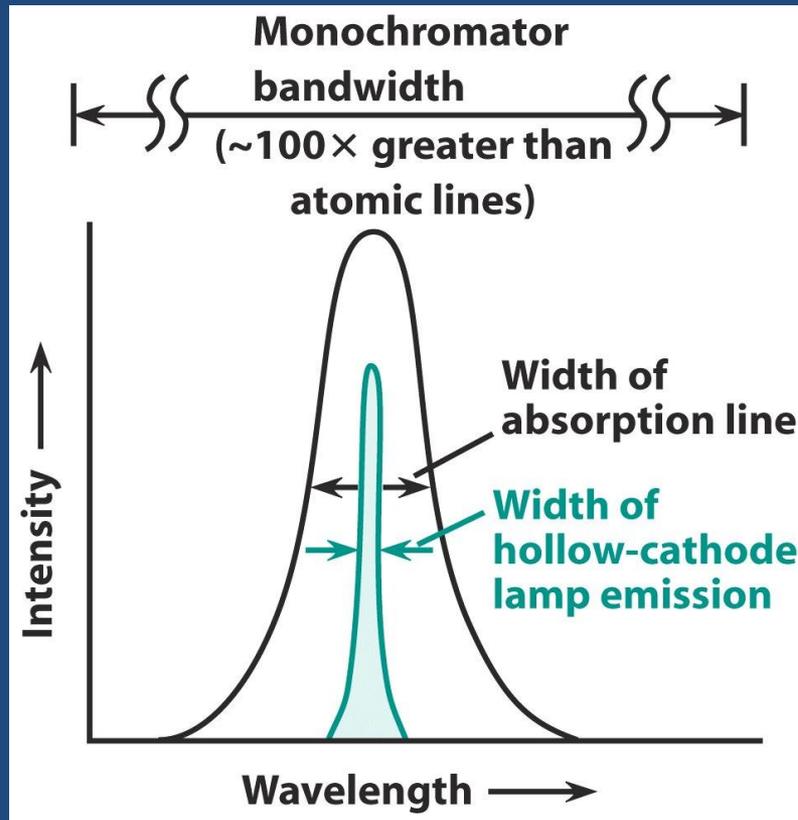
- 높은 온도 \rightarrow N^* 증가 \rightarrow 방출 세기 증가

- 광원이 불 필요

20-4 기기

- 선너비 문제

- Beer 법칙 : 광원의 선너비 < 원자 증기의 선너비



- 선너비가 넓어지는 이유 : 도플러 효과
 - 광원을 향해 움직이는 원자 : 진동수 증가
 - 광원에서 멀어지는 원자 : 진동수 감소
 - 진동수 분포로 선너비 증가

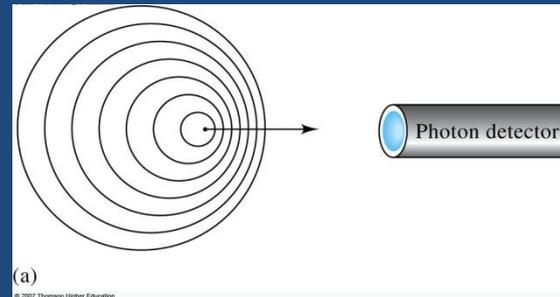
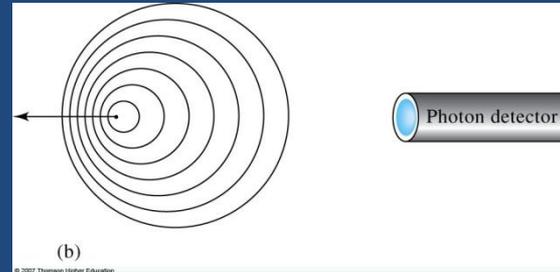
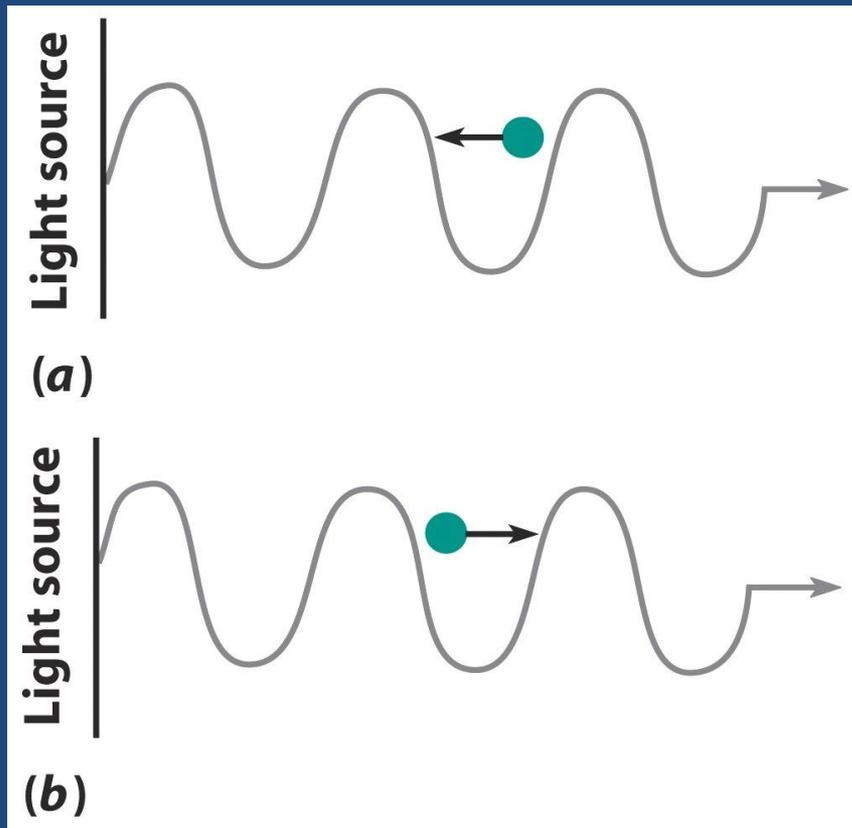


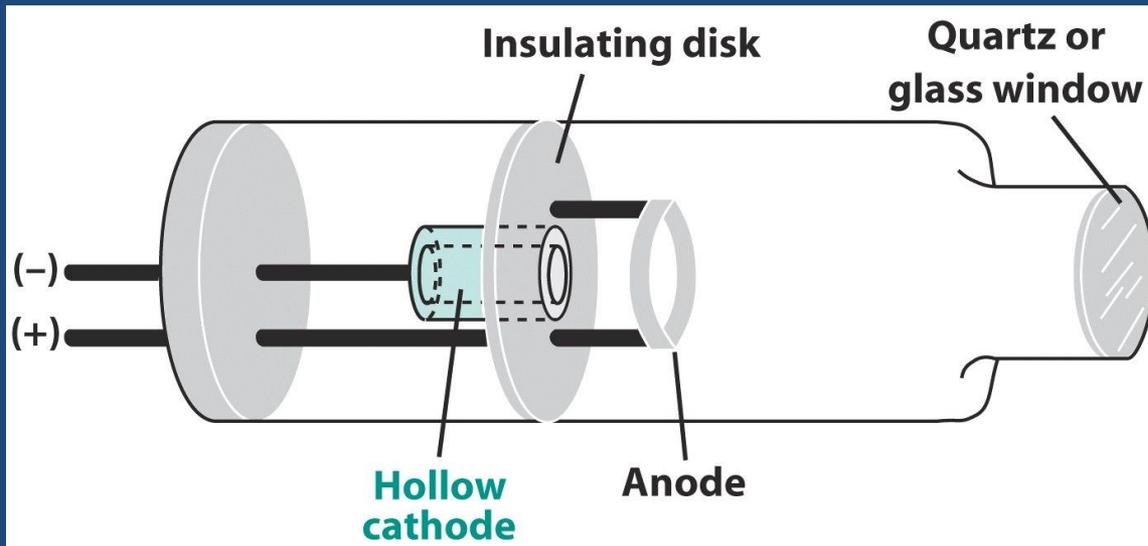
그림 20-11 Doppler 효과. 광원을 향해 움직이는 분자는 광원으로부터 멀어지는 분자보다 진동하는 전자기파를 자주 감지하게 된다.

도플러 효과



- 선너비가 넓어지는 이유 : 압력 폭넓어지기
 - 충돌하는 원자 : 에너지 교환, 다양한 진동수
 - 농도 증가 → 압력 증가 → 압력 폭 넓어지기 증가

- 속빈 음극램프 (hollow cathode lamp)
 - 높은 전압 → 기체의 이온화 → 양이온이 음극에 충돌 → 음극 물질의 들뜸 → 바닥 상태로 내려오면서 특정 파장의 빛 방출
 - 음극 물질은 시료와 같은 원소
 - 방출 빛의 파장 = 시료의 흡수 파장



- 원자 흡수에 필요한 좁은 선너비와 파장

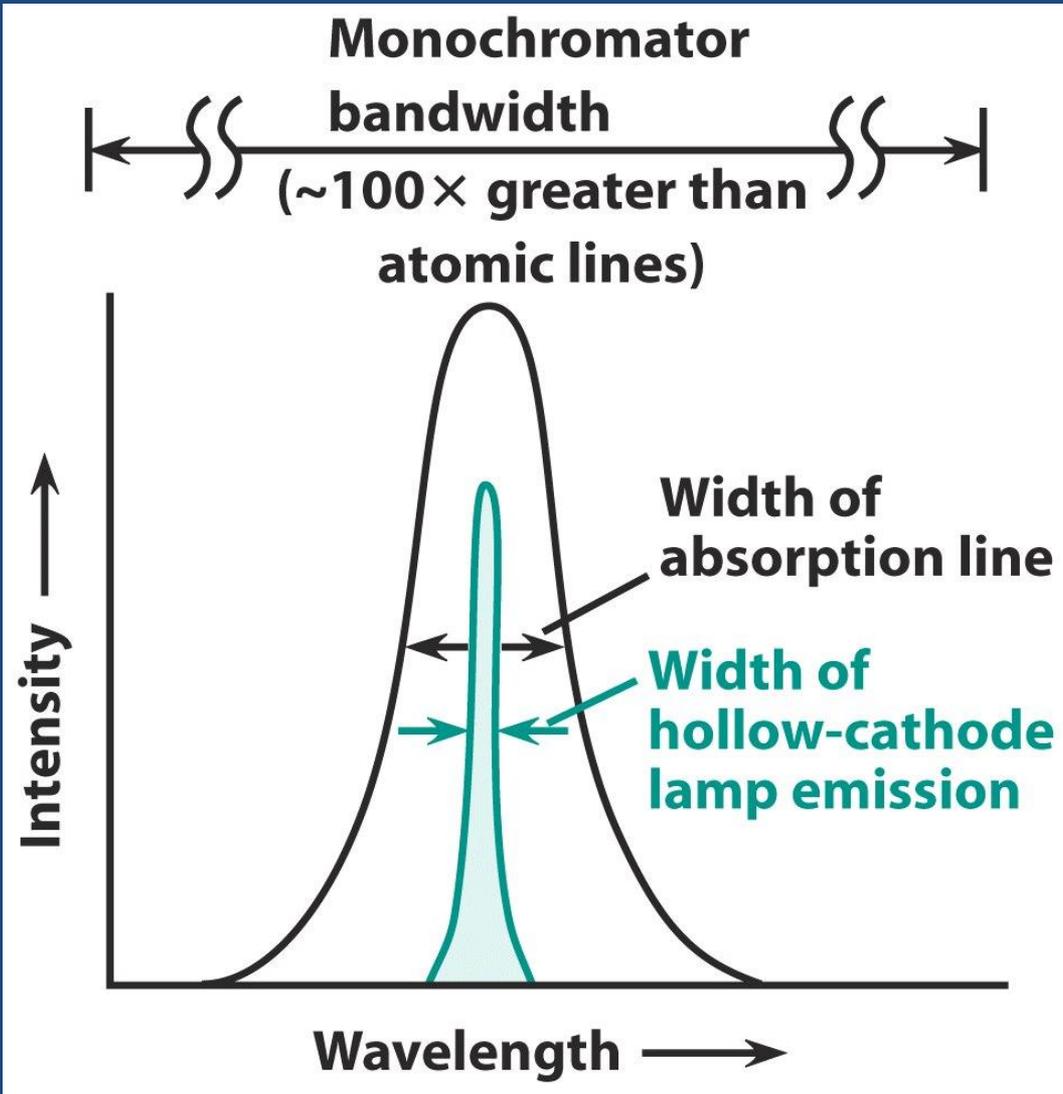


그림 20-13. 속빈 음극 램프의 방출, 원자 흡수 및 단색화장치의 상대적인 선너비. 속빈 음극 램프의 선너비는 상대적으로 좁다. 왜냐하면 램프속의 기체 온도가 불꽃 온도보다 낮을 뿐만 아니라 (Doppler 폭 넓어지기 감소) 램프 속의 압력이 불꽃 압력 보다 낮기 때문이다 (압력 폭 넓어지기 감소).

- 바탕보정 (background correction)
 - 바탕선 : 흡광도 = ~ 0.3
 - 시료에 의한 흡수를 구분

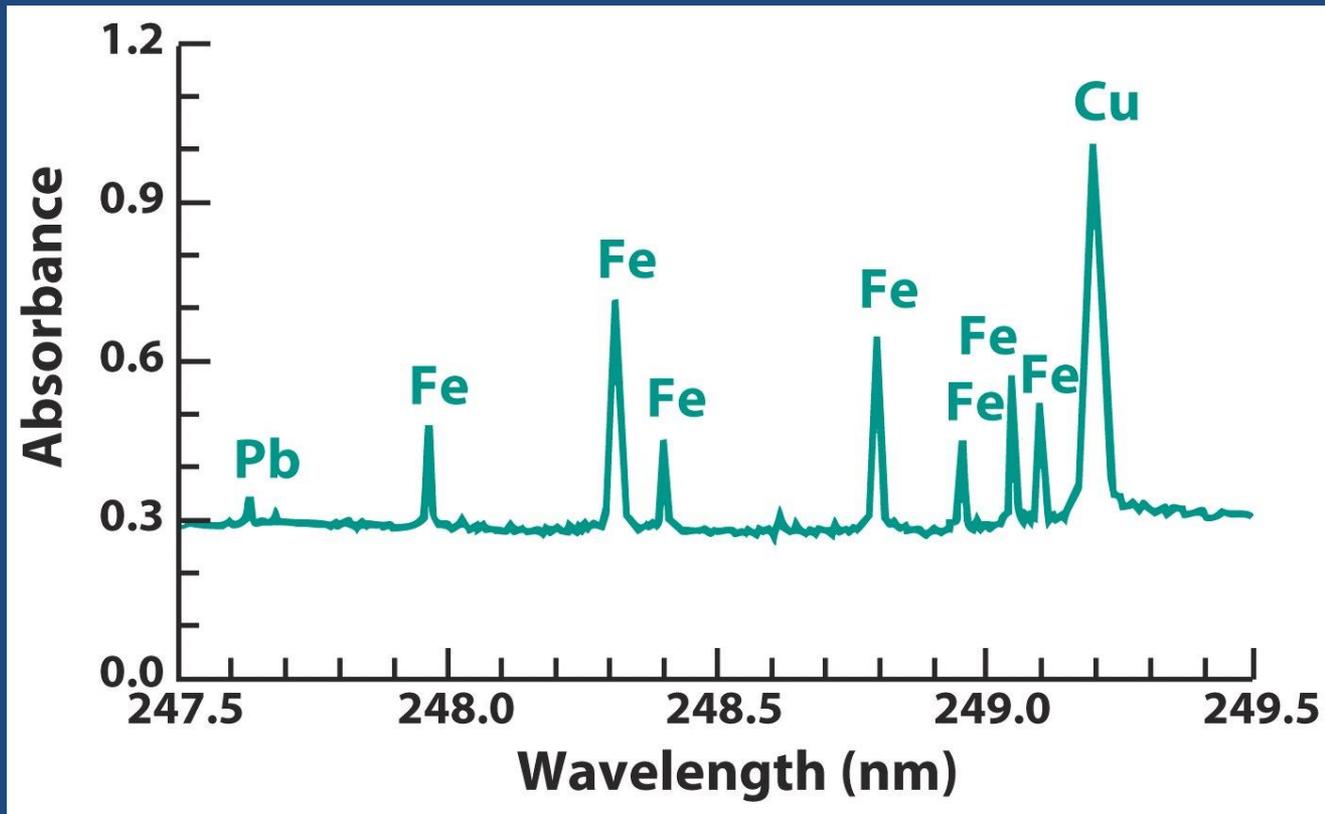
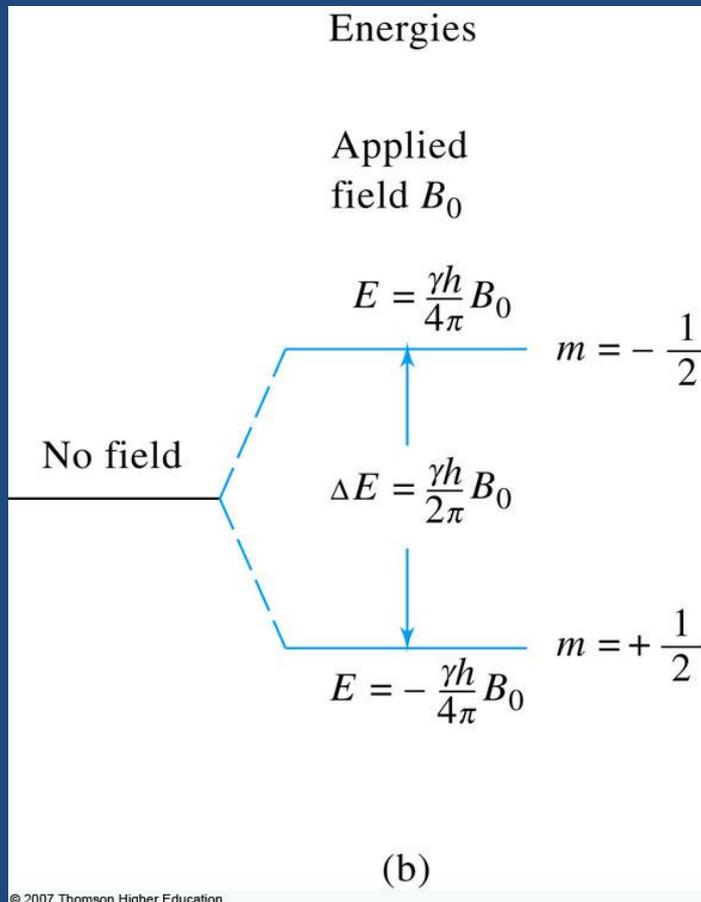


그림 20-14. HNO₃에 녹인 청동의 흑연노 흡수 스펙트럼. 바탕 흡광도는 0.3으로 높지만 일정하다.

- Zeeman 보정

- Zeeman 효과 : 원자 증기에 자기장을 가하면 원자의 에너지 준위가 분리되어 여러 개의 흡수선이 발생
- 자기장 on : 에너지 준위 분리 → 시료에 의한 흡수 감소 → matrix에 의한 흡수는 유지
- 자기장 off : 시료 + matrix에 의한 흡수
- 차이 = 시료에 의한 흡수 (바탕보정)

- Zeeman 효과에 의한 바탕보정
 - 원자증기 + 센 자기장 : 에너지 준위의 분리



기기 그림 19-1(b) 스핀 양자수 $\frac{1}{2}$ 를 갖는 핵의 에너지 준위

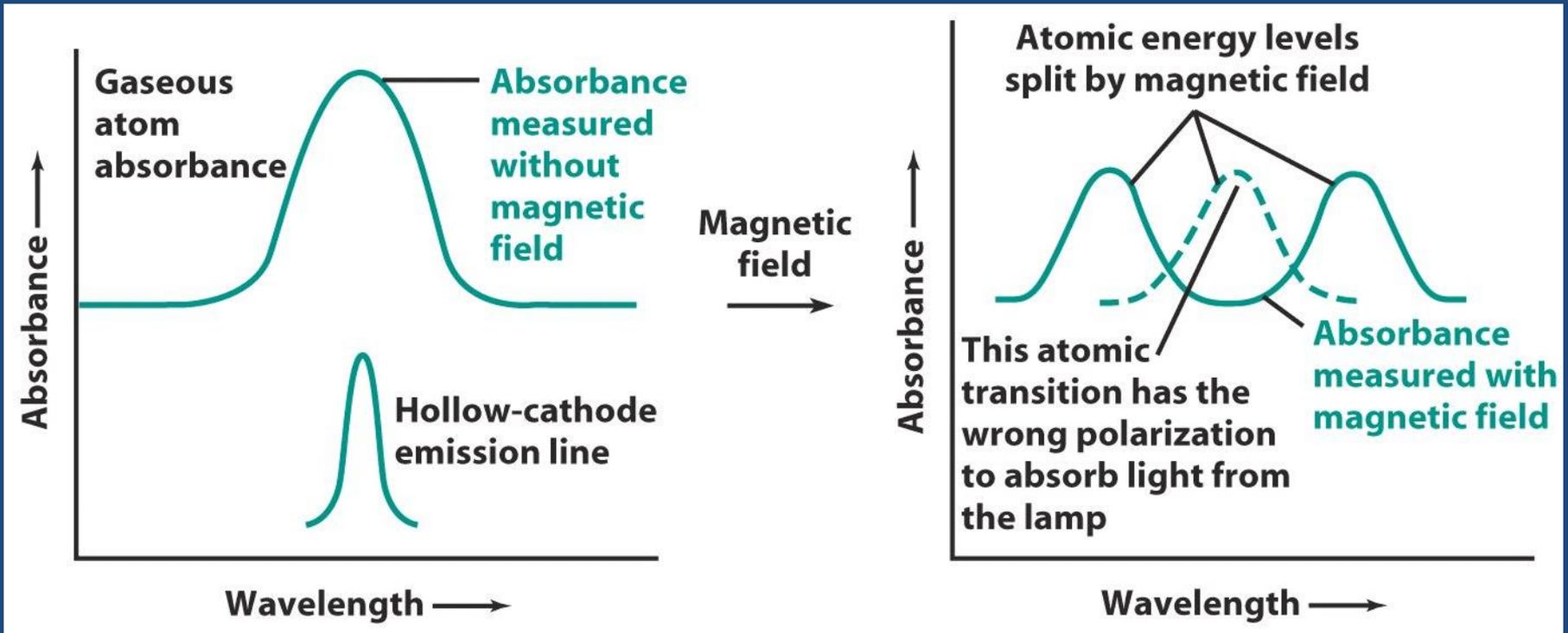
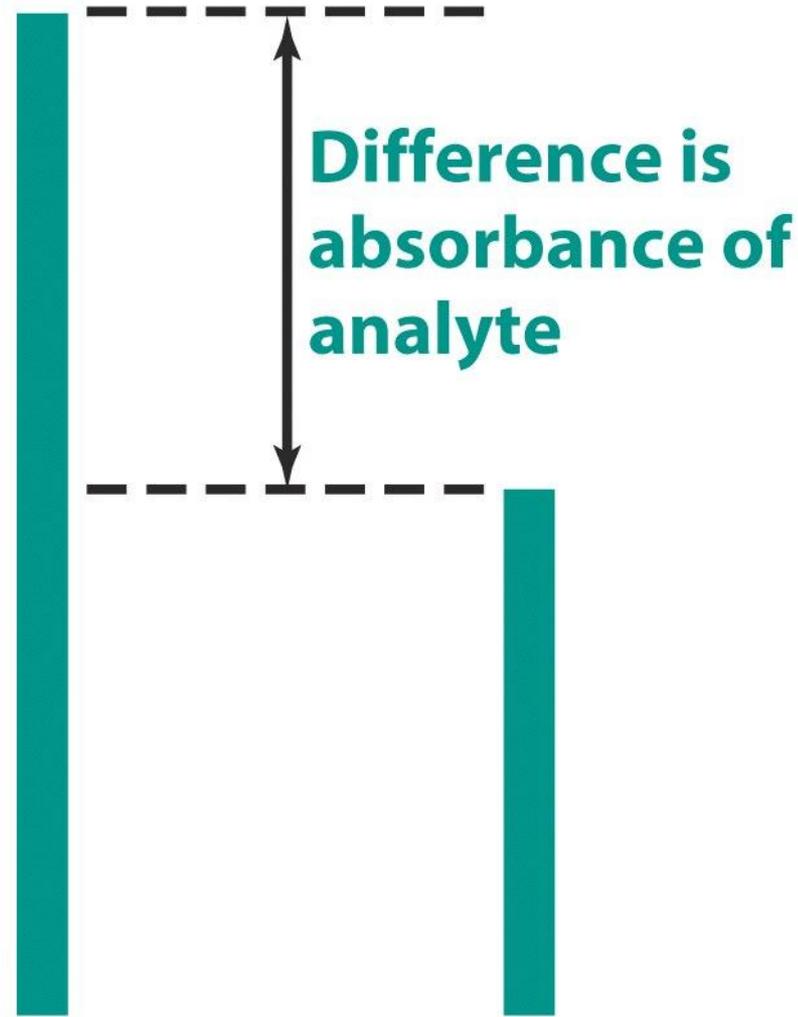


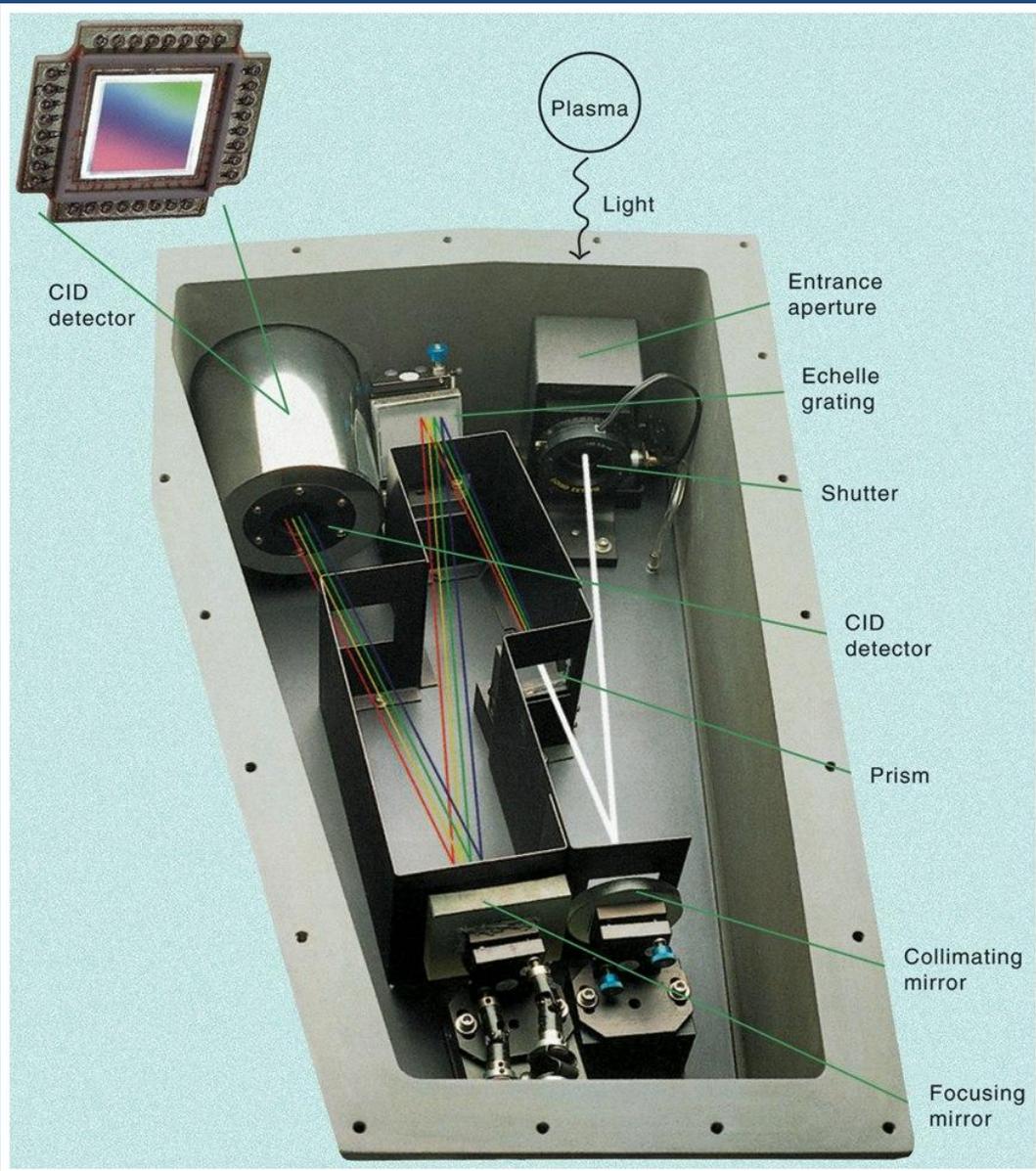
그림 20-15. 원자 흡수 분광법에서 Zeeman 바탕 보정의 원리. 자기장을 걸어주지 않을 경우 분석물질과 바탕 흡광도의 합이 측정된다. 자기장을 걸어줄 경우 분석물질의 흡광도는 속빈 음극 램프의 방출 파장으로부터 이동되므로 흡광도는 단지 바탕에 의한 것이 된다.



**Absorbance
without field**

**Absorbance
with field**

• ICP에 의한 다원소 동시 분석



천연색 사진 21. 모든 원소를 하나의 검출기로 사용하는 ICP 원자 방출 분광기의 다색화장치. 플라스마에서 시료의 방출에 의한 빛은 오른쪽 위의 다색화 장치로 들어가며 프리즘에 의해서 수직적으로 분산되며 다시 회절에 의해서 수평적으로 분산된다. 파장이 165 nm 에서 1000 nm 까지 이차원적 패턴의 결과가 262000 픽셀을 가진 CCD 검출기에 의해 검출된다. 모든 원소는 동시에 검출된다.

- 불꽃, 노, ICP, ICP-MS 비교
– 451 쪽

20-5 방해

- 방해 (interference)
 - 분석물의 농도가 일정한 상태에서 신호를 변화시키는 효과
 - 보정 : 방해 요인의 제거, 동일한 방해 영향을 나타내는 표준물질의 제조
- 방해의 종류
 - 스펙트럼 방해
 - 화학적 방해
 - 이온화 방해

- 스펙트럼 방해

- 분석물질의 신호가 다른 화학종/불꽃에 의한 신호와 겹칠 때
- 불꽃에 의한 신호 : 바탕보정으로 제거
- 다른 화학종에 의한 신호 : 다른 파장을 선택

- 화학적 방해

- 분석물질의 원자화가 감소
- SO_4^{2-} , PO_4^{3-} : Ca^{2+} 의 원자화 방해

- 화학적 방해효과 제거

- 높은 온도의 불꽃 사용 : 휘발성이 작은 화학종의 생성에 의한 방해 제거

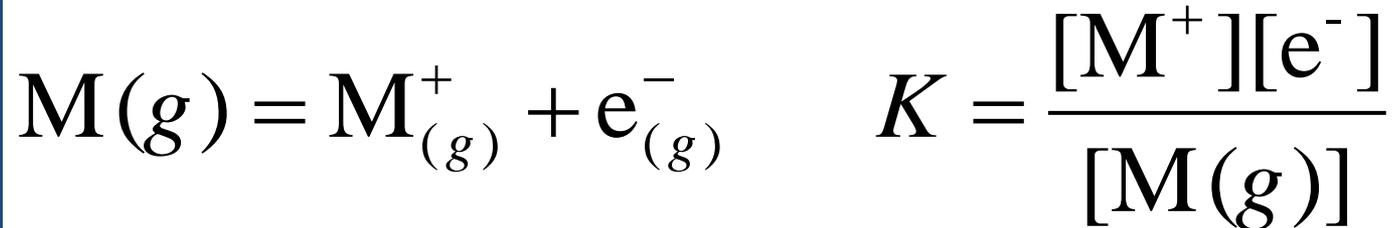
- 해방제 (releasing agent) : 방해물질과 우선적으로 반응하여 방해물질이 분석물과 반응하는 것을 막을 수 있는 양이온

- 스트론튬, 란탄 : 칼슘을 정량할 때 인산이온의 방해 제거, 마그네슘을 정량할 때 알루미늄의 방해 제거

- 보호제 (protective agent) : 분석물과 반응하여 안정하고 휘발성이 있는 화학종을 형성
 - EDTA : 칼슘을 정량할 때 알루미늄, 규소, 인산이온, 황산이온의 방해를 막기위해 사용
 - 8-hydroxyquinoline : 칼슘과 마그네슘을 정량할 때 알루미늄의 방해를 억제

- 이온화 방해

- 이온화 에너지가 낮은 알칼리 금속의 경우

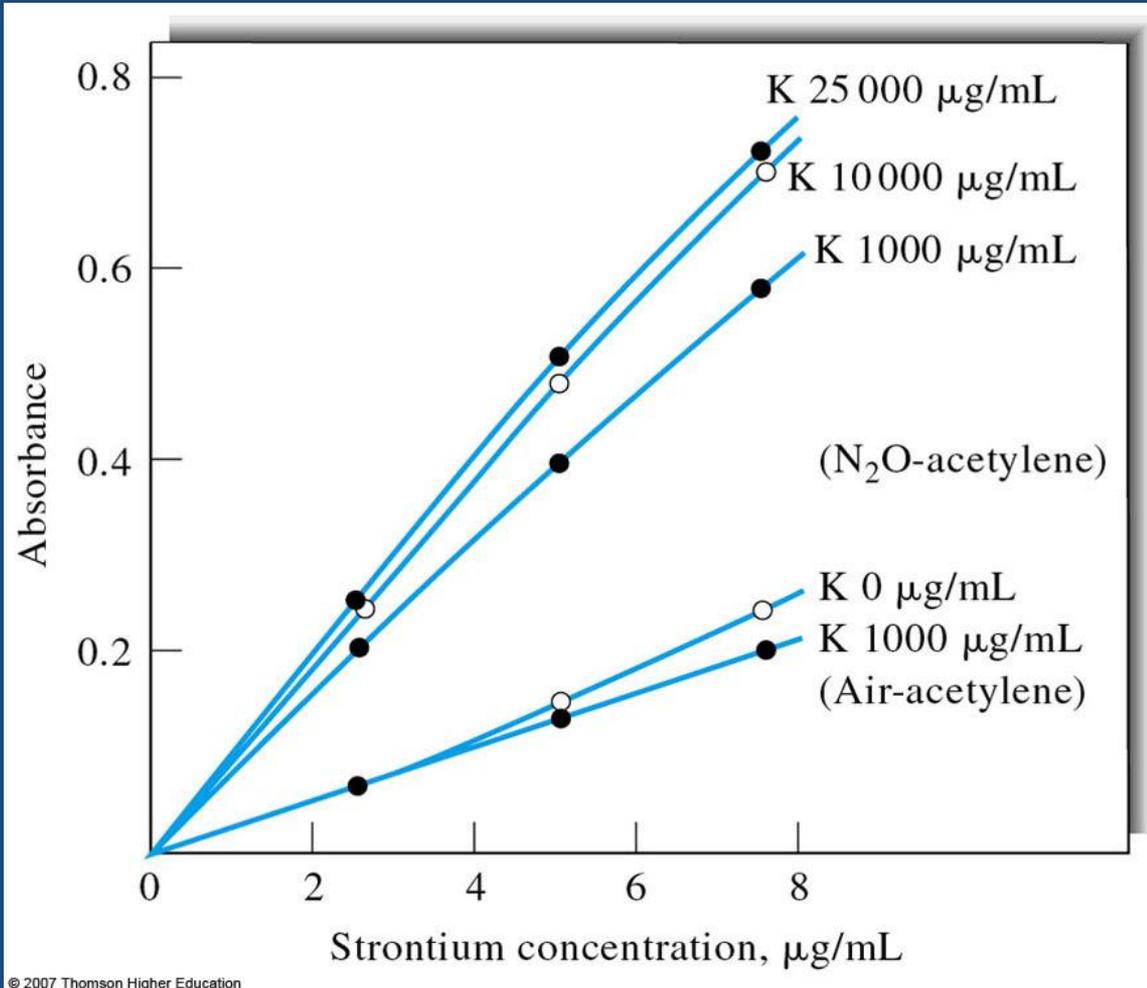


- 이온화 정도 : Na (5%), K (33%)

- 이온화 된 원자의 에너지 준위 \neq 중성 원자의 에너지 준위 \rightarrow 신호의 감소

• 이온화 억제제

- 분석 물질의 이온화를 억제
- 이온화가 더 잘 되는 원소를 선택



기기 9-17. 스트론튬의
검정선에 미치는 포타
슘 농도의 영향

표준물 첨가법

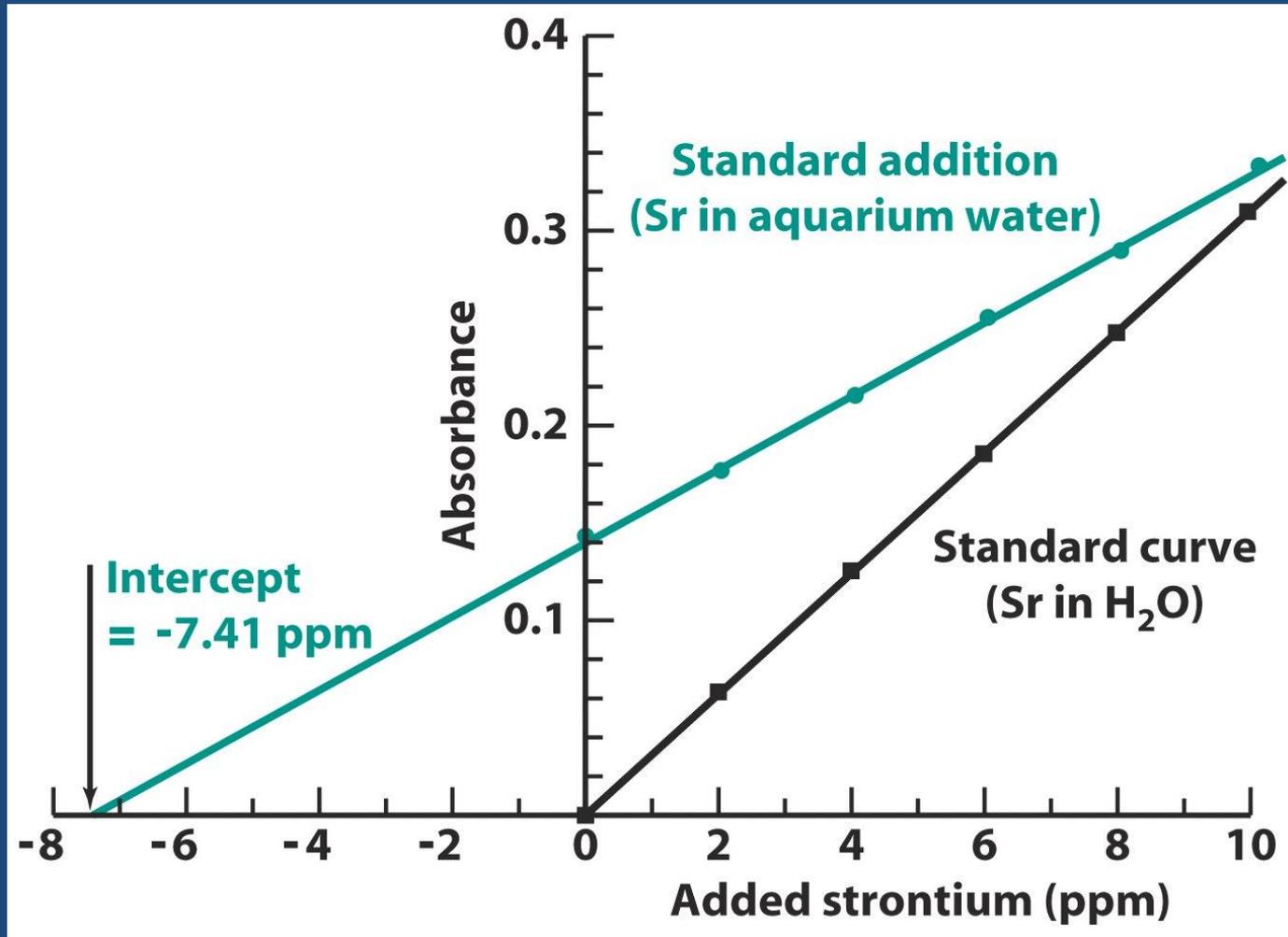


그림 20-17. 증류수에 Sr을 첨가시킨 것과 수족관 물에 표준 Sr을 첨가시킨 경우의 원자 흡수교정 곡선.

- ICP의 장점

- 고온/ 긴 체류 시간 : 원자화 증가 → 신호 증가
- 시료의 이온화 감소(Ar 분위기)
- 산화물 형성 감소 (비활성 Ar 사용)
- 자체흡수 감소 (균일한 온도 분포)

- 자체 흡수 : 들뜬 원자가 방출하는 복사선을 바닥상태의 원자가 흡수

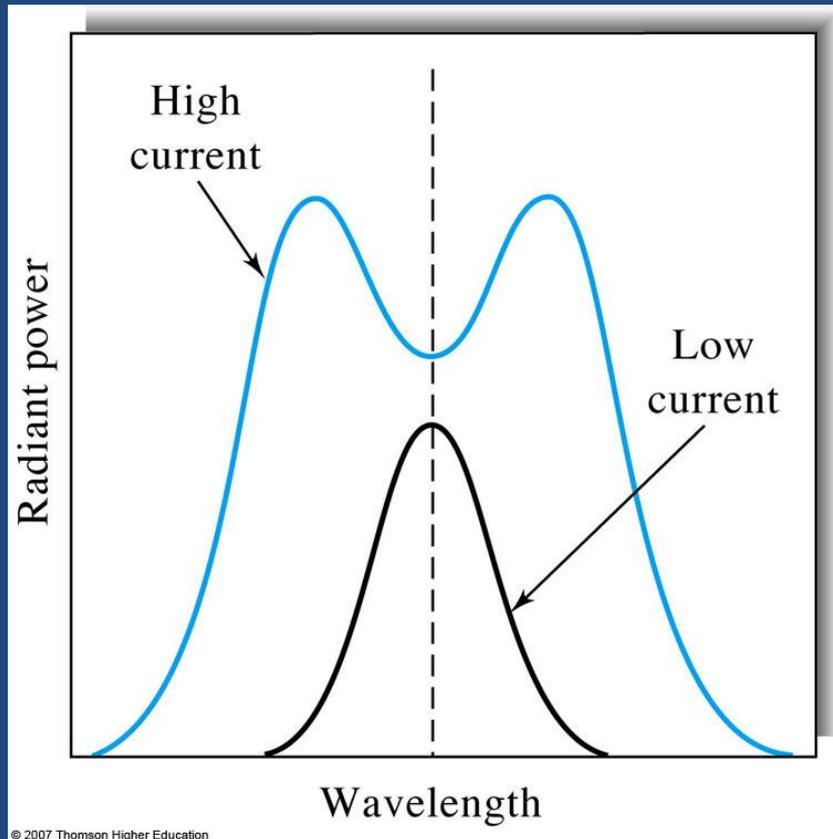


그림 9-16 높은 전류와 낮은 전류에서 작동하는 속빈 음극등의 방출선의 모습.

TABLE 20-4 Comparison of atomic analysis methods

	Flame absorption	Furnace absorption	Plasma emission	Plasma–mass spectrometry
Detection limits (ng/g)	10–1 000	0.01–1	0.1–10	0.000 01–0.000 1
Linear range	10^2	10^2	10^5	10^8
Precision				
Short term (5–10 min)	0.1–1%	0.5–5%	0.1–2%	0.5–2%
Long term (hours)	1–10%	1–10%	1–5%	<5%
Interferences				
Spectral	Very few	Very few	Many	Few
Chemical	Many	Very many	Very few	Some
Mass	—	—	—	Many
Sample throughput	10–15 s/ element	3–4 min/ element	6–60 elements/min	All elements in 2–5 min
Dissolved solid	0.5–5%	>20% slurries and solids	1–20%	0.1–0.4%
Sample volume	Large	Very small	Medium	Medium
Purchase cost	1	2	4–9	10–15

SOURCE: Adapted from TJA Solutions, Franklin, MA.

20-6 유도결합 플라즈마-질량 분석법

- 플라즈마에서 생성된 분석물질을 질량분석기로 검출

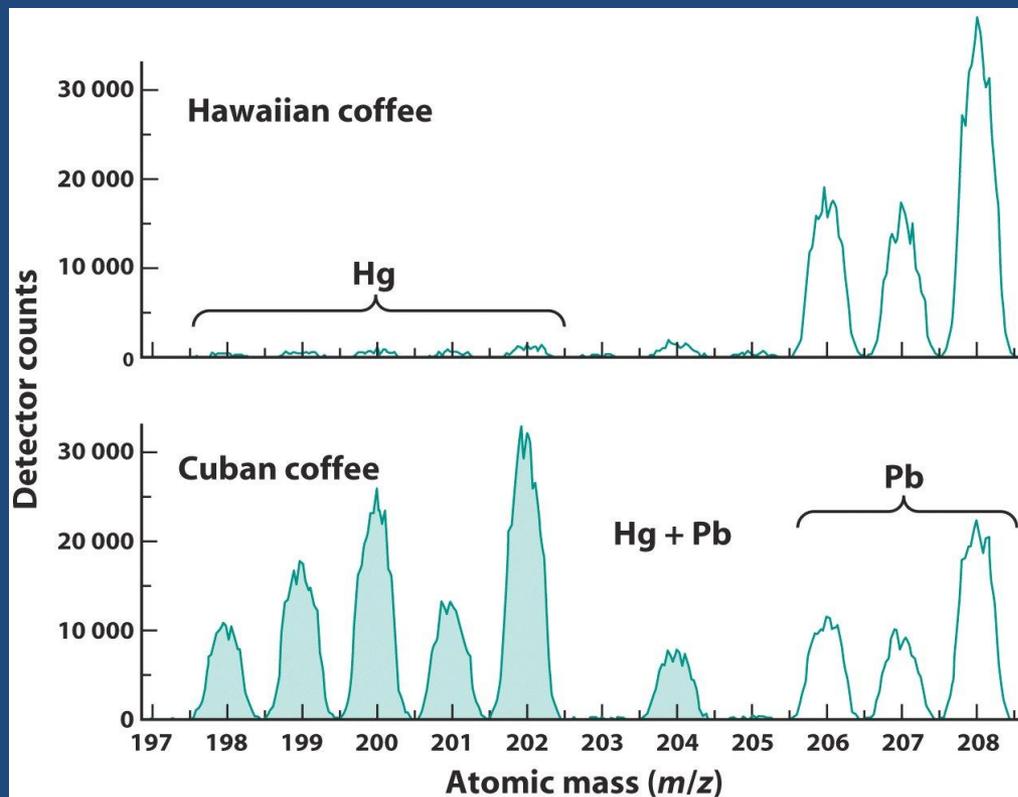


그림 20-18 ICP-MS로 측정된 커피콩 중의 원소 프로파일 일부. 두 산지의 콩에서 Pb 함량은 비슷하지만, 수은의 경우는 하와이산보다 쿠바산 콩이 더 높다.

chapter summary homework

- 20장 원자분광법을 A4 용지 앞·뒷면에 정리
 - 앞면 맨 위에 학번, 이름, 제출일, chapter 제목 표시
 - 이름 밑에는 객관식 문제 1개 및 정답 작성
- C (contents, 60%) + D (design, 20%) + P (problem, 10%)
- 미제출 또는 상태 불량 시 : 0점
- 11월 14일 (수), 오전 10시 까지
 - 과대표가 걸어서 자216호로 제출 (직접 제출 가능)

- 2차 시험
- 2012년 11월 14일, 오후 1시~ 2시 15분
- 18장 빛이 있어라 ~ 20장 원자 분광법
- 의 216호