

Sulfurous acid 환원제를 이용한 ICP-AES에 의한 Osmium의 정량 분석

박한석¹ · 김강진^{2*}

¹동우화인켄 평택연구소, ²고려대학교 화학과
(2007. 4. 23. 접수, 2007. 5. 10. 승인)

Determination of osmium using sulfurous acid as reductant by ICP-AES

Han-Seok Park¹ and Kang-Jin Kim^{2*}

¹R&D Center of Dongwoo Fine-Chem, Pyeongtaek, Gyeonggi, 451-882, Korea

²Department of Chemistry, Korea University, 136-713, Korea

(Received April 23, 2007; Accepted May 10, 2007)

요 약: 수용액 내에서 환원제인 sulfurous acid와 휘발성이 강한 Os(III)을 반응시킨 후 생성된 비휘발성 Os(IV)을 inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)로 분석하였다. pH 2-10의 수용액에서 sulfurous acid와 Os(VIII)의 정량적 반응에 의하여 생성된 Os(VI)을 ICP-AES로 분석하였다. 동축형 분무기(concentric type nebulizer)에 의한 시료 도입 방법에서 sulfurous acid와 osmium은 반응 직후부터 안정한 신호를 나타내었으며 다양한 ICP-AES 조건에서 3회 반복 측정했을 때 재현성은 0.5-4.5%였으며, 검출 한계는 2.5-57.7 ng/g이었다.

Abstract: In this study, a convenient, fast and accurate inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) method has been optimized for the determination of osmium in aqueous solutions. The method makes use of the reaction of sulfurous acid with osmium to quantitative conversion of volatile Os(VIII) to non-volatile Os(IV) in the pH range 2-10. The response was found to be stabilized immediately after sulfurous acid reacted with osmium. The precision was calculated to be 0.5-4.5% (RSD) under various ICP-AES conditions. The detection limit was 2.5-57.7 ng/g based on 3σ of the blank response ($n=3$) using a concentric flow nebulization.

Key words: osmium analysis, sulfurous acid, ICP-AES

1. 서 론

Osmium 분석에는 원자 분광법을 이용한 방법이 사용되고 있다.¹⁻³ ICP를 이용한 osmium 분석에 있어서

는 시료 도입 방법 및 용액 조성에 따른 osmium의 화학적 상태 변화가 분석에 큰 영향을 준다. ICP를 이용한 osmium 분석 시료 도입 방법으로 electrothermal vaporization,⁴ osmium tetroxide vapor generation,⁵

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)31-680-4860 Fax : +82-(0)31-682-6463

E-mail: hspark@dwchem.co.kr

solution nebulization⁶ 방법이 이용되고 있다. 특히 ICP-AES 방법에서는 분석 감도를 향상하기 위하여 산-osmium tetroxide vapor generation을 조합한 방법이 사용된다.

그러나 ICP를 이용한 osmium 정량 분석은 osmium의 산화 상태에 따른 휘발성 차이에서 오는 어려움이 있다.^{7,8} ICP-AES 분석에서 휘발성이 강한 Os(VIII)의 경우 비휘발성인 Os(IV)보다 10배 에서 100배 까지 높은 결과를 보여 주기도 한다.⁹ 화학적 상태 변화를 변화시키기 위하여 용액 조성을 조정하는 데에는 산이나,¹⁰ 알칼리를¹¹ 사용하는 방법이 알려져 있다. 이때 산성 조건하에서 생성된 Os(VIII)의 소실 가능성이 있으므로 시료 처리 과정에서 주의가 요구된다. 알칼리를 사용하여 환원에 의한 osmium의 휘발을 감소시키는 방법으로 사용되지만 일반적으로 사용되는 시료 전처리 방법인 산 분해 방법과 병행 사용은 어려움이 있다.

본 실험에서는 ICP-AES를 이용한 osmium 분석에 환원제인 sulfurous acid를 사용하여 휘발성인 Os(VIII)을 비휘발성인 Os(IV)으로 환원시키는 방법을 처음으로 사용하였다. Osmium과 sulfurous acid의 반응 시간, 용액의 pH, osmium의 발광 파장 변화에 따른 정량 분석의 정밀성 및 검출 한계를 검토하였다.

2. 실험

2.1. 기 기

본 연구에 사용된 ICP-AES는 동축형 분무기가 장착된 Jobin-Yvon사의 JY 2000 (France)을 사용하였다. pH meter는 Metrohm 사의 744 (Switzerland)를 사용하였으며, 저울은 Mettler Toledo 사의 AX 204 (Switzerland)를 사용하였다.

2.2. 시약

본 실험에서 pH 조절용으로 사용된 질산은 동우화인켄사(Korea) 반도체급, 수산화 소듐은 Fischer Scientific 사(USA)의 50 % (w/v) 용액을 사용하였다. Sulfurous acid는 Aldrich사(USA) 제품을 사용하였으며, 실험 전 과정에서 증류수로 60배 희석하여 사용하였다. OsO₄는 Next Chimica사(South Africa)의 제품을 사용하였다. 검정 곡선작성을 위한 osmium 표준 용액은 Inorganic Venture 사의 1000 µg/mL (NH₄)₂OsCl₆ 용액을 희석하여 사용하였으며, 실험 전 과정에서 사용된 증류수는 specific resistance가 18.2 MΩ/cm 이상의 Millipore

Milli-Q system을 통과한 탈 이온수를 사용하였다.

2.3. 용액제조

2.3.1. 표준용액 제조

Teflon bottle에 1000 µg/mL (NH₄)₂OsCl₆ 표준 용액을 sulfurous acid 용액으로 희석하여 최종 osmium 농도가 각각 0.5, 1, 5, 10 µg/g이 되도록 조제하였다. 검정 곡선에 사용한 blank는 0.1 % (w/w) sulfurous acid를 사용하였다.

2.3.2. OsO₄ 용액 제조

OsO₄를 사용하여 osmium 농도가 748 µg/g이 되도록 증류수로 원액을 조제하였다. 이 원액을 증류수나 sulfurous acid 용액으로 희석하여 사용하였다. pH 및 발광 파장의 영향 검토에 사용된 용액은, 원액을 sulfurous acid로 희석하여 최종 농도가 1.0 µg/g으로 조제하였으며, 이때 질산과 수산화 소듐을 사용하여 pH를 조정하였다.

3. 결과 및 고찰

동축형 분무기가 장착된 ICP-AES에서 표준 용액으로 사용된 (NH₄)₂OsCl₆ 형태의 Os(IV)과 OsO₄ 형태의 Os(VIII)의 osmium 산화 상태에 따른 분석 결과를 비교하였다. 표준 용액으로 검정 곡선을 작성하고, 증류수에 OsO₄ 농도를 7.5 µg/g으로 조제 하여 분석한 결과 68.1 µg/g으로 얻어졌으므로 Os(VIII)이 Os(VI) 보다 약 9배 정도 높은 결과를 보여주는 것이다. 이 결과는 Os(VIII)의 높은 휘발성에 기인한 것으로 osmium 산화 상태에 따라 분석결과에 큰 영향을 주는 것으로 판단된다.

증류수로 조제한 OsO₄ 원액에 sulfurous acid 용액을 가하여 osmium 농도를 7.5 µg/g으로 조제 후 시간에 따라 얻은 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Sulfurous acid를 첨가한 직후에서 60 분까지 분석한 결과 7.07-7.13 µg/g으로 나타났으므로 이는 이론값의 94.3-95.1 %로써, sulfurous acid에 의한 osmium 환원 반응이 반응 초기에 충분히 일어나고 있음을 알 수 있다.

Osmium 농도가 1.0 µg/g인 용액에 대해서 용액의 pH 변화와 osmium 발광 파장의 영향을 검토하였다. pH는 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 등 5개 값에 대하여, 그리고 발광 파장은 189.800, 206.721, 225.585, 228.226, 233.680, 248.624 nm의 여러 파장에서 검토하였다. 모

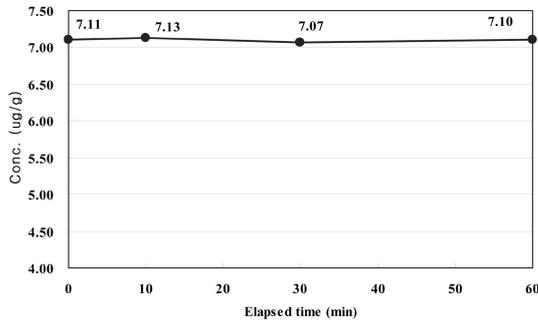


Fig. 1. Change in the osmium concentration with increasing time of the reaction. 7.5 µg/g of the OsO₄ was used for analysis.

든 측정은 용액 조제 완료 10분 후에 측정하였다. 결과는 Table 1에 나타내었다. 결과로부터 pH가 2.0에서 8.0으로 증가함에 따라 결과 값이 증가하는 현상을 보이다가 pH 10.0에서는 결과 값이 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 pH 2.0에서 분석 결과가 다른 pH 용액에서보다 다소 낮게 나타나고 있다. 이 현상은 osmium 화합물이 산성 용액에서 Os(VIII)의 생성을 촉진하고 그 결과 휘발성 증가로 인하여 분석 결과가 일반적으로 높게 나타나는 것과는 대조를 보이고 있다. 또 염기성 용액인 pH 10.0 용액에 대한 분석 결과로부터 pH 조절을 위하여 사용한 소듐의 간섭 효과는 본 실험에서는 없으며 발광 파장에 따른 특이 사항은 없는 것으로 판단된다. 3개 시료로부터 구한 RSD 값이 0.6-4.5%로 재현성이 우수하였다.

마지막으로 pH 2.0-10.0 및 발광 파장에 대한 검출 한계를 Table 2에 나타내었다. 다양한 실험 조건에서 검출 한계는 2.5-57.7 ng/g으로 나타났다. 이들 결과로부터 sulfurous acid는 osmium 분석을 위한 환원제로 적절하다고 판단된다.

Table 2. Detection limits^a of the analytical method in ng/g by ICP-AES

wavelength (nm)	pH				
	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
189.800	9.6	10.5	10.4	9.7	9.8
206.721	10.4	11.4	11.8	10.8	10.9
225.585	2.5	2.7	2.7	2.6	2.6
228.226	3.3	3.5	3.5	3.5	3.6
233.680	17.9	19.4	19.6	19.5	18.4
248.624	40.3	40.8	57.7	40.7	39.4

^aCalculated on the basis of 3σ of the three blank measurements using a concentric flow nebulization.

4. 결론

본 연구에서는 환원제인 sulfurous acid를 이용하여 수용액 내의 osmium을 ICP-AES에 의하여 정량 분석 조건을 검토하였다. 일반적으로 ICP를 이용한 분석시 사용되는 질산 용액 조건하에서는 osmium이 산화되어 휘발성이 강한 Os(VIII) 형태로 전환되므로 ICP 분석으로는 정량 분석에 어려움이 있다. 이를 극복하기 위하여 별도의 시료 도입 장치가 필요하지만 본 방법에서는 분석 용액에 sulfurous acid 용액을 가한 후 동축형 분무기로 osmium을 간단히 분석할 수 있는 장점이 있다. 또한 pH 2-10까지의 넓은 영역의 pH 범위에서 sulfurous acid를 이용한 osmium의 정량 분석 가능성을 확인하였다. 분석 방법의 재현성이 우수하였으며, 또 pH 10.0의 염기성 용액에 존재하는 소듐은 본 실험에서는 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

본 방법은 산성 조건에서도 osmium의 정량 분석이 가능하기 때문에 산 분해가 필요한 광물시료, 대기시료 중의 osmium 분석에 이용 가능하다고 판단된다.

Table 1. Reproducibility^a of the analytical method by ICP-AES

wavelength (nm)	pH				
	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
189.800	0.94±0.016	0.97±0.012	0.98±0.021	1.01±0.023	0.95±0.022
206.721	0.93±0.010	0.95±0.012	0.98±0.035	1.01±0.046	0.96±0.016
225.585	0.93±0.012	0.94±0.006	0.97±0.006	0.97±0.032	0.96±0.006
228.226	0.94±0.006	0.95±0.021	0.96±0.005	0.96±0.024	0.96±0.016
233.680	0.95±0.012	0.97±0.006	0.98±0.010	0.98±0.031	0.98±0.012
248.624	0.93±0.006	0.94±0.011	0.95±0.012	0.93±0.016	0.94±0.006

^a1.0 µg/g of the osmium sample was used for analysis. Results are expressed as the average and its SD (standard deviation) from the 3 successive analyses.

참고문헌

1. R. C. Mallett, S. J. Royal, and T. W. Steele, *Anal Chem.*, **51**(11), 1617-1620 (1979).
2. G. F. Kirkbright, and H. M. Tinsley, *Talanta*, **26**, 41-45(1979).
3. D. R. Hassler, B. Peucker-Ehrenbrink, and G. E. Ravizza, *Chem. Geol.*, **166**, 1-14 (2000).
4. T. Hirata, T. Akagi, H. Shimizu, and A. Masuda, *Anal Chem.*, **61**(20), 2263-2266(1989).
5. H. Tao, A. Miyazaki, and K. Bansho, *Anal. Chem.*, **60**(17), 1762-1765(1988).
6. R. B. Wemyss, R. H. Scott, *Anal Chem.*, **50**(12), 1694-1697(1978).
7. J. M. Bazan, *Anal Chem.*, **59**(7), 1066-1069(1987).
8. D. C. Gregoire, *Anal Chem.*, **62**(2), 141-146(1990).
9. K. D. Summerhays, P. J. Lamothe, and T. L. Fries, *Appl. Spectrosc.*, **37**(1), 25-28(1983).
10. Y. Sun, Mei-Fu Zhou, and Min Sun, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 345-349(2001).
11. A. Lopez-Molinero and J. R. Castillo, *Talanta*, **37**(9), 895-899(1990).