DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
Vol. 12, Number 2, 1968
Printed in Republic of Korea

불꽃 분광광도법에 의한 지르코늄 화합물 중의 나트륨 정량

금속연료 종합연구소

최 규 원*·양 재 현**·이 광 우

(1968. 1. 25. 受理)

Flame Spectrophotometric Determination of Sodium in Zirconium Compounds

by

Q. WON CHOI,* JAE HYUN YANG** and KWANG WOO LEE

Res. Inst. of Mining & Metallurllgy, Seoul

(Received January 25, 1968)

ABSTRACT

Rapid flame spectrophotometric method is developed to determine a small amount of sodium in zircon frit and high purity zirconium compounds. The instrumental characteristics and the optimum conditions are studied and a comparison between calibration curve method and standard addition method is made.

서 론

알카리 금속 중 특히 나트륨의 정량법에는 나트륨을 triple acetate [$NaOAc \cdot M(OAc)_2 \cdot 3UO_2(OAc)_2 \cdot 6H_2O$] (여기서 M는 Mg 혹은 Zn)로 침전시켜 분리한 다음 중량분석하거나 [1], 아니면 녹여 triple acetate 중에 존재하는 금속 M나 우라늄을 비색 [2] 또는 용량 [3-5]분석하여 나트륨을 간접적으로 정량하고 있다.

그러나 이 정량법은 다른 알카리 금속은 물론 다른 중금속 및 음이온들의 분리가 선행되어야 하며, 나트륨이 미량인 경우에는 이상의 방법을 적용하기 힘들다.

나트륨이 미량인 경우에는 잘 알려져 있는 나트륨의 D선(589.6mμ)을 이용한 불꽃 광도법이 널리 쓰이고 있다. 이 광도법은 많은 양이온과 음이온들의 존재하에서 정량할 수 있으며 사용하는 시료의 양도 적고, 시간이 절약되므로 공업용수를 비롯하여 많은 시료 [6-10]에 응용하고 있다.

본 연구는 지르콘(zircon sand)을 수산화 나트륨과

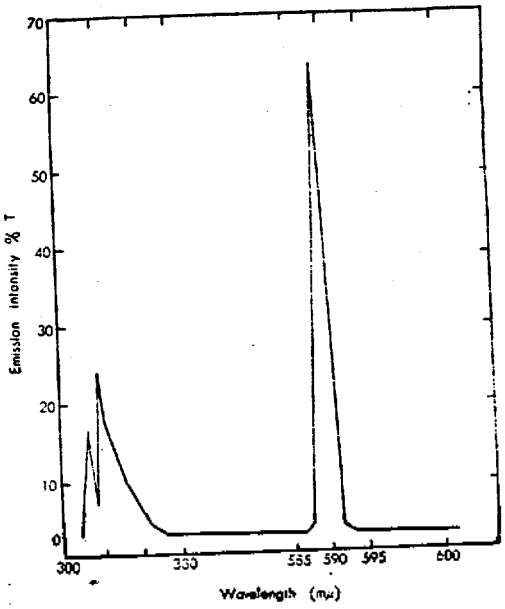

Figure 1. Flame emission spectrum of sodium
Sodium: 20 ppm, Slit width: 0.03 mm,
O_2 pressure: 15 psi, H_2 pressure: 5 psi.

* 서울 대학교 문리과 대학 화학과
** 한국과학기술연구소

구어만든 지르콘 프릿트와 이것으로 부터 만든 지르코늄 화합물 중의 나트륨을 신속 정확히 정량하기 위하여 기기의 특성 및 시료 용액 조성의 영향을 검토하고, 나트륨은 표준 곡선을 이용하여 정량한 값과 일정량의 나트륨을 가한 시료 용액을 사용하여 정량한 값을 비교했다.

실 험

1). 시약 및 기기

본 연구에 사용한 분광광도계는 Beckman 회사의 DU 형에 9200형 불꽃 광도기와 산소 수소버어너(분무버어너) 및 광전자 증배기를 장치하여 사용했다. 또한 분광광도계의 전원은 Beckman DU power supply를 사용했다.

나트륨의 표준 용액(1,000 ppm Na)은 분석용 염화나트륨 2.5416g을 정확히 무게를 달아 증류수에 녹여 1*l*로 되게 묽혀 폴리에틸렌 병에 저장했다. 이 표준용액을 필요할 때마다 묽혀 각각 100 ppm 및 10 ppm Na의 표준용액으로 만들어 사용했다.

산소 및 수소는 시판용을 정제하지 않고 직접 사용했으며 그밖에 필요한 시약은 분석용 시약을 사용했다.

2). 기기의 특성

a) 나트륨의 발출 스펙트럼

나트륨 20 ppm의 용액을 산소 및 수소의 압력을 각각 15 psi 및 5 psi에서, 슬릿은 0.04 mm, 감도*는 7(C. W.)에 고정하여 놓고 파장을 300 mμ에서 620 mμ까지 변화시키면서 수소 불꽃 속에서의 나트륨의 방출 세기를 측정하여 Fig. 1에 표시했다.

b) 산소 및 수소 압력의 영향

나트륨 정량에 가장 적당한 산소 및 수소의 압력을 결정하기 위하여 슬릿 0.02 mm, 감도 8(C. W.), 또 파장을 589 mμ에 고정하고 20 ppm의 나트륨 표준 용액을 사용하여, 산소의 압력을 5, 10 및 15 psi에 고정하고 수소의 압력을 2 psi에서 9 psi까지 변화시키면서, 시료용액(50 ppm Na) 약 3ml의 무게를 단 다음 정확히 1분간 산소 수소 버어너 속으로 흡입시키고 다시 달아 무게 감량으로부터 시료용액의 흘림속도를 결정했다.

또 수소의 압력을 5 psi에 고정하고 산소의 압력을 변화시키면서 산소 수소 버어너에 불꽃을 붙인 다음 위와 똑같이 조작하여 소비되는 시료량은 ml/min 단위로 측정하여 얻은 결과를 Fig. 3에 표시했다.

3). 시료용액 조성의 영향

a) 산농도의 영향

시료 처리에 있어서 산처리는 불가피하므로 각 산 및 각 산의 음이온의 나트륨 방출세기에 대한 영향을 검토했다.

염산, 질산, 황산, 과염소산 및 초산 등의 산 농도, 약 0.1*N* 농도에서 1.2*N* 농도까지의 영향을 나트륨 10 ppm에 대하여 방출세기를 측정하고, 산을 넣지 않았을 때의 방출세기에 대한 오차 퍼센트를 Fig. 4에 모았다.

* 감도의 표시 중 괄호 밖의 아라비아 숫자는 power supply에 있는 감도 스윗치의 위치를 표시하고 괄호안의 C.W.는 분광광도계에 있는 감도 조절기의 위치 즉 완전 시계방향으로 돌려 놓은 것을 의미한다.

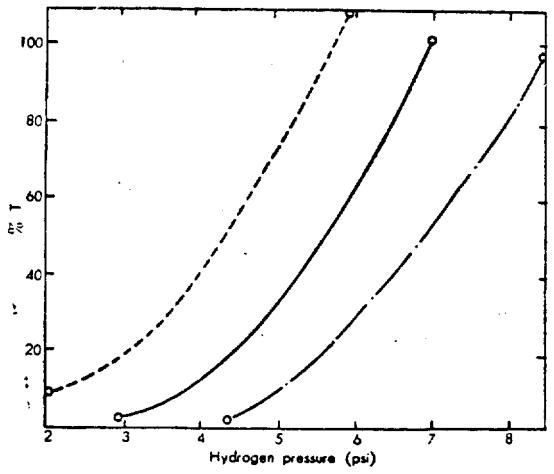

Figure 2. Effect of hydrogen and oxygen pressure
O_2 pressure: 5 psi(—), 10 psi (·····) 15 psi(—·—·)
Sodium : 20 ppm, Slit width : 0.02 mm

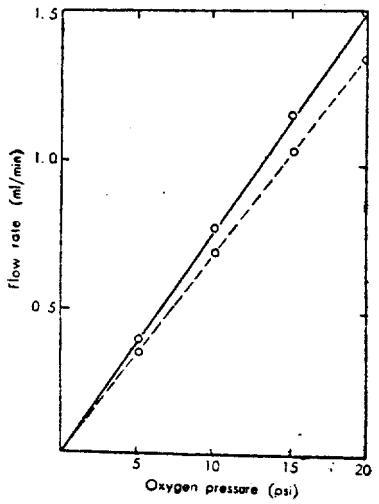

Figure 3. Flow rate of the sample's solution
without flame(——), within flame(·····)
Na. 50 ppm

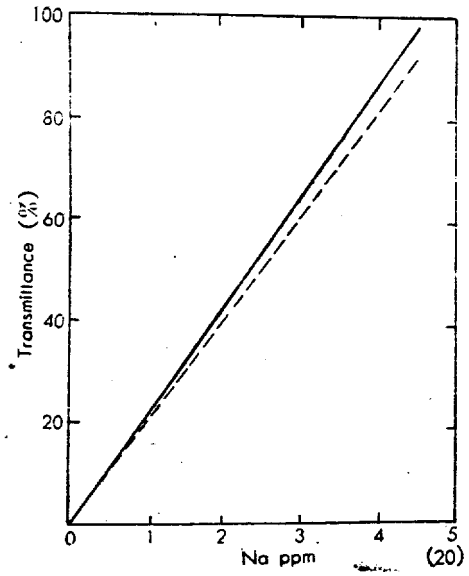

Figure 4. Calibration curve

·····line; Na: 0~5ppm, Slit: 0.04, Senstivity: 9(CW), Screen: B. 2

——line; Na: 0~20 ppm, Slit: 0.03 λ=859 mμ Sensitivity: 8(CW), Screen: B. 2

b) 지르코늄 및 기타 양 이온의 영향

지르코늄 프릿트 중에는 ZrO_2로서 60~70%, Fe 및 Ti는 각각 0.1~1%, 1~3%, 그리고 나트륨은 3~7% 정도 함유하고 있다. 따라서 지르코늄의 영향을 더 자세히 알기 위하여 나트륨 10 ppm에 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$와 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 각각의 농도 변화에 따른 나트륨의 방출세기를 측정하여 Fig. 5에 그렸다.

그밖의 다른 양 이온들의 방해에 대한 것은 이미 다른 보문[10]등에 충분히 검토되어 있으며, 본 연구에서 시료로서 사용한 지르콘 프릿트나 지르코늄 화합물 중 존재하는 양 이온들의 양은 나트륨의 양 보다 비슷하거나 아니면 더 적으므로 실제 나트륨의 방출세기에는 영향을 미치지 않을 것으로 기대된다. 따라서 이들 금속 이온들의 영향은 더 조사하지 않았다.

4). 나트륨의 검정선

수소 5 psi 산소 10 psi에서 나트륨의 농도가 0~5 ppm 및 0~20 ppm 범위의 농도를 가진 것을 슬릿과 감도를 조절하여 각각 얻은 나트륨의 곡선은 Fig. 6과 같다.

5). 지르콘 프릿트 및 화합물 중의 나트륨 정량

나트륨의 함량이 많은 지르콘 프릿트는 약 0.5g을 정확히 무게를 달아 진한 질산 10ml, 물 20ml을 가하여 물 중탕(70~80°C)위에서 약 20~30분간 가온하여 녹인 다음 100ml로 묽히고 이 시료용액을 각각 20ml

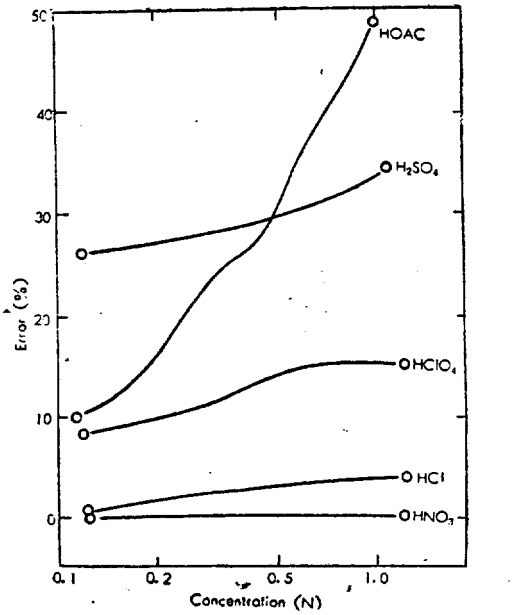

Figure 5. Effect of the common acid on their anions upon the emission intensity of sodium
Sodium: 10 ppm

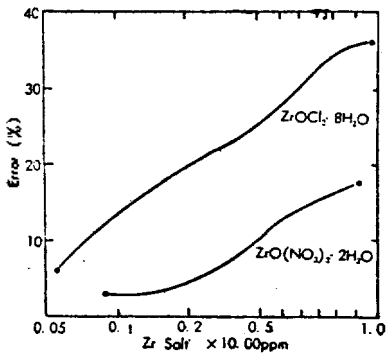

Figure 6. Effect of the zirconium salt
Sodium: 50 ppm

씩 취하여 한 개 (A)는 그냥 100ml로 묽히고 다른 한 개 (B)는 나트륨 표준용액 일정량을 가한 다음 100ml로 묽혀 나트륨의 표준 곡선에 따라 각각 나트륨의 방출세기를 측정하고 (A)의 값으로 부터 나트륨 함량을 정한 것과 (A)와 (B)의 값으로 부터 정량한 나트륨 함량을 Table 1에 모았다.

나트륨의 함량이 적은 지르코늄 화합물인 경우에는 1~2g을 취하여 6N 질산 10ml와 물 20ml 가량에 녹여 100ml로 묽힌 다음 위와 같은 조작으로 나트륨 함량을 정량 비교했다.

Table 1. Determination of sodium in zirconium frits and compounds

Sample	Calibration curve method (% Na)		Standard addition method (% Na)	
Zr-Frit 1	5.65	5.69	5.64	5.69
	5.70	5.64	5.67	
	av.	5.67	av.	5.67
Zr-Frit 2	6.31	6.35	6.34	6.28
	6.20	6.27	6.37	6.32
	av.	6.29	av.	6.33
$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	0.089	0.089	0.106	0.106
	0.087		0.017	0.102
	av.	0.088	av.	0.105
$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	0.079	0.081	0.130	0.128
	0.080	0.081	0.132	0.128
	av.	0.080	av.	0.130
$Zr(OAc)_4$	0.064	0.062	0.064	0.065
	0.063	0.063	0.062	0.064
	av.	0.063	av.	0.064

결과 및 고찰

나트륨의 방출세기에 영향을 주는 산소와 수소 압력 (Fig. 2)을 보면 불꽃의 길이와 방출세기는 일정한 산소 압력에 수소 압력이 증가하면 커지며 일정한 수소 압력 하에 산소 압력이 증가하면 반대로 작아진다. 또 산소 압력이 적고 수소의 압력이 적으면 불꽃이 작고 안정하나 방출세기가 작았다. 비교적 안정한 불꽃과 방출세기를 갖는 산소 및 수소의 압력은 각각 10~15 psi 및 5~7 psi였다.

산소 압력에 따른 시료 용액의 흡인되는 속도는 Fig. 3에서 산소와 압력에 정비례하였으며 수소와 같이 흘러면서 불꽃을 불였을 때는 역시 산소 압력에 비례하나 그 흡입되는 양이 적었다.

나트륨의 방출세기에 대한 염산, 질산 및 황산 등의 영향은 이미 보고된 보문[16]에서와 같이 부의 오차를 준다. 과염소산은 부의 오차, 초산은 양의 오차를 주고 있다. 초산 농도에 따라 나트륨의 방출세기가 커지는 것은 아세톤, 알코올 등의 유기용매에서의 결과와 잘 일치한다.

지르코늄의 영향은 Fig. 5에서 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 보다 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$의 염용액일 때 나트륨의 방출세기가 더 감소하는데 이는 음 이온의 영향, 즉 염산 이온의 영향이 질산 이온의 영향 보다 더 큰 것과 잘 일치한다.

나트륨의 검정선은 0~20 ppm 까지는 일직선 상에 오나 0~100 ppm 및 0~500 ppm 의 진한 나트륨의 용액일 때는 나트륨 자체의 자기흡수(self-absorption)에 의하여 약간 포물선을 이루며 나트륨의 농도가 진할수록 더 심했다.

실제 시료 중의 나트륨 정량에 있어서 나트륨의 농도를 20 ppm 이하 되게 하면 지르콘 프릿트와 같이 ZrO_2/Na의 무게비가 10~20인 경우에는 standard addition method에 의하여 정량한 나트륨의 함유량과 나트륨 검정선에 의한 결과와 잘 일치한다.

그러나 지르코늄 화합물에서와 같이 나트륨 함유량이 적은 것은 나트륨의 검정선을 사용하여 정량한 값은 과량의 지르코늄에 의한 나트륨 방출세기의 감소 때문에 standard addition method의 값보다 적은 값을 나타내었다. 따라서 일정한 지르코늄 농도의 완충용액을 사용한 검정선을 구하거나 standard addition method에 의하여 미량의 나트륨을 정량하는 것이 좋다.

인 용 문 헌

1) H. R. Shell; *Anal. Chem.*, **22**, 527 (1950)
2) H. H. Barber and I. M. Kolthoff; *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 3233 (1929)
3) H. Flaschka; *Mikrochemie ver. microchim. Acta*, **39**, 391-5, (1952); *C. A.*, **46**, 1009 (1953)
4) B. Sen; *Z. anal. Chem.*, **157**, 2 (1957)
5) I. M. Kolthoff and J. J. Lingane; *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1871 (1933)
6) S. B. Knight. W. C. Mathis, and J. R. Graham; *Anal. Chem.*, **23**, 1704-6 (1951)
7) P. Mazzamaro and G. Tatoian; *Anal. Chem.*, **26**, 1512-13 (1954)
8) K. Sugawara, T. Koyama, and N. Kawasaki; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 679-683 (1956)
9) H. F. Howrigan and J. W. Robinson; *Anal. Chem. Acta*, **13**, 179-182 (1955)
10) J. A. Dean; *Flame Photometry* (McGraw-Hill Book Co., New York, 1960) p. 160-7