

原子吸光分析法에 의한珪酸鹽中の알칼리 및 알칼리土金屬 定量時的 干涉에 對하여

朴 順 子

서울大學校 窯業工學科

(1976年 11月 14日 接受)

Some Interference Studies in Alkali and Alkali-Earth Metal Determination of Silicates by Atomic Absorption Spectrophotometry

Soon-Za Park

Department of Ceramic Engineering, Seoul National University

(Received November 14, 1976)

ABSTRACT

Mutual interferences of alkali and alkali-earth metals in atomic absorption were examined.

For determination of Na or K interfering elements increase the absorbancy, and for Ca or Mg decrease. Since influences of coexisting elements become nearly constant by addition of large amount of same coexisting element, could be use mixed standard solution for alkali or alkali-earth metal determination in the presence of other alkali and alkali-earth metals. The method can be readily incorporated into scheme of rapid silicate analysis. Precision and accuracy are good.

1. 서 론

1955년 Walsh에 의해 原子吸光分析의 理論的基礎가 發表된 以來 많은 研究者들에 의해 珪酸鹽分析에도 適用되었다¹⁻⁸⁾.

또 主로 알칼리金屬과 알칼리土金屬을 分析하는 경우 共存元素의 影響에 對해서도 檢討되었으며 그 干涉의 抑制方法도 發表된 것이 있다⁹⁻¹⁴⁾.

元來 珪酸鹽中の 알칼리分析은 乍다로운 것으로 KS¹⁵⁾와 JIS¹⁶⁾에는 鹽化白金酸을 使用하는 重量法, ASTM¹⁷⁾는 重量法 및 炎光光度法이 採擇되고 있으나 重量法은 時間이 걸리고 熟練을 要함으로 日常分析에서는 炎光光度法이나 原子吸光光度法에 의해 알칼리分析이 行해지고 있다.

Flame photometry에 이어 微量分析의 脚光을 받은 原子吸光分析法이 珪酸鹽分析에 아직 正式으로 採擇되지 않는 理由의 하나로 測定條件이나 共存元素의 干涉等 아직 여러가지로 檢討할 餘地가 많기 때문이다. 앞서 引用한 研究者들의 結果도 使用한 機器와 測定條件에 따라 여러가지 結果가 發表되고 있다.

Terajima는 共存元素의 影響에 對하여 Na을 定量할 때는 共存成分의 影響이 거의 없고, K을 定量할 때는 Na, Ca은 正偏差를, Mg은 負偏差를 주며, Ca, Mg을 定量할 때는 共存元素가 모두 負偏差를 준다고 報告하고 있으나, 一般的으로 可檢元素보다 ion化電壓이 큰 元素가 共存하면 可檢元素의 ion化가 抑制되어 吸光度가 抑制되는 事實에 비추어 볼 때 上記한 Terajima의 結果는 說明할 수 없는 點이 있어 本 實驗에서 알칼리

金屬과 알칼리土金屬의 相互干涉에 對하여 다시 檢討한 結果 Terajima의 結果와 相異한 結果를 얻었으며, 또 共存元素의 影響을 抑制하기 爲하여 大畧의 Sr를 共存시키는 方法을 止揚하고 共存元素의 濃度가 어느 값 以上이 되면 干涉이 거의 一定해지는 것을 利用하여 Terajima의 混合標準溶液과는 다른 方法으로 混合標準溶液을 만들어 이를 國內窯業原料에 適用한 結果 X線 螢光分析에 依한 알칼리 및 알칼리土金屬 分析結果와 좋은 一致를 보여 주었기 때문에 이를 報告한다.

2. 試藥 및 裝置

2.1 試藥

標準溶液調製用 試藥은 모두 日製 或은 美製 純粹 金屬이나 A.R. 급 化學試藥을, 其他 一般操作用으로는 E.P. 급 化學試藥을 使用하였다.

蒸溜水: 原子吸光分析의 Na金屬의 檢出限界가 매우 銳敏하여 本 研究에 使用한 蒸溜水는 이온交換樹脂를 通過한 물을 다시 蒸溜하여 使用하였다.

나트륨標準溶液: NaCl 을 물에 溶解시켜 Na 1mg/ml의 溶液으로 하였다.

칼륨標準溶液: KCl을 물에 녹여 K 1mg/ml의 溶液으로 만들었다.

마그네슘標準溶液: 純度 99.9%의 金屬 Mg을 少量의 HCl (1:1)로 溶解시킨後 Mg 1mg/ml가 되도록 稀釋하였다.

칼슘標準溶液: 炭酸칼슘을 HCl로 溶解시킨 後 CO₂을 내쫓고 물로 稀釋하였다. 이 때의 鹽酸濃度는 約 1N 程度이다.

스트론튬標準溶液: 鹽化스트론튬(SrCl₂ · 6H₂O)을 물에 녹여 1mg/ml의 溶液으로 하였다.

마리ئم標準溶液: 炭酸마리ئم을 鹽酸에 녹여 CO₂을 내쫓은後 1mg/ml의 溶液으로 만들었다. 鹽酸濃度는 約 1N이다.

2.2 裝置 및 測定條件

Table 1. Optimum conditions for determination of Na, K, Ca and Mg with Atomic Absorption Spectrophotometer.

Element	Na	K	Ca	Mg
Wavelength (Å)	5890	7665	4227	2852
Lamp current (mA)	10	10	10	10
Pressure and flow-rate of acetylene	for all elements 0.5 kg/cm ² , 2 l/min.			
Pressure and flow-rate of air	1.5 kg/cm ² 7 l/min			

原子吸光分析裝置는 Nippon Jarrell-Ash AA-780B로 光源으로서는 Na, K, Mg는 單元素用, Ca는 Ca-Mg 二元素用 中空陰極 lamp를 使用하고 burner는 10cm, 水 冷式 Slit burner이며 空氣-아세틸렌 焰을 使用하였다.

測定條件은 Table 1과 같다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 無機酸의 影響

分析할 때의 溶液이 여러가지 酸性일 可能性이 있으므로 各 元素의 吸光度에 미치는 酸의 影響을 檢討하였다. HCl, HNO₃, H₂SO₄等이 各 0.2N, 1N, 2N, 3

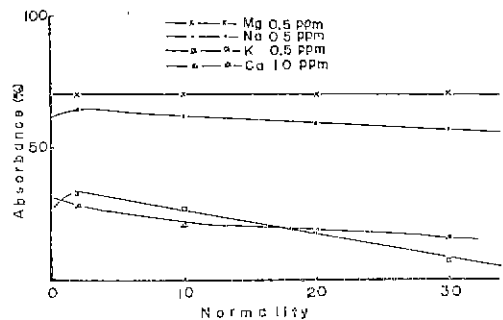


Fig. 1-a Effect of HCl on absorbance

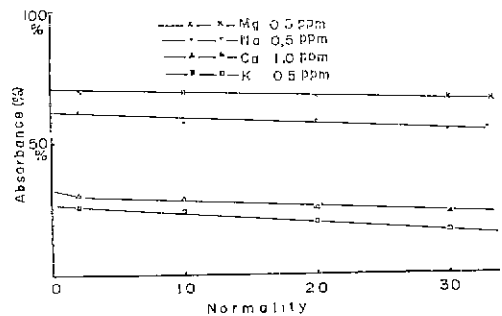


Fig. 1-b Effect of H₂SO₄ on absorbance

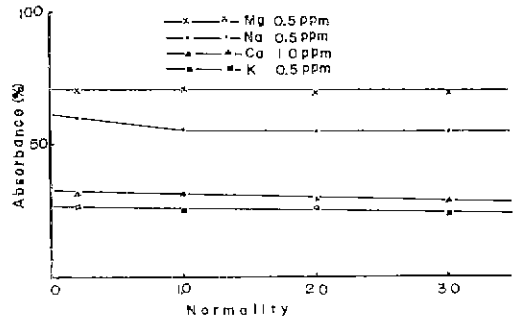


Fig. 1-c Effect of HNO₃ on absorbance

N의 酸度에서 Na, K, Ca, Mg의 吸光度에 미치는 影響은 Fig. 1-a, 1-b, 1-c와 같다.

酸에 의한 干涉는 여러가지 因子에 의해 생기므로 그 機構가 複雜하며 干涉의 形態가 元素에 따라 다르며, 또 同一元素에서도 酸의 種類에 따라 相異함을 알 수 있다. Fig. 1를 보면 가장 干涉이 큰 것이 鹽酸이며, 特히 potassium이 가장 큰 影響을 받으므로, 이 元素를 定量할 때는 特히 標準溶液과 可檢溶液의 鹽酸酸 性を 같게 할 必要가 있다.

3.2 共存元素의 影響

알칼리金屬(Na, K)과 알칼리土金屬 (Ca, Mg, Ba, Sr)間的 相互干涉를 檢討하기 爲하여 各元素에 對하여 適當한 吸光度를 가진 濃度의 溶液을 擇한 後 共存元素의 濃度가 0.25, 0.5, 1, 3, 5, 50, 100, 500ppm이 되도록 分取한 後 吸光度를 測定한 結果 Fig. 2-a, 2-b, 2-c, 2-d와 같다.

알칼리土金屬中에서 珪酸鹽中에 흔히 存在하지 않는 Ba와 Sr에 對해서도 實驗한 것은 여러 研究者들이 干涉를 抑制하기 爲해 Sr, Ba이온을 使用하고 있으므로 이들 元素가 Na, K, Ca, Mg의 吸光度에 미치는 영향도 아울러 檢討하였다. 各 Figure에서 縱軸은 共存元素

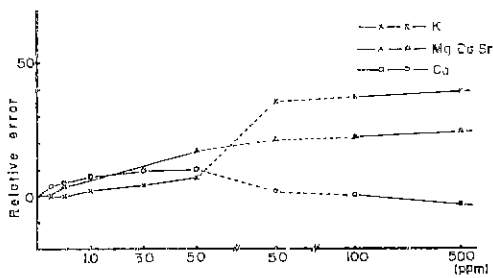


Fig. 2-a Effect of coexisting ions on the absorbance of sodium (0.25ppm)

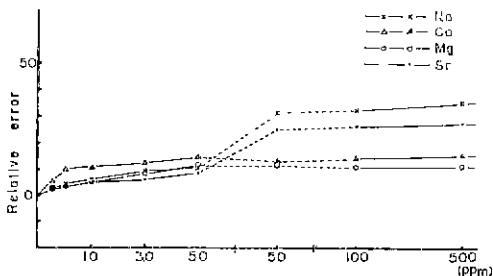


Fig. 2-b Effect of coexisting ions on the absorbance of potassium (0.5ppm)

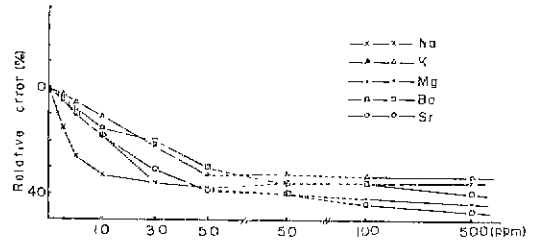


Fig. 2-c Effect of coexisting ions on the absorbance of magnesium (0.25ppm)

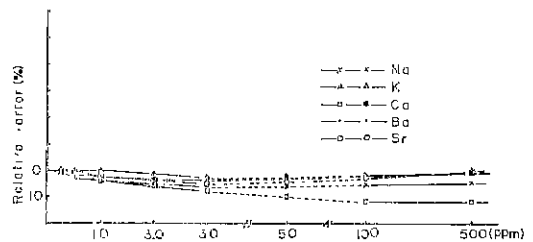


Fig. 2-d Effect of coexisting ions on the absorbance of calcium (0.5ppm)

가 없는 溶液에 對한 吸光度의 相對偏差로 表示하였다.

分析元素의 吸光度에 미치는 共存元素의 影響이 거이 一定해지는 濃度에서 Nishimura¹⁸⁾의 方法에 의해 相對偏差 ±2% 以內의 濃度를 許容濃度라고 하면 Na, K, Ca, Mg을 分析할 때 이들 元素의 吸光度에 미치는 影響이 거이 一定하다고 볼 수 있는 許容濃度는 Table 2와 같다.

Table 2. Tolerance concentration of Na, K, Ca and Mg in each other (ppm)

Ion	Na(0.25)	K(0.5)	Ca(0.5)	Mg(0.25)
Na	—	50—500	1—500	0.5—500
K	50—500	—	5—500	0—500
Ca	50—500	3—500	—	50—500
Mg	50—500	3—500	40—500	—

共存元素의 影響에 對하여 Terajima¹⁴⁾는 Na定量時에는 共存成分의 影響이 거이 없고, K定量時에는 Na, Ca는 正偏差를, Mg는 負偏差를 주며, Ca, Mg 定量에는 共存元素가 모두 負偏差를 준다고 報告하고 있다.

本 實驗結果는 Fig. 2를 볼 때 共存元素가 알칼리金屬定量時에는 正偏差를, 알칼리土金屬定量時에는 負偏差를 주고 있음을 알 수 있다.

一般的으로 可檢元素보다 큰 이온化電壓을 가진 元素가 共存하면 可檢元素의 이온化가 抑制되어 吸光度가 增加하는데 Table 3의 各 元素의 이온化電壓을 參考로 할 때 이온化電壓이 작은 알칼리 金屬에 알칼리 土金屬이 共存하면 正偏差를 減을 說明할 수 있고 또 이온化電壓이 가장 큰 Mg定量¹¹⁾ 共存元素의 干涉가 가장 적은 事實도 說明된다.

負偏差를 주는 原因으로서는 難解性化合物의 生成과 生成한 化合物의 安定性을 나타내는 指標로 鹽의 融點, 生成熱이 指摘되고 있으나¹²⁾ Table 3의 各 鹽化合物의 融點을 比較해 볼 때 Ca定量時의 共存元素의 큰 負偏差를 完全히 說明할 수 없다. 따라서 이들 共存元素의 干涉에 對한 機構는 아직도 研究할 餘地가 많다.

Table 3. Ionization potential of elements & melting point of halides.

Element	Ion. pot. (eV)	Halide	M. P. (°C)
Na	5.1	NaCl	801
K	4.3	KCl	768
Mg	7.6	MgCl ₂	718
Ca	6.1	CaCl ₂	780
Sr	5.7	SrCl ₂	873
Ba	5.2	BaCl ₂	960

Terajima는 共存元素의 影響을 抑制하기 爲해 大量의 Sr를(4000ppm) 共存시켰으나 本實驗에서는 共存元素의 濃도가 어느 값以上으로 되면 吸光度의 相對偏差가 ±2%以內로 되는 것, 卽 干涉이 거의 一定해진다는 것을 Fig. 2로부터 알 수 있어 可檢元素分析時의 共存元素의 許容濃도를 計算한 結果가 Table 2이다.

이 表로서 Na 定量時 共存元素의 濃도가 50ppm 以上이 되어야 偏差가 거의 一定해지고, K定量時에는 Na, Sr는 50ppm以上, Ca, Mg는 3ppm以上이 되어야 한다. Ca定量時에는 樣狀이 殊 달라지 Na는 1ppm, K는 5ppm, Mg는 40ppm以上이 되면 偏差가 거의 一定해지나 Ba와 Sr는 濃도가 커질에 따라 偏差가 더 增加한다. Mg定量時에는 Ca以外에는 別로 큰 影響을 끼치지 않으며 Ca도 50~500ppm에서는 거의 一定한 偏差를 보여주고 있다.

以上的 實驗結果에 依해 共存元素의 干涉을 抑制하기 爲하여 또 다른 元素를 加해주기 보다는 共存元素를 多量添加하여 干涉이 一定해지는 混合標準溶液을 만들 수 있음을 알 수 있다.

3.3 混合標準溶液使用時의 各 元素의 檢量線

Fig. 1-a, Fig. 2, Tab. 2를 參酌하여 共存元素의 濃도가 50~500ppm이 되도록 分取後 鹽酸酸性을 約

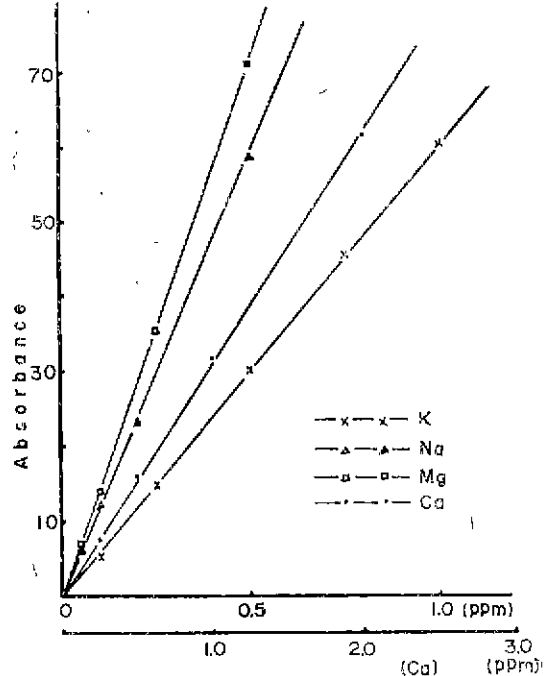


Fig. 3. Working curves for Na, K, Mg and Ca in the mixed standard solution

0.12N가 되도록 마치고 各 元素의 混合標準溶液에서의 檢量線을 作成하니 直線性이 좋은 Fig. 3과 같은 結果를 얻었으므로, 이 方法을 一般試料分析에 適用시킬 수 있음을 알 수 있다.

3.4 珪酸鹽分析에의 適用

粉末試料 0.1~0.5g을 正確히 白金접시에 取하여 少量의 물트 격진 後, 過鹽素酸 10ml와 非酸 10ml을 加하여 珪酸鹽을 分解하며 silica를 날려보내고 Fe, Al을 水酸化物로 만들어 除去한 後 鹽酸酸性을 標準溶液과 맞춰 알칼리 및 알칼리土金屬만을 共存시켜 定量하였다. Table 4에서 보다 실이 X線螢光分析方法에 依한 값

Table 4. Analysis data for domestic silicate samples by atomic absorption compared with X-ray fluorescence method.

		Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO
Anyang feldspar	(X-fl.)	5.58	1.86	0.2	0.2
	(A. A.)	5.60	1.90	0.30	0.25
Sechang bentnite	(X-fl.)	0.06	0.09	0.1	0.8
	(A. A.)	0.07	0.10	0.12	0.83
Chungju talc	(X-fl.)	0.11	0.44	2.6	20.2
	(A. A.)	0.13	0.47	2.53	19.8

과 잘 一致하여 珪酸鹽의 迅速分析에 適用할 수 있다.

4. 結 論

原子吸光分析에서의 알칼리, 알칼리土金屬間의 相互 干涉을 檢討하고 共存元素의 大量添加에 의한 干涉의 固定化를 利用하여 混合標準溶液을 만들어 이를 使用하여 窯業原料를 分析하였다.

- 1) Na, K, Ca 및 Mg의 吸光度에 미치는 酸의 영향으로서는 鹽酸의 영향이 가장 컸으며 특히 Ca과 K에 對한 영향이 커서 定量할 때 混合標準溶液과 試料溶液의 鹽酸濃度를 約 0.12N로 固定시켰다.
- 2) 알칼리金屬定量時에는 共存元素가 正偏差를, 알칼리土金屬定量時에는 負偏差를 주고 있다.
- 3) 各 元素를 定量할 때 共存元素의 影响이 一定해지는 濃度를 擇하여 混合標準溶液을 만들어 國內 窯業原料分析에 適用하였다.
- 4) 原子吸光光度法에 의한 珪酸鹽中の 알칼리 및 알칼리土金屬分析值를 X線螢光分析值와 比較한 結果 良好한 一致性을 얻었다.

참 고 문 헌

- 1) A. Katz., "Direct and rapid determination of alumina and silica in silicate rocks and minerals by atomic absorption spectroscopy". *Am. Mineral.* **53**, 283 (1968).
- 2) B. Bernas., "A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry". *Anal. Chem.*, **40**, 1682 (1968).
- 3) F. J. Langmyhr, P. E. Paus, "The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition technique. Part I. The analysis of silicate rocks." *Anal. Chim. Acta* **43**, 397 (1968).
- 4) S. H. Omang, "Rapid fusion method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrophotometry." *Anal. Chim. Acta* **46**, 225 (1969).
- 5) F. J. Langmyhr, P. E. Paus, "Hydrofluoric acid decomposition—atomic absorption analysis of nine silicate mineral and rock reference samples" *Anal. Chim. Acta* **47**, 371 (1969).
- 6) J. C. Van Loon, C. M. Parissis, "Scheme of silicate analysis based on the lithium metaborate fusion followed by atomic-absorption spectrophotometry." *Analyst* **94**, 1057 (1969).
- 7) G. Maass, G. Dümecke, R. Sauer "Ein Schnellverfahren zur Bestimmung von Magnesiumoxyd und Kalzium oxyd in Silikaten mit Hilfe der Atomabsorption", *Silikattechnik* **20**, 222 (1969).
- 8) P. L. Boar, L. K. Ingram, "The comprehensive analysis of coal ash and silicate rocks by atomic-absorption spectrophotometry by a fusion technique." *Analyst* **95**, 124 (1970).
- 9) 武内次夫, 鈴木正巳, 保田和雄. "原子吸收分光光度法에 의한 Ca 및 K定量時의 共存元素의 影响." *工化(日)* **65**, 1025 (1962)
- 10) R. J. Firman, "Interferences caused by iron and alkalis in the determination of magnesium by atomic absorption spectroscopy." *Spectrochim. Acta* **21**, 311 (1965).
- 11) C. Rocchiccioli, A. Townshend, "Some interferences in the atomic absorption spectrophotometry of Calcium." *Anal. Chim. Acta* **41**, 93 (1968).
- 12) R. E. Dickson, C. M. Johnson, "Interferences associated with the determination of calcium by atomic absorption." *Appl. Spectry.* **20**, 214 (1966).
- 13) 津波古充朗, 關戶榮一, "Ca, Mg의 原子吸光分析에서의 磷酸, 硫酸의 干涉" *分析化學(日)* **19**, 525 (1970).
- 14) 寺島 滋, "珪酸鹽의 原子吸光分析에서의 干涉과 그 抑制" *分析化學(日)* **19**, 1197 (1970).
- 15) KS L 3120 "네 화석돌의 화학분석방법".
- 16) JIS R 2212 "耐火석돌의 화학분석방법".
- 17) ASTM C 323 "Standard methods for chemical analysis of ceramic whiteware clays." (1956).
- 18) 西村耕一, 今井照男, "原子吸光分析法에 의한 Mg의 定量 및 高純度金屬材料에의 應用" *分析化學(日)* **16**, 661 (1967).
- 19) A. C. Menzies, "A study of atomic absorption spectroscopy." *Anal. Chem.* **32**, 898 (1960).