原子吸光分析機에 의한 시멘트 成分分析

조 동 원
<쌍용양회 중앙연구소>

1. 緖 論

原子 吸光 分析機는 지금까지 微量 成分 分析에 주로 사용하여 왔으나 최근에 들어 함량이 높은 元素分析에 관하여 많은 硏究 실적[1)~4)]이 발표되어 왔다.

이에 당 연구소에서도 시멘트 全成分에 대하여 보다 신속하고 정확한 分析을 하는데 原子 吸光 分析의 이용 가능성을 검토하였다.

시멘트 成分 중 SiO_2成分을 제외하고 모든 成分(成分 Fe_2O_3외 7種)에서 재현성 및 정도에서 매우 좋은 결과를 얻었다.

2. 基本 原理

2 - 1. 공명 흡수

여기되지 않는 原子는 기저 상태에 있으면서 동일 원소가 여기되었다가 기저 상태로 천이하며 내는 에너지(즉 光)를 강하게 흡수할 수 있는데 이것을 공명 흡수라 하며 원자 흡광 분석에서 측정하는 것은 바로 이들 원자들에 의한 공명 흡수이다.

2 - 2. 원자 흡광도와 원자 농도의 관계

1) Lambert 의 법칙

투과성인 매질에 흡수되는 光量은 입사광 강도와는 무관하며 매질 각 단위 층당의 흡수비는 일정하다.

2) Beer의 법칙

吸光量은 시료의 吸光 元素의 數(농도)에 비례한다.

Beer - Lambert 法을 수식으로 표시하면 (1)과 같다.

$$P_t = P_o e^{-abc} \quad \cdots\cdots (1)$$

P_o = Intensity of incident radiation.

P_t = Intensity of transmitted radiation.

a = Absorption coefficient at wavelength.

b = Length of the absorption path.

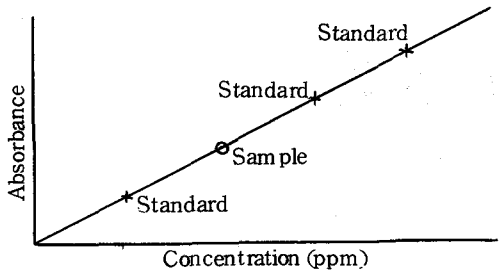
c = Concentration of absorption atoms.

abc = absorbance.

$\log_e P_o / P_t = abc$ ..... (2)

(2)에 의해 absorbance는 농도에 1차적으로 비례한다는 것을 알 수 있다.

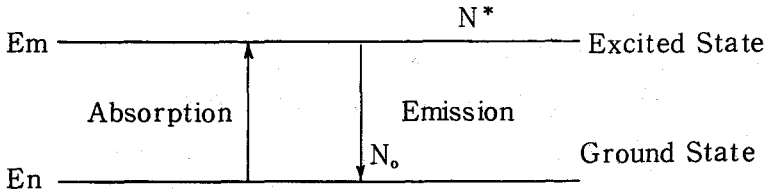
원칙상으로 농도를 (2)에서 직접 구할 수 있으나 실제상 a, b가 상수이지만 쉬 측정할 수 없는 量이므로 농도를 아는 표준 용액의 absorbance와 시료의 absorbance 를 비교하는 방법이 사용된다. 통상적인 방법으로 표준 용액을 이용한 검량선을 그래프로 작성 이용하고 있다. absorbance가 농도에 비례하나 실제로는 여러 因子에 의하여 편차가 일어난다.



〈그림-1〉 **Calibration Curve**

2-3. Flame과 원자와의 관계[6]

Maxwell equation (4)에 의하면 여기 상태에 있는 원자 수와 기저 상태에 있는 원자 수의 비는 각 원소의 두 상태(여기, 기저 상태)에 대한 에너지 차와 불꽃 온도에 지수적인 함수 관계가 있다.



$$Em - En = \triangle E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad \cdots\cdots (3)$$

$$\frac{N^*}{N_o} = \frac{g_m}{g_n}(\exp) - \triangle E/T \quad \cdots\cdots (4)$$

N_o : The number of atoms present in the ground state per unit volume.

N^* : The occupational number of atoms in an excited level.

gm, gn : The statistical weights of the state.

K : Boltzmann constant.

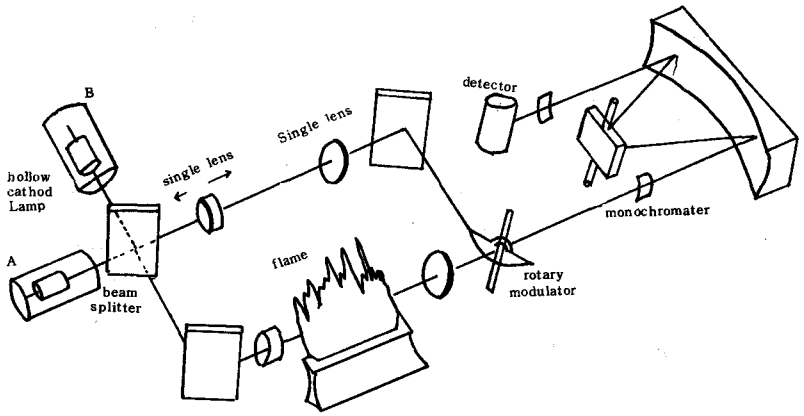
T : Absolute temperature.

3. 실험 조건

3 - 1. 장치 개요

본 실험에서 사용한 원자 흡광 분석기는 IL 251로서 그 원리는 〈그림 - 2 〉와 같다.

원자 흡광 분석기는 광원부, 원자화부, 광학계, 검출계 이상 네 부분으로 크게 나눌 수 있다.



(Model ; IL251)

〈그림-2 〉 원자흡광 분석기 (Model ; IL 251)[7]

3 - 2. 기기 장치의 최적화

성분 분석을 하는 데 있어서 기기의 최적 조건을 표시하면 〈表 - 1 〉과 같다.

각 원소마다 검량선을 그려 linear range를 찾고 linear range에서의 고농도를 recorder상의 일정한 점에 setting함으로써 미지 시료의 농도를 측정한다. 불꽃 분위기(산화 환원불꽃)에 따라 원소마다 원자화하는 정도가 다르기 때문에 fuel과 oxidant

〈表 - 1 〉 기기 장치 조건

항목 / 분석원소명	Recorder setting	Flame condition		H.C.L. Current (mA)	P.M Voltage (V)	Burner height (mm)
		Fuel (SCFH)	Oxidant (SCFH)			
Ca	80	5	13	7	460	5
Mg	80	3	13	3	460	5
Fe	80	3	13	10	700	5
Na	40	3	13	8	530	5
K	70	3	13	7	900	5
Al	80	12	13	10	460	5
Ti	50	12	13	10	620	5
Mn	50	3	13	5	620	5

gas의 Flow rate를 조정하여 최적 조건을 찾았으며 각 원소마다 flame상에서의 원자 분포가 다르기 때문에 burner 높이를 조정하여 hollow cathode lamp (HCL)의 beam 통과 위치에 대한 최적 조건을 찾았다.

3 - 3. Stock solution 제법

표준 용액은 특급 또는 1급 시약을 사용하여 만들었다.

1) Calcium solution ;

건조된 $CaCO_3$ 2.497 gm을 증류수 50 ml에 분산시키고 Conc HCl 10 ml을 방울방울 첨가시켜 용액으로 만든 다음 1 l로 희석했다. (1,000 ppm)

2) Magnesium solution ;

MgO 1.658 gm을 1 : 1 HCl 50 ml에 용해시키고 1 l로 희석했다. (1,000 ppm)

3) Iron solution ;

Metallic iron 10,000 gm을 1 : 1 HCl 50 ml에 용해시키고 1 l로 희석했다. (1,000 ppm)

4) Sodium solution ;

건조된 NaCl 2.542 gm을 증류수에 용해시키고 1 l로 희석했다. (1,000 ppm)

5) Potassium solution ;

건조된 KCl 1.907 gm을 증류수에 용해시키고 1 l로 희석했다. (1,000 ppm)

6) Aluminum solution ;

$Alcl_3 \cdot 6H_2O$ 8.949 g을 증류수에 용해시키고 1 l로 희석했다. (1,000 ppm)

7) Titanium solution ;

Metallic titanium 1,000 gm에 1 : 1 HCl 200 ml를 첨가하고 열판상에서 가열하여 용해시킨 후 1 l로 희석했다. (1,000 ppm)

8) Manganese solution ;

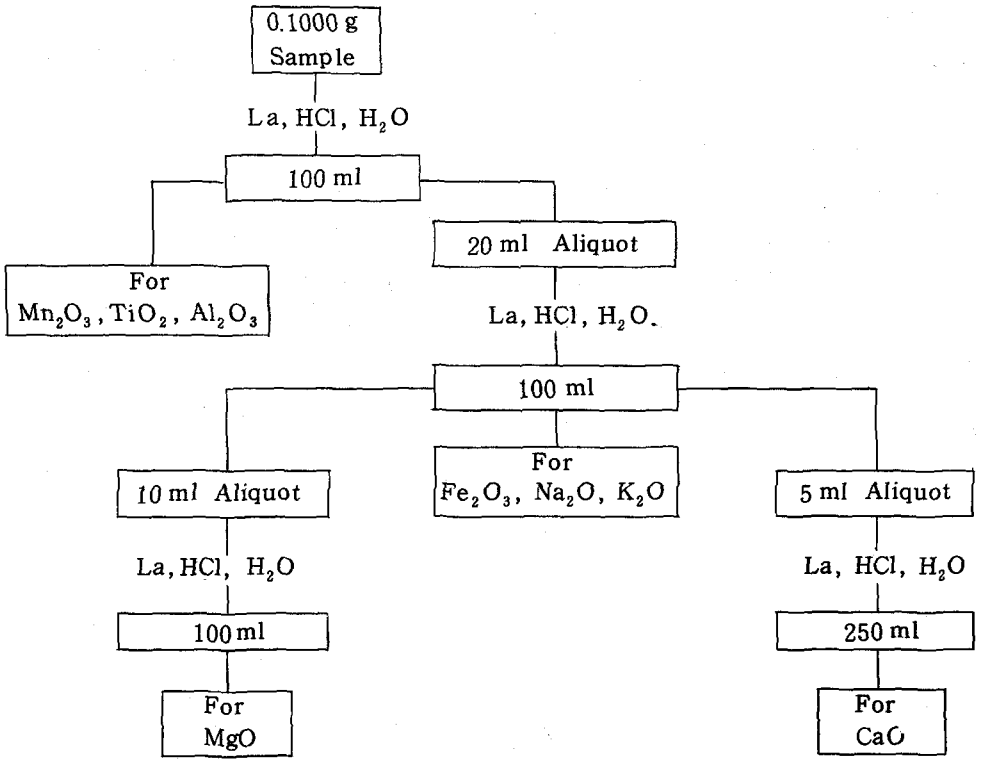
Metallic Manganese 1,000 gm을 1 : 1 HNO_3 40 ml에 용해시키고 1 l로 희석했다. (1,000 ppm)

9) 5% Lanthanum solution ;

La_2O_3 58.6 g을 1 : 1 HCl 800 ml에 용해시키고 1 l로 희석했다.

3 - 4. 시료 처리 방법

시료 처리 방법은 acid-digest method로 해결하였으며 Standard solution과 Sample solution에 각각 똑같은 양의 HCl, lanthanum solution을 첨가하여 matrix effect를 줄였다. 〈그림 - 3〉



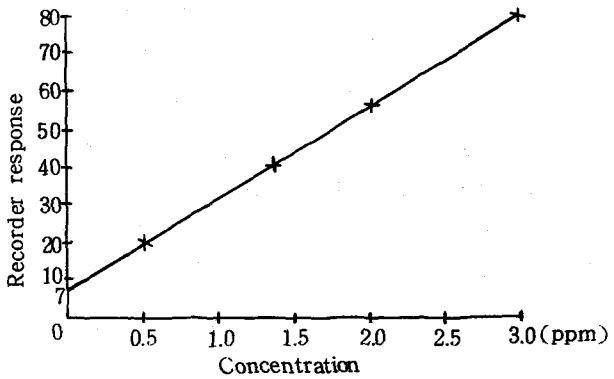
〈그림－3〉 **Flow diagram for preparation of sample solution.**

4. 실험 결과

원자 흡광 분석기를 사용한 standard cement의 분석 결과는 다음과 같다.

〈表－2〉 **Standard cement의 CaO 분석 결과**

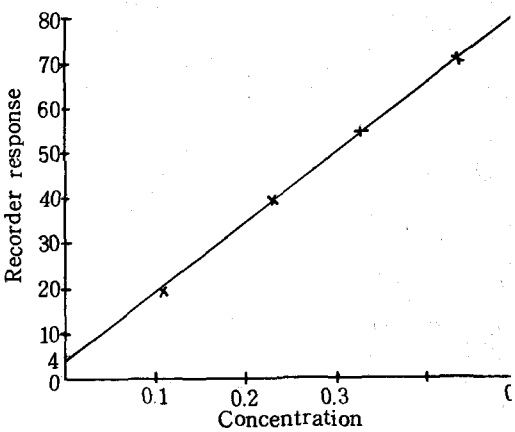
회 \ 시료명	NBS635	NBS636	NBS637	JIS211K
1	60.3	63.6	65.6	65.5
2	60.3	63.6	66.0	65.2
3	60.2	63.5	66.2	65.4
4	59.9	63.2	65.6	64.8
5	60.8	63.6	66.2	65.7
Average	60.3	63.5	65.9	65.3
Standard deviation	0.324	0.173	0.303	0.342
Range	0.9	0.4	0.6	0.9
Certificate	59.8	63.5	66.0	65.1



〈그림－4〉 **Ca의 Calibration Curve**

〈表－3〉 **Standard cement의 MgO 분석 결과**

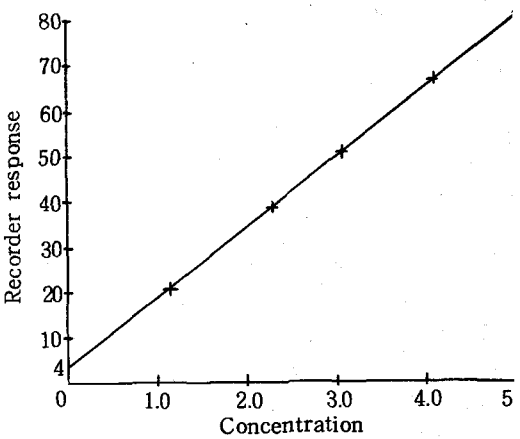
시료명 / 회	NBS635	NBS636	NBS637	JIS211K
1	1.2	4.1	0.7	1.1
2	1.2	4.1	0.7	1.0
3	1.3	4.1	0.7	1.1
4	1.3	4.2	0.7	1.1
5	1.3	4.2	0.7	1.0
Average	1.3	4.1	0.7	1.1
Standard deviation	0.055	0.055	0	0.055
Range	0.1	0.1	0	0.1
Certificate	1.25	4.0	0.7	1.1



〈그림－5〉 **Mg의 Calibration Curve**

〈表－4〉 **Standard cement의 Fe_2O_3 분석 결과**

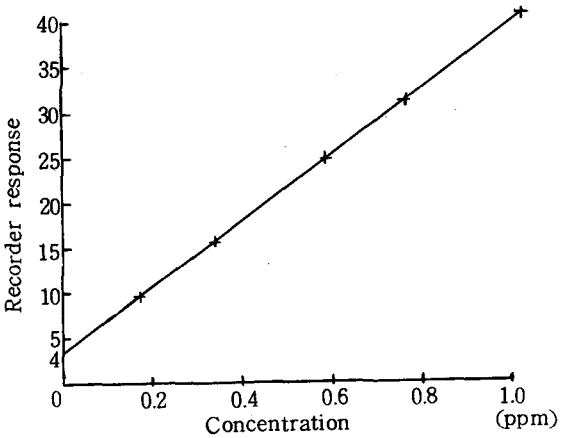
시료명 / 회	NBS635	NBS636	NBS637	JIS211K
1	2.7	1.6	1.8	3.6
2	2.7	1.6	1.8	3.5
3	2.7	1.6	1.8	3.5
4	2.7	1.6	1.8	3.5
5	2.7	1.6	1.8	3.5
Average	2.7	1.6	1.8	3.5
Standard deviation	0	0	0	0.044
Range	0	0	0	0.1
Certificate	2.65	1.62	1.80	3.5



〈그림－6〉 **Fe의 Calibration Curve**

〈표－5〉 Standard cement의 Na_2O 분석 결과

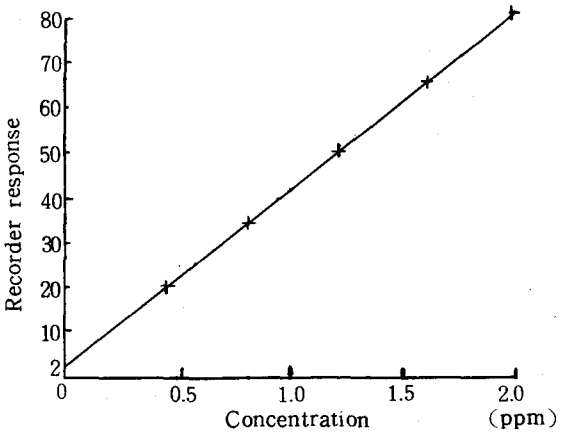
시료명	NBS635	NBS636	NBS637	JIS211K
1	0.06	0.11	0.16	0.10
2	0.07	0.11	0.14	0.10
3	0.07	0.10	0.13	0.10
4	0.07	0.10	0.16	0.12
5	0.08	0.10	0.13	0.11
erage	0.07	0.10	0.14	0.11
andard viation	0.006	0.005	0.015	0.009
ange	0.02	0.01	0.03	0.02
ertifi-cate	0.07	0.10	0.13	0.10



〈그림－7〉 Na의 Calibration Curve

〈표－6〉 Standard cement의 K_2O 분석 결과

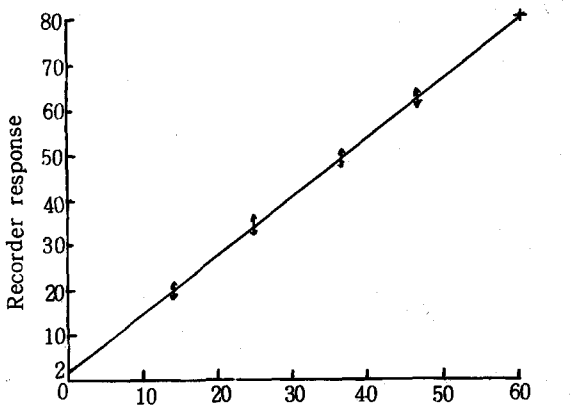
시료명	NBS635	NBS636	NBS637	JIS211K
1	0.46	0.56	0.25	0.60
2	0.44	0.57	0.24	0.60
3	0.45	0.58	0.25	0.61
4	0.44	0.57	0.23	0.59
5	0.44	0.55	0.24	0.59
verage	0.45	0.57	0.24	0.60
tandard eviation	0.009	0.011	0.008	0.008
Range	0.02	0.03	0.02	0.02
Certifi-cate	0.45	0.57	0.245	0.58



〈그림－8〉 K의 Concentration Curve

〈表－7〉 **Standard cement의 Al_2O_3 분석 결과**

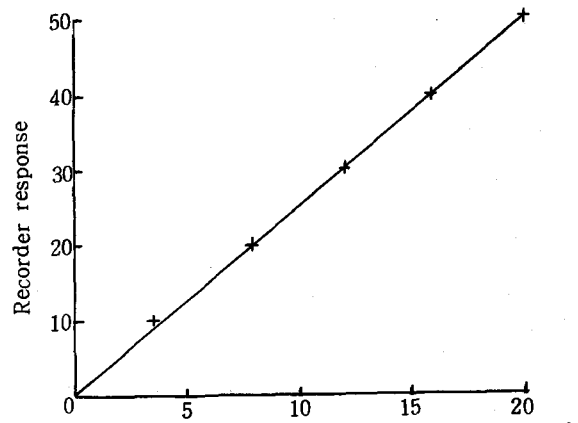
시료명 / 회	NBS635	NBS636	NBS637	JIS211K
1	6.1	3.1	3.4	5.1
2	6.2	3.2	3.3	5.0
3	6.3	3.1	3.3	5.1
4	6.2	3.2	3.2	5.0
5	6.2	3.1	3.4	5.2
Average	6.2	3.1	3.3	5.1
Standard deviation	0.071	0.055	0.084	0.084
Range	0.2	0.2	0.2	0.2
Certificate	6.2	3.1	3.3	5.3



〈그림－9〉 **Al의 Calibration Curve**

〈表－8〉 **Standard cement의 TiO_2 분석 결과**

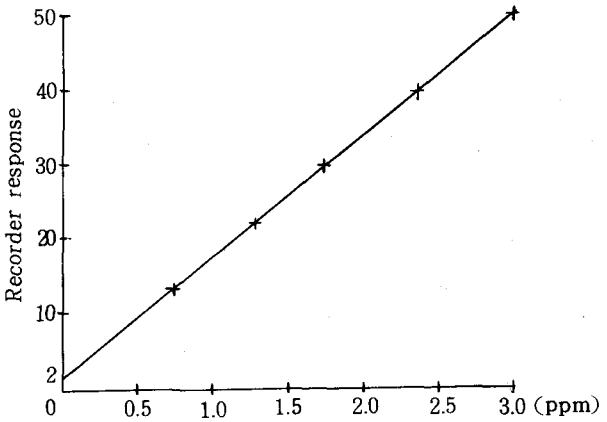
시료명 / 회	NBS635	NBS636	NBS637	JIS211K
1	0.33	0.16	0.20	5.1
2	0.33	0.17	0.21	5.0
3	0.33	0.18	0.22	5.1
4	0.33	0.17	0.21	5.0
5	0.33	0.17	0.21	5.2
Average	0.33	0.17	0.21	5.1
Standard deviation	0	0.007	0.007	0.084
Range	0	0.02	0.02	0.2
Certificate	0.32	0.17	0.21	5.3



〈그림－10〉 **Ti의 Calibration Curve**

〈表－9〉 **Standard Cement의 Mn_2O_3 분석 결과**

시료명 / 회	NBS635	NBS636	NBS637	JIS211K
1	0.08	0.11	0.06	0.04
2	0.09	0.11	0.06	0.05
3	0.09	0.12	0.06	0.04
4	0.08	0.12	0.06	0.05
5	0.09	0.11	0.05	0.05
Average	0.09	0.11	0.06	0.05
Standard deviation	0.005	0.005	0.004	0.005
Range	0.01	0.01	0.01	0.01
Certificate	0.09	0.12	0.06	



〈그림－11〉 **Mn의 Calibration Curve**

5. 고 찰

본 실험에서 원소 분석을 하는데 있어서 편차를 일으키는 요인으로서 flame에 따른 영향, 화학 간섭에 따른 영향으로 크게 나눌 수 있다.

5－1. Flame에 따른 영향

1) 불꽃 온도

원자의 Ionic potential에 따라 원자화 도가 달라지는데 주로 고온에서 분해하는 난연성 원소(Al, Si, Ti 등)는 $C_2H_2-N_2O$ flame를 사용하고 Na, K 등과 같은 원소는 C_2H_2- air flame를 사용한다.

2) 불꽃 분위기

원자화 도는 산화·환원 분위기에 따라 영향을 받는다.

CaO와 같은 경우에는 C_2H_2- air flame의 연소 조건이 완전하여 화학적으로 안정되어 있으면 환원 분위기를 만들어 원자화시킨다.

예로써 propane－air flame을 使用한 질산 칼슘의 분리를 보면

$$Ca(NO_3)_2 \cdot H_2O \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O$$

$$\downarrow$$

$$CaO + NO + H_2O$$

와 같이 되는데 CaO가 비교적 耐火性이 크므로 분리가 不充分하여 C_2H_2- air flame

를 사용하면 $Ca \rightleftarrows Ca+O$가 가능하다. 이 경우도 가역 반응이므로 분리가 完全하지는 않다. 여기에서 불꽃에 연료(C_2H_2)를 과잉 공급하면 Ca가 완전하게 분리한다.

5 - 2. 화학 간섭에 따른 영향

1) 이온화 간섭[8]

Flame 內에서는 다음과 같은 反應이 나타난다.

$$MX \xrightarrow{E} MX \xrightarrow{E} M^{\circ} + X^{\circ}$$

(용액) (염입자) (기저상태의 원자)

Flame의 熱에 의해 이 M°가 $M^{\circ} \xrightarrow{E} M^{+} + e$ 로 되는 현상이 나타난다.

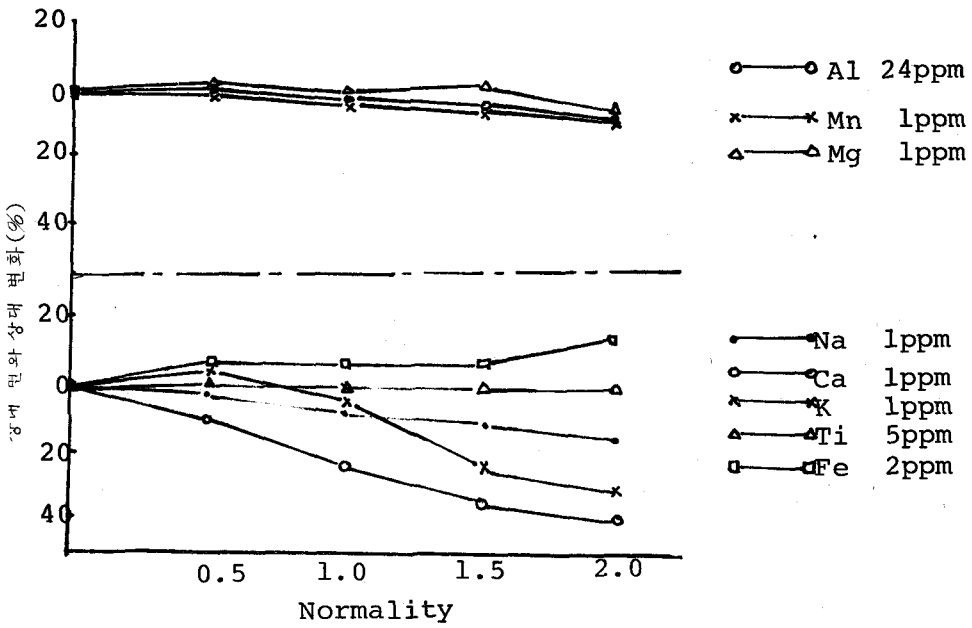
이러한 현상은 특히 이온화 전위가 낮은 元素에서 현저한데 이 상태는 기저 상태가 아니므로 기저 상태의 원자 밀도가 감소하고 따라서 感度가 減少한다. 그리고 M°와 M^{+}의 스펙트럼이 정확히 일치하지 않으므로 오차가 생긴다.

이 측정을 이온화 에너지가 낮은 元素가 둘 이상 있는 경우에 行하면 電子 密度가 높아 Le Chatlier의 평형 이동 법칙에 의하여 이온화되는 원자 수가 減少하므로 感度가 증가한다.

M^{+} + 과량의 $e^{-} \rightarrow M^{\circ}$

2) 무기 산의 영향

산에 의한 간섭은 여러가지 因子에 의해 생기므로 그 機構가 복잡하며 干涉의 形態



〈그림-12〉 HCl 농도에 따른 흡광도 변화

가 元素에 따라 다르며, 또 同一 元素에서도 산의 種類에 따라 相異하다. 산의 영향을 해결하기 위해 표준 용액과 시료 용액의 산 농도를 같이 해 주므로서 산의 영향을 극복할 수 있다.[9]

본 실험에서는 시료 처리 과정에 염산을 사용하므로 염산의 농도에 따른 흡광도 변화를 보았다. 〈그림 - 12〉 참조

여기에서 보는 바와 같이 염산의 농도에 따른 흡광도 변화가 K, Ca에서 심각함을 볼 수 있다.

3) 공존 성분의 영향

C_2H_2 - air flame에서 calcium의 경우,

$$Ca(NO_3)_2 \cdot H_2O \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O$$
$$\downarrow$$
$$CaO + NO + H_2O$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$Ca + \text{other products}$$

로 보았으나 silicate 농도가 높으면 적어도 부분적으로는 아래의 反應이 나타난다.

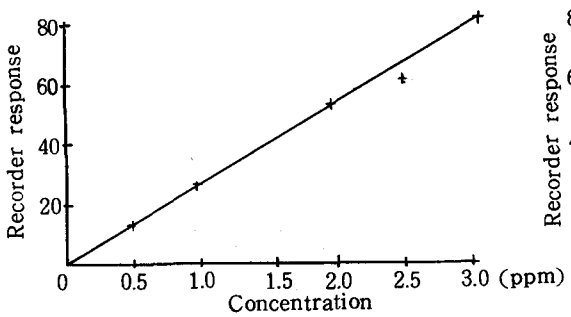
$$CaO + X \cdot SiO_2 \longrightarrow CaO \cdot (SiO_2)_x$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$Ca + \text{other products}$$

이 경우 silicate complex가 耐火性이 크기 때문에 Ca의 量이 감소하게 된다.[10]

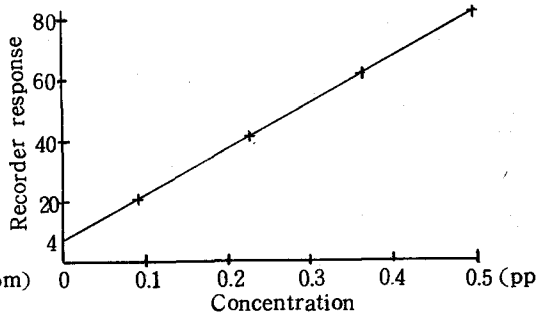
본 실험에서는 공존 성분의 영향을 검토하기 위해 표준 용액과 시료 용액에 각각 일정한 량의 HCl이 함유하도록 첨가한 다음, 표준 용액으로 검량선을 그리고, 이 검량선으로 시료 용액의 농도를 측정하였다.

위 결과 (〈그림 - 13〉, 〈그림 - 20〉, 〈表 - 10〉 참조)로부터 calibration curve 에서는 Ca를 제외한 전 성분이 직선 성은 좋았으나, standard cement의 측정 결과에서 MgO, Mn_2O_3를 제외한 성분들은 공존 성분의 영향을 크게 받는다는 사실을 알 수 있었다.

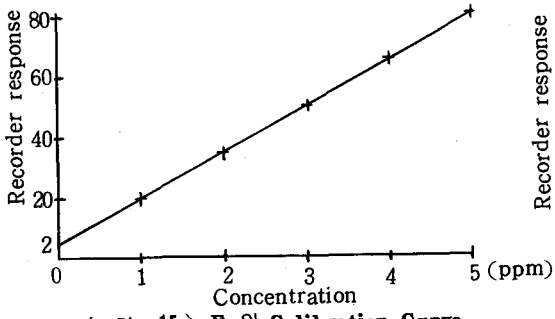
본 실험에서 공존 성분의 영향을 극복하기 위해 releasing agent로서 lanthanum solution을 각각 표준 용액, 시료 용액에 일정량 첨가하였는데, 실험 결과, 각 원소에서 검량선의 직선성이 좋아졌으며, 양호한 분석 결과를 얻을 수 있었다.



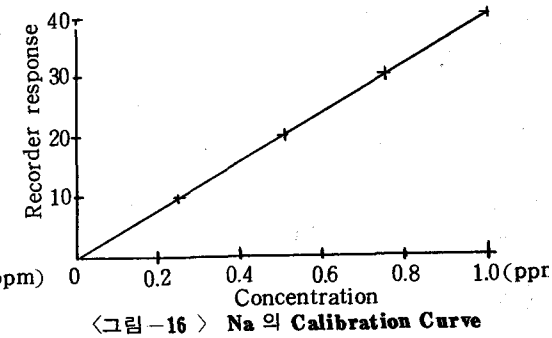
〈그림－13〉 **Ca 의 Calibration Curve**



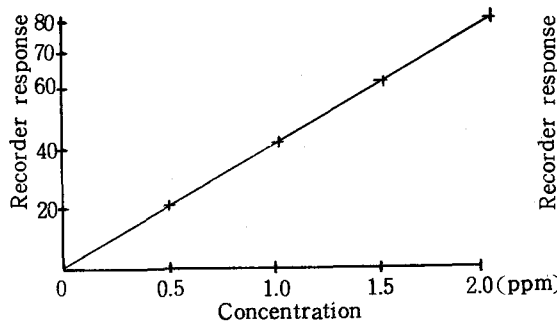
〈그림－14〉 **Mg 의 Calibration Curve**



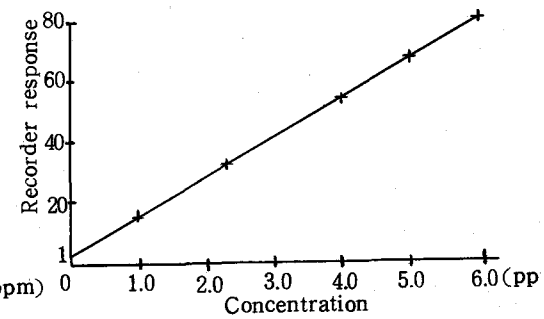
〈그림－15〉 **Fe 의 Calibration Curve**



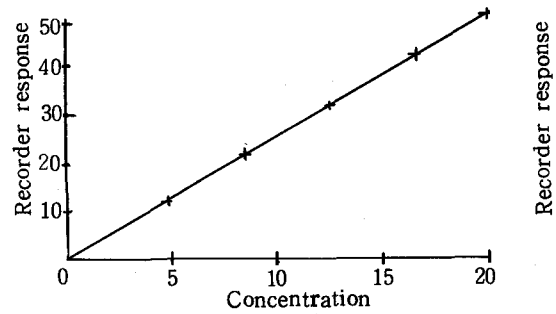
〈그림－16〉 **Na 의 Calibration Curve**



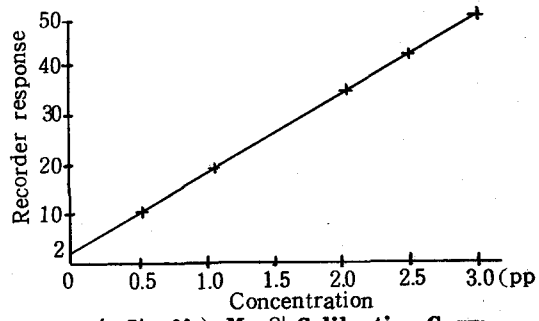
〈그림－17〉 **K 의 Calibration Curve**



〈그림－18〉 **Al 의 Calibration Curve**



〈그림－19〉 **Ti 의 Calibration Curve**



〈그림－20〉 **Mn 의 Calibration Curve**

〈表－10〉 **Standard Cement의 측정 결과**

시료명 / 구분 / 화학성분명	NBS 636			NBS 637		
	Measured value	Certificate	Relative error(%)	Measured value	Certificate	Relative error(%)
CaO	51.7	63.5	18.6	52.3	66.0	20.8
MgO	4.3	4.0	7.5	0.7	0.7	0
Fe_2O_3	2.10	1.62	29.6	2.36	1.80	31.1
Na_2O	0.14	0.10	40.0	0.19	0.13	46.2
K_2O	0.62	0.57	8.8	0.27	0.24	12.5
Al_2O_3	2.7	3.1	12.9	3.0	3.3	9.1
Mn_2O_3	0.11	0.11	0	0.06	0.06	0
TiO_2	0.20	0.17	17.6	0.33	0.21	57.1

결 론

1) AAA 시료 준비는 acid-digestion method로 해결하였으며 표준 시료는 NBS andard cement, JIS standard cement를 사용하였다.

MgO, Mn_2O_3을 제외한 성분들은 공존성분에 대한 영향을 크게 받으므로 lanthanum ɔlution을 첨가함으로써 극복할 수 있었다.

그리고 용액 속에서의 산 농도에 따라 흡광도가 달라지는데 K, Ca에서 특히 심각하

.

이러한 matrix effect를 줄이기 위해 표준 용액 및 시료 용액에 과량의 lanthanum ɔlution과 HCl를 각각 똑같은 양을 첨가함으로써 좋은 효과를 얻었다.

2) 분석 원소마다 불꽃 분위기에 따라 원자화하는 정도가 다르므로 fuel과 oxidant ɜs의 flow rate를 조정하여 최적 조건을 찾았으며, flame 상에서의 원자 분포가 다므로 hollow cathode lamp의 beam 통과 위치를 정하기 위해 burner 높이를 조하였다.

3) SiO_2는 분석시 공존 성분의 영향에 의해 난연성 물질을 형성하므로 인해 재현성 좋지 못하므로 SiO_2에 대한 재현성은 검토 중에 있다.

參 考 文 献

1) 石井一, 永長久彦, 沼田全弘 "原子吸光光度 方法による セメントおよび 原料中の ナトリウムおよび カリウムの 定量" セメント 技術年報(XIX) pp.121－125
2) 石井一, 永長久彦, 沼田全弘, "原子 吸光 光度方法による. セメントおよび 原料中の カルシウムの 定量" セメント 技術年報(XX) pp. 112－116
3) R. F. Crow, W. G. Hime, J. D. Connolly, "Analysis of Portland Cement by Atomic Absorption" Journal of the PCA Research and Development Labo ratories. pp. 60～76 (1967)
4) J. T. H. Roos, W. J. Price "A Comprehensive Scheme for the Analysis of cement by atomic absorption Spectrophotometry" Analyst, Vol. 94. pp. 88～93 (1969).
5) M. D. Amos, P. A. Bennett etc, "Basic Atomic Absorption Spectroscopy" varian techtron, First Edition pp. 3－7 (1975).
6) Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt Jr. John. A. Dean "Instrumental Methods of Analysis" D. Van Nostrand Company, Fifth Edition. pp 361－371 (1974).
7) Operator's Manual 151/251 AA/AE Spectrophotometer IL Inc. p 15 (1974)
8) R. H. Emmel, "Atomic Absorption Methods Manual" Vol. 1 IL Inc. pp 8－2～8－3 (1977).
9) S. Z. Park, "Some Interference Studies in Alkali and Alkali－Earth Metal determination of silicate by Atomic Absorption Spectrophotometry" Journal of the Korean Ceramic Society 13 (4). pp 121－125 (1976)
10) M. D. Amos, P. A. Bennett etc, "Basic Atomic Absorption Spectroscopy" varian techtron First Edition pp 16－18 (1975).