

무기화합물의 체계적인 분석

김 선 태

한국과학기술연구원 특성분석센터

1. 서 론

화학분석 방법은 신속, 정확, 간단해야만 하고, 시료의 전처리 조작이 적을수록 좋으며, 간섭영향이 없거나 적을수록 좋은 방법이다. 또한 어떤 종류의 시료이든 낮은 농도는 물론 높은 농도까지도 직접 정량할 수 있는 방법이 좋다. 그러나 이와 같은 모든 조건을 만족시키는 분석방법은 없으므로 시료의 종류와 시료량, 시료의 조성과 분석성분의 함량, 보유하고 있는 분석장비 및 분석 목적 등에 합당한 체계적인 분석 방법이 선정되어야만 한다.

이와 같이 체계화된 방법은 위의 화학분석 방법으로서의 대부분의 조건을 만족시킬 수 있으며, 시료, 전처리 및 정량의 세 부분으로 나누어서 설명할 수 있다. 즉, 체계적인 분석이란 Figure 1과 같이 시료를 채취한 후 분해하여 투병용액으로 만들고, 분석 목적에 따라

여러가지 분석법으로 정량하는 것이다. 그러나 이와 같은 체계적인 분석방법은 단시간내에 습득할 수 없으며, 확립된 방법이라 해도 분석 기술로서 활용되려면 시간을 요한다. 본 해설에서는 현장에서의 경험을 토대로 무기화합물 중의 금속원소들을 체계적으로 분석하는 방법에 대해서 논하고자 한다.

2. 시 료

2.1 시료 준비(Sampling)

시료는 극소량을 취하여 분석할지라도 전체를 대표할 수 있어야만 한다. 그러므로 시료의 종류, 상태 및 분석 방법 등 모든 사항을 고려하여 샘플링함으로써 소량으로도 전체를 대표할 수 있도록 하고, 샘플링 도중 시료의 상태가 변하거나 외부로부터의 오염 또는 손실이 없도록 해야만 한다.

시료의 상태가 액체나 기체인 경우는 비교적 균일한 상태로 샘플링할 수 있으나, 고체인 경우나 액체가 섞여 있는 경우 등에는 샘플링하기 어렵다. 이와 같은 시료의 경우에는 분석자의 올바른 판단에 따라 무작위로 샘플링하되 전체를 대표할 수 있도록 최선을 다하지 않으면 안 된다. 이와 같이 시료가 불균일하다고 판단될 때에는 1차 시료 채취량을 늘리고 점차 합당한 방법으로 샘플링하여 실제 분석에 쓰이는 소량까지 줄이도록 한다. 실제 분석에 쓰이는 시료의 양은 특별한 경우를 제외하고는 0.5~1.0g 정도이다. 이보다 더 소량의 시료를 취하는 경우도 있지만 이와 같이 소량의 시료로 막대한 양의 전체 시료를 대표하는 경우가 많으므로 샘플링은 대단히 중요하다. 샘플링이 잘못되면 노련한 분석자가 아무리 우수한 최신 분석기기를 이용하여 분석해도 정확한 결과를 얻을 수 없다.

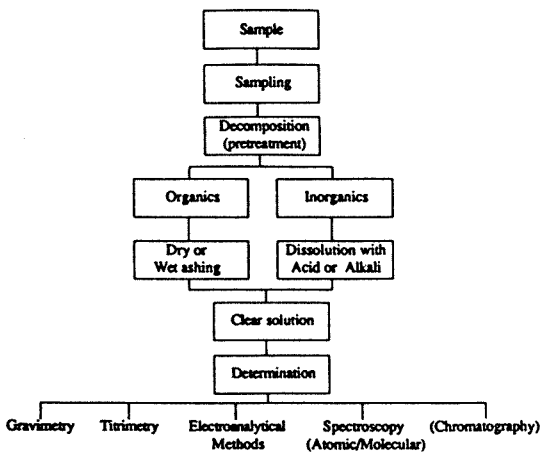


Figure 1. Systematic Analysis of Sample

3. 시료의 전처리

3.1 시료의 예비 분해 실험

시료의 종류나 성질을 충분히 알고 있는 경우에는 일반적인 분해 방법 등을 사용하면 된다. 그러나 미지의 시료인 경우에는 방출분광기와 같은 정성분석장치로 대략의 조성을 알아낸 후 분해방법을 선정하는 것이 좋지만 여의치 않은 경우에는 반드시 예비 분해실험을 수행해야만 한다. 이러한 경우에는 오랫동안의 경험이 필요하며 미지 시료의 분석에 들어가기 전에 문헌조사와 같은 충분한 연구를 병행해야만 한다. 그러나 이미 특성이 알려진 유사한 종류의 시료라 해도 전처리가 잘 안 되는 경우도 있고, 정량시에 예기치 못한 간섭 영향이 있는 경우도 있다.

그러므로 어떠한 경우의 시료이든 예비실험을 행함으로써 분석시간을 단축시킬 수 있고, 정량시에 간섭 영향이 적은 분해방법을 선정할 수 있으며 시료량은 물론 정량방법까지도 제시해 준다. 즉, 샘플링이 끝난 시료는 노련한 분석자라 해도 반드시 예비실험을 거치는 것이 좋다. 또한 시료량이 극히 적은 경우라 해도 예비 분해실험을 행하는 것이 좋다.

예비 분해실험은 다음과 같은 순서로 한다.

시료가 무기물이라고 판단되는 때에는 물에 용해시켜 본 후 산으로 처리해 본다. 혼합 산도 사용하고 플루오르화수소산도 사용한다. 이와 같은 산처리로도 분해

가 되지 않으면 수산화나트륨 용액과 같은 알칼리 용액으로 분해를 시도한다. 그래도 분해되지 않으면 산성 용제나 알칼리성 용제를 가하고 700℃ 이상의 불꽃에서 가열하여 용융을 시도한다. 대부분의 무기물은 위의 네 가지 방법에 의하여 용해된다. 만일 시료가 유기물이라고 판단되는 때에는 유기용매에 녹이기도 하고, 건식으로 태워 보기도 하고, 습식으로 파괴시켜 보기도 하여 투명 용액을 만든다. 그러나 무기물이든 유기물이든 어떠한 조작으로도 분해되지 않으면 가압 산분해법을 이용한다. 어떠한 경우의 시료이든 투명 용액을 만들어야만 정량할 수 있다.

3.2 시료의 분해

샘플링이 끝난 시료는 다음 정량과정에 들어가기 전에 예비실험을 통해 결정된 분해방법으로 전처리하게 되는데, 비과괴분석이 아닌 경우에는 완전히 분해시켜서 수용액으로 만들어야만 한다. 즉, 최종 정량방법이 야 어떻든간에 가능한 전처리 방법을 모두 동원하여 일단 투명 용액(clear solution)으로 만들어야 한다. 투명 용액이 만들어지지 않으면 항상 부의 오차를 수반하며 재현성 있는 결과를 얻을 수 없다. 일반적으로 시료를 산류로 분해시켜서 투명 용액으로 만드는데, 특별한 경우에는 알칼리를 이용하기도 한다. 산이나 알칼리로 분해가 되지 않는 경우에는 용제로 용융하여 가용성 염으로 만들기도 하고, 이와 같은 전처리로 용

Table 1. Dissolution of Inorganic Sample.

1. Dissolution under the Atmospheric Pressure	
a) water	: ~100℃
b) Acids	: ≤300℃
	Nonoxidizing Acids : HCl, HF, HBr, cold dil. H ₂ SO ₄
	Oxidizing Acids : HNO ₃ , HClO ₄ , hot conc. H ₂ SO ₄
c) Alkalis	: ~100℃
	NaOH, KOH
d) Fusion	: 700 ~ 1100℃
	Alkaline Flux : NaOH, KOH, Na ₂ O ₂ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , Na ₂ B ₄ O ₇ , Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ , LiBO ₂ ……
	Acidic Flux : KHSO ₄ (K ₂ S ₂ O ₇), KHF ₂
2. Dissolution under the Pressure	
a) Acid Digestion Bomb	: 160~275℃ 1200~5000psi in a stainless steel bomb
b) Microwave Digestion System	: 100~250℃ 100~1200 psi in a polymer bomb

해하기 어렵거나 용해되지 않는 때에는 가압 산 분해법을 쓰기도 한다. 이들 전처리방법을 종합하면 Table 1과 같다.

최종 정량방법에 따라 전처리 방법은 달라질 수 있으며, 될 수 있는 한 간섭영향이 적은 전처리방법을 선정해야 한다. 특히 원자흡수분광법이나 유도결합 플라즈마분광법에 의해 분석 원소들을 정량하고자 할 때는 용제를 이용한 용융방법은 사용하지 않도록 해야 한다. 고온에서의 용융방법은 어느 방법으로도 전처리가 되지 않는 경우의 최후 수단이라고 생각하고 될 수 있는 한 사용을 피해야 한다.

투명용액이 얻어지면 분석원소에 따라 분리(separation) 과정이 필요한 경우 분리를 하고 정량 조작에 들어간다.

4. 정 량

시료의 전처리가 끝나면 정량분석을 행하게 되는데, 정량분석 방법들은 Figure 1과 같이 크게 다섯 가지로 나눌 수 있다. 이들 방법 중에서 기기를 이용하는 원자분광법이나 분자분광법 및 크로마토그래피법을 대부분 이용하고 있는데, 본 해설에서는 습식분석법과 기기분석법으로 나누어 간단하게 설명하고, 습식 정량시에 기준이 되는 표준물질과, 원자분광법으로 정량시에 기준이 되는 원자분광용 표준 용액에 대해 고찰하고자 한다.

4.1 습식 분석(Wet analysis)

화학분석을 수행하기 위해서는 고가의 분석장비가 필요하지만 천칭이나 전기오븐 정도밖에 갖추지 못한 경우에는 무게분석법(Gravimetric analysis)이나 부피분석법(Volumetric analysis)을 사용해야만 한다.

무게분석법은 다른 방법에 비해 오차를 일으킬 수 있는 확률이 적으며 숙련되지 않은 초급자라 해도 쉽게 분석할 수 있는 잇점이 있으므로 표준 분석방법으로 잘 채택된다. 시료를 용해 후 침전제를 가해 분석원소를 분리하고 일정한 형태로 건조 또는 강열하여 함량이 되면($\pm 0.3\text{mg}$) 무게를 달아 정량하는 방법이다. 이 분석법은 표준물이 없어도 되며 침전을 분리해 일정한 weighing form을 얻는 것이 핵심이다.

부피분석법은 반응속도가 빠르고 부반응이 적으며 정확도가 높기 때문에 표준 분석 방법으로 많이 채택되고 있다. 이 방법은 무게분석법에 비해 약간의 기술

을 더 요구하지만 기기분석법에 비해 아주 간단한 원리로 정량되기 때문에 초급자라도 이용할 수 있다. 이 방법은 시료를 용해 후 표준용액으로 직접 적정하거나 역적정을 하여 종말점을 찾아내는 방법인데 종말점과 당량점을 일치시키는 것이 문제이다. 이 방법은 표준용액을 표정할 수 있는 기준물질이 있어야 하며, 기준물질은 일정 온도에서 가열한 후 사용하는 등의 주의가 필요하다.

4.2 기기분석(Instrumental analysis)

시료량이 소량이어서 습식 분석법으로는 분석하지 못하거나, 성분원소가 극미량으로 존재하는 경우에는 기기분석을 행하게 된다.

기기분석 방법은 일반 습식분석법에 비해 훨씬 빠르고 간섭영향이 적으며 시료의 특성이 까다로운(complex) 때에도 적용이 가능하다. 또한 감도가 높기 때문에 극소량의 시료도 분석할 수 있으며 극미량 원소분석을 할 수 있는 장점이 있다.

그러나 기기분석 방법은 장비의 값이 대부분 고가이고, 장소를 많이 차지하며 돈이 많이 들고 분석 범위도 제한되어 있다. 기기의 수리나 유지비가 많이 들고 고도의 훈련을 요하고, 항상 기준 용액과의 검정(calibration)이 필요하다.

4.3 기준물질

시료를 분석하는 것은 기준물질과 비교하는 것이다. 무게분석법이나 전기량법을 제외하고는 어느 분석 방법이든 기준물질(표준물질)이 필요하다. 물론 선정된 기준물질이 어느 정도의 순도를 가지고 있으며, 실제 함량에 얼마나 가까운지는 모르지만 믿을 수 있는 기관의 기준물질이어야만 한다. 정확한 분석결과를 얻기 위해서는 선택된 분석방법으로 가끔 기준물질과 동시 분석함으로써 정확한 분석결과가 얻어지도록 노력해야만 한다.

기준물질로서 갖출 요건들을 종합하면 다음과 같다.

조해성이나 풍해성 등이 없어야만 하고 건조과정에서 변하지 말아야 하며, 공기 중이나 용액내에서 안정하여야 한다. 99.9% 이상의 순도를 가져야 하고 물이나 산·알칼리 등에 잘 용해되어야 한다. 또한 화학식량이 커야만 하고, 값싸게 시중에서 쉽게 구할 수 있어야 한다.

4.4 원자분광용 표준 용액

원자흡수분광법이나 유도결합 플라즈마분광법에서 사용하는 표준용액들은 대부분 외국에서 구입하여 사용하고 있으나 이미 표준분석방법으로 제시된 방법대로 조제하여 사용하는 것이 좋다고 본다. 고순도의 금속이나 시약을 구하기는 어렵지만 다음과 같은 이유 때문에 직접 조제하는 것이 좋다. 금속으로부터 조제하는 경우 1g만 있어도 1,000ppm 용액 1,000ml를 만들 수 있다. 시중에서 판매되고 있는 원자분광용 표준 용액들은 생산자마다 다르다. Baker사의 원자분광용 표준용액에는 대부분 $1,000 \pm 10\text{ppm}$ 의 표시가 되어 있다. 즉, $\pm 1\%$ 를 뜻한다. 또한 시중에서 구입하는 대부분의 표준용액들은 순도 표시가 막연할 뿐 아니라 액성 또는 공존 음이온의 종류가 명시되어 있지 않으므로 특히 주의할 필요가 있다. 이와 같은 점들을 고려할 때, 초고순도의 금속이나 시약을 꼭 사용해야만 할 필요는 없다고 본다. 보통 99.9% 이상의 순도를 요구하고 있으므로 쉽게 구할 수 있다고 본다. 기준물질보다는 오히려 시료의 전처리 방법의 잘못이나, 시료용액과 기준 용액의 조성이 일치하지 않는 데서 오차가 더 크다고 말할 수 있다.

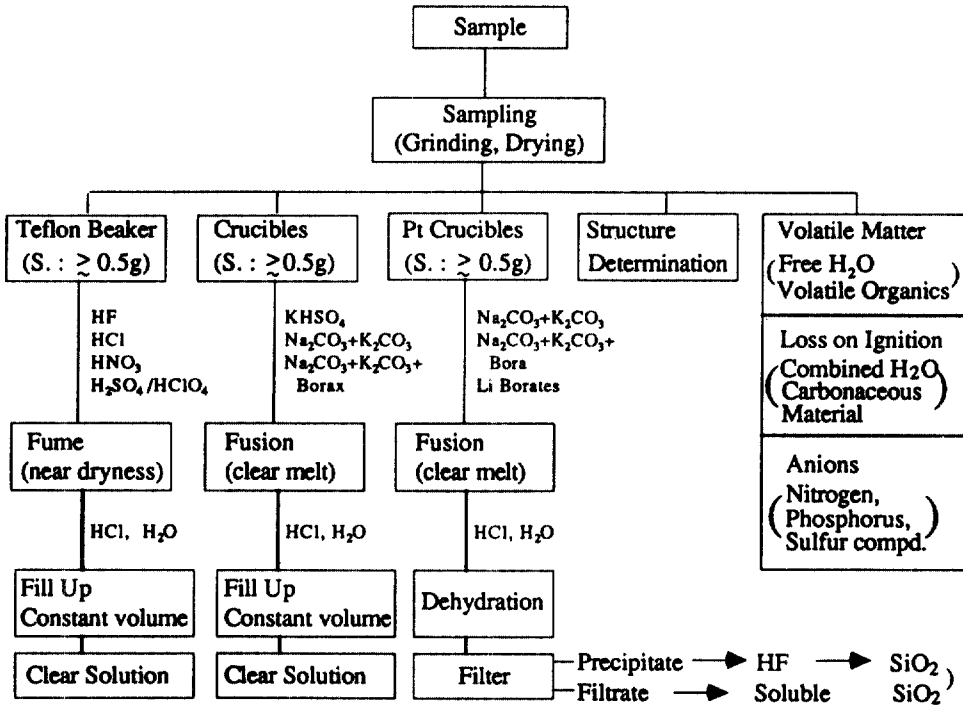
표준분석방법에 제시되어 있는 대로 실험실에서 표준용액을 조제하는 경우 일정한 산도를 반드시 유지시켜 주어야만 가수분해를 막을 수 있고 또한 시료의 대부분을 산에 용해시켜 산용액을 측정하게 되므로 표준용액과 시료용액의 산도를 일치시키기 위해서도 산류가 반드시 존재해야만 한다. 그리고 표준용액이나 시료 용액을 묽힐 때에도 일정한 산농도를 갖는 물(0.1N)로 묽혀 주는 것이 좋다. 원소에 따라 다르지만 표준용액의 저장 용기를 잘 선택해야만 하고, 흡착이 잘 되는 원소일수록 사용시에 일정 산도를 갖는 물로 묽혀서 수시로 조제해 사용해야만 한다.

5. 체계적인 분석법의 실례

광석과 스테인레스강을 체계적으로 완전 분석하는 방법에 대해서 설명하고 철 및 강 중의 부성분과 미량 성분을 정량하는 방법에 대해 설명한다. 또한 물과 생체시료를 체계적으로 원자흡수분광법과 유도결합 플라즈마분광법으로 분석하는 방법에 대해서도 설명한다.

ANALYSIS of ORE

(Complete analysis)



Determination of Metals in Solution

- | | |
|---|---|
| Na ₂ O -- AAS(Immediately) | Li ₂ O -- AAS |
| K ₂ O -- AAS | BaO -- ICP |
| CaO -- ICP/AAS(HClO ₄) | SrO -- ICP |
| MgO -- ICP/AAS | R.E. -- ICP |
| Fe ₂ O ₃ -- AAS/ICP/Colorimetry | MnO -- AAS/ICP |
| Al ₂ O ₃ -- ICP/AAS | P ₂ O ₅ -- ICP/Colorimetry |
| TiO ₂ -- ICP/Colorimetry | As ₂ O ₃ -- ICP/Colorimetry |
| ZrO ₂ -- ICP | Etc. |

~ 100%

ANALYSIS of STAINLESS STEEL

A : Major Analysis

Sample → Dissolution → Clear Solution

Fe : Redox titrimetry ($K_2Cr_2O_7$ or $KMnO_4$)

Cr : Redox titrimetry ($K_2Cr_2O_7$)

Ni : Gravimetry [$Ni(DMG)_2$]

B : Minors or Traces Analysis

Sample → Dissolution → Clear Solution


Major separation by solvent extraction

Determination of elements by AAS, ICP or Colorimetry

C : Gas Analysis

C, S, N, O, H

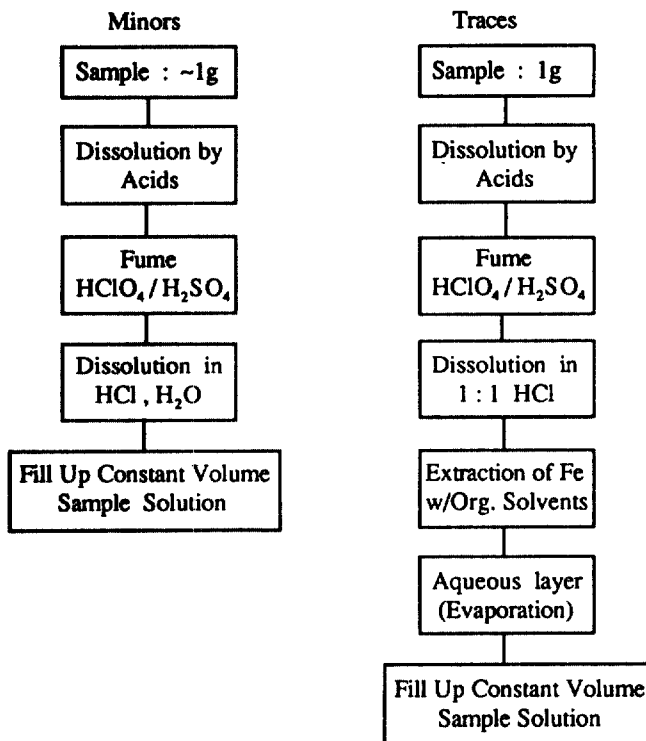
D : X - Ray Fluorescence Spectrophotometry (Nondestructive Analysis)



Total
≈ 100%

ANALYSIS of IRON , STEEL , and ALLOYS (II)

(Minors and Traces)



When a residue remains, this must be decomposed by fusion techniques.

AAS or ICP

Si (0.03 ~ 0.5)	Al (0.005 ~ 0.1)
Mn (0.1 ~ 2.0)	Sn (0.01 ~ 0.1)
Ni (0.01 ~ 2.0)	Pb (0.001 ~ 0.3)
Cr (0.01 ~ 2.0)	Mg(0.01 ~ 0.1)
Mo (0.001~ 3.0)	Ca (0.002 ~ 0.01)
Cu (0.01 ~0.5)	Zn (0.001 ~ 0.02)
V (0.005~ 3.5)	Bi (0.001 ~ 0.1)
Co (0.01 ~0.5)	Sb (0.005 ~ .05)
Ti (0.01 ~0.5)	Etc.

ANALYSIS of NATURAL WATER

1. Concentration by Evaporation

Water (100 ~ 1000mL) → Acidify → Evaporation → Near dryness → Acids
→ Clear Solution

2. Concentration by Solvent Extraction for traces of Pb, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn.....

Water(100ml) → pH adjust ca. 3 w/dil. acids or NaOH Soln. → APDC → MIBK
(Saturated) → Extraction → Org. layer → Detn. of pollutants by AAS(flame or
flameless)

3. Direct determination of metals

Na : flame AAS

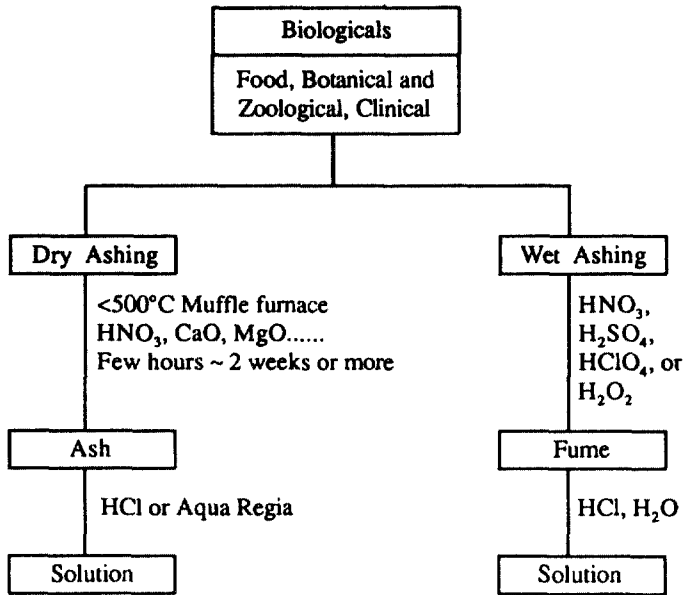
Ca, Mg, Sr, Ba, Si -- ICP

Metals by ETAAS

Hydride forming elements (Ge, Se, Te, Sn, Bi, Sb, As) by AAS / ICP

Mercury by CVAAS

ANALYSIS of BIOLOGICALS



- o Heavy metals and others are determined by Atomic Absorption Spectrophotometry and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometry.