시멘트 미량성분(Na_2O, K_2O, Cl) 정량화에 관한 연구

남향숙* · 강만구 · 전 귀
〈동양중앙연구소〉

Ⅰ. 서 론

무기물의 화학분석은 신속, 정확, 간단해야 하고 시료의 전처리조작이 적을수록, 그리고 간섭영향이 없거나 적을수록 좋다. 또한 어떤 종류의 시료이든 낮은 농도는물론 높은 농도까지도 직접 정량할 수 있는 방법이 바람직하다. 그러나 이와 같은 모든 조건을 만족시키는 분석방법은 없으므로 시료의 종류와 시료량, 시료의 조성과 분석성분의 함량, 보유하고 있는 분석장비 및 분석목적 등에 합당한 체계적인 분석방법이 선정되어야만 한다.

시멘트, 시멘트 원료 및 클링커의 미량성분인 알칼리(Na_2O, K_2O)와 염소(Cl)의 체계적인 정량분석방법을 확립하기 위해서 기존의 분석방법들의 고찰을 통하여 미량성분의 까다로운 분석조건을 만족시키는 효율적인 분석방법을 표준화시킬 필요가 있다.

본 연구에서는 알칼리분석은 원자흡수분광기를 이용하고, 염소는 습식분석법을 이용하여 정량실험을 수행하였다.

Ⅱ. 이 론

1. 알칼리 정량화

각종 시료들중에서 금속성분을 정량하기 위해서는 시료의 조성에 따라 습식법, 비색법, 원자흡수분광법 등을 이용하게 된다. 원자흡수분광법은 금속원소는 물론 준금속과 일부의 비금속원소들까지 약 70여개의 원소들을 정량할 수 있는데 기체상태의 중성원자가 복사선을 흡수하는 사실에 기초를 두고 있다.

1-1 기본원리

원자흡수분광법은 불꽃이나 전기적인 가열에 의하여 시료용액으로부터 기체상태의 중성원자를 만들고, 여기에 복사선을 투과시켜 최외각전자를 들뜨게 하여 원자마다 고유의 흡수스펙트럼을 얻고 이로부터 분석원소를 정량하는 방법이다.

1-2 흡광도와 농도의 관계

T(투과도) = I(투과 복사선의 세기) / I_0(입사 복사선의 세기)

A(흡광도) = $-\log T$

$A = \log(I_0/I)$

$A = abc$: Beer-Lambert법칙

여기에서 a는 흡수계수로 흡수를 일으키는 화학종의 특성을 나타내는 상수이고, b는 원자흡수분광기 버너의 시료흡수용기의 길이로 Spectra AA 40 (Varian, Australia)의 경우 10cm이다. C는 흡수가 일어날 때의 흡수종의 농도이다. 따라서 ab는 상수이므로 주어진 기기조건에서 흡수종의 농도 변화와 흡광도는 비례하게 된다. 그러나 농도가 증가하면 흡광도와 흡수종의 농도는 Beer-Lambert법칙에 따르지 않아 큰 편차를 유발한다. 흡광도가 0.0044(1% 흡수)일 때의 농도는 원소마다 다르며 이 농도를 특정농도라 하며 기기의 검출한계에 해당된다. 기기의 최적조건을 찾는데 이용되는 정밀성이 가장 좋은 최적농도범위는 특정농도의 20~200배 범위(흡광도 0.088~0.88)에서 직선성이 좋은 것으로 알려지고 있다.

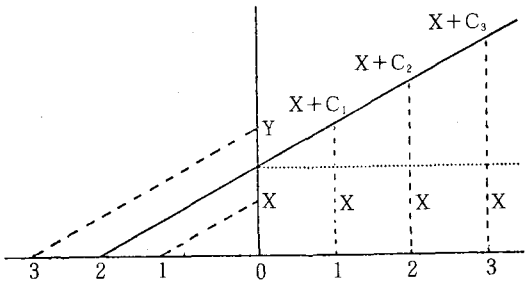
1-3 정량분석방법

1) 표준선법(Standard Curve Method)

미지의 시료와 유사한 조성을 유지하며 분석하고자 하는 성분의 농도를 변화시킨 용액들의 흡광도와 농도 사이의 관계를(A=abc) 이용하여 시료의 흡광도를 측정한다. 표준선법은 분석하고자 하는 미지의 시료와 동일한 조성을 유지하는 것이 어려우므로 물리적 방해로 인한 분석오차가 발생할 수 있다. 시멘트 및 원료의 경우는 표준시멘트와 같은 화학적 조성을 알고 있는 표준시료를 사용하면 물리적 방해를 다소 제거할 수 있다.

2) 표준물 첨가법(Standard Addition Method)

표준물 첨가법은 〈그림-1〉과 같이 미지의 시료용액(X)에 분석하고자 하는 화학성분(C)을 일정량 첨가하여 분석하고자 하는 성분 이외의 화학조성을 일정히 유지시켜 분석한다. 그러므로 표준선법에 비하여 물리적, 화학적 방해를 제거할 수 있다.



〈그림-1〉 표준물 첨가법

2. 염소(Cl) 정량화

염소(Chloride)의 정량분석방법으로는 무게법, 적정법, 분광법, 전기분석법, 이온크로마토그래피법 등이 있는데 본 실험에서는 적정법인 은법적정과 수은법적정으로 정량하였다.

2-1 은법적정(Argentimetric titration)

Mohr법 : 염화이온 용액 ⟶ 질산은 표준용액 적정
(pH 7~10.5) (크롬산은)

$Cl^- + Ag^+ = AgCl$
$Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4$(붉은색 침전)

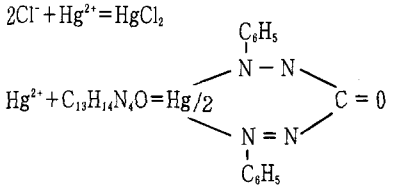
Volhard법 : 염화이온 용액 ⟶ 질산은 표준용액
(산성용액)
⟶ 티오시안산 표준용액 적정
(니트로벤젠, 철(Ⅲ)지시약)

$Cl^- + Ag^+ = AgCl$
$Ag^+ + SCN^- = AgSCN$
$[Ag^+] = [SCN^-] + [FeSCN^{2+}]$(붉은색 침전)

2-2 수은법적정(Mercurimetric titration)

염화이온 용액 ⟶ 질산제이수은 표준용액
(pH 3~3.5) 디페닐카바존-브로모페놀블루

$2Cl^- + Hg^{2+} = HgCl_2$



Hg(Ⅱ)-diphenylcarbazone complex(자색침전)

Ⅲ. 실 험

1. 알칼리 정량화

알칼리 정량분석은 원자흡수분광기(Spectra AA 40, Varian, Australia)를 이용하였으며 원자흡수분광기의 실험조건은 아래와 같다.

〈원자흡수분광기 실험조건〉

광원전류 : 5mA
연료 및 흐름 : 아세틸렌 2.0L/min
산화제 흐름 : 공기 13.5L/min
파장 : K-766.5nm, Na-589.0nm

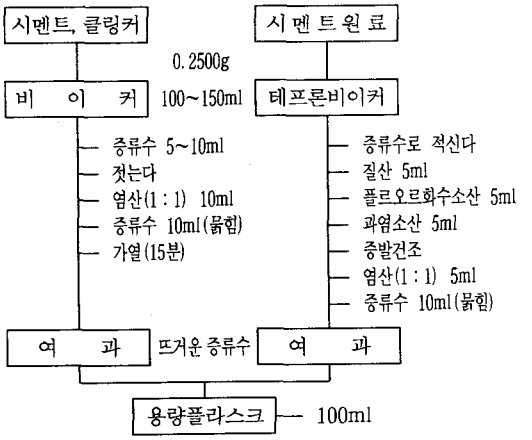
1-1 분석방법

시료 전처리방법 및 정량분석방법을 〈그림-2, 3〉에 나타내었다.

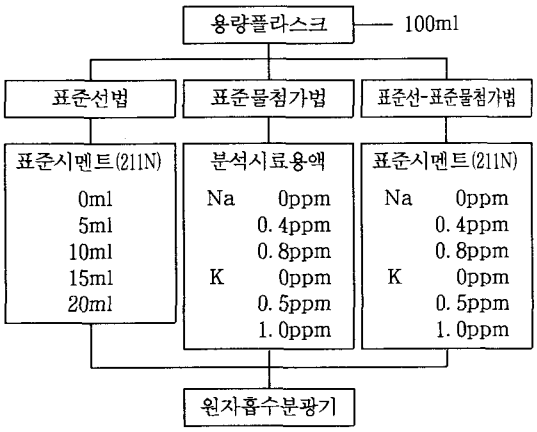
1-2 산(acid)의 종류 및 양이 흡광도에 미치는 영향

산의 종류 및 양이 흡광도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반복있는 이원배치법으로 불규칙한 실험순서에 의해 다음과 같이 실험하였다.

	A_0 (HCl)	A_1 (HNO_3)	A_2 (HCl HNO_3)
B_0 (0ml)	7, 10	5, 14	8, 17
B_1 (5ml)	3, 13	2, 12	4, 15
B_2 (10ml)	1, 6	9, 16	11, 18



〈그림-2〉 원자흡수분광법에서의 시료의 전처리방법



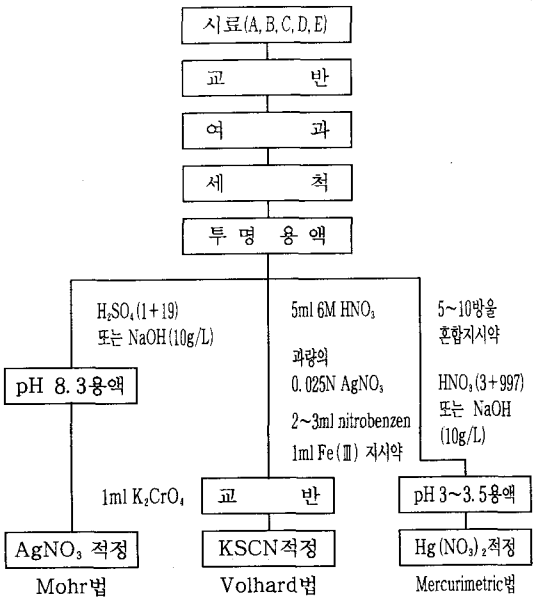
〈그림-3〉 전처리된 용액의 분석방법

2. 염소(Cl) 정량화

본 연구의 실험방법은 〈그림-4〉에 도표로서 나타내었다.

Ⅳ. 결과 및 검토

1. 알칼리 정량화



〈그림-4〉 염소 정량화의 실험과정

흡광도와 농도의 관계에서 기울기는 농도에 대한 흡광도의 감도를 나타내어 주는 상수로 기울기 값이 크면 미세한 농도차이도 쉽게 구별할 수 있다. 절편값은 이상적인 표준선에서는 농도가 0이면 흡광도 값도 0이어야 하며, 이 값이 크면 미량성분분석에 큰 오차를 가져다 준다. 직선성 계수가 1값에 근접할수록 이상적인 표준선이라 할 수 있다. 절편값과 직선성 계수값은 화학적, 물리적 그리고 이온화 방해에 의하여 이상적인 값으로부터 벗어나게 된다.

1-1 표준선법

표준선법에 의해 작성된 Na와 K의 표준선 결과를 〈표-1, 2〉에 나타내었다.

〈표-1, 2〉로부터 표준시멘트 용액 5ml를 바탕용액으로 사용하는 것이 분석신뢰도를 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있다. Na의 경우를 살펴보면 측정값에 비하여 절편값이 커서 분석신뢰도에 영향을 주므로 흡광도 최적범위에서 분석하기가 어려우므로 표준선법에 의한 분석은 적절하지 못하다고 판단된다.

1-2 표준물 첨가법

표준시멘트에 분석하고자 하는 성분을 일정량 첨

표준선법에 의한 표준시멘트용액의 K 표준선 결과

〈표-1〉

표준시멘트 용액	K 농도	흡광도	흡광도와 농도의 관계	직선도 계수
0ml	0	바탕용액		
5ml	0.715	0.142	흡광도=	
10ml	1.430	0.303	0.236×농도	0.999886
15ml	2.145	0.475	−0.0295	
20ml	2.860	0.646		
5ml	0	바탕용액		
10ml	0.715	0.173	흡광도=	
15ml	1.430	0.349	0.256×농도	0.999756
20ml	2.145	0.539	−0.0123	

표준선법에 의한 표준시멘트용액의 Na 표준선 결과

〈표-2〉

표준시멘트 용액	Na 농도	흡광도	흡광도와 농도의 관계	직선도 계수
0ml	0	바탕용액		
5ml	0.288	0.186	흡광도=	
10ml	0.575	0.355	0.554×농도	0.999518
15ml	0.863	0.516	+0.0317	
20ml	1.150	0.663		
5ml	0	바탕용액		
10ml	0.288	0.164	흡광도=	
15ml	0.575	0.317	0.537×농도	0.999989
20ml	0.863	0.473	+0.0088	

가하여 작성된 표준선 결과는 〈표-3〉과 같다. 표준시멘트의 농도는 일정하고 분석하고자 하는 성분의 농도를 증가시켰기 때문에 용액들의 물리적 방해 및 화학적 방해를 제거하였다.

Na의 경우 표준선법에 비하여 현저하게 분석신뢰도가 향상되었음을 보여주지만 분석시간이 너무 길게 소요되는 단점을 가지고 있다.

1-3 표준선-표준물 첨가법

분석신뢰도 향상과 분석효율성을 적절히 배합하는 분석법으로 표준선은 표준시멘트를 표준물 첨가법에 의하여 작성하고, 분석시료는 그 표준선을 근거로 하여 표준선법에 의하여 분석한다. 표준선-표준물 첨가법에 의하여 분석된 결과의 통계적 처리 및 정밀도 평가를 〈표-4〉에 나타내었다.

알칼리분석을 표준선-표준물 첨가법에 의해 분석하면 Na_2O의 정밀도는 원료에서 분석값의 5% 정도의 편차가 존재하고, 클링커에서는 4% 정도의 편차가 존재하게 된다. K_2O는 원료와 클링커에서 1.5%

표준물 첨가법에 의한 Na, K의 표준선 결과

〈표-3〉

시료용액	K 농도	흡광도	흡광도와 농도의 관계	직선도 계수
증류수(바탕용액)	0	0		
K 0ppm 첨가	0.715	0.153	흡광도=	
K 0.5ppm 첨가	1.215	0.268	0.225×농도	0.999918
K 1.0ppm 첨가	1.715	0.378	−0.0070	
Na 0ppm 첨가	0.288	0.163	흡광도=	
Na 0.4ppm 첨가	0.688	0.379	0.549×농도	0.999957
Na 0.8ppm 첨가	1.088	0.602	−0.0038	

내외의 편차로 이는 원자흡수분광기의 자체 편차와 큰 차이가 없게 된다. 원료 및 시멘트에 K_2O의 함유량은 흡광도 측정의 최적농도 범위(흡광도 0.100~0.400)에서 분석되기에 상대오차가 원자흡수분광기 자체의 오차와 비교해 보면 거의 유사하다. 따라서 시료 전처리 과정에서 추가되는 오차는 없다고 판단된다. 반면 Na_2O의 경우는 그 함유량이 매우 적어 최적의 흡광도 측정범위(흡광도 0.100~0.300)로부터 벗어나 있어 원자흡광기 자체의 오차도 증가하였고, 시료 전처리 과정에서도 미량인 관계로 오차요인이 증가하였다고 생각된다.

표준시멘트의 분석결과는 〈표-4〉에서 보여주듯이 절대오차가 Na_2O의 경우 1.81%이었고, K_2O의 경우는 1.39%이었다. 따라서 표준선-표준물 첨가법에 의하여 알칼리를 분석하면 최적의 농도범위에서는 참값의 약 1.5%의 오차범위내에서 분석할 수 있다.

표준선-표준물 첨가법에 의하여 분석된 시멘트, 클링커 및 시멘트 원료분석의 통계적 결과

〈표-4〉

시료종류	원료(wt.%)		클링커(wt.%)		표준시멘트(wt.%)	
화학성분	K_2O	Na_2O	K_2O	Na_2O	K_2O	Na_2O
시료 5회 반복실험	0.685	0.0445	1.18	0.0580	0.689	0.303
	0.662	0.0434	1.17	0.0600	0.690	0.310
	0.672	0.0421	1.19	0.0605	0.702	0.315
	0.667	0.0465	1.20	0.0622	0.691	0.311
	0.671	0.0464	1.20	0.0627	0.705	0.317
평균	0.671_4	0.0445_8	1.18_8	0.0606_8	0.695_4	0.311_2
참값	-	-	-	-	0.69	0.31
상대표준편차%	1.28	4.28	1.09	3.10	1.08	1.74
신뢰한계(95%)	$\pm 0.010_6$	$\pm 0.0023_7$	$\pm 0.01_8$	$\pm 0.0023_3$	$\pm 0.009_3$	$\pm 0.006_7$
절대표준편차					0.009_8	0.005_8
절대오차(%)					1.39	1.81

1-4 산의 종류 및 양이 흡광도에 미치는 영향

산의 종류 및 양이 Na, K 흡광도에 미치는 영향을 실험계획법에 의하여 실험한 결과를 〈그림-5〉에 나타내었고 분산분석을 실시한 결과는 다음과 같다.

(1) 산의 종류(A인자) 및 양(B)에 따라 Na, K의 흡광도 차가 매우 유의하며 교호작용도 매우 크다.

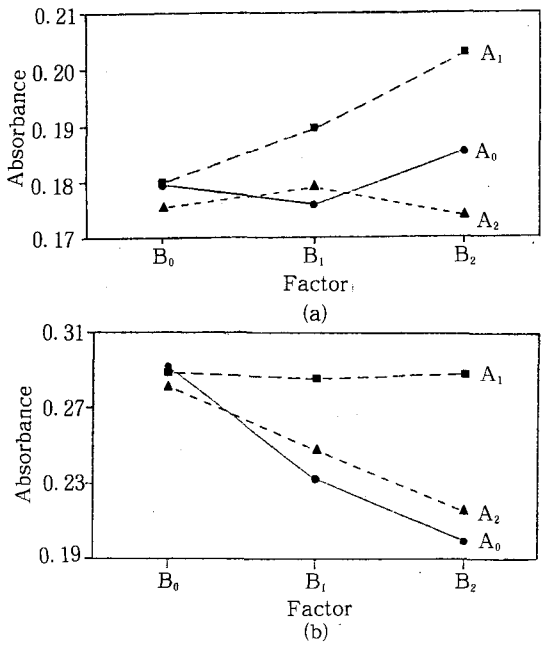
(2) Na보다는 K가 산의 영향이 더욱 크다.

(3) K분석시 염산의 증가는 흡광도를 낮추어 분석오차를 유발한다.

(4) 표준선 작성용액과 분석용액의 산의 종류 및 첨가량이 같아야 한다.

(5) 시멘트에서 Na, K의 안정적인 분석결과를 얻기 위해서는 질산사용이 적합하다고 판단된다.

따라서 표준(기준)시료와 분석시료의 전처리 과정은 동일하게 진행되어 표준선 작성용액과 분석하는 용액의 산과 첨가량이 같아야 한다.



〈그림-5〉 Na, K의 흡광도에 미치는 산의 효과

2. 염소(Cl)의 정량화

시료는 당공장 프리히터의 사이클론 각 단에서 채취한 시멘트 원료를 사용하였다. 시료 A, B, C, D, E의 농도범위는 0.50~0.01% 정도이고 각 시료당 4회 반복실험하였다. 염소 정량분석은 세가지 적정법을 이용하여 실험하였으며 정량분석결과치에 대한 상대표준편차 및 95% 신뢰도 한계를 〈표-5〉에 나타내었다.

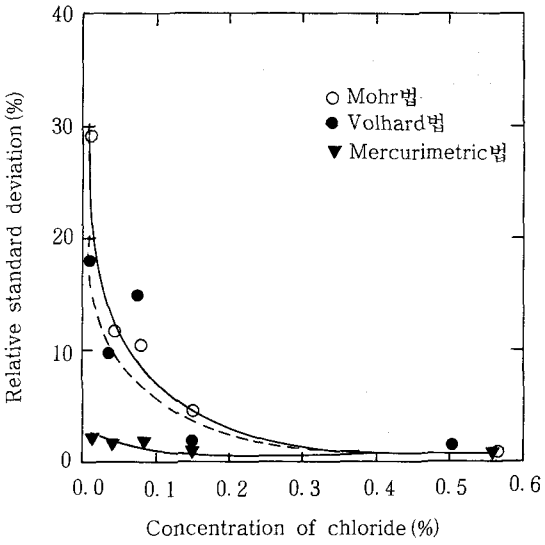
세가지 적정법에 대한 각각의 상대표준편차을 살펴보면 시료A의 경우 0.9~1.5% 정도로 큰 차이가 없으나 시료 D와 E의 경우는 1.6~29.0% 정도로 분석방법에 따른 차이가 대단히 심하다. 즉 시료의 농도가 0.1% 이상에서는 상대표준편차가 0.9~4.5% 정도로 나타나고 있어서 세가지 적정법 모두 정밀도가 좋은 정량분석이 가능하지만, 농도가 0.1% 이하로 내려가면 Mohr법과 Volhard법으로 분석한 정량치들의 상대표준편차는 9.7~29.1% 정도를 나타내고 있어서 정밀도도 나쁘며 정량이 곤란하다. 〈그림-6〉은 이러한 측정정밀도의 농도의존선을 나타내고 있다.

따라서 Mohr법과 Volhard법은 시료 A, B의 경우 상대표준편차가 5%이내로 재현성 있는 분석결과를 얻을 수 있으나 시료 C, D, E와 같이 염소 함량이 0.1% 이하인 시료의 정량분석방법으로는 적당하지 않다. Mercurimetric법은 전 시료의 분석결과에 대한 상대표준편차가 0.9%~2.2% 정도로 농도에 따른 정밀도가 가장 좋으며 신뢰성이 높은 정량분석방법이라고 평가할 수 있다.

세가지 분석방법에 대한 통계적 결과 비교

〈표-5〉

	시료	Mohr법	Volhard법	Mercuric법
평균값 (%)	A	0.5640	0.5050	0.5615
	B	0.1492	0.1485	0.1488
	C	0.0795	0.0750	0.0833
	D	0.0447	0.0360	0.0414
	E	0.0110	0.0110	0.0125
상대표준편차 (%)	A	0.9043	1.5050	0.9083
	B	4.5576	1.8182	0.9409
	C	10.4403	14.8000	1.9208
	D	11.6331	9.7222	1.5942
	E	29.0909	17.9091	2.2400
신뢰한계 95%	A	±0.0081	±0.0121	±0.0081
	B	±0.0108	±0.0043	±0.0022
	C	±0.0132	±0.0177	±0.0025
	D	±0.0083	±0.0056	±0.0011
	E	±0.0051	±0.0031	±0.0005



〈그림-6〉 세가지 분석방법에 대한 농도 의존성

V. 결 론

시멘트와 시멘트 원료의 알칼리(Na_2O, K_2O) 및 염소(Cl)의 정량화에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 알칼리 분석결과

1) 표준선-표준물 첨가법이 신뢰성과 효율성이 높은 정량분석방법으로 판단되었다.

2) 표준선-표준물 첨가법에 의한 표준시멘트 분석결과, 95% 신뢰구간에서 Na_2O는 1.81%, K_2O는 1.34%의 정밀도로 분석되었고 시료 분석결과, 95% 신뢰구간에서 Na_2O는 5%, K_2O는 1.5%의 정밀도로 분석되었다.

3) 시료 전처리에서 질산의 사용이 가장 높은 흡광도를 보여주었다.

2. 염소 분석결과

1) 시료의 농도가 0.1% 이상의 경우에는 정밀도가 5% 이내로 나타나고 있으므로 세가지 적정법 모두 정량분석이 가능하며 시료의 농도가 0.1% 이하의 경우에는 Mercurimetric법만이 정밀도가 2% 이내로 신뢰성이 높은 정량방법으로 판단되었다.

2) 미량성분을 적정법과 같은 습식분석으로 정확도와 정밀도가 높은 분석결과를 얻기 위해서는 표준화된 분석방법이라 해도 분석자의 숙련과 오랜 경험을 필요로 한다.

〈참 고 문 헌〉

1. Walter Slavin, "Atomic Absorption Spectroscopy", Interscience Publishers, New York (1968).
2. D.A. Skoog, "Principles of Instrumental Analysis", 3rd ed., Saunders College Publishing (1985).
3. D.C. Harris, "Quantitative Chemical Analysis", 2nd ed., W.H. Freeman and Company, New York (1982).
4. C.L. Chakrabarti, "Progress in Analytical Atomic Spectroscopy", Vol. 2, Pegamon Press Inc., New York (1979).
5. I.M. Kolthoff, "Treatise on Analytical Chmistry", 2nd ed., Vol. 7, John Wiley and Sons, New York (1981).
6. B.E.H. Saxberg and B.R. Kowalski, Anal. Chem., 51, 1031 (1979).
7. A. Shatkay, Anal. Chem., 40, 2097 (1968).
8. Varian, "Analytical Methods for Flame Spectroscopy", Varian Techtron pty. Ltd, Springvale (1979).
9. ASTM C114, pp. 122~125.
10. KS L 5120, pp. 19~21.
11. 김영상, 성학제, "ICP-방출분광법의 기초와 응용", 자유아카데미, 서울 (1990).
12. H. Tao, K. Fuwa and Y. Nojiri, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 1074 (1984).
13. K. Toyada, H. Haraguchi, Chem. Lett., 981 (1985).
14. R.A. Nadkarni, Anal. Chem., 52, 929 (1985).
15. 박기채, "기본분석화학", pp. 147~156, 탐구당, 서울 (1984).
16. W.J. Williams, "Handbook of Anion Determination", pp. 296~309, Butterworths, Boston (1979).
17. M. Q. Garner, Anal. Chem., 28, 1655 (1956).
18. 이길상, "무기정량분석화학의 이론과 응용", 동명사, 서울 (1986).
19. ASTM C114, pp. 126~128.
20. ASTM D512, pp. 434~441.
21. F.E. Clark, Anal. Chem, 22, 553, 1458 (1950).
22. F.H. Firsching, Anal. Chem, 32, 1876 (1960).