

ICP-AES에 의한 수중의 금속 산화물 직접분석을 위한 연속흐름 Microwave 용해장치 개발 연구

金濟斗* · 李桂浩 · 金亨昇 · 金東秀 · 朴光奎†

충남대학교 자연과학대학 화학과

†한국전력공사 기술연구원 수화학연구팀

(1994. 4. 27 접수)

The Development of Continuous Flow Method Through Microwave Oven for the Analysis of Metal Oxides in Water by ICP-AES

Youn Doo Kim*, Gae Ho Lee, Hyung Seung Kim, Dong Soo Kim, and Kwang Kyu Park†

Department of Chemistry, Chung Nam National University, Daejeon 305-764, Korea

†Water Chemistry Team, Research Center, Korea Electric Power Corporation, Daejeon 305-380, Korea

(Received April 27, 1994)

요 약. 수중의 금속 산화물을 신속하고 간단하게 용해시킬 수 있는 연속흐름 마이크로파 용해장치를 개발하였다. 이로서 금속 산화물 입자를 용해시키고 동시에 유도결합 플라즈마 분광기(ICP-AES)를 이용하여 ON-LINE으로 분석하는 완전 자동화 분석 장치의 개발이 가능토록 하였다. 연속흐름 마이크로파 용해장치는 개방형 튜브 장치와 억제형 튜브 장치로 구분하여 제작하고 최적화 시험을 수행하였다. 개방형 튜브 용해 장치의 최적조건은 튜브길이 30 m, 마이크로파 출력 20%, 염산 농도 0.6 N, 유속은 3.5 ml/min였으며, 억제형 튜브 용해장치는 튜브 길이 7.2 m, 마이크로파 출력 30%, 염산 농도 0.6 N, 유속 3.1 ml/min였다. 억제형 튜브 용해장치가 개방형 장치에 비하여 용해시간이 3배 정도 단축되었고 용해시킬 수 있는 시료의 농도 범위도 10배 정도 높았다. 제작된 용해장치의 정밀도는 배치식 용기 용해법과 거의 유사한 결과를 나타내어 Fe, Cu는 5% 정도의 상대 표준 편차값을 나타내었고 Zn, Co는 10% 내외로 다소 높게 나타났다.

ABSTRACT. The method described offers rapid and efficient sample preparation using on-line microwave digestion of metal oxides in water sample with direct elemental detection by ICP-AES. The open tubing digestion system(OTD) and the restraint tubing digestion system(RTD) for flow injection(FI) were designed and tested to find the optimum conditions. Comparison of OTD and RTD indicated that RTD was 3 times faster on the digestion time, and 10 times higher on sample mass. Finally, the results of RTD agree well with those by conventional microwave open vessel in all cases and show good precision; Fe and Cu show good with about 5% of RSD, while Zn and Co more or less than 10% RSD.

서 론

화학 분석을 위해서는 시료의 전처리 과정을 통하여 특별한 경우를 제외하고는 거의 모든 시료를 분해시켜 가용성 투명 용액(Clear solution)으로 만들어야 한다. 투명한 용액이 만들어지지 않으면 항상 부의 오차를 수반하여 재현성 있는 결과를 얻을 수 없다. 일반적으로 무기시료는 산을 첨가시켜 용해시

키는데 특별한 경우에는 알칼리를 사용하기도 한다. 산이나 알칼리로 분해되지 않는 경우에는 용제로 용융하여 가용성 염으로 만들기도 하고 이와 같은 전처리로 용해하기 어렵거나 용해되지 않을 경우는 가압 산분해법을 쓰기도 한다^{1,2}. 최근에는 마이크로 파를 시료 용해 방법으로 이용하면서 기존의 시료 전처리법에 비하여 처리시간이 단축되고 첨가 산농

도가 낮으며 소요인력이 적게 드는 등 많은 장점이 있어 크게 각광 받게 되었다³⁴.

시료의 산용해시 Microwave Energy를 Heat Source로 사용한 것은 약 20년전 처음 발표되어³⁴, 1985년 이후부터 널리 알려지게 되었다⁵⁻⁹. 처음 사용한 용해 방법은 개방형 용기였고 이후 밀폐용 용기 사용법으로 발전되어 이에 관련된 논문이 최근까지 꾸준히 발표되고 있다¹⁰⁻¹³. 그러나 밀폐형 용기의 용해 방법이 용해시간을 대폭적으로 감축시켰으나 아직도 여러 단계에 걸친 용액의 분액 과정 등으로 시료의 오염 우려와 인력소요 등의 문제는 계속 있게 되었다.

이러한 문제를 해결하기 위하여 가급적 용해 단계를 단축시켜 시료의 오염 Source를 제거하고 인력을 감축할 수 있는 ON LINE MICROWAVE DIGESTION SYSTEM 구축이 가능하도록 한 Flow Injection 용해장치를 개발하였다. 최근까지 이에 관련한 발표논문은 극소수이며 주로 생물 시료를 대상으로 비교적 강한 산화제와 산 종류를 사용하고 있다. Continuous flow이면서 혈액 중의 중금속을 분석하기 위한 장치가 발표되기 시작하여¹⁴ 최근까지 Stop Flow Microwave 용해장치를 이용한 생물 시료의 용해 연구논문이 발표되고 있다¹⁵⁻¹⁸.

따라서 본 논문에서는 발전소 고압 보일러의 순환수 중에 부유된 금속 산화물의 미입자를 신속하고 간단하게 자동으로 분석할 수 있는 시료 용해장치를 개발하고자 하였다. 수중의 금속 산화물 입자를 Microwave Cavity내에 장착된 미세한 테프론 튜브를 통하여 연속흐름으로 신속하게 용해시키고 이어서 다원소를 동시에 분석할 수 있는 유도결합 플라즈마 분광기(Inductively Coupled Plasma Spectroscopy)를 사용하여 분석하였다.

실 험

연속흐름 Microwave 용해장치 제작. 연속흐름 용해장치는 크게 3부분으로 구성되어 있다. 즉 시료 주입장치, 시료 용해장치인 Microwave Oven 및 냉각장치로 구성되었다. Microwave Oven은 가정용 전자렌지(삼성전자 ModelRE-1550)을 사용하였다. Oven의 내부 Cavity는 23.242 cm³이며 고주파 출력은 650 W이고 발진 주파수는 2450 MHz이다.

용해장치는 2가지 형태로 제작하였다. 즉 Fig. 1과 같이 (a) 개방형 튜브 용해 장치(Open Tubing Digestion System)와 (b) 억제형 튜브 용해장치(Restraint Tubing Digestion System)이다.

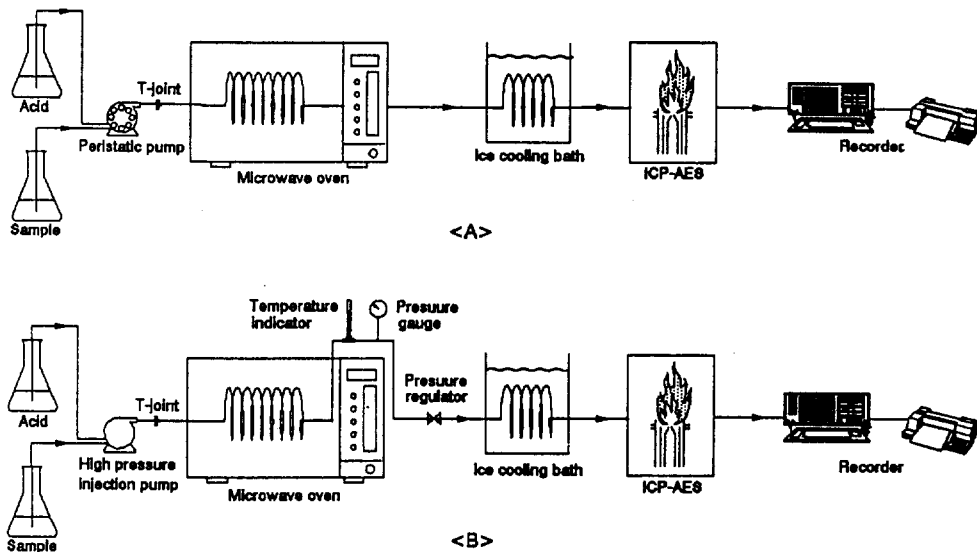


Fig. 1. Schematic diagram of the on-line microwave digestion for FI. (a) Open tubing digestion system, (b) Restraint tubing digestion system.

먼저 개방형 튜브 용해장치는 시료 주입 펌프와 Nalgene의 Teflon PFA 재질(외경은 1/8"이고 내경은 1/16")로 이루어진 용해 튜브 및 냉각장치로 이루어진 간단한 장치이다. 억제형 튜브 용해장치는 테프론 튜브 말단에 Pressure Regulator 밸브를 부착하여 용해 튜브내의 압력을 150 psi 정도 유지하여 튜브내의 온도를 개방형 튜브보다 다소 높게 유지 되도록 제작하였다. 마이크로파 오븐내의 튜브내의 용액의 온도와 압력을 측정하기 위하여 마이크로파 오븐을 빠져 나온 용액이 냉각기에 유입되기 전에 Cole Parmer사의 온도계를 연결하였다. 온도계의 바로 다음에 최대 300 psi까지 측정할 수 있는 Cole Parmer사의 압력계를 온도계와 같은 방법으로 부착하였다. 압력계와 온도계에서 용액과 접촉되는 부분은 모두 테프론으로 코팅되어 있다.

검출기 부분. 용해된 시료의 냉각 후 검출은 유도결합 플라즈마 분광기(이후 ICP라 함)를 사용하여 정량 분석하였다. ICP는 Spectro사의 모델 SPECTROFLAME P로서 Holographic grating type의 Polychromator가 부착되어 64종의 원소를 동시에 측정할 수 있다. 이들 측정 조건은 Table 1과 같다.

시약 및 표준 시료. 모든 시약은 Aldrich사의 특급 시약을 사용하였고 특히 용해용으로 사용된 염산 및 질산은 독일의 Kalr kolb사의 Sub-boiling Distillation을 이용하여 정제하였다. 또한 사용된 증류수는 Barnstead사의 증류기로 생산한 증류수를 사용하였고 순도는 18.1 M Ω 이었다.

금속 산화물이 균일하게 부유되는 표준 시료는 시판되지 않아 이를 직접 제조하였다. 금속 성분은 산업체 주요 설비에 흔히 혼재된 Fe, Cu, Zn, Co 등을 선정하였다. 이들의 표준 시료를 만들기 위하여 제 1급 시약인 Junsei Chemical Co.의 Fe₃O₄, CuO, ZnO, CoO를 정확히 칭량하여 순수에 녹여 Fisher Scientific사의 모델 FS3의 초음파 산란기로 완전히 섞게 하였다. 이렇게 준비한 시료를 50 ml 채취하여 미국의 Spectrex사의 모델 SPC-510의 Particle counter로 측정된 결과 대부분의 입자 크기는 10~17 μ m 정도가 주종을 이루었다.

표준 분석 절차. 시료를 용해장치에 주입하기 앞서 염산(1+1)을 시료 주입 펌프로 1 Cycle 순환시켜 튜브 내부를 깨끗이 씻어준다. 이는 앞 단계

Table 1. Instrumental parameters and analytical conditions for ICP measurements

Maker	Spectro Co. Model SPECTRO-FLAME P, Germany
Plasma source	RF Frequency: 27.12 MHz RF Output Power: Above 2.5 kW RF coil: 3 turn Auto tuning
Sample introducing system	Nebulizer: Meinhard nebulizer Torch: Demountable
Sample uptake rate	0.2 ml/min
Pump	Installed Peristaltic pump with 8 rollers
Coolant gas	20 l/min
Auxiliary gas	0.8 l/min
Carrier gas	0.2 l/min
Data acquisition Polychromator	Simultaneous & Sequential Focal length: 0.75 m Max. Channels: 64 analytical channels Wavelength range: 165~800 nm Grating: 3600, 2400 grooves/mm Grating type: Holographic grating Dispersion: 0.55 nm/mm at first order Resolution: 0.009 nm(165~430 nm) 0.015 nm(430~580 nm) 0.018 nm(580~800 nm)
Monochromator	Focal length: 0.75 m Mount: Paschen-Runge mount Grating density: 2400 grooves/mm Dispersion: 0.55 nm/mm at first order Detectors(PMT): Six(6) Sets

에서의 분석에서 남은 시료가 영향을 줄 우려가 있기 때문이다. 앞 질에서 기술한 방법으로 만든 표준 시료를 산 농도별로 맞추어 시료 주입 펌프로 일정하게 용해 장치인 Microwave Oven으로 테프론 튜브를 통하여 보내졌다. 이때 시료내의 입자(Particulate)가 일정하게 주입되도록 시료 용기의 용액을 자체 제작한 자동 교반기로 계속 교반시켰다. 시료 주입과 동시에 Microwave 전자렌지를 작동시켰으며 아울러 수냉식 냉각장치로 용해되어 나온 시료를 냉각시킨다. 최초 약 20분간 용해되어 나온 시료는 버리고 이후 시료만 50 ml Nalgene사의 P.E병에 모았다.

시험 초기에는 최적조건을 얻을 때까지 검출기로 분석하기에 앞서 50 ml를 0.45 μm 여과지에 Nal-gene사의 Handy 진공 펌프를 사용하여 여과 후 100 배의 현미경을 이용하여 육안 관찰하였고 또한 이 여액을 ICP로 측정하였다.

안전(Safety). 장치 조립 후 전자렌지내의 튜브의 연결은 마이크로파 누출 우려 등으로 가급적 Vent Hole를 이용하여 연결하였다. Microwave Oven에서의 극초단파 누출 여부를 점검하기 위하여 Microwave Survey Meter(Holiday Industries, Model HI 1501: 검출한계 0.01 mW)로 측정한 결과 최대 누출 부위인 Vent 부위에서 0.2 mW/cm로 측정되었다. 이 수치는 가정용 전자렌지의 규제치인 5 cm 이격 거리에서의 5 mW/cm보다 크게 낮은 값이었다¹⁹.

결과 및 토의

앞서 발표된 논문들에 의하여 마이크로파 에너지가 산용액 상태에서 고체시료를 용해시키는데에는 매우 효과적인 것으로 알려졌다¹⁰⁻¹³. 마이크로파는 전자기적 에너지이며 쌍극자의 회전과 이온의 전도성 이동으로 분자 운동을 야기시키는 비이온성 방사선이고 분자구조를 변형시키지 않으면서 매우 빠르게 가열시킨다. 테프론 튜브의 가는관을 사용한 시료 용해장치는 용기 형태보다 효과적임이 발표되고 있다¹⁸. 이는 가는 테프론 튜브내에서는 입자 시료가 잘게 부수어지면서 새로운 입자 표면이 산과 반응하여 보다 쉽게 용해되는 것같이 생각된다. 마이크로파로 시료를 용해시킬 경우 반드시 산이 첨가되어야 한다.

연속흐름 마이크로파 용해장치를 대기압 상태에서 용해시키는 개방형 튜브 용해장치(Open tubing digestion system)와 용해 용액의 온도와 압력을 높일 수 있는 억제형 튜브 용해장치(Constraint tubing digestion system)로 구분 제작하여 이들의 용해 특성 실험을 수중의 금속 산화물 입자를 대상으로 수행하였다. 각 장치의 최적 용해조건을 도출하기 위하여 튜브 길이, 마이크로파 출력, 시료 주입 유속, 산 종류 및 농도 등의 인자별로 시험하고 최적 조건하에서 2종류의 용해장치에 대한 평가 시험을 실시하였다.

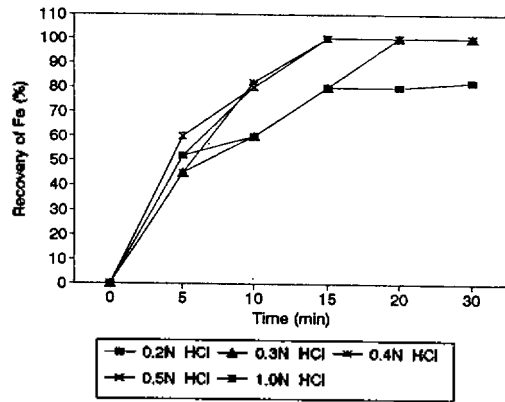


Fig. 2. Effect of operating time and acidity on the recovery of Fe(%) in batch type open vessel system.

배치식 개방형 용기(Open vessel)의 마이크로파 용해장치의 특성 시험. 개방형 튜브 용해장치의 특성 시험에 앞서 상용화된 배치식 마이크로파 용해장치를 이용하여 개방형 용기(Open teflon vessel)에서의 수중의 금속 산화물 용해 시험을 실시하였다. 이때 사용한 시료는 발전소의 보일러 순환수의 실제 시료를 사용하였다. 마이크로 웨이브 장치는 Floyd Incorporated의 제품으로 모델은 RMS-150 Pressure control module이다.

시료의 용해 상태를 산 농도별, 마이크로파 용해 장치의 운전시간별로 변화시키며 시험하여 평가하였다. 100 ml 테프론 용기에 시료를 50 ml씩 따르고 염산으로 산도를 조절하였다. 산 농도는 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 및 1.0 N로 각각 조절하였다. 마이크로파 출력율은 100%로 맞추고 마이크로 용해장치의 작동시간은 5, 10, 15, 20 및 30분으로 각각 조절하여 시험하였다. 회전판에 의하여 테프론 용기를 회전시켰다. 용해 정도를 평가하기 위하여 증발분에 대하여 당초 표선까지 증류수로 채우고 분석 기기는 비교적 낮은 철분 농도이기 때문에 Perkin Elmer의 Graphite furnace AA를 사용하였다. 이 결과는 Fig. 2와 같다. 이 그림에서 보는 바와 같이 최적시간은 15분 그리고 최적 산 농도는 0.4 N로 나타났다.

마이크로파 용해장치의 작동시간 10분부터 용기의 시료가 증발분이 뚜렷하게 나타났는데 당연히 시간이 증가할 수록 증발분도 증가하였다. 또한 같은 조건에서는 산농도가 높을 수록 증발분이 크게 증

가하였다. 즉 20분 동안 시료 용해시 0.2 N일 경우는 최초 량의 약 2/3 정도 증발되었고, 0.5 N일 경우는 약 반 정도 그리고 1.0 N일 경우는 약 1/4 정도 증발함을 보였다. 이는 용해 대상 시료의 마이크로파 흡수 정도가 다르기 때문에 차이가 나는 것으로 생각된다.

개방형 튜브 용해장치(Open tubing digestion system). 개방형 튜브 용해장치에서 용해 효율에 영향을 주는 가장 큰 요소는 용액이 튜브내에 머무르는 체류시간이다. 튜브내에 용액의 체류시간에 영향을 주는 인자는 크게 4가지로 좌우된다. 즉 튜브 길이, 마이크로파 출력, 시료 주입 유량, 산 농도 등이다. 따라서 적절한 체류시간을 갖기 위해서는 이들 인자를 잘 조절하여 튜브내의 용액이 개스를 발생하지 않고 비등하지 않으면서 비교적 높은 온도를 유지할 수 있는 조건이어야 한다.

테프론 튜브 길이에 따른 용해율 비교. 튜브 길이에 따른 용해 효율 시험을 위하여 튜브 길이를 10, 20, 30, 40 및 50 m로 구분하였고 튜브 내경은 1/16"로 한정하여 시험하였다. 앞선 기기 특성 실험에서 마이크로파 출력이 20%일 때가 설비가 가장 안정성이 있고 용액이 비등하지 않으므로 출력은 20%로 시험하였다. 튜브 길이에 따른 용해율의 결과는 Fig. 3과 같다.

튜브의 길이는 Cavity내에서 용액의 체류시간과 가장 관계가 큰 요소이다. 30 m 이상에서는 완전히 용해되었으나 20 m, 10 m에서는 각각 70%, 30%의 용해율에 그쳤다. 30 m 이상에서는 용해된 시료의

비등 현상으로 결과의 재현성이 떨어졌고 역류 현상(Back Pressure)이 자주 발견되었다.

개방형 용기에서 최적 용해에 소요되는 시간이 15분이었다. 개방형 튜브 장치에서는 최적의 튜브 길이는 30 m였으며 이 튜브 길이에 따른 체류시간은 20분이었다. 따라서 개방형 용기에서의 체류시간과 개방형 튜브 장치에서의 체류시간이 거의 일치한 것으로 나타났다.

마이크로파 출력이 용해율에 미치는 영향. 마이크로파 출력을 10, 20, 30, 40, 50%로 변화시키면서 용해 효율의 정도를 시험하였고 그 결과는 Fig. 4와 같다. 일반적으로 베치식에서는 마이크로파 출력이 높을 수록 많은 에너지를 받아서 용액의 온도가 빠르게 높이 올라가기 때문에 용해 효율이 증가하게 되지만, 개방형 용해장치에서는 용해 효율면에서 다른 현상이 발견되었다. 마이크로파의 출력이 높아질 수록 튜브내 온도가 상승하여 체류시간이 짧아진다. 따라서 출력이 30% 이상으로 높아짐에 따라 시료의 온도는 높아지지만 용해 튜브내 체류시간이 짧아 산과 시료가 접촉하는 시간이 짧아져서 시료가 완전히 용해되지는 않았다. 그러나 튜브 길이가 50 m에서는 30% 이상에서도 용해율이 크게 떨어지지 않았으나 50% 이상에서는 비등 현상이 나타남이 관찰되었으며 펌프 쪽으로 Back pressure가 심하게 발생되었다.

그러나 비교적 고출력(40% 이상)에서는 용해 초기부터 입자가 미세하게 깨지는 현상이 관찰되었으나 이 미세한 입자가 완전히 녹지 않고 끝까지 관

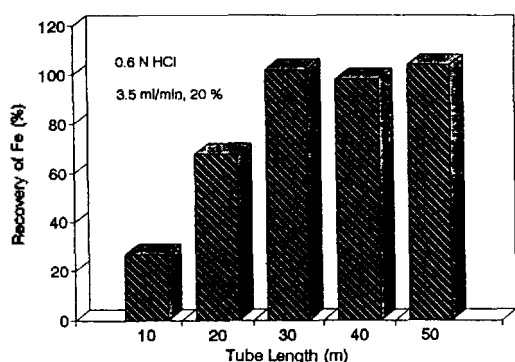


Fig. 3. Effect of tubing length on the recovery of Fe (%) in open system.

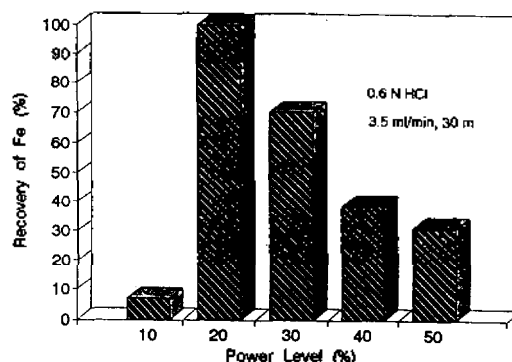


Fig. 4. Effect of microwave power level on the recovery of Fe (%) in open system.

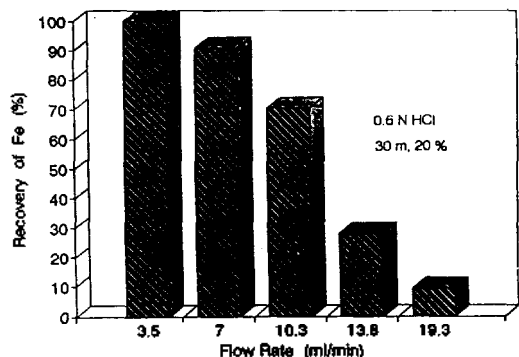


Fig. 5. Effect of flow rate on the recovery of Fe(%).

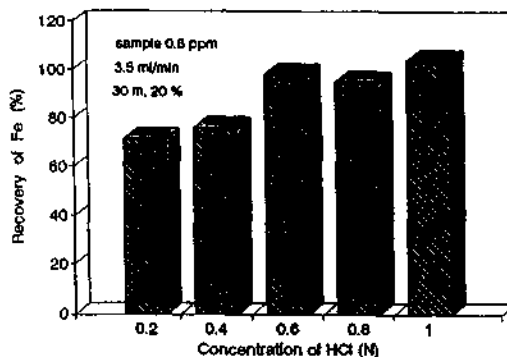


Fig. 6. Effect of concentration of HCl on the recovery of Fe(%) in open system.

찰되었다. 따라서 출력율은 20%가 가장 최적조건으로 도출되었다.

유속이 용해율에 미치는 영향. 유속은 튜브내 유체의 체류시간과 직접적으로 관계가 되고 따라서 시료의 용해율에도 영향을 크게 미친다. 튜브 길이 30 m, 염산 농도 0.6 N, 마이크로파 20%로 조정하고 유속을 3.5, 7, 10.3, 13.8, 19.3 ml/min 변화시키면서 유속이 용해율에 미치는 영향을 시험한 결과 최적 유속은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 3.5 ml/min으로 나타났다. 유속이 너무 빠르면 체류시간이 너무 짧아 산과 시료의 반응시간이 너무 짧아지기 때문에 완전히 용해되지 않고, 너무 느리면 측정시간이 과다하게 소요되고 튜브내에 비등 현상 등으로 재현성이 상당히 떨어졌다.

산 종류 및 농도가 용해율에 미치는 영향. 마이크로파를 이용하여 시료를 용해시킬 때 사용된 산과 마이크로파와의 관계에 대한 이론은 아직 정립되어 있지 않고 완전히 실험의 결과로만 알려지고 있다. 산이 첨가되지 않고 마이크로파만에 의해서는 시료가 완전히 용해되지 않는다. 산을 첨가하지 않고 준비된 시료를 마이크로파만 조사하여 분석한 결과 철산화물은 9.6%, 구리 산화물은 10.1%, 아연 산화물은 33.3% 그리고 코발트 산화물은 전혀 용해되지 않았다. 대부분 수중의 금속 산화물을 용해시키기 위해서는 질산이나 염산 또는 그 혼합산 등을 첨가하여야 한다. 본 연구에서는 비교적 저농도의 금속 산화물을 용해시키는 목적이므로 저농도의 질산과 염산을 사용하여 시험하였고 혼합산이나 과염소산, 황산 등은 검출기쪽에 매트릭스 영향을 주기 때문에

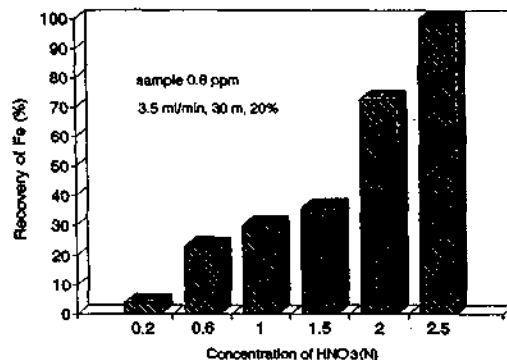


Fig. 7. Effect of concentration of HNO₃ on the recovery of Fe(%) in open system.

제외시켰다^{20,21}.

본 실험에서는 염산의 농도를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 N로 정하여 비교 시험하였다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 준비된 시료에 대하여 산 농도는 0.6 N 이상에서 용해되는 것으로 나타났다. 금속 산화물을 용해시키는데 염산을 마이크로파로 여기시키면 매우 이상적으로 반응하는 것 같다.

질산 농도에 따른 용해 효율을 시험하기 위하여 농도를 0.2, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 N로 조절하여 시료의 용해 정도를 비교하였다. 실험 결과는 Fig. 7과 같다. 이 결과 2.5 N가 최적의 산농도로 도출되었으며 이는 염산의 최적 농도 0.6 N보다 상대적으로 매우 높은 농도를 요구하였다.

억제형 튜브 용해장치(Constraint tubing digestion system). 억제형 튜브 용해 장치는 원래 개방형 튜브 용해장치의 단점인 장시간 소요되는 용해시간

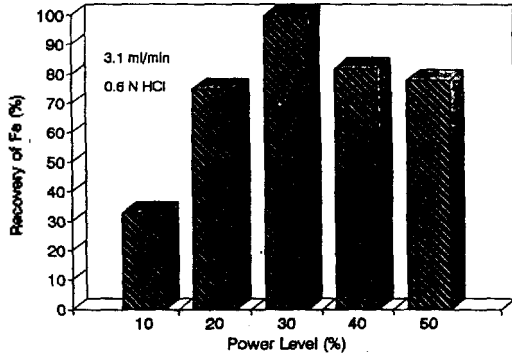


Fig. 8. Effect of microwave power level on the recovery of Fe(%) in restraint system.

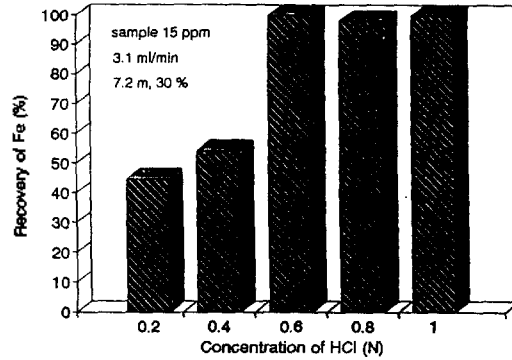


Fig. 9. Effect of concentration of HCl on the recovery of Fe(%) in restraint system.

과 용해 가능 시료 농도가 크게 제한 받는 점 등을 보완하기 위하여 고안되었다. 시료의 용해 속도는 온도의 함수이므로 용해 튜브내의 용액 온도를 높이기 위하여 튜브의 말단에 억제 밸브를 부착하여 튜브내의 압력을 다소 올려주었다. 따라서 제작한 설비가 견딜 수 있는 최대 압력과 온도를 유지하는 조건의 도출 시험이 중요한 조건이다. 최적의 압력과 온도를 유지하기 위하여 마이크로파 출력, 산 농도 등으로 구분하여 시험하였고, 아울러 용해시킬 수 있는 최대 시료 농도 등을 시험하였다.

마이크로파 출력이 용해율에 미치는 영향. 10 ppm 정도의 시료에 염산 0.6 N로 조정하고 시료 주입 유량 3.1 ml/min으로 하여 마이크로파 출력을 10, 20, 30, 40, 50%로 변화시키면서 시험한 결과는 Fig. 8과 같다. 마이크로파 출력이 40% 이상에서는 시간이 경과됨에 따라 가스를 방출하는 비등 현상이 나타나기 시작하여 압력이 크게 올라갔다. 따라서 설비가 안전 압력으로 유지되도록 Discharge needle 밸브를 열어주면 압력은 떨어지나 용액의 체류시간이 짧아지고 압력과 온도가 안정적으로 유지되지 않았다. 출력을 10%에서는 압력이 40~50 psi였고 온도가 45~50°C로서 설비는 매우 안정되었으나 대상 시료를 용해시키기에는 미약한 온도였다. 출력을 20%에서는 10%보다는 온도가 크게 높아져 120~125°C를 나타냈고 압력은 105~110 psi를 나타냈고 금속 이온 회수율도 크게 향상되었다. 출력을 30%에서는 온도가 130~140°C였고 압력도 110~120 psi를 나타냈으며 금속이온의 회수율도 거의 100%로

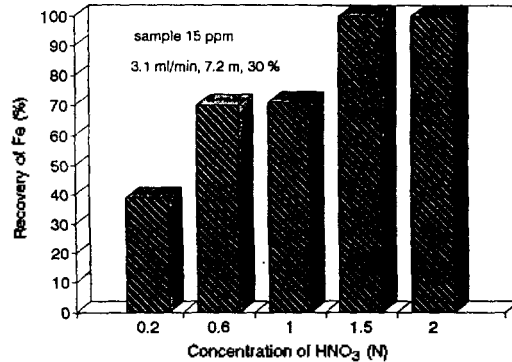


Fig. 10. Effect of concentration of HNO₃ on the recovery of Fe(%) in restraint system.

완전히 시료가 용해됨을 나타냈다. 장시간 설비의 운전에도 재현성 있게 안정됨을 보였다. 용해 튜브의 길이는 Nalgene사 제품의 테프론 튜브를 이용하여 720 cm로 고정하여 사용하였다.

산 농도가 용해율에 미치는 영향. 개방형 용해 튜브 장치에서와 같이 산의 종류는 염산과 질산을 각각 사용하여 시험하였다. 금속이온 농도가 15 ppm의 시료를 대상으로 염산을 사용한 경우는 산 농도 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 N로 구분하여 시험한 결과 시료 최적 산 농도가 Fig. 9와 같이 0.6 N로 나타났다. 시료의 농도가 개방형 튜브보다 약 10배 정도 높아 졌지만 요구되는 산 농도는 0.6 N로 같았다. 한편 질산의 경우도 산 농도를 0.2, 0.6, 1.0, 1.5 N로 구분하여 15 ppm의 시료를 대상으로 시험하였고 이의 결과는 Fig. 10과 같이 1.5 N가 되어야 완전히 용해됨을 보였다. 이는 개방형 튜브 용해장치에서의 산

농도 2.5 N보다는 크게 낮아진 농도였다. 개방형 튜브 용해장치에서는 염산보다 질산이 보다 고농도를 요구했으나 억제형 튜브 용해장치에서는 질산이 염산 농도보다 크게 높지 않는 특성을 보였다.

금속 산화물 종류에 따른 용해 특성. 금속 산화물의 종류에 따른 산 농도별 용해 특성을 억제형 용해장치에서 시험하였다. 철, 구리, 아연, 코발트 산화물을 염산으로 0.2, 0.4, 0.6 N로 산도를 조정하여 시험한 결과는 Fig. 11과 같다. 금속 종류별 용해 경향은 아연이 가장 잘 녹고 다음에 코발트, 구리 순이었다. 철산화물이 가장 용해율이 낮았으나 산 농도 0.6 N에서는 완전히 용해되었다.

용해장치의 최적조건 선정. 제작한 용해장치의 최적조건 도출 시험을 마이크로파 출력, 용해 튜브 길이, 시료 주입 펌프 유량 그리고 첨가된 산의 농

도에 따른 최적 조건별 시험 결과를 종합하면 Table 2, 3과 같다.

앞서 기술한 제조 방법으로 만든 4가지의 금속 산화물(Fe, Cu, Zn, Co)의 표준 시료를 본 시험 조건으로 분석하는데 소요되는 시간은 개방형 튜브의 경우 용해시간이 20분이고, 억제형 튜브의 경우 6분 정도 소요되었다. 검출시간은 분석기기를 ICP로 사용하여 1분 정도 소요되었다. 한편 용해시킬 수 있는 최대 시료 농도는 개방형 튜브의 경우 15 ppm 정도이고 억제형의 경우 15 ppm 정도였다.

정밀도 및 정확도. 제작된 용해장치의 정밀도를 직접 평가하는 것은 공인된 SRM(Standard Reference

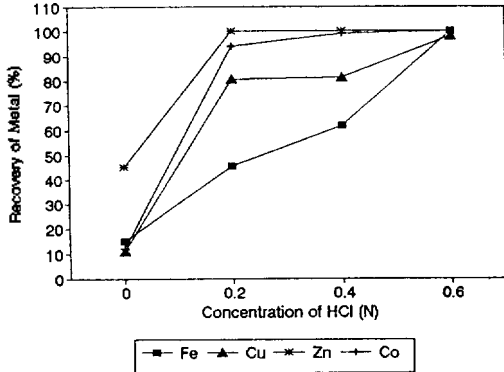


Fig. 11. The characterization of dissolution rate of each metal oxide in restraint system.

Table 2. The optimum conditions of open tubing digestion system

- Microwave power rate: 20%
- Flow rate: 3.5 ml/min
- Acid concentration: 0.6 N of HCl, 2.5 N of HNO₃
- Length of tubing: 30 m
- Analysis instrument: inductively coupled plasma spectroscopy

Table 3. The optimum conditions of restraint tubing digestion system

- Microwave power rate: 30%
- Flow rate: 3.1 ml/min
- Acid concentration: 0.6 N of HCl, 1.5 N of HNO₃
- Length of tubing: 720 cm
- Analysis instrument: inductively coupled plasma spectroscopy

Table 4. Results obtained in the determination of Fe, Cu, Zn and Co (Concentration: mg/l)

Run No.	Open teflon vessel				Restraint tubing digestion system			
	Fe	Cu	Zn	Co	Fe	Cu	Zn	Co
1	1.739	1.253	1.080	0.367	1.786	1.411	0.915	0.355
2	1.759	1.422	1.102	0.360	1.821	1.448	1.239	0.438
3	1.537	1.461	1.054	0.384	1.799	1.388	1.039	0.369
4	1.721	1.393	1.088	0.379	1.932	1.235	1.155	0.375
5	1.699	1.244	1.261	0.406	1.884	1.429	1.187	0.356
6	1.698	1.396	1.031	0.413	1.623	1.231	1.061	0.361
7	1.817	1.330	0.989	0.340	1.711	1.365	1.112	0.374
8	1.939	1.409	0.970	0.439	1.438	1.394	0.871	0.420
AVG	1.739	1.364	1.072	0.386	1.749	1.363	1.072	0.381
RSD(%)	6.1	5.5	7.8	7.7	6.0	5.8	11.2	7.6

nce Material)이 없는 관계로 불가능하였으나 앞서 기술한 표준 시료 제조 절차에 따라 준비한 4종류의 산화물이 포함된 시료를 개방형 및 밀폐형 테프론 용기를 이용하여 용해시킨 것과 본 실험에서 제작한 억제형 튜브 용해장치를 이용하여 최적 조건으로 8회 분석한 결과는 Table 4와 같다. 이들 4가지의 금속 산화물들을 측정된 결과는 약 10% 이내의 상대 표준편차값을 나타내어 정확도가 양호한 것으로 나타났다. 억제형 튜브 용해장치의 정밀도가 개방형 튜브 용해장치보다 다소 좋게 나타났으나 그 차이는 크지 않았다. 이는 튜브내 용해액의 온도를 높게 유지하면서 신속하게 시료를 완전히 용해시키기 때문인 것으로 생각된다. Zn 이온의 RSD값이 비교적 높은 것은 시료중 ZnO의 비중이 다른 산화물에 비하여 낮기 때문에 시료 주입 펌프로 주입시 균일하게 주입되지 않기 때문인 것으로 생각된다.

결 론

수중의 금속 산화물을 신속하고 간단하게 용해시킬 수 있는 연속흐름 마이크로웨이브 용해장치를 개발하였다. 이 용해장치는 개방형 튜브 용해장치와 억제형 튜브 용해장치로 구분하여 제작 시험하였다. 억제형 튜브 용해장치가 개방형 장치보다는 많은 장점이 있음을 알 수 있다. 분석시간은 3배 정도 단축되었고, 용해시킬 수 있는 시료 농도의 범위도 10배나 높아졌다. 이 장치는 기존의 습식 또는 건식 회화 용해법이나 베헤식 마이크로파 장치 용해법보다는 용해 절차가 간단하고 분석의 오차도 적을 뿐만 아니라 시료 용해시간이 대폭적으로 단축되었다. 대부분의 금속 산화물은 거의 같은 조건으로 용해가 가능하고 재현성도 좋은 편이다.

용해장치에서 용해된 시료를 On-Line으로 ICP에 주입하여 분석할 수 있도록 ON-LINE ICP-AES 분석 장치를 확립하였다. 이로써 수중의 금속 산화물 입자를 용해시킴과 동시에 분석 기기를 이용하여 분석하는 완전 자동화 분석 장치의 개발이 가능토록 하였다.

인 용 문 헌

- Gorsuch, T. T. *The Destruction of Organic Matter*; Pergamon Press: Oxford, New York, 1970.
- Minczewski, J.; Chwastowski, J.; Dybczynski, R. *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*; Ellis Harwood Ltd., Halsted Press: Chichester, 1983.
- Abu-Samra, A.; Morris, J. S.; Koirtiyohann, S. R. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1475.
- Abu-Samra, A.; Morris, J. S.; Koirtiyohann, S. R.; Environ, J. *Sci. Health* **1975**, *9*, 297.
- Tatro, M. E. *Spectroscopy* **1986**, *1*, 18.
- Borman, S. A. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1424A.
- Borman, S. A. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 745A.
- Matusiewicz, H.; Sturgeon, R. E. *Prog. Anal. Spectroscopy* **1989**, *12*, 21.
- Lamothe, P. J.; Fries, T. L.; Consul, J. J. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1881.
- Smith, F.; Cousins, B.; Bozic, J.; Flora, W. *Anal. Chem. Acta* **1985**, *177*, 243.
- Nakashima, S.; Sturgeon, R. E. *Analyst* **1988**, *113*, 159.
- Buresch, O.; Honle, W. *Anal. Chem.* **1987**, *82*, 328.
- Kojima, I.; Uchida, T.; Iida, C. *Anal. Sci.* **1988**, *4*, 211.
- Burguer, M.; Burguera, J. L. *Analitica Chimica Acta* **1986**, *179*, 351.
- De La Guardia, M.; Salvador, J. *Flow Injection Anal.* **1988**, *5*, 2, 121.
- Carbonell, V.; De La Guardia, M. and Salvador, *Analytica Chimica Acta* **1990**, *238*, 417.
- Vassili Karanassios, F. H. Li. B. Liu; Salim, E. *D. J. Anal. At. Spectrom.* **1991**, *6*, 457.
- Haswell, S. J.; David Barclay, *Analyst.* **1992**, *117*, 117.
- Morales, A.; Pomares, F.; De La Guardia, M.; Solvadoo, *J. Anal. At. Spectrom.* **1989**, *4*, 329.
- Yoshimura, E.; Suzuki, H.; Yamazuki, S.; Toda, S. *Analyst.* **1990**, *115*, 167.
- Marichy, M.; Mermet, M.; Mermet, J. M. *Spectrochim Acta* **1990**, *45B*, 1195.