

= 단 신 =

침전법과 ICP-AES법에 의한 철강 시료 중 Boron의 분석

임헌성 · 이석근*

한국화학연구원 분석실
(2002. 2. 6. 접수)

Determination of Boron in Steels by Precipitation Method and ICP-AES

Heon-Sung Lim and Sueg-Geun Lee*

Chemical Analysis Laboratory, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-606, Korea
(Received Feb 6, 2002)

Abstract : The new useful method for the direct determination of trace boron in iron matrix was studied by applying the precipitation of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and ICP-AES. Optimum pH range was 11 ~ 12.5. Linear concentration range of boron was 0.01 ~ 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ in 5000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ solution as iron.

Key words : boron analysis, ICP-AES

1. 서 론

붕소는 식물체 및 암석 등 자연에 미량의 농도로 폭 넓게 분포되어 있으며, 주로 붕산염 형태로 존재한다. 붕소 화합물은 세라믹 및 관련산업에 매우 중요하며 이는 세라믹의 가스특성에 중요한 역할을 할 뿐만 아니라 금속 산화물의 용융점을 낮추는 역할도 한다. 또한 굴절률 및 팽창계수에 영향을 미치므로 물질 중의 붕소의 함량은 중요한 역할을 하며, 이들의 분석방법은 많은 연구가 이루어져 있다.^{1~10}

특히 철강 중 10^{-3} ~ $10^{-4}\%$ 정도의 미량 붕소는 강도 및 인장력 등 철강의 물리적 재료 물성에 영향을 미치는 매우 중요한 원소로 알려져 있다.⁵ 따라서 철강 및 철의 합금에서 붕소를 정확히 분석하는 것은 이러한 재료의 물성을 향상시키는 중요한 요소이다. 그러므로 이러한 철 합금 등에서 붕소를 분석하는 방법들이 많은 연구가 진행되고 있고,^{5,9~14} 철강 제조시 붕소는 맨 먼저 분석해야 할 중요한 원소로 $\mu\text{g/g}$ 수준의 분석

기술이 요구되고 있다. 분광학적으로는 curcumin 또는 carminic acid를 진한 산성용액에서 붕소와 반응시켜 발색정도를 관찰하거나 methylene blue 등을 사용하여 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 정도의 미량 붕소를 정량하는 방법이 주로 사용되고 있다.¹⁹ 그러나 이 방법은 일반적인 붕소 분석 방법이지만, 정밀하고 정확하며 재현성 있는 결과를 얻기 위해서는 많은 시간과 복잡한 여러가지 분석조작들이 요구되어진다. 이에 비하여 ICP-AES법은 붕소를 분석하는 데는 빠르고 감도가 매우 좋은 분석법이다. 하지만 매질이 철인 경우에 있어 붕소의 방출 분석선인 249.77 및 249.68 nm는 철의 분석선인 249.78 및 249.65 nm와 분광학적으로 분석선이 겹침현상으로 인하여 정확한 분석을 행하는 데 있어 문제점이 되고 있다. 따라서 여러 연구자들은 매질에서 철을 흡착제 및 이온 교환 수지를 이용하여 철만을 선택적으로 제거하기도 하며,¹⁵ 시료를 산 촉매하에서 알콜과 반응시켜 methyl borate로 한 다음 증류에 의하여 매질과 분리를 하거나 이온교환능을 가진 물질로 컬럼을 제작하여 분리하지만 이에 따른 장치 등이 필요하고 많은 시간과 노력이 소요된다.^{5,12,16,17,20,21}

본 연구에서는 철강 시료를 산에 용해시킨 후 알칼

* Corresponding author

Phone : +82-(0)42-860-7710 Fax : +82-(0)42-860-7704
E-mail : leesg@kricr.re.kr

리로 철을 침전시켜 분리 제거하고, 미량 농도의 붕소를 ICP-AES법으로 신속 정확하게 분석할 수 있는 가능성을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

본 실험에 사용된 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광분석기는 Jobin-Yvon 사의 Ultima-C 모델이며, 자세한 사양 및 가동 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Experimental conditions for ICP-AES

Description	Condition
Instrument	Jobin-Yvon Ultima C
R.F. frequency	40.68 MHz
Operating power	1000 W
Plasma gas flow rate	11 L/min
Torch type	Demountable torch
Nebulizer type	Glass concentric nebulizer
Spray chamber	Cyclonic spray chamber
Nebulizer pressure	2.84 bar
Sample flow rate	1 L/min
Pump speed	20 rpm
Pressure of the manometer of argon	6 bar
Monochromator conditions	
Grating	2400 grooves/mm double order
Entrance slit	20 μm
Exit slit	15 μm
Focal length	1000 mm
Spectral line(Boron)	249.773 nm

본 실험에 사용한 염산 및 질산은 동우반도체의 반도체급 시약을 사용하였고, 수산화칼륨 및 산화철은 Merck제를 사용하였다. 침전을 제거하기 위해 사용한 여과지는 Whatman #40을 사용하였고, 붕소의 표준용액은 Spex사제 1000 $\mu\text{g/ml}$ 표준용액을 희석하여 사용

하였으며, 실험에 사용된 물은 Millipore Milli-Q를 2차 통과한 탈 이온수로서 비저항이 18.2 M Ω /cm 이상인 것을 사용하였다. 실험에 사용된 용기는 모두 테프론 및 Quartz로 된 재질을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 붕소의 농도에 따른 회수율 조사

산화철에 붕소 표준액을 0.01~1.0 $\mu\text{g/ml}$ 의 농도가 되도록 가한 후, 산화철을 용해시키기 위해 진한 염산 20 ml를 가하고 열판에서 자석막대를 이용하여 저으면서 용해시켰다. 이때 전처리후 철의 농도는 5000 $\mu\text{g/ml}$ 이 되도록 하였다. 용해 후 냉각한 다음 KOH를 사용하여 pH를 11.5로 조절한 후 일정한 부피로 한 다음 여과하여 붕소의 농도를 분석하였다.

2.2.2. pH의 변화에 따른 붕소의 회수율 조사

산화철에 붕소 표준액을 0.1 $\mu\text{g/ml}$ 의 농도가 되도록 가한 후 염산 20 ml를 가하여 용해시켰으며 철의 농도는 5000 $\mu\text{g/ml}$ 가 되도록 하였다. 용해 후 냉각시킨 다음 KOH를 사용하여 pH를 8부터 13까지 조절한 후 일정한 부피로 한 다음 여과하여 붕소의 농도를 구하였다.

2.2.3. 철의 농도에 따른 붕소의 회수율 조사

철의 농도를 0.1% 부터 1.0%까지 변화시키면서 철의 농도에 따른 붕소의 회수율을 구하였다. 또한 시료로 여러 가지 원소들이 함유되어 있는 스테인레스강을 전처리하여 실질시료에서의 회수율을 구하였다. 이때 붕소의 농도는 0.1 $\mu\text{g/ml}$ 로 하였고, pH는 KOH를 사용하여 11.5로 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

붕소의 가장 감도가 좋은 분석선인 249.773 nm는 철의 농도가 약 10 $\mu\text{g/ml}$ 이상에서부터 영향을 받기 시작하였다. 따라서 철이 함유된 용액에서 붕소를 정확하게 분석하기 위해서는 철의 농도를 대략 10 $\mu\text{g/ml}$ 이하로 조절해야만 한다.

Fig. 1에서와 같이 붕소의 농도 범위가 0.01 ~ 1.0 $\mu\text{g/ml}$ 이며 방해 매질로써 철의 농도가 5000 $\mu\text{g/ml}$ 일 경우, 수산화철 침전으로 철을 제거한 여액에서 붕소의 농도를 분석한 결과 우수한 직선성을 얻었다. 실제

시료 분석시 검정곡선도 시료의 매질과 같게 하여 침전법을 사용하면 우수한 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

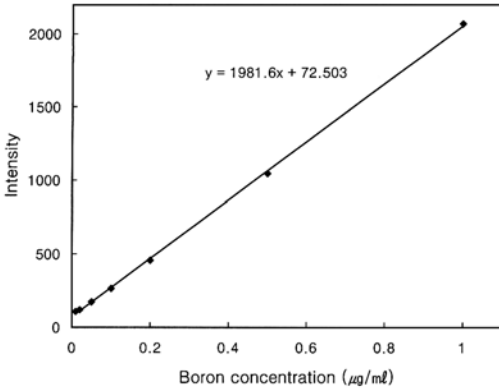


Fig. 1. Calibration curve for boron(0.01 ~ 0.1 µg/ml) in iron matrix(5000 µg/ml) at pH 11.5.

Fig. 2에서는 철 중에 함유되어 있는 붕소의 회수율을 pH 변화에 따라 조사한 것으로, 철을 산으로 용해하고 용해된 철을 KOH로 침전시켜 제거할 때 pH에 따른 붕소의 회수율을 비교하였다. 그림에서 보는 바와 같이 pH가 8 근처에서는 약 25%로 가장 낮은 회수율을 나타내었고 10 이상에서부터 회수율이 급격히 증가하였다. 따라서 최적의 조건을 위해서는 시료 및 검정곡선용 물질도 동일 조건으로 pH를 11 이상으로 유지하여야 한다. pH를 조절후 생성된 침전을 여과하여 여액을 분석하게 되면, 철에 의한 방해물을 제거할 수 있으므로 정확한 분석이 가능하게 된다. pH를 13 이상으로

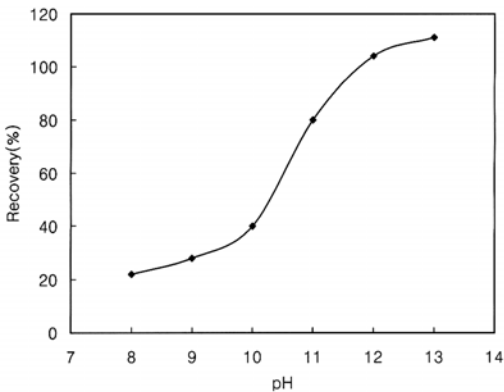


Fig. 2. Effect of pH for the recovery of boron(0.1 µg/ml) in iron matrix(5000 µg/ml).

조절하면 오히려 철 이온이 붕소 분석에 양의 오차를 유발할 수 있다. 그러므로 시료와 검정곡선용 물질의 pH를 일정하게 하여야 하며 범위는 11~12.5로 조절하여야 한다. 본 실험에서는 곡선의 기울기와 ICP-AES의 분무효율을 고려해 11.5를 선택하였다.

Fig. 3에서는 철의 함량에 따라 붕소의 회수 정도를 나타낸 것으로 철의 농도가 증가함에 따라 회수율이 조금씩 감소하는 것을 확인할 수가 있다. 따라서 시료를 분석 시 시료량을 표준물질의 시료량과 동일하게 하여 시료 전처리를 하는 것이 보다 정확한 분석을 할 수 있을것으로 사료된다.

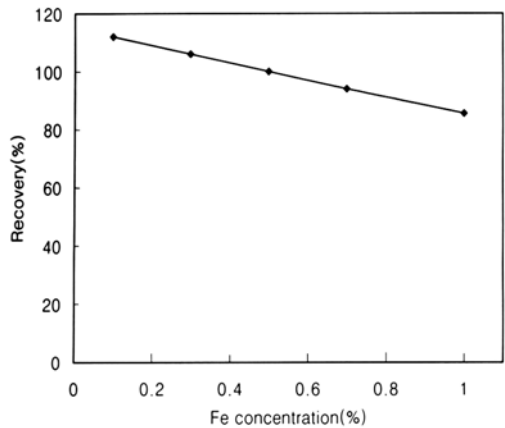


Fig. 3. Effect of iron concentration for the recovery of boron(0.1 µg/ml) at pH 11.5.

Table 2에서는 스테인레스강을 0.5 g, 1.0 g을 취하고 붕소 표준액을 첨가한 것과 첨가하지 않은 것을 동시에 염산 20 ml를 가하여 완전 용해시키고 pH를 11.5로 하여 분석한 후, 붕소를 첨가한 시료의 분석결과와 붕소를 첨가하지 않은 분석결과의 차이를 첨가한 붕소의 회수율로 나타낸 것으로써 우수한 결과를 나타내었다. 스테인레스강은 크롬, 니켈, 망간 등이 약 30% 이상 함유되어있는 물질로써 붕소의 분석에 다른 원소의 영향이 없다는 것을 알 수 있다.

Table 2. Recovery of boron spiked to the samples (stainless steel) prior to digestion (Boron: 10 µg, pH=11.5)

Sample size(g)	0.5	1.0
Recovery(%)	100±3	101±3

시료를 용해시키기위해 산을 사용할 경우, 염산과 염산 이외의 산을 혼합하여 사용하면 5~20%의 발광 세기의 증가를 확인할 수 있었으나 혼합비가 적정하지 못하면 오히려 바탕값의 증가를 유발한다. 특히 인산의 경우, 붕산과 반응하여 B-O-P의 network을 가진 boronphosphate의 음이온을 형성한다고 알려져 있으므로¹⁸ 인산의 혼합산을 사용할 경우, 높은 붕소의 회수율을 나타낼 것으로 예상할 수 있다. 그러나 본 실험에서는 인산이 약 0.5 ml 이상 함유되었을 때 수산화철의 생성을 방해하여 철이 수산화철로 침전되어 제거되지 아니하고 이온상태로 용액 중에 존재하게 되었다. 이는 바탕값의 증가 뿐만 아니라 붕소 분석선의 강도에 영향을 주었다.

4. 결 론

철강 중 미량의 붕소는 재료의 물리적 성질에 영향을 미치는 매우 중요한 원소이므로 미량의 붕소를 신속 정확히 분석하는 것은 재료 특성을 향상시키는 중요한 요소이다. 본 연구에서는 철강 시료를 산에 용해시키고 용해된 철 산용액에 알칼리 물질(KOH)을 이용하여 철 및 금속원소를 수산화물로 침전시켜 붕소만을 선택적으로 분광학적 방해없이 분석하였다. 이때 적정 pH는 11 ~ 12.5로 확인되었으며, 이때 철은 수산화철로 99.8% 이상 제거되었다. 스테인레스강을 시료로 하여 분석하였을 경우 100%의 회수율을 나타내었다. ICP-AES 방법으로 특별한 매질의 분리 장치없이 철 용액 중 낮은 농도의 붕소를 분석할 수 있었다.

참고 문헌

1. R. Kucharkowski, E. Müller and D. Wüstkamp, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **355**, 256(1996).
2. R. N. Sah and P. H. Brown, *Microchem. J.*, **56**, 285 (1997).
3. H. Wang, Y. Chen and J. Wang, *Microchem. J.*, **53**, 88(1996).
4. R. N. Sah and P. H. Brown, *Plant and Soil*, **193**, 15 (1997).

5. A. G. Coedo, T. Dorado, E. Escudero and I. G. cobo, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 827(1993).
6. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**, 1185(1997).
7. J. R. Castillo, J. M. Mir, C. Martinez and C. Bendicho, *Analyst*, **110**, 1435(1985).
8. M. W. Pritchard and J. Lee, *Anal. Chim. Acta* **157**, 313(1984).
9. S. Sánchez-Ramos, M. J. Medina-Hernández and S. Sagrado, *Talanta*, **45**, 835(1998).
10. S. Sánchez-Ramos, F. Bosch-Reig, J. V. Gimeno-Adelantado, D. J. Yusá-Marco, A. Doménech-Carbó and J. A. Berja-Pérez, *Spectrochim. Acta Part B*, **55**, 1669(2000).
11. C. S. Kavipurapu, K. K. Gupta, P. dasgupta, N. N. Chatterjee and L. P. Pandey, *Analisis*, **21**, 21(1993).
12. T. Yamane, Y. Kouzaka and M. Hirakawa, *Talanta*, **55**, 387(2001).
13. A. G. Coedo, T. Dorado, B. J. Fernandez and F. J. Alguacil, *Anal. Chem.*, **68**, 991(1996).
14. S. Evans, U. Krähenbühl, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **349**, 454(1994).
15. Q. Jin, H. Zhang, F. Liang and W. Yang, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 331(1996).
16. J. Ciba and B. Smolec, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **348**, 215(1994).
17. D. R. Anderson and C. W. Mcleod, *Anal. Proc.*, **25**, 67(1988).
18. X. Li-qiang and R. Zhu, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **325**, 534(1986).
19. ASTM Method D3082, "Standard Test Methods for Boron in Water", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1985.
20. ASTM Method E350, "Standard Methods for Chemical Analysis of Carbon Steel, Low-Alloy Steel, Silicon Electrical Steel, Ingot Iron, and Wrought Iron", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1985.
21. R. Novozamsky, R. van Eck, J.J. van der Lee and V.J.G. Houba, *Atom. Spectrosc.*, **9**(4), 97(1988).