

= 단신 =

거름종이가 미량 분석 결과에 미치는 영향

임헌성 · 이석근*

한국화학연구원 분석실
(2003. 2. 14. 접수, 2003. 2. 26 승인)

The Effect of Filter Paper on the Results of Trace Analysis

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. 14, 2003, Accepted Feb. 26, 2003)

Abstract : Analytical chemists frequently use filter papers during the course of experiments without any hesitation. However, the results of analysis could be deteriorated by the various ions which are extracted from filter papers. In some filter paper made for qualitative use, about 300 μg sodium and many other cations were detected. Although the quantities of contaminants was low in the filter paper made for quantitative use, significant amount of Fe, Si, Al, Cu and Zn was detected as well as alkali element. Many cations and anions were also detected in the filtrate obtained from the glass fiber filter.

Key words : filter paper

1. 서 론

여러 가지 시료의 전처리 과정에서 많은 경우 거르기작업이 필요하게 되며 이때 거름종이 (filter paper)를 사용하게 된다. 특히 미량의 성분을 분석할 때는 거름종이의 선택이 매우 중요하다. 미량이라도 부유물질들은 분석하려는 목적 성분의 분석결과에 방해가 될 뿐만 아니라 분석기기의 도입시스템에 문제를 야기하기도 한다. 이러한 입자들은 물리적, 화학적으로 방해를 일으킨다. 예를 들면 AAS 및 ICP 등의 도입관에 영향을 주어 일정한 시료 용액의 흐름을 방해할 뿐만 아

니라 nebulizer 등을 막거나 분무효율을 저하시키는 요인이 되기도 한다. 또한 UV/VIS 등 분광법에서 입자성 물질들이 함유되어 있으면 입사빔에 방해를 일으켜 정량적인 분석결과에 오차를 유발하게 된다.

거름종이의 섬유상 조직은 모세관 시스템을 형성하고 있으며, 셀룰로오스 등 천연물 또는 합성 유기·무기 섬유조직으로 구성되어 있으며, 특별한 성능을 얻기 위하여 부분적으로 화학적 처리를 하거나 합성수지를 침투시켜 용도에 맞게 사용하고 있다. 또한 거름종이를 제조 후 강산으로 처리하여 불순물인 금속원소들을 가능한한 제거하여 정성용은 약 0.06%, 정량용의 경우 ashless grade는 0.01%~0.007%, hardened ashless grade는 0.006% 정도로 ash 함량을 최대한 줄였으나 거름종이 종류마다 제조사마다 차이가 있다.

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

이러한 filter paper는 침단화 되어가는 분석기기가 극미량의 농도를 정확히 분석할 때 미량 분석용으로는 미흡한 실정이다. 미량의 농도를 정확히 분석하려면 분석 목적 성분에 대한 과학적인 분석법이 이루어져야 하며, 감도가 우수한 분석기 뿐만 아니라 주변환경이 준비되어져야만 한다. 따라서 시료를 분석기기에 도입하기 전까지 정량적으로 처리를 하여야 하며 사용하는 기구 등도 정량적으로 사용될 수 있는 상태여야 한다.

특히 이러한 미량 성분 분석시 의심없이 사용할 수 있는 거름종이는 사용시 더욱 주의를 기울여야 한다. 부유성 입자들을 제거하기 위하여 여과할 때, 거름종이에 함유되어 있는 상당량의 원소들이 동시에 용출되어 분석결과에 영향을 미치기도 한다. 특히 산으로 전처리된 시료 용액은 쉽게 거름종이의 원소들을 용출할 수 있다. Glass fiber filter는 여러종류의 이온들이 다량으로 용출될 수 있으므로, 시료를 용출·여과하여¹⁶ 미량 농도 분석시 더욱 큰 오차로 분석결과에 영향을 미칠 수 있다.

본 연구는 미량 분석시 보통 사용하는 정성 및 정량용 거름종이 몇 종류에 대하여 양이온 및 음이온의 용출시험을 행하고 이의 결과가 분석결과에 어떤 영향을 미칠 수 있는지를 연구하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

본 실험에 사용된 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광분석기는 Jobin-Yvon (JAC)사의 Ultima-C 모델로 작동 조건을 최적화하여 사용하였다.

본 실험에 사용한 질산은 동우반도체의 반도체급 시약을 사용하였다. 실험에 사용된 여과지는 시중에서 손쉽게 구할 수 있고, 흔히 실험실에서 사용되는 A사 및 W사 제품을 시료로 사용하였다. 실험에 사용된 물은 Millipore Milli-Q를 2차 통과한 탈 이온수로서 비저항이 18.2 MΩ/cm 이상인 것을 사용하였다.

2.2. 시료 준비

거름종이를 세척 건조된 polycarbonate 투명 용기에 넣고 탈 이온수 및 산 용액 (HNO₃ 0.1 M, 1.0 M) 50 mL를 가한 다음, JAC사의 모델 2010 ultrasonic cleaner로 5분간 용출한 후 원심분리기로 약 5000 rpm에서 15분간

입자를 분리한 다음, 상등액을 취하여 양이온 원소의 분석용액으로 하였다. 음이온 분석은 원심분리된 상등액을 0.2 μm pore의 membrane filter로 여과한 후 metrosep anion Dual 1 음이온 컬럼이 장착된 Metrohm사 이온 크로마토그래프를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에서와 같이 정성용인 경우 알칼리 원소 이외에 Cu, Zn, Fe, Si, Al, Sr, Ba 등이 다량 검출되었고, 정량용에 비해 과다하게 검출되었다. 특히 알칼리 원소의 경우는 거름종이에 상당량 함유되어 있음을 알 수 있다. 거름종이 한 장 당 용출된 알칼리 원소 중 Ca는 정성용에서 140 μg, Mg의 경우 19 μg, K의 경우 10 μg 그리고 Na의 경우 290 μg이 검출되었다. 이는 제조회사별로 차이는 있지만 상당량 용출되어 분석결과에 오차를 유발하게 된다. 정량용인 경우는 Ca은 15 μg, Mg의 경우 2.3 μg, K의 경우 5.4 μg 그리고 Na의 경우 20 μg이 검출되어 정성용 보다는 적게 검출되기는 하지만 미량 분석용으로는 부적합함을 보여 주고 있다.

음이온의 용출 실험 (Table 2)은 종류수만을 이용하여 용출하였으며, 정성용인 경우 A사에 비해서 W사의 경우가 전반적으로 다량의 이온이 검출되었다. 특히 chloride는 A사의 경우 35 μg에 비해 151 μg이나 검출되었고, NO₃⁻는 10 μg에 비해 53 μg, SO₄²⁻는 14 μg에 비해 97 μg이 검출되었다. 양이온과 마찬가지로 여과속도가 빠른 거름종이에서 음이온이 많이 용출되었다. 정량용인 hardened ashless grade의 경우 NO₃⁻는 약 186 μg로 정성용 거름종이보다 많은 양이 검출되었다. 특히 hardened ashless grade의 거름종이는 NO₃⁻의 경우 다른 이온보다 다량 검출되었는데 이는 제조시 ash 함량을 최소화하기 위하여 질산 처리후 완전한 세척을 하지 않고 제폭화 한 것으로 사료되며, NO₂도 3.4 μg이나 검출되었으며, Cl⁻의 경우 ashless grade에 비해 감소되었다. 이것은 이온 크로마토그래프에 의한 음이온 분석시 거름종이의 선택이 매우 중요함을 의미한다.

Table 3에서 보는 것과 같이 화학적, 열적으로 안정한 glass fiber filter는 알칼리 원소외에 다른 많은 원소가 특히 산용액으로 높은 농도로 용출되어 용출시험법에 사용시 주의가 요구되며, 불가피하게 사용할때는 산용액으로 세척 후 사용하는 것이 오차를 줄일 수 있을 것으로 사료된다 (Ca은 60 μg, Mg의 경우 4.8 μg, K의

Table 1. Comparison of the extraction amount of cation in various filter papers by extraction condition. (unit: μg /sheet, n=3, Qual.: qualitative filter paper, Quan.:quantitative filter paper, A, W: maker, Hard.: hardened ashless grade, filtration speed F: fast, M: medium, S: slow)

Filter Paper Element		Qual.(A)		Qual.(W)			Quan.(A)		Quan.(W)			Quan.(W, Hard.)		
		M	S	F	M	S	M	S	F	M	S	F	M	S
Al	pH=7	0.12	-	-	-	-	-	-	0.22	0.15	-	-	-	-
	0.1 M	1.78	0.43	0.48	0.57	0.5	0.3	0.32	1.78	0.5	0.45	0.5	0.38	0.68
	1.0 M	1.73	0.38	0.5	0.58	0.53	0.32	0.35	1.5	0.4	0.52	0.58	0.47	0.67
Ba	pH=7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.1 M	0.28	0.23	0.12	0.2	0.1	-	-	-	0.12	-	-	-	-
	1.0 M	0.267	0.22	0.12	0.2	0.1	-	-	-	0.13	-	0.12	-	-
Ca	pH=7	4.38	12.1	1.8	1.18	1.65	0.35	0.12	0.83	0.95	1.8	-	0.32	0.4
	0.1 M	140	104	38	24.5	9.47	2.57	4.72	11.2	14.2	4.37	1.22	4.3	5.87
	1.0 M	132	100	37	23.8	10.2	3.82	4.97	10.7	15.5	5.13	2.18	4.22	5.85
Cu	pH=7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.1 M	0.28	0.28	0.47	0.5	0.15	-	0.18	-	0.13	-	-	-	-
	1.0 M	0.28	0.27	0.47	0.47	0.15	0.15	0.17	0.15	0.17	0.15	0.15	0.15	0.18
Fe	pH=7	0.2	0.13	0.18	0.18	0.3	0.12	0.15	0.22	0.23	0.13	0.13	0.13	0.25
	0.1 M	2.27	1.55	1.93	1.7	2.03	0.7	1.02	1.0	1.5	1.13	0.45	0.72	1.15
	1.0 M	3.45	1.6	1.83	2.05	2.47	0.73	0.93	0.93	1.68	1.38	0.42	0.75	1.0
K	pH=7	2.8	7.4	3.3	2.56	3.3	1.24	1.49	1.82	1.49	2.01	0.92	1.33	1.49
	0.1 M	8.65	9.47	4.54	4.44	4.54	2.07	2.43	2.38	2.16	2.99	2.25	1.88	3.44
	1.0 M	9.04	9.94	5.72	6.2	5.72	3.71	2.75	2.65	2.94	3.71	2.75	4.0	5.44
Mg	pH=7	1.15	3.37	0.35	0.17	0.22	-	-	-	0.3	-	-	-	-
	0.1M	19.2	18.7	3.95	2.2	1.23	0.23	0.32	1.32	1.85	0.45	-	0.3	0.33
	1.0M	19.2	17.8	3.9	2.15	1.47	0.38	0.3	1.38	2.3	0.72	0.33	0.33	0.35
Na	pH=7	30.8	44.4	211	172	13.6	5.94	6.52	7.68	11.4	14.3	4.21	10	8.87
	0.1 M	54.4	61.0	284	231	18.7	11.0	10.8	9.36	16.7	21.1	4.13	11.7	10.8
	1.0 M	57.9	63.3	293	258	18.9	15.6	11.6	10.7	19.6	23	4.9	17.6	16.6
Si	pH=7	3.22	2.42	1.9	1.98	2.0	0.48	0.52	0.5	0.55	1.08	0.72	1.72	2.3
	0.1M	3.62	2.35	2.13	2.13	2.17	0.7	0.77	0.93	0.7	1.33	0.95	2.17	2.63
	1.0M	4.5	3.3	2.42	3.0	2.2	1.23	1.38	1.08	1.18	1.25	1.42	2.78	2.3
Zn	pH=7	4.38	12.1	1.8	1.18	1.65	0.35	0.12	0.83	0.95	1.8	-	0.32	0.4
	0.1 M	140	104	38	24.5	9.47	2.57	4.72	11.2	14.2	4.37	1.22	4.3	5.87
	1.0 M	132	100	37	23.8	10.2	3.82	4.97	10.7	15.5	5.13	2.18	4.22	5.85

Table 2. Comparison of the extraction amount of anion in various filter papers by water(pH=7). (unit: $\mu\text{g}/\text{sheet}$, n=3, Qual.: qualitative filter paper, Quan.:quantitative filter paper, A, W: maker, Hard.: hardened ashless grade, filtration speed F: fast, M: medium, S: slow)

Filter Paper Anion	Qual.(A)		Qual.(W)			Quan.(A)		Quan.(W)			Quan.(W, Hard.)		
	M	S	F	M	S	M	S	F	M	S	F	M	S
F ⁻	0.35	-	-	-	0.30	-	-	-	0.33	-	-	-	-
Cl ⁻	15.4	35.6	152	132	53.8	9.87	14.0	22.0	25.6	40.3	22.0	9.73	14.0
NO ₂ ⁻	-	9.15	0.33	0.35	-	1.52	1.23	-	0.33	-	1.45	0.27	3.37
NO ₃ ⁻	1.72	10.5	53.0	44.7	3.15	4.95	4.55	0.93	3.45	3.77	41.3	150	186
PO ₄ ³⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.3
SO ₄ ²⁻	13.7	14.6	97.2	76.1	8.27	2.22	1.93	4.62	12.4	10.5	2.03	1.32	1.78

Table 3. Comparison of the extraction amount of ion in glass fiber filter by extraction condition. (unit: $\mu\text{g}/\text{sheet}$, n=3)

Al			Ba			Ca			Cr			Cu		
pH=7	0.1 M	1.0 M	pH=7	0.1 M	1.0 M	pH=7	0.1 M	1.0 M	pH=7	0.1 M	1.0 M	pH=7	0.1 M	1.0 M
1.77	78.3	102	2.23	228	253	1.07	59.3	59.8	0.15	0.22	0.30	-	0.13	0.20
Fe			K			Mg			Na			Si		
pH=7	0.1 M	1.0 M	pH=7	0.1 M	1.0 M	pH=7	0.1 M	1.0 M	pH=7	0.1 M	1.0 M	pH=7	0.1 M	1.0 M
0.117	3.7	4.87	14.1	363	389	0.10	3.73	4.82	245	868	972	25	24	44.2
Sr			Zn			PO ₄ ³⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻			
pH=7	0.1 M	1.0 M	pH=7	0.1 M	1.0 M	pH=7								
-	0.87	1.0	3.1	178	225	-	21.3	157	2.72	1.58	2.62			

것으로 사료된다 (Ca은 60 μg , Mg의 경우 4.8 μg , K의 경우 390 μg 그리고 Na의 경우 970 μg 이 검출되었다).

거름종이 조직에 따른 즉, 여과속도 차이에 의한 거름종이의 용출 원소의 농도는 일반적으로 여과속도가 빠른 거름종이에서 이온의 용출농도가 높았다. 정성용 및 정량용 (ashless grade)의 경우 여과속도가 느린 거름종이의 이온 용출농도가 대부분의 원소에서 낮았으나, 경화되어 있는 정량용 (hardened ashless grade) 거름종이의 경우는 오히려 대부분 원소의 용출농도는 slow > medium > fast 순으로 다른 경우의 거름종이에 비해서 반대의 결과를 나타내었다.

용출 용매의 산농도에 따른 용출농도를 비교해 보면 증류수를 사용할 때는 나트륨을 제외하면 현저히 감소하였으며, 산의 용출 효과가 큼을 확인하였다. 이것은 거르기할 때 용액의 산도가 크면 더욱 거름종이중의 이온들이 쉽게 용해되어 용출될 수 있음을 나타낸다. 그러므로 산성이 강한 시료를 거르기할때 더욱 주의가 요구된다.

Glass fiber filter (Table 3)는 양이온 용출 실험 결과와 마찬가지로 다량의 음이온이 검출되었는데 Cl^- 가 156 μg 이 검출되었고, 특히 F도 21 μg 이나 검출되었다. 다만 NO_3^- 의 경우 1.5 μg 로 소량 검출되었다.

4. 결 론

정성용 거름종이는 나트륨이 장 당 약 300 μg 까지 검출되었고 그 외의 다량의 양이온이 검출되었으며, 음이온의 경우 Cl^- 가 최대 약 150 μg 등 대부분의 음이온이 검출되었다. 정량용 거름종이의 경우, 정성용 거름종이의 나트륨 함량의 5% 이하로 줄어들었지만 알칼리 원소 뿐만 아니라 Fe, Si, Al, Cu, Zn 등도 검출되었고, 특히 용출 용액의 산도가 1.0 M일 경우 더욱 검출 농도가 높았다. 음이온의 경우도 Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} 등이 수 μg ~ 수십 μg 까지 검출되었고, hardened ashless grade는 NO_3^- 이 약 186 μg 까지 검출되어 산처리 후 제대로 세척을 하지 않고 제품화 한 것으로 생각된다. Glass fiber filter는 거름종이보다 다량의 양이온이 검출되었고 음이온은 F, Cl^- 가 다량 검출되었다. 따라서 AAS나 ICP 그리고 ILC를 사용하여 미량 분석시 filter paper의 영향을 반드시 고려하여야 할 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. 폐기물 공정시험방법, 환경부, 한국(2000).
2. J. K. Kim, J. S. An and N. C. Sung, *J. of KSEE*, **19**(7), 855(1997).
3. D. S. Rhee, J. B. Kim and K. S. Joo, *Anal. Sci. Tech.*, **11**(5), 394(1998).
4. Z. B. Im, T. S. Jeong and H. Y. Kim, *J. of KSEE*, **18**(7), 853(1996).
5. S. J. Lee and S. C. Hong, *J. of KSEE*, **17**(10), 1017 (1995).
6. H. Y. Kang and Y. D. Lee, *J. of KSEE*, **18**(1), 83 (1996).