

막분리농축-반사분광광도법에 의한 금속리튬속의 미량크롬정량

김동일, 최선애, 리수범

막분리농축기술은 최근 급속히 발전하여 널리 보급되고있는 첨단과학기술의 하나이다.[1, 3, 4] 이 방법들에서는 분석성분들이려과포집, 고상추출되는 성질을 리용하여 고체막우에 분리한 다음 세척하고 그것을 적당한 용매로 용해시키거나 박막그대로 분광광도법, 반사분광법, 원자흡광분석법, ICP-발광분석법 등으로 분석한다.

금속리튬속의 미량의 크롬을 분리하지 않고 직접 정량하는것은 원자력공업과 합금강생산에 절실히 필요한 고순도금속리튬생산공정을 과학기술적으로 관리운영하는데서 매우 중요하다. 크롬을 정량하기 위한 여러가지 방법[2]이 제기되었지만 막분리농축법으로 미량의 크롬을 분리하여 정량한 방법은 발표된것이 없다.

우리는 막분리농축법의 우점과 크롬-디페닐카르바이드(Cr-DPCB)착체의 특성을 리용하여 금속리튬속에 미량으로 들어있는 크롬을 분리하지 않고 직접 막분리한 다음 반사분광광도법으로 정량하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

장치로는 자외가시선분광광도계(《UV-2201》), 적분구장치(《ISR-240A》), 흡인려과장치를, 시약으로는 크롬표준용액($10\mu\text{g/mL}$), DPCB용액(0.25%), 염산용액, 과망간산칼리움용액(0.5%), 뇨소용액(20%), 아질산나트리움용액(10%), 질산섬유소막(기공크기 $0.2\mu\text{m}$, 직경 1.5mm)을 리용하였다.

일정한 량의 크롬표준용액 또는 시료용액을 분취하여 25mL의 눈금플라스크에 넣고 여기에 0.25% DPCB용액 1mL, 염산 1mL를 넣고 눈금까지 증류수를 넣은 다음 10min동안 방치하고 질산섬유소막을 리용하여 흡인려과한다.

0.1mol/L 염산과 증류수로 세척하고 방온도에서 막을 말리운 다음 적분구장치를 리용하여 반사흡광도($K-M$ 세기)를 측정한다. 반사흡광도($K-M$ 세기)는 다음과 같다.

$$K-M\text{세기} = (1-R)^2/2R$$

여기서 R 는 반사률이다.

실험결과 및 해석

반사흡수스펙트르 질산섬유소막에 포집된 Cr-DPCB착체의 반사흡수스펙트르는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 Cr-DPCB착체의 최대흡수파장은 544nm이며 이 파장에서 크롬의 량이 증가함에 따라 반사흡광도는 커진다. 한편 순수한 막인 경우 이 파장에서 반사흡광도값은 거의 0이다. 그러므로 질산섬유소막에 농축된 Cr-DPCB착체를 산이나 유기용매로 용해하지 않고도 직접 반사흡광도를 측정하여 크롬을 정량할 수 있다.

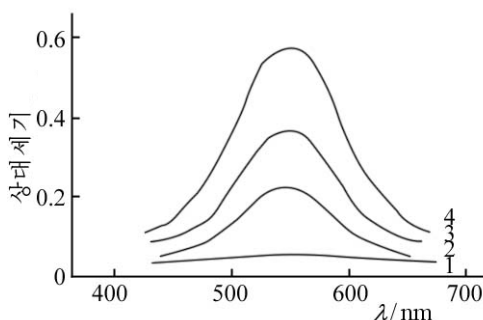


그림 1. 질산섬유소막에 포집된 Cr-DPCB 착체의 반사흡수스펙트르
1-순수한 막인 경우, 2-4는 크롬의 량이 각각 0.2 0.4 0.6 μ g인 경우

산도의 영향 Cr-DPCB착체형성에 미치는 염산의 영향은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 염산의 농도 0.5mol/L까지는 반사흡광도변화가 거의 없지만 그 이상에서는 감소한다. 그것은 염산의 농도 0.5mol/L이상에서는 착체가 불안정하여 파괴되기 때문이다.

이로부터 우리는 용액에서 염산의 농도를 0.2mol/L로 하였다.

DPCB첨가량의 영향 Cr-DPCB착체를 형성시키는데 필요한 DPCB의 량을 결정하기 위하여 0.3 μ g의 크롬표준용액에 대하여 0.25%의 DPCB의 첨가량을 변화시키면서 Cr-DPCB착체의 반사흡광도변화를 보았다.(그림 3)

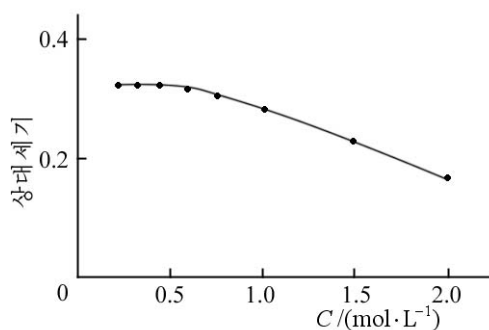


그림 2. 염산의 영향
Cr의 량 0.3 μ g, 포집면적 0.785cm²

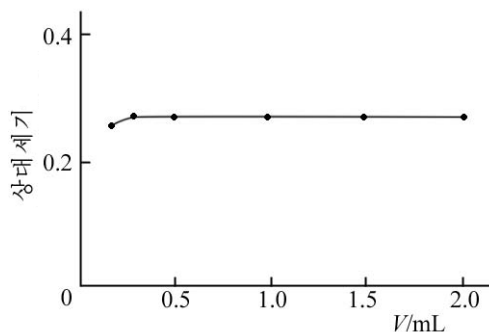


그림 3. DPCB의 량에 따르는 Cr-DPCB 착체의 반사흡광도변화
Cr의 량 0.3 μ g, 포집면적 0.785cm²

그림 3에서 보는바와 같이 0.25% DPCB를 0.3mL이상 넣었을 때 반사흡광도값은 일정하였다. 그러므로 0.25% DPCB의 량을 1mL로 정하였다.

방치시간과 막분리후 Cr-DPCB착체의 안정성 Cr-DPCB착체형성방치시간을 1~60min범위에서 변화시키면서 반사흡광도를 측정하였다.(그림 4)

그림 4에서 보는바와 같이 15min까지 반사흡광도변화가 없고 그 이상에서는 약간씩 감소하지만 60min동안에 불과 0.05만큼 반사흡광도가 감소한다. 그러므로 우리는 방치시간을 15min으로 정하였다.

다음으로 질산섬유소막에 포집된 Cr-DPCB착체의 색안정성을 검토하였는데 우리가 검토한 시간범위(막분리후 24h까지)에서 반사흡광도변화는 없었다.

농축률범위 0.785cm^2 의 면적을 가진 려파막에 $0.3\mu\text{g}$ 의 크롬이 들어있는 시료의 체적을 변화시키면서 반사흡광도변화를 보았다.(그림 5)

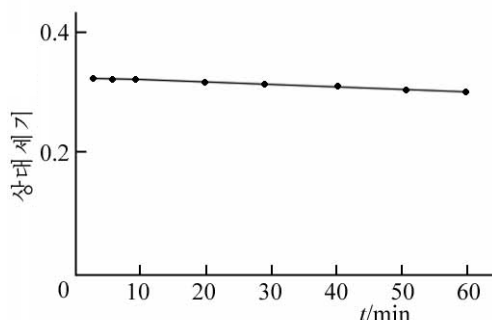


그림 4. 방치 시간에 따르는 흡광도변화
Cr의 량 $0.3\mu\text{g}$, 포집면적 0.785cm^2

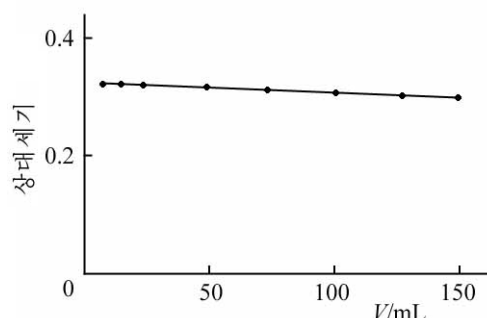


그림 5. 시료의 체적에 따르는 흡광도변화
Cr의 량 $0.3\mu\text{g}$, 포집면적 0.785cm^2

그림 5에서 보는바와 같이 시료의 체적을 $0.1\sim 150\text{mL}$ 까지 변화시켜도 반사흡광도는 변하지 않는다.

방해이온의 영향과 검량선 리티움의 질을 평가하는데서 중요한 원소로 되는 K, Na, Fe, Ni, Mg의 영향을 평가한 결과 $3\mu\text{g}$ 의 크롬에 대하여 K, Na는 100배, Ni, Mg는 50배, Fe는 10배 있어도 영향을 주지 않는다.

크롬의 농도가 $0\sim 10\mu\text{g/mL}$ 일 때 반사흡광도와 농도사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$K-M\text{세기}=0.513\times C$$

이때 크롬정량의 변동결수는 $1.9\%(n=5)$ 이고 검출아래한계는 $0.008\mu\text{g/mL}$ 이다.

대상물분석 일정한 량의 리티움시료를 평량하여 증류수로 푼다. 여기에 염산 10mL , 질산 3mL 를 넣고 서서히 가열하면서 찌끼를 푼 다음 증발건조시킨다. 염산 5mL 를 넣고 가열하여 찌끼를 푼 다음 0.1% 과망간산칼리움 2mL 를 넣고 3min 동안 끓인다. 20% 노소용액 10mL 를 넣은 다음 10% 아질산나트리움용액을 적하하면서 과망간산칼리움을 제거한다.

증류수를 넣어 총체적이 25mL 되게 한 다음 일정한 량을 취하여 실험방법대로 크롬을 검량선법으로 정량하고 비불길 원자흡광분석법과 비교하였다.(표)

표. 리티움속의 크롬정량결과

No.	크롬의 함량/%	
	막분리농축-반사분광법	비불길 원자흡광분석법
1	$4.33 \cdot 10^{-3}$	$4.18 \cdot 10^{-3}$
2	$4.22 \cdot 10^{-3}$	$4.30 \cdot 10^{-3}$
3	$4.30 \cdot 10^{-3}$	$4.28 \cdot 10^{-3}$
4	$4.32 \cdot 10^{-3}$	$4.32 \cdot 10^{-3}$
평균	$4.31 \cdot 10^{-3}$	$4.27 \cdot 10^{-3}$
표준편차	0.11	0.06
변동결수/%	2.8	1.41

표에서 보는바와 같이 두 방법의 정밀도와 정확도에서는 차이가 거의 없으며 변동결수는 2.8% 이다.

맺 는 말

질산염유소막분리농축—반사분광광도법에 의한 미량의 크롬분석조건을 밝혔다.

측정파장 544nm, 염산의 농도 0.2mol/L, DPCB의 량 1mL, 방치시간 15min의 조건에서 금속리튬속에 들어있는 미량의 크롬($n=10^{-3}\%$)을 변동계수 2.8%이하로 정량할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] E. M. Thurmon; Trends in Anal. Chem., 19, 1, 2000.
- [2] Leyu Wang et al.; Spectrochimica Acta, A 60, 2465, 2004.
- [3] M. Ghaedi et al.; Food and Chemical Toxicology, 48, 891, 2010.
- [4] 大門邦夫 等; 分化, 50, 341, 2001.

주체104(2015)년 7월 5일 원고접수

Determination of Trace Cr Contained in Lithium by Membrane Separating Concentration-Reflective Spectrophotometry

Kim Tong Il, Choe Son Ae and Ri Su Bom

We established the analysis conditions of trace Cr by nitrocellulose membrane separating concentration-reflective spectrophotometry. Under the conditions of measuring wavelength 544nm, concentration of hydrochloric acid 0.2mol/L, amount of DPCB 1mL and batching time 15min, the trace Cr contained in metallic lithium can be determinated with below 2.8% of variation coefficient.

Key words: membrane separating concentration-reflective spectrophotometry, Cr