

철강재료 중의 보론 분석방법

정성욱*, 정세훈*, 홍기정*, 박신화*

Determination of Boron in Steel and Iron -Review of Analytical Methods

S. W. Jung, S. H. Jung, K. J. Hong and S. H. Park

ABSTRACT

The concentration of boron in steel is important due to its influence on certain mechanical properties, such as hardenability, hot workability, creep resistance etc. Compared with most other alloying elements, the amounts of boron added to the steel is extremely small, and commonly ranges from 0.0005% to about 0.005%. Therefore, the boron determination in steels must be both precise and accurate. This paper reviews chemical methods of sample decomposition and dissolution, separation of boron or Fe matrix, determination of boron - spectrophotometry, ICP-AES, ICP-MS, HPLC etc. Generally, boron in steels is volatile, but boron compound as boron nitride is difficult to be dissolved. The pretreatment of boron is important to suppress the boron loss and remove the interference of matrix. The ICP-AES or ICP-MS techniques have to be used after removing interferences by separation of the matrix and boron.

Key words : Determination boron steel, Curcumin spectrophotometry, ICP-AES, ICP-MS, Azomethine-H ehromotropic Acid HPLC, Separation boron

1. 서 론

일반적으로 강 중에 보론을 첨가하면 소입성이 향상되고, 내충격성, 저온 인성 등이 개선되며, 열간 가공성 등이 향상되는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 그러나 보론 첨가에 따른 변태 특성의 영향에 대한 많은 연구결과가 보고되어 있지만 체계적인 연구는 이루어지지 않고 있다. 강 중 미량 보론의 첨가는 다른 첨가 원소들에 비해 첨가량은 적으면서도 다양한 기계적 성질의 향상을 기대할 수 있으므로, 최근에는 합금철 가격의 급등으로 인해 망간, 니켈, 크롬 등의 첨가량을 줄이고 보론을 첨가하여 동일한 성능의 철강소재를 제조하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 보론 첨가에 의한 각종 기계적인 특성을 제어하기 위한 연구가 활발해짐에 따라 철강 재료 중의 보론 정량분석도 중요하게 되었는데 지금까지 대부분의

강 중 보론 분석은 스파크 원자방출분광법 (Spark-AES : Spark Atomic Emission Spectrometer)에 의한 기기분석이 주로 이루어져 왔으나²⁾ 최근 첨가한 보론이 강 중에서 어떠한 상태로 존재하는지에 대한 관심이 높아져 습식방법에 의한 보론 분석법이 연구가 활발해지고 있다.

2. 철강 재료의 전처리 및 용해

2. 1 철강시료의 산 용해

옛날부터 철강 시료의 분해에는 무기산을 많이 사용해 왔다. 일반적인 무기산의 종류로는 염산, 질산, 황산, 인산 등이 있는데, 보론을 분석하기 위해서는 용기로부터 보론의 오염을 방지할 수 있는 석영이나 테프론, 폴리프로필렌 재질의 용기를 사용하여야 하며 염산-질산-황산-인산의 혼산을 사용하여 주로 용해한다. 특히 철이나 크롬과 같은 합금원소의 보론 화합물은 무기산에서 잘 분해되고, 시료 용액 중에

* 신뢰성평가본부 특성분석실

인산이 포함되어 있으면 물증기와 함께 휘발하는 붕산의 휘발성이 줄어들게 된다. 시료의 용해에 있어서 중요한 부분은 침전물이 생기지 않도록 하는 것인데, 일반적인 무기산으로는 용해가 어려운 경우, 즉 실리콘이나 알루미늄이 많이 함유된 철강시료의 경우에는 불산이나 과염소산을 사용하기도 한다. 시료를 용해시킬 때, 나트륨이나 칼륨 혹은 리튬계 산화물을 이용한 알칼리 용융법은 사용하지 않는데, 보통 용제의 사용량은 시료량에 비해 5~10배 정도로 많은 양이고 알칼리 용제 중에는 불순물로 보론 화합물이 함유되어 있는 경우가 많기 때문이다. 만약 산에 용해되지 않는 보론 화합물이 남아 있을 경우 별도로 분리하여 무수탄산칼륨으로 용융 분해하는 방법이 있다. 철강 시료를 산 용해할 때 중요하게 생각되는 것은 용해 중에 보론 화합물이 휘발되는 것을 방지하는 것과 철강 시료 중의 질화보론(BN)과 같은 산 불용성 보론 화합물이 완전히 용해되도록 하는 것이다. 보론이 휘발되거나 강 중 보론 화합물이 완전히 용해되지 않을 경우 보론 정량분석 결과에 오차를 가져오게 된다.

산성용액에서 보론은 중성이나 알칼리용액에서보다 상대적으로 증발 건조 시에 휘발되기 쉬운데, 불산과 염산 존재 하에서의 보론은 가스 상태의 불화보론(BF_3)과 염화보론(BCl_3)을 생성하기 때문이다. 이들의 끓는점은 각각 -101°C 와 $+12.5^\circ\text{C}$ 이고, 그러므로 이러한 상태에서 보론은 쉽게 용액으로부터 휘발되고, 실온에서조차 보론의 휘발이 일어난다.³⁾ 붕산이 많은 수산화물 즉 알코올이나 페놀류와 반응하여 안정한 착화합물을 생성한다는 것은 널리 알려져 있다. 특별히 만니톨(mannitol)이 주로 보론의 정량 분석에 많이 사용되는데, 이전의 연구에서는 시료를 증류수, 염산, 질산에서 증발시킬 때 만니톨이 보론의 휘발성을 억제하는 것을 알아냈다.^{4,5)} 그 이유는 붕산이 만니톨과 반응하여 착화합물을 생성하면 보론의 이온화를 억제시키기 때문이다.^{6,7)} 특히 불산과 염산 용액을 사용한 증발과정에서 보론의 휘발성은 매우 강한데, 만니톨/보론 비율을 증가시키에 따라서 보론의 휘발정도는 낮아지고, 그 비율이 1보다 클 때에는 보론의 휘발성이 완전히 억제되는 것으로 나타났다.³⁾ 이러한 결과는 보론과 만니톨이 동등한 mole로 착화합물을 생성하고 이때 착화합물은 매우 안정적임을 의미한다. 산 용액에서 이러한 착화합물의 생성은 실리콘 함량이 높은 시료의 분해와 불소의 음이온 교환 크로마토그래피를 통한 보론의 화학적 분리 과정에서 불산과 염산을 사용할 수 있도록 해 준다.

2. 2 마이크로파 분해장치를 이용한 용해

철강 시료를 분해하는데 보론의 휘발 방지와 불용성 보론 화합물의 침전 방지가 보론 정량분석을 위해 중요하다는 것은 알고 있으나 산 분해법에서는 후드설비 안에서 가열판을 이용하여 시료 분해가 이루어지기 때문에 보론의 휘발을 완전히 방지하기는 힘들다. 따라서 최근에는 밀폐용기를 이용하여 분해하는 마이크로파 분해법이 시도되고 있다. 마이크로파를 이용한 가압 산 분해는 철강시료뿐만 아니라 질화보론의 분해에도 유용하게 사용될 수 있는데 분해조건에 따라서 질화물이나 산화물의 경우도 완전히 분해할 수 있고 밀폐형이라 보론의 휘발성을 막을 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나 용기의 부피가 한정되어 있고 고온, 고압 하에서 분해하기 때문에 일반적으로 0.1g 정도 이상으로 시료의 양을 많이 용해시킬 수 없다는 단점이 있다. 사용할 수 있는 산의 종류는 일반 산 분해용으로 사용되는 것은 모두 사용할 수 있지만, 시료 중의 합금원소의 종류나 양에 따라서 분해조건이 달라지게 된다. 질화보론의 경우 7.5mL 불산 + 2.5mL 염산을 사용하여 200°C 에서 분해할 수 있다.^{8,9)}

3. 보론 분석을 위한 매트릭스 분리

보론 정량분석에 있어서 철강재료와 같이 매트릭스가 존재하는 경우는 주 원소인 Fe의 방해영향에 의해 오차를 발생시킬 수 있다. 특히 Fe는 원자 내 전자구조가 복잡하기 때문에 흡수 혹은 방출 분광 분석에 있어 분광학적 방해영향이 매우 큰 편이다. 따라서 이러한 방해영향을 제거하기 위해서는 주 원소인 Fe를 시료 용액 중에서 제거하거나 분석대상 원소인 보론을 별도로 분리하는 방법을 사용하여야 한다. 보론 원소와 매트릭스인 Fe를 분리하는 방법으로는 아래와 같은 것들이 있다.

- a) 보론을 붕산에스테르 형태로 증류함
- b) 붕산을 열가수분해에 의해 분리함
- c) 이온교환수지를 이용하여 분리함
- d) 유기용매를 이용해 추출함
- e) MIBK(Methylisobutylketone) 혹은 ethylether 추출분리를 통해 매트릭스를 분리

3. 1 매트릭스로부터 보론 분리

산 분해 혹은 마이크로파 분해를 통해 용액화된 시료 중에는 많은 양의 Fe가 존재하므로 정확한 정량분석을 위해서는 용액으로부터 보론을 분리할 필요가 있다. 철강 시료 용액으로부터 보론을 분리하는 가장 잘 알려진 방법은 보론을 methyl borate 상태로 만들어 증류하는 것이다. 증류법은 시료 용액

에 메탄올을 첨가하고 증류장치를 통해 기화되는 methyl borate 를 다시 액화시켜 수산화나트륨 용액에 흡수시키는 방법이다.¹⁰⁻¹³⁾ 후에 증류액 중의 메탄올을 증발 건조 시킨 후 산 처리를 하면 Fe 매트릭스가 없는 시료용액을 얻을 수 있고 이를 정량 분석할 경우 보론의 검출한계를 낮출 수 있다. Fig. 1은 보론을 증류하기 위하여 석영재질로 만든 보론 증류장치에 대한 그림이다.

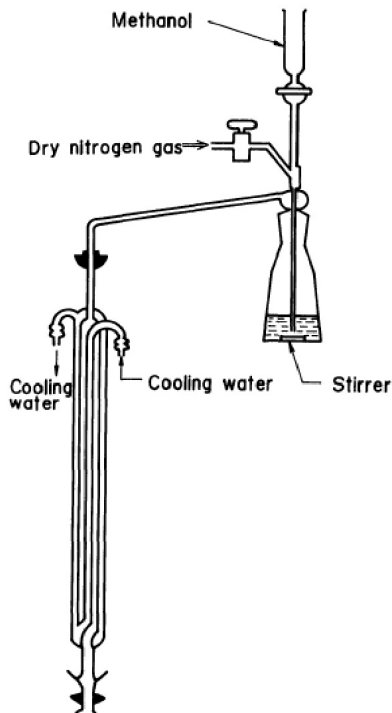


Fig. 1 Distillation apparatus for determination of amounts of boron¹⁰⁾

보론을 Fe 매트릭스로부터 분리하는 또 다른 방법은 열 가수분해법이 있다. 열 가수분해법은 석영 유리관 속에서 알루미늄 받침대 위에 고체상태의 철강시료가 담긴 백금접시를 놓고 바깥쪽에서 가열로를 사용하여 1300°C로 유지하면서 석영관 내부로 900°C로 과열된 수증기를 통과시키는 방법이다.(Fig. 2 참조) 이러한 조건 하에서 철강 시료 중의 보론 화합물은 수증기와 반응하여 붕산이 되고 이 붕산은 환류 냉각기를 거쳐 수산화나트륨 용액에 흡수된다. 열 가수분해법은 고체상태에서 보론을 가수분해시켜 수산화나트륨 용액에 바로 흡수시키기 때문에 용해나 증류와 같은 복잡한 전처리를 거치지 않는 장점이 있지만 철강재료 내에서 안정한 형태의 보론 화합물은 가열해도 빠져 나오지 않을 가능성이 있다는 단점이 있다. 열 가수분해 과정에서 필요한 최적 온도와 시간은 많은 연구자들에 의해 보고되어 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾

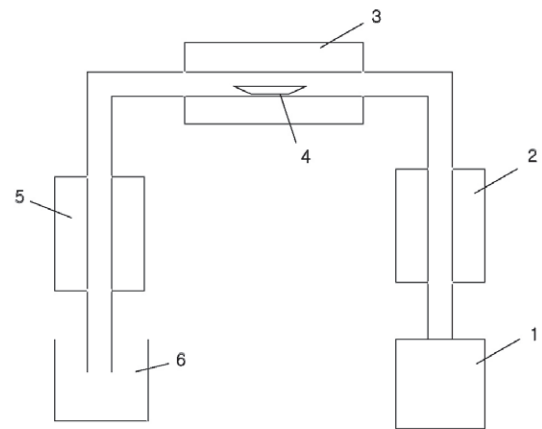


Fig. 2 Pyrohydrolysis apparatus. (1) steam generator; (2) steam superheater; (3) resistance furnace; (4) platinum boat; (5) water cooled condenser; (6) receiving vessel¹⁶⁾

분해된 시료를 적당한 조건 하에서 이온교환수지를 통과시켜 매트릭스와 보론을 분리하는 방법도 많이 개발된 기술이다. 이온교환수지를 이용한 분리법에는 양이온교환수지 흡착법과 음이온 교환수지 흡착법이 있는데 양이온교환수지는 Fe 이온을 흡착시키는데 사용하고, 음이온 교환수지는 보론을 흡착시키는데 주로 사용한다. Wang 등은¹⁷⁾ 약산성을 띠는 시료용액을 양이온교환수지 분리관에 통과시켜 Fe 이온을 흡착시키고 용출액을 직접 ICP-AES 분무장치에 도입시켜 흡착되지 않은 보론을 정량하였다. Yamada 등은¹⁸⁾ 시료의 불화수소산 용액을 음이온 교환수지 분리관에 통과시켜 보론을 흡착시킨 후 분리관에 적은 양의 질산을 순환시켜 보론을 분리하고 용출액을 농축시킨 후 ICP-AES에서 고감도 측정을 달성하였다. Toshio 등은¹⁸⁾ 시료분해에 사용되는 인산이 보론의 음이온 교환수지 흡착을 억제하는 것을 방지하기 위해 인산을 Fe(III)로 마스킹한 후 불화수소산계 음이온교환수지를 이용하여 보론을 매트릭스로부터 분리하고 249.77nm의 분석선에서 ICP-AES로 측정하는 방법을 개발하였다.

시료 용액으로부터 보론을 분리하는 또 다른 방법은 용매추출법이다. 보론을 용매 추출하기 위해서는 먼저 보론 착화합물을 만들어야 하는데 보론 착화합물 생성에 사용되는 유기화합물은 주로 알코올기가 두 개 달려있는 diol 형태의 화합물을 사용한다. Kuwada 등은^{20,21)} 시료 용액 중의 붕산을 증발 건조시킨 후 초산용액에서 2,4-dinitro-1,8-naphthalenediol (DNND)로 음이온 착화합물을 만든 후 톨루엔으로 추출하였다. 추출된 용액은 Brilliant Green 존재 하에서 637nm 파장에서 흡광광도법으로 정량분석하였다. Sato는²²⁾ mandelic acid를 사용하여 보론 착화합물을 만든 다음 약산 조건 및 타르타르산염 존

재 하에서 클로로벤젠 용매를 사용하여 보론을 유기 용매층으로 추출하였다. 이 과정에서 매트릭스로 존재하는 Fe 이온이나 다른 양이온들이 보론을 추출하는데 방해영향을 주지는 않는 것으로 밝혀졌다.

3. 2 매트릭스 제거

철강 재료 중의 보론 분석에 방해영향을 주는 Fe 이온으로부터 보론을 분리하여 보론의 정량성을 높이는 대신에 주 원소인 철 이온을 제거하여 보론 분석의 정량성을 높이는 방법도 많이 개발 되어 왔다.²³⁾ 가장 간단한 방법은 위에 언급하였듯이 시료용액을 적당한 조건 하에서 양이온 교환수지를 통과시키는 것이다.¹⁷⁾ 또 다른 방법은 시료용액 중에서 보론을 추출하는 대신에 주 원소인 철 이온을 추출하는 것인데 주로 사용되는 용매는 MIBK (Methyl Isobutyl Ketone)과 아세틸아세톤이다. McKaveney 등은²⁴⁾ 아세틸아세톤-클로로포름을 사용하여 산성용액 (pH 1.05 ± 0.1) 중에서 철을 황산철 형태로 추출하는 연구를 진행하였다. Coedo 등은²⁵⁾ 이 방법을 플라즈마 질량 분석법에 응용하여 보론 정량에 사용하였다. Chen 등은²⁶⁾ MIBK를 이용한 용매추출법으로 철을 제거한 후 고순도 철 중의 극미량 원소들을 정량하였다.

4. 보론의 정량

4. 1 흡광광도법

강 중 보론을 분석하는 방법 중에서 주로 쿠르쿠민(curcumin)을 이용한 흡광광도법이 가장 널리 알려져 있다. 그렇지만 이 방법은 상업적으로 시판되는 쿠르쿠민의 품질에 따라서 감도와 재현성이 영향을 받아 다소 농도변화가 심한 것이 단점이다. 쿠르쿠민을 이용한 보론 분석방법에 대해서 많은 논문들이 발표되어 있지만, 한편으로는 이러한 많은 논문들이 이 방법의 문제점과 복잡한 처리과정에 대한 증거가 될 수 있다.

철강 재료를 용해시켜 쿠르쿠민으로 발색시킨 다음 흡광도를 측정하는 방법은 예전부터 분석 규격으로 채택되어 왔다. ISO 규격에는 두 가지 종류의 쿠르쿠민을 사용한 보론 분석방법이 있는데,^{13,27)} 먼저 보론 함량이 높은 경우에는 시료를 염산과 질산 용액으로 용해시킨 후 290°C에서 올소인산과 황산용액 하에서 보론 질화물을 포함한 화합물들을 분해시킨다. 이후 초산 버퍼용액 속에서 올소붕산과 쿠르쿠민과의 착화합물을 생성시키고, 543nm에서 흡광도를 측정하여 보론 함량을 계산한다.²⁷⁾ 보론 함량

이 낮은 경우는 앞서의 과정에서 올소인산과 황산 하에서 보론 화합물을 분해시킨 후 메탄올 첨가하여 methyl borate 형태로 증류하여 수산화나트륨 용액에 흡수시켜 매트릭스로부터 보론을 분리시킨다. 수산화나트륨 용액은 증발 건조시킨 후 메탄올 용액 속에서 쿠르쿠민과 반응시켜 착화합물을 만든 후 550nm 파장에서 흡광도를 측정하여 보론 함량을 계산한다.¹¹⁻¹³⁾ 더 낮은 농도의 보론을 분석하기 위하여 시료를 산 분해한 다음 불산과 메틸렌블루로 보론을 발색시키고, 이것을 1,2-디클로로에탄으로 추출하고 여분의 메틸렌블루를 물로 씻어 제거한 다음 657nm 부근에서 흡광도를 측정하여 보론을 정량한다.¹¹⁾ 발색 시약으로는 쿠르쿠민, 메틸렌블루 이외에도 카민(carmine)이나^{28,29)} azomethine-H30)를 사용하는 경우도 있다.

4. 2 유도결합 플라즈마 방출분광분석 및 질량분석법

보론을 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광법(ICP-AES: Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry)로 측정하는 경우, 감도는 낮지만 Fe의 방해영향을 받지 않는 182.64nm의 분석선을 사용하는 방법과 Fe 이온을 분리한 후 감도가 높은 249.77nm와 249.67nm의 분석선에서 발광강도를 측정하는 방법이 있다. ICP-AES보론 분석의 단점은 Fe 매트릭스에서 Fe 분석선 249.77nm의 Fe(II), 249.65nm와 249.70nm의 Fe(I)이 보론의 가장 감도 좋은 분석선 249.77과 249.67nm의 분석선과 겹쳐져서 분광학적 방해영향을 나타낸다는 것이다.^{19,31)} 따라서 이러한 Fe 매트릭스에 의한 분광학적 방해영향을 피하기 위해서는 다음과 같은 방법이 선행되어야 한다. 즉 a) Fe 제거 : Fe추출, Fe침전, 전기증착, b) 보론 추출, c)보론 휘발 혹은 methyl borate를 통한 증류, 혹은 다른 보론 휘발상 생성 등이 있다. 마지막의 c) 방법에서 사용되는 강 중 Fe 매트릭스로부터 보론 증류법은 사전 농축의 의미도 있기 때문에 증류된 보론을 함유하고 있는 용액을 ICP-AES로 정량 할 때 검출한계가 0.0036ug/mL까지 도달하는 것이 가능하다. 하지만 이렇게 하기 위해서는 오염을 최소화 하기 위한 실험조작이 필요하다.³¹⁾ 더욱 간단한 방법은 Novozamsky 등이³²⁾ 발표한 연속흐름법(FI : Flow Injection method)을 이용하여 methyl borate의 발생과 분리, ICP-AES에 의한 보론 측정을 순차적으로 행하는 것이다. 이 방법은 검출한계가 0.05ug/mL에 달하지만 이 장치의 실제 운용을 막는 심각한 어려움이 있다. 즉 과량의 메탄올에 의한 플라즈마의 냉각 방지를 위해서 메탄올을 제거해야 하는 것과 농화된 황산의 강한 점도로 인한 연속흐름법 실험의

어려움 등이 있다. 이러한 어려움을 해결하기 위해 중간 튜브를 사용하고, methyl borate를 단독적으로 시료도입에 사용해 상대적으로 많은 양의 메탄올 주입에도 불구하고 플라즈마가 안정화 되도록 실험한 연구결과도 있다.³¹⁾

유도결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS : Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry)이 처음으로 시장에 나온 이후로 이 분석기술이 가지고 있는 장점에 대해서 광범위하게 연구가 이루어졌다.^{22,33,34)} 이 기술은 ICP-AES를 사용하는 것 보다 더 극 미량 원소분석에 있어서 탁월한 검출한계를 가지고 있었지만,²³⁾ 분석에 있어서 매트릭스 효과(신호 억제효과)가 중요한 방해요인으로 작용하였다.³⁵⁾ 낮은 원자번호를 가진 원자는 무거운 질량을 가진 원자에 비해 더 영향이 크며, 보론에 대한 신호 억제효과는 검출능력을 심각하게 감소시키기 때문에 이를 해결하는 것이 질량분석법에서는 매우 중요한 요소이다.³⁶⁾ 일반적인 시료 분해과정을 통하여 얻어진 결과는 실온에서 조차 산에 의한 용해 시 보론의 유실 혹은 보론 화합물(질화보론 등)의 화학적인 안정성에 의한 불완전 용해 등에 의해 종종 부정확하고 정밀하지 못한 결과를 얻을 때가 있다. 게다가 많은 양의 시약들은 오염을 일으키고, 높은 염과 산 농도는 시료주입시스템(ICP-MS 연결부분)에 방해효과를 주게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안 중의 하나로 마이크로파 분해장치를 사용할 수 있다. 마이크로파를 이용한 시료분해 장치는 오염이 적을 뿐만 아니라 빠르고 효과적인 시료 분해장치로써 분해효율은 시료용액의 온도에 의존한다. 강 중 질화보론을 분해하고 용해시키기 위해서는 더 높은 온도에서 시료용액을 처리할 필요가 있다.³⁷⁾ 매트릭스로부터 목적원소를 분리하는 것은 신호 억제효과를 피할 수 있는 또 다른 방법이다. 용매추출은 이 방법을 적용할 수 있는 방법 중의 하나이고, 용매로서 acetylacetone을 사용하는 것이 가장 효과적인 방법 중 하나이다.³⁸⁾ acetylacetone 매트릭스 추출결과로 나타날 수 있는 염의 효과를 최소화하고 정확도와 정밀도를 높이기 위해서는 흐름 주입법^{39,40)} 과 동위원소희석법^{25,41,42)} 을 ICP-MS 시료도입과 측정기에 적용할 수 있다. 많은 양의 Fe를 한번의 조작으로 완전히 분리하는 또 다른 방법은 전해 증착이나 묶은 황산용액에서 수은양극을 사용하는 것이다.⁴³⁾

ICP-MS에서 매트릭스 효과는 매우 중요한데 연속분무법이 사용될 때 전체 용해된 시료의 양은 1 ~ 2 mg/mL이 보통 한계 농도로 받아들여질 수 있는 양이다. 여러 형태의 시료 도입방법이 감도와 검출한계 등의 ICP-MS 장점을 향상시키고 정확도를 최대로 높이기 위해 사용되었다. 이러한 시도는 흐

름주입법과 같은 새로운 시료 도입 기술의 개발을 가져왔고, 시료 전처리 혹은 분석시간 단축을 위한 온라인 혹은 오프라인 시료 농축과정과 스파크 혹은 레이저 박리(LA : laser ablation)와 같은 고체 샘플링 방법 분야의 연구로 확대되었다. 흐름주입법은 높은 매트릭스 농도를 가지는 시료의 분석에 대해 많은 장점을 가져다 주었다.⁴⁴⁾ 흐름주입법에서는 시료의 용량이 수백 mL 밖에 되지 않기 때문에 연속 분무 시 분석에서 일어날 수 있는 샘플링 콘의 매트릭스 증착 효과를 최소화 할 수 있다.

철강 시료에 대해서도 극미량의 보론 함량을 측정하기 위하여 ICP-MS 를 이용한 여러 가지 시료 도입 방법에 대한 광범위한 연구가 이루어지고 있다. 직접 분무법, 흐름 주입법, acetylacetone - chloroform을 이용한 Fe 매트릭스 제거 후 흐름주입법, 고체시료의 직접 스파크 박리(spark ablation), 혹은 레이저 박리에 의한 직접 주입법 등이 많이 사용되는 방법이다. 흐름 주입법에서는 매트릭스 매칭을 통한 외부보정 또한 사용될 수 있다. 흐름 주입법이 시료용액에 직접 사용되었을 때 검출한계는 직접 분무법에 비해 4배 정도 향상된다. 용매추출에 의해 매트릭스를 제거한 상태에서 동위원소 희석법으로 분석하면 0.02 mg/g의 검출한계가 가능하다. 이것은 흐름주입법 뿐만 아니라 직접 분무법에 비해서도 10배 이상 검출한계가 향상된 수치이다.

시료용해나 전처리 과정을 피하기 위해서 고체시료 직접 주입법을 사용하는 것에 대한 흥미가 점점 더 커지고 있다. 스파크 박리와 레이저 박리 방법이 고체 시료 샘플링 방법으로 채용되고 있다.⁴⁵⁾ 스파크와 레이저 박리방법은 용해 및 시료 전처리 과정을 거치지 않고도 mg/g의 검출한계를 나타낼 수 있으며, 보론 함량이 0.5 - 118 mg/g의 농도를 가지는 인증표준물질을 사용하여 측정방법을 증명한 결과 측정값과 인증값이 잘 일치하였다.⁴⁶⁾ 스파크 박리법에서는 여러 가지 방전 형태와 적당한 방전조건이 많이 논의되고 있다.⁴⁷⁾ 가장 중요한 문제는 주입되는 시료양, 입자 크기 조절, 일정한 시료 주입속도 유지를 위한 스파크 운전조건(저항, 전압, 주기율)의 조정과 최적화 과정이다. 플라즈마 상태에서 평형상태를 해치지 않고 결합의 분리와 이온화를 유도하기 위한 시료의 양과 플라즈마 에너지는 매우 제한되어 있다. 만약 부하가 오버되거나 고체 입자가 너무 크면 해리되지 않은 물질이 플라즈마를 통과하여 샘플링 콘 오리피스에 증착되고 그 결과로 감도가 낮아지게 된다. 이러한 문제를 극복하기 위하여 플라즈마에 도착하는 에어로졸 크기를 조절하기 위한 통로를 디자인 하여 분석에 이용하는 경우도 있다.⁴⁸⁾ 레이저 박리에 있어서 박리되는 적은 양의 시료에 기인하는 높은 감도가 극미량 분석을 가능케 한다.

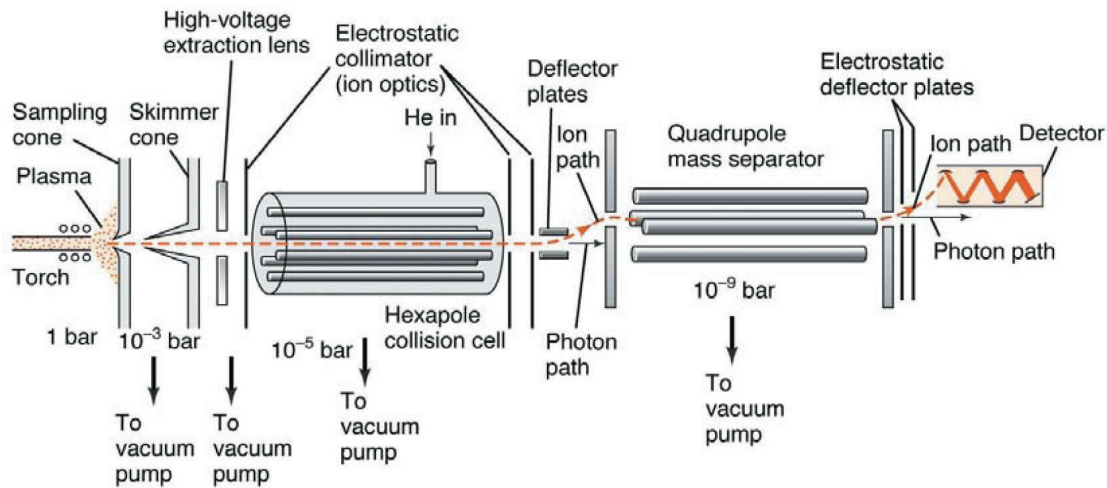


Fig. 3 Schematic diagram of quadrupole type ICP-MS with CCT cell. (from Thermo Electron Company)

이러한 결과로 LA-ICP-MS 조합이 고체시료 직접 분석법으로 연구되고 있다.⁴⁹⁻⁵¹⁾

ICP-MS를 이용한 극미량 경원소의 동시분석과 동위원소분석에 유용한 반응셀(reaction cell) 혹은 충돌셀(collusion cell) 내로 시료를 도입하는 기술은 ICP-MS 분석에 있어서 분광학적 방해영향을 경감시키는 효과적인 수단임은 이미 증명되어 있다.⁵²⁻⁶⁰⁾ Fig. 3은 사중극자 ICP-MS에서 충돌셀의 모양을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 샘플링 콘을 통하여 들어온 이온들은 스킴머 콘에서 한번 걸러지고 충돌셀에서 헬륨에 의해 화합물 이온들이 분해되어 방해영향을 경감시키는 것을 알 수 있다. Mason 등은⁶⁰⁾ ICP-MS에서 육중극자(hexapole) 충돌셀에서 m/z 32의 분광학적 방해영향을 경감시키는 가스로 He-H₂-Xe의 혼합가스를 사용하였다. GC와 충돌셀 ICP-MS를 연결하여 농약 중의 P, S, Cl, Br, I를 정량하기 위해 m/z 31, 32의 백그라운드를 감소시키기 위해 이온 경로상에 충돌셀을 적용하였다.⁶¹⁾ Bandura 등은⁵³⁾ DRC-ICP-MS에서 $^{31}\text{P}^+$ 와 $^{32}\text{S}^+$ 를 m/z 47과 48쪽 $^{31}\text{P}_{16}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}_{16}\text{O}^+$ 의 산화된 이온종으로 정량하기 위해서 셀 가스로서 산소를 사용하였는데 앞서의 방법보다 방해영향이 더 적었다. Ben-Younes 등은⁵²⁾ DRC-ICP-MS 분석에서 반응가스로 암모니아를 사용하여 Si 분석에서 백그라운드 방해영향을 경감시키는 효과를 얻었다. 보론의 경우에 있어서 분광학적 방해영향은 없지만, 반응셀이나 충돌셀을 사용함으로써 낮은 질량에서 나타나는 화합물 이온들의 신호를 낮추어 신호 대 잡음비를 올려주는 효과가 있다.

4. 3 크로마토그래피 분석법

현재 보론 분석법으로 각광을 받고 있는 방법은

ICP-AES 혹은 ICP-MS 이다. 하지만 앞에서도 언급하였듯이 여러 가지 방해영향이 존재하기 때문에 보론의 분리, 매트릭스 제거, 예비 농축 등의 전처리를 거쳐야 하는 단점이 있다. 최근에 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC : High Performance Liquid Chromatography)법과 분광 검출기를 결합한 새로운 형태의 보론 분석법이 개발되었다. HPLC법은 고감도로 여러 화합물을 동시에 검출할 수 있으며, 분리관(column)을 사용하므로 분석 대상물질들의 상호 분리와 매트릭스 제거가 용이한 장점이 있다. 이러한 장점은 철강 시료의 분석에도 그대로 적용될 수 있는데, HPLC의 분리관을 이용한 분리능력과 흐름주입법을 이용하여 온라인 분석시스템 구축에도 유리하다.

HPLC를 이용한 철강 시료 중의 보론 분석을 위한 발색 착화합물 생성시약으로는 azomethine-H₆₂-⁶⁵⁾, chromotropic acid^{66,67)}가 잘 알려져 있고, H-resorcinol^{68,69)}은 HPLC 분석을 위한 착화합물 생성시약으로 연구된 적이 있다. Fig. 4는 HPLC와 chromotropic acid를 사용하여 철강 시료를 분석하는 과정을 도식적으로 나타낸 것이다. Takeuchi 등은^{63,64)} azomethine-H를 사용하여 강 중 보론을 흡광광도법으로 측정하였다. 그러나 그들은 Oxspring 등이⁷⁰⁾ 했던 보론-azomethine-H 착화합물을 HPLC를 이용하여 분리분석한 결과는 얻지 못하였다. 보론-azomethine-H 착화합물은 분리관 내에서 azomethine-H 시약보다 빨리 용출되기 때문에 과량의 azomethine-H에 의한 방해영향을 피할 수 있다. 그러나 보론-chromoprophic acid 착화합물의 경우에는 시약보다 착화합물이 천천히 용출된다.^{66,67)} 보론과 H-resorcinol 착화합물에 대한 음이온교환 HPLC 분석법은 보론을 검출하는데 아주 좋은 분석법이지만,^{68,69)} 실제 철강 분석에 있어서는 역상(reversed

phase) HPLC 분석법이 이온교환수지를 이용하는 방법보다 경제적이고 재현성이 높다.⁷¹⁾

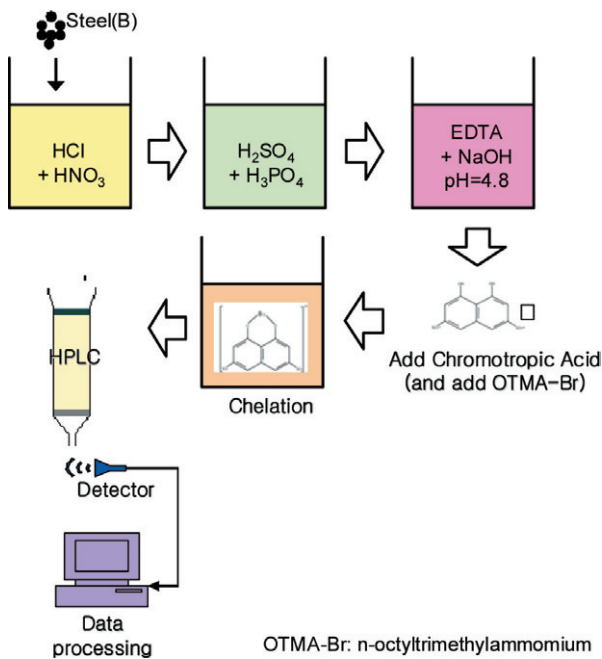


Fig. 4 Procedure of boron analysis using by HPLC with chromotropic acid

4. 4 질화보론의 분석

보론은 강의 합금원소로서 다른 원소에 비해 미량으로도 소입성을 높이는 효과가 있다. 그러나 보론은 활성이 강한 원소로서 소입성에 대한 영향은 기타 다른 원소와는 다른 행태를 나타낸다. 가열에 의한 탈보론 현상은 공존하는 다른 원소와 화학적으로 결합하려는 경향이 강해 질화보론 등을 생성시키는데 보론화합물은 강의 소입성에 좋은 효과를 주지 못하는 것으로 알려져 있다. 그래서 질소와 친화력이 강한 티탄 등을 첨가하여 질화보론의 생성을 방지하고자 하지만, 어쨌든 보론과 질소는 친화력이 강해 강 중에서 질화보론의 석출물을 생성시킨다. 이 석출물로 존재하는 질화보론을 정량적으로 파악하기 위한 목적은 강의 소입성과 품질관리 등에 관련하여 중요한 역할을 하기 때문이다.⁷²⁾

질화보론은 적외선 흡수 스펙트럼에서 특이한 흡수를 나타내는데 이것을 이용하여 강중 질화보론의 분리 및 정량법이 연구되었고, 보론계 석출물의 상태별 분석법의 일환으로서 시험법이 확립되었다. Kamori 등은⁷³⁾ 질화보론이 적외선 영역에서 강한 흡수 스펙트럼을 나타낸다는 것에 착안하여 시료를 황산(1:6)을 이용하여 가열분해한 후 잔사를 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하여 질화보론을 정량하였다.

Sugimoto 등은⁷⁴⁾ 잔사 포집에 사용하는 여과지를 균열 회화시켜 유기물을 분해시키는 등의 조작의 신속화를 도모하였다. 그러나 Sugimoto의⁷⁴⁾ 경우에도 시료의 분해에 황산을 사용하여 미세한 질화보론의 회수가 불가능하였고 정확한 정량값을 얻는데에 어려운 점이 있었다. 전해추출법에 의하면 미세한 질화보론을 완전히 회수가 가능하다. 그러나 이 경우 질화보론과 동시에 강 중에 추출되는 Fe_3C 등과 잔사 포집용 유기마이크로 필터는 어쨌든 질화보론의 스펙트럼 측정에 장애를 주기 때문에 사전에 분해 제거할 필요가 있다. 유기마이크로 필터는 질화보론의 적외선 분석에 방해로 주는 유기물을 분해하기 위하여 낮은 온도의 수소 플라즈마를 이용하여 태운다. Fe_3C 는 적외선이 투과율을 감소시키기 때문에 화학약품을 사용한 용액에 담그거나 전위를 조정해 전기분해방법으로 제거한다. Fe_3C 를 제거한 잔사는 KBr에 섞어 10mm 직경의 디스크를 만들고 $1380cm^{-1}$ 의 파장에서 흡광도를 측정한다. 이 방법에 의하면 강 중 0.0001% 정도의 적은 질화보론 양을 정량적으로 분석할 수 있다. Fig. 5는 질화보론을 KBr과 섞어서 측정한 적외선 스펙트럼을 나타낸 것으로 $1390cm^{-1}$ 과 $810cm^{-1}$ 부근에서 질화보론의 흡수 스펙트럼이 나타나는 것을 볼 수 있다.

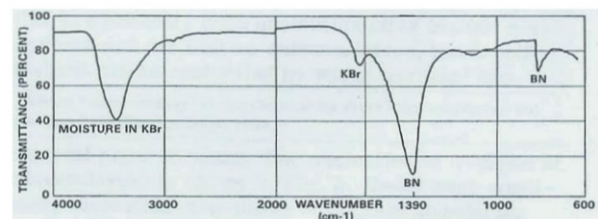


Fig. 5 Infrared Spectrum of boron nitride in potassium bromide.⁷²⁾

5. 결 론

최근 합금철 가격의 폭등으로 인한 원가절감 차원에서 합금철을 보론으로 대체하고자 하는 연구의 지원을 위하여 철강 재료 중의 보론 분석은 중요한 분석기술이다. 철강 중의 보론 분석이 어려운 이유는 보론 자체의 함량이 극히 미량이기도 하지만, 용해 과정에서 보론의 휘발과 불용성 보론 화합물의 용해의 어려움 때문에 분석 정확도가 낮다는데 원인이 있다. 또한 대부분의 경우 Fe 매트릭스에 의한 방해영향이 커서 용해 후 다시 전처리를 거쳐야 한다는 부담도 있다. 본 리뷰 논문에서는 철강 재료의 분해 - 전처리 - 농도 측정 과정을 통해 나타낼 수 있는 여러 문제점과 해결방법에 대하여 기술하

였다. 오래 전부터 사용되어온 쿠르쿠민 흡광광도법은 이미 널리 알려진 보론 분석법으로서 별다른 고가의 장비 없이도 보론을 미량까지 분석할 수 있었다. 그러나 ICP-AES 혹은 ICP-MS가 많이 보급된 요즘에는 이러한 플라즈마 광원을 이용한 분석방법이 주를 이루고 있으며, 감도나 분석 정확도가 많이 향상되었다. 원자방출 분광이나 질량분석법은 Fe 매트릭스에 의한 방해영향이 크기 때문에 시료의 전처리가 필요한데 주로 사용되는 전처리 방법은 증류법, 이온교환수지법, 추출법 등이 있고, 흐름주입법, 스피크 박리 혹은 레이저 박리법을 이용한 온라인화가 추진되고 있다. 또한 HPLC를 이용하여 분리 후 흡광 혹은 형광 검출기를 이용한 보론 측정방법도 감도가 높은 측정방법으로 많이 연구되고 있다. 질화보론은 강의 성질에 큰 영향을 주는 보론 화합물로 주로 전해추출 후 방해요인을 제거한 다음 적외선 스펙트럼을 측정하지만 습식 고감도 보론 분석법으로 직접 정량할 수도 있다. 이러한 다양한 분석방법은 향후 보론 첨가강에 대한 물리적 기계적인 특성연구에 많은 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

6. 참고문헌

- (1) K. E. Thelning : Steel and its Heat Treatment, Butterworth, London (1984)
- (2) Karl Slickers : Automatic Atomic Emission Spectroscopy, 2nd Ed., Bruhlsche Universit' atdruckerei, Germany, (1993)
- (3) Tsuyoshi Ishikawa and Eizo Nakamura : Anal. Chem., 62, 2612 (1990)
- (4) C. Feldman : anal. Chem., 33, 1916 (1961)
- (5) K. Kuwada, S. Motomizu and K. Toei : anal. Chem., 50, 1788 (1978)
- (6) P. Povondra and V. Heji : Collect. Czech. Chem. Commun., 41, 1343 (1978)
- (7) E. Pelletier and J. Lebel : J. Earth Sci., 15, 618 (1977)
- (8) H. Morikawa, Y. Uwamino, Y. Iida, A. Tsuge, T. Ishizuka : Bunseki Kagaku, 37, T218 (1988)
- (9) K. Nakane, Y. Uwamino, H. Morikawa, A. Tsuge, Y. Iida and T. Ishizuka : Bunseki Kagaku, 44, 319 (1995)
- (10) Teruaki Ishii, Yoichi Ishibashi and Chikara Takeuchi : Transaction ISIJ, 24, 498 (1984)
- (11) Korean Standards Association : KS D 1878:2003, Determination of Boron in Iron and Steel
- (12) Korean Standards Association : KS D ISO 13900:2003, Steel ? Determination of Boron Content - Curcumin Spectrophotometric Method after Distillation
- (13) ISO 13900:1997, Steel - Determination of Boron Content - Curcumin Spectrophotometric Method after Distillation
- (14) G. Wunsch and F. Umland : 1974 Handbuch der analytischen Chemie, Bd. III. Springer, Berlin Heidelberg New York
- (15) J. Ciba, T. Capalla and B. Smolee : Hutnik, 51, 400 (1984)
- (16) J. Ciba and B. Smolee : Fresenius J. Anal. Chem., 348, 215 (1994)
- (17) H. Wang, Y. Chen and J. Wang : Microchemical J., 53, 88 (1996)
- (18) K. Yamada, O. Kujirai, R. Hasegawa : Anal. Sci., 9, 385 (1993)
- (19) T. Shinohara, H. Matsubara, N. Yoshikuni and K. Oguma : Bunseki Kagaku, 52, 851 (2003)
- (20) K. Kuwada, S. Motomizu and K. Toei : Anal. Chem., 50, 1788 (1978)
- (21) Kyoji Toei, Shoji Motomizu, Mitsuko Oshima and Hideki Watari : Analyst, 106, 776 (1981)
- (22) S. Sato : Talanta., 32, 447 (1985)
- (23) K. E. Jarvis, A. I. Gray and R. S. Houk : Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Blackie, Chapman and Hall, New York, 152 (1992)
- (24) J. McKaveney and H. Freiser : Anal. Chem., 29, 290 (1957)
- (25) A. G. Coedo, T. Dorado, B. J. Fernandez and F. J. Alguacil : Anal. Chem., 69, 991 (1996)
- (26) J. S. Chen, H. Berndt, R. Klockenkamper and G. Tolg : Fresenius J. Of Anal. Chem., 338, 891 (1990)
- (27) ISO 10153:1997, Steel - Determination of Boron Content - Curcumin Spectrophotometric Method
- (28) M. C. Rand : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Amer. Public Health Assoc., Washington D. C., 287 (1975)
- (29) W. J. Williams : Handbook of Anion Determination, Butterworth, London, 23 (1979)
- (30) B. Wolf : Comm. Soil Sci. Plant Anal., 5, 39 (1974)
- (31) A. Lopez Molinero, A. Ferrer and J. R. Castello : Talanta, 40, 1397 (1993)
- (32) I. Novonzamsky, R. van Eck, J. J. van der Lee, V. J. G. Houba and G. O. Ayaga : Atom. Spectrosc., 9, 97 (1988)
- (33) R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesh, H. J. Svec, A. L. Gray and C. E. Tayler : Anal. Chem., 52, 2283 (1980)
- (34) R. S. Houk : Anal. Chem., 58, A79 (1986)
- (35) C. Vandecasteele, M. Nagels, H. Vanhoe, R. Dams : Anal. Chim. ACTA, 211, 91 (1988)
- (36) H. Ekstroem, I. Gustavsson : Application of Plasma Source Mass Spectrometry II, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 150-157 (1993)
- (37) H. M. Kuss, D. Bossmann and M. Muller : Progress of

- Analytical Chemistry in the Iron and Steel Industry, Commission of the European Communities, Luxembourg, 302 (1992)
- (38) J. McKaveney and H. Freiser : Anal. Chem., 29, 290 (1957)
- (39) A. Stroh, U. Voellkopf and E. R. Denoyer : J. Anal. At. Spectrom., 7, 1201 (1992)
- (40) P. Richner : J. Anal. At. Spectrom., 8, 927 (1993)
- (41) H. P. Longerich : At. Spectr., 10, 112 (1989)
- (42) A. Makishima, I. Inamoto and K. Chiba : Appl. Spectrosc., 44, 91 (1990)
- (43) A. G. Coedo, I. Padilla, T. Dorado and F. J. Alguacil : Anal. Chim. ACTA, 389, 247 (1999)
- (44) R. C. Hutton, A. N. Eaton : J. Anal. At. Spectrom., 3, 547 (1988)
- (45) D. Gunther, S. E. Jackson and H. P. Longerich : Spectrochim. ACTA Part B, 54, 381 (1999)
- (46) A. G. Coedo, M. T. Dorado and I. Padilla : Spectrochimica ACTA Part B, 60, 73 (2005)
- (47) A. G. Coedo, T. Dorado and B. J. Fernandez : J. Anal. At. Spectrom., 14, 859 (1995)
- (48) R. Maibusch, H. M. Kuss, A. G. Koedo, T. Dorado and I. Padilla : J. Anal. At. Spectrom., 14, 1155 (1999)
- (49) M. Thompson, J. E. Goulter and F. Sieper : Analyst, 106, 32 (1981)
- (50) T. Akiyoshi, A. Sakashita, Y. Ishibashi, T. Mochizuki and T. Kinoshiro : CAMP-ISIJ, 8, 579 (1995)
- (51) Y. Ishibashi : ISIJ International, 37, 885 (1997)
- (52) M. Ben-Younes, D. C. Gregoire and C. L. Chakrabarti : Spectrochim. Acta, Part B, 58, 361 (2003)
- (53) D. R. Bandura, V. I. Baranov and S. D. Tanner : Anal. Chem., 74, 1497 (2002)
- (54) H.-T. Liu and S.-J. Jiang : Spectrochim. Acta, Part B, 58, 153 (2003)
- (55) D. Profrock, P. Leonhard and A. Prange : Anal. Bioanal. Chem., 377, 132 (2003)
- (56) D. Profrock, P. Leonhard and A. Prange : J. Anal. At. Spectrom., 18, 708 (2003)
- (57) A. P. Vonderheide, J. Meija, M. Montes-Bayon and J. A. Caruso : J. Anal. At. Spectrom., 18, 1097 (2003)
- (58) M.-C. Wu, S.-J. Jiang and T.-S. His : Anal. Bioanal. Chem., 377, 154 (2003)
- (59) C.-F. Yeh, S.-J. Jiang and T.-S. His : Anal. Chim. Acta, 502, 57 (2004)
- (60) P. R. D. Mason, K. Kaspers and M. J. van Bergen : J. Anal. At. Spectrom., 14, 1067 (1999)
- (61) D. Profrock, P. Leonhard, S. Wilbur and A. Prange : J. Anal. At. Spectrom., 19, 623 (2004)
- (62) R. A. Edward : Analyst, 105, 139 (1980)
- (63) M. Takeuchi and S. Takeyama : Bunseki Kagaku, 32, T66 (1983)
- (64) M. Hosoya, and M. Takeuchi : Bunseki Kagaku, 35, 854 (1986)
- (65) Y. Inoue and Y. Date : Bunseki Kagaku, 43, 365 (1994)
- (66) S. Motomizu, I. Sawatani, M. Oshima and K. Toei : anal. Chem., 55, 1629 (1983)
- (67) Z. Jun, M. Oshima and S. Motomizu : Analyst, 113, 1631 (1988)
- (68) J. Zou, S. Motomizu, M. Oshima and H. Fukutomi : anal. Sci., 8, 719 (1992)
- (69) S. Motomizu, M. Oshima and J. Zou : Analyst, 115, 389 (1990)
- (70) D. A. Oxspring, S. McClean, E. O' Kane and W. F. Smyth : Anal. Chim. Acta, 317, 295 (1995)
- (71) N. Uehara, K. Yamaguchi and T. Shimizu : Anal. Sci., 17, 1421 (2001)
- (72) C. M. Maucione and R. G. Hirst : Metallurgical Transaction A, 11A, (1980) 355
- (73) O. Kammori, N. Yamaguchi, K. Sato and F. Kurosawa : J. Japan Inst. Metals, 32 (1968), 779
- (74) Kimio Sugimoto, Masaru Yamaguchi, Haruhisa Iwakiri and Hiroshi Hara : Tetsu to Hagane, 1, 142 (1972)