

= 총 설 =

Platinum Group Metals의 분석을 위한 전처리 방법

김병희* · 김영상* · 김선태

한국과학기술연구원
고려대학교 자연과학대학*

Pretreatment Method for the Analysis of Platinum Group Metals

Byung Hee Kim*, Young Sang Kim*, Sun Tae Kim**

Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791 Korea

*Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon, Choongnam 339-700, Korea

1. 서 론

Pt, Ir, Os, Pd, Rh, Ru 등의 백금족 금속(platinum group metals, PGM)은 물리적으로 유사한 특성을 지니고 있으며, 특히 높은 용점과 화학적인 안정성 때문에 귀금속으로 이용될 뿐 아니라 여러 산업분야에 광범위하게 이용되고 있다.^{1, 2} 그러나 산업 발전과 더불어 수요는 증가하고 있는 반면, 매장량에는 한계가 있으므로 촉매 등 폐자재로부터 회수하여 재사용하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

이에 따라 회수를 위한 경제성 등을 검토하기 위하여 정확한 함량분석이 요구되어지고 있다. 그러나 백금족 원소의 각종 시약에 대한 용해성 차이로 인해 각 원소별 전처리 방법을 확립할 필요성이 있다. Pt와 Pd는 왕수 등의 산으로 용해가 가능하나, Rh와 Ir은 산으로는 거의 용해가 불가능하며, Ru와 Os는 산화물의 휘발성 때문에 정확한 분석을 하기 위한 전처리 방법이 필요하다.

백금족 원소의 전처리 방법에는 fire assay(FA), chlorination, acid dissolution, fusion 등의 방법이 있는

데, fire assay는 시료와 용제의 혼합물을 1000℃에서 용해하여 collector로 분리하는 방법으로 함유율이 낮은 백금족 원소들을 분리·농축할 수 있기 때문에 시료의 전처리에 많이 이용된다. Chlorination 방법은 전처리시 백금족 원소의 손실이 유발될 수 있으며, alkali fusion에 의한 전처리 방법은 다량의 용제를 가하기 때문에 AAS나 ICP-AES로 정량할 때 물리적인 방해물 수반할 뿐 아니라 용제내의 미량 불순물이 오염되므로 정확한 분석 결과를 얻기 어렵다.

또한, 고압에서 산류로 전처리하는 microwave digestion법이나 acid digestion bomb법과 같은 closed system 방법은 소량의 산으로 백금족 원소의 손실 없이 전처리할 수 있기 때문에 가장 일반적인 전처리 방법으로 활용되고 있다. 본 논문에서는 PGM의 전처리 방법 중 closed system이 가장 효과적임을 제시하였다.

그리고 전처리된 시료를 분석하기 위해서는 주로 원자분광법이 이용된다. 플라즈마를 이용한 ICP-AES 법이나 ICP-MS법은 spectral interference나 isobaric interference를 고려해 주어야만 하지만 미량까지도 정확하게 분석할 수 있어 대단히 효율적으로 이용될 수 있는 분석 방법이다. 또한 원자흡수분광법은 매트릭스 영향을 심하게 받으며 검출한계가 높은 방법이지만 가

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)2-958-5959, Fax : +82+(0)2-958-5969
E-mail : glara@kist.re.kr

꿈 이용된다.

본 논문에서는 지금까지 발표된 백금족 원소를 포함하는 시료들의 전처리 방법과 분석 방법들을 종합하여 설명하고자 한다. 우선 PGM의 물리화학적 특성에 대해서 알아 보기로 한다.

2. PGM의 일반적 특성과 물리화학적 특성

백금(Platinum : Pt) : 플라티나라고도 불리우는 백금은 은백색의 귀금속으로 은보다 단단하고, 전성·연성이 있다. 소량의 이리듐을 가하면 굳기는 뚜렷하게 증가하지만 전성은 떨어진다. 팽창률은 유리와 거의 같아서, 유리 기구의 접합에 편리하다. 공기나 수분 등에는 매우 안정하여 고온으로 가열해도 변하지 않고, 산·알칼리에 강하여 내식성이 크다. 다만 왕수에는 서서히 녹고, 플루오르·염소·황·셀렌 등과 가열하면 반응한다. 또, 고온에서는 탄소와 반응하여 탄화백금을 형성하여 부서지기 쉬운 성질을 갖게 되므로, 산소가 불충분한 분위기에서 석탄·코크스 또는 탄소가 많은 환원 불꽃 등으로 가열하는 것은 피하는 것이 좋다.¹ 내구성이 있고, 가치가 매우 높으며, 변색되지 않고 저자극성이다. 일반적으로 장신구를 제조하는데 널리 사용되며, 공업적으로는 자동차 배기가스로부터 질소 화합물(NOx)을 제거하기 위한 자동차 촉매에 가장 많이 사용된다. 또한 석유 화학 공정 및 화학 공정의 촉매제로서 그 수요가 증가하고 있는 추세에 있다.⁴

이리듐(Iridium : Ir) : 은백색 금속으로, 연성이 작고 잘 부서진다. 가공성이 적으며, 특히 불순물이 있으면 가공할 수 없게 된다. 현재까지 발견된 금속 중에서 가장 부식 저항성이 강한 것으로 알려져 있으며, 온도에 대한 저항성도 매우 우수하다. 전형적인 귀금속으로, 산·알칼리에 녹지 않고, 왕수에도 녹지 않으나, 과염소산 나트륨 존재하에서 가열하면 진한 염산에 녹는다.¹ 공기 중에서 가열하면 800℃부터 산화가 시작되고, 1140℃ 이상에서는 산화되지 않는다. 화합물의 원자가는 1,2,3,4,6가 등인데, 3가의 화합물이 가장 흔하다. 백금광석에서 얻을 때는 왕수로 처리한 불용분을 할로젠 착염으로서 분리시킨다. 생산량은 니켈이나 구리를 전기분해시켜 정련할 때의 부산물로서 백금 등과 함께 생기는 것이 많다. 보통 얻을 수 있는 것은 분말이므로(99.9%) 소결(燒結)시키거나, 고주파로

가열·용해하여 잉곳(ingot)으로 만든다. 이리듐은 백금족 원소의 금속을 경화시키기 때문에, 예를 들면 미터원기(백금90%, 이리듐10%)나 만년필의 촉동에 사용된다. 이밖에 고융점 유리 합출용 다이스, 고온 반응용 도가니등과 전기장치·치과 재료 등에도 사용된다.¹

오스뮴(Osmium : Os) : 청회색의 광택이 나는 금속으로, 큰 비중을 가지며, 백금족 금속 중에서 가장 높은 용점과 강도를 나타내는 반면 가장 희소한 것으로 알려져 있다. 공기 중에서는 안정하나, 분말 형태의 금속은 상온에서 독성이 강하고 독특한 냄새와 휘발성이 있는 사산화물(OsO₄)로 서서히 산화된다. 뜨겁고 진한 황산·진한 질산·하이포아염소산 등에 녹으나 왕수에는 녹지 않는다. 2,3,4,6,8가의 다양한 화합물을 만들고, 착염도 잘 만든다. 가열하면 산화오스뮴(VIII)이 된다. 산화오스뮴(VIII)은 유기물에 의해 환원되어 산화오스뮴(IV)이 된다. 수소첨가·암모니아 합성 등 각종 반응의 촉매로 쓰이는 외에 전기 접점 재료, 전구의 필라멘트, 축음기의 바늘 등으로 사용된다. 이리듐과의 합금은 펜촉이나 정밀 베어링으로 사용된다. 한편, 산화오스뮴(VIII)은 유독하며, 눈을 자극하여 실명하는 일이 있으므로 주의 해야한다.¹

팔라듐(Palladium : Pd) : 은백색 금속으로, 연성은 백금보다 약간 떨어지고, 전성과 굳기는 백금보다 약간 크다. 끓는점은 백금족 원소 중에서 가장 낮다. 염기성은 백금족 원소 중에서 가장 강하며, 질산·진한 황산에 녹고, 또 공기가 있으면 진한 염산에도 녹아 각각의 염이 된다.¹ 플루오르·염소와는 약하게, 황·셀렌·인·비스 등과는 강하게 가열하면 결합한다. 금속은 다량의 기체, 특히 수소를 흡수하는 성질을 지니는데, 상온·상압에서 약 850배의 수소를 흡수하며, 이때 뚜렷하게 팽창하며 단단해지고, 강해지면서 연성이 줄어든다. 또, 이 수소를 진공 속에 방출시키면 발생기 수소와 마찬가지로 활성이 강하다. 백금족 금속 중 가장 가볍고 녹는점이 낮은 금속으로 연성이 매우 커 쉽게 가공하거나 변색되지 않는다. 백금보다 값이 싸고 가벼워 팔라듐 촉매와 합금으로 사용된다. 비교적 부드러운 수술 기구나 분석 저울의 부품으로도 사용되고, 의약품이나 화학약품 생산 공정에 중요한 촉매로 쓰이며, 이 밖에 합금의 형태로 전기 접점·치과 재료·장식품 등으로 사용된다.¹⁾ 예전에는 전자 산업에서 팔라듐 수요가 가장 많았으나, 자동차에 대한 배기가스 규제가 강화됨에 따라 현재는 자동차 촉

매에 대한 사용량이 전체 사용량의 60% 이상을 차지하고 있다.

로듐(Rhodium : Rh) : 은백색 금속으로, α - 및 β -의 동위 원소가 있다. 전성·연성이 크며, 어떤 산이나 왕수에도 녹지 않는다.¹ 상온에서는 산화되지 않으나 가열 하면 서서히 산화하여 산화 로듐 Rh_2O_3 이 생기지만, 더욱 가열하면 다시 분해되어 금속 홀원소 물질이 된다. 분말은 흑색으로 로듐흑이라 하는데, 이것은 왕수에 서서히 녹는다. 로듐은 주로 백금을 경화시키기 위한 합금제로 쓰인다. 그리고 백금족 금속중에서 반사성이 가장 우수하기 때문에 다양한 합금의 광택제로 사용하고 있고, 실온에서 공기에 의해 부식되거나 변색되지 않기 때문에 도금하고자 하는 금속에 전기 도금을 한 후 윤을 내어 보석이나 다른 장식물이 영구적이고 아름다운 표면을 만드는 데 종종 이용된다. 또한 광학 기기의 반사면을 만드는 데도 쓰인다. 백금에 로듐을 소량 첨가하여 만든 합금은 백금보다 더욱 단단하며, 고온에서 순수한 백금보다 중량의 감소가 훨씬 적다. 따라서 화학 실험실에서 사용하는 가열할

물질을 담는 도가니는 보통 이 합금으로 만든다. 로듐 10%와 백금 90%로 된 합금선을 순수한 백금선과 연결시켜 만든 열전기쌍(thermocouple)은 고온을 측정할 수 있을 정도로 그 성능이 좋다.¹ 백금-로듐 합금은 내식성·내열성이 뛰어나 저항체·열전기쌍, 암모니아의 산화용 촉매, 내열제·내식제 등으로 이용된다. 또, 진공 도금으로 유리에 증착시켜 간섭필터로도 사용된다. 또한 질소 화합물 저장을 위한 자동차 촉매에 많이 사용되고 있다.¹

루테늄(Ruthenium : Ru) : 루테늄은 백금속 원소 중에서도 가장 희귀하며, 지구상에는 아주 소량 존재한다. 광택이 나는 은백색 금속으로, 단단하면서도 잘 부스러지며, 경도는 6.5이다. 팔라듐과 마찬가지로 다량의 기체를 내포한다. 공기 또는 산소 속에서 가열하면 산화하여 청색 산화루테늄(RuO_2)이 되고, 일부는 RuO_4 로서 휘발한다. 산에는 극히 안정하여, 강산과 왕수에도 녹지 않는다.¹ 과산화나트륨(Na_2O_2)과 같은 산화성 알칼리용제에 녹는다. 용용된 루테늄은 녹색을 띤 과루테늄산 이온(RuO_4^-)을 포함하고 있으며, 물에

Table 1. Physical and chemical properties of the PGM

Group VIII (PGM)	Platinum	Iridium	Osmium	Palladium	Rhodium	Ruthenium
Atomic number	78	77	76	46	45	44
Atomic weight	195.09	192.22	190.2	106.42	102.91	101.07
Density (kg/m ³)	21.45	22.4	22.5	12.02	12.41	12.2
Melting point(°C)	1772	2410	3045	1552	1966	2310
Boiling point(°C)	3827	4130	5027	3140	3727	3900
Oxidation state	+2,+4	+1,+2, +3,+4	+3,+4, +6,+8	+2,+4	+2,+3, +4,+6	+1,+2,+3,+4, +5,+6,+7,+8
First ionization potential (eV)	8.88	8.7	8.7	8.3	7.7	7.7
Resistivity (microhm-cm at 20°C)	9.85	4.71	8.12	9.93	4.33	6.71
Hardness (Mho's scale)	4.3	6~6.5	7.0	4.8	-	6.5
Reactivity towards mineral acids (Bulk)	Dissolved by AR. Not attacked by single mineral acids.	Not attacked by acids.	Not attacked by acids.	Dissolved by AR. Not attacked by boiling H ₂ SO ₄ , hot HNO ₃ and HCl	Attacked by boiling H ₂ SO ₄ , hot HBr	Not attacked by acids.

* AR : Aqua regia.

녹아 안정된 루테튬산 이온(RuO_4^{2-})이 들어 있는 용액이 된다. 휘발성이 큰 RuO_4 는 다른 증금속에서 루테튬을 분리하는데 쓰인다. 수산화칼륨과 질산칼륨의 혼합물을 가열하면 부식한다. 녹는점이 매우 높아 주조하기가 쉽지 않으며, 백열에서도 잘 부서져 퍼거나 선으로 만들기가 매우 어렵기 때문에 백금과 백금족의 다른 금속과의 합금 원소로만 쓰인다. 백금·팔라듐 등의 경화제로 사용되고, 팔라듐 4.5% 루테튬 합금은 장식용, 백금 10%루테튬 합금은 장식용·전기 접점 재료용으로 사용된다.¹ 또 오스뮴·로듐과의 합금은 펜촉 등에 사용되기도 한다. 루테튬 화합물은 일산화탄소를 수소화하여 고분자량의 파라핀을 제조하는 촉매로 사용되고, 루테튬산 등 화합물은 현미경 검사 때 염료에 염색이 잘 안되는 근육 등 생물 조직을 염색하는 데 사용된다.

이러한 백금족 금속의 물리 화학적 성질^{1,2}은 Table 1과 같다.

3. PGM의 분석 방법

백금족 금속들은 물리화학적으로 매우 유사한 특성을 지니고 있기 때문에 분석 방법도 비슷하다. 백금족 금속을 분석하는 방법으로는 gravimetry, titrimetry, spectrophotometry, electrochemical techniques, AAS, ICP-AES, ICP/MS 등의 방법이 있다.⁵⁻¹⁰

Gravimetry와 titrimetry method는 시료내의 백금족 원소의 함량이 퍼센트 수준 이상일 때만 적용 가능하고, 다량의 시료를 처리해야만 하므로 함유량이 적은 시료의 분석에는 부적합하다.

Spectrophotometry와 electrochemical techniques은 ppm에서 퍼센트 수준까지 다양한 농도 범위에서 분석 가능하나, 분석시 산의 종류나 산의 부피 또는 시료의 matrix에 따라 크게 영향을 받게 되어 분석하는데 어려움을 갖는다. 이러한 분석 방법들은 과거에는 많은 연구가 발표되었으나, 최근에는 거의 이용되고 있지 않고 있다.

그러므로 본 논문에서는 최근에 PGM을 분석하는데 많이 이용되고 있는 AAS, ICP-AES, ICP/MS 에 의한 분석 방법에 대해서만 간단히 살펴보기로 한다.

이들 원자분광법에 의한 PGM 분석 방법의 농도 범위는 Table 2와 같다.

Table 2. Selection of the determination techniques of PGM

Technique	Concentration range				
	sub-ppb	ppb	ppm	0.1%	Above0.1%
Gravimetry & titrimetry				Yes	Yes
Spectrophotometry			Yes	Yes	Yes
Electrochemical techniques		Yes	Yes	Yes	Yes
AAS			Yes	Yes	Yes
ICP-AES			Yes	Yes	Yes
ICP/MS	Yes	Yes	Yes		

3.1. AAS에 의한 PGM 분석

불꽃으로 원자화시켜 분석하는 FAAS(flame atomic absorption spectrophotometry)는 다른 방법에 비해 신속 정확하고 간편하며, 간섭 영향이 비교적 적고 선택성이 좋다. 또한 극미량의 낮은 농도는 물론 높은 농도까지도 분석이 가능하다. 그러나 이 방법은 Beer-Lambert 법칙에 따르는 직선 영역이 좁고(1~2 order), 반드시 HCL (hollow cathode lamp)과 같은 광원이 필요하며 정성 분석을 하기 어려운 단점이 있다.¹¹

불꽃을 이용하지 않고 HGA(heated graphite atomizer)나 CRA(carbon rod atomizer)를 이용하여 전기적 가열에 의해 원자화시켜 분석하는 ETAAS (electrothermal atomic absorption spectrophotometry)는 불꽃법에 비해 감도도 좋고, 검출 한계도 훨씬 낮다. 그러므로 소량의 시료이거나 극미량으로 존재하는 원소들을 분석할 수 있다. 그러나 불꽃법에 비해 재현성이 떨어지고, 많은 비용과 시간이 걸리며, 숙련된 기술로 정밀한 조작을 해야만 한다. 또한 바탕흡수(background absorption)를 많이 일으키므로 반드시 바탕보정을 할 수 있는 장치가 있어야만 한다.

AAS에 의한 PGM분석은 90년도 이전에 많은 연구가 발표되었다. Persiani와 Durkin은 scrap copper를 왕수처리하여 Pd를 분석하였고,¹² Shuvendu는 meteorite를 왕수처리하여 Ir을 AAS로 분석하는데 두가지 문제를 제시했다. 하나는 다른 백금족 금속에 의한 interference이고, 다른 하나는 극히 낮은 sensitivity이다.¹³ Merdivan 등은 catalyst 시료에서 황산과 왕수로

Table 3. Determination of PGM in different types of samples by AAS

Matrix	Elements determined	Method	ref.
Scrap copper	Pd	Scrap copper sample dissolved in AR, Determination of analytes by AAS. Pd measure absorbance at 247.6nm	12
Meteorite sample, platinum samples	Ir	Meteorite sample dissolved in AR, digestion with AR for 2 hours; Platinum Samples dissolved in AR. Sparation by liquid chelating exchange.	13
Catalysts	Pt,Pd,Rh	alumina-supported catalyst sample dissolved in H ₂ SO ₄ +AR. Insoluble residue fused with NaOH.	14
Rock	Pt,Pd	Decomposition of samples by AR+HF. add tellurium solution + SnCl ₂ . filtering.	15
Soils,rocks	Pd	Decomposition of samples by AR. wavelength of 244.8nm were selected. detection limit 0.012µg/g.	16
Catalyst	Ru	Decomposition of samples by H ₂ SO ₄ +HF+HCl. interferences by Al, Na, Ti, Co, Na eliminated by adding aluminum.	17
Rocks,ores and sulphide float samples	Pt,Pd,Rh	Decomposition of samples by HF + AR and HCl + KClO ₃ for sulphide matrix samples. Insoluble residue fused with sodium peroxide. Analytes were collected using selenium as collector	18
Carbonaceous rocks	Pt,Pd,Rh	Annealing of rock(600~700°C, 2-3 hours) Annealed sample dissolved in HNO ₃ & HCl.	19
Rocks	Pt,Pd	Decomposition of samples by HF + AR, add tellurium solution, SnCl ₂ , Determination of analytes by AAS after filtering	20
Catalysts	Pt,Pd,Rh	Dried sample (at 110°C) leached with AR, insolubles dissolved by fusion with NaOH and dissolved in dilute HCl and evaporated.	21

※ AR : Aqua regia.

전처리한 후 insoluble material을 NaOH로 fusion하여 AAS로 분석하였다.¹⁴ Fryer와 Kerrich는 rock에서 왕수와 HF로 전처리하여 분석하였다.¹⁵ Parkes도 soil과 rock에서 왕수로 전처리하여 분석하였다.¹⁶ Fabec은 catalyst를 H₂SO₄+HF+HCl의 혼합산으로 전처리하여 AAS로 분석하였다.¹⁷ 그밖에 다양한 시료에서 PGM을 AAS로 분석하였다.^{18~21}

그러나 AAS는 PGM 분석이 어렵다. 산의 종류나 농도에 영향을 받을 뿐만 아니라 공존 금속 성분의 종류나 그 양에 따라서도 크게 영향을 받게 되어 분

석하는데 어려움이 있다. AAS에 의해 시료들을 분석한 예를 Table 3에 나타냈다.

3.2. ICP-AES에 의한 PGM 분석

ICP-AES(inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry)는 라디오 주파수의 전류를 광원으로 사용하는 분광법으로, 높은 온도의 광원을 사용하므로 보다 높은 감도를 가졌고, 가장 많은 원소를 분석할 수 있는 방법으로 알려져 있다. 또한 불활성 기체인 아르곤을 플라즈마 광원으로 사용하므로 다른

Table 4. Determination of PGM in different types of samples by ICP-AES

Matrix	Elements determined	Method	ref.
Airborne particulates	Pt,Pd	Sample collected on glass filters, leached with HNO ₃ / H ₂ O ₂ diluted with water. Solutions were mixed with Septonex cationic surfactant and HCl and separated using modified silica gel. Determination of analytes by ICP/MS,ICPAES	22
Used automobile catalysts	Pt,Pd,Rh	Microwave digestion of sample with HNO ₃ + HCl + H ₂ O ₂ . Filtration and analysis. NIST 2557 as standard	23
Rocks, ores and sulphide float samples	Pt,Pd,Rh	Decomposition of samples by HF+AR and HCl + KClO ₃ for sulphide matrix samples. Insoluble residue fused with sodium peroxide. Analytes were collected using selenium as collector	24

* AR : Aqua regia.

분광법에 비해 화학적 방해 영향이 작으며, 동시에 많은 원소의 분석이 가능하고, 높은 온도의 광원은 시료를 완전히 들뜨게 하므로 직선성의 검정 곡선을 갖는다. 따라서 한 개의 검정 곡선에서 주성분, 미량성분까지 동시 정량이 가능하다. 그러나 시료중의 분석 성분함량 근처의 검정 곡선을 이용하여 분석해야만 한다. 또한 ICP-AES는 DCP-AES(direct current plasma AES)와 같이 전극을 사용하지 않으므로 시료에 대한 전극으로부터의 오염이 없으며, 플라즈마 내에서 시료의 residence time이 길기 때문에(2ms정도) 높은 정밀도를 준다. 그러나 높은 온도의 플라즈마 광원을 사용하므로 보다 많은 스펙트럼이 생기고 이로 인해 분광학적인 방해(spectral interference)가 크며, ICP-AES 분석에서의 핵심적인 문제가 된다. 그러므로 공존 원소들 특히 주성분과 부성분들의 스펙트라 영향을 철저히 파악하고 분석해야 한다. 또한 분자량이 작은 유기 용매들을 용매로 사용하는 경우 이들의 증발현상 때문에 플라즈마를 유지하기 어렵게 되고, 알칼리 금속과 같이 이온화 에너지가 낮은 원소들은 검출 한계가 높으며, 이들이 다량 존재하면 이온화 방해 영향을 줄 수 있다.¹¹ 그러므로 시료 전처리에 있어서 알칼리용제 용융이나 산용제 용융을 하는 경우 분석결과의 정확도가 떨어지게 된다. 이러한 경우에는 표준물 첨가법으로 이온화 방해를 보정할 수 있다. ICP-AES는 1970년대 후반기에 개발되기 시작하여 1980년대 초부터 분석에 이용되기 시작하였다. Vlasankova 등은 환경시료에서 질산으로 전처리한 후 Pt, Pd를 ICP로 분석하여

5ng/mL의 검출한계를 얻었다.²² Hernandez는 자동차폐 촉매를 왕수로 전처리한 후 ICP를 이용하여 PGM을 분석하였다.²³ Malhotra 등은 geological sample에서 왕수와 HF로 전처리하여 분석하였다.²⁴ ICP-AES는 AAS에 비해 장치의 값도 비싸고, 유지비도 많이 들지만 낮은 검출한계를 가지며, 동시 다원소 측정이 가능하고, 불활성 기체하에서 높은 온도를 이용하므로 AAS보다 많은 원소를 측정할 수 있어 이용이 증대되고 있다.

ICP-AES에 의한 다양한 시료의 분석을 종합하면 Table 4와 같다.

3.3. ICP/MS에 의한 PGM 분석

ICP/MS(inductively coupled plasma - mass spectrometry)는 높은 감도, 깨끗한 background spectra를 제공하므로 대부분의 금속 원소에 대하여 ppb수준의 낮은 검출한계를 가진다. ICP-AES보다 100배 내지 1000배 정도로 검출한계가 낮다. 분석 원소 대부분은 0.5~5ng/L 정도의 검출한계를 갖고 있다.³ 특히 희토류 원소들은 ICP-AES보다 스펙트럼이 간단할 뿐 아니라 검출한계도 훨씬 낮다. 질량분석을 할 수 있으므로 동위 원소비를 측정할 수 있으며,^{28,30} m/e의 값이 80 이상인 경우 background의 방해영향이 매우 작기 때문에 정확한 분석을 할 수 있다. ICP/MS는 분석 성분에 미칠 수 있는 polyatomic ion의 영향을 고려해야 한다.^{25,38} 물이나 질산은 거의 같은 background를 주지만 염산이나 황산은 polyatomic ion을 만들거나 복잡한

Table 5. Determination of PGM in different types of samples by ICP/MS

Matrix	Elements determined	Method	ref.
Geological samples			
Geological materials	Pt,Pd,Rh, Ru,Ir,Os	NiS-FA of sample, digestion in HCl containing bromine and subjected to anion exchange chromatography. Recoveries 75-95% for sample	34
Rock, ores and heavy mineral concentrates	Pt,Pd,Rh, Ru,Ir	Cost-effective NiS fusion. NiS dissolved in HCl/Te-coprecipitation. PGM sulphide in HCl/H ₂ O ₂ . Internal standardization with Tl for Pt, Ir and Tm for Rh, Ru, Pd.	35
Rock, ores and other geological samples	Pt,Pd,Ru,Ir	Na ₂ O ₂ fusion, separation of analytes by Te-coprecipitation. Isotope dilution	36
Rocks,soils, sediments and humus samples	Pt,Pd	Analytes collected in Ag prill, dissolved in HNO ₃ + HCl. Synthetic calibration solutions in matching acid and silver concentrations	37
Ores, Silicates, Fe formation rocks	Pt,Pd,Rh,Ir	High-pressure microwave digestion with HF and AR. insolubles fused with Na ₂ O ₂ . Ion exchange separation of combined solutions.	39
Chromitite	Pt,Pd,Rh, Ru,Ir	Microwave acid dissolution followed by fusion of the residue with Na ₂ O ₂ /Na ₂ CO ₃ or pure Na ₂ O ₂ dissolving the melt in pure HCl	40
Sulphide ores	Pt,Pd	Multi-acid digestion involving AR/Br ₂ /HF/HClO ₄ , and H ₂ O ₂ in Teflon vessels	41
Ores samples	Pt,Pd,Rh Ir,Ru	Ore sample microwave digestion with AR, operated at 500W for 20 min.	42
Carbonaceous rocks	Pt,Pd,Rh	Annealing of rock(600~700°C, 2-3 hours) Annealed sample dissolved in HNO ₃ & HCl.	43
Geological sample	Pt,Pd,Rh, Ru,Ir	Microwave digestion. alkali fusion. cation exchange chromatography.	44
Blood plasma	Pt	sample in HCl buffer at pH7 was injected into plasma. Calibration graphs were linear from 0.3 to 1000µg/L	45
Human blood	Pt,Pd,Rh Ru,Ir,Os	Deproteinised blood and precipitated proteins were digested in microwave oven prior to analysis. Rh and Pd were interfered by Pb, Sr, Cu and Zn	46
	Pt,Pd,Ir	Blood treated with H ₂ O ₂ + HNO ₃ , DL were 0.2(Pd),0.3(Pt),0.03(Ir)ng/L	47
Human urine	Pt	Sample digested with UV-1000 digestive system with small amounts of HNO ₃ and H ₂ O ₂ using the method of standard addition.	48
Urine	Pt,Pd,Rh	Sample + HNO ₃ + H ₂ O ₂ digested in microwave system. diluted with water and analysed. Interferences due to Cd, Cu, Mo, Pb, Rb, Sr, Zn were examined. DL were 0.1,0.04,0.03ng/L for Pd,Pt,Rh	49
Onion, potato, maize, broad bean	Pt	Sample digested with HNO ₃ at 170°C, diluted with water	50
Airborne particulates	Pt,Pd	Sample collected on glass filters, leached with HNO ₃ /H ₂ O ₂ diluted with water. Solutions were mixed with Septonex cationic surfactant and HCl and separated using modified silica gel.	22
Water (Surface, brines)	Pt,Pd	Analytes adsorbed on activated charcoal. dissolved in AR after ashing. Isotope dilution for Pt,Pd	51
Natural waters, automobile catalysts	Pt	Sample digested in microwave digestion system with HNO ₃ and H ₂ O ₂	52

(to be continued)

Matrix	Elements determined	Method	ref.
Geological samples			
Interstitial pore fluids	Pt,Pd	Evaporation of the fluids; dissolution of the residue in HF-AR, Te-coprecipitation. isotope dilution for Pt, Pd	53
Hydrothermal fluids	Pt,Pd	Evaporation and Pb-FA of the residue. external calibration	54
Automotive catalytic converters	Pt,Pd,Rh	Sample treated with HNO ₃ and HCl/HF in microwave digestion. followed by boric acid digestion.	56

※ DL : Detection limit AR : Aqua regia. NiS-FA : NiS Fire assay

background를 주므로 염산이나 황산의 사용은 피해야 한다.¹¹ 대부분의 원소는 보통 하나 이상의 isotope를 가지므로 한 원소의 isotope가 다른 원소의 isotope와 겹치는 일이 가능하다. ¹⁹⁰Os와 ¹⁹⁰Pt사이에는 isobaric overlap이 발생한다. 그러나 이러한 overlap은 Os와 겹치지 않는 Pt의 다른 isotope를 측정해서 Os의 영향을 보정할 수 있다.⁷⁷

ICP/MS는 90년대 이후 PGM 분석에 많은 연구가 진행되었는데, ppb수준의 낮은 검출한계를 가지기 때문에 다양한 시료에서 PGM을 분석할 수 있다.^{29,31-33} Balaram등은 geological sample에서 Pt와 Pd를 ICP/MS로 분석하였고,²⁷ ore sample²⁹, geological sample³⁰, biological fluid에서도 ICP/MS로 분석하였다. Casetta등은 biological fluid 내에서 Pt를 분석하는데 ICP/MS의 주요한 두가지 방해영향에 대하여 지적 하였다. 그것은 spectral interference와 matrix-related interference 이

다.²⁶ ICP/MS는 AAS나 ICP-AES보다 훨씬 낮은 검출한계를 가지므로 PGM의 극미량 분석에 이용할 수 있다.

ICP/MS에 의한 다양한 시료의 PGM의 분석을 종합하면 Table 5와 같다.

4. PGM의 전처리 방법 연구 및 고찰

4.1. 전처리 방법에 대한 고찰

AAS나 ICP에 의해 시료 중 금속 원소들을 분석하기 위해서는 시료를 분해시켜 우선 투명 용액으로 만들어야 한다. 일반적으로 시료를 산류나 알칼리로 분해시켜 투명 용액으로 만드는데, 산류나 알칼리로 분해가 되지 않는 경우, 용제와 함께 용융하여 가용성 염으로 만들기도 한다. 용융에 의한 전처리가 어렵거나 용해되지 않을 때는 압력을 이용한 가압 산분해법을 쓰기도 한다. 이러한 전처리 방법들을 종합하면

Table 6. Decomposition of inorganic/organic sample

Inorganic sample	Organic sample
A. Dissolution under the atmospheric pressure	
a) Water : ≤100℃ for soluble inorganics b) Acid : ≤300℃ (Nonoxidizing acids: HCl, HF, HBr, cold dil. H ₂ SO ₄) (Oxidizing acids: HNO ₃ , HClO ₄ , hot conc. H ₂ SO ₄) c) Alkalis : 100℃ (NaOH, KOH) d) Fusion : 700~1100℃ (Alkaline flux: NaOH, KOH, Na ₂ B ₄ O ₇ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ ...) (Acidic flux: KHSO ₄ , KHF ₂)	a) Dry ashing : ≤500℃ b) Wet ashing : ≤300℃ (Oxidizing acids: HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ O ₂ , HNO ₃ -H ₂ SO ₄ , HNO ₃ -HClO ₄ ...) c) Fusion : 700~1100℃ (Same as inorganic sample except more oxidizable flux)
B. Dissolution under the pressure	
a) Acid digestion bomb : 160~275℃ 1200~5000 psi in a stainless steel bomb b) Microwave digestion system : 100~250℃ 100~1200 psi in a polymer bomb	

Table 6과 같다.¹¹ 전처리 방법은 정량시에 방해 영향이 없는 분해 방법을 선택하여야한다. 그러나 PGM은 Pt와 Pd를 제외하고는 산이나 왕수로 처리하는 일반적인 전처리 방법으로는 분해하기 어렵다. 그러므로 PGM 분석에 있어서 각 성분별 전처리 방법에는 fire assay(FA), chlorination, acid dissolution, fusion의 방법이 있는데,^{2,3,57,58} 우선 이러한 전처리 방법에 대하여 고찰해 본다.

4.1.1. Fire assay(FA)

Geological materials 중 rocks, soils, sediments의 시료를 전처리하기 위한 가장 중요한 방법이 fire assay(FA)이다.

Fire assay는 시료와 용제의 혼합물을 1000°C에서 용해하여 collector로 분리하는 방법으로, collector가 Pb나 NiS나에 따라 Pb-FA와 NiS-FA로 구성된다.⁵⁹⁻⁶¹ 이 방법은 함유율이 낮은 PGM을 분리·농축할 수 있기 때문에 시료의 전처리에 많이 이용되며, 분리된 PGM을 GFAAS나 ICP/MS 등으로 분석하게 된다.

Pb-FA는 낮은 농도의 Pt,Pd,Rh를 rocks, soils, sediments 등으로부터 분리·농축 하는데 이용하지만,^{58,62} 그 외 Ru,Ir,Os는 cupellation 단계에서 손실이 발생되어 분석하는데 부적합하다.

그러나 NiS-FA는 모든 PGM 분석에 이용할 수 있다.^{63,64} Paukert과 Rubeska는 PGM 분석을 위해 NiS collector를 사용하여 농축·분리 후 GFAAS로 분석하였다.⁶⁵ Zereini등도 마찬가지로 NiS를 이용하여 PGM을 분리·분석하였다.⁶⁶ 또한 Sun등은 rocks안의 PGM을 분석하기 위해 NiS-FA를 이용하여 전처리 하였고, ICP/MS로 정량하여 결과를 얻었다.⁶⁷ 이처럼 NiS-FA로 모든 PGM 분석에 이용하였고, PGM 회수율은 7

6~85%이며, collector mass 즉 NiS의 양에 따라 달라질 수 있다.

시료에 따른 FA분석의 예를 요약하면 Table 7과 같다.

FA는 정확하고 정밀한 분석방법으로, 모든 PGM 분석이 가능(NiS-FA)하고 많은 량의 시료를 다룰 수 있으며 낮은 검출한계를 가진다. 그러나 flux과정에서 유발되는 large reagent blank의 문제가 단점으로 지적된다.^{2,58} 또한 분석하는데 시간이 오래 소요되며, 비싼 단점을 가지고 있다.¹²

4.1.2. Chlorination

PGM분석에 있어서 chlorination 방법은 direct chlorination, wet chlorination, dry chlorination의 3가지 방법이 있다.⁶⁸

Direct chlorination은 alkali chloride나 alkaline earth metal chloride의 다량 존재하에서 전처리하는 방법이므로, reagent로부터 생기는 오염 때문에 PGM 분석에 적합하지 않으며, alkaline earth metals에 의한 이온화 방해영향 때문에 ICP나 ICP/MS방법에 부적절하다.

Wet chlorination은 밀폐된 tube안에서 HCl과 산화제를 넣고 높은 온도와 압력하에서 처리한다. 이 방법은 높은 압력하에서 진행 되기 때문에 insoluble chloride 화학종이 형성될 수 있다. 또한 다량의 HCl과 산화제는 PGM 손실을 유발할 수 있으며, 고온 고압에 의한 위험성도 무시할 수 없다. 분석하는 시료의 크기도 0.1~0.5g 이하로 한계가 있다.

Dry chlorination은 500~600°C에서 소량의 NaCl과 혼합된 시료를 뜨거운 Cl₂ gas를 통과시켜 주면서 증발시키고 다시 포집하는 방법으로, 소량의 HCl과 NaCl을 사용하고 Cl₂ gas만 사용하므로 매우 낮은 blank를 가진다. PGM은 chlorides와 PGM-bearing

Table 7. Determination of PGM in samples by fire assay method

Sample	Elements	Collector	Procedure	Detection limits	Ref.
Rocks,Soils, Sediments (10-30g)	Pt,Pd	Pb-FA	Ag Prill dissolved (ICP/MS)	0.1~2.0 (ng/g)	62
Reference materials(RMs)	Pt,Pd,Rh,Ir,Ru	NiS-FA (1.9g Ni)	PGMs dissolved (GF-AAS)	-	65
Chromitites	Pt,Pd,Rh,Ir,Ru	NiS-FA (17g Ni)	Flux contain 1:1 mixture of Na and Li tetraborates, PGMs dissolved (GF-AAS)	-	66
Rocks (15g)	Pt,Pd,Rh,Ir,Ru,Os	NiS-FA (5g Ni)	Collector, analytes dissolved in bombs (ICP/MS)	0.06~1.4 (ng/g)	67

sodium salts(water soluble sodium salts)로 변형되어 묽은 HCl에 쉽게 용해된다. 또한 시료의 크기도 제한이 없어 큰 시료량을 다루는데도 이용가능하다.^{2,57,58} 그러나 chlorination 방법은 reagent로부터 생기는 오염 때문에 PGM의 손실이 유발될 수 있으며, 이온화 방해 영향을 받게 되어 분석하는데 어려움이 있다.

4.1.3. Acid dissolution

PGM 분석에 가장 많이 이용되는 방법으로, HCl, HF, HClO₄, HNO₃, HBr, Br₂, H₂O₂ 등의 단일산이나 이들의 혼합산으로 열판이나 히터에서 직접 가열함으로써 시료를 분해하는 방법으로 다량의 시료를 처리할 수 있고,^{42,58} 시약과 시료를 가하기 쉬우며 반응과정을 쉽게 지켜볼 수 있다. 그러나 이 방법은 분해시간이 길어 시료가 쉽게 오염되거나 휘발성 원소 특히 Ru, Os의 손실이 생기게 되어 acid digestion bomb을 이용하거나, alkali fusion을 이용하여 최소화할 수 있다.⁶⁹ Table 8은 시료에 따른 acid dissolution의 예를 보여 주고 있다.

전처리보다 쉽고, 빨리 분해할 수 있는 장점을 가지고 있으나 몇가지 한계를 보인다.⁶⁹ 시료에 비해 다량으로 가해지는 용제 때문에 AAS나 ICP-AES로 정량하는데 간섭을 일으키는 일이 많으므로 동일량의 용제를 사용함으로써 시료용액과 기준 물질과의 매트릭스를 반드시 맞추어야 한다. AAS에서는 물리적인 간섭을 많이 받게 되고, 바탕흡수의 증가를 일으키는 요인이 되기도 하므로 용용에 의해 시료 처리를 했을 경우에는 반드시 이러한 요인을 감안해야만 한다. ICP-AES의 경우에도 공기압력식 분무장치를 쓰는 경우에는 이와 같은 가용성염이 많이 존재하게 되면 물리적인 방해가 많이 받는다고 알려져 있다. 용용법에 의해 전처리를 하는 경우에는 용제의 바탕값을 항상 보정해 주어야만 한다. 또한 용제를 많이 사용함으로써 용제내의 불순물이 오염될 기회가 증가하여 오차가 많이 발생할 수 있어 미량원소의 정량을 불가능하게 만든다. 그래서 fusion에 의한 전처리를 할 경우, purification과 preconcentration과정이 무엇보다도 중요하다.⁵⁸ PGM

Table 8. Determination of PGM in samples by acid dissolution method

Sample	Elements	Procedure	Detection limits	Ref.
Reference materials (RMs)	Pt,Pd	Aqua regia & HF, Solvent extraction,(GF-AAS)	0.2(Pd) 0.5(Pt) (ng/g)	70
RMs (5g)	Pt,Pd,Rh Ir,Ru,Os	Aqua regia & HF, ion exchange,(GF-AAS)	-	71
RMs (2-5g)	Pt,Pd,Rh,Ir,Ru,Os	Aqua regia & HF, Te coprecipitation, (GF-AAS)	-	72
RMs	Pt,Pd,Rh,Ir,Ru,Os	Aqua regia & HF, microwave digest, alkali fusion, cation-exchange chrom., (ICP/MS)	1.3(Rh) ~11(Pd) (ng/g)	73

4.1.4. Fusion

Fusion은 약 700°C 이상의 고온에서 산성 용제나 알칼리성 용제와 함께 전처리함으로써 가용성염으로 만든다. 보통 사용하는 산성 용제로는 KHSO₄나 KHF₂ 등이 있고, 알칼리성 용제로는 NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, Na₂O₂, Na₂B₄O₇, LiBO₂, Borax 등이 있다. PGM 분석에 있어서 보통 Na₂O₂ 나 Na₂O₂와 NaOH 혼합물을 많이 사용한다.⁷⁴ 용제는 시료의 양에 비해 5~30배 정도의 많은 양을 가하여 시료와 잘 섞은 후 고온에서 가열하고, fusion이 끝나면 산을 사용하여 산성으로 바꾸고 AAS나 ICP로 분석한다. Fusion은 다른

분석에 있어서도 fusion을 이용하여 전처리를 하게 되면 정량시에 커다란 방해영향을 일으킬 수 있다. 그러므로 alkali fusion에 의한 전처리 방법은 분해가 불가능한 경우의 최후의 수단이라고 생각하고, 될 수 있는 한 사용을 피해야만 한다. 이러한 방법으로 분석을 한 예는 많다. Reference materials (ores) 0.5-1g을 Na₂O₂ alkali fusion을 한 후 용액을 묽혀서 ICP/MS로 정량한 예가 있다.⁷⁵ Enzweiler 등은 reference materials 0.5g을 마찬가지로 Na₂O₂ alkali fusion한 후에 Pt, Pd, Rh, Ir 을 ICP/MS로 분석하였다.⁷⁶ 또 Zereini 등은 reference materials(Kimberlites) 50g을 Na와 Li tetraborates의 1:1

혼합물로 fusion하여 GFAAS로 분석하였다.⁶⁶

지금까지 PGM의 전처리 방법, fire assay(FA), chlorination, acid dissolution, fusion의 4가지 방법에 대하여 고찰해 보았다.

그러면 PGM을 분석하기 위해 각각의 성분당 전처리 방법에 대하여 알아보도록 한다. PGM은 물리화학적 특성으로 매우 유사한 특성을 지니고 있기 때문에 분석 방법도 비슷하다. 여기서는 전처리 방법이 유사한 성분, 즉 Pt와 Pd, Rh과 Ir, Ru과 Os의 전처리 방법에 대하여 연구해 본다. 우선 Pt와 Pd의 전처리 방법에 대해서 알아보려고 한다.

4.2. Pt 와 Pd의 전처리 방법 연구

Pt와 Pd는 다른 백금족 금속에 비해 전처리하기 쉽고, 왕수에 잘 녹는다.⁹ 특히 Pd는 질산에 잘 녹는다. Pt와 Pd는 왕수에 녹아 soluble H_2PtCl_6 와 H_2PdCl_4 의 염이 되어 쉽게 분석할 수 있다.

Terashima는 reference materials 0.5~2g을 왕수와 HF로 전처리 하여 solvent extraction한 후 GFAAS로 Pt와 Pd를 정량하였다.⁷⁰

Merdivan등은 catalyst에서 Pt와 Pd를 분석하기 위해 왕수로 전처리하고, insoluble materials는 alkali fusion에 의해 녹인 후 AAS로 분석하였다.⁵⁵

또한 Hall과 Pelchat은 geological sample(rocks, soils, sediments, humus)을 $HNO_3(3M) + HCl(2.5M)$ 에 용해시켜 ICP/MS로 Pt와 Pd를 분석하였다. 이처럼 Pt와 Pd

를 분석하는데는 별 어려움 없이 왕수로 처리하여 AAS나 ICP로 분석할 수 있다.³⁷

Barefoot은 environmental·biological materials의 다양한 시료에서 Pt의 미량분석에 대하여 살펴보았다.⁴

Table 9는 다양한 시료에서 Pt와 Pd의 전처리 방법의 예를 보여주고 있다.

4.3. Rh 와 Ir의 전처리 방법 연구

Rh과 Ir은 어떤 산이나 왕수에도 녹지 않는다. 일반 전처리 방법에 의해서는 분해되지 않기 때문에 특별한 전처리 방법이 요구된다. 우선 알칼리에 의한 분해 방법이 있다. 고온에서 Na_2O_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH, KOH와 같은 알칼리성 용제를 가하고 가열함으로써 분해할 수 있다. Enzweiler등은 geological sample을 Na_2O_2 fusion으로 분해하여 ICP/MS로 분석하였다.⁷⁶ Zereini와 Skerstupp등은 chromitites sample을 $Na_2B_4O_7$ 과 $Li_2B_4O_7$ 의 1:1 혼합용제로 fusion하여 분석하였다.⁶⁶ 그러나 알칼리 용용법은 시료의 10배 이상의 알칼리를 많이 사용하므로 산류로 중화시켜야 하고, 이로 인해 가용성염이 많이 존재하게 되어 AAS나 ICP-AES로 분석할 때 물리적인 방해물 일으킬 수 있을 뿐만 아니라, 용제 내의 미량 불순물이 오염되므로 주의해야 한다. 또 다른 방법으로 acid digestion bomb Fig.1이나 microwave digestion system Fig.2을 이용하여 분해하는 것이다. 즉 일정한 압력을 가해주어 분해하는 가압산 분해법을 이용하는 것이다.⁶⁹

Table 8. Determination of PGM in samples by acid dissolution method

Sample	Elements	Procedure	Ref.
Biotic and environmental Sample (0.1-2g)	Pt	Acid digestion, PTFE bomb; electrodeposition; (GF-AAS)	77
Plasma, tissue	Pt	Acid digestion; (ICP/MS)	78
Serum, liquids	Pt	Dilution; (ICP/MS)	79
Cells	Pt	Aqueous dispersion; Acid digestion; (ICP/MS)	80
Rocks, soils, sediments and humus samples	Pt, Pd	Dissolved in $HNO_3(3M)+HCl(2.5M)$; (ICP/MS)	37
Sulphide ores	Pt, Pd	Multi-acid digestion involving AR/ Br_2 /HF/ $HClO_4$, and H_2O_2 in Teflon vessels; (ICP/MS)	41
Catalysts	Pt, Pd	Dissolved in AR; (F-AAS)	55
Reference materials (RMs) (0.5-2g)	Pt, Pd	AR & HF; Solvent extraction; (GF-AAS)	70

* AR : Aqua regia.

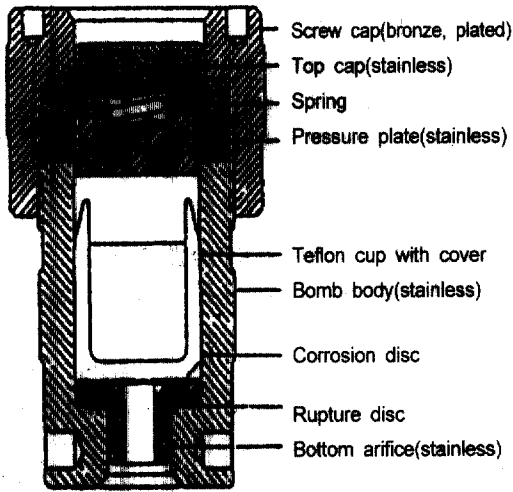


Fig. 1 Assembly of high strength acid digestion bomb.

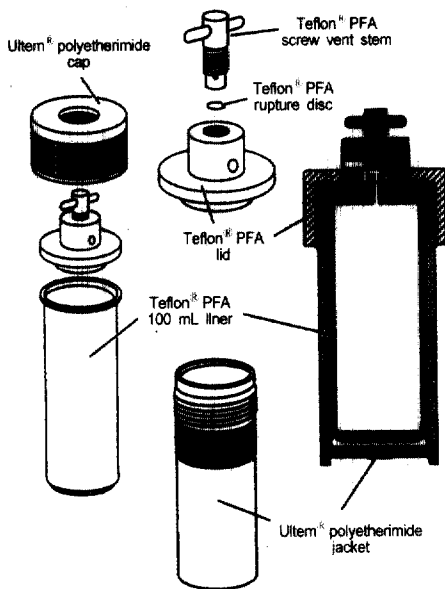


Fig. 2 Schematic diagram of a Teflon[®] PFA microwave digestion vessel.

Acid digestion bomb내의 Teflon용기에 시료와 산을 가하여 bomb을 조립한 후 시료의 matrix에 따라 일정 온도에서 일정 시간 동안 분해하여 분석하게 된다. Acid digestion bomb을 전기오븐에 넣어 일정 온도(약 250°C 정도)를 가열해 줌으로써 고압(1200~5000psi)하에서 산으로 전처리 할 수 있다. 특히 Rh나 Ir처럼 일

반적인 전처리로 분해되지 않는 경우, acid digestion bomb을 이용하여 소량의 산으로도 분해할 수 있다. 또한 가압산분해법 중 마이크로파를 이용하여 일정한 압력까지 건디는 테프론 용기내에서 시료를 산처리하는 장치로 Microwave digestion system을 이용하여 분해할 수 있다. 대기압하에서의 분해보다 4~100배 정도 빠르고, 압력을 이용하므로 소량의 산으로도 분해가 가능하다.

Jarvis등은 microwave digestion을 이용하여 분석하였고, 이때 산처리하는 왕수와 HF를 사용하였고, insoluble materials에 대해서는 alkali fusion으로 용해하여 ICP/MS로 측정하였다.⁷³ Hernandez는 자동차 폐촉매에서 Rh을 HNO₃+HCl+H₂O₂로 분해하여 ICP-AES로 분석하였다. 이때 standard로 NIST 2557을 사용하였다.²³ Krachler과 Alimonti등은 2~5mL의 sample(urine)을 65% HNO₃와 30% H₂O₂로 microwave digestion으로 분해하여 푼힌 후에 ICP/MS로 측정하였다. 이때의 검출 한계는 0.03ng/g(Rh)이었다.⁴⁹ Ceodo와 Dorado등은 geological material을 HF와 왕수처리하여 high-pressure microwave digestion을 이용하였다. insoluble materials은 Na₂O₂로 fusion하여 ICP/MS로 분석하였다.³⁹

Table 10은 다양한 시료에서 Rh와 Ir의 전처리 방법의 예를 보여주고 있다.

이처럼 acid digestion bomb이나 microwave digestion system을 이용한 가압산분해는 closed system내에서 분해가 이루어지므로 산류의 증발이 없고, 시간경과에 따라 산의 세기가 거의 감소하지 않으며, 용기밖으로 산류의 증기가 유출되지도 않는다. 다른 방법에 비해 고압에서 이용할 수 있으므로 적은 양의 산류로 분해가 가능하고, 시료의 전처리 시간이 다른 방법에 비해 적게 걸리며, 외부로 부터의 오염을 줄일 수 있게 된다.

그러나 시료의 양이 제한되어 있으며(유기물 0.1~0.2g, 무기물 0.5g~2g), Rh와 Ir과 같이 분해하기 힘든 경우, 분해하는데 많은 시간이 걸리고, 일단 가열이 되면 압력이 걸리기 때문에 실온까지 완전히 식혀야만 bomb을 열 수 있고, 계속적인 가열에 의해 용기가 부식되어 조립하거나 세척하기 힘들다. 또한 값이 비싸며 반응과정을 지켜볼 수 없다는 것도 단점이 될 수 있지만, 대기압하에서 처리하기 어려운 시료의 전처리에 적합하다.

Rh과 Ir은 어떤 산이나 왕수에 의한 일반적인 전처

리 방법으로는 분해되지 않으므로 alkali fusion이나 가 를 많이 사용함으로써 용제내의 불순물이 오염될 기회

Table 10. Determination of Rh, Ir

Sample	Elements	Procedure	Ref.
Reference materials (RMs) (0.5g)	Rh, Ir	Na ₂ O ₂ ; Te coprecipitation; (ICP/MS)	76
Chromitites	Pt, Pd Rh, Ir	Flux contain 1:1 mixture of Na and Li tetraborates; PGMs dissolved; (GF-AAS)	66
RMs	Pt, Pd Rh, Ir	AR & HF, microwave digest; alkali fusion; cation-exchange chrom.; (ICP/MS)	73
Used automobile catalysts	Pt, Pd, Rh	Microwave digestion of sample with HNO ₃ +HCl+H ₂ O ₂ ; Filtration and analysis; NIST 2557 as standard (ICP-AES)	23
Urine	Pt, Pd, Rh	2-5mL sample+ 65% HNO ₃ + 30% H ₂ O ₂ digested in microwave; diluted with water and analysed; Interferences due to Cd, Cu, Mo, Pb, Rb, etc., were examined; DL were 0.1, 0.04, 0.03ng/L for Pd, Pt, Rh by microwave digestion (ICP/MS)	49
Geological & related materials	Pt, Pd Rh, Ir	High-pressure microwave digestion with HF and AR; insolubles fused with Na ₂ O ₂ ; Ion exchange separation of combined solutions; (ICP/MS)	39

* AR : Aqua regia.

DL : Detection limit.

압산분해법으로 분해할 수 있으며, 외부로부터의 오염이나 AAS와 ICP로 분석할 때 물리적인 방해물 최소화할 수 있는 전처리로 분해할 수 있다.

4.3. Ru 와 Os의 전처리 방법 연구

Ru과 Os도 어떤 산이나 왕수에 녹지 않으므로 특별한 전처리를 필요로 한다. 특히 이들 두 원소는 가열하면 휘발성이 큰 RuO₄와 OsO₄로 되므로 전처리의 어려움이 있다.

일반적으로 전처리하는 과정은 open system에서 시료를 전처리 하면 다량의 산을 사용하게 되고, 전처리 시간이 오래 걸리기 때문에 시약과 대기로부터 오염 문제를 배제할 수 없다. 그러나 closed system에서 전처리를 하게 되면 소량의 산을 사용하기 때문에 오염원을 줄이고, 고압이 걸리기 때문에 분해 시간을 단축시키고 분해 효율을 증가시킬 수 있다.

Ru의 경우 뜨겁고 진한 황산이나 HBr에 녹는다. Os도 뜨겁고 진한 황산이나 질산, 하이포아염소산 등에 녹는다. 그러나 이 두 원소는 전처리하는 동안 가열하면 휘발되는 문제를 갖고 있다.²⁹ 일반적으로 Ge, As, Se과 같은 휘발성 원소에 대해서는 alkali fusion에 의해 전처리하는 방법을 이용한다. Ru과 Os도 alkali fusion에 의한 전처리 방법을 이용할 수 있지만, 용제

가 증가하여 오차가 많이 발생할 수 있고, AAS나 ICP로 정량하는데 간섭을 일으켜 커다란 방해 영향을 일으킬 수 있다. 그리하여 소량의 시약을 사용하여 분해할 수 있는 가압산분해법을 이용하여 분석한다.

Jarvis와 Totland는 왕수와 HF 산처리하여 microwave digestion을 이용하여 Os와 Ir을 분석하였다.⁷³ Begerow등은 biological sample을 microwave oven에서 전처리하여 ICP/MS로 분석하였다.⁴⁶ Hidalgo와 Gomej등은 환경시료를 HNO₃/H₂O₂와 함께 microwave digestion하여 ICP/MS와 AAS로 분석한 결과, 비슷한 결과를 나타내었다.⁵²

대기압하에서 시료를 분해시키면 휘발성 원소의 손실이 있을 수 있고, 외부 대기로부터 오염이 쉽게 일어날 수 있다. 그러므로 acid digestion bomb이나 microwave digestion system을 이용한 가압산분해로 휘발성 원소의 손실과 외부로부터의 오염을 막을 수 있다. 그러나 분해장치에서 장시간 가열함으로써 휘발성 원소나 기체가 테프론 용기속으로 확산되어 들어가 분석결과의 재현성을 떨어뜨리게 되는 단점이 있다. 그리하여 low pressure microwave digestion을 이용하여 전처리한다.

Totland와 Jarvis는 low pressure microwave digestion-HNO₃-HCl-HF-HClO₄ method를 이용하였다.⁸¹

우선 0.5g의 시료를 microwave digestion system 안에 4mL HNO₃(16M)와 4mL HCl(12M)를 함께 10분 동안 가열하여 식힌 후 4mL HF(12M)를 더하여 가열하고, 다시 식힌 후 4mL HClO₄(12M)을 다시 첨가하고 가열하여 전처리한다. 이때 용해된 용액은 ICP/MS로 분석하였다. 이처럼 고압에 의해서 분석성분이 용기속으로 확산되는 것을 막을 수 있고, 소량의 산을 사용하기 때문에 시약으로부터 오는 오염문제를 줄일 수 있게 된다.

그러므로 Os와 Ru는 closed system 방법, 즉 acid digestion bomb 이나 microwave digestion system을 이용하여 휘발성 원소의 손실과 외부로부터의 오염을 막을 수 있고, 낮은 압력 하에서 최소량의 산으로 전처리하여 분석함으로써 고압에 의한 분석 성분의 확산이나 시약으로부터 오는 오염을 막을 수 있다. Acid digestion bomb 이나 microwave digestion system을 이용하여 전처리함에도 불구하고 시료에 따라 insoluble residue가 남는 경우에는 alkali minifusion으로 용제에 의한 오염과 AAS나 ICP로 분석하는데 물리적인 방해물을 최소화할 수 있다. 무엇보다도 Os와 Ru의 휘발성 문제를 해결하기 위해서는 closed system내에서의 전처리 방법이 유용하다.

5. 결 론

귀금속으로 알려진 백금족 금속은 각종 공업용 재료 및 장치용, 의료용, 장식용, 이화학용, 요업용 등의 여러 산업 분야에 광범위하게 이용되고 있다. 그러나 백금족 금속의 매장량은 한정되어 있기 때문에 자동차 촉매, 정유 촉매, 전자 부품 등 폐자재로부터 백금족 금속을 회수하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

시료중 PGM 성분을 분석하기 위해서는 어떠한 상태의 시료이든 투명 용액으로 만들어야 한다. 그러나 PGM 중 Pt, Pd를 제외하고는 대기압하에서 어떤 산이나 왕수로 처리하는 일반적인 방법으로는 분해되지 않는다. 특히 Rh과 Ir은 어떤 산이나 왕수에도 녹지 않으며, Ru과 Os의 두 성분은 가열하면 휘발되기 때문에 특별한 전처리 기술이 요구된다.

PGM의 전처리 방법으로는 fire assay(FA), chlorination, acid dissolution, fusion의 방법이 있는데, fire assay는 시료와 용제의 혼합물을 1000℃에서 용해하여 collector로 분리하는 방법으로 함유율이 낮은

PGM을 분리·농축할 수 있기 때문에 시료의 전처리에 많이 이용된다. 그러나 flux과정에서 유발되는 large reagent blank의 문제가 있고, 분석하는데 시간이 오래 걸리며, 비용이 많이 소요되는 단점을 가지고 있다. Chlorination 방법은 reagent로부터의 오염이 있고, PGM의 손실이 유발될 수 있어 분석하는데 어려움이 있다. Alkali fusion에 의한 전처리 방법은 alkali fusion에 의해 용융시킨 후 산으로 처리하여 투명 용액으로 만들 수 있다. 그러나 다량의 용제를 가하기 때문에 AAS나 ICP-AES로 정량할 때 물리적인 방해물을 수반할 뿐 아니라 용제내의 미량 불순물이 오염되므로 정확한 분석 결과를 얻기 어렵다.

또 다른 방법으로 가압산분해법에 의한 전처리 방법이 있다. 이것은 closed system 방법중 acid digestion bomb이나 microwave digestion bomb system을 이용하여 시료를 분해할 수 있는데, 특히 closed system내에서 전처리가 이루어지기 때문에 대기로부터의 오염이나 Ru나 Os과 같은 휘발성의 손실 문제를 해결할 수 있다. 또한 일정한 압력을 가해 주어 소량의 산을 사용함으로써 시약으로부터의 오염문제를 최소화 할 수 있다. 그리고 low pressure microwave digestion을 이용함으로써 고압으로 발생하는 용기 내 시료의 확산을 방지할 수 있게 된다.

그러므로 PGM 분석은 시료에 따라 전처리 방법에 차이가 있겠지만, 시약으로부터의 오염 문제와 분석 성분의 휘발성 손실 문제를 고려하는 closed system내에서의 전처리 방법을 이용하는 것이 바람직할 것으로 생각된다. Closed system 방법 중 acid digestion bomb 이나 microwave digestion bomb system을 이용함으로써 대기로부터의 오염이나 Ru나 Os과 같은 휘발성의 문제를 해결할 수 있고, 일정한 압력을 가해 주어 소량의 산을 사용함으로써 시약으로부터의 오염 문제를 최소화 할 수 있어 PGM을 분석하는데 바람직할 것으로 생각된다.

References

1. Kirk-Othmer *Enycl.Chem.Technol.* (3rd-ed), 18,228(1982)
2. C.R.M. Rao, G.S.Reddi, *Trend in Anal. Chem.*, 19,565(2000)
3. Maria Balcerzak, *Analyst*, 122,67R(1997)
4. R.R.Barefoot, *Environ.Sci.Technol.*, 31,309(1997)

5. Orient.J.Chem., 3,203(1987)
6. Acta Cienc. In DICA. Chem., 13,4(1987)
7. R.R.Barefoot, J.C.Van Loon, *Anal.Chim.Acta.*, 334,5 (1996)
8. Maria Balcerzak, Elzbieta Swiecicka, Elzbieta Balukiewicz, *Talanta*, 48,39(1999)
9. Silve Kallmann, *Talanta*, 34,677(1987)
10. K.B. Yastimirskii and L.P. Tikhonova, *Talanta*, 34,69(1987)
11. 김선태, 기기분석지침, 1994
12. C.Persiani, F.Durkin, *At. Spectrosc.*, 3,194(1982)
13. Shuvendu S. bhattacharyya, Arabinda K. Das, *At. Spectrosc.*, 10,188(1987)
14. M.Merdivan, R.S.Aygun, N. Kulcu, *At. Spectrosc.*, 18,122(1997)
15. B.J.Fryer, R.Kerrich, *At. Absorpt. Newsl.*, 17,4(1978)
16. A.Parkes, R. Murray-Smith, *At. Absorpt. Newsl.*, 18,57(1979)
17. Joseph L. Fabec, *At. Spectrosc.*, 4,46(1983)
18. R.K.Malhotra, G.V. Ramanaiah, K. Satyanarayana, *At. Spectrosc.*, 20,92(1999)
19. N.K.Belskii, L.I. Ochertyanova, V.N.Mustyatsa, and Yu.A.Zolotov, *J.Anal.Chem.*, 54,85(1999)
20. M.E.Farago and P.J.Parsons, *Analyst*, 107,1218 (1982)
21. M.Merdivan, R.S.Aygun, N.Kulcu, *At. Spectrosc.*, 18,122(1997)
22. R. Vlasankova, V. Otruba, J. Bendl, M. Fisera, V. Kanicky, *Talanta*, 48,839(1999)
23. P. Hernandez, *ICP inf. Newsl.*, 24,671(1999)
24. R.K.Malhotra, K. Satyanarayana, G.V. Ramanaiah, *At. Spectrosc.*, 20,92(1999)
25. Michael Krachler, Alessandro Alimonti, Francesco Petrucci, Kurt J. Irgolic, Francesco Forastiere, Sergio Caroli, *Anal.Chim.Acta*, 363,1(1998)
26. B.casetta, M.Roncadin, G.Montanari, M.Furlanut, *At. Spectrosc.*, 12,81(1991)
27. V.Balaram, S.M.Hussain, B.Uday Raj, S.N.Charan, D.V.Subba Rao, K.V.Anjaiah, S.L.Ramesh, *At. Spectrosc.*, 18,17(1997)
28. Steven B. Beneteau, Jean M. Richardson, *At. Spectrosc.*, 13,118(1992)
29. Piotr Nowinski, Vernon Hodge, *At. Spectrosc.*, 109(1994)
30. Eric Denoyer, Richard Ediger, James Hager, *At. Spectrosc.*, 10,97(1989)
31. B.J.Perry, R.R.Barefoot, J.C.Van Loon, *Trends in Anal.Chim.*, 14,2388(1995)
32. A.G.Coedo, M.T.Dorado, I. Padilla, F. Alguacil, *Anal. Chim. Acta.*, 340,31(1997)
33. R. Valasankova, V.Otruba, J.Bendl, M.Fisera, V. Kanicky, *Talanta*, 48,839(1998)
34. M. Rehkamper, A.N.Halliday, *Talanta*, 44,663(1997)
35. G.S.Reddi, C.R.M.Rao, T.A.S. Rao, S. Vijayalakshmi, R.K.Prabhu, T.R.Mahalingram, *Fresenius J.Anal.Chem.*, 348,350(1994)
36. J. Enzweiler, P.J.Potts, K.E.Jarvis, *Analyst*, 120,1391 (1995)
37. G.E.M. Hall, J.C.Pelchat, *Chem.Geol.*, 115,61(1994)
38. M.B.Gomez, M.M.Gomez, M.A.Palacios, *Anal.chim.Acta*, 404,285(2000)
39. A.G. Ceodo, M.T.Dorado, D.I.Padilla, F.J. Alguacil, *Anal.Chim.Acta.*, 340,31(1997)
40. M.M.Totland, I.Jarvis, K.E.Jarvis, *Chem. Geol.*, 124,21(1995)
41. V. Balaram, S.M.Hussain, B.Uday Raj, S.N. Charan, D.V.Subba Rao, K.V.Anjaiah, S.L.Ramesh, S.Ilangovan, *At. Spectrosc.*, 18,7(1997)
42. N.K.Belskii, L.A.Nebolsina, K.G.Oksenoid, O.N.-Grebneva, and Yu. A. Zoltov, *J. Anal. Chem.*, 52,132(1997)
43. N.K.Belskii, L.I. Ochertyanova, V.N.Mustyatsa, and Yu.A. Zolotov, *J.Anal.Chem.*, 54,85(1999)
44. Ian Jarvis, Marina M. Totland, Kym E, Jarvis, *Chem. Geol.*, 143,27(1997)
45. J. Christodoulou, M.Kashani, B.M.Keohane, P.J.Saldler, *J.Anal.At.Spectrom.*, 11,1031(1996)
46. J. Begerow, L. Dunemann, *J.Anal.At.Spectrom.*, 11,303(1996)
47. J. Begerow, M. Turfeld, L. Dunemann, *J.Anal. At.Spectrom.*, 12,1095(1997)
48. J. Begerow, M. Turfeld, L. Dunemann, *J.Anal. At.Spectrom.*, 11,913(1996)
49. M. Krachler, A. Alimonti, F.Petrucci, K.J.Irgolic, F.

- Forastiere, S. Caroli, *Anal.Chim.Acta.*, **363**,1(1998)
50. S. Lustig, S. Zang, B. Michalke, P. Schramel, W.Beek, *J.Anal.Chem.*, **357**,1157(1997)
51. G.E.M.Hall, *Explore*, **64**,12(1988)
52. M.M. Hidalgo, M.M. Gomej, M.A.Palacios, Fresenius, *J.Anal.Chem.*, **354**,420(1996)
53. I.J.Parkinson, G.E.M.Hall, J.A.Pearce, in: P.Fryer, J.A.Pearce, L.Stokking(Ed), Proc. Ocean Drill Progr., Scientific Results, **125**(1991)
54. M.A.Mckibben, A.E.Willams, G.E.M.Hall, *Econ. Geol.*, **85**,1926(1990)
55. M.Merdivan, R.S.Aygun, N.Kulcu, *At. Spectrosc.*, **18**,122(1997)
56. O.V. Borisov, D.M.Coleman, K.A. Oudsema, R.O.Carter, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**,239(1997)
57. R.R.Barefoot, *J.Anal.At.Spectrom.*, **13**,1077(1998)
58. R.R.Barefoot, J.C.Van Loon, *Talanta*, **49**,1(1999)
59. D.D.Herring, B.D.Price, W.P.Staunton, *Symp. Ser. Australas. Inst. Min. Metall.*, **54**,123(1987)
60. J.H. Crocket, Louis J. Cabri, *CIM. Spec.*, **23**,71(1981)
61. Riitta Juvonen, Eeva Kallio and Tuula Lakomaa, *Analyst*, **119**,617(1994)
62. G.E.M.Hall, J.C.Pelchat, *Chem.Geol.*, **115**,61(1994)
63. K.E.Jarvis, J.G.Williams, S.J.Parry, E.Bertalan, *Chem. Geol.*, **124**,37(1995)
64. SunYali, Guanxiyun, DuAndao, *Spectrochim. Acta Part B*, **53**,1463(1998)
65. T.Paukert, I. Rubeska, *Anal.Chim.Acta.*, **278**,125(1993)
66. F.Zereini, B.Skerstupp, H.Urban, *Geostand. Newlett.*, **18**,105(1994)
67. M.Sun, J.Jain, M.Zhou, R.Kerrich, *Can.J. Appl.Spectrosc.* **38**,103(1993)
68. Bruce J. Perry, Jon C. Van Loon, D.V.Speller, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**,883(1992)
69. T.T.Chao, R.F.Sanzolone, *J. Geochem.Explor.*, **44**,65(1992)
70. S.Terashima, *Geostand. Newslett.* **15**,125(1991)
71. J.G.Sen, Gupta, *Talanta*, **40**,791(1993)
72. J.G.Sen, Gupta, *Talanta*, **36**,651(1989)
73. I.Jarvis, M.M.Totland, K.E.Jarvis, *Chem.Geol.*, **143**,1(1997)
74. Yu Vin Yi and Akimasa Masuda, *Anal. Chem.*, **68**,1444(1996)
75. J.Godfrey, E.M.McCurdy, in:G. Holland, A.N.Eaton (Eds.) *Application of Plasma Source Mass Spectrometry II*, **64** (1993)
76. J.Enzweiler, D.J.Potts, K.E.Jarvis, *Analyst*, **120**,1391(1995)
77. E.Beinrohr, M.L.Lee, P.Tschopel, G.Tolg, Fresenius *J. Anal. Chem.*, **34**,689(1993)
78. P.Tothill, L.M.Matheson, J.F.Smyth, K.McKay, *J.Anal.At.Spectrom.*, **5**,619(1990)
79. B.Casetta, M.Roncadin, G.Montanari, M. Furlanut, *At.Spectrosc.*, **5**,819(1990)
80. B.J.Perry, R.E.Balazs, *Anal.Proc.*, **31**,269(1994)
81. Marina M. Totland, Ian Jarvis, Kym E. Jarvis, *Chem.Geol.*, **124**,21(1995)