

CSK Standard Chemical Solution 과

그에 對한 몇가지 意見

元 鍾 勳

釜山水產大學, 釜山市

Some Comments on the Preparation of the CSK Standard Chemical Solutions

Chong Hun Won

Pusan Fisheries College, Pusan, Korea

1. 來 歷

海洋觀測의 世界的인 共通性으로 해서 鹽分檢定法이 이미 오래 前부터 統一化되었지만 近來에 의서는 溶存酸素量 定量法도 國際的인 Intercalibration 을 하는 等規格化에의 氣運이 나고있다. 다시 Kuroshio 合同調査에서는 榮養鹽의 定量에 있어 共通된 標準溶液을 使用하므로써 操作上的 便利와 測定值의 信賴性을 더욱 向上시키자는 意圖에서 日本이 國際的인 榮養鹽 標準溶液의 調製 및 配布에 關한 案을 내어 1965年 Manila 會議를 거쳐 日本 相模中央化學研究所의 菅原氏가 이를 맡아 1966年 부터 시작 하여 1967年까지에 요오드酸칼리움, 亞窒酸鹽, 磷酸鹽, 珪酸鹽의 標準溶液을 만들어 1968年 봄 부터 試驗的으로 日本國內와 東南亞 數個國에 나누어 使用해 왔던 것이다. 다시 1968年 9月의 SCOR의 榮養鹽에 關한 Working Group 會議에서 CSK Std. Solution 을 使用하여 世界各國에서 現在 使用하고 있는 榮養鹽 分析方法의 Intercalibration 을 하자는 論議가 있었고, 이것을 勸告事項으로 SCOR 에 報告하여 1968年 11月에 ICES가 承認하므로써 Intercalibration 에 關한 原則이 定해졌다. 同時에 Finland의 Koroleff氏와 Palmork氏가 organizer로 定해졌던 것이다.

이 보다 약간 앞서 本人이 相模中研에 가 있을 때 Std. Solution으로서 亞窒酸鹽溶液만으로 各種無機窒素化合物의 標準溶液으로 代用한다는

것은 非合理的이므로 窒酸鹽과 암모늄鹽의 標準溶液이 있어야 한다고 主張하여 우선 窒酸鹽溶液을 追加로 만들기로 하여 1968年 11月부터 標準物質의 精製부터 시작 되었다.

1969年 1月에 Intercalibration 에 關한 具體的인 議論을 위해 Scripps 海洋研究所에 菅原, Wooster, Rakestraw, Gieskes氏 등이 모여 우선 日本 相模中研에서 만들고 있는 磷酸鹽, 窒酸鹽, 亞窒酸鹽, 珪酸鹽의 CSK 標準溶液을 標準試料로 하여 SCOR 과 ICES의 海洋化學分科에서 選定한 世界 100個處에 나누어 現在 各自가 使用하고 있는 方法의 精密度와 正確도를 check 하는 所謂 International intercalibration 을 1969年 9月 부터 시작하기로 確定을 보았고, 同時에 具體的인 指示가 있었던 것이다. 이試料를 받는 사람에게는 다만 그것의 濃度範圍만 알려주고 正確한 농도는 Koreleff와 菅原氏만이 알고 있기로 하여 測定에 分析者의 主觀이 介入되지 못하도록 했고, 分析值는 SCOR가 모아 解析하되 番號制로 하여 어떤 나라의 누구가 했다는 것은 밝히지 않기로 되어 있다.

이같은 내력으로 CSK Std. Solution이 國際的인 Intercalibration 用的 標準試料로서 試驗的으로 使用되기까지는 되었으나, CSK Std. Solution 그 自體에 關해서는 아직도 解決해야 할點, 改良을 要하는點이 많다. 以下에서는 主로 改良을 要하는 點에 關해 몇가지 言及하고자 한다.

2. 調製

相模中研에서 하고 있는 방법은 별로 다른 것이 없고 普通으로 實驗室에서 1% 程度の 標準溶液을 만드는 操作을 그대로 되풀이하여 大量을 만들어 이것을 50~100ml 容器에 넣어 密封하여 加熱滅菌을 하는 식인데, 이같이 大量生産이 되

면 調製法의 原則부터 再檢討 해야 하는 것이 常識인데도 相模中研에서는 그것이 考慮되지 않고 있는 點에 問題가 있다. 이 點에 對해 몇가지 이야기 하기 前에 그기서의 調製法 概要를 磷酸鹽을 例로서 그림 1에 表示한다.

그림 1과 같이 이런 方法을 쓴다면 한가지 種

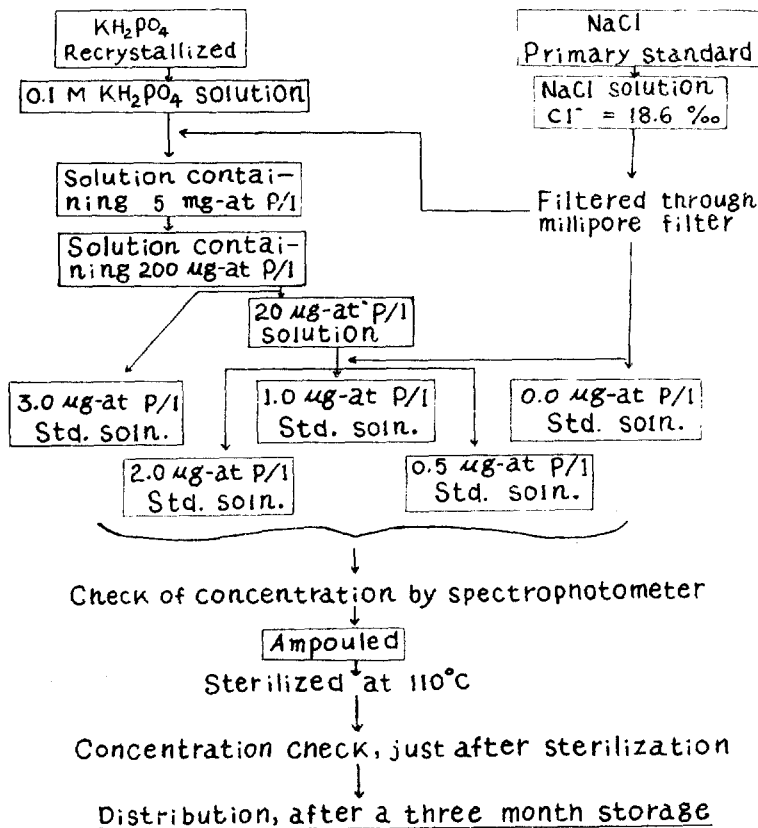


Fig. 1. Procedure of the preparation of the standard solution for immediate use.

類만도 무려 5 단계의 稀釋操作을 거쳐야하고, 10% 를 만들려면 2% 베스플라스크를 써서도 5회를 되풀이 해야하니 作業의 分量도 問題거니와 pipetting 과 稀釋에 따른 誤差와 溫度變化에서 생기는 誤差가 너무나 커질 可能性이 있는 것이다. 설사 이같은 系統誤差를 많은 努力으로써 修正할 수 있다하더라도 이같이 많은 操作을 하면서 반드시 생길수 있는 偶然誤差는 修正할 도리가 없는 것이다. 그래서 CSK Std. Solution 같이 한가지 種類것을 10~20% 씩이라는 多量을 만든

경우에는 稀釋法을 使用할 것이 아니라 標準物質의 必要한 一定量을 微量저울로 달아 10% 에 該當하는 무게의 30.5% NaCl 溶液에 直接 溶解시키면 일도 간단하고 溫度變化도 염려할 必要가 없으니 구비여 恒溫室에서 作業할 必要도 없으며 精密性도 좋고, 操作이 간단하니 偶然誤差도 생길 可能性이 極히 적다. 더욱 더 稀釋한 溶液을 만들때 만약 微量저울로써도 要求되는 精密度內에서 달수 없을 만큼 少量을 달아야 할때라도 一回만 稀釋操作을 하면 充分한 것이다.

以上은 分析化學에서는 常識에 속하는 것이지만 다만 問題되는 것은 微量저울을 使用하는 것과 10~15kg 荷重量의 大型化學저울이 있어야 한다는 點인데 적어도 對外的인 標準溶液을 만드는 곳이라면 이 程度의 것은 極히 簡單하게 解決될수 있는 것이다.

3. 標準物質의 純度試驗

海水의 榮養鹽定量에 一般的으로 利用되는 吸光度分析法의 精密度를 참작 할때 精製된 標準物質의 純度を 特別히 다시 試驗해야 할 理由는 만드지는 없지만 CSK Std. Solution 같은 國際性을 띤 標準溶液에 있어서는 어떤 性質의 數值이든 그 純度を 數值로써 表示해야 하므로 純度試驗은 꼭 必要한 것이다.

相模中研의 方法을 KH_2PO_4 를 例로 들면 그림 2와 같이 再結晶된 KH_2PO_4 를 이온 交換樹脂로 兩이온으로 分離시켜 H_3PO_4 는 Std. NaOH 로, K^+ 는 HCl로 溶離하여 KCl의 Cl^- 를 Std. $AgNO_3$ 로써 各各 滴定하여 K^+ 와 $H_2PO_4^-$ 의 當量을 比較하고, 取한 KH_2PO_4 량과 比較하여 理論值에 가깝다고 하여 거의 100% 純度라고 計算하고 있

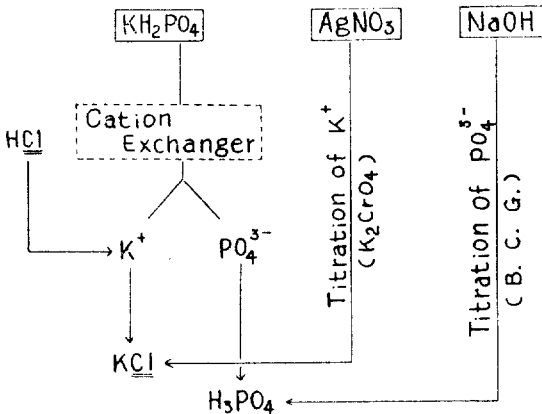


Fig. 2. Examination of the purity of KH_2PO_4 .

다. 그러나 기재된 條件에서는 KH_2PO_4 만이 分離되는 것이 아니고 陰이온 全部와 陽이온 全部가 各各 함께 分離되어 나오므로 滴定된 Cl^- 와 $H_2PO_4^-$ 에서 計算된 K^+ 와 $H_2PO_4^-$ 의 當量數는 標準物質에 不純物로서 含有되어 있을지도 모르는 다른 陰陽이온의 當量을 합친 全當量數인 것

이며 含有되어 있는 不純物의 種類와 量的比에 따라서는 그 當量重量의 合計가 KH_2PO_4 와 같은 값으로 나타날수 있는 可能性은 얼마든지 있는 것이다. 설사 이런경우는 實地的으로 있을수 없다고 하더라도 標準物質의 純度を 絕對值로 表示해야 하는 實驗方法으로서는 原理的으로 어긋나는 것이다. 極端的으로 말 하면 이 方法은 樹脂의 이온 交換試驗이지 KH_2PO_4 의 純度試驗은 아니라고 해도 크게 잘못은 아니다. 더구나 $AgNO_3$, $NaOH$ 같은 二次的인 標準溶液으로 그림 2와 같은 方法으로써 滴定할때, 乾潤 KCl로 갖어 오기 까지의 操作을 參작하면 報告書에 記載된 測定值와 같이 0.1% (原文에는 0.01%)까지의 精密度를 얻는다는 것은 不可能이라 보는 것이 常識이다.

標準物質의 純度は 그 目的成分의 絕對量을 直接的으로 測定하는 것이 原則이라고 생각 되므로 가령 精密度가 0.1% 보다 약간 떨어지는 한이 있더라도 KH_2PO_4 같으면 PO_4^{3-} 의 含量을 直接定量해야 하는 것이다. 이것이 不可能할때는 차라리 不純物量의 限界試驗으로써 純度計算을 하는 것이 오히려 合理的이다.

4. 濃度檢査

大量으로 만든 標準溶液은 어떤 偶然誤差가 들어 가 있을 지도 모르니 다시 正確히 만든 새로운 標準溶液과 比較測定하여 그 濃度を 檢査하는 것을 原則으로 해야 한다. 操作을 嚴格히 했고 系統誤差가 要求되는 限度 밖이라해서 그것의 吸光度만 測定하여 以後의 試驗에 標準值로 使用하는 것은 위험하다. 그리고 濃度檢査에 있어서는 Routine Work 때에 使用하는 定量法을 그대로 利用하는 것은 좋지 않다. 濃度變化가 일어난지도 모르는 過程을 明確히 追跡하려면 더욱 感度 높은 方法을 利用해야 한다. 이런 實驗은 現場分析이나 多量試料를 처리하는 分析이 아니므로 약간의 變잡이나 時間이 所要되더라도 感度 높은 方法을 擇해야 한다.

5. 包裝

從前과 같이 50ml 容量으로 한다면 같은 條件의 標準實驗을 한번 밖에 못하므로 이번에 있을 International intercalibration 用的 標準試料와 마

찬가지로 170ml 용량으로 하는 것이 便利하다. 正確하게 50ml 용량으로 함으로써 그 容器內에 發色試藥을 바로 넣어 發色시키는 便利가 있다고 하지만 그것은 鹽分檢定과 같이 方法이 規定되어 있지 않는 榮養鹽定量에 있어 分析方法을 強調하는 것이 되므로 普遍性이 없어진다.

6. 意 義

實地의 觀測用 標準溶液으로서와 Intercalibration 用의 標準試料로서의 두가지 觀點에서 볼수 있다.

첫째의 경우에 있어서는 海水의 榮養鹽 分析은 一般的으로 吸光度法을 利用함으로 Microgram-atom 單位를 定量할 때의 分析精密度에서 볼 때 鹽分檢定때와 같이 共通的인 正確한 標準溶液을 使用해야 할런지는 再考를 要한다. 各自가 普通으로 해서 實驗室에서 만든 標準溶液이라도 그 精密度와 正確도가 榮養鹽分析方法的 그것보다 좋다고 하면 구매여 많은 經費와 努力을 드려 남이 만든것을 入手하여 使用할 必要가 없게 되는 것이다. 더구나 榮養鹽은 不安定하니 아무리 加熱滅菌 했다 하더라도 2年이나 3年이나 安全하리라고는 믿을수 없으니 有効期間 1年程度라는 것은 調製에서 入手까지의 節次를 감안 할 때 너무나 짧은 것이다. 하기에 標準溶液을 스스로

만들수 없는 곳이라던지 또는 간단한 單位의 大量作業에서 重複을 避하고자 할 때는 불가불 共同用的 남이 만든 標準溶液을 使用 할 수 밖에 없겠지만 적어도 榮養鹽을 責任있게 分析하는 곳이라면 標準溶液은 만들 수 있는 것이니 國際的인 標準溶液을 供給 하느니 보다 차라리 標準溶液의 調製方法을 嚴格히 規定하여 統一하는 것이 合理的이다.

다음에 Intercalibration 用의 標準試料로서는 그 意義가 크다고 생각된다. 이런 경우에는 世界各自의 方法과 技能이 반드시 같지 않으니 이것을 Intercalibration 할 때는 標準試料 自體의 正確性보다 오히려 Data 處理上의 意義가 더 크다고 생각된다. 만약 이런 標準試料가 없을 것 같으면 參加人員을 世界에서 한 자리에 모아야 한다는 不便이 생기는 것이다. 그러나 이같은 國際的인 Intercalibration 은 恒常 있는 것이 아니라는 點도 考慮할 必要가 있을 것 같다.

文 獻

- Progress Report of the Preparation of CSK Standard Chemical Solution, Part I, II, III, 1968, 1969.
Sagami Chemical Research Center, Japan.