

분석기초계산 및 실습

녹색병원 노동환경건강연구소
최인자 분석팀장

분석은 크게 정성분석과 정량분석으로 구분된다. 일반적으로 산업위생분야에서의 분석은 대부분 정량분석을 의미하는데, 어떠한 물질이(정성) 얼마만큼(정량) 있는지를 알기 위해서는 계산과정이 필수적이다. 산업위생 혹은 작업환경측정에서 다루는 정량분석은 중금속과 유기용제가 대표적이다. 매우 익숙하고 잘 알고 있는 부분이지만, 기초부터 다시 확인하다는 마음가짐으로 기본개념부터 정리하고자 한다. 이미 실험실에서 사용하고 있지만, 아는 길도 물어서 가보자.

1. 기본개념

(1) 부피

농도 계산시 부피는 매우 중요한 요소이며, 흔히 표준상태로 보정해야 한다. 이때 표준상태는 분야마다 다양하다. 표준상태란 0℃, 1기압에서 1mole이 차지하는 부피를 말하며, 온도와 압력에 따라 보정된 가스 부피를 이용하게 된다(표 1 참조).

표 1. 기체 1mole이 차지하는 부피

분야	표준(정상)상태 온도, 압력	1 mole의 가스 부피
순수 자연과학	0℃, 1기압	22.4 L
산업환기분야	21℃, 1기압	24.1 L
산업위생분야	25℃, 1기압(NTP)	24.45 L
대기분야	25℃, 1기압(NTP)	24.45 L
ASHRAE	15℃, 1기압	23.63 L

이는 기체가 보일-샤를의 법칙을 따르기 때문이다.

※보일-샤를의 법칙: 온도와 압력이 동시에 변하면 일정량의 기체 부피는 압력에 반비례하고, 절대온도에 비례한다.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

여기서, V1T1: 처음 부피의 온도

V2P2: 나중 부피의 온도

예제1. 산업위생분야의 표준상태에 해당하는 기체부피를 계산하시오.

(2) 농도단위

① 질량농도, mg/m^3

입자상 오염물질의 농도를 표시하는 것으로, 유일한 방법이다. 공기 중 입자의 농도를 나타내는 방법이다.

② 용량농도, ppm

PPM이란 Parts Per Million의 약자로, 기체, 액체 및 고체 중에 함유되어 있는 어떤 물질의 비율을 나타내는 단위이며, 전체량의 100만분의 1(10^{-6})을 1PPM이라고 한다.

ppm은 100만분의 1을 나타내는 단위이며, 무게 또는 부피에 대해 사용한다. 다시 말해 일정한 부피의 물이나 유체의 무게가 1일 경우 이 속에 100만분의 1 무게 만큼의 오염 물질이 포함된 것을 말한다. 무게는 수질오염에서 주로 사용하며, 대기오염도를 나타내는 ppm은 부피의 비이다.

아황산가스가 1ppm이라면 공기 중에 아황산가스가 부피로 따져 100만 분의 1만큼 포함되어 있는 것을 말한다. 그러나 공기는 온도와 압력에 따라 부피가 변하므로 오염도는 보통 1기압, 25°C 를 표준으로 나타낸다.

이처럼 ppm은 무게 또는 부피의 비로 사용되기 때문에, 혼동을 막기 위해 무게 비로 사용된 ppm값을 ppmw(ppm by weight), 그리고 부피 비로 사용된 ppm값은 ppmv(ppm by volume)로 표시하기도 한다.

농약과 같은 오염물질은 환경 중에서 검출되는 양이 극미량이기 때문에 ppb 단위를 사용하기도 한다. ppb(parts per billion)는 10억분율 단위이다. 1조분율 단위의 피피티(ppt)도 있다. ppm과 ppb, ppt(parts per trillion)는 다음과 같은 관계가 있다.

$$\text{ppb} = \text{ppm} \times 10^{-3}$$

$$\text{ppt} = \text{ppm} \times 10^{-6}$$

2. 농도

(1) 백분율 농도

- ① %(v/v) 농도: 용액 100ml에 녹아 있는 용질의 ml수
- ② %(w/w) 농도: 용액 100g 속에 녹아 있는 용질의 g수
- ③ %(w/v) 농도: 용액 100ml에 녹아 있는 용질의 g수

예제2. NaBr를 이용하여 1000ppm Br stock solution을 제조하시오.

(2) M농도(Molarity, M, mol/L)

몰의 개념은 용액의 농도를 나타내는데 유용하며, 다른 용액이 반응하는 부피의 비율을 알려는 분석화학에는 특히 유용하다.

1몰(molar)용액이란, 1L 중에 1몰의 물질을 포함하는 용액으로, 용매 중에 1몰에 해당하는 용질의 양을 녹여서 용량플라스크 속에서 최종적으로 1리터가 될 때까지 희석해서 만든다. 1몰은 용질의 분자량(g/mol)이다.

$$\begin{aligned} \text{몰} &= \text{몰/L} \times L \\ &= \text{몰농도} \times L \end{aligned}$$

예제 3. 3.5mM Na₂CO₃ 용액을 제조하시오.
 예제 4. 0.01mol의 NaOH가 10ml용액에 들어 있다. 이의 몰농도는 얼마인가?

(3) N농도 농도 (Normality, N, equivalent/L)

많은 물질이 1:1 몰비로 반응하지 않으므로 같은 몰 농도의 용액이 반응할 때의 부피는 1:1이 아니다. 이때 당량과 노르말농도의 개념을 도입하면 1:1몰비 반응에 대한 몰농도 계산과 유사한 계산을 할 수 있다. 이를 위해 노르말농도(N)을 사용하게 된다.

용액의 노르말 농도는 용액 1리터당 물질의 당량(equivalent)수이다.

정량분석에서 유용한 농도의 단위로는 노르말농도(N)가 있는데, 1노르말 용액은 1당량/L를 포함한다.

그럼 1당량은 무엇인가?

1당량은 아보가드로수의 반응단위에 해당하는 물질의 질량에 상응하며, 따라서 당량수는 몰수와 분자 또는 원자마다의 반응단위수와 곱으로 주어진다. 그럼 당량 무게는 무엇인가? 화학식량을 반응단위수로 나눔으로써 얻어진다. 간략히 요약하면 다음과 같다.

-당량: 어떤 원소가 산소 8.000량이나 수소 1.008량과 결합 또는 치환하는 양

-당량(equivalent):

- ①원자 및 이온의 당량 = 원자량/원자가
- ②분자(화합물)의 당량 = 분자량/양이온의 기수
- ③산의 당량 = 분자량/H⁺ 수
- ④염기의 당량 = 분자량/OH⁻ 수
- ⑤산화제 및 환원제의 당량 = 분자량 분자량/ 주고 받는 전자수

-원자량: 질량수 12인 탄소원자 C12질량 값을 12로 정하고 이것과 비교한 각 원소의 상대적인 질량 값을 말함

-g원자량: 원자량에 g을 붙인 것

-분자량: 어떤 화합물 구성 원자량의 합

-g분자량: 분자량에 g을 붙인 것

예를 들면, 황산(H₂SO₄)은 2반응단위의 양성자를 가지며, 1몰마다 2당량의 양성자가 있다. 따라서 당량무게는 98.08g/mol / 2eq/mol = 49.04g/eq 로써 황산용액의 노르말 농도는 그 몰농도의 2배와 같다. 따라서 노르말 농도의 단위는 eq/L 이다.

$$\frac{g/L}{g/eq} = g/L$$

예제 5. 0.04M NaOH 용액을 제조하시오. (Na=23, O=16, H=1)

3. 시료에 따른 농도표시

일반적으로 입자상, 가스상 또는 액체, 기체 및 고체 등 성상에 따라 표시하는 농도가 달라진다.

(1) 액체

액체 시료의 경우 결과는 무게/무게로 나타내거나, 무게/부피를 기준으로 해서 나타내는데, 후자가 더 일반적이다. ppm 단위를 많이 쓴다.

$$\text{ppt(wt/vol)} = (\text{용질의 무게g} / \text{시료의 부피ml}) \times 10^3$$

$$\text{ppm(wt/vol)} = (\text{용질의 무게g} / \text{시료의 부피ml}) \times 10^3 \times 10^3$$

$$\text{ppb(wt/vol)} = (\text{용질의 무게g} / \text{시료의 부피ml}) \times 10^3 \times 10^3 \times 10^3$$

즉, 1ppm= 1000ppb이고, ppb=g/L이므로 ppm = 10⁻³g/L

따라서, ppm = 1mg/L이다.

(2) 기체

보통 부피비로 표현한다.

기체 1ppm(ppmv)은 10⁶부피의 공기를 1부피의 기체상 오염물질로 나눈 값으로 기체 1%는 10,000ppm에 해당된다.

(3) 고체

고체는 무게비로 표현한다.

$$\text{ppt(wt/wt)} = (\text{용질의 무게 } g / \text{시료의무게 } g) \times 10^3$$

$$\text{ppm(wt/wt)} = (\text{용질의 무게 } g / \text{시료의무게 } g) \times 10^3 \times 10^3$$

$$\text{ppb(wt/wt)} = (\text{용질의 무게 } g / \text{시료의무게 } g) \times 10^3 \times 10^3 \times 10^3$$

(4) 질량농도와 용량농도의 환산

산업위생뿐만 아니라, 일반 환경 분야에서도 가장 많이 이용된다. 환산하는 과정에서 표준상태의 부피 보정이 고려되어야 한다. 0℃, 1기압의 표준상태에 해당하는 공기부피는 22.4L이지만, 산업위생분야의 표준상태인 25℃, 1기압에 해당하는 공기부피는 24.45L 이다.(기본개념에서 언급)

- mg/m³을 ppm으로 환산하는 경우,

$$\text{ppm} = \text{mg}/\text{m}^3 \times \frac{\text{분자량}}{24.45 \text{ L}}$$

- ppm을 mg/m³으로 환산하는 경우,

$$\text{ppm} = \text{mg}/\text{m}^3 \times \frac{24.45 \text{ L}}{\text{분자량}}$$

4. 유효숫자

유효숫자란 처음에 0이 아닌 숫자로 시작해서 맨 마지막의 불확실한 자리숫자까지의 유의한 숫자의 개수를 의미하는 것으로, 농도계산에서 반드시 고려되어야 한다.

예) 어느 학생의 몸무게를 측정하는데 정밀하게 측정할 수 있는 저울(저울 A)로 측정했을 때 그 숫자가 50.123456kg이라고 하자. 이를 덜 정밀한 저울(저울 B)로 측정하였더니 50.12kg이라고 하자.

이때 저울 A로 측정했을 때는 50.12345는 확실한 숫자(accurately known)이고, 마지막 6은 불확실한(uncertain or doubtful) 숫자(50.1234556 ~ 50.1234564 kg)이다. 저울 B로 측정했을 때는 처음 세숫자는 확실한 숫자이고 마지막 넷째자리 수인 2는 불확실한 수이다.

저울 A로 측정했을 때, 유효숫자는 8개이고, 저울 B로 측정했을 때 유효숫자는 4개이다.

- ▶ 계산으로 인해 정밀도, 즉 유효숫자의 수가 증가하지 않는다. 따라서 계산을 하여 답을 구할 때는 계산에 사용된 수 중에서 유효 숫자 갯수가 가장 작은 것보다 더 많은 유효숫자가 나올 수 없다.

예) A4용지를 자로 재보면 보통 가로가 210 mm이고 세로가 297 mm이다. 이때 마지막 숫자는 mm 이하의 값들을 눈대중으로 하여 반올림한 것으로 약 $\pm 0.5\text{mm}$ 의 오차를 허용하게 된다.(예를 들어 가로는 209.5보다 크고 210.5보다 작은값(209.5 ~ 210.4로 표시) 사이일 것이다.) 이때 유효숫자는 가로측정치도 3개, 세로 측정치도 3개이다. 이를 미터로 나타내면, 0.210, 0.297로 표시되어 유효숫자가 4개인 것처럼 보이나 실제로 3개이다. 따라서 맨앞에 0이 나오면 이는 유효숫자가 아니다.

이런 혼동을 피하려면 $2.10 \times 10^{-1}\text{m}$, 2.97×10^{-1} 로 표시한다.

- ▶ 그런데 우리가 흔히 저지르는 실수는 유효숫자를 고려하지 않고, 계산결과로 나오는 숫자를 길게 쓴다.

예) 위 A4용지의 면적을 계산하면 $210 \text{ mm} \times 297 \text{ mm} = 62370 \text{ mm}^2$ 이라고 답한다. 그런데 가로를 재는데 오차가 $\pm 0.5\text{mm}$ 이므로 210mm 대신 209.5를 넣고 계산하면 $209.5 \times 297 = 62221.5 \text{ mm}^2$ 로 되어 아무리 소숫점을 길게 쓰더라도 이는 의미가 없게된다. 이 계산에서 보는 것처럼 면적의 계산값이 처음 두자리는 확실한 값이고 세 번째 자리는 불확실한 값이다. 즉, 계산값도 유효숫자가 3개에 불과하다. 세로도 마찬가지로 생각할 수 있다. 따라서 위 계산값을 정확히 표현하려면 $6.23 \times 10^4 \text{ mm}^2$ 로 표현하여야 한다.

- ▶ 유효숫자를 취급할 때의 일반적인 규칙은 다음과 같다.

① 유효숫자의 개수는 숫자로 표시된 양에서 확실하게 알려진 숫자의 개수에다 불확실하게 알려진 숫자1개를 의미한다.

예1) 측정값 2.3×4.56789 을 계산하여라.

2.3는 유효숫자 2개이고, 4.56789는 유효숫자 6개, 유효숫자를 2개로 맞춘다.

$4.56789 \approx 4.6$ 이 되고,

$\therefore 2.3 \times 4.56789 = 2.3 \times 4.6 = 10.58$ (유효숫자가 위에서 두 개로 계산하였으므로 곱셈값도 두 개로 표시하여야 한다) = 11

즉, 유효숫자를 고려하면 $2.3 \times 4.56789 = 11$

예1) 측정값 $12.345 \div 2.34$ 를 계산하여라.

12.345는 유효숫자 5개이고, 2.34는 유효숫자 3개임으로 처음 수를 유효숫자를 3개로 맞춘다.

$12.345 \approx 12.3$ 이 되고,

$\therefore 12.345 \div 2.34 = 12.3 \div 2.34 = 5.2564$

(유효숫자가 위에서 3 개로 계산하였으므로 나눗셈 값도 3 개로 표시하여야 한다) = 5.26

즉, 유효숫자를 고려하면 $12.345 \div 2.34 = 5.26$

참고문헌

한국에너지산업(<http://www.korenergy.co.kr>)

유해물질분석 및 실습 자료, 윤충식