The Journal of the Korean Chemical Society
Volume 8, Number 3, 1964
Printed in Republic of Korea

고품위 형석의 신속 용량법

최 규 원 · 오 준 석* · 이 광 우**

서울대학교 문리과대학 화학과

(1964, 6, 29 수리)

Rapid Volumetric Assay of Fluorspar Concentrate

by

Q. Won Choi, Joon-Suk Oh and Kwang-Woo Lee

(Received June 29, 1964)

Abstracts

A volumetric method of the determination of calcium carbonate and calcium fluoride in fluorspar concentrate is described. The carbonate is converted into solution by treatment of the sample in HNO_3-acetone(1% by volume) mixture, and the fluoride by treating the residue with H_3BO_3-HCl mixture. The calcium in the solution is determined volumetrically using EDTA standard solution. The selective dissolution of calcium carbonate by HNO_3-acetone mixture is superior to Bidtel's acetic method and little correction for the dissolution of calcium fluoride is needed. Triethanolamine is found to be superior to KCN in masking heavy metal ions.

서 론

형석(Fluorspar)의 분석법에는 $CaCO_3$, SiO_2, CaF_2의 순서로 용출하여 차례로 중량 감소를 측정하는 Bidtel[1]의 방법이 널리 이용되고 있다. 플루오르 화합물을 증류법[2][3]에 의하여 플루오르를 H_2SiF_6 또는 HBF_4로 분리하여 알칼리 표준용액으로 적정하는 방법 및 열분해[4] 또는 이온 교환[5] 등을 사용하여 플루오르를 분리한 후, 과잉량의 칼슘 표준용액을 가해 CaF_2로 침전시키고 남은 칼슘을 Erichrome Black T 지시약을 사용하여 EDTA로 역 적정하거나[6][7][8][9] 또는 납의 표준용액의 과잉량을 가하여 PbClF로 침전시키고 EDTA로 역 적정하는 방법이 발전되어 있다.[10][11][12] 고품위 형석중의 불순물로 존재하는 $CaCO_3$을 선택적으로 용출시켜 $CaCO_3$을 정량하고, 찌끼를 H_3BO_3-HCl 처리를 하여 CaF_2를 용해시킨 다음 pH=12.5−13.0에서 N. N. 지시약[2-Hydroxy-1-2(-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo-3)-naphthoic acid]을 사용하여 EDTA로 적정하여 CaE_2를 정량함으로서 Bidtel 법 보다 신속히 정확한 결과를 얻을 수 있었다.

실 험

시약. 8 N KOH 및 20% Triethanolamine은 시중판매의 분석용 시약을 사용하여 만들었고, N. N. 지시약은 K_2SO_4로 1 : 100으로 희석한 분말을 사용하였다.

0.01 M EDTA 표준용액은 이 나트륨 염 약 15 g을 Demineralized water에 녹여 4 l로 묽혀 칼슘 표준용액으로 표정했다. 칼슘 표준용액은 정제한 $CaCO_3$ 약 1 g를 정확히 평량하여 묽은 염산에 녹여 수 분간 끓인 후 1 l로 묽혀 만들었다.

H_3BO_3, HCl, HNO_3, 아세톤 등은 모두 시판의 분석용 시약을 사용하였다.

* ** 금속 · 연료 종합 연구소

EDTA의 표정. 칼슘 표준용액 25ml를 약 50ml로 묽힌 후 8N KOH 2.5~3ml를 넣어 pH를 12.5—13.0되게 하여 N.N. 지시약 0.1g 정도 넣고 EDTA로 적정한다. 적색에서 청색으로 변화하는 점을 종말점으로 삼았다.

HNO_3-유기용매 중에서의 CaF_2 및 $CaCO_3$의 용출량. CaF_2는 약 0.1g, $CaCO_3$는 약 1g을 각기 50ml 드리 유리 마개를 가진 삼각 플라스크에 넣고 혼합용매 20ml와 약 5분간 흔든 다음 미량분석용 유리여과기로 걸르고 순수한 유기용매 5ml로 씻는다. 용출된 칼슘은 CaF_2의 경우에는 약 50ml로 묽혀 EDTA로 정량한다. $CaCO_3$의 경우에는 진한 염산 약 5ml를 넣고 약 5분간 끓인 다음 250ml 메스 플라스크에서 묽힌 것의 적당량을 취하여 EDTA로 적정하여 칼슘을 정량한다. CaF_2와 $CaCO_3$의 각종 용매에 용출하는 양은 Table 1과 같다.

Table 1. Dissolution Degree of CaF_2 and $CaCO_3$ in Nitric Acid-Organic Solvent Mixtures.

Solvent*	Dissolution degree**	
	CaF_2	$CaCO_3$
2.0% HNO_3-Ethanol	0.13	15.4
2.0% HNO_3-(1:1) Ethanol-Ether	0.08	15.7
Acetone	0.00	0.03
1.0% HNO_3-Acetone	0.02	7.8
2.0% HNO_3-Acetone	0.05	15.5
3.0% HNO_3-Acetone	0.06	23.4
5.0% HNO_3-Acetone	0.07	38.8

*Content of 15M nitric acid is denoted in volume percent.
**Dissolution degree=mg of dissolved CaF_2 or $CaCO_3$ per ml of organic solvents.

칼슘의 EDTA 적정에 있어서의 KHF_2, H_3BO_3 및 HCl의 영향. 먼저 H_3BO_3와 KHF_2을 일정량의 칼슘용액에 넣고 KOH 용액으로 pH를 12.5~13.0로 하여 EDTA로 칼슘을 정량한 결과는 Table 2와 같다. Table 3에는 0.01M KHF_2, 0.1M H_3BO_3, 0.2M HCl 용액을 일정량씩 넣고 위와 같이 칼슘을 정량한 결과를 모아 두었다.

Table 2. Effect of KHF_2 and H_3BO_3 in the EDTA Titration of Calcium.

H_3BO_3 (g)	0.02M KHF_2 (ml)	Ca (mg)	
		Added	Found
0.1	—	13.72	13.72
0.5	—	13.72	13.74
1.0	—	13.72	13.73
—	5	13.72	13.51
—	10	13.72	12.98
0.2	10	13.72	13.01
0.2	20	13.72	13.02

Table 3. Effect of KHF_2-H_3BO_3-HCl in the EDTA Titration of Calcium.

KHF_2-H_3BO_3-HCl* (ml)	Ca (mg)	
	Added	Found
20	13.72	13.74
50	13.72	13.72
50	16.58	16.60
50	33.16	33.14

*An aqueous solution containing KHF_2 (0.01M), H_3BO_3 (0.1M) and HCl (0.2M).

$CaCO_3$—CaF_2 혼합물의 분석. 함유량이 약 2, 5, 10, 및 20%가 되겠금, $CaCO_3$와 CaF_2를 정확히 평량하여 합성 혼합물을 만든다. 합성 혼합물 약 0.3g을 아세톤으로 씻는 거나 말린 50ml들이 유리마개를 가진 삼각 플라스크에 평량하여 넣고 1% HNO_3-아세톤 혼합액 15ml을 메스 피펫으로 넣은 후 약 5분간 흔들어 미량 분석용 유리여과기로 여과하고 1% HNO_3-아세톤 5ml로 삼각 플라스크 기벽을 잘 씻어 내린 후 같이 여과한다. 여과한 아세톤 용액은 다른 비커에 옮겨서 아세톤을 증발시키고 진한 염산 2ml을 넣고 끓여 탄산가스를 쫓아 낸 후 칼슘을 EDTA로 적정하여 $CaCO_3$을 정량한다. 위에서 남은 찌끼 즉 CaF_2는 물로 씻어 내어 다른 비커에 옮기고 진한 염산 15ml와 H_3BO_3 약 2g을 넣고 약 30분간 끓여 CaF_2을 완전히 녹였다. 이 용액을 여과하여 250ml 메스플라스크에 채운 다음 여기서 25ml을 뽑아 칼슘을 EDTA로 적정하여 CaF_2을 정량한다. 결과는 Table 4와 같다.

Table 4. Determination of Calcium in Synthetic Mixtures.

Mixture No.	Run No.	Calcium added (mg)		Calcium found (mg)		Difference(mg)	
		$CaCO_3$	CaF_2	$CaCO_3$	CaF_2	$CaCO_3$	CaF_2
I	1	6.68	299.1	6.88	299.1	+0.20	−0.3
	2	6.69	299.9	6.82	299.4	+0.12	−0.5
	3	6.59	292.7	6.88	292.3	+0.31	−0.4
II	1	17.18	286.3	17.32	286.1	+0.14	−0.2
	2	23.12	285.3	22.92	285.4	−0.18	−0.1
	3	22.89	282.3	23.20	282.0	+0.31	−0.3
III	1	28.03	273.8	27.97	273.6	−0.06	−0.2
	2	28.42	277.5	28.42	277.6	0.00	+0.1
	3	28.63	279.8	28.88	279.5	+0.25	−0.3
IV	1	62.46	248.7	62.30	248.9	−0.16	+0.2
	2	62.02	246.7	62.05	246.3	+0.03	−0.4
	3	63.40	251.9	63.20	252.0	−0.20	+0.1

형석의 분석. 시료의 분말도에 따른 칼슘의 용출

량을 검토하기 위하여 형석시료를 분쇄하여 −48, −115, −170, 및 −270 메시로 만든 다음, 약 0.3g을 정확히 평량하여 합성 혼합물에서와 같은 방법으로 분석한 결과는 Table 5 (A)와 같다. 또 Table 5 (B)는 다른 형석에 대하여 $CaCO_3$는 위와 같이 분석하고, 시료를 처음부터 다시 평량하여 CaF_2 처리 방법을 사용하여 녹인 후, 전체 칼슘양을 정량하고, 이 때 용출된 칼슘을 CaF_2로 환산한 것에서 $CaCO_3$의 칼슘양을 뺀 것으로 얻은 결과이다.

Table 5. Analysis of Fluorspar of Different Degree of Reduction of Particle Size.

(A)

Partcle Size	Run. No.	$CaCO_3$ %	CaF_2 %
−48 mesh	1	3.16	66.51
	2	3.13	66.54
−115 mesh	1	3.18	66.53
	2	3.15	66.59
−170 mesh	1	3.20	66.60
	2	3.13	66.56
−270 mesh	1	3.14	66.54
	2	3.16	66.52
Average		3.16	66.55

(B)

Particle Size	Run. No.	$CaCO_3$ %	CaF_2 %*
−48 mesh	1	1.80	80.99
	2	1.79	81.05
	3	1.79	
	4	1.84	
−115 mesh	1	1.79	81.03
	2	1.85	81.05
	3	1.88	
	4	1.86	
−170 mesh	1	1.89	80.96
	2	1.80	81.08
	3	1.89	
	4	1.75	
−270 mesh	1	1.84	81.05
	2	1.90	81.02
	3	1.80	
Average.		1.83	81.03

$$^{*}CaF_2\,\% = \left(\text{Total Ca}\,\% - CaCO_3\,\% \times \frac{40.08}{100.08}\right) \times \frac{78.08}{40.08}$$

결과 및 고찰

플루오르를 정량하기 위해서는 대부분의 방법이 Willard-Winter의 증류법을 사용하여 플루오르를 분리한 후 토륨[13] [14] 등으로 적정하고 있는데 재현성을 얻기 위하여는 산도 및 용매의 조성이 극히 중요하며, 또한 오차가 1—2% 정도이므로 고품위 형석 등에 대하여는 적당하지 않다. 과량의 칼슘, 납 및 알루미늄을 가하여 플루오르를 침전이나 안정한 착염으로 만들어 버린 후, 과량의 금속이온을 적정할 때도 금속이온을 넣어 주는 방법에 따라 침전의 조성이 변하므로 세심한 주의가 필요하다. 형석 중에 공존하는 $CaCO_3$을 Bidtel의 방법을 사용하여 초산으로 먼저 용출시키며 CaF_2의 용출량에 대하여 실험 조건에 따라 0.23%[15] 0.27%[16] 등의 보정치를 CaF_2에 가해 주고 있다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 에탄올, 에탄올-에테르(1 : 1) 및 2.0% 아세톤 1 ml 당 용출되는 CaF_2와 $CaCO_3$의 양에서 $CaCO_3$의 용출량은 15.0 mg 이상으로서 별차가 없으나, CaF_2의 용출량은 아세톤 용매에서 가장 적음을 알 수 있다. 한편 아세톤-HNO_3 용매 중에서 $CaCO_3$ 및 CaF_2의 용출량은 산이 진할 수록 크지만 1.0% 혼합액의 CaF_2 용출량은 0.02 mg/ml 이하로서 고품위 형석 중의 $CaCO_3$을 선택적으로 용출시키는 데에 사용 할 수 있음을 알 수 있다.

Table 2에서 보는 바와 같이 칼슘의 EDTA 적정에 있어서 H_3BO_3는 약 1 g 까지 존재해도 아무 장애가 없으나 플루오르는 3.8 mg 만 존재해도 pH=12.5~13.0으로 조정할 때 CaF_2의 침전이 생겨 칼슘의 EDTA 적정에 있어서 종말점이 분명하지 않고 정량적으로 적정할 수 없으며 H_3BO_3가 존재해도 플루오르를 은폐할 수 없다. 한편 H_3BO_3를 F^-의 산성용액에 녹여주면 HBF_4가 형성되며 일단 생성된 HBF_4는 토륨으로 적정해도 HBF_4 중의 플루오르는 적정받지 않을 뿐 더러 저온에서는 알칼리성으로 해도 가수분해가 대단히 느리다는 것이 알려져 있다[17].

따라서 CaF_2 중의 칼슘을 정량하기 위해서는 CaF_2을 H_3BO_3·HCl로 처리하여 플루오르를 HBF_4로 만들어 버린다음, 될 수 있는 한 저온에서 pH를 12.5~13.0으로 조정하여 방치해 두지 않고 즉시 적정하면 플루오르 이온에 의한 영향을 완전히 제거할 수 있을 것이 예상 된다. Table 3에서 보면 KHF_2·H_3BO_3·HCl 용액을 가해 주었을 때는 약 30 mg의 칼슘도 아무런 지장이 없어 적정할 수 있다. 만약 pH 조정할 때 CaF_2의 침전이 생기면 pH 조정 전에 칼슘량에 따라 EDTA을 적당량을 먼저 넣고 pH를 조정하고 계속해서 적정해도 똑 같은 좋은 결과를 얻을 수 있었다. Table 5 (B)에서 -100 mesh 정도 이하이면 $CaCO_3$은 완전히 용출된다고 볼 수 있다. 또한 형석 중에 Fe, Al 등의 중금속이 있을 때는 은폐제로서 KCN을 쓸 때 N.N. 지시

약이 적정하는 동안에 천천히 탈색되고 또한 종말점이 명확하지 않으나, 은폐제로서 Triethanolamine을 사용할 경우에는 이상과 같이 지시약이 탈색되지 않고 종말점도 선명했다.

결 론

형석중의 $CaCO_3$을 종래의 초산 용출 과정 대신 유기 용매 혼합액을 사용하고 찌끼 중의 CaF_2는 HCl-H_3BO_3로 처리함으로서, 용출과정을 개량하고 용출한 칼슘을 용량 분석법으로 신속히 정량할 수 있다. 1% HNO_3 아세톤 혼합액이 $CaCO_3$의 선택적이고 신속한 용출 용매로서 양호하며 CaF_2는 HCl-H_3BO_3로 처리함으로서 칼슘의 EDTA 적정시 플루오르 이온의 방해를 완전히 제거할 수 있다.

Reference

(1) E. Bidtel., *J. Ind. Eng. Chem.*, **4**, 201 (1912).

(2) H. H. Willard and O. B. Winter, Ind. Eng. Chem., *Anal. Ed.*, **5**, 7 (1933)

(3) V. M. Brodskaya, A. F. Kuteinikov, and G. A. Lanskai, *Byul. Nauchen-Tekhn. Inform. Min. Geol. i Okhrany Nedr.* SSR. 1961 No 1. 104-5 (CA., **59**, 14d (1953)).

(4) J. G. Surak, *Anal. Chem.*, **32**, 117 (1960).

(5) R. W. Atteberry, and G. E. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4805 (1950).

(6) R. Belcher, *Osterr. Chemiker Ztg.* **55**, 158 (1954).

(7) R. Belcher and S. J. Clark, *Anal. Chim. Acta.* **8**, 222 (1953).

(8) C. Hennart, and E. Merlin, *ibid.* **17**, 463 (1957).

(9) Sato. K., and Y. Osumi, Osaka Kogyo Gijutsu Shikenjo Kiho **7**, **116**, 232 (1956) (CA. **50**, 18073 f (1958)).

(10) J. Vrestal, J. Havir, J. Brandstetr, and S. Kotrly, *Chem. Listry.*, **51**, 1762, 1677. (1957).

(11) P. Ed Winkler, *Bull. Soc. Chim. Belges* **70**, 690 (1961) (CA., **58**, 2835 c (1953)).

(12) M. A. Leonard, *Analyst*, **88**, 404 (1963).

(13) M. P. Matuszaki and D. R. Brown, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **17**, 100 (1945).

(14) H. H. Willard and C. A. Horton, *Anal. Chem.*, **22**, 1194 (1950).

(15) V. F. Luk'yanov, E. M. Knyazava, and K. I. Orekhova, *Zh. Analit. Khim.*, **17**, 931 (1962). (CA., **58**, 9629 (1963)).

(16) H. A. Popov., L. M. Briksa and A. A. Meshkova, *Byul. Nauchen. Tekhn. Inform. Tsentr. Nauchm-Issled. Inst. Olovyan Prom.*, 1962 (2) 47-50 (CA. **60**, 7459 g (1964)).

(17) C. A. Wamser, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1209 (1948); **73**, 409 (1951).