

용액법을 이용한 황화광석의 X-선 형광분석에 관한 연구 (제2보). 철, 구리 및 코발트의 분석

金榮相[†] · 朴基采^{*}

^{*}고려대학교 조치원분교 화학과

[†]고려대학교 이과대학 화학과

(1982. 2. 11 접수)

Studies on X-Ray Fluorescence Analysis of Sulfide Ores by Solution Technique (II). Analysis of Iron, Copper and Cobalt

Young-Sang Kim[†] and Kee-Chae Park^{*}

Department of Chemistry, Branch School at Jochiwon, Korea University, Jochiwon 320, Korea

^{*}Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

(Received Feb. 11, 1982)

요 약. 황을 분석하기 위하여 준비한 용액을 이용하여 황화광석중 철, 구리, 코발트를 X-선 형광법으로 정량하였다. 시료를 Br_2 와 HNO_3 의 혼합용액으로 녹인 다음 HF로 처리하여 주성분인 SiO_2 를 제거한 다음 용액으로 만들었다. 분석결과는 철함량이 20~50%에서 $\pm 1.5\%$, 구리 함량이 10~15%에서 $\pm 1.0\%$, 코발트함량이 1~5% 범위에서 $\pm 0.4\%$ 이내로 다른 습식분석법의 data와 일치하고 있으며 재현성에 있어서도 좋은 결과를 얻었다.

ABSTRACT. Utilizing the solution prepared for the sulfur determination, the amounts of iron, copper and cobalt in the sulfide ore were determined by X-ray fluorescence spectrometry. The samples were dissolved with the mixed solutions of Br_2 and HNO_3 , and a major constituent of SiO_2 was repelled from the solution by HF treatment several times. The analytical results agreed with the data obtained by conventional methods within $\pm 1.5\%$ for Fe of the range of 20 to 50%, $\pm 1.0\%$ for Cu of 10 to 15%, and $\pm 0.4\%$ for Co of 1 to 5%. The present method was tolerably found to be reproducible.

1. 서 론

이미 보고된 연구¹에서 사용한 용액을 이용하여 철, 구리, 코발트를 X-선 형광분석법으로 분석하고자 한다^{2,3}. 용액에서 이들 원소의 형광 X-선에 대한 공존이온과 산 및 알칼리 처리 시 용액내에 들어오는 Na^+ 이온과 Cl^- 이온들의 영향을 검토하여서 최적 조건의 분석방법을 찾고 이 방법으로 얻은 분석결과를 습식법에 의한 분석결과와 비교하여 정확도와 응용성을 검토하려고 한다.

위에서 언급한 원소들의 분석법은 광석 분말을 이용한 표준검정곡선법⁴⁻⁶이나 표준물첨가법⁷⁻⁹으로 분석하는 것이 일반적인 방법이었다. 그러나 본 연구에서는 황을 분석하기 위하여 시료를 용액으로 녹여 놓았기 때문에 다른 처리없이 분석할 수 있었으며 그 결과를 상세히 검토할 수 있었다.

분석하려고 하는 시료는 철이 20~50%, 구리가 10~25%, 코발트가 1~10% 들어 있는 것을 취급하려고 한다. 기준분석치로 삼기 위한 초기 분석은 철의 경우 과망간산법¹⁰, 구리의 경우 요

오드법¹¹(iodometry), 코발트의 경우는 원자흡광법¹²으로 시도하였다.

2. 실험

시료 및 표준용액. 시료용액은 황을 분석하기 위하여 녹인 용액을 사용하였다. 즉 분말 시료 1.00g을 Br₂-HNO₃ 혼합용액으로 처리하고 SiO₂를 제거하기 위하여 HF로 처리한 다음 염산 2ml를 가하여 증류수로 100ml 되게 묽혀서 시료 용액으로 사용하였다.

표준용액은 1급시약 Fe(NO₃)₃·9H₂O를 증류수서 녹여서 약간의 HNO₃를 넣고 과망간산법으로 적정하여 정확한 농도(10 mg/ml)의 용액을 만들었다. 구리는 99.9%이상의 순도를 가진 Cu 금속을 정확하게 천칭하여 묽은 질산에 녹여서 10 mg/ml 표준용액을 만들었다. 코발트도 철과 같이 1급시약 Co(NO₃)₂·6H₂O를 증류수에 녹여서 EDTA로 적정하여 10 mg/ml 표준용액을 만들었다.

위의 방법으로 제조한 10 mg/ml의 표준용액을 이용하여 일련의 또다른 표준용액을 제조하여 점정곡선을 그렸다. 철과 구리는 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 2.5 mg/ml로 되게 HCl 2.00 ml을 시료용액과 같이 넣어 묽히고, 코발트는 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mg/ml 되게 진한 HCl 2.00 ml와 함께 묽혀서 만들었다. 다만 구리용액에는 철의 영향을 고려하여 3.0 mg/ml의 농도가 되도록 철을 각각에 가하였다.

X-선 세기의 측정. 준비한 분석 및 표준 시료 용액을 미국 spex 사제인 liquid cell에 적당량씩 넣고 대단히 얇은 mylar film으로 덮고 O-ring으로 꼭 막아서 용액시편을 만들었다. X-선 세기는 Norelco사 Universal Vacuum X-Ray Spectrograph를 이용하여 측정하였다. Background는 분석용액이나 표준용액에서 거의 차이가 없으므로 보정을 요하지 않았다. 이때 사용한 X-선 장치의 조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

시료용액 조작법. 황의 경우와 마찬가지로 알칼리처리를 했을 경우에는 Na⁺나 K⁺이온 및

Table 1. Instrumental conditions.

Instrument	Universal vacuum X-ray spectrograph, Norelco, U. S. A.
X-Ray tube	W-target, 40 KV, 20 mA
Detector	Gas-flow proportional counter(P-10 gas) Voltage : 1,400 V Attenuation : 1 Base line : 0.5 V window : integral
Crystal	LiF (200)
Measured lines	FeK α ($2\theta=57.45, 57.58^\circ$) CuK α ($2\theta=44.96, 45.08^\circ$) CoK α ($2\theta=52.74, 52.86^\circ$)
Sample mask	Dia 20 mm Al mask

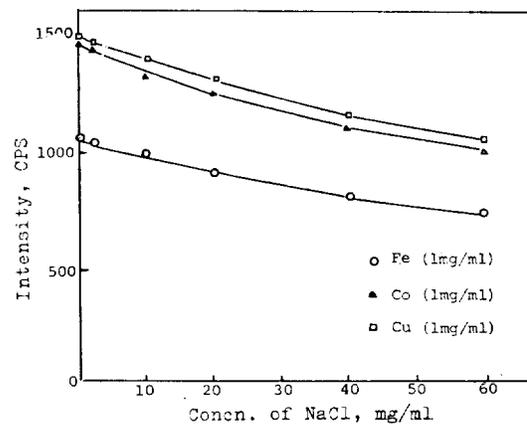


Fig. 1. Absorption effects of NaCl on FeK α , CuK α and CoK α lines.

Cl⁻이온의 농도가 커지므로 이들의 FeK α , CuK α , CoK α 선들에 대한 영향을 검토하였다. 1.0 mg/ml의 철, 구리, 코발트용액에 NaCl 농도를 60 mg/ml까지 증가시키면서 분석선의 세기를 측정하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 NaCl의 농도가 커지면 세기 감소가 비교적 크게 일어남을 알 수 있다. 따라서 알칼리처리보다는 Br₂-HNO₃처리가 더 좋은 것임을 알 수 있다.

산의 영향. HNO₃, HCl, 및 H₂SO₄ 용액들이 측정선인 FeK α , CuK α , CoK α 의 세기에 주는 영향을 검토하였다. Fig. 2, 3 및 4에서 보는 바와 같이 질산은 그 농도가 1.5 mole/l까지 증가하여도 이들 X-선세기가 별로 감소하지 않았다. 그러나 HCl과 H₂SO₄는 그 농도가 증가함에 따

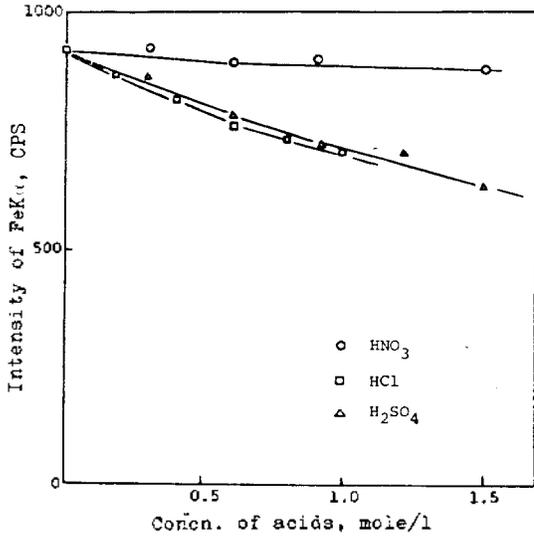


Fig. 2. Absorption effects of acids on FeK α line, $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ mg/ml}$.

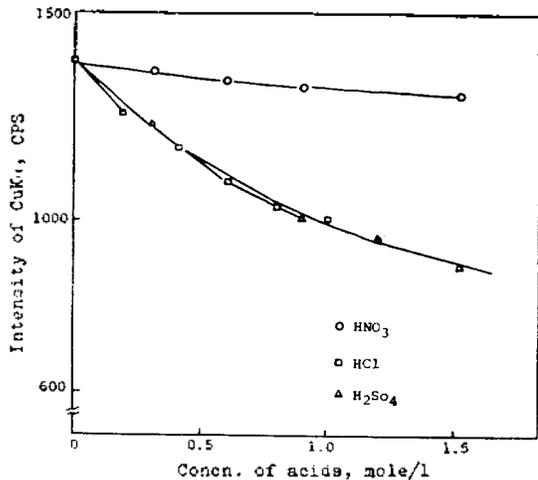


Fig. 3. Absorption effects of acids on CuK α line, $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mg/ml}$.

라 X-선 세기가 크게 감소함을 보여준다.

이와같은 결과는 Cl 나 S가 N에 비하여 질량이 큰 원소로서 이들 원소에 의한 질량흡수가 더 크게 일어나므로 생기는 현상으로 사료된다. 따라서 시료용액을 만들때 HCl이나 H₂SO₄이 첨가되는 경우 표준용액에도 같은 양 만큼 첨가하여 보정하여 주어야 한다. 본 실험에서는 시료용액에 HCl 2.00 ml가 들어 갔으므로 각 표준용액에도 같은 양씩 넣어 주었다.

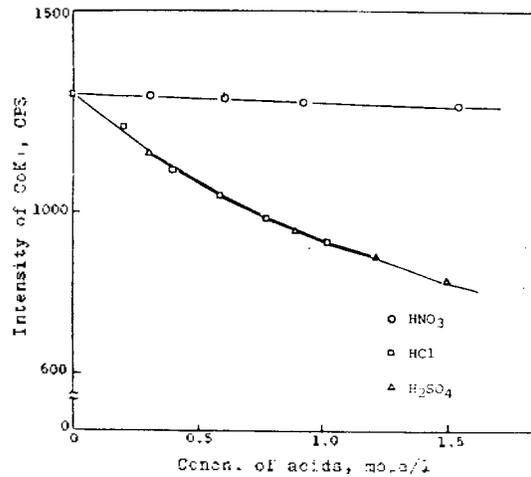


Fig. 4. Absorption effects of acids on CoK α line, $[\text{Co}^{2+}] = 1 \text{ mg/ml}$.

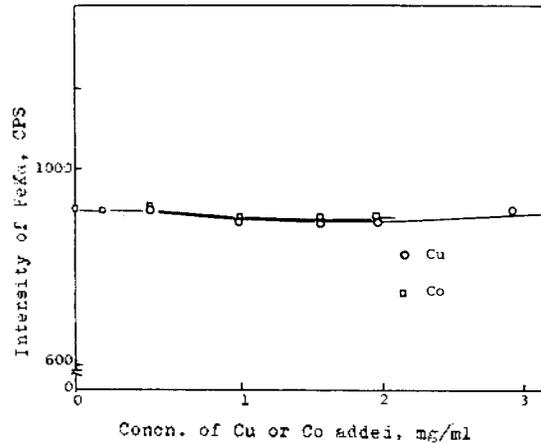


Fig. 5. Absorption effects of Cu and Co on FeK α line, $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ mg/ml}$.

공존이온 영향. 시료 용액내에는 철, 구리, 코발트가 공존해 있으므로 이들 서로에 대한 영향도 고려 해주어야 하는데 FeK α 에 대한 구리와 코발트의 영향과 CoK α 에 대한 철과 구리의 영향은 Fig. 5, 6 및 7에서 보는 바와 같이 무시할 수 있을 정도로 적다. CuK α 에 대한 철과 코발트의 영향은 이들의 농도가 증가함에 따라 CuK α 의 X-선 세기가 감소함을 볼 수 있다(Fig. 6 참조).

이는 철과 코발트에 의한 질량흡수(mass absorption)에 기인하는 것으로 생각되는데 이와

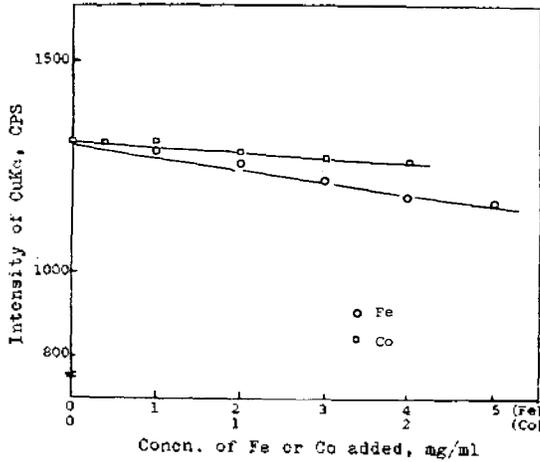


Fig. 6. Absorption effects of Fe and Co on CuK α line, $(\text{Cu}^{2+})=1 \text{ mg/ml}$.

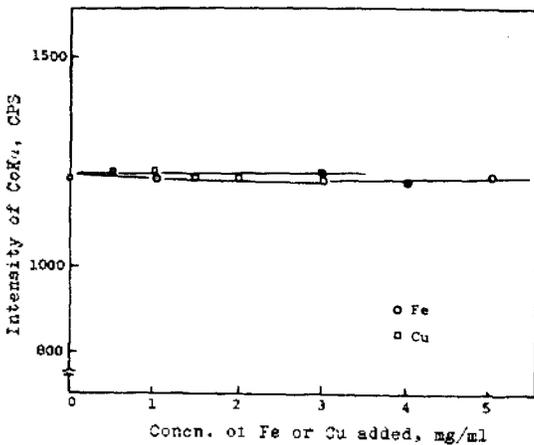


Fig. 7. Absorption effects of Fe and Cu on CoK α line, $(\text{Co}^{2+})=1 \text{ mg/ml}$.

같은 현상은 CoK α 의 absorption edge가 1.60Å 이고 철은 1.75Å 으로서 파장이 1.5418Å 인 CuK α 선을 흡수한다는 사실과 잘 일치함을 알 수 있다. 그래서 구리 표준용액을 만들 때에는 시료 용액에 존재하는 철과 코발트양 만큼 보정하여 주어야 한다. 코발트는 시료중에 5% 정도 들어있어서 시료 1g을 녹인 100 ml의 용액에는 0.5 mg/ml의 농도가 되기 때문에 코발트에 의한 흡수는 무시할 수 있으므로 보정하여 주지 않아도 된다. 철은 시료용액 중에 2~5 mg/ml 농도로 들어있게 되어서 구리 표준용액에 각각 3 mg/ml의 농도가 되도록 철 용액을 가하여 보

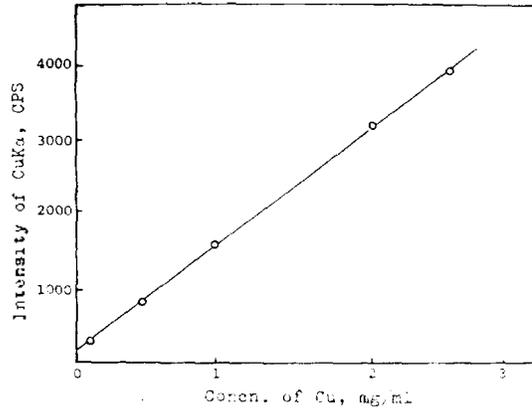


Fig. 8. Calibration curve for Feiron.

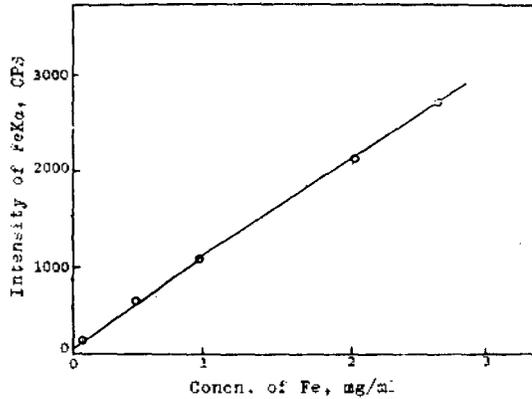


Fig. 9. Calibration curve for Cucopper.

정하여 주었다.

검정곡선 및 분석결과. 용액내에서 산 및 공존이온의 영향등을 고려하여 만든 표준용액들로부터 얻은 검정곡선들은 Fig. 8~10에서 보는 바와 같이 직선을 보여 주었다. 이들 농도 범위에서는 자체흡수현상도 보이지 않았다.

이들 검정곡선을 이용하여 분석한 결과들을 Table 2~4에 수록하였다. 또한 철은 과망간산법, 구리는 요오드법, 코발트는 원자흡광법에 의하여 분석한 결과들과 비교하여 보면 허용 오차 범위내에 들게되는 것을 보여주고 있다. 즉, 철은 함량이 20~50% 범위 내에서 절대오차가 최대로 $\pm 1.5\%$ 정도, 구리는 10~25% 범위에서 $\pm 1.0\%$ 정도, 코발트는 1~5% 범위에서 $\pm 0.4\%$ 정도로 잘 일치하고 있다.

이들 결과들에 대한 표준편차도 정광-5번 시

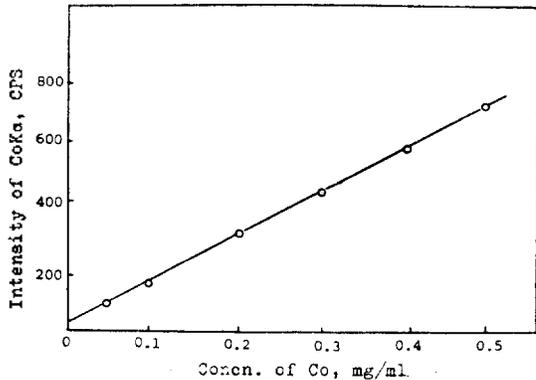


Fig. 10. Calibration curve for cobalt.

Table 2. Analytical results of iron.

Sample	Wet (%)	XRF (%)	Difference
Conc. ore-1	25.4	25.3	-0.1
Conc. ore-2	25.2	25.3	+0.1
Conc. ore-3	32.7	33.5	+0.8
Conc. ore-4	24.7	26.2	+1.5
Conc. ore-5	22.6	23.1	+0.5
Pyrite-1	49.1	50.1	+1.0
Pyrite-2		33.5	

*Wet: Permanganate method

Table 3. Analytical results of copper.

Sample	Wet (%)	XRF (%)	Difference
Conc. ore-1	16.2	16.9	+0.7
Conc. ore-2	14.1	15.1	+1.0
Conc. ore-3	14.0	14.7	+0.7
Conc. ore-4	20.7	21.1	+0.4
Conc. ore-5	12.6	13.0	+0.4
Pyrite-1	10.2	10.7	+0.5
Pyrite-2			

*Wet: Iodometric determination

료에 대하여 10회 분석한 결과로 구하였다니 철이 0.33, 구리가 0.30, 코발트가 0.028로서 재현성이 좋음을 보여 주었다.

4. 결 론

용액법에 의한 황을 분석하는 용액을 다른 처리를 하지 않고 철, 구리, 코발트를 쉽게 분석할

Table 4. Analytical results of cobalt.

Sample	AA (%)	XRF (%)	Difference
Conc. ore-1	4.9	5.3	+0.4
Conc. ore-2	5.2	5.3	+0.1
Conc. ore-3	1.9	2.1	+0.2
Conc. ore-4	1.3	1.4	+0.1
Conc. ore-5	2.0	2.3	+0.3
Pyrite-1	0.084		
Pyrite-2			

*A. A : Atomic absorption spectrometry.

수 있었다. 다른 방법에 의한 분석치들과 허용 오차 범위에 들도록 정확한 분석을 할 수 있었고 재현성도 좋음을 보여 주었다.

(1) FeK α , CuK α , CoK α 선에 대한 NaCl의 영향, 즉 농도가 증가함에 따라 X-선 세기의 심한 감소가 있는 것과 같이 시료는 알칼리처리 보다는 Br₂-HNO₃와 HF 처리로 녹이는 것이 좋다.

(2) 용액 중에서 측정 X-선 세기에 대한 흡수는 HCl, H₂SO₄와 같은 질량흡수가 큰 원소를 포함하는 산들이 커서 영향을 많이 주므로 시료 처리는 가능한 한 HNO₃, HF와 같은 가벼운 원소만으로 된 산을 사용하는 것이 좋다.

(3) 본 연구에서 대상으로 삼은 시료와 같이 철이 공존되어 있는 때 구리를 분석하는 경우에는 Fe에 의한 CuK α 선의 흡수를 보정하기 위하여 표준용액에도 시료용액에의 Fe 농도와 같게 철을 가해 주어야 한다.

인 용 문 헌

1. 김영상, 박기채, 대한화학회지, 26, 229 (1982).
2. K. Nishimura and Y. Kawasaki, *X-Ray Anal. Japan*, 2, 173 (1965).
3. E. P. Cocozza and A. Ferguson, *Appl. Spectrosc.*, 21(5), 286 (1967).
4. A. Volborth, *Appl. Spectrosc.*, 19, 1 (1965).
5. H. T. Dryen, *Adv. X-Ray Anal.*, 6, 447 (1962).
6. H. Sugawara, *X-Ray Anal. Japan*, 3, 43 (1966).
7. L. S. Birks, "X-Ray Spectrochemical Analysis," P. 67, Interscience Publ., New York, 1966.

8. W. J. Compell and H. F. Corl, *Anal. Chem.*, **29**, 100 (1957).
9. W. Funasaka, *et al.*, *Japan Analyst*, **17**, 1133 (1968).
10. I. M. Kolthoff, *et al.*, "Quantitative Chemical Analysis," 4th Ed., P. 832, McMillan Co, London, 1969.
11. I. M. Kolthoff, *et al.*, *ibid.*, P. 854, McMillan Co., London 1969.
12. D. J. Garcia, *Inform. Quim. Anal.*, **25**, 139 (1971).