

## 주석-슬랙 중 $Ta_2O_5$ , $Nb_2O_5$ , $TiO_2$ , $SnO_2$ 및 $ZrO_2$ 의 X-선 형광분석

金榮相<sup>†</sup> · 李鐵旭\*

고려대학교 문리대학 화학과

\*한국과학기술원 화학분석실

(1983. 1. 21 접수)

## X-Ray Fluorescence Analysis of $Ta_2O_5$ , $Nb_2O_5$ , $TiO_2$ , $SnO_2$ and $ZrO_2$ in Tin-Slags

Young-Sang Kim<sup>†</sup> and Chong Wook Lee\*

Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon 320, Korea

\*Chemical Analysis Laboratory, Korea Advanced Institute of Science and Technology,  
Seoul, Korea

(Received January 21, 1983)

**요 약.** 합성표준시료를 이용하여 주석슬랙 중 유가금속들인  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$  및  $ZrO_2$ 를 X-선형광분광법으로 정량하였다. 분석시료와 표준시료분말들을 용제인 무수  $Li_2B_4O_7$ 과  $La_2O_3$ 를 무게비 15:42:3의 비율로 균일하게 혼합한다. 혼합분말을 1,150°C에서 30분간 용융하여 유리구슬을 만든다. 이 구슬을 325메쉬 이하로 분쇄하여 수압기를 이용 pellet으로 만들어 시편으로 사용한다. 분석결과들은 다른 분석법에 의해 얻은 값들과 허용오차 범위내에서 잘 일치한다. 또 PTS-H시료에 대한 표준편차가 함량 3.40%에서 0.12%로 재현성도 좋음을 보여 주었다.

**ABSTRACT.** With the synthetic standards, valuable metals ( $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  and  $ZrO_2$ ) in the tin slags have been determined by the x-ray fluorescence spectrometry. The powder sample and the standards are homogeneously mixed with anhydrous  $Li_2B_4O_7$  and  $La_2O_3$  in weight ratio of 15:42:3 respectively. The mixed material is fused at 1,150°C for 30 minutes to be changed into the glass bead. The bead is ground to (-) 325 mesh size and pelletized. The analytical results obtained in this work are consistent with the data obtained by other common methods within allowable error range. The standard deviation for  $Ta_2O_5$  in PTS-H sample is 0.12% at level of 3.40% content.

### 1. 서 론

본 연구에서는 주석슬랙 중 유가금속들인  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$  및  $ZrO_2$ 를 X-선형광분광법으로 분석하고 이들 결과를 다른 방법에 의한 값과 비교하여 정밀도 및 정확도를 검토하며 분석조건들을 개량하고자 한다.

탄탈금속은 대단히 단단하고 산을 비롯한 대개의 화학약품에 부식이 안되며, 또한 높은 온도에서도 견딜 수 있는 특수한 금속으로서 항공

우주산업, 방위산업 및 중화학공업 등에 많이 사용되는 합금원료가 되고 있으며, 귀금속에 버금가는 고가의 금속이다. 일반적으로, 적은량이 함유되어 있는 주석광으로부터 주석을 채련하고 난후의 슬랙에는  $Ta_2O_5$ 로서 약 5% 정도까지 존재하고 있어서 회수할 가치가 있다. 이를 위한 탄탈함량 분석은 물론, 공존원소들의 정량이 요구되고 있다.

그런데 탄탈은 성질이 비슷한 니오브와 늘 공존하므로 이들의 분리 및 분석이 필요하다. 또

슬랙시료는 제련할때 열처리가 되기 때문에 녹이기가 대단히 어렵다. 시료를 녹여야 하는 습식법이나, 비색법, 원자흡수분광법 등으로 분석하기에는 많은 어려움이 따른다. 시료의 성분이 다양하여 분석에 타성분들의 방해가 크므로 제거하거나 가리움을 해야하는 번잡성이 있다. 그러므로 시료를 녹이거나 분리할 필요가 없는 X-선형광분석법을 이용하고자하는 것이다.

연구대상 시료는 Pyro Metal Co.에서 주석을 제련한 후의 슬랙(PTS)들과 Singapore Tropical Co.에서 입수한 주석슬랙(STS)들이다. 이 슬랙에는 고가의 탄탈 이외에 니오브, 잔류주석, 지르코늄, 티탄 및 텅스텐 등의 유가금속들이 몇 % 정도씩 함유되어 있는데, 이들이 STS 보다 PTS 시료에 더 많이 함유되어 있고 다른 주성분들은 반대로 STS 시료에 많이 포함되어 있어서 matrix 차이가 현격히 난다. 이들 외에  $\text{SiO}_2$ 가 20~50% 정도로 가장 많고,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 10~15%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 5~20%,  $\text{CaO}$ 가 5~20% 정도로 주성분을 구성하고 있으며, 이외에 Na, Mg 등의 원소들이 조금씩 들어 있다. 따라서 광석 종류에 따라 다양한 matrix를 형성하고 있다.

이 슬랙은 matrix가 복잡하고, 특정한 광석이 아니라서 표준시료가 일반적으로 제공되지 않았기 때문에 분석시료의 조성과 비슷하게 실험실에서 제조해야 하며, 순수한 구성원소의 산화물을 이용하여 만들게 된다. 그런데 슬랙시료는 광석을 열처리했기 때문에 시료의 물리적인 상태가 특수한 유리질로 되어 있어서 산화물들을 단순히 혼합하여 합성한 표준시료의 물리적인 상태가 분석시료와 많은 차이를 갖는다. 이를 극복하기 위해 비슷한 조성을 갖는 표준시료와 분석시료들을 각각 용제인 무수  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 과 일정비로 혼합하여 용융시켜 준다<sup>1-6</sup>. 모두가 유리로 되어 화학적, 물리적 상태가 같게 된다.

본 연구에서는 시료와 용제, 그리고 유리화물 돕는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 적당한 첨가비를 찾고, 이들 방법에 의해 얻은 결과를  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 에서는 표준물첨가법에 의한 분석값,  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{ZrO}_2$ 에서는 분광 광도법에 의한 값,  $\text{SnO}_2$ 는 플라로그라프법에 의한 값들과 비교하여 정확도를 검토하고자

한다.

## 2. 실험

**표준 및 분석시편.** 분석시료는 주석광의 슬랙들로서  $\text{SiO}_2$ 의 함량이 크게 차이가 나는 matrix를 갖는다. 따라서 표준시료는 PTS 및 STS 시료 각각에 대하여 Table 1과 2의 조성을 갖는 두가지 계열로 준비하였다. 순수한 특급시약의 산화물을 표의 조성대로 정확히 달아서 플라스틱 vial에 넣어 작은 플라스틱 ball과 함께 교반기를 이용하여 20분간 흔들어서 준다. 마노막자사발에 옮겨 분쇄한 다음 다시 vial에 옮겨 교반기로 20분간 흔들어서 완전히 혼합한다. 혼합물 및 용제인  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 과  $\text{La}_2\text{O}_3$ 을 무게비 15:42:3으로 달아 vial에 넣고 교반기를 이용하여 잘 흔들어서 혼합한다. 이것을 2.50g 정확히 달아서 Spex사의 흑연도가니에 잘 다져 넣는다. 1,150°C까지 온도를 올려 놓은 전기로에서 30분간 용융하여 유리구슬로 만든다. 탄화텅스텐을 입힌 vial에 ball과 함께 넣어 교반기로 흔들어서 325메쉬 이하의 고운 분말로 만든다. 분말을 알미늄 cap에 일정량 다져 넣은 다음 수압기로 30 ton 정도 압박하여 pellet을 만들어 표준시편으로 사용한다.

분석시료인 주석슬랙도 325mesh 이하로 곱게 분쇄하여  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 과  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와 무게비 15:42:3으로 잘 혼합하여 표준시료와 같은 방법으로 용융, 분쇄 및 pellet로 만들어 분석시편을 만든다.

Table 1. Composition of the synthetic standards (weight %).

	PTS-S1	PTS-S2	PTS-S3	PTS-S4	PTS-S5	PTS-S6
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	9.0	7.5	6.0	4.5	3.0	1.5
$\text{TiO}_2$	3.0	6.0	9.0	12.0	15.0	18.0
$\text{SnO}_2$	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0
$\text{SiO}_2$	28.0	25.5	23.0	20.5	18.0	15.5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
$\text{WO}_3$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
$\text{CaCO}_3^a$	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7

<sup>a</sup>To make 20% as CaO

Table 2. Composition of the synthetic standards (weight %).

	STS-S1	STS-S2	STS-S3	STS-S4	STS-S5
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0
TiO <sub>2</sub>	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
SnO <sub>2</sub>	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0
SiO <sub>2</sub>	51.0	50.0	49.0	48.0	47.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	10.0	10.0	1.0	10.0
WO <sub>3</sub>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
CaCO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	26.77	26.77	26.77	26.77	26.77

<sup>a</sup>To make 15 % as CaO

**X-선 세기의 측정.** 분석원소들의 형광 X-선 세기 측정은 미국 Norelco사의 Universal Vacuum X-Ray Spectrograph 를 이용하여 측정하였다. 측정 X-선 들은 Ta La<sub>1</sub>(2θ=44.40°), Nb Kα(2θ=21.37°, 21.49°), Ti Kα(2θ=86.07°, 86.23°), Sn Kα (2θ=14.00°, 14.12°), 및 Zr Kα (2θ=22.51°, 22.65°) 선이다. Pellet 로 얻은 시편들을 20mm 직경의 알미늄마스크가 부착된 시료 holder 에 넣어 일정 시간동안의 counts 수를 측정하는 방법으로 세기를 측정하였다. 바탕보정은 TaLa<sub>1</sub> 선은 2θ=43.6° 와 45.5°, Nb Kα 는 2θ=20.6와 22.2°, Ti Kα 는 2θ=85.1° 와 87.4°, Sn Kα는 2θ=13.5°와 14.8°, Zr Kα는 2θ=22.0° 와 23.2°에서 각각 세기를 측정하여 내삽법으로 계산한 세기를 총봉우리 세기로부터 빼주었다.

### 3. 결과 및 고찰

**용융방법.** 일반적으로 광석이나 내화물을 용융할 때 용제로 알칼리금속의 화합물이 주로 사용된다. X-선형광법에서는 용융중에 용제의 분해나 수화된 물분자의 제거에 의한 일정치 않은 무게 감소가 있어서는 안되므로 봉사가 용제로 많이 사용된다. 봉사에서 나트륨이나 칼륨보다 리튬봉사 (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)가 주로 사용된다<sup>1</sup>. 이는 리튬이 나트륨이나 칼륨보다 가벼운 원소로서 시편에 입사되는 X-선과 원소로부터 방출되는 형광 X-선을 적게 흡수하여 X-선세기 감소가 적게 되기 때문이다. 용융중 무게감소나 불안정한

Table 3. Instrumental conditions.

Instrument	Universal Vacuum X-Ray Spectrograph, Norelco, U. S. A.
X-Ray Tube	W-target tube 35kV, 15mA for TiKα, TaLa <sub>1</sub> 40kV, 15mA for NbKα, ZrKα, SnKα
Detector	Gas-flow proportional counter 1.60kV for TaLa <sub>1</sub> 1.70kV for TiKα Scintillation counter 0.80kV for SnKα 0.85kV for NbKα, ZrKα Attenuation : 1 Base line : 0.50V Window : integral
Crystal	LiF[(200), 2d=4.028Å]

용융을 방지하기 위해 무수물을 반드시 사용해야 한다.

시료와 용제 (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), 그리고 용융물의 유리화를 돕고 도가니에 붙지 않도록하기 위해 사용되는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합비는 용융온도와 관계가 있다. 많은 논문<sup>1-6</sup>에서 시료와 용제비는 적어도 시료 1에 대해 용제 5이상의 비율로 용융하고 있으며 실제 완전한 용융을 위해서는 많은 용제가 사용되어야 한다. 저자들은 용제의 비를 줄이기 위하여 용융온도를 올리고 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합비를 증가시켰다. 실험실에서 1,250°C 까지 올릴 수 있는 전기로를 제작하여 용융온도를 1,150°C로 하여 주었다.

용융과 유리화를 돕는 물질로 희토류화합물과 같은 화합물이 사용되고 있다. 구하기 쉽고 그 효과가 좋은 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 많이 사용되고 있다. 혼합비는 전체 혼합물의 2~3% 정도가 보통인데 본 연구에서는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비를 6% 이상으로 증가시켰다. 물론 탄탄에 의한 X-선흡수로 세기의 감소가 있을 수 있으나 용제의 비를 줄이고도 용융이 잘되고 용융물질이 흑연도가니 내벽에 붙지 않고 유리구슬이 되도록하는 데 커다란 효과를 봤다. 이상의 조건으로 용제의 비를 1:3까지 줄일 수 있었다. 용융상태는 유리구슬의 투명상태를 관찰하여 쉽게 판단이 가능하다.

**검정곡선.** 합성표준시료를 이용하여 주어진 조건으로 측정된 형광 X-선 세기를 그들의 함량에 대하여 도시한 검정곡선들은 모두 직선으로 얻어졌다(Fig. 1~5). K. Hisano 등<sup>6</sup>에 의하면 탄탈과 니오브에서 12% 이내의 함량에서는 단일 matrix로 한개의 검정곡선으로 분석할 수 있다고 제안하였으나, 본 연구에서와 같이 SiO<sub>2</sub> 함량이 20에서 50% 정도로 matrix 차이가 크게 나는 경우에는 한개의 검정곡선으로는 불가능함을 알 수 있었다. 즉, PTS 시료들과 조성이 비슷하게 표준시료를 만들어 검정곡선을 얻어야 하고, STS에 대해서도 검정곡선을 따로 준비해야 한다. 아울러 이들과 matrix 차이가 나는 시료가 있다면 또 다른 표준시료를 준비해야 한다. 그렇지 않으면 분석 결과에 오차가 커진다.

탄탈의 경우 SiO<sub>2</sub>의 함량이 많고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 적어서 비교적 가벼운 matrix를 갖는 STS 계열의 곡선이 SiO<sub>2</sub>가 적고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 많아서 전자보다 무거운 matrix를 갖는 PTS 계열의 곡선보다 더 큰 기울기를 갖고 있음을 보여 준다. 측정선인 Ta L $\alpha_1$ 은 파장이 1.522Å으로 공존하는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의해서 비교적 흡수가 크게 일어나므로 STS 계열의 곡선기울기가 적게 나타나는 것으로 생각된다.

니오브에서는 측정선이 Nb K $\alpha$ 로서 파장이 0.748Å이다. 이는 탄탈의 측정선보다 짧아서 비

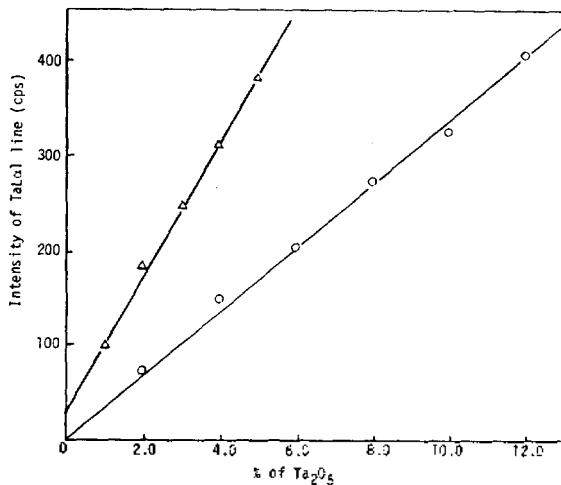


Fig. 1. Calibration curves of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by synthetic standards, ○:PTS series, △: STS series.

교적 matrix 영향을 덜 받고 기울기가 비슷할 것으로 예상되나, 탄탈의 경우와 반대로 STS 보다 PTS 계열에 대한 것이 기울기가 약간 크게 나타났다. 이는 Nb K $\alpha$ 선에 대한 SiO<sub>2</sub>의 역제가 다른 것들 보다 크게 영향을 주는 것과 복잡한 matrix에 의한 알 수 없는 이유 때문인 것으로 생각된다.

티타나 주석에서는 측정선 Ti K $\alpha$ 와 Sn K $\alpha$ 선의 파장이 각각 2.750Å과 0.492Å으로 아주 길거나 짧아서 가벼운 matrix의 영향을 비슷하

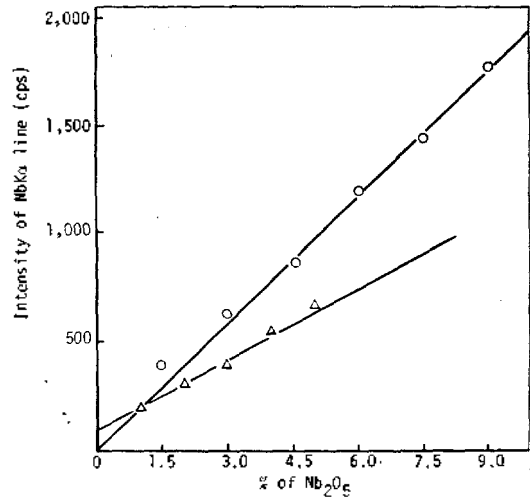


Fig. 2. Calibration curves of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by synthetic standards, ○: PTS series, △: STS series.

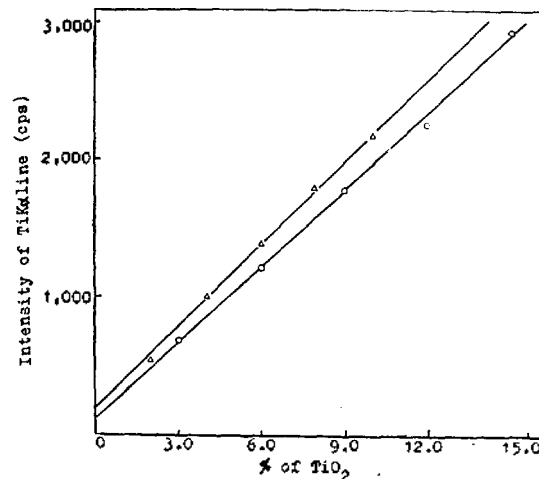


Fig. 3. Calibration curves of TiO<sub>2</sub> by synthetic standards, ○: PTS series, △: STS series.

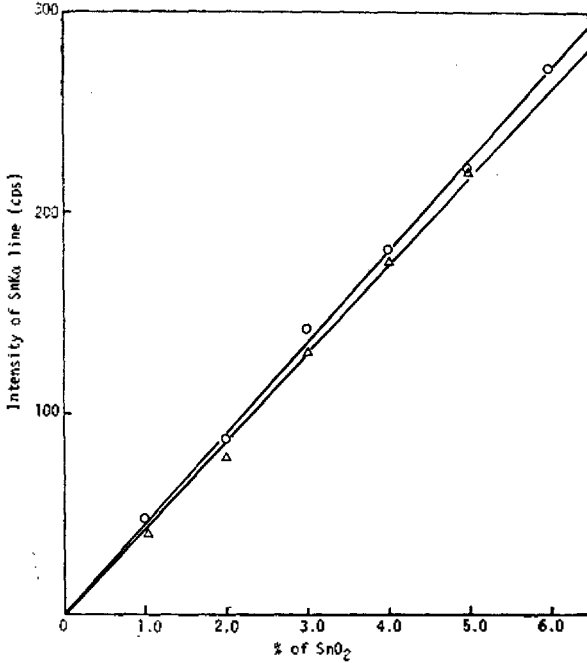


Fig. 4. Calibration curves of SnO<sub>2</sub> by synthetic standards, ○; PTS series, △: STS series

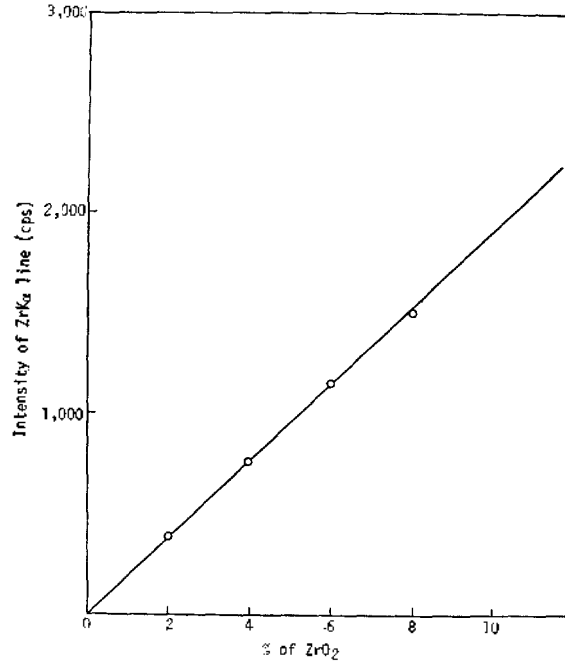


Fig. 5. Calibration curve of ZrO<sub>2</sub> by synthetic standards, ○; PTS series.

계 받을 것으로 생각한다. 즉, 주석에서는 대단히 파장이 짧아서 조금의 matrix의 변화에도 별 영향을 받지 않아서 Fig. 4에서와 같이 두 곡선이 비슷하게 나타난다. 티탄에서는 긴 파장에다 matrix들이 두가지 계열에서 TiO<sub>2</sub> matrix와 별 차이 없이 가벼워서 기울기가 거의 같다. 다만 약간 가벼운 matrix의 STS계열에서는 전체적으로 X-선 흡수가 적어서 세기가 크게 나타남을 보여 준다. 지르코늄은 STS 계열의 슬래트에서는 함량이 너무 적어서 분석하지 않았고 점정곡선도 그리지 않았다.

**다른 분석법에 의한 결과와의 비교.** 본 방법으로 분석한 결과에 대한 신뢰도를 확인하기 위하여 다른 분석법에 의해 얻은 결과와 비교하였다. 탄탈과 니오브는 성질이 대단히 유사하여 화학적으로 분리 정량이 곤란하므로 표준물첨가법을 이용한 X-선 형광분석법<sup>7</sup>으로 분석하여 얻은 결과와 비교하였다. 두가지 원소 모두 함량이 1%에서 8%까지의 범위에서 적은 오차로 잘 일치함을 보여주고 있다.

티탄과 지르코늄은 분광광도법으로 분석한 결

과와 비교했다. 분말시료를 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HF 처리하여 녹인 용액을 이용하여 티탄은 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 모두 과산화티탄닐을 만들어 410nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다<sup>8</sup>. 지르코늄은 용액에 0.1 M EDTA 용액을 적은량 가하고 용액의 pH를 5.2 되게 완충시킨다. 0.001 M pyrocatechol violet으로 발색시켜 590nm 파장에서 흡광도를 측정했다<sup>9</sup>.

한편 주석은 폴라로그라프법으로 정량했는데 시료를 알칼리(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KCN) 처리로 녹인 다음 염산으로 중화시킨다. 침전을 가라앉힌 후 윗 용액을 -0.47v vs. S. C. E에서 확산 전류를 측정하여 점정곡선으로부터 분석했다<sup>10</sup>.

이상의 잘 알려진 분석법으로 얻은 티탄과 지르코늄, 주석의 분석결과와 본 실험에서 얻은 값들과 비교하여 보면 마찬가지로 적은 오차내에서 잘 일치하고 있다. 이로서 본 논문에서 제안된 분석법 및 조건들로서 주석슬래트 중 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> 및 ZrO<sub>2</sub> 분석을 정확히 할 수 있음을 알았다.

원래 X-선형광분석법은 그 특성으로 봐서 재

Table 4. Analytical results of tin-slag samples (weight %).

	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		TiO <sub>2</sub>		SnO <sub>2</sub>		ZrO <sub>2</sub>	
	XRF	St. Ad.	XRF	St. Ad.	XRF	wet	XRF	wet	XRF	wet
PTS-H	3.40	3.17	3.57	3.56	9.44	9.24	3.11	3.40	3.29	3.16
1	3.72	3.54	3.06	3.23	9.45		5.95		2.06	
2	6.00	5.97	4.57	4.85	13.3	12.9	4.55	4.58	2.90	2.96
3	6.98	6.66	4.91	5.12	12.9		3.52		2.83	
4	8.82	8.47	4.85	4.78	13.3	12.8	5.13	5.66	1.56	1.70
SH	4.38	4.53	3.40	3.68	18.4	17.6	7.33	7.30	0.79	
S1	5.28	5.53	3.96	4.05	19.5		6.94		0.63	
STS-AH	1.05	0.98	1.40	1.54	10.1	9.79	1.28	1.29		
A1	1.04	0.95	1.68	1.60	9.90		1.37			
BH	1.58	1.41	1.80	1.70	4.86	4.75	1.35			
CH	1.12	1.02	1.15	1.15	3.32	2.25	1.46	1.40		

현성이 대단히 좋은 방법이다. 이를 확인하기 위하여 PTS-H 시료의 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 10번 분석하여 표준편차를 구했더니 0.12%로서 예상대로 정밀도가 좋았다. 다른 분석결과들도 모두 3번 이상 분석한 값들을 평균한 것이다.

### 결 론

슬랙시료이므로 열처리가 되어 있어서 녹이는 것이 대단히 곤란하고, 성질이 대단히 비슷한 탄탈과 니오브를 분리정량이 어려운 시료를 X-선 형광분광법으로 용이하고 정확하게 분석할 수 있었다.

(1) 용융에 사용된 용제인 무수 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>과 유리구슬 성형을 돕는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 시료와의 혼합비가 무게로 15:42:3인 것이 적당함을 알았다.

(2) 탄탈의 분석선인 Ta L<sub>α1</sub>과 니오브의 Nb K<sub>α</sub>선은 파장차가 커서 회절각이 다르므로 상호 스펙트럼방해를 주지 않으므로 비슷한 화학성질에 의한 난점을 극복할 수 있었다.

(3) 탄탈과 니오브등 분석원소들에서 슬랙의 matrix 차이가 크게 나면 표준시료를 별도로 준비하여 검정곡선을 도시하여 분석해야 정확한 결과를 얻을 수 있다.

### 인 용 문 헌

1. R. A. Raidly, *Appl. Spectrosc.*, **22**, 420 (1968).
2. D. A. Stephenson, *Anal. Chem.*, **41**, 966 (1969).
3. F. Claisse, *Norelco Repr.*, **4**, 3 (1957).
4. J. E. Towmend, *Appl. Spectrosc.*, **17**, 37 (1963).
5. J. O. Larson, R. A. Winkler and J. G. Guffy, *Advan. X-Ray Anal.*, **10**, 69 (1967).
6. K. Hisano and K. Oyama, *Japan Analyst*, **17**, 1373 (1968).
7. To be published.
8. K. Kodama, "Methods of Quantitative Inorganic Analysis," P. 354~364, Interscience Publ., New York (1963).
9. G. Charlot, "Colorimetric Determination of Elements," P. 408~412, 435~440, Elsevier Publ., New York (1964).
10. L. Meites, "Polarographic Techniques," P. 286, Interscience Publ., New York (1955).