

표준물첨가 및 회석법을 이용한 주석 슬랙중 Ta_2O_5 , Nb_2O_5 및 SnO_2 의 X-선 분광분석

金榮相¹ · 李東輝*

고려대학교 문리대학 화학과

*한국과학기술원 제련연구실

(1983. 4. 30 접수)

X-Ray Spectrometric Analysis of Ta_2O_5 , Nb_2O_5 and SnO_2 in Tin Slags using Standard Addition and Dilution Method

Young-Sang Kim and Dong-Hui Lee*

Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon 320, Korea

*Extractive Metallurgy Lab. Korea Advanced Institute of

Science and Technology, Seoul 131, Korea

(Received April 30, 1983)

요 약. 분석시료에 일정량의 표준물을 첨가한후 회석제로 물히는 방법을 이용하여 주석슬랙중의 Ta_2O_5 , Nb_2O_5 및 SnO_2 를 X-선 분광 분석법으로 정량 하였다. 회석제로는 SiO_2 와 Fe_2O_3 를 사용하였으며 첨가시료와 1:1의 비로 회석 시켰다. Ta_2O_5 와 SnO_2 의 분석결과와 Fe_2O_3 보다 SiO_2 로 회석시킨 것이 표준 검정곡선법에 의해 얻은 분석값과 더 잘 일치하고, Nb_2O_5 는 이와 반대로 SiO_2 보다 Fe_2O_3 로 회석시킨것이 더 잘 일치함을 보여주었다.

ABSTRACT. Determination for Ta_2O_5 , Nb_2O_5 and SnO_2 in tin slags was investigated by X-ray spectrometric method. Standard addition-dilution method was attempted and showed a comparable accuracy with standard calibration curve method. Pure chemicals(Ta_2O_5 , Nb_2O_5 and SnO_2) were added to the samples and diluted with silica or ferric oxide. For the determination of Ta_2O_5 and SnO_2 , silica was more suitable than ferric oxide while the latter was more preferable than the former for Nb_2O_5 .

1. 서 론

이 연구는 분석시료에 일정량의 표준물을 첨가한후 회석제로 물히는 방법을 적용한 X-선 형광분광법으로 주석슬랙중의 Ta_2O_5 , Nb_2O_5 및 SnO_2 를 정량분석하고 이 방법에 대한 정확도와 재현성을 조사하므로써 주석슬랙을 위시한 일반 광물 분석에도 응용이 가능한가를 검토하고자 시도한 것이다.

일반적으로 광석시료를 분석할때는 일련의 표준시료를 이용한 표준검정 곡선법¹⁻⁴을 사용한

다. 이때 사용되는 표준시료는 화학조성은 물론 결합구조 및 물리적인 상태까지도 분석시료와 거의 같게 하여야 매트릭스 차이에 의한 오차를 줄일수 있다. 그러나 주석슬랙과 같이 혼하지 않고 잘 알려져 있지 않는 광석시료에 대해서는 적당한 표준시료를 구하기가 어렵기 때문에 일련의 표준시료를 준비하지 않고 분석할수 있는 방법으로 표준물 첨가법을 이용하고자하는 것이다.

분석시료들은 주석 제련소에서 주석광을 제련한후 금속을 회수하고 난나머지 슬랙들로서 함

량에 따라 2 가지 시료를 구분하여 분석하였다. 이러한 성분들을 표준 첨가곡선법⁶⁻⁷으로 분석할 경우 표준물의 최대첨가량이 약 12%까지 가해 지므로 이로 인한 시료자체의 매트릭스가 변화될 것으로 예상할수 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 매트릭스변화에 따른 영향을 최소한으로 줄이기 위해 표준물 첨가시료를 적당한 회석제로 묽혀서 정량하므로써 보다 정확한 분석값을 얻고자 한 것이다.

2. 실험

분석시료 : 표준물 첨가시료는 구성성분의 함량 차이에 따라 PTS 및 STS 계열로 구분하여 준비하였는데, PTS는 Pyro 금속공업(주)에서 입수한 주석슬택이고, STS는 Singapore Tropical Co.에서 입수한 주석슬택들이다. 주성분은 SiO₂ 20~50%, Al₂O₃ 8~15%, Fe₂O₃ 5~20%, CaO 5~18%, TiO₂ 3~10%로 구성되어 있고, 이외에 Ta₂O₅ 1~10%, Nb₂O₅ 1~6%, SnO₂ 1~10% 정도가 부성분을 이루고 있으며 Na₂O, K₂O, WO₃등이 소량 함유되어 있다. 이 중 PTS 계열 시료들은 주성분 함량이 약간 적고 Ta₂O₅, Nb₂O₅ 및 SnO₂가 비교적 많으며, STS계열 들은 이와 반대로 Ta₂O₅, Nb₂O₅ 및 SnO₂의 함량이 적게들어 있는 시료들이다.

PTS 계열시료중 Ta, Nb 및 Sn 함량이 가장 적은 PTS-H 시료에 순수한 특급의 Ta₂O₅, Nb₂O₅ 및 SnO₂를 0.0, 3.0, 6.0, 9.0, 12.0%씩 첨가하고 STS 계열에서는 STS-CH 시료에 Ta₂O₅는 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0% Nb₂O₅와 SnO₂는 0.0, 1.5, 3.0, 4.5, 6.0%를 각각 첨가하여 시료를 조제하였다. 다음 이들 첨가시료들에 회석제(SiO₂나 Fe₂O₃)를 각각 2배되게 가하여 정확히 1:1로 묽혔다. 이들 혼합시료들을 충분히 잘 섞이게 하기위해 플라스틱 Vail에 혼합분말과 플라스틱볼을 함께 넣고 교반기로 20분간 혼돈다음 막자사발에 옮겨 미세하게 분쇄하였다. 이작업을 세차 반복하여 시료를 균일하게 혼합하였다. 이때 분말입자의 크기는 약 325메쉬 이하가 되도록 분쇄하였다.

X-선 세기측정. 시편은 혼합분쇄된 분말시료

를 그대로 사용하였는데, 미국 Spex사의 플라 스틱으로 된 cell을 mylar film으로 덮은후 그위에 시료를 X-선이 투과하지 않을 정도의 두께로 얹고 다시 그위에 mylar film을 덮어 고무링으로 고정시킨다음 일차 X-선이 균일하게 입사되도록 mylar 위를 편편하게 다듬어 만들었다.

이 시편을 20mm 직경의 알미늄 mask가 부착된 시료 holder에 넣어 X-선 세기를 측정하였다. X-선 세기는 Norelco사의 Universal Vacuum Spectrograph를 이용하여 측정했는데, X-선관은 W-target tube를 사용했고, 검출기는 TaL α 1 선을 위해서는 gas-flow proportional counter, NbK α 와 SnK α 선은 scintillation counter를 사용했다.

각 원소의 측정선은 TaL α 1($2\theta=44.40^\circ$ C), NbK α ($2\theta=21.39^\circ$, 21.49°) 및 SnK α ($2\theta=14.00^\circ$, 14.12°)이고, 바탕 보정은 TaL α 1 선에서는 $2\theta=43.6^\circ$ 와 45.5° , NbK α 에선 $2\theta=20.6^\circ$ 와 22.2° , 그리고 SnK α 에선 $2\theta=13.5^\circ$ 와 14.8° 에서 각각 측정하여 내삽법으로 얻은 값을 구해 봉우리 세기로 부터 빼주어 행하였다.

STS 계열시료들은 PTS보다 좀더 봉우리에 가까운 위치에서 바탕의 세기를 측정하여 보정했다.

3. 결과 및 고찰

표준물 첨가-회석법. 보편적인 방법인 표준 검정 곡선법¹⁻⁴으로 분석할 때는 일련의 적당한 표준시료가 반드시 있어야 하는데 구하기가 쉽지 않다.

표준시료는 미국의 NBS나 Bureau of Mines와 같은 권위있는 기관에서 제공하는 것을 구입하든지, 실험실에서 합성하든지, 또는 분석시료 중 대표적인 것들을 골라서 신뢰성있는 다른 방법으로 정확히 분석하여 사용하여야 한다⁸. 대개 제공되고 있는 표준시료는 흔히 알려진 광석에 대한 것들만이 있어서 주석슬택과 같이 혼치 않거나 조성이 복잡한 시료들에 대한 것들은 보통 해당 실험실에서 준비해야 한다.

그런데 실험실에서 표준물을 준비하는에는 많은 난점들이 있고, 매트릭스차이를 극복하기가 어

러워서, 본 연구에서는 분석시료에 분석성분 원소의 순수한 산화물을 일정량 첨가하는 표준물 첨가법을 이용하여 정량한 것이다. 이방법은 원래의 분석시료와 표준물을 첨가한 시료의 X-선 세기를 측정하여 첨가로 인한 새기증가를 첨가량에 대한 비로 구하여 시료중의 함량을 계산하는 것이다.

그런데 실제 실험에서는 첨가량과 X-선새기증가의 관계가 직선이 성립되는가를 확인해야 한다. 그래서 표준물 첨가를 한번으로 하지 않고 두번 이상하여 그림상으로 직선이 이루어지나를 확인한다.

주석슬러시료 중에서 Ta_2O_5 , Nb_2O_5 및 SnO_2 는 그함량이 대략 1~10% 정도 되므로 직선성을 알기위해 첨가해주는 양이 10%를 넘게된다. 이렇게 되면 첨가한 표준물의 양에 의해 시료자체의 매트릭스 변화가 무시할수 없을 정도로 크게 유발된다. 물론 매트릭스 변화를 최소화하기위해 적은량을 가해 줄수 있으나 원시료에 존재하는 함량정도 만큼의 첨가량 농도차이를 내게 할수 없게되어 첨가 곡선상의 균일간격점을 줄수 없어 좋은 결과를 얻지 못한다. 적당한 희석제를 사용하여 표준물첨가시료들을 묽히면 첨가한 표준시약의 농도들이 묽혀지고 각 시료사이에서 농도차이를 묽힌 만큼 줄여 주므로 매트릭스차이를 크게줄여 준다. 이런 이점을 이용하고자 본실험에서는 적당한 희석제로 표준물첨가시료들을 묽혔다.

표준물 첨가곡선의 직선성. 표준물 첨가곡선의 직선성을 확인하기 위해서 PTS-H 시료에는 Ta_2O_5 와 Nb_2O_5 , SnO_2 를 각각 0.0, 3.0, 6.0, 9.0, 12.0%씩 가하였는데 Ta_2O_5 를 증가하는 순서로 가하고 Nb_2O_5 는 역으로 감소하는 순서로 첨가했다. 이렇게 하면 시료에 가해지는 표준물의 총량이 동일하게 되어 무게균형이 맞는다. SnO_2 를 가한 시료들에는 역순으로 TiO_2 를 가하여무게 균형을 맞추었다.

STS-CH 시료에는 Ta_2O_5 를 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0%씩 증가하는 순서로 가하고 Nb_2O_5 를 6.0, 4.5, 3.0, 1.5, 0.0%씩 역순으로 첨가한 후 무게균형은 희석제로 맞추었다. SnO_2 는 0.0,

1.5, 3.0, 4.5, 6.0%씩 가하고 TiO_2 를 역순으로 가하여 무게 균형을 맞추었다.

이상과 같이 표준물들을 첨가하고 무게균형을 맞춘 시료들을 다시 희석제로 1:1 되게 묽혔다 매트릭스가 가벼운 SiO_2 와 중간정도인 Fe_2O_3 를 희석제로 선택했다. 더 무거운 매트릭스의 희석제는 첨가시료보다 비중이 커서 혼합이 균일하게 되지 않을 뿐 아니라 X-선 흡수가 커서 새기의 감소가 크게 일어 나므로 피했다.

이들 첨가희석 시료들을 분말상태로 cell에 충전하여 X-선 세기를 측정하여 첨가량에 대해 첨가곡선을 도시했다(Fig. 1~3). 그림들에서는 Fe_2O_3 를 희석제로 사용한 것만 본 논문에 수록했다. 희석제로 SiO_2 나 Fe_2O_3 를 어느것이나 사용해도 좋은 직선성을 보여주었다. 이는 희석하지 않은 시료에서 많은 첨가량에 의하여 자체흡수가 일어나 곡선이 새기축으로 불룩한 것을 직선으로 교정하여 주는 것이다.

이상과 같은 양의 첨가까지도 SiO_2 와 Fe_2O_3 를 희석제로 사용하면 곡선을 직선으로 되게하고 이로써 분석할 수 있는 가능성을 보여주었다.

측정시편은 혼합물(광석, 첨가표준물, 희석제)을 균일하게 혼합한 분말상태로 cell에 충전하여 사용했는데 이는 다른 형태의 시편으로 만들시는 다른 물질을 더 첨가하게 되므로 이를 피했다. 즉 용융하게 되면 용제를 가해야 되고, pellet로 만들게 되면 접착제나 다른 충전제를 첨가해야 된다. 이 경우 더 가한 첨가제에 의해 희

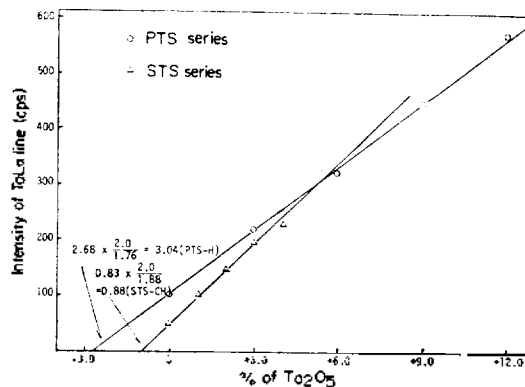


Fig. 1. Calibration curves of Ta_2O_5 by standard addition method. Diluent; Fe_2O_3 .

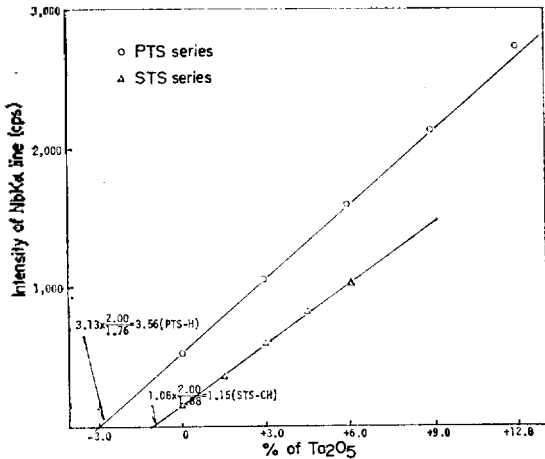


Fig. 2. Calibration curves of Nb₂O₅ by standard addition method. Diluent; Fe₂O₃.

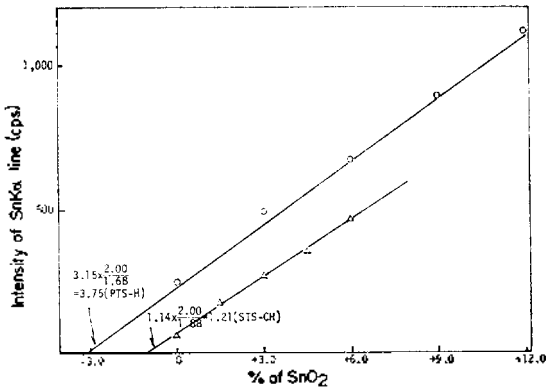


Fig. 3. Calibration curves of SnO₂ by standard addition method. Diluent; Fe₂O₃.

회석의 효과를 알수 없기 때문이다.

첨가곡선을 그려 분석할 때는 곡선의 잔여점을 읽어서 분석하게 되므로 바탕 보정을 정확하게 해야 한다. 바탕을 잘못 보정하면 그 값이 그대로 분석 결과에 포함된다. 따라서 바탕 측정을 봉우리의 양쪽에서 두번씩 조심스럽게 하였고 측정값들을 내삽하여 가능한 정확하게 보정했다

분석결과. 분석결과들을 다른 방법에 의해 신뢰성을 확인한 표준 점정곡선법에 의해 얻은 data들과 함께 Table 1~3에 수록하였다. 이 결과들에서 보면 회석제의 종류에 따라 측정값에 차이가 남을 보여준다.

Ta₂O₅에서는 Fe₂O₃를 회석제로 사용한 것보다

Table 1. Analytical results of Ta₂O₅ (weight %).

Sample number	Standard addition method		Synthetic standard fusion method
	SiO ₂ ^a	Fe ₂ O ₃ ^a	
PTS-H	3.17	3.04	3.40
1	3.54	3.45	3.72
2	5.97	5.61	6.00
3	6.66	6.32	6.98
4	8.47	8.15	8.82
PTS-SH	4.53	4.48	4.38
SI	5.53	5.42	5.28
STS-AH	0.98	0.98	1.05
AI	0.95	0.88	1.04
BH	1.41	1.32	1.58
CH	1.02	0.88	1.12

^a: Diluent

Table 2. Analytical results of Nb₂O₅ (weight %).

Sample number	Standard addition method		Synthetic standard-fusion method
	SiO ₂ ^a	Fe ₂ O ₃ ^a	
PTS-H	3.65	3.56	3.57
1	3.45	3.23	3.06
2	4.90	4.85	4.57
3	5.10	5.12	4.91
4	4.30	4.78	4.85
PTS-SH	3.69	3.68	3.40
SI	4.10	4.05	3.96
STS-AH	1.50	1.54	1.40
AI	1.54	1.60	1.68
BH	1.72	1.70	1.80
CH	1.17	1.15	1.15

^a: Diluent

SiO₂를 회석제로 사용한 것들의 결과가 기준으로 삼은 표준점정곡선법과 더 잘 일치한다. 이런 현상은 TaLα선에 대한 원소 상호간 영향이 Si에 비하여 Fe가 커서 회석에 의해 TaLα에 더 큰 영향을 주기 때문인 것으로 생각된다. 또한 주석슬래그의 매트릭스가 대부분 SiO₂로 구성되어 있어서 SiO₂로 회석하면 다만 회석효과만 있을 뿐 TaLα선에 특별히 다른 영향을 주지않고 있기 때문일 것이다.

Nb₂O₅에서는 TaLα의 경우와 달리 Fe₂O₃를 회석제로 사용한 결과들이 표준점정선법과 잘 일

Table 3. Analytical results of SnO₂ (weight %).

Sample number	Standard addition method		Synthetic standard-fusion method
	SiO ₂ ^a	Fe ₂ O ₃ ^a	
PTS-H	2.96	3.75	3.11
1	5.92	5.88	5.95
2	4.34	5.32	4.55
3	3.82	4.65	3.52
4	4.96	6.24	5.13
PTS-SH	7.16	9.44	7.33
SI	6.86	8.44	6.94
STS-AH	1.26	1.12	1.28
AI	1.33	1.17	1.37
BH	1.28	1.16	1.35
CH	1.34	1.21	1.46

^a: Diluent

치하고 있다. 이는 TaLa선보다 니오브의 측정선인 NbK α 선의 파장이 짧아서 가벼운 원소인 Si는 질량흡수효과가 너무 적어 회석시키는 효과가 적고, Fe₂O₃는 SiO₂보다 흡수효과가 더 크므로 회석효과가 더 크게 나타난 것으로 생각된다

측정선인 SnK α 선의 파장이 대단히 짧은 SnO₂ 분석에서는 Sn 원소 자체가 무거운 원소로서 Si이나 Fe의 질량흡수효과가 적어서 이들 영향보다는 시료를 구성하고 있는 성분원소들의 조성 변화에 의한 영향이 클 것으로 생각된다. 그런데 슬랙시료들은 Fe₂O₃의 함량보다 SiO₂의 함량이 훨씬 더 많고, 또 SiO₂와 비슷하게 가벼운 원소인 Al₂O₃가 상당량 포함되어 있어서 회석제로 가해진 SiO₂가 Fe₂O₃보다 전체적인 매트릭스변화를 적게 해줄 것이다. 따라서 Fe₂O₃보다 SiO₂를 회석제로 사용한 결과들이 표준점정곡선법에 의해 얻은 값들과 더 잘 일치함을 보여주었다.

끝으로 다른 시료들은 PTS 계열의 경우 PTS-H, STS 계열에서는 STS-CH 시료의 표준물첨가 곡선을 표준점정곡선으로 사용하여 분석하였다. 물론 모두 표준물을 첨가하여 분석할 수 있으나 번잡한 과정을 거쳐야 되겠기에 이방법을

택했다.

4. 결 과

- (1) 분석시료에 표준물을 첨가하여 표준물 첨가 시료를 만들고, 적당한 회석제로 묽혀서 분석한 값들이 표준점정곡선법과 잘 일치함을 보여주었다. 특히 Ta₂O₅와 SnO₂에서는 Fe₂O₃보다 가벼운 SiO₂를 회석제로 사용한 결과가 더 잘 일치하고 있으며, 반대로 Nb₂O₅에서는 Fe₂O₃를 회석제로 사용한 값들이 더 잘 일치한다
- (2) 표준물 첨가시료를 회석한 시료로부터 얻은 표준물 첨가곡선의 직선성이 좋음을 보여주었고, 이곡선의 잔여점을 읽어서 환산한 값을 주석슬랙의 분석결과로 사용할 수 있음을 보여주었다.
- (3) 주석슬랙과 같이 매트릭스가 복잡하고 잘 알려져 있지 않아서 표준물을 구하기 어려운 시료들에 대해서 이 방법의 응용이 가능함을 예상할 수 있다.

인 용 문 헌

1. L. S. Birks and E. J. Brooks, *Anal., Chem.*, **22**, 1017(1950).
2. R. A. Raidly, *Appl. Spectrosc.*, **22**, 420 (1968).
3. G. Brown and R. Kanaris-sotiriou, *Analyst*, **94**, 782 (1969).
4. Kingo Hiseme and Kiyoshi Oyama, *Japan Analyst*, **17**, 1373 (1968).
5. W. J. Compell and H. F. Carl, *Anal. Chem.*, **29**, 782 (1969).
6. 桃木弘三, 松岡堯, 井上堯夫, 石川悦治, *分析化學*, **9**, 432 (1960).
7. W. Funasaka, T. Ando and Y. Tomida, *Japan Analyst*, **17**, 1133 (1968).
8. 김영상, *화학공업의 진보*, **23**, 173 (1983).
9. 김영상, 이종욱, *대한화학회지*, **27**, 273 (1983).