J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 7, No. 4, 1998, 76-80
≫研究論文≪

酸化鐵에 대한 ICP 成分分析體系 改善

金圭鎭 · 宋南淑 · 金裁永* · 崔昇日* · 朴贊旭** · 車道洙** · 白大成*** ·
李相赫**** · 富永滋***** · 金鐵佑******

東部技術院, *三洋産業(株), **三星코닝(株), ***三和電子, ****松原페라이트,
*****技術諮問(TAG)委員, ******酸化鐵分科委員長

Improvement of ICP Component Analysis System Related to Iron Oxides

Kyu-Jin Kim, Nam-Sook Song, Jae-Young Kim*, Sung-Il Choi*, Chan-Wook Park, Doo-Hyun Cha**, Tae-Sung Baek***, Sang-Hyuk Lee****, Shigeru Tominaga**** and Chol-Woo Kim******

*Dongbu Advanced Research Council, *Samyang Industries Co., LTD.,*
***Samsung Corning Co., LTD., ***Samwha Electronics Co., LTD.,*
*****Songwon Ferrite Industrial Co., LTD., *****Technical Advisory Group*

요 약

국내 산화철에 대한 관련업계의 ICP 성분분석체계의 확립을 위해서 산화철분과위원회에서는 분석실무팀을 구성하여 1년간에 걸쳐 많은 시료에 대한 분석을 행하였다. 분기별 회합을 가져 각사의 성분분석Data에 대하여 상호비교 및 의견교환을 하여 각사의 문제점을 개선하였다. 제1회 회합때는 각사별 성분분석Data가 상당한 편차를 보였으나, 회가 거듭할수록 보완 · 개선되어 제3회 분석Data에서는 각 사별 편차범위가 ±20%이내로 줄었고, 이러한 결과는 선진 일본철강업체에 비해서도 대등한 수준으로 평가될 수 있다.

주제어: 산화철, ICP, SiO_2, Ca, Mn.

ABSTRACT

In order to establish the ICP composition analysis system of the companies which have been producing and using the domestic iron oxides, the Sectional Committee of Iron Oxides had organized an analysis working team, which carried out the component analysis of several samples and then discussed about their analysis results through 1 year. At the 1st meeting, the component analysis data of each company had been shown a large deviation. The more the team meeting repeated, the more its component deviation was reduced. At the 3rd meeting, the deviation range of each company was reduced below ±20% and it means to be improved on an analysis level with Japanese steel companies.

Key words: Iron oxide, ICP, SiO_2, Ca, Mn.

1. 개 요

산화철은 soft ferrite, hard ferrite, pigment 등의 주성분으로 사용되는 재료로서 이의 품질특성이 최종제품에 결정적인 영향을 주게 됨으로 이에 대한 품질체계는 정립화되고, 엄격관리되어야만 한다. 특히 soft ferrite용 산화철분말내의 미량 불순물에 대한 관리는 매우 중요하고, 이는 미량원소의 분석기술이 정립된 상태에서만 관리가 가능하다 하겠다. 불행히도 국내에는 이에 대한 성분분석기술이 완전히 정립되어 있지 않아 업체마다 분석체계가 조금씩 다르고 이로 인해 성분분석data에 대한 신뢰도가 높지 않은 실정이다.

따라서 이에 대한 해결방안으로서 산화철분과위원회에서

* 1998년 7월 13일 접수, 9월 2일수리
* E-mail: kjim2@drc.re.kr

Table 1. ICP equipment specifications of domestic companies related to iron oxide

Item		Samyang	Dongbu steel	Samwha electro	Samsung coming
ICP	Maker	Jobin-Yvon	Jobin-Yvon	Labtam	Perkin-Elmer
	No.	JY38Plus	38S	Plasmascan 710-1000C	Optima 3000
Nebulizer		Cosentric type	Cross flow nebulizer	GMK nebulizer	Cross flow nebulizer
Spray chamber		Scott type	Foggy box	-	Foggy box
Inhalation Amount		1.2 ml/min	0.5~2.0 ml/min	1.8 ml/min	1.0 ml/min
I.S.M. frequency		40.68 MHz	40.68 MHz	27.12 MHz	40 MHz
Signal system	Type	Czerny tuner	Monochromator	Monochromator	Polychromator
	Printing	Yes	Yes	Yes	Yes

산화철 성분분석 실무팀을 구성하여 일차적으로 ICP(Inductively Coupled Plasma Spectrometer) 분석설비에 대한 자체적인 분석체계를 확립하고 분석수준의 향상을 도모하고자 하였다. 본 논문에서는 금년 1년간 분석실무팀이 추진한 내용 및 성과에 대하여 간략히 기술하고자 한다.

2. 추진내용 및 결과

2.1. 제 1회 분석실무자 회의

(1) 일시 : '97. 4. 8

(2) 장소 : 한국화학연구소, Seminar room

(3) 주요 내용

1) 업체별 ICP 분석설비 파악 (Table 1)

각사의 ICP 분석설비는 최신설비로서 설비상의 문제점은 없었다.

2) 일본 NSC (Nippon Steel Co., LTD., Japan)업체에 있어서의 ICP 분석방법 및 JIS 기준[1,2] 소개(강연자 : 富永滋)

3) 성분분석과정 및 분석파장 비교(Table 2, 3)

각사의 시료용액 작성상의 차이점은 거의 없으나, 표준용액의 제조상에 차이를 보인다. 즉, 대부분의 업체가 matrix용 검량원료로 99.99%의 산화철을 사용하고 있고, 이는 lot별 상당한 성분편차를 보이고 있어서 부적절하다고 판단되었다.

4) 성분분석결과 비교분석

7개의 국내외업체로부터 받은 산화철 시료(A~G)에 대해 일본의 2개업체 (NSC, 日野硏), 국내의 4개업체(삼양산업, 삼성코닝, 동부제강, 송원페라이트)에 성분분석을 의뢰하여 상호비교분석을 행하였다.

Fig. 1과 2는 7개 시료에 대한 업체별 각각의 성분에 대한 평균값과 업체별 분포도를 나타낸 것이다 가로축에 나타낸 A~G기호는 시료의 이름을 의미한다. Fig. 1(a)에서 보여주는 바와 같이 SiO_2값은 계통간 편차가 크고, 업체간 특정한 경향을 보여주지 않는다 이에 대한 주요 원인으로는 matrix용 검량원료로 lot별 상당한 성분편차를 보이는 99.99%의 산화철의 사용과 강산용액에 있어서 SiO_2의 완전용해의 어려움에 있다고 판단된다. 한편 Ca와 같은 알카리금속계

Table 2. ICP measuring methods of domestic companies for component analysis of iron oxides

(a) Sample preparation

Maker	Content
Samyang	(1) 시료 1 g을 취하여 teflon beaker에 넣는다. 염산(1 : 1) 20 ml를 가한 후, hot plate에서 약 10 ml가 될 때까지 가열. (2) 분해가 완료되면 덮개를 열어, 덮개하부 및 beaker를 증류수로 씻어준다. (3) 100 ml용량의 flask에 시료용액을 옮긴 후, 표선까지 묽힌다. (4) ICP분광기를 이용하여, 각 원소의 농도를 측정한다.
Dongbu Steel	(1) 염산(1 : 1) 15 ml를 가한 후 microwave를 작동시킨다. (온도: 150°C, 시간: 17 min 지정) (2)~(4) 삼양산업과 동일
Samwha Electo	(1)~(2) 삼양산업과 동일 (3) 250 ml용량의 flask로 시료용액를 옮긴후, 표선까지 묽힌다. (4) 삼양산업과 동일
Samsung Corning	(1) '염산(1 : 1) 15 ml를 가한다' 이외에는 삼화전자와 동일

Table 2. Continued

(b) Calibration methods of each element

Maker	Content
Samyang	(1) 상기 Table 2의 방법으로 시료용액을 만든다. (2) STD조제를 위해 고순도 산화철 분말(purity ≥99.99 %) 1 g(3개)을 teflon beaker에 넣고 염산 20 ml를 가한 후, hot plate(150°C)에서 10 ml가 될 때까지 가열, 용해시킨다. (3) 용해된 산화철에 분석할 성분(예: Cu, Ti, Ca, Si. Cr 등)의 표준용액을 100 ml의 flask에 넣은 후 초순수로 표선까지 묽힌다. 이때 표준용액의 농도는 만들어 놓은 시료를 기준으로 하며, 표준용액의 기준설정은 분석할 성분들을 예비시험(STD농도 1, 3, 5, 10 ppm)을 통해 결정한다. (4) ICP분광기로 분석한다.
Dongbu Steel	(1) 삼양산업과 동일 (2) STD조제를 위해 고순도 Fe(purity 99.999%) 1 g(3개)을 teflon beaker에 넣고 염산 15 ml를 가한 후, microwave를 이용하여 용해시킨다. (3)~(4) 삼양산업과 동일
Samwha Electo.	(1)~(4) 삼양산업과 동일
Samsung Corning	(1)~(4) 삼양산업과 동일

* 농도계산

$$\text{시료의농도} = \text{ICP상의농도} \times \frac{\text{flask의 농도}}{\text{시료무게 (g)}} \times 100$$

Table 3. ICP analytical wavelengthes of several companies.

Maker	Wavelength (nm)											
	Si	Na	Ca	Mn	Cr	Al	Ni	K	Cu	Zn	P	Ti
Samyang	251.61	588.99	393.37	257.61	267.72	396.15	231.60	–	327.40	213.85	213.94	–
Dongbu steel	212.41	589.59	396.85	257.61	206.15	396.16	231.60	766.49	327.40	213.85	178.29	334.94
Samwha electro	212.41	589.00	393.37	257.61	205.56	396.15	231.60	–	324.75	213.85	–	334.94
Samsung corning	212.41	589 59	393.37	257.61	205 55	396.15	221.65	766.49	324.75	213.85	178.29	334.94

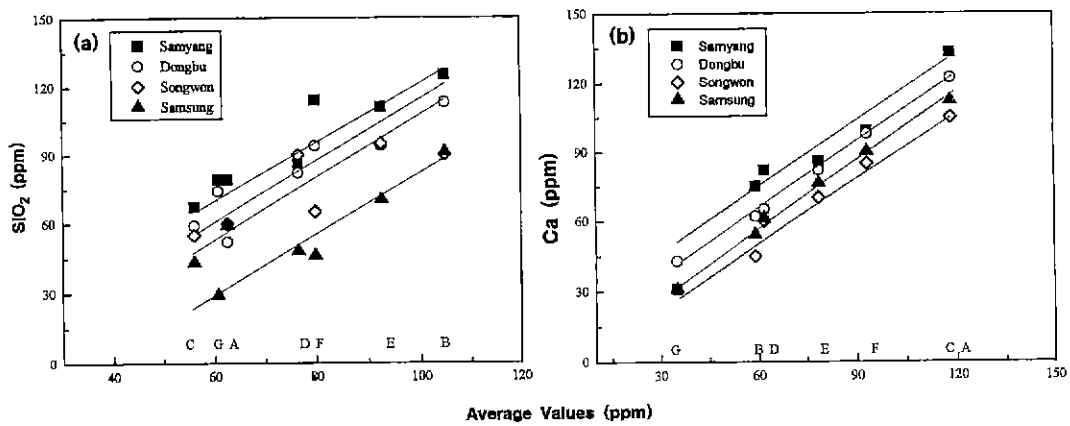

Fig. 1. Concentration distributions of impurities analyzed by ICP for iron oxide samples (A-G): (a) SiO_2 and (b) CaO.

에 있어서 커다란 편차가 나타나는 이유는 순수중의 순도가 중요한 요인으로 작용하였을 것으로 추정된다.

Fig. 2의 Mn및 Al과 같은 금속계에서는 업체별 유사한 경향을 보이고 있고(즉, 각 시료함량별에 대한 기울기가 거의 같음), 평균값에 대한 편차도 작은 값을 나타내고 있다. 상기와 같이 기울기가 같지만 기본값에 차이가 나는 이유는 주로 검량선 보정의 차에 기인한 것으로 판단된다.

2.2. 제 2회 분석실무자 회의

(1) 일시 : '97. 8 19

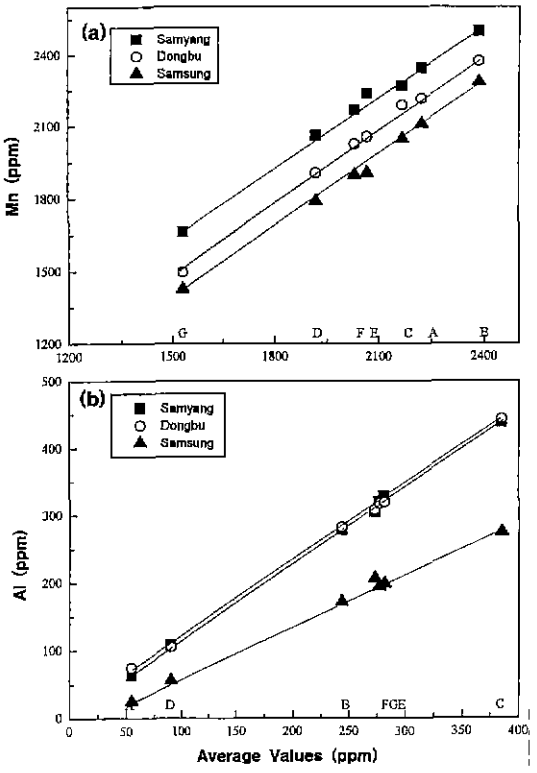

Fig. 2. Concentration distributions of impurities analyzed by ICP for iron oxide samples (A-G): (a) Mn and (b) Al.

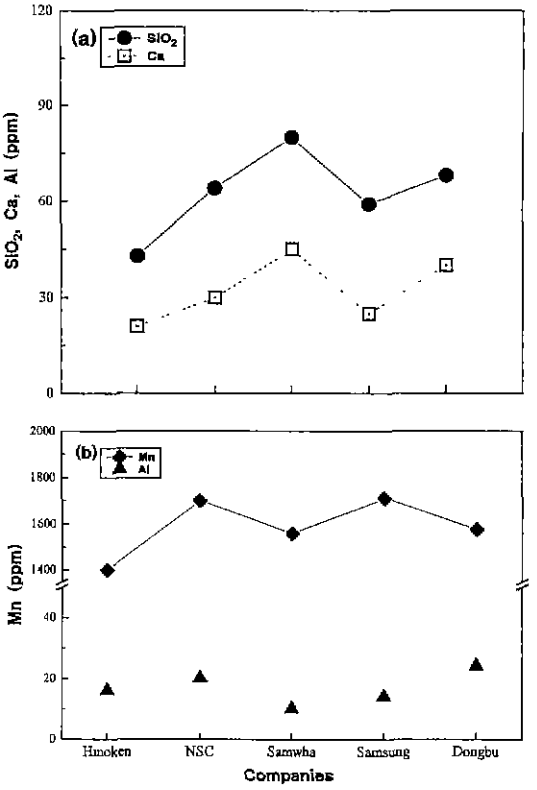

Fig. 3. Concentration distributions of impurities analyzed by several companies for 1 sample: (a) SiO_2, Ca and (b) Mn, Al.

(2) 장소 : 동부기술원, Seminar room

(3) 주요안건 :

성분분석방법에 대해 Table 4의 통일안에 의거 각 성분을 분석하여 이에 대해 업체별 분석편차를 비교

대상시료 : 1개 (동일 lot 의 Chemirite제품의 SY grade)

(4) 성분분석결과 종합

Fig. 3과 4는 업체별 주요성분에 대한 분포도를 나타낸 것으로 전 성분계에 걸쳐 평균값에 대한 편차가 ±20 %범위내에 들어오고 있고, 이는 일본 선진철강업체에서의 분석시에 나오는 수준의 양호한 결과로 판단된다.

Table 4. Standardizing method of domestic ICP analysis for iron oxide

1. 시료용액의 작성
   (1) 시료를 105°C에서 3 hr정도 건조한 다음, 시료 1 g을 취하여 teflon beaker에 넣는다. 염산(1:1) 15 ml를 가한 후, 완전용해가 될 때까지 가열한다.
   *완전용해의 확인을 위해 24 hr 경과후 침전물의 유무를 점검한다.
   (2) 분해가 완료되면 덮개를 열어, 덮개하부 및 beaker를 이온증류수로 씻어준다.
   (3) 100 ml용량의 flask에 시료용액을 옮긴 후, 표선까지 묽힌다.
   (4) ICP분광기를 이용하여, 각 원소의 농도를 측정한다.
2. 각 원소의 검량방법
   (1) 상기 1의 방법으로 시료용액을 만든다.
   (2) STD조제를 위해 고순도 Fe 분말(purity≥99.999%, Johnson-Metty제품) 1 g (3개)을 teflon beaker에 넣고 염산 15 ml를 가한 후, 완전 용해될 때까지 가열, 용해시켜 100 ml의 blank용액을 만든다.
   (3) 용해된 철용액에 분석할 성분(예: 0 5 ppm의 Cu, Ti, Ca, Si, Cr 등)의 표준용액을 100 ml의 flask에 넣은 후 초순수로 표선까지 묽힌다 이때 표준용액의 농도는 만들어 놓은 시료를 기준으로 하며, 표준용액의 기준설정은 분석할 성분들을 예비시험(STD농도 1, 3. 5, 10 ppm)을 통해 결정한다.

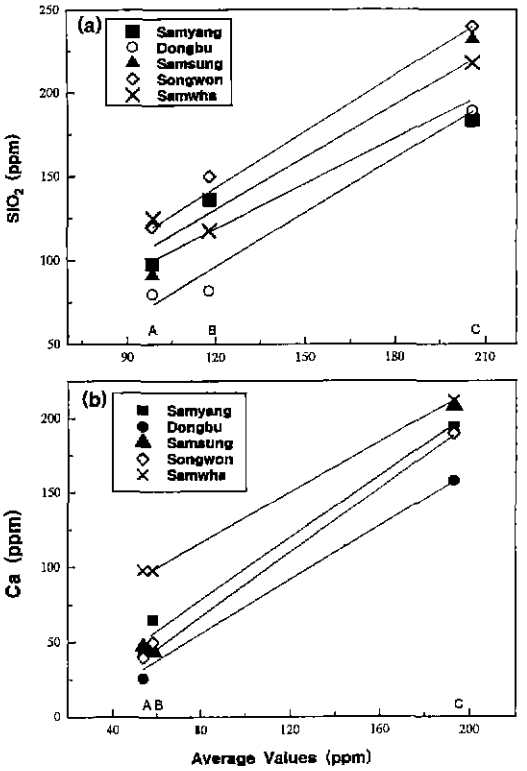

Fig. 4. Concentration distributions of impurities analyzed by ICP for iron oxide samples (A-C): (a) SiO_2 and (b) Ca.

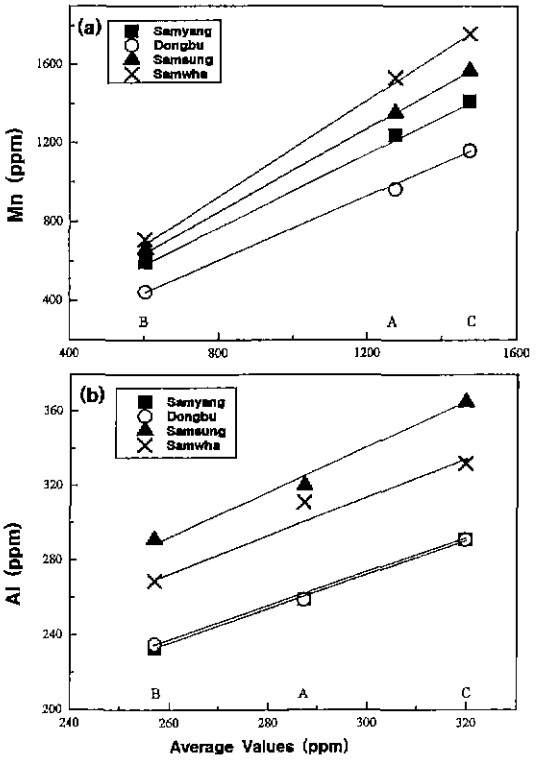

Fig. 5. Concentration distributions of impurities analyzed by ICP for iron oxide sample (A-C): (a) Mn and (b) Al.

2.3. 제 3회 분석실무자 회의

(1) 일시 : '97. 11. 19

(2) 장소 : 동부기술원, Seminar room

(3) 주요안건

- 2차 분석결과에 대한 재현성 테스트(특히, 불용성 콜로이드상 SiO_2가 많은 성분에 대해)
- 대상시료 : 3개(POSCO 2개, 동부제강 1개)

(4) 성분분석결과

Fig. 4 및 5는 주요성분의 평균값에 따른 분포도를 나타낸 것으로, 전 성분계에 걸쳐 업체별 거의 유사한 기울기를 나타내고 있고, 평균값에 대한 편차도 ±20%범위내에 들어오고 있음을 알 수 있다. 이로서 2차 결과에 대한 재현성은 확인되었다고 할 수 있다.

3. 종합 및 향후계획

제 3회 분석실무자 회의까지 마친 시점에서 ICP에 의한 산화철분말에 대한 분석체계는 거의 확립되었다고 판단되며, 앞으로는 ICP분석결과를 실생산에 사용되고 있는 XRF (X-Ray Fluorescence)로의 접목이 요구되며, 이에 대한 추진방안은 향후 산화철 분과위원회에서 협의하여 결정함이 바람직하다고 생각된다.

참고문헌

1. 富永滋 : "フェライト用酸化鐵の分析", 개인소장자료, 1-19 (1997).
2. 稻本勇, 鶴原 一馬, 上杉 義雄 : "フッ化物分離-黒鉛爐原子分光法びモリブデン 青吸光光度法によるフェライト用酸化鐵中の微量ケイ素の測定", 分析化學, 35(8), 21-25 (1986).