

## 몽골산 크롬철광 중의 금속성분 분석

최광순\* · 이창현 · 표형렬 · 박순달 · 조기수  
한국원자력연구소 원자력화학연구팀  
(2000. 10. 24 접수)

### Determination of Metal Elements in Mongolian Chromite

Kwang Soon Choi\*, Chang Heon Lee, Hyung Yeol Pyo, Soon Dal Park and Kih Soo Joe  
Nuclear Chemistry Research Team, Korea Atomic Energy Research Institute,  
P.O. Box 105, Yusong, Taejeon, Korea  
(Received October 24, 2000)

**요 약:** 유도결합 플라즈마 원자방출분광법(ICP-AES)을 이용하여 몽골산 크롬철광의 성분을 분석하였다. 크롬철광을 용해시키기 위하여 과염소산-인산의 혼합산과 용제로서  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 의 적용성을 검토한 결과 최적의 용해방법은 용융법이였다. 크롬광의 주성분과 미량성분을 ICP-AES로 정량할 때 과량의 Na가 측정과정에 미치는 영향을 조사하였다. Al, Cr, Fe 및 Mg과 같은 주성분원소의 경우 Na가 250 mg/L까지 영향을 받지 않았으나, Co, Ni, Ti, V 및 Zn과 같은 미량성분들은 Na가 1,250 mg/L인 경우 측정원소와 파장에 따라 방출선의 세기는 1-5% 정도 감소하였다. 본 방법의 정확도를 확인하기 위하여 중성자방사화분석으로 얻은 결과와 상대편차를 비교하였다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , FeO 및 MgO의 경우에는 FeO를 제외하고 상대편차가 5% 이내이며, Co, Mn, V 및 Zn의 경우에는 -20-8% 범위였다.

**Abstract:** The major and trace constituents of Mongolian chromite were analyzed by ICP-AES. The dissolution procedures, mixed acid ( $\text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ ) digestion and fusion with  $\text{Na}_2\text{O}_2$  flux, have been studied to dissolve the chromite. The optimum dissolution method was found to be a fusion with  $\text{Na}_2\text{O}_2$  flux. The effect of large amount of Na on major and trace constituents was examined when these elements were determined by ICP-AES. There was no effect on major elements at a concentration of Na 250 mg/L solution. The emission intensity of trace constituents containing Na 1,250 mg/L decreased to 1.0-5.2% according to elements and wavelengths. The result of this method was compared with that of neutron activation analysis (NAA) to confirm the accuracy of this procedure. The results between two methods were in a good agreement within less than 5% for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , MgO and -20 to 8% for Co, Mn, V, Zn, respectively.

**Key words:** Mongolian chromite,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  fusion, ICP-AES

### 1. 서 론

크롬광석, 즉 크롬철광(chromite)은 남감압, 사문암

및 고회암과 같은 암석에서 산출되며 크롬의 유일한 광석으로 알려져 있다. 금속크롬은 내식성이 우수하므로 일반적으로 코팅제로 그리고 합금의 중요한 재료로 많이 사용된다. 크롬철광의 화학조성은  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 이며 Cr(III)이 팔면체 자리에, Fe(II)이 정사면체 자리에 있는 spinel 구조를 갖는다. 앞의 식에서 철 대신에 마그네슘이 그리고 크롬 대신에 알루미늄과 철이 결

\* Corresponding author  
Phone : +82-(0)42-868-2444 Fax : +82-(0)42-868-8148  
E-mail : nkschoi@kaeri.re.kr

합할 수 있으며 일반적으로( $Fe^{2+}$ , Mg) (Cr, Al,  $Fe^{3+}$ )<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 표시할 수 있다.

크롬철광에 함유되어 있는 주성분과 미량성분을 유도결합 플라즈마 원자방출분광법(ICP-AES)으로 정량하기 위해서는 분쇄한 시료를 불용성 잔류물이 없는 투명한 용액으로 만들어야 한다. 과염소산, 황산과 과염소산의 혼합산 또는 과염소산과 인산의 혼합산이 크롬철광을 녹이기 위하여 오래 전부터 사용되어 왔으나 시간이 많이 소요되는 단점이 지적되고 있다. Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2</sup>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 NaOH의 혼합물 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 같은 용제를 사용하여 물에 잘 녹는 나트륨 염으로 전환시키는 방법도 오래 동안 사용되어 온 시료 전처리 방법의 하나이다. 그러나 역시 시간이 많이 소요되는 단점이 있으며 용제로 사용한 과량의 리튬이나 나트륨이 ICP-AES에 의한 원소들의 정량을 방해하기도 한다. 이 외에도 산 용해법과 용융법을 순차적으로 사용하여 시료를 완벽하게 녹일 수 있다. 즉, Gupta는 암석시료를 플루오르화수소산/왕수로 녹인 후 불용성 잔류물을 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 용해한 다음, 두 용액을 합하여 잔류물이 없는 용액을 얻을 수 있었다.<sup>3</sup> Chattopadhyay와 Mistry는 크롬철광, MnO<sub>2</sub> 및 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 혼합물을 묽은 황산으로 녹인 후 3.6-41.5% 범위의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 불꽃원자흡수분광법으로 정량할 수 있었으며 이 방법은 용해 시간이 짧다는 장점이 있다.<sup>4</sup> Mandal과 공동연구자들은 크롬철광을 MnO<sub>2</sub>와 같은 산화제와 함께 황산으로 녹이고 퍼센트 수준으로 함유되어 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MgO 및 SiO<sub>2</sub>를 적정법, 무게법 및 착물화적정법으로 정량하였다.<sup>5</sup> 그러나 실리카 때문에 불용성 잔류물이 없는 용액을 얻지 못하였다. 또한 Tsimbalist와 공동연구자들은 무게로 크롬철광 시료의 4%가 되는 NH<sub>4</sub>Cl을 첨가한 후 분쇄한 다음, 왕수로 크롬철광의 녹는 정도를 실험한 결과, 크롬철광을 단독으로 녹일 때보다 용해도가 3배 정도 증가하였다고 발표하였다.<sup>6</sup> 한편, 최근에는 크롬철광을 녹이기 위하여 마이크로와 용해장치를 광범위하게 사용하고 있다. Balaram과 공동연구자들은 왕수, 플루오르화수소산 및 과염소산의 혼합산으로 백금광과 크롬철광을 테프론 재질의 용해용기에 넣고 900 W, 350 psi 및 205°C를 유지하는 마이크로와 용해장치로 25 분간 녹인 후 용해용액을 증발·건고한 다음 최종적으로 묽은 질산(1:1, v/v)으로 녹여 투명한 용해용액을 얻을 수 있었다고 발표한 바 있다.<sup>7</sup>

본 연구에서는 몽골산 크롬철광의 화학특성을 조사하기 위하여 적합한 용해방법을 선택한 다음 ICP-AES로 주성분과 미량성분을 정량할 수 있는 분석법을 확립하고자 하였다. 그리고 중성자방사화분석법으로 분석하여 확립된 분석법의 정확도를 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기 및 장치

실험에 사용한 유도결합 플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES)는 순차적 측정 타입의 Jobin Yvon사(JY 38 PLUS, France) 제품을 사용하였다. ICP-AES의 제원과 측정조건은 다른 논문에 기술하였다.<sup>8</sup> Electron probe microanalyzer(EPMA)는 Si(Li) 검출기와 에너지 분산형 X-선 분광기(EDX)를 장착한 Noran사(JXA 8,600, U.S.A.) 제품을 사용하였다. 전기로는 Fisher Scientific사의 제품을 그리고 지르코늄 및 백금 도가니는 각각 B-J Scientific Products (U.S.A.)사와 회성(Korea)사의 제품을 사용하였다.

### 2.2. 시 약

진한 염산과 과염소산은 Merck사 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 Fisher사 제품을 그리고 인산은 Aldrich사 제품을 사용하였다. 용제의 표면적을 증가시키기 위하여 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 마노 막자사발로 잘게 부수어 사용하였다. Lithium tetraborate(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)와 lithium metaborate(LiBO<sub>2</sub>)가 50:50(w/w)으로 혼합되어 있는 용제는 Chemplex사의 제품을 사용하였다. 크롬철광 시료는 몽골지질연구소로부터 분석 의뢰된 것을 사용하였다. 표준 검정용액을 만들기 위하여 Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Ti, V 및 Zn은 Spex사와 AccuTrace사(1,000 mg/L)의 제품을 그리고 Na과 Li는 Spex사(10,000 mg/L)의 제품을 사용하였다. 또한 실험에 사용한 증류수는 Millipore Milli-Q를 통과한 2차 증류수로서 비저항이 18.2 MΩ·cm 이상이 었다.

### 2.3. 크롬철광의 용해

크롬철광을 녹이기 위하여 두 가지 방법을 적용하였다. 첫 번째로 약 0.1g의 시료가 들어 있는 테프론 비커에 과염소산 5mL를 넣고 가열판 위에서 흰색의 연기가 발생할 때까지 가열한 다음 증발·건고시키

고, 이러한 조작을 3-4회 반복하였다. 과염소산 10 mL를 가할 때 인산 1 mL도 함께 가하였으며, 불용성 잔류물은 거름종이(Whatman No. 42)로 걸었다. 거름종이를 불용성 잔류물과 함께 백금 도가니에 넣은 후 800°C를 유지하는 전기로에서 태웠다. 회화 잔류물을 1 g의  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{LiBO}_2$  (50 : 50, w/w)과 잘 섞은 다음, 1,000°C를 유지하는 전기로에 넣어 1시간 동안 용융시킨 후 묽은 염산(1 : 1, v/v) 40 mL로 녹이고 증류수로 50 mL가 되게 하였다. 두 번째로 일정량의 시료를 지르코늄 도가니에 넣고  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 의 양을 시료무게의 5, 10 및 20 배를 각각 가하여 잘 섞은 다음, 600°C를 유지하는 전기로에 넣고 5 시간 동안 용융하였다. 이때 시료와 용제가 잘 섞이도록 20-30분 간격으로 도가니를 꺼내서 흔들어 주었다. 용융이 끝난 다음 테프론 비커에 도가니와 뚜껑을 함께 넣고 가열하면서 1 M 염산으로 녹였다.

#### 2.4. ICP-AES에 의한 원소 정량에 미치는 Li과 Na의 영향

시료를 용해하기 위하여 과량의 Na과 Li을 용제로 사용하였으므로 ICP-AES로 정량하기 전에 Na과 Li이 각각의 원소에 미치는 영향을 조사하였다. 먼저 Na의 영향을 알아보기 위하여 2개의 그룹으로 4개의 용액을 만든 다음, 각각의 그룹에서 Na의 유무에 따라 방출선 세기를 측정하고 견주어보았다.

그룹 가 :

용액 (1) Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn 및 Si : 1 mg/L

용액 (2) Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn 및 Si : 1 mg/L + Na : 250 mg/L

그룹 나 :

용액 (3) Co, Ni, Ti, V 및 Zn : 0.1 mg/L

용액 (4) Co, Ni, Ti, V 및 Zn : 0.1 mg/L + Na : 1,250 mg/L

Li의 영향을 알아보기 위하여 2개의 용액을 아래와 같이 만들고, 이들 원소의 방출선 세기를 측정하여 견주어 보았다.

용액 (1) Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn 및 Si : 1 mg/L

용액 (2) Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn 및 Si : 1 mg/L + Li : 250 mg/L

#### 2.5. 주성분 및 미량성분의 파장 선택

분석 파장이 분광학적 간섭을 받는지 확인하기 위

하여 주성분인 Al, Ca, Cr, Fe, Mg 및 Si의 농도가 각각 10 mg/L로 혼합된 표준용액과 미량성분인 Co, Mn, Ni, Ti, V 및 Zn의 농도가 각각 1 mg/L로 혼합된 표준용액 그리고 각각의 방법으로 녹인 시료를 사용하였다. 미량성분의 경우 감도가 가장 우수한 파장을 선택하여 주성분 원소가 미치는 분광학적 간섭 유무를 조사하였다. 원소에 따라 각각 다르지만 분석 파장의 좌우 0.0804-0.0945 nm 범위에서 조사하였으며, 적분시간은 0.05초/스텝, 스텝의 크기는 0.003 nm이었다. 만약 간섭이 확인되면 보다 감도가 작은 파장에 대해서 조사하였다. 이러한 파장조사 결과는 알맞은 파장선택과 바탕값 위치를 정하는데 이용하였다.

#### 2.6. $\text{HClO}_4$ 및 용제에 존재하는 불순물 측정

용해과정에서 사용된 산과 용제에 함유되어 있는 불순물의 농도를 측정하였다. 이를 위하여 15 mL의  $\text{HClO}_4$ 가 들어 있는 비커를 가열판 위에 놓고 증발·건고한 다음, 0.1 M 염산으로 녹여 5 mL 되게 하였다. 또한  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{LiBO}_2$  (50 : 50, w/w)의 경우에는 0.5 g을 묽은 염산(1 : 1, v/v) 20 mL로 녹이고 증류수로 50 mL 되게 하였으며,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 의 경우에는 2 g을 1 M 염산으로 녹이고 100 mL 되게 하였다. 그리고 각 용액에 함유되어 있는 불순물의 농도를 ICP-AES로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 크롬철광의 용해

크롬철광의 용해방법으로 잘 알려져 있는 과염소산 및 과염소산과 인산의 혼합산으로 용해시켜 보았으며, 불용성 화합물인 chromic sulfate를 생성시키는 과염소산과 황산의 혼합산은 사용을 고려하지 않았다. 과염소산을 단독으로 사용하였을 때 불용성 잔류물의 양이 더 많은 것을 육안으로 관찰할 수 있었으며, 과염소산과 인산에 녹은 규소는 전체 양의 약 3%이었다. 혼합산에 녹지 않은 잔류물을 거르고 거름종이와 함께 백금 도가니에 넣고 800°C에서 태운 다음, 무게를 측정한 결과 58%가 녹지 않았다. 이 불용성 잔류물을 용제로서  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{LiBO}_2$  (50 : 50, w/w)와 잘 혼합하여 용융한 후 얻은 용융염은 녹색을 나타내었다. 이 용융염을 묽은 염산(1 : 1, v/v) 40 mL로 녹여 맑고 투명한 녹색의 용액을 얻을 수 있었다. 이와 같이 시

료를 산으로 용해시킨 후 불용성 잔류물만 용융시키면 과량의 용제를 사용하지 않아도 되기 때문에 과량의 용제를 사용할 때 발생하는 불순물에 의한 오염과 분광학적 간섭을 피할 수 있는 장점이 있지만 본 용해방법은 산 용해법과 용융법을 단독으로 적용할 때보다 시간이 많이 소요되었다.

여과지를 태운 다음 도가니를 살펴 본 결과, 도가니 외부의 가장자리 바닥 2곳에 미세한 균열이 생긴 것을 육안으로 관찰할 수 있었다. 또 도가니 밑 부분에 백금 표면을 뚫고 나온 세 곳 중의 한 지점을 칼로메터서 EPMA로 분석한 결과 백금을 제외한 다른 원소는 검출되지 않았다. 어떤 금속성분 때문에 백금 도가니에 균열이 생성되었는지 알 수 없지만 백금 도가니를 사용할 수 없게 되었다. 따라서 과염소산과 인산의 혼합산으로 크롬철광을 녹일 경우 불용성 잔류물을 용융할 때 백금 도가니를 사용하지 않아야 한다.

Li과 Na 같은 알칼리 금속이 플라즈마에 존재하면

이들 원소는 이온화가 쉽게 되므로 Li 또는 Na이 내놓는 전자로 인하여 플라즈마에서 전자밀도가 증가하여 측정하고자 하는 원소의 이온화를 억제할 수 있다.<sup>9</sup> 특히 분석원소보다 첨가한 용제의 알칼리 금속의 농도가 높으면 그 영향은 무시할 수 없으므로 가능하면 용제의 첨가량을 줄여야 한다. 따라서 용제의 양을 최소로 하기 위하여 크롬철광 시료 무게의 5배의 용제를 취하여 잘 섞고 용융하였다. 용융이 끝난 다음, 1 M 염산이 들어 있는 테프론 비커에 도가니와 뚜껑을 함께 넣고 가열한 다음 용융염의 녹는 정도를 살펴본 결과 작은 양의 검은 입자가 관찰되었으며, 20배까지 증가시켜도 검은 입자가 계속 관찰되었다. 그러나 10배의 용제를 두 번으로 나누어 용융하는 경우에는 잔류물이 없는 투명한 용액을 얻을 수 있었다. 한편 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우에는 한번에 잔류물이 없는 투명한 용액을 얻을 수 있었으므로 시료에 주성분인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 외에 공존하는 성분들에 의하여 잔류물이 생성되는 것으로

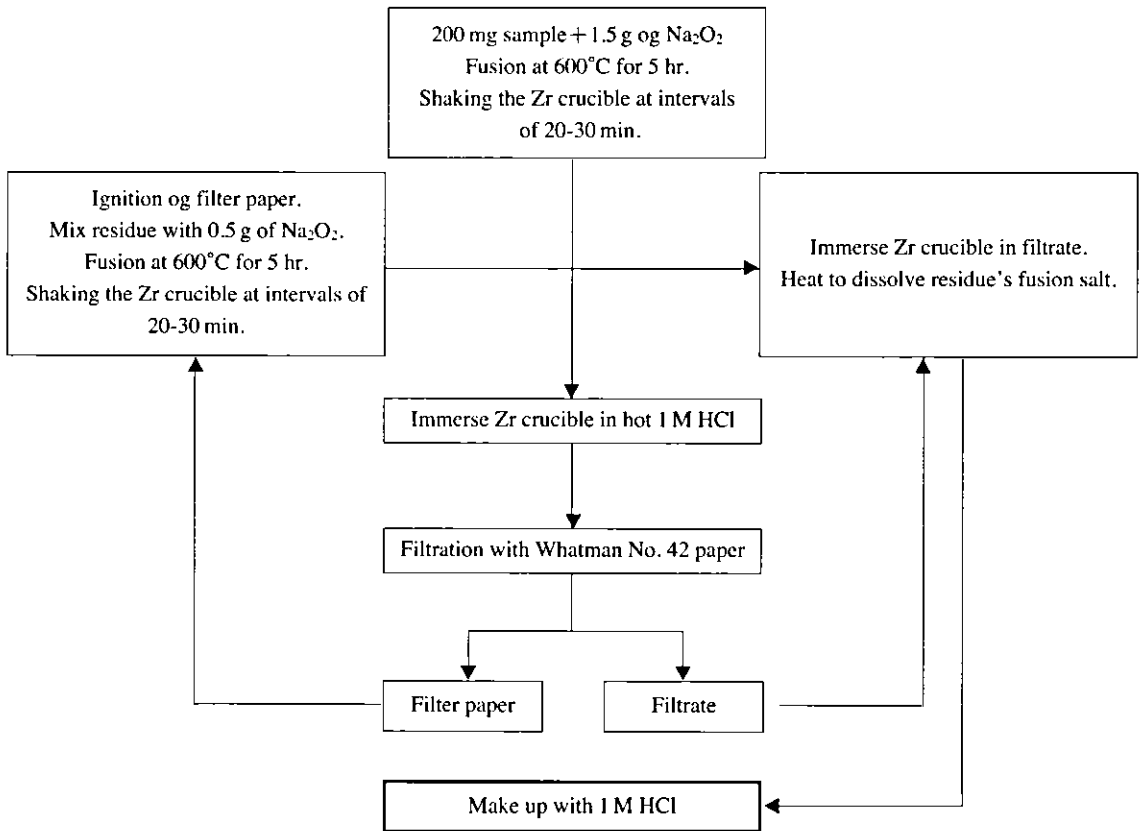


Fig. 1. Fusion dissolution procedure for 0.2 g chromite sample.

판단된다. 따라서 잔류물이 없는 용액을 얻기 위하여 두 단계로 용융하였다. 즉, 일차로 5배의 용제를 가하여 용융시킨 다음 1M 염산으로 녹이고 잔류물을 거른 후 잔류물을 거름종이와 함께 도가니에 넣고 500°C에서 태운 다음, 잔류물에 소량의 용제를 가하여 잘 섞고 이차 용융하였다. 용융이 끝나면 도가니와 뚜껑을 처음에 거른 용액이 들어 있는 테프론 비커에 넣고 가열하여 잔류물이 없는 투명한 오렌지색의 용해 용액을 얻을 수 있었다. 이 용해방법의 전과정을 Fig. 1에 나타내었다.

과염소산과 인산의 혼합산으로 녹이는 방법이 시간이 많이 소요되고 불용성 잔류물이 관찰되므로  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 를 용제로 용융시키는 용해법이 유리하였다. 또한 금을 포함한 백금족 원소들은 함량이 낮아 음이온교환 수지로 분리, 농축시킬 때 용액 중의 산의 조성이 한 가지인 것이 좋으므로 용융법이 적합한 용해법이라고 판단한다.

### 3.2. 주성분 및 미량성분의 파장 선택

몽골 크롬철광의 주성분 및 미량성분을 측정하는데 사용한 파장을 Table 1에 나타내었다. 주성분 원소(Al, Ca, Cr, Fe, Mg 및 Si)의 파장은 공존원소에 의한 분광학적 간섭이 관찰되지 않았다. 미량 성분인 Ni의 파장(221.647 nm)은 가까이 인접한 Si의 방출선(221.6685 nm) 때문에 Si의 농도가 높을 때 분광학적 간섭을 받았다. 그러나 Si의 양이 적을 경우에는 221.647 nm 및 231.604 nm의 두 파장을 이용하였다. Mn과 Zn은 감도가 제일 좋은 257.610 nm와 213.856 nm의 방출선을 각각 선택하였다. Co 방출선(228.616 nm) 부근인

228.588 nm와 228.6252 nm에서 Cr 피크가 관찰되었으나 이 두 파장은 아크나 스파크를 들뜸원으로 하여 200.004 nm (Mo)로부터 999.97 nm (Co)까지 100,000 개 이상의 방출선 파장을 수록한 MIT (Massachusetts Institute of Technology) wavelength table에서도 확인할 수 없었으므로 457.1105와 크롬 2차 파장이 각각 228.588 nm와 228.6252 nm에서 피크를 나타내는 것으로 판단된다. 이 Co 방출선은 Cr의 농도가 70 mg/L까지 증가해도 정량에 영향을 받지 않았다. 따라서 228.616 nm와 230.786 nm의 방출선을 분석선으로 선택하였다. 감도가 가장 우수한 334.941 nm의 Ti 방출선은 334.932 nm의 Cr 방출선의 방해로 사용할 수 없었다. 그러나  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  및  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{LiBO}_2$  (50 : 50, w/w) 중에 존재하는 불순물을 측정할 때는 334.941 nm의 방출선이 감도가 가장 우수하고 또  $\text{HClO}_4$ 와 용제에 크롬이 불순물로 함유되어 있지 않으므로 사용이 가능하였다. 338.376 nm의 Ti 방출선은 Fe의 농도가 1,000 mg/L일 때 관찰되는 338.386 nm와 338.396 nm의 방출선에 영향을 받을 수 있지만 Fe의 농도가 100 mg/L 이하에서는 영향을 없었다. 본 연구에서는 337.280 nm Ti 방출선이 분광학적 간섭이 없으므로 338.376 nm와 337.280 nm의 방출선을 분석선으로 선택하였다.

309.311 nm의 V 방출선은 인접한 Al 방출선(309.2713 nm) 때문에 Al 농도가 10 mg/L으로 낮은 경우에도 V 피크에 영향을 줌으로 선택하지 않았다. 그러나  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  및  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{LiBO}_2$  (50 : 50, w/w)에 함유되어 있는 불순물을 측정할 때는 이 파장의 방출선 감도가 가장 우수하고 또  $\text{HClO}_4$ 와 용제에 불순물로 Al이 함유되어 있지 않으므로 분석선으로 선택하였다. 한편, 310.230 nm의 V 방출선은 바탕용액을 증류수로 사용할 때에도 MIT wavelength tables에서도 확인할 수 없는 피크가 310.2160 nm와 310.2356 nm에서 관찰되므로 선택할 수 없었다. 290.882 nm의 V 방출선에 인접한 290.9052 nm에 Cr 방출선이 있으며, 292.402 nm의 V 방출선에 인접한 292.3684 nm에도 Cr 방출선이 있으나 Cr 농도가 70 mg/L까지 증가해도 분광학적인 간섭이 없으므로 이 두 파장의 방출선을 분석선으로 선택하였다.

### 3.3. $\text{HClO}_4$ 및 용제에 존재하는 불순물 측정

사용한  $\text{HClO}_4$ 에 불순물로 Fe은 1.1 mg/L, Ti은

Table 1. Wavelength selected for determination of major and trace elements

Element	Wavelength (nm)	Element	Wavelength (nm)
Al	396.152	Ni	221.647
Ca	393.366	Ni	231.604
Cr	206.149	Ti	334.941
Fe	259.940	Ti	337.280
Mg	279.553	Ti	338.376
Si	251.611	V	290.882
Co	228.616	V	292.402
Co	230.786	V	309.311
Mn	257.610	Zn	213.856

0.12 mg/L, Zn과 Ni은 각각 0.06 mg/L, 그리고 Mn은 0.01 mg/L 함유되어 있다. 혼합산으로 녹인 후 불용성 잔류물을 다시 녹이기 위하여 1g의  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{LiBO}_2$ 를 사용하였으며, 용융법으로만 용융시킬 경우 2g의  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 를 사용하였다. 용제를 많이 사용하기 때문에  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{LiBO}_2$ 와  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 에 불순물로 함유되어 있는 Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Ti, V 및 Zn의 양을 ICP-AES로 측정하였다.  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 와  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{LiBO}_2$ 에 함유되어 있는 불순물을 측정하기 위하여 시료를 처리하는 과정과 동일한 방법으로 녹였다. 그 결과  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 에 들어 있는 Ca은  $194 \pm 10 \mu\text{g/g}$ 이었고 나머지 원소들은 ICP-AES로 측정할 수 없는 양이었다.  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{LiBO}_2$ 에 함유되어 있는 불순물의 경우 Zn은  $3.6 \mu\text{g/g}$ 이었으며 V과 Ti은 각각  $0.50 \mu\text{g/g}$ 이었다.

**3.4. ICP-AES에 의한 원소 정량에 미치는 Li과 Na의 영향**

Li과 Na 같은 알칼리 금속이 플라즈마에 존재하면 이들 원소는 이온화가 쉽게 되므로 플라즈마에 전자 밀도가 증가하여 분석원소의 이온화를 억제하는 간섭을 한다.<sup>9</sup> 특히 분석원소보다 알칼리 금속의 농도가 높으면 그 영향은 무시할 수 없다. 용융법으로 녹인 시료를 ICP-AES로 측정할 때 Na과 Li의 영향을 알아보기 위하여 먼저  $\text{Na}_2\text{O}_2$  용제를 1M 염산으로 녹인 용액을 사용하였다. 그러나 Ca의 경우 앞에서도 언급하였듯이 불순물로 존재하는 Ca의 양이 높으므로 Spex사의 Na 농도가 10,000 mg/L인 표준용액을 사용하였다. Na의 농도를 0에서 250, 500 및 1,250 mg/L까

지 증가시켜도 각 원소의 바탕값은 변하지 않았다. 주 성분 원소의 경우, Na 농도를 250 mg/L까지 증가시켜도 방출선의 세기는 크게 변하지 않았다. 미량성분 원소의 경우, Na이 이들 원소에 미치는 영향을 Table 2에 나타내었으며 ICP-AES로 3회 측정된 값을 2회 반복하여 얻은 평균값이다. Na 10,000 mg/L에 불순물로 존재하는 Co, Ni, V, Ti 및 Zn의 양은 Table 2에 나타내었듯이 무시할 수 있는 양이었다. Table 2에서 알 수 있듯이 Na의 농도가 1,250 mg/L일 경우 방출선의 세기는 원소와 파장에 따라 1-5% 감소하였다. Co와 Ti의 경우, 두 파장에서 Na의 영향은 3-4% 차이가 있었으나 시료를 측정할 때 두 파장에서 측정된 값은 거의 차이가 없었다. 따라서 Na의 영향이 크지 않으므로 Na 농도를 고려하지 않은 표준용액을 사용하여 검정곡선을 작성하였다.

Li의 농도를 0에서 250 mg/L까지 증가시켜도 Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn 및 Si의 바탕값은 Li의 유무에 관계없이 거의 비슷하였다. 주 성분 원소 및 Mn의 경우, Li이 이들 원소에 미치는 영향을 Table 3에 나타내었다. 이 결과는 기기로 3회 측정하고 3회 반복하여 얻은 평균값이다. Spex사의 Li 표준용액(10,000 mg/L)에 불순물로 함유되어 있는 Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn 및 Si의 양은 Table 3에 나타내었듯이 무시할 수 있는 양이었다. 일반적으로 플라즈마에 알칼리 원소가 공존하면 방출선의 세기가 감소하나, Cr과 Si는 반대로 각각 2.2%와 1.9% 증가하였다. 나머지 원소들의 방출세기는 원소에 따라 2.3-6.4% 감소하였다. 혼합산으로,  $\text{HClO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ , 녹일 경우 산에 녹지 않은 잔류물 리

Table 2. Effect of Na on the intensities of Co, Ni, V, Ti and Zn

Element	Wavelength (nm)	Na <sup>a</sup> not added	Na 1,250 mg/L <sup>a</sup>	Matrix effect <sup>b</sup> (%)	Conc. <sup>c</sup> (mg/L)
Co	228.616	21.6±0.24	20.6±0.16	-4.6	<0.001
Co	230.786	18.4±0.20	18.1±0.08	-1.6	
Ni	231.604	17.9±0.12	17.6±0.51	-1.7	<0.01
V	292.402	18.0±0.07	17.6±0.16	-2.2	<0.01
V	309.311	142.8±0.14	138.2±0.71	-3.2	
Ti	337.280	16.8±0.02	16.6±0.21	-1.2	<0.005
Ti	338.376	58.5±0.76	55.4±0.10	-5.3	
Zn	213.856	38.3±0.71	37.4±0.52	-2.5	0.01

<sup>a</sup> Concentration of each element : 0.1 mg/L, n=2

<sup>b</sup> Matrix effect  $M = [(I_m - I_0)/I_0] * 100$ .  $I_0$  : intensity measured for pure solution and  $I_m$  : intensity measured with 1,250 mg/L of Na solution

<sup>c</sup> Certificate of analysis for Na 10,000 mg/L standard solution supplied by Spex

Table 3. Effect of Li on the intensities of Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn and Si

Element	Wavelength (nm)	Li <sup>a</sup> not added	Li 250 mg/L <sup>a</sup>	Matrix effect <sup>b</sup> (%)	Conc. <sup>c</sup> (mg/L)
Al	396.152	100.0±0.25	97.7±0.61	-2.3	0.010
Ca	393.366	2505±47	2371±28	-5.3	0.06
Cr	206.149	44.5±1.2	45.5±1.2	2.2	<0.005
Fe	259.940	99.9±0.29	93.5±1.9	-6.4	0.010
Mg	279.553	1839±63	1761±67	-4.2	0.002
Mn	257.610	225.7±9.4	215.5±5.3	-4.5	<0.002
Si	251.611	57.2±0.20	58.3±0.35	1.9	ND <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Concentration of each element : 1 mg/L, n=3

<sup>b</sup> Matrix effect M = [(I<sub>m</sub>-I<sub>0</sub>)/I<sub>0</sub>]\*100, I<sub>0</sub> : intensity measured for pure solution and I<sub>m</sub> : intensity measured with 250 mg/L of Li solution

<sup>c</sup> Certificate of analysis for Li 10,000 mg/L standard solution supplied by Spex

<sup>d</sup> ND = not detected

흡염으로 용융하여 얻은 용액 중에서 녹은 원소가 차지하는 비율이 Si와 Ca를 제외하고 10.6-14.7%로 크지 않았으므로 Li의 농도를 조절하지 않은 표준용액을 사용하여 검정곡선을 작성하였다. 그러나 Si와 Ca은 용융법으로 녹인 용액에 많이 녹아 있으므로 두 원소의 표준용액은 Spex사의 Li 표준용액 (10,000 mg/L)을 사용하여 시료의 Li 농도와 동일하게 만들어 사용하였다. 한편, 미량성분인 Co, Ni, Ti, V 및 Zn은 표준물 첨가법으로 측정하였다.

### 3.5. 몽골산 크롬철광 성분분석

과염소산과 인산으로 처리한 용액과 용융한 용액에 녹아 있는 금속성분을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 괄호 안의 값은 전체 중에서 각각의 용액이 차지하는 백분율이다. 결과에서 알 수 있듯이 Si는 3.2%만이 산에 녹았으며 나머지는 용융과정에서 녹았다. 용융과정에서 녹은 Ca의 양은 55.1%로 다른 원소보다 많았으며, 예상외로 과염소산과 인산의 혼합산에 많이 녹지 않았다. Si, Ca 및 Ti를 제외한 원소들은 용융과정에서 8.4-12.9% 녹아 있었으며 Ti은 18.6%가 혼합산에 녹지 않았다.

과염소산과 인산으로 녹인 다음 측정된 결과와 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 용제로 하여 녹인 후 측정된 결과를 Table 5에 나타내었다. 앞서서도 언급하였듯이 Ca은 용제에 불순물로 존재하는 양이 무시할 수 없는 정도로 많으므로 용융법으로 처리한 경우 Ca의 농도는 이 불순물의 값을 고려하지 않을 수 없었다. 과염소산과 인산의 혼합산으로 시료를 처리하여 측정된 결과와 용융법으로

Table 4. Analytical results of Mongolian chromite with mixed acid digestion and fusion dissolution

Element	Acid digestion <sup>a</sup>	Fusion dissolution <sup>b</sup>	Total
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	49.1 (89.1) <sup>c</sup>	6.0 (10.9)	55.1
SiO <sub>2</sub> (%)	0.10 (3.2)	3.0 (96.8)	3.1
FeO (%)	14.2 (88.8)	1.8 (11.2)	16.0
MgO (%)	12.8 (87.1)	1.9 (12.9)	14.7
CaO (%)	0.31 (44.9)	0.38 (55.1)	0.69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	8.4 (89.4)	1.0 (10.6)	9.4
Mn (μg/g)	1522 (88.6)	196 (11.4)	1718
Zn (μg/g)	611 (90.5)	64 (9.5)	675
Ni (μg/g)	829 (91.6)	76 (8.4)	905
Co (μg/g)	265 (100)	ND <sup>d</sup>	265
V (μg/g)	1014 (91.4)	95 (8.6)	1109
Ti (μg/g)	398 (81.4)	91 (18.6)	489

<sup>a</sup> Acid = HClO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

<sup>b</sup> Fusion flux = Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : LiBO<sub>2</sub> (50 : 50, w/w)

<sup>c</sup> Parenthesis value is the percentage of each solution.

<sup>d</sup> ND = not detected

로 처리한 다음 측정된 Ca의 양은 후자를 기준으로 상대편차가 -3.0%이었다. Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 불순물로 함유되어 있는 Ca의 경우와 동일하게 HClO<sub>4</sub>에 불순물로 존재하는 Fe, Ti, Zn, Ni 및 Mn의 양도 고려하였다. Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : LiBO<sub>2</sub>에 함유되어 있는 불순물의 양은 Zn의 경우에만 고려하였으며 V과 Ti은 무시하였다. 과염소산과 인산의 혼합산으로 시료를 처리하여 측정된 결과와 용융법으로 처리한 다음 측정된 두 방법간의 상대편차는 후자를 기준으로 주성분 원소의 경우 Fe과 Si를 제외하고는 ±5% 이내의 편차를 보여 주었으

며, Fe과 Si의 상대편차는 각각 -9.6%와 6.1%로 다른 원소들에 비교해 편차가 컸다. 또한 본 방법의 정확도를 평가하기 위하여 한국원자력연구소에 설치되어 있는 하나로 연구용 원자로를 이용한 중성자방사화분석법으로 측정된 결과를 Table 5에 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있듯이 퍼센트 정도로 함유되어 있는 원소의 경우, 용융법의 결과와 중성자방사화분석법으로 측정된 값과의 상대편차는 Fe을 제외하고는 ±5% 이내이었다. 그러나 Ca과 Si는 함량이 낮아 중성자방사화분석법으로는 측정할 수 없으므로 상대편차를 알 수 없었다. Fe의 경우에는 중성자방사화분석법과 ICP-AES에 의한 분석결과와의 상대편차는 후자를 기준으로 -12.3%이었다. 그러나 전자의 결과와 혼합산과 용융법으로 측정된 값과의 상대편차는 전자를 기준으로 2.4%이었다. 한편, 시료 3 개로부터 용융법과 중성자방사화분석법으로 측정된 Fe의 정밀도는 각각 2.7%와 3.7%로 나쁘지 않았다. 고체기준으로 ppm으로 존재하는 미량원소들의 상대편차는 -20%에서 8%이었다. Zn의 경우 혼합산과 용융법으로 측정된 값과 용융법으로 측정된 값의 상대편차는 -20%로 가장 많이 났으며 후자의 상대표준편차는 9.5%이었다.

Table 5. Analytical results determined by ICP-AES and NAA of Mongolian chromite

Element	ICP-AES		NAA <sup>c</sup>
	Acid + fusion <sup>a</sup> dissolution	Fusion <sup>b</sup> dissolution <sup>c</sup>	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	55.1	56.0 ± 0.3	57.8 ± 2.6
SiO <sub>2</sub> (%)	3.1	3.3 ± 0.06	-
FeO (%)	16.0	14.6 ± 0.4	16.4 ± 0.6
MgO (%)	14.7	14.2 ± 0.0	14.6 ± 0.5
CaO (%)	0.69	0.67 ± 0.07	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	9.4	9.1 ± 0.1	9.6 ± 0.06
Mn (μg/g)	1718	1628 ± 57	1956 ± 446
Zn (μg/g)	675	545 ± 52	601 ± 92
Ni (μg/g)	905	878 ± 76	-
Co (μg/g)	265	240 ± 6	258 ± 13
V (μg/g)	1109	1113 ± 85	994 ± 5
Ti (μg/g)	489	514 ± 6	-
Au (μg/g)	NT	31.7 ± 2.1	29.1 ± 5.6

<sup>a</sup> Fusion flux = Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : LiBO<sub>2</sub> (50 : 50, w/w)

<sup>b</sup> Fusion flux = Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

<sup>c</sup> n = 3

<sup>e</sup> NT = not tested

한편, Au의 감도가 가장 우수한 242.795 nm의 Au 방출선은 242.792 nm의 Cr 방출선에 의해 분광학적 간섭을 받으므로 측정할 수 없었다. 그러나 242.792 nm의 Cr 파장은 MIT wavelength table에서도 확인할 수 없었으므로 485.5146 nm의 크롬 2차 파장이 242.792 nm의 위치에서 피크를 나타내는 것으로 판단된다. 따라서 음이온교환수지로 Au을 선택적으로 분리, 농축하였으며 31.7 ± 2.1 μg/g (n=4)이 함유되어 있는 것으로 나타났다.<sup>10</sup> 본 방법의 정확도를 건주기 위하여 한국원자력연구소의 연구용 원자로인 하나로에서 중성자방사화분석법으로 측정된 Au의 양은 29.1 ± 5.6 μg/g (n=3)로 두 방법의 상대편차는 본 방법을 기준으로 8.2%이었다.

#### 4. 결 론

몽골산 크롬철광 시료의 용해방법으로는 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 용제로 한 용융법이 가장 적당하였다. 용해조건은 지르코늄 도가니를 사용하여 600°C에서 5시간 용융하여 물에 잘 녹는 나트륨염으로 바꾸고, 뜨거운 1M 염산으로 용융염을 녹였다. 소량의 작은 입자가 있으므로 여과하고 2차 용융하여 투명하고 맑은 오렌지색 용액을 얻었다. 과염소산과 인산으로 녹일 경우, 불용성 잔류물을 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : LiBO<sub>2</sub> (50 : 50, w/w)를 용제로 사용한 용융법으로 녹일 때 백금 도가니를 사용하지 않아야 한다. 몽골산 크롬철광은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 55% 이상인 등급이 높은 크롬 광석이었으며, 또 금의 함량도 31.7 ± 2.1 μg/g으로 다른 크롬철광 중의 금의 양보다 상당히 높았다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. "이화학대사전", 1184, 전학제, 성백릉, 김기수, 조병화, 창원사, 한국, 1976.
2. J. Enzweiler and P. J. Potts, *Talanta*, **42**, 1411 (1995).
3. J. G. Sen Gupta, *Talanta*, **36**(6), 651 (1989).
4. P. Chattopadhyay and M. Mistry, *Anal. Chim. Acta.*,



- 295, 325 (1994).
5. S. K. Mandal, S. B. Rao and B. R. Sant, *Talanta*, **28**, 771 (1981).
6. V. G. Tsimbalist, L. I. Razvorotneva, G. N. Anoshin and T. S. Yusupov, *J. Anal. Chem.*, **54**(10), 913 (1999).
7. V. Balaram, K. V. Anjaiah and A. Kumar, *Asian Journal of Chemistry*, **11**, 949 (1999).
8. 최광순, 이창현, 박순달, 박양순, 조기수, *분석과학*, **13**(3), 291 (2000).
9. G. F. Larson, V. A. Fassel, R. H. Scott and R. N. Kinsley, *Anal. Chem.*, **47**(2), 238 (1975).
10. 최광순, 이창현, 박양순, 조기수, *분석과학* 게재 예정.