

Determination of boron in steel by $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{HF}_2$ digestion and ICP-MS

Won Myung Choi, Chul Hun Eum[★] and Ilyong Park

Geochemical Analysis Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

(Received November 28, 2014; Revised December 8, 2014; Accepted December 10, 2014)

질산-이플루오린화암모늄 분해 및 ICP-MS에 의한 철강 중 붕소 정량에 관한 연구

최원명 · 음철현[★] · 박일용

한국지질자원연구원 지질자원분석센터

(2014. 11. 28. 접수, 2014. 12. 8. 수정, 2014. 12. 10. 승인)

Abstract: Various studies have been done to improve the properties of the steel by adding boron to the steel. Some studies have reported on the analysis of the boron in steel by AAS (atomic absorption spectrometry), ICP-OES(inductively coupled plasma-optical emission spectrometry), ICP-MS (inductively coupled plasma/mass spectrometry). The volatile loss of boron of steel in sample digestion and the separation procedure for avoiding matrix effect by high concentration of iron are difficulties for determination of boron in steel. The method to determine boron in steel by ICP-MS was developed without volatilization of boron in sample digestion step with $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{HF}_2$ digestion method, and the additional separation process for avoiding matrix effect. Complete decomposition of steel with $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{HF}_2$ digestion method, and boron determination by ICP-MS in the matrix of high concentration of iron were possible. Quantitative recoveries of boron in certified standard steel by new method in this study were 103 to 111%, and the relative standard deviation is less than 5%. The method detection limit was 1.17 $\mu\text{g/g}$.

요약: 최근 붕소를 철강에 첨가함으로써 철강의 성질을 개선시키는 여러 연구들이 알려져 있다. 이러한 연구를 위하여 원자 흡광광도법, ICP-OES, ICP-MS에 의한 철강 중 붕소 분석 방법에 관한 연구들이 보고되고 있으며, 철강 중 붕소 정량 시 붕소의 휘발 손실 및 고농도 철 매트릭스로 인한 붕소 분석 방해 등의 어려움이 알려져 있다. 이 연구에서는 붕소의 휘발 손실을 억제 가능한 철강 시료 분해 방법 및 매트릭스 분리과정 없이 ICP-MS에 의하여 철강 내 붕소를 정량할 수 있는 방법을 연구하고자 하였다. 질산-이플루오린화 암모늄을 이용하여 철강 시료 중 붕소의 휘발 손실을 억제하고 시료의 완전 분해가 가능하였으며, ICP-MS에 의하여 다량의 철 매트릭스 중 붕소 정량이 가능하였다. 서로 다른 붕소 함량의 철강 표준물질을 대상으로 시료 분해 및 ICP-MS에 의한 붕소 정량 결과 회수율은 103~111%, 상대표준편차는 5% 이하였으며, 방법검출한계(MDL)는 1.17 $\mu\text{g/g}$ 이었다.

Key words: steel, boron, ammonium bifluoride, ICP-MS

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-3675 Fax : +82-(0)42-868-3393

E-mail : cheum@kigam.re.kr

1. 서 론

최근 붕소를 철에 첨가하여 만드는 보론강(boron steel)에 관한 연구가 활발히 이루어 지고 있다.^{1,4} 이는 합금강 제조를 위한 첨가물로 사용되는 망간(Mn), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W)의 양을 줄이고 대신 미량의 붕소를 함께 첨가으로써 우수한 기계적 성능을 지니는 철강의 제조를 기대할 수 있기 때문이다. 이러한 붕소 첨가에 의한 철강의 기계적 특성에 대한 연구 및 보론강의 산업적 이용을 위해서는 그에 적합한 붕소 분석 기술이 필요하며, 이를 위한 원자흡광광도법, 유도결합 플라즈마 방출분광법(ICP-OES), 유도결합플라즈마 질량분석법(ICP-MS) 등에 의한 연구가 보고되어 있다.⁵⁻¹⁵

위 선행 연구들에 의하여 철강 중 붕소 분석 시 직면하게 되는 어려움들도 잘 알려져 있는데, 첫번째로 분석 기기로서의 철강시료 도입을 위한 시료 분해 과정에서 붕소의 휘발 손실을 억제함과 동시에 질화보론(boron nitride, BN) 등의 산 불용성 화합물 또한 완전히 분해시킬 수 있어야 한다. 철강 시료 분해 시 단일 산 분해법으로는 시료 분해가 어렵기 때문에 여러 가지 무기산을 혼합하여 사용하게 되는데, 일반적으로 염산(HCl), 질산(HNO₃), 황산(H₂SO₄), 인산(H₃PO₄) 등을 혼합 후 가열하여 시료를 분해한다. 이는 시료 분해 과정 중 산의 건조 과정에서 염산과 불산(HF)이 혼합 산 용액 중 포함되어 있을 경우 붕소가 삼염화붕소(BCl₃, b.p.:12.5 °C) 또는 삼불화붕소(BF₃, b.p.: -101 °C)의 형태로 쉽게 휘발 손실될 수 있다는 사실이 잘 알려져 있기 때문이다.⁹ 그러나 위의 혼합산으로 철강 시료를 완전히 분해할 수 없을 경우 염산과 불산 또한 시료분해에 사용해야 하며, 이러한 경우 발생할 수 있는 붕소의 휘발 손실을 억제하기 위해 만니톨(mannitol, C₆H₁₄O₆)을 사용하는 분해 방법이 알려져 있다.⁹ 시료 분해 시 만니톨을 함께 첨가하게 되면, 만니톨이 붕소와 결합하여 안정한 착화합물을 형성함으로써 불산과 염산이 혼합된 산 용액 하에서도 붕소의 휘발 손실을 억제하는 것으로 보고되어 있다.⁹ 이러한 시료 분해의 어려움으로 인하여 마이크로파 분해법(microwave digestion method) 또는 고압 분해용기(high pressure digestion vessel)를 이용하여 철강 시료를 분해하는 연구들도 보고되어 있다.^{10,11} 위 두 분해법은 가열판 위 대기압 하에서의 혼합산 분해에 비하여 빠르고 효과적으로 시료를 분해할 수 있으며, 밀폐용기를 사용 함으로서 휘발성 원소들의 손실 또한 막

을 수 있다는 장점을 가지지만, 마이크로파 분해 장치 또는 고압 분해용기가 반드시 필요하며, 밀폐용기 내 다량의 기체 발생에 의한 안전에 주의해야 한다. 두 번째로 완전 분해된 철강 시료 용액 중 미량의 붕소와 공존하는 다량의 철 매질에 의한 방해로 붕소 분석의 어려움이 있으며, 이러한 매질 효과를 극복하기 위한 다양한 연구가 보고되어 있다.^{5-8,10} 증류법, 이온교환수지의 이용, 용매추출 등의 분리 과정을 거쳐 매트릭스와 붕소를 분리하거나, 매트릭스 내 다량의 철을 제거함으로써 붕소 분석 시 철에 의한 방해를 줄이고 동시에 기기 측정 시 붕소의 검출한계를 낮출 수 있다.^{7,8,10,12} 또한 ICP-MS로 붕소를 분석하는 경우 동위원소 희석법을 적용하여 철강 중 극미량의 붕소 정량이 가능하다고 알려져 있다.¹⁰ 이러한 시료 분해 후 분리과정은 미량의 붕소 분석을 위한 매트릭스 효과 극복을 위해 필요한 과정이나, 분석을 위한 실험 중 분리를 위한 조작이 추가되는 것이므로 실제로 분석자가 많은 양의 시료를 처리해야 할 때 부담이 될 수 있으며, 또한 동위원소 희석법은 ICP-MS 붕소 정량을 위한 신뢰할 수 있는 방법이나 반드시 붕소 동위원소 표준물질이 필요하다는 단점이 있다.

따라서 이 연구에서는 PFA 밀폐용기와 이플루오린화 암모늄(ammonium bifluoride, NH₄HF₂), 그리고 질산을 사용하여 철강 중 연강(mild steel)을 붕소의 휘발 손실 없이 완전 분해 후 별도의 분리과정을 거치지 않고 현재 널리 이용되는 사중극자 ICP-MS로 붕소를 정량하는 새로운 방법을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 및 시약

BCS 연강 표준물질(mild steel, British chemical standards) No. 273, 274, 275, 276 등 4 종을 이플루오린화암모늄(> 97%, Samjung, Korea)과 질산(ASP, Korea) 및 탈이온수 제조기(Mili-Q, USA)에서 얻어진 초순수(18 Ω) 및 30 mL PFA vial(Savillex, USA)을 이용해 블럭히터(ASP, Korea)에서 분해하였다. ICP-MS 검정곡선 작성을 위하여 10 µg/mL 붕소 표준용액(Accustandard, USA)을 단계별로 묽혀 각각 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20 µg/L로 만들어 사용하였으며 내부표준물질로는 10 µg/mL 리튬 표준용액(Accustandard, USA)이 사용되었다. 철 매질 중 붕소의 ICP-MS 측정 영향 확인을 위한 용액으로는 1000 µg/mL 철 표준용액(Kanto chemical, Japan) 및 10 µg/mL 붕소 표준용

Table 1. Condition and parameters for ICP-MS operation

RF power(W)	600~1300
Nebulizer	Concentric type (Quartz)
Spray chamber	Cyclonic type (Quartz)
Sample cone	Platinum
Skimmer cone	Platinum
Sweeps/reading	20
Reading/replicate	1
Replicates	5
Isotopes	¹⁰ B, ¹¹ B, ⁷ Li(internal standard)
Washing time(s)	150

액(Accustandard, USA)을 섞어 철 20 µg/mL, 붕소 2 µg/L 농도로 묽혀 사용하였다. ICP-MS 붕소 측정 시 존재할 수 있는 memory effect를 제거하기 위해,¹³ 세척액으로 초순수에 암모니아수(OCI company, Korea) 및 질산을 1% 부피비로 섞어 사용하였다.

2.2. 시료 분해

시료 분해 방법은 결과 및 고찰 3.1의 질산 및 이플루오린화 암모늄의 비율과 시료분해 시 가열온도를 고려하여 다음과 같이 최적화하였다.

시료 0.1 g을 PFA vial에 넣고 질산과 이플루오린화 암모늄을 10:1.2로(v/w) 섞어 시료에 가하였다. PFA vial의 뚜껑을 닫고 1 시간 동안 블럭히터에서 160 °C 온도로 가열 후, PFA vial의 뚜껑을 열고 건고 시켰다. 건고 후 진한 질산 2 mL와 초순수 10 mL를 넣고 120 °C 온도로 1 시간 가열하였다. 투명해진 용액을 폴리프로필렌 재질의 부피 플라스크로 옮겨 50 mL의 용액을 만든 후, ICP-MS 분석을 위해 100 µg/L 리튬 표준용액 1 mL와 원액 10 mL를 취하여 100 mL 폴리프로필렌 재질의 부피 플라스크에 옮기고 눈금까지 초순수를 채워 최종 희석 배수가 5000이 되도록 하였다.

2.3. 기기 및 측정조건

PerkinElmer사의 ICP-MS DRC II model을 사용하였으며, 측정 조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질산-이플루오린화 암모늄 비율에 따른 시료 분해

붕소 분석을 위한 시료 분해는 반드시 붕소의 휘발 손실을 억제해야 하며, 시료를 잔여물 없이 완전히 분

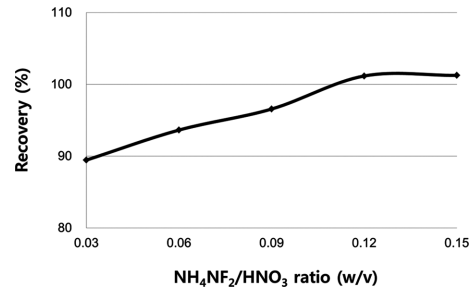


Fig. 1. Boron recovery against HNO₃-NH₄HF₂ ratio by HNO₃-NH₄HF₂ digestion method.

해해야만 한다. 질산(b.p.:83 °C)만을 분해에 이용할 경우 끓는점이 다른 무기산들에 비하여 비교적 낮기 때문에 가열할 수 있는 온도의 제한이 있으나 질산에 이플루오린화 암모늄(b.p. 240 °C): 을 함께 사용하게 되면 분해 용액의 끓는점이 높아지게 되어 가열할 수 있는 온도가 올라가며, 불산의 역할을 동시에 할 수 있기 때문에 시료 분해 시 사용되는 질산-이플루오린화 암모늄의 비율을 다르게 하여 시료를 분해한 후 그 결과를 비교하였다(Fig. 1). 표준물질 BCS 274(붕소 함량 0.008%)를 대상으로 실험 결과, 질산-이플루오린화 암모늄이 10:1.2(w/v) 이상으로 존재할 경우 붕소의 휘발 손실을 억제하는 것을 확인할 수 있었으며, 이 조건에서 철강 시료의 시료분해가 진행되었다.

3.2. ICP-MS에 의한 철강 시료 중 붕소 분석 조건 최적화

ICP-MS를 이용한 원소 분석에서는 시료가 플라즈마에 의해 이온화되어 아르곤 가스 흐름에 따라 질량 분석기로 도입된다. 이 때 이온화된 시료 중 질량이 큰 원소가 다량으로 존재하게 되면 상대적으로 가벼운 원소들의 검출 신호가 억제되는 사실이 잘 알려져 있으며, 이러한 신호 억제 효과는 다양한 형태로 일어난다.^{16,17} 철강 시료 중 붕소를 ICP-MS로 분석할 경우에도 다량의 철 이온들에 비하여 가벼운 붕소의 신호 억제 효과가 존재하며,^{7,10} 이는 ICP-MS로 철강 시료 내 붕소 분석 시 결과의 재현성 및 정확성에 영향을 미치게 된다. 이 연구에서는 붕소와 매트릭스를 분리하는 과정이 없기 때문에 붕소 측정 시 매트릭스 내 다량의 철에 의한 방해받을 수 있다. 일반적으로 ICP-MS에 의한 원소 분석 시 총 용존 고체 함량(TDS, Total Dissolved Solid)을 0.1% 이하로 조절함으로써 ICP-MS 분석 중 질량간섭을 줄일 수 있으나, 철강시료 특성 상 매트릭스 중 다량의 철에 의한 붕소

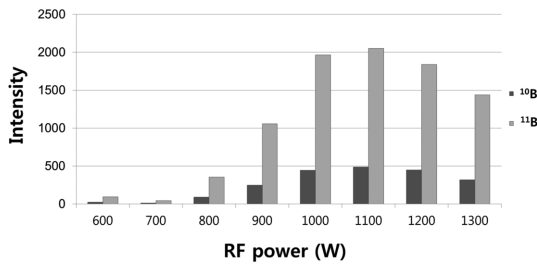


Fig. 2. Boron intensities of different plasma RF power conditions in high concentrated iron matrix.

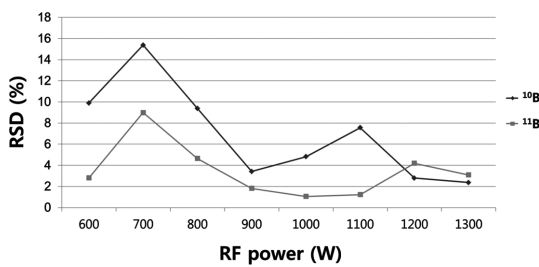


Fig. 3. Relative standard deviations of boron measurement values with different ICP-MS RF power conditions in high concentrated iron matrix.

의 질량 간섭이 매우 크기 때문에, 시료를 더 묽혀 용존 고체 함량을 0.02% 이하로 낮추어 ICP-MS로 분석하였다. 또한 ICP-MS의 신호 억제 효과는 측정 원소의 이온화 에너지 및 공존 원소 질량값 등이 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, 시료 내 원자들을 이온화시키는 이온화원(ionization source)인 플라즈마의 RF power가 이에 영향을 미치므로,¹⁶ ICP-MS의 RF power의 변화에 의한 의한 다량의 철 매트릭스 중 붕소 분석 결과를 Fig. 2 및 Fig. 3에 나타내었다.

실제 철강 시료와 유사한 조건의 실험을 위해 철 표준용액 및 붕소 표준용액을 혼합하여 철 20 µg/mL 및 붕소 2 µg/L의 용액을 제조한 후 RF power를 변화시키며 붕소를 분석하였다. 실험 결과, Fig. 2와 같이 RF power 600에서 1100 W 범위에서는 RF power 증가에 따라서 붕소의 감도가 단계별로 증가하는 것을 확인할 수 있었으나, RF power 1100 W 이상의 플라즈마 온도에서는 다량의 철 매트릭스 중의 붕소의 감도가 감소하였다. 또한 Fig. 3과 같이 RF power 600에서 800 범위에서는 붕소의 감도가 너무 낮아 측정 시 재현성이 떨어졌으나, RF power 900에서 RF power 1100의 범위에서는 2% 이하의 상대표준편차를 얻을 수 있었으며, RF power 1200 이상에서는 측정 시 재현성이 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이는 매트릭스

Table 2. Results of boron determination in CRM steel by ICP-MS (n=3)

CRM	Boron value certified (%)	ICP-MS result (%)	Recovery (%)	RSD (%)
BCS 273	0.002 ₅ ^{a)}	0.0026	103	8.8
BCS 274	0.008 ₀ ^{a)}	0.0088	109	5.7
BCS 275	0.001 ₀ ^{a)}	0.0011	110	6.0
BCS 276	0.004 ₅ ^{a)}	0.0050	111	5.8

^{a)}Subscripts was uncertain value in CRM reference value

내 다량으로 존재하는 철이 RF power 1200 이상의 높은 플라즈마의 온도에 의하여 다량으로 이온화되며, 철에 비하여 상대적으로 가벼운 붕소의 신호를 억제하는 것으로 여겨졌다. Fig. 2, 3의 결과에서 ICP-MS 플라즈마 RF power 1100의 조건이 붕소의 감도 및 측정 재현성에 가장 적합한 것을 확인하였으며, 이 조건을 ICP-MS에 적용하여 붕소를 정량하였다.

3.3. 표준물질 중 붕소 분석 결과

3.1의 시료 분해방법 및 3.2의 측정 조건으로 철강 표준물질 중 서로 다른 함량의 붕소 값을 가지는 철강 표준물질 중 붕소를 ICP-MS로 분석하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

붕소 분석을 위해 ICP-MS 측정 시 농도 값의 상대 표준편차는 모두 3% 이하로, 재현성있는 결과를 얻었으나, 실제 동일한 시료를 3번 분해 및 분석하였을 때의 재현성은 그보다 높았다. 이는 표준물질 자체가 가루가 아닌, chip의 형태이기 때문에 시료 자체의 불균질성으로 보여졌다. 표준물질 중 붕소의 인증값 중 수 µg/g 단위의 농도는 정확하지 않을 수 있는 값으로 제시되어 있으나, 그 인증값을 기준으로 분석 결과를 비교하였을 때, 붕소의 회수율은 103~111%의 결과를 얻을 수 있었다. 위 시료 분해 및 분석 방법에 따른 방법검출한계(MDL)는 1.17 µg/g (IDL:2.32 µg/L)의 결과를 얻을 수 있었으며, 음이온교환수지로 붕소와 매트릭스를 분리한 후 ICP-OES로 붕소를 분석하는 기존 선행연구의 방법검출한계가 1.3 µg/g으로,⁶ 매트릭스 분리과정 없이 ICP-MS로 붕소를 정량하였음에도 비슷한 방법검출한계를 가지는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

철강 시료 중 붕소의 휘발을 억제하고 시료를 완전

분해한 후 매트릭스 분리 과정 없이 ICP-MS에 의하여 다량의 철 중 붕소를 정량하는 방법을 확립하였다. 다량의 철 매트릭스 중 미량으로 존재하는 붕소의 신호억제 효과를 플라즈마 RF power 조절 및 낮은 총 용존 고체량의 용액을 분석함으로써 극복하고, 재현성 있는 붕소 정량이 가능하였다. 철강 매트릭스와 붕소를 분리한 후 붕소를 정량하는 ICP-MS 선행 연구들에 비하여 더 높은 회석배수를 가짐으로서 방법검출 한계가 상대적으로 높으나, 철강에 첨가되는 붕소의 양이 이보다 더 높으므로 철강 중 붕소를 ICP-MS로 정량하는 새로운 방법으로 여겨진다. 또한, 철강 시료 중 붕소의 휘발 손실을 억제하고 시료를 완전히 분해시켰기 때문에, 붕소 뿐 아니라 철강 중 미량으로 존재하는 망간, 니켈, 크롬, 몰리브덴 등도 동시에 분석 가능하다는 장점이 있으므로, 이에 대한 추가적인 연구와, 몰리브덴, 텅스텐 함량이 높은 난용성 철강 시료에 대한 분석방법의 적용이 필요하다.

감사의 글

이 연구는 2014년도 한국지질자원연구원의 기본사업인 시험 분석사업(14-3511-1)의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. E. Pessard, B. Abrivard, F. Abroug and P. Delhay, *Int. J. Fatigue*, **68**, 80-89 (2014).
2. H. Guler, R. Ozcan and N. Yaunz, *Mat.-Wiss. u. Werkstofftech*, **45**, 894-899 (2014).

3. H. Yang, X. X. Wang and J. B. Qu, *J. Iron. Steel. Res. Int.*, **21**, 787-792 (2014).
4. Z. X. Gui, W. K. Liang and Y. S. Zhang, *Trans. Non-ferrous Met. Soc. China*, **24**, 1750-1757 (2014).
5. C. H. Yang and S. J. Jiang, *Spectrochim. Acta Part B*, **59**, 1389-1394 (2004).
6. T. Shinohara, H. Matsubara, N. Yoshikuni and K. Oguma, *Bunseki Kagaku*, **52**, 851-853 (2003).
7. C. J. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23**, 1541-1544 (2002).
8. A. Lopez Molinero and A. Ferrer, J. R. Castillo, *Talanta*, **40**, 1397-1403 (1993).
9. T. Ishikawa and E. Nakamura, *Anal. Chem.*, **62**, 2612-2616 (1990).
10. A. G. Coede, T. Dorado, B. J. Fernandez and F. J. Alguacil, *Anal. Chem.*, **68**, 991-996 (1996).
11. A. G. Coedo, T. Dorado, E. Escudero and I. G. Cobo, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 827-831 (1993).
12. J. S. Chen, H. Berndt, R. Klockenkammer and G. Tolg, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **338**, 891-894 (1990).
13. A. A. Ammar, R. K. Gupta and R. M. Barnes, *Spectrochim. Acta Part B*, **54**, 1077-1084 (1999).
14. Korean Standards Association KS D 1878(1965. 12. 30.), Republic of Korea.
15. Korean Standards Association KS D ISO 13900(2003. 10. 31.), Republic of Korea.
16. D. C. Gregoire, *Spectrochim. Acta*, **42B**, 895-907 (1987).
17. G. H. Fontaine, B. Hattendorf, B. Bourdon and D. Gunther, *J. Anal. At. Spectrom.*, **24**, 637-648 (2009).