

직독식 방출분광기를 이용한 지르콘사 중의 SiO_2 와 ZrO_2 의 분석

김영만[†] · 정찬이 · 한봉한 · 최범석*

한국과학기술연구원 특성분석센터

*경희대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 4. 29. 접수)

Determination of SiO_2 and ZrO_2 in Zircon Sand by Optical Emission Spectrometer

Young Man Kim[†], Chan Yee Jeong, Bong Han Han and Beom Suk Choi*

Advanced Analysis Center, KIST, Cheongryangri, Seoul 131, Korea

*Department of Chemistry, Kyunghee University, Yongin 170, Korea

(Received Apr. 29, 1993)

요약 : 지르콘사 광물에서 지르코니아를 회수하기 위하여 지르콘사를 분해 반응시킨 소성산물 중의 SiO_2 와 ZrO_2 를 DC arc source를 이용한 직독식 분광기로 동시 분석하였다. 순수한 금속산화물을 혼합하여 합성표준시료를 만들고 완충제(흑연)와 용제($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)의 혼합비를 조절하면서 최적의 들뜸조건을 선정하였다. 완충제와 흑연의 비를 0.22:1로 하고 시료와의 혼합비를 40배로 하였을 때 가장 좋은 들뜸조건을 얻을 수 있었다. 분석 결과의 표준편차는 SiO_2 는 1.3%, ZrO_2 는 4.9%였다.

Abstract : A direct and simultaneous method to determine the SiO_2 and ZrO_2 in zircon sand of raw mineral and its treated one were studied by optical emission spectrometer using DC arc source. The synthetic standard was prepared by mixing with pure metal oxide, and it was diluted with buffer(graphite) and flux($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

The mixing ratio of buffer and flux and its dilution ratio to sample was investigated in order to choose the best excitation conditions. The optimum mixing and dilution ratios were 0.22:1 and 40, and the standard deviations of analytical results were 1.9% for SiO_2 and 4.7% for ZrO_2 .

Key words : Optical Emission Spectrometer, Zircon Sand Analysis.

1. 서론

지르코늄 화합물과 합금은 구조용 파인세라믹스, 센서와 압전체 등의 전자재료, 그리고 핵에너지 기술과 같은 첨단산업에 많이 쓰이는 소재이다.¹ 최근 국내에

서는 지르코늄 소재에 대한 관심이 높아져 지르콘사 광물로부터 지르코니아를 회수하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이와 같은 연구를 위해서는 먼저 지르코늄의 분석이 선행되어야 하는데, 현재 지르코늄 분석에 주로 이용되는 습식법^{2,3}이나 유도결합 플라즈마

분광법^{4,5}은 분석결과의 정확도는 좋지만 시료를 용해시켜야 하는 단점이 있다. 지르콘사는 경도가 7.5로서 매우 크고 용융점 또한 2550°C로 매우 높아 시료를 용해시키는 전처리 과정이 복잡하고 많은 시간이 소요된다. 따라서 본 연구에서는 시료를 용해시키지 않고 분석이 가능한 직독식 원자방출 분광법을 이용하여 지르콘사 중의 SiO₂와 ZrO₂를 분석하는 방법에 대해 연구하였다.

원자방출 분광법에서는 시료를 짧은 시간 동안 들뜨게 하는데, 시료의 화학적 조성과 물리적 성질에 따라 들뜸 조건이 크게 다르다. 또한 이와 같은 매트릭스 영향⁶ 외에도 전극 간격이나 주어진 전압과 전류에 따라 들뜸 조건도 달라지게 된다.⁷ 일반적으로 교류 스파크는 비교적 들뜸 조건이 안정하여 정량분석에 많이 이용되지만 지르콘사와 같이 내화성 시료의 분석에는 적당하지 않다. 반면에 직류 아아크는 내화성 시료의 분석에 높은 감도를 갖지만 분석결과에 정확도와 정밀도가 나쁜 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 일정 전류를 공급해 줄 수 있는 직류 아아크를 이용하여 지르콘사의 분석시에 정확도를 높이고자 하였다.

일반적으로 직류 아아크를 이용하여 비전도성 시료의 스펙트럼을 얻는 데 일정한 방전을 유지하기 위하여 완충제^{8,9}를 사용한다. 또한 쉽게 열분해하지 않는 시료는 용제를 사용하는데, 지르코니아는 용점과 비점이 각각 2680°C와 4300°C로서 매우 높아 쉽게 열분해하지 않고 휘발성이 없는 반면, SiO₂는 중간 정도의 휘발성을 가지고 있다. 본 연구에서는 매트릭스로부터 오

차는 줄이기 위하여 완충제로서 흑연을, 용제로서는 Li₂B₄O₇을 사용하였다. 시료와 완충제, 용제의 비¹⁰를 조절하여 최적의 들뜸조건을 선정하고 X-선 형광법^{11,12}과 습식법의 결과와 비교하였다.

2. 실험

2. 1. 정성분석

호주산, 말레이지아산, 중국산의 지르콘사 광물 3종과, 지르콘사 광물로부터 고순도 지르코니아를 회수하기 위해 지르콘사를 분해반응시키고 1100°C에서 소성시킨 7종의 시료를 분석시료로 사용하였다.

매트릭스와 조성이 비슷한 표준 합성시료를 만들기 위해 먼저 분석시료를 정성분석하였다. 정성분석에 사용한 원자방출 분광기는 Thermo Jarrell Ash사제 Model 42-650으로서 직류 아아크의 방전조건은 전류가 9.5 암페어, 예비 측정시간 2초, 노출 시간은 45초이다. 시료와 흑연을 무게비 1:1로 혼합하여 흑연전극(L4006)에 놓고 지지흑연 전극(L3960)을 사용하여 방전시켰다. 스펙트럼을 분광시킨 후 필름(Kodak SA-1)에 노출시키고, 현상 후 흑화밀도로부터 성분원소들을 정성분석하였다.

2. 2. 합성표준시료의 조제

정성분석한 결과를 기초로 하여 금속산화물을 혼합해 합성표준시료를 조제하였다. SiO₂는 8~70%, ZrO₂는 25~75%, 그리고 HfO₂와 K₂O는 각각 0.3~1.8%, 0.

Table 1. Composition of synthetic standards.

(Unit : wt%)

No. of Standard Compound	st'd 1	st'd 2	st'd 3	st'd 4	st'd 5	st'd 6	st'd 7	st'd 8	st'd 9	st'd 10	st'd 11	st'd 12
	SiO ₂ (%)	44	49	54	60	65	70	8	14	20	26	32
ZrO ₂ (%)	54	49	44	37	31	25	75	70	65	60	40	28
HfO ₂ (%)	1.8	1.5	1.3	1.0	0.7	0.5	0.3	0.4	0.6	0.8	0.85	1.15
K ₂ O (%)	0.2	0.5	0.7	2.0	3.3	4.5	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
Li ₂ B ₄ O ₇ (%)	-	-	-	-	-	-	15.7	14.4	13.0	11.6	25.35	30.85
Li ₂ B ₄ O ₇ (g)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
Total (g)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0

2~4.5%까지 변화시켰다. 각 표준 시료의 조성은 Table 1과 같다.

또한 완충제인 흑연분말과 용제인 Li₂B₄O₇을 일정 비율로 합성표준 시료에 혼합하였는데, Li₂B₄O₇과 흑연의 비는 각각 1:0, 20:1, 15:1, 10:1, 5:1, 1:1, 0.22:1, 0.088:1, 0.066:1, 0.05:1, 0:1로 변화시켰다. 분석시료에 완충제와 용제의 회석율은 8배~150배까지로 변화시켜 최적의 들뜸 조건을 찾고자 하였다.

2. 3. 분석기기 및 분석방법

정량분석에 사용한 직독식 원자방출 분광기는 Thermo Jarrell Ash사제 Atomcomp 81로서 36암페어까지의 직류를 일정하게 공급해 줄 수 있으며, 이때의 작동조건은 Table 2와 같다. 시료는 흑연전극(L4006)에 다져 넣고, 흑연지지전극(L4036)을 사용하여 방전 시간을 변화시키면서 이상적인 들뜸조건을 선정하였다.

Table 2. Operating condition of optical emission spectrometer.

Optical system	0.75 meter Paschen- Runge type (Vaccum)
Grating grooves	2,400 grooves / mm
Excitation source	Constant current DC arc
Excitation voltage	DC-arc, 12amp
Detectors	Hamamatsu side R300
Carrier gas	No used
Pre integration time	0 sec
Integration time	50 sec
Electrode gap	3 mm
Electrode (graphite)	L4006, L4036
Analytical wavelength (Å)	Zr : 3438.26
	Si : 3905.53

이때 선정된 조건에서 검량곡선을 작성하여 분석하고 분석결과는 습식법과^{13,14} X-선 형광법¹⁵의 결과와 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 정성분석

지르콘사와 지르콘사를 처리한 시료 중의 성분을 측정하고, 정성분석 자료를 기초로 하여 표준합성시료를 조제하였다. 3종의 지르콘사에는 Si와 Zr의 주성분 외에 Hf 1~10%, Fe와 Al이 0.1~1% 존재하였다. 이밖에 Ca와 Ti가 0.01~0.1% 존재하고 Mg, Mn, Cr, Pb 등이 소량 존재하였다.

처리시료 7종에서는 주성분인 Zr과 Si를 제외한 성분들이 약 1/10로 감소하였다. 따라서 본 실험에서는 주성분인 Zr과 Si, 그리고 Hf과 K만을 고려하여 표준 합성시료를 조제하였다.

3. 2. 용제와 완충제가 들뜸 조건에 미치는 영향

3. 2. 1. 용제와 완충제의 비

용제와 완충제를 단독으로 사용한 것과 혼합비율 20:1~0.05:1로 변화시킨 시료를 사용하여 시간에 따른 방출선의 세기를 측정함으로써 SiO₂와 ZrO₂의 들뜸 조건을 조사하였다. 먼저 시료를 용제와 완충제로 50배 희석하여 0초~100초까지 SiO₂를 열분해시키면서 측정된 방출스펙트럼은 Fig. 1과 같다.

먼저 흑연으로만 혼합한 경우는(Fig. 1k) 전도성이 증가되어 수 초 동안에 모든 SiO₂가 방출되었으며, Li₂B₄O₇의 양을 증가시키에 따라서 최대의 방출세기를 주는 시간이 길어지는 것을 볼 수 있다. 그러나 Li₂B₄O₇의 양이 흑연의 양보다 많아지면 방출되는 스펙트럼은 복잡해진다. 이때는 Si의 방출이 거의 모든 시간 영역에서 나타나고, 방출 세기와 바탕세기가 모두 일정지 않고 균일성도 없다. SiO₂의 경우에는 Li₂B₄O₇과 흑연의 비가 0.22:1일 때 비교적 균일하고 안정된 조건에서 들뜨게 할 수 있었다.

같은 조건에서 ZrO₂를 시간에 따라 측정된 방출 스펙트럼은 Fig. 2와 같다. 먼저 흑연으로만 혼합한 경우(Fig. 2k)를 보면 0~100초 사이에서 ZrO₂는 일정한 경향 없이 방출되고, Li₂B₄O₇과 흑연의 양이 증가되면 휘발성이 작은 ZrO₂는 용제의 도움을 받아 짧은 시간 내에 방출된다. Li₂B₄O₇과 흑연의 비가 0.22:1이 되면 ZrO₂는 약 30~70초 사이에서 비교적 균일하게 방출된다. 그러나 Li₂B₄O₇의 비가 흑연보다 많아지면 전도성이 나빠져 ZrO₂는 점차적으로 긴 시간 영역에서 들뜨

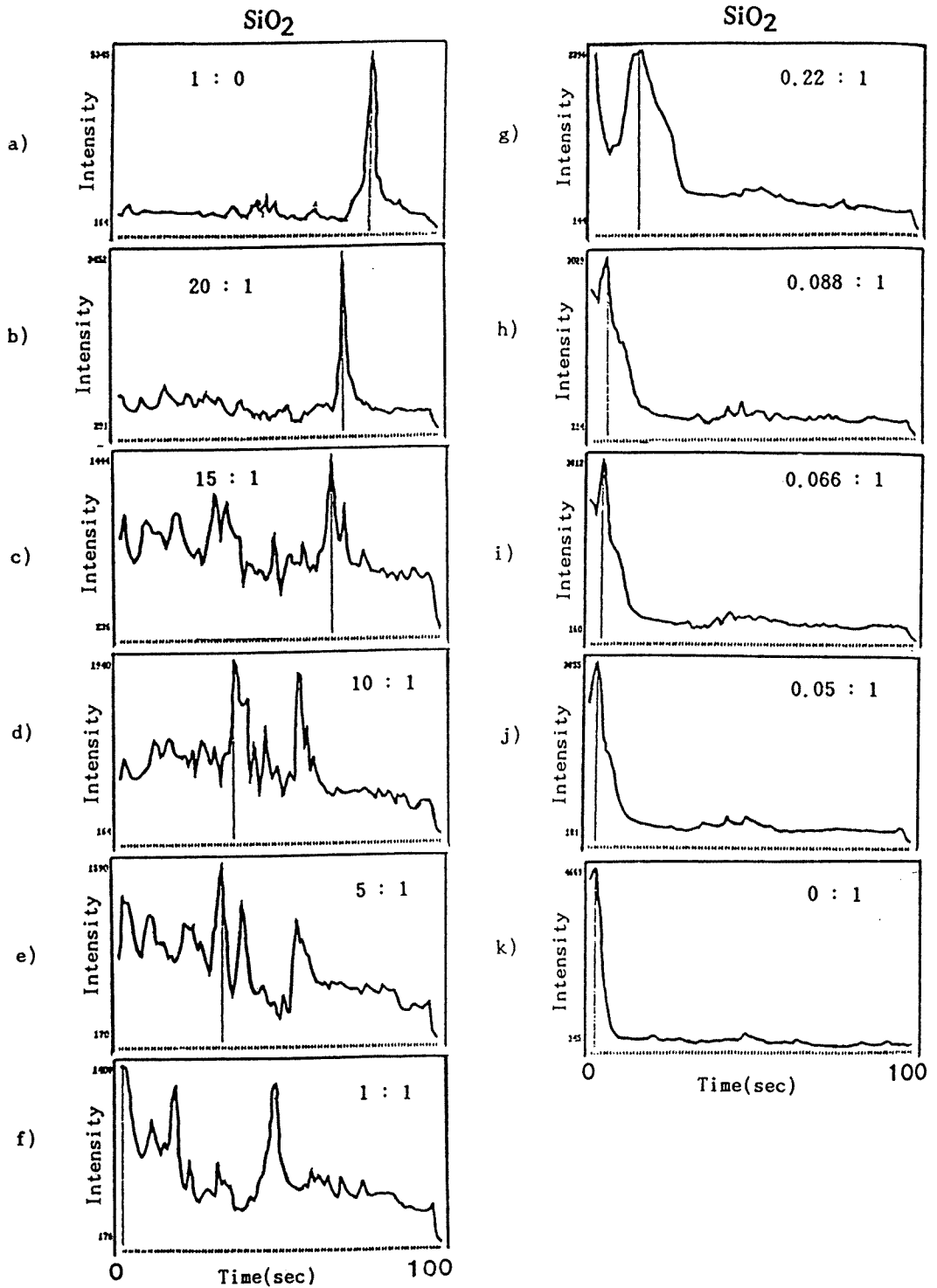


Fig. 1. Effect of ratio of fluxes ($\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_7$ vs graphite) on the emission intensities as a function of time (Dilution factor : 50)

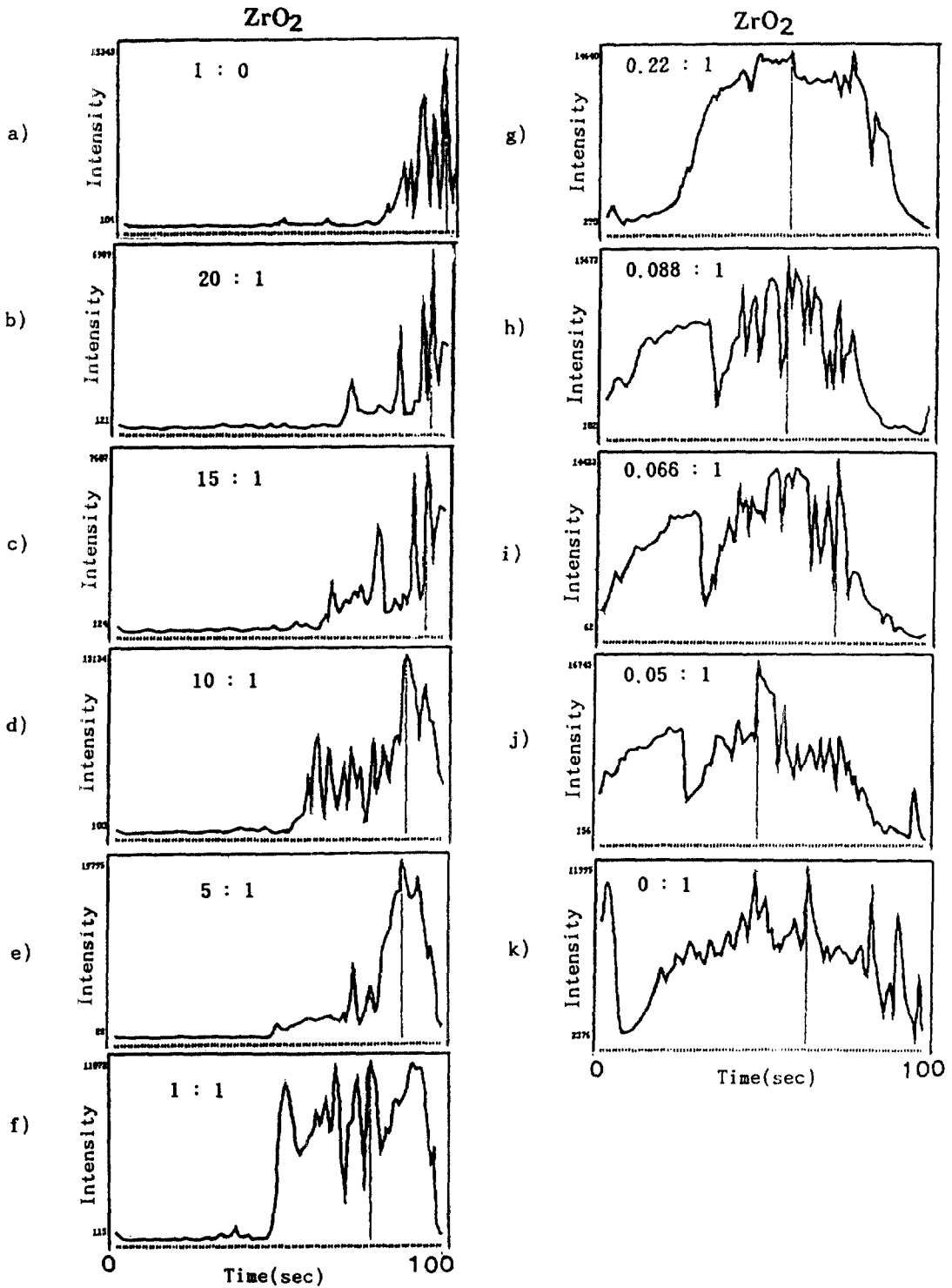


Fig. 2. Effect of ratio of fluxes (Li₂B₄O₇ vs graphite) on the emission intensities as a function of time (Dilution factor : 50)

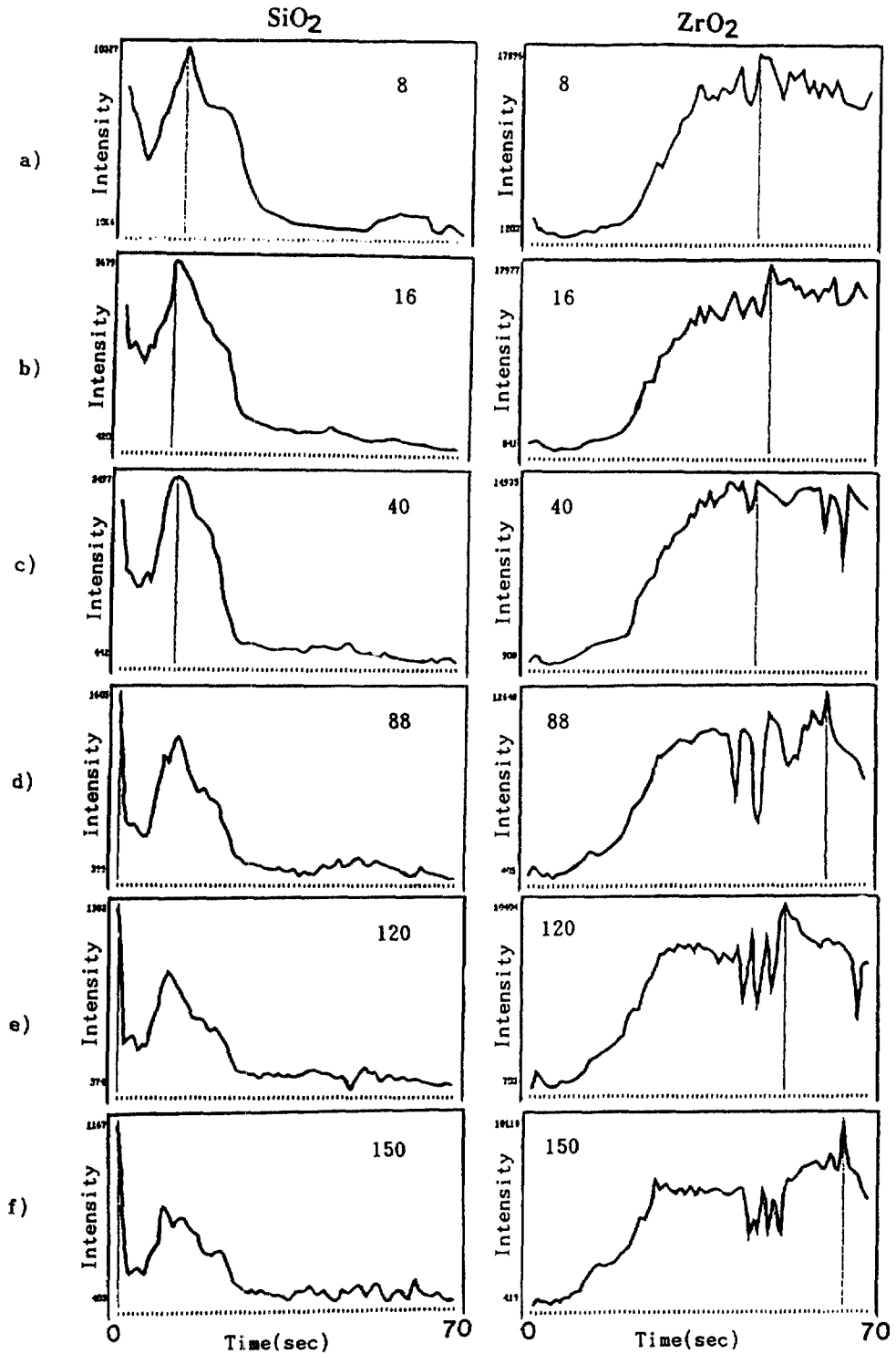


Fig. 3. Effect of dilution ratios with flux on the optical emission intensity for SiO_2 , ZrO_2 as a function of time (flux ratio : $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / graphite = 0.22 / 1)

게 되고, 또한 방출스펙트럼도 균일성이 나빠지는 것을 볼 수 있다. 특히 Li₂B₄O₇과 흑연의 비가 10:1 정도 이상이면 ZrO₂는 약 60초 이후부터 열분해하기 시작하고 방출스펙트럼의 균일성도 없어진다.

위의 결과들을 볼 때 SiO₂와 ZrO₂는 휘발성에 큰 차이가 있지만 Li₂B₄O₇과 흑연의 비를 0.22:1로 할 때 각각의 방출스펙트럼은 일정 시간 동안 균일하고 비교적 바탕 세기도 안정하여 좋은 들뜸 조건을 가졌다. 따라서 ZrO₂의 분석에서도 Li₂B₄O₇과 흑연의 비를 0.22:1로 하고 SiO₂의 경우는 측정시간을 0~50초까지, ZrO₂는 예비측정시간 18초, 측정시간은 70초로 하여 분석하였다.

3. 2. 2. 용제와 완충제의 양

방출스펙트럼은 용제와 완충제의 양에도 영향을 받는다.⁸ 용제와 완충제의 양이 증가하면 방출선의 세기는 감소하지만 매트릭스 영향은 작아지게 된다.⁶ 본 연구에서는 이들의 양을 150배까지 증가시켜 들뜸 조건을 조사하였는데, 그 결과는 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 방출선의 세기는 희석률이 커질수록 작아지며 SiO₂의 경우는 용제와 완충제의 양이 방출 특성을 크게 변화시키지 않지만 40배일 때

비교적 봉우리가 완만한 플래토를 얻을 수 있다. 반면에 ZrO₂의 경우는 8~40까지는 비교적 균일한 스펙트럼을 갖는 반면에 88배 이상에서는 오히려 균일성이 나빠지는 것을 볼 수 있다. 본 실험에서는 ZrO₂와 SiO₂ 동시분석을 위하여 희석률을 40배로 하였다.

3. 3. 시료의 분석

Table 1과 같이 표준합성시료를 만들어 표준시료 중

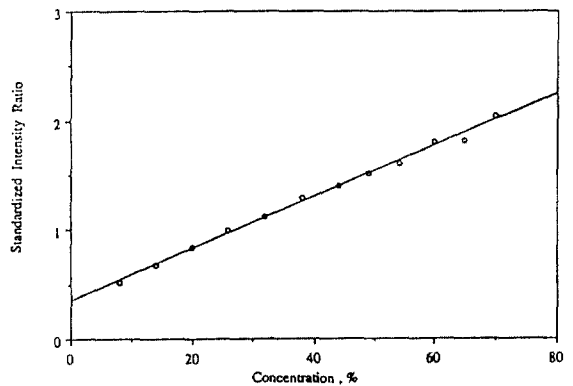


Fig. 4. Calibration curve for reference standard SiO₂ dilute 40 times with Li₂B₄O₇ and graphite (1:4.6)

Table 3. Analytical results of zircon samples.

(Unit : wt%)

Sample	Method	ZrO ₂			SiO ₂		
		WET	XRF	OES	WET	XRF	OES
Raw sand	Australia	66.0	65.8	61.3	32.1	31.8	33.6
	Malaysia	64.5	63.6	61.3	33.4	31.8	33.2
	China	64.3	63.0	64.7	31.8	32.0	32.0
Treated sand	1	59.6	57.9	54.5	11.3	11.6	10.8
	2	31.2	31.9	31.1	54.8	54.8	53.6
	3	33.8	34.4	31.8	48.1	49.0	48.9
	4	36.4	37.2	38.4	46.4	46.9	47.1
	5	25.9	27.1	25.4	59.1	59.3	60.3
	6	38.4	38.7	39.7	58.4	55.7	57.5
	7	49.5	50.0	50.5	43.9	45.2	46.2

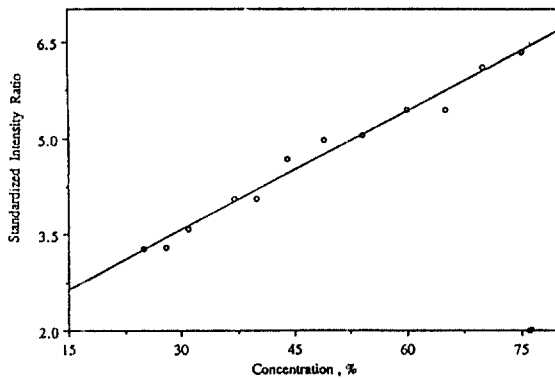


Fig. 5. Calibration curve for reference standard ZrO_2 dilute 40 times with $Li_2B_4O_7$ and graphite (1:4.6)

Si와 Zr의 함량 대 방출세기를 측정하여 표준검량곡선을 구하였다. $Li_2B_4O_7$ 과 흑연의 비율 0.22:1, 회석률을 40배로 했을 때 SiO_2 와 ZrO_2 의 표준검량곡선은 Fig. 4, Fig. 5와 같다.

SiO_2 의 경우는 8~70% 사이에서 좋은 직선성을 나타내었으며 ZrO_2 의 경우는 검량곡선에서 벗어나는 점들이 있었으나 비교적 직선성은 있었다. ZrO_2 의 경우에 검량곡선에서 직선성을 벗어나는 점들이 비교적 많은 것은 Fig. 2에서 보듯이 용제와 회석제를 사용했음에도 불구하고 들뜸 조건이 Fig. 1의 SiO_2 보다 안정되지 않았기 때문이라고 생각된다. 지르콘사 3종과 처리한 시료 7종을 검량곡선으로부터 정량분석하고 X-선 형광법과 습식법으로 분석한 결과를 Table 3에 수록하였다. ZrO_2 의 경우에 처리한 시료를 직독식 분광기로 분석한 결과는 습식분석법이나 X-선 형광법의 결과와 비교적 잘 일치하였다. 그러나 3종의 원광을 분석한 결과는 습식분석법과 X-선 형광법의 분석 결과와 차이가 있었다. 특히 호주산의 원광을 분석한 결과를 보면 다른 두 방법의 결과보다 약 8%까지 작는데, 이것은 ZrO_2 의 검량곡선에서 보듯이 많은 점들이 직선성을 벗어났기 때문이라고 생각된다. ZrO_2 의 분석시 표준편차는 평균 4.9%였다. SiO_2 의 경우에는 Table 3에서 보는 바와 같이 10종의 시료가 분석방법에 관계없이 모두 같았다. SiO_2 의 분석시 표준편차는 평균 1.3%였다.

4. 결론

직독식 방출분광기를 사용하여 분해하기 힘든 지르콘사 시료를 직접 동시 분석하였다. 매트릭스 영향을 줄이기 위하여 용제($Li_2B_4O_7$)와 완충제(흑연)를 사용하였는데, 용제와 완충제의 비율 0.22:1로 하고 시료와의 회석률을 40배로 할 때 가장 이상적인 들뜸조건을 얻을 수 있었다. 이와 같은 조건에서 분석결과와 표준편차는 SiO_2 는 1.3%, ZrO_2 는 4.9%였다.

참고 문헌

1. 이동휘 외, "첨단소재용 지르코니아/지르코늄 제조공정개발", *KIST Report*, UCN 743(6)-4139-6(1991).
2. K. I. Lee, Y. B. Kim, J. H. Oh, and W. K. Kang, The Study of Zirconium Production by Caustic fritting of Zircon, *J. of the Korean Institute of Metals*, **6**(3), 174(1968).
3. 이용조, 지르코늄 제련에 관한 연구, *KAIST Report*, BSE 513(2)-1562-6(1981).
4. 최범석, 김선태, 김영만, 이종욱, 대한화학회지, **29**, 382 (1985).
5. John R. Garbarino, Howard E. Taylor, and William C. Batie, *Anal. Chem.*, **61**, 793(1989).
6. Kovacic N., Budic B., Hudnik V., *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 33(1989).
7. Petrakiev A., Oroeshkov T., *Can. J. Spectrosc.*, **34**, 118(1989).
8. Tan S., *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*, **8**, 37(1988).
9. R. A. Raidly, *Appl. Spectrosc.*, **22**, 420(1968).
10. K. Kato, K. Takashima, T. Nakajima, *Japan Analyst*, **21**, 1154(1972).
11. Takao Kondoh, *Imono*, **52**(4), 242(1980).
12. W. B. Stern, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **320**, 6(1985).
13. H. Bennett and W. G. Hawley, "Methods of Silicate Analysis," 2nd ed. p. 220~228, Academic Press, New York(1965).
14. I. M. Kolthoff and Philip J. Elving, "Treatise on Analytical Chemistry," Part II, Vol. 5, p. 120~125, Wiley Interscience publishers, New York(1966).
15. 김영만, 최범석, 이경미, 김선태, 이종욱, 대한화학회지, **34**, 63(1990).