

린분석용광전비색계에 의한 린회석중 린의 정량

김동일, 박창수, 리덕환

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 현실에 튼튼히 발을 붙이고 사회주의건설의 실천이 제기하는 문제들을 연구대상으로 삼고 과학연구사업을 진행하여야 하며 연구성과를 생산에 도입하는 데서 나서는 과학기술적문제들을 책임적으로 풀어야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 492페이지)

린의 정량방법에는 린과 몰리브덴산이 반응할 때 생기는 린몰리브덴착체를 리용하는 몰리브덴황법, 몰리브덴청법[2]과 린몰리브덴바나디움착체법[3], 린몰리브덴과 유기염기와 의 작용에 기초한 3중염법[4] 등이 알려졌다.

현재 린회석에 들어있는 린은 시험감을 질산분해하여 린몰리브덴산암모니움으로 양금앳히고 분리 및 세척한 다음 체적분석법[1]으로 분석하는데 보통 4~5h정도 걸리므로 공정관리에 적합치 않다.

우리는 새로 제작한 린분석용광전비색계를 리용하여 린회석에 들어있는 린을 신속정확하게 분석하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

기구로는 린분석용광전비색계(자체제작.), X선형광분석기(《ZSXPrimus III》), 분석천평(《AEG-120》), 25mL 시험관, 10, 100, 500mL 눈금플라스크, 250mL 비커를 리용하였다.

시약으로는 린표준용액(KH_2PO_4 0.219 6g 혹은 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0.213 0g을 증류수에 풀고 이 용액을 500mL 눈금플라스크에 옮기고 눈금까지 증류수로 희석한것, 이 용액 1mL에는 0.1mg의 린이 들어있음.)과 착색용액($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ -(NH_4) $_2\text{VO}_4$)을 리용하였다. 착색용액은 몰리브덴산암모니움용액(10g의 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 을 50~60℃까지 가열한 100mL의 물에 풀고 계속 저으면서 2mL의 질산(밀도 1.14g/cm³)을 넣고 하루밤 놓아두었다가 거른것.)과 바나디움산암모니움용액(0.3g의 $(\text{NH}_4)_2\text{VO}_4$ 을 50~60℃의 물 50mL에 풀고 식힌 다음 50mL의 묽은질산을 넣은것.)을 섞고 여기에 16mL의 질산을 넣어 조제한다. 이것을 갈아맞춘 마개가 달린 밤색병에 보관하였다가 3~4일 지나서 쓴다. 사용한 시약은 모두 분석순이다.

일정한 량의 린을 포함하는 용액을 10mL의 눈금플라스크에 넣고 착색용액 2mL를 넣은 다음 증류수로 눈금을 맞춘다. 10min후 400nm에서 린공백용액을 비교로 하여 흡광도를 측정한다.

실험결과 및 고찰

린몰리브덴바나디움착체의 흡수스펙트르 P_2O_5 의 량 50μg, 질산의 농도 0.5mol/L, 착체형성 시간 10min인 조건에서 측정한 린몰리브덴바나디움착체의 흡수스펙트르는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 린몰리브덴바나디움착체는 380nm에서 최대흡수를 준다.

그러나 이 파장대역에서는 착체를 형성하지 않은 과잉으로 첨가한 유리몰리브덴산암모늄에 의한 흡수도 나타나므로 이것과 겹치지 않는 400nm를 분석파장으로 리용하였다.

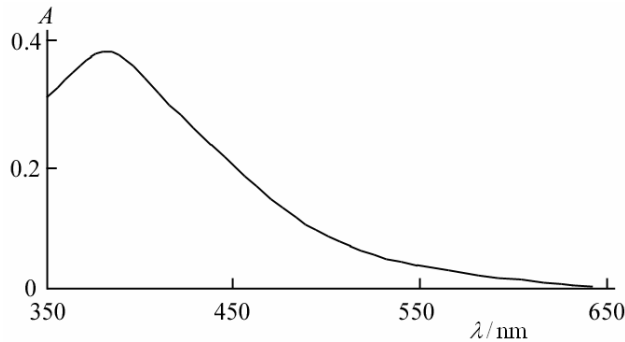


그림 1. 린몰리브덴바나디움착체의 흡수스펙트럼

착체형성에 미치는 질산농도의 영향 P_2O_5 의 량 $50\mu g$, 착체형성시간 10min인 조건에서 질산의 농도를 변화시키면서 린몰리브덴바나디움착체의 흡광도변화를 고찰하였다.(그림 2)

그림 2에서 보는바와 같이 흡광도는 질산의 농도 $0.5 \sim 1.0 mol/L$ 에서 일정하고 $0.4 mol/L$ 이하에서는 공백의 흡광도가 크게 나타난다. $1.2 mol/L$ 이상에서는 흡광도가 감소하는데 이것은 린몰리브덴바나디움착체가 분해되기때문이다. 따라서 린몰리브덴바나디움착체의 형성에 필요한 질산의 농도를 $0.5 mol/L$ 로 정하였다.

착체형성시간의 영향 P_2O_5 의 량 $50\mu g$, 질산의 농도 $0.5 mol/L$ 인 조건에서 린몰리브덴바나디움착체형성시간을 변화시키면서 흡광도의 변화를 고찰하였다.(그림 3)

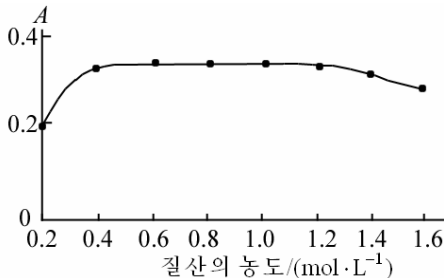


그림 2. 질산의 농도에 따르는 린몰리브덴바나디움착체의 흡광도변화

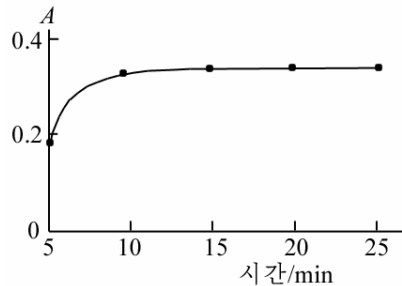


그림 3. 린몰리브덴바나디움착체형성시간에 따르는 흡광도의 변화

그림 3에서 보는바와 같이 10min이면 착체형성이 충분하다는것을 알수 있다. 따라서 착체형성시간을 10min으로 정하였다.

착체형성에 미치는 착색시약첨가량의 영향 P_2O_5 의 량 $50\mu g$, 질산의 농도 $0.5 mol/L$, 착체형성시간 10min인 조건에서 착색시약의 량을 변화시키면서 흡광도의 변화를 고찰하였다.(그림 4) 그림 4에서 보는바와 같이 착색시약의 량이 증가함에 따라 흡광도가 커지다가 $1.5 mL$ 이상에서는 일정하였다. 이것은 P_2O_5 $50\mu g$ 을 린몰리브덴바나디움착체로 만드는데 착색시약 $1.5 mL$ 이상이면 충분하다는것을 알수 있다. 따라서 착색시약의 량을 $2 mL$ 로 정하였다.

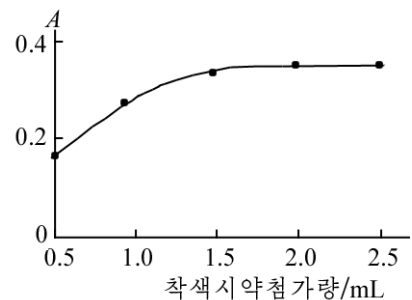


그림 4. 린몰리브덴바나디움착체형성에 미치는 착색시약첨가량의 영향

검량선작성 린표준용액을 리용하여 작성한 검량선은 그림 5와 같다.

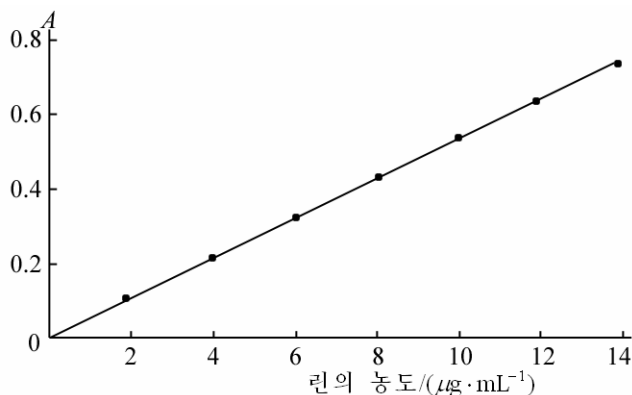


그림 5. 린표준용액을 리용하여 작성한 검량선

작성한 검량선의 선형구간은 0~14μg/mL이며 검량선의 회귀방정식은 $A=0.0045C+0.0280$, 회귀결수는 0.9987이다.

방해성분의 영향 X선형광분석기에 의한 린회석분석결과는 표 1과 같다.

표 1. X선형광분석기에 의한 린회석분석결과

| 조성 | F | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ |
|------|------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|
| 함량/% | 1.51 | 0.08 | 1.27 | 1.46 | 2.26 | 26.54 |
| 조성 | K ₂ O | CaO | Fe ₂ O ₃ | C | TiO ₂ | SO ₃ |
| 함량/% | 0.17 | 56.42 | 3.21 | 6.46 | 0.23 | — |

P₂O₅ 50μg을 ±5%의 상대오차를 가지고 분석할 때 린정량에 미치는 몇가지 이온들의 방해한계비는 표 2와 같다.

표 2. 린정량에 미치는 몇가지 이온들의 방해한계비

| 이온 | Ca ²⁺ | Fe ³⁺ | F ⁻ | Al ³⁺ | Mg ²⁺ |
|-------|------------------|------------------|----------------|------------------|------------------|
| 방해한계비 | 10 000 | 300 | 35 | 60 | 100 |

표 2의 결과로부터 린회석속에 존재하는 대부분의 이온들은 린정량을 방해하지 않으며 따라서 불순물들을 분리 및 엄폐시키지 않아도 된다는것을 알수 있다.

대상물분석 시험감(정광인 경우 0.1g, 원광 혹은 미광인 경우 0.5g)을 분석저울에 달아 250mL 비커에 넣고 3% 류산 20mL와 포화염소산칼리움 2~3방울을 넣은 다음 2min 가열분해한다. 용액을 방온도까지 식힌 후 100mL 눈금플라스크에 넣고 눈금까지 증류수로 맞춘다. 측정용액(정광인 경우 0.3mL, 원광 혹은 미광인 경우에는 0.5mL)을 정확히 분취하여 10mL 눈금플라스크에 넣고 실험방법대로 조작하여 린의 함량을 결정하였다.(표 3, 4)

표 3. 원광과 미광에서 린의 함량

| 시료명 | 화학분석법 | | 광전비색법 | |
|-----|------------------------------------|--------|------------------------------------|--------|
| | P ₂ O ₅ 함량/% | 변동결수/% | P ₂ O ₅ 함량/% | 변동결수/% |
| 원광 | 5.62 | 2.49 | 5.59 | 2.50 |
| 미광 | 0.54 | 5.31 | 0.50 | 5.40 |

표 4. 린정광에서 린의 함량

| No. | P ₂ O ₅ 함량/% | |
|--------|------------------------------------|-------|
| | 화학분석법 | 광전비색법 |
| 1 | 32.10 | 31.92 |
| 2 | 32.58 | 32.46 |
| 3 | 31.95 | 31.84 |
| 4 | 32.84 | 32.72 |
| 5 | 32.36 | 32.25 |
| 평균/% | 32.37 | 32.24 |
| 표준편차/% | 0.36 | 0.37 |
| 변동계수/% | 1.11 | 1.15 |

분석결과 두 방법에서 $F_{3,3,0.05}=1.05 < F_0=9.28$, $t_{6,0.05}=0.44 < t_0=2.44$ 로서 정밀도와 정확도에서 차이가 없다.

맺 는 말

새로 개발한 린분석용광전비색계를 리용하여 린분석을 진행한 결과 32.2%의 정광과 0.54%의 미광, 5.62%의 원광에 대하여 변동계수는 각각 1.15, 5.4, 2.5%였다.

참 고 문 헌

- [1] 국규 3023-1 : 1990.
- [2] 박철진; 분석, 1, 15, 주체104(2015).
- [3] 김정규; 비금속비색분석, 과학백과사전출판사, 74~90, 1985.
- [4] R. N. Fernandes et al.; Talanta, 58, 729, 2002.

주체110(2021)년 4월 5일 원고접수

Determination of Phosphorus in Apatite by Photocolorimeter for Phosphorus Analysis

Kim Tong Il, Pak Chang Su and Ri Tok Hwan

We established the determination method of phosphorus in apatite by photocolorimeter for phosphorus analysis. Using this method, we determined the phosphorus in 32.2% of concentrated ore with the coefficient of variation of below 1.3%.

Keywords: phosphorus, photocolorimeter