

誘導結合플라스마 質量分析法에 의한 石炭의 元素 分析

Elemental Analysis of Coal by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

이 용 근 · 고 인 형 · 이 동 수

延世大學校 化學科
(원고접수: 1992. 4. 27)

Yong-Keun Lee, In-Hyeoung Ko and Dong Soo Lee

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received 27 April 1992)

Abstract

A simple, fast yet sensitive method is described for the determination of fifty elements in coal by inductively coupled plasma mass spectrometry. The method involves complete dissolution of coal with mixed acid (HNO_3 , HF, HClO_4) in high pressure Teflon bomb and subsequent inductively coupled plasma mass spectrometric (ICP-MS) measurement.

The accuracy of the method, being evaluated by the analysis of NIST SRMs (1632a, 1632b) is better than 20% RSD for most elements. The limits of detection defined by two times σ (standard deviation of operational blank) are in order of sub-ppm to ppm, which are low enough to quantitate most elements. However, the determinations for few elements such as V, As, Se are severely interfered by molecular ions such that their accurate determinations are not possible.

Analytical results for twentyone coals from eight countries including six ones world major coal producing, Korea, Japan, China, I.C.S., U.S.A., Canada, Australia, and South Africa are presented. While the results for major elements agree well with the existing ones, those for a few trace elements disagree considerably. The existing values are considerably higher. It is not possible to judge which are more accurate. However, the existing values are more likely to be erroneous inasmuch as they are obtained without using high purity reagents and clean laboratory techniques.

1. 서 론

일찍이 석탄의 생성기원을 밝히거나, 함유 유용 광물을 개발할 목적으로 주성분원소를 중심으로 진행되어 온 석탄의 화학분석활동은 대체에너지로서의 석탄의 중요성과 환경문제의 중요성이 부각된 60년대 후반부터는 미량금속을 중심으로 더욱 활발히 진행되어 왔다 (Joensuu, 1971; Billings and Matson, 1972; Babu, 1975). 특히 석탄은 연소될

때 막대한 양의 무기원소를 배출하여, 대기를 크게 오염시키고 있으며, 지구의 물질순환에도 큰 영향을 미치고 있다는 사실이 Bertine과 Goldberg(1971)에 의해서 밝혀진 이후로 화학조성에 관한 연구는 물론 석탄 연소와 관련된 환경학적 연구도 활발히 수행되었다. 실례로 보다 개선된 화학분석자료와 새로운 배출량 산정방법을 이용하여 석탄연소로 야기될 수 있는 대기 오염물의 종류와 배출량에 관한 Nriagu(1979)와 그들(1988)의 연구와 석탄기원 오

염물의 배출원 추적에 활용할수 있는 지시원소로 텔루르(Te)의 환경중에서의 분포와 거동을 예측하고 장차 연구의 방향을 시사한 Hasimoto와 Sekine (1990)의 제안을 들수 있다.

위와같은 연구를 통해 석탄연소와 관련된 환경학적 정보가 그 동안 많이 얻어 진바 있으나 아직도 밝혀내어야 할 정보가 많고, 또 이미 알려진 정보도 그 신뢰도를 재평가하거나 향상시킬 필요가 있는데 이를 위해서 가장 필요시 되는 것은 보다 정확한 화학분석자료이다.

그 동안 석탄연구가 활발했던 만큼 석탄의 원소 분석에 거의 모든 미량분석방법들이 이용되었다. 그 중에서도 많이 이용된 분석방법으로 원자흡수분광법(Woo et al., 1987; Wilkinson and Ebdon, 1982; Block, 1975; Bradshaw and Slavin, 1989), 유도결합 플라즈마 원자발광분광법 (Ebdon et al., 1988; Long and Brenner, 1990), X선 형광분광법(Pearce et al., 1990), 중성자방사화 여기분광법(Lehmden et al., 1974)등을 들 수 있다. 원자흡광 광도법은 흑연로 원자화기를 사용하거나 수소화물 생성후 원자화시키면 극미량의 정량이 가능하나, 여러원소의 동시정량이 불가능하여 분석에 많은 시간이 소요되고, 또 내열성 원소는 감도가 낮은 단점을 가지고 있다. X선 형광분광법이나 유도결합 플라즈마 원자발광분광법은 다원소 동시정량이 가능한 장점을 가지고 있으나 미량원소를 정량하는데는 감도가 충분치 못하다. 중성자 방사화 분석법은 많은 원소를 미량까지 동시정량할수 있는 장점을 가지고 있으나 원자로를 필요로 하는 문제와 일부원소는 미량분석이 불가능한 단점을 가지고 있다. 따라서 위의 방법으로 미량원소를 포함한 많은 원소를 정량해야 할 경우 여러 방법을 사용해야 할 수 밖에 없었다.

이 논문에서는 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)를 이용한 석탄분석법과 이 방법을 이용해서 분석한 세계주요석탄의 분석결과를 소개한다.

최근에 개발되어 미량원소분석에 많이 이용되고 있는 ICP-MS법(Date and Gray, 1989)은 거의 모든 원소의 동시정량이 가능하고 감도도 뛰어나기 때문에, 농도범위가 넓고 미량으로 존재하는 석탄의 원소분석에 가장 적절한 방법으로 평가된다. 이 방법으로는 지금까지 정량이 어려웠던 원소의 정량이 쉬워지고 불가능했던 원소의 정량도 가능해진다. 수년전에 Ebdon et al. (1988)이 ICP-MS로 석탄을 분석한바 있으나, 이들은 시료를 슬러리 상태로 주입하였기 때문에 매질에 의한 간섭이 심하게 나타나고 내열성원소의 정량이 불가능하며 기기가 쉽게 오염되는 등 여러가지 문제가 발생했었다.

2. 실험

2.1 시약, 표준 물질 및 시료

시료의 용해와 전처리에 사용한 시약들은 대부분 자체적으로 정제한 것이다. 질산과 과염소산은 분석용 산을 석영으로 된 저온 증류장치에서 그리고 플루오르화수소산은 테프론으로 된 저온증류장치에서 재증류한 것이다. 시료 및 표준용액의 제조와 용기의 최종세척에 사용한 탈이온수는 무기원소 분석용 Milli-Q 정수장치로 제조한 것이다. ICP-MS 분석시 사용한 혼합표준용액은 Spex사의 ICP용 표준용액(1000 µg/g)을, Na, Mg, Mn, Fe 등의 원자흡광광도분석시 사용한 표준용액은 Baker사의 표준용액(1000 ppm)을 각각 1% 질산으로 희석하여 제조한 것이다.

정확도 평가에 사용한 석탄 표준기준물질(Standard Reference Material; SRM)은 미국 표준국(National Institute of Standards & Technolog; NIST)의 SRM 1632a와 1632b이다. 이 연구에서 분석한 21개 석탄시료는 포함철, 에너지자원연구소, 일본 Keio 대학을 통해 입수한 것인데, 생산국명과 지명 또는 광산명은 표 1과 같다.

Table 1. Coal samples analyzed in this work.

Nation	Port
Australia	Unknown
	Goonyella
	Norwich Park
Canada	Balmer
	Green Hills
	Luscar
	Smoky River
China	DaeDong
	Kailuan
Japan	Isogo
	Miike A
	Mitsui
	Mitsuuroko
	Yubari
Korea	Chungnam
	Mungyung
	Samchuk
South Africa	Unknown
U.S.A.	Clintwood
	Harman
C.I.S.	South Yakutsky

2. 2 기기 및 기구

원소분석에는 VG사의 유도결합플라즈마 질량분석기 (Plasma Quad 2-Plus) 와 Varian Techtron사의 원자흡광분광기(AA-475)를 각각 사용하였고, 시료의 용해에는 Um Weltanalytik사의 고압산분해장치 (PDS-6)를 사용하였다. 산분해장치는 테프론(polytetrafluoroethylene)으로 된 분해용기와 이것을 잡아주는 스테인레스 고정틀로 되어 있다. 이 틀에는 6개 분해용기를 동시에 고정할수 있는데, 180℃, 30기압까지 견딜 수 있다.

시료와 표준용액의 보관에 사용한 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 용기들은 미리 묽은 염산(1:10)에 하루 이상 담구어둔 후 증류수로 3회 이상 세척한 것이다. 시료의 전처리 과정에서 대기로부터 발생하는 오염을 방지할 목적으로 사용한 등급 (Class) 100인 소형 청결후드는 자체제작한 것이다.

2. 3 시료용해

석탄 약 20g을 마노 막자사발에 넣고 곱게 분쇄한 후, 100mesh의 나일론 체로 걸러서 100mesh이하의 것을 약 1g 취하여 평량병에 넣고 110℃ 오븐속에서 12시간 건조시킨다. 건조된 시료를 건조용기에 넣고 실온으로 식힌 후, 0.1g을 테플론분해용기에 취한다. 용기에 HNO₃ 5mL, HClO₄ 1mL, HF 1mL를 각각 가하고 뚜껑을 닫고 지지틀에 고정한 후, 170℃ 오븐에 넣고 12시간 가열한다. 오븐에서 지지틀을 꺼내어 분해용기가 절반가량물에 잠기도록 물중탕에 담구어서 실온까지 식힌다. 물중탕에 담그지 않고 식힐경우 용액이 일부 뚜껑에 묻어 있게 되어 뚜껑을 열때 밖으로 흘러내리게 되기 쉽다. 분해용기를 지지틀에서 분리해 내어 뚜껑을 열고 가열판 위에서 끓지 않을 정도로 가열하여 증발건조시킨다. 분해용기에 2% 질산 약10mL를 가하여 녹인 후 60mL들이 플라즈마용기에 옮기고, 다시 10mL씩 두번에 걸쳐 세척하여 플라즈마용기에 넣은 후 최종용액의 무게를 50.0g 되게 묽힌다. 바탕시험용액은 시료를 넣지 않고 전과정을 동일하게 수행하여 제조한다.

2. 4 원소분석

석탄에 1000ppm이상의 고농도로 존재하는 Na, Mg, Al, K, Ti, Fe 등 주성분원소는 분해액을 10배 묽혀서 ICP-MS에 주입하여 정량하고, 나머지 원소들은 원액을 그대로 주입하여 정량하였다. ICP-MS의 측정조건은 표 2와 같다.

내부표준물질만을 사용하여 반정량분석한 Ga, Ag, Tl, 희토류원소등 17개 원소를 제외한 모든 원

Table 2. Instrumental settings of inductively coupled plasma generator and mass spectrometer used in this study.

ICP condition:	
R. F. power	1.3 kW
Coolant gas	12 L/min
Auxiliary gas	0.60 L/min
Nebulizer gas	0.80 L/min
Sample flow rate	0.60 mL/min
Sample depth	10 mm
Mass spectrometer condition:	
Mode	scanning
Mass range	18~80 (45~240)*
Number of channel	2048
Dwell time	160 μs
Number of scans	100
Total run time	66 s

* mass range for minor element analysis

소들은 외부표준물을 사용하여 정량분석 하였다. 정량때 사용한 내부표준물은 석탄에 극히 적은 농도로 존재하는 In, Tm이다. 모든 ICP-MS측정값은 3회 별도로 측정하여 평균한 값이다. 그리고 Na, Mg, Mn, Fe 등 주성분 원소들은 불꽃 원자흡광광도법으로도 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 ICP-MS 분석방법의 평가

분석조건 최적화: 먼저 ICP-MS로 정량할수 있는 원소를 정하기 위해서 500배 희석한 석탄 SRM (NIST 1632a) 분해액을 기기에 주입하여 일차로(pulse counting model)로 질량 스펙트럼을 얻었다. 이 때 Na, Al, Fe 등의 주성분 원소에 해당하는 질량은 건너 뛰도록 프로그램 하였다. 그리하지 않으면 이들에 의한 신호는 검지가 다룰수 없을 정도로 지나치게 커지게 되어 측정이 불가능해지기 때문이다. 아날로그 모드를 함께 사용하면 주원소들의 측정도 가능하겠으나 한시료 처리에 시간이 길어져서 신호표류에 의한 오차가 커지게 되고 혼합 표준용액을 제조하기가 어려우므로 주성분원소는 10배 더 희석한 후 펄스계수모드로 별도로 정량하는 방법을 택하였다. 아날로그 모드로 작동하면 500배로 희석한 원액으로 주성분 원소를 정량할 수도 있겠으나, 그럴 경우 상대적으로 농도가 낮은 원소의 신호가 너무 작아져서 오차가 크게 발생하게

Table 3. Analysis results for NIST SRM 1632a and 1632b being compared with certified or reference values.

(unit : $\mu\text{g/g}$)

Element	NIST 1632a		NIST 1632b	
	Certified	Measured	Certified	Measured
Na	840 \pm 40	720 \pm 3 [840 \pm 1]	515 \pm 11	410 \pm 10 [500 \pm 2]
Mg	(1000)	700 \pm 2 [830 \pm 3]	383 \pm 8	320 \pm 7 [340 \pm 6]
Al	(31000)	24000 \pm 1300	8550 \pm 190	7900 \pm 300
K	4200 \pm 200	3100 \pm 20	748 \pm 28	170 \pm 80
Ti	(1800)	1600 \pm 10	454 \pm 17	460 \pm 6
Mn	28 \pm 2	22 \pm 0.2 [25 \pm 5]	12.4 \pm 1.0	9.0 \pm 0.2 [12 \pm 2]
Fe	11100 \pm 200	7500 \pm 3 [11000 \pm 50]	7590 \pm 450	4300 \pm 100 [6900 \pm 200]
V	44 \pm 3	13 \pm 0.2	(14)	4.4 \pm 0.3
Cr	34.4 \pm 1.5	45 \pm 1	(11)	15 \pm 0
Co	(6.8)	8.0 \pm 0.2	2.29 \pm 0.17	2.3 \pm 0.1
Ni	19.4 \pm 1.0	22 \pm 0.1	6.10 \pm 0.27	7.5 \pm 0.3
Cu	16.5 \pm 1.0	20 \pm 0.1	6.28 \pm 0.30	8.2 \pm 1.1
Zn	28 \pm 2	31 \pm 1	11.89 \pm 0.78	12 \pm 0.2
Ga**	(8.5)	10 \pm 0.04		3.7 \pm 0.05
As	9.3 \pm 1.0	4.9 \pm 1.4	3.72 \pm 0.09	0.88 \pm 0.83
Se	2.6 \pm 0.7	5.7 \pm 0.9	1.29 \pm 0.11	3.7*
Rb	(31)	22 \pm 1	5.05 \pm 0.11	4.3 \pm 0.02
Sr	(88)	77 \pm 1	(102)	100 \pm 1
Y	(5.8)	8.3 \pm 0.1		3.2 \pm 0.04
Zr	(53)	56 \pm 0.2		16 \pm 0.13
Nb		6.0 \pm 0.02		1.7 \pm 0.02
Mo	(<4)	1.1 \pm 0.01	(0.9)	0.64 \pm 0.03
Ag**	(0.3)	0.09 \pm 0.01		0.05 \pm 0.004
Cd	0.17 \pm 0.02	0.08 \pm 0.01	0.057 \pm 0.003	0.05*
Sn		1.3 \pm 0.03		0.37 \pm 0.02
Sb	(0.6)	0.47 \pm 0.03	(0.24)	0.06 \pm 0.02
Te		<0.20		<0.20
Cs	(2.4)	2.6 \pm 0.03	(0.44)	0.37 \pm 0.02
Ba	(130)	99 \pm 2	67.5 \pm 2.1	63 \pm 0.1
La	(16)	10 \pm 0.3	5.1)	3.8 \pm 0.1
Ce**	(30)	63 \pm 38	9)	11 \pm 0.0
Pr**		3.1 \pm 0.05		1.0 \pm 0.01
Nd**	(12.0)	7.4 \pm 0.1		2.5 \pm 0.04
Sm**	(2.3)	1.6 \pm 0.02	(0.87)	0.44 \pm 0.004
Eu**	(0.5)	0.21 \pm 0.04	(0.17)	<0.15
Gd**	(1.9)	1.6 \pm 0.1		0.50 \pm 0.02
Tb**	(0.3)	0.14 \pm 0.02		<0.15
Dy**	(2.2)	1.4 \pm 0.01		0.39 \pm 0.02
Ho**		0.18 \pm 0.01		<0.15
Er**		0.85 \pm 0.01		0.20 \pm 0.01
Yb**	(1.1)	0.80 \pm 0.07		0.10 \pm 0.04
Lu**	(0.2)	0.04		<0.15
Hf**	(1.6)	2.0 \pm 0.04	(0.43)	0.51 \pm 0.03
Ta**	(0.4)	0.77 \pm 0.24		0.16 \pm 0.02
W	(0.8)	3.4 \pm 3.3	(0.48)	0.35 \pm 0.03
Tl**		0.59 \pm 0.01		0.18 \pm 0.004
Pb	12.4 \pm 0.6	11 \pm 0.2	3.67 \pm 0.26	3.9 \pm 0.3
Bi		0.17 \pm 0.02		<0.02
Th	4.5 \pm 0.1	3.2 \pm 0.1	1.342 \pm 0.036	0.95 \pm 0.01
U	1.28 \pm 0.02	1.1 \pm 0.03	0.436 \pm 0.012	0.27 \pm 0.01

number of measurement = 2.

* number of measurement = 1, measured by AAS, not certified.

** semi-quantitative analysis

되고 또 시료에 의한 기기의 오염도 커지므로 여기서는 이 방법을 택하지 않았다.

50배 희석한 용액을 주입하여 펄스계수모드로 얻은 스펙트럼에는 백금족원소와 같은 극미량 원소를 제외한 대부분의 원소에 대해 측정이 가능할수 있을 정도로 큰 신호가 나타났으나 실험당시 혼합 표준용액 제조가 가능한 30여 원소만 정량을 시도하였다. 측정시 내부표준물질로는 석탄에 극미량 들어있는 In과 Tm을 택하였다. In하나만 사용할수도 있으나 중원소에 대해서는 Tm을 사용하면 기기표류로 발생하는 오차를 더 줄일수 있었다.

정확도 : ICP-MS법에 의한 석탄 분석법의 정확도를 평가할 목적으로 미국 표준국의 석탄 SRM (NIST 1632a와 1632b)를 각각 2회씩 분석한 결과는 표 3과 같다. 비교할 목적으로 표에 보증값 또는 참고값을 함께 표기하였다. 표에서 보는바와 같이 ICP-MS 측정값은 As, Se, V 등 일부원소를 제외하고는 보증값이나 참고값과 비교적 양호한 일치를 보이고 있다. Ag, Ga, 희토류원소들은 반정량법으로 정량하였음에도 보증값이나 참고값과 양호한 일치를 보이고 있다. 가장 잘 일치 안 되는 원소로는 As, Se, V인데, 뒤에서 언급되는 바와 같이 분자이온의 간섭때문인 것으로 판단된다.

Na, Fe 등 몇몇 주성분 원소는 원자흡광분광법으로도 정량하였는데, 이 결과는 ICP-MS의 결과와 비교적 잘 일치하고 있다. 보증값이나 참고값이 없는 일부 미량원소에 대하여는 정확도를 직접 평가하기가 불가능하다. 그러나 석탄 표준기준물질들을 슬러리 형태로 분무하여 ICP-MS로 반정량한 결과 (Ebdon et al., 1988)와 잘 일치하는 것으로 보아 (그림 1), 이들의 분석결과도 비교적 정확한 것으로 판단된다.

검출한계: 바탕시험값에 대한 표준편차(standard deviation)의 2배에 해당하는 농도로 정의한 검출한계는 대부분의 원소에 대해 ppm이하로 거의 모든 원소의 정량이 가능할 정도로 우수하였다. 그러나 분자이온의 간섭이 심한 Fe, K, Cr, As 등과 같은 원소에 대해서는 검출한계가 상대적으로 높으나 이들은 석탄에도 높은 농도로 존재하기 때문에 석탄 분석에 검출한계가 문제되지는 않는다. 이 연구에서 정량을 시도한 50원소중 검출한계이하로 존재하는 원소는 Te, Lu 등 두 극미량 원소밖에 없다. 검지할만한 크기의 신호가 나타나지 않아 여기서 정량을 시도하지 않은(백금족 원소와 같은)극미량원소들은 정량에 검출한계가 제한요인으로 작용할 것이나, 희석배율을 줄이거나 농축을 하는 경우 이들의 정량도 가능할 것으로 판단된다.

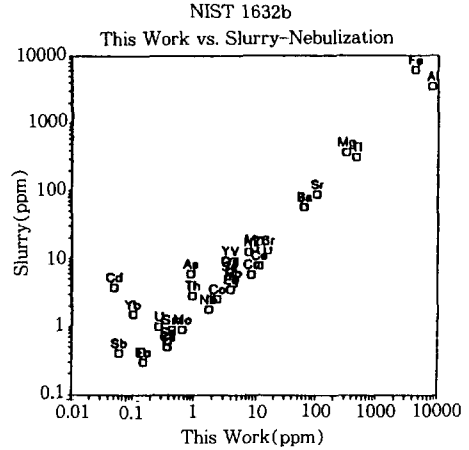


Fig. 1. Correlation of NIST SRM 1632b elemental abundances by this method with those by Slurry-Nebulization.

간섭효과 : ICP-MS측정과정에서 가장 간섭을 많이 받는 원소는 V, As, Se이며 이들은 각각 ClO^+ (51), $ArCl^+$ (75), $ArCl^+$ (77)의 분자이온과 겹치기 때문이다. 이 분자이온들은 용액에 들어있는 염화이온이나 과염소산이온이 플라즈마속에서 알곤과 반응하여 생성되는데, 염화이온과 과염소산이온은 석탄을 용해할때 사용한 HCl과 $HClO_4$ 이 남아있는 것들이다. 석탄분해액을 이온크로마토그래프로 분석한 결과 Cl^- 은 수십 ppm, ClO_4^- 은 수천 ppm 함유되어 있었다. 농도가 이와같이 높은 것은 이 실험에서 HNO_3 을 가지고 증발건조하는 과정을 반복하지 않았기 때문이다. 만일 이 과정을 수회 되풀이 하면 방해이온들의 농도를 어느정도는 줄일수 있겠으나 시료의 오염과 증발에 의한 손실의 위험성이 발생한다. 특히 높은 농도로 들어있는 과염소산이온은 음이온교환컬럼을 통과하여 쉽게 제거할수 있으나 음이온으로 존재하는 일부 원소의 손실도 발생하므로 이 연구에서는 더이상 검토하지 않았다.

3.2 석탄의 원소 분석

8개국에서 생산된 석탄 21종을 ICP-MS방법으로 원소 분석한 결과는 표 4와 같다. 표에는 각 원소에 대한 평균(기하)값과 농도범위만 나타내었다. 여기서 분석한 대부분의 석탄은 우리나라와 일본을 제외하고는 독립국가연합국, 중국, 미국, 호주, 남아공 화국, 캐나다 등 세계 주요석탄생산국에서 생산된 것이므로 이 분석값은 세계 석탄의 대표값으로 간주할 수 있을 것으로 판단된다. 실제로 이번 결과는 이미 보고된 미국 석탄의 평균값이나 세계평균값

Table 4. Results of coal analysis(range and geometric mean)

Element	Range		Geometric Mean ($\pm \sigma$)
	Min.	Max.	
Na	26 ~ 2700		430 \pm 780
Mg	50 ~ [2700]		[470 \pm 710]
	[170] ~ [21000]		[680 \pm 650]
Al	2300 ~ 48000		8400 \pm 11000
K	200 ~ 30000		1200 \pm 6800
Ti	260 ~ 3900		1100 \pm 890
Mn	6.7 ~ 130		28 \pm 38
	[15] ~ [160]		[47 \pm 41]
Fe	1200 ~ 11000		3600 \pm 3300
	[1500] ~ [13000]		[4400 \pm 3600]
V	3.0 ~ 27		11 \pm 9
Cr	1.3 ~ 67		15 \pm 19
Co	0.88 ~ 34		3.9 \pm 6.9
Ni	2.4 ~ 28		8.1 \pm 7.5
Cu	1.9 ~ 31		13 \pm 7.0
Zn	6.2 ~ 32		16 \pm 6.3
Ga	4.2 ~ 21		8.6 \pm 4.5
As	<0.50 ~ 36		4.1 \pm 8.7
Se	<0.20 ~ 11		1.4 \pm 1.9
Rb	1.0 ~ 110		5.5 \pm 26
Sr	15 ~ 1100		120 \pm 230
Y	1.7 ~ 29		7.1 \pm 6.8
Zr	13 ~ 160		52 \pm 40
Nb	0.71 ~ 11		3.7 \pm 2.2
Mo	0.60 ~ 3.4		1.4 \pm 0.77
Ag	0.02 ~ 0.41		0.09 \pm 0.09
Cd	<0.05 ~ 0.19		0.06 \pm 0.03
Sn	0.33 ~ 3.2		0.83 \pm 0.77
Sb	0.06 ~ 1.4		0.44 \pm 0.33
Te	<0.10 ~ 29		0.25 \pm 6.1
Cs	0.03 ~ 6.5		0.84 \pm 1.6
Ba	15 ~ 500		170 \pm 130
La	3.0 ~ 34		7.5 \pm 8.8
Ce	5.8 ~ 85		20 \pm 22
Pr	0.65 ~ 11		2.6 \pm 2.9
Nd	1.7 ~ 25		5.4 \pm 6.6
Sm	0.32 ~ 6.0		1.2 \pm 1.6
Eu	<0.12 ~ 1.0		0.24 \pm 0.27
Gd	0.33 ~ 6.0		1.3 \pm 1.6
Tb	<0.12 ~ 0.83		0.15 \pm 0.23
Dy	0.33 ~ 4.9		1.1 \pm 1.2
Ho	<0.13 ~ 0.99		0.20 \pm 0.25
Er	0.32 ~ 2.9		0.69 \pm 0.69
Yb	0.19 ~ 2.6		0.70 \pm 0.64
Lu	<0.14 ~ 0.40		0.10 \pm 0.12
Hf	0.44 ~ 5.5		1.7 \pm 1.3
Ta	0.06 ~ 0.81		0.24 \pm 0.18
W	<0.20 ~ 6.7		0.90 \pm 2.0
Tl	0.03 ~ 1.5		0.18 \pm 0.30
Pb	3.3 ~ 240		10 \pm 50
Bi	<0.01 ~ 0.44		0.16 \pm 0.14
Th	0.55 ~ 18		2.3 \pm 3.9
U	0.57 ~ 3.0		1.1 \pm 0.61

Values in parenthesis are obtained by AAS.

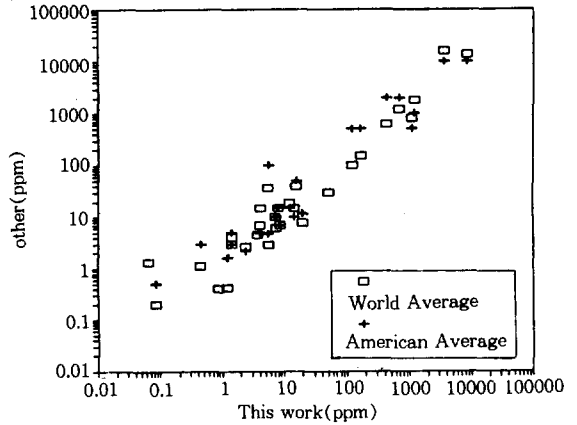


Fig. 2. Correlation of elemental abundances in coal obtained in this work with reported ones.

(U. S. National Committee for Geochemistry, 1980)와 비교적 양호한 일치율을 보이는데 (그림 2), 이 사실은 이 연구에서 얻은 석탄의 조성을 세계 평균 조성으로 간주해도 무방함을 의미한다. 그 중에서도 농도가 10 ppm 이상인 주원소에 대한 상관성은 매우 높는데 반해 농도가 1 ppm이하인 미량 원소에 대한 일치도는 매우 떨어진다. 미량원소의 경우 이번분석값이 보고된 값보다 상당히 낮게 나타났는데 어느값이 참값에 가까운지는 현재로는 판단할 수 없다. 왜냐하면 대부분의 미량원소에 대해 표준기준물에 대한 보증값이 없는 관계로 분석의 정확도 평가가 불가능하기 때문이다. 그러나 과거의 화학분석에서는 시료처리에 고순도 시약을 사용하지 않았고 또 시료도 청결후드속에서 다루지 않은 관계로 분석과정에서 오염이 발생하여 양의 오차가 발생하였을 가능성이 높다. 그럴 경우 기존자료를 바탕으로 석탄원소와 관련된 환경평가는 재검토되어야 한다.

4. 결 론

최근에 개발되어 미량분석에 많이 활용되고 있는 유도결합 플라즈마 질량분석법은 석탄분석에도 매우 유용하여 40여원소의 신속한 동시정량이 가능하다. 특히 내열성 원소와 중원소의 감도는 기존방법보다 월등적 우수해서 과거에 정량이 어렵거나 불가능했던 원소들도 쉽게 정량이 가능하다. ICP-MS로 정량이 어려운 원소로는 염소를 포함한 분자이온의 간섭을 많이 받는 As, Se, V 등이 있다. 이 연구에서 ICP-MS법으로 분석한 미량원소에 대한 결과와 기존자료간에 상당한 차이를 보이는 것은

고순도 시약과 청결기술을 사용하지 않고 얻은 기존 측정값에 양의 오차가 발생한 것으로 간주 된다. 이것이 사실일 경우, 기존자료를 바탕으로 산정한 석탄연소로부터의 미량원소 배출량은 실제보다 크게 산정되었음을 의미한다. 향후 보다 많은 석탄분석을 통해 이 문제의 해결이 요망된다.

〈사 사〉

“이 논문은 1990년도 연세대학교 학술연구비에 의하여 연구된 것입니다.”

참고 문헌

- Babu, S. P. (1975) Trace Elements in Feul, Adv. Chem. Ser. No 141, American Chemical Society, Washington D. C., 216.
- Bertine, K. K. and E. D. Goldberg (1971) Fossil Fuel Combustion and the Major Sedimentary Cycle. Science, **173**, 233-235.
- Billings, C. E. and W. R. Matson (1972) Mercury Emissions from Coal Combustion. Science, **176**, 1232-1233.
- Block, C. (1975) Determination of Lead in Coal and Coal Ashes by Flameless Atomic Absorption Spectrometry, Anal. Chim. Acta, **80**, 369-373.
- Bradshaw, D. and W. Slavin (1989) Rapid Slurry Analysis of Solid Coal and Fly Ash Samples, Spectrochim. Acta, **44B**, 1245-1256.
- Date, A. R. and A. L. Gray, Editor (1989) Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Blackie, Glasgow, UK, 1-46.
- Ebdon, L., M. E. Foulkes and G. M. Parry (1988) Direct Atomic Spectrometric Analysis by Slurry Atomisation; Part 7. Analysis of Coal Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, J. Anal. Atom. Spectrom., **3**, 753-761.
- Hashimoto, Y., and Y. Sekine (1990) Y. Tellurium in Environment, Bunseki, **2**, 111-117.
- Joensuu, O. I. (1971) Fossil Fuels as a Source of Mercury Pollution, Science, **172**, 1027-1028.
- Lehmden, D. J., R. H. Jungers, and R. E. Lee, R. E., Jr. (1974) Determination of Trace Elements in Coal, Fly Ash, Fuel Oil, and Gasolin-A Preliminary Comparison of Selected Analytical Techniques, Anal. Chem., **46**, 239-245.
- Long, G. L., and I. B. Brenner (1990) Analysis of Ceramic, Geological and Related Refractory Materials by Slurry Injection Mixed Gas Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, J. Anal. Atom. Spectrom., **5**, 495-499.
- Nriagu, J. O. (1979) Global Inventory of Natural and Anthropogenic Emissions of Trace Metals to the Atmosphere, Nature, **279**, 409-413.
- Nriagu, J. O. and J. M. Pacyna (1988) Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Nature, **333**, 134-139.
- Pearce, B. C., J. W. F. Hill, and I. Kerry (1990) Use of X-ray Fluorescence Spectrometry for the Direct Multi-element Analysis of Coal Powders, Analyst, **115**, 1397-1403.
- U. S. National Committee for Geochemistry (1980) Trace Element Geochemistry of Coal Resources, National Academy Press, Washington, D. C.
- Wilkinson, J. R., and L. Ebdon (1982) Determination of Volatile Trace Metals in Coal by Analytical Atomic Spectroscopy, Anal. Proc., 305-307.
- Woo, I. H., K. Watanabe, Y. Hashimoto. and Y. K. Lee (1987) Determination of Selenium and Tellurium in Coal by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Arsenic, Anal. Sci., **3**, 49-52.