

ICP-AES로 바나듐 측정을 위한 마이크로파 용해 장치를 이용한 오산화바나듐 용해

최광순* · 박양순 · 김연희¹ · 한선호 · 송규석

한국원자력연구원 원자력화학연구부, ¹파낙스이텍
(2010. 8. 13. 접수, 2010. 11. 16. 승인)

Dissolution of vanadium pentoxide using microwave digestion system for determination of vanadium by ICP-AES

Kwang-Soon Choi*, Yang-Soon Park, Yeon-Hee Kim¹, Sun-Ho Han and Kyuseok Song

*Nuclear Chemistry Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute,
1045 Daedeok-daero, Yuseong, Daejeon 305-353, Korea*

¹Panax E-tec, Yongsan-dong, Yuseong, Daejeon 305-500, Korea

(Received August 13, 2010; Accepted November 16, 2010)

요약: 황산 제조 및 그 외에 많은 유기화합물을 산화시키는 촉매제로 널리 이용되고 있는 공업용 오산화바나듐의 용해방법을 연구하였다. 오산화바나듐 시약은 왕수-H₂O₂-HF로 완전히 용해되었으나 판상 모양의 오산화바나듐 시료는 혼합산에 완전히 용해되지 않아 시료 전처리 방법을 확립할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 산 처리법과 용융법을 혼용한 방법 및 마이크로파 용해 장치를 이용한 용해법을 비교 분석하여 바나듐화합물의 용해성을 조사하였다. 바나듐 화합물은 왕수, 플루오르화수소산 및 과산화수소의 혼합산으로 녹이는 것이 최적이었으며, 두 용해 방법 중 마이크로파 용해 장치를 이용한 용해법이 분석의 신속성을 고려하면 보다 유용한 방법으로 판단되었다. 마이크로파 용해 장치로 용해한 다음 유도 결합 플라즈마 원자방출분광법으로 측정한 결과 바나듐산화물(V₂O₅) 함량은 97.9±0.9%이었다.

Abstract: Dissolution procedure of vanadium pentoxide, which is widely used as a catalyst for production of sulfuric acid or an oxide reaction of the numerous organic compounds, was investigated. Reagent of vanadium pentoxide was completely dissolved in aqua regia-H₂O₂-HF solution, but plate type of vanadium pentoxide sample was not clearly dissolved with mixed acids. Thus, in order to establish the dissolution procedure for plate type of vanadium pentoxide, the solubility of vanadium pentoxide was investigated through comparison of acid treatment-fusion and microwave digestion methods. The optimized acid for dissolution of vanadium compound was found to be mixing acids of aqua regia, H₂O₂ and HF. Acid-fusion and microwave digestion methods have a similar property in the solubility of vanadium compound, but the latter was more quick and convenient procedure. The content of vanadium pentoxide was found to be 97.9±0.9% using an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer after dissolution of a sample with the microwave digestion system.

Key words: Vanadium pentoxide, microwave digestion system, acid-fusion, ICP-AES

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-8149 Fax : +82-(0)42-868-8649

E-mail : nkschoi@kaeri.re.kr

1. 서 론

바나듐은 흰색의 부드러운 연성이 좋은 금속으로 질산 등과 쉽게 산성 산화물을 형성하여 오렌지색의 오산화바나듐(V_2O_5)과 진한 녹색의 삼산화바나듐(V_2O_3)으로 산화된다. 그리고 자연계에 존재하는 방사성 동위원소는 ^{50}V (0.25%) 및 ^{51}V (99.75%)으로 보고되고 있다. 생산된 대부분의 오산화바나듐은 철의 합금 및 페로바나듐(Fe-V)으로 가공하여 사용하거나, 공구강(tool steels)과 고속도강(high speed steels) 제조할 때 첨가제로 사용한다. 바나듐금속은 구조적 견고성 및 중성자흡수단면적이 작아 원자력분야에 유용하게 쓰인다. 또한 오산화바나듐은 접촉법으로 황산을 제조할 목적으로 원료물질인 SO_3 를 얻기 위하여 SO_2 를 공기와 반응하여 SO_3 로 산화시킬 때 촉매로 사용되거나, 나프탈렌이나 α -자일렌을 산화시켜 PVC 원료인 phthalic anhydride를 제조할 때 촉매로 사용된다¹. 일반적으로 강철에 바나듐을 소량만 첨가해도 그 강철은 표면구조를 미세하게 해 매끄러워지고 탄소와 반응해 탄화물을 만들어 단단하고, 충격이나 휘어짐을 유연하게 흡수하며, 쉽게 마모되지 않는다.

바나듐산화물은 +2가부터 +5가까지 알려졌으며, V_2O_2 , V_2O_3 , V_2O_4 및 V_2O_5 산화물의 색은 각각 회색, 검은색, 진한남색 및 yellow-red로 존재한다. 바나듐산화물 중에서 오산화바나듐이 가장 안정하며 따뜻한 공기와 접촉하면 산화물에 따라 빠르거나 느리게 오산화바나듐으로 산화된다.¹ 오산화바나듐은 염산이나 묽은 황산 및 알칼리용액에 대한 저항성이 있고, 질산 및 진한 황산에 대해 비교적 반응성이 높은 것으로 알려져 있다. 한편 유도 결합 플라즈마 원자방출분광법(ICP-AES)은 낮은 검출한계, 넓은 범위의 검정선의 직선성, 다원소 동시분석 및 낮은 매트릭스 간섭과 같은 장점 때문에 암석,² 합금,³ 지하수^{4,6} 및 식품^{7,8} 중의 금속 및 비금속 원소 정량에 많이 이용되고 있다. 고체 시료를 ICP-AES로 측정할 때 레이저 ablation 방법으로 시료를 주입하여 용해 과정 없이 바로 성분 원소 함량을 측정할 수도 있지만 일반적으로 ICP-AES로 정량하기 위해서는 먼저 고체 시료를 녹여 불용성 잔류물이 없는 투명한 용액으로 만들어야 한다.

본 연구에서는 공업용 오산화바나듐의 순도를 ICP-AES로 확인하기 위하여 오산화바나듐 시료의 용해방법을 검토하였다. 1:1 황산과 수 방울의 플루오르화수소산으로 V_2O_5 를 용해하는 방법이 알려져 있으나,¹ 황산은 점도가 높아 ICP-AES를 사용할 때 문제가 있으

므로 이 방법은 용해방법으로 고려하지 않았다. 불순물 때문인지 아니면 결정구조의 차이 때문인지 그 이유를 알 수 없지만 오산화바나듐 시약은 가열판에서 왕수- H_2O_2 -HF로 완전히 용해되었으나 판상 모양의 오산화바나듐 시료는 위의 혼합산으로 완전히 용해되지 않았다. 따라서 시료를 완전히 용해하기 위하여 첫 번째로 판상 모양의 오산화바나듐 시료를 왕수 및 과산화수소수와 함께 가열판 위에서 녹이고 불용성 잔류물에 플루오르화수소산을 첨가하여 실리카를 녹인 다음, 불용성 잔류물은 리튬염으로 용융하였다. 두 번째 방법은 밀폐된 용기를 사용하여 높은 온도와 압력을 유지할 수 있어 원소가 용해될 때 휘발을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 용해도 빨리할 수 있는 마이크로파 용해장치를 사용하였다. 마이크로파 용해장치를 사용하여 오산화바나듐 시료를 녹이기 위한 최적의 용해조건을 확립한 다음, ICP-AES 및 AAS으로 바나듐을 포함한 주성분 및 부성분 원소들을 정량하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 장치

ICP-AES는 순차형의 Horiba Jobin Yvon사 (Ultima 2 C, France) 제품을 사용하였으며, ICP-AES의 제원과 측정조건은 다른 논문⁹에 기술하였다. 190 nm 이하의 파장을 사용할 때 공기 중의 산소의 영향을 줄이기 위하여 분광기 내부는 질소로 퍼지하였다. 시료에 플루오르화수소산이 있으므로 Miramist 분무기를 사용하여 연동펌프로 주입하였고 플루오르화수소산에 견딜 수 있는 cyclonic 분무함과 sheath device를 사용하였다. 마이크로파 용해장치 및 AAS는 각각 Milestone사 (MLS-1200 MEGA, Italy) 제품과 Perkin-Elmer사 (AA400, USA)의 제품을 사용하였다. 황은 Eltra사 (CS800 Eltra, Neuss, Germany) 제품을 사용하여 고체 상태로 측정하였다. X-ray diffraction (XRD) 패턴은 Siemens사(D 5000, Germany) 제품을 $CuK\alpha$ ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$) 및 스캔속도 $2\theta=1.2^\circ/\text{min}$ 으로 사용하였다. 전기로는 Fisher Scientific사의 제품을 그리고 백금 도가니는 희성금속사의 제품을 사용하였다. 비커는 Nalge사의 Teflon PFA (perfluoroalkoxy) 재질로 용액이 없는 상태로 170°C 에서 60분 동안 가열하여도 변형이 일어나지 않는 100 mL 용량의 제품을 사용하였다.

2.2. 시약 및 표준 검정용액 제조

염산, 질산, 과산화수소 및 플루오르화수소산은

Merck사 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. Lithium tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)와 lithium metaborate (LiBO_2)가 50:50 (w/w)으로 혼합되어 있는 용제는 Chemplex사의 제품을, 그리고 공업용 오산화바나듐 시료는 우리부서에 의뢰한 것을 사용하였다. 시료를 용해한 다음 회수율을 측정할 때 바나듐산화물의 표준물을 구할 수 없으므로 Sigma-Aldrich사의 vanadium (V) oxide 시약 (98%+)을 시료와 동일 방법으로 용해한 다음 회수율을 측정하였다. 검정곡선을 그리기 위한 V, P, Si, Fe, Na 및 K의 표준용액은 모두 Spex사의 1000 mg/L의 제품을 사용하였다. 바나듐 표준용액은 100 mg/L을 그리고 Fe, P 및 Si은 각각 10 mg/L로 혼합되어 있는 용액을 만들어 두 점으로 검정곡선을 작성하였다. Na 및 K같이 이온화 에너지가 낮은 알칼리금속은 ICP-AES로 측정할 때 검출한계가 높기 때문에 AAS로 측정하였다. 검정곡선을 그리기 위한 Na 및 K 각각의 표준용액은 0, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 mg/L과 0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 mg/L로 만들어 다섯 점으로 검정곡선을 작성하였다. 또한 실험에 사용한 증류수 (distilled and demineralized water, DDW)는 Millipore Milli-Q를 통과한 2차 증류수로서 비저항이 18.2 M Ω ·cm 이상이었다.

2.3. 오산화바나듐(V_2O_5) 시료 용해

Fig. 1과 같은 판상 모양의 시료를 먼저 막자사발로 분쇄하고 오븐에서 건조한 다음, 바나듐 화합물을 녹이기 위하여 두 가지 방법으로 실험하였다. 첫 번째로 약 0.1 g의 시료를 Teflon PFA 재질의 비커에 넣고 왕수 16 mL와 과산화수소산 0.5 mL을 가하여 가열판 위에서 서서히 가열하여 용해시키고 실



Fig. 1. Photograph of the vanadium pentoxide sample.

Table 1. Operating conditions for microwave digestion systems

Step	1	2	3	4
Power (W)	250	400	650	250
Time (min)	5	5	5	5

온에서 비커를 식힌 다음 플루오르화수소산 0.5 mL을 가하여 실리카를 녹였다. 불용성 잔류물은 거름종이(Whatman No.42)로 걸렸다. 거름종이와 불용성 잔류물은 무게를 알고 있는 백금 도가니에 넣고 980 °C를 유지하는 전기로에서 강열하여 태운 다음, 불용성 잔류물의 양을 알기 위하여 실온까지 식힌 후 도가니를 포함한 무게를 측정하였다. 회화 잔류물은 0.5 g의 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: LiBO_2 (50:50, w/w)과 잘 섞은 다음, 1020 °C를 유지하는 전기로에 넣어 3-4시간 동안 용융시킨 후 묽은 질산(1:1, v/v) 40 mL로 녹이고 증류수로 50 mL가 되게 하였다.

두 번째로 약 0.05 g의 시료를 마이크로파 용해용 TFM (tetrafluorometoxil) 용기에 넣고 가열판 위에서 왕수 16 mL와 과산화수소산 0.5 mL을 서서히 가하여 용해시킨다. TFM을 실온까지 식힌 후 플루오르화수소산을 4방울(약 0.08 mL) 가하여 잘 섞은 다음, 이 용기를 마이크로파 용해장치에 넣고 Table 1과 같은 마이크로파 용해 조건에서 시료를 녹였다. 용기가 식은 다음 내용물의 녹은 정도를 관찰하고 완전히 녹은 것이 확인되면 50 mL 부피 플라스크로 옮기고 증류수로 50 mL가 되게 한 다음 바나듐을 포함한 성분원소를 ICP-AES와 AAS로 측정하였다.

2.4. 성분 원소의 파장선택

분석 파장이 분광학적 간섭을 받는지 확인하기 위하여 두 종류의 표준용액을 만들었다. 먼저 바나듐이 없이 Fe, P 및 Si은 각각 0.1 mg/L로 혼합된 표준용액을, 그리고 주성분인 V의 농도는 100 mg/L이고 Fe, P 및 Si은 각각 0.1 mg/L로 혼합된 표준용액을 제조하였다. 두 종류의 혼합표준용액을 각각 주입한 상태에서 각각의 원소에 대하여 2~3개의 분석파장의 스펙트럼을 얻은 다음 각 원소에 대한 두 스펙트럼을 비교하여 분광학적 간섭을 조사하였다. 원소에 따라 각각 다르지만 분석 파장의 좌우 각각 0.035 nm 범위 내에서 조사하였으며, 적분시간은 0.2 초/스텝, 스텝의 크기는 0.003 nm이었다. 이러한 파장 조사 결과는 알맞은 파장선택과 바탕 값 위치를 정하는데 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 피장 선택

바나듐 화합물의 주성분 및 부성분 원소의 함량을 측정하는데 사용한 파장을 Table 2에 나타내었다. 바나듐은 Table 2에 나타내었듯이 2개의 파장을 사용하여 측정하였다. 주성분 원소인 바나듐이 부성분 원소의 파장에 미치는 분광학적 간섭은 나타나지 않았다. 용해된 시료의 부성분 원소인 Fe, K, Na, P 및 Si의 농도는 대부분 미량이였다. 따라서 주성분 원소로부터 매트릭스 간섭을 줄이기 위해 Fe, P 및 Si의 표준 검정용액을 제조할 때 바나듐 표준용액을 시료 속에 용해된 바나듐 농도와 동일하게 각각의 표준 검정용액에 첨가하여 제조하였다(matrix matching).

3.2. 오산화바나듐 용해

시약을 가열판과 마이크로파 용해장치 두 가지 방법으로 용해하였다. 오산화바나듐 시약은 왕수를 가하고 가열판에서 가열하면 천천히 반응하여 완전히 용해되어 용액의 색은 갈색에서 짙은 파란색으로 변하였다. 0.05~0.1 g 범위의 오산화바나듐 시약(98%)은 왕수만 사용하여도 가열판 가열로 완전히 용해되었다. 두 번째 방법은 왕수-과산화수소-플루오르화수소산을 차례로 가하여 반응시킨 다음 마이크로파 용해장치로 용해하였다. 시약을 두 방법으로 용해하고 바나듐 함량을 ICP-AES로 각각 측정하여 오산화바나듐으로 계산한 다음 절대오차를 산출하여 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Wavelength selected for the determination of major and minor elements

Element	Wavelength (nm)	Element	Wavelength (nm)
Fe	238.204	Si	212.410
K	766.490	V	290.882
Na	589.695	V	294.402
P	177.440		

Table 3. Analytical results for the reagent of vanadium (V) oxide made by Aldrich Co

Experimental Method	V ₂ O ₅ (%)		
	Reagent		Absolute error (%)
	Prepared	Found*	
Acid digestion by hot plate	98.0	97.3±0.0	0.7
Microwave digestion systems	98.0	97.7±0.4	0.3

*n = 3



Fig. 2. Photograph of the vanadium pentoxide sample grinded.

Table 3에서 알 수 있듯이 두 가지 용해방법으로 용해한 다음 측정된 바나듐 결과는 커다란 차이가 없었다.

관상 모양의 시료는 Fig. 2와 같이 막자사발로 곱게 갈아 사용하였으며, 육안으로 관찰한 결과 시료의 분말 크기는 vanadium (V) oxide 시약보다 더 작았으나 입자크기는 측정하지 않았다. 분말로 만든 시료 0.1 g을 비커에 넣고 왕수-과산화수소-플루오르화수소산을 순차적으로 사용하여도 완전히 용해되지 않았다. 즉 왕수를 가하고 가열하면 격렬하게 반응하여 짙은 파란색으로 되었으나 녹지 않은 잔류물이 관측되었다. 미세하게 남은 불용성 잔류물을 용해하기 위하여 과산화수소를 가한 결과, 짙은 파란색에서 갈색으로 변하면서 격렬히 반응하였으며, 반응시간이 경과할수록 과산화수소를 가하기 전의 색으로 환원되었다. 미세한 입자가 육안으로도 관찰되었으므로 식은 다음, 플루오르화수소산 0.05 mL을 가하여 하루 동안 방치하였으나, 완전히 용해되지 않았다. 남은 불용성 잔류물은 백금도가니로 옮기고 용융한 다음 질산으로 용해하였다. 요약하면 0.1 g의 오산화바나듐 시약(98%)은 왕수만 사용하여도 가열판 가열로 완전히 용해되었으나, 시료는 무게를 0.05 g으로 줄여도 불용성 잔류물이 없는 투명한 용액을 얻을 수 없었다.

오산화바나듐 시료 0.1 g을 가열판을 이용한 산 및 용융으로 용해한 각각의 용액 중의 주성분 및 부성분 원소를 ICP-AES와 AAS로 측정된 결과, 바나듐의 경우 약 94.6%가 산에 녹았고 약 5.4%가 용융으로 녹았으며, 나머지 원소들은 대부분 산에 녹았다(Table 4). Table 4에서 알 수 있듯이 이와 같이 시료를 산으로 용해시킨 후 불용성 잔류물을 용융하면 투명한 용액을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 용제의 양을 줄일 수

Table 4. Analytical results of the vanadium (V) oxide sample using acid digestion and fusion dissolution methods

Element	Measured value ^c		
	Acid digestion	Fusion dissolution	Total
Fe ₂ O ₃ (%) ^a	0.33±0.01	0.01±0.00	0.34±0.01
SiO ₂ (%) ^b	0.36±0.02	0.02±0.00	0.38±0.02
P ₂ O ₅ (%) ^b	0.05±0.00	0.05±0.00	0.10±0.00
V ₂ O ₅ (%) ^b	92.85±0.39	5.28±0.19	98.13±0.58

^an = 3^bn = 2^cStandard deviation

있기 때문에 과량의 용제를 사용할 때 발생하는 불순물에 의한 오염과 ICP-AES로 측정할 때 EIE (easily ionizable elements) 간섭을 피할 수 있는 장점이 있다. 그러나 본 용해 방법은 마이크로파 용해장치를 사용할 때 보다 시간이 많이 소요되었을 뿐만 아니라 과량의 용제를 사용하기 때문에 시료의 용해 방법으로 적당하지 않았다.

가열판에서 혼합산(왕수-과산화수소-플루오르화수소산)으로 용해할 때 시료가 완전히 용해되지 않았으므로 가열판 용해에서와 같은 혼합산을 사용하여 마이크로파 용해장치로 용해하였다. 가열판 시료처리와 동일하게 시료의 양은 0.1 g을 사용하여 가열판에서 시료와 혼합산을 미리 반응시키지 않고 Table 1의 조건에서 마이크로파 용해장치로 용해하였다. 그 결과 시료는 완전히 녹지 않았을 뿐만 아니라 불용성 잔류물의 양도 가열판으로 용해하였을 때와 견주어 더 많았다. 남은 잔류물을 백금도가나기로 옮기고 용융법으로 용해한 다음, 용융 용액과 위의 산으로 용해한 용액 각각을 ICP-AES로 바나듐을 측정된 결과, 오산화바나듐의 약 44% 정도가 용융으로 용해된 것을 확인할 수 있었다(Table 5). 따라서 시료를 마이크로파 용해장치로 완전히 용해하기 위하여 시료의 양을 0.05 g으로 줄였으며, 이 장치를 작동하기 전에 시료와 혼합산을

Table 5. Analytical results for the vanadium (V) oxide sample dissolved with microwave digestion systems and fusion dissolution

Element	Measured value*		
	Microwave digestion	Fusion dissolution	Total
V ₂ O ₅ (%)	56.18±0.10	43.77±0.25	99.95±0.35

*n = 3, standard deviation

가열판에서 먼저 반응시키고 장치를 작동하여 완전히 용해할 수 있었다. 요점은 마이크로파 용해장치를 사용할지라도 시료를 완전히 용해하기 위하여 시료 사용량에 제한을 받아야 한다는 것이다.

요약하면 가열판으로 용해하는 방법은 시료의 양을 0.05 g으로 줄여도 투명한 용액을 얻을 수 없는 반면에, 마이크로파 용해장치는 시료의 양을 0.05 g 사용하면 휘발성 원소의 손실 없이 완전히 용해할 수 있었다. 오산화바나듐 시약 0.1 g은 왕수만 사용하여 가열판으로 가열만 하여도 잘 용해되었다. 마이크로파 용해장치로 용해할 때 시료와 산의 격렬한 반응에 의한 용기 내의 압력 증가 때문에 안전밸브가 터져서 휘발성 원소가 휘발하거나, 반응시간 부족으로 완전히 용해되지 않을 경우도 있으므로 가열판에서 시료와 혼합산을 미리 반응시키고 마이크로파 용해장치를 사용하는 것이 더 효과적인 방법인 것을 알 수 있었다.

3.3. 오산화바나듐 시료 중 성분원소 정량

시료 중의 바나듐 함량을 ICP-AES로 측정된 다음 바나듐화합물로 계산할 때 바나듐이 어떤 화합물로 존재하는지 확인하기 위하여 시료의 XRD를 측정하여 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 측정된 XRD 패턴은 joint committee on powder diffraction standards (JCPDS) powder diffraction file (PDF)의 데이터베이스에 등록된 V₂O₅와 많은 피크들이 일치하였으므로 시료의 바나듐은 오산화바나듐 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다(JCPDS PDF no. 41-1426).¹⁰ 따라서 ICP-AES로 측정된 바나듐을 Table 4~5에서와 같이 오산화바나듐으로 계산하여 표시하였다. 한편 Fig. 3에서 2θ가 12.0°, 17.8~18.6°, 27.0°, 27.5~29.1°인 원으로 표시한 피크들은 JCPDS 라이브러리의 V₂O₅ 화합물에서 나타나지 않았으나, JCPDS 라이브

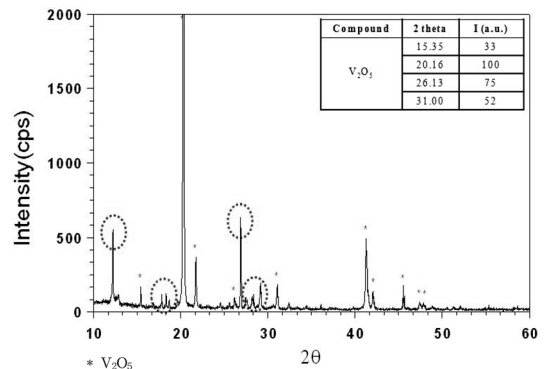


Fig. 3. XRD patterns of the vanadium pentoxide sample.

러리에 수록된 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ 화합물의 2θ 값인 12.1°, 18.6° 및 29.1°와 일치하였다. 따라서 XRD 및 성분원소 측정 결과로부터 시료는 V_2O_5 와 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ 가 혼합되어 있는 것으로 추정된다.

시료 중 V_2O_5 와 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ 의 혼합비는 불순물로 존재하는 Fe, K, P 및 Si 함량을 무시하고 Na 분석결과인 0.61%만 고려하여 계산할 때 약 15%는 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ 로 그리고 나머지 85%는 V_2O_5 로 존재하는 것으로 추정된다. ICP-AES로 측정한 시료 중 바나듐의 함량은 54.85%이므로 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ 및 V_2O_5 가 1:5.7의 비율로 존재한다고 가정할 경우 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ 는 15.3% 그리고 V_2O_5 는 83.2%로 전체 바나듐화합물 함유량은 98.5%이며, 모두 V_2O_5 로 존재한다고 가정할 때 계산한 값은 97.99%이다. 따라서 두 값의 차이는 표준편차 범위 이내인 0.6%이므로 바나듐 함량을 계산할 때 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ 의 존재를 고려할 경우와 고려하지 않았을 경우에 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. 정리하면 바나듐을 바나듐화합물로 계산할 목적으로 측정한 XRD 결과로부터 시료와 시약의 용해도 차이의 원인은 각각의 결정 구조 차이 때문인지 아니면 시료 중의 불순물 함유로 인한 V_2O_5 외에 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ 와 같은 다른 화합물이 존재하기 때문인지, 또는 앞의 두 가지 모두 때문인지 그 이유를 알 수 없었다. 그러나 시료가 완전히 용해되지 않는 이유는 앞서서도 설명하였듯이 시료를 분쇄하여 분말 형태로 사용하였으므로 시료입자 크기에 따른 용해 속도 효과는 없는 것으로 사료된다.

마이크로파 용해장치를 이용하여 시료를 용해한 다음 ICP-AES 및 AAS로 측정한 성분원소 분석결과는 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 알 수 있듯이 바나듐 원소의 측정값은 산 처리와 용융법을 혼용한 방법의 결과(Table 4)와 견주어 비슷하였다. 그러나 부성분

Table 6. Analytical results for the vanadium (V) oxide sample dissolved with microwave digestion systems

Element	Measured value ¹
Fe_2O_3 (%)	0.38±0.00
K_2O (%)	0.57±0.01
Na_2O (%)	0.82±0.02
P_2O_5 (%)	0.16±0.01
S(%) ²	0.01±0.00
SiO_2 (%)	0.49±0.00
V_2O_5 (%)	97.9±0.9
Total	100.33±0.94

¹n = 2, standard deviation

²By carbon and sulfur analyzer

Table 7. Summary of analytical results for the reagent of vanadium (V) oxide and sample

Dissolution Method	V_2O_5 (%)		Sample*
	Reagent		
	Prepared	Found*	
Acid digestion and fusion dissolution	98.0	97.3±0.0	98.1±0.5
Microwave digestion systems	98.0	97.7±0.4	97.9±0.9

*n = 2, standard deviation

원소들의 함량은 마이크로파 용해장치로 용해한 다음 측정한 결과가 산 처리와 용융법을 혼용한 방법의 결과보다 약 10.5~37.5% 높게 측정되었다. 이 원소분석 결과 중 주성분 원소인 바나듐의 측정값을 시료 및 오산화바나듐 시약(98%)에 대해 두 가지 용해법으로 실험하여 측정한 값을 Table 7에 요약하였다. 산-용융 및 마이크로파 용해장치의 용해 방법에 따른 오산화바나듐의 측정 결과는 상대표준편차가 각각 0.51 및 0.92%로 모두 낮은 값을 보여주었으며, 바나듐산화물의 무게 백분율도 각각 98.1±0.5 및 97.9±0.9%로 유사한 값을 나타내어 신뢰할 수 있는 분석결과로 사료된다. 또한 측정한 원소들의 산화물 무게 백분율의 합이 100.33%로 100%에 근접하므로 측정결과에 대한 신뢰도도 양호하다고 판단되었다.

결론적으로 산 처리법과 용융법을 혼용한 용해법은 마이크로파 용해장치를 이용한 방법과 견주었을 때 바나듐산화물의 측정값이 유사한 결과를 나타내었다. 그러나 분석의 신속성 및 용제 중의 붕소 오염을 고려하면 마이크로파 용해장치를 이용한 용해법이 보다 유용한 방법으로 판단되었다. 그 이유는 사용한 용제 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{LiBO}_2$ (50:50, w/w) 0.5 g 중 붕소의 양이 약 100 mg이므로 고농도의 붕소 주입으로 인한 ICP-AES의 시료도입 부분 및 플라즈마 토치를 오염시키기 때문이다. 일반적으로 붕소는 ICP-AES로 측정할 때 메모리 효과가 매우 큰 원소 중의 하나이다. 고농도의 붕소를 주입한 다음 묽은 암모니아 용액을 주입하여 장시간 동안 분무기, 분무함 및 토치를 세척하여도 수십 ng/mL 수준의 붕소를 측정할 수 없기 때문에 고농도의 붕소 용액을 가능한 주입하지 않아야 한다.

4. 결 론

황산 제조 및 그 외에 많은 고분자 유기화합물을

산화시킬 때 촉매로 쓰이는 오산화바나듐의 순도를 ICP-AES로 확인하기 위하여 마이크로파 용해장치를 이용한 용해법을 확립하였다. 용매는 왕수, 과산화수소 및 플루오르화수소산의 혼합산이 최적이었다. 마이크로파 용해장치로 시료를 용해할 때 가열판에서 시료와 혼합산을 미리 반응시키고 마이크로파 용해장치를 사용하는 것이 더 효과적인 방법임을 확인하였다. 용해한 시료를 ICP-AES로 측정하였을 때, 오산화바나듐의 함량은 $97.9 \pm 0.9\%$ 이었다. 용액에 플루오르화수소산이 있으므로 ICP-AES로 원소를 측정할 때 시료 도입 장치인 분무기와 분무함은 플루오르화수소산에 견딜 수 있는 부품을 반드시 사용해야 한다. 그러나 유리 분무기 및 유리 분무함을 사용하려면 플루오르화수소산 함량은 0.1%를 초과하지 않는 것이 바람직하다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 출연금 주요사업의 일환으로 수행하였음.

참고문헌

1. J. S. Fritz, H. R. Grady, R. E. Harris, W. H. Hartford, E. A. Hausman, T. J. Walsh and M. M. Woyski, "Treatise on Analytical Chemistry Part II Analytical Chemistry of the Elements Section A Systematic Analytical Chemistry of the Elements", Vol 8, 180-196, Interscience Publishers, U.S.A., 1963.
2. M. S. Navarro, H. H. G. J. Ulbrich, S. Andrade and V. A. Janasi, *J. Alloy Compd*, **344**, 40-45(2002).
3. L. Pengyu, L. Na, S. Rongzhen, L. Bing and W. Xing, *J. Rare Earth*, **25**, 377-380(2007).
4. T. Pasinli, A. E. Eroglu and T. Shahwan, *Anal. Chim. Acta*, **547**, 42-49(2005).
5. M. Zougagh, A. G. Torres and J. M. C. Pavon, *Talanta*, **56**, 753-761(2002).
6. M. Zougagh, A. G. Torres, E. V. Alonso and J. M. C. Pavon, *Talanta*, **62**, 503-510(2004).
7. I. Sarudi, J. Kelemen, *Talanta*, **45**, 1281-1284(1998).
8. E. J. dos Santos and E. de Oliveira, *J. Food Compos. Anal.*, **14**, 523-531(2001).
9. K.-S. Choi, C.-H. Lee, J.-G. Kim, W.-H. Kim and J.-G. Kang, *Talanta*, **71**, 662-667(2007).
10. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) Powder Diffraction File (PDF) Database, Published annually by the International Center for Diffraction Data, U.S.A.