

ICP-AES와 MIBK 용매를 이용한 광물중의 금 분석

임헌성 · 이석근*

한국화학연구원 화학분석센터
(2007. 9. 12. 접수, 2007. 10. 29. 승인)

Determination of gold concentration in ore by ICP-AES with MIBK

Heon-Sung Lim and Sueg-Geun Lee*

Center for Chemical Analysis, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-606, Korea

(Received September 12, 2007; Accepted October 29, 2007)

요 약: ICP-AES를 이용하여 금을 분석할 때 감도가 가장 우수한 242.795 nm 파장은 분광학적 간섭을 일으키는 망간, 크롬, 코발트, 철 등의 원소들 때문에 광물에서 금의 분석은 불가능하다. 여기에서는 이들 원소들을 정량적으로 분리하는 분리방법을 연구하였다. 광물에서 금을 분리하기 위하여 광물을 용해한 산 용액에 MIBK 용매를 사용하여 정량적으로 추출하였다. 이때 질산과 염산의 혼산과 MIBK/n-hexane의 혼합용매는 효율적으로 금을 추출할 수 있었으며, 회수율은 97.5 % 이상이었다.

Abstract: The 242.795 nm on ICP-AES for the gold analysis was the most sensitive wavelength which was also interfered severely by the spectra of other metal ions such as manganese, chromium, cobalt, and iron. In order to analyze the gold in ore, the gold must be separated from the interfering ions. The best solvent for separation of gold in ore solution was 10 % n-hexane contained MIBK mixed solvent. The gold recovery was 97.5 % from mixed metal solution contained about 2 M HNO₃ and 0.5 M HCl.

Key words : gold, ore, MIBK, ICP-AES

1. 서 론

지각에 있는 금의 평균 농도(clark value)는 4 ng/g이며, 일반적으로 기대되어 시굴된 금 광물에 함유되어있는 금의 농도는 $\mu\text{g/g}$ 이하로서, 유도결합 플라즈마 방출분광법(ICP-AES)을 이용한 직접적인 분석은 감도 상으로 불가능하거나 또는 많은 오류를 범할 수 있으므로 주의를 기울여야 한다.^{1,2} 지질시료 및 환경

시료에 함유되어 있는 미량원소를 분석하는데 있어서 매우 감도가 좋으며 또한 넓은 분석범위, 다원소 동시 분석 등 많은 장점을 가진 분석방법이다. 이런 장점으로 인하여 원소분석에서의 가장 큰 사용빈도에도 불구하고, 대량 매질속의 미량성분에 대한 직접적인 분석에는 분광학적 간섭 등으로 인한 문제점을 내포하고 있다.^{3,4}

242.795 nm 파장은 금 분석을 할 때 감도가 가장

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-860-7710 Fax : +82-(0)42-860-7794

E-mail : leesg@kricr.re.kr

좋은 방출파장이며, 267.595 nm 파장의 감도보다 우수하므로 미량 분석을 할 때는 242.795 nm의 파장을 사용하여야 한다. 그러나 242.795 nm에서 망간, 철, 크롬 및 코발트 등은 직접적으로 해당 파장의 위치에 봉우리로 나타나거나 또는 바탕값을 왜곡시킴으로써 매우 중대한 분석오차를 유발하게 된다.^{1,3,11} 특히 광물에 함유되어 있는 금의 농도는 미량이지만 광석 특성상 영향을 주는 다른 원소들의 농도는 이에 비해 매우 크기 때문에 스펙트럼의 왜곡을 초래하게 된다.

따라서 금의 스펙트럼에 영향을 주는 원소들을 제거하거나 또는 시료용액으로부터 금 이온을 선택적으로 분리하는 방법 즉, 분석기기에 의한 분석을 하기 전에 분리작업의 전처리를 하는 것은 매우 중요하며 이에 대한 많은 연구들이 진행되어져 오고 있다. 매질로부터 금을 선택적으로 분리하는 방법에 대한 연구들은 착물을 형성시킬 리간드로 Silica의 표면을 개질시킨 다음 선택적 흡착제로 사용하거나,^{2,5,6} 새로운 이온 교환수지를 제조하여 원하는 이온을 분리시키며^{3,4,7-11} 또는 특정 매질중의 금을 착물 형성 시약을 이용하여 착물을 형성하게 한 다음 용매로 추출하는 방법,¹²⁻¹⁷ 용매 추출법을 대체할 새로운 분리방법인 emulsion liquid membrane 법을 이용하는 방법¹⁸⁻²¹과 Te 또는 SnCl₂를 이용한 공침법^{22,23} 등이 있다.

흡착과 이온교환에 의한 분리방법은 조건을 최적화시키는 것이 매우 어렵다. pH 조건이 정해진다고 하더라도 매질의 종류 및 농도에 따라 별도의 조건을 최적화시키는 것이 필요하다. 흡착제 및 이온교환수지 등도 높은 선택성이 요구되며 흡착 및 이온교환 속도 그리고 성능 등의 선결조건이 필요하며, 흡착 및 이온 교환후의 분석원소의 회수도 별도의 정량적인 방법이 설정되어야 한다. 착물의 형성과 이의 용매추출도 선택성 등 해당 시료에 대한 조건의 최적화가 필요하며, Te 등을 이용한 공침법도 공침되는 다른 이온에 의한 방해영향에도 주의를 기울여야 한다. 이것은 분석 목적 원소의 농도는 극미량인 반면 방해 매질의 이온 농도는 매우 높기 때문이다.

본 실험에서는 염산 산성 용액중의 금 이온을 MIBK(methylisobutylketone) 유기용매와 선택적으로 착물 $\{[(MIBK)_4H]^+AuCl_4^-\}_{org}$ 을 형성하고 수용액 층에서 동시에 유기용매 층으로 추출되는 현상을 이용하고자 하였다. 즉, ICP-AES를 이용하여 분석을 할 때 발생하는 방해원소에 의한 분광학적 간섭 현상을 제거함과 동시에 극미량으로 함유되어 있는 농도를 분석농도 범위로 농축함으로써, 보다 정확하게 복잡한

매질의 광물 중에 함유되어 있는 금의 함량을 분석하기 위한 방법을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

본 실험에 사용된 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광분석기(ICP-AES)는 프랑스 Jobin-Yvon 사의 JY Ultima-C 모델로 작동 조건을 최적화하여 사용하였다. 질산(69.0-71.0%, electronic grade)과 염산(36.0-38.0%, electronic grade)은 동우 화인켐의 제품을, 불산(electronic grade)은 동양화학의 제품을 사용하였다. MIBK(methylisobutylketone)는 특급시약(Kanto, Japan)을, chloroform은 HPLC grade(B & J, USA), 그리고 n-hexane은 HPLC grade(Mallinckrodt, USA)를 사용하였다. 실험에 사용된 물은 Millipore Milli-Q를 2차 통과한 탈 이온수로서 비저항이 18.2 MΩ/cm 이상인 것을 사용하였다. 그리고 회수율 및 매질에 대한 영향을 관찰하기 위하여 첨가한 중금속 용액은 Merck사 표준 용액(1000 µg/mL)을 사용하였다. 그리고 실제 시료는 금의 함유량이 경제성 있게 함유되어 있다고 기대되어 수입된 광물시료를 사용하였다. 광물 시료는 막자 사발을 사용하여 미세하게 분쇄한 다음, 0.16 mm 표준체(100 메쉬)를 통과한 분말로 제조하였다. 이 분말에 불산을 가하여 용해하고 규산질을 휘발 제거한 다음 건조 후, 질산과 염산의 혼산을 이용하여 잔류물을 용해하였으며, 유기용매로 용액중의 금을 선택적으로 분리하기 위한 전처리 용액으로 하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 용매 추출할 때 산에 따른 방해원소의 영향 방해원소 즉, Mn, Cr, Co, Fe의 이온이 질산과 염산 산성에서 금과 착물을 형성하는 유기용매인 MIBK에 의한 추출 가능 정도를 비교하여 산의 종류와 농도를 정하고자 하였다. 추출조건에서 MIBK와 금의 이온은 착물을 형성하게 되어 금은 추출되어지고 나머지 방해 이온은 그대로 잔류하게 된다. 따라서 추출된 금 이온만 ICP-AES로 분석을 하게 되어 방해이온에 의한 분광학적 간섭을 배제하기 위함이다. 질산과 염산을 5 M까지 농도를 변화시키고, 방해원소의 농도를 100 µg/mL로 한 다음 총 10 mL로 하였다. 여기에 MIBK 5 mL를 가하여 vortex mixer로 혼합 추출한 다음, 수용액 중의 중금속 농도를 측정하여 추출율을 확인하였다. 금 이온만 추출되고 중금속들에 대한 추출

은 이루어지지 않는 산의 조건을 선택하였다.

2.2.2. 용매에 따른 추출율 비교

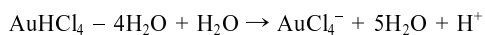
방해 중금속 이온의 추출율이 저조한 산 용액 조건에서 유기용매에 따른 금의 추출율을 비교하였다. 금은 1 µg/mL 농도로 하였고 중금속의 농도는 각 원소마다 100 µg/mL, 총 부피는 50 mL로 하였으며, 추출 용매는 MIBK : chloroform, MIBK : n-hexane를 10 : 0, 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5의 비율로 하여 총 10 mL로 한 다음, 혼합된 중금속 용액에 가한 후 vortex mixer에 의해 강렬하게 약 2 분간 혼합 추출하였다. 추출한 다음 정치시켜 수용액과 분리된 두 층 중 용매 층에서 6 mL를 취한 후 증발 건조하였다. 이때 착물 형성으로 인하여 용매가 제거가 된 후에도 잔류물이 남아 있으면 약 500°C에서 회화시켰다. 여기에 왕수(HCl:HNO₃=3:1)를 가하여 추출된 금을 용해하고 부피를 10 mL로 한 다음, 금 농도를 분석하여 추출율을 확인하였다. 이때 추출되어 확인된 농도에 10/6을 곱하여 회수하지 못한 용매 부피에 대한 보정을 하였다. 이렇게 얻어진 회수율로 적당한 용매조건을 선정하였다.

3. 결과 및 고찰

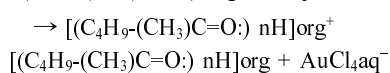
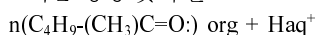
3.1. 산에 의한 영향

염산 산성에서 금은 AuCl₄⁻의 음이온 착물로 존재한다. 이러한 금을 추출하기 위한 용매로 산소의 비공유 전자쌍을 가지고 있는 MIBK 분자는 산성 용액에서 양성자(H⁺)를 얻고 따라서 AuCl₄⁻와 반응하게 된다.¹⁸⁻²¹ 그리고 이것은 수용액에서 유기용매인 MIBK 용매 층으로 추출되므로 다른 복잡한 매질과 분리되어지고 또한 농축되어지므로, 미량 금의 농도를 다른 분광학적 방해영향을 제거하여 보다 정확한 분석을 할 수 있다. 예상되어지는 금의 AuCl₄⁻와 MIBK 용매와의 반응 메커니즘은

- 금의 이온화:



- 착물 형성 및 추출:



로 알려져 있다.²¹

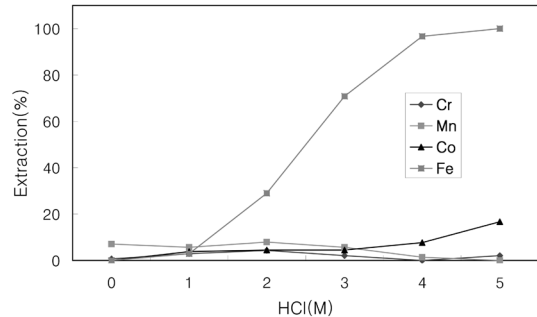


Fig. 1. Extraction of spectrally interfering metal ions on gold analysis by MIBK depending on the hydrochloric acid concentrations (each metal ion 100 µg/mL).

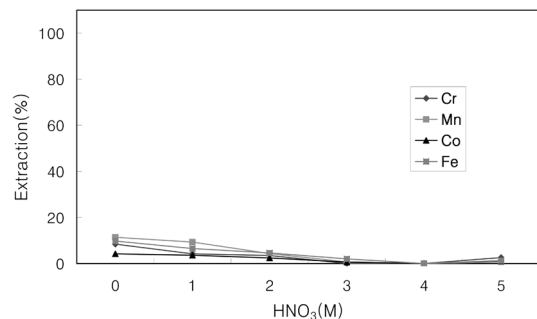


Fig. 2. Extraction of spectrally interfering metal ions on gold analysis by MIBK depending on the nitric acid concentrations (each metal ion 100 µg/mL).

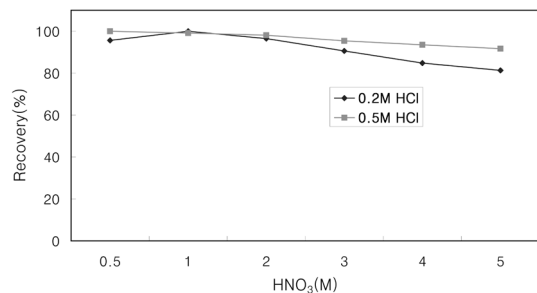


Fig. 3. Extraction of gold in mixed metal ion(Mn, Cr, Co, Fe) solutions by MIBK : n-hexane solvent depending on the acid conditions(each metal ion 100 µg/mL).

그러나 염산 산성에서의 추출은 목적 원소인 금만 추출되는 것이 아니라 방출분광법에 의한 분석을 할 때, 분광학적으로 방해영향을 미치는 다른 원소들까지 추출되어지므로 별도의 효과적인 추출 조건을 강구하여야 한다. Fig. 1~3에서와 같이 직접적으로 방출분광법에 영향을 미치는 방해원소들로 Mn, Cr, Co, Fe에 대한 추출 경향을 염산과 질산 그리고 염산과 질산의 혼합 산 용액에서 비교 실험을 하였다.

Fig. 1에서와 같이 염산 산성에서는 철을 제외하고는 대부분의 중금속이온의 경우 20% 미만의 추출율을 나타내었으나, 철 이온의 경우, 염산 1 M 농도 이상에서 추출이 시작되어 5 M 농도에서는 대부분이 추출되었다. 이것은 복잡한 매질 중에서 금 이온만 선택적으로 분리하기 위한 추출 작업에 동시에 추출되어지는 것으로, 1 M 이하의 염산 농도에서 추출하여야 동시에 추출되어지는 것을 피할 수 있다는 것을 나타내고 있다. 따라서 Fig. 1에서 나타난 바와 같이 염산 농도는 1 M 이하로 하는 것이 방해이온을 효과적으로 제거할 수 있었다.

Au의 가장 감도가 우수한 파장인 242.795 nm에 가장 강하게 영향을 주는 방해이온은 망간 이온으로써 수 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도에서도 영향을 미치지만 다행히도 본 실험의 추출조건에서는 금과 동시에 추출이 거의 이루어지지 않았다. 그러므로 망간 이온의 방해영향은 본 추출실험에 의한 분리에서 금 이온과 완벽하게 분리를 할 수가 있어 방해영향을 제거할 수 있었다. 이온의 종류에 따라서 매질의 농도가 일정농도 이하로 이루어지지 않으면 플라즈마에 의한 원자의 방출 분광이 이루어질 때 분석원소인 금과 같이 방출 분광되어 분광학적인 방해가 일어날 뿐만 아니라, 바탕값을 상승시키기도 하고 봉우리의 위치를 이동시킴으로서 정확한 분석결과를 도출하는데 허용할 수 없는 정도의 오차를 유발하여 여러 가지 문제를 야기한다.

Fig. 2의 질산 용액에서는 실험 농도인 5 M 이하에서 이온들은 10% 미만의 추출율을 나타내고 있다. 질산 산성용액에서의 중금속은 MIBK의 용매에 의한 추출이 거의 이루어지지 않는 것을 나타내고 있으므로 질산에 의한 추출문제는 없었다. 이러한 결과에 의해 정해진 조건에 따라, 염산의 농도는 0.2 M과 0.5 M을 사용하고 질산은 0.5 M~5 M의 농도에서 Mn, Cr, Co, Fe 등 각각 중금속 이온의 농도가 100 $\mu\text{g/mL}$ 의 용액에 Au 이온이 10 μg 함유되어 있을 때 MIBK의 혼합용매를 사용하여 추출하여 얻은 Au 회수율에 대한 결과를 Fig. 3에서 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 매우 우수한 회수율을 나타내고 있으며 특히 염산의 농도가 0.5 M과 질산의 농도가 2 M 이하에서 95% 이상의 우수한 결과를 보여주고 있으며, 동시에 추출된 중금속의 농도는 거의 검출되지 않아 금 이온의 방출과정에 전혀 영향을 미치지 않았다.

3.2. 용매에 따른 회수율

Mn, Cr, Co, Fe 등 중금속의 농도가 각 원소마다

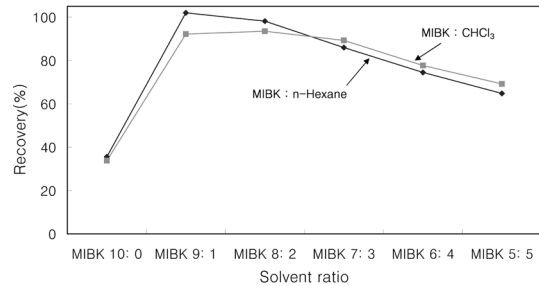


Fig. 4. Solvent effect of gold extraction by MIBK and MIBK mixed solvent in mineral solution (Matrix: Mn, Cr, Co, Fe each 100 $\mu\text{g/mL}$, HCl 0.5 M, HNO₃ 2 M).

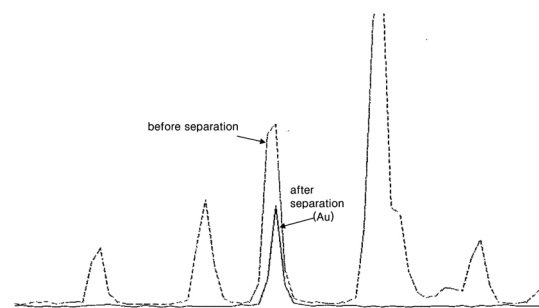


Fig. 5. Emission spectra at 242.795 nm (Au) before and after separation with n-hexane and MIBK mixed solvent extraction in metal mixed solution (Mn, Cr, Co, Fe each 100 $\mu\text{g/mL}$ and Au 1.0 $\mu\text{g/mL}$, HCl 0.5M, HNO₃ 2 M).

100 $\mu\text{g/mL}$ 이 함유되어 있는 혼합산 용액에 금의 함량이 10 μg 함유되어 있을 때, 추출용매로 MIBK:chloroform, MIBK:n-hexane를 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 비율로 혼합하여 추출하였다. 추출한 다음 정치시켜 수용액과 분리된 두 층중 용매 층에서 일정량 취한 후 증발 건조 후 약 500°C에서 회화시킨 다음 산 용액으로 용해시켜 금의 농도를 분석하였다. 이렇게 얻어진 회수율로 적당한 용매조건을 선정하였다. 실험 결과인 Fig. 4에서 보는 바와 같이 정해진 혼합산 용액에서 MIBK를 단독으로 사용하는 것 보다는 chloroform이나 n-hexane의 유기용매를 혼합하여 사용하는 것이 더욱 우수하게 금 이온을 추출하는 것으로 나타났다. 특히 MIBK와 chloroform 또는 n-hexane의 혼합 비율은 일정하게 9:1의 비율이 가장 우수한 혼합 조건이었다. 그러나 본 실험에서는 수용액에 대한 용해도가 작은 n-hexane을 선택하여 MIBK와 혼합한 다음 추출용액으로 사용하였다.

Fig. 5에서는 Mn, Cr, Co, Fe 등 중금속과 금 이온이 함유되어 있는 혼합용액에 대한 방출 스펙트럼과

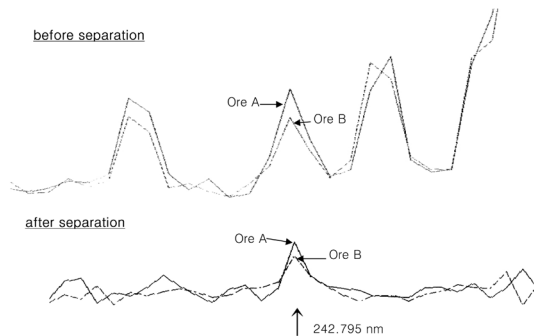


Fig. 6. Emission spectra at 242.795 nm(Au) before and after separation with n-hexane and MIBK mixed solvent extraction in ore sample solutions.

추출용매를 사용하여 증금속 함유용액에서 금 이온만 선택적으로 추출 분리하여 얻은 스펙트럼이다. 그림에서와 같이 금 이온은 본 추출조건으로 완전하게 분리되어진 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 광물 중 금 함량 분석

금이 함유되어 있다고 수입된 광물을 시료로 하여 금의 함량을 본 실험에서 얻어진 추출조건으로 분리하여 분석을 하였다. 시료를 미분쇄하여 일정량을 취한 다음 규산질을 제거하기 위하여 불산을 사용하였고, 규산질을 제거한 다음 잔류물은 염산과 질산을 사용하여 가열하면서 용해시켰으며, 최종 용액의 산 농도는 질산 약 1 M, 염산의 농도는 0.5 M 이하로 하였다. 여기에 MIBK의 혼합용매를 가하여 금 이온을 선택적으로 추출하고, 추출된 용매를 전처리하여 금 이온의 농도를 분석하였다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 추출하지 않고 바로 전처리된 용액에 대한 스펙트럼은 다른 방해이온의 영향으로 인하여 여러 가지 봉우리를 나타내고 있으며 242.795 nm 파장의 봉우리 크기도 훨씬 강하여 그대로 분석결과를 도출할 경우 수십 $\mu\text{g/mL}$ 으로 결과가 나타났다. 그러나 본 실험에 의해 얻어진 추출조건으로 추출하여 분석하였을 경우, 그림과 같이 대부분의 봉우리는 제거되었으며 금에 의한 봉우리가 242.795 nm의 파장에서 약하게 나타났다. 이의 결과는 다른 분석법에 의한 결과와 일치하였으며, 본 실험의 연구 결과에 의해 얻어진 광물중의 금 함량 분석에 대한 추출 분리조건은 금의 방출분광 분석에서 분광학적 방해물 일으키는 방해 이온과 금 이온을 효과적으로 분리함으로써 정확한 금의 함량 분석에 활용할 수 있

을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 ICP-AES를 이용하여 광물중의 금 함량 분석을 할 때, 다량 함유되어 있는 증금속에 의한 방출파장과 미량 함유되어 있는 금에 의한 방출파장이 서로 겹치는 겹침 현상으로 인하여 매우 심각한 분석결과와의 오류를 나타내나, 이것을 제거하기 위하여 복잡한 매질의 용액으로부터 금 이온을 선택적으로 추출 분리하여 정확한 금의 함량을 분석하는 방법에 관한 것으로 다음과 같은 정량적인 추출 분리 조건을 얻었다.

1. 매질이 복잡한 수용액에서 금 이온을 선택적으로 추출하기 위한 용매는 10%의 n-hexane이 포함되어 있는 MIBK 용매가 우수한 추출효과를 나타내었다.
2. 이때의 혼합산의 농도 조건은 염산 0.5 M 이하와 질산 2 M 이하였다.
3. 이러한 조건에서 분리 추출하였을 경우, 회수율은 97.5~102%로 나타났다.

참고문헌

1. J. Hájková, V. Kanický and V. Otruba, *Collet. Czech. Chem. Commun.*, **65**, 1848-1864 (2000).
2. V. Kanický and V. Otruba and J.-M. Mermet, *Talanta*, **48**, 859-866 (1999).
3. L.-Q. Xu and P. Schramel, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **342**, 179-182 (1992).
4. M. Ochsenkühn-petropulu and P. Schramel, *Microchim. Acta*, **119**, 265-276 (1995).
5. G. Gentscheva, P. Tzvetkova, P. Vassileva, L. Lakov, O. Peshev and E. Ivanova, *Microchim. Acta*, **156**, 303-306 (2007).
6. T. Schilling, P. Schramel, B. Michalke and G. Knapp, *Microchim. Acta*, **124**, 235-240 (1996).
7. Z.-X. Su, Q.-S. Pu, X.-Y. Luo, X.-J. Chang, G.-Y. Zhan and F.-Z. Ren, *Talanta*, **42**, 1127-1133 (1995).
8. A. G. Coedo, M. T. Dorado, F. J. Alguacil and I. Padilla, *Talanta*, **43**, 313-318 (1996).
9. X. Chang, G. Zhan, X. Luo and Z. Su, *Microchim. Acta*, **112**, 245-251 (1994).
10. C. Li, C. Chai, X. Yang, X. Hou and X. Mao, *Talanta*, **44**, 1313-1317 (1997).

11. K. S. Choi, C. H. Lee, Y. J. Park, K. S. Joe and W. H. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, 801-806 (2001).
12. J. S. Lee, K. Uesugi, N. Thoru, W. H. Choi, K. T. Kim and S. Y. Choi, *Anal. Sci. Tech.*, **8**, 391-396 (1995).
13. P. Vest, M. Schuster and K. H. König, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **341**, 566-568 (1991).
14. J. Guo, X. Sun, Z. Yin, X. Li, H. Yu, Y. Yang and S. Sun, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **256**, 595-598 (2003).
15. G. Ma, W. Yan, T. Hu, J. Chen, C. Yan, H. Gao, J. Wu and G. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 5215-5221 (1999).
16. G. P. Sighinolfi and A. M. Santos, *Microchim. Acta*, **11**, 33-40 (1976).
17. F. Kukula, M. Křivánek and M. Kyrš, *J. Radioanal. Chem.*, **3**, 43-52 (1969).
18. A. Kaegari, T. Kaghazchi, M. Sohrabi and M. Soleimani, *J. Membrane Sci.*, **233**, 1-9 (2004).
19. A. Kaegari, T. Kaghazchi and M. Soleimani, *Chem. Eng. Technol.*, **27**, 1014-1018 (2004).
20. A. Kaegari, T. Kaghazchi and M. Soleimani, *J. Membrane Sci.*, **279**, 380-388 (2006).
21. A. Kaegari, T. Kaghazchi, B. Mardangahi and M. Soleimani, *J. Membrane Sci.*, **279**, 389-393 (2006).
22. J. Enzweiler, P. J. Potts and K. E. Jarvis, *Analyst*, **120**, 1391-1396 (1995).
23. S. Arpadjan, L. Jordanova and I. Karadjova, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **347**, 480-482 (1993).