

## X線螢光分析에 의한 珪酸鹽礦物の 分析

科學技術處 國立地質調查所  
金燦國 · 尙基南 · 金黃岩  
(1968. 8. 16 受理)

---

## The X-Ray Fluorescent Spectrographic Analysis of Silicate Minerals

by

Chan Kuk Kim, · Ki Nam Sang, and Hwang Am Kim

*Geological Survey of Korea, Seoul*

(Received August 16, 1968)

### Abstract

X-Ray Fluorescence Spectrographic method has been applied for the rapid determination of main components, such as  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{K}_2\text{O}$  in Silicate Minerals.

In this method, Boric Acid was used as a binder after fusion with Lithium Tetraborate in the briquet-making process.

The Lithium Fluoride, Ammonium di-Hydrogen Phosphate and Ethylene Diamine d-Tartrate crystals were used with Scintillation counter and Gas Flow counter as the detectors.

Several influences on this method were discussed, including the particle size of samples and reducing of the matrix effects by dilution with Boric Acid and addition of Lanthanum Oxide with the diluent. In order to test the reproducibility of this method described above, the determination of the same kind of samples were carried out repeatedly, and the results obtained were presented in the table.

Calibration curves for each element were presented, and the application of the method was tested with International Rock Standard T-1. All the results obtained by X-Ray Fluorescence Spectrographic method were compared with the results by conventional chemical method.

---

### 要 約

螢光X線을 利用하여 珪酸鹽礦物中の 主成分인  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  및  $\text{K}_2\text{O}$  를 迅速히 分析할 目的으로 試料의 處理 測定 및 定量的 各條件에 對하여 檢討하였다. 試料를 Lithium Tetraborate 로 용융하여 300Mesh 以上の 微粉末로 然後 40,000Lb 의 壓力으로 成型하여 Tungsten 과 Chromium 對陰極의 X線管과 LiF, EDDT, ADP 의 分光結晶을 使用하여 測定하였다. 各成分에 對한 檢量曲線은 Matrix Effect 를 고려하여 N. B. S 및 International Rock Standard 를 選定 使用하였고 Lanthanum Oxide 및 Binder 로서 Boric Acid 를 첨가하여 얻었다. 各成分에 對하여 本法의 再現性 및 誤差를 檢討하기 爲하여 I. R. S T-1 을 使用하여 測定한 結果 0.47 ( $\text{SiO}_2$ ), 0.85 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 0.05 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 0.07 ( $\text{CaO}$ ), 0.02 ( $\text{K}_2\text{O}$ ), 0.13 ( $\text{MgO}$ ) 의 標準偏差를 얻었다. 또한 化學分析值에 對한 偏差를 求하고자 Clay, Kaoline, Alunite, Wallastonite 및 Zeolite 等の 珪酸鹽礦物을 選定하여 化學分析 및 本法에 依한 分析結果를 比較하였다.



G. F. C.; Gas Flow Counter  
 W; tungsten target  
 Cr; chromium target

하였다.

3-3 粒度 및 壓力이 X線強度에 미치는 영향

螢光 X線分析에 있어서 粉末法으로 試料를 處理할 경우에는 適當한 粒度의 決定은 Matrix Effect 와 함께 測定精度에 영향을 주는 因子의 하나이다<sup>1)</sup>. 本實驗에 있어서는 I. R. S T-1을 응용하여 Shatter Box로 4分間 微粉한 後 ASTM에 規定된 Sieves로 各 Mesh別로 Sizing하여 加壓成型하여 5個의 Briquet를 만들었다. X線分析에 있어서 測定에 영향을 주는 또 다른 因子는 試料의 表面인바 本實驗에 있어서는 試料面의 平均 성과 粒子의 分布狀態를 顯微鏡下에서 관찰하고 粒度의 크기가 X線強度에 미치는 영향을 檢査하였다.

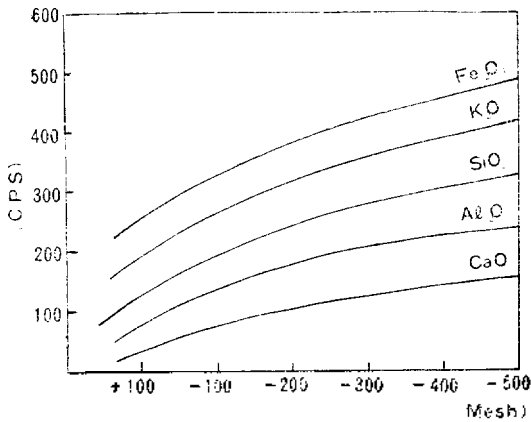


Fig 1. Relationship Between Sensitivity and particle size

Fig 1에서 보는바와 같이 各元素마다 粒度의 크기가 적어짐에 따라서 X線強度가 점차 증가하여 갔으나 325 Mesh 以上에서 부터는 強度의 變化가 極히 적었으며 大體로 一定한 値를 주었고 顯微鏡下에서도 비교적 粒子의 크기가 均一함을 볼 수 있었다. 卽 SiO<sub>2</sub>의 경우에 있어서 眞值 62.65%에 對해서 -100에서 7.85% -200에서 4.25%의 差를 나타냈으며 -325에서는 차가 極히 적어져서 불과 0.15%, -400에서 0.14%, -500에서 -0.15%의 差를 가져왔으며 기타 다른 成分에 있어서도 大體로 325 Mesh 以上에서는 거의 一定함을 보여주었다. 또한 X線分析에 있어서 通常試料가 粉末인 경우 시료판을 利用하여 Briquet를 만들어 測定하나 本實驗에 있어서는 試料版이 없이 직접 成型器에 넣어 加壓成型하였다. 이 때 試料에 正성을 주기위

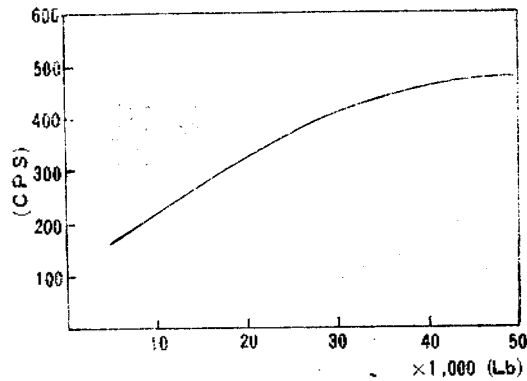


Fig 2. Loading Effect

하여 Boric Acid를 加하였으며 試料面에 對한 粒度의 均一성과 平均성을 目的으로 加壓하는바 Fig 2에서 보여 주듯이 10×1000Lb에서 40×1000Lb까지에는 壓力에 의한 X線強度의 變動이 小하였으나 그 以上の 壓力의 條件에서는 大端히 적은 變動으로서 錫의 경우眞值 4.20%에 對해서 0.02%의 差를 나타냈을 뿐 大體로 一定한 値를 얻을 수 있었다. 本實驗에서의 試料處理의 경우 加壓은 40×1000Lb 以上으로 定하였다.

3-4 測定結果와 考察

이 경우에 있어서는 그 種類의 對陰極 卽 Tungsten과 Chromium 管을 使用하여 測定後 비교 檢査하였다. 一般의 輕元素의 固有 X線에 對해서 勵起效率이 높다고 하는 Chromium Target는 Cr K<sub>α</sub>(2.29A°) Cr K<sub>β</sub>(2.09A°) 등의 X線을 弱하게 放射하나 Chromium 自體가 저원자번호의 金屬이므로 연속 X線의 強度는 다른 對陰極에 比해서 弱하며 따라서 Vanadium 以下의 輕元素는 大端히 勵起하기 쉬우나 Manganese 以上의 重元素는 勵起하기 힘들다. 本實驗에 있어서는 Tungsten

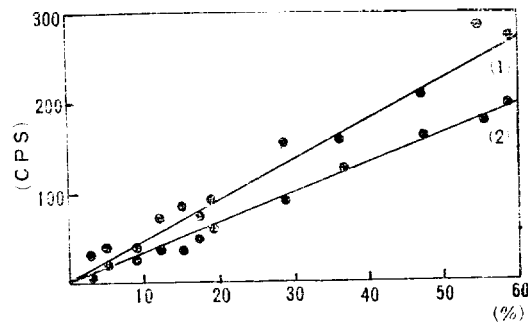


Fig 3. Calibration Curve for SiO<sub>2</sub>  
 (1) Chromium Target  
 (2) Tungsten Target

Target 에 依해서 얻어진 結果에 對해서 chromium Target 의 경우와를 비교하였다.

Fig 3에서 알 수 있듯이 X線의 強度에 있어서 그 後의 경우 別로 큰 차는 없었으며 Chromium Target時 다소 強했으나 測定値의 變動은 Tungsten 의 경우에 比해서 小하였다. 卽 Tungsten-Target 의 경우 X線強度가 Chromium 에 比해 約 10% 程度 낮았으나 測定値의 變動은 거의 없으며 再現性도 좋았고 高度의 直線性을 보여주었다. 더욱 試料의 迅速처리를 目的한바에 依하면 X線管의 교환조작은 長時間을 要하게 되는故로 各成分의 연속 測定의 面에서는 Tungsten Target 의 경우가 훨씬 能을적이었다.

$Al_2O_3$

이 경우에도 Al의  $K_{\alpha}$  線을 利用하여 2個의 X線管球를 使用하여 測定하였으며 檢量線을 作成하여 比較檢討하였다.

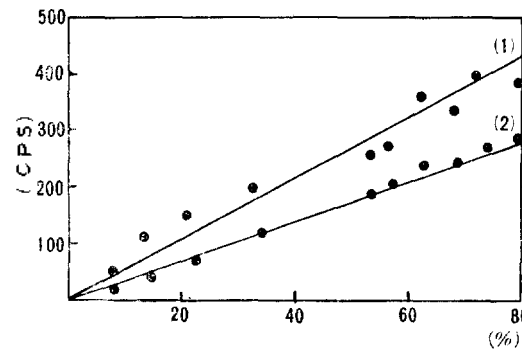


Fig 4. Calibration curve for  $Al_2O_3$

- (1) Chromium Target  
(2) Tungsten Target

Fig 4에 나타난 檢量線을 比較하여 chromium Target 의 경우 一般의 chromium 의 경우의 性質과 같이 저원자번호의 元素에 對해서 勵起率이 좋아서 Tungsten Target 의 경우에 比해서 c. p. s도 거의 倍를 가져왔으나 Fig 4에서 보듯이 測定値의 變動이 小할 뿐 再現性이 나빴으며 5회 測定値의 평균치를 有效值로 하여 檢量線을 作成했으나 良好치 못하였다. 反面에 Tungsten Target 의 경우에는 chromium 에 比해 X線強度가 다소 弱하였으나 測定値의 再現性이 좋았으며 有效值로 plot 한 結果 大體로 直線性의 檢量線을 얻었다.

CaO:

對陰極으로는 Tungsten 을 定하였으나 分光結晶의 選定에 있어서 몇가지의 경우를 比較 檢討하였다. 卽 一般의 LiF 에 空氣中에서의 測定의 경우와, 眞空中의 경우, EDDT 結晶에 空氣中 및 眞空中의 各條件에 對해서 檢討한 結果 Fig 5와 같다. 卽 LiF 에 空氣中의

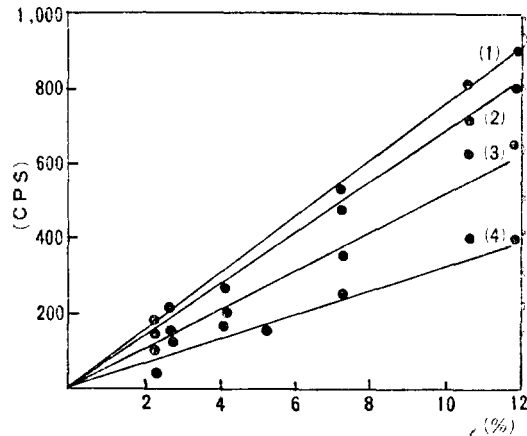


Fig 5. Calibration Curve for CaO

- (1): EDDT Air  
(2) LiF Vacuum  
(8) EDDT Vacuum  
(4) LiF Air

경우에 있어서는 測定値의 變動이 小하였을 뿐더러 線強度가 4個의 條件中 가장 낮았으며 LiF 空氣中에서는 X線의 強度는 다소 높아졌으나 測定値의 再現性은 역시 좋지 못하였다. 또한 EDDT, 眞空中의 경우에 있어서는 X線強度는 꽤 높았으나 역시 測定値의 變動이 小하여서 5회 측정의 평균치를 plot 했으나 直線性을 얻지 못하였다. 그러나 EDDT 空氣中의 條件에서는 線強度도 높았으며 더욱 再現性이 大端히 良好하여 高度의 直線性을 나타냈으므로 Calcium 의 測定에는 ED DT 結晶에 空氣中의 條件을 利用하였다.

$K_2O$

이 場合에 있어서는 眞空度 100Microns 의 條件下에서 EDDT 의 分光結晶을 使用하여 Gas Flow counter 로 測定한 結果 X線의 強度나 測定値의 再現性의 面에 있어서 大端히 좋았으며 따라서 高度의 直線性의 檢量線을 얻을 수가 있었다.

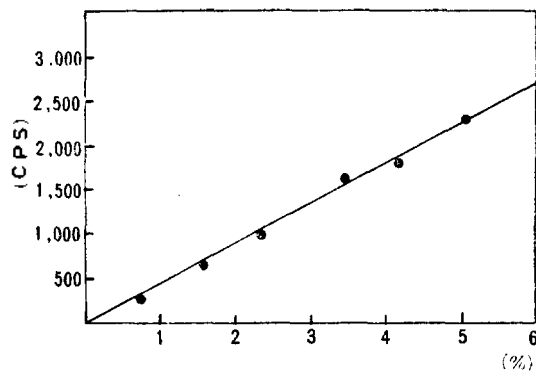


Fig 6. Calibration curve for  $K_2O$

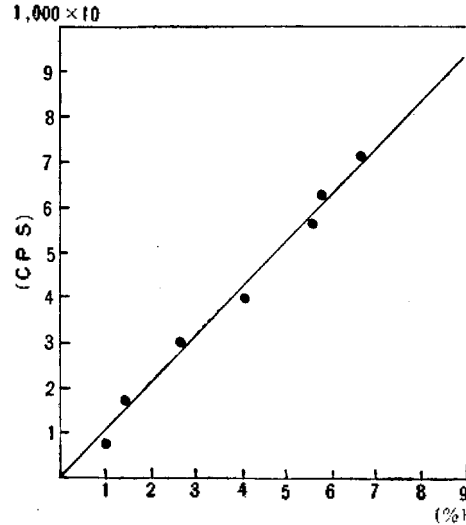
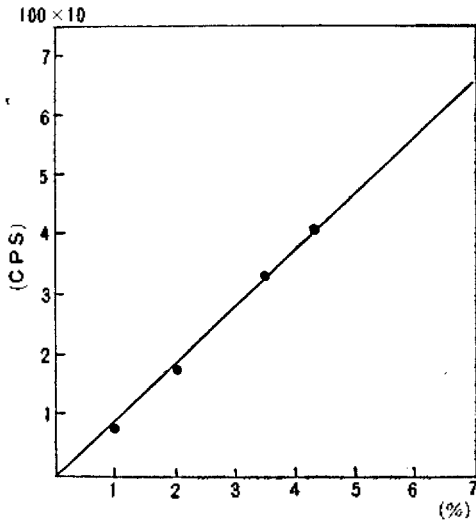


Fig 7. Calibration curve for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

本實驗에서의 鐵의 測定에 있어서는 Iron K<sub>α</sub>의 X線을 使用했다. 鐵은 普通 重金屬의 測定條件인 空氣中에서 LiF의 分光結晶을 利用하여서 X線의 強度를 Scintillation Counter로 測定하였으며 試料에 對한 鐵의 含有量을 고려하여 그 後의 濃도의 檢量線을 引었다 Fig. 7에서 보여주듯이 저 濃도의 경우에 있어서 약간의 測定值에 對한 變動이 있었으나 直線性을 잃지 않았으므로 그대로 使用했으며 高濃도의 경우는 X線強度가 強할 뿐 아니라 測定值의 再現性이 좋았고 直線性의 檢量線을 引을 수 있었다.

MgO

輕元素의 固有 線에 對하여 勵起効率이 높은 Chromium Target를 使用했으며 分光結晶은 ADP(2d: 10.64)를 使用하여 Gas Flow Counter로 測定한 結果 얻어진 檢量線은 Fig. 8에 나타냈다. 一般的으로 Mg와 같은 輕元素에 있어서는 X線分析의 變動率이 化學分析의 경우에 比하여 實用上 좋은 分析精度가 얻어지기 힘들며 計數誤差의 變動率이 높다. 따라서 이 計數誤差를 적게 하는 것이 精度를 개선하기 爲한 方法으로 生覺돼서 計測하는 總計數를 增加시킬 必要가 생기게 된다. 그렇지만 計數時間을 增加시킴은 迅速性이나 裝置의 電氣的 安定性등의 點에서 좋지 않다. 그러므로 本實驗에 있어서는 主된 對象인 輕元素의 固有 X線에 對하여 여기 効율이 높은 X線管球를 使用하는 方法으로 그 誤差를 개선하기 爲한 方法을 시도하여 Chromium Target를 使用하여 測定했다. 얻어진 檢量線은 Fig 8에 나타냈다.

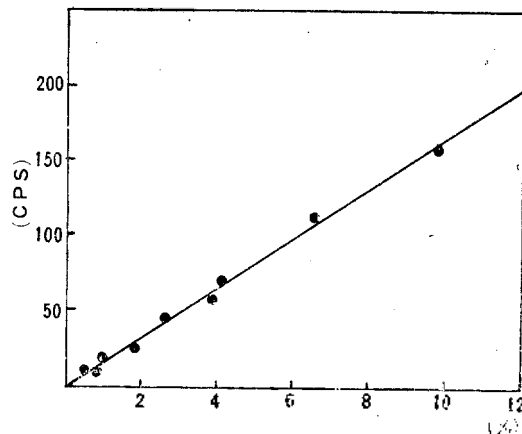


Fig 8. Calibration Curve for MgO

Mg K<sub>α</sub>의 X線에 있어서는 分光結晶 ADP의 P가 試料中の 鐵에 依하여 勵起되기 때문에 그 強度에 영향을 많이 알려져 있는 故로 Mg와 Fe의 파고분포 곡선을 Mg K<sub>α</sub>의 分光角度에서 測定하여 第1表에 表示한 測定 條件을 引었다.

3-5 分析誤差

本法에 依한 分析誤差를 檢討하기 爲하여 I.R. S.T-1을 使用하여 앞의 조작법에 따라서 10個의 Briquet를 만들어서 마뎀된 檢量線에 依해서 定量分析을 하였으며 얻어진 結果는 第2表에 나타냈다.

上記의 表에서 보여주듯이 一般的으로 普通品位의 岩石이나 珪酸鹽鑛物에 있어서는 相對誤差를 고려하여볼 때 主成分인 SiO<sub>2</sub>의 경우 상대오차 ±2%에 對해서 ±

Table 2 Test of Precision

Element (Oxide)	Real Value (%)	Mean Value (%)	Standard Deviation	Relative Error (%)
SiO <sub>2</sub>	62.65	61.86	0.47	0.77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.52	16.49	0.85	5.95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.20	4.25	0.05	1.16
CaO	5.19	5.09	0.07	1.37
MgO	1.89	1.87	0.13	6.95
K <sub>2</sub> O	1.23	1.24	0.01	1.29

0.77%로서 대端히 良好한 結果였으며 CaO 의  $\pm 2\%$ 에 對해서  $\pm 1.37\%$ , Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\pm 1\%$ 에 對해서  $\pm 1.16\%$ 의 만족할만한 差를 얻었으며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나 K<sub>2</sub>O 의 경우도 迅速分析法으로서의 좋은 結果라 할 수 있으며 보통計數誤差의 變動率이 높아서 實用上 充分한 程度의 結果를 얻기 힘든 MgO 의 경우도 Chromium 의 對陰極에 되고 분석기 의 適當한 條件의 選擇으로  $\pm 8\%$ 의 상대

오차에 對해서 7%로서 實際分析에 使用할 수 있는 充分한 程度라 할 수 있다.

## 3-6 分析定量

앞에서 檢討한 條件에 맞추어 珪酸鹽物 몇 個를 選擇하여 各成分別로 1個의 試料로 定量分析하였다. 또한 本法과 一般化學分析法의 差를 比較 檢討코져 Alkali 에 對해서는 Flamephotometry 로서 기타의 成分은 흡 吸分析法과 Spectrophotometer 를 使用하여 分析하였다 즉 試料를 105 $\pm$ 5°C 에서 1時間간조시켜 室溫으로 한 後 앞의 3-1-a 의 方法으로 처리하여 測定用試料로 하 였다. 모든 試料의 X線強度測定은 定計數法으로 하 였고 五회 측정하여 平均値를 有效値로 해서 N. B. S 및 I. R. S 로 마련된 檢量線에 依해서 定量하였다. 얻어진 結果는 第3表에 나타났다.

Table 3. Comparison of Results of chemical and X-Ray

Samples	SiO <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaO		MgO		K <sub>2</sub> O	
	C	X	C	X	C	X	C	X	C	X	C	X
Wallastonite	45.96	46.40	3.51	4.10	0.67	0.61	43.93	4.99	0.78	0.70	1.76	1.81
Clay	68.44	68.91	17.65	18.05	1.26	0.98	0.72	0.80	1.31	0.97	1.66	1.70
Kaoline	63.60	63.42	27.98	28.80	0.10	0.13	0.15	0.11	0.88	0.80	1.66	1.65
Alunite	2.03	2.00	44.11	44.69	0.49	0.37	0.67	0.72	0.12	0.16	11.01	11.91
Zeolite	64.60	64.17	17.71	16.98	0.91	1.08	1.71	1.62	2.83	3.02	0.07	0.10
Basalt (Cheju-Do)	57.81	57.76	17.81	18.03	11.00	11.05	4.81	4.79	1.33	1.49	3.52	3.09
Igneous Rock(Japan)	53.01	53.09	14.73	13.99	13.81	13.43	9.09	10.00	5.23	5.59	0.44	0.49
Feldspar	67.06	66.88	20.16	20.49	0.22	0.19	0.42	0.45	0.25	0.30	5.73	5.29

C; Chemical Analysis

X; X-Ray Fluorescen Spectrographic Analysis

## 3-7 結 論

螢光 X線法에 依한 珪酸鹽物의 迅速分析에 對한 研究實驗을 通하여 다음 몇 가지의 結果를 얻었다.

1) 珪酸鹽物의 試料處理法으로는 Lithium tetra borate 에 의한 용용法이 좋은 結果를 얻을 수 있으며 粘性이나 희석제로는 Boric Acid 가 적합하다.

2) 試料는 321-Mesh 以上の 微粉末이 가장 安定 하며 加壓은 40 $\times$ 1000Lb 以上이 適當하다.

3) 共存元素의 영향을 除去하고 分析 精度를 높이기 위해서는 I. R. S 外에도 產地 혹은 礦物別로 많은 試料의 수집이 重要하며 被檢試料와 組成이 비슷한 것을 선택하여 檢量線을 얻어야 한다.

4) 試料에 Binder 나 희석제로서 加하는 Boric Acid 等 기타 物質은 粒度의 크기가 試料의 그것과 가 가 워야 하며 均一히 混合함으로써 試料表面으로부터의 誤差를 억제할 수 있다.

5) 本法에 依해서 分析한 試料의 Briquet 는 data 와 함께 保存할 수 있으므로 다음 分析時에 참고 및 標準試料로서도 使用할 수 있다.

6) 輕元素의 測定에 있어서 眞空條件은 100Micron 以下에서는 X線強度에 變動이 없이 一定하였다. 故으로 本研究實驗의 遂行에 있어서 協助하여준 R. Lynn Moxham 博士(美國 地質調査所)에게 感謝드립니다.

## 文 獻

- 1) K. Hirokawa, *Sci. Repts. Research Inst. Tohoku Univ.*, A-13, 271(1961)
- 2) George Anderman, *Anal. chem.*, **33**, 1689(1961)
- 3) 河崎仁, 淺田榮一 *Japan Analyst.*, **12**, 501(1963)
- 4) E. W. Orrell, P. J. Gidley; *Trans. Brit. Ceramic Soc.*, **63**, 19(1964)

- 5) 瀧嶋憲夫, 土肥誌 **34**, 376(1963); **35**, 13(1964)
- 6) Longobucco R. d., *Anal. Chem.*, **34**, 1263(1962)
- 7) Wilson H. D. B., Andrews. P., Moxham. R. L. and Ramlal. K., *Canadian J. of Earth Sci.* **2**, 161(1965)
- 8) Birks, L. S. *X-Ray Spectrochemical Analysis.*, Interscience Publishers, Inc., New York (1959) p. 137
- 9) 内川浩, 猪股吉三, 井上享, *Japan Analyst.* **11**, 182(1962)