

주석 슬래그중 Ta_2O_5 , Nb_2O_5 및 ZrO_2 의 단일희석법을 이용한 X-선 형광분석

金榮相[†] · 成鶴濟*

고려대학교 물리대학 화학과

*한국동력자원 연구소

(1984. 2. 13 접수)

X-Ray Fluorescence Analysis of Ta_2O_5 , Nb_2O_5 and ZrO_2 in Tin-Slag Samples using Simple Dilution Method

Young-Sang Kim[†] and Hak Je Sung*

Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon, 320, Korea

*Minerals Analysis Research Laboratory, Korea Institute

of Energy and Resources, Seoul 150-06, Korea

(Received February 13, 1984)

요 약. 단일 희석법을 이용한 X-선형광분광법으로 주석-슬래그중 Ta_2O_5 와 Nb_2O_5 , ZrO_2 등을 정량분석하였다. 이 방법은 표준 검정 곡선을 직선으로 되게끔 수학적으로 보정하는 것이다. 시료의 조성과 비슷한 한개의 합성표준시료와 분석시료를 무수물의 $Li_2B_4O_7$ 으로 묶여서 각각 시료가 1%, 2%, 3%되게 한다. 묶힌 시료들을 $1150^\circ C$ 에서 30분간 용융하여 유리화된 구슬을 만든 다음, 곱게 갈아서, 다시 유압기로 압축하여 분석시편을 만든다. 이시편을 사용하여 X-선 세기를 측정하고, 원소의 특성 X-선 세기에 관한 J. Sherman의 식으로부터 유도한 식에 대입하여 분석 결과를 계산했다. 이들 분석결과들은 표준검정곡선법으로 얻은 기준값과 잘 일치하며, 결과에 대한 재현성도 좋음을 보여 주었다.

ABSTRACT. X-ray fluorescence analysis of Ta_2O_5 , Nb_2O_5 and ZrO_2 in tin-slag samples using the simple dilution method was studied. The method is to correct mathematically the calibration curve to the linear line by the dilution. One synthesized standard having similar composition to the sample and tin slag samples were diluted with anhydrous $Li_2B_4O_7$ at the level of 1%, 2% and 3% of the sample content respectively. The diluted samples were fused at $1150^\circ C$ for 30 minutes and these glass beads were finely ground and pelletized. Measuring the X-ray intensities with these pellets, analytical results were calculated by the equation derived from J. Scherman's equation for the characteristic X-ray intensity of an element. Analytical results agreed with the reference values obtained by the standard calibration method within allowable error range and were reproducible.

1. 서 론

단일희석법(Simple Diution Technique)을 이

용한 X-선 형광분광법으로 주석을 제련하고 남은 슬래그(slag) 중에서 탄탈(Ta), 니오브(Nb), 지르콘(Zr) 등과 같은 금속성분들을 정량분석하고

이들 방법에 대한 정확도 및 정밀도, 그리고 신속성과 용이성을 검토함으로써 본 주석-슬랙 시료는 물론, 비슷한 다른 광석 시료분석에 응용이 가능한가를 조사하고자 한다.

이와같은 시료들을 분석하는 일반적인 X-선 형광법은 표준물을 이용한 표준검정곡선법^{1~4, 27, 28}과 시료에 일정량씩 표준물을 첨가하여 분석하는 표준물 첨가법^{5, 6, 10} 등이다. 시료와 표준물에 적당한 표준물질을 일정량씩 가해서 X-선 세기의 비를 이용하는 내부표준법^{7~10}도 있다. 이들 분석법은 검정곡선을 그리기 위하여 적어도 5개 이상의 표준시료가 있어야 하고 그들의 매트릭스가 분석시료와 아주 비슷하여야 한다. 또는 시료를 녹여서 용액으로 만들어 비슷한 조성의 표준용액을 이용하여 분석^{11~15}하기도 한다.

한편 수학적으로 매트릭스 효과를 보정하려는 시도가 있다. 대별하여 보면 empirical coefficient method^{14~18}와 fundamental parameter method^{19~24}가 있는데, 전자의 경우는 시료중 한 원소가 다른 원소의 X-선 세기에 주는 영향(주로 흡수효과)을 적당한 농도범위로 변화시켜 실험적으로 구하여 시료에서의 영향을 보정하여 주는 방법으로 여러 사람들에 의하여 제안되었다. 후자의 방법은 어떤 원소의 특성 X-선 세기에 관계있는 파라미터들을 표에서 얻거나 실험적으로 구하여 복잡한 계산으로 결과를 얻는 방법으로 J. Sherman 등 여러 사람들에 의하여 시도되었다.

본 연구에서는 적당한 희석제를 택하여 분석 시료와 표준시료를 묶어서 매트릭스 효과를 보정하려고 시도하였다. 가능한 한 X-선에 대해 적당한 희석제로 묶어서 분석시료가 1~3% 정도 되게하여 묶힘으로써 얻어지는 매트릭스 보정인자를 이용하는 단일희석법(simple dilution method)으로 분석하고자 한다. 희석제의 최적조건을 찾아서 본 연구에서 택한 주석-슬랙시료에 대한 적용성을 검토하기 위하여 분석결과를 비교하고 신속하고도 정확한 분석법을 개발하려고 한다.

본 연구에서 분석대상으로 한 시료는 파이로 금속공업(주)이 동남아지역(주로 태국)에서 수

입하여 주석 제련을하고 남은 주석-슬랙중 회수 가치가 있는 유가 금속들(Ta, Nb, Zr 등)을 분석대상 원소로 택하였다.

2. 단일 희석식의 유도^{29, 30}

주석-슬랙은 탄탈, 니오브, 주석, 텅스텐, 지르코늄과 같이 질량 흡수계수가 크고 무거운 원소들이 비교적 많이 들어 있어서 이들 함량이 조금만 변해도 특성 X-선에 주는 매트릭스효과는 많이 달라진다. 따라서 보통의 X-선 분석법, 즉, 표준 검정곡선법으로 분석 할 때는 시료의 조성파 거의 같게 표준물의 조성을 맞추어 주어야 한다.

이와같이 매트릭스효과의 변화가 큰 시료를 적당한 희석제로 묶힘으로써 얻을 수 있는 보정항을 구하여 직접 비교항에 넣어서 계산하여 분석 결과를 얻어보려고 한다. 분석원소의 특성 X-선에 대한 다른 성분원소들의 영향은 분석원소보다 큰 질량흡수계수를 가진 원소는 분석원소 농도가 적은 경우에는 흡수가 커서 세기가 많이 감소하였다가 농도가 커지면 공존 원소의 함량이 적어져서 흡수가 덜 일어나서 세기의 감소가 적어지므로 그 곡선은 세기가 낮은 쪽으로 볼록해지고, 반대로 적은 질량흡수 계수값을 갖는 원소인 경우는 반대로 세기가 큰쪽, 즉 윗쪽으로 볼록한 곡선을 준다. 위 또는 아래쪽으로 볼록하게 된 곡선에서 원점근치의 접선으로 직선화시키고자 시료에 희석제를 많이 가하여 묶히는 것이다. 즉, Fig. 1과 같이 측정된 곡선을 적당한 희석제로 묶힘으로써 보정한 직선으로 얻는 것이다.

특성 X-선 세기의 오차는 이와같은 매트릭스 효과와 아울러 시료의 불균일에 의한 것도 대단히 크다. 이것은 시료 성분들의 불완전 혼합상태, 입자크기의 불균일, 화학적 및 광물학적인 구조의 상이성 때문에 생긴다. 그러나 이 불균일성은 시료를 적당한 용제(보기 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)와 함께 용융하는 용융법을 이용하여 거의 대부분을 극복할 수 있다.

시료가 균일하고 시편이 입사한 1차 X-선들을 투과시키지 않을 정도로 두꺼운 경우 어떤

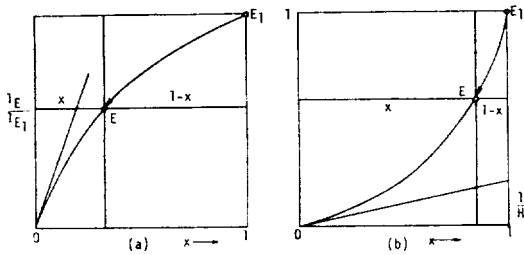


Fig. 1. Relative measured (curve) and corrected (straight) fluorescent intensities versus concentrations of sample in the diluted samples; (a) light diluent, (b) heavy diluent

원소 A의 특성 X-선(또는 형광X-선) 세기를 Sherman^{15, 19, 22, 25}은 다음식으로 나타내었다.

$$I_A = C \cdot C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_{KA}} \frac{A\mu_A(\lambda)}{\mu_p(\lambda_A) + \mu_p(\lambda)} I_0(\lambda) \cdot d\lambda \quad (1)$$

식에서, I_A : 원소 A의 특성 X-선 세기, C : 주어진 원소와 주어진 분광기에 대한 상수, C_A : 시편 P에서 원소 A의 함량, λ_0 : 1차 X-선의 최단파장, λ_{KA} : 측정선이 K-선일 경우 A 원소에 대한 흡수 끝, $I_0(\lambda)$: 파장 λ 에서 $\lambda + d\lambda$ 까지에 해당하는 입사광의 세기, $\mu_A(\lambda)$: 파장 λ 에 대한 원소 A의 질량흡수 계수, $\mu_p(\lambda)$: 파장 λ 에 대한 시편 P의 질량흡수 계수, $\mu_p(\lambda_A)$: 원소 A의 분석선인 λ_A 에 대한 시편의 질량흡수 계수이다.

실제 다색광 전체에 대하여 세기와 이들의 흡수 계수 값을 적분하여 구한다는 것은 불가능할 정도로 복잡하므로 Kalman과 Heller²¹가 mean-value theorem of integral-calculus를 이용하여 λ_0 와 λ_{KA} 의 사이에 있는 어떤 단일파장 값인 "equivalent" 또는 "effective" radiation, λ' , 을 구하고 적분식에 대입하여 다음과 같은 식으로 전환하였다.

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda_{KA}} \frac{\mu_A(\lambda)}{\mu_p(\lambda_A) + \mu_p(\lambda)} \cdot I_0(\lambda) \cdot d\lambda = (\lambda_{KA} - \lambda_0) \cdot I_0(\lambda') \frac{\mu_A(\lambda')}{\mu_p(\lambda_A) + \mu_p(\lambda')} \quad (2)$$

식에서, 일정한 값을 갖는 $(\lambda_{KA} - \lambda_0) \cdot I_0(\lambda')$ 를 식 (1)의 C 와 결합시켜서 새로운 상수 D 를 만들

면 다음식을 얻는다.

$$I_A = D \cdot C_A \frac{\mu_A(\lambda')}{\mu_p(\lambda_A) + \mu_p(\lambda')} \quad (3)$$

식(3)은 주어진 실험조건, 특정한 시편에서 다색광의 입사광과 거의 같은 효과를 주는 단색으로서 "equivalent" 또는 "effective" radiation λ' 을 도입하여 적분식이 아닌 식(3)으로 바꾸어서 풀기 쉽게 한 것이다. "Equivalent" radiation λ' 가 도입된 식(3)을 분석시료와 표준시료를 동일 회색제로 아주 무게물린 시료들에 적용할 수 있도록 유도하여 회색에 의한 보정을 하여 주고자 한다.

균일한 미지의 분석시료를 U 라 하고 분석원소 A의 함량을 C_A 라 하고 다음에 표준시료를 K 라 하고 A의 함량을 γ_A 라 하고 이들 분석시료와 표준시료를 동일 분광기에서 동일한 들뜸 조건으로 들뜨게 하여 얻은 형광 X-선의 세기는 식(3)으로 부터 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$I_U = D \cdot C_A \cdot \frac{a'}{u + u'} \quad (4)$$

$$I_K = D \cdot \gamma_A \cdot \frac{a'}{k + k'} \quad (5)$$

두 식으로부터 다음의 기본 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{C_A}{\gamma_A} = \frac{I_U}{I_K} \cdot \frac{u + u'}{k + k'} \quad (6)$$

위 식에서 미지시료의 분석원소함량은 오른쪽의 두 측정 및 계산항의 곱과 표준시료의 함량인 γ_A 로부터 얻을 수 있다. 기본식인 식(6)에서 $C_A = \gamma_A \cdot I_U / I_K$ 는 A 원소의 특성 X-선에 대한 다른 영향들이 전혀 없다고 가정 할 경우의 직접 비례식이고, $(u + u') / (k + k')$ 는 matrix effect 즉, 흡수효과를 보정하여 주는 보정항이므로 실험적으로나 계산법으로 구해야 한다.

식들에서 사용한 기호들은 다음과 같은 의미를 갖는다.

A: 분석 성분원소, a' : A 원소의 equivalent 또는 effective primary radiation λ 에 대한 질량흡수 계수, U : 함량이 C_A 로 표시되는 미지의 분석시료, u, u' : λ_A 와 λ' 각각에 대한 분석시료 전

체가 갖는 질량흡수 계수, K : 기지함량 γ_A 를 갖는 표준시료, $k, k': \lambda_A$ 와 λ' 각각에 대한 표준시료 전체가 갖는 질량흡수계수

본 연구에서는 단일회석법을 사용하여 보정항 값을 구하고자 한다. 단일 회석법은 시료를 적당한 회석제 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)로 1% 내지 3% 되게 회석시킨 다음 회석시킨 시료와 회석시키지 않은 시료로부터 X-선 세기를 측정하고 회석비율을 이용하여 계산으로 보정항 값을 구하도록 한다.

분석시료 U 에 회석제 F 를 가하여 회석한 시료에서 시료 U 의 무게분율을 x 라 놓으면 회석제 F 는 $1-x$ 의 무게분율을 갖는다. 따라서 회석된 시료 P 에서 A 원소의 함량은 $x \cdot C_A$ 가 되고 이에 대한 형광 X-선 세기는 다음식으로 나타난다.

$$I_{Ud} = D \cdot x \cdot C_A \cdot \frac{a'}{p+p'} \quad (7)$$

위 식에서 p 와 p' 는 λ_A 와 λ 에 대한 회석된 시료전체의 질량흡수 계수로서 다음과 같다.

$$p+p' = x(u+u') + (1-x)(f+f')$$

f 와 f' 는 λ_A 와 λ 에 대한 회석된 시료중 회석제에 대한 질량흡수 계수이다. 이 값을 식(7)에 대입하면,

$$I_{Ud} = D \cdot x \cdot C_A \cdot \frac{a'}{x(u+u') + (1-x)(f+f')} \quad (8)$$

이 식을 식(4)과 결합하고,

$$H = \frac{f+f'}{u+u'} \quad \text{로 놓으면,}$$

다음의 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{I_{Ud}}{I_U} = \frac{x}{x+H(1-x)} \quad (9)$$

마찬가지로, 표준시료 K 에 동일 회석제 F 를 가하고 회석시료 중의 표준시료의 무게분율을 y 라 하면 회석제의 분율은 $(1-y)$ 가 되고 회석 표준시료 Q 에서 A 원소의 함량은 $y \cdot \gamma_A$ 가 된다. 그 X-선 세기는 다음과 같이 된다.

$$I_{Kd} = D \cdot y \cdot \gamma_A \cdot \frac{a'}{q+q'} \quad (10)$$

q 와 q' 는 λ_A 와 λ 에 대한 회석된 표준시료 전체의 질량흡수 계수이고,

$$q+q' = y(k+k') + (1-y)(f+f')$$

를 식(10)에 도입하면 다음과 같고,

$$I_{Kd} = D \cdot y \cdot \gamma_A \cdot \frac{a'}{y(k+k') + (1-y)(f+f')} \quad (11)$$

이 식을 식(5)과 결합하고,

$$G = \frac{f+f'}{k+k'} \quad \text{로 놓으면,}$$

표준시료에 대하여는 다음식을 얻을 수 있다.

$$\frac{I_{Kd}}{I_K} = \frac{y}{y+G(1-y)} \quad (12)$$

분석시료에 대한 식(9)과 표준시료에 대한 식(12)에서 각각 H 와 G 를 도입하여 변환하면 다음을 얻는다.

$$H = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{I_U - I_{Ud}}{I_{Ud}} \quad (13)$$

와,

$$G = \frac{y}{1-y} \cdot \frac{I_K - I_{Kd}}{I_{Kd}} \quad (14)$$

G/H 의 비는 $(u+u')/(k+k')$ 와 같아서 이는 기본 관계식인 식(6)의 보정항이다. 식(13)과 (14)에서 다음을 얻을 수 있고,

$$G/H = \frac{(1-x)/x \cdot I_{Ud}/(I_U - I_{Ud})}{(1-y)/y \cdot I_{Kd}/(I_K - I_{Kd})} \quad (15)$$

이것을 기본관계식에 대입하면 다음과 같은 단일 회석법에 의한 관계식을 얻는다.

$$\frac{C_A}{\gamma_A} = \frac{(1-x)/x \cdot (I_U \cdot I_{Ud}) / (I_U - I_{Ud})}{(1-y)/y \cdot (I_K \cdot I_{Kd}) / (I_K - I_{Kd})} \quad (16)$$

만약 분석시료와 표준시료의 회석율을 같게만 들어서 $x=y$ 가 되면 식(16)을 더 간단한 식으로 만들 수 있다.

$$\frac{C_A}{r_A} = \frac{(I_U \cdot I_{Ud}) / (I_U - I_{Ud})}{(I_K \cdot I_{Kd}) / (I_K - I_{Kd})} \quad (17)$$

3. 실험

합성시료에서 순수한 금속원소산화물을 표준물로 사용하여 분석한 결과가 이론치와 잘 일치함을 보여주는 것으로 봐서 분석시료를 분석할 때 100% 순수한 금속 산화물만으로 표준시료를 만들어도 오차가 적은 좋은 분석결과를 얻을 것이 예상되지만 본 실험에서는 매트릭스를 비슷하게 맞추어서 더 좋은 결과를 얻기 위하여 주석-슬랙을 구성하고 있는 대표적인 금속원소들의 산화물을 적당한 비율로 혼합하여 사용하였다. 일본의 Wako 사 제품인 G.R 급의 금속산화물들을 다음과 같은 무게분율로 달아서 plastic vial에 넣고 shaker를 이용하여 완전히 혼합되도록 흔들어서 표준시료 분말을 만들었다.

Ta₂O₅ 5.00%, Nb₂O₅ 5.00%, ZrO₂ 5.00%,
SnO₂ 5.00%, TiO₂ 10.00%, WO₃ 2.00%,
SiO₂ 48.00%, Al₂O₃ 20.00%.

잘 혼합한 표준시료와 주석-슬랙시료에 각각 회색제인 무수물의 Li₂B₄O₇을 가하여 회색시료 중 시료함량이 정확히 1, 2, 3%되게 하여 vial에 넣고 shaker로 흔들어서 완전히 섞이도록 하여 회색하였다. 잘 혼합한 회색시료들을 미국 Spex사의 흑연도가니에 2.50g씩 다져 넣은 후 전기로에 넣어 1, 150°C에서 30분동안 용융하여 유리상태로 만들었다. 이때 금속산화물시료 또는 주석-슬랙시료 모두는 Li₂B₄O₇에 의하여 유리화되었기 때문에 각 성분 금속원소들의 결합 및 구조상태는 거의 동일하게 되었다고 할 수 있다.

이 유리알맹이를 강철로 된 압축형의 소형 분쇄기에서 대략 분쇄하고 분말을 텅스텐 카바이드 용기에 넣고 텅스텐카바이드볼 4개와 함께 shaker에서 세게 흔들어서 고운분말 (325 mesh 이하)로 만든다. 분말을 미국 Norelco 사 제품인 알루미늄 cap에 다져 넣은후 Spex 사제인 hydraulic press로 30ton의 압력으로 pellet를 만들었다. 한 시료에 대하여 두개씩의 pellet를 만들어 두번씩의 분석을 하도록 하였다.

Pellet의 시편을 20mm dia. aluminum mask나 24mm dia. carbon coated copper mask가 부착된 sample holder에 넣어서 X-선 세기를 측정하였다.

분석기는 주로 미국의 Philips Electronic Instruments (Norelco)사의 Universal Vacuum Spectrograph를 이용하였고, Netherland의 Philips사 최신 모델의 기기인 PW 1,400 X-Ray Spectrometer도 사용하였다. 사용한 X-선관은 Universal Vacuum Spectrograph에선 Cr-과녁관 (35kV, 20mA), PW 1400에선 Rh-과녁관 (40kV, 30mA)이었다. 검출기로는 TaL_{α1} 선 측정을 위해서는 gas-flow proportional counter (1,600V), NbK_α 선과 ZrK_α 선을 위해 scintillation counter (850V)를 integral mode로 사용했다.

특성 X-선들은 TaL_{α1} (λ=1.533Å, 2θ=44.40°), NbK_α (λ=0.748Å, 2θ=21.37°, 21.49°), ZrK_α (λ=0.788Å, 2θ=22.51°, 22.65°)이다. 바탕보정하기 위한 측정회절각은 TaL_{α1} 선에 대하여는 2θ=43.6°와 45.5°, NbK_α는 2θ=20.6°와 22.2°, ZrK_α는 2θ=23.1°, 22.3°이다. 전체봉우리 세기에서 이상의 각에서 측정한 세기를 빼주어서 바탕보정을 하였다. 단, PW1400 분광기는 바탕보정을 자동으로 할 수 있도록 program이 되어 있어서 별도의 바탕보정을 하지 않아도 되었다.

4. 결과 및 고찰

(1) 입사복사선. 시편에 입사되는 복사선은 실제 다색 복사선인데 본 연구에서는 "equivalent" 또는 "effective" radiation의 단색복사선으로 가정하여 식을 유도하였다. 이는 다음과 같은 제한된 조건에서는 잘 맞는 것으로 생각된다.

흡수효과에 대하여는 X-선관 파दै물질의 특성 복사선이 분석원소를 들뜨게 하는데 주로 기여하는 경우로서 Na(11)에서 Ti(22)까지의 원소들을 Cr-과녁관으로 들뜨게 할때는 Cr의 특성 X-선들(K_α 1, 2, K_β 1, 2)이 주로 이용되고 있는 것을 볼 수 있다. 또, 한 경우는 1차 X-선이 전형적인 다색 복사선이고 분석시료와 표준시료

의 원소들을 다른 공존원소들이 방해하지 않을 때이다. 측정하려고 하는 원소의 흡수끝 바로 근처에서 공존하는 다른 원소들의 흡수에 의하여 방해받지 않아야 하거나, Fig. 2.에서와 같이 공존원소들의 흡수끝이 측정원소의 흡수끝 보다 장파장쪽에서 보일 때는 그 영향을 무시할 정도로 방해받지 않는다.

증강효과에 대하여는 보통 고체나 용액에 대하여는 비교적 약하다. 또한, 하나나 몇 개의 단색 복사선이 포함되어 있을 경우에 실질적으로 거의 다 보정이 되고 있다.

본 연구에서는 Cr-과녁과 Rh-과녁의 X-선관을 사용했을 뿐 아니라 시료 중 공존하는 원소들에 의한 흡수끝에 의한 방해는 거의 없어서 이에 대한 다른 고려는 하지 않아도 된다.

(2) 합성 시료 중 Ta_2O_5 의 분석. 탄탈의 $L_{\alpha 1}$ 형광 X-선은 Cr 과녁의 전형적인 다색복사선을 받고 Rh 과녁에서도 다색복사선을 받아서 들뜨게 되기 때문에 입사복사선의 문제는 없다.

회석에 의하여 보정되는 정도를 알아보기 위하여 Nb_2O_5 , SnO_2 , ZrO_2 , SiO_2 및 $Nb_2O_5-SnO_2-ZrO_2$ 의 복합물의 매트릭스에서 Ta_2O_5 가 25.0%되게 합성시료를 조제하였다. 이 합성시료들을 순수한 Ta_2O_5 를 표준시료로 하여, 주석-슬랙을 분석하는 것과 같이 무수의 $Li_2B_4O_7$ 의 회석제로 1, 2, 3%되게 회석시켜 혼합하였다.

이것을 $1150^\circ C$ 에서 30분간 용융하여 유리 알맹이를 만든 다음 곱게 분쇄하여 pellet를 만들

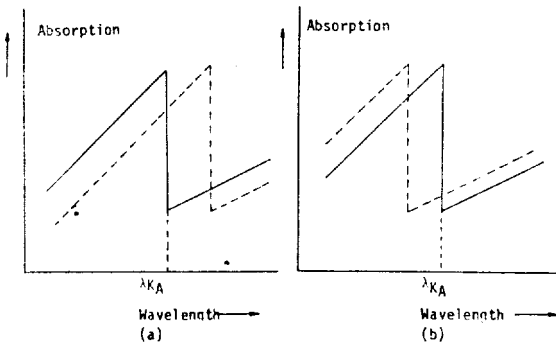


Fig. 2. Alternative positions of absorption curves of: the element A to be measured (in full line); the accompanying element or elements (in dotted line).

Table 1. Recalculated concentrations of Ta_2O_5 in various oxide mixtures

		(weight%)		
Sample		Theoretical	Simple dilution	Uncorrected
25% Ta_2O_5		25.0	26.6	40.8
75% Nb_2O_5				
25% Ta_2O_5		25.0	25.6	23.2
75% SnO_2				
25% Ta_2O_5		25.0	26.1	40.4
75% ZrO_2				
25% Ta_2O_5		25.0	23.8	60.4
75% SiO_2				
25% Ta_2O_5		25.0	25.2	34.3
25% Nb_2O_5				
25% SnO_2				
25% ZrO_2				

었다. 이 시편들로 $TaL_{\alpha 1}$ 선의 세기를 gas-flow proportional counter로 측정하여 회석식을 이용하여 Ta_2O_5 의 함량을 계산하였다.

Table 1에서 보는 바와같이 순수한 Ta_2O_5 를 표준시료로 하여 분석하였는데도 만들어준 이론치와 분석결과가 잘 일치한다. 이것은 분석에서 이용한 회석법으로 매트릭스가 많이 다른 시료에도 매트릭스효과가 보정되고 있음을 보여주는 것이다.

몇가지 매트릭스로 택한 성분들은 분석코자하는 주석-슬랙중에 포함되어 있는 중요한 것들이다. 성분중 무거운 원소와 가벼운 원소들을 대표할 수 있는 것들이다. 시료의 대부분은 SiO_2 와 Al_2O_3 를 포함하고 이들은 가벼운 원소들인데 그중 SiO_2 를 매트릭스로 택하였다. 무거운 원소로는 SnO_2 를 택하였고 그보다 덜 무거운 원소는 Nb_2O_5 와 ZrO_2 를 택하였다. Fe_2O_3 와 같은 중간 정도의 질량흡수 계수값을 갖는 매트릭스를 택하지 않은 것은 무거운 원소와 가벼운 원소에서 모두 보정효과가 좋아서 이론치와 잘 일치함으로써 별 문제삼지 않았다.

(3) 합성시료 중 Nb_2O_5 의 분석. 탄탈의 경우와 같이 입사복사선인 Cr과 Rh의 일차복사선의 스펙트럼은 구조상 문제는 없는 것으로 생각된다.

니오브에서는 Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 및 $Ta_2O_5-TiO_2-ZrO_2$ 의 복합물을 매트릭스로 하

Table 2. Recalculated concentrations of Nb₂O₅ in various oxide mixtures (weight %)

Sample	Theoretical	Simple dilution	Uncorrected
25% Nb ₂ O ₅ 75% Ta ₂ O ₅	25.0	25.8	11.4
25% Nb ₂ O ₅ 75% TiO ₂	25.0	25.0	39.2
25% Nb ₂ O ₅ 75% ZrO ₂	25.0	25.4	25.8
25% Nb ₂ O ₅ 75% SiO ₂	25.0	25.2	64.6
25% Nb ₂ O ₅ 25% Ta ₂ O ₅ 25% TiO ₂ 25% ZrO ₂	25.0	25.2	19.8

Table 3. Recalculated concentrations of ZrO₂ in various oxide mixtures (weight %)

Sample	Theoretical	Simple dilution	Uncorrected
25% ZrO ₂ 75% Ta ₂ O ₅	25.0	25.8	12.4
25% ZrO ₂ 75% Nb ₂ O ₅	25.0	24.6	30.1
25% ZrO ₂ 75% SnO ₂	25.0	23.5	29.7
25% ZrO ₂ 75% SiO ₂	25.0	—	—
25% ZrO ₂ 25% Ta ₂ O ₅ 25% Nb ₂ O ₅ 25% SiO ₂	25.0	23.8	20.0

여 Nb₂O₅를 정확히 25.0%되게 혼합하여 합성 시료들을 만들었다. 이 합성시료들과 순수한 Nb₂O₅의 표준시료에 무수 Li₂B₄O₇를 가하여 1, 2, 3%되게 회석혼합하여 회석시료를 만들었다. 1150°C로 30분간 용융한 다음 식혀서 분쇄하여 pellet을 만들었다.

NbK α 선의 파장은 TaL α 1선보다 짧은 hard X-선 이므로 scintillation counter를 이용하여 X-선 세기를 측정하였고 이 측정치들로부터 회석식을 사용하여 보정된 함량을 구하였다.

탄탈과 같이 회석법에 의한 결과들이 매트릭스가 변하여도 이론치와 잘 일치하고 회석에 의한 보정없이 직접 비교법에 의하여 구한 함량들과는 비교가 안될 정도로 정확함을 알 수 있다. 한층더 니오브의 결과가 탄탈보다 이론치와 가까운것은 TaL α 1선보다 NbK α 선의 파장이 짧아서 매트릭스 변화에 대하여 덜 영향을 받는 때문인 것으로 추측된다.

(4) 합성시료중 ZrO₂의 분석. ZrO₂ 분석을 위한 ZrK α 선은 NbK α 선과 파장이 비슷하여 입사 복사선의 스펙트럼 구조문제는 Nb₂O₅의 분석에서와 같이 별 문제가 되지 않는다.

ZrO₂의 경우도 Ta₂O₅, Nb₂O₅, SnO₂, SiO₂ 및 Ta₂O₅-Nb₂O₅-SnO₂의 복합물을 매트릭스로 하여 ZrO₂ 25.0%되게 합성시료를 만들었다. 순수한 ZrO₂를 표준시료로 하여 합성시료들과 함께 각각 무수 Li₂B₄O₇로 1, 2, 3%되게 회석하여 1150°C에서 30분간 용융한 후 분쇄하여

pellet를 만들어 scintillation counter로 X-선 세기를 측정 분석하였다.

분석결과들이 이론치와 잘 일치함을 보여준다. 다만 SiO₂ 매트릭스의 경우는 SiO₂의 성질에 의하여 pelleting이 잘 안되고 부스러져서 분석결과를 얻지 못했다.

이상 몇가지 원소들의 분석에서 보면 단일회석법을 이용하여 얻은 결과들이 합성시료들의 이론치들과 큰 오차를 갖지 않고 비교적 정확한 결과를 보여주고 있다. 이런 사실로 봐서 분석 시료인 주석-슬랙중 상기 원소들을 단일회석법으로 분석할 수 있음을 확인하였다.

(5) 주석-슬랙의 분석결과. Ta₂O₅의 분석결과는 5.00%의 Ta₂O₅를 함유하고 있는 합성 표준시료를 사용하여 TaL α 1선의 X-선 세기를 측정 분석한 결과들이다. 대체적으로 Ta₂O₅의 함량이 3내지 10%정도 되는 시료에 대한 분석결과는 합성표준시료를 이용한 점정곡선법으로 얻은 결과²⁷와 잘 일치하고 있음을 보여준다. 그러나 직접 비교법에 의한 분석값들과는 대단히 큰 차이를 주고 있는데 이는 회석에 의하여 보정이 잘되고 있음을 의미하는 것이다.

한편, 주석-슬랙중 Ta₂O₅의 함량이 적은 시료에 대하여 동일 표준시료로 분석을 시도하여 보았으나 표준점정 곡선법의 결과와 차이도 클 뿐만 아니라 분석치에 대한 재현성도 좋지 않아서 Table에 실지 안하였다. 이것은 Ta₂O₅의 함량이 3%보다도 적은 1% 내외가 되어서 표준시

Table 4. Analytical results of tin-slag samples (weight %)

	Ta ₂ O ₅		Nb ₂ O ₅		ZrO ₂	
	Simple dilution	Standard calibration	Simple dilution	Standard calibration	Simple dilution	Standard calibration
TS-H	3.38	3.40	3.54	3.57	3.45	3.29
1	3.76	3.72	2.99	3.06	1.75	2.06
2	5.83	6.00	4.49	4.57	2.72	2.90
3	6.75	6.98	4.98	4.91	2.85	2.83
4	8.96	8.82	4.64	4.85	1.56	1.56
SH	4.49	4.38	3.50	3.40	0.79	0.79
SI	5.06	5.28	3.76	3.96	0.63	0.63

료의 5.00%보다 너무 적어서 제대로 보정이 되지 않는 것으로 생각되며, 재현성이 나쁜 것은 회석제(Li₂B₄O₇)에 의하여 약 100분의 1 정도로 회석시켜 측정할 X-선의 세기가 약해서 측정값의 재현성이 낮은데도 원인이 있는 것 같다.

Nb₂O₅의 분석결과는 Ta₂O₅의 경우와 마찬가지로 Nb₂O₅로 5.00% 함유되어 있는 표준시료에 대하여 NbK α 의 특성 X-선 세기를 측정하여 분석한 결과이다.

분석결과들이 표준점정곡선법에 의한 분석결과²⁷들과 Ta₂O₅의 것들 보다 더 잘 일치함을 보여준다. 이는 사용한 NbK α 선에 대한 회석제인 Li₂B₄O₇의 보정효과가 이상적으로 좋은 것으로 생각된다.

ZrO₂ 분석도 5.00%인 합성표준시료를 사용하고 ZrK α 선을 scintillation counter로 세기를 측정하여 분석결과를 얻었다. 측정된 ZrK α 선의 파장도 NbK α 선과 비슷하고 ZrO₂의 성질(밀도, 화학성등)도 Nb₂O₅와 거의 같기 때문에 분석결과들이 표준점정곡선법의 결과²⁷들과 잘 일치함을 볼 수 있다.

5. 결 론

분석시료와 대략 조성이 비슷한 한 개의 표준시료만으로도 회석에 의하여 정량적으로 분석할 수 있음을 보여 주었고 단일 회석법의 식이 주석-슬래그의 X-선 형광분석에 잘 적용되고 있음을 알 수 있다.

(1) 매트릭스가 크게 다른 합성시료 중 25.0%

함량의 Ta₂O₅와 Na₂O₅, ZrO₂를 순수한 시약들을 표준시료로 하여 얻은 분석결과들이 잘 일치하고 있는 것으로 봐서 단일회석법으로 매트릭스효과를 보정할 수 있음을 알았다.

(2) 합성시료에서와 같이 분석시료들에 대한 분석결과들이 다른 분석법으로 곤란한 Ta₂O₅와 Nb₂O₅는 물론 ZrO₂에서 표준 점정곡선법에 의한 분석값들과 잘 일치하고 있다.

(3) 특성 X-선을 얻기 위하여 사용할 Cr과 Rh 파년의 일차 X-선 스펙트럼은 TaL α 1, NbK α 및 ZrK α 선들에 대하여 스펙트럼구조상의 문제가 없었다.

(4) 시료들의 균일한 혼합, 완전한 용융(1150°C, 30분) 및 시료에 대한 예비소성으로 용융시 무게 잃음의 부정확성을 배제할 수 있었으며, 또 시편제작에 철저한 주의를 기울이면 X-선 분광법의 장점인 좋은 재현성을 얻을 수 있음을 확인하였다.

인 용 문 헌

1. F. R. Bareham and J. G. M. Fox, *J. of the Institute of Metals*, **88**, 344 (1959~60).
2. H. Uchikwa and Y. Inomata, *Japan Analyst*, **10**, 375 (1961).
3. Y. Ishii, *Japan Analyst*, **14**, 1120 (1965).
4. G. Brown and R. Kanaris-Sotiriou, *Analyst*, **94**, 782 (1969).
5. W. J. Compell and H. F. Carl, *Anal. Chem.*, **29**, 100 (1957).
6. 桃木弘三, 松岡寿人, 井上堯夫, 石川悦治, *分析化学*, **9**, 432 (1960).
7. D. A. Norton, *Amer. Mineralogist*, **42**, 49 (1957).
8. H. W. Dunn, ORNL-1917 (1955).
9. R. D. Glauque, R. B. Garrette and L. Y. Goda, *Anal. Chem.*, **51**, 511 (1979).
10. W. Funasaks, T. Ando and Y. Tomida, *Japan Analyst*, **17**, 1133 (1968).
11. E. T. K. Chow and E. P. Cocozza, *Appl. Spectrosc.*, **21**, 290 (1967).
12. M. Yamashita and S. Watanabe, *Japan Analyst*, **18**, 143 (1969).
13. 김영상, 박기채, *대한화학회지*, **26**, 320 (1982).
14. H. J. Beattie and R. M. Brissey, *Anal. Chem.*, **26**, 980 (1954).
15. A. Guinier, *Rev. Universelle Mines*, **17**, 143

- (1961).
16. G. R. Lachance and R. J. Traill, *Can. Spectrosc.*, **11**, 43 (1966).
 17. F. Claisse and T. P. Thinh, *Anal. Chem.*, **51**, 957 (1979).
 18. S. D. Rasberry and K. F. J. Heinrich, *Anal. Chem.*, **46**, 81 (1974).
 19. J. Sherman, *Spectrochim. Acta*, **7**, 283 (1955).
 20. J. Sherman, *Advan. X-Ray Anal.*, **1**, 231 (1958).
 21. Z. H. Kalman and L. Heller, *Anal. Chem.*, **34**, 946 (1962).
 22. R. Müller, *Spectrochim. Acta*, **18**, 123 (1962).
 23. T. Shiraiwa and N. Fujino, *Japanese J. of Appl. Phys.*, **5**, 886 (1966).
 24. T. Shiraiwa, N. Fujino and T. Harada, *Iron and Steel*, **60**, 174 (1974).
 25. E. Gillam and H. T. Heal, *Brit. J. Appl. Phys.*, **3**, 353 (1952).
 26. R. V. Mege, *Anal. Chem.*, **41**, 42 (1969).
 27. 김영상, 이종욱, *대한화학회지*, **27**, 273 (1983).
 28. Kingo Hisano and Kiyoshi Oyama, *Japan Analyst*, **17**, 1373 (1968).
 29. R. Tertian, *Spectrochim. Acta*, **24B**, 447 (1969).
 30. R. Tertian, *Advan. X-Ray Anal.*, **12**, 546 (1969).