

주석-슬래그 중 Ta_2O_5 , Nb_2O_5 및 ZrO_2 의 이중희석법을 이용한 X-선 분광분석

金榮相[†] · 朴基采^{*}

고려대학교 문리대학 화학과

^{*}고려대학교 이과대학 화학과

(1984. 3. 14 접수)

X-Ray Spectrometric Determination of Ta_2O_5 , Nb_2O_5 and ZrO_2 in Tin-Slag Samples by Double Dilution Technique

Young-Sang Kim[†] and Kee-Chae Park^{*}

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Science, Korea University,
Jochiwon, Choong-Nam 320, Korea

^{*}Department of Chemistry, College of Science, Korea University,
Seoul 132, Korea

(Received March 14, 1984)

요 약. 이중희석법을 이용한 X-선 분광법으로 주석-슬래그 중 Ta_2O_5 , Nb_2O_5 및 ZrO_2 등을 정량하였다. 주석시료와 이것과 조성이 비슷한 한개의 합성표준시료를 무수 $Li_2B_4O_7$ 으로 희석하여 희석된 시료중 이들의 함량이 1.00%, 2.00%, 3.00% 되게 잘 혼합하였다. 혼합시료를 1,150°C에서 30분간 용융하여 유리상태로 만들었다. 다시 잘 분쇄하고, 유압기를 이용하여 Pellet로 만들어 분석시편으로 사용했다. 형광 X-선 세기를 측정하여 희석식에 대입하여 각 시료에서 분석성분의 함량을 계산하였다. 이중희석법으로 얻은 분석결과들은 대표적인 분석법인 표준점정 곡선법에 의한 값들과 허용오차범위내에서 잘 일치하고 있다. 아울러 단일희석법에 의한 결과와도 잘 일치하고 있으며 각 분석결과에 대한 재현성도 좋음을 보여 주었다.

ABSTRACT. X-ray spectrometric determination of Ta_2O_5 , Nb_2O_5 and ZrO_2 in tin-slag samples using the double dilution technique was conducted. Tin-slag samples and one synthesized standard sample having similar composition to the samples were diluted with anhydrous $Li_2B_4O_7$ at the level of 1.00, 2.00 and 3.00% of the sample content, respectively. The diluted samples were fused at 1,150°C for 30 minutes, and these glass beads were finely ground and pelletized. With the X-ray intensities measured, analytical results were calculated by the double dilution equation. The results agreed to the reference values obtained by the standard calibration method and the simple dilution technique within allowable error range and were reproducible.

서 론

본 연구자들은 주석-슬래그 중 유가금속들인 탄탈, 니오브, 지르콘등의 함량을 몇가지 분석기

술을 이용하여 X-선 형광분광법으로 분석하는 방법에 대하여 검토한바 있다¹⁻³. 본 연구에서는 또 다른 분석기술인 이중희석법(double dilution technique)⁴⁻⁹을 이용하여 동일 시료 중 같

은 성분들의 함량을 분석하려고 한다. 이중회석법은 분석시료와 한개의 표준시료를 적당한 회석제로 두번 분쇄서 회석된 시료 중 분석성분의 형광 X-선 세기를 측정하여 금속시료의 함량에 대한 X-선 세기와 비교하여 분석시료를 분석하는 방법이다.

보통은 표준점검곡선법^{1,10,11}, 표준물질첨가법^{2,12,13} 또는 내부표준물질법^{14,15} 등이 X-선 형광분석법으로 이용되고 있다. 이들은 분석시료와 매트릭스가 비슷한 일련의 표준시료들이 준비되어 있는지, 분석시료에 표준물질을 일정량씩 첨가해야 하는 번잡성을 갖고 있다. 따라서 본 주석-슬랙시료와 같이 복잡한 매트릭스를 갖든지, 또는 조성을 잘 모르고 있는 자연의 광석과 같은 시료에서는 이들 단점을 극복하기 위하여 용제와 함께 용융하던지 아니면 용액으로 녹여야 한다.

이중회석법은 단일회석법^{3-5,16}에서 본바와 같이 일련의 표준시료도 필요치 않고 다만 한개만의 표준시료로도 가능하며 한개의 표준시료도 분석시료와 매트릭스가 대략 비슷하면 좋은 결과를 주고 있다.

이중회석법에 이용되는 식은 앞의 논문들에서 유도한 단일회석법의 식을 변형시켜서 얻는데 단일회석식은 다음과 같다.

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

식에서, C_A , γ_A 는 원래 분석시료와 표준시료 중 성분의 함량, I 는 A성분의 X-선 세기, X , Y 는 회석된 시료(d)중 분석시료와 표준시료의 무게분률이다. 또, 하첨자 U 및 K 는 분석시료와 표준시료를 각각 의미한다.

이중회석법은 단일회석법에서 한번 회석된 시료를 다시 한번 더 회석시켜서, 분석성분의 X-선 세기를 측정하여 보정항을 구하는 방법이다. 그러기 위하여, 식(1)에서 사용한 값들을 한번 회석된 시료를 기준으로 하여 다시 회석된 시료에 대한 값들로 바꾸어야 한다. 즉, 한번 회석된 시료 중 분석시료와 표준시료의 무게분률을 X_2 와 Y_2 , 이때의 X-선 세기를 I_{Ud_2} 와 I_{Kd_2} 로 하고, 또 한번 더 회석된 시료에 대해서 X_1 , Y_1

및 I_{Ud_1} , I_{Kd_1} 으로 놓는다. 한번 회석한 시료를 단일회석법에서의 원래 시료로 가정하면, A성분의 함량은 $C_A \cdot X_2$ 와 $\gamma_A \cdot Y_2$ 로 되고 단일회석법에서 시료의 무게분률인 X 와 Y 가 X_1/X_2 와 Y_1/Y_2 로 된다. 또, X-선세기를 의미하는 I_U , I_{Ud} , I_K , I_{Kd} 들은 각각 I_{Ud_2} , I_{Ud_1} , I_{Kd_2} , I_{Kd_1} 로 변화된다. 바뀐 모든 값들을 식(1)에 대입하면 다음과 같다.

$$\frac{C_A \cdot X_2}{\gamma_A \cdot Y_2} = \frac{(1-X_1/X_2) / (X_1/X_2) \cdot (I_{Ud_2} \cdot I_{Ud_1}) / (I_{Ud_2} - I_{Ud_1})}{(1-Y_1/Y_2) / (Y_1/Y_2) \cdot (I_{Kd_2} \cdot I_{Kd_1}) / (I_{Kd_2} - I_{Kd_1})} \quad (2)$$

식(2)를 다시 재정리하면 식(3)과 같다.

$$\frac{C_A}{\gamma_A} = \frac{(X_2 - X_1) / (X_2 \cdot X_1) \cdot (I_{Ud_2} \cdot I_{Ud_1}) / (I_{Ud_2} - I_{Ud_1})}{(Y_2 - Y_1) / (Y_2 \cdot Y_1) \cdot (I_{Kd_2} \cdot I_{Kd_1}) / (I_{Kd_2} - I_{Kd_1})} \quad (3)$$

분석시료와 표준시료에서 두번의 회석률이 각각 같으면, $X_2=Y_2$, $X_1=Y_1$ 이 되어서 식(3)은 다음과 같이 간단한 식으로 변경시킬 수 있다.

$$\frac{C_A}{\gamma_A} = \frac{(I_{Ud_2} \cdot I_{Ud_1}) / (I_{Ud_2} - I_{Ud_1})}{(I_{Kd_2} \cdot I_{Kd_1}) / (I_{Kd_2} - I_{Kd_1})} \quad (4)$$

원래 분석시료와 표준시료에서의 비교식인 $C_A/\gamma_A = I_U/I_K$ 에서 이중회석을 함으로서 직접 비교할인 I_U/I_K 를 보정하여 주는 것이다. 아울러 일정범위내에서 몇가지 회석률에 대한 보정된 세기간의 관계는 회석률의 비와 같게 된다.

회석제가 단일화합물이 아니고 몇가지 혼합물일 경우에도 성분들의 여러가지 질량흡수계수가 복합되겠지만 분석원소의 X-선을 방해하는 스펙트럼방해만 없으면 마찬가지로 이용될 수 있다.

본 연구에서 사용한 분석대상시료는 앞의 연구들에서와 같은 주석슬랙들로서 파이로금속공업(주)이 동남아지역에서 수입하여 주석을 제련하고 남은 슬랙들이다.

2. 실 험

분석시료, 주석을 제련하고 남은 슬랙을 곱게

갈아서 325메쉬 이하의 고운 분말을 만든다. 이 분말시료를 회석제인 무수 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 로 회석하게 되는데, 두번 연속회석하는 것을 피하기 위해 세부분으로 분석시료를 취하고, 각각에 회석제를 가하여 뭉힌다. 즉, 회석한 시료에서 분석시료가 정확하게 1.00, 2.00, 3.00%되게 한다. 플라스틱의 작은병에 불과 함께 넣어 교반기에서 흔들어서 균일하게 혼합한다. 혼합된 시료를 흑연도가니에 2.50g씩 정확히 무게를 달아 넣고 다진다. 1, 150°C의 전기로에서 30분간 용융시켜 유리상태로 만든다. 이로서 원래의 결합상태 및 구조에 관계없이 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 이 주성분인 유리로 변하여 균일한 상태로 바뀐다.

이 유리알맹이를 강철로 된 압축형의 소형분쇄기에 넣어 대략 분쇄한후, 다시 탄화텅스텐 용기에 탄화텅스텐볼과 함께 옮겨넣고 교반기에서 세게 흔들어서 325mesh 이하의 고운 분말로 만든다. 분말 1.50g을 알미늄캔에 다져 넣고 유압기로 30톤의 압력을 가하여 pellet 시편을 만든다.

표준시료 조성을 정확히 아는 한개의 표준시료만 있으면 분석이 가능하므로 순수한 금속산화물을 이용하여 슬렉시료와 조성이 대략 비슷하게 만든다. 본 실험에선 일본의 Wako사 제인 특급의 금속산화물을 다음과 같은 무게분율로 정확히 달아 혼합하여 균일하게 만들었다.

Ta_2O_5 5.00% Nb_2O_5 5.00% ZrO_2 5.00%
 SnO_2 5.00% TiO_2 10.00% WO_3 2.00%
 SiO_2 48.00% Al_2O_3 20.00%

이 합성표준시료를 분석시료에서와 같이 무수 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 을 회석제로하여 회석된 시료 중 표준시료가 정확히 1.00, 2.00, 3.00%씩되게 균일하게 혼합하여 회석한다. 회석된 시료를 2.50g 취하여 흑연도가니에 넣어 용융하여 유리알맹이를 만든다. 다시 곱게 분쇄하여 pellet 시편을 만든다.

X-선 세기의측정 위에서 준비한 분석시편들을 20mm 직경의 알미늄 마스크나 24mm 직경의 탄소기 도포된 구리마스크가 부착된 시료 집계에 넣어서 X-선세기를 측정한다. 분광기는 Universal Vacuum Spectrograph [미국 Norelco 사

제, Cr-과녁 X-선관(35kV, 20mA)장치]와 PW 1400 X-Ray Spectrometer [Netherland의 Philips사제, Ph-과녁 X-선관(40kV, 30mA)장치]이었다. TaLa 1선 세기측정을 위해선 gas-flow proportional counter(1,600V), $\text{NbK}\alpha$ 와 $\text{ZrK}\alpha$ 선에서는 scintillation counter(850V)를 적분형식으로 사용했다.

측정에 사용된 특성 X-선 [과장과 회절각(LiF 결정에 대해)]은 $\text{TaLa}1(\lambda=1.533\text{\AA}, 2\theta=44.40^\circ)$, $\text{NbK}\alpha(\lambda=0.748\text{\AA}, 2\theta=21.43^\circ)$ 및 $\text{ZrK}\alpha(\lambda=0.788\text{\AA}, 2\theta=22.58^\circ)$ 선이다. 바탕보정을 하기위해 측정된 회절각은 $\text{TaLa}1$ 선에서 $2\theta=43.6^\circ$ 와 45.5° , $\text{NbK}\alpha$ 선은 $2\theta=20.6^\circ$ 와 22.2° , $\text{ZrK}\alpha$ 선은 $2\theta=23.1^\circ$ 와 22.3° 이다. 바탕보정 회절각에서 측정된 세기들을 내삽하여 얻은 세기를 전체 봉우리세기에서 빼주어 바탕보정을 한다. 다만, PW 1400분광기에서는 자동으로 바탕보정을 할 수 있는 프로그램이 내장되어 있어서 별도의 바탕보정은 하지 않아도 된다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 이용한 이중회석법은 Tertian^{4,6}이 개발한 방법으로 실제 시료분석에 응용이 가능할 것이라고 기대한 방법이다. 그후 J.B. Zimmerman 등^{7,9}이 매트릭스가 비교적 단순하고 X-선에 불활성인 유기시료와 용액시료에 적용하여 좋은 결과를 얻었다. 저자들은 매트릭스가 복잡한 시료에도 적용이 가능할 것으로 생각하고 다른 분석법¹⁻³으로 이미 분석했던 주석 슬렉시료에 응용해 본것이다. 특히 분석시료는 열처리 가 되었든 것이므로 용액으로 녹이는 과정이 복잡하고 어려운 데에다 분석성분인 Ta와 Nb는 화학적 성질이 대단히 유사하여 X-선법이 아닌 다른 방법으로는 분석이 곤란하다.

아울러 회석제로 선택한 무수 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 은 회석제의 역할뿐 아니라 내화물인 시료들을 쉽게 용융시켜주는 용제로서 훌륭히 작용하므로 이중의 효과를 이용하는 것이다. 이상의 두가지 좋은 점을 참작하여 시료에 적용분석하는데 실제 이중회석에 의해 매트릭스차이가 보정되는지물 확인하기 위하여 다음과 같은 합성시료를 만들어

회석하여 그 결과를 만들어준 함량과 비교하였다. 그리고 실제시료를 분석하였다.

합성시료에서 Ta₂O₅의 분석. 단일회석법에서와 마찬가지로 시편에 입사되는 일차복사선은 실제 다색복사선이지만 "equivalent" 또는 "effective" radiation의 단색복사선으로 가정하여 회석식을 유도한 것이다. 따라서 다음과 같은 제한된 조건에서만 잘 적용된다. 첫째로 일차 X-선의 특성선이 분석원소를 들뜨게 하는데 주로 기여하는 경우이다. 예로 ¹¹Na에서 ²²Ti까지 원소를 들뜨게 하는데 Cr-과녁의 특성선이 주로 기여한다. 다음으로는 일차 X-선이 전형적인 다색복사선이고, 시료중 공존하는 다른 원소에 의한 스펙트럼방해가 없어야 하며 흡수끝근처에서 다른 원소들의 흡수에 의한 방해가 없어야 한다. 또는 방해원소의 흡수끝이 분석원소의 흡수끝보다 장파장쪽에서 보일때는 그 영향을 무시할 수 있다.

이상의 사항을 고려하여 볼때, TaLα1 선은 Cr-과녁이나 Rh-과녁의 X-선관으로 부터는 전형적인 다색복사선을 받게되어 일차 복사선의 문제는 별로 없을 것으로 생각된다.

회석에 의하여 매트릭스영향이 보정되고 있나를 보기 위하여 몇가지 합성시료를 만들어 순수한 시약급의 Ta₂O₅만을 표준시료로 사용하여 분석하여 보았다. Nb₂O₅나 SnO₂, ZrO₂, SiO₂ 및 Nb₂O₅-SnO₂-ZrO₂의 복합물을 매트릭스로 하여 각각에서 Ta₂O₅가 정확히 25.0%되게 합성시료를 조제하였다. 이들과 순수한 Ta₂O₅를 분석시료의 실험에서와 같이 무수 Li₂B₄O₇을 회석제로 하여 1.00, 2.00, 3.00%되게 회석한후 용융하고 다시 곱게 갈아서 분석시편을 만들었다. Gas-flow proportional counter를 이용하여 TaLα1 선의 세기를 측정하여 회석식에 대입, Ta₂O₅의 함량을 계산하였다.

Table 1에서 보는바와 같이 순수한 Ta₂O₅ 한 가지만을 표준시료로하여 분석하였는데도 넣어진 함량(즉, 이론치)과 분석값이 잘 일치하고 있다. 이로서 회석법에 의해 매트릭스가 표준시료보다 많이 다른데도 잘 보정되고 있음을 알 수 있다. 특히 합성시료에서 매트릭스를 분석시료

의 매트릭스가 속할수 있도록 넓게 변화시켜 왔다. 무거운 기질로 SnO₂를 택했고, 좀 덜 무거운 것으로는 ZrO₂나 Nb₂O₅ 또는 복합물을 선정했다. 슬랙의 주성분인 SiO₂와 Al₂O₃ 기질을 보기 위해서 가벼운 SiO₂를 기질로 택했다.

직접비교법으로 얻은 보정하지 않은 결과들에선 무거운 매트릭스보다 가벼운 매트릭스가 이론치에서 함량이 큰 쪽으로 벗어남을 보여주고, SnO₂와 같이 무거운 매트릭스에서는 이론치보다 적은 쪽으로 벗어남을 보여준다. 그러나 이중회석법을 이용하면 이론치에 가까이 접근되는 것을 보여주고 있음으로 보정이 잘되고 있음을 알 수 있다. 약간의 오차는 표준시료로 사용한 순수한 Ta₂O₅와 합성시료들의 매트릭스차이가 너무나 큰데 기인하는 것으로 생각된다. 앞의 논문에서 얻은 단일회석법에 의한 결과들³과는 일정한 경향없이 약간씩의 차이가 있음을 보여주는데 이는 각 방법에서의 실험오차인 것으로 생각할 수 있다.

합성시료에서 Nb₂O₅의 분석. 탄탈의 경우와 같이 입사복사선인 Cr과 Rh과녁의 일차복사선은 전형적인 다색복사선으로 이용되고 있으며, 시료중 NbKα 선에 대한 스펙트럼방해가 없어서 들뜸복사선에 관한 문제는 없다.

니오브에서는 Ta₂O₅, TiO₂, ZrO₂, SiO₂ 및 Ta₂O₅-TiO₂-ZrO₂의 복합물을 매트릭스로 하여 순수한 시약급 Nb₂O₅를 정확히 25.0%되게 혼

Table 1. Recalculated concentrations of Ta₂O₅ in various oxide mixtures (weight%)

Sample	Theoretical	Simple dilution	Double dilution	Uncorrected
25% Ta ₂ O ₅ 75% Nb ₂ O ₅	25.0	26.6	24.62	40.8
25% Ta ₂ O ₅ 75% SnO ₂	25.0	25.6	25.41	23.2
25% Ta ₂ O ₅ 75% ZrO ₂	25.0	26.1	24.61	40.4
25% Ta ₂ O ₅ 75% SiO ₂	25.0	23.8	23.68	60.4
25% Ta ₂ O ₅ 25% Nb ₂ O ₅ 25% SnO ₂ 25% ZrO ₂	25.0	25.2	23.67	34.3

합하여 합성시료를 조제하였다. 이 합성시료를 순수한 Nb_2O_5 를 표준시료로 사용하여 분석시료에서의 실험과 같이 무수 $Li_2B_4O_7$ 회석제로 회석하고 용융, 분쇄 및 압박하여 분석시편을 준비하였다.

$NbK\alpha$ 선의 파장은 비교적 짧아서 scintillation counter 로 세기를 측정하였다. 이들 측정치에 대해서도 계산의 보기와 같이 보정인자를 구하고 보정된 세기간의 비율이 회석물간의 비와 같은가를 확인하였다. 측정된 세기를 회석식에 도입하여 합성시료 중 Nb_2O_5 의 함량을 계산했다.

여기서도 매트릭스변화가 표준시료보다도 많이 다른때도 불구하고 이론치와 잘 일치하고 있음을 보여주었다. 회석에 의한 보정없이 직접 비교하여 얻은 결과를 보면 가벼운 매트릭스에서는 이론치보다 훨씬 많은 함량으로 분석되고, 무거운 매트릭스에 대해서는 보다 적은 함량으로 나타난다. 그런데 보정한 분석결과들은 이론치인 25.0%에 아주 접근함을 보여 준다. 특히, 탄탈의 분석결과들보다 니오브에서 이론치와 더 잘 일치하고 있음을 보여 주고 있는데, 이는 측정선인 $NbK\alpha$ 선의 파장이 $TaL\alpha$ 1 선 보다 짧아서 매트릭스변화에 대한 영향을 적게 받는 때문으로 생각된다. 단일회석법에 의한 결과들과³과도 비슷하게 잘 일치하고 있음을 보여준다.

합성시료에서 ZrO_2 의 분석. $ZrK\alpha$ 선의 파장은 $NbK\alpha$ 선과 파장이 비슷하고 이것들 상호간

에는 스펙트럼방해를 하지 않으므로 Cr 이나 Rh 파넌으로 일차복사선을 이용하는에는 별문제가 되지 않는다.

Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , SnO_2 , SiO_2 , 및 $Ta_2O_5-Nb_2O_5$ SnO_2 복합물의 매트릭스에 대하여 ZrO_2 를 각각 25.0%씩 되게 합성시료를 만들었다. 이들은 순수한 ZrO_2 를 표준시료로 사용하여 무수 $Li_2B_4O_7$ 회석제로 회석시키고, 용융, 분쇄, 압축과정을 거쳐서 분석시편을 준비하였다. $ZrK\alpha$ 선의 세기는 scintillation counter 로 측정했다.

앞의 성분 분석에서와 같이 회석에 따른 보정인자를 구하여 보정된 세기를 비교하였다. 회석식을 이용하여 결과를 계산했다. Table 3에서 보는바와 같이 이론치와 잘 일치됨을 볼 수 있다. 보정되지 않은 직접비교법에 의한 결과들은 이론치로부터 많은 오차를 보여 주고 있음으로 봐서 지르콘의 경우에도 이중회석에 의하여 커다란 매트릭스차이도 보정이 잘되고 있음을 확인하였다.

주석-솔랙시료들의 분석. 이상 몇가지 원소들의 분석에서 보면 이중회석법에 의한 분석결과들이 합성시료의 이론치들과 큰 오차없이 비교적 정확한 값들을 주고 있음을 보여주고 있다. 이로써 분석시료인 주석-솔랙중 탄탈과 니오브, 지르콘등의 원소들을 이중회석법으로 분석할 수 있을 것이라는 것을 알 수 있다.

실험에 표시된 조성으로 합성하여 만든 표준

Table 2. Re-calculated concentration of Nb_2O_5 in various oxide mixtures (weight %)

Sample	Theoretical	Simple dilution	Double dilution	Uncorrected
25% Nb_2O_5 75% Ta_2O_5	25.0	25.8	24.17	11.4
25% Nb_2O_5 75% TiO_2	25.0	25.0	25.37	39.2
25% Nb_2O_5 75% ZrO_2	25.0	25.4	24.14	25.8
25% Nb_2O_5 75% SiO_2	25.0	25.2	25.38	64.6
25% Nb_2O_5 25% Ta_2O_5 25% TiO_2 25% ZrO_2	25.0	25.2	25.52	19.8

Table 3. Re-calculated concentration of ZrO_2 in various oxide mixtures (weight %)

Sample	Theoretical	Simple dilution	Double dilution	Uncorrected
25% ZrO_2 75% Ta_2O_5	25.0	25.8	25.94	12.4
25% ZrO_2 75% Nb_2O_5	25.0	24.6	25.34	30.1
25% ZrO_2 75% SnO_2	25.0	23.5	25.50	29.7
25% ZrO_2 25% SiO_2	25.0	—	25.55	—
25% ZrO_2 25% Ta_2O_5 25% Nb_2O_5 25% SnO_2	25.0	23.8	23.56	20.0

시료 한개만을 이용 슬랙시료들을 분석하였다. 즉, Ta₂O₅, Nb₂O₅, 및 ZrO₂가 각각 정확히 5.00%의 함량을 갖는 표준시료를 조제 사용했다. 세가지 성분모두다 분석결과들이 기준값으로 이용하기 위해 표준검정복사선으로 얻은 결과들과 잘 일치하고 있음을 보여 주었다. 합성시료에서와 마찬가지로 보정하지 않은 분석값들은 많은 오차를 주고 있어서 회석에 의한 보정이 잘되고 있음을 확인했다. 또, 앞의 논문에서 이용한 단일 회석법에 의한 결과들과도 잘 일치하고 있어서 주석-슬랙과 같이 복잡한 매트릭스를 갖는 광석, 토양등의 분석에도 응용이 가능할 것으로 생각된다.

재현성있는 결과를 얻기 위하여 각 실험을 이중으로 진행했다. 따라서 분석결과를 여섯개의 data를 얻을수 있었고 이 값들을 평균하여 최종 값으로 보고한 것이다. 즉, 3.00와 2.00, 2.00와 1.00%, 그리고 3.00와 1.00%의 회석율을

Table 4. Analytical Results for Ta₂O₅ (weight %)

	Simple dilution	Double dilution	Unco-rected	Standard calibration
TS-H	3.38	3.65	3.19	3.40
1	3.76	4.01	2.40	3.72
2	5.82	5.83	3.77	6.00
3	6.75	6.88	4.42	6.98
4	8.96	8.88	5.44	8.82
SH	4.49	4.44	2.85	4.38
SI	5.06	5.02	3.57	5.28

Table 5. Analytical Results for Nb₂O₅ (weight %)

	Simple dilution	Double dilution	Unco-rected	Standard calibration
TS-H	3.54	3.57	2.46	3.57
1	2.99	3.18	2.26	3.06
2	4.49	4.46	3.24	4.57
3	4.98	4.81	3.39	4.91
4	4.64	4.34	3.07	4.85
SH	3.50	3.39	2.51	3.40
SI	3.76	3.67	2.79	3.96

Table 6. Analytical Results for ZrO₂ (weight %)

	Simple dilution	Double dilution	Unco-rected	Standard calibration
TS-H	3.45	3.45	2.38	3.29
1	1.75	1.78	1.62	2.06
2	2.72	3.08	2.01	2.90
3	2.85	3.21	1.89	2.83
4	1.56	1.52	1.11	1.56
SH	0.79	0.78	0.72	0.79
SI	0.63	0.57	0.68	0.63

이용하여 계산하여 얻은 값들이다. X-선 형광분석은 그 자체가 특성으로 봐서 재현성이 좋음을 이용하는 것인데 본 실험에서 얻은 모든 data들도 편차가 적음을 보여 주었다.

4. 결 론

(1) 매트릭스가 크게 다른 합성시료중 25.0% 함량의 Ta₂O₅, Nb₂O₅, 및 ZrO₂를 한개의 순수한 산화물을 표준시료로하여 얻은 분석결과들이 이론치와 잘 일치하고 있는 것으로 봐서 이중회석법으로도 매트릭스차이에 의한 영향을 보정할 수 있었다.

(2) 분석시료에 대한 분석결과들도 표준검정복사선으로 얻은 값과 잘 일치하고 있으며 단일 회석법에 의한 결과들과도 일치함을 보여 주었다.

(3) 형광 X-선을 얻기 위해 사용한 Cr과 Rh과년의 일차스펙트럼은 TaLa₁와 NbK_α, ZrK_α선들에 대하여 구조상으로봐서 방해가 없었다.

(4) 분석시편준비에 철저한 주의를 기울이면 X-선 형광법의 장점인 좋은 재현성을 얻을 수 있다.

결론적으로, 이중회석법을 이용한 X-선분광법으로 주석슬랙은 물론 유사한 광석이나 토양시료를 정량적으로 분석할수 있음을 기대할 수 있다.

인 용 문 헌

1. 김영삼, 이종욱, 대한화학회지, 27, 273 (1983).
2. 김영삼, 이동휘, 대한화학회지, 27, 424 (1983).

3. 김영상, *성학계*, 대한화학회지, **28**, 299 (1984).
4. R. Tertian, *Spectrochim. Acta*, **23B**, 305 (1968).
5. R. Tertian, *Spectrochim. Acta*, **24B**, 447 (1969).
6. R. Tertian, *Advan. X-Ray Anal.*, **12**, 546(1969).
7. J. B. Zimmerman and C. R. Lalonde, *Can. J. of Spectrosc.*, **22**, 99 (1977).
8. J. B. Zimmerman, *Can. J. of Spectrosc.*, **18**, 147 (1973).
9. J. B. Zimmerman, *Can. J. of Spectrosc.*, **19**, 115 (1974).
10. Y. Ishii, *Japan Analyst*, **14**, 1120 (1965).
11. K. Hisano and K. Oyama, *Japan Analyst*, **17**, 1373 (1968).
12. W. J. Compell and H. F. Carl, *Anal. Chem.*, **29**, 100 (1957).
13. W. Funasaka, T. Ando and Y. Tomida, *Japan Analyst* **17**, 1133 (1968).
14. D. A. Norton, *Amer. Mineralogist*, **42**, 49 (1957).
15. H. W. Dunn, ORNL-1917 (1955).
16. R. V. Mege, *Anal. Chem.*, **41**, 42 (1969).