

희석 파라미터법에 의한 주석슬래중 Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , SnO_2 및

ZrO_2 의 X-선형광분석에 관한 연구

金 榮 相

고려대학교 문리대학 화학과

(1985. 2. 5 접수)

A Study on X-Ray Fluorescence Analysis of Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , SnO_2 and ZrO_2 in Tin-slag Samples

Young-Sang Kim

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

(Received February 5, 1985)

요 약. 희석 파라미터법을 이용한 X-선 형광분석법으로 주석슬래중 Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , SnO_2 및 ZrO_2 를 정량하였으며 그들의 분석결과를 표준검정곡선법으로 얻은 결과들과 비교하였다. 주석슬래 시료와 주석슬래와 비슷한 조성을 갖는 한개의 표준시료를 적당한 희석제(La_2O_3)로 1:1, 1:2, 1:3, 1:4로 각각 희석하였다. 원시료와 희석된 시료의 X-선 세기를 측정하여 희석 파라미터값을 구하였고 검정곡선을 사용하지 않고 희석 파라미터항이 포함된 계산식을 이용하여 함량을 계산하였다. 그 결과 분석값은 표준검정곡선법에 의한 기준값들과 잘 일치하고 있음을 확인하였다.

ABSTRACT. Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , SnO_2 and ZrO_2 in tin-slag samples were determined by X-ray fluorescence spectrometry using the dilution parameter method and the analytical results were compared with the data obtained by standard calibration curve method. Tin-slag samples and one standard sample having very similar composition to the tin-slags were diluted with a proper diluent (La_2O_3) to the ratio of 1:1, 1:2, 1:3 and 1:4. After measuring the X-ray intensities of original and diluted samples, the values of dilution parameters were calculated by using the dilution parameter equation. Without any calibration curve, the analytical results were calculated from the equation including the dilution parameter term. The results were in good agreement with the reference data by the standard calibration curve method.

1. 서 론

본 연구에서 주석슬래 시료중 Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , SnO_2 및 ZrO_2 을 희석 파라미터법을 이용한 X-선 형광분석법으로 정량하고, 얻은 결과들을 표준 검정곡선법으로 얻은 데이터들과 비교하여 이 방법이 주석슬래와 비슷한 시료에서 적용될 수 있는가를 검토 하고자 한다.

희석 파라미터법은 1964년 일본의 Ken-ichi

Jsutsumi가 고안한 방법으로 희토류 원소들의 분석에 적용하여 좋은 결과를 얻은바 있다.^{1,2} 저자들도 이 방법을 철광석 시료중 주성분 원소 들인 철과 티탄의 분석에 적용하여 습식법과 비슷한 정확도를 갖는 결과를 얻은바 있다.³ 이 방법은 정확한 조성을 아는 한개의 표준시료만 있으면 가능하고 적당한 희석제로 희석하면 되는 쉬운 시료처리 과정 때문에 좋은 장점을 갖는다.

희석 파라미터법은 분석원소의 형광 X-선에

대한 매트릭스의 영향을 적당한 물질로 희석시켜서 보정하려는 시도이다. 보통은 매트릭스 효과를 감소시키기 위하여 형광 X-선에 대해 흡수를 적게하는 낮은 원자번호의 가벼운 원소로 구성된 물질을 사용하여 희석하는데 반하여, 이 방법에선 형광 X-선을 적당히 흡수함으로써 희석에 의해 영향을 주는 희석제를 택한다. 적당한 희석제로 표준시료와 분석시료를 똑 같은 비율로 묶어서 희석에 의한 X-선 세기의 변화율을 측정하고 희석비율을 이용하여 각각의 희석 파라미터를 구한다.

희석 파라미터값, P_a 은 희석되지 않은 원시료의 매트릭스에 의한 분석원소의 형광 X-선 흡수 효과에 대한 희석된 시료에서 희석 매트릭스에 의한 흡수효과와의 비를 의미하는데 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_a = \frac{M_{ad}}{M_{as}} = \frac{\frac{I_{as}}{(I_{as})_d} - 1}{D - 1} \quad (1)$$

식에서, M_{ad} 는 희석된 시료에서 매트릭스에 의한 흡수에 관계되는 상수이고, M_{as} 는 희석되지 않은 원시료에서 흡수에 관계되는 상수로서 이들 상수에는 들뜸과 형광에 관련되는 모든 항이 포함된다. I_{as} 는 원시료에서 원소 a의 형광 X-선 세기이고, $(I_{as})_d$ 는 희석된 시료에서 X-선 세기이다. 한편 D 는 희석인자로서 (원시료의 양 + 희석제의 양)을 원시료의 양으로 나눈 값이다.

표준시료와 분석시료를 같은 희석제로 같은 비율로 희석하여 각각에 대해 구한 희석 파라미터 값을 직접 정량식에 삽입하고 희석에 의한 매트릭스 영향을 보정하여 시료 중 분석성분 함량을 계산한다. 그 식은 다음과 같다.

$$W_a = W_a^* \cdot \frac{I_{as}}{I_{as}^*} \cdot \frac{P_a^*}{P_a} \quad (2)$$

식에서 W_a 는 분석시료 중 분석원소 a의 함량이고 $sterisk(*)$ 는 표준시료를 의미한다.

본 실험에서 대상으로 삼는 시료들은 동남아 지역에서 수입한 주석광을 제련하여 주석을 회수하고 남은 슬랙시료로서 화학처리가 되어 있다. 고열처리가 되어 있어서 보통의 산 처리로

는 잘 녹지 않는다. 주석, 탄탈, 니오브, 텅스텐, 지르콘, 티탄등의 원소들이 많은량 포함되어 있어서 알칼리 용융에 의해서도 완전히 녹지 않으므로 일반적인 습식법 또는 다른 방법으로 분석하기가 대단히 곤란하다. 특히 탄탈과 니오브는 화학적인 성질이 대단히 비슷하여 습식법으로는 분리 분석이 어렵다.

이에 저자들은 본 시료를 표준 검정곡선법⁴, 표준물첨가 희석법⁵, 단일 및 이중희석법^{6,7} 이용하여 X-선 형광법으로 분석하였고, 이들 결과를 보고 한바 있다. 앞에서 제안되어 이용된 희석 파라미터법을 이들 시료에 다시 적용하여 그 결과를 얻어보려고 하는 것이다. 이 방법은 앞의 방법들에 비하여 시료의 처리가 간단하므로 결과에 대한 오차가 적으면 통상적인 분석에 응용하는 것이 효과적일 것이다.

2. 실험

표준 시료는 본 연구에서 분석 대상으로 삼은 주석 슬랙 시료중 PTS-1 시료를 이용하였는데, 각 성분의 기준 함량은 표준 검정곡선 법으로 얻은 분석 결과를 사용하였다.

이 표준 시료(PTS-1)와 주석 슬랙 시료에 희석제로 택한 La_2O_3 (일본 Wako 사제 시약급)를 가하여 무게비 1:1, 1:2, 1:3, 1:4로 정확히 혼합하여 희석시료를 만든다. 혼합을 완전히 하기 위하여, 시료와 희석제를 정확히 달아서 플라스틱 바이알에 4g정도 되게 넣고 플라스틱 보울과 함께 진탕기에서 20분간 흔들어서 혼합한 후, 마노막자사발에 옮겨서 꼼꼼게 갈아주어 혼합한다. 다시, 이 혼합분말을 진탕기로 옮겨 20분간 더 흔들어서 완전히 혼합하고 분쇄하여 입자 크기가 325메쉬 이하인 고운 분말을 만든다. Spex 사제인 액체 용기에 Mylar 필름을 덮은 위에 잘 혼합된 분말을 충분한 양 얹어놓고, 다시 Mylar 필름으로 그 위를 덮고 고무나 플라스틱의 링으로 필름을 팽팽하게 고정시킨다. 시료를 덮은 필름 표면을 평편하게 골라서 분석시편을 준비하였다. 이때 시료는 충분히 많은 양을 얹어서 (load) 시료에 입사한 일차 X-선이 시료층을 투과하지 못하게 해야 한다.

분석원소들의 특정 X-선 세기는 미국 Philips Electronic Instruments(Norelco)의 Universal Vacuum Spectrograph를 이용하여 측정하였고 측정조건은 Table 1과 같다.

각 원소의 측정선들은 TaL α 1($\lambda=1.533\text{\AA}$, $2\theta=44.40^\circ$), NbK α ($\lambda=0.748\text{\AA}$, $2\theta=21.37^\circ$, 21.49°), SnK α ($\lambda=0.492\text{\AA}$, $2\theta=14.00^\circ$, 14.12°), ZrK α ($\lambda=0.788\text{\AA}$, $2\theta=22.51^\circ$, 22.65°)이고, 각 선들의 바탕보정을 위하여 측정된 회절각은 다음과 같다. TaL α 1선이 대해서는 $2\theta=43.6^\circ$ 와 45.5° , NbK α 선은 $2\theta=20.6^\circ$ 와 22.2° , SnK α 선은 $2\theta=13.5^\circ$ 와 14.8° , ZrK α 선은 $2\theta=22.3^\circ$ 와 23.1° . 이상의 각에서 세기를 측정하여 그 값들로부터 봉우리 측정각으로 내삽하여 바탕값을 계산하고, 이값을 전체봉우리 세기에서 빼주어 바탕보정을 하였다. 봉우리세기의 측정은 일정 시간동안 계수하는 방식으로 하였는데 계수 수가 10,000 이상되게 하여 측정에 대한 통계적인 오차가 1%이하 되도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

회석제의 선정. 분말을 이용한 X-선형광분석에서는 매트릭스효과와 변화율을 적게하기 위하여 Li₂CO₃나 Li₂B₄O₇ 등과 같은 질량흡수가 적은

Table 1. Measuring conditions for fluorescent X-ray intensity

	Universal Vacuum X-ray spectrograph, Norelco, U. S. A.
X-Ray Tube; W-target	35kV, 15mA for Ta, Nb & Zr 40kV, 20mA for Sn
Detector	: Scintillation counter 0.75kV for Nb & Zr 0.7kV for Sn
	Gas-flow proportional counter 1.60kV for Ta
	Attenuation: 1 Base line: 0.50V Window: integral
Crystal	: LiF (200), $2d=4.028\text{\AA}$
Specimen	: Powder loaded on liquid cell (Spex)
Sample mask	: 20mm dia. Al mask

물질로 단순히 회석하여 분석하는 것이 보편적이다. 그러나 본 실험에서는 분석 X-선에 대한 회석제의 흡수효과를 역으로 이용하고자 하기 때문에 적당히 흡수하는 물질을 선정해야 한다. 회석제는 적당한 회석 파라미터값을 줄 수 있는 질량흡수를 하는 물질로서, 흡수끝과 같은 극단적인 흡수현상이 측정선 근처에서 보이지 않아야 한다.

본 연구에서는 주석-슬랙중 Ta₂O₅, Nb₂O₅, SnO₂, ZrO₂ 등의 분석에 적당하다고 인정되는 La₂O₃를 회석제로 선택하였다.

회석제인 La₂O₃에서 산소원자는 Table 2에서 보는 바와 같이 측정선들인 TaL α 1, NbK α , SnK α , ZrK α 선들에 대한 질량흡수계수 값이 대단히 적고, 분석시료의 음이온 부분이 거의 모두 산소로 이루어져 있으므로 회석제의 흡수에 별 영향을 주지 않는다. 다만 란탄(La) 원자는 TaL α 1 선에 대하여 탄탈자체의 흡수계수가 160인데 비하여 375, NbK α 선에 대한 니오브의 자체흡수가 20인데 대하여 56.8, SnK α 선에 대한 주석의 자체흡수가 10.3인데 대하여 18, ZrK α 선에 대한 지르코늄의 자체흡수가 21.8인데 대하여 67의 질량흡수 계수값을 갖는다. 이는 각 원소의 분석선에 대한 자체흡수값보다 많은 질량흡수차이를 보여 준다. 보정효과를 크게 나타내게 하고 회석 파라미터값을 적당하게 줄 것이다.

또 란탄의 특정 X-선들의 파장은 각각 K $\alpha_1=0.372\text{\AA}$, L $\alpha_1=2.6664$, L $\alpha_2=2.675\text{\AA}$ 이며 분석원소의 측정 X-선들의 파장과 차이가 커서 LiF (200) 단결정에 의해 분광된 회절각이 다르기 때문에 스펙트럼선 방해는 무시해도 된다.

La₂O₃의 비중은 6.51로서 대략의 비중이 5.5~6.0정도인 주석-슬랙시료와 비슷하여 혼합하는 데도 별 문제가 없고, 건조된 La₂O₃는 흡수성도 적고, 화학적으로나 물리적으로 안정한 화합물이므로 여러가지 회석제가 갖출 조건들을 만족하고 있다.

회석식의 타당성. 앞에서 주어진 관계식을 주석-슬랙시료의 분석에 응용할 수 있나 하는 타당성을 검토하려면 식(1)에서 시료와 회석제인

Table 2. Mass absorption coefficients of coexisted elements for analytical lines

	TaL _{α1} (λ=1.533Å)	NbK _α (λ=0.748Å)	Sn _α (λ=0.492Å)	ZrK _α (λ=0.788Å)
O	11.3	1.65	0.58	1.78
Ta	160.	121.	40.	136.
Nb	149.	20.	42.5	23.
Sn	261.	40.	10.3	45.6
Zr	140.	19.	406.	21.8
La	375.	56.8	18.	67.

*Above coefficient values are given by interpolation.

La₂O₃의 혼합비가 변하여도 회석 파라미터인 P_a 값이 언제나 일정한가를 확인하여야 한다. 즉, $D-1$ 의 값이 1, 2, 3, 4되게 회석시키고 이들 회석시료와 원시료로부터 형광 X-선 세기를 측정하여 $D-1$ 에 대한 $\{I_{as}/(I_{aa})_d\}-1$ 을 도시한 곡선이 직선으로 얻어져야 한다. 이 직선의 기울기가 회석 파라미터값이 되는 것이다.

본 연구에서 표준시료를 비롯한 모든 분석시료들에 대하여 각 분석원소들의 곡선을 얻었는데 모두가 다 직선을 나타내고 있다(Fig. 1~4 참조). 따라서 회석 파라미터법의 관계식을 이용하여 분석할 수 있음을 확인하였다.

분석 결과. 표준시료는 분석시료의 매트릭스와 가능한한 같은 매트릭스를 갖는 시료를 사용해야 한다. 본 연구의 대상시료인 주석-솔렉 시료들은 어떤 전형적인 광물도 아니고, 열처리로 재련하고 남은 폐기물로서 이에대한 정확한 광물학적인 정보나 구성 성분들의 분석치가 알려져 있지 않은 상태여서 표준시료를 구하기가 대단히 어렵다.

본 연구에서는 시료조성비와 같게 원소의 산화물로 표준시료를 합성하여 사용하여 왔으나 관계식의 타당성을 나타내주는 곡선의 직선성은 얻어지나, 그로부터 얻은 회석 파라미터값을 이용하여 함량을 계산하여보면 표준점정곡선법에 의한 함량과 차이가 많이 나므로 합성표준시료와 분석시료간의 매트릭스차이가 큰 것을 보정할 수 없음을 알았다. 이는 합성시료의 경우 같은 조성비로 혼합만되어 있지 화학적 결합상태나 구조가 전혀 다르므로 이에 따른 큰 매트릭스

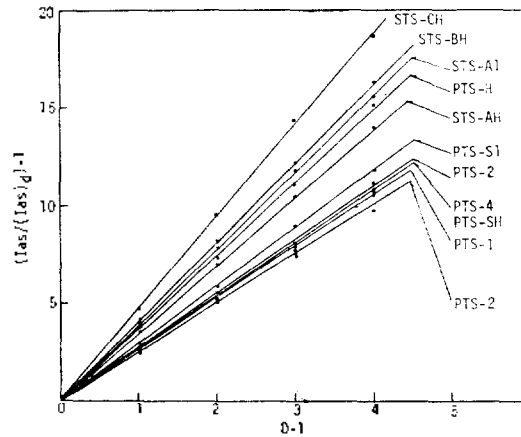


Fig. 1. Linearities between $\{I_{as}/(I_{aa})_d\}-1$ and $D-1$ on the samples diluted with La₂O₃ for TaL_{α1} line.

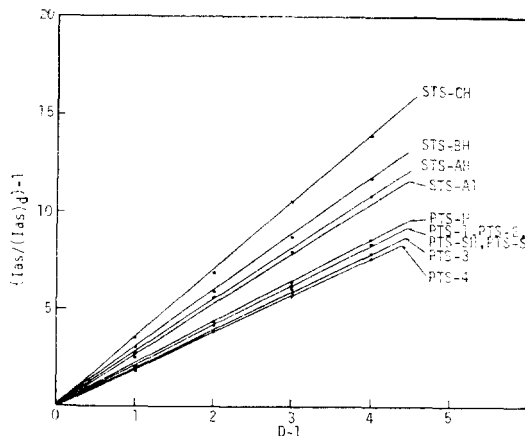


Fig. 2. Linearities between $\{I_{as}/(I_{aa})_d\}-1$ and $D-1$ on the samples diluted with La₂O₃ for NbK_α line.

변화 때문인 것으로 판단된다.

그래서 본 연구에서는 분석시료들 중 한가지 시료(PTS-1)를 택하여 표준점정 곡선법으로 얻은 각 원소의 함량을 기준으로 하여 분석하였다.

이런 사실은 저자가 인도산 철광석중 철을 분석할때 합성시료나 NBS의 표준 철광석을 표준시료로 삼아서 얻은 현상³과 잘 일치하고 있다. 회석 파라미터법에 의한 매트릭스효과와 보정은 제한된 범위, 조건에서만 적용될 수 있음을 보여주는 것이다.

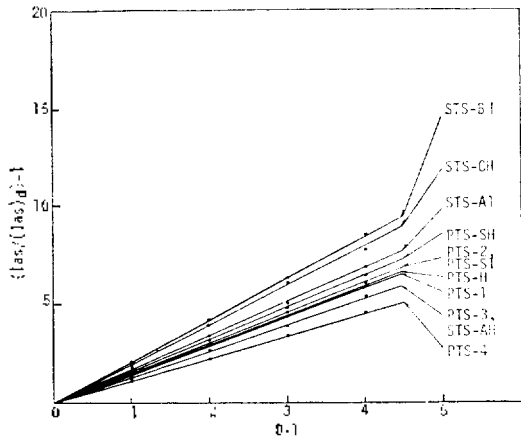


Fig. 3. Linearities between $(I_{85}/(I_{85})_d)-1$ and $D-1$ on the samples diluted with La₂O₃ for SnK α line.

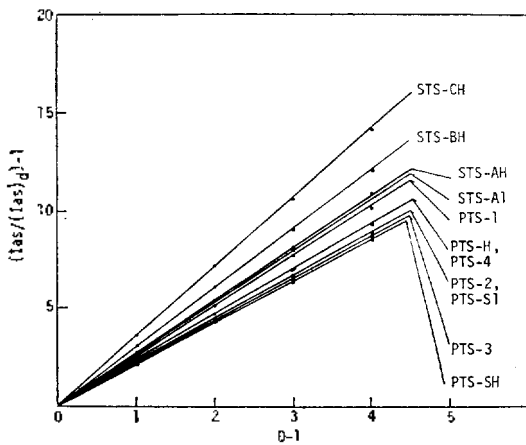


Fig. 4. Linearities between $(I_{85}/(I_{85})_d)-1$ and $D-1$ on the samples diluted with La₂O₃ for ZrK α line.

분석결과는 표준시료(PTS-1)와 다른 분석시료를 각각 회석제로 1:1, 1:2, 1:3, 1:4로 두번씩 회석하여 각 시료에 대하여 여덟개의 회석 파라미터값들을 얻었고 이것들을 이용하여 함량을 계산하였으므로 한 시료에 대한 분석치가 여덟개가 된다.

이 여덟개의 분석결과 중 크게 벗어나는 것은 버리고 나머지 값들을 평균하여 분석 결과로 얻었다.

Table 3. Analytical results of Ta₂O₅ (weight %)

	Dilution parameter	Uncorrected	Standard Calibration
PTS-H	2.58	3.62	3.40
2	5.92	6.29	6.00
3	7.25	7.04	6.98
4	9.00	9.1	8.82
SH	4.54	4.62	4.38
SI	5.49	6.18	55.28
STS-AH	1.09	1.47	1.05
AI	1.03	1.55	1.04
BH	1.36	2.14	1.58
CH	1.00	1.80	1.12

분석결과는 표준점정곡선법의 분석값들과 허용오차 범위내에서 잘 일치하고 있음을 보여준다. 다만 PTS-H 시료에서 Ta₂O₅와 Nb₂O₅의 값들이 차이가 나는데 이는 이 시료만이 제련후 화학처리가 안된 원래의 시료로서 화학적 처리가 된 다른 시료들과 화학조성내지 구조차이가 큰데서 오는 원인으로 생각된다. 표준시료로 택한 PTS-1 시료는 원래의 슬랙시료를 화학적 처리한 것이므로 다른 시료에 대하여는 보정효과가 커서 좋은 결과들을 준 것으로 생각된다.

4. 결 론

분석시료와 매트릭스(조성과 화학적 결합 및 구조)가 아주 비슷한 표준시료 한가지만 있으면 정확하고 재현성있는 분석을 신속하고도 용이하게 할 수 있다.

(1) 분석성분에 따라 적당한 회석제(본 연구에서는 La₂O₃가 적당)를 선정하면 회석파라미터법의 정량식을 적용하는 것이 타당하다는 것을 알 수 있고, 파라미터값들을 구하여 적은 매트릭스효과의 차이를 보정하는 것이 가능하다.

(2) 큰 매트릭스차이는 완전히 보정할수 없고 좁은 제한된 범위의 조건에서만 적용할 수 있는 아쉬움이 있다.

(3) 회석파라미터법을 이용하면 철광석중 철과 같은 주성분 분석³에도 이용될 뿐 아니라 본 실험과 같이 1%정도의 적은 함량분석에도 효과적임을 보여주고 있다.

Table 4. Analytical results of Nb₂O₅ (weight %)

	Dilution parameter	Uncorrected	Standard calibration
PTS-H	3.32	3.46	3.57
2	4.70	4.56	4.57
3	5.02	4.34	4.91
4	4.76	4.34	4.85
SH	3.41	3.39	7.40
SI	3.85	3.83	3.96
STS-AH	1.57	2.07	1.40
AI	1.57	1.99	1.68
BH	1.69	2.36	1.80
CH	1.10	1.82	1.15

Table 5. Analytical results of SnO₂ (weight %)

	Dilution parameter	Uncorrected	Standard calibration
PTS-H	3.47	3.51	3.11
2	4.42	4.32	4.55
3	4.14	3.88	3.52
4	5.25	4.06	5.13
SH	6.93	7.35	7.33
SI	6.66	6.91	9.94
STS-AH	1.17	1.31	1.28
AI	1.30	1.41	1.37
BH	1.20	1.76	1.35
CH	1.36	1.81	1.46

(4) 희토류 원소들이 포함된 복잡한 매트릭스 중의 성분원소 분석²과 주석슬랙과 같은 가벼운 원소에서 아주 무거운 원소까지 다양하게 포함

Table 6. Analytical results of ZrO₂ (weight %)

	Dilution parameter	Uncorrected	Standard calibration
PTS-H	3.35	3.12	3.29
2	3.00	2.66	2.90
3	2.90	2.47	2.83
4	1.58	1.47	1.56
SH	1.10	0.92	0.79
SI	1.14	1.01	0.63
STS-AH	2.59	2.75	
AI	2.49	2.64	
BH	1.59	1.96	
CH	1.11	1.57	

되어 매트릭스가 복잡한 시료들에도 회석 파라미터법이 적용됨을 알 수 있었다.

본 연구는 1984년도 문교부 학술연구 조성비에 의해 이루어진 것이며 그 지원에 대해 감사드린다.

인 용 문 헌

1. Ken-ichi Jsutsumi, *Japan Analyst*, **13**, 635 (1964).
2. Ken-ichi Jsutsumi, *ibid*, **13**, 645 (1964).
3. 김영상, 이종욱, *대한화학회지*, **25**(3), 183 (1981).
4. 김영상, 이종욱, *대한화학회지*, **27**(4), 273 (1983).
5. 김영상, 이동휘, *대한화학회지*, **27**(6), 424 (1983).
6. 김영상, 성학제, *대한화학회지*, **28**(5), 293 (1984).
7. 김영상, 박기채, *대한화학회지*, **28**(5), 302 (1984).