

X-선 형광분광법에 의한 희토류원소 분석에서 스펙트럼선 겹침 방해의 보정에 관한 연구

金永晩[†] · 金榮相* · 朴允昌 · 李鍾旭**

성균관대학교 이과대학 화학과

*고려대학교 문리대학 화학과

**한국과학기술원 화학분석실

(1986. 8. 13 접수)

A Study on the Correction of Spectral Line Overlaps for the Determination of Rare Earth Elements by X-Ray Fluorescence Spectrometry

Young-Man Kim[†], Young-Sang Kim*, Yoon-Chang Park and Chong-Wook Lee**

Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 170, Korea

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

**Chemical Analysis Laboratory, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
Seoul 131, Korea

(Received August 13, 1986)

요약. 8가지 희토류원소를 주로 포함하고 있는 monazite 정광을 X-선 형광분광법으로 분석하는데 있어서 분석선에 대한 다른 희토류원소의 스펙트럼선 겹침 방해를 조사하고 겹침 계수를 구하여 보정하는 방법에 대한 연구를 하였다. 순수한 희토류산화물을 사용하여 원소자신의 분석선 세기와 다른 원소의 분석선에 해당하는 회절각(2θ)에서의 세기를 측정하고 그들 세기의 비로 겹침계수를 구하였다. 겹침 계수를 이용하여 표준시료와 분석시료의 측정세기를 회귀분석법으로 보정하였다. 보정된 세기를 농도에 대해 도시한 점정곡선은 직선성이 현저히 향상되었고 표준편차도 많이 감소하였다. 시료의 분석 결과도 유도결합플라스마 방출분광법의 결과와 허용오차 범위내에서 잘 일치하였다.

ABSTRACT. The 8 rare earth elements were determined in the monazite concentrates by X-ray fluorescence spectrometry. The spectral line overlapping interferences from the other elements were investigated and the correction methods of interferences were studied using line overlap coefficients. The coefficients were calculated from the ratios of the intensities measured at the diffracted angle (2θ) of the analytical lines of other elements to the intensity of pure rare earth oxide. The coefficients were used to correct the line overlaps by a regression analysis. The linearities of calibration curves from the corrected intensities were remarkably improved, and their standard deviations were decreased. The analytical results agreed with that of the inductively coupled plasma(ICP) spectrometry within an allowable error range.

1. 서론

희토류원소들은 f 부껍질에 전자가 배치되어

있으므로 방출하는 X-선 스펙트럼은 대단히 복잡하고 서로 겹치는 수가 많다. 따라서 X-선 형광분광법으로 희토류원소들을 분석하는 경우에

는 분석선의 선택에 세심한 주의를 해야 한다. 이들 원소는 원자번호가 큰 무거운 원소로서 흔히 사용하는 LiF(200)의 분석 결정으로 분광시킬 때는 주로 La_1 선을 이용하여 X-선 세기를 측정한다. La_1 선을 선택하게 되면 섬광계수기나 비례계수기 등의 검출기에 대하여 좋은 감도를 주는 파장을 가지고 있고 측정 회절각도들이 적당한 측각이 회절범위내에 들어서 좋은 분석 결과를 얻을 수 있다.

그러나 희토류원소들은 전자구조가 비슷하고 화학 및 물리적인 성질이 유사하여 여러가지 희토류원소들이 공존하기 때문에 각 원소의 스펙트럼선들이 복잡하여 비슷한 회절각(2θ)에서 서로 겹치는 수가 많다¹.

따라서 희토류원소들을 분석하기 위해서는 다른 원소의 스펙트럼선들과 겹치지 않는 선을 잘 선택해야 한다. La 선들을 이용하여 분석할 수 있는 원소도 있지만 많은 경우 $L\beta$ 선을 선택해야 하는 경우가 많다. 그러나 $L\beta$ 선들은 해당 원소의 La_1 선 보다는 선의 감도가 훨씬 낮아 미량 존재하는 경우 검출이 되지 않던지 또는 X-선 세기가 대단히 약하여 측정 세기의 정확도나 정밀도가 저하되는 수가 있다. 이들을 극복하는 다른 방법으로는 측정 La_1 선에 대해 겹치는 다른 원소들의 스펙트럼 방해를 제거하여 알짜세기를 구해주어야 한다. 겹침 방해를 완전하게 보정하여 주변 세기의 손실 없이 효과적으로 분석할 수 있다.

스펙트럼선 겹침 방해를 실험적이거나 수학적 방법으로 보정하는 연구들이 많은 사람들에게 의해 이루어졌다. Herzog²는 Lepidolite 중 스트론튬을 $SrK\alpha$ 선을 사용하여 분석할 때 공존하는 루비듐의 $RbK\beta$ 와 $RbK\alpha$ 선에 의한 겹침 방해를 표준시료를 사용하여 $SrK\alpha$ 선에 대한 루비듐의 방해 정도를 루비듐의 농도 함수로 구하여 보정하였다. Blank와 Heller³는 ULa_1 선에 방해를 주는 $InK\beta$ 2차 회절선의 겹침을 $InK\alpha$ 선에 대한 $InK\beta$ 2차 회절선의 세기비를 구하여 $InK\alpha$ 선 세기를 측정하여 보정하였다. Rasberry 등⁴은 $SnK\alpha$ 선에 의해 받은 $AgK\beta$ 선의 겹침 방해를 Sn/Ag 농도비에 대해 $(SnK\alpha + AgK\beta)/AgK\alpha$

세기비를 도시하여 보정하였고, Olson과 Shell⁵은 $SeK\alpha$ 선에 대한 텅스텐과네의 WL_{γ_1} 에 의한 겹침을 Se의 농도에 대한 $(SeK\alpha + WL_{\gamma_1})/WL_{\beta_1}$ 세기비의 겹침함수를 사용하여 보정하였다.

그밖에 Zemaný⁶가 강철 분석에서 $CrK\alpha$ 선에 의해 방해받는 $VK\beta$ 선, $CrK\beta$ 선에 대한 $MnK\alpha$ 선의 겹침 방해를 몇가지 표준시료를 이용하여 보정한 것을 비롯하여, Birks와 Brooks⁷는 지르코늄 존재시 하프늄분석에서 그리고 Campbell과 Carl⁸은 니오브존재시 탄탈의 분석에서 그들의 스펙트럼 방해를 보정하였다. Coster와 von Hevesy^{9,10}도 ZrK 선들의 방해를 제거하기 위하여 HfL 선들을 들뜨게 하는 방법을 이용하였다.

희토류원소 분석에서도 스펙트럼선 겹침 방해를 보정하는 연구가 몇 사람들에 의해 수행되었다. Asada와 Matsuda¹¹는 Dy, Ho, Er, Yb를 분석하는데 있어서 La_1 선에 대한 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y 등의 겹침 방해를 겹치지 않는 다른 스펙트럼선의 세기를 측정하여 보정하였다. Roelands¹²도 Apatite 중에서 희토류원소를 분석할 때 겹침 계수를 구하여 겹침 방해를 보정하였다. Smith¹³는 monazite 정광 중에서 14가지 희토류원소를 분석하기 위한 스펙트럼선 겹침 계수를 순수한 희토류원소 산화물을 사용하여 구하는 방법을 제안하였다.

본 연구에서는 4가지 monazite 광으로 부터 희토류원소들만을 산화물 형태로 분리해 낸 후 이들을 X-선 형광분광법으로 검출 되는 비교적 함량이 큰 8가지 원소에 대한 스펙트럼선 겹침을 관찰하고 이들 방해를 보정하는 방법에 대해 검토하고자 한다. 희토류원소 7가지 (Th, Gd, Sm, Nd, Pr, La, Ce)는 La_1 선을 이용하고 Y은 $K\alpha$ 선을 사용하였다.

이들 측정선에 대한 다른 원소의 겹침 방해는 다양하므로 공존하는 모든 원소에 대해 겹침 방해를 보정하는 것이 좋다. 예를 들면 $GdLa_1$ 선 ($2\theta=61.05^\circ$)에 대해 $NdL\beta_2$ ($2\theta=60.69^\circ$), LaL_{γ_3} ($2\theta=60.89^\circ$), LaL_{γ_2} ($2\theta=61.05^\circ$) 및 CeL_{γ_1} ($2\theta=61.12^\circ$) 등이 겹침 방해를 준다. 이를 보정하기 위해서는 겹침 방해를 주는 각 원소 스펙트럼선의 방해 정도를 구하여 측정된 $GdLa_1$ 선의 세기

에서 빼주어야 한다. 즉, 측정된 $GdLa_1$ 선의 세기에는 해당 농도에 대한 $GdLa_1$ 선 자체의 세기에 다른 원소들의 겹침 세기가 포함되어 있으므로 다음 식을 이용하여 보정하면 된다.

$$I_i^{obs} = \sum_{j=1}^n \beta_{ij} I_j \quad (1)$$

여기에서

I_i^{obs} : 측정된 원소 i (위의 예라면 Gd)의 스펙트럼선 세기,

β_{ij} : 원소 i 의 세기에 대한 다른 원소 j 의 스펙트럼선 겹침 계수,

I_j : 원소 j 의 스펙트럼선 세기이다.

위 식에서 $j=i$ 일때 $\beta_{ij} I_j$ 는 겹침 방해들을 보정한 i 원소의 알짜 X-선 세기가 되므로 식 (1)을 전개하고 다른 원소들의 세기와 보정 계수를 이용하여 보정하면 된다.

2. 실험

분석시료. 본 연구에서 사용한 분석시료는 국산 monazite 2종과 호주산 monazite 2종으로부터 희토류원소들만 분리하여 얻은 산화물이다. 즉, monazite 광 분말에 진한 황산을 가하고 가열하여 녹였다. 여기에 tartaric acid와 thioacetamide 용액으로 처리하여 희토류원소들을 완전히 녹인 다음 걸러서 불용분을 제거하였다. 여과액에 oxalic acid 용액을 소량씩 가하면서 가열하고 실온에서 방치하여 희토류원소의 oxalate 침전을 만들었다. 침전을 걸러서 말리고 1,000°C 정도에서 구워서 희토류 산화물을 만들었다.

이들 산화물 0.5000g을 정확히 취하고 여기에 400°C의 전기로에서 가열하여 휘발분을 날려보낸 $Li_2B_4O_7$ 7.5000g을 회석 및 용융제로 가하고 균일하게 혼합시켰다. 잘 혼합된 시료를 정확히 7.5000g 취하여 Pt-Au 도가니에 다져 넣고 이 도가니를 bead sampler(Rigaku Industrial Corporation)에서 1,250°C로 10분간 용융하여 유리화된 구슬의 시편을 만들었다. 이때 유리구슬내 기포를 없애주고 도가니로 부터 쉽게 분리시켜 주게 하는 NaI 70mg을 가하여 기포를 제거하였다.

사용한 시약들은 분석급 이상이었고 회석 및

용융제인 $Li_2B_4O_7$ 은 Spex Industries Inc.의 분광 분석용이었다.

표준시료. Monazite 광에서 분리해 낸 8가지 희토류원소의 함량들을 포괄할 수 있는 조성의 표준시료를 10개 만들었다. 즉, Aldrich Chemical Co. Inc.의 99.99% 이상 순도를 가지는 Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , La_2O_3 및 CeO_2 , 그리고 Merck 제의 $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 를 1,000°C에서 3시간 이상 구워 만든 ThO_2 를 사용하여 Table 1과 같은 조성으로 혼합하여 0.5000g이 되게 만들었다. 분석시료에서와 같이, 여기에 7.5000g의 $Li_2B_4O_7$ 을 가하고 다시 잘 혼합한 다음 7.5000g을 취하여 bead sampler에서 용융하여 유리구슬시편을 만들었다.

순수한 희토류원소의 시편은 각 희토류 산화물 0.5000g에 $Li_2B_4O_7$ 7.5000g을 가하여 혼합한 후 용융하여 유리구슬을 만들었다.

기기 및 작동조건. 본 실험에서 사용한 X-선 형광분광기는 일본 Rigaku Industrial Corporation의 Rigaku S/MAX-E 3080으로서 앞에서 만든 유리구슬시편을 직경 20mm의 Ti-마스크가 부착된 시료집계에 넣어 X-선의 세기를 측정하였다. 측정 기기 조건은 다음과 같다.

Target : Rh 50kV-30mA
 Beam path : Vacuum
 Analyzing crystal : LiF(200), $2d=4.028\text{\AA}$
 Detector : Scintillation counter
 Pulse height analyzer : Baseline 10V, window 15V

위의 작동 조건으로 X-선 세기를 측정하였는데 이용한 분석선과 LiF(200)결정에 의한 회절각 (2θ)과 바탕세기 측정 회절각은 Table 2와 같다.

그리고 스펙트럼선 겹침 계수와 겹침 방해를 보정한 세기를 계산하기 위하여 KAIST의 주전 자체산기인 CYBER 170-835를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

스펙트럼선 겹침 계수의 계산과 X-선 세기의 보정. 여러가지 희토류원소가 혼합되어 있는 시료에서 스펙트럼선 겹침 방해를 보기 위하여 monazite 광에서 분리한 희토류 산화물 1개

Table 1. Composition of synthetic standards

(Unit : wt%)

| | Y ₂ O ₃ | ThO ₂ | Gd ₂ O ₃ | Sm ₂ O ₃ | Nd ₂ O ₃ | Pr ₆ O ₁₁ | La ₂ O ₃ | CeO ₂ |
|------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------|
| MS-1 | 2.6 | 4.0 | 1.4 | 3.0 | 25.0 | 8.0 | 36.0 | 20.0 |
| 2 | 3.0 | 6.0 | 1.6 | 2.4 | 23.0 | 7.0 | 33.0 | 24.0 |
| 3 | 2.8 | 8.0 | 1.6 | 2.6 | 21.0 | 6.0 | 30.0 | 28.0 |
| 4 | 2.4 | 9.0 | 3.0 | 2.0 | 19.0 | 5.6 | 27.0 | 32.0 |
| 5 | 2.0 | 10.0 | 2.4 | 3.6 | 17.0 | 5.0 | 24.0 | 36.0 |
| 6 | 1.8 | 11.0 | 2.8 | 4.0 | 15.0 | 4.4 | 21.0 | 40.0 |
| 7 | 1.6 | 13.0 | 2.0 | 4.4 | 13.0 | 4.0 | 18.0 | 44.0 |
| 8 | 1.4 | 15.4 | 2.6 | 1.8 | 11.0 | 3.6 | 16.0 | 48.2 |
| 9 | 1.2 | 18.2 | 2.2 | 1.4 | 9.0 | 3.0 | 13.0 | 52.0 |
| 10 | 1.0 | 21.0 | 2.0 | 1.0 | 7.0 | 2.0 | 10.0 | 56.0 |
| 11 | 100 | | | | | | | |
| 12 | | 100 | | | | | | |
| 13 | | | 100 | | | | | |
| 14 | | | | 100 | | | | |
| 15 | | | | | 100 | | | |
| 16 | | | | | | 100 | | |
| 17 | | | | | | | 100 | |
| 18 | | | | | | | | 100 |

Table 2. Analytical lines and overlapping lines of other elements

| Element | Line | Wave length, Å | 2θ(LiF 200) | | Interference |
|---------|-----------------|----------------|-------------|-------------|--|
| | | | Peak | Back-ground | |
| Y | Kα | 0.8302 | 23.79 | 26.00 | ThLβ ₆ -1(23.72) |
| Th | La ₁ | 0.9559 | 27.46 | 29.50 | |
| Gd | La ₁ | 2.0460 | 61.05 | 62.30 | NdLβ ₂ -1(60.69) LaLγ ₃ -1(60.89) LaLγ ₂ -1(61.05) CeLγ ₁ -1(61.12) |
| Sm | La ₁ | 2.1994 | 66.19 | 67.50 | CeLβ ₂ -1(66.48) |
| Nd | La ₁ | 2.3701 | 72.09 | 74.30 | CeLβ ₄ -1(71.35) CeLβ ₁ -1(71.59) LaLβ ₆ -1(72.40) |
| Pr | La ₁ | 2.4627 | 75.38 | 74.30 | LaLβ ₁ -1(75.21) |
| La | La ₁ | 2.6651 | 82.85 | 80.50 | NdLl-1(83.23) |
| Ce | La ₁ | 2.5612 | 78.97 | 80.50 | |

와 희토류 산화물들을 적당한 조성으로 혼합한 표준시료를 사용하여 LiF(200)결정으로 회절 패턴을 얻었다(Fig. 1a와 1b). 회절 패턴에서 보면 Table 2와 같이 GdLa₁(2θ=61.05°)선에서는

Nd, La, Ce의 Lβ 혹은 Lγ 선들이 겹치고 있다. YKα 선에는 ThLβ₆선, SmLa₁ 선에는 CeLβ₂, NdLa₁ 선에는 CeLβ₄, CeLβ₁ 및 LaLβ₆선, PrLa₁ 선에는 LaLβ₁선, LaLa₁ 선에는 NdL l 선이 크게 또는 적게 겹침 방해를 주고 있다.

겹침 방해 정도를 보기 위하여 대표적으로 Gd, Nd, La 및 Ce의 순수한 산화물 시편을 사용하여 앞의 조건과 같이 회절 패턴을 그렸다(Fig. 1c, 1d, 1e 및 1f). 이들 회절 패턴을 보면 GdLa₁ 선의 회절각에서 NdLβ₂, LaLγ₃, LaLγ₂ 및 CeLγ₁ 선들이 방해하고 있음을 알 수 있다. 또 NdLa₁, LaLa₁ 선의 회절각에서 다른 원소의 겹침 방해 정도도 보여준다.

스펙트럼선 겹침 계수 β_{ij}는 순수한 희토류 산화물을 사용하여 구했다. 즉, Y의 경우를 보면 순수한 Y₂O₃의 시편을 사용하여 보정하려고 하는 원소의 측정선의 회절 각 위치에서의 알짜 X-선 세기를 YKα 선의 알짜 X-선 세기로 나눈 값이 겹침 계수 β_{ij}로서 그 원소에 대한 Y의 겹침 정도를 나타낸다. 마찬가지로 본 실험에서 분석 대상으로 삼은 8가지 원소 모두에

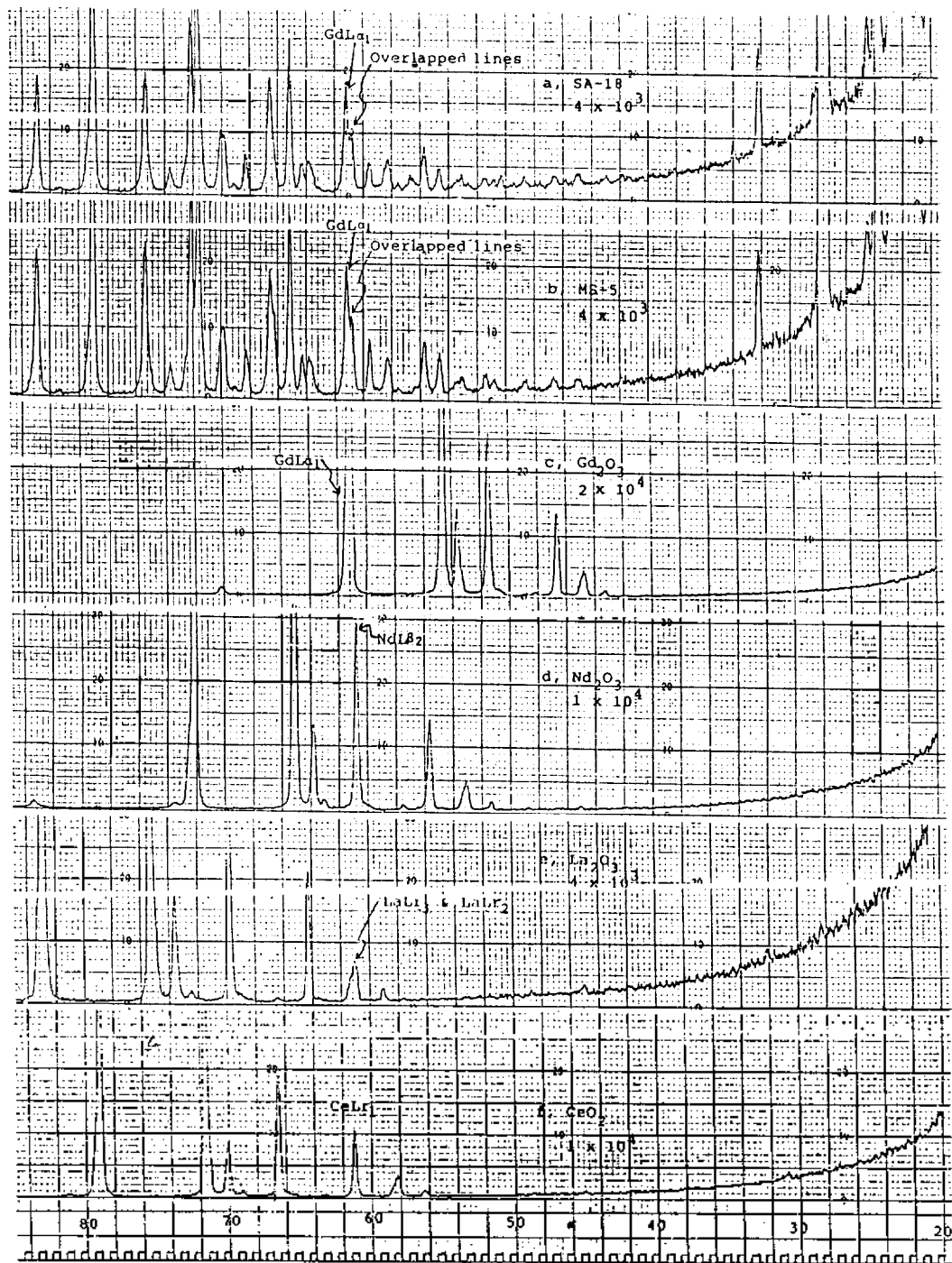


Fig.1. X-Ray fluorescence spectra of rare earth oxide standards and rare earth concentrates.

대해 Y의 경우와 같이 하여 각각의 β_{ij} 값을 구하였다(Table 3).

Table 3은 측정원소에 대한 다른 원소의 스펙트럼선의 겹침 방해 정도를 보여준다. $GdLa_1$ 선에 대한 Ce의 겹침 계수가 0.23383으로 대단히 큰데 이는 $GdLa_1$ 선의 회절각에서 $CeLa_1$ 선 세기의 0.23383배 크기로 CeL_{γ_1} 선이 겹친다는 것을 의미한다. 다음 La의 경우는 $LaLa_1$ 선 세기의 0.04824크기 만큼으로 $GdLa_1$ 선에 겹침 방해를 주고 있다. 그리고 Nd도 $NdLa_1$ 선의 0.01335배의 세기로 방해를 주고 있으며 다른 원소들은 대단히 적게 겹치고 있다. 따라서 시료에서 측정된 $GdLa_1$ 선의 세기는 Gd 자체의 농도에 해당하는 세기에 겹침 방해를 주는 원소들의 겹침 세기 모두가 합하여진 것이다. 이런 겹침 방해는 다른 원소들에서도 볼 수 있는데 $YK\alpha$ 선에 대한 Th, $SmLa_1$ 선에 대한 Nd, Pr, La 및 Ce, $NdLa_1$ 선에 대한 Pr, La 및 Ce, $PrLa_1$ 에 대한 La, $LaLa_1$ 선에 대한 Nd 등의 겹침 방해 영향은 무시할 수 없는 것이다.

이상에서 고찰한 겹침 방해는 앞에서 주어진 식(1)을 이용하고 각 원소의 측정 X-선 세기와 겹침 계수 β_{ij} 값을 대입하여 보정된 X-선 세기를 계산하였다. 본 실험에서는 분석하는 원소가 8가지로서 겹침 방해를 보정하는 계산은 쉽지만 식(1)을 전개하여 보면 다음과 같다.

$$\left\{ \begin{aligned} I_Y^{obs} &= \beta_{YY}I_Y + \beta_{YTb}I_{Tb} + \beta_{YGd}I_{Gd} + \dots + \beta_{YCe}I_{Ce} \\ I_{Tb}^{obs} &= \beta_{TbY}I_Y + \beta_{TbTb}I_{Tb} + \beta_{TbGd}I_{Gd} + \dots + \beta_{TbCe}I_{Ce} \\ I_{Gd}^{obs} &= \beta_{GdY}I_Y + \beta_{GdTb}I_{Tb} + \beta_{GdGd}I_{Gd} + \dots + \beta_{GdCe}I_{Ce} \\ &\vdots \\ I_{Ce}^{obs} &= \beta_{CeY}I_Y + \beta_{CeTb}I_{Tb} + \beta_{CeGd}I_{Gd} + \dots + \beta_{CeCe}I_{Ce} \end{aligned} \right. \quad (2)$$

여기에서 I_Y^{obs} 는 시료에서 다른 원소들에 의해 겹침 간섭을 받고 있는 실제 측정세기이고, $\beta_{YY}I_Y$ 는 다른 원소들에 의해 겹침 간섭을 받지 않고 Y 자체의 농도에 해당하는 알짜세기이다.

한편 $\beta_{YTb}I_{Tb}$ 는 $ThLa_1$ 선의 세기(I_{Tb})에 겹침 계수를 곱하여 $YK\alpha$ 선의 회절각에서 겹침 방해

를 주는 정도를 나타내는 세기를 의미한다. 물론 다른 원소들에 대해서도 같은 의미를 가지는 항들이다.

실험에서 준비한 분석시료와 표준시료의 시편을 사용하여 Y은 $K\alpha$ 선을, 그리고 다른 원소들은 La_1 선을 이용하여 바탕 보정을 하여 측정된 세기와 순수한 산화물로 구한 겹침 계수값들을 식(2)의 각 항에 대입하고 컴퓨터를 이용하여 선형회귀분석법으로 각 원소의 보정된 X-선 세기를 계산하였다. 시료에서 측정된 각 원소의 세기에는 다른 원소에 의해 겹침 방해를 받고 있어서 식(1)을 사용하여 각 시료에 대해 독립적으로 보정된 세기를 계산하게 되면 각 원소세기에 포함된 겹침 방해 만큼의 오차가 포함되게 될 것이다. 따라서 일차로 겹침 방해를 보정한 세기를 다시 이용하여 보정할 수 있도록 선형회귀분석법으로 식(2)의 연립방정식을 풀어서 보정된 세기를 계산하였다. 보정된 세기는 원래측정한 X-선 세기보다 일부는 증가할 것이 있지만 대부분은 감소하고 있다(Table 4).

몇가지 실례를 들어 비교하여 보면 다음과 같다. $YK\alpha$ 선의 경우 $ThL\beta_6$ 선이 겹치므로 Th 함량이 가장 많은 MS-10 표준시료에서 $YK\alpha$ 선의 세기가 5,679cps에서 4,946cps로 많이 감소하였다. $NdL\beta_2$, $LaL\gamma_2$, $LaL\gamma_3$ 및 $CeL\gamma_1$ 의 선들이 겹쳐서 방해를 크게 받는 $GeLa_1$ 선에서는 세기가 현저하게 감소하는데 MS-10 시료에서 2.0%의 세기가 859cps에서 272cps로 감소하였다. 또 $SmLa_1$ 선에서는 $CeL\beta_2$ 선이 겹치는데 Ce 함량이 큰 MS-10에서 210cps가 110cps로 거의 절반으로 감소하였다. 그의 $PrLa_1$ 선에서도 비슷하게 세기가 감소하였다.

그러나 다른 스펙트럼선에 겹침 방해를 거의 받지 않는 $ThLa_1$, $NdLa_1$, $CeLa_1$, $LaLa_1$ $YK\alpha$ 선에서의 그 세기가 별로 변화되지 않았다.

검정곡선과 분석결과. 준비한 표준시료로 측정된 X-선 세기와 겹침 계수를 이용하여 보정한 세기를 해당 원소의 함량에 대해 검정곡선을 도시 하였다(Fig. 2). 보정된 검정곡선은 모두 직선성도 좋으며 동시에 컴퓨터 조작으로 원점을 통과하고 있다. 반면에 측정세기를 그대로

Table 3. Line-overlap coefficients β_{ij} and X-ray intensities(cps) of pure rare earth oxides

| | | YK α (23.79°) | ThLa $_1$ (27.46°) | GdLa $_1$ (61.05°) | SmLa $_1$ (66.19°) | NdLa $_1$ (72.09°) | PrLa $_1$ (75.38°) | LaLa $_1$ (82.85°) | CeLa $_1$ (78.97°) |
|-------|--------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| MS-11 | In | 457,986 | 202 | 6.1 | 0.6 | 0.9 | -0.1 | -1.5 | 0.9 |
| | β_{ij} | 1.00000 | 0.00044 | 0.00001 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| 12 | In | 3,191 | 127,365 | 5.2 | -1.2 | 1.1 | 1.3 | -2.5 | 0.6 |
| | β_{ij} | 0.02505 | 1.00000 | 0.00004 | -0.00001 | 0.00001 | 0.00001 | -0.00002 | 0.00000 |
| 13 | In | 12.2 | 7.1 | 15,115 | 0.9 | 3.5 | 0.6 | -2.1 | 1.2 |
| | β_{ij} | 0.00081 | 0.00047 | 1.00000 | 0.00006 | 0.00023 | 0.00004 | -0.00014 | 0.00008 |
| 14 | In | 2.4 | 7.4 | 14.9 | 11,551 | 5.1 | 7.2 | -1.2 | 1.3 |
| | β_{ij} | 0.00020 | 0.00064 | 0.00129 | 1.00000 | 0.00044 | 0.00062 | -0.00011 | 0.00012 |
| 15 | In | 1.7 | 0.9 | 96 | 19.5 | 7,223 | -8.7 | 24.6 | 0.5 |
| | β_{ij} | 0.00025 | 0.00012 | 0.01335 | 0.00270 | 1.00000 | -0.00121 | 0.00341 | 0.00007 |
| 16 | In | 1.6 | 4.0 | -18.4 | -11.2 | -16.3 | 4,306 | -1.6 | 3.6 |
| | β_{ij} | 0.00038 | 0.00092 | -0.00427 | -0.00261 | -0.00379 | 1.00000 | -0.00038 | 0.00083 |
| 17 | In | 2.0 | 1.0 | 172.8 | 6.1 | -14.2 | 1,477 | 3,582 | -2.0 |
| | β_{ij} | 0.00057 | 0.00028 | 0.04824 | 0.00170 | -0.00397 | 0.41228 | 1.00000 | -0.00057 |
| 18 | In | 2.0 | 1.2 | 1,055 | 217.2 | 63.5 | 0.8 | -13.3 | 4,513 |
| | β_{ij} | 0.00045 | 0.00027 | 0.23383 | 0.04813 | 0.01408 | 0.00018 | -0.00295 | 1.00000 |

Table 4. Uncorrected and corrected X-ray intensities(cps) of synthetic standards and rare earth concentrate samples

| | YK α | | ThLa $_1$ | | GdLa $_1$ | | SmLa $_1$ | | NdLa $_1$ | | PrLa $_1$ | | LaLa $_1$ | | CeLa $_1$ | |
|-------|-------------|--------|-----------|--------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| | Un.* | Corr.† | Un. | Corr. | Un. | Corr. | Un. | Corr. | Un. | Corr. | Un. | Corr. | Un. | Corr. | Un. | Corr. |
| MS-11 | 12,691 | 12,778 | 5,946 | 6,000 | 475 | 190 | 353 | 330 | 1,847 | 1,870 | 1,352 | 829 | 1,277 | 1,324 | 867 | 796 |
| | 214,972 | 14,747 | 8,954 | 8,845 | 532 | 218 | 301 | 262 | 1,683 | 1,720 | 1,191 | 725 | 1,107 | 1,213 | 1,035 | 956 |
| | 314,153 | 13,740 | 11,994 | 11,890 | 571 | 218 | 336 | 284 | 1,506 | 1,570 | 1,051 | 618 | 942 | 1,105 | 1,169 | 1,115 |
| | 412,412 | 11,816 | 13,451 | 13,200 | 782 | 407 | 271 | 219 | 1,386 | 1,418 | 922 | 574 | 846 | 995 | 1,347 | 1,276 |
| | 510,118 | 9,801 | 14,626 | 14,580 | 733 | 326 | 463 | 394 | 1,241 | 1,267 | 880 | 515 | 837 | 883 | 1,512 | 1,436 |
| | 68,957 | 8,885 | 16,095 | 16,020 | 820 | 380 | 516 | 438 | 1,085 | 1,118 | 756 | 460 | 711 | 773 | 1,677 | 1,593 |
| | 78,271 | 7,877 | 19,096 | 18,980 | 765 | 272 | 565 | 482 | 949 | 967 | 625 | 410 | 574 | 662 | 1,830 | 1,757 |
| | 87,452 | 6,916 | 22,376 | 22,390 | 872 | 354 | 288 | 197 | 807 | 816 | 553 | 369 | 504 | 590 | 1,984 | 1,928 |
| | 96,468 | 5,954 | 26,480 | 26,400 | 847 | 298 | 246 | 153 | 646 | 670 | 437 | 305 | 398 | 480 | 2,094 | 2,076 |
| | 105,679 | 4,946 | 30,373 | 30,400 | 859 | 272 | 210 | 110 | 512 | 520 | 325 | 202 | 292 | 370 | 2,222 | 2,240 |
| SA-18 | 8,868 | 8,459 | 16,395 | 16,312 | 664 | 211 | 325 | 247 | 1,061 | 1,080 | 750 | 457 | 711 | 783 | 1,728 | 1,678 |
| | 198,756 | 8,381 | 15,044 | 14,961 | 671 | 217 | 334 | 256 | 1,105 | 1,124 | 747 | 459 | 699 | 771 | 1,732 | 1,682 |
| | 2011,299 | 11,046 | 10,196 | 10,114 | 671 | 233 | 322 | 247 | 1,061 | 1,081 | 742 | 453 | 700 | 772 | 1,670 | 1,620 |
| | 11012,572 | 12,200 | 14,931 | 14,845 | 705 | 240 | 373 | 292 | 1,128 | 1,146 | 720 | 449 | 656 | 728 | 1,790 | 1,840 |

*Un.; uncorrected, †Corr.; corrected.

로 사용하여 도시한 검정곡선은 도시점들이 직선에서 벗어날 뿐 아니라 원점을 지나지도 않고 있다.

Y의 경우 측정세기의 도시점들이 모두 직선 상에 있지는 않지만 크게 벗어나지 않으므로 반듯이 보정하지 않아도 이 검정곡선을 이용하여

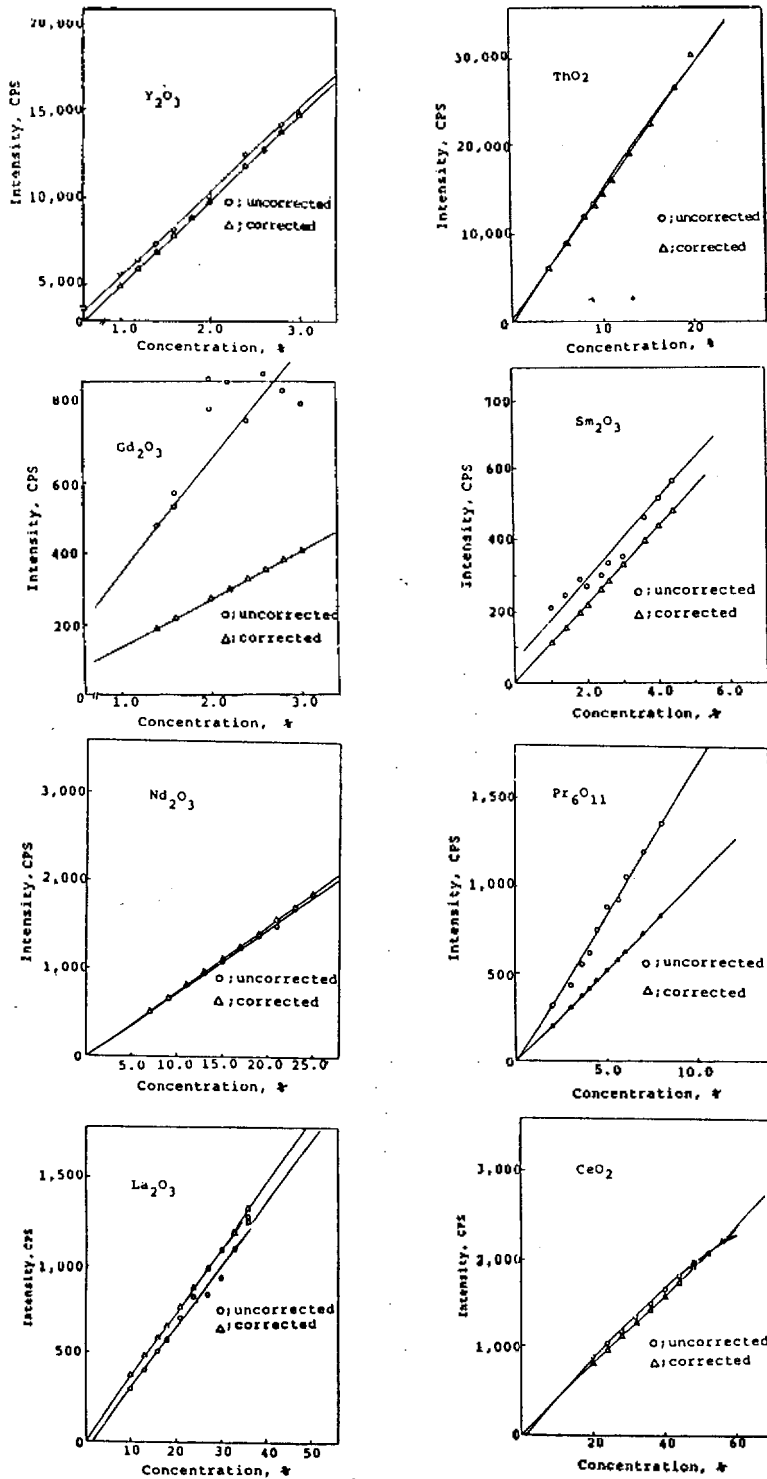


Fig. 2 Calibration curves plotted from uncorrected and corrected X-ray intensities.

Table 5. Analytical results of rare earth concentrates

(Unit : wt%)

| | Y ₂ O ₃ | | | ThO ₂ | | | Gd ₂ O ₃ | | | Sm ₂ O ₃ | | |
|-------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|------|-----|--------------------------------|------|------|--------------------------------|------|------|
| | Corr. ^a | Un. ^b | ICP ^c | Corr. | Un. | ICP | Corr. | Un. | ICP | Corr. | Un. | ICP |
| SA-18 | 1.72 | 1.71 | 1.72 | 11.3 | 11.1 | | 1.54 | 1.99 | 1.43 | 2.25 | 2.31 | 2.48 |
| 19 | 1.70 | 1.66 | 1.73 | 10.3 | 10.1 | | 1.60 | 2.01 | 1.44 | 2.37 | 2.40 | 2.55 |
| 20 | 2.25 | 2.21 | 2.24 | 6.9 | 6.7 | | 1.71 | 2.01 | 1.57 | 2.25 | 2.27 | 2.56 |
| 110 | 2.48 | 2.47 | 2.49 | 10.1 | 10.1 | | 1.77 | 2.27 | 1.55 | 2.66 | 2.73 | 2.85 |

Table 5. Continued

| | Nd ₂ O ₃ | | | Pr ₆ O ₁₁ | | | La ₂ O ₃ | | | CeO ₂ | | |
|-------|--------------------------------|------|------|---------------------------------|------|------|--------------------------------|------|------|------------------|------|------|
| | Corr. | Un. | ICP | Corr. | Un. | ICP | Corr. | Un. | ICP | Corr. | Un. | ICP |
| SA-18 | 14.4 | 14.6 | 15.0 | 4.48 | 4.49 | 4.34 | 21.4 | 21.6 | 20.4 | 41.9 | 40.9 | 41.8 |
| 19 | 15.1 | 15.2 | 15.2 | 4.50 | 4.45 | 4.36 | 21.0 | 21.4 | 20.6 | 42.0 | 41.0 | 42.1 |
| 20 | 14.4 | 14.6 | 15.1 | 4.45 | 4.43 | 4.33 | 21.0 | 21.4 | 22.0 | 40.5 | 39.3 | 42.7 |
| 110 | 15.4 | 15.6 | 15.3 | 4.40 | 4.30 | 4.51 | 19.9 | 20.2 | 19.1 | 45.9 | 42.5 | 42.5 |

^aCorr.: Corrected, ^bUn.: Uncorrected, ^cICP: Inductively Coupled Plasma Spectrometry.

분석한 결과에는 큰 오차가 포함될 것으로 생각되지 않는다. 다만 검정곡선이 어느 정도의 바탕 세기를 가지고 있어서 원점을 지나지 않고 있으므로 분석시료에서 세기를 측정할 때는 바탕 보정을 철저히 해야 한다. Th에서는 다른 원소에 의해 검침방해를 받지 않고 있어서 생각한 대로 측정세기와 보정세기에서 별 차이가 없는 검정곡선을 나타내었다.

그러나 다른 많은 원소에 의해 검침 방해물 크게 받는 Gd에서는 측정세기로 도시한 검정곡선에서 직선을 그릴 수 없을 정도로 도시점들이 넓게 산란되고 있다. 이들 값에 대하여 표준편차를 구하여 보니 62.54로서 대단히 크게 나타났다. 보정한 세기로 검정곡선을 그려보면 각 도시점들의 세기는 크게 감소하였지만 모두 직선에 있고 원점을 지나고 있다. 표준편차도 0.33으로서 보정되지 않은 것 보다는 훨씬 적고 경밀도도 대단히 좋은 것으로 판단된다. 다른 원소들보다 보정효과가 가장 좋았다.

Sm, Pr 및 Ce에서는 보정된 세기가 측정세기보다 감소하면서 직선성도 많이 개선되었다. 표준편차도 측정세기에서 7.60, 6.08, 0.67로 비교적 크던 것이 0.20, 0.56, 0.05로 대단히 적은 값으로 감소하였다.

CeL β ₄, CeL β ₁, LaL β ₆선 등에 의해 검침 방해를 받고 있는 Nd에서 측정세기에 의한 검정곡선이 예상보다 좋게 나타나서 보정 효과가 그렇게 크지는 않았다. 이는 Table 3에서 보는 바와 같이 간섭선들의 검침 계수가 크지 않고 회절각도 NdLa α ₁의 회절각에서 약간은 벗어나는데 기인되는 것으로 생각된다.

La의 경우에는 측정 세기의 도시점들이 약간 산란되고(표준편차: 1.54)있던 것이 보정된 곡선에서 직선상에 오는(표준편차: 0.03) 좋은 향상을 보여주었다. 다만 보정된 세기들이 측정세기보다 증가되어 검정곡선이 다른 원소들과 다르게 윗쪽에 도시되는데 이는 LaLa α ₁ 선의 세기측정시 바탕세기 보정이 잘 되지 못한 것으로 생각된다.

이상에서 얻은 검정곡선을 이용하여 4가지 monazite로부터 분리한 희토류원소의 정광을 분석하였다. 그리고 같은 시료를 ICP-방출분광법¹⁴으로 분석한 결과들과 비교하였다(Table 5). 측정세기를 이용하여 얻은 결과들도 보정된 세기로 구한 값들과는 Gd에서는 크게 차이가 나고 있으나 다른 원소들에서는 별 차이가 나지 않는다. 그러나 검정곡선에 대한 표준편차에서 보았듯이 보정하지 않은 측정세기를 분석한 결과

는 정밀도가 좋지않을 것이다.

ICP 테이터와의 비교에서 보면 각 값들이 무시할 수 없는 정도의 차이를 나타내고 있다. 그러나 방법이 전혀 다른 것을 생각한다면 받아들일 수 있는 것이다. 특히 ICP 법으로 분석할 때는 시료들을 녹여서 대단히 많이 물려야 하기 때문에 틀림 오차가 많이 포함되어 있을 것으로 생각된다.

따라서 본 시료와 같은 함량이 큰 희토류원소를 분석할 때는 ICP-방출분광법보다는 스펙트럼선 겹침을 보정한 X-선형광법이 경제적 및 신속한 면에서 더 적당할 것으로 판단된다.

4. 결 론

순수한 희토류 산화물을 사용하여 스펙트럼선 겹침 계수 β_{ij} 를 구하고 공존하는 다른 원소의 겹침 방해를 보정하여 분석원소 자체의 농도에만 해당되는 알짜세기를 구하였다. 보정된 세기를 이용하여 도사한 검정곡선은 직선성이 좋아졌고 또 그에 대한 표준편차가 현저하게 감소하였다. 이 검정곡선으로 분석한 monazite 정광의 결과는 ICP-방출분광법의 결과와 잘 일치하고 있다.

본 연구는 한국과학재단의 연구비를 지원받아 이루어진 연구의 일부임을 밝혀두며 연구비 지원에 감사를 포함합니다.

인 용 문 헌

1. M. C. Powers, "X-Ray Fluorescence Spectrometer Conversion Tables", Philips Electronic Instruments, New York, 1960.
2. L. F. Herzog, *Science*, **132**, 293 (1960).
3. G. R. Blank and H. A. Heller, *Advan. X-Ray Anal.*, **4**, 457 (1961).
4. S. D. Rasberry, H. J. Caul and A. Yezer, *Spectrochim. Acta*, **23B**, 345 (1968).
5. E. C. Olson and J. W. Shell, *Anal. Chim. Acta*, **23**, 219 (190).
6. P. D. Zemaný, *Spectrochim. Acta*, **16**, 736 (1960).
7. L. S. Birks and E. J. Brooks, *Anal. Chem.*, **22**, 1017 (1950).
8. W. J. Campbell and H. F. Carl, *Anal. Chem.*, **28**, 960 (1956).
9. D. Coster and G. von Hevesy, *Nature*, **111**, 79 (1923).
10. D. Coster and G. von Hevesy, *Nature*, **111**, 182 (1923).
11. E. Asada and S. Matsuda, *Japan Analyst*, **16**, 790 (1967).
12. I. Roelandts, *Anal. Chem.*, **53**, 676 (1981).
13. T. K. Smith, *Advan. X-Ray Anal.*, **25**(2), 133 (1982).
14. 崔範錫, 金善太, 金永晚, 金鍾旭, 大韓化學會誌, **29**, 382 (1895).