

실험계수법을 이용한 희토류산화물의 X-선 형광분광분석

金永晩† · 崔範錫* · 金善太 · 李鍾旭

한국과학기술원 화학분석실

*경희대학교 자연대학 화학과

(1986. 9. 30 접수)

The Determination of Rare Earth Oxides by X-Ray Fluorescence Spectrometry Using Empirical Coefficient Method

Young Man Kim†, Beom Suk Choi*, Sun Tae Kim, and Chong Wook Lee

Chemical Analysis Laboratory, KAIST, Cheongryangri, Seoul 131, Korea

*Department of Chemistry, Kyunghee University, Yongin 170, Korea

(Received September 30, 1986)

요약. 모나자이트광에서 희토류원소(Y 및 Th 포함)를 분리하여 X-선 형광분광법으로 정량하였다. 희토류원소간의 상호간섭이 있으므로 이를 매트릭스 계수를 이용한 실험계수법으로 보정하였다. 이 방법에서 표준시료의 수는 매트릭스 계수에는 큰 영향을 미치지만 분석결과는 큰 차이가 없었으며 유도결합플라스마 분광법에 의한 분석결과와 비교적 잘 일치하였다.

ABSTRACT. Rare earth elements including Y and Th in the monazite were separated and determined by X-ray fluorescence spectrometry. The matrix effects among the rare earth elements were simultaneously corrected by means of empirical coefficient method. The values of the coefficients were quite dependent on the number of the standards. However, the different set of coefficients led to the same results. The analytical results corrected by the present method agreed with those by the inductively coupled plasma spectrometry.

1. 서 론

최근 각종 전자재료, 반도체재료, 광학재료, 원자력재료, 촉매 등의 원료로 각광받고 있는 희토류원소 분석에 시료의 전처리가 간편한 X-선 형광분광법이 많이 이용되고 있다.

그러나 이 방법에서는 분석원소의 함량과 X-선 세기간의 직선관계를 얻기 어려운 단점이 있다. 이는 특성 X-선의 세기가 그 선을 방출하는 원소의 함량에만 결정되지 않고 시료속에 포함되어 있는 다른 원소의 함량에 따라 영향을 받기 때문인데, 이와같은 매트릭스 영향은 희토류원소들과 같이 전자구조가 비슷하고 화학적 성질이 유사한 원소들을 정량할 때 영향이 더욱

크다.

X-선 형광분광법에서 매트릭스 영향을 보정하는 일반적인 방법은 표준물첨가법^{2,3}과 내부표준물법^{3,4}이 많이 이용되고 있다. 그러나 이 방법들은 매트릭스 원소의 영향을 하나씩 보정하므로 소수의 매트릭스 원소만을 보정할 때는 적합하지만 여러 원소의 영향을 동시에 보정할 때는 효과적인 방법이 되지 못한다.

여러 원소로 구성된 매트릭스에서 방해영향을 동시에 보정할 경우에는 기본매개변수법⁵⁻⁸과 실험계수법⁸⁻¹¹을 이용한다. 기본매개변수법은 실험계수법보다 일반적인 방법이지만 이 방법은 질량 흡수 계수와 형광수득율과 같은 매개변수의 정확도에 따라 분석결과가 크게 영향

을 받는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 실험계수법을 이용하여 매트릭스 원소의 동시 보정을 시도하였다. 실험계수법은 표준시료중 각 원소들의 농도와 각 원소들의 X-선 세기로부터 원소 상호간에 미치는 매트릭스 영향을 의미하는 실험계수를 구하고 표준시료로부터 구한 계수들을 미지 시료에 적용하여 각 원소의 농도를 구하는 방법이다.

이 방법에서 실험계수들은 분석하고자 하는 원소의 수와 같거나 혹은 많은 수의 표준시료에서 구한다. 지금까지 실험계수법은 매트릭스 원소가 주로 5개 이하일 때 매트릭스 보정에 이용되었다.

본 연구에서는 4종의 모나자이트광으로부터 희토류원소(Y 및 Th 포함)를 옥살산을 이용하여 산화물 형태로 분리해낸 후 비교적 함량이 큰 8개의 희토류원소를 선택하고 실험계수법을 이용하여 매트릭스 영향의 동시보정을 시도하였다. 또한 표준시료의 수가 분석결과에 미치는 영향을 조사하였으며 분석결과를 유도결합플라스마 분광법의 결과와 비교하였다.

2. 이 론

실험계수법에 의한 매트릭스의 보정식은 일반적으로 아래와 같이 쌍곡선의 형을 갖는다⁸.

$$(C-h)(R-k)=x \quad (1)$$

이 식에서 C는 분석원소의 농도이며 R은 순수한 표준시료중의 성분원소와 시료중의 분석원소의 X-선 세기의 상대세기이다. 이때 농도와 상대세기의 한계조건은 각각 (0, 0), (1, 1)에 접근하는 쌍곡선을 만족시켜야 한다.

따라서 한계조건을 만족시키는 상수들 (h, k, x)의 관계를 이용하여 일반적인 보정식을 구하면 식(2)와 같다.

$$R = \frac{C}{1 - \frac{1}{k}(1-C)} \quad (2)$$

식(2)를 보다 간단히 시료원소에 적용할 수 있도록 $-\frac{1}{k} = \alpha_{ij} - \frac{1}{C_j}$ 의 관계를 이용하면 식(3)과

같다⁸.

$$R_i = C_i / \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} C_j \quad (3)$$

이 식에서 C_i 와 C_j 는 각각 시료에 대한 원소 i 와 j 의 무게분율이고, R_i 는 바탕세기를 각각 보정한 순수시료중의 성분원소와 시료중 i 원소의 상대세기이다. 그리고 α_{ij} 는 원소 i 에 대한 다른 원소 j 의 매트릭스 계수이다.

또한 미지시료중 각각의 농도를 구하기 위해서는 위에서 구한 매트릭스 계수를 사용하고 식(4)와 식(5)에 의거 계산한다.

$$C_i = R_i \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} C_j \quad (4)$$

$$\sum_i C_i = 1 \quad (5)$$

3. 실험

3.1. 기기 및 시약. 본 연구에서 사용한 X-선 형광분광기는 Rigaku 제의 Model S/MAX-E 3080으로서 작동조건은 Table 1과 같다. 시편들을 glass bead로 만든 후 직경 20mm의 Ti-마스크가 부착된 시료집계에 넣어 일정시간 동안 X-선 세기를 측정하였다. 이때 사용한 분석선, LiF(200) 결정에 의한 회절각(2θ) 그리고 바탕세기 측정각은 Table 2와 같다.

또한 모든 자료처리와 매트릭스 계수의 계산과 보정은 KAIST의 주전자계산기인 CYBER 170-835와 IBM 3032를 이용하였다.

희토류산화물은 Aldrich Chemical Co. Inc.의 99.99% 이상 순도를 갖는 시약을 사용하였다. 토륨은 Merck 제의 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 1,000°C에서 3시간 이상 구워 만든 ThO_2 를 사용하였으며 기타 시약은 분석급 시약을 사용하였다.

Table 1. Operating conditions for XRF

Target	Rh 50kV~30mA
Beam path	Vacuum
Analyzing Crystal	LiF(200), 2d=4.028Å
Detector	Scintillation counter
Pulse height analyzer	Base line 10V, window 15V

Table 2. Analytical and overlapping lines of rare earth elements

Element	Line	Wavelength, Å	2θ (LiF 200)		Interference
			Peak	Background	
Y	$K\alpha$	0.8302	23.79	26.00	ThL β_6 -1(23.72)
Th	$L\alpha_1$	0.9559	27.46	29.50	
Gd	$L\alpha_1$	2.0460	61.05	62.30	NdL β_2 -1(60.69) LaL γ_3 -1(60.89) LaL γ_2 -1(61.05) CeL γ_1 -1(61.12)
Sm	$L\alpha_1$	2.1994	66.19	67.50	CeL β_2 -1(66.48)
Nd	$L\alpha_1$	2.3701	72.07	74.30	CeL β_4 -1(71.35) CeL β_1 -1(71.59) LaL β_6 -1(72.40)
Pr	$L\alpha_1$	2.4627	75.38	74.30	LaL β_1 -1(75.21)
La	$L\alpha_1$	2.6651	82.85	80.50	NdL γ_1 -1(83.23)
Ce	$L\alpha_1$	2.5612	78.97	80.50	

Table 3. 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

3.2. 표준시료의 조제. 모나자이트광에서 분리해낸 8개 희토류산화물의 분석을 위한 표준시료 10개의 조제방법은 다음과 같다. Table 3과 같은 조성으로 혼합한 희토류산화물 0.5000g에 전기로에서 400°C로 가열하여 휘발분을 날

려보낸 회석용제 Li₂B₄O₇ 7.5000g을 가하여 균일하게 섞었다. 이 혼합물중 7.5000g을 취하여 Pt-Au도가니에 다져 넣었다. 이때 glass bead 내 기포를 없애주고 도가니로부터 쉽게 분리시켜 주기 위하여 NaI 70mg을 첨가하였다. 이 도

가니를 bead sampler(Rigaku 제)에서 1, 250°C로 10분간 용융하여 glass bead의 표준시편을 만들었다.

3.3. 분석시료의 전처리. 본 연구에서는 국산 모나자이트 2종과 호주산 모나자이트 2종으로부터 아래와 같이 희토류원소들만 분리하여 분석시료로 사용하였다. 200 메쉬 이하로 분쇄한 모나자이트원광 3.00g을 취하여 진한 황산 30ml를 가하고 250~300°C에서 2시간 가열하여 녹였다. 이것을 실온까지 냉각하고 2% tartaric acid 100ml와 2% thioacetamide 용액 20ml로 처리하여 희토류원소들을 완전히 녹인 다음 침전과 불용분은 여과하여 제거하였다. 여과액에 10% oxalic acid 용액 50ml를 소량씩 가하면서 가열한 다음 실온에서 방치하여 희토류원소의 oxalate 침전을 만들었다. 침전을 걸러서 건조하고 1,000°C에서 구워서 희토류산화물을 만들었다. 이 희토류산화물 0.5000g을 정확히 취하고 표준시료와 똑같은 방법으로 처리하여 glass bead의 분석시료 시편을 만들었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 매트릭스 계수의 계산. 매트릭스의 영향을 줄이기 위하여 회석제를 사용하였으나 희토류산화물에는 Ce, Nd, La과 같이 질량 흡수 계수가 큰 원소들이 비교적 많이 들어 있어 이들의 함량이 조금만 변해도 특성 X-선에 주는 매트릭스 효과는 크다. 그러나 이와같은 매트릭스 영향외에도 희토류원소들의 스펙트럼선은 Table 2에서 보는 바와 같이 상호간에 중첩한다. 따라서 본 연구에서는 전보¹²의 방법으로 스펙트럼선의 중첩을 보정한 X-선의 상대세기(R)와 표준시료의 함량을 이용하여 식(3)에 따라 매트릭스 계수를 계산하였다.

식(3)을 풀때 8성분계에 대한 매트릭스 계수를 구하기 위해서는 최소한 8개 이상의 표준시료가 필요하다. 따라서 표준시료의 수가 미치는 영향을 검토하기 위하여 8개, 9개, 10개를 각각 사용하여 구한 매트릭스 계수를 비교하였다.

예를 들어 10개의 표준시료를 가지고 8성분

계중 Y₂O₃를 분석할 때는 분석원소 Y의 특성 X-선 세기에 대한 Y 자체와 7개 원소에 의한 영향인 8개의 매트릭스 계수들을 식(3)에 의해 구한다. 이때 8개의 매트릭스 계수는 각각 α_{YY}, α_{YTh}, α_{YGd}, α_{YSm}, α_{YNd}, α_{YPr}, α_{YLa}, α_{YCe}들로 나타낸다. 이와같은 방법으로 10개의 표준시료를 1, 2, …, 9, 10으로 표시하고 식(3)에 무게분율과 상대세기를 대입하여 연립방정식을 세우면 식(6)과 같다.

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{YY}C_{Y_1} + \alpha_{YTh}C_{Th_1} + \alpha_{YGd}C_{Gd_1} + \dots + \alpha_{YCe}C_{Ce_1} \\ \alpha_{YY}C_{Y_2} + \alpha_{YTh}C_{Th_2} + \alpha_{YGd}C_{Gd_2} + \dots + \alpha_{YCe}C_{Ce_2} \\ \vdots \\ \alpha_{YY}C_{Y_9} + \alpha_{YTh}C_{Th_9} + \alpha_{YGd}C_{Gd_9} + \dots + \alpha_{YCe}C_{Ce_9} \\ \alpha_{YY}C_{Y_{10}} + \alpha_{YTh}C_{Th_{10}} + \alpha_{YGd}C_{Gd_{10}} + \dots + \alpha_{YCe}C_{Ce_{10}} \end{array} \right. \begin{array}{l} = \frac{C_{Y_1}}{R_{Y_1}} \\ = \frac{C_{Y_2}}{R_{Y_2}} \\ \vdots \\ = \frac{C_{Y_9}}{R_{Y_9}} \\ = \frac{C_{Y_{10}}}{R_{Y_{10}}} \end{array} \quad (6)$$

위의 연립방정식을 풀어서 Y에 대한 8개의 매트릭스계수, 즉, α_{YY}, α_{YTh}, α_{YGd}, α_{YSm}, α_{YNd}, α_{YPr}, α_{YLa}, α_{YCe} 값을 구한다. 같은 방법으로 나머지 7개 원소에 대해서도 매트릭스 계수를 구한다. Table 3에 표시한 8성분계 10개 표준시료의 무게 퍼센트를 무게분율로 하고, Table 4의 무게분율과 상대세기의 비(C/R)를 이용하여 구한 64개의 매트릭스 계수는 Table 5와 같다. 또한 10개의 표준시료에서 매트릭스 계수를 계산한 것과 같은 방법으로 표준시료중 MS 10을 제외한 9개의 표준시료로부터 계산된 매트릭스 계수는 Table 6과 같고, 표준시료중 MS 1과 MS 10을 제외한 8개의 표준시료만을 사용하여 계산된 계수는 Table 7과 같다.

Table 5~7의 매트릭스 계수중에서 α_{ii}는 이론적으로 모두 1이 되어야 한다. 그러나 다성분 표준시료로부터 얻은 상대세기와 무게분율을 사용하여 식(3)을 회귀법으로 풀 때 residual sum square가 가장 작은 매트릭스 계수를 컴퓨터가

Table 4. Ratio(C/R) of the synthetic standards

Standard	C/R							
	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	0.9325	0.8635	1.1137	1.0509	0.9710	1.1041	0.9930	1.1344
MS-2	0.9315	0.8640	1.1094	1.0589	0.9712	1.1041	0.9935	1.1327
MS-3	0.9326	0.8694	1.1094	1.0583	0.9715	1.1041	0.9915	1.1336
MS-4	0.9315	0.8684	1.1141	1.0557	0.9731	1.1010	0.9910	1.1315
MS-5	0.9328	0.8735	1.1128	1.0562	0.9745	1.1041	0.9926	1.1307
MS-6	0.9294	0.8745	1.1137	1.0557	0.9745	1.1015	0.9921	1.1315
MS-7	0.9299	0.8724	1.1114	1.0553	0.9764	1.1041	0.9930	1.1302
MS-8	0.9266	0.8760	1.1101	1.0562	0.9790	1.0994	0.9904	1.1284
MS-9	0.9252	0.8780	1.1159	1.0578	0.9756	1.0947	0.9891	1.1304
MS-10	0.9252	0.8769	1.1114	1.0509	0.9777	1.0901	0.9870	1.1284

Table 5. Matrix coefficients from ten synthetic standards

Analytical R. E. oxide (i)	Matrix(j)							
	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
Y	0.0437	2.8419	3.7642	5.2878	-1.2743	0.4551	1.2742	2.5359
Th	0.3390	2.7489	3.9892	3.0715	-0.9570	-0.2119	0.8709	2.4079
Gd	0.2893	3.1031	4.4029	3.4763	-1.0598	-0.1968	0.9030	2.4637
Sm	0.3158	3.2337	4.1160	3.5541	-1.0698	0.0470	1.0037	2.5429
Nd	2.7619	-5.6484	-5.5256	-5.6663	5.5629	3.5676	1.0875	-2.1762
Pr	0.0208	1.8434	4.2719	3.4027	-0.9033	0.0735	1.2155	2.3184
La	-0.0625	4.9723	4.8251	4.8526	-1.6443	-0.3420	0.8528	3.0686
Ce	1.1742	0.0692	-0.1317	0.1642	1.8148	1.6381	1.0311	0.5750

Table 6. Matrix coefficients from nine synthetic standards

Analytical R.E. oxide (i)	Matrix(j)							
	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
Y	-0.9306	1.4444	2.5802	3.8232	-1.0200	-1.2241	1.4048	1.9935
Th	-0.1517	2.0450	3.3928	2.3337	-0.8289	-1.0577	0.9367	2.1347
Gd	-0.3699	2.1575	3.6018	2.4853	-0.8877	-1.3330	0.9914	2.0967
Sm	-0.3382	2.2955	3.3211	2.5708	-0.8990	-1.0803	1.0914	2.1788
Nd	4.5383	-3.1007	-3.3670	-2.9962	5.0992	6.6290	0.8495	-1.1874
Pr	-0.7160	0.7866	3.3764	2.2950	-0.7109	-1.1964	1.3142	1.9082
La	-1.0510	3.5545	3.6238	3.3667	-1.3863	-2.0457	0.9853	2.5183
Ce	1.3971	0.3889	0.1391	0.4992	1.7566	2.0222	1.0013	0.6991

선정하기 때문에 실제로는 1이 되지 않는다고 예상된다. 또한 Table 4에서 보는 바와 같이 C/R 값은 거의 비슷하나 Table 5~7에서와 같이 표준시료수에 따른 매트릭스 계수들의 차이는 크다. 이로부터 표준시료를 어떤 것을 사용하느냐

에 따라 매트릭스 계수값은 상당히 달라지며 물리적인 의미를 갖지 못하는 수학적인 한 세트로만 되어 있는 것을 알 수 있다.

4.2. 분석 결과. 미지시료의 희토류산화물 함량을 구하기 위하여 앞에서 구한 매트릭스 계

Table 7. Matrix coefficients from eight synthetic standards

Analytical R. E. oxide (i)	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
Matrix(j)								
Y	-2.6053	0.9116	3.0386	2.4361	-1.6854	-2.7342	0.5006	3.4549
Th	-0.4212	1.9593	3.4666	2.1105	-0.9360	-1.3007	0.7912	2.3699
Gd	-0.8376	2.0087	3.7298	2.0979	-1.0736	-1.7548	0.7388	2.5049
Sm	-0.7406	2.1675	3.4313	2.2376	-1.0589	-1.4431	0.8741	2.5299
Nd	5.5875	-2.7669	-3.6542	-2.1272	5.5161	7.5751	1.4160	-2.1030
Pr	-0.9700	0.7058	3.4460	2.0847	-0.8118	-1.4254	1.1771	2.1299
La	-1.5650	3.3909	3.7645	2.9410	-1.5905	-2.5092	0.7078	2.9669
Ce	1.5223	0.4287	0.1048	0.6029	1.8063	2.1351	1.0668	0.5899

수(Table 5)를 식(4), 식(5)에 대입하여 연립방정식을 세우면 식(7)과 같다.

$$\begin{cases}
 \alpha_{YY}C_Y + \alpha_{YTh}C_{Th} + \alpha_{YGd}C_{Gd} + \dots + \alpha_{YCe}C_{Ce} = \frac{C_Y}{R_Y} \\
 \alpha_{ThY}C_Y + \alpha_{ThTh}C_{Th} + \alpha_{ThGd}C_{Gd} + \dots + \alpha_{ThCe}C_{Ce} \\
 \hspace{15em} = \frac{C_{Th}}{R_{Th}} \\
 \alpha_{GdY}C_Y + \alpha_{GdTh}C_{Th} + \alpha_{GdGd}C_{Gd} + \dots + \alpha_{GdCe}C_{Ce} \\
 \hspace{15em} = \frac{C_{Gd}}{R_{Gd}} \\
 \vdots \\
 \alpha_{CeY}C_Y + \alpha_{CeTh}C_{Th} + \alpha_{CeGd}C_{Gd} + \dots + \alpha_{CeCe}C_{Ce} \\
 \hspace{15em} = \frac{C_{Ce}}{R_{Ce}} \\
 C_Y + C_{Th} + C_{Gd} + C_{Sm} + C_{Nd} + C_{Pr} + C_{La} + C_{Ce} = 1
 \end{cases} \quad (7)$$

그러나 모나자이트광증 희토류산화물만을 분리하여 분석할 때 함량이 큰 8개 원소를 모두 분석하였지만 분석하지 않은 미량의 희토류산화물들이 있다. 따라서 식(7)의 8성분의 합은 1.0이 되지 않는다. 본 연구에서는 분석하지 않은 미량의 성분을 원자분광법으로 분석하여 이들의 합을 무게분율을 대입하였다. 이 값들은 서천산이 0.9880, 화진포산이 0.9871, 호주산 A는 0.9898, 호주산 B는 0.9897이었다.

표준시료의 수가 8, 9, 10일때 각 세트의 매트릭스 계수를 이용한 분석결과는 Table 8과 같다. 이때 사용한 3 세트의 매트릭스 계수들은 상호간에 큰 차이가 있었으나, 서로 다른 한 세트의 계수들을 사용하더라도 Table 8에서 보는 바와 같이 분석결과는 큰 차이가 없는 것을 알 수

Table 8. Analytical results of rare earth concentrates by XRF

(Unit : wt%)

R. E. Oxide	Sample No. of st'd (ea)	호주산		서천산	화진포산
		A	B		
Y ₂ O ₃	8	1.70	1.77	2.19	2.76
	9	1.70	1.76	2.21	2.75
	10	1.72	1.74	2.35	2.64
ThO ₂	8	11.3	10.3	7.74	9.98
	9	11.2	10.1	7.94	9.78
	10	11.6	10.9	8.06	10.3
Gd ₂ O ₃	8	1.52	1.47	1.46	1.46
	9	1.50	1.44	1.46	1.44
	10	1.53	1.52	1.50	1.58
Sm ₂ O ₃	8	2.25	2.24	2.39	2.39
	9	2.23	2.18	2.45	2.30
	10	2.48	2.72	2.53	2.96
Nd ₂ O ₃	8	14.5	15.8	15.3	15.9
	9	14.6	15.9	15.2	16.2
	10	15.1	15.3	15.4	15.4
Pr ₆ O ₁₁	8	4.24	4.72	3.77	3.89
	9	4.24	4.69	3.77	3.91
	10	4.04	4.10	4.15	4.45
La ₂ O ₃	8	22.5	23.0	24.1	21.7
	9	22.3	22.9	24.3	21.6
	10	21.1	22.1	23.1	19.6
CeO ₂	8	41.0	39.7	41.9	40.6
	9	41.2	39.9	41.5	40.7
	10	41.5	40.6	41.7	41.8

있다.

이와같은 현상은 Criss 등에 의해 이미 보고된 바 있다¹¹. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 매트릭

Table 9. Analytical results of rare earth concentrates by ICP
(Unit : wt%)

Sample	호주산A	호주산B	서천산	화진포산
R. E. Oxide				
Y ₂ O ₃	1.72	1.73	2.24	2.49
ThO ₂	—	—	—	—
Gd ₂ O ₃	1.43	1.44	1.57	1.55
Sm ₂ O ₃	2.48	2.55	2.56	2.85
Nd ₂ O ₃	15.0	15.2	15.1	15.3
Pr ₆ O ₁₁	4.34	4.36	4.33	4.51
La ₂ O ₃	20.4	20.6	22.0	19.1
CeO ₂	41.8	42.1	42.7	42.5

스 계수들이 물리적 의미를 갖지 못하고 회귀법으로 식(3)을 풀을 때 residual sum square가 가장 작은 매트릭스 계수의 한 세트를 찾기 때문이라고 생각된다.

Table 8의 분석결과는 같은 시료를 유도결합플라스마 분광법¹³으로 분석한 결과(Table 9)와 비교하여 보던 방법이 다른데도 불구하고 비교적 잘 일치하였다.

5. 결 론

X-선 형광분광법에서 실험계수법을 이용하여 모나자이트중의 희토류산화물을 분석하였다.

실험계수법 이용시 표준시료의 수를 달리하면 매트릭스 계수값은 크게 다르지만 분석결과는 큰 차이가 없었다.

실험계수법을 사용하여 얻은 분석결과는 유도결합플라스마 분광법으로 분석한 결과와도 비교적 잘 일치하였다.

본 연구에서 얻은 매트릭스 계수를 사용하면 모나자이트와 조성이 비슷한 희토류산화물도 표준시료의 준비 없이 분석이 가능하다.

인 용 문 헌

1. K. Higashi and Y. Miyake, *Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Kiho*, **26**, 131 (1975).
2. K. Momoki, H. Matuoka, T. Inoue, and E. Ishikawa, *Japan Analyst*, **9**, 432 (1960).
3. W. Funasaka, T. Ando, and Y. Tomida, *Japan Analyst*, **17**, 1133 (1968).
4. R. D. Glaugue, R. B. Garrette, and L. Y. Goda, *Anal. Chem.*, **51**, 511 (1979).
5. T. Shiraiwa and N. Fujino, *Advan. X-ray Anal.*, **11**, 63 (1968).
6. Z. H. Kalman and L. Heller, *Anal. Chem.*, **34**, 946 (1962).
7. L. H. Christensen and A. Agerbo, *Anal. Chem.*, **53**, 1788 (1981).
8. S. D. Rasberry and K. F. J. Heinrich, *Anal. Chem.*, **46**, 81 (1974).
9. H. J. Lucas-Tooth and C. Pyne, *Advan. X-ray Anal.*, **7**, 523 (1964).
10. R. Tertian, *Advan. X-ray Anal.*, **12**, 546 (1969).
11. J. W. Criss and L. S. Birks, *Anal. Chem.*, **40**, 1080 (1968).
12. 金永晚, 金榮相, 朴允昌, 李鍾旭, *大韓化學會誌*, **30**, 538 (1986).
13. 崔範錫, 金善太, 金永晚, 李鍾旭, *大韓化學會誌*, **29**, 382(1985).