

매트릭스 보정법을 이용한 규산질 광물 중 화학성분의 X-선 형광분광법 분석

金永曉[†] · 崔範錫^{*} · 李京美 · 金善太 · 李鍾旭

한국과학기술연구원 화학분석실

^{*}경희대학교 자연대학 화학과

(1989. 7. 31 접수)

The Simultaneous Determination of Chemical Ingredients in Silica Minerals by X-ray Fluorescence Spectrometry using Matrix Correction Method

Young Man Kim[†], Beom Suk Choi^{*}, Kyung Mi Lee, Sun Tae Kim, and Chong Wook Lee

Chemical Analysis Laboratory, KIST, Seoul 136-791, Korea

^{*}Department of Chemistry, Kyunghee University, Yongin 449-900, Korea

(Received July 31, 1989)

요약. 규산질 광물 중 화학성분 원소인 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , CaO 및 TiO_2 를 매트릭스 보정법을 이용한 X-선 형광분광법으로 분석하였다. 순수한 금속산화물을 혼합하여 만든 합성표준시료와 분석시료를 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 로 16배 희석, 용융하여 glass bead로 만들고 Lucas-Tooth와 Pyne 보정식을 사용한 실험계수법으로 성분간의 매트릭스 효과를 보정하였다. 각각 다른 세트의 매트릭스 계수를 사용하여 분석한 결과를 비교적 잘 일치하였으며 표준시료의 수가 많은 세트를 사용할 때 좋은 분석결과를 얻었다. 또한 NIST의 표준시료를 사용하여 이 방법에 의한 정확도를 검토하였다.

ABSTRACT. The chemical ingredients such as SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , CaO and TiO_2 in silica minerals were determined by X-ray fluorescence spectrometry using a matrix correction method. The synthesized standards mixed with reagent grade oxides and the sample were diluted by fusing with 16 times $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. The matrix effects correlated among the ingredients were corrected by the empirical coefficient method based on the Lucas-Tooth and Pyne model. The analytical results showed relatively good agreement between the different sets of coefficients but were improved with increasing the number of standard. The accuracy of this method was also examined with the standard reference material of NIST.

서 론

실리카를 주로하는 규산질 원료광물인 규석(silica stone)과 규사(silica sand) 중의 주·부성분 분석에는 채래식 습식방법인 무게분석법¹, 부피분석법², 비색법³ 등이 있으나 이들은 정량과정이 번잡하므로 다수의 시료를 분석하는데는 이용되지 못하고 있는 실정이다. 또한 원자흡수분광법⁴이나 유도결합플라스마 분광법⁵ 등도 시료를 용해하고 방해원소를 제거해야 하는 단점이 있다. 반면에

X-선 형광분광법⁶⁻⁸은 시료처리가 용이하며, 분석하는데 있어서 간편하고 신속하며 또한 재현성이 좋으며 분석자에 의한 오차도 적다. 특히 천연 광물같이 많은 종류의 시료를 동시에 분석할 수 있는 장점을 가지고 있어 광물분석에 널리 쓰이고 있다.

X-선 형광분석법에서 표준검정곡선법⁹이 많이 이용된다. 그러나 화학적 조성, 결합상태, 물리적 성질 등에 의하여 분석원소의 X-선 세기는 그 성

분함량에 비례하지 않는다. 따라서 정확한 분석결과를 얻기 위해서는 매트릭스 효과를 보정해야만 한다. 매트릭스 효과를 보정하는 방법 중 회석법^{10,11}은 회석 용제를 이용하여 시료를 처리하는 방법으로서 입자효과, 시료의 불균일성, 매트릭스 영향, 광물효과 등을 감소시킬 수 있으나 용제로 회석해도 매트릭스 영향을 완전히 제거하지는 못한다.

잔존하는 공존원소 효과를 제거하기 위해서는 내부표준물법^{12,13}, 표준물 첨가법¹⁴, 회석률을 높이는 방법, 기본 매개변수법¹⁵, 실험계수법^{16,17} 등이 쓰이고 있다. 내부표준물법이나 표준물 첨가법은 매트릭스 원소의 영향을 개별적으로 보정하므로 많은 원소를 동시에 정량할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 일차적으로 회석률을 16배로 높이고, 실험계수법을 사용하여 매트릭스 영향을 동시에 보정해 주는 방법으로 시도하였다.

실 험

본 연구에서는 국내 규산질 광물 5종과 NIST (National Institute of Standards and Technology) 표준시료 1종을 분석대상으로 선정하였다. 이들 시료 내의 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , CaO 및 TiO_2 들에 대하여 보정법을 이용한 X-선 형광 분광법으로 정량하고 원자흡수분광법과 습식분석법으로 분석한 결과와 비교하였다.

기기 및 시약. X-선 세기측정을 위해 사용한 XRF는 일본의 Rigaku S/MAX-E 3080이며 작동조건은 Table 1과 같다. 분석시료 및 표준시료들을 glass bead로 만든 후 직경 20mm의 Ti-마스크가 부착된 시료집계에 넣어 일정시간 동안 X-선 세기를 측정하였다. 이 때 사용한 분석선의 회절각 및 바탕세기를 측정하기 위한 조건은 Table 2와 같고 각각의 2θ 에서의 세기로부터 바탕세기를 배중으로써 알짜세기를 측정하였다.

본 실험에서 사용한 회석용제는 무수 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Spex Industries Inc.)로 400°C 전기로에서 한시간 이상 가열한 후 사용하였으며, 특히 표준시료 조제에 사용한 시약들은 Johnson Matthey Chemicals Limited의 특급시약을 1100°C 전기로에서 한시간 강열시킨 뒤 데시케이터에 보관하

Table 1. Operating conditions of XRF

Spectrometer	Rigaku S/MAX E 3080
Anode	Rh target
Voltage	40 kV 60mA
Beam path	Vacuum
Analyzing crystal	LiF(200) for Ti, Fe, Ca PET for Si EDDT for Al TAP for Mg, Na
Collimator	Fine (150 μm)
Detector	Scintillation counter for Ti, Fe, Ca Gas flow proportional counter for Si, Al, Mg, Na
Pulse height analyzer	Base line 10V, window 15V

Table 2. Analytical lines and background of measured angles

Element	Analytical line			Background (2θ)
	Line	Wavelength (\AA)	Peak (2θ)	
Ti	$\text{K}\alpha$	2.749	86.14	85.0
Si	$\text{K}\alpha$	7.126	109.10	111.0
Al	$\text{K}\alpha$	8.340	142.55	141.5
Mg	$\text{K}\alpha$	9.889	45.23	46.5
Ca	$\text{K}\alpha$	3.359	113.09	111.4
Fe	$\text{K}\alpha$	1.938	57.52	56.5
Na	$\text{K}\alpha$	11.910	55.17	56.0

Table 3. Composition of the synthetic standards

(Unit: Wt.%)

Standard	Oxide						
	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	Na_2O
K1	2.5	80.0	10.0	0.3	0.7	2.5	4.0
K2	0.5	83.0	8.0	1.0	1.0	4.0	2.5
K3	1.0	85.0	5.0	2.0	3.0	3.0	1.0
K4	4.0	87.0	2.4	3.0	2.0	1.0	0.6
K5	3.6	90.0	1.6	0.1	4.0	0.4	0.3
K6	0.3	92.5	1.2	0.7	0.05	1.7	3.55
K7	0.1	93.5	0.7	4.0	0.5	0.7	0.5
K8	0.05	96.0	0.3	3.4	0.1	0.1	0.05
K9	1.4	98.0	0.1	0.05	0.3	0.05	0.1

여 두고 사용하였다.

표준시료의 조제 및 시료의 전처리. 규산질 광물로부터 성분원소를 분석하기 위해 표준시료를 다음과 같이 만들었다. Table 3에서와 같은 비율

로 혼합한 순수한 금속산화물 1.000g에 회석 용제인 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 15.000g을 가하여 균일하게 섞었다.

분석시료는 250 mesh 이하로 분쇄하여 105°C로 조절된 전기건조기에서 한시간 정도 충분히 말린 후 전기건조기에서 꺼낸 시료는 데시케이터에 보관하여 두고 사용하였다.

강열감량을 조사하기 위해 분석시료 3.000g을 달아 자기도가니에 넣어 1100°C 정도로 조절된 전기로에서 일정무게가 될 때까지 강열하고 무게를 달아 강열감량의 백분율을 계산하였다. 이와 같이 1100°C 전기로에서 강열한 분석시료 1.000g을 정확히 취해 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 15.000g에 가했다.

위에서 준비한 표준시료와 분석시료들은 각각 전보¹⁸⁾에서와 같은 방법으로 glass bead를 만들었다.

매트릭스 보정법. 표준시료와 분석시료를 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 용제로 묶힘으로써 매트릭스 효과를 1차적으로 제거한 후 Lucas-Tooth와 Pyne의 식을 이용하여 매트릭스 효과를 보정하였다.

분석원소 상호간에 미치는 매트릭스 계수 β_i 를 구하기 위하여 Talbe 3과 같은 표준시료를 사용했다. 표준시료의 수가 7, 8, 9개일 때 매트릭스 계수를 구한 후 서로 비교 검토하고 이 계수들을 사용하여 본 실험에서 선정된 규산질 광물 5종과 NIST 표준시료 한 개에 대하여 성분원소의 농도를 아래 (1)식에 의해 구하였다.

$$C = \beta_0 + I(\beta_1 + \beta_2 I_2 + \dots + \beta_n I_n) \quad (1)$$

이 식에서 C는 농도이며, I는 X-선 세기이고, β 는 보정계수이다.

결과 및 고찰

X-선 형광분광법은 표준시료와 비교 정량한다. 이 때 분석하고자 하는 특성 X-선 세기는 그 원소의 함량에 의해서만 결정되지 않고 시료 속에 들어 있는 다른 공존원소들의 함량과 질량흡수계수의 영향을 받는다. 이러한 영향에는 매질의 흡수에 의해 X-선 세기가 약해지는 흡수효과와 매질에 의해 2차 형광이 발생되어 X-선 세기가 더 강해지는 증강효과로 분류할 수 있다.

이와 같은 매트릭스 효과를 제거하기 위하여 시

료를 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를 사용하여 16배로 묶었으나 매트릭스 효과를 완전히 보정하지 못하였다. 이에 각 원소들간의 매트릭스 효과를 보정하기 위해 표준시료를 이용하여 매트릭스 영향을 Lucas-Tooth와 Pyne 식으로 보정하였다. 이 보정법을 이용하여 표준시료로부터 구한 매트릭스 계수를 사용하여 규산질 광물 5종과 NIST 표준시료 1종 중의 성분원소를 정량하였고 다른 분석방법에 의한 분석결과와도 비교하였다.

본 연구에서는 6성분계(Na_2O 제외)에 대한 7개의 매트릭스 계수를 구하기 위해 최소한 7개의 표준시료가 필요하다. 따라서 표준시료의 수를 7개로부터 9개까지 변화시키면서 매트릭스 계수를 구하여 서로 비교시켜 보았다. 예를 들어 TiO_2 의 경우, 표준시료들을 가지고 한 원소를 분석하고자 할 때 7개의 보정계수들은 $\beta_0, \beta_{\text{TiTi}}, \beta_{\text{TiAl}}, \beta_{\text{TiMg}}, \beta_{\text{TiCa}}, \beta_{\text{TiFe}}$ 들로 표시된다. β_0 는 그래프상에서 절편이고 β_{TiTi} 는 TiO_2 자체끼리의 영향이며, β_{TiSi} 는 TiO_2 분석시 SiO_2 가 미치는 매트릭스 영향을 나타내는 것이다. 다른 계수들도 모두 TiO_2 분석시 다른 원소에 의한 영향을 나타내는 매트릭스 계수들이며 식 (1)에 의해서 구한다.

표준시료의 개수를 1, 2, ..., 8, 9로 표시하고 식 (1)을 전개하여 연립방정식을 세우면 아래 식 (2)와 같다.

$$\begin{aligned} &\beta_0 + \beta_{\text{TiTi}} I_{\text{Ti1}} + \beta_{\text{TiSi}} I_{\text{Ti1}} I_{\text{Si1}} + \beta_{\text{TiAl}} I_{\text{Ti1}} I_{\text{Al1}} \\ &\quad + \beta_{\text{TiMg}} I_{\text{Ti1}} I_{\text{Mg1}} + \beta_{\text{TiCa}} I_{\text{Ti1}} I_{\text{Ca1}} + \beta_{\text{TiFe}} I_{\text{Ti1}} I_{\text{Fe1}} \\ &= C_{\text{Ti1}} \\ &\beta_0 + \beta_{\text{TiTi}} I_{\text{Ti2}} + \beta_{\text{TiSi}} I_{\text{Ti2}} I_{\text{Si2}} + \beta_{\text{TiAl}} I_{\text{Ti2}} I_{\text{Al2}} \\ &\quad + \beta_{\text{TiMg}} I_{\text{Ti2}} I_{\text{Mg2}} + \beta_{\text{TiCa}} I_{\text{Ti2}} I_{\text{Ca2}} + \beta_{\text{TiFe}} I_{\text{Ti2}} I_{\text{Fe2}} \\ &= C_{\text{Ti2}} \\ &\quad \vdots \\ &\beta_0 + \beta_{\text{TiTi}} I_{\text{Ti8}} + \beta_{\text{TiSi}} I_{\text{Ti8}} I_{\text{Si8}} + \beta_{\text{TiAl}} I_{\text{Ti8}} I_{\text{Al8}} \\ &\quad + \beta_{\text{TiMg}} I_{\text{Ti8}} I_{\text{Mg8}} + \beta_{\text{TiCa}} I_{\text{Ti8}} I_{\text{Ca8}} + \beta_{\text{TiFe}} I_{\text{Ti8}} I_{\text{Fe8}} \\ &= C_{\text{Ti8}} \\ &\beta_0 + \beta_{\text{TiTi}} I_{\text{Ti9}} + \beta_{\text{TiSi}} I_{\text{Ti9}} I_{\text{Si9}} + \beta_{\text{TiAl}} I_{\text{Ti9}} I_{\text{Al9}} \\ &\quad + \beta_{\text{TiMg}} I_{\text{Ti9}} I_{\text{Mg9}} + \beta_{\text{TiCa}} I_{\text{Ti9}} I_{\text{Ca9}} + \beta_{\text{TiFe}} I_{\text{Ti9}} I_{\text{Fe9}} \\ &= C_{\text{Ti9}} \end{aligned} \quad (2)$$

이 연립방정식에 표준시료의 성분함량과 측정된 특성 X-선 세기를 대입하여 분석하고자 하는 원

Table 4. Interelement coefficients from seven standards

Analytical Element(β_i)	Matrix(β_j)						
	β_o	β_{Ti}	β_{Si}	β_{Al}	β_{Mg}	β_{Ca}	β_{Fe}
Ti	-0.1058061203	-0.0034047920	0.0000003862	0.0000013163	0.0000005838	0.0000010136	-0.0000000037
Si	-10.4340742514	0.0050356062	0.0000000271	0.0000001066	-0.0000000598	0.0000001840	0.0000000193
Al	-0.6750581657	0.0113358605	-0.0000002327	-0.0000000424	0.0000007848	-0.0000008455	-0.0000000225
Mg	-0.2588469604	-0.0036514300	0.0000010975	0.0000009461	0.0000021875	0.0000002221	0.0000001606
Ca	-0.0720527506	0.0031222575	0.0000009486	0.0000002780	0.0000002807	-0.0000013920	0.0000001109
Fe	-0.0468388815	0.0007899084	-0.0000000149	-0.0000000139	-0.0000000484	-0.0000000540	0.0000000189

Table 5. Interelement coefficients from eight standards

Analytical Element(β_i)	Matrix(β_j)						
	β_o	β_{Ti}	β_{Si}	β_{Al}	β_{Mg}	β_{Ca}	β_{Fe}
Ti	-0.1061286547	0.0004724740	0.0000002092	0.0000008308	-0.0000001340	0.0000003903	-0.0000000492
Si	16.2369190171	0.0038426939	-0.0000000781	-0.0000000385	-0.0000000694	0.0000000842	-0.0000000151
Al	-0.6781633050	0.0114242635	-0.0000002381	-0.0000000443	0.0000007501	-0.0000009017	-0.0000000309
Mg	-0.2584010628	-0.0044617261	0.0000011913	0.0000009812	0.0000022005	0.0000002540	0.0000001845
Ca	-0.0547284313	0.0073623324	0.0000001913	0.0000000968	-0.0000004703	-0.0000004713	0.0000000670
Fe	-0.0449808453	0.0007281099	-0.0000000090	-0.0000000109	-0.0000000407	-0.0000000568	0.0000000102

Table 6. Interelement coefficients from nine standards

Analytical Element(β_i)	Matrix(β_j)						
	β_o	β_{Ti}	β_{Si}	β_{Al}	β_{Mg}	β_{Ca}	β_{Fe}
Ti	-0.1061286557	-0.0004724731	0.0000002092	0.0000008308	-0.0000001340	0.0000003903	-0.0000000492
Si	8.6049668307	0.0041779839	-0.0000000146	-0.0000000213	-0.0000001466	-0.0000000775	-0.0000000043
Al	-0.6428871811	0.0115398927	-0.0000001253	-0.0000000648	0.0000006913	-0.0000008605	-0.0000000037
Mg	-0.2562149961	0.0073378868	0.0000005296	0.0000004243	0.0000008161	-0.0000001809	0.0000001079
Ca	-0.0672451734	0.0097533021	-0.0000005173	0.0000000028	0.0000000941	0.0000010116	-0.0000000883
Fe	-0.0442603447	0.0009364856	-0.0000000172	-0.0000000210	-0.0000000683	-0.0000000458	-0.0000000115

소에 대한 7개의 매트릭스 계수를 구한다.

표준시료의 수를 7개에서 9개까지 변화시키면서 얻은 매트릭스 계수들은 Table 4~6 과 같다.

식 (1)을 풀 때 표준시료의 수는 같지만 성분함량이 조금씩 달리짐에 따라 매트릭스 계수가 변화하는 것을 보기 위하여 각기 다른 3세트의 표준시료로부터 매트릭스 계수들을 구해 보았다.

표준시료의 수가 8개일 때 Ti에 대한 계수만을 비교하여 보면 β_o 가 -0.1061286547, -0.1039419542, -0.1061286547 이고, β_{Ti} 는 0.0004724740, 0.0014995654, 0.0004724740 이며 β_{TiSi} 는 0.0000002092, 0.0000001607, 0.0000002092 이었다. 이 8개의 서로 다른 표준시료

에서의 얻은 매트릭스 계수들 사이에서는 흡수와 증강을 나타내는 부호는 같았으며 그 값도 거의 비슷하였다.

표준시료의 수가 7, 8, 9개일 때 TiO_2 의 β_o 값을 보면 -0.1058061203, -0.1061286547, -0.1061286557로 거의 같은 절편을 가지고 있었으며 분석하고자 하는 원소에 영향을 미치고 있는 다른 원소들의 매트릭스 계수들은 표준시료의 수가 달라짐을 따라 약간씩 다른 값을 나타내고 있다.

계산된 매트릭스 계수로부터 미지물질의 성분원소 함량을 알아내는 것은 다음과 같다. 예를 들어 TiO_2 를 정량하려면 다음 식 (3)에 표준시료를 사용하여 구한 매트릭스 계수 β_o , β_{Ti} , β_{TiSi} ,

Table 7. Analytical results of silica minerals

Oxides	Sample No. of st'd(ea)	S 1		S 2		S 3		S 4		S 5		NIST 198		
		XRF ^y	Other ^x	XRF	Other	XRF	Other	XRF	Other	XRF	Other	XRF	Results of NIST	
TiO ₂	7	0.03		0.001		0.016		0.045		0.033		0.01		
		0.03		0.003		0.019		0.048		0.034		0.01		
		0.03	0.02	0.006	0.011	0.021	0.013	0.052	0.025	0.038	0.023	0.02	0.02	
		0.03		0.005		0.022		0.051		0.038		0.01		
	8	0.03		0.005		0.020		0.049		0.036		0.03		
		0.03		0.003		0.019		0.047		0.035		0.02		
	9	0.03		0.003		0.019		0.046		0.034		0.02		
	SiO ₂	7	98.2		99.0		99.1		99.2		99.3		95.1	
			97.4		98.9		98.8		99.1		99.2		95.9	
96.7			98.2	98.7	98.1	98.4	98.6	99.0	98.3	99.2	98.5	95.8	96.1	
97.2				99.2		98.8		99.5		99.5		96.5		
8		97.9		99.2		99.0		99.2		99.3		95.6		
		97.4		98.9		98.8		99.1		99.2		95.9		
9		97.9		98.7		98.4		98.8		98.9		95.7		
Al ₂ O ₃		7	0.59		0.52		0.52		0.71		0.84		0.17	
			0.57		0.51		0.50		0.70		0.83		0.18	
	0.55		0.66	0.50	0.57	0.49	0.52	0.69	0.96	0.82	0.93	0.17	0.16	
	0.54			0.49		0.49		0.69		0.82		0.17		
	8	0.55		0.49		0.48		0.68		0.81		0.16		
		0.54		0.51		0.48		0.66		0.79		0.18		
	9	0.54		0.49		0.48		0.68		0.81		0.18		
	MgO	7	0.44		0.36		0.33		0.042		0.048		0.03	
			0.44		0.36		0.33		0.041		0.048		0.04	
0.44			0.42	0.36	0.34	0.33	0.31	0.043	0.029	0.050	0.029	0.03	0.07	
0.43				0.34		0.31		0.033		0.040		0.05		
8		0.44		0.35		0.33		0.041		0.047		0.04		
		0.44		0.36		0.33		0.041		0.048		0.05		
9		0.43		0.34		0.32		0.035		0.041		0.06		
CaO		7	0.064		0.12		0.052		0.018		0.025		2.44	
			0.080		0.12		0.082		0.063		0.066		2.10	
	0.042		0.051	0.10	0.10	0.031	0.045	0.004	0.01	0.005	0.01	2.62	2.71	
	0.064			0.12		0.050		0.017		0.024		2.72		
	8	0.062		0.12		0.050		0.016		0.022		2.78		
		0.063		0.12		0.051		0.017		0.023		2.75		
	9	0.057		0.11		0.043		0.012		0.013		2.80		
	Fe ₂ O ₃	7	0.054		0.071		0.040		0.12		0.13		0.65	
			0.042		0.095		0.036		0.17		0.20		0.83	
0.053			0.069	0.071	0.076	0.039	0.056	0.12	0.13	0.13	0.13	0.65	0.66	
0.055				0.073		0.040		0.12		0.13		0.65		
8		0.056		0.075		0.042		0.12		0.13		0.64		
		0.056		0.074		0.041		0.12		0.13		0.64		
9		0.055		0.072		0.040		0.12		0.13		0.64		
Loss on Ignition		0.09		0.15		0.07		0.21		0.24		0.21		

x: Other analytical method[AA, ICP, Wet analysis]. y: Empirical coefficient method in XRF.

β_{TiFe} 와 미지시료에서 측정된 각 성분의 X-선 세기를 대입하여 얻을 수 있다.

$$C_{Ti} = \beta_0 + I_{Ti} (\beta_{TiTi} + \beta_{TiSi} I_{Si} + \beta_{TiAl} I_{Al} + \beta_{TiMg} I_{Mg} + \beta_{TiCa} I_{Ca} + \beta_{TiFe} I_{Fe}) \quad (3)$$

이 값은 강열감량을 제외한 값이므로 강열감량을 보정하였다. 그러나 규산질 광물에서는 강열감량 값이 크지 않아서 보정을 하지 않아도 별차이는 없었다. 다른 성분원소의 함량도 위와 같은 방법으로 구하였으며, 7, 8, 9 개의 표준시료로부터 구한 결과는 각각의 매트릭스 계수를 사용하여 얻은 분석결과들이다 (Table 7).

Table 7의 분석결과를 보면 분석성분 중 95% 이상을 차지하고 있는 SiO_2 의 경우는 모든 분석방법에서 좋은 일치율을 보였다. 그러나 TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Fe_2O_3 는 분석방법에 따라 약간의 차이가 있었다. 특히 S-4, S-5에서 MgO 와 CaO 의 값은 분석방법들간에 오차가 큰 것을 알 수 있었다. 이는 성분원소의 함량이 적어 X-선의 세기 (CPS)가 너무 작기 때문이라고 생각된다.

표준시료의 수를 7, 8, 9 개로 바꾸어 가면서 실험계수법으로 얻은 값들을 비교해 보면 서로 잘 일치하고 있으나 S-1, S-3, S-4, S-5 중 7개의 표준시료로부터 구한 CaO 값들이 서로 큰 차이를 나타내고 있다. 이는 7개의 표준시료를 사용하여 구한 매트릭스 계수가 나뉘기 때문이라고도 생각되며 또한 CaO 의 CPS가 9~18로 작기 때문이다.

NIST 198의 경우 실험계수법에서 얻은 값들이 NIST 분석결과와 잘 일치함을 보였으나 함량이 적은 MgO 만이 오차를 나타내고 있다.

결 론

X-선 형광분광법으로 규산질 광물 중의 화학성분 원소를 회석법과 실험계수 보정법으로 분석하였다.

표준시료와 분석시료를 무수 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 으로 16배 회석하여 glass bead를 만들어 사용함으로써 입자크기에 의한 효과, 시료의 불균일성, 매트릭스 영향 등을 감소시킬 수 있었다.

표준시료의 수를 7, 8, 9로 변화시키면서 측정된 매트릭스 계수에는 큰 차이가 없었으며, 또한 분

석결과도 비교적 잘 일치하였으나 표준시료의 수가 많은 세트를 사용하여 얻은 결과가 더 좋았다. 또한 NIST의 분석결과와도 비교적 잘 일치하는 것으로 보아 실험계수법을 이용하면 검정곡선법이나 다른 분석방법보다 간편하고 신속하며 정확한 분석결과를 얻을 수 있다.

인 용 문 헌

1. F. T. Fitch and D. S. Russel, *Anal. Chem.*, **23**, 1469 (1951).
2. H. Flaschka, *Mikrochim. Acta*, 55 (1955).
3. T. Moeller and J. C. Brantly, *Anal. Chem.*, **22**, 433 (1950).
4. V. A. Fassel *Anal. Chem.*, **43**, 1406 (1971).
5. M. W. Blades and G. Horlick, *Spectrochim. Acta*, **36B**, 881 (1981).
6. 中田 節也, 柳 哮, 前田後一, 方大赫, 山九勝, *九大理研究*, **14**, 103 (1985).
7. Takao Kondoh, *Imono*, **52**(4), 242 (1980).
8. W. B. Stern, *Fresenius Z Anal. Chem.*, **320**, 6 (1985).
9. E. N. Davis and R. A. Van Nordstrand, *Anal. Chem.*, **26**, 973 (1954).
10. R. Tertian, *Spectrochim. Acta*, **23B**, 305 (1968).
11. R. Tertian, *ibid*, **26B**, 71 (1971).
12. R. D. Glaque, R. B. Garrette, and L. Y. Goda, *Anal. Chem.*, **51**, 511 (1979).
13. Roger Guevremont and K. Nimalasiri De Silva, *Spectrochim. Acta*, **41B**, 875 (1968).
14. W. Funasaka, T. Ando, and Y. Tomida, *Japan Analyst*, **17** 1133 (1968).
15. P. A. Pella and J. R. Sieber, *X-ray Spectrometry*, **11**, 167 (1982).
16. S. D. Raspberry and K. F. J. Heinrich, *Anal. Chem.*, **46**, 81 (1974).
17. W. K. de Jongh, *Int. Lab.*, **11**(3), 56 (1981).
18. 김영만, 최범석, 김선태, 이종욱, 대한화학회지, **31**, 64 (1987).