

# X-線 螢光分析에 의한 微量元素 測定

金 璋 洙(譯)

〈雙龍洋灰工業(株) 生産運營部 次長〉

## 1. 서 론

최근 십여년 동안 시멘트관련 산업에서는 X-선 형광분석이 점차 보편화되고 있다. X-선 형광분석기를 이용하여 24시간 계속 생산되는 원료에서부터 완제품에 이르기까지 이들의 화학조성을 분석하여 공정을 관리하고 있는데 분석결과는 시료조제시간을 포함하여 불과 5~10분이면 알 수 있다. X-선 형광분석은 분석시간이 빠르고 높은 정밀도가 특징인데 아주 적은 양의 시료로도 측정이 가능하다.

최근 몇년간의 발전으로 이제 X-선 형광분석기는 주요 측정성분인 Ca, Al, Si, Fe와 S뿐만 아니라 SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>를 측정할 수 있는 탄소(carbon)도 측정이 가능해졌다.

많은 나라에서 이제는 중금속류에 대하여 환경법규로 규제를 가하고 있는 바 X-선 형광분석은 대부분의 시멘트 및 관련업계에서 이용하고 있으며 지질계통 시료의 미량원소 분석에는 이미 오랫동안 사용되어 오고 있다. 따라서 X-선 형광분석기가 시멘트 산업에서 원료 및 제품 등의 분석에 사용될 수 있는지 여부를 검토해 보는 것은 매우 의미있는 것일 것이다.

근래에는 X-선 형광분석 능력이 연구업무의 기본을 나타내고 있다고도 할 수 있다.

## 2. X-선 형광분석 및 시료조제

X-선 형광분석은 일종의 비교 분석방법으로서 분

석결과와 정확성은 사용되는 표준시료의 품질에 의해 결정되는데 시료조제과정이 잘못된다면 국제적 인증을 받은 표준시료라 할지라도 측정에 매우 큰 영향을 미치게 된다. 어떤 경우는 측정오차는 입도와 압축된 시료의 불안정성으로부터 발생되는데 시료의 입자 크기와 광물학적 영향에 의한 시료의 불균일은 분석의 정도를 떨어뜨릴 수 있다. 따라서 국제적으로 인증된 시료를 어떤 특별한 경우나 일반적인 분석을 위해 사용한다는 것은 그리 쉬운 일만은 아니다.

용융시켜 만든 시편도 다음과 같은 장·단점을 갖는다.

### 장 점

- ① 시료의 광물학적 입자 크기에 의한 오차 배제
- ② 혼합물이나 순수화합물로부터의 표준시료 준비가 용이

- ③ 적용 측정범위가 넓음

### 단 점

- ① 시료조제 비용이 높음
- ② 처리과정이 다소 복잡
- ③ 휘발성분의 loss 발생

위와 같은 단점들은 자동온도 측정기가 부착된 용융기를 사용하여 크게 제거될 수 있으며 Phillips PERL X3 용융기의 경우 시료의 용융온도를 가능한 낮게 할 수 있다.

용융된 시편의 이용은 원칙적으로 미량성분 측정에 많은 이점이 있으며 자체의 표준시료를 만드는 것도 수월하다. 단 시료는 균일하여야만 하는데 이는 미량성분뿐만 아니라 주성분에 대한 측정도 가능

함을 나타낸다. 한편 용융되는 동안 농도가 묽어짐에 따라 측정한계가 다소 불리해지는 단점이 있을 수 있다.

### 3. X-선 형광분석 및 적정 측정조건

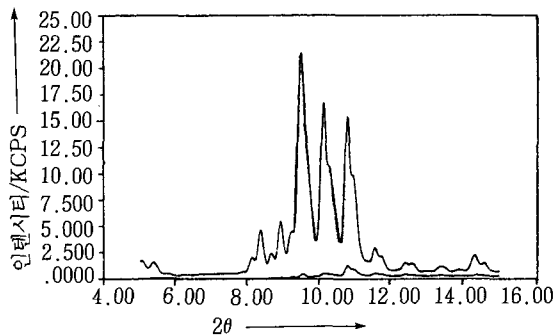
미량성분의 정확한 측정을 위해서는 다음과 같은 조건이 필요하다.

- ① 측정하고자 하는 원소를 여기(勵起)시킬 수 있는 적정 에너지
- ② 중첩(overlap) 되지 않는 스펙트럼 선(spectral line)
- ③ 모든 백그라운드 복사선에 대한 보정(background correction)
- ④ 매트릭스 보정(matrix correction)

#### 1) 적정 에너지

측정하고자 하는 원소를 여기시키는데 필요한 적정 에너지를 얻기 위하여 X-선 발생장치(tube)와 공급전압의 선택이 필요하다. 물리학적으로 경금속류의 분석에는 스칸듐(Sc), 크로뮴(Cr) 같은 경금속류의 양극이 필요한 것으로 알려져 있는데 로듐(Rh)이나 몰리브덴(Mo)과 같은 중금속류의 양극 사용시보다 경금속원소에 대한 인텐시티(intensity)가 높게 나타나며 이러한 경우 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W)을 양극판으로 많이 사용한다.

중금속류의 원소분석에 있어서 중금속의 양극을 사용하여야 경금속류의 양극 사용시보다 훨씬 안정적인 상태가 유지된다. 경금속류를 측정할 때는 낮은 여기전압과 X-선 발생장치에서의 높은 전자의



〈그림-1〉 여기전압 60~100KV에서의 희귀토류에 대한 스캔(scan) 분석결과

흐름을 유지하는 것이 더욱 좋은 결과를 가져오는 것으로 알려져 있다.

예를 들면 Na, Mg 측정시 60KV/50mA로 조정된 경우보다 40KV/75mA로 조정하는 경우에 높은 인텐시티(intensity)가 측정된다. 중금속류의 원소 분석시 인텐시티는 반대의 상황을 가져온다.

〈그림-1〉은 희귀토류의 분석에 60~100KV의 여기전압을 사용하는 경우 그 이점을 보여주는 것이다.

〈표-1〉은 3가지 다른 원소에 대한 측정가능 범위 내에서의 여기전압에 따른 영향을 나타내 주고 있다. 〈그림-1〉은 여기전압에 따라 측정 인텐시티가 현저하게 증가된다는 것을 확실히 나타내 주고 있는데 이것은 분석능력을 나타내는 분석시간을 감소시켜 준다.

〈표-2〉는 여기전압에 따른 측정 소요시간의 감소를 보여주고 있다. 100KV 여기전압을 사용할 때 얻을 수 있는 또다른 이점은 분석이 되는 시료표면으로부터의 깊이가 증가함에 따라 분석정도가 향상되는 점인데 특히 불균일한 시료의 경우 분석정도가 크게 향상된다.

종합하여 설명하면 경금속류 양극(anode)은 Na에서 Fe까지 일반적인 분석에 사용되는 반면에 Mo이나 혹은 W 양극(anode)은 중금속류의 미량원소 분석에 좋은 결과를 가져다 주는데 100KV의 여기전압으로 가동되며 적절한 양극판을 가진 X-선 발생장치(tube)를 갖춘다면 큰 효과를 얻을 수 있다.

2중 양극판이 있는 X-선 발생장치(tube)가 장착된 Phillips의 PW 1480/10 연속식 분광계(分光計)는 최근 요구되고 있는 현대적이고 효과적인 분광계의 모든 장점을 구비하고 있다. 그러한 설비시스템은 지질학적 분석에서부터 이용되어 이미 시멘

여기전압의 영향으로 나타나는  
각 원소들의(상대적) 측정 인텐시티

〈표-1〉

여기전압 KV/mA	원 소		
	Zr	Sn	Ba
50/60	1.15	1.35	1.75
60/50	1.00	1.00	1.00
75/40	0.85	0.80	0.65
100/30	0.73	0.67	0.50

Rh X-선 발생장치에서 여기전압 60KV  
대비 100KV에서의 측정소요 시간의 감소

〈表-2〉

원자번호	원소	선	에너지 (KeV)	감도	기초	감소시간 ※주성분 부성분	미량
62	Sm	K $\alpha$	39.7	3.0	1.8	3.0	5.0
58	Ce	K $\alpha$	34.4	2.4	1.5	2.4	3.8
57	La	K $\alpha$	33.2	2.1	1.4	2.1	3.1
56	Ba	K $\alpha$	31.9	1.8	1.4	1.8	2.3
51	Sb	K $\alpha$	26.2	1.7	1.3	1.7	2.2
50	Sn	K $\alpha$	25.1	1.7	1.3	1.7	2.2
48	Cd	K $\alpha$	23.0	1.5	1.2	1.5	1.9
47	Ag	K $\alpha$	22.0	1.5	1.2	1.5	1.9
42	Mo	K $\alpha$	17.4	1.4	1.2	1.4	1.6
41	Nb	K $\alpha$	16.5	1.4	1.2	1.4	1.6
38	Sr	K $\alpha$	14.1	1.3	1.1	1.3	1.5
92	U	L $\alpha$	13.6	1.3	1.1	1.3	1.5
90	Th	L $\alpha$	12.9	1.3	1.1	1.3	1.5
82	Pb	L $\beta$	12.6	1.3	1.1	1.3	1.5
33	As	K $\beta$	11.7	1.2	1.1	1.2	1.3
30	Zn	K $\alpha$	8.6	1.2	1.1	1.2	1.3

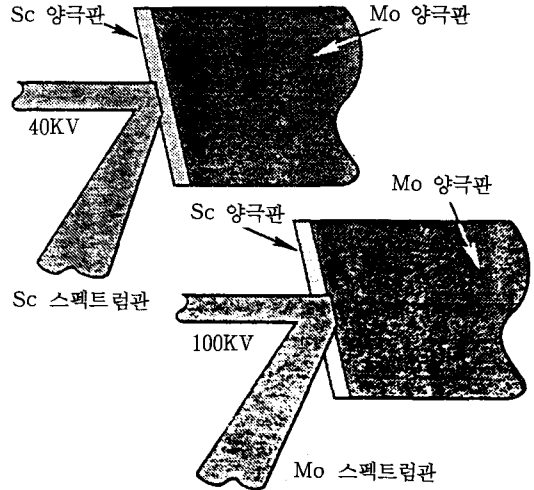
트 산업에까지 보급되었다.

## 2) 중첩(overlap) 되지 않는 스펙트럼 선 (spectral line) 측정

미량원소들의 측정에 있어서 중첩되지 않는 스펙트럼 선의 선택은 무엇보다도 가장 중요하다. 그리고 여기에 모든 가능한 간섭(interferences)을 찾아낸다는 것은 매우 어려운 일이지만 시편들을 그러한 표준으로 이용하면 유용하다.

백그라운드 복사선에 대한 보정(background correction)도 역시 일반적으로 필요하다. 백그라운드 보정은 측정되는 백그라운드 복사선이 다른 것과 중첩이 되지 않을 경우 무시될 수 있겠지만 그렇지 못할 경우 몇가지 가능한 방법이 있다. 다음은 백그라운드 보정시 사용되는 방법들이다.

- ① 몰리브덴(Mo) campton line
- ② "peak" 좌·우측의 측정방법
- ③ 동시에 블랭크(blank) 시료에 의하여 측정된 백그라운드의 감소
- ④ 미리 정해진 위치에서 측정된 백그라운드 값들에



〈그림-2〉 2중 양극판으로 된 X-선 발생장치의 원리

의한 보정법(외삽법; extrapolation)

예를 들어 마지막 방법은 Vogel에 의해 만들어진 프로그램 "OXIQUANT"에 사용되고 있으며 그 프로그램은 Phillips와 공동으로 연구되어 PW 1480/10이라는 연속분광계가 개발되었다.

## 3) 매트릭스 보정(matrix correction)

미량성분의 분석에서 주성분의 매트릭스 효과가 존재한다면 매트릭스 보정이 필요하며 그러한 보정은 주로 주원소에 대해서만 이루어지고 미량원소에 대해서는 이루어지지 않는다.

많은 보정방법이 있지만 순수한 이론적인 보정요소(factors)들을 적용한 것은 "ALPHAS"라고 불리는 보정방법뿐이다.

분석시료의 용융법에 의한 조제에는 용융시에 발생하는 것으로 알려진 희석효과(dilution effect)에 대한 보정도 역시 분석시 필요하다.

## 4. 결과 및 평가

시멘트공장에 중요한 몇몇 분석들은 위에 언급된 원칙에 따라 수행되어 왔다.

### 1) 백시멘트(white cement) 생산에 있어서의 미량원소 분석

백시멘트에서 요구되는 높은 백색도(whiteness)

를 위하여 각 원료, 조합원료, 크링카와 석고 등에 있는 유색원소를 측정하는 것이 중요하다. Cr, Mg, Ti, Fe 등의 함량을 ppm 단위로 측정하는 것이 중요한데 이러한 분석은 로듐(Rh) X-선 발생장치를 가지고 있으며 50KV/60mA의 여기전압으로 가동되는 Phillips PW 1606이라는 동시측정분광계로 쉽게 할 수 있다.

〈表-3〉은 연구결과를 보여주고 있는데 이 표로부터 시멘트 공장에서 광범위하게 사용되고 있는 동시측정가능한 분광계가 어떤 경우에서는 미량원소 분석에 매우 적합함을 알 수가 있다. 또한 스캔채널(scan channel)을 부착하여 사용하면 이용도는 더욱 커진다.

### 2) 시멘트 및 더스트(dust) 시료에 대한 중금속류의 미량원소 측정

연구용으로 100KV까지 여기전압을 올릴수 있고 Rh X-선 발생장치를 가지고 있는 PW 1480/10 연속분광계가 많이 이용되고 있다. 시료들은 시멘트와 순수화합물로 만들어지는데 이 시료들은 Herzog HSM 100이라는 미분쇄진동 밀(Vibrating Mill)을 이용, isopropyl alcohol이 첨가되어 습식분쇄되는데 이러한 시료조제 방법은 더욱 좋은 균일성을 확보할 수 있다.

#### 백시멘트(White cement)에서의 미량원소들

〈表-3〉

원 소	선	농도범위 (%)	측정한계치 ppm (t=100s)
TiO <sub>2</sub>	-Kα	0.0100~0.300	1.3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-Kα	0.0003~0.004	0.6
MnO	-Kα	0.0004~0.040	1.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-Kα	0.0300~0.300	1.0

#### 각성분의 농도범위

A <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0000~ 30.000
SiO <sub>2</sub>	~100.000
CaO	~ 70.000
K <sub>2</sub> O	~ 5.000
MgO	~ 2.000
SO <sub>3</sub>	~ 3.000
Na <sub>2</sub> O	~ 1.000

분쇄시료를 건조 후 n-butyl methacrylate와 acetone 10의 혼합물로 처리하고 혼합 건조시킨 후 20톤의 압력으로 성형시킨다. 백그라운드 보정은 "peaks"의 좌·우의 측정에 의하여 계산되고 중첩(overlap)되는 line은 수학적으로 보정될 수 있으며 이때 매트릭스 보정은 무시될 수 있다.

〈表-5〉는 시멘트공장에서 실제 채취된 필터더스트(filter dust)의 분석에서 얻어진 결과를 비교할 수 있도록 표로 보여주고 있다. 시료조제는 시멘트를 분석하는 방법과 동일하게 하였고 분석은 Sc-Mo 이중 양극관을 갖춘 X-선 발생장치가 장착된 분석기에 의해 이루어졌는데 표에서 볼 수 있는 바와 같이 X-선 발생장치에 의한 영향을 확실히 알 수 있다.

### 3) "OXIQUANT" 프로그램

"OXIQUANT" 프로그램은 응용방법으로 조제된 지질학적 시료나 산화물 시료분석에 적합하다. 이 프로그램은 미량에서 100%의 범위까지 35개 원소에 대한 측정에 이용이 가능하며 Phillips PW

#### 시멘트 시료중의 미량성분들의 측정한계치

〈表-4〉

원소	선	측정한계치 ppm (t=100s)	원소	선	측정한계치 ppm (t=100s)
Ti	Kα	6	Cd	Kα	4
Cr	Kα	4	Sb	Kα	4
Mn	Kα	4	Hg	Lα	5
Zn	Kα	1	Tl	Lβ	4
As	Kβ	6	Pb	Lβ	6

#### 필터더스트(filter dust) 시료중의

#### 미량성분들의 측정한계치

〈表-5〉

원소	선	측정한계치 ppm (t=100s)	원소	선	측정한계치 ppm (t=100s)
Ti	Kα	8	Cd	Kα	2
V	Kα	3	Sb	Kα	2
Cr	Kα	2	Te	Kα	3
Mn	Kα	2	Tl	Lβ	3
Co	Kα	1	Br	Kα	0.5
Zn	Kα	1	Cl	Kα	5

“OXIQUANT” 프로그램을 이용한

미량성분들의 측정한계치

〈表-6〉

원소	선	측정한계치 ppm (t=100s)	원소	선	측정한계치 ppm (t=100s)
TiO <sub>2</sub>	Kα	7	Zr	Kα	1
V	Kα	2	Nb	Kα	1
Cr	Kα	3	Mo	Kα	2
Mn	Kα	4	Ba	Lα	14
Co	Kβ	11	La	Lα	11
Ni	Kα	3	Ce	Lβ	13
Cu	Kα	3	Pr	Lα	2
Zn	Kα	2	Nb	Lα	6
Ga	Kα	2	Sm	Lα	2
As	Kβ	10	Pb	Lβ	3
Rb	Kα	1	Th	Lα	3
Sr	Kα	2	U	Lβ	2
Y	Kα	1			

1480/10과 PW 1404의 연속분광계에 의하여 사전에 완전하게 측정식이 계산된 프로그램이다. 측정식은 총 265개의 표준 시료들에 의하여 이루어지는데 이 표준시료들은 42개의 혼합시료와 규석, 장석, 석회, 보크사이트 및 토양시료에 이르기까지 여러 광물로부터 만들어진 223개의 국제적으로 인 증된 비교시료에 의해 만들어졌다. 이 프로그램 사용시에는 각 측정원소에 대한 여기전압이 이론적인 바탕하에서 주의깊게 선택되어야만 한다. 이때 백그라운드 보정이 이루어져야 하며 이론적으로 계산된 유효인자들을 이용하여 매트릭스 보정도 이루어져야 한다.

예를 들어 SiO<sub>2</sub> 경우 측정식에 의하여 계산된 측정치의 정확도는 0~100%의 범위에서 ±0.1%이며 K<sub>2</sub>O는 0~20% 범위에서 ±0.01% 정도이고, As는 0~0.4% 범위에서 ±4 ppm, Rh는 0~0.35%에서 ±2 ppm 정도이다.

또한 주성분 측정의 정도를 향상시키기 위해서는 측정농도 범위가 제한되어야 하며 매트릭스 보정에 의하여 재계산되어야 한다.

〈表-6〉은 Rh X-선 발생장치를 갖춘 분광계에 의해 측정이 이루어질 경우의 측정한계치를 나타낸다.

4) “SOIL” 프로그램

건식성형시편 분석에 대해서도 역시 다소나마 비슷한 프로그램이 개발되었다. 그 프로그램이 우선은 토양시료와 下水 sludge 및 fly ash에 대해서 적용되었지만 시멘트 조합원료와 시멘트에도 적용이 확대될 수 있다. 어떤 측정농도 범위에 역시 주의를 기울여야만 한다.

여기에서는 광물학적 영향이 중요한 부분으로 나타나고 주요 원소들이 정성적으로 또는 반정량적으로 측정된다. 프로그램은 130개의 국제표준시료를 이용, 사전에 계산되어 있고 또한 “ALPHAS”에 의한 매트릭스 보정이 이루어진다.

“SOIL” 프로그램에 의한 측정한계는 3~4개의 인자에 의해 “OXIQUANT” 프로그램을 사용했을 때보다 더욱 좋다. 이 프로그램은 Phillips PW 1404 연속분광계에 의한 사전 측정식형태로 제공될 수 있다.

5. 결 론

상기 연구결과들은 시멘트 산업에서 각 원료들과 중간제품 및 제품들의 미량원소 분석시 X-선 형광 분석기가 매우 유용하게 이용될 수 있음을 보여주고 있으며 또한 측정코자 하는 원소에 대한 적정 여기 전압을 적용하는 방법과 백그라운드 보정이 적절하게 이루어진다면 측정의 정확성을 높일 수 있다.

또한 측정식이 사전에 계산된 연속분광계를 이용한다면 분석소요시간을 실질적으로 감소시킬 수 있다

〈参 考 文 献〉

- 1) van Eenbergen, A., und Gecks, W.: Neue Möglichkeiten der Röntgenfluoreszenzanalyse in einem modernen Zementwerk. Zement-Kalk-Gips 43 (1990)H.6, S.288-292.
- 2) Kikkert, J.: Spectr. Chim. Acta. 36B(1983), S.809-820.
- 3) de Jongh, W. K.: Private Communications.
- 4) Vogel, W., und Holst, P.: Das OXIQUANT-Programm, Vortrag Spektrometertagung, Graz, 1990. (ACAS Gesellschaft für Labor-und Daten-Technik mbH, Hardegsen).

〈資料: ZKG No.5/1991〉