

철-니켈-크롬三成成分系에서 X-線 螢光의 매트릭스 效果에 관한 研究

梁在炫 · 芮鏞海*

단국대학교 문리과대학 화학과

*안동대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 2. 12 접수)

Matrix Effects on X-Ray Fluorescence Intensities in Fe-Ni-Cr System

Yang Che-Hyon and Yeh Jin-Hae*

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

*Department of Chemistry, Andong National University, Andong 760-600, Korea

(Received February 12, 1993)

요 약. X-선 형광분광 분석에서 매트릭스 효과를 줄이거나 보정을 해야만 보다 정확한 분석원소의 함량을 구할 수 있다. 매트릭스 계수를 구하기 위하여 표준물질을 이용해야 하는데, 괴상시편(ingot)을 임의의 성분함량별로 제작하려면 고온의 열처리로 어려움이 많으므로 금속산화물의 미세한 분말을 각 성분 함량비로 혼합해서 일정 압력을 가해서 시편을 만들었다. 이 시편의 X-선 형광세기와 농도로서 매트릭스 계수를 구해서 미지물질의 성분함량을 구하였다. 그 결과 Ni에 대해서 Fe와 Cr은 흡수 효과가 우세하고 Cr에 대해서 Fe와 Ni는 증강 효과가 우세하였으며 Fe에 대해서 Ni는 증강 효과가 강하고, Cr은 흡수 효과가 강했다. 그리고 또 이 금속산화물과 괴상시편에서 얻은 X-선 형광세기를 비교 검토하였다.

ABSTRACT. In general, the concentration of constituents can be more accurately measured in x-ray fluorescence analysis of Fe-Ni-Cr alloy by reducing and correcting the matrix effect with standard ingot samples. Because of the difficulty the treatment at a high temperature in preparing the ingot samples of various concentrations, several standard specimens were prepared by mixing the powders of the metallic oxides in certain proportions and pressing them with a constant pressure. With the metallic oxide specimens thus obtained, different matrix coefficients were calculated from the intensities of the strength of the x-ray fluorescence and the concentration of the substances. It is found that effects of Fe and Cr on Ni are absorption rich and effects of Fe and Ni on Cr are enhancement rich, whereas Ni enhances Fe fluorescence but Cr absorbs Fe K α line. And the x-ray fluorescence intensities were compared and analyzed between the metallic oxides and the ingot samples.

서 론

X-선 형광분광법은 신속하고 비파괴적인 장점 때문에 많은 분야에서 널리 이용되고 있다. 그래서 성분원소의 함량을 보다 정확하고 정밀하게 분석하기 위해 금속원소들의 매트릭스 효과에 관한 많은 연구가 보고되어 있다.

매트릭스 효과가 발생하는 이유는 X-선 형광방출선의 세기는 그 형광을 방출하는 분석원소의 농도에 의해서만 결정되는 것이 아니라 시료속에 있는 분석원소 외 공존하는 다른 원소들의 농도와 질량흡수계수에서도 영향을 받는다. 만약 분석할 원소의 방출선이 인접한 원소들의 매트릭스 효과를 받지

않는다면 $P_x = P_m \cdot W_x$ 식이 적용된다. 여기서 P_x 는 일정시간 동안 측정된 특성 X-선 세기, W_x 는 시료 중 분석원소의 무게 분율, P_m 는 $W_x=1$ 일 때 X-선 상대세기이다. 그러나 기질원소는 1차 X-선을 흡수하며 기질원소의 질량흡수계수가 분석원소의 것 보다 작을 경우 분석원소를 들뜨게 할 수 있으며 이는 파장이 분석원소 흡수 끝이 아주 가까이 있는 짧은 파장영역에서 일어난다. 또 기질원소의 흡수계수가 더 큰 경우도 생각할 수 있으며, 분석원소가 방출하는 2차 X-선도 기질원소의 X-선 세기에 영향을 줄 수 있는 것이다. 이와 같이 분석원소에 대해서 공존원소들의 함량과 질량흡수계수에 영향을 받는 것을 원소상호간 효과(interelement effect)라 한다. 이 매트릭스 효과는 흡수나 증강으로 나타내는데 흡수로는 positive와 negative, 증강으로는 true와 apparent로 복잡하게 나타난다². 이를 보정하기 위해서 empirical coefficient method와 fundamental parameter method를 이용하는데 전자는 Rassberry와 Heinrich³, Pella와 Sieber⁴, Criss와 Birk⁵, Gilfrich 등⁶이 시도하였고, 후자는 Shiraiwa와 Fujino⁷, Glauque 및 God⁸, Sherman^{10,11} 및 Nielson 등¹³에 의해 연구되었다. 그의 회석제를 사용하거나 다른 물질을 첨가하여 용융시켜 사용하기도 한다⁹. 본 실험에서는 필요한 임의의 성분비를 갖는 표준시편을 구하기는 용이하지 않았으며 피상시편 제작에는 열처리 등 많은 어려움 때문에 금속산화물의 분말을 시료로 하여 시편을 만들었다. 이를 이용하여 매트릭스 효과에 대한 관계계수를 구해서 미지 시료의 성분 함량을 구하고 매트릭스 계수의 활용도 연구했다.

실 험

시편 제작. 금속산화물 분말시편은 특별한 Fe_2O_3 , NiO, Cr_2O_3 를 약 60°C 항온에서 완전 건조시키고 다시 200°C로 2시간 정도 가열한 후 이를 각각 더욱 미세분말이 되도록 분쇄하여 습기를 피하면서 300 mesh 분체에 통과시켰다. 각 성분함량별로 일정량씩 무게를 달아서 균일하게 혼합했다. 경원소는 X-선 형광에 영향을 거의 주지 않으므로 산화물 중 산소의 함량은 고려하지 않았다. 이 혼합시료를 알루미늄고리나 Briqueting mould에 넣어서 myler 필름을 덮어서 Hydraulic pressure의 압력을 30톤으로 고정

시켜 두고 시편을 제작하였다. Fe-Ni, Fe-Cr, Ni-Cr의 2성분계 시편에서 한 성분율 5, 10, 15... 95%로 5% 간격으로 하였다.

시료 ingot는 British Chemical Standard의 Bureau of Analyed Samples 중 Fe, Ni, Cr의 함량 합이 97~98% 이상인 No. 461~468의 9개와 일본원자력연구소의 표준시편인 R-6~R-9의 4개를 사용하였다. I_{100} 를 측정하기 위하여 순도 99.92%의 Fe와 전해 Ni, Cr를 이용했으며, 표면이 평활해야만 신뢰할 수 있으므로 현미경으로 표면을 확인하면서 연마했다.

측정기기. X-Ray Spectrometer는 Rigaku제인 Geigerflex model No. 9581, Rh-target X-ray tube 이었으며, 검출기는 Be window가 부착된 Gas flow Proportional Counter였으며, Crystal은 LiF(200)이었다. 사용한 시료 holder의 Mask는 Counter 수치의 자리수를 비슷하게 하기 위해서 분말시편과 ingot의 내경을 각각 20 mm, 15 mm로 하였다. 사용전류는 30 kV, 20 mA로 하였으며 측정시간은 10 sec로 하였다.

시편들의 각 성분원소의 함량에 따른 X-선 형광의 세기(I_i)와 그 성분의 순수한 형광 세기(I_{100})를 측정했다.

결과 및 고찰

본 실험에서는 매트릭스 효과는 Birks와 Heinrich가 사용한 다음 식을 이용하였으며, 이 식은 빛의 입사각과 강도 및 물질의 밀도와 질량 흡수계수를 이용하여 유도한 식이다¹².

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

여기서 R_i 는 무게분율이 1이 아닌 i 원소의 X-선 형광 세기와 순수한 그 원소의 X-선 형광 세기의 비($R_i = I_i / I_{100}$), C_i 는 분석원소 i 의 농도, C_j 는 공존 원소들의 농도, α_j 는 i 원소에 대한 j 원소의 매트릭스 계수이다. 위 식 (1)은 시료속의 공존원소 i 와 j 에서 i 원소의 X-선 형광 강도 I_i 를 측정하며 i 원소 하나에 대해서 j 원소의 수는 정의 정수이다.

금속산화물 분말시편인 2성분계에서 각 성분원소의 함량(C_j)과 이 원소에 대한 X-선 형광 상대세기(R_i)의 자료로서 식 (1)을 이용하여 각 원소의 공존

Table 1. Matrix effect coefficients (α_{ij}) obtained from binary mixture samples of the powdered oxides

Fe-Ni System		Fe-Ni System		Ni-Cr System	
α_{FeFe}	1.037	α_{FeFe}	1.170	α_{NiNi}	1.148
α_{FeNi}	0.566	α_{FeCr}	2.770	α_{NiCr}	2.116
α_{NiFe}	2.553	α_{CrFe}	0.645	α_{CrNi}	0.655
α_{NiNi}	0.916	α_{CrCr}	0.961	α_{CrCr}	1.041

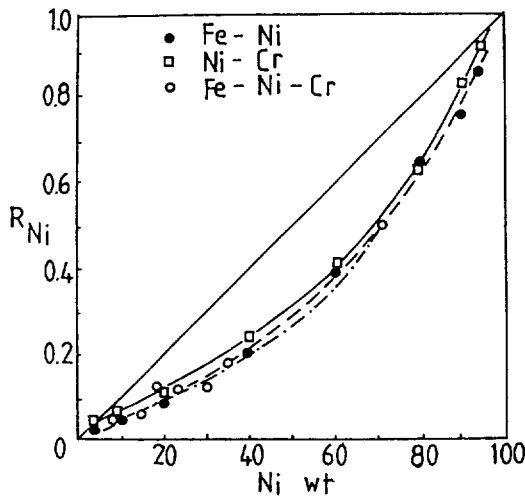


Fig. 1. Relation between Ni wt% and the R_{Ni} of the oxide powder samples.

원소에 대한 매트릭스 계수(α_{ij})을 계산한 평균치는 Table 1과 같다.

분석원소의 무게 분율과 X-선 형광 상대세기의 관계. Fig. 1에서 Fe-Ni 곡선은 Fe-Ni계와 함유된 Ni의 wt%와 R_{Ni} 의 관계이고 Cr-Ni 곡선은 Cr-Ni계에 함유된 Ni의 wt%와 R_{Ni} 의 관계이며, Fe-Ni-Cr 곡선은 Fe-Ni-Cr계에 함유된 Ni의 wt%와 R_{Ni} 의 관계이다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 금속산화물 시편 중의 Ni 성분에 의해 측정된 상대 형광세기는 Fe-Ni, Cr-Ni 두 곡선이 다 wt%쪽으로 불룩하게 휘어져 있다. 그래서 분석원소 Ni의 형광에 대해서 Fe와 Cr는 다 같이 흡수효과를 더 강하게 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 Fe-Cr, Ni-Cr, Fe-Ni-Cr계에서 Cr의 wt%와 R_{Cr} 의 관계이며 Cr에 대해서 Fe와 Ni는 증강효과를 나타냄을 알 수 있다.

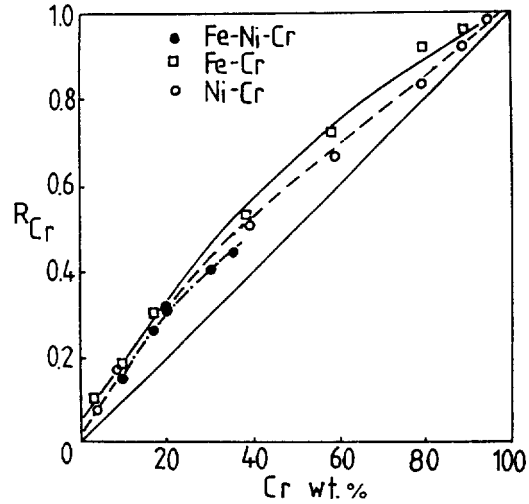


Fig. 2. Relation between Cr wt% and the R_{Cr} of the oxide powder samples.

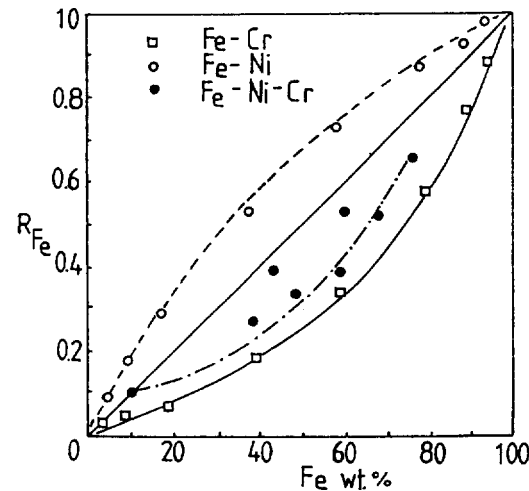


Fig. 3. Relation between Fe wt% and the R_{Fe} of the oxide powder samples.

Fig. 3은 Fe에 대해서 Ni는 증강효과, Cr에 대해서는 흡수효과를 강하게 나타냄을 알 수 있고, Fe-Ni-Cr계의 점들이 흩어져 있는 것은 Fe에 대해서 Cr와 Ni가 단순히 흡수, 증강효과만 있는 것이 아니고 Ni의 형광선과 Cr 형광선 사이에도 상호작용을 하면서 Cr은 흡수, Ni는 증강효과를 나타낸다고 여겨진다.

2성분계 시편에서 구한 매트릭스 계수로서 3성분계인 미지시료의 성분함량 계산. Table 1의 매트

Table 2. Actual and calculated weight fraction using empirical coefficients for metallic oxides

Specimen No.	Elements	Actual wt. (C) fraction	Relative intensity (R _i)	Calculated	
				Wt. fraction	Difference
1	Fe	0.700	0.522	0.694	-0.006
	Ni	0.100	0.042	0.093	-0.007
	Cr	0.200	0.288	0.213	0.013
2	Fe	0.750	0.652	0.742	-0.008
	Ni	0.150	0.066	0.149	-0.001
	Cr	0.100	0.157	0.108	+0.008
3	Fe	0.600	0.550	0.596	-0.004
	Ni	0.300	0.142	0.306	+0.001
	Cr	0.100	0.151	0.097	-0.003
4	Fe	0.600	0.390	0.606	-0.006
	Ni	0.100	0.042	0.100	0
	Cr	0.300	0.392	0.294	-0.004
5	Fe	0.500	0.333	0.509	+0.008
	Ni	0.200	0.090	0.190	-0.010
	Cr	0.300	0.398	0.296	+0.004
6	Fe	0.400	0.272	0.419	+0.019
	Ni	0.250	0.122	0.294	-0.001
	Cr	0.350	0.439	0.333	-0.017
7	Fe	0.113	0.111	0.100	-0.013
	Ni	0.710	0.492	0.720	+0.010
	Cr	0.177	0.245	0.162	-0.015
8	Fe	0.444	0.387	0.444	0
	Ni	0.348	0.178	0.327	-0.021
	Cr	0.208	0.300	0.205	-0.003

릭스 계수와 미지시료인 3성분계의 각 성분에 대한 상대 형광세기로서 (1)식을 이용한 계산식은 (2)와 같으며 이를 이용해서 매트릭스 효과를 보정할 수 있으며 각 성분원소의 함량을 구한 결과는 Table 2와 같다.

$$\begin{aligned}
 C_{\text{Fe}}\alpha_{\text{FeFe}} + C_{\text{Ni}}\alpha_{\text{FeNi}} + C_{\text{Cr}}\alpha_{\text{FeCr}} &= C_{\text{Fe}}/R_{\text{Fe}} \\
 C_{\text{Fe}}\alpha_{\text{NiFe}} + C_{\text{Ni}}\alpha_{\text{NiNi}} + C_{\text{Cr}}\alpha_{\text{NiCr}} &= C_{\text{Ni}}/R_{\text{Ni}} \\
 C_{\text{Fe}}\alpha_{\text{CrFe}} + C_{\text{Ni}}\alpha_{\text{CrNi}} + C_{\text{Cr}}\alpha_{\text{CrCr}} &= C_{\text{Cr}}/R_{\text{Cr}} \\
 C_{\text{Fe}} + C_{\text{Ni}} + C_{\text{Cr}} &= 1
 \end{aligned} \quad (2)$$

C_{Fe} 와 C_{Ni} 는 Fe, Ni의 미지시료 농도이고, α_{FeNi} 는 Fe에 대한 Ni의 매트릭스 계수이며, α_{FeCr} 는 Fe에 대한 Cr의 매트릭스 계수이다.

Table 2에서와 같이 성분원소의 X-선 형광 세기에

매트릭스 효과를 보정하면 보다 정확한 성분원소의 함량을 구할 수 있다.

Table 2에서 Calculated wt fraction의 자료들은 시편속에 있는 함량미지인 i 원소의 형광세기(R_i)와 2성분계에서 구한 매트릭스 계수 α 값을 식 (1)에 대입하여 i 원소의 함량을 계산한 것이다. 시편 중 i 원소의 농도(C_i)와 R_i 의 관계는 2성분계에서는 i 원소에 대한 공존원소가 1개 뿐이므로 서로 비례됨은 잘 알려져 있다. 그러나 3성분계에서 C_i 와 R_i 관계는 i 원소에 대한 공존 원소가 2개 이므로 Table 2에 나타난 바와 같이 동일한 C_i 와 R_i 값은 서로 다르게 나타났다. 이는 시편속에 있는 공존원소들의 매트릭스 효과 때문이다. 또 Actual wt fraction과 Calculated wt fraction간의 상대오차를 계산하여 평균한

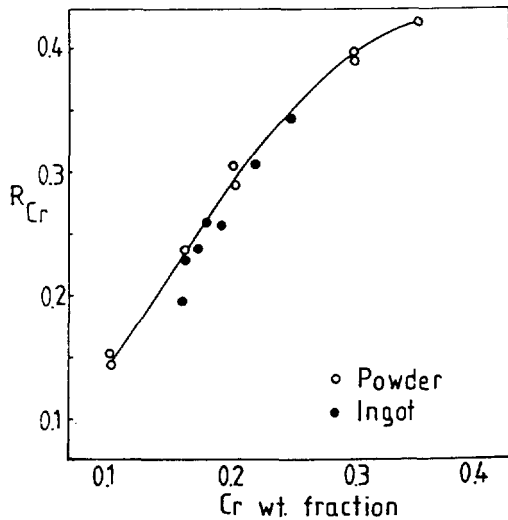


Fig. 4. R_{Cr} of oxide powder and metallic ingot samples vs. wt% fraction of the constituent for Cr.

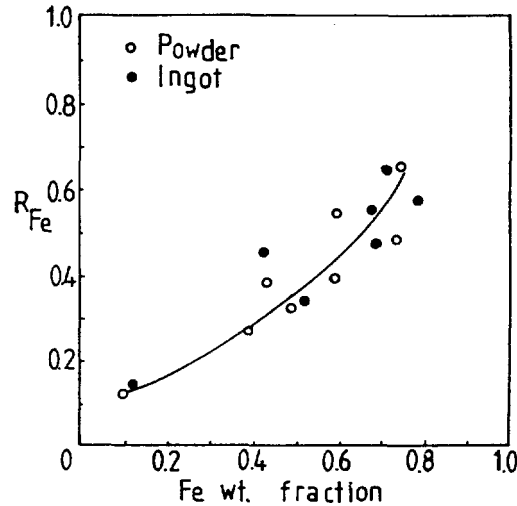


Fig. 6. R_{Fe} of oxide powder and metallic ingot samples vs. wt% fraction of the constituent for Fe.

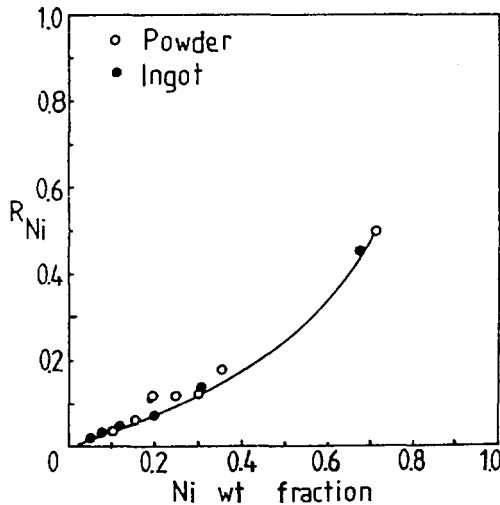


Fig. 5. R_{Ni} of oxide powder and metallic ingot samples vs. wt% fraction of the constituent for Ni.

결과는 3% 미만이었다.

금속산화물과 ingot 시편에서 성분의 농도와 X-선 형광세기의 비교. Ingot 시편의 성분원소의 함량과 동일하게 금속산화물 분말시편을 제작하여 이 두 종류의 X-선 형광세기를 비교한 결과는 Fig. 4~6과 같다. Ingot에는 약 2~3% 정도의 미량의 다른 원소가 함유되어 있고 분말산화물 시료에는 산소가 포함되어 있으나 큰 차이는 없었다.

결 론

시편을 ingot 대신 금속산화물을 이용하면 성분비를 임의로 할 수 있을 뿐 아니라 고온 열처리 등의 어려운 과정을 거치지 않아도 시편 제작이 용이하며, 이 금속산화물 분말의 2성분계 시편을 이용하여 X-선 형광에 대한 매트릭스 계수를 구해서 3성분계 금속산화물속의 미지함량을 구할 수 있다. Fe-Ni-Cr의 3성분계의 ingot와 산화물로 된 3성분계 시료에 대한 X-선 형광의 상대강도가 거의 같은 위치에 나타남으로 금속분말 2성분계에서 얻은 매트릭스 계수로서 3성분계 ingot내의 미지의 성분함량을 구할 수 있다.

Fe-Ni-Cr계의 X-선 형광의 상호작용은 Fe-Cr계에서 Cr에 대해 Fe는 증강효과, Ni-Cr계에서 Cr에 대해서 Ni도 증강효과를 나타내며, Fe가 Ni보다 약간 더 강한 증강효과를 나타낸다. Ni-Cr계와 Fe-Ni계에서 Ni에 대해서 Cr와 Fe는 흡수효과가 강하게 나타나며 Fe가 Cr보다 흡수효과가 조금 세게 나타났다. Ni에 대해서 Fe-Ni-Cr계도 Fe-Ni나 Cr-Ni처럼 서로 비슷하게 나타났다.

매트릭스 효과계수를 계산할 때, n 개 성분에 대해서 n 개 이상 시편이 있어야만 한 성분에 대한 n 원 일차연립방정식을 세울 수 있다. 하나의 연립방정식에서 얻은 값이 전체를 대표할 수 있는 매트릭스

효과의 계수라고는 할 수 없으므로 각 성분함량별로 여러 개 시편에서 구한 값을 조합하는 방정식의 수가 많을수록 객관성이 높은 것이다.

인 용 문 헌

1. O. Glasser, W. C. Rögen, and C. C. Thomas, *Spring-Field*, **111**, 36 (1945).
2. G. L. Macdonald, *Anal. Chem.*, **54**, 150R (1982).
3. S. D. Rasberry and K. F. J. Heinrich, *Anal. Chem.*, **46**, 81 (1974).
4. P. A. Pella and J. R. Sieber, *X-Ray Spectrometry*, **11**, 167 (1982).
5. J. W. Criss, L. S. Birks, and J. V. Gilfrich, *Anal. Chem.*, **50**, 33 (1978).
6. J. V. Gilfrich and L. S. Birks, *Anal. Chem.*, **7**, 1077 (1968).
7. T. Shiraiwa and N. Fujino, *Japaneses J. of Appl. Phys.*, **5**, 886 (1966).
8. R. D. Glauque, R. B. Garret, and L. Y. Goda, *Anal. Chem.*, **49**, 1012 (1977).
9. R. V. Mege, *Anal. Chem.*, **41**, 42 (1969).
10. J. Sherman, *Spectro. Chem. Acta.*, **7**, 283 (1955).
11. J. Sherman, *Adv. X-Ray Anal.*, **1**, 231 (1958).
12. E. P. Bertin, "Principle and Practice X-ray Spect. Anal.", Sec. Ed., Vol. 15, p. 661~675, Pleum Press, New York, U.S.A., 1960.
13. B. K. Nielson, *Anal. Chem.*, **49**, 641 (1977).