

## 경험결수교정법에 의한 모나즈석속의 몇가지 희토류정량

리영인, 전광일

희토류자원의 탐사와 개발리용에서는 희토류원소들을 신속정확히 정량하여야 한다. 형광X선분석(XRF)법으로는 각이한 대상들에서 여러 원소들을 동시정량할수 있다.[1] 그러나 XRF법은 시료결면의 영향을 많이 받으므로 분말시료의 경우 용융법, 분말압착성형법 등을 리용하여야 한다.[2-4] 희토류원소정량에는 용융법을 리용[5]하였다.

우리는 분말압착성형-경험결수교정법을 리용하여 희토류원소의 정량방법을 확립하였다.

### 실험 방법

기구로는 X선형광분석기(《ZSX Primus III+》), 40t프레스(《MP-50》), 마뇌절구를, 시약으로는 붕산(분석순)을 리용하였다.

표 1. X선형광분석기의 측정조건

원소	분석선	$2\theta(^{\circ})$	분광결정	시준기	검출기	PHA
La	$L_{\alpha}$	82.88	LiF(200)	S2	SC	100-300
Ce	$L_{\alpha}$	78.98	LiF(200)	S2	SC	100-300
Pr	$L_{\beta 1}$	68.22	LiF(200)	S2	SC	100-320
Nd	$L_{\beta 1}$	65.09	LiF(200)	S2	SC	100-320
Sm	$L_{\beta 1}$	59.48	LiF(200)	S2	SC	120-280
Y	$K_{\alpha}$	23.78	LiF(200)	S2	SC	130-300
Gd	$L_{\beta 1}$	54.58	LiF(200)	S2	SC	120-290
Dy	$L_{\beta 1}$	50.26	LiF(200)	S2	SC	100-300

충분히 건조시킨 시료를 적당한 량의 붕산과 함께 마뇌절구에서 0.074mm의 크기로 분쇄하였다.

희토류시료에 점결제를 섞어 골고루 혼합한 다음 직경 25mm의 가락지모양형타에 넣고 5t/cm<sup>2</sup>의 압력으로 20s정도 압착성형하여 XRF 분석하였다.

측정조건은 표 1과 같다.

### 실험결과 및 해석

점결제종류와 함량의 영향 점결제는 시료의 점착성을 높이고 진공분위기에서 시료의 파괴를 막는다. 모나즈석에서 점결제의 종류와 함량에 따르는 형광X선의 세기변화를 측정 한 결과는 그림과 같다.

그림에서 보는바와 같이 La의  $L_{\alpha}$ , Ce의  $L_{\alpha}$ 선의 세기는 점결제의 종류에 따라 약간 차이 나지만 모두 점결제함량이 10% 이상일 때 급격히 감소한다.

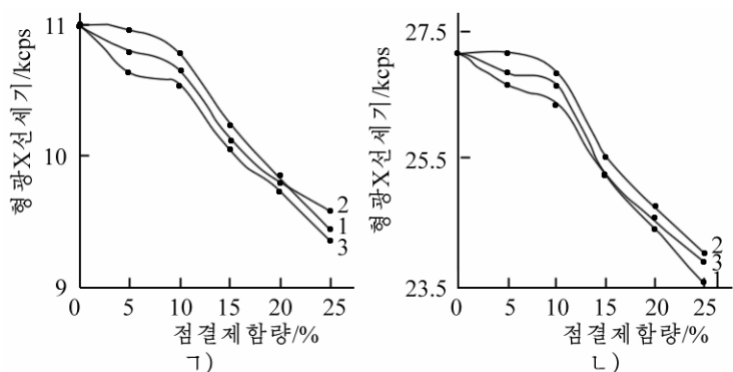


그림. 점결제의 종류와 함량에 따르는 형광X선세기변화

1) La의  $L_{\alpha}$ , 2) Ce의  $L_{\alpha}$

1-붕산, 2-스테아린산, 3-글리콜

정량분석에서 오차를 줄이기 위하여 점결제로는 봉산을 10% 리용하였다.

스펙트르중첩과 바탕교정 XRF법에서는 스펙트르중첩과 바탕교정에 따라 정확도와 정밀도가 차이나게 된다.

모나즈석을 분석할 때 희토류원소들과 비희토류원소들사이의 봉우리중첩관계는 표 2와 같다.

표 2. 희토류원소들의 봉우리중첩관계

측정선			중첩선			측정선			중첩선		
원소	분석선	2 $\theta$ /(°)	원소	분석선	2 $\theta$ /(°)	원소	분석선	2 $\theta$ /(°)	원소	분석선	2 $\theta$ /(°)
Ce	K $\alpha$	10.154	La	K $\alpha$	10.551	Y	K $\beta_1$	21.158	Nb	K $\alpha$	21.158
Ce	L $\alpha$	78.981	—	—	—	Y	K $\alpha_2$	48.630	Ni	K $\alpha$	48.630
La	L $\alpha$	82.900	—	—	—	Th	L $\beta_2$	22.592	Zr	K $\alpha$	22.592
La	L $\beta_1$	75.316	Pr	L $\alpha$	75.316	Pr	L $\beta_1$	68.22	—	—	—
Ce	L $\beta$	71.609	Nd	L $\alpha$	72.121	Nd	L $\beta_1$	65.09	—	—	—
Ce	L $\beta_2$	66.500	Sm	L $\alpha$	66.500	Sm	L $\beta_1$	59.48	—	—	—
La	K $\beta_1$	9.351	Nd	K $\alpha$	9.351	Y	K $\alpha$	23.78	—	—	—
Nd	L $\beta_2$	60.764	—	—	—	Gd	L $\beta_1$	54.58	—	—	—
Th	L $\alpha_2$	56.644	Dy	L $\alpha$	56.644	Dy	L $\beta_1$	50.26	—	—	—

표 2에서 보는바와 같이 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy의 K $\alpha$ 선들은 부분적으로 또는 완전히 겹치므로 측정선으로 리용할수 없다. 또한 La의 L $\beta$ 선은 Pr의 L $\alpha$ , Nd의 K $\alpha$ 선과 완전히 겹치며 Ce의 L $\beta$ 선은 Nd의 L $\alpha$ , Sm의 L $\alpha$ 선과 부분적으로 또는 완전히 겹친다.

La의 L $\alpha$ , Ce의 L $\alpha$ , Pr의 L $\beta_1$ , Nd의 L $\beta$ , Sm의 L $\beta_1$ , Y의 K $\alpha$ , Gd의 L $\beta_1$ , Dy의 L $\beta_1$ 선들은 다른 원소들에 의한 봉우리중첩이 없으므로 분석선으로 선택하였다.

바탕교정은 장치에 표준으로 설치된 X선관의 콤프톤산란선을 내부표준선으로 하는 경험결수교정법으로 하였다.

검량선작성 바탕원소들의 조성이 각각 SiO<sub>2</sub> 95.42~54.20%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.31~13.10%, TiO<sub>2</sub> 1.18~11.80%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.643~6.430%이고 희토류원소들의 조성이 각각 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.122~1.220%, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.267~2.670%, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.030 7~0.307 0%, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.091 7~0.917 0%, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.006 7~0.067 0%, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.003 7~0.037 0%, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.002 3~0.023 0%, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.000 9~0.009 0%인 표준시료 계열을 제조하고 희토류조성과 형광X선사이의 선형성을 검토하였다.(표 3)

표 3. 희토류조성과 형광X선세기사이의 선형성

분석성분	선형식	상관결수
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y=0.329\ 7x+0.007\ 24$	0.999 4
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y=0.301\ 1x+0.037\ 0$	0.999 6
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y=0.397\ 14x-0.003\ 96$	0.999 9
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y=0.278\ 37x-0.066\ 02$	0.999 7
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y=0.177\ 33x-0.001\ 99$	0.998 3
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y=0.004\ 29x-0.012\ 99$	0.975 8
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y=0.113\ 1x-0.001\ 644$	0.997 4
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y=0.149\ 27x-0.001\ 191$	0.997 6

표 3에서 보는바와 같이 희토류조성과 형광X선세기사이의 선형성이 비교적 잘 만족되었다.

정확도와 정밀도검정 방법의 정밀도측정을 위하여 대상시료를 10번 반복측정한 결과는 표 4와 같다.

분말압착성형—경험결수교정법으로 대상시료를 분석하고 AAS와 비교한 결과는 표 5와 같다.

표 4, 5에서 보는바와 같이 우리가 설정한 측정조건에서 XRF분석결과는 0.94~5.4%의 상대표준편차를 가지며 AAS분석결과와의 상대오차는 0.5~4.1%이다.

표 4. 시료의 분석결과

분석성분	평균값	표준편차	RSD/%	분석성분	평균값	표준편차	RSD/%		
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.182	0.021	2	1.8	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.060	0.001	2	2.0
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.697	0.025	3	0.94	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.024	0.001	3	5.4
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.297	0.003	28	1.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.039	0.000	6	1.5
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.810	0.008	17	1.0	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.067	0.001	6	2.4

표 5. 분석결과와의 대비평가

분석성분	AAS	XRF	상대오차/%	분석성분	AAS	XRF	상대오차/%
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.212	1.182	2.76	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.059	0.060	1.7
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.711	2.697	0.52	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.023	0.024	4.1
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.299	0.297	0.67	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.040	0.039	2.4
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.821	0.810	1.33	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.068	0.067	1.47

## 맺는 말

희토류정량에 영향을 미치는 점결제의 종류와량을 결정하고 최적조건에서 분말압착성형-경험결수교정법으로 대상시료를 정량하였다.

X선관전압 50kV, 전류 50mA, 시료크기 25mm, 시료립도 0.074mm이하, 성형압력 5t/cm<sup>2</sup>, 점결제 봉산 10%의 조건에서 분말압착성형-경험결수교정법의 상대표준편차는 0.94~5.4%이며 AAS분석결과와의 상대오차는 0.5~4.1%이다.

## 참고 문헌

- [1] W. Wenqi et al.; J. Rare Earths, 28, 30, 2010.
- [2] S. Nayak et al.; J. Appl. Geochem., 14, 3, 2012.
- [3] V. Zagorodniy et al.; X-Ray Spectrom., 32, 40, 2003.
- [4] J. Alguacil et al.; X-Ray Spectrom., 31, 424, 2002.
- [5] K. Nakayama et al.; Analytical Science, 21, 815, 2005.

주제105(2016)년 9월 5일 원고접수

## Determination of Rare Erath in Monazite by Empirical Calibration Method

Ri Yong In, Jon Kwang Il

We determined rare earth elements in monazite by X-ray fluorecesence analysis.

Analytical result using binder(boric acid, 10%) by EC method showed that the relative standard deviation was 0.94~5.4% and the relative error was 0.5~4.1% compared with AAS.

Key words: X-ray fluorescent analysis, empirical calibration method, rare earth