

X선형광분석법에 의한 지르콘광중 니오비움, 탄탈 및 지르코니움의 측정

전 광 일

X선형광분석법은 분석시료속의 원소들을 비파괴적으로 신속정확하게 동시정량[1-4]할수 있으며 유색금속들인 탄탈, 니오비움, 지르코니움은 열 및 산전달성합금재료, 원자로 용재료 등으로 널리 리용되고있다.

우리는 X선형광분석(XRF)법으로 니오비움, 탄탈 및 지르코니움을 정량하기 위하여 니오비움표준물질로 X선형광세기에 미치는 인자들의 영향을 평가하고 분말압착성형-경험결수교정법으로 최적정량조건을 확립하였다.

실 험 방 법

기구로는 X선형광분석기(《Primus III》), 단창식로듐X선관, 분광결정 LiF(200), 섬광검출기, 40t프레스(《MP-50》), 불밀분쇄기(《ZDM-100ML》), 마뇌절구를, 시약으로는 분석순의 가용성농마, 붕산, 스테아린산을 리용하였다.

분석시료는 마뇌절구에서 립자크기가 0.074mm이하 되게 분쇄하고 105~110℃의 건조로에서 2h이상 건조시킨 다음 방온도까지 식힌다. 4g의 시료와 점결제를 일정한 비율로 섞어 골고루 혼합한 후 30t의 압력으로 20s정도 압착성형한다.

실험결과 및 해석

전압, 전류의 영향 X선관의 전압과 전류변화는 정량분석에 직접적인 영향을 미치는 매우 중요한 인자의 하나이다. 니오비움과 탄탈의 Nb K_{α} , Ta L_{α} 선의 X형광세기에 미치는 X선관의 전압, 전류의 영향을 고찰하였다.(그림 1)

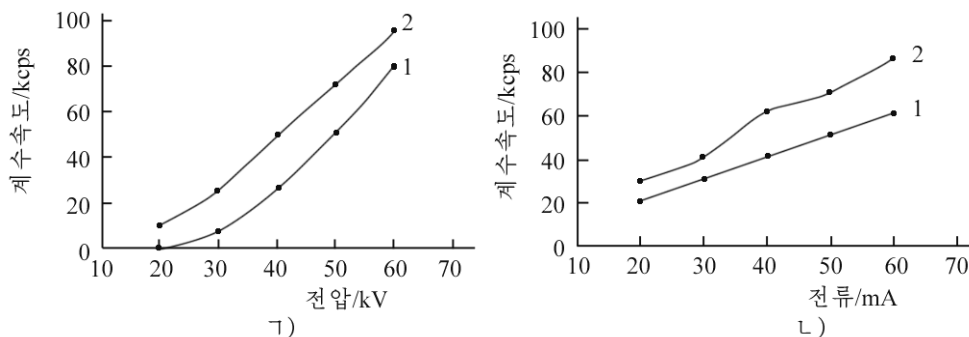


그림 1. Nb K_{α} , Ta L_{α} 선의 세기에 미치는 X선관의 전압, 전류의 영향

1) 전류 50mA, 2) 전압 50kV; 1-Nb K_{α} 선, 2-Ta L_{α} 선

그림 1의 ㄱ)에서 보는바와 같이 X선관의 전압이 20kV일 때 Nb K_{α} , Ta L_{α} 의 계수속도는 각각 0.11, 10.10kcps로서 매우 작지만 전압이 높아짐에 따라 거의 선형적으로 크게 증가한다. 또한 그림 1의 ㄴ)에서 보는바와 같이 Nb K_{α} , Ta L_{α} 선의 세기는 X선관의 전류가 높아짐에 따라 비교적 크게 증가한다. 실험에서는 X선관의 최고출력이 3kW이므로 X선관의 전압과 전류를 각각 50kV, 50mA로 선정하였다.

스펙트럼중첩과 바탕교정 후 지역 지르콘광의 원소조성에 대한 정성 및 반정량결과와 지르콘광에서 매 성분들사이의 봉우리중첩관계는 표 1, 2와 같다.

표 1. 지르콘광의 원소조성

성분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂
함량/%	29.6	4.91	1.59	0.94	5.12	1.94	22.1	6.27
성분	Nb ₂ O ₅	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	U ₃ O ₈	RE ₂ O ₃	기타	
함량/%	11.89	0.41	3.60	1.07	1.27	5.8	4.5	

표 2. 지르콘광에서 매 성분들의 봉우리중첩관계

분석원소	분석선	2 θ ($^{\circ}$)	중첩원소	분석선	2 θ ($^{\circ}$)
Nd	K_{α}	9.405	La	$K_{\beta 1}$	9.405
Ce	K_{α}	10.184	La	K_{α}	10.577
Nb	K_{α}	21.360	Y	$K_{\beta 1}$	21.360
Pb	L_{α}	33.923	Th	$L_{\beta 1}$	21.855
W	L_{α}	42.977	Hf	$L_{\beta 1}$	33.923
Ni	$K_{\beta 1}$	43.520	Yb	$L_{\beta 1}$	42.977
Nb	$K_{\beta 1}$	19.02	Ta	L_{α}	
Hf	L_{α}	45.934	Nb	$K_{\alpha 2}$	43.520
Ni	K_{α}	48.634	Nb	$K_{\beta 2}$	18.697
			Zr	$K_{\alpha 2}$	45.934
			Y	$K_{\alpha 2}$	48.634

표 1에서 보는바와 같이 시료에는 니오비움, 탄탈, 지르코늄외에도 규소와 철이 기본성분을 이루고있고 알루미늄과 티탄, 망간과 같은 유색금속들과 희토류원소들, 방사성원소들인 토리움, 우라늄도 적지 않게 포함되어있다.

스펙트럼중첩과 바탕교정은 장치에 표준으로 설치된 검량선교정과 바탕교정을 일체화한 회귀방정식을 리용하여 진행하는데 그 수학적모형은 다음과 같다.

$$W_i = (aI_i^3 + bI_i^2 + cI_i + d)(1 + K_i + \sum A_{ij}F_j) + \sum B_{ij}F_j + C_i$$

여기서 W_i 는 표준물질속에서 분석원소 i 의 표준함량 또는 미지시료속에서 분석원소 i 의 바탕교정후의 함량, I_i 는 측정원소의 순수한 형광세기 또는 내부표준비교세기, a, b, c, d 는 교정곡선결수, K_i, C_i 는 교정결수, A_{ij} 는 바탕교정결수, B_{ij} 는 스펙트럼중첩간섭교정결수, F_j 는 공존원소의 분석값 또는 X선세기이다.

지르콘광에서 Nb K_{α} 선은 Y $K_{\beta 1}$ 선과 완전히 겹치고 Th $L_{\beta 1}$ 선이 부분적으로 겹치므로 정량에 리용할수 없다. 또한 Nb $K_{\beta 1}$ 선은 Nb $K_{\beta 2}$ 선과 부분적으로 겹치지만 한 원소의 특성X선이므로 Nb $K_{\beta 1}$ 선을 분석선으로 리용하여도 정량에는 지장이 없다. 그러므로 Zr K_{α} , Nb $K_{\beta 1}$, Ta L_{α} 선을 분석선으로 리용하였다.

측정원소들은 X선관의 콤프톤산란선을 내부표준으로 하고 경험결수교정법으로 바탕교정과 스펙트르중첩교정을 진행하였다.

점결제의 종류와 양의 영향 점결제로 붕산, 스테아린산, 가용성농마를 선택하고 시료의 양을 일정하게 한 조건에서 점결제의 함량에 따르는 X선형광세기변화를 측정 한 결과는 그림 2와 같다.

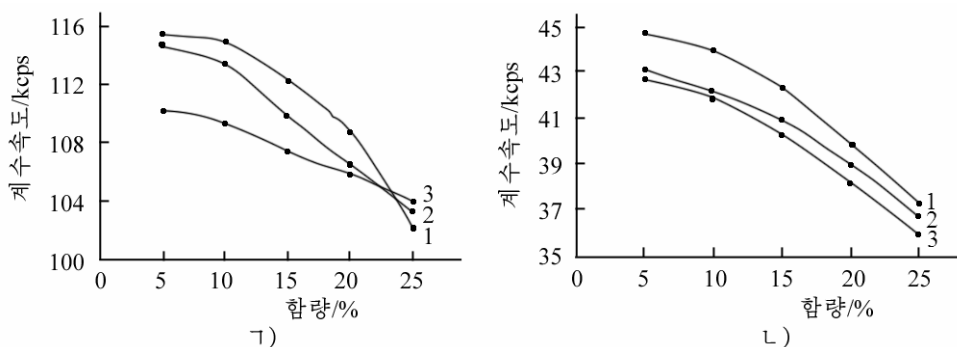


그림 2. 점결제의 종류와 함량에 따르는 X선형광세기변화곡선

1) Nb $K_{\beta 1}$, 2) Ta L_{α} , 3) 가용성농마

그림 2에서 보는바와 같이 붕산>스테아린산>가용성농마의 순서로, 점결제의 함량이 많아짐에 따라 X선형광세기가 점차적으로 감소하였다. 우리는 점결제로 붕산을 리용하고 시료 : 붕산=10 : 1로 보장하였다.

최적정량조건 측정시편의 크기가 ϕ 20mm이고 대음극의 전압, 전류가 40kV, 50mA일 때 최적정량조건은 표 3과 같다.

표 3. 최적정량조건

원소	분석선	붕우리위치/(°)	배경위치/(°)	분광결정	시준기	러광편	PHA
Zr	K_{α}	22.54	22.14—23.06	LiF	S2	OUT	110—310
Nb	$K_{\beta 1}$	19.02	18.34—19.38	LiF	S2	OUT	120—320
Ta	L_{α}	44.40	44.00—45.10	LiF	S2	OUT	110—310

X선형광세기의 표류(요동)를 교정한 결과 보정결수 α 값은 지르코니움과 니오비움, 탄탈에 대하여 각각 1.001 22, 1.002 06, 1.005 89이다.

조성이 알려진 지르콘광을 X선형광분석법으로 정량한 결과는 표 4와 같다.

표 4에서 보는바와 같이 화학분석과 XRF분석 결과는 차이가 거의 없다.

동일한 측정조건에서 대상시료를 10회 반복측정한 결과는 표 5와 같다.

표 4. 지르콘광의 정량결과

측정원소	화학분석/%	XRF분석/%	RSD/%
ZrO ₂	5.26	5.22	0.54
Nb ₂ O ₅	9.67	9.62	0.37
Ta ₂ O ₅	2.84	2.81	0.75

표 5. 대상물분석결과

No.	ZrO ₂			Nb ₂ O ₅			Ta ₂ O ₅		
	평균값/%	표준편차/%	RSD/%	평균값/%	표준편차/%	RSD/%	평균값/%	표준편차/%	RSD/%
1	2.19	1.4	0.64	4.53	1.4	0.62	1.24	1.4	1.1
2	5.22	2.8	0.42	9.62	3.5	0.37	2.81	2.1	0.75

표 5에서 보는바와 같이 X선형광분석법으로 Zr, Nb, Ta를 상대표준편차 1.1%이하로 정량할수 있다.

맺 는 말

니오비움, 탄탈, 지르코니움의 정량에 Zr K_{α} , Nb $K_{\beta 1}$, Ta L_{α} 선을 선택하고 관전압과 전류, 점결제, 측정시편의 크기를 일정하게 보장한 조건에서 경험결수교정법으로 최적정량조건을 확정하였다. 이 방법의 상대표준편차는 ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 에 대하여 각각 0.64, 0.62, 1.1%였다.

참 고 문 헌

- [1] A. Turner et al.; Talanta, **131**, 372, 2015.
- [2] M. F. Gazulla et al.; Fuel, **108**, 247, 2013.
- [3] 黎红波 等; 云南地质, **32**, 1, 102, 2013.
- [4] 刘江斌 等; 分析测试技术与仪器, **17**, 2, 106, 2011.

주체106(2017)년 10월 5일 원고접수

Measurement of Niobium, Tantalum and Zirconium in Zircon by the XRF Method

Jon Kwang Il

We established the quantification method of niobium, tantalum and zirconium by using the powder part squeezing-empirical coefficient calibration method.

The measurement data of samples by this method was corresponded to one by the chemical analysis, and relative standard deviation was ZrO_2 0.64%, Nb_2O_5 0.62% and Ta_2O_5 1.1%.

Key words: X-ray fluorescent analysis, niobium, tantalum, zirconium