

상정량분석에서 참고세기비자료기지의 구축 및 리용에 대한 연구

허 철 학

X선회절분석기를 리용한 상정량분석법에는 등혹도선법, 상대세기비교법, 표준물질혼합법, 분석물질혼합법, 리트벨드(Rietveld)법, 참고세기비(RIR)법 등 여러가지가 있으나 이 가운데서 Rietveld법과 RIR법을 제외한 나머지방법들은 다 표준시료를 리용하여 검량선을 그릴것을 요구하는것으로 하여 일반적으로 적용하기 어려운 방법들이며 이 두가지 방법만이 표준시료를 리용하지 않는것으로 하여 현재 널리 리용되고있는 무표준정량방법들이다.[1-3]

이 무표준정량방법들가운데서 Rietveld법은 결정구조자료화일의 부족으로 하여 리용에서 제한을 받고있으나 RIR법은 어떤 물질의 자료카드에 RIR값이 없는 경우에도 다른 자료카드에 있는 같은 물질의 RIR값을 리용하여 정량할수 있는 유리한 점이 있다.

우리는 RIR법에 의한 상정량가능성을 최대한 높이는데 필요한 참고세기비자료기지의 구축 및 리용에 대한 한가지 방도를 제기하였다.

1. 이론적고찰

현재 세계적으로 널리 리용되고있는 X선회절표준도형자료기지인 PDF-2에 들어있는 표준물질들의 광물명과 결정구조, RIR값들을 대비해보면 이 정보들사이에 일정한 상관성이 존재하고있다는것을 알수 있다.

그 대비결과를 종합하면 다음과 같다.

① 광물명이 다르면 결정구조가 같아도 일반적으로 RIR값은 다르다.

실례로 표 1의 두 광물은 다같이 단순삼첨형 삼사정계의 결정이고 공간군기호도 P_1 (공간군기호번호 2)로서 같지만 서로 다른 광물인것으로 하여 RIR값은 다르다.

표 1. 결정구조가 같은 서로 다른 두 광물의 RIR값 비교

카드번호	RIR	광물명	화학식
P701813	0.53	Alunogen(수알루미니움반)	$(Al(H_2O)_6)_2(SO_4)_3(H_2O)_4$
P721405	3.40	Amarantite(삼수류산철광)	$Fe(SO_4)OH(H_2O)_3$

② 광물명이 같을 때 결정구조가 다르면 일반적으로 RIR값도 다르지만 결정구조도 같으면 화학조성이 약간 달라도 RIR값은 유사하다.

실례로 광물 Analcime(방비석)에는 세가지 결정변태 즉 IC(체심립방 즉 체심삼첨형립방정계), IO(체심사방), IT(체심정방)가 있고 이것들의 공간군기호는 각각 $Ia_3d(230)$, $Ibca(73)$, $I41/acd(142)$ 이며 RIR값은 각각 1.90, 0.67, 1.30정도이다.

표 2에서 보는것처럼 이 광물의 RIR값들을 비교해보면 결정변태가 다른 경우에는

RIR값도 심히 차이나지만 결정변태가 같은 경우에는 화학조성이 약간 달라도 RIR값이 유사하다.

표 2. 서로 다른 결정변태를 가진 Analcime(방비석)의 RIR값 비교

결정구조	카드번호	RIR	화학식
IC	P701575	1.89	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
	P710811	1.90	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
	P742219	1.89	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
	P742218	1.90	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
	P760143	1.89	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
IO	P760906	0.67	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
	P760904	0.66	$\text{Na}_{1.01}(\text{Al}_{0.82}\text{Si}_{2.18}\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
	P831736	0.67	$\text{Na}_{16.08}(\text{Al}_{15.84}\text{Si}_{32.16}\text{O}_{96})(\text{H}_2\text{O})_{16}$
	P831733	0.66	$\text{Na}_{16.24}(\text{Al}_{16.00}\text{Si}_{32.00}\text{O}_{96})(\text{H}_2\text{O})_{16}$
IT	P760907	1.25	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
	P760905	1.30	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
	P760903	1.33	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
	P760902	1.34	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
	P760901	1.40	$\text{Na}_{0.94}(\text{Al}_{0.94}\text{Si}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
	P831731	1.41	$\text{Na}_{14.80}(\text{Al}_{14.24}\text{Si}_{33.76}\text{O}_{96})(\text{H}_2\text{O})_{16}$
	P831730	1.40	$\text{Na}_{14.96}(\text{Al}_{15.36}\text{Si}_{32.64}\text{O}_{96})(\text{H}_2\text{O})_{16}$
	P896416	1.34	$\text{Na}_{15.76}(\text{Al}_{15.26}\text{Si}_{32.74}\text{O}_{96})(\text{H}_2\text{O})_{16}$
	P831735	1.25	$\text{Na}_{15.92}(\text{Al}_{15.84}\text{Si}_{32.16}\text{O}_{96})(\text{H}_2\text{O})_{16}$
	P831734	1.30	$\text{Na}_{16.32}(\text{Al}_{16.00}\text{Si}_{32.00}\text{O}_{96})(\text{H}_2\text{O})_{16}$
	P831732	1.33	$\text{Na}_{16.48}(\text{Al}_{15.52}\text{Si}_{32.48}\text{O}_{96})(\text{H}_2\text{O})_{16}$

우의 결과들로부터 광물의 결정구조와 RIR값이 밀접히 연관되어있다는 것과 결정구조에 의해 RIR값이 결정되며 결정구조가 같으면 화학조성이 약간 달라도 일반적으로 RIR값도 유사하다는 것을 알 수 있다.

이 결과를 리용하면 RIR법으로 정량할 때 시료의 조성성분상으로 선정된 어떤 물질의 자료카드에 RIR값이 없는 경우에도 다른 자료카드들에 있는 같은 물질의 RIR값들 가운데서 결정구조가 같은 자료카드의 RIR값을 리용하여 상정량분석을 진행할 수 있다.

2. 참고세기비자료기지의 구축 및 리용

RIR법에 의한 상정량분석을 정확히 하려면 표준물질들의 RIR값과 결정구조, 광물명 및 화학식에 대한 정보들이 필요하며 적어도 RIR값은 있어야 한다. 그러나 PDF-2자료기지의 표준물질들 가운데는 RIR값이 없는 것도 있다. 이런 경우에는 PDF-2자료기지에 같은 물질에 대한 카드가 여러 개 있으므로 다른 카드들에 있는 그 물질의 RIR값들 가운데서 결정구조가 같은 RIR값을 리용하여 RIR법에 의한 상정량가능성을 최대로 높일 수 있다.

이를 위하여 우리는 표준물질들의 RIR값과 결정구조, 광물명 및 화학식에 대한 정보들을 다 포함하면서도 가장 근사한 RIR값을 정확히 선택할 수 있는 합리적인 자료구조를 가진 참고세기비자료기지의 구조를 설계하고 이 자료기지의 구축 및 리용방법을 제안하였다.

참고세기비자료기지의 구조 참고세기비자료기지는 RIR값선택의 정확성, 편리성, 신속성을 위하여 다음의 구조로 직관성있게 구축하는것이 합리적이다.

카드번호	RIR	결정구조	광물명	화학식
------	-----	------	-----	-----

여기서 카드번호마당은 Pssggn형식으로서 7자리이며 ss, gg, nn은 각각 01~99, 00~99, 01~99의 값을 취한다.

RIR마당은 ***.**형식으로서 6자리이며 0.01~318.04의 값을 취한다.

결정구조마당은 <살창형><정계형>:<공간군기호1> <공간군번호1>, <공간군기호2> <공간군번호2>형식으로서 40자리이다.(한 결정이 2개의 공간군기호를 가질수 있다.)

광물명마당은 광물명의 최대길이를 고려하여 70자리로 한다.

화학식마당은 화학식의 최대길이를 고려하여 131자리로 한다.

결정구조나 광물명, 화학식이 윗행의것과 같은 경우에는 생략하여 참고세기비자료기지의 직관성을 보장함으로써 RIR값선택의 정확성, 편리성, 신속성이 담보되도록 하였다.

참고세기비자료기지의 구축 PDF-2자료기지의 구조를 해석한데 기초하여 이 자료기지에서 RIR값과 결정구조, 광물명, 화학식 등 정량해석에 필요한 자료를 분리하고 RIR값들을 조사한 결과 이 자료기지의 16여만건의 카드들가운데서 RIR값이 있는 카드는 77 887건, RIR값이 >0인 카드는 77 886건, RIR값이 >0인 유효카드는 64 455건, RIR값이 >0인 광물유효카드는 7 584건이었다.

16여만건의 카드들가운데서 RIR값이 0보다 큰 광물유효카드의 자료들만 분리하여 <카드번호, RIR, 결정구조, 광물명, 화학식>형식의 자료기지에 종합한 다음 이 자료기지를 <광물명+화학식>순서로, 같은 광물명안에서는 <결정구조>순서로, 같은 결정구조안에서는 <RIR>순서로 배열하였다. 또한 결정구조나 광물명, 화학식들은 윗행의것과 같은 경우 생략하였다.

구축된 자료기지의 행수는 7 584개이며 행의 크기는 273자리로서 자료기지의 크기는 $7\ 584 \times (271+2) = 2\ 070\ 432B = 2.07MB$ 이다.

참고세기비자료기지에서의 RIR값선택방법 결정구조가 같고 광물명에서 기본광물명이 같은 조건에서는 광물명의 뒤부분과 화학조성이 약간 달라도 RIR값이 류사하다. 그러므로 상정량프로그램들에서 참고세기비자료기지의 RIR값에 대한 선택 및 리용알고리즘을 다음과 같이 구성하는것이 합리적이다.

① 상정량프로그램에서 검색후보를 선택할 때마다 즉 정량을 위해 RIR값을 읽을 때마다 RIR값이 없으면 참고세기비자료기지에서 기본광물명이 같은 행들만 전부 읽어들인다.

② 그가운데서 결정구조와 광물명, 화학식이 가장 근사한것을 선택한다.

③ 선택된 행의 RIR값을 읽어 빈 RIR칸에 ~RIR형식으로 채워넣는다.(여기서 <~>표식은 예측값이라는것을 의미한다. 그다음의 RIR값리용에서의 혼동을 피하려면 실측값과 예측값을 엄격히 구별하여야 한다.)

④ 위에서 선택한 RIR값을 리용하여 정량을 진행한다.

참고세기비자료기지를 리용한 상정량분석방법의 효과성 RIR값을 리용한 상정량분석에서 참고세기비자료기지를 리용하면 분석의 편리성과 정확성, 자동화수준이 훨씬 더 높아지고 분석시간은 1/20정도로 단축된다.

맺 는 말

광물명이 같을 때 결정구조도 같으면 화학조성이 약간 달라도 RIR값이 유사하다는 상관성을 밝힘으로써 어떤 물질의 표준자료에 RIR값이 없는 경우에도 상정량분석을 진행할 수 있다는 것을 해명하였다.

또한 표준물질들의 RIR값과 결정구조, 광물명 및 화학식에 대한 정보들을 다 포함하면서도 가장 근사한 RIR값을 정확히 선택할 수 있는 합리적인 자료구조를 가진 참고세기비자료기지를 구축하고 그 리용방법을 제시하였다.

참 고 문 헌

- [1] 唐梦奇 等; 冶金分析, **36**, 11, 11, 2016.
- [2] 何坤 等; 功能材料, **23**, 46, 23021, 2015.
- [3] 唐续龙 等; 有色冶金节能, **2**, 1, 48, 2015.

주체107(2018)년 4월 5일 원고접수

On Construction and Use of the Reference Intensity Ratio Database in Phase Quantitative Analysis

Ho Chol Hak

We constructed the RIR database that comprehended all information on RIR value, crystal structure, mineral name and chemical formula of samples, and had reasonable data structure where one can exactly select the most similar RIR value, and reported the usage of the database.

Key words: XRD, phase quantitative analysis, RIR method, database