ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 11, No. 2, 1998
Printed in the Republic of Korea

SSQ 프로그램을 이용한 빠른 X-선형광분석법 고찰

박 용 준
한국원자력연구소
(1997. 10. 25 접수)

The Study of Fast X-ray Fluorescence Analysis Using a SSQ Program

Yong Joon Park
Korea Atomic Energy Research Institute
(Received October 25, 1997)

요 약: 검정곡선을 작성하지않고 빠르게 분석할 수 있는 Siemens SemiQuant(SSQ) 3000 프로그램을 이용하여 여러 가지 형태의 고체 표준물질을 붕소부터 우라늄까지의 전 원소에 대해 신속한 X-선 형광분석을 하고 다양한 시료형태와 시료준비과정에 따른 정확도를 비교하였다. 시료당 75개의 원소분석에 소요되는 시간은 23분이 걸렸으며, 시료의 형태는 분말지질시료, 디스크형태의 금속시편 또는 chip형태의 금속 표준시료를 이용하였다. 분말지질시료는 압력을 가하지 않은 분말시료(loose powder)를 액체시료 측정 컵을 사용하여 mylar foil에 싸서 측정하거나 압력을 가해 펠렛형태로 만들거나 혹은 flux를 가해서 유리 bead시료를 만들거나 하여 여러 가지의 시료처리방법을 비교하였다. 금속시편의 분석결과는 분말지질시료에 비해 비교적 정확한 것으로 나타났다. 시료중의 모든 원소의 농도가 미지인 경우보다 철시편이나 스텐강과 같이 주원소의 농도범위를 대략적으로 알 수 있는 경우는 매질에 대한 매트릭스 효과를 계산해 줄 수 있기 때문에 좀더 정확한 결과를 얻을 수 있었다. 분말지질시료를 펠렛을 만들어 분석하는 경우와 유리 bead 시료를 만들어 측정하는 경우는 분말시료 그 자체 그대로 mylar foil에 싸서 측정하는 경우보다 시료준비과정이 간단하지 않고 많은 시간이 소요되지만 분석의 정확도는 더 높은 것으로 나타났다. 그러나 붕소나 탄소와 같은 가벼운 원소가 매트릭스로 존재하거나 이들의 분석이 요구되는 경우는 foil이나 헬륨기체에 의한 X-선 흡수 때문에 펠렛을 만들어 분석하는 것이 바람직하며 로듐 컴프턴 선을 이용하여 정확한 매트릭스 보정을 하였는지를 판단하였다.

Abstract: A Siemens SemiQuant (SSQ) 3000 program, a precalibrated 'standardless' analytical program handling up to 90 elements, was evaluated for the fast analysis of various types of reference materials using a wavelength dispersive X-ray spectrometer. Various types of standard reference materials such as metal discs, metal chips, and geological materials in powder form were analysed and it took 23 minutes of measuring time for 75 elements. Measurements of geological reference materials using different sampling methods were carried out and their data were interactively evaluated. The analysis of materials of a known matrix concentration such as stainless steels provided higher precision value compared to totally unknown samples. The analyses of materials prepared as pressed pellets or fused glass beads provided higher precision values compared to the measurement of loose powders with a foil on the sample surface and helium operation, though their sampling procedures were more complicate and took more time. Since very light elements such as boron, carbon, and oxygen have a strong influence on the matrix effects and also on the calculation of effective matrix corrections, the rhodium Compton check was applied to verify the reliability of the defined light element concentrations of light matrix materials and the defined major sample compounds. Failure of defining correct matrix resulted in an unoptimized matrix correction and therefore

in the wrong calculation of the element concentration.

Key words: X-ray, Fluorescence, SSQ 3000 program, rhodium Compton check, matrix correction

1. 서 론

지난 이삼십년 동안에 과학의 획기적인 발전과 더불어 분석기기분야도 눈부신 발전을 하여 분석 기기의 감도와 분석속도가 높아지고 기기 장치도 또한 사용하기 편리하게 되었다. 이와 같은 여러 가지의 분석법 중에 최종선택은 분석자가 판단하여야 하지만 각 분석법은 그 나름대로의 장단점을 가지고 있기 때문에 경우에 따라서는 최소한 두 가지 이상의 분석법을 사용하여 비교 분석함으로써 분석결과에 대한 신뢰도를 높일 수 있다. 분석의 정확도를 향상시키기 위해서는 분석시료의 매트릭스가 중요한 요인으로 작용한다. 따라서 시료에 대한 정보를 전혀 알 수 없는 완전한 미지시료를 분석하고자 할 때 어떠한 분석법을 사용할 것인지 결정하기에 앞서 미지시료를 구성하는 주 원소의 농도를 비파괴적으로 신속하게 분석할 필요성이 있다. 특히 고체시료인 경우에 GFAAS, ICP-MS 등의 고감도 분석을 하기 위해서는 수용액상태로 용해시키는 과정이 반드시 필요하며 이때 발생할 수 있는 용해오차에 대한 정확한 예측을 하거나 이에 따른 보정하고자 할 경우에도 고체시료에 대해 전 원소에 대한 정량분석이 요구된다. 기존의 일반적인 파장분산형 X-선 형광분석법은 검정곡선을 이용하여 분석하는 방법으로 분석의 정확도와 감도는 매우 좋으나 시료와 같은 매트릭스의 표준물질을 구하기가 어려우며 분석에 소요되는 시간이 비교적 많이 걸리는 단점이 있다.[1-3] 독일 지멘스사의 SSQ 3000(Siemens SemiQuant 3000) 프로그램은 검정곡선을 작성하지 않는 'standardless' 분석을 위하여 제조회사에서 미리 여러 가지의 다양한 종류의 시료에 대하여 pre-calibration을 마친 프로그램이다. 분석자는 단지 사용하고 있는 기기의 기기적 혹은 전기적 신호에 대한 오차를 간단하게 보정하여 사용할 수 있으며 최고 90개의 원소까지 동시에 빠른 분석을 할 수 있다.[4]

본 연구에서는 SSQ 3000 프로그램을 사용하여 여러 가지 형태의 고체 표준물질을 이용하여 붕소부터 우라늄까지의 원소들에 대하여 신속한 X-선 형광분석을 하였으며 그의 정확도를 비교 분석하였다. 고체시료의 형태는 일반 분말을 mylar 필름에 싸서 측정하는 경우, 펠렛을 만드는 경우, flux를 이용하여 유리 bead 시료를 만드는 경우 등의 다양하게 시료를 처리하여 분석하였다. 분말시료 이외에도 금속시편, boro-silicate glass 그리고 분말금속 등도 시험하였다. 붕소나 탄소 또는 산소와 같은 가벼운 원소는 매트릭스 효과의 영향을 많이 받기 때문에 로듐 컴프턴 분석선을 측정하고 Fundamental Parameter method를 이용하여 이론적인 값을 계산하여 서로 비교하여 매트릭스 효과에 대한 보정이 정확히 이루어졌는지를 판단하였다.

2. 실 험

2.1. SSQ 3000 프로그램

일반적으로 X-선 형광분석은 표준물질을 사용하여 검정곡선을 작성하여 이것에 근거하여 분석하지만 SSQ 3000(Siemens SemiQuant 3000) 프로그램은 검정곡선을 작성하지 않는 'standardless' 분석을 위하여 지멘스사에서 미리 여러 가지의 다양한 종류의 시료에 대하여 precalibration을 마친 프로그램이다. 분석자는 단지 사용하고 있는 기기의 기기적 혹은 전기적 신호에 대한 오차를 간단하게 보정하여 사용할 수 있으며 최고 90개의 원소까지 동시에 빠른 분석을 할 수 있다. SSQ 3000에서 이용되는 분석선은 Kα, Kβ 혹은 Lα, Lβ 중의 최대 3개까지의 분석선을 시료의 종류 또는 시료준비방법 등을 고려하여 선택할 수 있다. 일반고체시료의 경우 진공을 사용하면 붕소부터 우라늄까지 정량이 가능하며, 분말 시료 혹은 액체시료와 같이 foil을 사용하여야 할 때에는 진공대신에 헬륨을 사용하여야 하며 이때에는 나트륨부터 우라늄까지의 원소들을 분석할 수 있다. Foil을 사용할 때에 foil의 종류 또는 두께 등의 정보를 입력함으로써 이에 대한 X-선의 흡수정도를 자동적으로 계산하여 보정할 수 있다. 펠렛(pellet)을 만들어 측정할 경우는 펠렛시편의 무게, 넓이, 밀도, 그리고 두께 등을 입력하고 유리 bead의 경우는 flux의 종류, 화학식, 무게, 가열중에 손실된 양 등을 입력하여 분석결과를 얻는다.

2.2. 기 기

분석에 이용된 X-선형광분석기는 Siemens사의 SRS-303 모델이 사용되었으며 X-선관은 최대 3 kW의 출력을 낼 수 있는 Rh target을 사용하였다. 분석에 이용된 회절결정은 LiF110, LiF100, FET, OVO-55, OVO-160을 사용하였으며 검출기는 scintillation 검출기와 flow 검출기를 동시에 사용하였다.

기기의 내부온도는 사용된 회절결정의 팽창에 영향을 주기 때문에 중요하며 특히 flow검출기를 사용할 때 더욱 중요하다. 따라서 기기 내부의 온도를 25℃로 고정시켰으며 기기 외부의 온도도 냉온방기를 사용하여 25℃를 유지하였다.

2.3. 시약 및 표준물질

분석에 사용된 표준물질은 NIST(National Institute of Standard and Technology)의 SRM표준물질, MBH Analytical LTD사의 CRM 표준물질을 사용하였다. 분말 시료는 grain size에 따른 효과를 없애기 위하여 100~200 mesh 사이의 크기로 분쇄하여 사용하였다. 펠렛은 분말시료에 소량의 액체 결합제(liquid binder)를 1~2방울 가하고 잘 분쇄한 다음 10톤의 압력을 약 3분간 가하여 만들었다. 유리 bead 제작을 위한 flux는 Corporation Scientifique Claisse사의 anhydrous lithium tetraborate를 사용하였고 유리 bead가 백금 mould에서 잘 떨어지도록 약간 량의 lithium bromide를 flux에 가하여 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 교정(Calibration)

SSQ3000 프로그램의 기본 교정은 이미 제조공장에서 마쳤기 때문에 분석자는 단지 분석과정에 있어서 collimator mask 크기, 진공모드 혹은 분석시간 등과 같은 정확한 분석조건을 입력하고 프로그램과 함께 제공된 3개의 유리표준시료(SQ1, SQ2, SQ3)와 1개의 흑연펠렛 표준시료를 측정하므로써 사용하는 기기의 전체 분석원소의 각 분석선의 correction coefficients를 계산한다. 각 분석선의 2θ 각도는 상기의 표준시료의 측정 후 이론적인 2θ 각도를 실제 측정 결과의 봉우리의 위치와 비교하여 보정한다. 각 분석선의 correction coefficients는 statistical error와 함께 자동적으로 correction factor로 표시된다. 예를 들어서 BaKα선의 correction coefficients는 1.2523±0.00345와 같이 표시할 수 있으며 이때 correction factor인 1.2534는 master calibration의 BaKα선의 세기에 1.2534로 곱하여야 한다는 의미를 나타낸다.

SSQ 프로그램은 *.SFT의 파일이 필요하며 여기에는 미지시료에 대한 자세한 정보, 구체적으로 시료중에 농도를 알고있는 성분이 있다면 그의 농도 혹은 시료를 어떠한 방법으로 준비하였는지 등이 입력되어 있어야 한다. 이 파일에는 분석결과를 어떠한 형식으로 프린트하는지 그 포맷을 저장할 수 있어 일률적으로 결과를 프린트하는데 편리하다. 시료준비과정에서 유리 bead를 만들었을 경우는 사용한 flux의 종류 그리고 사용한 양이 입력되어야 한다. 펠렛을 만드는 경우도 결합제를 사용하였다면 사용한 결합제의 화학식을 정확히 입력해 줌으로써 좀더 정확한 분석결과를 계산할 수 있다. 시료의 밀도, 무게, 면적 또는 두께와 같은 물리적 상수도 알고 있다면 입력하여야 하며 LOI(loss on ignition) 정보 또는 시료의 오염에 관한 정보 등을 입력할 수 있다. 시료를 foil로 싸거나 혹은 액체 시료컵을 사용하였을 때에는 foil의 이름, 화학식, 두께, 그리고 밀도를 규명해 주어야 한다. 이와 같이 시료에 관한 화학적 그리고 물리적 정보를 입력해 주었을 때 측정된 X-선 세기를 정확하게 이론적으로 계산하게 되는 것이다. 분석원소의 화학적 결합을 규명해 주는 것도 매우 중요하다. 예를 들어 시료가 산화물(oxidic) 혹은 탄화물(carbonatic)인지를 규명함으로써 정확한 알파 분석이 가능해지는 것이다. 이것은 만약에 산소, 금속, 탄화수소, $CaCO_3$, CaF_2 혹은 CO_2가 주 매트릭스이며 이것이 다른 원소의 분석에 방해작용을 한다면 산소나 CO_2 등과 같은 원소의 농도를 좀더 정확하게 분석하여야 하기 때문이다.

3.2. 로듐 컴프턴 보정

SSQ 프로그램은 붕소부터 우라늄까지 최대 90개의 원소를 최적 조건으로 정량하기 위해 spectral overlap correction을 하고 매트릭스 효과를 보정하기 위해 시료에 대한 알파 값을 계산한다. 붕소나 탄소 또는 산소와 같은 가벼운 원소는 매트릭스 효과의 영향을 많이 받기 때문에 이 매트릭스 효과를 보정하는 계산이 매우 중요하게 작용한다. 일반적으로 이러한 가벼운 원소들로 이루어진 시료의 정확한 X-선 형광분

Table 1. Analytical results of the stainless steel reference materials

%	80D			81D			82B			83B			84F		
	Reported	Measured	Diff. %	Reported	Measured	Diff. %	Reported	Measured	Diff. %	Reported	Measured	Diff. %	Reported	Measured	Diff. %
C	0.85	ND	-	0.058	0.075±0.02	29.3	0.055	0.069±0.02	25.5	0.057	0.071±0.02	24.6	0.09	0.106±0.02	17.8
Mn	1.75	1.34±0.03	23.4	1.56	1.20±0.022	23.1	1.80	1.36±0.03	24.4	1.17	0.832±0.02	28.9	1.70	1.23±0.02	27.6
P	0.03	0.02±0.005	33.3	0.023	0.018±0.005	21.7	0.022	0.016±0.005	27.3	0.027	0.0237±0.008	12.2	0.030	0.0213±0.006	29
S	0.35	0.258±0.01	26.2	0.027	0.020±0.03	25.9	0.029	0.0287±0.004	1.0	0.002	ND	-	0.022	0.0161±0.003	26.8
Si	0.60	0.617±0.03	2.8	0.53	0.582±0.028	9.8	0.85	0.966±0.036	13.6	0.69	0.794±0.084	15.1	0.52	1.11±0.85	113.5
Cu	0.35	0.415±0.05	18.6	0.23	0.277±0.02	20.4	0.17	0.215±0.02	26.5	0.19	0.242±0.06	27.4	0.27	0.332	23.0
Ni	8.65	8.33±0.12	3.7	8.46	8.16±0.075	3.5	14.17	13.5±0.29	4.7	20.60	19.50±0.10	5.3	10.45	9.82±0.12	6.0
Cr	17.75	16.6±0.70	6.5	18.33	16.5±0.17	10.0	22.30	20.9±0.88	6.3	24.40	22.3±1.20	8.6	16.50	15.2±0.76	7.9
Mo	0.55	0.507±0.08	7.8	0.32	0.281±0.006	11.9	0.20	0.189±0.006	5.5	0.093	0.0825±0.004	11.3	2.15	1.91±0.02	11.2
Sn	0.011	ND	-	0.014	ND	-	0.010	ND	-	0.006*	ND	-	0.011	0.0123	11.8
Al	0.007*	ND	-	0.003*	ND	-	0.011*	ND	-	0.014*	ND	-	0.01	ND	-
V	0.060*	0.0511±0.009	4.8	0.05*	0.0462±0.008	7.6	0.045	0.0394±0.009	12.4	0.054*	0.0436±0.01	19.3	0.18	0.150±0.01	16.7
Co	0.41	0.445±0.022	8.5	0.12*	0.139±0.015	15.8	0.073	0.0882±0.014	20.8	0.27	0.275±0.032	1.9	0.16*	0.195±0.02	21.9
Ti	0.005	ND	-	0.003	ND	-	0.003*	ND	-	-	ND	-	-	ND	-

%	85B			86D			87D			88E			NIST SRM160b		
	Reported	Measured	Diff. %	Reported	Measured	Diff. %	Reported	Measured	Diff. %	Reported	Measured	Diff. %	Reported	Measured	Diff. %
C	0.067	ND	-	0.05	0.067±0.02	34.0	0.057	ND	-	0.050	0.04±0.02	20.0	0.044	ND	-
Mn	1.58	1.13±0.02	28.5	1.43	1.07±0.02	25.2	1.26	0.949±0.02	24.7	0.32	0.268±0.02	16.3	1.64	1.45±0.07	11.6
P	0.028	0.249±0.01	789.3	0.018	0.0153±0.005	15.0	0.028	0.0233±0.006	16.8	0.024	0.0163±0.005	32.1	0.020	0.382±0.16	1810
S	0.006	0.0126±0.003	110.0	0.002	0.006±0.002	200.0	0.019	0.0216±0.003	13.7	0.019	0.0279±0.004	46.8	0.018	ND	-
Si	0.73	0.873±0.04	19.6	1.28	1.51±0.05	18.0	0.042	0.058±0.02	38.1	0.32	0.491±0.03	53.4	0.509	0.369±0.15	27.5
Cu	0.33	0.417±0.02	26.4	0.30	0.380±0.02	26.7	0.27	0.323±0.028	19.6	3.12	3.54±0.05	13.5	0.172	0.330±0.06	91.9
Ni	10.02	9.50±0.18	5.2	35.45	36.0±0.23	1.6	9.55	9.09±0.23	4.8	4.28	4.02±0.18	6.1	12.26	13.9±0.25	13.4
Cr	17.84	16.3±0.53	8.6	18.30	17.1±0.10	6.6	17.77	16.7±0.44	6.0	15.12	14.1±0.12	6.7	18.45	21.2±0.21	14.9
Mo	0.27	0.248±0.01	8.1	0.14	0.11±0.01	21.4	0.35	0.319±0.01	8.8	0.47	0.455±0.02	3.2	2.38	2.91±0.05	22.2
Sn	0.010	0.009±0.008	10.0	-	ND	-	0.014	0.014±0.008	0.0	0.001	ND	-	-	ND	-
Al	0.094	0.0929±0.002	1.2	-	0.0916±0.02	-	0.009*	ND	-	0.01	ND	-	-	ND	-
V	0.11	0.0617±0.01	43.9	-	0.0356±0.001	-	0.055	0.0586±0.01	6.5	0.29	0.243±0.013	16.2	0.047	0.065±0.02	38.3
Co	0.23	0.249±0.01	8.3	-	0.133±0.02	-	0.28	0.281±0.017	0.4	0.06	0.0850±0.013	41.7	0.101	0.203±0.05	101.0
Ti	0.60	0.50±0.04	16.7	0.14*	0.10±0.02	28.6	0.011*	ND	-	0.001*	ND	-	-	ND	-

*Non-certified values for concentrations of certain elements (information values only), ND: not detected.

석은 매우 어려운 것으로 알려져 있었지만 최근에 들어 SSQ 프로그램을 사용하여 X-선 발생장치의 과녁으로 사용하는 로듐의 컴프턴 분석선을 이용함으로써 가능하다. 로듐 컴프턴 분석선의 세기는 가벼운 원소들의 농도에 강하게 의존하기 때문에 모든 시료의 로듐 컴프턴 분석선을 측정하고 Fundamental Parameter Method를 이용하여 이론적인 값을 계산하여 서로 비교하면 매트릭스 효과에 대한 보정이 정확히 이루어졌는지를 판단할 수 있다. 만약에 컴프턴 세기의 이론적인 값과 측정값의 비가 1에 근접한다면 매트릭스 보정이 올바르다고 할 수 있다.

3.3. 분석결과

검정곡선을 작성하지 않고 빠르게 분석할 수 있는 Siemens SemiQuant(SSQ) 3000 프로그램을 이용하여 여러 가지 형태의 고체 표준물질을 붕소부터 우라늄까지의 전 원소에 대해 신속한 X-선 형광분석을 하고 다양한 시료형태와 시료준비과정에 따른 정확도를 비교하였다. 시료당 75개의 원소분석에 소요되는 시간은 23분이 걸렸으며, 시료의 형태는 분말지질시료, 디스크형태의 금속시편 또는 chip형태의 금속 표준시료를 이용하였다.

MBH Analytical LTD사의 9개의 CRM 금속표준물질의 SSQ분석결과는 *Table* 1에 나타내었다. 금속시편에 대한 시료의 화학적 물리적 정보의 입력은 비교적 간단한 편이다. 금속시편은 준비과정이 단순하므로 flux, 결합제 그리고 foil 등에 관한 정보를 입력할 필요가 없으며 시료의 매트릭스 화합물도 이미 Fe라는 것을 이미 알고 있으므로 Fe의 농도범위를 50~100%로 입력하여 각 원소의 matrix correction coefficients(alphas)를 구하였다. 또한 금속시편의 표면의 연마처리정도가 대단히 양호한 상태이기도 하므로 금속시편의 SSQ 분석결과는 지질분말시료에 비해 정확도가 매우 양호한 것으로 나타났다. 또한 이 금속시편들은 컴프턴 세기는 이론적인 값과 측정값의 비가 1.00±0.06을 나타내므로 매트릭스 보정이 정확하다고 할 수 있다. *Table* 1의 마지막에 SRM160b로 표시된 표준시료는 chip 형태의 stainless steel로서 액체시료 컵에 mylar foil을 사용하여 측정하였다. 이 시료는 foil을 사용하기 때문에 탄소와 같은 원소의 분석도 불가능해지며 정확도도 원통모양의 금속시편보다 다소 떨어지는 것을 보여주며 이것은 컴프턴 세기의 이론적인 값과 측정값의 비가 0.669인 것으로부터도 예측된다.

Table 2에서 5까지에는 몇 가지의 분말지질표준시료를 압력을 가하지 않은 분말시료(loose powder), 압력을 가하여 제작한 펠렛, 또는 유리 bead의 3가지의 형태로 준비하고 그들의 SSQ 분석결과를 비교하

Table 2. Comparisons of the analytical results for san joaquin soil (NIST SRM2709) using different sampling methods

%	Certified values	Loose powder		Pressed pellet		Fused glass bead	
		Measured	% diff.	Measured	% diff.	Measured	% diff.
Al	7.50	7.02	6.4	7.91	5.5	7.69	2.5
Ca	1.89	1.98	4.8	1.95	3.2	1.88	0.5
Cr	0.0013	ND	-	0.00226	73.8	ND	-
Fe	3.50	5.65	61.4	3.08	12.0	2.70	22.8
Mg	1.51	1.555	3.0	1.704	12.8	1.411	6.6
Mn	0.0538	0.0869	61.5	0.0422	21.6	0.0414	23.0
P	0.062	0.365	488.7	0.0587	5.3	0.0662	6.8
K	2.03	2.684	32.2	1.611	20.6	1.643	19.1
Si	29.66	30.2	1.8	26.7	10.0	31.8	7.2
Na	1.16	ND	-	0.447	61.5	0.905	22.0
S	0.089	0.124	39.3	0.0798	10.3	0.0861	3.3
Ti	0.342	0.479	40.1	0.273	20.2	0.275	19.6
V	0.0011	ND	-	ND	-	ND	-
Zn	0.00106	ND	-	ND	-	ND	-
Zr	0.00160*	ND	-	ND	-	ND	-
Rh Compton ratio		0.462		0.978		0.892	

*Non-certified values for concentrations of certain elements (information values only), ND not detected.

Table 3. Comparisons of the analytical results for australian-darling range bauxite (NIST SRM600) using different sampling methods

%	Certified values	Loose powder		Pressed pellet		Fused glass bead	
		Measured	% diff.	Measured	% diff.	Measured	% diff.
Al_2O_3	40.0	47.5	18.8	43.6	9.0	41.8	4.5
CaO	0.22	0.325	47.7	0.245	11.4	0.161	26.8
Cr_2O_3	0.024	0.0660	175.0	0.0249	3.8	0.0660	175.0
Fe_2O_3	17.0	30.7	80.6	16.9	0.6	14.9	12.4
MgO	0.05	ND	-	ND	-	ND	-
MnO	0.013	ND	-	ND	-	ND	-
P_2O_5	0.039	ND	-	0.0329	15.6	0.0608	55.9
K_2O	0.23	0.379	14.9	0.240	4.3	0.257	11.7
SiO_2	20.3	14.8	27.1	11.5	43.3	22.4	10.3
Na_2O	0.022	ND	-	ND	-	ND	-
SO_3	0.155	0.294	89.7	0.153	1.3	0.446	187.7
TiO_2	1.31	1.966	50.1	1.165	11.1	1.108	15.4
V_2O_5	0.060	ND	-	ND	-	ND	-
ZnO	0.003	ND	-	ND	-	ND	-
ZrO_2	0.060	0.0660	10.0	0.0429	28.5	0.0547	8.8
Rh Compton ratio		0.337		0.759		0.931	

*Non-certified values for concentrations of certain elements (information values only), ND not detected.

Table 4. Comparisons of the analytical results for florida phosphate rock (NIST SRM120c) using different sampling methods

%	Certified values	Loose powder		Pressed pellet		Fused glass bead	
		Measured	% diff.	Measured	% diff.	Measured	% diff.
Al_2O_3	1.30	1.50	15.4	1.41	8.5	1.38	6.1
CaO	48.02	46.9	2.3	44.4	7.5	47.5	1.0
Cr_2O_3	-	ND	-	ND	-	ND	
Fe_2O_3	1.08	0.720	33.3	0.793	26.6	0.927	14.2
MgO	0.32	0.295	7.8	0.305	4.4	0.373	16.5
MnO	0.027	0.024	1.5	0.0252	6.7	0.002	25.9
P_2O_5	33.34	31.3	6.1	28.9	13.3	31.4	5.8
K_2O	0.147	ND	-	0.120	18.4	0.153	4.1
SiO_2	5.5	5.86	6.5	4.64	15.6	7.32	33.1
Na_2O	0.52	0.473	4.7	0.260	50.0	0.082	84.2
SO_3	-	0.764	-	0.737	-	0.634	-
TiO_2	0.103	0.101	1.9	ND	-	0.105	1.9
V_2O_5	0.016	ND	-	ND	-	ND	-
ZnO	-	ND	-	0.002	-	ND	-
ZrO_2	-	0.0292	-	0.0098	-	0.0184	-
CO_2	3.27	-	-	0.597	82.3	ND	-
F	3.82	-	-	0.670	79.5	0.194	94.9
Rh Compton ratio		0.453		0.974		0.917	

*Non-certified values for concentrations of certain elements (information values only), ND not detected.

였다. 첫 번째의 시료준비방법은 액체시료용 컵에 mylar foil을 덮은 다음 단순하게 약 5 g 정도의 분말 시료를 100~200 mesh로 적당히 분쇄하여 넣어주면 되기 때문에 아주 간단하지만 foil의 파손의 위험을 방지하기 위하여 X-선에 20분 이상 노출되지 않도록 해야 하고 진공대신 헬륨기체를 사용해야 하는 것이 X-

Table 5. Comparisons of the analytical results for brick clay (NIST SRM679) using different sampling methods

%	Certified values	Loose powder		Pressed pellet		Fused glass bead	
		Measured	% diff.	Measured	% diff.	Measured	% diff.
Al	11.01	12.0	8.1	10.9	1.8	11.5	3.6
Ca	0.1628	0.352	116.2	0.150	7.8	0.167	2.6
Cr	0.01097	ND	-	0.0146	33.1	ND	-
Fe	9.05	11.3	24.9	7.11	21.4	7.05	22.1
Mg	0.7552	0.692	8.4	0.743	1.6	0.763	1.0
Mn	0.1730*	0.209	20.8	0.129	25.4	0.144	16.8
P	0.075	0.430	473.3	0.0597	20.4	0.0678	9.6
K	2.443	3.373	38.1	2.004	18.0	2.097	14.2
Si	24.34	29.7	22.0	24.5	0.7	26.4	6.1
Na	0.1304	ND	-	ND	-	ND	-
S	-	ND	-	0.0289	-	0.138	-
Ti	0.577	0.815	41.2	0.480	16.8	0.490	15.1
V	-	ND	-	ND	-	ND	-
Zn	0.0015*	ND	-	ND	-	ND	-
Zr	-	0.0233	-	0.0094	-	0.0155	-
Rh Compton ratio		0.494		1.089		0.929	

*Non-certified values for concentrations of certain elements (information values only), ND not detected.

선 흡수에 의한 분석감도의 저해요인이 된다. 실험결과도 펠렛이나 유리 bead를 만들어 분석한 경우보다 정확도가 떨어지는 것으로 나타났다. 펠렛과 유리 bead의 정확도는 거의 유사하나 유리 bead는 borate flux를 사용하여 제작하므로 이 경우는 붕소의 분석이 불가능하다는 단점이 있다. 펠렛과 유리 bead의 로듐 컴프턴 세기의 이론적인 값과 측정값의 비는 *Table* 2부터 5까지의 하단에 표시한 것과 같이 4개의 표준시료에 대해 1에 근접하는 값을 얻었지만 foil과 액체시료컵을 사용하는 경우는 0.5 이하의 값을 보여준다. 이는 Fundamental Parameter Method를 이용한 매트릭스 효과에 대한 보정이 정확하지 않기 때문에 잘못된 계산결과를 가져온 것을 나타낸다.

붕소나 탄소 또는 산소와 같은 가벼운 원소는 매트릭스 효과에 많은 영향을 주어서 매트릭스 효과를 보정하는 계산이 매우 중요하게 작용하기 때문에 이들 원소를 포함하는 시료를 분석할 경우는 대략적인 농도의 범위를 미리 입력하여 matrix correction coefficients를 계산하여야 정확한 분석이 이루어질 것이다. 완전한 미지시료를 분석하는 경우도 먼저 매트릭스 보정없이 분석하여 대략의 농도범위를 얻은 후, 로듐 컴프턴 세기의 이론적인 값과 측정값의 비를 지표

Table 6. Influence of matrix compositions on calculation of element concentration and comparison of the ratios of measured and calculated rhodium compton intensities for rice flour (NIST SRM1568a)

Conc.(%) Element	Certified value	Calculated value		
		No matrix correction	CO_2 matrix	Cellulose matrix
Ca	0.0118	0.063	0.016	0.013
Mg	0.056	0.103	0.144	0.084
P	0.153	0.482	0.226	0.191
K	0.128	0.411	0.125	0.109
S	0.120	0.286	0.107	0.090
Rh compton ratio	-	0.034	0.870	0.942

Table 7. Influence of matrix compositions on calculation of element concentration and comparison of the ratios of measured and calculated rhodium compton intensities for dolomitic limestone (NIST SRM88b)

Conc. (%) Compounds	Certified value	Calculated value		
		No matrix correction	CO_2 matrix (46±10%)	CO_2 matrix (80±10%)
CO_2	46.37	1.12	46.0	80.0
MgO	21.03	9.80	20.0	21.6
SiO_2	1.13	1.42	1.47	1.44
Al_2O_3	0.336	0.506	0.429	0.632
Fe_2O_3	0.277	0.376	0.219	0.151
CaO	29.95	41.1	28.2	17.8
Rh compton ratio	-	0.462	0.954	1.650

Table 8. Influence of matrix compositions on calculation of element concentration and comparison of the ratios of measured and calculated rhodium compton intensities for borate ore (NIST SRM1835)

	Certified value	Calculated value			
		No matrix correction	B_2O_3 matrix (Unknown Conc.)	B_2O_3 matrix (20±5%)	B_2O_3 matrix (60±10%)
B_2O_3	18.739	0.204	24.00	20.0	60.0
CaO	21.622	33.2	27.0	24.9	16.97
SiO_2	18.408	20.0	22.0	19.17	17.3
Al_2O_3	3.474	3.85	4.56	3.65	3.81
Fe_2O_3	1.261	1.57	1.15	1.208	0.601
Na_2O	3.484	2.03	2.72	2.324	2.448
MgO	3.411	3.84	4.84	3.963	4.193
Rh compton ratio	-	0.356	0.685	0.853	1.587

로 하여 매트릭스 보정을 계속하여 반복하는 것이 바람직하다.

가벼운 원소들에 의한 매트릭스 효과의 영향을 알아보기 위해 이러한 원소 등이 포함되어 있는 시료를 측정하고 여러 가지의 매트릭스 조건에서의 로듐 컴프턴 강도의 이론적인 값과 측정값의 비를 구하였다. *Table* 6은 쌀가루 표준시료인 SRM1568a의 분석결과를 나타내고 있다. 쌀의 주성분은 탄소, 수소 그리고 산소로 이루어져 있기 때문에 매트릭스 보정을 전혀 하지 않은 경우와 탄소와 산소만의 잘못된 매트릭스 보정을 했을 때에는 로듐 컴프턴 세기의 이론적인 값과 측정값의 비가 1로부터 많이 벗어나며 따라서 분석 정확도도 낮아짐을 알 수 있었다. 탄소를 포함하고 있는 dolomitic limestone 표준시료(SRM88b)와 붕소을 포함하는 borate ore 표준시료(SRM1835)의 분석결과는 *Table* 7과 8에 보여지듯이 로듐 컴프턴 세기의 이론적인 값과 측정값의 비로부터 매트릭스의 보정이 올바른지를 판단할 수 있었다. 매트릭스로 존재하는 원소의 대략적인 농도도 실제 존재하는 농도에서 많이 벗어날 경우는 잘못된 계산 결과를 주며 로듐의 컴프턴 세기의 비가 1에서 ±0.15 범위 이내일 때 분석값의 정확도가 30%의 오차범위 안으로 들어오는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. "Handbook of X-ray Spectormetry, Methods and Techniques", R. Grieken and A. Markowicz, ed., Marcel Dekker, Inc., New York, U. S. A.
2. Y. J. Park, J. S. Kim, K. S. Choi and M. Y. Suh, *Analytical Science & Technology*, **9**(1), 20-25(1996)
3. E. P. Bertin, "Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis", Plenum Press, New York, U. S. A., 1978.
4. "SSQ 3000 and SGQ 3000 Siemens SemiQuant and GeoQuant, Version 2.1, Tutorial Manual 03.96", Siemens AG, 1996.