

미소성분분석기(EPMA) 스펙트럼 분석결과에 관한 연구

주용선*, 김영준, 백승제, 유병옥, 김길수, 진영관, 김희문, 안상복
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
 *yschoo@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료 및 중성자조사 재료들의 조사후시험(PIE)을 수행하는 조사재시험시설(IMEF)[1]에서는 비파괴적인 시험이 가능한 미소성분분석기(EPMA)를 활용하여 시험의 정성적(qualitative) 및 정량적(quantitative) 분석을 1998년부터 계속 수행하고 있는데, 해석 프로그램 소프트웨어(JXA-8230)에 의해 출력하는 각각의 변수값을 검증하지 않고 그대로 사용하고 있다.

본 논문에서는 미소성분분석기를 활용한 표준시편 추세선(calibration curve)의 산출 방법, 정성분석 및 정량분석 시 사용하는 스펙트럼(spectrum)의 분석량(최대 피크, 표준 편차 및 검출한계값 등)의 기법을 조사하였다. 또한 프로그램에 의해 출력하는 결과와 관련 수식을 통해 얻은 계산 결과도 분석 및 비교하였다.

2. 본론

2.1 개요

미소성분분석기의 정성분석 및 정량분석 시 이용하는 스펙트럼(spectrum)의 분석기법을 조사하고, 또한 제조사에서 출력하는 결과(치)를 분석 및 비교하기 위해서 다음의 조건으로 실험을 수행하였다.

- 동일한 시험장치 및 시험조건(인가전압 및 전류등)
- 품질보증서를 지닌 표준시편(standard specimen)을 사용

2.2 시험장치

시편으로부터 방출하는 방사선을 차폐하기 위해서 시험기기(모델명: JXA-8230)를 글로브박스에 넣어 Fig. 1과 같이 설치하였고, 기기의 제원 및 특성은 다음과 같다.

- 분석 원소 : B(5) ~ U(92)
- 분광계(spectrometer) 수량 : 4개(WDS)
- 인가 전압(keV) : 0.2 ~ 30.0
- 탐촉자 전류(Ampere : A) : 10E-12 ~ 10E-5



Fig. 1. The appearance of a EPMA at hot lab. in IMEF.

2.3 표준시편

Jeol 제작사에서 판매하는 순도 99.99%의 크롬(Cr)을 사용하였고, 그 내용은 다음과 같다.

- Parts No. : 600154572

- Desc. : STD SPECIMEN
- Stand. : 99.99% NO. P10
- REF No. : GS1-128

2.4 시험조건

미소성분분석기의 X-선 세기(X-ray intensity)는 인가전압 및 탐촉자의 전류값에 의해 결정되므로 설정치가 매우 중요한데, 운영경험 및 관련 지식을 바탕으로 다음과 같이 결정하였다.

- 인가전압(keV)/인가전류(A) : 20.0/2.00E-08
- 크리스탈_명 : LIFH (CH-3)
- 피크 측정시간(t_{peak} , msec) : 10.0
- 백그라운드(t_{PBL} 및 t_{PBH} , msec) : 5/5
- 원소/X-ray : 크롬(Cr)/Ka
- Peak position(mm) : 159.446
- 파장(wave length : λ , nm) : 0.22897

2.5 시험 결과

2.5.1 스펙트럼의 피크와 백그라운드 관계[2]

미소성분분석기기의 시험을 통해 획득하는 Fig. 2의 스펙트럼에서 피크(peak)와 백그라운드(background)의 관계식은 (1)과 같고, 표준편차(standard deviation; S.D.)는 t-분포(student distribution)형태의 식(2), 검출한계값(detection limit value; D.L.)은 식(3)과 같다.

$$I_{net} = I_{peak} - \frac{I_{PBH} \overline{L_{PBL}} + I_{PBL} \overline{L_{PBH}}}{\overline{L_{PBL}} + \overline{L_{PBH}}} \quad (1)$$

$$S.D. (\%) = \frac{100}{I_{net}} \sqrt{\frac{I_{peak}}{t_{peak}} + \left(\frac{\overline{L_{PBH}}}{L}\right)^2 \frac{I_{PBL}}{t_{PBL}} + \left(\frac{\overline{L_{PBL}}}{L}\right)^2 \frac{I_{PBH}}{t_{PBH}}} \quad (2)$$

$$D.L. = \frac{1}{\frac{I_{netSTD}}{mass(\%)_{STD}}} \sqrt{\frac{2 \times I_{back}}{t_{back}}} \quad (3)$$

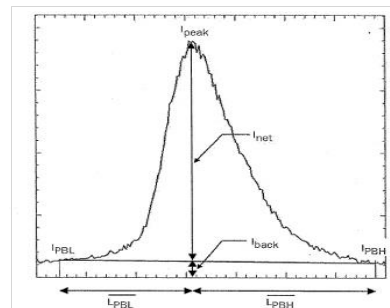


Fig. 2. Relation between peak and background.

2.5.2 표준시편 추세선(calibration curve) 산정

미소성분분석기를 이용하여 해당 원소에 대한 추세선을 산정하기 위해서 일반적으로 1-포인트 교정을 수행한다고 한다. 그런데 Fig. 4에서 보는 바와 같

이 추세선의 회귀식은 일차식인 $f(cps/\mu A) = (A \times wt.\% + B) \times 1000$ 으로 표현된다. 따라서 변수 A(기울기) 및 B(y-절편)을 구하기 위해서는 최소 2개의 지점값이 존재해야 함을 알 수 있다.

내장된 JEOL-8236A 프로그램에 의해 출력한 시험결과 Table 1로부터 Fig. 3과 같이 식 (1)을 활용하여 첫 번째 점(100, 1254009.1)을 획득하였고, 두 번째 점을 획득하기 위해 wt.% 값이 0(zero)인 X-ray 세기는 백그라운드의 평균값 $\frac{(Bg_- + Bg_+)}{2}$ (cps) 이라는 가정 하에 계산하여 두 번째 점(0, 2968)을 획득한 후 A=12.5113, B=2.9680의 값을 산출하였으며, 프로그램에 의해 출력한 Fig. 4의 A와 B의 값과 동일함을 알 수 있었다.

Table 1. test results of standard specimen for getting a calibration curve(인가전류값: 1.998E-08 A)

| Element | cryst. | CH | L (mm) | Net (cps) | Bg- | Bg+ | S.D. (%) | D.L. (ppm) |
|---------|--------|----|---------|-----------|------|------|----------|------------|
| Cr | LIFH | 3 | 159.446 | 24997.6 | 62.0 | 56.6 | 0.2 | 138 |

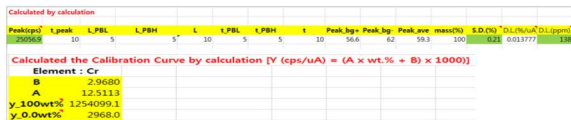


Fig. 3. The calculated results(peak, S.D.(%), D.L.(ppm) of a calibration curve.

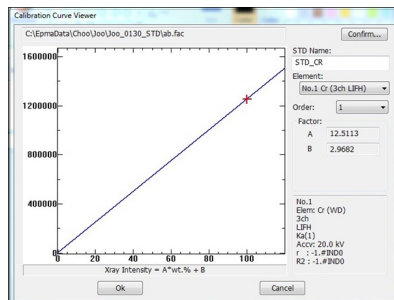


Fig. 4. The result of a calibration curve for standard specimen 99.99wt.% Cr.

2.5.3 표준시편 정량분석

표준시편(standard specimen ; STD) 추세선 산정 시 활용했던 시험조건 하에 99.99wt.%인 크롬 표준시편을 미지시편(unknown specimen ; Unk)으로 임의의 5개 지점을 선택하여 정량분석을 수행하여 Table 2 및 Table 3의 결과를 얻었으며, K(%) 및 K-row(%)의 의미, 그리고 식(4)을 이용한 계산값을 Table 3과 상호 비교하여 결과값이 동일함을 확인하였다.

$$\frac{X\text{-ray Intensity}_{Unk}}{X\text{-ray Intensity}_{STD}} \propto \frac{wt.\%_{Unk}}{wt.\%_{STD}}$$

$$wt.\%_{Unk} = ZAF \times \frac{X\text{-ray Intensity}_{Unk}}{X\text{-ray Intensity}_{STD}} \times wt.\%_{STD} = K(\%) \times wt.\%_{STD}$$

where $K(\%) = ZAF \times K\text{-raw}(\%)$, $K\text{-raw}(\%) = \frac{X\text{-ray Intensity}_{Unk}}{X\text{-ray Intensity}_{STD}}$ (4)[3]

Table 2. Quantitative test results for standard specimen 99.99wt.% Cr

| posi- tion | Ele- ment | Current (A) | Net (cps) | Bg- | Bg+ | S.D. (%) | D.L. (ppm) | K-row (%) |
|------------|-----------|-------------|-----------|------|------|----------|------------|-----------|
| 1 | Cr | 2.01E-08 | 25219.7 | 65.4 | 56.4 | 0.09 | 63 | 101.603 |
| 2 | Cr | 2.02E-08 | 25284.2 | 59.0 | 51.4 | 0.09 | 60 | 101.711 |
| 3 | Cr | 2.02E-08 | 25292.9 | 57.0 | 56.4 | 0.09 | 60 | 101.595 |
| 4 | Cr | 2.02E-08 | 25406.7 | 57.2 | 57.6 | 0.09 | 61 | 101.850 |
| 5 | Cr | 2.03E-08 | 25325.3 | 63.4 | 57.4 | 0.09 | 62 | 101.423 |

Table 3. Summary of 5-point quantitative test results for standard specimen 99.99wt.% Cr

| posi- tion | Ele- ment | Mass (%) | Atom (%) | K (%) | K-row (%) | ZAF | Z | A | F |
|------------|-----------|----------|----------|-------|-----------|-----|---|---|---|
| 1 | Cr | 101.603 | 100.0 | 1.603 | 101.603 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | Cr | 101.711 | 100.0 | 1.711 | 101.711 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | Cr | 101.595 | 100.0 | 1.595 | 101.595 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 4 | Cr | 101.850 | 100.0 | 1.850 | 101.850 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 5 | Cr | 101.423 | 100.0 | 1.423 | 101.423 | 1 | 1 | 1 | 1 |

| Unknown | | STD(Standard) | | | | |
|----------|----------------------|---------------|----------------------|----------|----------|----------|
| net(cps) | Curr.(A) : cps/Curr. | net(cps) | Curr.(A) : cps/Curr. | K-row(%) | | |
| 25219.7 | 2.01E-08 | 1.25E+12 | 2.48E+04 | 2.01E-08 | 1.23E+12 | 101.603% |

Fig. 5. The calculated results(K-row(%)) of a calibration curve for standard specimen 99.99wt.% Cr.

3. 결론

미소성분분석기를 활용한 스펙트럼 분석기법에서 다음의 항목들을 확인하였고, 이를 통해 스펙트럼의 보다 과학적인 자체 해석을 할 수 있는 능력을 배양하였다.

- 시험결과 중 최대피크(peak_{max}) 값은 식 (1)에 의해 계산함을 확인하였다.
- 시험결과 중 표준편차(S.D.(%))는 식 (2)에 의해 계산함을 확인하였다. 또한 표본집단의 분포를 t-분포로 간주하고, $s_{\bar{x}} = \frac{\sigma(\text{모집단의 표준편차})}{\sqrt{n}(\text{시험횟수})}$ 과 같이 계산함을 확인할 수 있었다.
- 시험결과 중 검출한계값(D.L.(ppm))은 식 (3)에 의해 계산함을 확인하였다.
- 표준시편 추세선(calibration curve)의 산출 방법에서 1-포인트가 아닌 2-포인트를 활용하여 작성함을 알 수 있었고, 특히 2-포인트 활용 시 wt.%가 "0(zero)"인 지점에서 백그라운드 최고 및 최저 측정치의 평균값을 사용한다는 사실을 확인할 수 있었다.
- 미지시편의 정량분석 결과에서 K(%) 및 K-row(%)의 값은 식 (4)와 같이 계산함을 확인하였다.
- JEOL JXA-8230 소프트웨어에 의해 출력하는 각각의 변수값을 국내에서 처음으로 검증해 보았다.

4. 참고문헌

- [1] 주용선, 김길수, 백승제, 유병옥, 김도식, 김기하, 안상복, 류우석, "핫셀용 충격시험기 시편이 송장치 및 온도조절장치 개선 후 정확도 및 불확도 시험", 한국방사성폐기물학회 2011 춘계 학술발표회 학술논문요약집, 9(1), 203-204, 5.12~13, 2011, 문경.
- [2] JEOL, EPMA APPLICATION SOFTWARE, 4-104-105, INSTRUCTIONS JEOL, (2012).
- [3] 이기욱, "전자탐침마이크로분석기(EPMA)", 42, 충북대학교 산학협력선도대학육성사업단, (2016).