

X선형광분광기에 의한 시멘트와 각종 원료의 정량분석

손국준·남향숙·강만구*·전 귀

(동양중앙연구소 분석실)

1. 서 론

시멘트 산업에 있어서 정확, 정밀 그리고 신속한 화학분석은 매우 중요하다. 따라서 각 실험실 실정에 적합한 시멘트 및 각종 원료의 신속 정확한 정량 분석 방법의 확립이 절실히 요구되어 진다. 본 실험에서는 시멘트 및 시멘트 관련 시료들을 X선형광분석방법에 의한 정량화 연구를 통하여 정확도, 정밀도 그리고 오차의 양과 원인을 규명하고자 하였다. 그리고 그 분석 결과로부터 시멘트 및 시멘트 관련 시료들의 주성분

과 미량성분을 동시에 만족하는 분석조건을 도출하고 최소의 시간과 비용으로 최대의 효과를 얻을 수 있는 분석 방법을 얻고자 하였다.¹⁻⁸⁾

2. 실험 방법

1) 표준 시료 및 실험 조건

시멘트 표준선 작성을 위하여 사용된 시멘트 표준 시료의 조성은 <표 1>과 같다.

시멘트 원료를 정량하기 위하여 사용된 CRM 표준

표준 시멘트의 화학 조성

(무게%)

<표 1>

시료명	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅
CC 201	0.90	24.20	5.68	2.57	62.13	1.36	1.97	0.61	0.13	0.31	0.14	0.21
CC 202	1.23	19.25	6.18	4.15	63.19	0.94	2.59	0.97	0.28	0.29	0.12	0.39
CC 203	2.05	21.23	4.56	1.65	62.85	2.85	3.25	1.18	0.40	0.23	0.06	0.17
CC 205	1.11	23.89	4.61	2.84	63.74	1.69	1.31	0.64	0.04	0.24	0.11	0.08
CC 206	0.47	23.89	3.33	3.82	67.50	1.14	0.13	0.08	0.04	0.20	0.07	0.28
CC 207	0.93	22.51	3.92	5.03	65.15	1.45	0.32	0.70	0.26	0.21	0.05	0.07
CC 208	0.63	21.54	5.99	1.99	64.26	2.41	1.57	1.35	0.14	0.27	0.03	0.13
CC 209	0.24	22.51	5.03	2.77	63.74	3.58	1.02	0.75	0.09	0.26	0.09	0.22
CC 210	0.24	19.76	5.51	3.32	61.14	6.38	0.68	1.42	0.20	0.30	0.17	0.29
SRM 634	1.62	20.73	5.21	2.84	62.58	3.30	2.21	0.42	0.15	0.29	0.28	0.10
SRM 636	1.16	23.22	3.02	1.61	63.54	3.95	2.31	0.59	0.11	0.18	0.12	0.08
SRM 637	1.69	23.07	3.28	1.80	66.04	0.67	2.38	0.25	0.15	0.21	0.06	0.24
SRM 1880	1.38	19.82	5.02	2.91	63.13	2.69	3.37	0.91	0.28	0.23	0.08	0.29
SRM 1881	2.01	22.25	4.19	4.68	58.67	2.62	3.65	1.17	0.04	0.23	0.26	0.09

〈표 2〉

원료 표준 시료의 화학 조성

(무게%)

시료명	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅
313-1		99.78	0.036	0.012	0.006	0.0013	0.005	0.003	0.017		
267		95.9	0.85	0.79	1.75	0.06	0.14	0.06	0.17	0.15	
314		96.2	0.77	0.53	1.81	0.05	0.09	0.05	0.19	0.01	
394		4.98	88.8	1.9	0.08	0.12	0.02	0.02	3.11		
AFF 10		69.66	24.04	1.70	0.36	0.31	1.73	0.12	1.49		
AFF 8		53.79	36.91	2.93	0.36	0.54	1.69	0.09	2.54		
AFF 6		34.92	58.54	1.60	1.12	0.44	1.12	0.20	2.09		
T FER-1	1.8	16.95	0.52	75.82	3.29	0.30	0.02	0.03	0.03	0.22	2.39
T FER-2	1.05	49.21	5.16	39.44	2.17	2.10	1.33	0.51	0.18	0.12	0.27
T FER-3	1.4	53.61	0.09	44.55	0.84	1.02	0.03	0.03	0.01	0.08	0.07
T FER-4	5.58	50.07	1.70	39.77	2.23	1.41	0.29	0.05	0.07	0.19	0.13
ZKH	0.40	4.98	88.8	1.90	0.08	0.12	0.02	0.02	3.11	0.08	0.22
88b	46.37	1.13	0.336	0.277	29.95	21.03	0.103	0.029		0.016	0.004
1c	39.9	6.84	1.3	0.55	50.3	0.42	0.28	0.02		0.025	0.04
BF BE-1		10.6	12.7	4.88	35.39	4.81	0.17	0.46	0.39		0.7
BF BS-1		15.0	5.3	27.0	27.1	4.9	0.21	0.19	0.27		0.12
N 139	0.78	82.41	13.8	0.84	0.14	0.12	0.51	0.059	0.53		

시료의 조성은 〈표 2〉와 같으며 시료의 보관 상태에 따라 휘발 성분의 농도가 변화될 수 있다. 따라서 유리 비드를 제조하기 전에 강열감량한(1000℃, 1시간) 다음 각 성분에 대한 농도를 환산하여 사용하였다. 또한 고순도 원료를 정량하기 위하여 Aldrich사 99.99%의 MgSO₄, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ 그리고 CaO 시약을 사용하였다. 유리비드 제작을 위하여 Sigma사의 X-Ray flux(Li₂B₄O₇ 35.3%+LiBO₂ 64.7%)를 사용하였고, X선형광 세기는 Philips사의 X선 형광분광기 X, Unique(PW1480 series)로 측정하였으며 측정 조건은 〈표 3〉과 같다.

유리 비드는 Australia Pty Ltd의 Fusilux로 제작하였으며 백금 몰드(5% 금)의 크기는 직경 32mm, 높이 3mm이었고, 유리 비드 제조 조건은 〈표 4〉와 같다. 비드의 불균일성을 보정하기 위하여 형광분광기 측정시 시료를 회전시키며 측정하여 비드 제작 오차를 감소시켰다.

2) 실험 방법

① 표준선 작성

시멘트 및 시멘트 원료를 X선 형광분광기로 동시에 정량하기 위하여 시멘트 및 원료 표준시료 1g과 flux 4g을 혼합한 다음 유리 비드로 제작하여 각 성분의 분석 영역을 0 - 100%까지 표준선을 작성코자 하였다. 그러나 표준선이 직선으로부터 벗어나 낮은 농도 및 높은 농도를 동시에 만족시키지 못하였다. 따라서 일반 시멘트 분석용 표준선과 특정 성분의 농도가 높은 원료를 분석하기 위한 원료용 표준선을 작성하였다.

② 원료 및 시멘트 정확 정밀성 평가

작성된 표준선에 의하여 실제 분석되는 시료의 오차를 평가하기 위하여 〈표 5〉의 화학 조성을 가진 일 본시멘트협회의 표준시멘트(211 N)(10회)와 원료(8회)를 아래와 같은 반복 실험을 하였다.

1) 분석 기기의 오차를 평가하기 위하여 동일 비드를 연속하여 반복(10회, 8회) 측정하였다.

2) 시간에 따른 분석 기기의 오차를 평가하기 위하여

X선 형광분광기의 측정 조건⁹⁻¹¹⁾

〈표 3〉

Element	Line	Collimator	Crystal	2θ	Background	Detector	Detect level	
							Low	High
Al	Ka	Coarse	PE	145.075	+1.80	FL	35	80
Al*	Ka	Fine	PE	145.075	+1.80	FL	35	80
Ca	Ka	Fine	LIF 200	113.170	+1.50	FL	35	75
Fe	Ka	Fine	LIF 200	57.520	+1.20	FL	23	67
K	Ka	Coarse	LIF 200	136.775	-1.50	FL	30	75
Mg	Ka	Coarse	TLAP	49.190	-0.90	FL	35	70
Mg*	Ka	Fine	TLAP	49.190	-0.90	FL	35	70
Mn	Ka	Coarse	LIF 200	62.970	-1.10	FL	23	75
Na	Ka	Coarse	TLAP	55.145	-1.50	FL	36	77
P	Ka	Coarse	Ge	140.975	-1.20	FL	25	72
S	Ka	Coarse	Ge	110.665	+1.20	FL	25	75
S*	Ka	Fine	Ge	110.665	+1.20	FL	25	75
Si	Ka	Coarse	Pe	109.150	-1.20	FL	37	80
Si*	Ka	Fine	Pe	109.150	-1.20	FL	37	80
Ti	Ka	Coarse	LIF 200	86.170	+1.00	FL	35	75

단) X-ray tube: Rh, 전압: 40KV, 전류: 60mA, Channel Mask: 24mm

유리 비드 제조 조건¹²⁾

〈표 4〉

시료	Flux		Fusion		
	Weight	Flux	Weight	Temp.(°C)	Time(min)
시멘트 표준선 작성을 위한 표준시멘트	1g	X-ray flux	4g	1000	10
고농도의 Ca 분석용 원료	0.5g	X-ray flux	4.5g	1000	10
고농도의 S 분석용 원료	0.4g	X-ray flux	4.6g	1000	10
고농도의 Al 분석용 원료	0.3g	X-ray flux	4.7g	1030	10
고농도의 Fe 분석용 원료	0.05g	X-ray flux	4.95g	1000	10
고농도의 Si 분석용 원료	0.6g	X-ray flux	4.4g	1050	10
고농도의 Mg 분석용 원료	0.5g	Li ₂ B ₄ O ₇	4.5g	1050	10

동일 비드를 1일 1회 측정을(10회, 8회) 반복하였다.

동일 시료를 1일 1개의 비드를 반복 제작(10회, 8회) 하여 분석하였다.

3) 유리 비드 과정의 재현성을 평가하기 위해 동일 시료를 1일에 반복 제작(10회)한 다음 분석하였다.

4) 시간에 따른 실험자의 영향을 평가하기 위하여

3. 결과 및 고찰

표준 시멘트(211N)의 화학 조성

〈표 5〉

(무게 %)

사료명	1g loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₃
21N	0.9	22.4	5.1	2.9	64.0	0.9	2.1	0.69	0.31	0.23	0.07	0.09

1) 표준선 작성

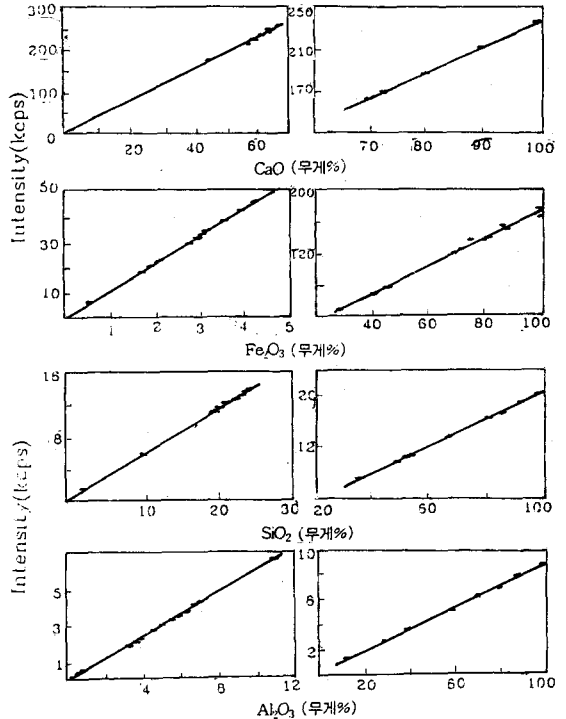
보통 시멘트는 CaO 64%, SiO₂ 22%, Al₂O₃ 5% 그리고 Fe₂O₃ 3% 내외로 구성되어 있다. 그러나 시멘트 원료는 한 성분이 주성분으로 구성되는 경우가 많다. 따라서 0부터 100%까지 전영역 분석이 가능한 표준선의 작성은 분석 시간 및 다양한 시멘트 관련 재료 분석에 효과적이다. 그러나 X선 형광세기와 농도가 직선으로 부터 벗어나 낮은 농도와 높은 농도의 성분을 동시에 분석하는 것은 매우 큰 오차를 유발하게 된다. 분석 결과 Ca의 경우는 형광세기가 300kcps 이상, Fe의 경우는 150kcps 이상, 그리고 Si는 20kcps이상이면 직선으로 부터 벗어나 오차를 발생하게 된다. 따라서 넓은 분석 영역에서 일부분의 분석 영역만이 분석신뢰도를 갖게되며 표준선의 양끝에서의 분석은 매우 큰 오차를 유발하게 된다. 따라서 특정 성분의 농도가 높은 원료와 시멘트를 분리하여 작성된 표준선은 <표 6>, <그림1>과 같다.

표준선은 주어진 농도 범위에서 Beer의 법칙에 잘

시멘트 및 원료 표준 시료에 의하여 작성된 표준선의 상수값

<표 6>

	원소	분석범위(%)	기울기	X축절편	R ²
시멘트 표준선	Ca	0~70	3.810	0.0015	0.9997
	Si	0~30	0.573	0.3881	0.9994
	Al	0~11	0.602	-0.0068	0.9988
	Fe	0~4.5	11.22	-0.0361	0.9967
	Mg	0~6	0.156	0.0106	0.9981
	S	0~4	1.351	-0.0090	0.9995
	K	0~1.5	9.945	0.0013	0.9983
	Na	0~0.3	0.079	0.0025	0.9176
	P	0~0.4	1.377	0.0039	0.9890
	Ti	0~0.35	4.774	-0.0075	0.9912
Mn	0~0.35	15.26	-0.0039	0.9915	
원료 표준선	Ca	65~100	2.3672	1.2689	0.9996
	Si	35~100	0.2149	5.9173	0.9991
	Al	10~100	0.092	0.3570	0.9994
	Fe	25~100	1.7006	-1.7658	0.9943
	Mg	10~100	0.0567	1.6864	0.9989
S	20~65	0.3329	0.2542	0.9988	



<그림 1> 시멘트 및 시멘트 관련 원료를 구성하는 주원소의 표준선

일치한다. 기울기는 단위%에 대한 형광세기로 분석 감도를 의미하게 된다. 일반적으로 동일한 분석 조건에서 원자 번호가 큰 원소가 같은 농도라 하여도 X선에 의하여 많은 형광세기를 발산하게 된다. 따라서 원소 주기율표의 4주기 이상의 원소(K, Ca, Fe, Mn, Ti)는 3주기 원소(Na, Al 등)에 비하여 정량분석이 용이하게 된다. 다른 원소에 비하여 Na의 경우는 농도와 기울기가 작아 형광세기가 매우 적게 방출되어 분석 오차를 유발하게 된다. X축 절편은 0에 근접할수록 이상적이다. 즉 0%일때 형광세기는 바탕선과 일치하여 0 kcps이어야 한다. 0으로부터 많이 벗어나면 0%에 근접한 성분의 분석시 분석 오차(Si)를 유발하게 된다.

2) 원료 및 시멘트의 정확, 정밀성 평가

표준 시멘트(211N)와 원료의 정밀정확성 평가 실험결과는 <표 7~12>와 같다. 유리 비드 제작부터 분광기 측정에 의한 분석 오차(E)은 기기 자체의 오차(E_{in}), 시간에 따른 기기 오차(E_t), 비드 제작시 실

표준 시멘트의 동일 비드를 1일에 연속해서 10회 반복 측정된 결과

〈표 7〉

(무게%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1	22.40	5.02	2.99	64.29	0.97	2.16	0.73	0.29	0.23	0.08	0.09
2	22.38	5.04	2.99	63.93	0.95	2.16	0.72	0.31	0.23	0.08	0.09
3	22.55	5.01	3.00	63.91	0.96	2.16	0.73	0.33	0.24	0.08	0.09
4	22.41	5.04	3.00	64.23	0.95	2.16	0.73	0.31	0.24	0.08	0.09
5	22.47	5.04	3.01	64.05	0.97	2.16	0.73	0.32	0.24	0.08	0.09
6	22.42	5.05	3.01	64.06	0.98	2.18	0.72	0.30	0.24	0.08	0.10
7	22.45	5.10	3.02	63.93	0.96	2.19	0.73	0.32	0.23	0.08	0.09
8	22.34	5.04	2.99	64.22	0.95	2.17	0.72	0.30	0.23	0.08	0.09
9	22.34	5.05	2.98	64.28	0.93	2.18	0.72	0.32	0.23	0.08	0.09
10	22.43	5.07	2.99	63.82	0.94	2.17	0.72	0.31	0.23	0.08	0.09
평균	22.419	5.046	2.998	64.075	0.956	2.169	0.725	0.311	0.234	0.08	0.091
표준편차	0.0626	0.0250	0.0123	0.1680	0.0151	0.0110	0.0053	0.0120	0.0052	0	0.00316
상대오차	0.279	0.496	0.410	0.262	1.575	0.507	0.727	3.850	2.207	0	3.475
신뢰구간	±0.045	±0.018	±0.009	±0.120	±0.011	±0.008	±0.004	±0.009	±0.004	0	±0.002

표준 시멘트의 동일 비드를 10회(12일 동안) 반복 측정된 결과

〈표 8〉

(무게%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1	22.54	5.06	3.01	64.29	0.94	2.15	0.73	0.33	0.23	0.08	0.09
2	22.58	5.06	3.00	64.37	0.94	2.14	0.72	0.34	0.24	0.08	0.09
3	22.54	5.08	3.01	64.31	0.95	2.16	0.73	0.34	0.24	0.08	0.09
4	22.41	5.03	3.00	63.96	0.96	2.18	0.73	0.36	0.24	0.08	0.1
5	22.44	5.01	2.99	63.84	0.98	2.17	0.72	0.32	0.24	0.08	0.1
6	22.41	5.03	2.99	63.92	0.98	2.17	0.72	0.34	0.24	0.08	0.1
7	22.45	5.05	3.00	63.93	0.97	2.17	0.72	0.33	0.23	0.08	0.1
8	22.37	5.06	3.00	64.21	0.95	2.15	0.72	0.33	0.23	0.08	0.09
9	22.35	5.01	2.99	63.83	0.99	2.15	0.72	0.33	0.23	0.08	0.1
10	22.35	5.04	2.99	63.75	0.98	2.19	0.72	0.34	0.24	0.08	0.09
평균	22.444	5.043	2.998	64.041	0.964	2.163	0.723	0.336	0.236	0.08	0.095
표준편차	0.0833	0.0231	0.0079	0.2296	0.0184	0.0157	0.0048	0.0108	0.0052	0	0.0053
상대오차	0.371	0.458	0.263	0.358	1.907	0.724	0.668	3.199	2.188	0	5.548
신뢰구간	±0.060	±0.017	±0.006	±0.164	±0.013	±0.011	±0.003	±0.008	±0.004	0	±0.004

험자 오차(E_M), 그리고 비드 제작시 시간에 따른 실험자 오차(E_{Mt})에 의하여 발생하며 시료 처리 조건과 시간 조건의 변화로부터 각 오차를 다음과 같이

구하였다. 동일 비드를 형광분광기에 의하여 반복(10회, 8회) 실험으로부터 발생한 상대 오차는 분광기 고유의 측정 조건에 의하여 발생하는 기기 자체의

표준 시멘트의 비드를 1일에 10개 제작하여 분석한 결과

(무게%)

〈표 9〉

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1	22.22	5.02	2.99	63.70	0.93	2.17	0.72	0.32	0.23	0.08	0.09
2	22.33	5.03	2.98	63.75	0.93	2.15	0.72	0.33	0.23	0.08	0.09
3	22.41	5.03	3.00	64.00	0.95	2.18	0.72	0.29	0.24	0.08	0.09
4	22.45	5.06	3.00	64.06	0.94	2.19	0.72	0.32	0.24	0.08	0.09
5	22.42	5.08	3.01	64.27	0.95	2.18	0.72	0.34	0.24	0.08	0.09
6	22.39	5.06	2.99	64.19	0.95	2.18	0.72	0.31	0.24	0.08	0.09
7	22.37	5.04	3.00	64.19	0.94	2.17	0.72	0.33	0.24	0.08	0.09
8	22.46	5.09	3.00	64.18	0.94	2.17	0.72	0.30	0.24	0.08	0.09
9	22.37	5.08	3.00	64.10	0.94	2.18	0.72	0.33	0.23	0.08	0.09
10	22.29	5.06	3.00	64.21	0.94	2.17	0.73	0.32	0.23	0.08	0.09
평균	22.371	5.055	2.997	64.065	0.941	2.174	0.721	0.319	0.236	0.08	0.09
표준편차	0.0742	0.0242	0.0082	0.1959	0.0074	0.0108	0.0032	0.0152	0.0052	0	0
상대오차	0.331	0.478	0.275	0.306	0.784	0.494	0.439	4.778	2.188	0	0
신뢰구간	±0.053	±0.017	±0.006	±0.140	±0.005	±0.008	±0.002	±0.011	±0.004	0	0

표준 시멘트의 비드를 1일 1개 10회(12일 동안) 제작하여 분석한 결과

(무게%)

〈표 10〉

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1	22.33	5.01	2.99	63.78	0.93	2.15	0.72	0.34	0.23	0.08	0.09
2	22.30	5.02	2.99	63.82	0.94	2.17	0.72	0.31	0.24	0.08	0.09
3	22.31	5.05	2.99	63.76	0.95	2.19	0.71	0.32	0.23	0.08	0.09
4	22.51	5.04	2.99	64.28	0.93	2.18	0.72	0.32	0.24	0.08	0.09
5	22.43	5.02	2.99	63.85	0.95	2.17	0.72	0.31	0.23	0.08	0.09
6	22.36	5.02	3.00	64.39	0.95	2.20	0.72	0.31	0.24	0.08	0.09
7	22.33	5.07	3.00	64.06	0.95	2.17	0.72	0.31	0.23	0.08	0.09
8	22.45	5.06	3.01	64.14	0.96	2.20	0.72	0.32	0.23	0.08	0.09
9	22.49	5.08	3.02	63.78	0.94	2.16	0.72	0.32	0.24	0.08	0.09
10	22.32	5.01	2.99	64.00	0.97	2.20	0.72	0.32	0.24	0.08	0.09
평균	22.383	5.038	2.997	63.986	0.947	2.179	0.719	0.318	0.235	0.08	0.09
표준편차	0.0793	0.0257	0.0106	0.2263	0.0125	0.0179	0.0032	0.0092	0.0053	0	0
상대오차	0.354	0.511	0.353	0.354	1.322	0.822	0.440	2.890	2.243	0	0
신뢰구간	±0.057	±0.018	±0.008	±0.162	±0.009	±0.013	±0.002	±0.007	±0.004	0	0

오차(E_m)가 되며 〈표 7,11,12〉 95% 신뢰구간으로 매우 정밀 정확한 결과를 보여주고 있다. 따라서 분광기 자체는 시멘트 및 원료 분석을 위하여 매우 적절한 분석 장비라 판단된다. 동일 비드를 매일 1회

반복하여 측정된 결과〈표 8〉로 부터 기기의 시간에 따른 오차(E_t)를 구하였다. 또한 비드 제작시 실험자 상대 오차〈표9,11,12〉와 비드 제작시 실험자의 시간 오차〈표10,11,12〉를 아래의 식으로부터 구하였다

석회석, 규석 그리고 보크사이트의 정밀성 실험 결과

(무계%)

〈표 11〉

	CaO			SiO ₂			Al ₂ O ₃		
	1일 1개	1일 8개	1개 8회	1일 1개	1일 8개	1개 8회	1일 1개	1일 8개	1개 8회
1	84.12	82.64	84.11	82.82	83.83	82.73	90.52	91.31	90.08
2	84.29	83.17	84.11	84.19	85.56	83.22	88.8	91.09	90.10
3	83.37	83.12	84.00	79.82	84.43	83.04	90.73	89.10	90.25
4	82.35	82.96	84.06	82.79	80.14	82.75	91.27	92.69	90.21
5	83.62	82.91	84.10	85.91	84.68	82.64	86.48	87.58	90.39
6	83.28	82.52	84.02	82.81	80.75	81.66	90.08	90.02	90.57
7	83.09	82.29	84.05	81.66	80.94	82.01	89.73	91.43	90.55
8	82.43	84.60	84.04	83.92	85.75	82.73	88.50	90.40	90.41
평균	83.319	83.026	84.063	82.99	83.26	82.598	89.514	90.453	90.32
표준편차	0.7031	0.7042	0.0399	1.8029	2.2871	0.5165	1.5439	1.5754	0.1895
상대오차	0.844	0.848	0.048	2.172	2.747	0.625	1.725	1.742	0.210
신뢰구간	±0.588	±0.589	±0.003	±1.507	±1.912	±0.432	±1.291	±1.317	±0.158

철광석, 돌로마이트 그리고 석고의 정밀성 실험 결과

(무계%)

〈표 12〉

	Fe ₂ O ₃			MgO			SO ₃		
	1일 1개	1일 8개	1개 8회	1일 1개	1일 8개	1개 8회	1일 1개	1일 8개	1개 8회
1	75.93	73.3	74.03	38.39	38.06	38.37	55.25	55.15	55.11
2	75.61	75.26	73.81	38.34	38.84	38.12	55.34	55.22	55.12
3	74.89	74.76	74.31	38.46	38.27	38.44	55.50	55.17	55.11
4	72.04	75.03	73.41	38.18	38.03	38.70	55.18	55.08	55.08
5	74.23	75.79	73.61	37.69	38.22	38.17	54.75	55.34	55.13
6	75.28	74.67	73.55	37.87	37.74	38.39	55.22	54.96	55.14
7	74.02	73.33	73.90	38.40	37.79	38.37	55.02	54.82	55.11
8	75.24	75.49	74.30	38.53	38.11	38.40	55.12	55.03	55.24
평균	74.655	74.704	73.865	38.233	38.133	38.37	55.173	55.096	55.13
표준편차	1.2391	0.9317	0.3359	0.3007	0.3412	0.1763	0.2230	0.1615	0.0478
상대오차	1.660	1.247	0.455	0.787	0.895	0.460	0.404	0.293	0.087
신뢰구간	±1.660	±1.247	±0.455	±0.251	±0.285	±0.147	±0.186	±0.135	±0.040

각 원소의 오차 계산 결과는 〈표 13, 14〉와 같다.

$$E^2 = E_{In}^2 + E_t^2 + E_M^2 + E_{Mt}^2$$

$$E_{In}^2 + E_{In}^2 + E_t^2$$

$$E_{In}^2 + E_{In}^2 + E_M^2$$

$$E_{In}^2 + E_{In}^2 + E_{Mt}^2$$

시멘트 분석시 실험자에 의하여 발생하는 오차의

양은 매우 양호한 것으로 평가된다. 그러나 Na와 P의 경우 형광세기의 감도가 낮고 표준 시멘트에 포함된 농도가 적어 분석시 상대적으로 큰 오차를 유발할 수 있으나 절대적인 오차의 양은 매우 적은 것으로 판단된다. 따라서 표준 시멘트에 의한 오차 분석 결과로부터 X선 형광분석기에 의한 시멘트 분석은 매우 신뢰할 수 있는 것으로 판단된다. 또한 기기 자체의 오

표준 시멘트(211N)의 상대 오차 (%)

원소	E_{in}	E_t	E_M	E_{Mt}	E
Ca	0.262	0.244	0.157	0.178	0.430
Si	0.279	0.244	0.178	0.125	0.430
Al	0.496	0	0	0.181	0.528
Fe	0.410	0	0	0.222	0.466
Mg	1.575	1.075	0.157	1.064	2.189
S	0.507	0.517	0	0.657	0.978
K	0.727	0	0	0.033	0.728
Na	3.583	0	2.829	0	4.565
P	3.475	0	0	4.432	5.547
Ti	2.207	0	0	0.492	2.261
Mn	0	0	0	0	0

차를 감소 시키려면 측정시간을 증가시켜 S/N 비를 향상시켜야 할 것으로 판단된다. 원료의 오차 분석 결과(표 14), 실험자의 상대 오차가 다른 오차에 비하여 크며 이것은 원료의 비드 제작시 광물학적 특성에 의하여 용융점이 높아져 비드 제작이 매우 어려워지기 때문이다. 특히 규석, 보크사이트 그리고 철광석의 분석에서는 실험자의 상대 오차가 다른 오차에 비하여 상대적으로 크다. 따라서 신뢰성 있는 결과를 얻기 위하여 원료 처리의 기술 향상을 위한 연구가 계속 진행되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) 시멘트와 원료를 동시에 분석하기 위한 표준선 보다는 시멘트 표준선과 특정 성분을 분석하는 원료 표준선으로 분리하여 분석하는 것이 신뢰도와 효율면에서 매우 바람직하다.

2) 표준 시멘트(211N)의 오차 분석 결과 주원소(Ca, Si, Al, Fe)는 0.5%의 상대 오차 이내에서 분석되고 있으며 S, K는 1% 이내 그리고 Ti, Mg는 3% 내외에서 분석되었으며 P, Na는 5% 범위에서 분석되었다.

3) 각종 원료의 경우 규석은 3% 이내 그리고 철광석과 보크사이트는 2% 이내에서 분석되었으며 석회석, 돌로마이트, 석고는 1% 이내에서 분석되었다.

4) 오차원인 분석결과로부터 시멘트 분석에서는

원료의 상대 오차 (%)

시료명	원소	E_{in}	E_t	E_{Mt}	E
석회석	Ca	0.048	0.847	0	0.848
규석	Si	0.625	2.675	0	2.747
보크사이트	Al	0.210	1.729	0	1.742
철광석	Fe	0.455	1.161	1.095	1.660
돌로마이트	Mg	0.460	0.768	0	0.895
석고	S	0.087	0.280	0.278	0.404

기기 자체의 오차에 비하여 실험자에 의하여 발생하는 오차의 양은 매우 양호하였다.

5) 원료의 경우는 각종 원료의 광물학적 특성 차이에 의하여 비드 제작시 용융점과 용융 상태의 변화에 의하여 실험자 오차가 발생하는 것으로 사료되며 원료 처리에 관한 연구가 앞으로 진행되어야 할 것을 판단된다.

참 고 문 헌

1. B. Price, P. Platt, World cement, No.7, pp 292-293(1990).
2. D. Bonvin, G. Matula, World cement, No.9, pp 381-384(1990).
3. N. S. Robson, World cement, No.4, pp 126-129 (1991).
4. Ad v. Eenbergen, P. Wall, World cement, No.5, pp 42-45(1991).
5. W. Adamson, S. Yellpeddi, World cement, No.8, pp 28-29(1992).
6. M. A. Brady, B. J. Price, World cement, No.8, pp 24-26(1992).
7. D. Bonvin, A. Bapst, R. Yellepeddi, World cement, No.8, pp 11-12(1994).
8. B. Price, World cement, No.9, pp 54-57(1994).
9. "Sequential X-ray Spectrometer Operation Manual", Philips. Ltd.(1993).
10. "Software For XRF X44 Operation Manual", Philips. Ltd.(1993).
11. "X-ray Wavelengths And Two Theta Tables", Philips. Ltd.(1993).
12. "The Bead Cookbook", Philips. Ltd.(1990)