Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 33, No. 8 pp. 928~934, 1996.

X-선 형광분석법에 의한 포틀란드 시멘트의 정량분석

임헌진 · 백영봉 · 김도생 · 윤준수 · 이경원
국립기술품질원 요업기술원
(1996년 5월 7일 접수)

X-ray Fluorescence Analysis of Chemical Ingredients for Portland Cement

Hun-Jin Lim, Young-Bong Baek, Do-Saeng Kim, Jun-Soo Yun and Kyoung-Won Lee
Insititute of Ceramic Technology, NITQ
(Received May 7, 1996)

요 약

X-선 형광분석법을 사용하여 표준검정곡선법으로 시멘트 중의 주, 부성분들을 정량하고 습식법과 분석결과를 비교하였다. 이때, 표준시료 및 미지시료는 용융 케스트 비드법으로 준비하였다. 표준시멘트(227A372)의 오차분석결과 주성분인 CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 및 부성분중의 MgO, SrO는 상대오차가 1% 이내이었으며, 부성분중 SO_3, K_2O, TiO_2, Na_2O, P_2O_5 및 Mn_2O_3는 5% 이하의 상대오차를 가졌다. 부성분의 상대오차는 시료준비오차가 가장 큰 부분을 차지하였다. X-선 형광분석과 습식분석을 비교한 결과 시멘트 분석의 측정값간의 최대허용범위를 만족하므로, X-선 형광분석법을 시멘트 화학분석에 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 그리고, 기존의 습식법으로 분석하기 어려운 시멘트내에 존재하는 미량성분인 P_2O_5, SrO 및 Mn_2O_3 의 정밀정확한 분석 또한 가능하였다.

ABSTRACT

Quantitative analysis of each portland cement component was conducted by standard calibration method using X-ray fluorescence spectrometer. Standard sample and the unknown sample were prepared by fused cast bead method. In checking the errors of standard cement 227A372, the relative errors of constituents such as CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, and SrO were less than 1%, and the relative errors of constituents such as SO_3, K_2O, TiO_2, Na_2O, P_2O_5 and Mn_2O_3 were less than 5%. Sample preparation was mainly contributed to the errors. Compared with general wet chemical method, the results of X-ray fluorescence analyses were more precise and accurate. Moreover, it is possible to analyze precisely a little amount of the constituents such as SrO, Mn_2O_3 and P_2O_5, the analyses of which were very difficult using the wet chemical method.

Key words*: *Portland cement, Quantitative analysis, X-ray fluorescene spectrometer

1. 서 론

시멘트는 주성분이 실리카, 알루미나 및 석회를 함유하는 원료를 적당한 비율로 혼합하여, 그 일부가 용융하여 소결된 클링커에 적당량의 석고를 가하여 분말로 한 것으로써, 시멘트 제조시 원료의 혼합비율이 최종 시멘트 제품의 품질에 지대한 영향을 미치므로, 각 혼합 배치마다 함유 원소의 신속한 화학분석이 필요하다. 시멘트의 화학분석방법에는 습식법[1]이나, 원자흡수분광법[2], 유도결합 플라즈마 분광법[3], X-선 형광분석법[4] 등이 있다. X-선 형광분석법을 제외한 다른 분석방법들은 시료를 산처리하여 용액으로 만들어 각각의 원소를 정량함으로써 분석 시료의 전처리 과정이 복잡하고 많은 시간이 소요되며 동시에 분석할 수 없는 단점이 있다. 반면에 X-선 형광분석법은 분석시료의 전처리가 간편하고 여러 원소의 동시 분석 및 신속 분석이 가능하다는 장점을 가지나, 분말법 및 유리비드법 모두 건식의 화학분석법으로써 타 분석법에 비하여 분석오차가 클 가능성이 많으므로, 분석결과의 정밀정확성의 검증이 필요하다. 본 연구에서는 표준검정곡선법을 이용한 X-선 형광분석법으로 정량분석하고 KSL 5120의 시멘트 화학분석 방법에 의한 분석결과와의 비교를 통하여 X-선 형광분석법의 시멘트 분석에의 적용가능성을 검토하고자 하였다.

Table 1. Operating Conditions of XRF

Spectrometer	Rigaku (Model 3270)
Anode	Rh-target
Voltage	50 kV~50 mA
Beam path	Vacuum
Analyzing crystal	LiF(200) for Fe, Ti, Sr, Mn PET for Si, Al GE for Ca, S, K, P RX-40 for Mg, Na
Collimator	Coarse (550 μm)
Detector	Scintillation counter for Ti, Fe, Mn, Sr Gas flow proportional counter for Si, Al, Ca, Mg, K, Na, P, S
Pulse height analyzer	Base 10 V, Window 15 V

Table 2. Analytical Lines and Background

Element	Analytical line			Background (2θ)
	Line	Wavelength (Å)	Peak (2θ)	
Ca	Ca *Kα*	3.360	61.98	60.50
Si	Si *Kα*	7.126	109.04	110.50
Al	Al *Kα*	8.339	144.61	146.50
Fe	Fe *Kα*	1.937	57.50	56.50
S	S *Kα*	5.373	110.82	112.30
Mg	Mg *Kα*	9.889	14.34	16.00
K	K *Kα*	3.744	70.00	71.50
Ti	Ti *Kα*	2.750	86.18	85.50
Na	Na *Kα*	11.909	17.29	---
Sr	Sr *Kα*	0.877	141.18	142.50
P	P *Kα*	6.155	25.13	24.00
Mn	Mn *Kα*	2.103	62.95	61.50

2. 실험 방법

본 연구에서는 국산 시멘트 제품 2종과 NIST의 표준시료 2종을 분석 대상으로 선정하고 이들 시료내의 CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, SO_3, K_2O, TiO_2, Na_2O, SrO, P_2O_5, Mn_2O_3 등의 12성분에 대하여 표준검정곡선법으로 X-선 형광 정량분석을 하고 KSL 5120에 명시되어 있는 습식법과 분석결과를 비교하였다.

X-선 형광분석기로 Rigaku사의 3270을 사용하였으며, 작동조건은 Table 1과 같다. 표준시료와 분석시료를 유리비드로 제작하여 직경 25 mm의 sus mask가 부착된 시편 홀더에 장입하고 X-선 형광분석기(Rigaku 3270, Japan)를 사용하여 Table 2에 정리한 회절각과 바탕세기의 측정조건에서 20~80초간 X-선 강도를 측정하여 표준검량곡선을 작성하였다. 표준시료는 Table 3에 나타낸 NIST 시멘트 표준시료를 사용하였으며, 희석융제로는 $Li_2B_4O_7$, $LiBO_2$, $Na_2B_4O_7$ 등이 있으나 본 실험에서는 질량흡수계수가 작아 X-선 세기에 영향을 주는 매질효과(matrix effect)를 최소화시킬 수 있도록 무수 사붕산리튬(LiB_4O_7)을 400℃ 전기로에서 한 시간 이상 가열한 후 사용하였다.

표준시료 및 분석시료를 1000℃에서 30분간 강열한 다음 융제로 사용한 무수 사붕산리튬과의 비가 1 : 5(1.5 g : 7.5 g)가 되도록 균일하게 혼합하였다. 이들 혼합물을 백금도가니(Pt/5% Au)에 넣고 1150℃까지 승온시킬 수 있는 유리비드 제조장치(Claisse Fluxer Bis, Canada)를 사용하여 10분간 가열하여 지름 30 mm, 두께 3 mm 크기의 유리 비드를 제조하였다. 제조한 유리비드의 검정을 KSL 3316에 준하여 시험하였다[5]. NIST 시멘트 표준시료중 227 A 372 시료를 사용하여 6개의 유리비드를 제조한 후 다음의 식으로 질량검정을 한 결과 변동계수값(CV)이 0.02%로써 0.1%로 규정되어 있는 KSL 3316의 질량검정 기준치 이하의 양호한 유리비드임을 확인할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 검량곡선의 작성

일반적으로 X-선 형광 분석시의 정량분석을 위한 검량곡선은 표준시료 비교검량곡선법(standard sample comparision calibration curve method)을 널리 사용하고 있다. 특히 경량원소가 주성분이고 분석대상원소들이 인접하지 않아서 공존원소의 영향을 적게 받는 요업원료의 경우에는 매질효과(matrix effect)를 고려하지 않더라도 분석의 정확정밀도가 높다[6]. NIST 시멘트 표준시료중 CaO 검량선의 정확도를 떨어뜨리는 SRM 1887과 분석대상 표준시료로 사용한 227 A 372를 제외한 9종의 표준시료를 사용하여 CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, SO_3, K_2O, TiO_2, Na_2O, SrO, P_2O_5, Mn_2O_3의 12성분에 대하여 작성한 검량곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 각 검량곡선의 기울기 및 X-축의 절편값, 검량곡선의

Table 3. Chemical Compositions of Standard Reference Materials of Portland Cements

Constituents (wt%) / SRM Name	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MgO	K_2O	TiO_2	Na_2O
SRM 1880	63.14	19.82	5.03	2.91	3.37	2.69	0.91	0.25	0.28
SRM 1881	58.68	22.25	4.16	4.68	3.65	2.62	1.17	0.23	0.04
SRM 1884	64.01	23.19	3.31	3.30	1.67	2.32	0.51	0.16	0.13
SRM 1885	62.14	21.24	3.68	4.40	2.22	4.02	0.83	0.20	0.38
SRM 1886	67.43	22.53	3.99	0.31	2.04	1.60	0.16	0.19	0.02
SRM 1887	62.88	19.98	5.59	2.16	4.61	1.26	1.27	0.27	0.10
SRM 1888	63.78	20.86	5.35	3.18	3.16	0.71	0.56	0.29	0.14
SRM 1889	65.08	20.44	5.61	2.67	2.68	1.38	0.32	0.21	0.11
227 B 633	64.5	21.8	3.7	4.20	2.2	1.0	0.17	0.24	0.64
227 B 634	62.5	20.7	5.2	2.84	2.2	3.3	0.42	0.29	0.15
227 A 372	65.3	20.3	5.37	3.42	2.95	1.31	0.76	0.29	0.10

Constituents (wt%) / SRM Name	SrO	P_2O_5	Mn_2O_3	F	ZnO	Cr_2O_3	Cl	L.O.I.	Total
SRM 1880	0.06	0.29	0.08	0.10	0.01	--	0.02	1.38	100.28
SRM 1881	0.11	0.09	0.26	0.09	0.01	--	0.01	2.01	100.04
SRM 1884	0.048	0.12	0.11	(0.03)	(0.02)	(<0.01)	(0)	1.17	(100.05)
SRM 1885	0.037	0.10	0.12	(0.05)	(0.03)	(<0.01)	(0.02)	0.74	(100.19)
SRM 1886	0.11	0.025	0.013	(0.01)	(<0.01)	(<0.01)	(0)	1.73	(100.02)
SRM 1887	0.07	0.075	0.072	(0.11)	(0.01)	(<0.01)	(0.007)	1.49	(99.908)
SRM 1888	0.07	0.085	0.025	(0.02)	(0.01)	(0.01)	(0.015)	1.79	(100.05)
SRM 1889	0.20	0.15	0.24	(0.04)	(<0.01)	(0.01)	(0.002)	0.02	(100.04)
227 B 633	0.31	0.24	0.04	0.08	0.01	0.01	--	0.7	99.84
227 B 634	0.12	0.10	0.28	0.08	0.02	0.08	--	1.6	99.88
227 A 372	0.05	0.07	0.074	--	--	--	--	--	99.99

NOTE) L.O.I: loss on ignition

상관계수(R)와 이 검량곡선을 이용하여 시멘트 표준시료를 정량분석한 결과를 표준시료의 인증값(certified value)과 본 연구에서의 분석값과의 최대 편차값을 Brady 등의 결과[4]와 비교하여 Table 4에 정리하였다. TiO_2 및 P_2O_5를 제외한 성분들의 검량곡선의 상관계수 R값이 0.99 이상의 높은 직선도를 나타냄을 알 수 있으며, Brady 등[4]의 X-선 형광 분석의 최대편차결과와 비교하여 보면 미량성분의 오차범위는 본 실험의 결과가 보다 우수하였으나, 주성분인 CaO의 오차가 Brady의 결과보다 큼을 알 수 있다. 향후 CaO 성분의 분석 정확도를 향상시키기 위해서는 매질효과를 고려하여야 할 필요가 있을 것으로 생각된다. 그리고, 미량성분중에는 K_2O의 오차가 Brady 등[4]의 결과보다 상당히 큼을 알 수 있는 데, 그 이유에 대해서는 다음 절의 분석오차 검정에서 고찰하였다.

3.2. 분석오차 검정

X-선 형광분석시의 유발되는 분석오차(E_T)는 크게 시

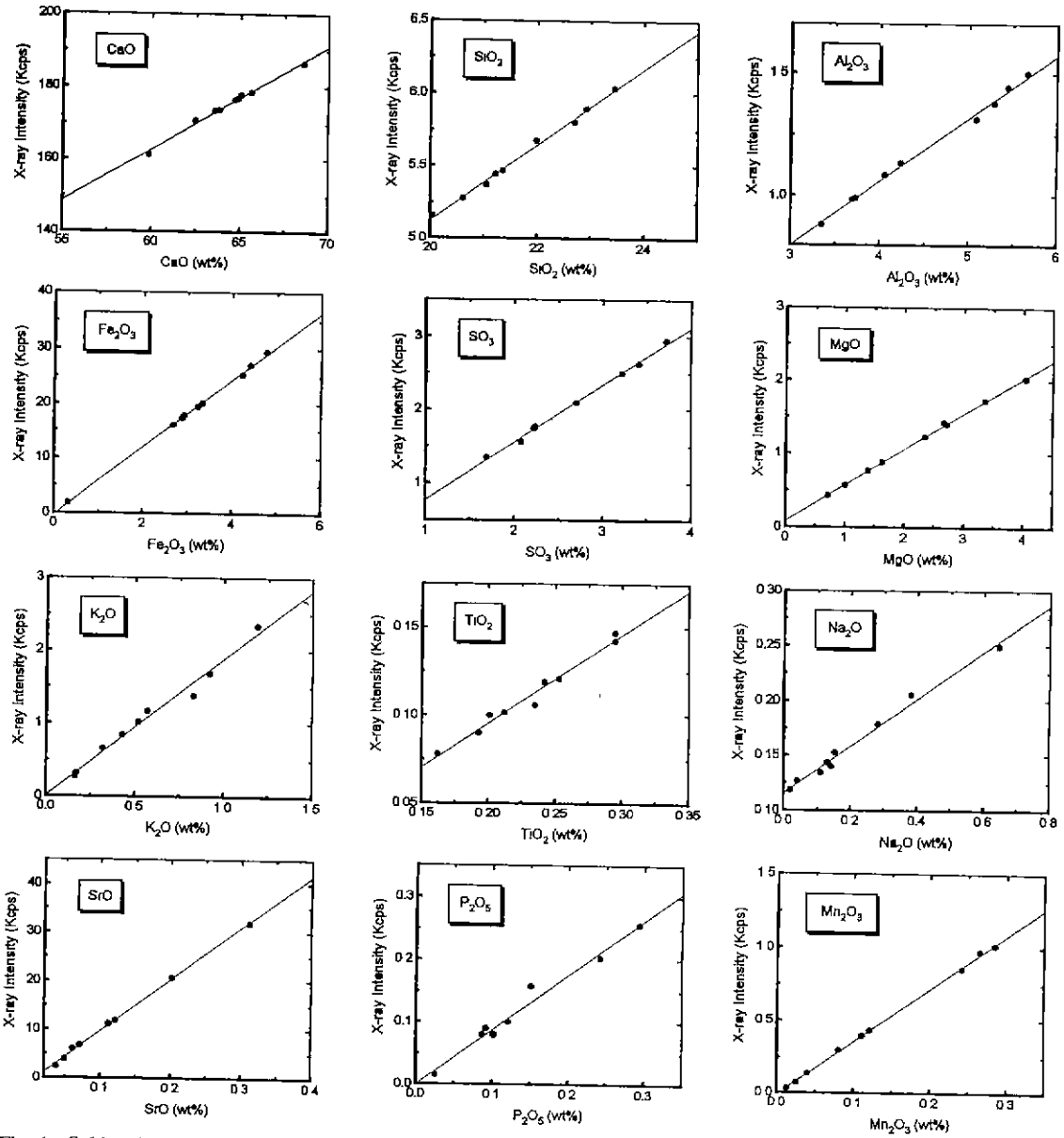

Fig. 1. Calibration curves for each constituent.

표준비과정에서 발생하는 오차(E_{SP}), 측정시의 기기 자체 오차(E_I), 측정시의 통계적 변동에 기인하는 계수 손실 오차(E_{CS})로 구분할 수 있다. 이 오차들은 오차의 전파 법칙(the law of propagation of errors)에 따라 다음 식으로 표시된다.

$$E_T^2 = E_{SP}^2 + E_I^2 + E_{CS}^2 \quad (2)$$

본 실험에서는 X-선 형광분석시의 오차검정을 위하여 NIST 시멘트 표준시료중 검량곡선 작성에 사용하지 않은 표준시료(227 A 372)를 오차검정시료로 선택하여 10개의 유리비드를 제작하였다. 제작된 10개의 유리비드를 각 1회씩 측정하여 각 성분의 X-선 강도를 Table 5에, 10개의 유리비드중 한개를 선택하여 10회 측정한 X-선 강도를 Table 6에 각각 나타내었다. Table 5의 변동계수는 시료준비과정에서 발생하는 오차(E_{SP}), 측정시의 기기 자체 오차(E_I), 측정시의 통계적 변동에 기인하는 계수

Table 4. The Constants of Calibration Curves

Constituents	Constants of Calibration Curves			Maximum Differences of the Certified Values	
	Slope	Intercept	R	This Work	Brady's Work[4]
CaO	0.3491	3.1993	0.9956	± 0.5	± 0.3
SiO_2	3.8044	0.5210	0.9973	± 0.2	± 0.2
Al_2O_3	3.8570	−0.0809	0.9981	± 0.10	± 0.2
Fe_2O_3	0.1629	0.0489	0.9994	± 0.10	± 0.10
SO_3	1.2730	0.0252	0.9982	± 0.10	± 0.1
MgO	2.0540	−0.1708	0.9995	± 0.10	± 0.1
K_2O	0.5251	0.0016	0.9912	± 0.15	± 0.05
TiO_2	1.9385	0.0156	0.9881	± 0.01	± 0.05
Na_2O	4.6113	−0.5303	0.9937	± 0.02	± 0.03
SrO	0.0094	0.0086	0.9993	± 0.01	± 0.05
P_2O_5	1.1122	0.0034	0.9875	± 0.03	---
Mn_2O_3	0.2750	0.0027	0.9996	± 0.01	---

Table 5. The Results of XRF Analyses for SRM 227 A 372 (10 Pieces) (unit: cps)

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MgO	K_2O	TiO_2	Na_2O	SrO	P_2O_5	Mn_2O_3
1	177420	5187.5	1421.2	20633	2214.0	739.3	1313.0	126.2	139.1	4043.3	58.5	268.0
2	177960	5209.4	1410.6	20771	2138.3	739.7	1283.2	131.2	135.5	4074.8	62.6	267.8
3	177720	5178.0	1424.2	20651	2063.8	733.3	1309.7	127.8	140.4	4143.7	64.9	264.8
4	177630	5207.3	1431.6	20662	2228.9	740.4	1297.0	129.6	136.2	4043.7	63.4	265.2
5	177840	5196.0	1417.3	20795	2161.0	745.8	1343.7	130.5	135.1	4072.0	66.2	264.6
6	177380	5184.5	1419.3	20615	2263.9	743.9	1316.2	122.8	135.9	4071.7	68.8	255.7
7	177630	5226.0	1408.1	20576	2288.2	742.4	1305.0	135.6	134.3	4124.4	60.9	267.9
8	177820	5199.7	1411.2	20538	2300.3	741.9	1325.5	130.7	139.3	4061.6	63.7	256.3
9	177590	5205.0	1431.1	20543	2333.8	746.3	1334.0	138.0	134.0	4068.1	63.5	258.8
10	177150	5200.2	1420.0	20481	2330.1	740.4	1302.7	128.7	132.7	4031.9	67.6	262.0
m	177614	5199.4	1419.5	20626	2232.2	741.3	1313.0	130.1	136.3	4073.5	64.01	263.1
σ	243.411	13.885	8.0906	99.907	88.990	3.7379	17.873	4.3511	2.5413	35.320	3.0581	4.7069
RSD	0.1370	0.2671	0.5700	0.4844	3.9866	0.5042	1.3612	3.3442	1.8652	0.8671	4.7776	1.7889

NOTE) σ: standard deviation, $\sigma=\sqrt{\frac{1}{(n-1)}\sum(x_i^2-m^2)}$

RSD: relative standard deviation, $\frac{\sigma}{m}\times 100$

손실 오차(E_{CS}) 모두를 포함하며, 한개의 유리비드를 10회 측정한 Table 6의 변동계수는 측정시의 기기 자체 오차(E_I) 및 측정시의 통계적 변동에 기인하는 계수 손실 오차(E_{CS})를 포함하는 오차를 나타낸다. 그리고, 측정시의 통계적 변동에 기인하는 계수 손실 오차(E_{CS})는 다음 식 (3)으로 계산이 가능하므로, Table 5와 Table 6의 결과로부터 각 분석오차를 구할 수 있다[7].

$$E_I=1/(M\times t)^{1/2} \quad (3)$$

여기서, M은 각성분의 10회 측정한 X-선강도의 평균값(단위 : cps)이며, t는 측정시간(단위 : sec)이다. Table 7에 각 분석오차의 계산 결과를 정리하였다. 시멘트의 주성분인 CaO 및 SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 성분의 분석오차는 약 0.6% 이내로 매우 양호함을 알 수 있다. 1% 이상의

Table 6. The Results of XRF Analyses for SRM 227 A 372 (10 Times) (unit: cps)

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MgO	K_2O	TiO_2	Na_2O	SrO	P_2O_5	Mn_2O_3
1	177610	5179.5	1413.9	20708	2160.9	744.5	1328.8	128.8	136.5	4079.2	67.2	261.3
2	177600	5205.3	1414.2	20720	2166.4	740.8	1342.1	130.2	135.0	4059.9	65.0	263.6
3	177580	5197.2	1415.8	20690	2171.1	743.0	1339.5	127.5	135.4	4056.0	66.1	263.5
4	177790	5177.9	1416.0	20735	2165.1	747.2	1341.0	126.3	138.3	4122.9	65.8	262.1
5	177620	5200.2	1428.2	20708	2149.5	735.9	1335.2	128.7	139.7	4031.9	67.7	265.4
6	177590	5184.8	1411.7	20750	2167.5	744.9	1337.5	126.0	139.3	4052.6	69.5	258.1
7	177730	5204.1	1420.3	20752	2172.4	741.3	1336.3	128.6	134.3	4111.5	68.0	250.3
8	177660	5195.8	1413.4	20736	2169.8	742.6	1340.6	133.8	136.8	4104.8	62.2	260.2
9	177660	5188.9	1423.0	20687	2165.8	742.0	1344.0	130.6	134.1	4049.1	64.3	266.2
10	177840	5170.2	1417.3	20795	2161.0	745.8	1343.7	126.5	135.1	4043.7	66.2	264.6
m	177668	5190.4	1417.4	20728	2165.0	742.8	1338.9	128.7	136.5	4071.2	66.2	261.5
σ	89.790	12.009	5.0762	32.746	6.6408	3.1665	4.6111	2.3856	2.0387	31.594	2.0710	4.6476
RSD	0.0505	0.2314	0.3581	0.1580	0.3067	0.4263	0.3444	1.8536	1.4941	0.7761	3.1283	1.7771

Table 7. The Results of the Error Calculation by the Rule of Propagation of Errors

Component	E_{SP} (%)	E_I (%)	E_{CS} (%)	E_T (%)
CaO	0.13	0.03	0.04	0.14
SiO_2	0.14	0.07	0.22	0.27
Al_2O_3	0.44	0.12	0.34	0.57
Fe_2O_3	0.45	0.03	0.16	0.48
SO_3	3.98	0.13	0.28	3.99
MgO	0.50	0.26	0.13	0.41
K_2O	1.32	0.14	0.31	1.36
TiO_2	2.78	1.22	1.39	3.34
Na_2O	1.13	0.63	1.35	1.87
SrO	0.39	0.70	0.35	0.89
P_2O_5	3.61	2.46	1.94	4.78
Mn_2O_3	0.19	1.12	1.38	1.79

분석오차를 내포하는 성분중의 SO_3, K_2O, Na_2O는 유리비드 제조시 휘발가능성이 높은 성분들로서 이로 인한 시료준비오차가 분석오차의 주된 원인으로 생각된다. 따라서, 이 오차를 줄이기 위해서는 보다 용융점이 낮은 융제 사용, 용융시간의 단축 등의 유리비드 제조 공정을 개선하여 감소시킬 수 있을 것으로 생각된다. 특히, K_2O 경우 앞서의 Table 4에서 분석값의 최대편차가 Brady 등[4]의 결과보다 약 3배 정도 큰 결과를 나타내었는데, Brady 등의 결과는 분말법으로 분석시료를 측정한 결과로서 유리비드 제조시의 용융과정이 필요가 없으므로, 알칼리 성분의 휘발을 방지할 수 있었기 때문으로 판단된다. 시멘트 원료중에 미량 존재하는 TiO_2, P_2O_5, Mn_2O_3는 시료준비 오차 및 계수 손실 오차가 오차의 주원인으로써 측정시간을 증가시키면 계수 손실 오차는 줄어들 수 있을 것으로 생각되지만, X-선 형광분석의 경우 시료내 0.01% 이하로 존재하는 미량성분의 경우에는 형광세기의 감도가 낮음으로 인하여 분석오차가 증가하는 현상은 피할 수 없다. 그러나, Table 4 및 Table 7의 결과를 종합하여 보면 본 연구에서 작성한 검량곡선들을 실제 시멘트의 화학분석에 적용하여도 신뢰성있는 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. 습식법과 X-선 형광분석법의 화학분석 결과 비교

시멘트 표준시료 1884와 227 A 372 및 국내 2개회사의 시멘트 제품의 X-선 형광 분석 및 습식분석 결과를 비교하여 Table 8에 정리하였는데, 시멘트의 주성분인 CaO와 SiO_2의 경우 소수점 첫째자리에서 그외의 미량성분에서는 소수점 둘째자리에서 참고값과 측정값간의 오차가 발생함을 알 수 있다. 그러나, 이 오차는 KSL 5120의 포틀랜트 시멘트 화학분석방법의 시험값간의 최대차의 허용범위를 만족하고 있으며[1], 또한, 시판 시멘트 제품 역시 KSL 5120에 명시된 시험값간의 최대차의 허용범위를 만족한다. 따라서, 유리비드의 X-선 형광분석법으로 X-선의 세기를 측정하고 표준검량곡선법으로 성분 결과를 구함으로써 보편화되어 있고 한국공업규격으로 적용하고 있는 습식법과 비교하여 시험값의 허용범위를 만족하는 시험값을 얻을 수 있었다. 즉, X-선 형광분석법을 이용하여 일반 습식법보다 신속하게 신뢰

Table 8. The Comparison of Analytical Results according to Analytical Methods (unit: wt%)

		CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MgO	K_2O	TiO_2	Na_2O	SrO	P_2O_5	Mn_2O_3
SRM 1884	REF	64.01	23.19	3.31	3.30	1.67	2.32	0.51	0.16	0.13	0.048	0.12	0.11
	SC	63.96	23.20	3.27	3.27	1.73	2.32	0.53	0.16	0.12	0.045	0.11	0.11
	S-DIF.	−0.05	+0.01	−0.04	−0.03	+0.06	0	+0.02	0	−0.01	−0.003	−0.01	0
	WET	64.03	23.29	3.41	3.28	1.67	2.21	0.53	--	0.12	--	--	--
	W-DIF	+0.02	+0.01	+0.01	−0.02	0	−0.11	+0.02	--	−0.01	--	--	--
227 A 372	REF	65.3	20.3	5.37	3.42	2.95	1.31	0.76	0.29	0.10	0.05	0.07	0.074
	SC	65.2	20.3	5.39	3.43	2.87	1.35	0.70	0.27	0.10	0.05	0.08	0.075
	S-DIF.	−0.1	0	+0.02	+0.01	−0.08	+0.04	−0.06	−0.02	0	0	+0.01	+0.001
	WET	65.1	20.3	5.46	3.29	2.78	1.27	0.74	--	0.09	--	--	--
	W-DIF	−0.2	0	+0.09	−0.13	−0.17	−0.04	−0.02	--	−0.01	--	--	--
A Co.	WET	64.2	20.6	5.02	3.15	1.78	2.47	0.83	0	0.16	--	--	--
	SC	64.1	20.5	4.90	3.07	1.89	2.58	0.69	0.29	0.16	0.04	0.18	0.20
B Co.	WET	62.6	21.3	5.36	2.87	2.23	3.13	1.02	--	0.08	--	--	--
	SC	62.5	21.1	5.36	2.83	2.16	3.27	0.95	0.31	0.09	0.05	0.11	0.13

NOTE) REF: SRM Value
SC: Value from Standard Calibration Method
WET: Value from WET Method
S-DIF: Difference of SC Method from SRM Value
W-DIF: Difference of WET Method from SRM Value

성있는 시멘트의 성분분석을 할 수 있을 것으로 기대된다. 그외 습식법으로 화학분석이 어려운 SrO, P_2O_5, Mn_2O_3 등의 미량성분에 대하여도 X-선 형광분석법은 정밀정확한 분석이 가능한 것으로 판단된다.

4. 결 론

X-선 형광분석기를 사용하여 표준검정곡선법으로 시멘트 중의 주, 부성분들을 정량하고 습식법과 분석결과를 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 표준시멘트(227A372)의 오차분석결과 주성분인 CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 및 부성분중의 MgO, SrO는 상대오차가 1% 이내였으며, 부성분중 SO_3, K_2O, TiO_2, Na_2O, P_2O_5 및 Mn_2O_3는 5% 이하의 상대오차를 가졌다. 부성분의 상대오차는 시료준비오차가 가장 큰 부분을 차지하였다.

2. X-선 형광분석과 습식분석을 비교한 결과 시멘트 분석의 측정값간의 최대허용범위를 만족하므로, X-선 형광분석법을 시멘트 화학분석에 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 한국공업규격의 명시된 성분이외의 시멘트내에 존재하는 미량성분인 SrO와 Mn_2O_3 및 함유량 0.1 wt% 이상인 P_2O_5의 분석결과도 정밀정확하였다.

REFERENCES

1. 한국공업규격 KSL 5120, "포틀랜트 시멘트의 화학분석 방법," 1994.
2. A.P.D'silver and V.A. Fassel, "Analytical Applications of X-ray Excited Optical Fluorescence," *Anal. Chem.*, **43**(11), 1406-1410 (1971).
3. B. Casetta, A. Giaretta and G. Mezzacasa, "Determination of Rare Earth and Other Trace Elements in Rock Samples by ICP-Mass Spectrmetry: Comparison with Other Techniques," *Atomic Spectroscopy*, **11**(6), 222-228 (1990).
4. M.A. Brady et al., "The Rapid analysis of Cement to ASTM: C-114," *World Cement*, **8**, 24-26 (1992).
5. 한국공업규격 KSL 3316, "내화벽돌 및 내화 모르타르의 형광 X-선 분석 방법," 1993.
6. H. Bennett and G.J. Oliver, "Decomposition of Samples by Fusion," pp. 67-93 in XRF Analisis of Ceramics, Minerals and Allied Materials, John Wiley & Sons, England, 1992.
7. E.P. Bertin, "Introduction to X-ray Spectrometric Analysis," Plenum Press, New York and London, 1978.