

형광X-선 분석법

鄭 光 龍

< 目 次 >

I. 개요
II. 원리 및 장치
1. 연속 X-선
2. 특성 X-선
3. X-선관
4. 분광기
5. 검출기
III. 분석방법
1. 검정곡선
2. 수학적 방법
IV. 응용
1. 비파괴분석
2. 파괴분석
V. 결과 및 고찰

I. 개요

형광X-선분석법(X-ray fluoresce spectrometry)은 산업의 발달과 더불어 대형화되고 다양화된 제철, 비철제련, 금속가공, 유리공업 등에서 널리 사용되고 있으며 또한 공정관리, 품질보증을 위한 분석방법으로도 요구가 증대되고 있다. 아울러 신제품 및 신공정 개발에 관한 연구를 뒷받침하기 위한 정밀하고 정확한 화학분석에도 많이 이용되고 있으며 유럽이나 일본등에서는 고대유물의 분석에 적용하여 많은 성과를 거두고 있다.

여러 가지 분석방법 중에서 시료를 용액으로 처리하지 않고도 분석할 수 있고 원자번호 7번인 불소(F)에서 원자번호 92번인 우라늄(U)까지 전 원소를 미량까지 정확하게 분석할 수 있는 형광X-선분석법은 1895년 독일의 Rontgen이 진공관에서 전자의 충격에 의한 방전을 사진 에멸전에 노출시켜서 발견하였다. 1913년 Moseley는 원자번호와 파장의 관계에 관한 실험을 하여 $v = c(Z - \sigma)^2$ 을 유도하였다. 여기서 V 는 주파수이고, Z 는 원자번호이며 c 와 σ 는 상수이다. 1920년대에는 von Heveley등은 화학분석에 특성 X-선을 이용하였고, 1932년에는 적당한 표준물질을 이용하여 ppm의 농도까지 측정하였다.

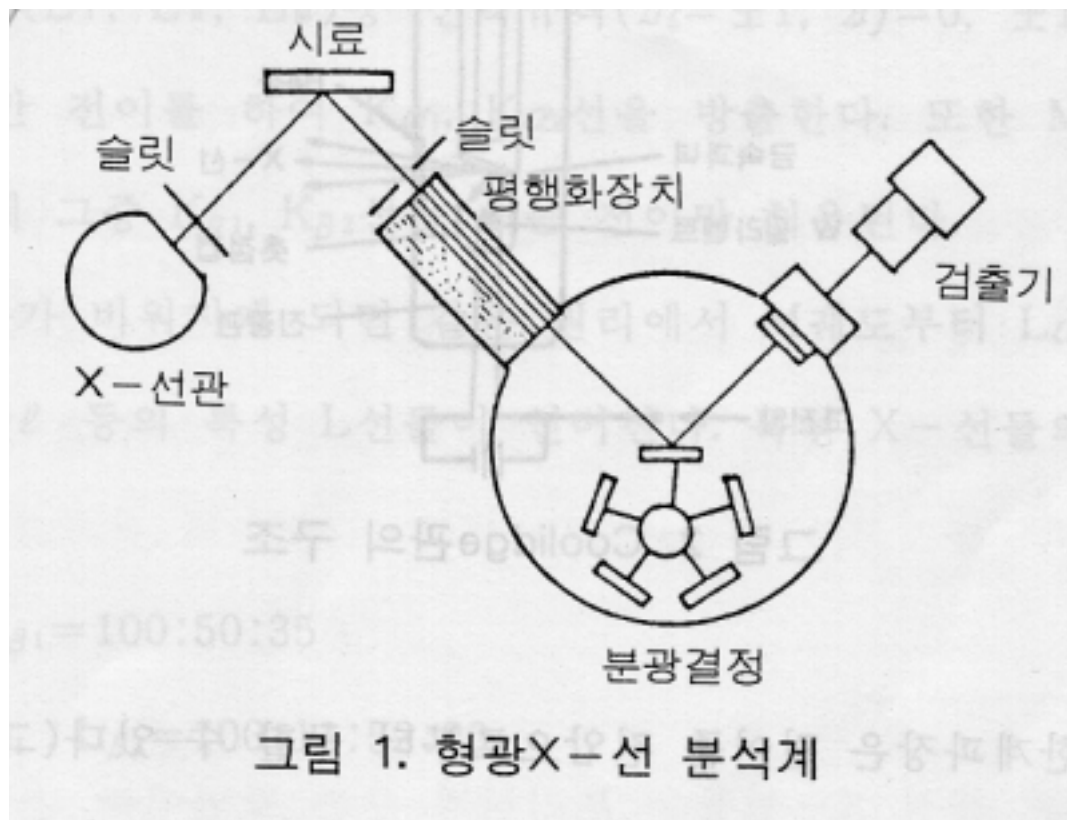
최근 분석기기의 발달과 더불어 각 분야에서 요구되는 분석장치가 대형화되고 다양화 되어 가는 추세이다. 소량의 시료로서 많은 원소의 함량을 단시간내에 동시 분석이 가능한 형광X-선분석기는 고대청동유물의 성분분석에 적합하다.

XRF는 초기의 장치는 안정성, 정확도, 또는 조작성 면에서 꼭 만족할 수 있는 장치는 아니었으나 그후 장치의 개량, 높은 출력과 안전성있고 밀폐된 X-선과, 분석용 단결정, 감도가 좋은 비례계수기, 섬광계수기, 고체상태 계수기 등의 검출기가 개발

되고, 특히 컴퓨터의 이용으로 안전성, 정확도 검출한계의 향상 뿐만 아니라 조작의 자동화, 공존원소 보정의 자동화 등과 분석결과를 공장으로 전송할 수 있게 되어서 현재로는 여러 금속공업의 분석에서 극히 중요한 위치를 차지하고 있는 것은 다음의 이점을 갖기 때문이다.

- ① 금속 또는 분말시료의 경우 중요한 것은 비파괴분석으로 시료제조가 용이하고 신속하다.
- ② 동시에 많은 원소의 분석이 가능하고 분석기간이 짧다.
- ③ 재현성이 우수하여 분석자에 따른 오차가 들어가지 않는다.
- ③ 작동이 용이하고 한 번 시스템이 되면 미숙련자일지라도 정확도가 좋은 분석을 할 수 있다.
- ③ 원자흡수분광법이나 유도결합플라즈마분석법에 비하여 분석비용이 저렴하다.

형광X-선분석기는 그림 1에서 보는 바와 같이 X-선관과, 시편노출장치, 분석용 결정판, 검출기로 구성되어 있다. X-선관에서는 걸어준 전압에 따른 최소파장에서 부터 연속X-선이 방출되어 시료에 있는 원소들을 들뜨게하여 특성 X-선을 내게 한다. 이 특성 X-선들을 분석용 결정판에서 Bragg의 회절식($n\lambda=2d\sin\theta$)에 의하여 파장 별로 분광되어 검출기에서 검출되는데 그 파장은 시료중의 존재원소를 정성적으로 알아내고, 특성 X-선의 세기를 측정하여 표준물의 그것과 비교하여 정량분석한다. 또한 대중채널의 도입으로 동시에 존재원소 전부를 분석 할 수 있다.



Ⅱ .
원 리
및 장
치

연
속 X-
선

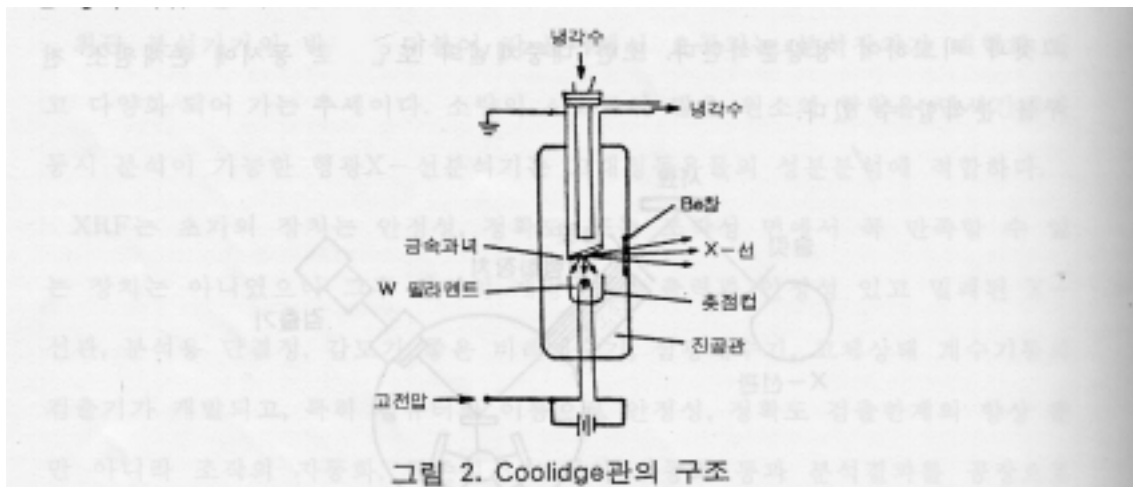
새
원소의
특 성

X-선을 얻기위하여 연속적인 1차 X-선을 사용하는데 연속 X-선은 Coolidge관으로 잘 알려진 진공관을 이용하여 얻는다. Coolidge관은 그림 2와 같은 음극의 필라멘트가 가열되어 방출되는 열전자가 양극의 금속과녁을 때려줄 때 원소의 전자이동 뿐 아니라 원자핵과의 충돌에 의한 전자에너지의 전부 또는 부분적인 손실이 일어나므로 나오는 X-선과 제동복사라 부르는 연속적인 것이 얻어진다.

연속 X-선의 최소 한계파장은 Duane-Hunt식

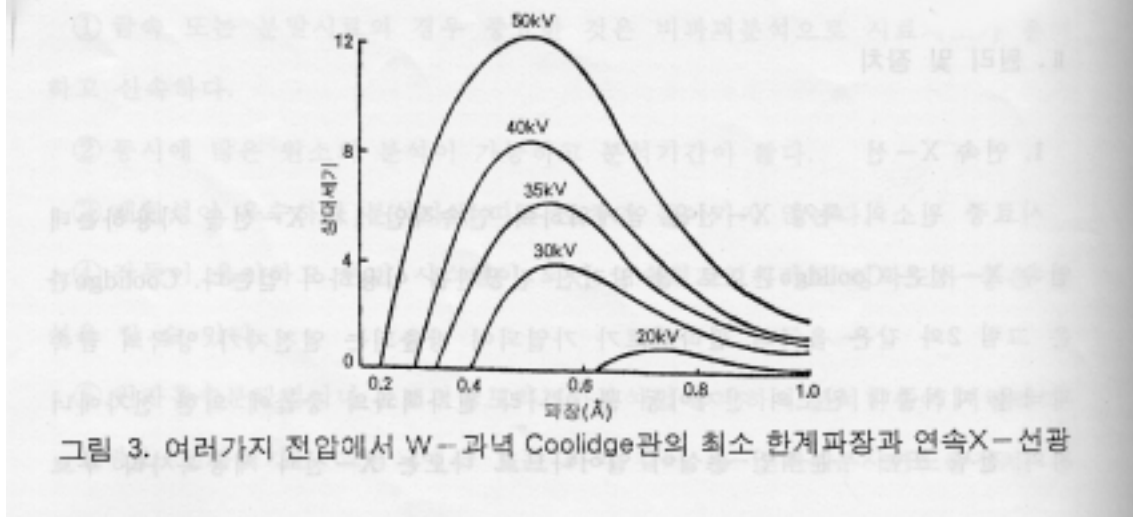
$$V_e = hc/\lambda_m$$

으로 나타낼 수 있고 여기서 V는 관에 걸어준 최대전압이고 e는 전자전하, c는 광속도, λ_m 은 최소한계파장, h는 plank상수로서 다음과 같은 관계가 성립된다.



$$\lambda_m = 12,395/V$$

위식에서 최소 한계파장은 걸어준 전압으로부터 구할 수 있다(그림 3).



2. 특성X-선

특성 X-선은 다음 과정에 의하여 발생된다. 전자, X선 광자, 또는 높은 에너지

의 양자가 원자를 때려 내부궤도에 있는 전자를 쫓아내고, 다음에는 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ 초 간에 원자내부의 재조정이 일어나 비어있는 전자궤도가 바깥궤도에 있는 전자로 채워지면서 두 궤도 사이의 전자에너지 차에 해당하는 X-선 광자를 동시에 방출 하면서 얻어진다. 즉, K궤도에 있는 전자가 비어지게 되면 L궤도나 M궤도에 있는 전자가 전이하게 되는데 L궤도에 에너지 차이가 조금나는 세가지 에너지 준위(L I, L II, L III) 중 선택규칙($\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$)에 의하여 L II와 L III 의 전자만 전이를 하여 $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ 선을 방출한다. 또한 M궤도에는 5가지 다중도가 있는데 그중 $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$ 선을 내는 전이만 허용된다.

L궤도의 전자가 비워지게 되면 같은 원리에서 M궤도부터 $L_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 2}$, $L_{\beta 1}$, $L_{\beta 3}$, $L_{\beta 4}$, $L_{\beta n}$, L_{γ} , L_{ℓ} 등의 특성 L선들이 얻어진다. 특성 X-선들의 상대적 세기는 다음과 같다.

$$K_{\alpha 1} : K_{\alpha 2} : K_{\beta 1} = 100 : 50 : 35$$

$$L_{\alpha 1} : L_{\alpha 2} : L_{\beta 1} : L_{\beta 2} = 100 : 11 : 52 : 20$$

$K_{\alpha 1}$ 선이 원소마다 가장 세기가 크기 때문에 보통 이선으로 분석하는데 무거운 원소에서는 $K_{\alpha 1}$ 광자를 방출 시키려면 높은 전압을 걸어 주어야 하며, 또한 방출된 X-선도 파장이 짧아 분광시키기가 어려워서 K선 대신에 L선을 이용한다.

3. X-선관

원소의 특성 X-선을 발생시켜 주기 위한 제1차 X-선은 X-선관에서 얻는다. 보통은 Coolidge관을 개량하여 사용하는데 음극은 텅스텐 필라멘트로 열전자를 방출 시키고 양극인 과녁물질로는 W를 위시하여 Cr, Cu, Mo, Pt, Ag, Fe 또는 Co를 사용하고 근래에는 Rh를 많이 사용하고 있다. W는 용융점이 대단히 높고 열전도가 커서 냉각수로 식히기로 식히기가 용이하고 무거운 원소로서 세기가 큰 1차 스펙트럼을 낼 뿐 아니라 내열성이나 기계적인 성질이 매우 좋고 높은 전압, 큰 전기용량을 견어줄 수 있어서 원자번호가 큰 무거운 원소들의 특성 X-선 발생에 적당한 광원으로 이용된다.

한편 파장이 긴 X-선을 방출하는 것은 원자번호의 가벼운 원소들을 여기시키기 위하여는 내열성, 기계적인 성질 때문에 제한받기는 하지만 장파장대의 세기가 큰 연속 X-선을 내주는 Cr을 많이 사용하고 있다.

Rh과녁은 단파장에서 장파장까지 큰 연속 X-선을 내므로 W과 Cr과녁을 교대로 사용하는 대신에 많이 사용되고 있다. 열적, 기계적 성질이 좋으며 무거운 원소와 가벼운 원소가 공존되어 있는 다량의 시료를 신속히 분석할 경우에 많이 이용된다.

4. 분광기(Spectrometer)

시료에서 방출된 특성 X선들을 분리시켜 주는 방법에는 파장분산법과 에너지 분산법이 있다. 보통 Bragg의 회절식($n\lambda=2d\sin\theta$)이 적용되는 파장 분산형의 하나인 단결정법이 널리 이용되고 있다.

결정에서 층간의 거리 즉 d 값이 회절될 수 있는 입사 스펙트럼의 입사각을 파장에 따라 결정하여 주고 파장차 $\Delta\lambda$ 에 대한 회절각간의 $\Delta\theta$ 를 나타내는 분산능 $\Delta\theta/\Delta\lambda$ 을 조정하여 주는 역할을 한다. d 값이 큰 결정은 장·단파장 모두를 회절시킬 수는 있지만 분산능력과 회절효율이 적으므로 스펙트럼의 파장에 따라 적당한 d 값을 갖는 결정을 선택한 것이 바람직하다.

5. 검출기(Detector)

X-선을 포함한 β -선, γ -선 등과 같은 높은 에너지의 전자가 복사선을 검출하는 방법에는 사진 에멀전의 흑화도를 이용한 사진 필름법, X-선이 기체에 흡수되었을 때 생기는 이온전류를 측정하는 Geiger-Muller 또는 비례계수기 방법, X-선이 적당한 인광체에 흡수될 때 방출하는 섬광을 측정하는 방법, 반도체에 의한 방법 등으로 생각 할 수 있다.

가. 사진 검출법

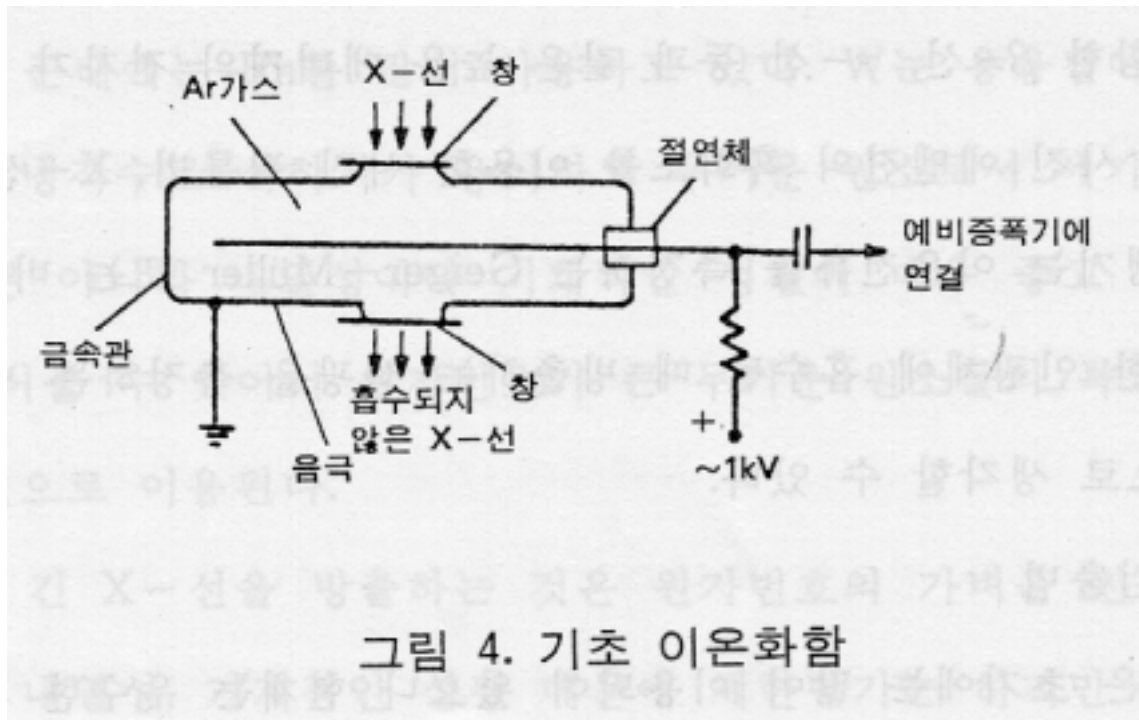
사진 검출법은 초기에는 많이 이용되어 왔으나 현재는 우수한 검출기들이 많이 개발되어 사용되지 않지만 X-선 회절용 카메라, 금 속의 결점의 검출 등에 아직도 이용된다.

나. 비례계수기

X-선(α, β, γ -선)은 물질과 작용하여 전자와 양이온을 생성하는데 이온쌍에 의하여 전류를 흐르게 하여준다. 이런 검출기에는 이온화함, Geiger-Muller관, 비례계수기 등이 있다.

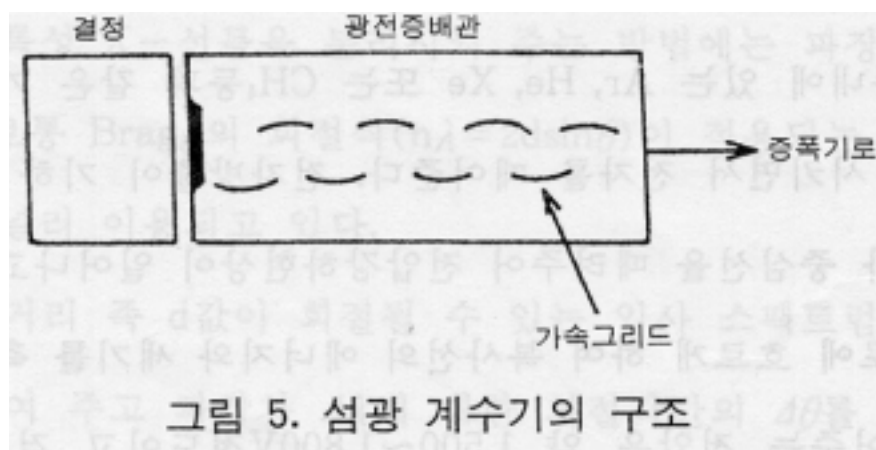
그림 4의 중심선에 높은 전압을 걸어 주고 창을 통하여 높은 에너지와 광자가 입자되면 통내에 있는 Ar, He, Xe 또는 CH_4 등과 같은 기체분자와 충돌하여 기체를 이온화 시키면서 전자를 떼어준다. 전자방출이 기하 급수적으로 증가하여 10^4 개 정도가 중심선을 때려주어 전압강하현상이 일어나고 펄스 크기가 다른 전류를 전자회로에 흐르게 하여 복사선의 에너지와 세기를 측정하게 한다.

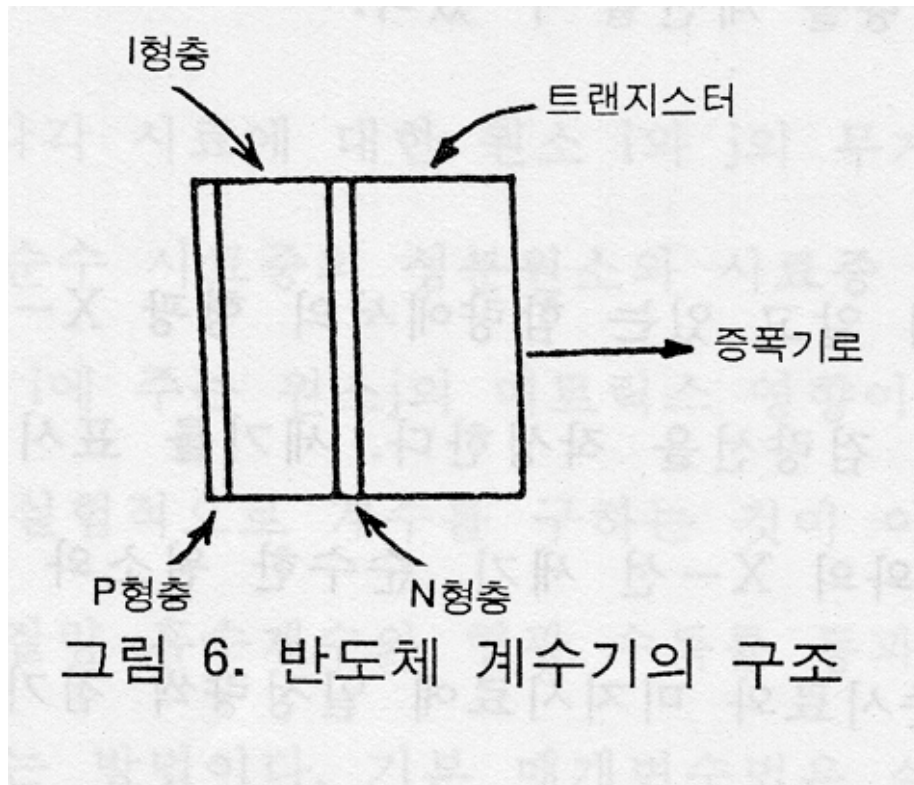
중심선에 걸어주는 전압은 약 1,500~1,800V 정도이고 검출기내 기체는 P-10gas($\text{Ar}90\sim\text{CH}_410$)와 P-20gas($\text{Ar}80\sim\text{CH}_420$)가 많이 사용되고 있다.



다. 섬광계수기

그림 5과 같이 구성되어 있고 높은 에너지의 광자가 입사되면 섬광체는 가시광을 방출한다. 이 가시광이 광전효과가 좋은 알칼리 금속 등으로 만들어진 음극표면에 흡수되어 전자를 발생시켜 준다. 이때 생긴 전자는 증배관인 다이노(dynode)라고 불리는 가속그리드(grid)를 거쳐 대폭 증배된 전자들이 양극에 모여 전류를 흐르게하여 측정된다.





라. 반도체 계수기

새로운 형의 검출기로서 리튬이 확산된 규소나 게르마늄의 단결정반도체 물질로 만들어졌으며 그림 6에서 보는 바와 같이 X-선 광원에 면한는 P형, 중간층의 I형, 뒷층의 N형으로 구성되어 있다.

X-선 광자가 중간층에 입사되면 양의 전자홀(electron-positive hole)쌍이 형성되어 앞 뒷층으로 대단히 빠르게 이동함으로써 전류펄스가 생긴다.

검출감도는 비례계수기나 섬광계수기보다 좋으나 습기에 의해 영향을 많이 받아 작동시나 보관상 문제점이 많다.

III. 분석방법

정석분석은 측각기를 범위에 걸쳐 연속적으로 주사하여 나타나는 피크의 2θ를 읽어서 원소의 존재유무를 확인한다. 원소마다 많은 수의 특성 X-선이 방출되어 결정에 의해 회절도 1차뿐 아니라 2차, 3차 등이 회절이 생겨서 복잡한 스펙트럼이 나타나므로 어떤 피크를 판독하려면 방해하는 다른 피크들을 검토하여야 한다. 즉 원소의 특성 X-선 하나만으로 단정하지 않아야 하고 다른 피크들을 읽어서 확인하여야 한다.

정량분석은 보통은 표준물질을 사용하여 얻은 검정곡선으로 미지시료를 분석하는데 매트릭스 영향 때문에 적당한 직선의 곡선이 얻어지지 않은 때도 있다. 근래에는

컴퓨터의 개발과 응용으로 매트릭스 영향, 원소 상호간의 방해, 피크간의 중복이나 방해 등을 자동으로 보정하고 계산하여 주므로써 시료의 X-선 세션 세기로부터 직접 함량을 계산할 수 있다.

1. 검정곡선

표준물질을 이용하여 알고 있는 함량에서의 형광 X-선 세기를 측정하고 이세기를 함량에 대하여 검량선을 작성한다. 세기를 표시할 때 몇가지 방법으로 하는데 직접 해당원소와의 X-선 세기, 순수한 원소와 해당원소의 X-선 세기의 비, 또는 모든 표준시료와 미지시료에 일정량씩 첨가하여 준 적당한 원소의 X-선 세기와의 비 등을 하여준다.

보통 검량곡선을 그려보면 직선이 아닌 곡선이 얻어지게 되는데 이는 자체 흡수 또는 다른 성분들에 의한 매트릭스 영향 등 때문이다. 이 영향들을 최소한으로 줄이기 위하여 사용하는 표준물질은 조성이 가능한 시료와 같게 해주어야 하고 자체 흡수를 줄이기 위해서는 적당한 희석제를 사용하여 농도를 묽게 하여 주는 것이 좋다.

적당한 표준물질이 없을 때는 시료 자체에 분석하고자 하는 성분원소를 일정량씩 가하여 만든 시편으로 검정곡선을 그리고 이로부터 잔류상수(residual content)를 구하기도 한다.

2. 수학적 방법

검정곡선 작성은 시간적으로 오래 걸리고 매트릭스 영향등과 같은 영향을 받아서 직선을 얻기가 곤란한 경우가 있다. 근래에는 컴퓨터의 개발로 수리적인 처리에 의한 직접 함량을 계산할 수 있게 되었다. 수리적인 방법에는 실험계 수법과 기본 매개변수법이 있다. 실험계수법은 한 원소에 대한 공존하는 다른 원소들이 매트릭스 영향을 표시하여 주는 계수를 표준물질에서 실험적으로 구한 다음 이 계수를 시료에 적용하여 함량을 계산한다. 기본식은 다음과 같으며,

$$R_i = C_i / \sum_{j=1}^n a_{ij} C_j$$

위식에서 C_i 와 C_j 는 각각 시료에 대한 원소 i 와 j 의 무게분율이 되며, R_i 는 바탕세기를 각각 보정한 순수 시료중의 성분원소와 시료중 i 원소의 상대세기가 된다. 실험계수 a_{ij} 는 원소 i 에 주는 원소 j 의 매트릭스 영향이다.

기본 매개 변수법은 실험적으로 계수를 구하는 것이 아니라 X-선 형광세기에 미치는 변수들 즉, 질량 흡수계수와 형광 수득률 등과 같은 매개변수로부터 매트릭스 영향을 보정하는 방법이다. 기본 매개변수법은 실험 계수법보다 더 일반적인 방법이지만 이 방법은 매개변수에 의해 분석결과의 정확도가 영향을 받는 단점이 있다.

IV. 응용

형광X-선분석법은 시료의 종류, 물리적상태, 농도범위, 원소 등에 대해 응용범위가 대단히 넓은 분석법이다.

고고유물의 XRF분석 응용은 유물보존의 특성상 어떠한 형태의 시료채취도 불가능하므로 무엇보다도 우선 시료의 채취없이 유물의 직접적인 손상이 없는 비파괴분석으로 정성 및 반정량 분석이 가능하다. 따라서 청동유물의 분석에 적합하며 표면이 고온 금속유물이나 자기의 유약성분, 유리, 토기, 안료분석(벽화,패불, 단청) 등의 분석에 응용되고 있다.

문화재연구소 보존과학실에 설치되어 있는 형광X-선분석기 시료실은 비파괴분석시 요구되는 유물의 크기에 제약을 받지 않도록 특별 제작되었으며 시료실의 크기는 600mm×600mm×600mm이므로 대형 유물의 여러 부위의 분석이 가능하다.

파괴분석이 가능한 고고유물은 정량분석을 할 수 있으며 정량분석시 요구되는 시료의 전처리 과정은 매우 중요하다. XRF 분석 오차는 sample전처리에 있다고 하여도 과언이 아니며, 시료표면에 이물질이 오염되어 있으면 X-ray에 의한 정상 Exciting과 다르게 Excite된다. Crack가 거친 표면이 오차의 요인으로 표면과 내부의 조성이 다르기 때문이다. 또한 Diameter가 너무 크거나 작으면 감도에 영향을 주므로 32~45 μ m가 적당하다.

1. 비파괴분석

문화재의 손상 및 파손이 전혀없이 비파괴적인 분석이 가능하다. 주로 표면이 고온 청동유물의 분석이 용이하고 석기, 토기, 도자기, 유리, 벽화 및 안료분석 등에 광범위하게 사용된다. 특히 분석 원소의 파장이 긴 경우 표면의 거친 정도에 따라 X-선 세기가 급격히 변한다. 따라서 파장이 짧은 X-선 측정에는 100 μ m 정도의 표면안마와 파장이 긴 X-선의 경우 30~50 μ m 정도의 표면안마가 필요하다. 특히 주석-납-안티몬 같은 연한 합금인 경우 주름이 잡히므로 주의해야 한다.

2. 파괴분석

고대유물의 시료채취가 가능한 흑요석, 토기, 자기편 등의 시편을 수습하여 보다 정확한 정량분석을 할 수 있다.

가. 분말시료

시료가 분말인 경우 입자크기가 고체의 경우와 마찬가지로 표면의 거칠기가 중요하다. 시료의 적당량을 채취하여 분쇄기에서 분쇄하여 보통 300메시 정도

로 한다. 시료는 시료용기에 올려놓든지 펠릿으로 만들어 사용한다. 성형이 잘 되지 않는 시료에는 적당한 결합제를 균일하게 혼합한 다음 가압성형하거나 적당한 물질로 시료의 밑바닥을 깔고 가압성형한다.

나. 글라스비드(glass bead)

불균일하거나 매트릭스영향의 차이가 큰 고체나 분말시료를 봉사 등과 같은 용제와 함께 용융하여 유리구슬을 만들어 사용하는 방법으로 보통 봉사 10에 시료 1~3의 비율로 섞어서 백금도가니에 넣어 1,100℃에서 용융한다. 용융하여 글라스 비드를 만들게 되면 시료가 균일하게 되는 것은 물론 분석시료나 표준시료에서의 분자의 결합상태가 달라도 조성비만 비슷하면 거의 다 비슷한 상태로 바뀌기 때문에 이로 인한 X-선 세기차이를 보정하여 준다.

다. 액체시료

액체시료는 완전히 균일한 상태로 만들 수 있고 표준용액도 쉽게 만들 수 있어서 이상적인 시료 형태로 생각된다. 그러나 시료를 녹여야 한다는 단점이 있다. 시료의 적당량을 취하여 액체용 시료용기에 넣어서 X-선 세기를 측정한다. X-선의 투과가 잘 되기 때문에 용기에 넣어주는 용액은 시료의 깊이가 충분해야 하며 분석시료나 표준시료의 부피는 같아야 한다. 또한 시료 용기의 용해에 의하여 시료가 오염되지 않도록 주의해야 한다.

V. 결과 및 고찰

문화재연구소 보존과학실에서 현재까지 XRF를 이용한 문화재의 비파괴분석은 초포리 출토 청동기, 전 충남 덕산 출토 청동기, 미륵사지 출토 청동기, 피어리스 박물관 청동기, 창원 도곡동 출토 철제소환대도 등 200여점의 분석을 실시하였다.

본고에서는 대표적으로 그동안 XRF 비파괴분석을 통한 정성분석 결과를 그림 7, 8, 9에 나타냈다. 그림 7은 전남 초포리 출토 다뉴세문경의 분석결과이고, 그림 8은 창원 도곡동 출토 철제소환대도이다. 그림 9는 청주대 박물관 소장 철제소환대도의 분석결과이다.

분석결과 그림 7의 다뉴세문경의 주성분은 Cu, Sn, Pb 성분분포로 되어 있다.

그림 8. 창원 도곡동 출토 철제소환대도는 동(Cu)의 재질을 사용한 동 상감임을 확인하였다.

그림 9. 청주대박물관 소장 철제소환대도는 금, 은의 재질을 사용하여 상감하였음을 밝혀냈다.

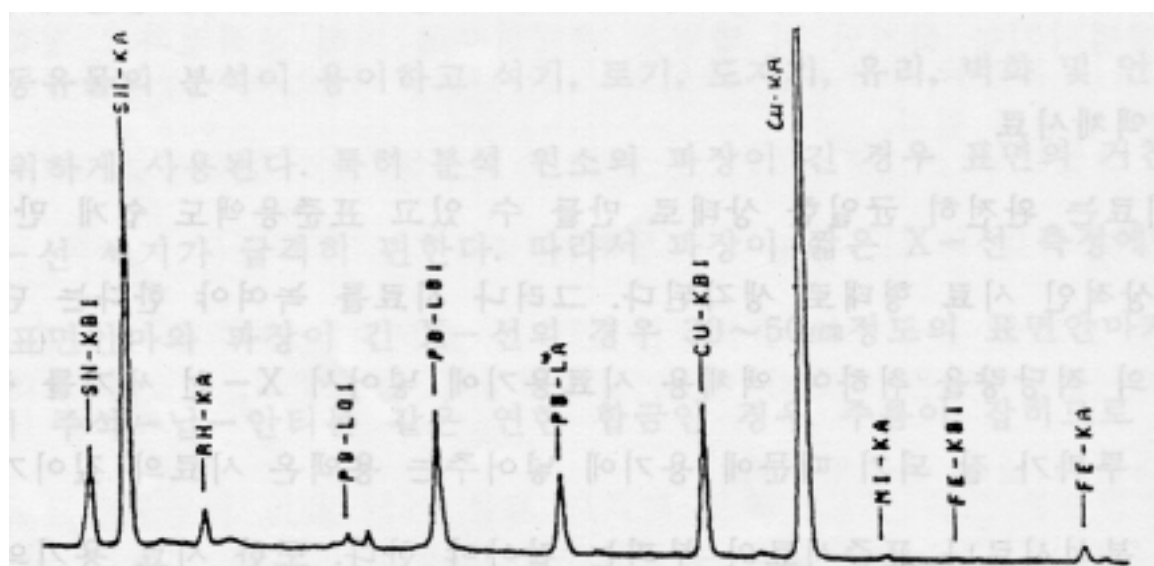


그림 7. 다누세문경 XRF 분석결과

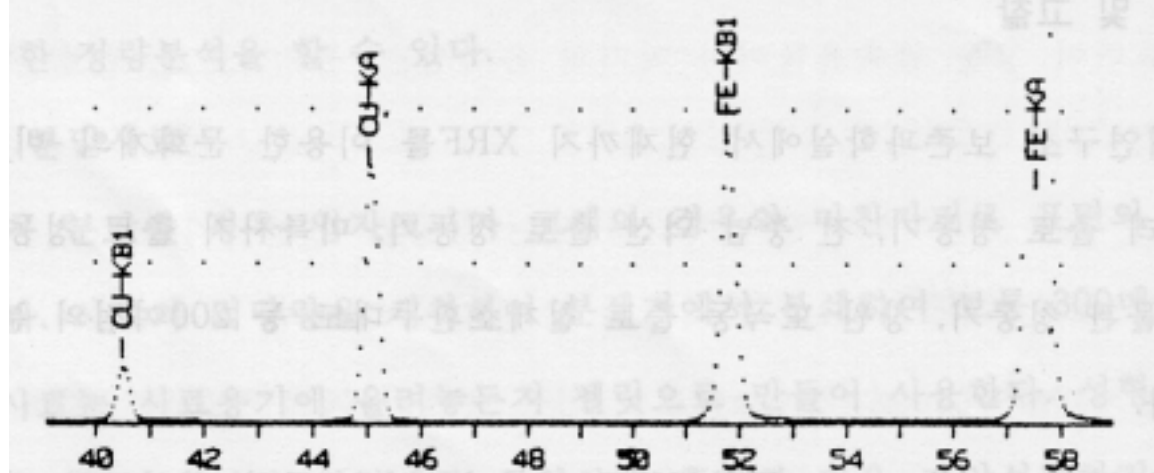


그림 8. 철제소환대두도 XRF 분석결과

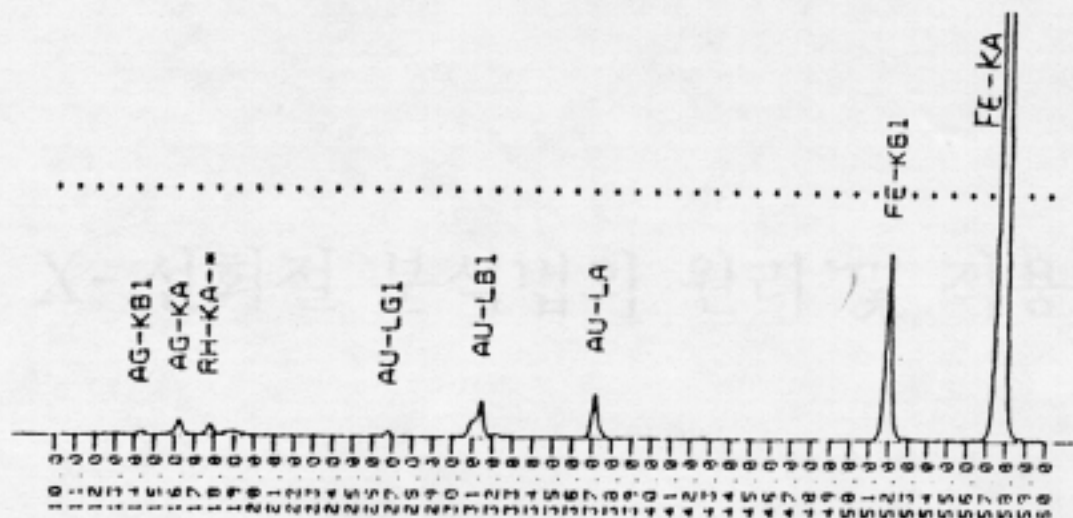


그림 9. 철제소환대두도 XRF 분석결과