

X-선 형광분광법

2016

(General Rules for X-ray Fluorescence Spectrometry)

1.0 개요

X-선 형광분광법 (XRF, X-ray fluorescence spectrometry)은 산소의 원자번호보다 큰 원자번호를 가지는 원소를 정성적으로 확인하기 위해 가장 널리 사용되는 분석법 중의 하나이며 원소의 반정량 또는 정량분석에 이용된다. XRF의 특별한 장점은 시료를 파괴하지 않는다는 데 있으며, 필터에 채취한 먼지 시료의 원소 분석 (정성, 정량분석)에 유용하게 사용되기도 한다.

2.0 기기장치

X-선 형광분광법의 기기 부품은 광원, 파장 선택기, 검출기 및 신호 처리장치로 이루어진다. 기기 부품의 조합에 따라 X-선 형광 기기는 파장분산형 (WDX, wavelength dispersive X-ray spectrometer)과 에너지분산형 (EDX, energy dispersive X-ray spectrometer) 및 비분산형 (nondispersive X-ray spectrometer)의 세 가지 종류로 나눌 수 있다.

2.1 광원**2.1.1 X-선관 (X-ray tube)**

X-선관 (X-ray tube, Coolidge관이라고도 함) 광원 (light source)은 텅스텐 필라멘트의 음극과 부피가 큰 양극이 장치되어 있는 매우 높은 진공상태의 관이다. 일반적으로, 양극은 과녁 금속을 구리 표면에 도금하든지 또는 구리 표면 안에 골고루 분포시켜 놓은 큰 덩어리의 구리로 되어있다. 과녁 물질에는 텅스텐, 크롬, 구리, 몰리브덴, 로듐, 스칸듐, 은, 철, 및 코발트 등과 같은 금속들이 있다. 필라멘트를 가열하고, 전자

를 과녁으로 가속시키기 위하여 별도의 회로가 사용된다. 가열회로는 X-선의 방출 세기를 조절할 수 있는 수단이 되며 가속 전압 전위는 이들의 에너지 즉 파장을 결정할 수 있게 한다. 정량분석을 하기 위하여, 이 두 회로는 전류나 전압을 상대 오차 0.1 % 이하로 조절할 수 있는 안정된 전력공급원으로 작동시켜야 한다. 전자 충격으로 X-선을 발생시키는 것은 매우 비효율적이다. 1 % 미만의 전력이 복사선의 세기로 변환되고 나머지는 열로 소비된다.

2.1.2 방사성 동위원소

다양한 방사성 물질이 X-선 형광법의 광원으로 사용되는데 대개는 간단한 선 스펙트럼을 제공하고 어떤 것들은 연속스펙트럼을 발생한다. 광원으로 사용되는 특정한 방사성 동위원소 (radioisotopes)는 어떤 원자번호 범위 내에 있는 원소들의 형광 들뜸을 위해서만 적합하다. 예를 들면, 0.3 Å와 0.47 Å 사이의 영역에서 선 스펙트럼을 발생하는 광원은 은의 K 흡수 끝 (absorption edge)과 관련된 형광이나 흡수 연구에 적합하다. 따라서, 0.46 Å의 선스펙트럼을 가지는 요오드-125는 은을 정량할 때 이상적이다.

2.1.3 이차 형광 광원

이 경우는 X-선관에서 나온 복사선에 의해 들뜬 한 원소의 형광 스펙트럼을 형광 연구용 광원으로 사용한다. 이런 장치는 일차 광원의 연속 스펙트럼을 제거해 주는 장점을 가지고 있다.

2.2 파장선택기

많은 경우의 분석에서 한정된 파장 (wavelength)의 X-선 빛살을 사용하는 것이 필요하고, 이를 위하여 필터와 단색화장치를 사용한다.

2.2.1 X-선 필터

필터를 사용하여 비교적 단색화된 빛살을 만드는 방법의 예로는, 몰리브덴 과녁으로부터 얻어진 K_{β} 선과 대부분의 연속선을 약 0.01 cm의 두께를 가진 지르코늄 필터에 의해 제거하고 나머지 순수한 K_{α} 선을 분석에 사용하는 경우이다. 이런 유형의 다른 몇

가지 과녁-필터 조합이 개발되어 이들 각각은 과녁 원소의 X-선들 중 하나를 분리시키는데 사용한다. 이용할 수 있는 과녁-필터 조합이 비교적 적기 때문에 이런 방법으로 파장을 선택하는 것은 한정되어 있다.

2.2.2 단색화장치

단색화장치 (monochromator)는 광학 기기에서 슬릿 (slit)과 같은 역할을 하는 한 쌍의 빔살 평행화장치 (collimator), 그리고 하나의 분산요소 (dispersing element)로 이루어져 있다. 분산요소는 단결정 (single crystal)인데 이는 결정면과 평행화된 입사 빔살 사이의 각을 변경시키고 정밀하게 측정할 수 있게 하는 측각기 (goniometer) 또는 회전이 가능한 테이블에 설치되어 있다. Bragg의 법칙으로부터, 측각기의 어떤 주어진 각에서는 단지 몇 개의 파장만이 회절됨을 알 수 있다 (λ , $\lambda/2$, $\lambda/3$, ..., λ/n , 여기서 $n\lambda = 2d \sin \theta$). 스펙트럼을 얻기 위해서는, 출구 빔살 평행화장치와 검출기가 측각기속도보다 두 배의 속도로 회전하는 또 다른 테이블위에 설치되어야 한다. 즉, 결정이 각도 θ 로 회전할 때 검출기는 동시에 2θ 각으로 움직여야 한다. 그리고 결정의 층사이의 거리 d 가 정밀하게 알려져야 한다. X-선 단색화장치의 평행화장치는 보통 일련의 조밀한 간격의 금속판이나 관으로 이루어져 있으며 평행한 복사선 빔살 이외의 모든 빔살을 흡수한다. 약 2 Å보다 긴 X-선은 대기 성분에 의해서 흡수된다. 따라서, 긴 파장을 사용할 경우에는 시료와 단색화장치가 놓여져 있는 부분에 헬륨을 연속적으로 흘려주어 채운다. 다른 방법으로는 이 부분을 펌프하여 진공으로 만든다. 99 % 정도의 많은 복사선이 퍼져나가 평행화장치에서 흡수되므로 평면 결정이 설치된 단색화장치에서는 X-선 빛의 손실이 크다. 곡면 결정을 사용하면 세기가 10배 정도 증가하는데 이는 이 결정이 광원으로부터 퍼져나오는 빔살을 회절시킬 뿐만 아니라 출구쪽의 평행화장치에 모아주기 때문이다.

2.3 검출기

2.3.1 기체-충전 검출기

X-선이 아르곤, 크세논 또는 크립톤과 같은 비활성 기체를 통과할 때 상호작용이 일어나 각각의 X-선 광자 (photon)에 대해 많은 수의 기체 양이온과 전자 (이온 쌍)를 생성한다. 기체-충전 검출기 (gas-filled detector)는 이 현상을 이용하는 것으로써, 기체-충전 검출기는 세 가지 종류의 X-선 검출기 즉, 이온화실 (ionization chamber), 비

례 계수기 (proportional counter) 및 Geiger관으로 세분된다. 기체-충전 검출기에서는 X-선 복사선이 운모, 베릴륨, 알루미늄 또는 Mylar 등의 투명한 창을 통하여 아르곤 원자 기체로 채워진 검출기 안으로 들어온다. 각각의 X-선 광자는 아르곤 원자와 상호작용하여 외각 전자 중 하나를 잃게 한다. 이 광전자 (photoelectron)는 큰 운동 에너지를 가지는데 이는 X-선 광자 에너지와 아르곤 원자에 있는 전자의 결합 에너지와의 차이와 같다. 그러므로 광전자는 수백 개의 기체 원자를 더 이온화시키면서 과량의 운동 에너지를 잃는다. 걸어진 전위의 영향 하에서, 이동할 수 있는 전자는 중앙에 있는 양극으로 이동하고 반면에 더 느리게 움직이는 양이온은 원통형 금속 음극으로 끌려간다. 기체-충전 검출기는 이 때 나타나는 전류를 측정한다.

2.3.2 섬광계수기

방사선과 X-선을 검출하는 방법 중의 하나는 복사선이 인광체 (phosphor)에 충돌할 때 생성되는 발광을 계수하는 것이다. 가장 널리 사용되고 있는 섬광계수기 (scintillation counter)는 0.2 % 요오드화탈륨을 첨가하여 활성화시킨 요오드화나트륨의 투명한 결정으로 이루어져 있다. 결정 표면 중 한 쪽은 광전증배관의 음극을 바라보며 가까이 놓여있다. 입사 복사선이 결정을 투과할 때 복사선의 에너지는 섬광체 (scintillator)에 전이된다. 그 다음 이 에너지는 형광 복사선의 광자 형태로 방출한다. 약 400 nm 정도의 파장을 가지는 수 천 개의 광자가 불감 시간인 0.25 ms 동안에 걸쳐 X-선 광자에 의해 생성된다. 섬광계수기의 불감 시간은 기체충전 검출기의 것보다 훨씬 짧다. 섬광 결정에서 생긴 섬광은 광전증배관의 음극에 들어와서 전기 맥동으로 변환되어 증폭되고 계수된다. 섬광체의 중요한 특징은 각 섬광에서 생긴 광자 수가 입사 복사선의 에너지에 비례한다는 것이다. 요오드화나트륨 결정이외에도, 스틸벤 (stilbene), 안트라센 (anthracene) 및 터페닐 (terphenyl)과 같은 많은 유기 섬광체가 사용되고 있고 유기 액체 섬광체도 개발되어 사용되고 있는데 이는 고체보다 복사선을 더 적게 자체 흡수한다는 이점을 가지고 있다. 액체 섬광체의 한가지 예로는 p-터페닐 (p-terphenyl)의 톨루엔 용액이 있다.

2.3.3 반도체 검출기

반도체 검출기 (semiconductor detector)는 두 종류로 나눌 수 있는데, 리튬-표류 구조 검출기 (Si(Li), lithium-drifted silicon detector) 또는 리튬-표류 게르마늄 검출기 (Ge(Li), lithium-drifted germanium detector)라 불린다. 리튬-표류 검출기는 얇

은 판의 결정성 규소로 되어 있는데, 결정 내에는 세 개의 층 즉, X-선 광원의 빛살이 들어오는 p-형 반도체 층, 중앙의 고유 (intrinsic) 영역 및 n-형 층으로 되어 있다. p-형 층의 바깥 표면은 전기 접촉을 위해 금의 얇은 층으로 도포되어 있고 X-선을 통과시키는 얇은 베릴륨 창으로 덮여 있다. 신호 출력은 n-형 규소를 덮은 알루미늄 층으로부터 얻으며 이 신호 출력은 예비 증폭기로 전달되어 10 배 정도로 증폭된다. 이 때 예비 증폭기는 검출기와 통합되어 있는 장-효과 트랜지스터 (FET)이다. 규소 검출기의 고유 층은 기체-충전 변환기내의 아르곤과 비슷한 기능을 한다. 먼저, 광자가 흡수되면 큰 에너지의 광전자를 생성하는데 이는 규소내의 수천 개의 전자를 전도띠로 상승시키면서 운동 에너지를 잃어버린다. 이 결과 전도도는 매우 크게 증가한다. 결정을 가로질러 전압을 걸어주었을 때 광자가 흡수될 때마다 전류 맥동이 생긴다. 비례 검출기와 마찬가지로 맥동의 크기는 흡수된 광자의 에너지에 정비례한다. 게르마늄을 규소 대신에 사용하여 리튬-표류 검출기를 만들 수 있는데, 0.3 Å보다 짧은 파장의 복사선을 검출하는데 특히 유용하다. 이러한 종류의 검출기를 에너지분산형 검출기(energy-dispersive X-ray detector, 혹은 EDX)라고 한다.

2.4 신호 처리 장치

X-선 분광계의 예비 증폭기부터 나오는 신호 (signal)는 증폭률을 10,000 배까지 증가시킬 수 있는 빠른 선형 감응 증폭기로 공급된다. 그 결과 10 V정도의 크기를 갖는 전압 맥동이 만들어진다.

2.4.1 맥동 높이 선택기

모든 X-선 분광계 (에너지 분산형뿐만 아니라 파장 분산형)는 약 0.5 V 이하의 맥동 (증폭후)을 제거하는 식별기 (discriminator)가 설치되어 있다. 이런 방법으로 인해 변환기와 증폭기의 잡음이 크게 감소된다. 식별기 대신에 많은 기기는 어떤 미리 정해진 최소 수준 이하의 높이를 가지는 맥동뿐만 아니라 미리 설정한 최대 수준 이상의 높이를 가지는 맥동을 제거할 수 있는 전자 회로인 맥동 높이 선택기 (pulse height selector)를 갖추고 있다.

2.4.2 맥동 높이 분석기

맥동 높이 분석기 (pulse height analyzer)는 에너지 스펙트럼을 얻을 수 있는 방법으

로 배열되어 있는 하나 이상의 맥동 높이 선택기로 이루어져 있다. 보통, 단일 채널 분석기는 약 10 V 이상의 전압 범위에서 0.1 V ~ 0.5 V의 창을 가진다. 창은 수동이나 자동으로 조절할 수 있으므로 전체 전압 범위를 주사하여 에너지 분산 스펙트럼에 대한 데이터를 얻는다. 다중 채널 분석기는 보통 수천 개의 개별 채널을 가지고 있는데, 이들 각각은 전압이 다른 창에 해당하는 단일 채널로서 작동한다. 각 채널로부터 나온 신호는 채널 에너지에 해당하는 분석기의 저장 위치에 축적되므로 동시에 계수되어 전체 스펙트럼을 기록할 수 있게 한다.

2.4.3 축척기와 계수기

편리한 계수 속도를 이용하기 위하여 X-선 검출기로부터의 출력을 종종 맥동수를 십의 몇 배수로 분할하여 감소시키는 전자 공학적 축척기 (scaler)를 사용한다. 감소된 맥동의 수는 전자 계수기 (counter)로 계수한다.

2.5 기기 종류

2.5.1 파장 분산형 기기

파장 분산형 기기 (WDX, wavelength-dispersive X-ray spectrometer)는 광원으로 항상 X-선관을 사용하는데 이는 X-선 빛살이 성분 파장으로 평행화되어 분산될 때 에너지 손실이 크기 때문이다. 방사성 광원은 X-선관보다 10^{-4} 배 이하의 세기로 X-선 광자를 발생한다. 또 단색화장치에 의해서도 추가적으로 감소되므로 빛살을 정확하게 검출하고 측정하기가 어렵거나 불가능 해진다.

파장 분산형 기기에는 단일 채널 (single channel) 즉 순차적 (sequential) 및 다중 채널 (multichannel) 즉 동시형 (simultaneous)의 두 가지 종류가 있다. 단일 채널 기기는 수동 또는 자동으로 작동할 수 있다. 수동기기는 몇 가지 원소를 정량 분석하는데 매우 만족스럽다. 이 응용에서는, 결정과 변환기를 적당한 각 (θ 와 2θ)으로 조정해 놓고 정밀한 결과를 얻기 위해 충분한 시간동안 계수를 계속한다. 자동 기기는 전체 스펙트럼을 주사해야 하는 정성분석에 더 편리하다. 여기서, 결정과 검출기의 전기적 이동장치는 동시화되어 있으며 검출기 출력은 데이터 획득 시스템에 연결되어있다. 대부분의 단일 채널 분광계는 두개의 X-선 광원을 가지고 있다. 보통, 하나는 긴 파장용 크롬 과녁을 가지고 있고 다른 것은 짧은 파장용 텅스텐 과녁을 가지고 있다. 2 Å보다 긴 파장을 사용할 경우, 펄핑하거나 헬륨을 연속적으로 흘려보내 광원과 검출기사

이에 있는 공기를 제거하여야 한다. 분산 결정도 편리하게 교환할 수 있어야 한다.

24개 정도의 많은 원소들을 동시에 검출하고 정량할 수 있게 하는 다중채널 분산형 기기에서는 하나의 결정과 하나의 검출기로 이루어진 각 채널들이 X-선 광원과 시료 잡개 (sample holder) 주위에 둥그렇게 배열되어있다. 보통, 모든 또는 대부분의 채널에 사용된 결정들은 주어진 분석선에 대해 적당한 각도로 고정되어 있다. 다중 채널 기기의 각 변환기는 자체의 증폭기, 맥동 높이 선택기, 축척기, 그리고 계수기 또는 적분기를 함께 갖추고 있다. 이 기기들은 보통 기기를 조정하고, 데이터를 처리하고, 그리고 분석 결과를 보여줄 수 있는 컴퓨터를 가지고 있다. 20 개 이상의 원소를 정량하는데 수 초~수 분 정도 걸린다. 다중 채널과 단일 채널 기기 둘 모두는 금속, 분말 고체, 증착시켜 만든 필름, 순수한 액체, 또는 용액형태의 시료를 사용할 수 있게 되어 있다. 필요한 경우에는 시료를 Mylar나 셀로판 창을 갖는 셀에 넣어 측정할 수 있다.

2.5.2 에너지 분산형 기기

에너지 분산형 분광기기 (EDX, energy-dispersive X-ray spectrometer)는 X-선관이나 방사성 광원, 시료 잡개 (sample holder), 반도체 검출기 및 에너지 식별을 위해 필요한 여러 전자공학적인 부분장치들로 이루어져 있다. 에너지 분산형 시스템의 장점은 분광계 들뜸장치와 검출 장치에서 이동장치가 간단하고 적다는 것이다. 게다가 검출기가 시료에 가까이 있고 평행화장치와 결정 회절장치가 없기 때문에 검출기에 도달하는 에너지가 100 배 이상 증가하게 된다. 이런 특징은 방사성 물질이나 낮은 출력의 X-선관과 같은 약한 광원을 사용할 수 있게 하고 시료가 복사선에 의해 손상을 받을 가능성도 적어진다. 다중 채널의 에너지 분산형 기기에서는, 모든 방출된 X-선들을 동시에 측정하기 때문에 감도가 증가하고 신호-대-잡음비가 개선된다. 에너지 분산형 기기는 필터에 채취한 먼지 시료의 원소 성분의 정성, 정량분석에 많이 활용되고 있다.

2.5.3 비분산형 기기

비분산형 기기 (nondispersive instrument)의 예로는, 휘발유에 들어있는 황과 납을 일상적으로 정량하기 위한 것이 있다. 황을 정량하기 위하여, 철-55 방사성 동위원소에서 발생한 X-선으로 시료를 쬌어준다. 이 때 5.4 Å의 황의 형광선이 발생한다. 그 다음 분석물의 복사선이 한 쌍의 인접한 필터를 통하여 짝으로 맞춘 두 개의 비례 계수기에 도달한다. 필터 중의 하나의 흡수 끝 (absorption edge)은 5.4 Å의 바로 아래

에 있고 다른 것은 5.4 \AA 바로 위에 있다. 두 신호의 차이가 시료의 황 함량에 비례한다. 이런 비분산형 기기를 이용하여 황을 정량할 때 계수 시간은 약 1 분정도 필요하다. 반복 측정할 경우 상대 표준편차는 약 1 % 정도 된다.

3.0 조작방법

3.1 다양한 종류의 XRF 기기가 대기 시료의 분석에 사용된다. 여기서는 필터에 채집한 먼지 시료를 에너지 분산형 기기로 분석할 때의 경우를 상정하였다.

3.2 스피너 컵 (spinner cup)에 시료를 담는다. 필터에 채취된 대기입자 시료일 경우에는 입자가 아래쪽으로 가도록 놓는다.

3.3 시료가 든 스피너 컵을 트레이 (tray)에 장착하여 스펙트럼을 얻는다.

3.4 각 원소마다 감도를 최대화하기 위해서는 여러 번의 서로 다른 에너지 들뜸 조건을 설정하여 측정해야 하는데 이는 원소들에 의해 방출되는 형광 빛의 에너지 범위가 넓기 때문이다.

3.5 스펙트럼의 에너지 값은 Cu 표준물질을 이용하여 분석할 때마다 보정한다. Cu $K\alpha$ 선의 에너지를 측정하여 이론값과의 차이를 보정한다.

4.0 정성분석

각 원소들은 특징적인 X-선을 방출하기 때문에 시료의 스펙트럼에 나타난 봉우리의 위치 즉 에너지로부터 시료를 구성하는 원소가 무엇인지 알 수 있다.

5.0 정량분석

스펙트럼에 나타난 각 원소에 의한 봉우리의 세기 (peak intensity)는 원소의 농도에 비례하므로 이를 정량화 하여 시료의 조성을 알 수 있다. 그러나 시료에서 방출되는 X-선은 검출기에 도달하기 전에 시료 매질 (matrix)에 의해 흡수되는데 이러한 흡수

효과는 원소마다 다르고 원자번호가 작은 원소일수록 더욱 크다. 이러한 흡수 효과를 고려하여, 각 원소를 정량화하기 위해서는 각 원소에 대한 검정 계수 (calibration coefficient) 혹은 감응함수(response function)가 필요하다. X-선 형광법의 감응 함수는 표준물질을 사용하여 각 원소에 대해 측정할 수 있다. 측정에 사용한 검출기 창(window)의 조성이나 두께, 시료의 크기나 형상 등에 대한 정보를 가지고 있을 때는, 표준물질을 사용하지 않고 시료나 검출기에 의한 X-선 흡수효과를 이론적 접근하여 정량화 할 수 있는데 이를 표준물을 사용하지 않는 방법 (standardless method)이라 한다.