

XRF를 이용한 Cement, Clinker의 염화물 정량 방법

엄태형

<쌍용양회 기술연구소>

1. 문제점 및 배경

- ◆ 기존의 전위차 적정법을 사용하면 분석시간이 길고, 온도나 정전기 등에 의해 분석오차가 발생할 수 있음
- ◆ 순환자원 사용에 따른 염소함량의 범위가 다양해지고, 신속한 데이터 제공이 요구됨
- ◆ 표준시료 미확보로 XRF 검량선 작성 곤란
- ◆ 전위차 적정법으로 분석한 공장간의 데이터 오차 감소 필요
 - B공장은 전체적으로 높게 측정되어 차이가 심하고, A와 C는 저농도와 중간은 비슷하나 고농도에서는 약간의 차이를 나타냄.

- ◆ 전위차 적정법으로 Slag 시멘트 분석 시 H_2O_2 를 첨가하여 Sulfide를 산화 시켜 염화물 분석에 미치는 영향을 제거하여 측정하고 있으나 이에 따른 데이터의 오차가 발생할 수 있음.
- ◆ 용액의 pH에 따라 전위차가 급격하게 변하므로 분석의 오차요인이 될 수 있음

2. 해결 방안 및 검토 결과

신속한 데이터 제공과 기존 분석 방법인 전위차 적정법에 의한 데이터 오차를 없애기 위하여 XRF에 의한 분석 방법을 정립하기 위하여 표준시료를 확보하여 시편을 제작하여 검량선을 작성 후 검량선 신뢰성 평가를 함.

표. 1 각 공장간의 전위차 적정법에 의한 염소함량 분석결과

(ppm)

Sample	A	B	C	Diff.
1	256	403	265	147
2	169	315	164	151
3	72	-	67	5
4	146	-	161	15
5	109	173	105	68
6	24	91	22	69

2.1. 표준시료 조성

염화물 표준값을 알고 있는 외부 표준시료와 자체 제작한 표준시료를 전위차 적정법으로 반복 측정된 데이터의 평균값을 이용 함.

표. 2 표준시료의 조성

시료명	Cl(ppm)	비고
NIST 1887a	104	CRM
JIS 601A-12	30	CRM
JIS 601A-14	84	Slag Cement CRM
NO1*	253	자체제조 표준시료
NO2*	71	
NO3*	150	
NO4*	105	
NO5*	391	

2.2. XRF 검량선 작성

1) 장치 및 기구

표. 3 염화물 측정을 위한 장치 및 기구

기기명	Spec.
XRF	PANalytical Axios PW 4400
Pelletising Press	HERZOG HTP 60 (30~60KN)
Aluminium Cup	φ40 mm
Chemical Balance	div. 0.1 mg
Dry oven	45°C ±5°C
Sample holder	φ42 mm

2) 검량선 작성용 표준시편 제작

연구소에 확보하고 있는 공인 표준시료와 자체 제작한 표준시료를 분말 Press법으로 성형하여 표준시편으로 사용

3) 시료준비 및 시편제작 (분말 Press법 이용)

- Boric Acid Powder를 Al-Cup에 2g을 채운다.
- 시료를 Boric Acid Powder위에 2g을 정확히 weighing하여 평활하게 채운다. .
- Pelletising Press로 25kN, 5sec 조건으로 성형하여 시편을 완성한다.

4) Channel 설정 (XRF 측정조건)

표. 4 염소분석을 위한 XRF Channel Set 조건

구분	조건	구분	조건
X선 종류	Rh Ka	Detector	Flow Counter
측정 X선	Cl Ka	인가전압	32kV
Crystal	Ge 111	인가전류	125mA
Collimator	300 μ m	측정각도	92.713

5) 검량선 작성

측정 프로그램에 의하여 Cl 원소의 intensity를 측정하여 검량선을 작성한다. 작성된 검량선은 그림. 1과 같다.

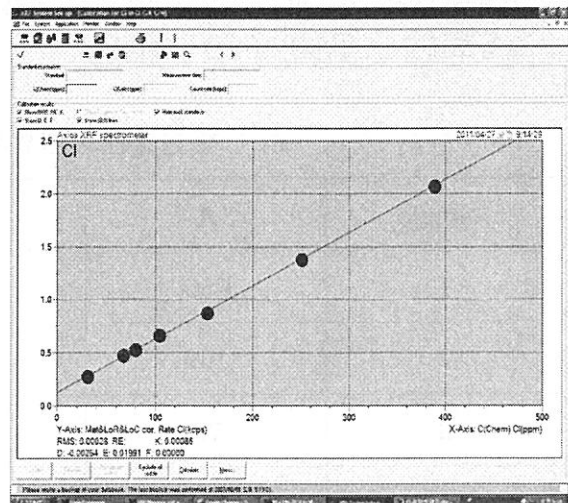


그림. 1 XRF 검량선 작성 결과

상기 표준시편을 가지고 XRF 검량선 작성결과 RMS가 0.0003으로 매우 직선성이 양호하였다.

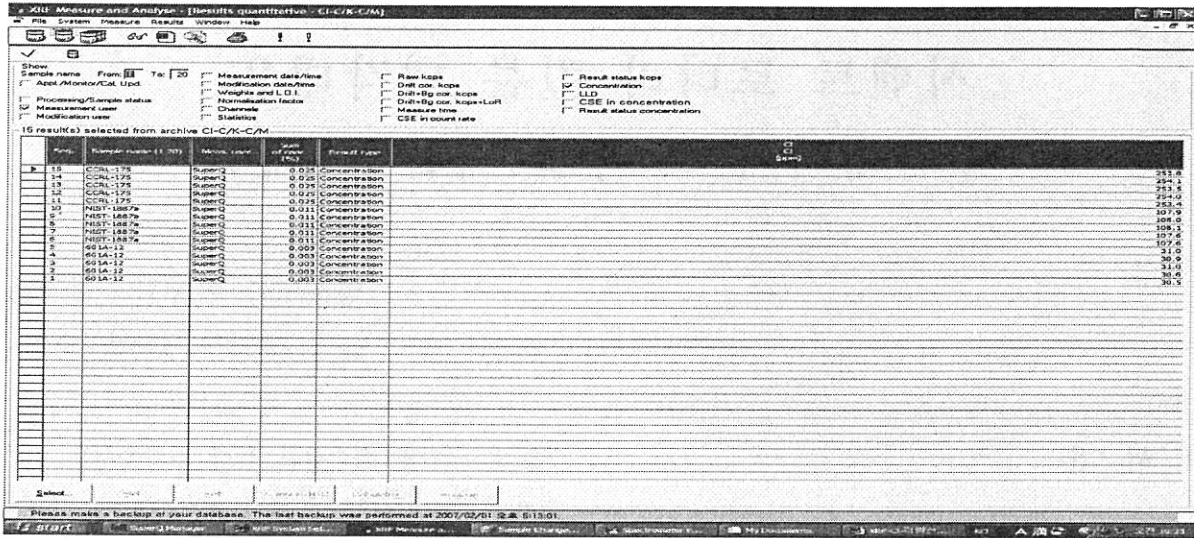


그림. 2 XRF 검량선 신뢰성 평가 시료 측정결과 raw 데이터

6) 검량선의 신뢰성 평가

농도를 아는 세 종류의 시료에 대해 각 5회씩 측정된 결과는 표. 4와 같이 농도가 낮은 영역의 시료나 높은 영역에서 재현성이 양호하였다.

표. 5 검량선의 신뢰성 평가결과

구분	저농도 (ppm)	중간 (ppm)	고농도 (ppm)
1	30.5	107.6	253.4
2	30.6	107.6	254.0
3	31.0	108.1	253.5
4	30.9	108.0	254.1
5	31.0	107.9	253.8
평균	30.80	107.84	253.76
표준편차	0.209	0.206	0.273
C.V.(%)	0.679	0.191	0.108

2.3. 기존 방법과 비교

구분	전위차 적정법	XRF
측정기기 (성분)	전위차 적정기(Cl)	XRF(전성분)
전처리 방법	용해 pH조정 냉각	분말 Press법
분석시간 (전처리+ 측정)	1시간/건	6분/건
측정오차 요인	실험실, 온도 pH, 측정기, 안정시간	
시료전환	매뉴얼 (측정자 계속 대기)	자동측정 (측정자 대기 불필요)

3. 결론

XRF에 의한 염화물 분석방법을 적용하면서 다음과 같은 개선점이 확인되었다.

- 1) 분석시간 단축(전처리 시간, 분석소요시간), 24시간 자동운전 가능
- 2) 분석 신뢰도 향상(오차요인 제거)
- 3) 시료내 Sulfide 화합물의 별도 처리 없이 간편 분석 가능