



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2011年 2月
석사학위논문

극미량 토양 시료에 대한
X-선회절 분석 연구

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

김 우 경

극미량 토양 시료에 대한 X-선회절 분석 연구

- Study of X-Ray Diffraction for ultra small amount
Soil Samples -

2011 년 2 월

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

김 우 경

극미량 토양 시료에 대한 X-선회절 분석 연구

지도교수 박 영 석

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함.

2010 년 10 월

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

김 우 경

김우경의 석사학위 논문을 인준함.

위원장 조선대학교 교 수 박 천 영



위 원 조선대학교 교 수 한 오 형



위 원 조선대학교 교 수 박 영 석



2010 년 11 월

조선대학교 대학원

목 차

List of tables	1
List of figures	2
Abstract	4
1. 서 론	1
2. X-선의 특성과 발생	3
2.1 X-선의 특성	3
2.2 X-선의 발생	5
3. 시료채취 및 처리	8
3.1 시료채취	8
3.2 시료처리	8
4. 실험방법	9
4.1 Zero Background Holder(ZBH)	9
4.2 시료의 준비	10
4.3 시료의 분석	12
5. 결과	21
5.1 Search - Match 방법	21
5.2 X-선회절 분석 결과	21
5.2.1 Na-Ju 13-5	21
5.2.2 Na-Ju 137	22
5.2.3 Na-Ju 4-7	22
5.2.4 Mt. Mudeung soil	23
5.2.5 Hae-Nam BI-7	23
5.2.6 Hae-Nam BP-5	24
5.2.7 Hae-Nam NH-6	24

5.2.8 Hae-Nam SJ-2	25
5.3 조건별 X-선회절 분석	34
6. 고 찰	36
7. 결 론	37
REFERENCES	38

List of Tables

Table 1. The amount of soil samples	11
Table 2. Area ratio of the samples(Sample's area/ZBH's area)	11
Table 3. Classification of soil samples analyzed	35

List of Figures

Fig. 1 Part of the electromagnetic spectrum.	6
Fig. 2 Schematic diagram of X-ray tube.	7
Fig. 3 Zero Background Holder	9
Fig. 4 Pictures of soil sample(Na-Ju 13-5) on the ZBH. power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA). depending on the author's bility to form a sample of the same amount may vary.	13
Fig. 5 Pictures of soil sample(Na-Ju 137) on the ZBH. power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA). depending on the author's ability to form a sample of the same amount may vary.	14
Fig. 6 Pictures of soil sample(Na-Ju 4-7) on the ZBH. power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA). depending on the author's ability to form a sample of the same amount may vary.	15
Fig. 7 Pictures of soil sample(Mt.Mudeung) on the ZBH. power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA). depending on the author's ability to form a sample of the same amount may vary.	16
Fig. 8 Pictures of soil sample(Hae-Nam BI-7) on the ZBH. power intensity of XRD(A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA). depending on the author's ability to form a sample of the same amount may vary.	17
Fig. 9 Pictures of soil sample(Hae-Nam BP-5) on the ZBH. power intensity of XRD(A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA). depending on the author's ability to form a sample of the same amount may vary.	18
Fig. 10 Pictures of soil sample(Hae-Nam NH-6) on the ZBH. power intensity of XRD(A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA). depending on the author's ability to form a sample of the same amount may vary.	19
Fig. 11 Pictures of soil sample(Hae-Nam SJ-2) on the ZBH. power intensity of XRD(A~C : 40kV, 30mA, D : 40kV, 40mA). depending on the author's	

	ability to form a sample of the same amount may vary.	20
Fig. 12	X-ray diffraction patterns of Na-Ju 13-5 soil sample. weight (A:0.26g, B:0.015g, C:0.005g D&DD:0.001g). power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA)	26
Fig. 13	X-ray diffraction patterns of Na-Ju 137 soil sample. weight (A:0.26g, B:0.015g, C:0.005g D&DD:0.001g). power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA)	27
Fig. 14	X-ray diffraction patterns of Na-Ju 4-7 soil sample. weight (A:0.26g, B:0.015g, C:0.005g D&DD:0.001g). power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA)	28
Fig. 15	X-ray diffraction patterns of Mt. Mudeung soil sample. weight (A:0.26g, B:0.015g, C:0.005g D&DD:0.001g). power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA)	29
Fig. 16	X-ray diffraction patterns of Hae-Nam BI-7 soil sample. weight (A:0.26g, B:0.015g, C:0.005g D&DD:0.001g). power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA)	30
Fig. 17	X-ray diffraction patterns of Hae-Nam BP-5 soil sample. weight (A:0.26g, B:0.015g, C:0.005g D&DD:0.001g). power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA)	31
Fig. 18	X-ray diffraction patterns of Hae-Nam NH-6 soil sample. weight (A:0.26g, B:0.015g, C:0.005g D&DD:0.001g). power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA)	32
Fig. 19	X-ray diffraction patterns of Hae-Nam SJ-2 soil sample. weight (A:0.26g, B:0.015g, C:0.005g D&DD:0.001g). power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA)	33

Abstract

-Study of X-Ray Diffraction for ultra small amount Soil Samples -

By Kim, Woo-Kyoung

Advisor : Prof. Park Young-Seog

Dept.of Energy and Resource Engineering

Graduate School of Chosun University

X-ray diffraction(XRD) is the one of the indispensable method for identifying crystal phases. The most common use of the X-ray diffraction phenomenon is in powder diffraction instruments where several randomly oriented crystals in a small amount of powder are rotated in an X-ray beam.

In conventional powder X-ray diffraction, about 0.1g sample is generally necessary for analysis. But it is difficult and limited to get the amount of samples about the murals, pigment and stone of cultural properties and high price mixture. So, the necessity of analysis for ultra small amount sample has increased recently.

The intention of this study is to find the minimum amount of sample with credibility and to choose the proper experiment condition in order to gain good data about ultra small amount samples on the X-ray diffraction analysis.

Zero Background Holder which is made of single crystal of silicon and is able to eliminate background is used.

X-ray diffraction analysis is carried using the soil samples which have different amounts from 0.001g to 0.25g by experienced producer. The different power(40kV, 30mA to 40kV, 40mA) of X-ray instrument are used, too.

In case of 40kV, 40mA power condition and 0.001g of soil sample, it is possible to get the good data but 40kV, 40mA power condition affects the durability of x-ray tube. Therefore, 40kV, 40mA power condition is not recommended.

This study indicates that plentiful experience persons can find minor and major minerals about 0.005g of soil sample and at least 0.005g of soil samples are required for X-ray diffraction analysis.

1. 서론

X-선회절(X-Ray Diffraction) 분석은 결정구조를 알아보는데 있어 없어서는 안 될 중요한 도구이다. X-선회절(X-Ray Diffraction) 현상의 가장 일반적인 사용은 적은 양의 분말시료에서 각각 무작위로 형성된 결정을 X-선 빛에 회전시키는 회절 분석기구이다(Joseph R.Swider, 2009.).

미지의 시료의 경우 어떠한 성분으로 구성되어 있는지를 X-선회절 분석을 실시하여 회절패턴(Diffraction Pattern)을 미리 알고 있는 물질로부터 얻어진 회절패턴(Diffraction Pattern)과 서로 비교 분석함으로써 그 성분물질을 알 수 있다. 초기의 X-선회절 분석법은 단순한 형태의 결정성을 지닌 물질 속에 원자들의 배열과 상호 거리에 관한 지식으로 금속, 복합물질 등의 다른 고체 결정질 물질의 물리적 성질을 명확하게 이해하는데 많은 도움을 주었다. 현대에 와서는 X-선회절 연구는 의약품, 비타민, 향생물질과 같은 복합물의 구조와 특징을 규명하는데 이용되고 있다(한봉희, 1995).

이번 연구는 조선대학교 공동실험실습관 X-선분석실에서 X-선회절 분석을 실시하고자 하였으며, 사용할 X-선회절 분석기(X-Ray Diffractometer, XRD)는 PANalytical 社(네덜란드)의 X'Pert Pro MPD를 이용하여 극미량 토양 시료에 대한 X-선회절(X-Ray Diffraction) 분석을 실시하였다.

일반적인 분말 X-선회절 분석법을 실시하기 위하여 약 1g의 시료가 필요로 한다. 하지만 현대에 와서는 벽화, 안료, 석재로 이루어진 문화재의 경우 샘플 채취가 매우 제한적이고, 고가의 합성물 시료 등에서는 미량인 경우가 많다. 이렇듯 현대에 와서는 극히 적은 양의 시료에 대한 X-선회절 분석의 필요성이 증대되고 있다(Švarcová S et al., 2010).

극미량의 시료에 대한 X-선회절 분석의 필요성이 증가하는 이유로 본 연구는 토양시료에 대하여 시료의 양을 달리하며, X-선회절 분석을 실시하고 비교 분석함으로써 어느 정도의 미량으로써 신뢰성과 정확성을 가지는 분석 결과를 얻을 수 있고, 분석 조건의 변화에 따른 품위 좋은 분석 결과를 얻는지를 규명하고자 한다.

향후 이 연구는 구하기 어렵거나, 고가여서 분석이 어려운, 극미량 시료에 대한

X-선회절 분석의 방법을 제시함으로써, 극미량 시료에 대한 신뢰성과 정확성을 높이는 연구가 될 것으로 여겨지며, 추후 유사한 연구의 기틀을 마련하고자 한다.

2. X-선의 특성과 발생

2-1. X-선의 특성

X-선은 높은 에너지를 가진 전자기 방사선이다. X-선은 200 eV에서 1 MeV범위의 에너지를 갖고 있으며, 그것은 전자기 스펙트럼에서 γ -선과 자외선(UV) 사이에 있다. γ -선과 X-선은 본질적으로는 같지만, γ -선이 X-선보다 파장은 짧고 에너지는 다소 큰 특징이 있다. γ -선과 X-선은 원자 내에서 발생하는 방법에 있어서 주된 차이가 있다. X-선은 외부에서 들어오는 전자선과 원자내의 전자각(껍질)에 있는 전자사이에 일어나는 상호작용에 의하여 발생되고, γ -선은 원자의 핵 내부변화에 의해서 발생된다. 전자기 스펙트럼을 Fig. 1에서 나타내었다. Fig. 1에서처럼 각 영역 사이의 경계는 그림처럼 명확히 구분되지는 않으며, X-선회절 연구를 위해 사용 가능한 X-선 파장의 범위는 0.05 nm와 0.25nm 사이이며 이는 전체 X-선 파장 범위의 극히 일부분에 해당된다.

전자기 방사선의 각 양자(量子)나 광자(光子)는 진동수(ν)에 비례하는 에너지를 갖는다.

$$E = h\nu$$

비례 상수인 플랑크 상수(h)는 $4.136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ (또는 $6.6626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)로 나타내어진다. 진동수는 빛을 속도를 이용해 파장과 관련지어질 수 있기 때문에, X-선의 파장은 다음과 같은 식으로 나타내어진다.

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$

여기서 빛의 속도(c)는 $2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$ 이다(Suryanarayana, et al., 1998).

이와 같이 광자의 에너지를 계산하는데 파동의 진동수를 사용할 수 있으므로 전자파의 파동과 입자의 이중적인 성질을 연결시키고 있다.

X-선光자의 흐름을 X-선 beam이라고 하는데 광자 하나하나가 에너지를 가지고 있으므로 X-선 beam은 에너지의 흐름이라고 볼 수 있다. X-선 beam의 진행 방향으로 수직인 단위면의 단위시간에 지나는 에너지양을 X-선 강도(power intensity)라고 한다. X-선강도의 절대값은 $erg/cm^2/sec$ 로 측정할 수 있으나 이 측정은 매우 어려우며 거의 이루어지지 못하고 있다. 예를 들어 X-선을 쬐 필름의 흑화도(blackening degree)로 강도를 측정한다(한봉희, 1995).

X-선회절 분석을 이용하면 물질구조에 대한 중요한 정보를 알 수 있으며, ICDD 표준파일과의 대조에 의해서 정성분석을 할 수 있다. X-선회절 분석의 장점은 찻찌, 암석, 토양, 금속 등 모든 고체 시료에 대한 분석과 분말, 판상, 섬유상 등 시료의 다양한 형태에 대한 분석이 가능하다. 둘째, 물질의 결정구조 및 화합의 형태가 다르면 회절패턴의 형태가 변함에 따라서 ICDD 표준 물질의 데이터 파일과 비교하여 물질의 구별이 가능하고, 조성이 같다고 하더라도 결정구조가 다른 동질이상의 구별이 가능하다. 이 외에도 결정의 면간격 측정, 격자상수 측정, 결정의 배향성 조사 등에 유용하게 쓰이고 있다(B.D. Cullity and S.R. Stock, 2006).

2-2. X-선의 발생

X-선은 높은 진공이 유지된 튜브 안에 두 금속 전극으로 이루어져 있는 X-선관에서 발생된다. 전자는 텅스텐 필라멘트 음극을 가열하면 발생된다. 음극은 높은 음전위(Negative potential)를 가지고 있으며, 여기서 발생된 전자는 보통 영전위(Zero potential) 상태로 있는 양극을 향해 가속된다. 매우 높은 속도로 가속된 전자는 양극에 충돌한다. 전자는 금속 양극에 부딪혀 에너지를 잃게 되며, 이때 손실된 에너지가 X-선으로 나타나게 된다. 실제로 아주 적은 양(<1%)의 전자선만이 X-선으로 바뀌며, 나머지 대부분은 금속 양극에서 열로 방출된다 (Suryanarayana et al., 1998).

이 경우 전자의 운동 에너지의 대부분이 열로 변환되며, X-선으로 바뀌는 것은 불과 0.1% 정도이고, 다음과 같은 식으로 정의 된다.

$$\epsilon = 1.1 \times 10^{-9} ZV$$

ϵ : X 선의 발생 효율

Z : 양극 원소의 원자번호

V : 가속 전압(volt)

X-선 튜브로부터 발생하는 X-선은, 전자의 「제동반사」에 의한 연속 X-선과, 휘선 스펙트럼인 특성 X-선으로 되어있다.

전자 대신에 X-선을 물체에 쏘이면, 물체를 구성하는 원소에 따른 특유한 파장의 특성 X-선을 발생한다(加藤誠軌, 1993).

$h\nu$ [eV]	ν [Hz]	λ [nm]	Radiation
— 1	— 10^{14}	— 10^3	Infrared
— 10	— 10^{15}	— 10^2	visible
— 10^2	— 10^{16}	— 10	ultraviolet
— 10^3	— 10^{17}	— 1	x-ray
— 10^4	— 10^{18}	— 10^{-1}	
— 10^5	— 10^{19}	— 10^{-2}	
— 10^6	— 10^{20}	— 10^{-3}	
— 10^7	— 10^{21}	— 10^{-4}	r-선
— 10^8	— 10^{22}	— 10^{-5}	

Fig. 1. Part of the electromagnetic spectrum.

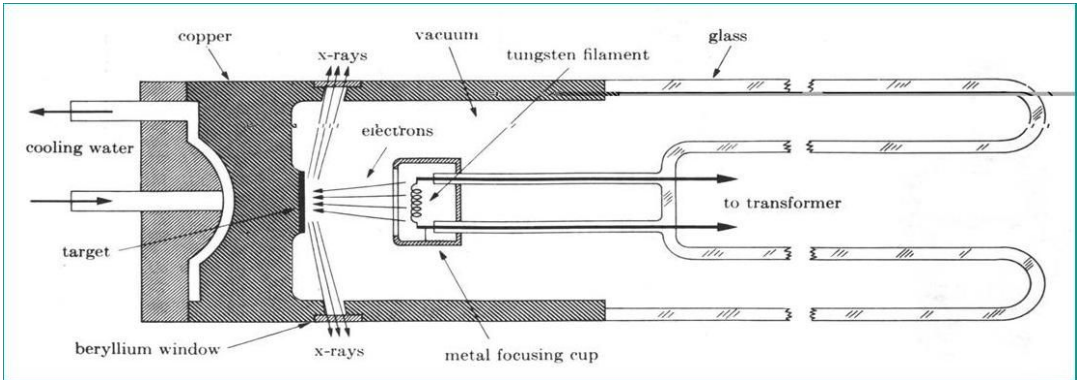


Fig. 2. Schematic diagram of X-ray tube.

3. 시료채취 및 처리

3-1. 시료채취

본 연구에서 사용할 토양시료는 전라남도 나주시, 해남군 및 무등산에서 채취한 토양시료로써 나주시와 해남군에서는 황토 재질의 시료를 채취하였고, 무등산지역의 토양시료는 마사토 재질의 시료를 채취하였다.

토양시료는 지표면의 유기물을 제거한 다음 0~10cm 전후의 표토를 시료채취용 삽을 사용하여 채취하였으며, 녹이 나는 일반 철제나 구리 등으로 만들어진 삽은 시료에 오염을 가할 수 있으므로 stainless steel로 만들어진 시료 채취용 삽을 사용하였다.

3-2. 시료처리

채취한 토양시료는 바람이 잘 통하는 실내에서 7일 동안 자연 건조를 시킨 후, 2mm체를 사용하여 2mm 이상인 유기물과 토양을 분리하였으며, 알루미늄나 몰탈을 이용하여 뭉쳐진 부분을 분리하며 74 μ m(200mesh)내지 53 μ m(270mesh) 정도가 될 때까지 연마하여 극미량 토양시료에 대한 X-선회절 분석용 시료를 제작하였다.

4. 실험방법

4.1. Zero Background Holder(ZBH)

Zero Background Holder(ZBH)는 단결정의 실리콘으로 만들어졌으며, X-선회절 측정시 배경값이 측정되지 않는 장점이 있다. 표면은 광학적인 방법으로 연마되었으며, 직경은 32mm이고 두께는 2mm이다. 1mg 이하의 매우 적은 양의 분말시료, 유리 모세관 또는 섬유조각을 Zero Background Holder에 올려 분석하며, 배경값 없이 측정할 수 있다(X'pert PRO X-ray diffraction system user's Guide, 2002.).



Fig. 3. Zero Background Holder

4-2. 시료의 준비

본 연구에서의 사용할 시편은 배경값이 측정되지 않는 Zero Background Holder(ZBH) 위에 미량의 토양 시료를 올리는 방법을 사용하였다. Table 1에서와 같이 A~D까지 시료들의 양을 변화시켜 준비하였다.

시료준비과정에서 적은 양의 토양시료를 줄여가며 측정함으로써 Zero Background Holder(ZBH)위의 시료가 차지하는 면적이 현저하게 줄어드는 것을 볼 수 있다. Zero Background Holder(ZBH)의 면적을 1로 보았을 때 0.001g의 시료의 경우 사용하는 시료의 양은 같으나, 제작자가 XRD 시료를 제작할 때 개인의 능력 차이로 제작된 시료의 면적은 1/114~256의 면적을 차지함을 알 수 있었다.

Table 1. The amount of soil samples.

Sample	(A)	(B)	(C)	(D)	(DD)
Na-Ju 13-5	0.25g	0.015g	0.005g	0.001g	0.001g
Na-Ju 137	0.25g	0.015g	0.005g	0.001g	0.001g
Na-Ju 4-7	0.24g	0.015g	0.005g	0.001g	0.001g
Mt.Mudeung soil	0.25g	0.015g	0.005g	0.001g	0.001g
Hae-Nam BI-7	0.24g	0.015g	0.005g	0.001g	0.001g
Hae-Nam BP-5	0.25g	0.015g	0.005g	0.001g	0.001g
Hae-Nam NH-6	0.26g	0.015g	0.005g	0.001g	0.001g
Hae-Nam SJ-2	0.25g	0.015g	0.005g	0.001g	0.001g

Table 2. Area ratio of the samples(Sample's area/ZBH's area).

Sample	(A)	(B)	(C)	(D)	(DD)
Na-Ju 13-5	1	$\frac{1}{11.5}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{256}$
Na-Ju 137	1	$\frac{1}{10.5}$	$\frac{1}{33}$	$\frac{1}{113.7}$	$\frac{1}{256}$
Na-Ju 4-7	1	$\frac{1}{11.5}$	$\frac{1}{33}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{256}$
Mt.Mudeung soil	1	$\frac{1}{10.5}$	$\frac{1}{26}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{256}$
Hae-Nam BI-7	1	$\frac{1}{75}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{165}$	$\frac{1}{165}$
Hae-Nam BP-5	1	$\frac{1}{10.5}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{256}$
Hae-Nam NH-6	1	$\frac{1}{12.5}$	$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{256}$
Hae-Nam SJ-2	1	$\frac{1}{8.5}$	$\frac{1}{28}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{256}$

4.3. 시료의 분석

극미량 토양시료에 대한 X-선회절 분석은 조선대학교 공동실험실습관 X-선분석실에서 실시하였다. X-선회절 분석기는 PANalytical社의 X'pert PRO MPD를 이용하였다. 이때 사용된 X-ray tube는 Cu target이고, 사용 전류와 전압은 40kV, 30mA이며, 측정 조건은 2Theta 범위 5°~70°까지이며, scan speed는 1sec/step, step size는 0.03deg 이다.

극미량의 토양 시료의 X-선회절 분석을 통한 정성분석을 위하여 Zero Background Holder(ZBH)를 사용하였으며, 시료의 양을 줄여가면서 측정하였고, 그에 따르는 중량과 면적비의 변화를 조사하였다. 일반적으로 사용하는 40kV, 30mA의 전압, 전류를 사용하여 토양시료를 X-선회절 분석을 측정한 후, 극미량인 0.001g의 토양시료에 대해서는 비교 분석을 위하여 40kV, 40mA의 전류증가에 따른 강도(power intensity)를높여 토양시료에 대한 X-선회절 분석을 실시하였다.

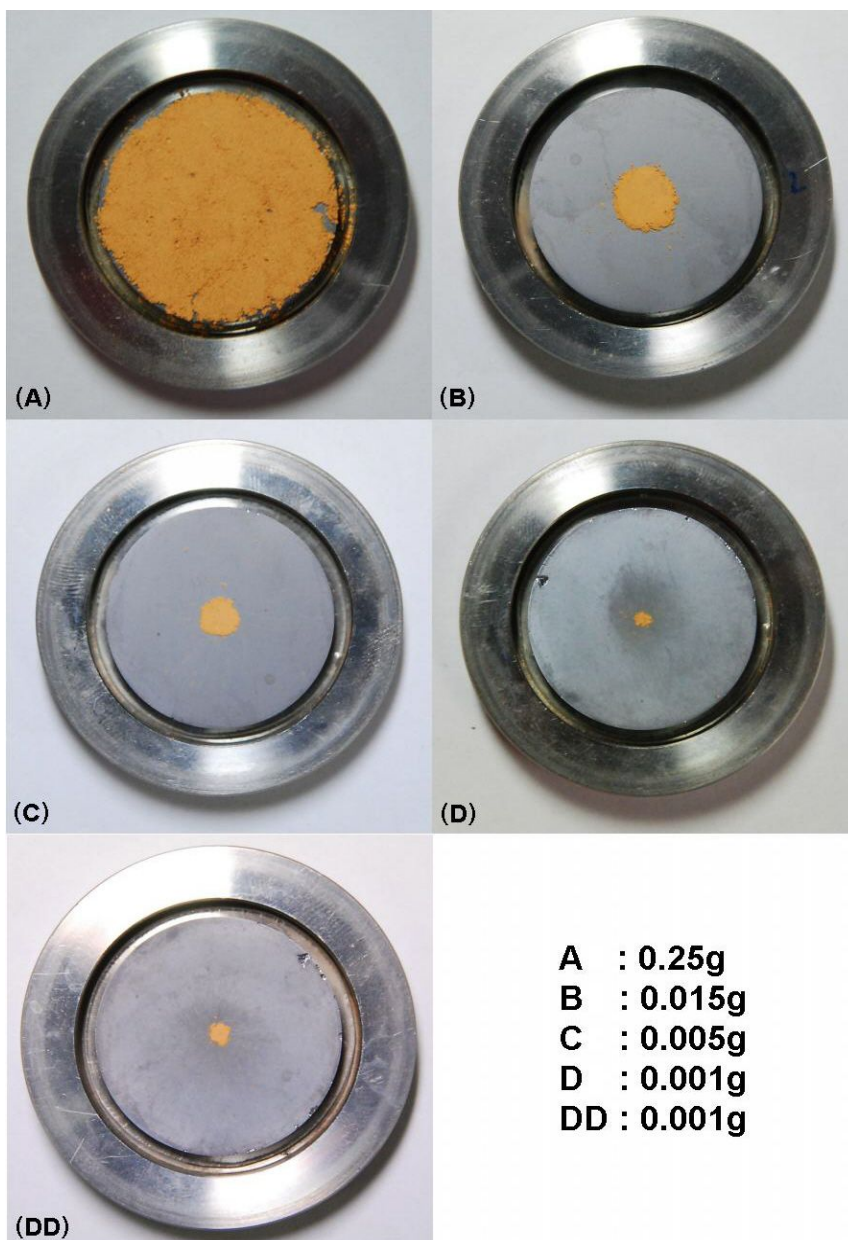


Fig. 4. Pictures of soil sample(Na-Ju 13-5) on the ZBH. power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA). depending on the author's ability to form a sample of the same amount may vary.

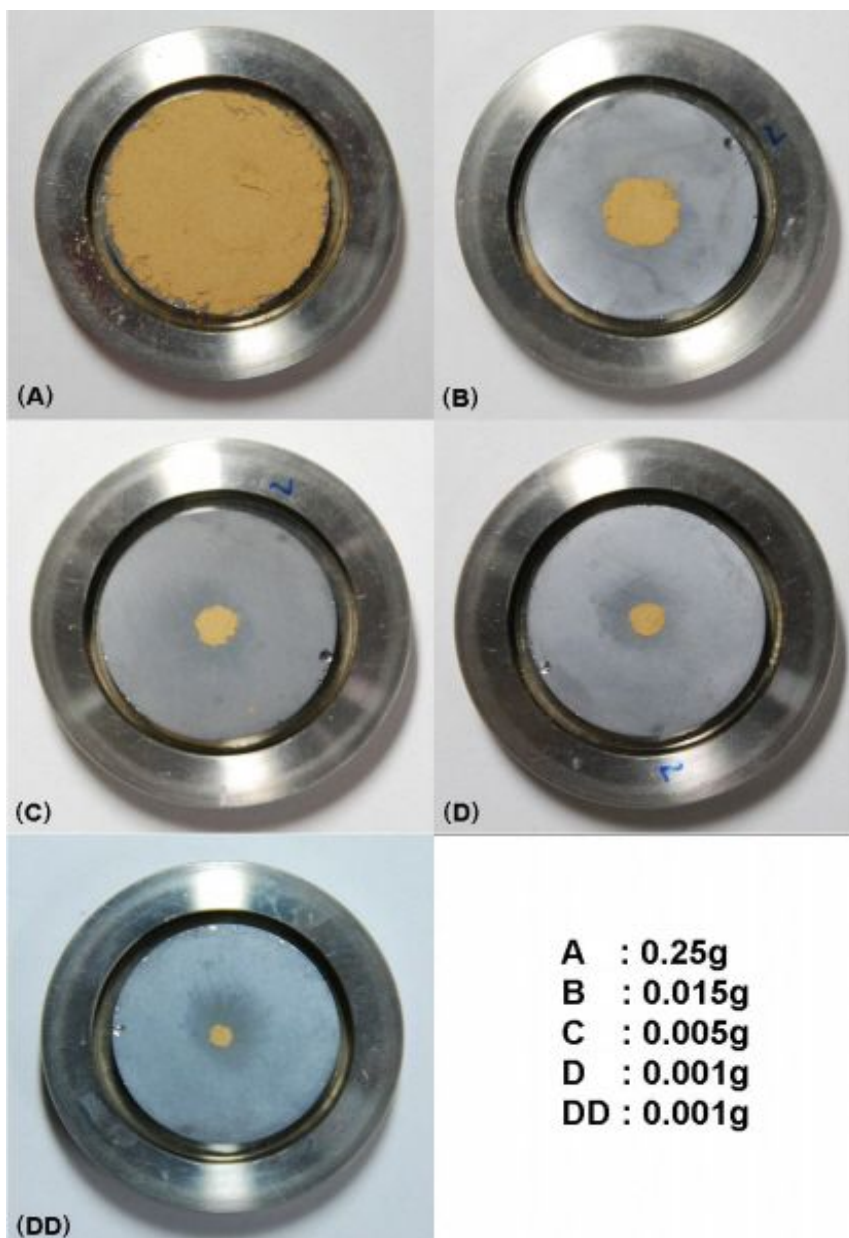


Fig. 5. Pictures of soil sample(Na-Ju 137) on the ZBH. power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA). depending on the author's ability to form a sample of the same amount may vary.

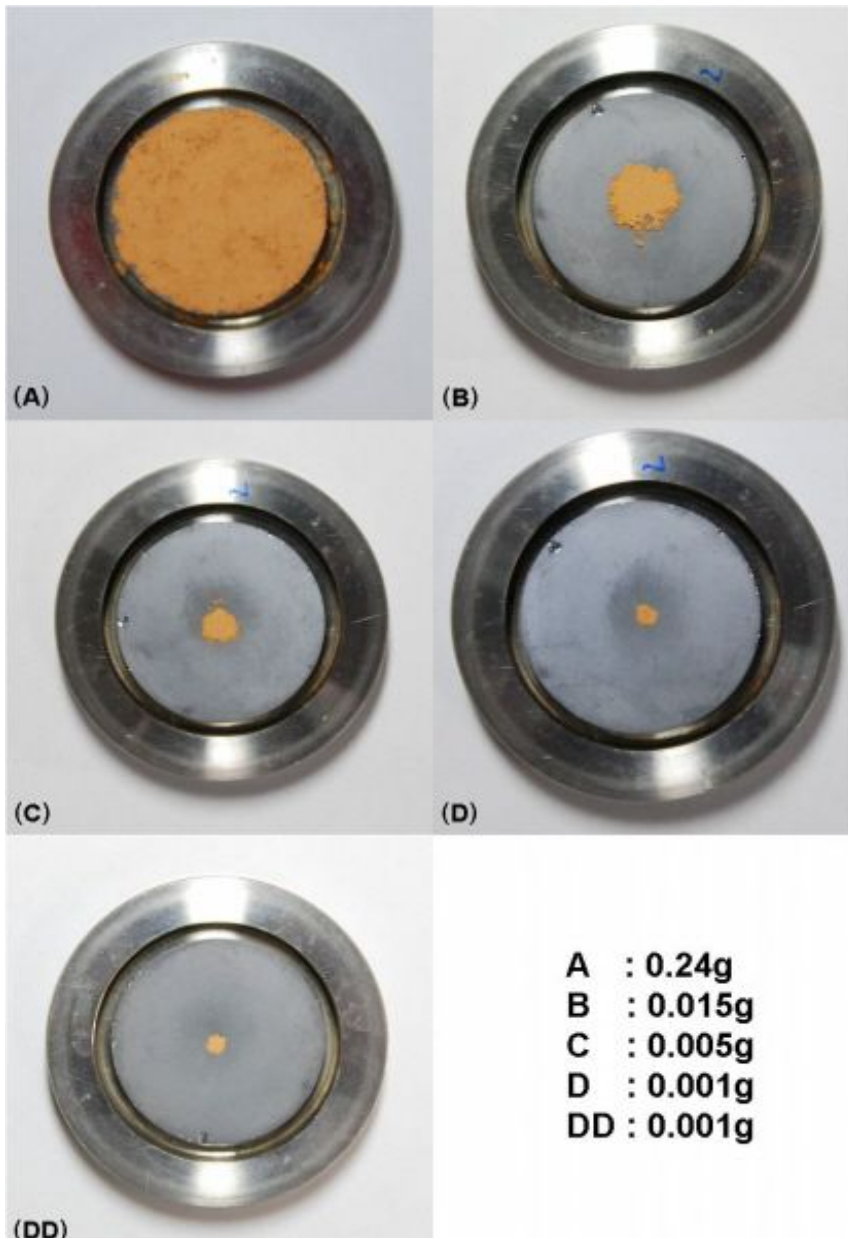


Fig. 6. Pictures of soil sample(Na-Ju 4-7) on the ZBH. power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA). depending on the author's ability to form a sample of the same amount may vary.

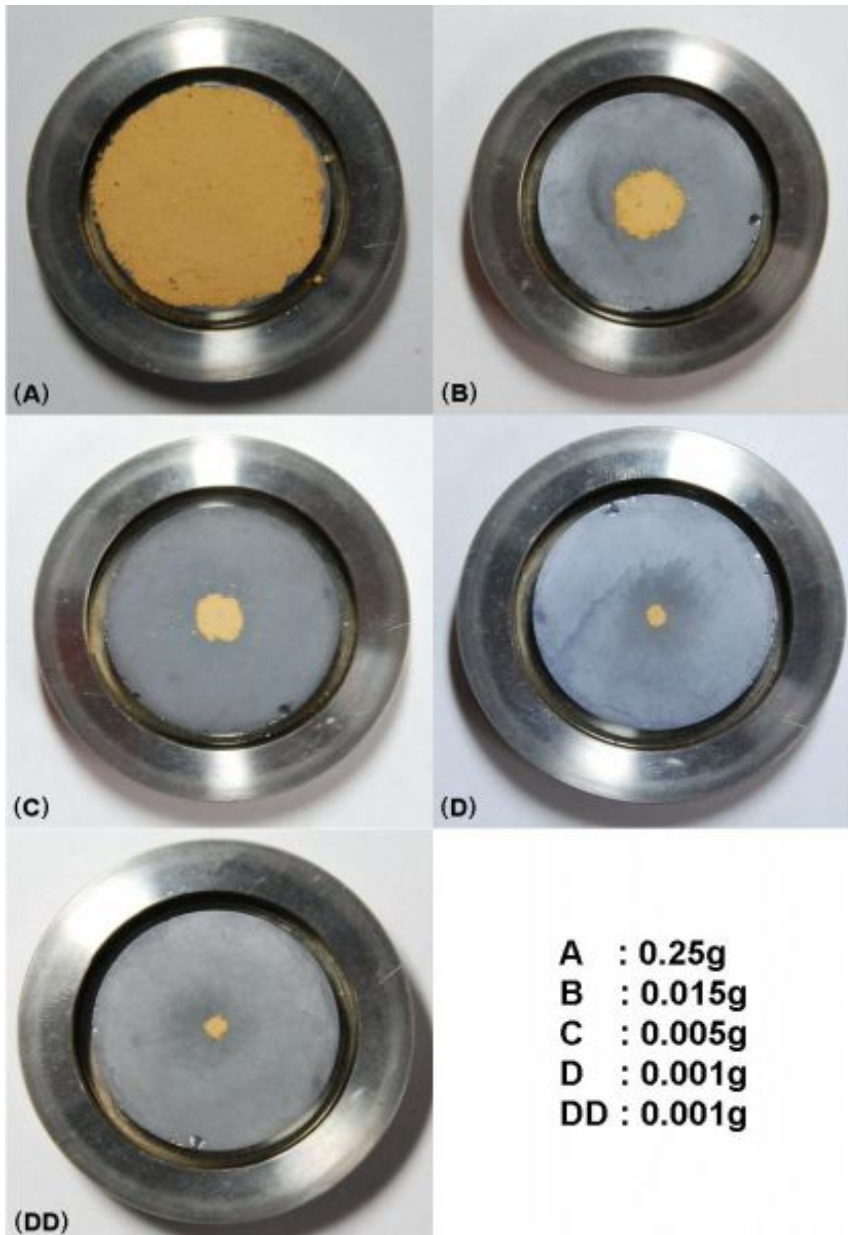


Fig. 7. Pictures of soil sample(Mt.Mudeung) on the ZBH. power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA). depending on the author's ability to form a sample of the same amount may vary.

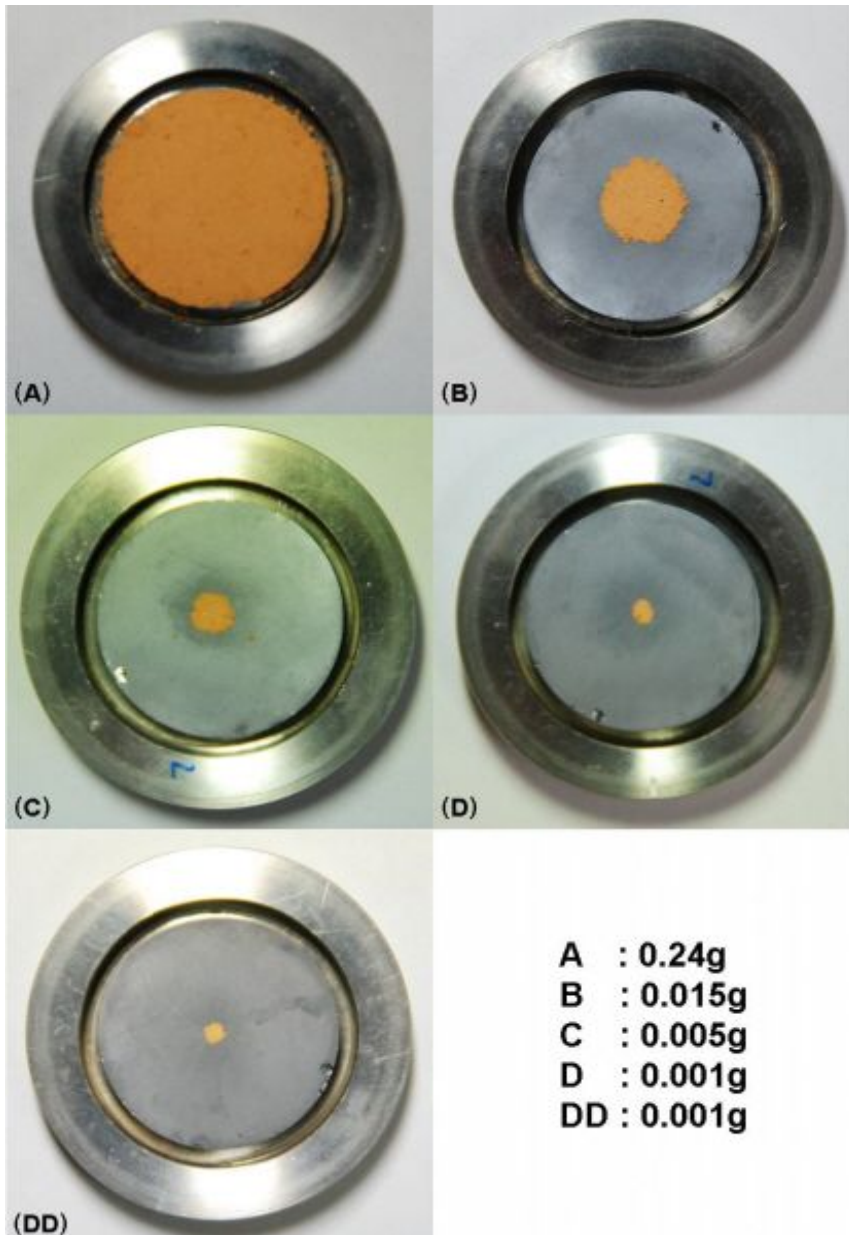


Fig. 8. Pictures of soil sample(Hae-Nam BI-7) on the ZBH. power intensity of XRD(A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA). depending on the author's ability to form a sample of the same amount may vary.

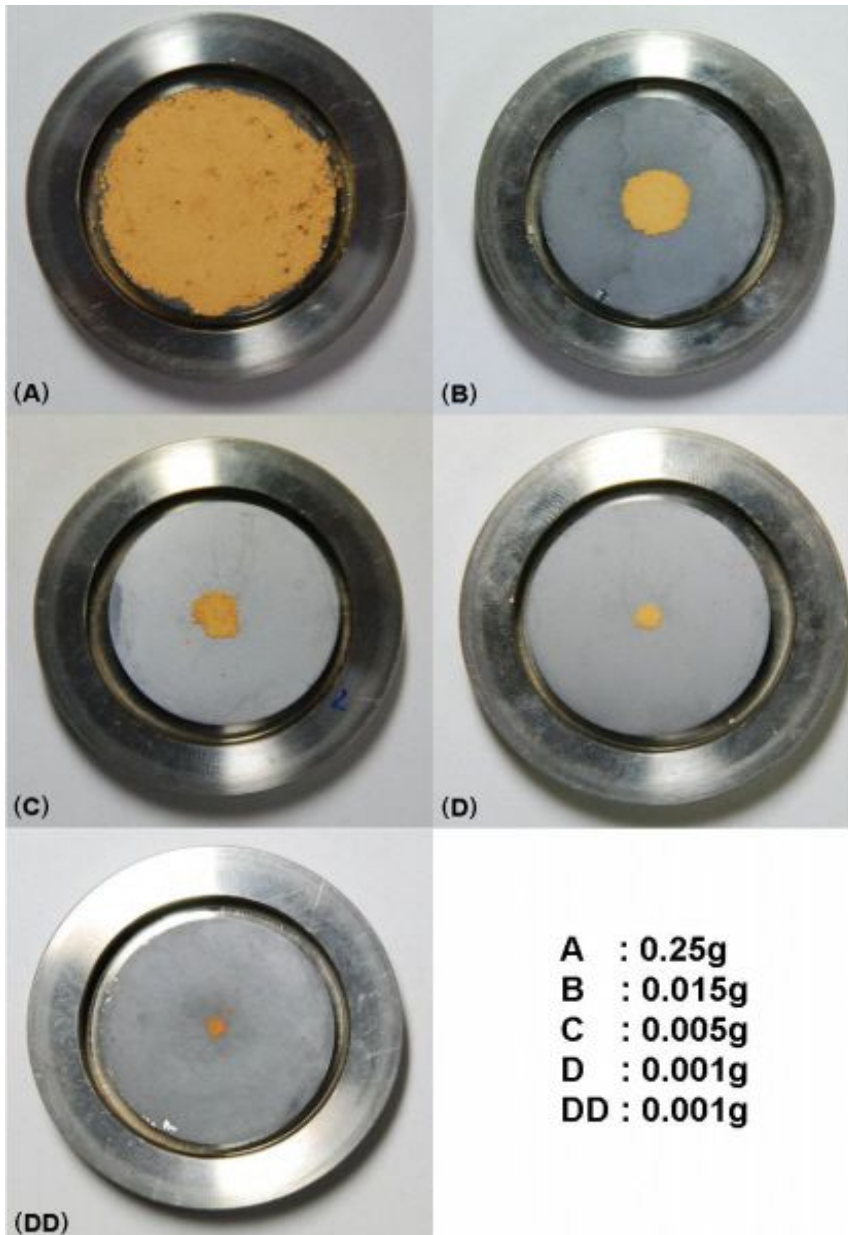


Fig. 9. Pictures of soil sample(Hae-Nam BP-5) on the ZBH. power intensity of XRD(A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA). depending on the author's ability to form a sample of the same amount may vary.

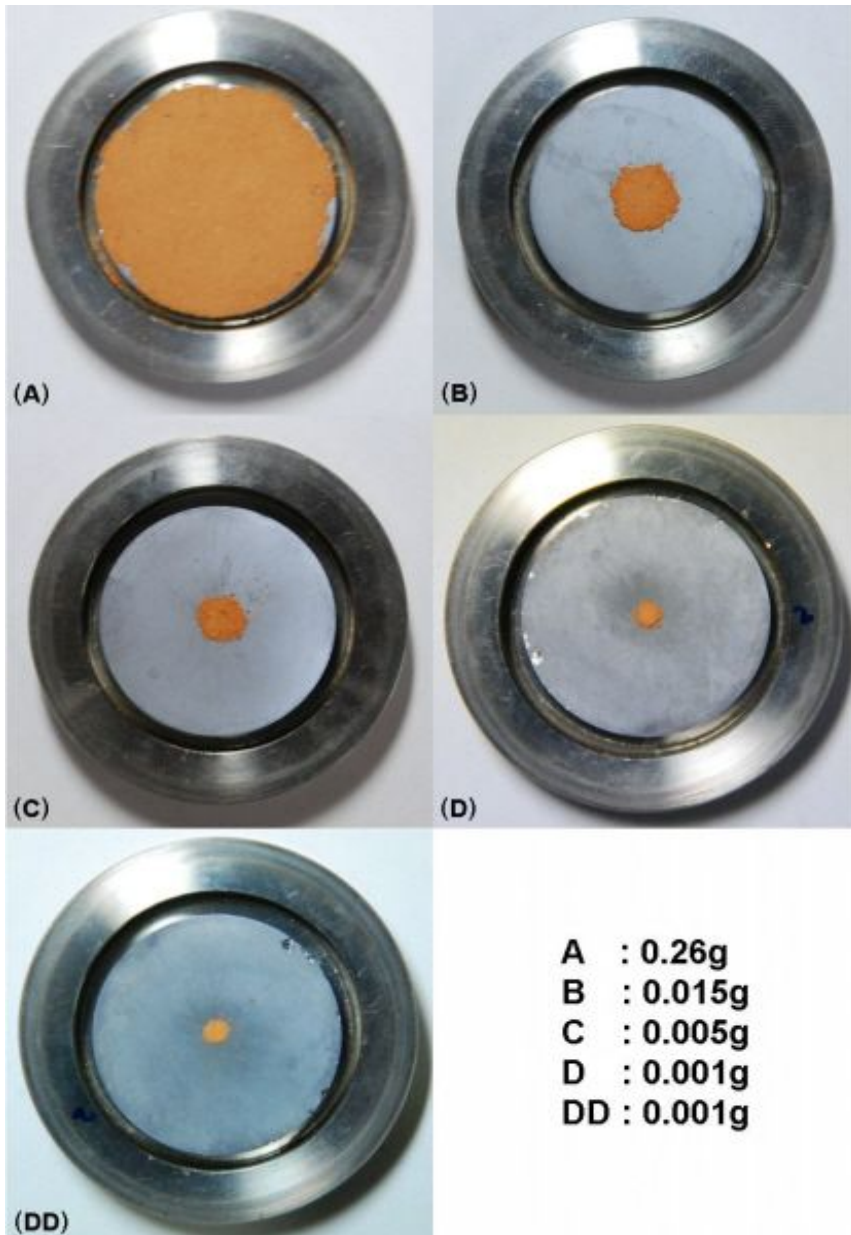


Fig. 10. Pictures of soil sample(Hae-Nam NH-6) on the ZBH. power intensity of XRD(A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA). depending on the author's ability to form a sample of the same amount may vary.

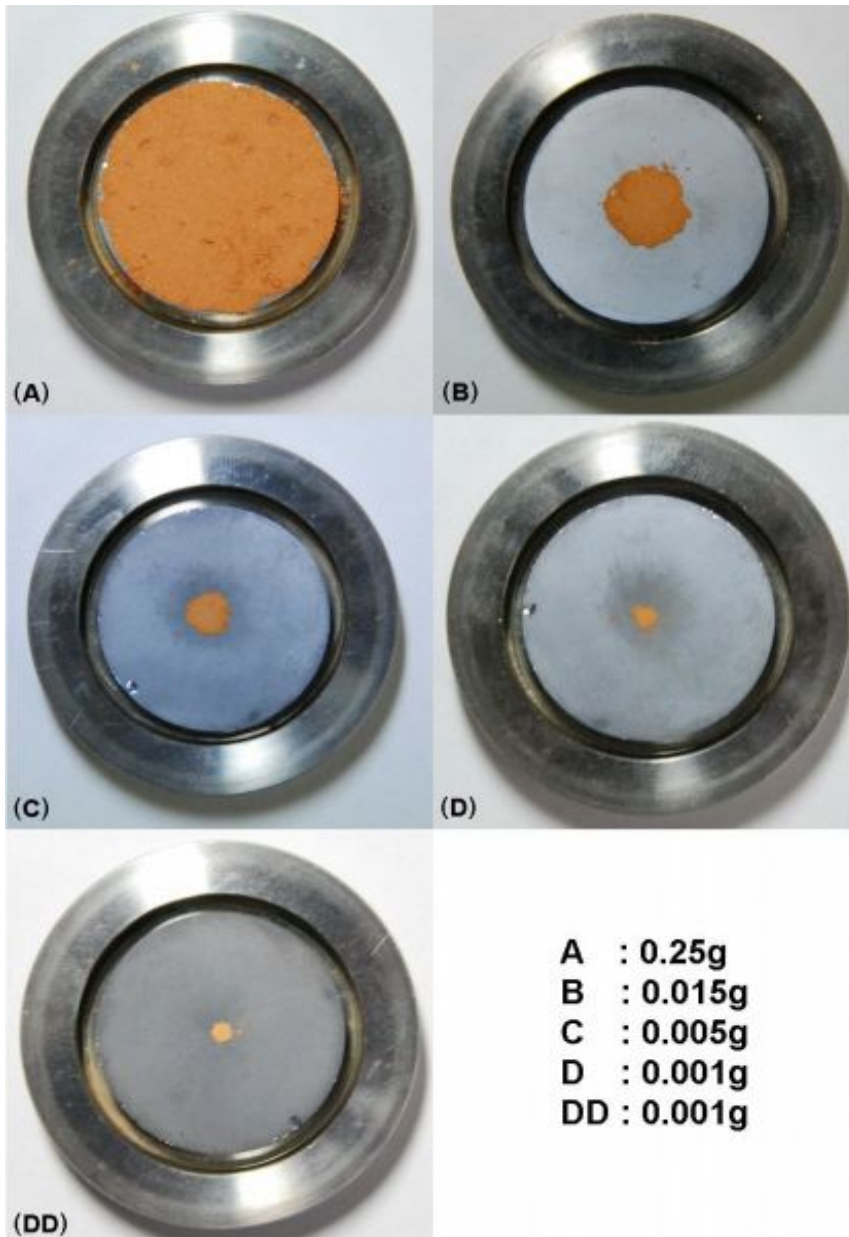


Fig. 11. Pictures of soil sample(Hae-Nam SJ-2) on the ZBH. power intensity of XRD(A~C : 40kV, 30mA, D : 40kV, 40mA). depending on the author's ability to form a sample of the same amount may vary.

5. 결과

5.1. Search - Match 방법

X-ray tube는 Cu target을 이용하여 5~70°의 구간에서 분석을 실시하였으며, 하나의 시료당 5개의 데이터 값을 얻었다. 측정된 X-선회절 분석을 위하여 PANalytical사의 X'Pert HighScore Plus라는 프로그램을 사용하였다.

5.2. X-선회절 분석 결과

5.2.1. Na-Ju 13-5

Fig. 12에서 시료명 Na-Ju 13-5의 (A)시료의 경우 Zero Background Holder의 면적 전체에 시료를 채운 시편으로써 major mineral로써는 quartz 와 muscovite가 검출되었으며, minor mineral로써는 kaolinite가 검출되었다. 0.005g의 (C)시료의 경우 일반적인 X-선회절 분석을 실시하였을 경우 회절패턴을 해석하는데 어려움이 없었으며, 상대적으로 시료의 양이 줄어든 (D)시료의 경우에는 minor mineral인 kaolinite의 동정이 어려웠다.

같은 양의 0.001g의 (DD)시료(직경 2mm)에 대하여, 40kV, 40mA로 전류의 증가에 따른 강도(power intensity)를 증가하여 측정한 결과 (D)시료(직경 2mm)의 40kV, 30mA로 측정한 결과보다 peak의 강도가 강해짐으로 인하여 major 및 minor mineral 광물의 동정이 가능하였다.

5.2.2 Na-ju 137

Fig. 13에서 시료명 Na-Ju 137의 (A)시료의 경우 Zero Background Holder의 면적 전체에 시료를 채운 시편으로써 major mineral로써는 quartz, albite 및 muscovite가 검출되었으며, minor mineral로써는 microcline과 vermiculite가 검출되었다. 0.005g의 (C)시료의 경우 일반적인 X-선회절 분석을 실시하였을 경우 회절 패턴을 해석하는데 어려움이 없었으며, 상대적으로 시료의 양이 줄어든 (D)시료의 경우에는 minor mineral인 microcline과 vermiculite의 동정이 어려웠다.

같은 양의 0.001g의 (DD)시료(직경 2mm)에 대하여, 40kV, 40mA로 전류의 증가에 따른 강도(power intensity)를 증가하여 측정된 결과 (D)시료(직경 2mm)의 40kV, 30mA로 측정된 결과보다 Peak의 강도가 강해짐으로 인하여 major 및 minor mineral 광물의 동정이 가능하였다.

5.2.3 Na-Ju 4-7

Fig. 14에서 시료명 Na-Ju 4-7의 (A)시료의 경우 Zero Background Holder의 면적 전체에 시료를 채운 시편으로써 major mineral로써는 quartz, muscovite가 검출되었으며, minor mineral로써는 anorthoclase, vermiculite가 검출되었으며, 0.005g의 (C)시료의 경우 일반적인 X-선회절 분석을 실시하였을 경우 회절패턴을 해석하는데 어려움이 없었으며, 상대적으로 시료의 양이 줄어든 (D)시료의 경우에는 minor mineral인 anorthoclase, vermiculite의 동정이 어려웠다.

같은 양의 0.001g의 (DD)시료(직경 2mm)에 대하여, 40kV, 40mA로 전류의 증가에 따른 강도(power intensity)를 증가하여 측정된 결과 (D)시료(직경 2mm)의 40kV, 30mA로 측정된 결과보다 Peak의 강도가 강해짐으로 인하여 major 및 minor mineral 광물의 동정이 가능하였다.

5.2.4. Mt. Mudeung soil

Fig. 15에서 시료명 Mt. Mudeung soil의 (A)시료의 경우 Zero Background Holder의 면적 전체에 시료를 채운 시편으로써 major mineral로써는 albite, quartz가 검출되었으며, minor mineral로써는 microcline, volkonskoite 및 muscovite가 검출되었다. 0.005g의 (C)시료의 경우 일반적인 X-선회절 분석을 실시하였을 경우 회절패턴을 해석하는데 어려움이 없었으며, 상대적으로 시료의 양이 줄어든 (D)시료의 경우에는 minor mineral인 microcline, volkonskoite 및 muscovite의 동정이 어려웠다.

같은 양의 0.001g의 (DD)시료(직경 2mm)에 대하여, 40kV, 40mA로 전류의 증가에 따른 강도(power intensity)를 증가하여 측정된 결과 (D)시료(직경 2mm)의 40kV, 30mA로 측정된 결과보다 Peak의 강도가 강해짐으로 인하여 major 및 minor mineral 광물의 동정이 가능하였다.

5.2.5. Hae-Nam BI-7

Fig. 16에서 시료명 Hae-Nam BI-7의 (A)시료의 경우 Zero Background Holder의 면적 전체에 시료를 채운 시편으로써 major mineral로써는 quartz, muscovite, microcline이 검출되었으며, minor mineral로써는 kaolinite 및 gibbsite가 검출되었다. 0.005g의 (C)시료의 경우 일반적인 X-선회절 분석을 실시하였을 경우 회절패턴을 해석하는데 어려움이 없었으며, 상대적으로 시료의 양이 줄어든 (D)시료의 경우에는 minor mineral인 microcline과 vermiculite의 동정이 어려웠다.

같은 양의 0.001g의 (DD)시료(직경 2mm)에 대하여, 40kV, 40mA로 전류의 증가에 따른 강도(power intensity)를 증가하여 측정된 결과 (D)시료(직경 2mm)의 40kV, 30mA로 측정된 결과보다 Peak의 강도가 강해짐으로 인하여 major 및 minor mineral 광물의 동정이 가능하였다.

5.2.6. Hae-Nam BP-5

Fig. 17에서 시료명 Hae-Nam BP-5의 (A)시료의 경우 Zero Background Holder의 면적 전체에 시료를 채운 시편으로써 major mineral로써는 quartz와 muscovite가 검출되었으며, minor mineral로써는 kaolinite와 montmorillonite가 검출되었다. 0.005g의 (C)시료의 경우 일반적인 X-선회절 분석을 실시하였을 경우 회절패턴을 해석하는데 어려움이 없었으며, 상대적으로 시료의 양이 줄어든 (D)시료의 경우에는 minor mineral인 kaolinite와 montmorillonite의 동정이 어려웠다.

같은 양의 0.001g의 (DD)시료(직경 2mm)에 대하여, 40kV, 40mA로 전류의 증가에 따른 강도(power intensity)를 증가하여 측정된 결과 (D)시료(직경 2mm)의 40kV, 30mA로 측정된 결과보다 Peak의 강도가 강해짐으로 인하여 major 및 minor mineral 광물의 동정이 가능하였다.

5.2.7. Hae-Nam NH-6

Fig. 18에서 시료명 Hae-Nam NH-6의 (A)시료의 경우 Zero Background Holder의 면적 전체에 시료를 채운 시편으로써 major mineral로써는 quartz와 kaolinite가 검출되었으며, minor mineral로써는 illite와 hematite가 검출되었다. 0.005g의 (C)시료의 경우 일반적인 X-선회절 분석을 실시하였을 경우 회절패턴을 해석하는데 어려움이 없었으며, 상대적으로 시료의 양이 줄어든 (D)시료의 경우에는 minor mineral인 illite와 hematite의 동정이 어려웠다.

같은 양의 0.001g의 (DD)시료(직경 2mm)에 대하여, 40kV, 40mA로 전류의 증가에 따른 강도(power intensity)를 증가하여 측정된 결과 (D)시료(직경 2mm)의 40kV, 30mA로 측정된 결과보다 Peak의 강도가 강해짐으로 인하여 major 및 minor mineral 광물의 동정이 가능하였다.

5.2.8. Hae-Nam SJ-2

Fig. 19에서 Hae-Nam SJ-2의 (A)시료의 경우 Zero Background Holder의 면적 전체에 시료를 채운 시편으로써 major mineral로써는 quartz와 muscovite가 검출되었으며, minor mineral로써는 microcline과 kaolinite가 검출되었다. 0.005g의 (C)시료의 경우 일반적인 X-선회절 분석을 실시하였을 경우 회절패턴을 해석하는데 어려움이 없었으며, 상대적으로 시료의 양이 줄어든 (D)시료의 경우에는 minor mineral인 microcline과 kaolinite의 동정이 어려웠다.

같은 양의 0.001g의 (DD)시료(직경 2mm)에 대하여, 40kV, 40mA로 전류의 증가에 따른 강도(power intensity)를 증가하여 측정된 결과 (D)시료(직경 2mm)의 40kV, 30mA로 측정된 결과보다 Peak의 강도가 강해짐으로 인하여 major 및 minor mineral 광물의 동정이 가능하였다.

Na-Ju 13-5

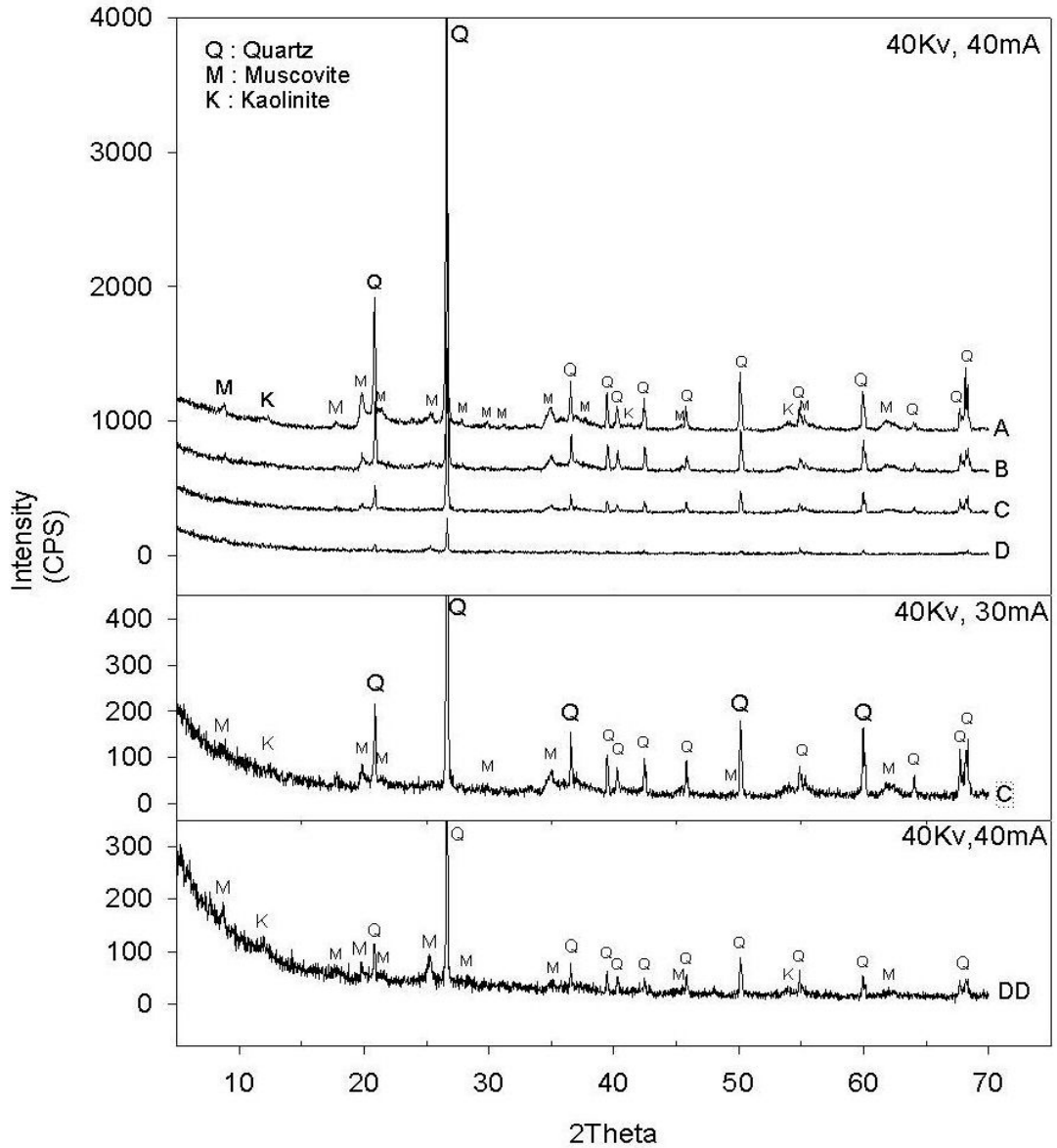


Fig. 15. X-ray diffraction patterns of Na-Ju 13-5 soil samples. weight (A:0.26g, B:0.015g, C:0.005g D&DD:0.001g). power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA).

Na-Ju 137

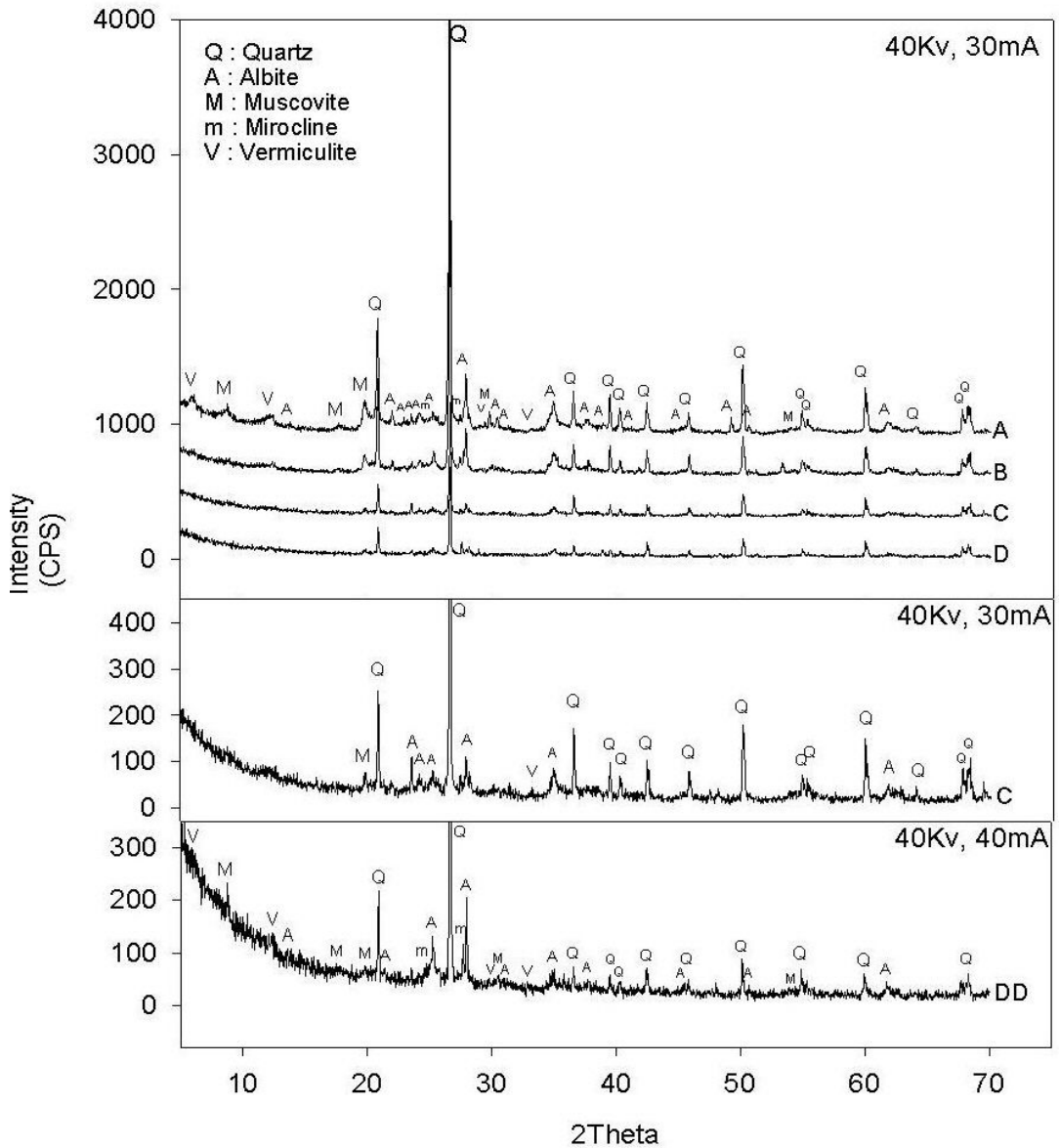


Fig. 16. X-ray diffraction patterns of Na-Ju 137 soil samples. weight (A:0.26g, B:0.015g, C:0.005g D&DD:0.001g). power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA).

Na-Ju 4-7

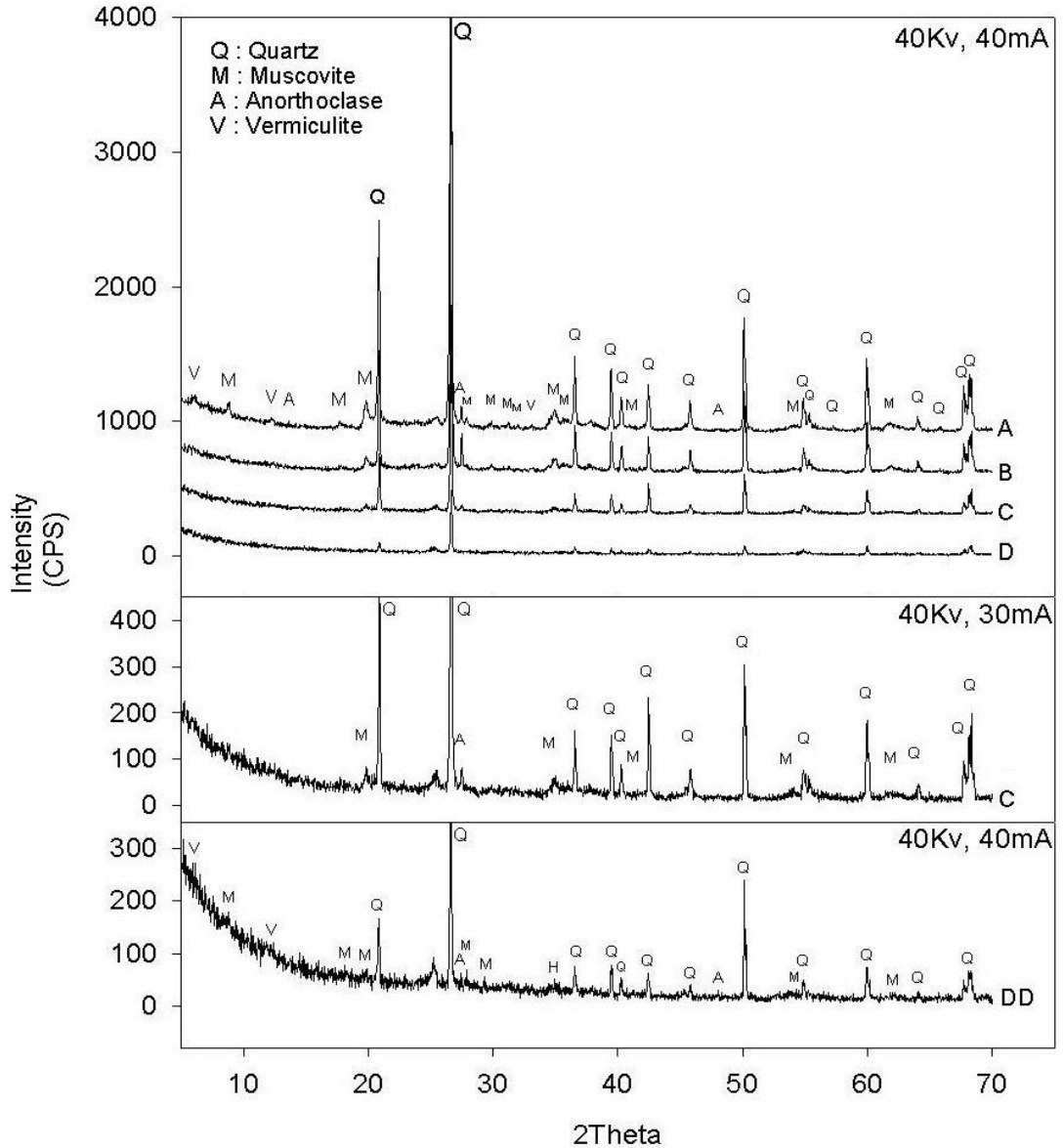


Fig. 17. X-ray diffraction patterns of Na-Ju 4-7 soil samples. weight (A:0.26g, B:0.015g, C:0.005g, D&DD:0.001g). power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA).

Mt. Mudeung soil

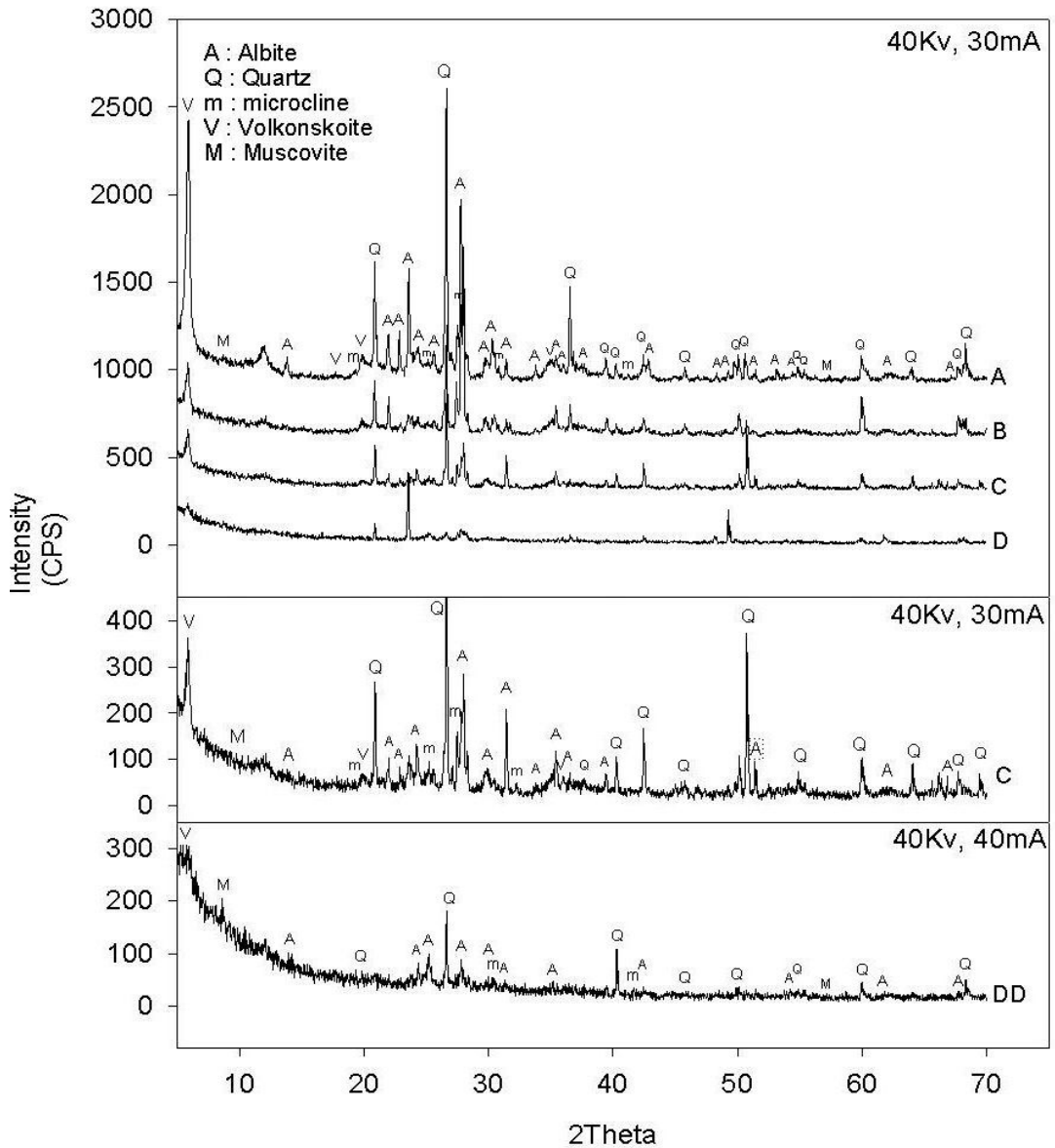


Fig. 18. X-ray diffraction patterns of Mt. Mudeung soil samples. weight (A:0.26g, B:0.015g, C:0.005g, D&DD:0.001g). power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA).

Hae-Nam BI-7

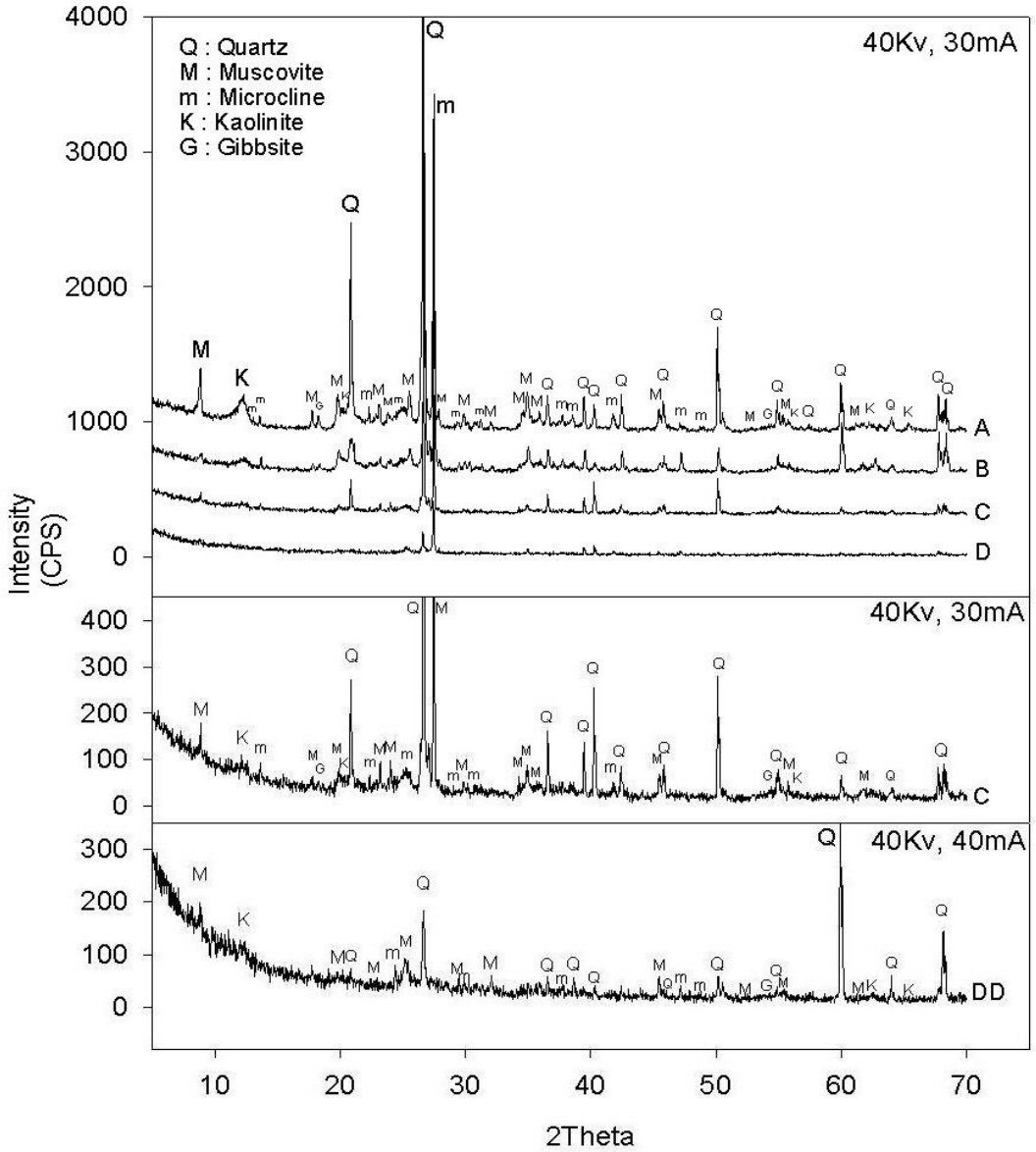


Fig. 19. X-ray diffraction patterns of Hae-Nam BI-7 soil samples. weight (A:0.26g, B:0.015g, C:0.005g D&DD:0.001g). power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA).

Hae-Nam BP-5

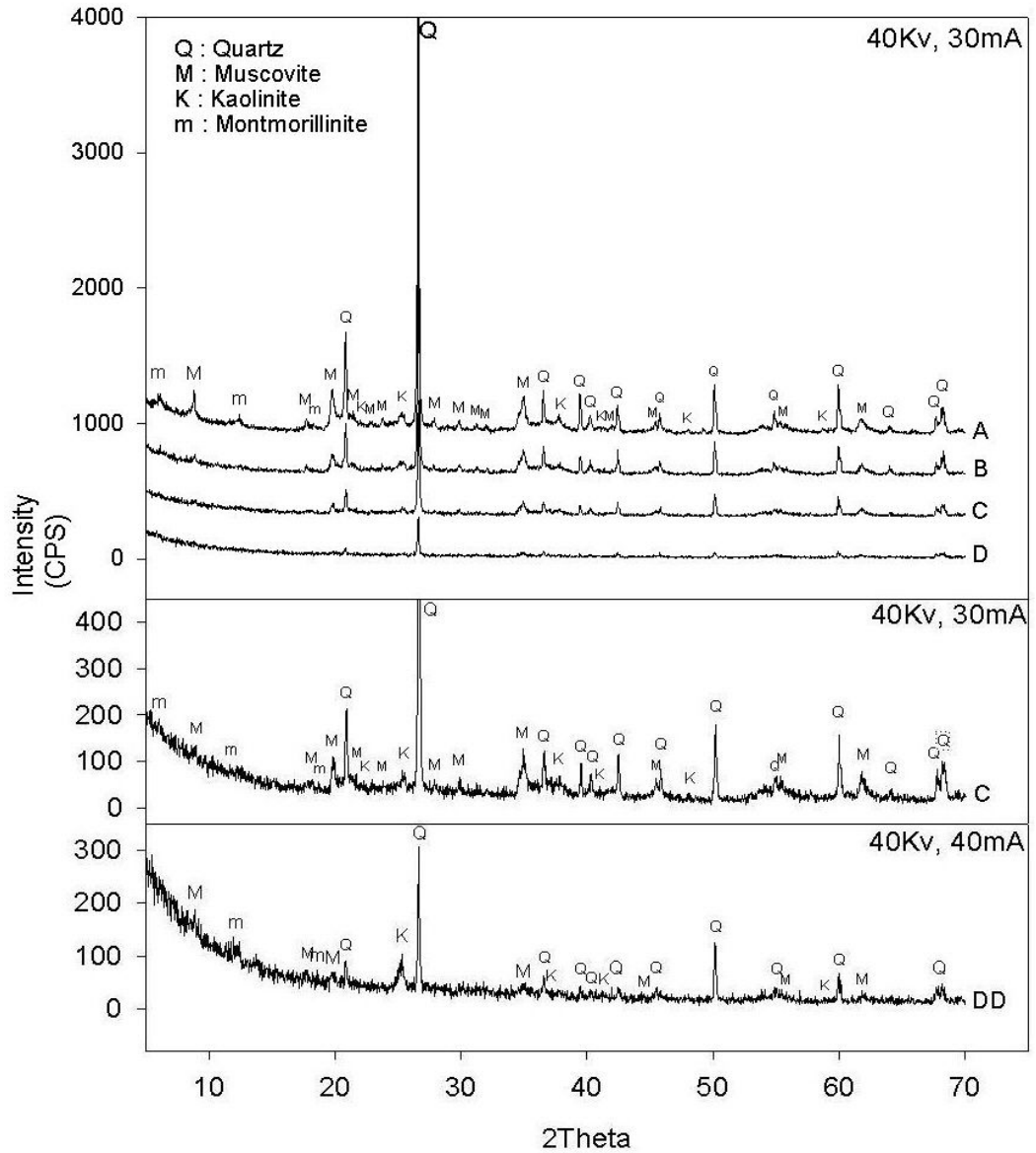


Fig. 20. X-ray diffraction patterns of Hae-Nam BP-5 soil samples. weight (A:0.26g, B:0.015g, C:0.005g, D&DD:0.001g). power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA).

Hae-Nam NH-6

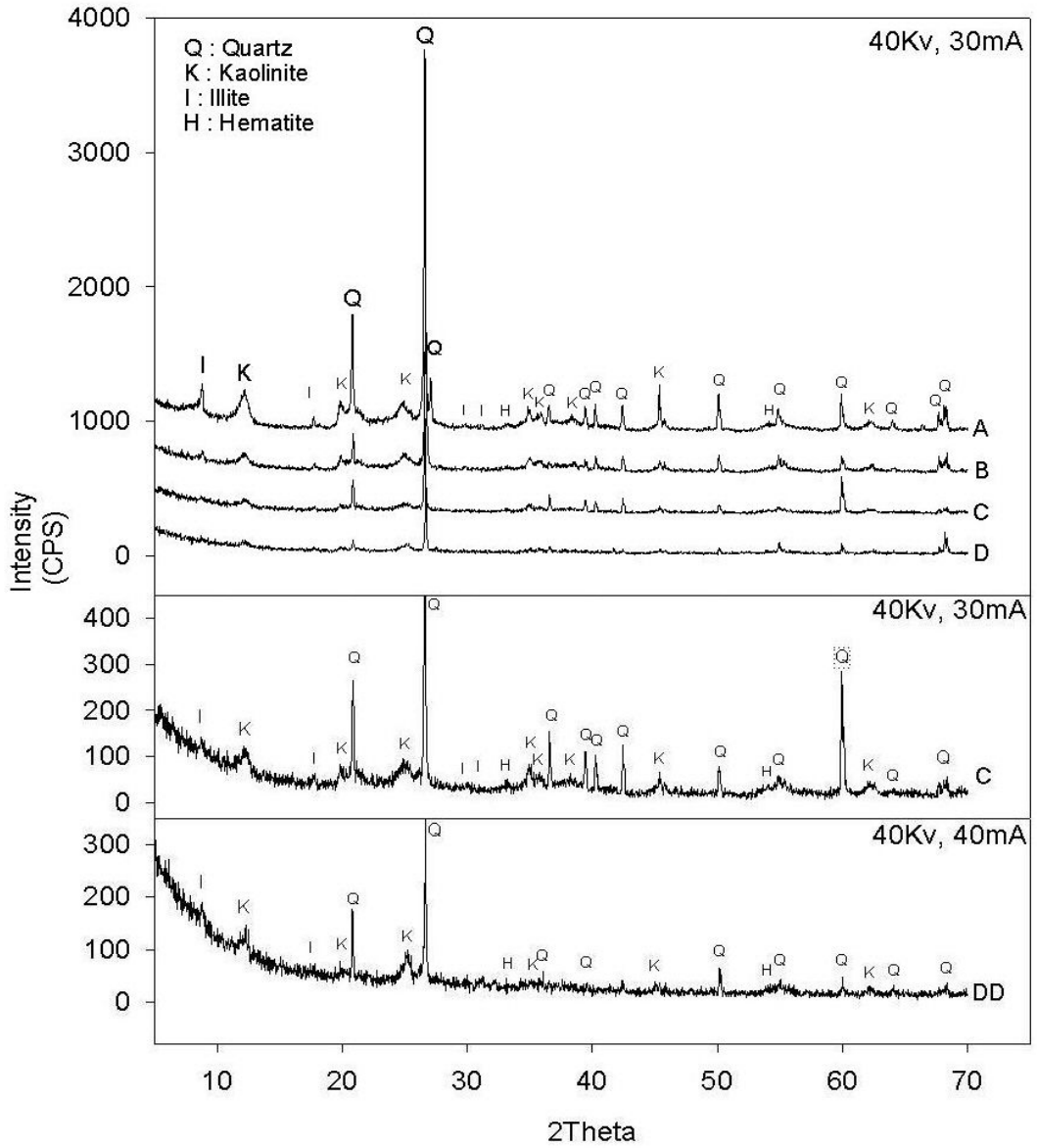


Fig. 21. X-ray diffraction patterns of Hae-Nam NH-6 soil samples. weight (A:0.26g, B:0.015g, C:0.005g D&DD:0.001g). power intensity of XRD (A~D : 40Kv, 30mA, DD : 40Kv, 40mA).

Hae-Nam SJ-2

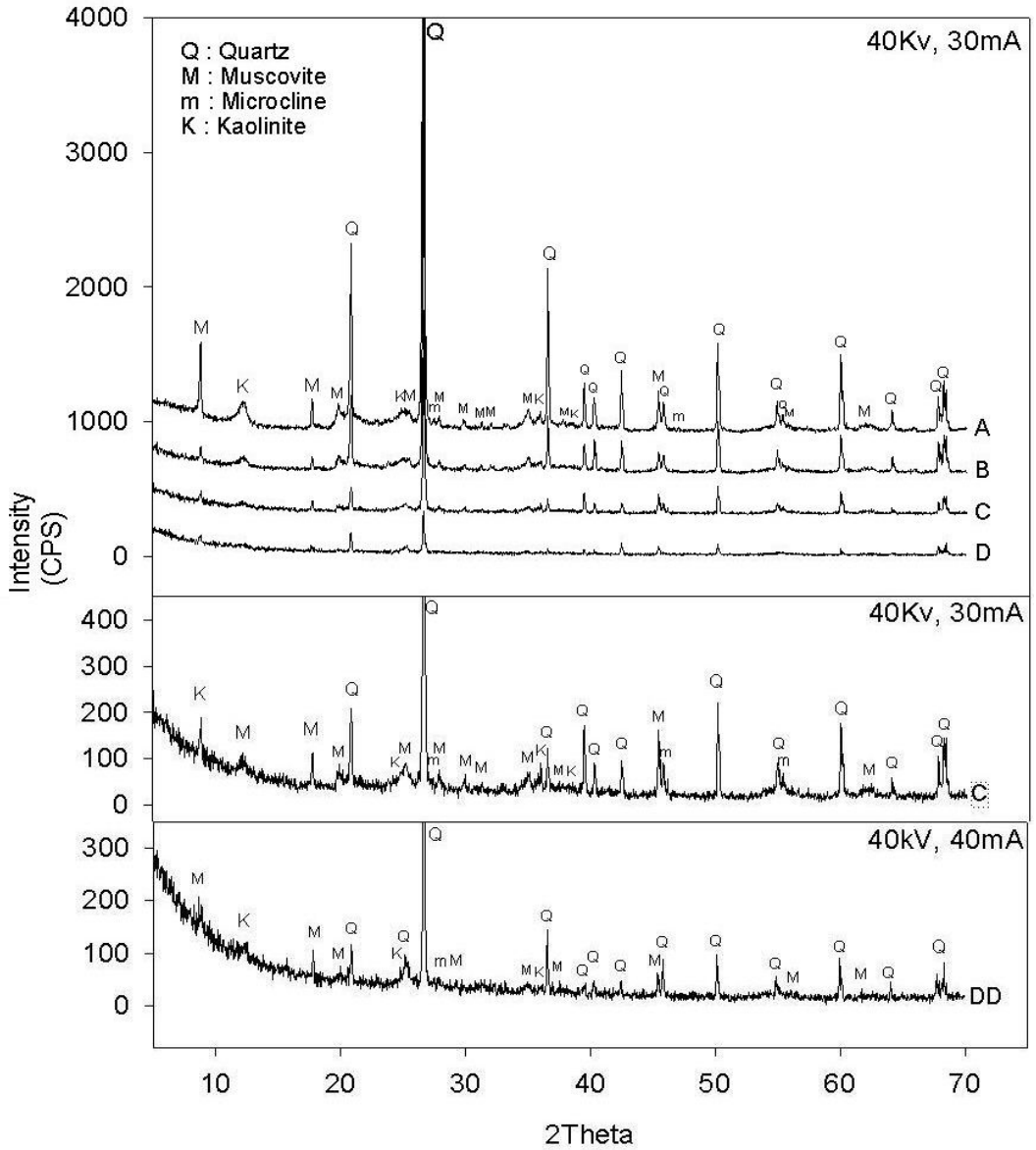


Fig. 22. X-ray diffraction patterns of Hae-Nam SJ-2 soil samples. weight (A:0.26g, B:0.015g, C:0.005g D&DD:0.001g). power intensity of XRD (A~D : 40kV, 30mA, DD : 40kV, 40mA).

5.3. 조건별 X-선회절 분석

시료(A)의 경우는 Zero Background Holder(ZBH)의 전체 면적에 시료를 올려 측정하는 방식으로 기존의 일반적인 X-선회절 분석 방법과 가장 유사한 방법으로 분석을 하였다. 결과는 기존의 일반적인 X-선회절 분석의 결과에 매우 유사하여 X-선회절 패턴을 비교 하였을 때 다른 결과를 찾을 수 없었다.

시료 (B)의 경우에도 시료의 양은 (A)의 시료에 비하여 중량이 약 3/50정도 줄어든 0.015g의 시료이고, 시료가 차지하는 면적은 1/10으로 줄어들었다. 하지만 (B) 시료의 X-선회절 분석의 peak를 보면 알 수 있듯이 반응하는 광물에서 발생하는 강도의 세기가 약해졌을 뿐 회절 패턴을 해석에 있어서 어려움은 없었다.

시료(C)의 경우 X-선회절 분석 시편의 제작 시 시료의 직경은 0.5mm이고, (A)의 시료에 비하여 중량이 약 1/50정도 줄어든 0.005g의 시료이며, 시료가 차지하는 면적은 1/25~40정도의 면적을 차지한다. (C)시료의 경우에도 (A), (B)시료에 비하여 peak의 강도는 약해졌지만 회절 패턴을 해석하여 정량분석이 가능하였다.

시료(D)의 X-선회절 패턴에서 보듯이 다량으로 들어있는 quartz의 경우에만 동정 되었고 나머지 광물에 대해서는 동정 되지 않는 결과를 보여주었다. 이는 시료의 양이 상당히 줄어든 매우 적은 양으로 시료의 직경은 0.2mm이고, (A)의 시료에 비하여 약 1/1000정도로 줄어든 0.001g정도의 시료를 이용하며, 시료가 차지하는 면적은 1/256정도로 줄어든 면적을 나타내었다. (D)시료는 (A)시료에 비하여 상당한 양의 시료가 줄어들었고, 이에 따라 함께 들어 있던 미량광물의 성분도 함께 줄어들어 X-선회절 분석결과 minor mineral군이 동정 되지 않았다

시료(DD)의 경우 시료(D)와 비교하기 위하여 X-선 beam의 강도(power intensity)을 달리하여 X-선회절 분석에 임하였다. X-선 beam의 강도(power intensity) 변화는 40kV, 30mA에서 40kV, 40mA로 전류의 증가에 따른 강도(power intensity)의 세기가 약 25% 증가하였다. 실험 조건을 변화하여 X-선회절 분석을 실시하였다. 분석결과 뚜렷한 Peak를 형성하지는 않았으나 PANalytical사의 X'Pert HighScore Plus라는 프로그램을 사용하여 X-선회절 패턴을 해석해본 결과 미량으로 포함되어 있던 minor mineral군에 속한 muscovite, kaolinite, microcline,

vermiculite, anorthoclase, gibbsite등의 동정이 가능하였다.

시료별 중량과 면적비(시료의 면적/ZBH의 면적) 그리고 X-선 beam의 강도를 다음 표와 같이 나타내었다(Table 3).

Table 3. Classification of soil samples analyzed.

	Weight	Area Ratio	Power Intensity
(A)	0.24~0.26g	1	40kV, 30mA
(B)	0.015g	$\frac{1}{7.5 \sim 11.5}$	40kV, 30mA
(C)	0.005g	$\frac{1}{25 \sim 40}$	40kV, 30mA
(D)	0.001g	$\frac{1}{256}$	40kV, 30mA
(DD)	0.001g	$\frac{1}{256}$	40kV, 40mA

6. 고찰

일반적인 powder X-ray diffractory에서는 분석에 필요한 powder상태의 시료량은 1~2g 정도이다. 본 연구에서는 시료의 획득이 어려운 상황에서의 구한 극미량 시료에 대한 X-선회절 분석을 실시하였을 때 분석 결과의 정확성이나 신뢰성을 가질 수 있는가를 알아보기 위하여 토양시료를 이용하여 양을 줄여 가면서 X-선회절 분석을 실시하였다.

중량 변화에 따른 토양 시료의 X-선회절 분석을 실시하였으며, 배경값이 측정되지 않는 Zero Background Holder(ZBH)위에 시료를 올려 시료의 양과 시료의 면적을 측정하며 분석한 결과를 비교하였다.

Zero Background Holder(ZBH)의 면적을 가득 채운 (A)시료의 경우는 전반적인 구성광물의 측정과 kaolinite, microcline, vermiculite, anorthoclase, volkonskoite, muscovite, montmorillonite, illite, hematite와 같이 구성된 minor mineral의 분석이 쉽게 이루어졌다. 0.005g의 (C)시료의 경우 경험이 풍부한 연구자에 의한 X-선회절 분석은 오류를 범하지 않고 minor mineral군의 동정이 가능하였다. 하지만, 시료의 양이 줄어들어 0.001g의 (D)시료에서는 위와 같은 minor mineral군의 광물의 측정에 어려움이 있었다. 이는, 시료의 양이 줄어들고 따라서 minor mineral군의 시료 양이 줄어들어 X-선회절 분석의 측정결과에 반영되지 않은 것으로 예상된다.

위와 같은 0.001g의 (DD)시료는 측정조건을 변화시켜 X-선회절 분석을 실시하였다. X-선 beam의 전압과 전류를(40kV, 40mA) 변화시켜 강도(power intensity)를 25%증가시켜 측정을 실시하였다. 적은 양의 시료이지만 같은 양의 (D)시료에 비하여 전체적으로 peak의 강도가 더 높게 측정되었으며, major mineral의 경우는 전부 동정 하였으며, 부분적으로 minor mineral의 경우에도 측정이 가능하다.

7. 결론

극미량 토양 시료에 대한 X-선회절 분석을 위하여 총 8가지의 토양시료를 사용하여 분석을 하였다. 숙련된 제작자에 의해 제작한 Zero Background Holder(ZBH) 위에 토양시료는 시료의 양을 줄여가며 X-선회절 분석을 실시 후 X-선회절 패턴의 해석이 어려운 0.001g의 토양시료에 한해서 측정 조건을 변화시켜 X-선회절 분석법을 실시하였다. X-선 분석기의 전압과 전류를(40kV, 40mA) 변화시켜 강도(power intensity)를 높여 일반적인 X-선회절 분석법에 사용하는 강도보다 25%증가시켜 재차 분석을 실시하고 비교 분석한 연구의 결과는 다음과 같다.

1. 일반적인 X-선회절 분석에 필요한 시료의 양은 1~2g정도이다. 이번 연구를 통하여 시료의 양이 0.005g, 시료직경이 0.5mm 정도인 극미량의 토양시료는 일반적인 X-선회절 분석을 통하여 정성분석이 가능하다.

2. 경험이 풍부한 연구자에 의한 0.005g의 토양시료는 오류를 범하지 않고 major 및 minor mineral군의 동정이 가능하다.

3. Zero Background Holder(ZBH)위에 토양시료의 양을 줄여가며 일반적인 X-선회절 분석을 실시하였을 경우 시료의 양이 0.001g이고 직경이 0.2mm인 시료는 분석이 가능하였으나 minor mineral군의 광물은 일반적인 X-선회절 분석을 통하여 동정 하지 못하였다.

4. 0.001g의 극미량의 토양시료에 한해서 일반적인 X-선회절 분석법에 사용하는 강도(power intensity)를 25%증가시켜 측정한 결과 minor mineral군 또한 동정이 가능하다.

5. 0.001g의 극미량의 토양시료에 대하여 X-선의 강도(power intensity)를 증가하여 분석을 실시하면 정성분석은 가능하지만, X-선 튜브의 내구성에 영향을 주므로

특수한 경우를 제외하고는 최소 0.005g의 극미량의 시료를 이용하여 X-선회절 분석을 통한 정성분석을 실시하여야 한다.

REFERENCES

1. Joseph R.Swider., Micro Powder X-ray Diffraction in the Laboratory, (<http://www.modernmicroscopy.com/main.asp?article=94>), 2009.
2. 한봉희, X線回折의 基礎, 東明社, 1995.
3. Švarcová S, Kočí E, Bezdička P, Hradil D and Hradilová J, Evaluation of laboratory powder X-ray micro-diffraction for applications in the field of cultural heritage and forensic science, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, Volume 398, Number 2, Pages 1061-1076.
4. B.D. Cullity, S.R. Stock, X-선회절, 진샘미디어, 2006.
5. Suryanarayana, C., Norton, M. Grant Norton 저 ; 김유탉 역, X-선회절 : 실질적인 접근, 홍릉과학출판사, 1998.
6. 加藤誠軌, X-線回折分析, 半島出版社, 1993.
7. X'pertPRO X-ray diffraction system user's Guide, Philips, 2002.

저작물 이용 허락서

학 과	에너지자원공학과	학 번	20097279	과 정	석사
성 명	한글 : 김우경	한문 : 金 禹 瓊	영문 : Kim, Woo-Kyoung		
주 소	광주광역시 동구 산수동 227-1번지				
연락처	E-mail : wookang8 @ hanmail.net				
논문제목	한글 : 극미량 토양 시료에 대한 X-선회절 분석 연구				
	영문 : Study of X-Ray Diffraction for ultra small amount Soil Samples				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억 장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의() 반대()

2010 년 월

저작자 : 김 우 경 (인)

조선대학교 총장 귀하