

## ICP-MS에 의한 형광체용 $(Y, Eu)_2O_3$ 중 불순물 분석 연구

김상경<sup>†</sup> · 장승규

(주)럭카금속 기술연구소 분석연구실

(1993. 8. 19. 접수)

### The analysis of impurities in rare earth oxide for fluorescent substance by ICP-MS

Kim Sang-Kyoung<sup>†</sup>, Jang Seung-Kyu

R & D Center, Lucky Metals Corp. 148-1, Mabuk-ri, Gusung-myun, Yongin-gun, Kyunggi-do, 449-910, Korea

(Received Aug. 19, 1993)

**요약 :** 형광체의 원료로 사용되고 있는 희토 산화물 중 불순물로 존재하는 희토류 원소를 분석하기 위하여 검출한계, 재현성, matrix effect, linear dynamic range 및 yttrium과 europium의 memory effect를 조사하였다.

유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP-MS)에 의해 thulium의 정량분석시 europium이 존재함으로써 플라즈마 내에 polyatomic ion인  $EuO^+$ 이 형성되고, 이로 인해 thulium에 영향을 끼침을 확인할 수 있었다. Europium의 농도에 따른 thulium의 세기가 직선적으로 변화함을 이용하여 thulium의 실제 농도를 결정할 수 있었다.

**Abstract :** A survey was made on detection limit, reproducibility, matrix effect, linear dynamic range and the memory effect of yttrium and europium in order to analyze rare earth elements which exist as impurities in the rare earth oxide which is raw materials of fluorescent substance.

When analysing a certain amount of thulium quantitatively using inductively coupled plasma mass spectrometry, it was found that the analysis was interfered with  $EuO^+$  which is one of polyatomic ions caused by plasma.

As the intensity of thulium linearly proportional to the europium concentration, it was possible to determine the actual concentration of thulium.

**Key words :** Matrix effect : rare earth elements, Thulium,  $EuO^+$

#### 1. 서 론

희토류 원소들은 주기율표상 6주기에 속하여 화학적 성질이 매우 유사하기 때문에 정량분석에 많은 어려움이 있다. 희토류 원소의 정량방법에는 spectrophotometry<sup>1</sup>, X-ray fluorescence spectrometry<sup>2</sup>, flame photometry<sup>3</sup>, atomic absorption spectrophotometry<sup>4</sup>,

희토류는 원자번호 57의 lanthanum부터 원자번호 71인 lutetium까지 15개 원소를 말하며 yttrium과 scandium을 추가한 17개 원소를 총칭하여 말한다. 희

emission spectrometry(arc)<sup>9</sup> 및 ICP-AES 등이 있다. 특히 ICP-AES는 희토류 원소에 대해 탁월한 감도를 주므로 많이 이용하여 왔으며 ICP-MS의 등장으로 인하여 극미량 분석까지 가능하게 되었다.

ICP-MS는 높은 감도와 넓은 동적 범위 및 낮은 matrix 영향으로 미량 원소 분석에 있어서 짧은 시간에 많은 원소를 정량할 수 있는 대표적인 기기이다.<sup>10</sup>

Ion source로서 ICP의 발전은 환경, 수질, 금속, 반도체, 생화학 및 지구과학 분야에서 많은 발전을 거듭하여 왔으며, 미량, 극미량 분석에서 없어서는 안 될 기기로 등장하였다.

그러나 ICP-MS는 몇 가지 방해 영향이 알려졌으며, 특히 matrix의 영향으로 인하여 측정 이온의 감도가 떨어지거나 증가하는 현상을 보임으로써 기기의 재현성을 유지하기 어려워 정량분석에 문제점으로 대두되었다.<sup>11</sup> 그리고 시료의 분해시 사용되는 산에 의해 나타나는 background spectra는 1~84 a.m.u.까지 다양하게 나타나며 질산, 염산, 황산, 그리고 초순수(18M ohm cm)에서도 spectra는 나타나는데, 이에 관한 background spectra table은 많이 발표되어져 있다.<sup>9,10</sup> 또한 플라즈마 형성시 사용되는 아르곤 역시 polyatomic ions을 생성하여 방해를 주는 요인으로 작용하지만 질량분석계의 분리능 향상 및 accessories의 급속한 발전으로 아르곤의 영향을 받는 원소들은 검출한계가 낮아지는 추세이다.

공업용으로 주로 사용되어지는 희토류 광석은 bastnaesite( $\text{LnFCO}_3$ ), monazite( $\text{LnPO}_4$ ), xenotime( $\text{YPO}_4$ ) 등으로 산업용으로 필요한 순도를 얻기 위하여 적절한 분리, 정제 및 농축과정을 거쳐야 하는데, 이러한 과정에서 불순물의 거동을 조사하고, 특히 고순도 희토 산화물의 분리, 정제시 불순물로 존재하는 REEs(Rare Earth Elements)의 분석은 중요한 요인이며, 주로 용매추출에 의해 고순도 희토 산화물을 얻는데, 형광체 원료로 사용되는 혼합 희토 산화물인 ( $\text{Y, Eu}_2\text{O}_3$ )는 컬러 T.V.의 red색을 나타내는 물질로서  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 가 주성분이며  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 가 5% 이하, 기타 희토류는 ppm 수준의 불순물로 존재한다.

본 실험에서는 ICP-MS를 이용하여 희토류 원소들의 검출한계, 재현성, 동적 범위, memory effect 및 1 ng/ml 이하의 표준용액으로 검량선을 작성할 때 산에 의해 어느 정도 영향받는지를 조사하여, 화학적 성질

이 유사한 REEs의 실제 분석에 있어서 기기의 특성을 이해하고 정확한 결과를 얻는 데 도움을 주도록 하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 기기 및 시약

본 실험에 사용되어진 ICP-MS는 영국 VG Elemental의 PQ2+ 모델이며 nebulizer는 Meinhard concentric type을 사용하였다. 본 기기는 2개의 rotary pumps와 diffusion pump에 의해 진공도를 유지하였으며 operational condition은 Table 1에 수록하였다. Ion lens 값의 최적 조건과 torch box의 위치는 In<sup>115</sup>의 response에 의해 조정하였다.

Table 1. Instrumental operating conditions for REEs determination using scanning mode

Inductively coupled plasma	
Forward power	1.35kW
Reflected power	<5W
Coolant gas flow-rate (outer)	13.0 l/min
Auxiliary gas flow-rate (intermediate)	0.6 l/min
Carrier gas flow-rate (inner)	0.8 l/min
Solution up-take rate	0.75l/min
Sampler	Nickel, diameter 1.0mm
Skimmer	Nickel, diameter 0.7mm
Spray chamber	Water cooled
Optimisation	Maximum response
Ion lens	In <sup>115</sup>
Date acquisition	Multi-channel
Pulse counting	scaling(MCS)

희토 산화물의 용해에 사용한 HNO<sub>3</sub>와 표준용액 조제시 첨가된 HNO<sub>3</sub>는 독일 Merck사의 suprapur grade를 사용하였으며, 물은 Milli-Q를 통과시킨 초순수(18 M ohm cm)를 사용하였다. Europium oxide와 yttrium oxide는 미국 Aldrich Chemical사의 99.999%를 사용하였다. 플라즈마 형성시 사용된 아르곤의 순도는 99.999% 이상이고, REEs의 표준용액은 미

국 Aldrich Chemical사와 일본 Junsei Chemical사의 원자흡광용 1000mg/l standard solution을 회석하여 사용하였다.

## 2-2. 시료 전처리

Sample weighing	about 1.0 gram
Dissolution	20mL of HNO <sub>3</sub> (1+1) at 70°C for 30 min.
Dilution	into 100mL Vol. Flask
Determination	by ICP / MS

Table 2. Choice of isotopes for REEs determination

Elements	Mass No.	Abundance (%)	Interference ions
Y	89	100	
Ce	140	88.48	
La	139	99.91	
Pr	141	100	
Nd	146	17.22	BaO <sup>+</sup>
Sm	148	11.35	Nd <sup>+</sup> , BaO <sup>+</sup>
Eu	153	52.18	BaO <sup>+</sup> , BaOH <sup>+</sup>
Gd	157	15.7	PrO <sup>+</sup>
Dy	163	24.9	SmO <sup>+</sup>
Tb	159	100	NdO <sup>+</sup>
Er	166	33.41	NdO <sup>+</sup> , SmO <sup>+</sup>
Ho	165	100	SmO <sup>+</sup>
Yb	172	21.82	GdO <sup>+</sup> , DyO <sup>+</sup>
Tm	169	100	EuO <sup>+</sup>
Lu	175	97.41	TbO <sup>+</sup>

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. REEs isotopes 선택 및 검출한계

회토류 원소 상호간 겹치지 않은 mass No.와 polyatomic ions에 의해 방해를 적게 받는 원소를 Table 2에 수록하였고, 각각의 회토류 원소에 대한 측정 재현성은 Table 3처럼 아주 좋았다. 기기의 재현성이 확보됨으로써 검출한계를 설정하는 데 많은 도움이 되었다. 기기의 바탕잡음과 REEs 표준용액 50ng / mL 잡도의 비로서 계산한 검출한계를 Table 4에 수록하였다.<sup>11, 12</sup>

Isotope ratio software를 이용하여 1% HNO<sub>3</sub>를 blank 용액으로 하고, 1% HNO<sub>3</sub> blank 용액을 포함한 REEs 50ng / mL 표준용액을 선정하였다. Table 4에 나

타나듯이 REEs의 검출한계는 0.001ng / mL에서 0.02ng / mL까지 였다. Table 4에 수록된 검출한계는 다음식에서 구했다.

$$\text{검출한계(detection limit)} =$$

$$\frac{3(10)\sigma}{N.S.-N.B.} \times 50\text{ng / mL(REEs)}$$

여기서,  $\sigma$  : blank의 표준편차

N.S. : 50ng / mL의 평균 count

N.B. : blank의 평균 count

회토 산화물 중의 REEs 검출을 위한 calibration

Table 3. Reproducibility of REEs for 1ng / mL and 10ng / mL standard solution

		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Er	Yb	Lu
STD <sup>a</sup> 1ng / mL		1.03	1.02	1.01	1.08	1.01	1.06	1.06	1.02	1.05	1.02	1.06	1.04
$\bar{X}$		0.10	0.05	0.10	0.10	0.10	0.04	0.10	0.08	0.10	0.06	0.08	0.09
STD 10ng / mL		10.0	10.1	9.9	9.9	10.4	9.9	9.9	9.8	10.2	10.2	10.1	9.9
$\bar{X}$		0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2

<sup>a</sup> : standard solution

Table 4. Determination of detection limit with REEs

Ele.	D.L.(in solution)	Q.L.(in solid)	Ele.	D.L.(in solution)	Q.L.(in solid)
Y	0.004ng / ml	0.013 $\mu$ g / g	La	0.003ng / ml	0.01 $\mu$ g / g
Ce	0.005ng / ml	0.02 $\mu$ g / g	Pr	0.004ng / ml	0.01 $\mu$ g / g
Nd	0.01 ng / ml	0.03 $\mu$ g / g	Sm	0.02 ng / ml	0.04 $\mu$ g / g
Eu	0.005ng / ml	0.02 $\mu$ g / g	Gd	0.005ng / ml	0.03 $\mu$ g / g
Tb	0.002ng / ml	0.007 $\mu$ g / g	Dy	0.005ng / ml	0.02 $\mu$ g / g
Ho	0.001ng / ml	0.003 $\mu$ g / g	Er	0.004ng / ml	0.01 $\mu$ g / g
Yb	0.005ng / ml	0.02 $\mu$ g / g	Lu	0.001ng / ml	0.007 $\mu$ g / g

Detection Limit is  $3\sigma$  blank(1% HNO<sub>3</sub>)

Quantitation Limit is  $10\sigma$  blank(1% HNO<sub>3</sub>)

D. L, Q. L Values were determined using a scan from m/z 87~176.

curves를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. Calibration curve는 REEs 혼합 standard solution 1ng / ml, 10ng / ml, 50ng / ml를 사용하였으며, least square method에 의한 결과 REEs의 correlation coefficient는 0.9995 이상을 얻을 수 있었다. Fig. 1과 Fig. 2에 나타나듯이 La, Tb, Ce의 원소는 abundance가 높기 때문에 graph의 위쪽에 나타남을 알 수 있고 혼합 standard solution을 사용하여도 REEs 상호간의 간섭현상이 없음을 알 수 있었다.

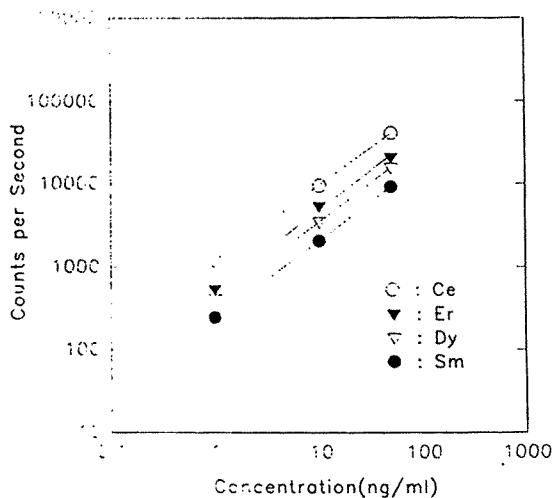


Fig. 1. Calibration curves for Ce<sup>140</sup>, Er<sup>166</sup>, Dy<sup>163</sup> and Sm<sup>148</sup> from 1ng / ml to 50ng / ml in 1% HNO<sub>3</sub>.

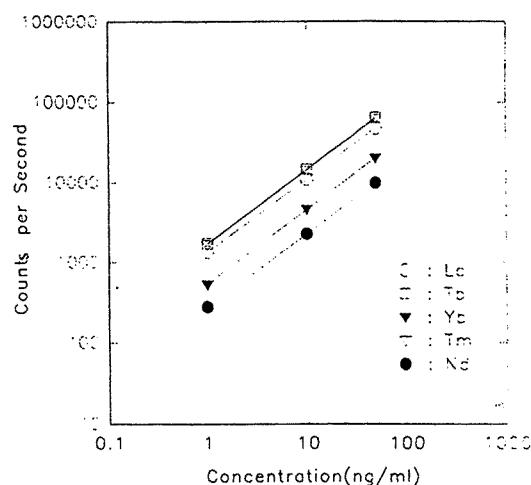


Fig. 2. Calibration curves for La<sup>139</sup>, Tb<sup>159</sup>, Yb<sup>172</sup>, Tm<sup>169</sup> and Nd<sup>146</sup> from 1ng / ml to 50ng / ml in 1% HNO<sub>3</sub>.

### 3-2. REEs에 대한 europium의 matrix effect

Matrix effect는 기기의 incident power, sampling depth 등의 영향보다 carrier gas flow-rate에 더 강하게 영향을 받는다.<sup>13</sup> 본 실험에서는 carrier gas flow-rate를 0.80l / min으로 고정하였다. Eu 농도의 변화에서 어떤 원소가 영향을 받는지 알아보기 위하여 Eu 농도를 0.1mg / l부터 1000mg / l까지 변화시키면서 REEs의 영향도를 조사하였다. Fig. 3에 의하여 Er<sup>167</sup>은 Eu<sup>151</sup>O<sup>16</sup> polyatomic ion의 형성에 의해 민감하게

증가함을 볼 수 있는 반면 Er<sup>166</sup>은 Eu<sup>151</sup>O<sup>16</sup> polyatomic ion의 영향을 받지 않기 때문에 Eu 존재하에서 Er의 분석은 Er<sup>166</sup>을 선택하여야 함을 알 수 있다.

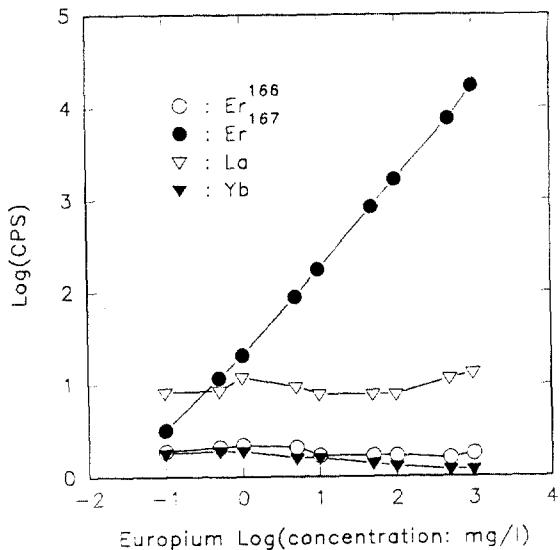


Fig. 3. Response for La<sup>139</sup>, Er<sup>166</sup>, Er<sup>167</sup> and Yb<sup>172</sup> in europium matrix from 0.1mg/l to 1000mg/l.

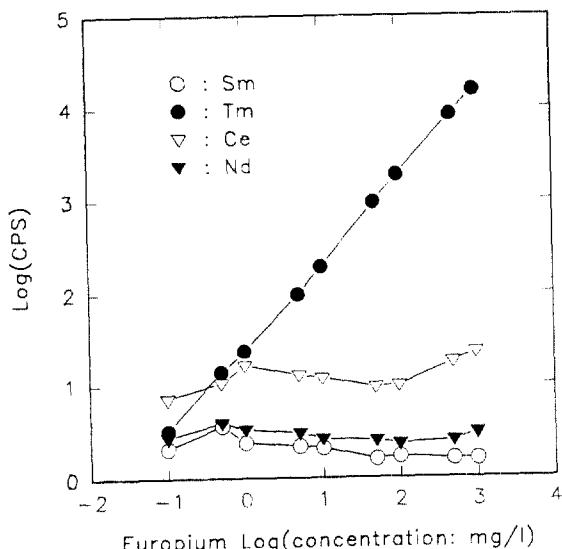


Fig. 4. Response for Sm<sup>148</sup>, Ce<sup>140</sup>, Nd<sup>146</sup> and Tm<sup>169</sup> in europium matrix from 0.1mg/l to 1000mg/l.

Eu<sup>153</sup>O<sup>16</sup>의 영향으로 Tm 또한 크게 영향받고 있음을 Fig. 4에 나타내었으며 Sm, Nd, Ce 등, 기타 REEs 원소들은 EuO<sup>+</sup>에 의해 방해받지 않는다. Tm<sup>169</sup>은 동위원소가 하나밖에 존재하지 않기 때문에 EuO<sup>+</sup>의 존재하에서 정상적인 방법으로 정량하기란 대단히 어렵다. Er과 Tm을 포함하지 않은 Eu 1000mg/l를 scanning한 spectrum을 Fig. 5에 나타내었다. Mass No. Er<sup>166</sup>처럼 Er의 peak가 나타나지 않아야 하나 Er<sup>167</sup>에서 큰 peak가 나타난 것으로 보아 EuO<sup>+</sup>의 영향을 받았음을 알 수 있으며, mass No. 169, 170의 peaks 역시 Eu<sup>153</sup>O<sup>16</sup>, Eu<sup>153</sup>O<sup>17</sup>의 peaks이며, intensity의 차이는 europium과 oxygen의 abundance 차이임을 알 수 있다.

### 3-3. REEs의 linear dynamic range 및 europium과 yttrium의 memory effect

Linear dynamic range는 검정곡선의 직선범위를 말하며 일반적으로 검출한계에서 정량상한까지를 말한다. 본 실험에서는 REEs 0.1ng/ml에서 250ng/ml까지 1% HNO<sub>3</sub>를 보정하지 않고 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6과 Fig. 7에 언급되지 않은 REEs 역시 좋은 직선성을 확보할 수 있었으며, 회토 산화물 분석 시 사용한 직선범위는 1ng/ml에서 50ng/ml 사이였다. Fig. 6과 Fig. 7에 나타나듯이 1ng/ml 이하에서는 직선성에 약간 벗어남을 관찰할 수 있다. 이와 같은 이유는 표준용액을 조제할 때 첨가한 1% HNO<sub>3</sub>에 대한 보정을 하지 않았기 때문이다. Fig. 6과 Fig. 7의 문제점을 해결하기 위하여 표준용액의 산도(acidity)를 조절하기 위하여 첨가한 1% HNO<sub>3</sub>의 바탕값을 보정하여 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에 나타나듯이 1ng/ml 이하에서는 표준용액에 첨가한 HNO<sub>3</sub> blank를 필수적으로 보정하여야 하며, 고농도에서는 큰 의미가 없음을 알 수 있다.<sup>14</sup>

Europium과 yttrium의 memory effect를 조사하기 위하여, 1000mg/l Eu과 Y의 표준용액을 1분 동안 분무한 후 1% HNO<sub>3</sub> 용액으로 대체하고 30초가 지난 후부터 30초 간격으로 20분 동안 측정한 CPS(counts per second)를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에 의하면 2분 이내에 잔류 Eu과 Y이 급격하게 감소함을 볼 수 있고 2분이 지난 후에는 1% HNO<sub>3</sub> blank 수준으로 memory 현상을 볼 수 없다. 이와 같은 결과에 의해 분석

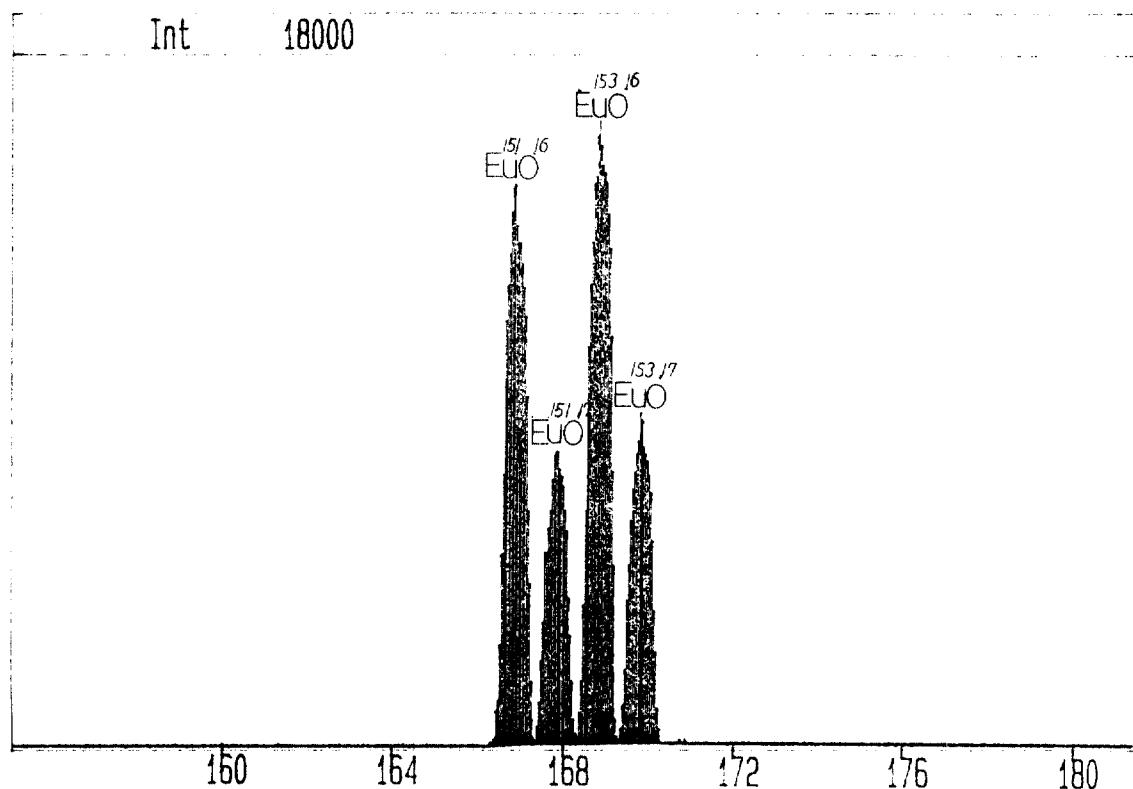


Fig. 5. Scanning spectrum in 512 channels over range  $m/z$  140~181 including skipped mass regions  $m/z$  150~154 for Europium at 1000mg/l, showing large oxide peaks with a dwell time per channel of 80 $\mu$ s and 1600 sweeps

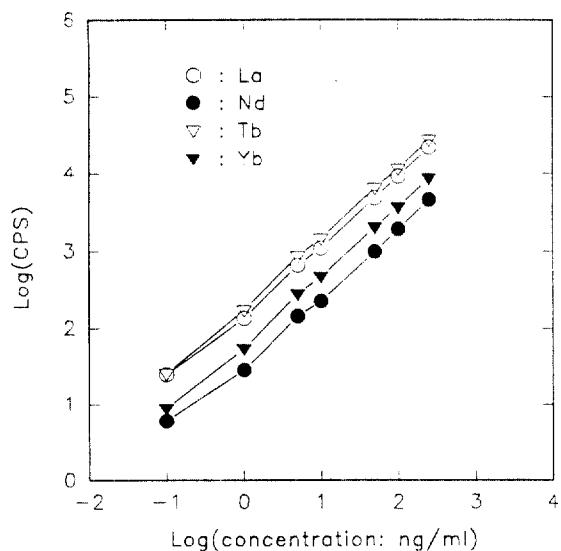


Fig. 6. Linear dynamic range of  $\text{La}^{139}$ ,  $\text{Nd}^{146}$ ,  $\text{Tb}^{159}$  and  $\text{Yb}^{172}$  from 0.1ng/ml to 250ng/ml including 1%  $\text{HNO}_3$ .

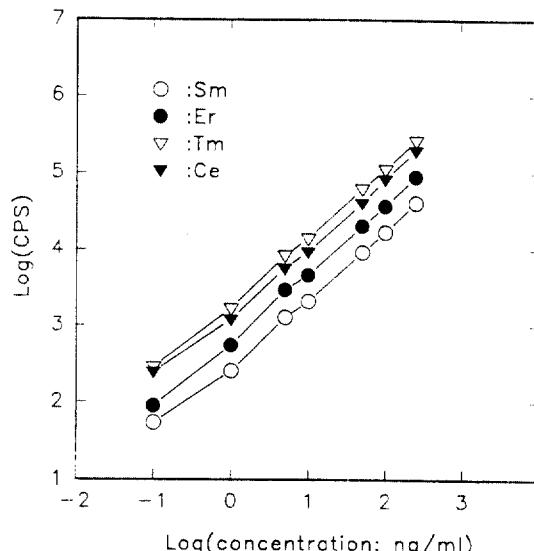


Fig. 7. Linear dynamic range of  $\text{Sm}^{148}$ ,  $\text{Er}^{166}$ ,  $\text{Tm}^{169}$  and  $\text{Ce}^{140}$  from 0.1ng/ml to 250ng/ml including 1%  $\text{HNO}_3$ .

시간이 많이 감소할 뿐만 아니라 Eu과 Y base의 고농도일지라도 washing time<sup>a)</sup> 필요하지 않음을 알 수 있다.

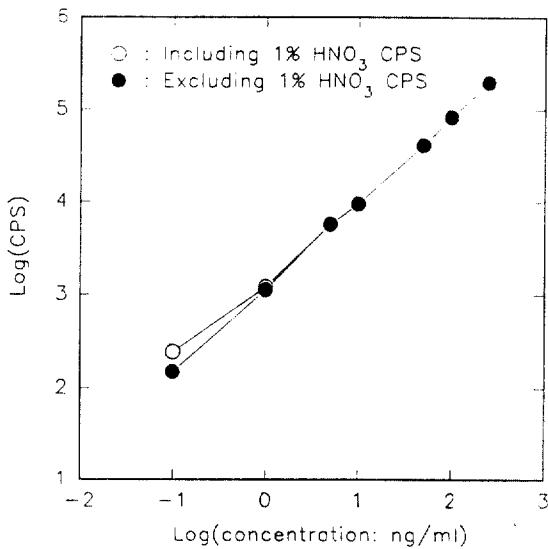


Fig. 8. Linear dynamic range of Ce<sup>140</sup> from 0.1ng / ml to 250ng / ml.

### 3-4. Europium matrix 중 thulium의 정량

Eu의 농도 변화에 의해 형성된 EuO<sup>+</sup>에 의한 Tm의 농도를 Fig. 10에 도시하였다. Tm이 존재하지 않은 Eu 용액 1mg / l에서 100mg / l까지 조제하여, 측정 중 생성된 EuO<sup>+</sup>를 포함한 Tm의 검량선을 작성하여 측정한 결과를 Fig. 10의 ●으로 도시하였고, 1mg / l에서 100mg / l까지 각각의 용액에 Tm 10ng / ml를 각각 첨가한 Eu base 용액의 측정결과를 ○으로 도시하였다. 두 그래프는 일정한 pattern을 이루고 있음을 확인하고 Tm 5, 10, 20ng / ml를 포함한 각각의 Eu 1, 10, 50, 100mg / l 용액을 조제하여 Tm의 검량선을 작성하여 측정한 결과를 Table 5에 수록하였으며, Eu의 농도가 일정하면 첨가한 Tm의 농도에 관계 없이 EuO<sup>+</sup>의 형성이 일정하고 Tm에 의한 농도는 거의 일정함을 알았다.

Fig. 10과 Table 5에 의하여 Eu의 농도와 Tm 농도의 편차관계에서 다음과 같은 europium background식을 구할 수 있었다.

$$Y = 0.15X + 0.91 \text{ (high conc.)}$$

$$\log Y = 0.67 \log X - 0.19 \text{ (low conc.)}$$

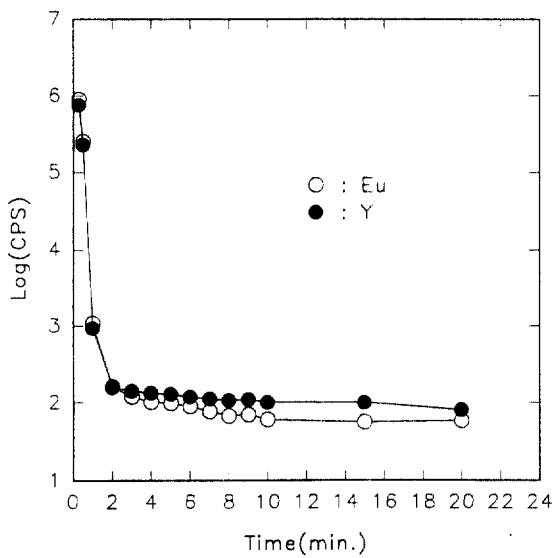


Fig. 9. Standard solution(1000mg / l) of yttrium and europium for about one minute was introduced and it was replaced with blank solution(1% HNO<sub>3</sub>) and signal counts monitored every 30 sec. for 20 minutes.

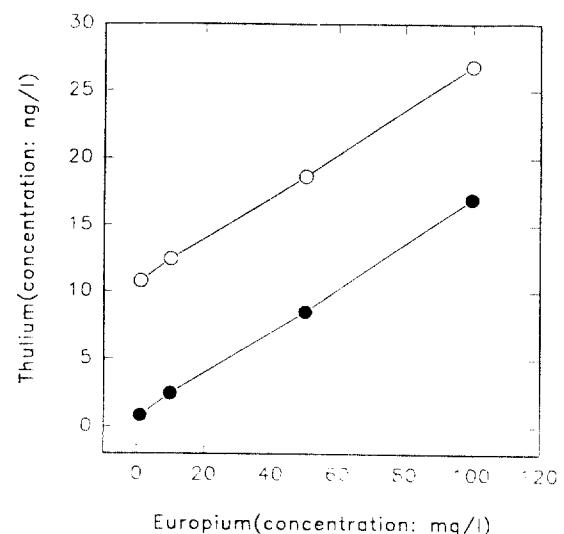


Fig. 10. Effect of europium oxide on thulium concentration (○:increasing Europium concentration from 1mg / l to 100mg / l, added thulium 10ng / ml, ●: europium background up to 100mg / l).

의 식에 의해

$$R.C. = M.C. - (0.15X + 0.91) \text{ (high conc.)}$$

$$R.C. = M.C. - \text{Exp}(0.67\log X - 0.19) \text{ (low conc.)}$$

R.C. : thulium의 실제 농도

M.C. : thulium의 측정 농도

X : thulium 측정시 europium의 농도

위 식을 구함으로써 Eu 존재하에서도 Tm을 정량할

수 있었다. 위 식을 이용하여 Eu 50mg/l에 Tm 10, 20, 30ng/ml를 첨가하여 측정한 결과를 Table 6에 수록하였으며 정확도는 98.4% 이상이었다. Table 6과 같은 결과를 얻기 위한 필수조건으로 용액 중의 Eu의 농도를 정확하게 측정하여야 하는데, 본 실험에서는 미국 ARL사의 3510 ICP spectrometer를 사용하였다. Fig. 11에  $(Y, Eu)_2O_3$ 의 scanning spectrum을 도시하였고, Table 7에 불순물 측정결과를 수록하였다.

Table 5. ICP-MS data for collection of Europium background using added Thulium 5, 10 and 20ng/ml standard solution

Eu conc.	added thulium conc.					
	5ng / ml		10ng / ml		20ng / ml	
	found	$\Delta$	found	$\Delta$	found	$\Delta$
1mg / l	5.59	0.59	10.81	0.81	20.75	0.75
10mg / l	7.43	2.43	12.46	2.46	22.62	2.62
50mg / l	14.19	9.19	18.63	8.63	28.73	8.73
100mg / l	20.84	15.84	25.24	15.24	35.46	15.46

$\Delta$  : found conc. - added conc.

Table 6. ICP-MS data of the mean and standard deviation for each standard solution after using collected equation

	added thulium conc.					
	10ng / ml		20ng / ml		30ng / ml	
	uncorrected	corrected	uncorrected	corrected	uncorrected	corrected
$\bar{X}$	18.25	9.84	28.35	19.94	38.41	29.83
$\sigma$	0.4	0.4	0.5	0.5	0.8	0.8

Table 7. Determination of rare earth elements impurities in the  $(Y, Eu)_2O_3$  by ICP-MS

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1.2	0.2	0.7	0.7	0.7	0.4	11.5	1.4	0.5	1.0	1.3	0.5	0.2

Eu conc.: 3.9%

All concentrations are quoted in parts per million by weight.

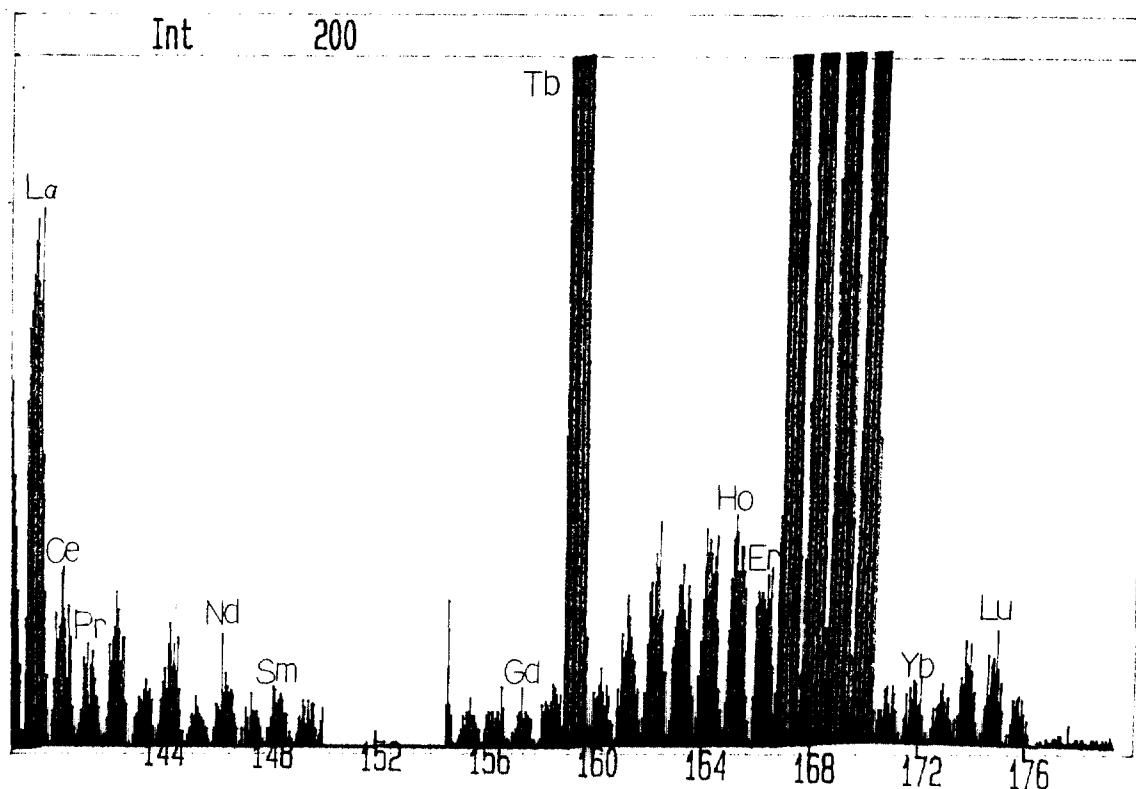


Fig. 11. Scanning spectrum in 1024 channel over range  $m/z$  137~179 including skipped mass regions  $m/z$  150~154 for  $(Y, Eu)_2O_3$ , showing resolution of impurities with a dwell time per channel of  $160\mu s$  and 500 sweeps

#### 4. 결 론

ICP-MS를 이용한 정량분석에 있어  $M^+$ ,  $M^{2+}$ ,  $MOH^+$ ,  $MO^+$  등 다양한 polyatomic ions에 의한 방해요인이 작용하나 본 실험의 핵심은 europium과 yttrium matrix에서 분석에 영향을 주는 요인을 극복하고 기기의 특성을 파악하여 분석값의 신뢰도를 높이는 데 목적이 있었다. 특히, 형광체의 원료로 사용되는 희토 산화물 중 Tm의 정량방법을 개발함으로써 희토 산화물 중 Tm 분석의 어려움을 해결하였다.  $EuO^+$ 의 형성은 기기의 미소한 변화에도 큰 폭의 변화를 발생하므로 기기의 조건을 일정하게 유지하는 데 특별한 주의가 필요하였다. 용액 내의 Eu의 농도가  $500mg/l$  이상인 경우 본 실험의 결과와 부합하지 않기 때문에 가능한 한  $500mg/l$  이하로 희석하여 측정하여야 한다.

#### 참고문헌

1. Tomitsugu Taketatsu and C. V. Banks, *Anal. Chem.*, **38**, 1524(1966).
2. H. J. Rose, Jr. and F. Cuttita, *Appl. Spect.*, **22**, 426(1968).
3. V. A. Fassel, R. H. Curry and R. N. Kniseley, *Spectrochim. Acta.*, **18**, 1127(1962).
4. R. N. Kniseley, C. C. Butter and V. A. Fassel, *Anal. Chim.*, **41**, 1494(1969).
5. H. J. Rose, Jr., K. J. Murata and M. K. Carron, *Spectrochim. Acta.*, **6**, 161(1954).
6. P. T. Fischer and A. J. Ellgreen, *Spectrochim. Acta.*, **38B**, 309(1983).
7. A. L. Gray, *Spectrochim. Acta.*, part B **40B**, 1525~1537(1985).
8. D. Beauchemin, J. W. McLaren, and S. S. Berman,

9. A. L. Gray and A. R. Date, *Analyst*, **108**, 1033 (1983).
10. A. L. Gray and A. R. Date, *Spectrochim. Acta.*, **38B**, 29(1983).
11. I. Jarvis and K. E. Jarvis, *Chem. Geol.*, **53**, 335~344(1985).
12. K. E. Jarvis, *Chem. Geol.*, **58**, 31~39(1988).
13. S. H. Tan and G. J. Horlick, *Anal. Atom. Spectro.*, **2**, 745~763(1987).
14. A. L. Gray and A. R. Date, *Analyst*, **108**, 159~165 (1983).
15. 김영상, 성학제 : “ICP-방출분광법의 기초와 응용”, 1판. 자유아카데미(1990).