

Article

ICP-MS를 이용한 알칼리암의 희토류원소 정량분석

허순도* · 이종익 · 이미정 · 김예동

한국해양연구원 극지연구본부
(425-600) 경기도 안산시 안산우체국 사서함 29

Determination of Rare Earth Elements Abundance in Alkaline Rocks by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

Soon Do Hur*, Jong Ik Lee, Mi Jung Lee, and Yeadong Kim

Polar Sciences Laboratory, KORDI
Ansan P.O. Box 29, Seoul 425-600, Korea

Abstract : Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is useful instrument for determining abundance of rare earth elements, due to very low detection limits and rapid data acquisition. In this article, two methods are used for decomposition of alkaline rocks; close vessel acid digestion and Na_2CO_3 fusion. The two analytical results show good agreements. Considering total dissolved solids and detection limits, the most adequate dilution factor is 5,000 times. Polyatomic ion interferences during analysis can give rise to inaccuracies. After correction from oxide and hydroxide interference, the analytical result show 20-30% decrease for Gd and Tm, 10-20% decrease for Tb and Er. In comparing the analytical results from KORDI with other institutes, most rare earth elements abundance show good agreements except Lu.

Key words : ICP-MS, 희토류원소(rare earth elements), 알칼리암(alkaline rock), 간섭(interference).

1. 서 론

지구화학 분야에 있어서 희토류원소는 지각의 생성모델이나 맨틀의 진화에 대한 정보를 제공하기 때문에 아주 중요하다. 그러나 암석시료에 있어서 희토류원소의 함량은 수십 ppb에서 수백 ppm으로 아주 낮기 때문에 희토류원소 농도를 정확하게 분석하기는 쉽지 않다. 현재 희토류원소 분석을 위해 사용되는 분석기기로는 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: ICP-MS), 열이온화 질량분석기(Thermal Ionization Mass Spectrometer: TIMS; Nagasawa 1970; Kay and Gast 1973; Fujimaki 1986), 이차이온 질량분석기(Secondary Ion Mass Spectrometer: SIMS; Metson *et al.* 1984; MacRae and Metson 1985; Fahey *et al.* 1987; Shimizu and Richardson 1987), SHRIMP(Sensitive High Resolution Ion Microprobe; Mass *et al.* 1992; Hoskin 1998; Sano *et al.* 1999; Sano and Terada 2001; Sano *et al.* 2002) 또는 INAA(Instrumental Neutron Activation Analysis; Potts *et al.* 1973; Murali *et al.* 1983; Heaman *et al.* 1990) 등이 사용되고 있다.

이들 분석기기 중에 ICP-MS는 다른 분석기기에 비하여 특별한 농집이나 분리과정 없이 많은 원소를 짧은 시간에 분석할 수 있어 지질시료의 미량원소나 희토류원소의 분석에 많이 이용되고 있다. 특히 ICP-MS는 검출한계가 낮고 정밀도가 좋아 적은 양의 시료로도 좋은 분석결과를 얻을 수 있다(Lichte *et al.* 1987; Jarvis 1988, Jarvis *et al.* 1992). 그러나 ICP-MS의 분석에 있어서도 여전히 암석시료를 용액화하여 수용액 상태로 시료를 분석해야하

*Corresponding author. E-mail : sdhur@kordi.re.kr

기 때문에 경희토류의 산화물이나 수산화물에 의한 중희토류에의 질량간섭은 정확한 희토류원소의 농도 측정에 어려움을 주고 있다(Vaughan and Horlick 1986; May and Wiedmeyer 1998; Aries *et al.* 2000). 최근에는 레이저를 이용하여 고체 시료를 직접 분석하는 기법(Bea *et al.* 1996; Gao *et al.* 2002)이 개발되어 시료 전처리 문제와 질량간섭에 따른 오차가 획기적으로 개선되었지만 아직 국내에선 이러한 분석기법이 활발하게 활용되고 있지 못하다.

이 연구의 목적은 한국해양연구원의 ICP-MS를 이용한 알칼리암의 희토류원소 분석에 있어서 시료의 전처리 방법과 희석비에 따른 분석결과의 차이, 산화물에 의한 질량간섭의 보정 방법을 살펴보고 다른 기관에서 분석된 결과와의 상호 비교를 통해 신뢰할 만한 분석방법을 개발하는 것이다.

2. 분석방법

분석기와 시약

분석에 사용된 ICP-MS는 한국해양연구원이 보유한 Elan 6100(Perkin Elmer Sciex)이며, 분석시의 기기작동 조건은 Table 1과 같다. 분석기기의 최적조건을 구현하기 위해 10 ppb Mg, Ba, Rh, Ce, Pb, U 최적화 용액을 사용하여 질량튜닝(Mass Tuning), 운반가스압 조정, 이온렌즈 전압조정을 실시하였고, Ba²⁺/Ba 비는 2%이하, CeO/Ce비는 3%이하의 조건으로 플라즈마 세기와 운반가스압을 조정하였다. Elan 6100 ICP-MS에서는 넓은 농도 범위의 원소를 동시에 분석하기 위하여 2백만 카운트 보다 낮은 농도는 펄스 검출기를 사용하고 이보다 높은 농도는 아날로그 검출기를 사용하는 이중 검출기 장치를 사용하고 있다. 이중 검출기 사용에 따른 저농도와 고농도 표준용액 검정곡선의 오차 보정을 위하여 200 ppb의 모든 희토류원소를 이용하여 이중 검출기 보정(Dual Detector Calibration)을 실시하였다. 내부표준물질로는 10 ppb의 Rh를 사용하였다.

검정곡선 작성을 위해 사용된 표준용액은 Inorganic

Venture(미국)에서 제조한 100 ppm 농도의 다금속 표준용액(CCS-1)을 사용하였다. 다금속 표준용액은 검정곡선 작성을 위해 1 wt.% 질산을 이용하여 1 ppb, 3 ppb, 10 ppb, 50 ppb, 100 ppb, 200 ppb, 500 ppb와 1,000 ppb의 여러 농도로 희석하였다. 희석과 시료 용해에 사용된 질산은 Supra pure급(65%, Merck사)을 사용하였으며, 실험에 사용된 물은 초순수 제조장치(미래에스티, 한국)를 이용하여 18.2 MΩ-cm 이하의 초순수를 사용하였다. 암석시료의 전처리에는 Supra pure급 불산(48%, Merck사), Supra pure급 염산(30%, Merck사), 그리고 Acros Organics 사(미국)의 탄산나트륨(Na₂CO₃)을 사용하였다.

시료의 특성

분석에 사용된 암석 시료는 러시아 콜라반도(Kola Peninsula)의 코브도(Kovdor)광상에서 산출되는 카보나타이트(carbonatite)와 포스코라이트(phoscorite)이다. 카보나타이트는 탄산염광물의 모드 조성이 50% 이상인 화성암으로 초염기성 알칼리암과 성인적으로 밀접하게 관련되어 산출된다. 포스코라이트는 카보나타이트와 시공간적으로 밀접한 관련을 갖고 있으며 인회석, 자철석과 규산염광물로 이루어져 있다. 이들 암석에는 Ba, Nb, Sr, Ta, Th, U, Zr과 희토류원소들의 함량이 아주 높기 때문에 고품위의 희유 금속광상을 동반한다(Lee *et al.* 1999; Balanganskay *et al.* 2000; Verhulst *et al.* 2000).

시료전처리

밀폐식 산 용해법

암석시료를 용해하기 위한 밀폐식 산 분해법을 시료처리 과정에 따라 기술하면 다음과 같다.

1. 아게이트 모르타르를 이용하여 암석시료를 200메쉬 이하의 고운 분말로 만든다.
2. 분말화된 시료는 건조기에 넣고 약 60°C에서 24시간 이상 건조한다.
3. 세척된 60 ml 테프론 용기(Tefron bomb, Savillex, 미국)에 분말시료를 약 100 mg 넣는다.
4. 염산(30%) 1 ml를 넣고 잘 잠근 다음 가열판 위에서

Table 1. Operation condition and Mass Spectrometer settings of the ELAN 6100 ICP-MS.

Instrument operating parameters		MS acquisition setting	
RF power	1300	Dwell time (msec)	20 to 50
Neblizer gas flow rate	0.96 l/min	Number of sweeps	20
Auxiliary gas flow rate	1.2 l/min	Number of replicates	3
Plasma gas flow rate	15 l/min	Scan mode	Peak Hopping
Lens setting	AutoLens	MCA channels per peak	1
Neblizer type	Cross-flow	Detector	Dual
Interface cones	Nikel		

- 약 150°C 정도에서 12시간 이상 가열한다.
5. 염산과의 반응이 끝난 시료는 뚜껑을 개방한 후 약 80°C 정도로 가열하면서 건조 시킨다.
 6. 불산(48%)과 질산(65%)을 각각 1 ml 넣고 뚜껑을 잠근 다음 가열판 위에서 약 150°C 정도로 가열하면서 3일 정도 반응시킨다.
 7. 뚜껑을 열고 가열판 위에서 완전히 건조시킨다.
 8. 건조된 시료는 60 ml LDPE 용기에 1 wt.% 질산용액을 이용하여 3번 이상 세척하여 옮겨 넣고 1 wt.% 질산으로 용액의 질량이 50 g이 되도록 맞춘다.

탄산나트륨(Na₂CO₃) 용융

1. 세척된 탄소 도가니에 암석 분말 시료 약 100 mg과 탄산나트륨 분말 400 mg을 넣고 잘 섞는다.
2. 시료가 든 탄소 도가니를 고온 가열로에 넣고 1,050°C에서 약 30 분간 가열한다.
3. 가열이 끝난 시료에 65% 질산 용액 1 ml를 넣고 가열판 위에서 200°C로 3시간 정도 가열하여 다시 한번 완전히 용해시키고 건조시킨다.
4. 용해된 시료는 1 wt.% 질산용액으로 120 ml LDPE 용기에 넣고 용액의 질량을 100 g으로 맞춘다.

3. 결과 및 토의

검출한계

ICP-MS의 검출한계는 시료분해시에 사용된 공시료 농도가 갖는 표준편차의 3배 값으로 표시한다. 시료전처리에 사용된 1 wt.% 질산용액, 밀폐식 산분해법에 사용된

염산-불산-질산 용액과 탄산나트륨 용융법에 사용된 탄산나트륨과 질산에 대한 농도를 측정하고 표준편차의 3배 값으로 검출한계를 표시하였다(Table 2). 이때 먼저 10 ppb 표준 용액으로 검정 곡선을 구하고 공시료 농도를 측정하였으며, 희석배수를 곱하여 최종 농도와 검출한계를 구하였다. 희석에 사용되는 1 wt.% 질산용액의 검출한계는 Ce를 제외하면 모두 1 ppt 이하로서 아주 양호하다. 밀폐식 산분해법의 공시료 농도는 모두 1 ppb 이하로서 암석 시료의 농도들이 모두 ppm 단위의 농도를 보이므로 분석시에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 그러나 탄산나트륨 용융법의 공시료는 수 ppb에서 수십 ppb의 검출한계를 보인다. 이는 탄산나트륨이 다른 산에 비하여 보다 많은 불순물을 함유하고 있기 때문으로 암석시료의 농도값에서 공시료값을 보정하였다.

간접 보정

ICP-MS 분석을 위한 암석 시료는 시료전처리 과정을 통해 용액화된 시료를 시료 주입장치를 통하여 분사하게 된다. 분사된 시료는 아르곤 플라즈마 상태에서 이온화 되므로 주된 매질인 물과 질산에 의한 산화물 또는 수산화물이 형성되어 질량 간섭을 일으키게 된다. 아르곤 플라즈마에서 생성되는 산화물과 수산화물의 종류와 생성비율에 대해서는 많은 연구자들에 의해 연구가 수행되었으며, 아직도 많은 연구가 진행되고 있다(Tan and Horlick 1986; Vaughan and Horlick 1986; Date *et al.* 1987; Shao and Horlick 1991; Evans and Giglio 1993; Reed *et al.* 1994; Minnich and Houk 1998; Lam *et al.* 1999; Hieftje *et al.* 1999; Becker and Dietze 1999; Houk 1999; Aries *et al.* 2000).

이들 연구자들에 의하면 아르곤 플라즈마에서 산화물 또는 수산화물이 형성되는 양은 플라즈마의 세기, 운반 가스의 유입량과 시료 주입장치의 상태(로드 코일과 샘플러와의 거리나 샘플콘이나 스키머콘의 구경)에 따라 결정된다. 분석시에 이들 조건들은 분석감도와도 밀접한 관련을 가지며, 분석감도가 좋으면서 동시에 산화물이나 수산화물이 가장 적게 형성되는 조건을 찾아야한다. 앞서 언급한 바와 같이 한국해양연구원의 ICP-MS 분석에서는 10 ppb Ce 용액을 이용하여 CeO/Ce 비가 3% 이하가 되도록 플라즈마 세기와 아르곤 운반 가스압을 조정하여 분석을 수행하고 있다.

일반적인 암석시료에서는 아르곤 플라즈마에서 형성되는 산화물의 양이 3% 이하이면 이에 따른 질량간섭은 아주 미미하여 분석결과에 많은 영향을 주지는 않는다. 그러나 Ba과 희토류원소의 함량이 아주 높은 암석시료에서는 아르곤 플라즈마에서 형성된 산화물과 수산화물은 분석결과에 많은 영향을 준다. 특히 카보나타이트와 포스코리아

Table 2. Detection limit data for REEs.

Element	Analytical mass	Solution (ng/l) with 1 wt.% HNO ₃	Sample Blank (µg/l)	
			Close vessel (×1,000 dilution)	Na ₂ CO ₃ fusion (×2,000 dilution)
La	139	0.53	0.21	18.50
Ce	140	1.10	0.70	29.34
Pr	141	0.81	0.23	3.20
Nd	146	0.35	0.42	5.28
Sm	147	0.51	0.30	2.04
Eu	151	0.88	0.33	0.72
Gd	157	0.85	0.34	2.48
Tb	159	0.29	0.30	0.60
Dy	161	0.46	0.23	1.76
Ho	165	0.63	0.16	0.94
Er	166	0.54	0.15	2.10
Tm	169	0.29	0.19	0.30
Yb	172	0.29	0.40	1.42
Lu	175	0.46	0.12	0.68

트에는 Ba이 수백 ppm에서 수천 ppm 함유되어 있고, La, Ce, Pr, Nd 등의 경희토류원소도 수십 ppm에서 수백 ppm의 농도 범위를 보이고 있어 이들 원소에 의한 산화물과 수산화물은 농도가 수 ppm 이하인 중희토류원소의 농도 값에 영향을 미치게 된다.

Table 3에서는 희토류원소의 농도에 영향을 미치는 산화물이나 수산화물의 종류와 이에 따른 보정식을 표시하였다. Table 3에 제시된 산화물이나 수산화물 이외에도 희토류원소 분석에 영향을 줄 수 있는 산화물이나 수산화물은 매우 많다. 예를 들면, 질량번호 157번을 이용하여 Gd을 분석할 경우에 예상되는 산화물은 $^{139}\text{La}^{18}\text{O}$, $^{140}\text{Ce}^{17}\text{O}$ 와 $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$ 가 있으며, 수산화물로는 $^{138}\text{La}^{18}\text{OH}$, $^{139}\text{La}^{17}\text{OH}$ 와 $^{140}\text{Ce}^{16}\text{OH}$ 가 있다. 그러나 질량번호 17과 18의 산소는 자연상태에서 존재하는 비가 16에 비해 아주 낮기 때문에 ($^{16}\text{O} = 99.762\%$, $^{17}\text{O} = 0.038\%$, $^{18}\text{O} = 0.200\%$) 이들에 의해 형성되는 산화물과 수산화물은 무시할 수 있다. 또한 ^{138}La 와 ^{139}La 는 각각 자연계에 0.0902%와 99.9098%의

존재비를 보이므로 ^{138}La 에 의한 질량간섭도 아주 미미하다. 그러므로 ^{157}Gd 의 농도에 가장 큰 영향을 미치는 산화물과 수산화물은 $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$ 와 $^{140}\text{Ce}^{16}\text{OH}$ 이다.

Table 3의 계산에 따르면 측정된 농도에 비해 Gd과 Tm은 약 20%-30%의 농도가 감소하고, Tb와 Er은 10%-20% 정도 감소한 반면, Eu, Ho와 Yb는 보정에 따른 변화폭이 10%이하이다. 이러한 보정결과는 카보나타이트와 포스코라이트의 희토류원소 농도를 원시운석(Chondrite) 값으로 규격화하여 도시하였을 때 잘못된 패턴을 보이게 되므로 주의해야 한다. 즉, Fig. 1-A의 보정하지 않은 농도값으로 규격화한 도표에서는 Gd의 이상치가 뚜렷이 나타나며, Tm에서도 약간의 이상치가 관찰되나, 질량간섭을 보정한 Fig. 1-B에서는 Gd이나 Tm의 이상치가 거의 나타나지 않는다.

용해방법과 희석비에 따른 결과 비교

산에 의한 암석 시료의 용해에는 화학적 친화성, 산화

Table 3. Interference species and their associated correction equation.

Element	Mass	Interferences	Correction equation
La	139		
Ce	140		
Pr	141		
Nd	146	^{130}BaO	$-0.000080 * ^{130}\text{Ba}$
Sm	147	$^{130}\text{BaOH}$	$-0.000005 * ^{130}\text{Ba}$
Eu	151	^{135}BaO , $^{134}\text{BaOH}$	$-0.000754 * ^{135}\text{Ba} - 0.000189 * ^{134}\text{Ba}$
Gd	157	^{141}PrO , $^{140}\text{CeOH}$	$-0.02031 * ^{141}\text{Pr} - 0.000515 * ^{140}\text{Ce}$
Tb	159	^{143}NdO , $^{142}\text{CeOH}$, $^{142}\text{NdOH}$	$-0.0133349 * ^{143}\text{Nd} - 0.000144 * ^{142}\text{Ce} - 0.000592 * ^{142}\text{Nd}$
Dy	161	^{145}NdO , $^{144}\text{NdOH}$	$-0.009086 * ^{145}\text{Nd} - 0.000373 * ^{144}\text{Nd}$
Ho	165	^{149}SmO , $^{148}\text{NdOH}$	$-0.002118 * ^{149}\text{Sm} - 0.00010 * ^{148}\text{Nd}$
Er	166	^{150}NdO , ^{150}SmO , $^{149}\text{SmOH}$	$-0.00560 * ^{150}\text{Nd} - 0.002118 * ^{149}\text{Sm}$
Tm	169	^{153}EuO , $^{152}\text{SmOH}$, $^{152}\text{GdOH}$	$-0.00067 * ^{153}\text{Eu} - 0.00032 * ^{152}\text{Sm} - 0.000032 * ^{152}\text{Gd}$
Yb	172	^{156}GdO , ^{156}DyO , $^{155}\text{GdOH}$	$-0.001256 * ^{156}\text{Gd} - 0.00001 * ^{156}\text{Dy} - 0.000073 * ^{155}\text{Gd}$
Lu	175	^{159}TbO , $^{158}\text{GdOH}$, $^{158}\text{DyOH}$	$-0.01235 * ^{159}\text{Tb} - 0.001159 * ^{158}\text{Gd} - 0.00462 * ^{158}\text{Dy}$

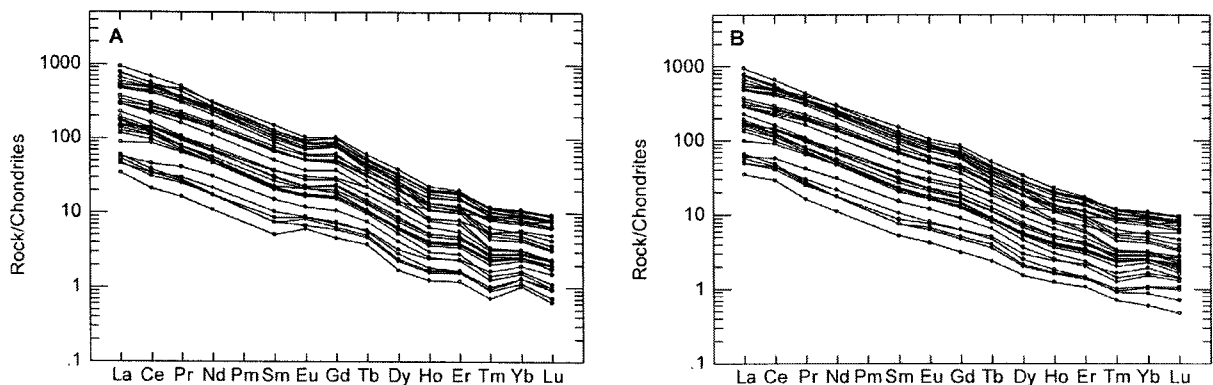


Fig. 1. Chondrite normalized REE patterns (from Sun and McDonough 1989). (A) is measured data without interference correction, and (B) is interference corrected data using correction equation of table 3.

도, 유용성, 순도와 비용면에서 질산이 많이 사용된다. 특히 질산과 함께 불산을 사용함으로써 규산염광물의 용해에 탁월한 효과를 보여준다. 그러나 질산과 불산을 이용한 산분해법은 암석시료 중의 전이원소 분석에는 유용하지만 희토류원소의 분석에는 어려움이 있다. 이는 산분해법에 의한 암석시료 용해에는 난용성 광물의 완전한 분해가 힘들어 실제 원소 농도 보다 낮은 농도 값을 보일 수 있기 때문이다. 특히 대표적인 난용성 물질인 저어콘이나 모나자이트 등은 산분해법으로는 50% 이상 분해하기 힘들고, 이들 광물이 희토류 원소를 많이 포함하기 때문에 난용성 광물을 많이 함유한 암석시료는 산분해법으로 정확한 희토류원소의 농도를 알 수 없다. 밀폐된 용기를 이용하여 용기 내 압력을 높여줌으로써 용해도를 높이는 밀폐식 산분해법을 사용하여도 난용성광물의 용해도는 획기적으로 높아지지는 않는다.

난용성물질을 완전히 용해하기 위한 방법으로는 용융법이 널리 사용된다. 용융법은 암석시료와 용제(flux)를 함께 넣고 고온에서 가열하여 완전히 용융시키는 방법이다. 이때 사용되는 용제는 용융할 대상광물과 용융시킬 온도에 따라 달라진다. 가장 널리 사용되는 용제로는 Lithium borate(Cremer and Schlocker 1976; Sholkovitz 1990; Tang *et al.* 1992; Smirnova 2003)나 Lithium metaborate(Ingamells 1970; Burman *et al.* 1978; Walsh 1980; Thomson and Walsh 1989; Jarvis 1990; Chao and Sanzolone 1992; Panteeva *et al.* 2003)가 사용된다. 용융법과 산분해법을 서로 비교한 연구자들에 의하면 전이원소나 경희토류원소는 두 방법에서 서로 잘 일치하는 결과를 보이지만 중희토류원소는 산분해법에 의한 분석결과가 낮은 농도를 보인다고 한다(Sholkovitz 1990; Smirnova 2003).

용융법은 산분해법에 비해 완전용해가 가능하다는 장점이 있는 반면, 비용이 많이 들고, 용매 내에 TDS(Total Dissolved Solids) 함량이 높아 시료 주입장치에 염을 형성하여 감도가 줄어들게 되고 이를 위해 희석을 많이 해야 하기 때문에 검출한계가 높아지는 단점이 있다. 또한 용제나 도가니로부터 형성되는 질량간섭이나 잔류효과 때문에 분석에 장애가 되기도 한다. 예를 들면 백금도가니를 사용할 경우 도가니로부터 나오는 Rh이나 Pd 때문에 내부표준물로 흔히 사용되는 Rh이나 Pd를 사용할 수 없고, 용제로부터 오는 고농도의 Li와 B의 잔류효과 때문에 그 ICP-MS에서는 더 이상 Li와 B를 분석하지 못하게 된다.

이러한 문제점을 극복하기 위해 이번 연구에서는 흑연도가니와 탄산나트륨을 용제로 이용한 용융법을 시도하였다. 두 용해법에 따른 분석결과는 Table 4와 같다.

분석결과에서는 용해 방법에 따른 뚜렷한 차이를 보인 않지만 산분해법으로 용해한 시료의 희석배수에 따라 분석결과가 영향을 받는 것을 알 수 있다. 이 연구에 사용된 카보나타이트와 포스코라이트 시료에는 Zr 농도가 수백에서 수천 ppm에 이르고 있어 저어콘을 포함하는 난용성광물이 많이 함유하고 있을 것으로 예상하였지만, 이들 시료에서 Zr을 함유한 광물은 바델리아이트(baddeleyite, ZrO_2)이고, 희토류원소는 카보나타이트와 포스코라이트의 주성분 광물인 탄산염광물(방해석과 돌로마이트)에서 유래된 것이다. 실제로 퇴적기원의 탄산염암 희토류원소의 총 함량은 200 ppm 이하이지만, 카보나타이트는 500에서 10,000 ppm의 총 희토류원소를 함유하는 것으로 알려져 있다(Eby 1975; Möller *et al.* 1980).

Fig. 2는 산분해법을 이용해 용해한 시료에 대하여 희석배수를 각각 1,000배, 5,000배 그리고 10,000배 희석하여

Table 4. Analytical results (ppm) for carbonatite from acid digestion and Na_2CO_3 fusion.

Sample No.	434R206				387R160		
	acid digestion			fusion	acid digestion		fusion
	Dilution	×1,000	×5,000		×10,000	×1,000	
La	296.93	291.12	283.90	293.83	121.76	113.76	114.54
Ce	701.38	684.69	627.81	691.13	266.90	250.58	254.33
Pr	86.03	86.60	84.17	85.84	31.89	29.79	29.70
Nd	303.07	329.41	327.66	334.17	116.22	110.80	112.03
Sm	53.26	53.19	51.86	53.28	18.29	17.81	18.27
Eu	14.99	14.62	14.16	14.85	5.41	5.10	5.30
Gd	52.04	50.16	49.49	51.37	18.03	16.77	17.37
Tb	5.32	5.25	5.26	5.29	1.82	1.84	1.88
Dy	22.53	22.17	21.84	22.87	7.79	7.80	7.86
Ho	2.87	2.90	2.79	2.90	1.00	1.01	1.04
Er	7.25	7.29	7.07	7.10	2.54	2.50	2.58
Tm	0.61	0.63	0.63	0.62	0.17	0.24	0.25
Yb	3.53	3.56	3.43	3.58	1.24	1.26	1.31
Lu	0.43	0.43	0.44	0.45	0.12	0.17	0.18

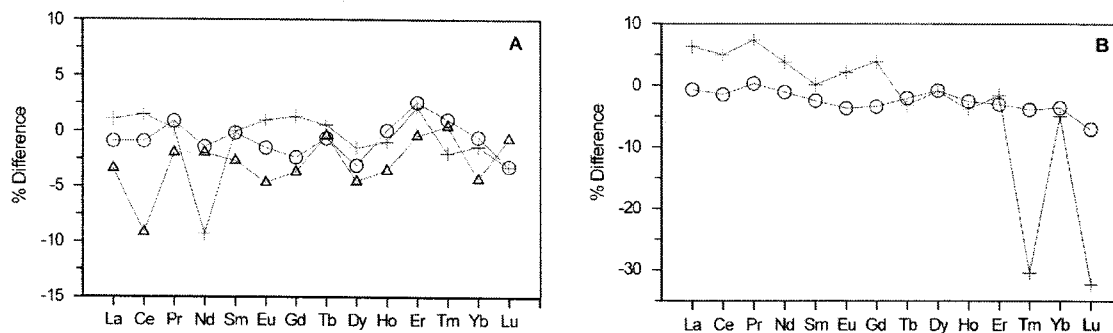


Fig. 2. Comparison diagrams showing percentage difference between Na_2O_3 fusion and acid digestion. (cross) 1,000 times dilution; (circle) 5,000 times dilution; (triangle) 10,000 times dilution. (A) Sample No. 434R206, (B) Sample No. 387R160.

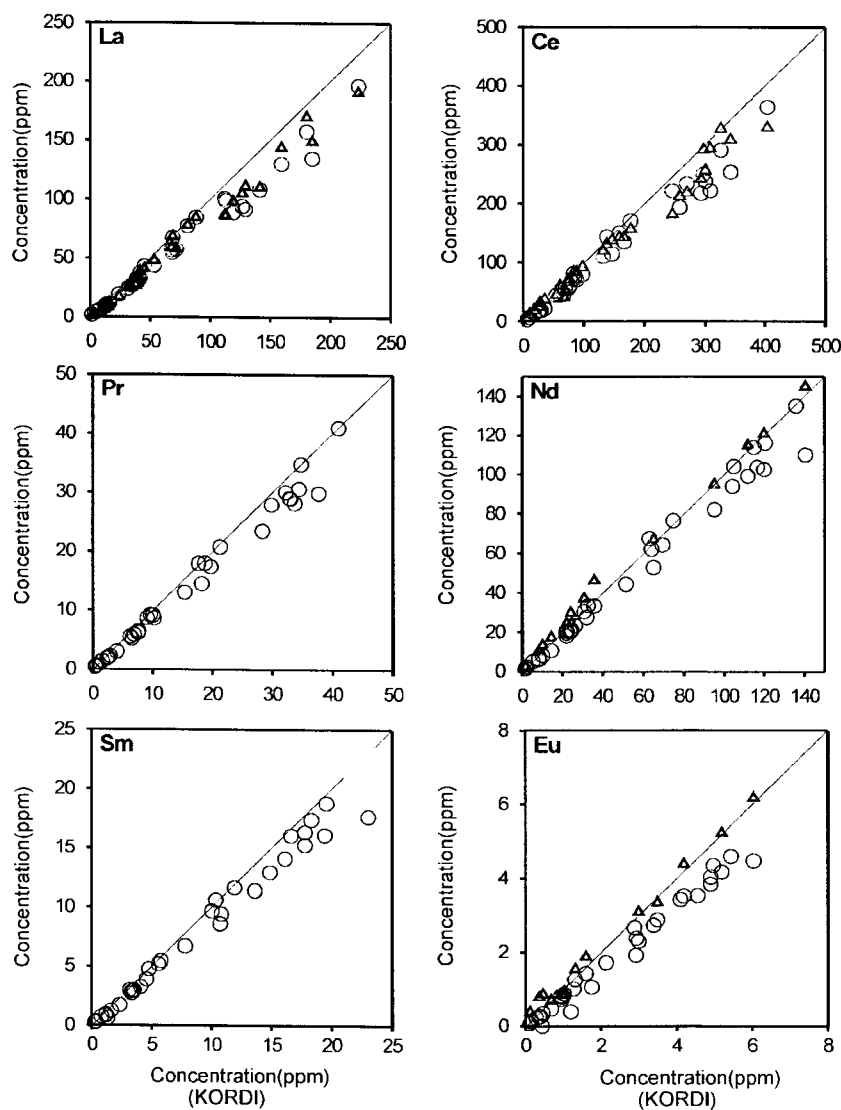


Fig. 3. Comparison diagram showing analytical results from ICP-MS in KORDI, ICP-MS in NHM and ICP-OES in SPIN. (circle) comparison between KORDI and NHM; (triangle) comparison between KORDI and SPIN.

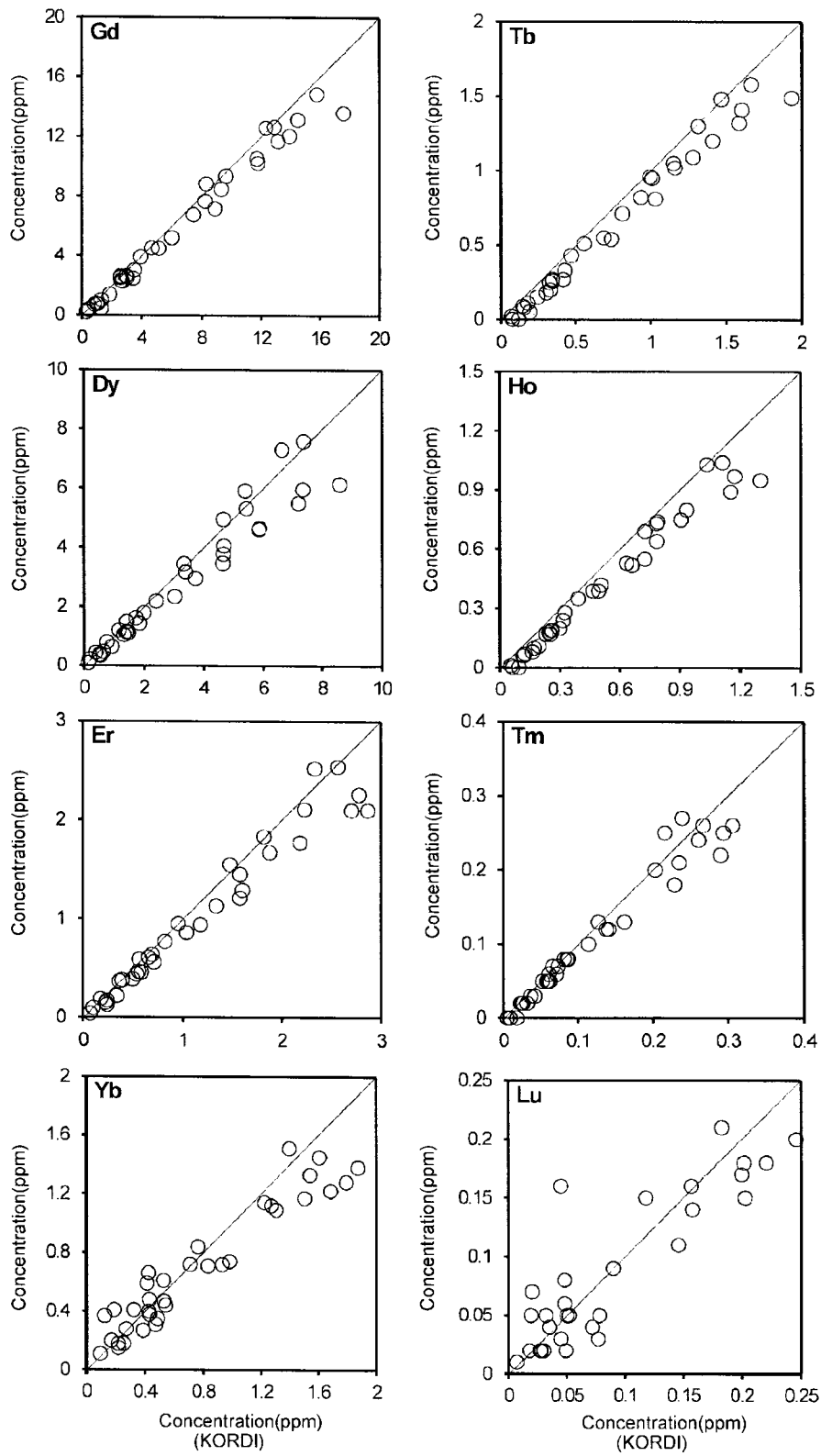


Fig. 3. Continued.

분석한 결과를 용융법에 의한 분석결과와 서로 비교한 것으로 여러 희석 배수 중 5,000배로 희석한 경우가 가장 잘 일치하고 있다. 이는 희석 배수가 작을 경우에는 TDS 함량이 높아 시료 주입부(특히 샘플콘이나 스키머콘)를 막음으로써 감도가 불안정하고 줄어들게 만들기 때문으로 생각된다. 일반적인 화성암 시료에서는 약 1,000배 정도의 희석으로 TDS에 의한 막힘을 방지하고 분석이 가능한 검출한계 농도를 유지할 수 있다. 그러나 카보나타이트에는 일반적인 규산염광물이 불산과 질산에 의해 규소 성분이 모두 휘발되어 제거된 반면 탄산염광물에서는 염산에 분해된 후에도 칼슘은 계속 잔류하고 있으므로 TDS가 훨씬 높다. 그러므로 약 5,000배 정도 희석한 경우가 보다 좋은 결과 값을 보이게 된다. 희석배수가 10,000배 정도인 경우에는 중희토류원소의 측정 농도값이 아주 낮아 표준편차가 높아질 뿐만 아니라 경우에 따라 검출한계 이하의 농도를 보일 수도 있다.

분석기기에 따른 결과 비교

이번 연구에서는 동일한 시료에 대하여 영국 자연사 박물관(Natural History Museum: NHM)의 ICP-MS(VG Elemental PlasmaQuad PQ3)와 프랑스 생테티엔 광산대학 지구화학과(SPIN, Ecole des Mines)의 ICP-OES(high resolution sequential spectrometer, Jobin-Yvon JY138)를 이용하여 분석을 실시하였다. 위 두 기관은 다년간 알칼리암에 관한 연구를 수행하면서 이들 암석에 대한 최고의 분석기술을 보유하고 있기 때문에 분석결과를 비교하기에 적합하다. NHM의 ICP-MS 분석에서는 모든 희토류원소 분석이 이루어진 반면 SPIN의 ICP-OES 분석에서는 스펙트럼의 간섭에 따른 검출한계 때문에 La, Ce, Nd와 Eu 만 분석되었다. Fig. 3은 두 기관에서 분석된 결과를 한국해양연구원에서 분석된 결과와 비교한 것이다. 대부분의 희토류원소는 좋은 상관관계($R^2 = 0.95$ 이상)를 보이지만 Yb($R^2 = 0.91$)와 Lu($R^2 = 0.77$)의 상관관계는 비교적 낮다. 이는 Yb와 Lu의 농도가 매우 낮기 때문으로 생각된다. 또한 한국해양연구원의 ICP-MS로 분석된 경우가 고농도에서 조금씩 높은 농도를 보이는데 이는 암석시료의 용해정도의 차이 또는 분석시의 이중검출기 보정에 따른 문제 때문으로 생각된다. 전자의 경우 용융법으로 확인한 용해 정도에 따른 희토류원소의 농도 차이는 한국해양연구원에서 실시한 산용해법에선 없는 것으로 확인 되었다. 후자의 경우 한국해양연구원의 ICP-MS 분석시에는 이중검출기 보정을 실시하여 1 ppb에서 1,000 ppb까지의 검정곡선이 직선을 이루게 보정이 되었으므로 검출기 차이에 따른 농도 변화로 생각되지는 않는다. 이 문제점은 앞으로 보다 정밀한 분석과 TIMS나 INAA 등 다른 분석기기를 이용한 비교분석을 통하여 원인을 규명해야 할 것으로 보인다.

4. 결 론

ICP-MS를 이용한 희토류원소 분석은 낮은 검출한계와 빠른 속도면에서 아주 유용하다. 알칼리암의 산용해법과 용융법에 의한 공시료의 검출한계는 ppb 단위 이하로서 두 방법 모두 희토류원소 분석에 적합하다. 그러나 아르곤 플라즈마에서 생성되는 매질에 의한 산화물과 수산화물은 특히 Ba과 경희토류원소의 농도가 높은 알칼리암에서 중희토류원소의 분석결과에 많은 영향을 준다. 생성되는 산화물과 수산화물의 비를 통해 보정된 값은 측정값에 비해 Gd과 Tm의 농도는 20-30% 낮고, Tb와 Er은 10-20% 낮으며, Eu, Ho과 Yb는 10% 이내의 변화만 보인다. 산분해법과 용융법에 의한 분석결과 차이는 없으며, TDS와 검출한계를 고려할 때 약 5,000배 희석하여 분석한 경우가 가장 좋은 결과를 보인다. 한국해양연구원의 ICP-MS와 다른 기관에서 분석된 동일한 시료의 분석결과 비교에선 Yb와 Lu를 제외한 대부분의 희토류원소가 좋은 상관관계를 보인다.

사 사

이 연구는 과학기술부의 국가지정연구실 사업인 '북극 대기환경 및 광물자원 연구(PN47500)'의 일환으로 이루어졌다. 이 논문을 심사하고 많은 조언을 해주신 한국자원연구원의 이승구 박사님과 대전대학교의 황정 교수님께 감사드립니다. 시료 제공과 ICP-OES 분석을 해주신 프랑스 생테티엔 광산대학 지구화학과의 Moutte 교수님과 영국 자연사 박물관의 ICP-MS 담당자에게도 감사드립니다.

참고문헌

- Aries, S., M. Valladon, M. Polvé, and B. Dupré. 2000. A Routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples. *Geostand. Newsl.: J. Geostandards Geoanal.*, 24, 19-31.
- Balanganskay, E., A. Verhulst, H. Downes, R. Liferovich, D. Demaiffe, and K. Laajoki. 2000. Geochemistry, petrography and mineralogy of clinopyroxenite, phoscorites and carbonatites of the Seblyavr massif, Kola Alkaline Carbonatite Province, Russia. *Abstract of the 5th Svekalapko Workshop*, University of Oulu.
- Bea, F., P. Montero, A. Stroh, and J. Baasner. 1996. Microanalysis of minerals by an Eximer UV-LA-ICP-MS system. *Chem. Geol.*, 133, 145-156.
- Becker, J.S. and H.-J. Dietze. 1999. Long lived radionuclides: Ultratrace and precise isotope analysis by double-focusing

- sector field ICP-MS. *99 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Pau)*, abstract volume, 55 p.
- Burman, O., C. Pontér, and K. Boströmet. 1978. Metaborate digestion procedure for Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. *Anal. Chem.*, 50, 679-680.
- Chao, T.T. and R.F. Sanzolone. 1992. Decomposition techniques. *Geochem. Explor.*, 44, 65-106.
- Cremer, M. and J. Schlocker. 1976. Lithium borate decomposition of rocks, minerals and ores. *Am. Mineral.*, 61, 318-321.
- Date, A.R., Y.Y. Cheung, and M.E. Stuart. 1987. The influence of polyatomic ion interferences in analysis by inductively coupled plasma-source mass spectrometry (ICP-MS). *Spectrochim. Acta*, 42B, 3-20.
- Eby, G.N. 1975. Abundance and distribution of the rare earth elements and yttrium in the rocks and minerals of the Oka carbonatite complexes, Quebec. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 597-620.
- Evans, E.H. and J.J. Giglio. 1993. Interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry: A reviews. *J. Anal. Atomic Spect.*, 8, 1-18.
- Fahey, A.J., J.N. Goswami, K.D. Mckeegan, and E. Zinner. 1987. ²⁶Al, ²⁴⁴Pu, ⁵⁰Ti, REE and trace element abundances in hibonite grains from CM and CV meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 329-350.
- Fujimaki, H. 1986. Partition coefficients of Hf, Zr and REE between zircon, apatite, and liquid. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 94, 42-45.
- Gao, S., X. Liu, H. Yuan, B. Hattendorf, D. Günther, L. Chen, and S. Hu. 2002. Determination of forty two major and trace elements in USGS and NIST SRM-glasses by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostand. Newsl. J. Geostandards Geoanal.*, 26, 181-195.
- Heaman, L.M., R. Bowins, and J. Crocket. 1990. The chemical composition of igneous zircon suites: implications for geological tracer studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 1597-1607.
- Hieftje, G.M., S.J. Ray, J.P. Guzowski, A.M. Leach, and J.A.C. Broekaert. 1999. Driving forces for next generation plasma spectrometric instrumentation: Present needs, better knowledge and new technologies. *99 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Pau)*, abstract volume, 55 p.
- Hoskin, P.W.O. 1998. Minor and trace element analysis of natural zircon(ZrSiO₄) by SIMS and laser ablation ICP-MS: a consideration and comparison of two broadly competitive techniques. *J. Trace Microprobe Tech.*, 16, 301-326.
- Houk, R.S. 1999. New frontiers in instrumentation for ICP-MS. *99 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Pau)*, abstract volume, 55 p.
- Ingamells, C.O. 1970. Lithium metaborate flux in silicate analysis. *Anal. Chim. Acta*, 52, 323-334.
- Jarvis, K.E. 1990. A critical evolution of two sample preparation techniques for low-level determination of some geologically incompatible elements by inductively coupled mass spectrometry. *Chem. Geol.* 83, 89-103.
- Jarvis, K.E. 1988. Inductively coupled plasma mass spectrometry: a new technique for the rapid or ultra-trace level determination of the rare-earth elements in geological materials. *Chem. Geol.*, 68, 31-39.
- Jarvis, K.E., A.L. Gray, and R.S. Houk. 1992. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Blackie, Galsgow, 375 p.
- Kay, R.W. and P.W. Gast. 1973. The rare earth content and origin of alkali-rich basalts. *J. Geol.*, 81, 653-682.
- Lam, J.W.H., L. Yang, and J.W. McLaren. 1999. Application of ICP-MS to the production of environmental certified reference materials. *99 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Pau)*, abstract volume, 55 p.
- Lee, M.J., J.I. Lee, and S.D. Hur. 1999. Nature of carbonatite complexes of the Kola-Karelia Province in Arctic Region: special emphasis on mineral potential. *Korean J. of Polar Res.*, 10, 143-154.
- Lichte, F.E., A.L. Meier, and J.G. Crock. 1987. Determination of the rare-earth elements in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 1150-1157.
- MacRae, N.D. and J.B. Metson. 1985. In situ rare-earth element analysis of coexisting pyroxene and plagioclase by secondary ion mass spectrometry. *Chem. Geol.*, 53, 325-333.
- Mass, R., P.D. Kinny, I.S. Williams, D.O. Froude, and W. Compston. 1992. The earth's oldest known crust: a geochronological and geochemical study of 3900-4200 Ma old detrital zircons from Mt. Narryer and Jack Hills, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1281-1300.
- May, T.W. and R.H. Wiedmeyer. 1998. A table of polyatomic interferences in ICP-MS. *Atomic Spectrosc.*, 19, 150-155.
- Metson, J.B., G.M. Bancroft, H.W. Nesbitt, and R.G. Jonassen. 1984. Analysis for rare earth elements in accessory minerals by specimen isolated secondary ion mass spectrometry. *Nature*, 307, 347-349.
- Minnich, M.G. and R.S. Houk. 1998. Comparison of

- cryogenic and membrane desolvation for attenuation of oxide, hydride and hydroxide ions and ions containing chlorine in inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. Anal. Atomic Spectrom.*, 13, 167-174.
- Möller, P.G., S. Morteani, and F. Schley. 1980. Discussion of REE distribution patterns of carbonatites and alkaline rocks. *Lithos*, 13, 171-179.
- Murali, A.V., R. Parthasarathy, T.M. Mahadevan, and M. Sankar Das. 1983. Trace element characteristics, REE patterns and partition coefficients of zircons from different geological environments- a case study on Indian zircons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 2047-2052.
- Nagasawa, H. 1970. Rare earth concentrations in zircons and apatites and their host dacites and granites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 9, 359-364.
- Panteeva, S.V., D.P. Gladkochoub, T.V. Donskaya, V.V. Markova, and G.P. Sandimirova. 2003. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion. *Spectrochim. Acta B*, 58, 341-350.
- Potts, M.J., T.O. Early, and A.G. Herman. 1973. Determination of rare earth element distribution patterns in rocks and minerals by neutron activation analysis. *Z. Anal. Chem.*, 263, 97-100.
- Reed, N.M., R.O. Cairns, R.C. Hutton, and Y. Takaku. 1994. Characterisation of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry using a high resolution mass spectrometer. *J. Anal. Atomic Spectrom.*, 9, 881-896.
- Sano, Y., K. Terada, and T. Fukuoka. 2002. High mass resolution ion microprobe analysis of rare earth elements in silicate glass, apatite and zircon: lack of matrix dependency. *Chem. Geol.*, 184, 217-230.
- Sano, Y. and K. Terada. 2001. In situ ion microprobe U-Pb dating and REE abundances of a Carboniferous conodont. *Geophys. Res. Lett.*, 28, 831-834.
- Sano, Y., K. Terada, Y. Nishio, H. Amakawa, and Y. Nozaki. 1999. Ion microprobe analysis of rare earth element in oceanic basalt glass. *Anal. Sci.*, 15, 743-748.
- Shao, Y. and G. Horlick. 1991. Recognition of mass spectral interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 45, 413-417.
- Shimizu, N. and S.H. Richardson. 1987. Trace element abundance patterns of garnet inclusions in peridotite-suite diamonds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 755-758.
- Sholkoviz, E.R. 1990. Rare earth elements in marine sediments and geochemical standards. *Chem. Geol.*, 88, 333-347.
- Smirnova, E.V., I.N. Fedorova, G.P. Sandimirova, L.L. Petrov, N.G. Balbekina, and V.I. Lozhkin. 2003. Determination of rare earth elements in black shales by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta B*, 58, 329-340.
- Sun, S.S. and W.F. McDonough. 1989. Magmatism in the ocean basins. *Geol. Soc. Spec. Pub.*, 42, 313-345.
- Tan, S.H. and G. Horlick. 1986. Background spectral features in inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 40, 1127-1137.
- Tang, Y.Q., K.E. Jarvis, and L.G. Williams. 1992. Determination of trace elements in 11 Chinese geological reference materials by ICP-MS. *Geostand. Newsl.: J. Geostandards Geoanal.*, 16, 61-70.
- Thomson, M. and J.N. Walsh. 1989. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Blackie, Glasgow, 316 p.
- Vaughan, M.A. and G. Horlick. 1986. Oxide, hydroxide, and doubly charged analyte species in inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 40, 434-445.
- Verhulst, A., E. Balaganskaya, Y. Kimarsky, and D. Demaiffe. 2000. Petrological and geochemical (trace elements and Sr-Nd isotopes) characteristics of the Paleozoic Kovdor ultramafic, alkaline and carbonatite intrusion (Kola Peninsula, NW Russia). *Lithos*, 51, 1-25.
- Walsh, J.N. 1980. The simultaneous determination of the major, minor and trace constituents of silicate rocks using inductively coupled plasma spectrometry. *Spectrochim. Acta B*, 35, 107-111.

Received Feb. 14, 2003

Accepted Mar. 15, 2003