

전자현미분석에서 발생하는 규산염 유리 시료의 Na 이동 효과 보정

김화영 · 박창근*

극지연구소 지권연구본부

Correction for Na Migration Effects in Silicate Glasses During Electron Microprobe Analysis

Hwayoung Kim and Changkun Park*

Division of Earth Sciences, Korea Polar Research Institute, 26 Songdomirae-ro, Yeonsu-gu, Incheon 21990, Korea

요약: 전자현미분석기를 이용한 규산염 유리의 정량화확조성 분석 시 알칼리 원소, 특히 Na이 전자빔에 의해 분석 영역 밖으로 이동(migration)하면서 X선 측정 세기가 시간에 따라 감소하는 현상은 오래 전부터 알려져 왔다. EPMA로 규산염 유리의 Na 함량을 정확하게 측정하기 위해서는 전자빔에 의한 Na 이동을 최소화하는 분석방법을 적용하거나 Na 이동에 따른 X선 측정 세기의 감소 효과를 보정해 주어야 한다. 본 연구에서는 X선 세기의 시계열 변화 곡선을 이용해 Na 이동에 의한 X선 감소를 보정할 수 있는 Probe for EPMA 소프트웨어의 Time Dependent Intensity(TDI) 보정 기능을 이용해 규산염 유리 표준시료 8종의 Na을 분석하였다. 일반적인 지질시료 분석 조건인 15 kV 가속전압, 20 nA 전류 세기 하에서 TDI 보정의 정확도를 검증하였다. 연구 결과 20 μm 크기의 큰 전자빔을 사용했을 때는 Na 감소가 거의 일어나지 않아 보정 없이도 Na의 함량을 정확하게 측정할 수 있었다. 빔의 크기가 10 μm 이하일 때는 Na 감소가 일어나 최대 -55%에 달하는 큰 오차가 발생하는데 TDI 보정을 적용해 이 오차를 $\pm 10\%$ 이내로 줄일 수 있다. Na X선 시계열 변화의 초기 측정값에 가중치를 주고 변화 추세를 선형적으로 가정하는 방법을 사용하면 상대오차를 $\pm 6\%$ 이내로 더 줄여 정확한 Na_2O 함량을 얻을 수 있었다. 따라서 알칼리 원소가 많이 포함된 유리질 시료에서 분석 영역이 충분히 크지 못해 작은 전자빔을 사용해야만 한다면 적절한 TDI 보정을 반드시 해주어야 정확한 조성을 얻을 수 있다.

핵심어: 전자현미분석기, 규산염 유리, Na 이동, TDI 보정

Abstract: Electron bombardment to silicate glass during electron probe microanalysis (EPMA) causes outward migration of Na from the excitation volume and subsequent decrease in the measured X-ray count rates of Na. To acquire precise Na_2O content of silicate glass, one should use proper analytical technique to avoid or minimize Na migration effect or should correct for decreases in the measured Na X-ray counts. In this study, we analyzed 8 silicate glass standard samples using automated Time Dependent Intensity (TDI) correction method of Probe for EPMA software that can calculate zero-time intercept by extrapolating X-ray count changes over analysis time. We evaluated an accuracy of TDI correction for Na measurements of silicate glasses with EPMA at 15 kV acceleration voltage and 20 nA probe current electron beam, which is commonly utilized analytical condition for geological samples. Results show that Na loss can be avoided with 20 μm -sized large beam ($<0.1 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$), thus silicate glasses can be analyzed without TDI correction. When the beam size is smaller than 10 μm , Na loss results in large relative errors up to -55% of Na_2O values without correction. By applying TDI corrections, we can acquire Na_2O values close to the reference values with relative errors of $\sim \pm 10\%$. Use of weighted linear-fit can reduce relative errors down to $\pm 6\%$. Thus, quantitative analysis of silicate glasses with EPMA is required for TDI correction for alkali elements such as Na and K.

Keywords: EPMA, Electron microprobe, Silicate glass, Na migration, TDI correction

*Corresponding author

Tel: +82-32-760-5439

E-mail: changkun@kopri.re.kr

서 론

전자현미분석기(Electron Probe Micro Analysis; EPMA)를 이용한 광물의 화학 조성 정량 분석에서 특정 원소의 X선 측정 세기(intensity)가 시간이 지남에 따라 감소하고 이로 인해 함량이 실제보다 적게 측정되는 현상은 오래 전부터 알려져 왔다(Lineweaver, 1963; Varshneya *et al.*, 1966; Vassamillet and Caldwell, 1969). 지질학적 응용에서는 규산염 유리질 시료(Borom and Hanneman, 1967; Nielsen and Sigurdsson, 1981; Spray and Rae, 1995; Zhang *et al.*, 2016), 인회석(Goldoff *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015), 탄산염 광물(Zhang *et al.*, 2019) 등에서 측정 세기 변화를 보이는 원소와 변화 양상, 대응 분석전략 등이 논의되었다. 그 중에서 규산염 유리(silicate glass)를 분석할 때 알칼리 원소, 특히 Na의 X선 측정 세기가 감소하고 동시에 Si, Al 등 다른 원소의 X선 세기가 증가하는 문제는 가장 폭넓게 연구되었다(e.g. Morgan and London, 1996). 규산염 유리를 분석할 때 시간에 따른 X선 세기 변화를 최소화하거나 적절한 방법으로 보정하지 않으면 Na, Si, Al 등 원소의 측정 결과가 매우 부정확할 수 있어 주의가 요구된다.

규산염 유리의 EPMA 분석 중 Na X선 세기의 감소는 전자빔에 의해 Na 이온이 확산 이동하여 여기 체적(excitation volume) 밖으로 빠져나가는 것이 원인으로 알려져 있다. 이 확산의 원동력은 전자빔 조사 영역의 국부적인 온도 상승으로 인한 온도 구배(Vassamillet and Caldwell, 1969) 혹은 시료 내부에 침투한 전자들로 형성된 공간 전하 층(space charge layer)에 의한 전위차(Varshneya *et al.*, 1966)가 넓게 받아들여지고 있으며 두 힘이 복합적인 작용으로 설명되기도 한다(Autfage and Couderc, 1980). 이를 최소화하여 Na의 이동을 막기 위한 여러 가지 방법들이 고안되었다. Nielsen과 Sigurdsson (1981)은 냉각시료대(cryostage)를 이용해 시료 표면을 -90°C까지 냉각시켜 온도상승을 막는 방법을 사용했지만 보통 EPMA에 냉각시료대가 장착된 경우는 많지 않다. Borom과 Hanneman (1967)은 시료 표면 전도체 코팅의 두께를 높이거나 Al, Au, Ag 등 전도도가 더 높은 물질로 코팅하면 시료 온도 상승을 완화시켜 X선 세기 변화를 약하게 할 수 있다고 하였다. 하지만 이를 위해 표준시료까지 모두 같은 물질과 같은 두께로 다시 코팅해야 하므로 쉬운 접근방법이 될 수 없다. Goodhew와 Gulley (1974)는 전자빔의 가속

전압을 20 kV 이상으로 높여 공간 전하층이 더 깊은 깊이에 생성되도록 하는 방법을 적용했다. 하지만 이 처럼 높은 가속전압을 사용하면 발생하는 Na의 X선 양이 적어지고 이를 보완하기 위해 전류 세기를 높이면 온도가 상승하는 문제가 되풀이된다. 그리고 규산염 유리에서 Na과 함께 주로 분석하는 다른 주성분 원소들의 측정을 위한 최적의 가속전압이 15 kV 이하인 것을 감안하면 역시 적용이 어렵다. 현재 가장 손쉽게 사용되는 분석법은 전자빔의 단위 면적당 전류 세기(전류 밀도)를 낮춰 Na의 이동을 최소화하고 측정 시간을 줄여 X선 측정 세기 감소 효과가 두드러지기 전에 측정을 마치는 것이다(Morgan and London, 1996; Morgan and London, 2005). 하지만 이를 위해 보통 10 μm 이상의 큰 빔이 사용되므로 작은 시료의 분석에는 사용할 수 없고 검출되는 총 X선의 양이 적어져 오차가 커지는 한계가 있다.

위의 연구들이 Na 이동을 최소화하는데 초점을 두었다면 다른 접근으로 Na의 X선 세기 감소를 보정하는 방법도 있다. 소위 Time Dependent Intensity correction (이하 TDI 보정)은 시간에 따른 X선 세기 변화를 기록해 시계열 곡선을 얻고 이 곡선을 시간이 0인 점으로 외삽하여 추정된 최초의 X선 세기(zero-time intensity)를 실제 기질 보정(matrix correction) 계산에 사용하는 방법이다(Nielsen and Sigurdsson, 1981; Morgan and London, 1996). TDI 보정을 사용하면 가속전압, 전류 세기, 빔 크기 등 분석 조건의 제약 없이 규산염 유리를 분석할 수 있고 더 작은 시료도 분석할 수 있는 장점이 있다. 다만 모든 시료와 원소에 일괄 적용할 수 있는 표준화된 보정 방법을 정하기가 매우 어렵고 보정의 정확도에 대한 검증이 현재까지도 잘 이루어져 있지 않다. 이 연구에서는 EPMA 전문 소프트웨어 Probe for EPMA가 제공하는 자동화된 TDI 보정법을 이용해 8개의 규산염 유리 표준시료의 Na 함량을 측정하고, 그 결과를 알려진 기준값과 비교해 보정의 정확도를 검증하였다. 이를 통해 규산염 유리 시료의 정확한 분석을 위해 주의해야 할 점에 대해 고찰하였다.

연구 방법

시료

Na 함량이 다양한 규산염 유리 표준시료 8종을 분석에 사용하였다(Table 1). 이 중 화산 기원의 자연 유리 시료가 5개(Na₂O 범위 2.5~9.0 wt%), 합성 유리 시료가

Table 1. Glass standard materials used in this study

Name	Na ₂ O (wt%)	Type	Composition	Source	Method	Reference
Corning A	14.30	Synthetic	-	Smithsonian Institution	ICP-OES	Vicenzi <i>et al.</i> (2002)
Corning B	17.00	Synthetic	-	Smithsonian Institution	ICP-OES	Vicenzi <i>et al.</i> (2002)
SGT11	13.60	Synthetic	-	The Society of Glass Technology	XRF	Saijo <i>et al.</i> (2021)
81003G	8.96	Natural	phonolitic	Erebus volcano in Antarctica	EPMA ^a	Kelly <i>et al.</i> (2008)
VG-568	3.75	Natural	rhyolitic	Smithsonian Institution	Wet chemistry	Jarosewich <i>et al.</i> (1980)
VG-2	2.62	Natural	basaltic	Smithsonian Institution	Wet chemistry	Jarosewich <i>et al.</i> (1980)
A-99	2.66	Natural	basaltic	Smithsonian Institution	Wet chemistry	Jarosewich <i>et al.</i> (1980)
NMNH113716	2.48	Natural	basaltic	Smithsonian Institution	Wet chemistry	Jarosewich <i>et al.</i> (1980)

^aA 25 μm beam at 15 kV and 10 nA was used to prevent Na migration.

3개(Na₂O 범위 13.6~17.0 wt%)이다. 자연 유리 시료 중 VG-2, A-99, NMNH113716 3개는 전암 조성으로 현무암질 유리에 해당하고 VG-568은 유문암질, 81003G는 포놀라이트질(phonolitic)이다. 자연 유리 시료 5개는 모두 무수질(anhydrous)인데 기존 연구에서 함수질(hydrous) 유리에서 일어나는 알칼리 원소의 농도 감소가 무수질 유리에서 보다 더 크다고 알려져 있지만(Morgan and London, 2005), 본 연구에서는 TDI 보정 효과를 정확히 검증하기 위해 무수질 유리만을 대상으로 하였다.

분석 방법

규산염 유리의 정량 화학 분석은 극지연구소에 설치된 전계방사형 전자현미분석기(Field Emission EPMA, JEOL JXA-8530F)를 사용하였다. 총 5개의 광장 분산 분광분석기(Wavelength Dispersive Spectrometer; WDS)를 이용해 10개의 원소를 측정하였고, 사용한 크리스탈은 TAPH(Na, Mg), TAP(Si, Al), PETL(K, Ca), LiF(Fe, Mn), LiFH(Cr, Ti)이다. 가속전압 15 kV, 전류 세기 20 nA의 전자빔을 사용하였고 전류 밀도에 따른 차이를 확인하기 위하여 빔 크기를 20 μm , 10 μm , 5 μm , 3 μm , 1 μm 의 다섯 단계로 나눠 측정하였다. 빔 크기에서 전자빔의 전류 밀도는 각각 0.06, 0.25, 1.02, 2.83, 25.46 nA/ μm^2 이다. 측정은 X-ray 피크에서 20초, 각 피크의 좌우에서 백그라운드를 각각 10초씩 측정하였고 TDI 보정을 위해서 분석 시간 20초를 10개의 구간으로 나누어 매 2 초마다 측정값을 기록하도록 하였다. 표준 시료 석영(quartz)과 보통회석(augite)으로 Si, 금홍석(rutile)으로 Ti, 강옥(corundum)으로 Al, 에스콜라이트(eskolaite)로 Cr, 철감람석(fayalite)으로 Fe, 망가노사

이트(manganosite)로 Mn, 페리클레이스(periclase)로 Mg, 규화석(wollastonite)으로 Ca, 제이다이트(jadeite)로 Na, 미사장석(microcline)으로 K 정량 계산에 이용하였으며, 기질 보정은 Phi-rho-Z 방법을 사용하였다. 시료 표면은 분석한 유리와 표준시료 모두 동일하게 탄소로 20 nm 두께로 코팅하였다.

10개 원소를 측정할 때 보통은 하나의 WDS에서 원소 2개씩을 측정해 2번의 사이클로 한 분석이 이루어지는데 이 때 각 WDS에서 두 번째로 분석되는 원소는 시료가 일정 시간 전자빔에 조사된 이후 측정이 시작되기 때문에 TDI 보정을 사용할 수 없다. 모든 원소에 TDI 보정을 적용하고 보정 전과 후의 차이를 비교하기 위해 본 연구에서는 한 지점에서 5개의 원소를 분석하고 바로 옆 지점에서 나머지 5개 원소를 분석해 두 측정값을 합쳐 하나의 분석으로 만들어 계산하는 방법을 사용하였다. 사용된 모든 시료가 조성이 균질한 표준 시료이며 바로 인접한 영역에서 측정이 이루어졌기 때문에 10개 원소를 모두 한 분석에서 측정한 것과 동일한 분석으로 생각할 수 있다.

Time Dependent Intensity(TDI) 보정

EPMA 분석 중 전자와 시료의 상호작용이 일어나는 여기 체적내에서 원소의 농도가 달라져 측정되는 원소들의 X선 세기가 시간에 따라 감소하거나 증가할 때, X선의 세기를 시간별로 기록하면 시계열 곡선을 구해 최초의 X선 세기를 구할 수 있다. Probe for EPMA 소프트웨어와 CAMECA사 EPMA의 Peaksight 소프트웨어는 이 기능을 제공하는데 JEOL사 EPMA의 PC-EPMA 소프트웨어에는 이러한 기능이 구현되어 있지 않다. JEOL사 EPMA로 TDI 보정을 하기 위해서는 매

분석마다 차트 기록기(chart recorder)를 이용해 X선 세기 변화를 시간별로 기록하고 이를 적절한 함수로 근사해 y-절편을 구하는 작업을 거친 뒤 보정된 X선 세기로 CalcZAF 등의 소프트웨어를 이용해 기질 보정 계산을 새로 수행해야 한다.

Nielsen과 Sigurdsson (1981)는 유리질 시료를 EPMA로 분석할 때 알칼리 원소 Na과 K의 X선 측정 세기가 시간에 따라 지수적으로 감소하는 경향을 확인하고, 측정된 X선 세기에 자연로그를 취한 값이 시간에 따라 선형적으로 변화한다고 보고한 바 있다. 하지만 X선 세기 변화는 선형으로만 설명되지 않는 경우가 많아 Probe for EPMA의 TDI 보정은 측정 시간 동안 원소의 X선 세기의 자연로그를 취한 값을 시간에 따른 이차 함수 또는 선형 함수로 근사하여 각각 다음과 같은 식으로 보정된 X선 세기를 구한다.

$$I_{corr} = e^{\ln(I_{raw}) - bx - ax^2} \quad (1)$$

$$I_{corr} = e^{\ln(I_{raw}) - bx} \quad (2)$$

여기에서 I_{corr} 는 보정된 X선 세기, I_{raw} 는 보정되지 않은 총 측정 시간 동안의 X선 세기, x 는 총 측정 시간의 1/2이다.

TDI 보정은 절편값을 추정하는 방법이므로 측정 초

반의 변화 경향이 상대적으로 더 중요하고 추정치에 큰 영향을 준다. Probe for EPMA의 TDI 보정은 이를 반영하기 위해 초반부의 측정값에 더 가중치를 두어 절편값을 추정하는 옵션을 제공한다. 이 방법은 가장 처음 기록된 TDI 카운트의 개수를 사용자가 부여한 정수의 가중치(weighting factor)만큼 반복해서 함수 근사에 사용하고, 두 번째 기록된 TDI 카운트는 가중치의 제곱근만큼, 세 번째 TDI 카운트는 다시 그 제곱근만큼 늘려 나가는 방식으로 적용된다. 예를 들어 10개 구간으로 기록된 TDI 측정값이 있을 때 가중치 4를 적용하면 첫 번째 측정값을 4번 반복해 함수 근사에 사용하고, 두 번째 측정값은 2번 반복, 그리고 세 번째 측정값부터는 1번씩만 함수 근사에 사용되는 식이다. Table 2는 Corning A를 20 nA 전류 세기와 1 μm 빔 크기를 사용해 2초 단위로 10번 측정한 결과와 식 (1)과 식 (2)를 이용해 보정된 Na X선 세기의 예시이다. 가중치를 적용하지 않으면 곡선 근사에는 실제로 측정된 10개의 값만 사용된다. 만약 가중치 10을 적용하면 첫 번째 측정값은 10번, 두 번째는 5번, 세 번째는 3번, 네 번째부터 여섯 번째까지는 2번 반복하여 측정 초기의 값에 가중을 두도록 조작된 총 28개 값이 곡선 근사에 사용된다. 이 연구에서는 가중치 10을 적용해 가중치를 사용했을 때와 사용하지 않았을 때 차이를 비교해 보았다.

Table 2. An example of measured TDI counts and corrected Na X-ray intensities calculated by various curve fitting methods. Weighting factor 10 was used for weighted curve fitting.

Elapsed time (s)	I (cps/nA)		$\ln I$		
1	89.09		4.4897		
5	67.14		4.2068		
8	60.16		4.0970		
12	52.28		3.9565		
15	46.00		3.8287		
19	40.18		3.6933		
22	34.46		3.5397		
26	30.24		3.4093		
30	29.49		3.3841		
34	26.03		3.2592		
Curve fitting method	I_{raw} (cps/nA)	I_{corr} (cps/nA)	b	a	x (s)
linear	47.54	91.24	-0.03622	-	18
weighted linear	47.54	97.19	-0.03973	-	18
quadratic	47.54	107.60	-0.05508	5.389E-4	18
weighted quadratic	47.54	109.80	-0.05751	6.115E-4	18

결과 및 토의

시간에 따른 X선 세기 변화

8개 유리 시료의 시간에 따른 Na X선 세기 변화를 전자빔 크기별로 Fig. 1에 도시하였다. 20 μm 크기의 빔을 사용했을 때는 모든 시료에서 Na X선 세기의 시간에 따른 변화가 크지 않았다. 하지만 빔의 크기가 10 μm보다 작아지면 일부 시료부터 시간에 따른 Na X선 세기의 감소가 나타나기 시작하였고 감소 정도는 빔의 크기가 작을수록 즉, 전자빔의 전류 밀도가 클수록 더 컸다.

시료에 따라서는 Na₂O함량 10 wt% 이상인 합성 유리 Corning A, Corning B, SGT11에서 Na X선 세기의 시간에 따른 감소 정도가 가장 컸다. 포놀라이트질 유리 81003G (Na₂O 8.96 wt%)와 유문암질 유리 VG-568 (Na₂O 3.75 wt%)도 Na의 감소가 뚜렷하게 관찰되지만 그 정도는 앞의 세 시료보다 작았다. Na₂O 함량이 3 wt% 미만인 현무암질 유리 VG-2, A-99, NMNH113716은 X선 세기 감소가 가장 적는데 측정 오차를 고려할 때 1 μm의 빔에서도 감소 경향이 뚜렷하게 나타나지 않았다. 위 결과로 볼 때 산술적으로 비례하지는 않더라도 Na 함량이 높을수록 X선 세기 감소 정도가 더 커

지는 경향을 확인할 수 있다.

TDI 보정을 사용해 2초씩 10번 기록한 원소들의 시간에 따른 X선 측정 세기 변화를 사용된 빔 크기별로 Fig. 2에 도시하였다. 함량이 적어 X선 측정 오차가 크고 뚜렷한 변화 경향을 확인하기 어려운 원소들은 Fig. 2에서 제외했다. 유리 시료에서 전자빔에 의한 이동 효과가 커서 기존 연구들에서 주로 다루어진 Na, K, Si, Al을 먼저 살펴보면 측정 시간이 흐름에 따라 Na과 K의 X선 세기는 감소하고, Si과 Al은 증가하는 경향을 보인다. Na과 K은 사용한 전자빔 크기가 작을수록 X선 세기가 감소하는 정도가 더 커졌으며 감소폭은 시료에 따라 다른데 대체로 시료의 Na₂O 함량에 비례한다. Si과 Al은 Na과 반대로 시간에 따라 X선 세기가 증가하는데 증가폭이 시료의 Na₂O 함량에 비례한다. Si과 Al의 X선 세기 증가는 Na의 이동으로 여기 체적 내에서 Na의 양이 줄어들며 남아있는 다른 원소들의 농도가 상대적으로 증가하는 것이 일차적인 원인이지만, Na이 줄어들며 Na에 의한 다른 원소의 X선의 흡수가 감소하는 것도 한 원인이 될 수 있다(Morgan and London, 1996). 따라서 다른 원소들에서도 X선 세기의 변화가 나타날 수 있는데 Fig. 2에서 확인되듯 Mg와 Ca도 일부 시료에서 측정 시간에 따른 X선 세기 증가를 보인다. Si,

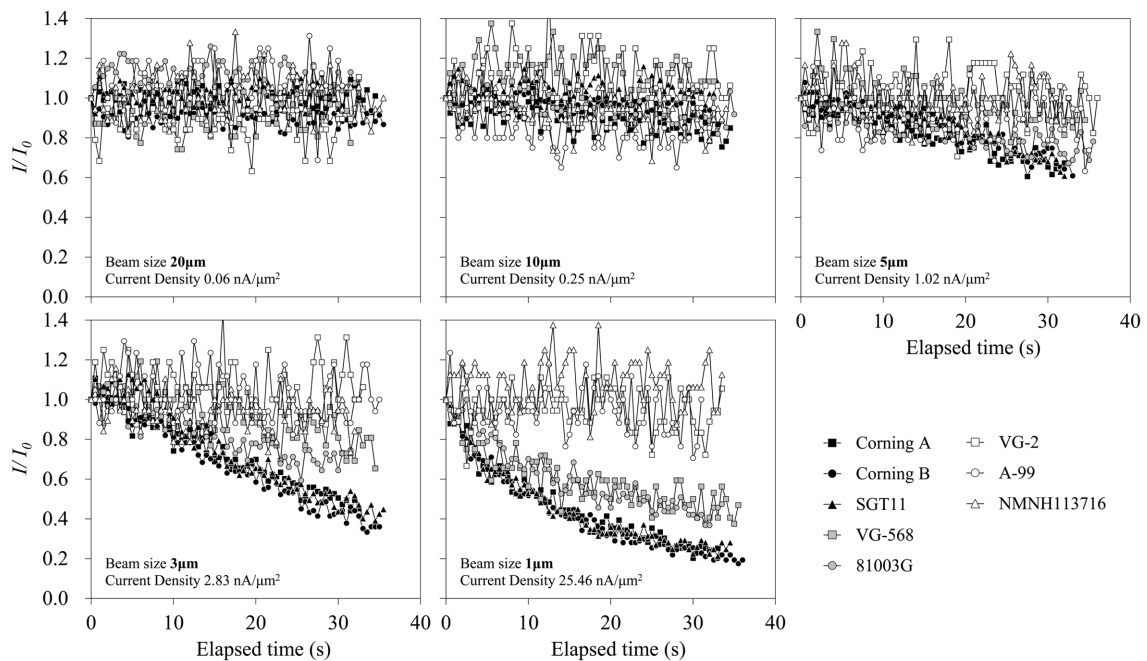


Fig. 1. Intensity of Na Kα over elapsed time expressed as a ratio of the intensity (I) over the first recorded initial intensity value (I₀).

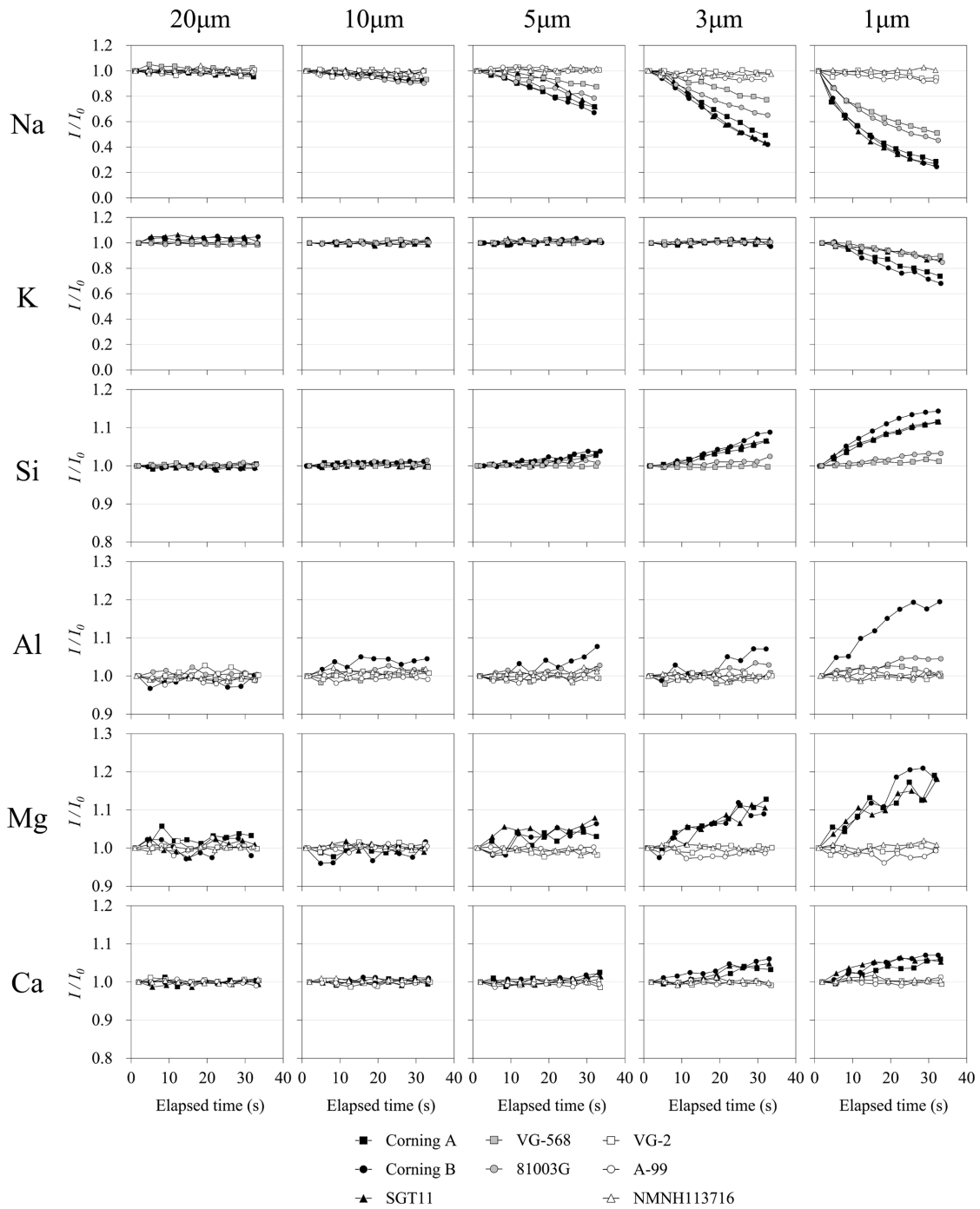


Fig. 2. Time dependent intensities of analyzed elements in the glass standard samples by different electron beam sizes. Elements having no observable changes in X-ray count rates are excluded.

Al, Mg, Ca 네 원소 모두 X선 세기 증가를 보인 Corning B에서 증가 정도는 Mg와 Al이 가장 크고 Si이 그 다

음으로 크며 Ca이 가장 작다. 각 원소 $K\alpha$ 선의 Na에 의한 질량 흡수 계수(Mass Absorption Coefficient)가 Mg

K α 는 $5624 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{g}$, Al K α 는 $3151 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{g}$, Si K α 는 $2070 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{g}$, Ca K α 는 $274 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Chantler *et al.*, 2005)인 것과 비교하면 네 원소의 X선 세기 증가 정도는 Na에 의한 질량 흡수 계수에 대체로 비례하는 것을 볼 수 있다. 즉, 높은 전류 밀도의 전자빔을 사용해 Na X선 감소가 매우 강하게 일어나는 경우에는 일반적으로 함께 고려되는 Na, Si, Al 외에 다른 원소에서 X선 측정 세기에 TDI 보정이 필요할 수 있기 때문에 실제 분석에서는 주의가 필요하다.

Vassamillet와 Caldwell (1995)는 K 함량이 높은 합성 알칼리 유리에 높은 전류 밀도의 전자빔을 조사할 때 처음 일정 기간 동안 X선 세기가 변화하지 않는 잠복기(incubation period)를 거친 후에 K의 X선이 감소하기 시작하는 경향을 발견하였다. 이 잠복기는 X선 세기의 시계열 변화를 단일 함수로 근사하기 어렵게 만드므로 TDI 보정이 정확하지 않다는 근거로 종종 언급된다(Humphreys *et al.*, 2006). 하지만, 본 연구에서 분

석한 시료 들에서는 시간에 따라 K X선 세기가 변화하지 않는 잠복기는 보이지 않았고, 작은 빔($1 \mu\text{m}$)에서는 Na와 비슷하게 시간에 따라 감소하는 경향을 볼 수 있었다(Fig. 2).

곡선 근사 방법에 따른 비교

시간에 따른 X선 세기 변화 경향을 보기 위해 Na X선 측정 세기 감소가 가장 컸던 Corning B 시료를 $1 \mu\text{m}$ 빔으로 분석했을 때의 결과를 Fig. 3에 도시하였다. Probe for EPMA에서 제공하는 근사 방법 중 선형함수와 이차함수를 선택했을 때의 결과를 R² 값을 이용해 비교하면 K를 제외하고 모든 원소들이 선형함수보다 이차함수 추세를 따른다. Nielsen과 Sigurdsson (1981)이 Na X선 세기의 자연로그 값이 시간에 따라 선형적으로 변화한다고 본 것과 달리 실제로는 선형적인 추세를 벗어나는 경우가 더 많음을 확인할 수 있다. 따라서 단순히 선형함수만을 사용해 t=0일 때의 절편값을 추정하면

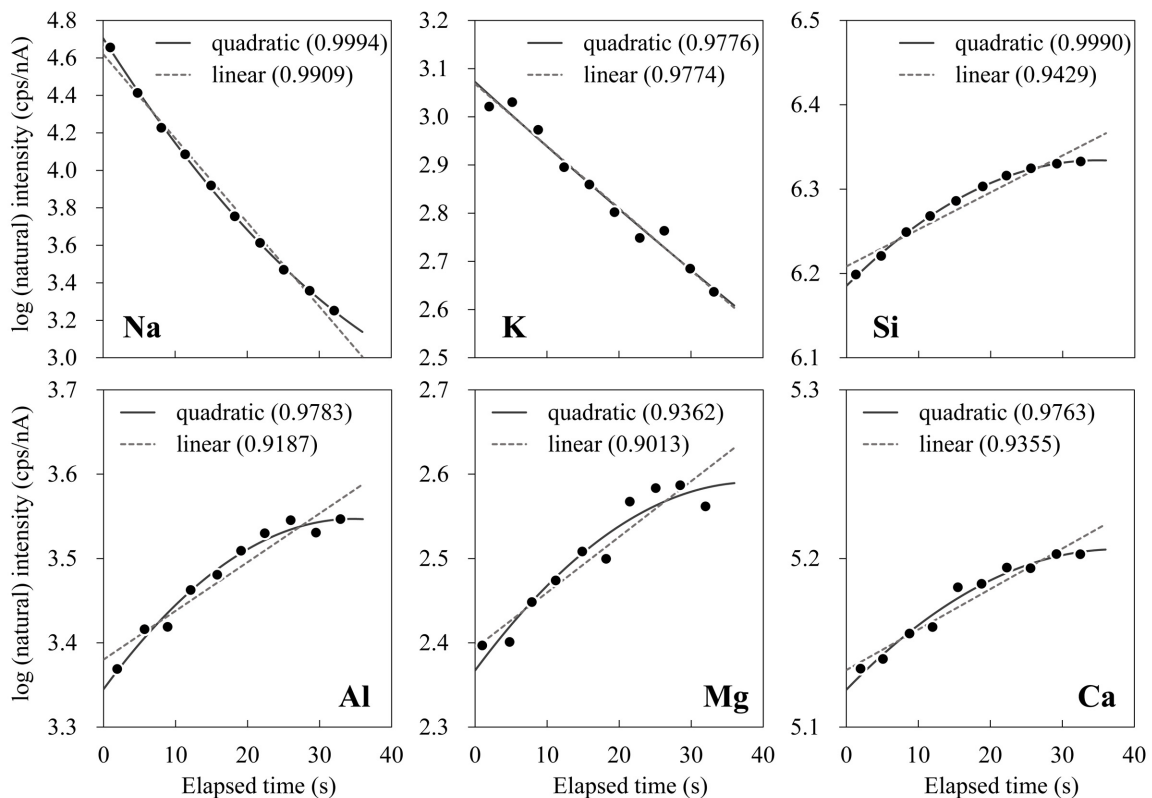


Fig. 3. Fitting method comparison between linear fit and quadratic fit of Corning B glass with $1 \mu\text{m}$ electron beam. R-squared values are presented.

오차가 생길 수 있다. 선형함수를 사용하는 경우 Na은 보정치가 작아 Na₂O의 값이 실제보다 적게 나오고 Si, Al, Ca, Mg은 보정이 과하게 이루어져 실제보다 많게 측정될 것으로 예상된다. 따라서 TDI 보정을 실제 분석에 적용할 때 원소별로 X선 세기 변화 추세를 직접 확인하고 적절한 근사 방법을 선택해야 한다. Na과 K처럼 X선 세기가 감소하는 경우나 Si, Al, Ca, Mg처럼 X선 세기가 증가하는 경우 등 시간에 따라 X선 세기가 변하는 모든 원소에 대하여 TDI 보정을 적용해야 정확한 원소 함량을 얻을 수 있다(Fig. 3).

TDI 보정의 정확도

각 시료의 Na₂O 함량을 TDI 보정을 거쳐 계산하고 알려진 기준값(reference value)과 비교한 결과를 빔 크기와 보정 방법에 따라 나누어 Table 3에 정리하였다. 20 μm 크기의 빔을 사용했을 때에는 TDI 보정 없이도 모든 시료에서 Na 손실 없이 기준값에 비교적 잘 일치하는 결과를 보인다. 이 때 전자빔의 전류 밀도는 0.06 nA/μm² 이므로 이와 유사하거나 이보다 보다 낮은 전류 밀도의 전자빔을 사용하면 Na 손실을 피하고 TDI 보정 없이 유리 시료의 Na 함량을 정확하게 측정할 수

Table 3. Na₂O contents (wt%) of silicate glass standards corrected for Time Dependent Intensity (TDI) effects

	Corning A	Corning B	81003G	VG-2	A-99	NMNH113716	VG-568	SGT11
<i>Reference value (wt%)</i>	14.30	17.00	8.96	2.62	2.66	2.48	3.75	13.60
<i>Uncorrected</i>								
20 μm	14.11	16.90	8.88	2.61	2.67	2.55	3.86	13.60
10 μm	13.52	16.22	8.60	2.56	2.65	2.54	3.72	13.51
5 μm	11.73	14.05	7.95	2.55	2.65	2.56	3.54	12.33
3 μm	9.75	11.26	7.08	2.55	2.63	2.54	3.41	9.71
1 μm	6.17	7.34	5.35	2.53	2.55	2.52	2.40	6.52
<i>Linear</i>								
20 μm	14.46	17.14	9.05	2.62	2.69	2.53	3.90	13.72
10 μm	14.24	16.98	9.13	2.56	2.68	2.57	3.89	13.54
5 μm	14.35	17.58	9.08	2.55	2.69	2.52	3.84	14.76
3 μm	14.96	18.49	9.04	2.56	2.72	2.58	4.02	15.94
1 μm	12.94	16.34	8.27	2.60	2.68	2.50	3.54	13.31
<i>Linear weighted</i>								
20 μm	14.43	17.12	9.02	2.62	2.68	2.52	3.84	13.65
10 μm	14.18	16.90	9.13	2.58	2.71	2.56	3.86	13.52
5 μm	14.23	17.21	9.06	2.53	2.64	2.52	3.82	14.10
3 μm	14.65	17.95	9.07	2.57	2.74	2.59	3.99	15.30
1 μm	13.99	17.12	8.62	2.59	2.69	2.51	3.71	14.48
<i>Quadratic</i>								
20 μm	14.38	17.12	9.09	2.64	2.64	2.49	3.87	13.57
10 μm	14.21	16.81	9.18	2.60	2.77	2.54	3.83	13.73
5 μm	14.18	16.80	9.10	2.54	2.61	2.55	3.81	12.88
3 μm	14.41	17.40	9.25	2.60	2.75	2.64	3.99	15.19
1 μm	15.54	18.63	9.39	2.54	2.72	2.53	4.00	17.00
<i>Quadratic weighted</i>								
20 μm	14.43	17.14	9.00	2.65	2.67	2.51	3.76	13.56
10 μm	14.15	16.81	9.15	2.61	2.77	2.57	3.82	13.57
5 μm	14.07	16.61	9.06	2.52	2.57	2.55	3.79	12.92
3 μm	14.10	17.05	9.18	2.60	2.80	2.65	3.95	14.23
1 μm	16.28	18.80	9.44	2.57	2.72	2.53	4.11	17.17

있으며 이는 Morgan과 London (2005)의 결과와도 잘 일치한다.

20 μm 보다 작은 빔을 사용했을 때에는 거의 모든 시료의 측정결과에서 Na의 손실이 발생했다. Corning A, Corning B, SGT11, 81003G, VG-568 다섯 개 시료에서 발생한 Na 손실은 10 μm 빔을 사용했을 때 약 0.8~5.5%였고, 그 정도는 작은 빔을 사용할수록 커져 1 μm 빔을 사용하면 35~57%의 매우 큰 Na 손실이 발생한다. Na_2O 함량이 적은 현무암질 유리인 VG-2, A-99, NMNH113716는 1 μm 의 작은 빔을 사용하더라도 Na의 손실이 무시할 수 있을 정도로 적어 TDI 보정 없이도 기준값과 비교적 잘 일치하는 결과를 보였다. 높은 전류 밀도의 빔으로도 이 세 시료에서 Na 손실이 발생하지 않는 이유가 적은 Na 함량 때문인지 현무암질 유리

이기 때문인지는 확실하지 않다. 다만 Na_2O 함량이 3.75%인 유문암질 유리 VG-568은 1 μm 빔을 사용했을 때 약 36%의 Na 손실이 발생한 것으로 미루어 볼 때 Na 함량 이외에도 유리 시료의 Na 손실 정도에 영향을 미치는 요인이 있을 것으로 추정된다.

사용한 TDI 보정 방법에 따라 계산된 Na_2O 결과와 기준값과의 상대적인 차이를 백분율로 나타낸 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 20, 10, 5 μm 빔 조건에서는 SGT11을 제외하면 선형함수 근사와 이차함수 근사 둘 다 모든 시료에서 기준값의 $\pm 5\%$ 상대오차 이내로 일치하는 Na_2O 함량을 얻을 수 있었다(Figs. 4b, 4d). 선형함수 근사와 이차함수 근사를 비교하면 큰 차이는 없으나 근소하게 선형함수가 더 나은 결과를 보인다. SGT11은 다른 시료들에 비해 보정값의 오차가 더 큰

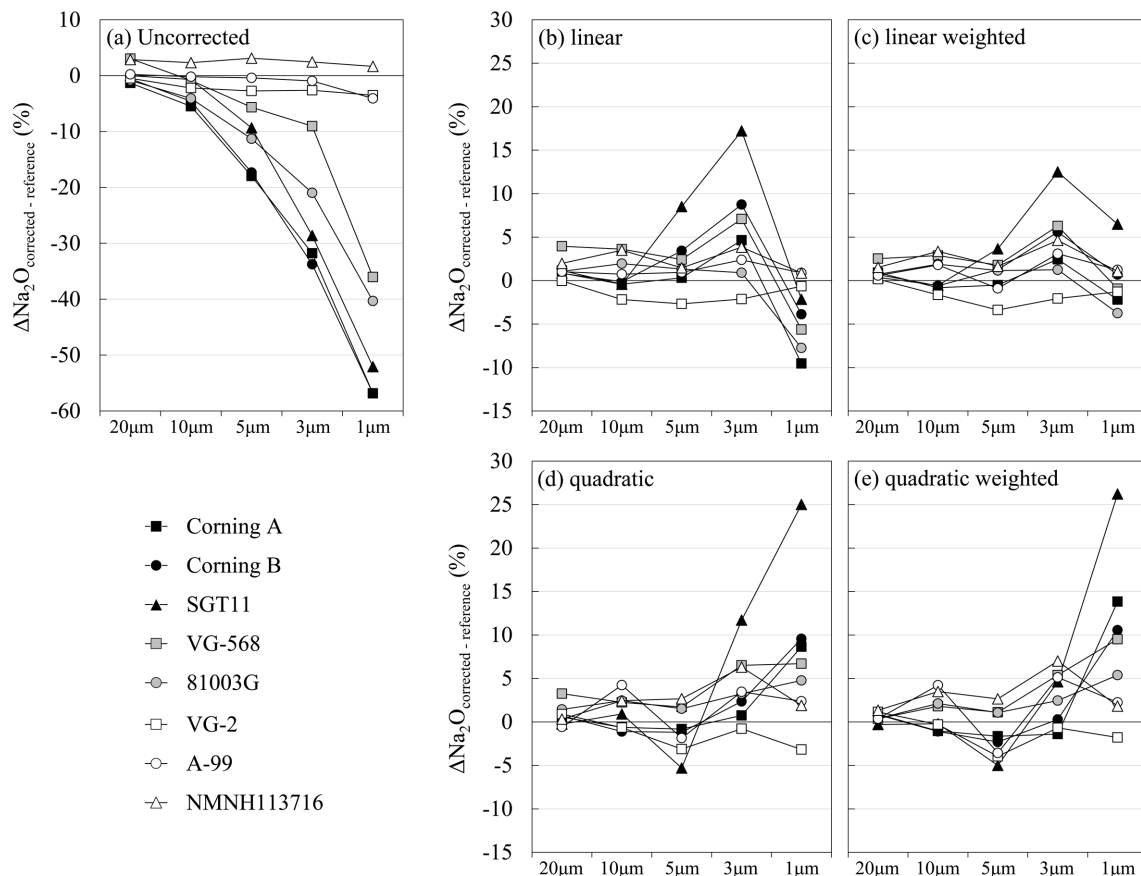


Fig. 4. Relative difference between TDI corrected Na_2O content (wt%) and reference value of each standard sample. (a) Uncorrected data is shown for comparison. The curve fitting methods used for correction are (b) linear fit, (c) weighted linear fit, (d) quadratic fit, and (e) weighted quadratic fit.

데, 이는 SGT11의 강도가 약해 인해 높은 전류 밀도 전자빔에 손상되고 탄소 코팅이 제거된 것이 원인이었다. TDI 보정을 이용해 작은 빔으로 유리질 시료의 Na_2O 함량을 정확하게 측정할 수 있다 해도 시료의 강도가 약해 전자빔에 손상을 입는 경우에는 분석에 유의해야 한다.

3 μm 빔을 사용했을 때는 Na_2O 값이 전반적으로 높게 보정되어 상대오차가 최대 약 +17%까지 커진다. 선형함수와 이차함수 둘 중에서는 이차함수를 사용했을 때의 오차가 더 작는데 전자빔의 전류 밀도가 클수록 TDI의 형태가 선형에서 벗어나 곡선의 형태를 보이기 때문으로 생각된다. 1 μm 빔을 사용한 결과 선형함수 근사는 Fig. 3에서 예상한 대로 약 -10%까지 기준값보다 낮은 값을 보여 보정이 충분히 이루어지지 않았고(Fig. 4b), 이차함수 근사는 반대로 과하게 보정되어 상대오차가 +25%까지 커졌다(Fig. 4d).

측정 초기값에 가중치를 주어 근사했을 때에는 선형함수 근사와 이차함수 근사에서 서로 상반되는 결과를 보였다. 선형함수의 경우 모든 빔 크기 조건에서 상대오차가 줄어드는 효과를 얻었는데(Figs. 4b, 4c) 특히 3 μm 빔을 썼을 때 상대오차가 -2.1 ~ +17.2%에서 -2.0 ~ +12.5%로, 1 μm 빔을 썼을 때 상대오차가 -9.5 ~ +0.9%에서 -3.8 ~ +6.5%로 크게 개선되었다. 반면 이차함수 근사의 경우 가중치를 준 방법은 3 μm 와 1 μm 빔 조건에서 오히려 상대오차를 키우는 결과를 가져왔다(Figs. 4d, 4e). TDI 곡선이 선형에서 벗어나 곡선 형태를 갖게 되면 초기의 측정값에 가중치를 주는 방법이 오히려 오차를 더 확산시키는 것으로 생각된다. 따라서 앞서 언급한 SGT11을 제외하면 모든 시료와 빔 크기 조건에서 가중치를 준 선형함수 근사를 사용했을 때 상대오차 $\pm 6.3\%$ 이내로 일치하는 Na_2O 함량을 얻을 수 있어 최적의 보정 방법이라 판단된다.

결 론

유리질 시료의 EPMA 분석 시 0.06 nA/ μm^2 보다 낮은 전류 밀도의 전자빔을 사용하면 Na의 X선 세기가 측정 중에 변화하지 않아 보정 없이 분석이 가능하다. 이보다 높은 전류 밀도의 전자빔을 사용하면 Na과 K의 X선의 측정 세기는 시간에 따라 감소하고 Si, Al, Mg, Ca의 세기는 시간에 따라 증가하므로 이를 보정해 주어야 한다. Probe for EPMA의 TDI 보정 기능을 사용하면 유리 시료의 Na_2O 측정 시 Na 손실에 의해 발생

하는 최대 -55%에 달하는 큰 오차를 $\pm 10\%$ 이내로 줄일 수 있다. 사용하는 전자빔의 크기가 작아질수록 Na X선 세기의 변화는 점점 선형에서 이차함수의 형태로 변화하므로 적절한 근사 방법을 선택해 적용해야 하는데, 측정 초반부 값에 가중치를 주고 선형함수로 근사하면 상대오차가 $\pm 6.3\%$ 이내로 줄어들어 모든 시료에서 가장 최적의 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 알칼리 원소가 포함된 규산염 유리 시료를 EPMA를 이용해 정량 분석하는 경우, 분석 영역이 충분히 크지 못해 작은 전자빔을 사용해야만 한다면 반드시 TDI 보정을 해주어야 한다. 다만 강도가 약해 전자빔에 쉽게 손상을 입는 유리질 시료는 TDI 보정의 정확도가 떨어지므로 분석에 유의해야 한다.

사 사

이 논문의 심사를 해주신 익명의 심사위원님과 이우춘 박사님께 깊이 감사드립니다. 이 연구는 해양수산부의 재원으로 극지연구소의 지원을 받아 수행되었습니다(과제번호: PE22050).

References

- Autefage, F. and Couderc, J.J., 1980, Étude du mécanisme de la migration du sodium et du potassium au cours de leur analyse à la microsonde électronique. *Bulletin de mineralogie*, 103(6), 623-629.
- Borom, M.P. and Hanneman, R.E., 1967, Local compositional changes in alkali silicate glasses during electron microprobe analysis. *Journal of Applied Physics*, 38(5), 2406-2407.
- Chantler, C.T., Olsen, K., Dragoset, R.A., Kishore, A.R., Kotochigova, S.A., and Zucker, D.S., 2005, X-ray Form Factor, Attenuation, and Scattering Tables (ver. 2.1). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland.
- Goldoff, B., Webster, J.D., and Harlov, D.E., 2012, Characterization of fluor-chlorapatites by electron probe microanalysis with a focus on time-dependent intensity variation of halogens. *American Mineralogist*, 97(7), 1103-1115.
- Goodhew, P.J. and Gulley, J.E.C., 1974, The determination of alkali metals in glass by electron microprobe analysis. *Glass Technology*, 15, 123-126.
- Humphreys, M.C., Kearns, S.L., and Blundy, J.D., 2006, SIMS investigation of electron-beam damage to hydrous, rhyolitic glasses: Implications for melt inclusion analysis. *American Mineralogist*, 91(4), 667-679.
- Jarosewich, E., Nelen, J.A., and Norberg, J.A., 1980, Reference samples for electron microprobe analysis. *Geostan-*

- dards Newsletter, 4(1), 43-47.
- Kelly, P.J., Kyle, P.R., Dunbar, N.W., and Sims, K.W., 2008, Geochemistry and mineralogy of the phonolite lava lake, Erebus volcano, Antarctica: 1972–2004 and comparison with older lavas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 177(3), 589-605.
- Lineweaver, J.L., 1963, Oxygen outgassing caused by electron bombardment of glass. *Journal of Applied Physics*, 34(6), 1786-1791.
- Morgan, G.B. and London, D., 1996, Optimizing the electron microprobe analysis of hydrous alkali aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 81(9-10), 1176-1185.
- Morgan, G.B. and London, D., 2005, Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 90(7), 1131-1138.
- Nielsen, C.H. and Sigurdsson, H., 1981, Quantitative methods for electron microprobe analysis of sodium in natural and synthetic glasses. *American Mineralogist*, 66(5-6), 547-552.
- Saijo, Y., Suzuki, Y., Akiyama, R., and Miura, K., 2021, Determination of sulfur in soda-lime silicate glass by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy following separation using an alumina column. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 129(1), 54-59.
- Spray, J.G. and Rae, D.A., 1995, Quantitative electron-microprobe analysis of alkali silicate glasses; a review and user guide. *The Canadian Mineralogist*, 33(2), 323-332.
- Stock, M.J., Humphreys, M.C., Smith, V.C., Johnson, R.D., Pyle, D.M., and EIMF., 2015, New constraints on electron-beam induced halogen migration in apatite. *American Mineralogist*, 100(1), 281-293.
- Varshneya, A.K., Cooper, A.R., and Cable, M., 1966, Changes in Composition during Electron Micro-Probe Analysis of K_2O - SrO - SiO_2 Glass. *Journal of Applied Physics*, 37(5), 2199-2199.
- Vassamillet, L.F. and Caldwell, V.E., 1969, Electron-probe microanalysis of alkali metals in glasses. *Journal of Applied Physics*, 40(4), 1637-1643.
- Vicenzi, E.P., Eggins, S., Logan, A., and Wysoczanski, R., 2002, Microbeam characterization of coming archeological reference glasses: new additions to the smithsonian microbeam standard collection. *Journal of Research of the National Institute of Standards and technology*, 107(6), 719-727.
- Zhang, C., Koepke, J., Wang, L.X., Wolff, P.E., Wilke, S., Stechern, A., Almeev, R., and Holtz, F., 2016, A practical method for accurate measurement of trace level fluorine in Mg- and Fe-bearing minerals and glasses using electron probe microanalysis. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(3), 351-363.
- Zhang, X., Yang, S., Zhao, H., Jiang, S., Zhang, R., and Xie, J., 2019, Effect of beam current and diameter on electron probe microanalysis of carbonate minerals. *Journal of Earth Science*, 30(4), 834-842.

Received November 29, 2022

Review started November 30, 2022

Accepted December 19, 2022

[저 자 정 보]

- 김화영 : 극지연구소 지권연구본부/기술원
- 박창근 : 극지연구소 지권연구본부/책임연구원