

중성자 방사화 분석법과 원자 분광법을 이용한 갯벌 시료 중 미량원소 분석법에 관한 연구

남상호* · 김민재 · 정용삼* · 김선하*

목포대학교 화학과, 한국원자력연구소 방사화 분석연구실*
(2002. 8. 19 접수)

Analysis of Trace Elements in Mud Flat with Neutron Activation Analysis (NAA) and Atomic Spectroscopy

Sang-Ho Nam*, Min-Jae Kim, Yong-Sam Chung* and Sun-Ha Kim*

Department of Chemistry, 61, Torim-ri, Chonggye-myon, Muan-gun, Chonnam 534-729, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Dukjin-dong, Yusong, Daejeon, 305-600, Korea

(Received Aug. 19, 2002)

요 약 : 남해연안 갯벌 속에 있는 무기원소들의 정량을 위해 중성자 방사화 분석법과 ICP-AES를 적용하였다. 중성자 방사화 분석법과 ICP-AES에 의하여 얻어진 Al, Ca, Fe, Mg, K, Na의 분석결과들을 상호 비교하였으며, 결과적으로 침전물 중의 미량 원소를 분석하는데 ICP-AES보다 중성자 방사화 분석법이 더 우수한 것으로 나타났다. 따라서 중성자 방사화 분석법은 갯벌과 같은 복잡한 모체를 갖는 환경시료들의 분석에서 중요한 역할을 할 것이다.

Abstract : Neutron Activation Analysis (NAA) and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) have been applied for the determination of inorganic elements in mud flat of south seaside in Korea. The analytical results of Al, Ca, Fe, Mg, K and Na by NAA were compared with those by ICP-AES. The results show that NAA is superior to ICP-AES for the determination of minor elements in sediment. Accordingly, NAA will play an important role in the analysis of environment samples such as mud flat and sediment having complex matrix.

Key words : Neutron Activation Analysis, ICP-AES, Mud Flat, Environmental Sample, Intercomparison

1. 서 론

지금 우리는 다양한 시료 속에 존재하는 화학 물질들에 대한 정확한 분석이 매우 필요하고 중요한 시대에 살고 있다. 그것은 여러 다양한 산업들의 발달로 인해 발생하는 유해 환경오염의 원인과 그 유해 물질들의 인체에 대한 유해성 등을 정확한 분석을 통하여

판단하고 예측할 수 있기 때문이다. 이 연구는 갯벌 속의 미량 원소들을 정밀 분석하는 분석법을 연구 개발하는 것이다. 이 연구는 우리 모든 인간들이 갯벌 속에 살고 있는 어류 및 패류를 음식물로 섭취한다는 관점에서 볼 때 매우 중요하다. 갯벌은 육상과 해양의 추이대로서 지구 생태계 중에서 생산성이 가장 높고 생물 및 미생물 자원이 풍부하지만 육상과 해양에 비해 상대적으로 소외되어 왔다. 선진국들은 1980년대에 갯벌의 중요성이 인식되면서 갯벌 간척사업이 중단되고 갯벌의 경제적 가치 평가, 종 다양성 유지 및 유용

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)61-450-2333 Fax : +82+(0)61-450-2339

E-mail : shnam@mokpo.ac.kr

유전자 확보 차원에서 활발한 연구가 진행되었다. 우리나라 서·남해안은 조석간만의 차가 크고 방대한 갯벌이 형성되어 종 다양성과 생산성이 높아 세계적으로 희귀한 갯벌 자원으로 평가되고 있다. 그러나 1960년 이후 대단위 간척사업으로 많은 해안갯벌이 파괴되었으며, 갯벌 생물의 생태계가 위협받는 현실이다. 그러나 다행히 목포를 중심으로 한 서·남권해역의 갯벌은 보존이 비교적 양호한 편이다.

그러나 지금 현재까지 갯벌 속에 존재하는 유용한 유기 및 무기 물질들이 정확하게 어느 정도, 어떤 종류로 존재하고 있는지 그리고 갯벌들은 얼마나 오염이 되어 있는지에 대한 정확한 정보가 없다. 그 부족한 정보의 이면에는 그 물질들에 대한 시료 전처리 과정의 어려움뿐만 아니라 모체가 매우 복잡하여 모체 효과에 의한 방해 때문에 정확한 원소들의 분석이 어렵다는 면이 있다.

이 연구에서는 모체가 복잡한 갯벌과 같은 시료들에 대한 최적의 시료 전처리 과정 연구와 분석법을 연구 개발하고자 하는데 있다. 이 연구에서는 특히 시료전처리과정을 전혀 하지 않는 중성자 방사화 분석법(NAA)을 이용하였다.^{1,2} 그리고 그 결과를 비교하기 위하여 유도결합 플라즈마 원자 방출분광법(ICP-AES)^{3,12}를 이용하여 갯벌에 대한 분석도 함께 수행하였다. 따라서 모체가 복잡한 갯벌시료들과 같은 환경 시료들에 대하여 NAA 방법이 얼마나 유용한지를 조사하였다.

2. 이 론

이 연구에서 이용되는 두 가지의 분석방법은 중성자 방사화 분석법(Neutron Activation Analysis, NAA)과 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광법(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)이다. NAA법에서 방사화(Activation)라고 하는 것은 시료를 중성자로 조사시켜 원자핵 반응을 통하여 불안정한 방사성 핵종을 만드는 것이다. 즉 방사화 분석법은 원자핵 반응에 바탕을 둔 분석기술이며 이때 생성된 불안정한 방사성 핵종이 안정한 상태로 변할 때 방출하는 고유한 방사선이나 방사능을 측정함으로써 각 원소를 확인하거나 정량 할 수 있는 방법이다. 방사화 분석은 고감도로써 통상 사용하는 시료의 양은 수 mg에서 수백 mg이며, 시료중의 분석할 수 있는 원소량은 $10^6 - 10^3$ (ppt - ppm)정도로 원소

에 따라 분석감도는 크게 다르다. 또한 비파괴법에 의해서 다원소 동시 분석을 할 수 있으며 적당한 분석 조건에서 30 - 40 종의 원소 분석이 가능하다. 정확도 및 재현성은 아주 높지는 않지만 비파괴분석의 경우에는 전처리 과정에서 발생하는 오차를 줄일 수 있기 때문에 미량 분석인 경우에 타 방법보다 유리하다. 하지만 방사성 붕괴의 통계적 오차를 고려해야 한다. 화학적 성질이 유사한 원소의 분석이 가능하며 희토류 원소, 알칼리 원소 등의 분석에 상호 방해가 받지 않으며 분석에 사용하였던 시료도 방사능 감쇠 후에는 재사용이 가능하므로 동일 시료를 타 분석법에 사용할 수 있는 방법이다.^{1,2} 원자핵 반응을 이용한 분석법이 기 때문에 원소 분석에는 적합하지만 원자거나 분자형태 등은 판별할 수 없다. 방사화 분석법은 원자로와 같은 대형의 중성자원과 방사선 측정기가 필요하기는 하지만 광범위한 분야의 기초, 응용연구에 다양하게 활용할 수 있는 방법이다. NAA 방법의 최대의 장점은 시료 전처리과정을 거의 하지 않는다는 것이다. 따라서 실제 분석하는 과정에 있어서 시료 전처리 과정에서의 발생될 수 있는 분석 결과의 오차를 줄일 수 있다는 장점이 있다.

중성자 방사화 분석법의 비교 분석을 위해서 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광법이 이용되었다. 시료 전처리 방법으로는 마이크로파 분해 방법이 많이 사용되어 진다. 마이크로파를 이용한 시료 전처리과정(microwave digestion method)은 미량의 진한 산을 이용하여 소량의 환경 시료를 높은 온도와 압력에서 용해시키는 방법으로서 짧은 시간에 시료의 손실 없이 완벽하게 시료를 용해시키는 장점 때문에 현대에 와서 매우 널리 이용되어지고 있는 방법이다. 이 연구에서는 여러 가지 시료 전처리 과정을 이용하여 얻어진 분석 결과들을 비교, 검토한 후에 갯벌 시료를 위한 최적의 시료전처리 방법이 선택된다. 선택된 시료 전처리 방법을 이용하여 시료를 처리한 후에 유도 결합 플라즈마 원자 방출분광기(ICP-AES)를 이용하여 갯벌 속에 있는 게르마늄을 포함한 미량 원소들의 정밀한 정성 및 정량 분석을 한다. 현재 ICP-AES는 수용액 시료 내에 있는 무기 물질들의 정밀 분석을 위한 가장 대표적인 분석 기기 중의 하나이다. 플라즈마에는 직류 플라즈마(Direct Current Plasma, DCP), 마이크로파 유도 플라즈마(Microwave Induced Plasma, MIP), 유도결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma, ICP) 등 여러 가지가

있으나, 원소 분석을 위한 사용빈도와 상용화된 분석기기의 수요에 의하여 유도 결합 플라즈마가 당연히 타 플라즈마 장치들에 비해 우위에 있음을 알 수 있다. 그 이유는 화학분석기들이 ICP를 이용하여 시료 속에 있는 다원소 분석(multi-elemental analysis)을 쉽게 할 수 있고 분석시간을 매우 단축할 수 있기 때문이었다. 이 방법은 대부분의 원소들에 대한 분석범위가 비교적 넓고 한번의 분석으로 미량 및 다량의 원소 분석을 동시에 할 수 있는 장점을 갖고 있다.

3. 실험

본 연구에서는 Microwave Digestion System를 이용하여 시료를 전처리 하였다. 시료 전처리 방법 #1, #2, #3, #4는 Microwave를 이용하여 250 W에서 5 min, 400 W에서 5 min, 그리고 600 W에서 15 min 동안 시료를 분해하였다. 그리고 H_3BO_3 를 사용한 시료 전처리 방법 #2, #3, #4는 H_3BO_3 을 첨가한 후 600 W에서 10 min 동안 분해하는 과정을 추가적으로 실시하였다. 시료 전처리 방법 #5는 Microwave를 이용하여 750 W로 10분 동안 170 °까지 온도를 올리고 5분 동안 170 °를 유지하는 시료분해 과정을 시행하였고, 분해가 끝나면 시료와 용기를 식히고 H_3BO_3 포화용액 10 mL를 넣고 750 W로 10분 동안 170 °까지 온도를 올리고 3분 동안 170 °를 유지하는 시료분해 과정이었다. 그리고 본 연구에서는 HF의 사용으로 인한 분석기기 내부 glass류의 부식을 줄이기 위해 H_3BO_3 을 사용하여 시료를 전처리 하였고, 또 일부 분석기기 내부(chamber, nebulizer)를 Teflon 재질로 교체하여 실험하였다. 모든 시료 전처리 방법은 sediment 시료를 주로 구성하는 Si 계열을 완전분해하기 위해 HF를 사용하는 방법으로 시료 전처리 방법 #1은 HF와 $HClO_4$ 를 사용하고 Microwave를 이용하여 시료를 분해하였다.

또한 Sediment(갯벌)시료를 방사화 분석법에 의해 분석하였는데, 먼저 각 표준물질과 검체시료를 추천된 전처리 방식에 의해 105 °C dry oven 속에서 8시간동안 건조시킨 후 분석조건에 따라 10 ~ 500 mg을 칭량하여 미리 세척한 1 ml의 polyethylene vial에 넣고 가열 밀봉하였다.

준비된 분석시료의 방사화를 위하여 한국원자력연구소의 연구용 원자로인 HANARO의 공압이송관($\phi_{th} = 2.8 \times 10^{13} n/cm^2 \cdot sec$)을 이용하였다. 비교법에 의한

분석을 위하여 표준물질을 동일한 기하학적 조건에서 함께 조사하였다.

조사된 시료의 특정 방사성 핵종으로부터 방출되는 특성 감마선을 반감기에 따라 일정시간 계측하여 각 원소의 방사능을 측정하였다. 방사능 계측에 사용한 고순도의 게르마늄 반도체 검출기는 EG&G ORTEC사 제품(GEM 25195p)으로서 25% relative efficiency, ^{60}Co 의 1332 keV에서 1.9 keV FWHM 및 Peak to Compton ratio가 45 : 1 이며, 10 cm 두께의 납으로 차폐시켜 자연방사능 및 외부 방사선의 영향을 최소화 하였고, 데이터 수집 및 해석을 위한 계측기는 16k-Multichannel Analyzer(MCB 919, EG&G ORTEC)로 personal computer에 연결하여 사용하였다. 또한 에너지 및 검출효율을 교정해주기 위해 NIST로부터 보증 받은 NEN사의 디스크형 표준복합선원을 사용하였다. 계측시간동안의 통계적 오차를 줄이기 위해 불감 시간은 총계측시간의 5%이하로 유지하였으며 감쇠 및 pile-up의 보정은 MCB(Multi-Channel Buffer)와 주중폭기에서 자동적으로 수행되도록 구성하였다.

최적 분석조건은 각 원소의 함량조성 및 중성자속에 따라 조절될 수 있으며^{1,2}, 적용된 분석조건, 즉 조사시간(T_i), 냉각시간(T_d) 및 계측시간(T_c)은 다음과 같다; 단수명 핵종(Al, Ca, Mg) : $T_i = 2$ 분, $T_d = 20$ 분, $T_c = 300$ 초, 중수명 핵종(K, Na) : $T_i = 2$ 분, $T_d = 60$ 분, $T_c = 1000$ 초, 장수명 핵종(Fe) : $T_i = 2$ 시간, $T_d = 15$ 일, $T_c = 8000$ 초.

계측된 감마선 스펙트럼 및 피이크 분석자료로부터 원소의 농도를 계산하기 위하여 중성자 방사화분석용 통합 전산프로그램을 사용하였다.

4. 결과 및 토의

이 연구의 목표는 다양한 무기원소 분석을 위하여 시료 전처리 과정이 전혀 필요하지 않은 중성자 방사화 분석법과 시료 전처리 과정을 해야 하는 원자 분광법의 원소 분석능력을 비교 검토하여 중성자 방사화 분석법의 갯벌시료에 대한 분석능력과 효율성을 점검하고자 하였다. 따라서 이 연구에서는 우선 ICP-AES를 위한 최적의 갯벌 시료 전처리 과정을 찾는 연구를 위하여 미국 표준연구원(National Institute of Standards and Technology, USA)의 인증 표준물질(NIST SRM 1646a, Estuarine sediment)을 사용하였다.

Table 1. Analytical Results of Estuarine Sediment, NIST SRM 1646a

Element	Certified Value (%)	Exp. Value (%)				
		ICP-AES				
		#1	#2	#3	#4	#5
Al	2.297 ± 0.018	2.055 ± 0.01	1.909 ± 0.013	1.829 ± 0.010	2.124 ± 0.013	1.809 ± 0.006
Ca	0.519 ± 0.020	0.313 ± 0.004	0.262 ± 0.001	0.443 ± 0.002	0.499 ± 0.004	0.435 ± 0.002
Fe	2.008 ± 0.039	1.813 ± 0.008	1.731 ± 0.008	1.922 ± 0.006	1.833 ± 0.014	1.743 ± 0.001
Mg	0.338 ± 0.009	0.317 ± 0.003	0.063 ± 0.001	0.338 ± 0.001	0.381 ± 0.004	0.357 ± 0.001
K	0.864 ± 0.016	0.803 ± 0.01	0.707 ± 0.002	0.711 ± 0.005	0.660 ± 0.009	0.628 ± 0.002
Na	0.741 ± 0.017	0.673 ± 0.005	0.930 ± 0.001	0.599 ± 0.005	0.649 ± 0.009	0.591 ± 0.002

microwave digestion method #1 : 0.1g sample + 4 mL HF + 1 mL HClO₄

microwave digestion method #2 : 0.1g sample + 4 mL HF + 1 mL HClO₄ + 5 mL H₃BO₃ 포화용액

microwave digestion method #3 : 0.1g sample + 4 mL HF + 1 mL HClO₄ + 3 mL H₃BO₃ 포화용액

microwave digestion method #4 : 0.1g sample + 2 mL HNO₃ + 2 mL HF + 3 mL HCl + 1.0g H₃BO₃

microwave digestion method #5 : 0.1g sample + 6 mL HNO₃ + 3 mL HCl + 3 mL HF

그 결과를 Table 1에 나타내었다. 결과에서 보듯이 그 인증된 값(certified value)과 실험 값(experimental value) 사이의 상대 오차 범위가 6.21~39.69%로 나타났다. 시료 분해 과정에서 시료들이 혼합 산과 Microwave에 의해 완전 분해되지 않았다. 그 결과 Ca의 경우 그 실험 값(0.313%)과 인증값(0.519%)의 차이가 크게 나타남을 알 수 있었다. 이를 여러 번 재시도를 하였으나 그 오차를 줄일 수 없었다. 따라서 이 시료 전처리 방법은 sediment 시료 속의 Ca 분석에는 최적의 방법이 아님을 알 수 있었다. 시료 전처리 방법 #2는 시료 전처리 방법 #1에 H₃BO₃ 포화용액 5 mL를 첨가하였고 시료 전처리 방법 #3은 3 mL를 첨가하여 시료를 분해하였다. 시료 전처리 방법 #2는 그 결과 값과 인증값 사이의 상대오차가 13.79~81.36%로 나타났다. 특히 Ca는 49.52%, Mg는 81.36%의 상대오차로 sediment 시료 속의 Ca, Mg 분석에는 적합하지 않음을 알 수 있었다. 시료 전처리 방법 #3을 이용한 분석결과에서 보듯이 실험 값과 인증값의 상대 오차가 0.11~20.37%로 시료 전처리 방법 #2에서 보다 실험 값이 인증값에 근사했다. 시료 전처리 방법 #4는 HNO₃, HF, H₃BO₃ 그리고 HCl를 사용하여 시료를 분해하였다. 그 실험 결과에서 알 수 있듯이 시료전처리 방법 #3보다는 모든 실험 값이 인증값과 근사하지 않았지만 모든 측정원소에서 10.6~29.28%의 상대오차로 평균적으로 실험 값이 인증값에 근사하게 나타났다. 특히 이 시료

전처리 방법은 시료 전처리 방법 #2와 #3에서 정확한 실험 값을 얻지 못했던 Ca에 대해 10.65%의 상대오차로 비교적 인증값에 근사함을 알 수 있었다. 시료 전처리 방법 #5는 혼합 산(HNO₃ + HF + HCl + H₃BO₃)을 이용하여 Microwave로 시료를 분해시키는 방법으로 그 결과 값을 보면 상대오차 범위가 5.63~27.32%로, 특히 Mg는 5.62%로 실험 값이 인증값에 근사했으며 K의 경우에는 27.32%로 다른 원소들에 비해 그 실험 값이 인증값에 근사하지 못했다. 다음 과정으로는 앞에서 실험한 시료 전처리 방법을 이용하여 NIST SRM 1646, Estuarine sediment와 NIST SRM 2704, Buffalo River sediment를 ICP-AES를 이용한 분석방법과 중성자 방사화 분석을 이용한 분석 방법을 비교하였다. 그 결과 값을 Table 2와 Table 3에 나타내었다. ICP-AES를 이용한 분석방법에서 시료 전처리 방법 #1에서는 실험 값과 인증값 사이의 상대오차 범위가 NIST SRM 1646에서는 6.9~97%로, NIST SRM 2704에서는 0.5~322%로 나타났으며 시료 전처리 방법 #2에서는 그 상대오차 범위가 각각 9~97%, 9.4~96%로 나타났다. 특히 이 시료 전처리 방법 #1과 시료 전처리 방법 #2는 Ca, Mg의 분석에 대해 매우 부적합한 시료 전처리 방법임을 알 수 있다. 그리고 이 시료 전처리 방법 #1과 #2는 NIST SRM 1646a를 통한 실험에서와 마찬가지로 NIST SRM 1646과 NIST SRM 2704를 이용한 실험결과에서도 알 수 있듯이 sediment 시료 속의 무기물 분석을 위

Table 2. Analytical Results of Estuarine Sediment, NIST SRM 1646.

Element	Certified Value (%)	Exp. Value (%)					
		NAA	ICP-AES				
			#1	#2	#3	#4	#5
Al	6.25 ± 0.20	5.74 ± 0.216	2.75 ± 0.008	5.07 ± 0.012	7.36 ± 0.087	5.96 ± 0.023	5.21 ± 0.036
Ca	0.83 ± 0.03	0.81 ± 0.049	0.16 ± 0.000	0.15 ± 0.001	1.58 ± 0.005	0.80 ± 0.005	0.71 ± 0.003
Fe	3.35 ± 0.10	3.23 ± 0.168	3.12 ± 0.008	2.79 ± 0.016	3.05 ± 0.020	3.20 ± 0.012	2.96 ± 0.016
Mg	1.09 ± 0.08	-	0.04 ± 0.000	0.03 ± 0.001	0.20 ± 0.003	1.20 ± 0.004	1.03 ± 0.001
K	1.4	1.38 ± 0.082	1.99 ± 0.002	1.83 ± 0.019	4.60 ± 0.060	1.59 ± 0.012	1.56 ± 0.005
Na	2	1.76 ± 0.099	2.23 ± 0.007	1.82 ± 0.005	8.89 ± 0.100	1.65 ± 0.005	1.65 ± 0.013

Table 3. Analytical Results of Buffalo River Sediment, NIST SRM 2704.

Element	Certified Value (%)	Exp. Value (%)					
		NAA	ICP-AES				
			#1	#2	#3	#4	#5
Al	6.11 ± 0.16	5.84 ± 0.21	4.94 ± 0.056	4.34 ± 0.030	6.62 ± 0.040	5.69 ± 0.040	5.32 ± 0.031
Ca	2.60 ± 0.03	2.78 ± 0.13	0.08 ± 0.000	0.18 ± 0.001	0.75 ± 0.012	2.45 ± 0.014	2.34 ± 0.008
Fe	4.11 ± 0.10	4.11 ± 0.17	2.50 ± 0.038	3.72 ± 0.017	3.76 ± 0.050	3.81 ± 0.037	3.77 ± 0.021
Mg	1.20 ± 0.02	-	0.05 ± 0.001	0.05 ± 0.000	0.17 ± 0.000	1.30 ± 0.002	1.17 ± 0.004
K	2.00 ± 0.04	1.91 ± 0.15	2.01 ± 0.018	1.55 ± 0.004	4.42 ± 0.028	1.54 ± 0.013	1.62 ± 0.004
Na	0.55 ± 0.01	0.54 ± 0.03	2.31 ± 0.005	0.85 ± 0.005	7.37 ± 0.074	0.52 ± 0.002	0.57 ± 0.004

한 시료 전처리 방법으로는 부적합하다는 것을 알 수 있었다. 시료 전처리 방법 #3으로 NIST SRM 1646a 시료를 전처리 하였을 때는 작은 상대오차 범위로 훌륭한 방법임을 알 수 있었으나, NIST SRM 1646과 NIST SRM 2704 시료를 전처리 했을 때는 9.8~345%와 8~1247%의 비교적 큰 상대오차 값으로 다양한 sediment 시료들의 전처리 과정으로는 부적합함을 알 수 있었다. 특히 K (228%, 121%), Na (345%, 1247%)의 경우에는 그 실험 값이 인증값의 차이가 커서 sediment 시료 속의 K, Na 분석을 위한 시료 전처리 방법으로는 적합하지 않았다. 시료 전처리 방법 #4와 #5는 NIST SRM 1646a 시료를 전처리하는 방법에서는 평균적으로 적절한 방법임을 알 수 있었다. 그러나 NIST SRM 1646과 NIST SRM 2704 시료를 전처리 했을 경우 그 실험 값과 인증값 사이의 상대오차범위가 모든 측정원소들을 고려했을 때 시료 전처리 방법 #4에서는 각각 3.6~17.5%와 4~23%로 그리고 시료 전처리 방법 #5에서는 각각 5.5~17.5%와 2.2~19.2%로, 평균적인 오차범위로 시료전처리 방법 #4가 비교적 시료전처리 방법 #5보다 작다. 그러므로 시료 전처리 방법 #4가 다양한 sediment 시료 전처리에 적합한 방법임을 알 수 있었다. 따라서 ICP-AES를 위해 앞서 시행한 선행연구와 연구결과를 보았을 때 sediment 시료 속에 있는 주요 원소 (Al, Ca, Mg, Fe, K)의 측정에는 시료 전처리 방

법 #4가 가장 훌륭한 방법임을 알 수 있었다. 반면에 중성자 방사화 분석법을 이용한 표준물질 (NIST SRM 1646, NIST SRM 2704)의 측정 결과는 Table 2와 Table 3에서 보여 주듯이 NIST SRM 1646에서는 2.9~11.9%, NIST SRM 2704에서는 0.05~7.0%로 비교적 낮은 상대오차 범위를 가짐을 알 수 있었다. 그 다음으로 sediment 시료 속의 미량 무기원소 (As, Cr, Pb, Se, Co, Ge, Ce, U) 분석을 위하여 ICP-AES를 이용한 분석법과 원자화 방사화 분석법의 두 가지 분석방법을 이용하였다. ICP-AES를 이용한 분석방법에서 sediment 시료 속에 미량으로 존재하는 원소분석을 하기 위하여 시료 전처리 방법 #4를 이용하였다. NIST SRM 1646a 표준물질을 이용하여 실험한 결과에서 sediment 시료 속에 미량으로 존재하는 원소 (As, Pb, Se, Co, U)들에 대해서는 그 인증값과 실험값 사이에는 상대 오차가 9.2~31750%로 매우 큼을 알 수 있었다. 그러나 Cr의 경우 그 상대오차가 9.2%로 다른 미량원소들에 비해 비교적 낮은 상대오차 값을 나타내었다. 이러한 큰 상대오차 값의 요인으로는 시료 전처리 과정에서 사용된 산 (HNO₃, HF, H₃BO₃, HCl)들 속에 있는 불순물로 인한 요인과 sediment 시료 속의 복잡한 모체에 의한 요인을 예상할 수 있었다. 그리고 Table 4에서 보여주듯이 중성자 방사화 분석법을 이용하여 sediment 시료 속에 있는 미량 원소 측정 결과를 보면 그 표준물질의

Table 4. Analytical Results of NIST SRM 1646, 2704

Element	NIST SRM 1646		NIST SRM 2704	
	Certified Value ($\mu\text{g/mL}$)	Exp. Value (NAA)	Certified Value ($\mu\text{g/mL}$)	Exp. Value (NAA)
As	11.6 \pm 1.3	10.5 \pm 1.99	23.4 \pm 0.8	19.2 \pm 2.2
Cr	76 \pm 3	77.7 \pm 4.4	135 \pm 5	136 \pm 8.7
Pb				
Se	(0.6)	1.74 \pm 0.25	1.12 \pm 0.05	2.39 \pm 0.36
Co	10.5 \pm 1.3	9.94 \pm 0.49	14.0 \pm 0.6	14.0 \pm 0.5
Ge				
Ce	(80)	70.3 \pm 3.6	60.2 \pm 5.4	70.3 \pm 3.6
U		5.48 \pm 0.80	(3.13)	3.61 \pm 0.69

Table 5. Analytical Results of Mud Flats

mg/kg	Al	Ca	U	As
Sample 1	94990 \pm 1092	8024 \pm 687	2.8 \pm 0.8	11.50 \pm 0.40
Sample 2	93110 \pm 1080	10111 \pm 842	2.8 \pm 0.7	12.80 \pm 0.50
Sample 3	92370 \pm 1413	10757 \pm 896	3.4 \pm 0.7	14.70 \pm 0.50
Sample 4	91210 \pm 401	12267 \pm 943	2.3 \pm 0.7	9.30 \pm 0.30
Sample 5	83430 \pm 484	13246 \pm 883	2.9 \pm 0.7	8.30 \pm 0.40
Sample 6	89650 \pm 1121	12090 \pm 989	1.8 \pm 0.7	7.50 \pm 0.40
Sample 7	88060 \pm 1030	11200 \pm 908	3.3 \pm 0.7	6.70 \pm 0.50
Sample 8	83150 \pm 865	10744 \pm 822	2.2 \pm 0.4	6.00 \pm 0.30
Sample 9	89040 \pm 356	12172 \pm 778	1.5 \pm 0.6	7.70 \pm 0.50
Sample 10	94260 \pm 943	13028 \pm 1125	3.6 \pm 0.7	10.90 \pm 0.50

mg/kg	Ce	Co	Cr	Fe	Se
Sample 1	103 \pm 1	15.7 \pm 0.2	79 \pm 1	42435 \pm 564	1.7 \pm 0.5
Sample 2	114 \pm 1	16.4 \pm 0.3	81 \pm 1	43323 \pm 780	1.4 \pm 0.7
Sample 3	102 \pm 1	14.2 \pm 0.3	81 \pm 1	39527 \pm 620	1.9 \pm 0.6
Sample 4	104 \pm 1	14.9 \pm 0.2	74 \pm 1	37673 \pm 573	0.6 \pm 0.3
Sample 5	97 \pm 1	13.5 \pm 0.2	73 \pm 1	33011 \pm 528	0.8 \pm 0.4
Sample 6	99 \pm 1	15.3 \pm 0.3	79 \pm 1	37562 \pm 635	1.9 \pm 0.5
Sample 7	100 \pm 1	15.0 \pm 0.3	81 \pm 1	38428 \pm 588	0.7 \pm 0.3
Sample 8	99 \pm 1	14.9 \pm 0.2	76 \pm 1	37440 \pm 614	\pm
Sample 9	96 \pm 1	15.6 \pm 0.3	79 \pm 1	40637 \pm 687	0.8 \pm 0.2
Sample 10	101 \pm 1	16.8 \pm 0.3	94 \pm 1	42902 \pm 635	0.9 \pm 0.4

인증값과 실험 값의 상대오차 값이 NIST SRM 1646의 경우 2.2~28.3%로, NIST SRM 2704의 경우 0.03~16.4%로 비교적 작다. 따라서 sediment 시료 속에 존재하는 미량 원소들의 측정에는 ICP-AES에 의한 분석 방법보다 중성자 방사화 분석법으로 측정하는 방법이 더 적합함을 알 수 있었다. 지금까지 sediment 표준물질을 이용하여 ICP-AES 분석 방법에 의한 결과와 중성자 방사화 분석에 의하여 얻어진 분석결과를 통하여 두 방법의 원소 분석 능력과 정확도를 점검하였다. 이를 통하여 ICP-AES에 의한 방법의 시료 전처리 과정의 중요성을 인식하고, 또한 sediment 시료 속에 존재하는 미량 원소 (As, Co, Se, U 등)의 측정에는 ICP-AES를 이용한 분석법보다는 중성자 방사화 분석법이 더 좋은 방법임을 알 수 있었다. 그 이유는 ICP-AES에 의한 결과는 시료전처리 과정에서 사용된 산물 속에 있는 불순물로 인한 요인과 sediment 시료 속의 복잡한 모체에 의한 영향 때문에 그 결과값에 있어서 오차가 크게 나타남을 알 수 있었다. 즉 ICP-AES의 경우 미량원소 분석시 모체에 의하여 플라즈마의 온도 및 전자밀도가 크게 영향을 받게 되고 따라서 분석결과 또한 영향을 받는다는 것이다. 이러한 영향을 염두에 두고 본 연구에서는 NAA를 이용하여 서·남해안 지역의 갯벌들 속에 존재하는 무기원소들 (Al, Ca, Fe, As, Cr, Se, Co, Ce, U)을 분석하였다. 시료들로는 강진군 연안의 갯벌을 해안선에 각 기점을 정하여 각각 지점에서 해안으로부터 100 m 간격으로 시료를 10여개 채취하였다. 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 갯벌 속에는 Al, Ca, 그리고 Fe 원소들이 다량으로 존재하였고, U, As, Ce, Co, Cr, 그리고 Se 원소들이 약 1~100 mg/kg 농도 범위로 존재함을 알 수 있었다. 지역별로 대부분의 원소들의 구성 성분에는 큰 차이가 없었으나 Se 원소인 경우 해안가 보다는 바다 쪽에서 더 농도가 높음을 알 수 있었다. 이 연구를 통해서 우리는 중성자 방사화 분석법을 이용하여 갯벌 내에 있는 유해한 원소 및 유용한 원소들을 정밀 분석함으로써 유용한 원소들에 대한 정량적 자료로서 환경관련 기관들 및 산업체와 학계 등에서 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

5. 결 론

이 연구에서 두 가지의 분석방법 (NAA와 ICP-AES)

을 이용하여 갯벌과 같은 시료를 분석한 결과 시료 전처리 과정을 하지 않는 NAA방법이 복잡한 시료전처리 과정을 해야하는 ICP-AES 방법보다 우수함이 입증되었다. 특히 미량원소 분석인 경우에 NAA 방법은 ICP-AES 보다 훨씬 우수하였다. 따라서 모체가 복잡한 경우에 NAA 방법은 미량 무기원소 분석에 매우 유용함이 입증되었으므로 앞으로 모체가 복잡한 환경 시료들인 경우에 NAA 방법이 더욱 활용되어 질 것이다. 따라서 이 선행 연구에서 짧은 연구기간의 제약 때문에 많은 다양한 갯벌시료를 분석하지 못하였다. 특히 NAA는 장수명 핵종을 이용한 분석을 포함하기 때문에 분석시간이 많이 소요되었다. 앞으로 NAA를 이용하여 갯벌시료들의 분석을 통한 환경오염의 평가 및 유용 자원의 측정 연구를 할 필요성이 있다. 그리고 갯벌이외의 여러 다양한 환경 시료 분석에 NAA는 매우 유용하게 사용되어 질 것이고 그 역할이 매우 중요하게 될 것이다.

5. 감사의 글

이 논문은 2000년 과학기술부의 하나로 이용 활성화 연구지원사업에 의하여 연구되었으며, 이에 감사를 드립니다.

6. 참고 문헌

1. Y. S. Chung, J. H. Moon, Y. J. Chung, Y. J. Park, K. Y. Lee, Y. Y. Yoon, S. H. Lee, and K. T. Kim, *Journal of the Korean Society of Groundwater Environment*, **5**, 2 116(1998).
2. Y. S. Chung, Y. J. Chung, E. S. Jung and S.Y. Cho, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **217**, 1, 71-76(1997).
3. A. Montaser and D. W. Golightly, *Inductively Coupled Plasmas in Analytical atomic Spectrometry*, Second Edition.
4. T. Gasparics, I. Csato, and Gy. Zaray, *J. Microchem.* **63**, 55-56(1997).
5. H. M. Kingston, and J. B. Jassie, *Introduction to microwave Sample Preparation Theory and Practice*, *American Chemical Soc.*, Washington, DC, (1988).
6. P. J. Lamothe, T. L. Fries, and J. Consul, *J. Anal. Chem.*, **58**, 1881(1986).

7. R. A. Nadkarni, *Anal. Chem.*, **56**, 2233(1984).
8. M. Thompson, and J. N. Walsh, *A Handbook of Inductively Coupled Plasma Atomic Spectrometry*, Chapman & Hall, New York, (1983).
9. J. B. Worthington, and H. L. Pardue, *Anal. Chem.*, **42**, 1157(1970).
10. P. a. Rodriguez, and H. L. Pardue, *Anal. Chem.*, **41**, 1376(1969).
11. T. Nakahara, and T. Wasa, *Microchem. J.*, **49**, 202(1994)
12. M. Thompson, and B. Pahlavanpour, *Anal. Chim. Acta.*, **109**, 251(1979)

K C I