

중성자 방사화분석법과 원자질량분석법을 이용한 침전물 시료속에 존재하는 미량원소들의 화학종 분류 및 분석

남상호* · 김재진 · 정용삼 · 김선하

목포대학교 화학과, 한국원자력연구소 방사화분석연구실*
(2003. 7. 25 접수, 2003. 8. 8 승인)

The chemical speciation and analysis of trace elements in sediment with neutron activation analytical method(NAA) and atomic mass spectrometry

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

*Department of chemistry, 61, Dorim-ri, Chonggye-myon, Muan-gun, Chonnam 534-729, Korea
Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Dukjin-dong, Yusong, Daejeon, 305-600, Korea
(Received Jul. 25, 2003, Accepted Aug. 8, 2003)

요 약 : 이 연구는 먼저 침전물 속에 major 원소 (Al, Ca, K, Fe, Mg)를 측정하기 위해 ICP-MS를 이용하여 분석방법을 개발하였다. Cool ICP-MS로 major 원소를 분석한 결과 Normal ICP-MS보다 더 좋은 분석 결과를 얻었다. 또한 그 결과를 NAA의한 분석 결과와 비교해 보았다. NAA는 고체 시료의 비파괴 미량분석법이며 침전물 속에 major 원소들에 대한 측정 결과는 ICP-MS보다 더 좋은 결과를 얻었다. 또한 침전물 속에 minor 원소 (Cr, Ce, U, Co, Pb, As, Se)를 측정하기 위해 ICP-MS를 이용하여 분석방법을 개발하였다. 표준 검정곡선으로 분석한 결과 모체 방해효과 때문에 정확도가 좋지 않았다. 그래서 ICP-MS를 이용하여 내부표준물질법으로 minor 원소들을 분석했을 때 결과값이 향상됨을 알 수 있었다. 그 결과를 NAA 분석법과 비교해도 ICP-MS를 이용한 방법이 더 좋은 결과였음을 알 수 있었다. 두 가지의 분석방법은 침전물 속에 존재하는 minor 원소를 충분히 측정할 수 있다. 그러므로 NAA 분석법이 모체가 복잡한 환경시료를 분석하는데 중요한 역할을 하며, ICP-MS 또한 NAA 분석법으로는 분석 할 수 없는 납을 검출할 수 있기 때문에 환경시료를 분석하는데 두 분석법은 상호 보완할 수 있는 중요한 분석법이다.

Abstract : In this research, first of all, the analytical methods for the determination of major elements in sediment have been developed with ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). The analytical results of major elements (Al, Ca, K, Fe, Mg) with Cool ICP-MS were much better than those with normal ICP-MS. The analytical results were compared with those of NAA (Neutron Activation Analysis). NAA were a little superior to ICP-MS for the determination of major elements in sediment as a non-destructive trace analytical method. The analytical methods for the determination of minor elements (Cr, Ce, U, Co, Pb, As, Se) have been also developed with ICP-MS. The analytical

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)61-450-2333 Fax : +82+(0)61-450-2339
E-mail : shnam@mokpo.ac.kr

results by standard calibration curve with ICP-MS were not accurate due to the matrix interferences. Thus, the internal standard method was applied, then the analytical results for minor elements with ICP-MS were greatly improved. The analytical results obtained by ICP-MS were compared with those obtained by NAA. It showed that the two analytical methods have great capabilities for the determination of minor elements in sediments. Accordingly, the NAA will play an important role in analysis of environment sample with complex matrix. ICP-MS also will play an important role because it has a great capability for the determination of Pb that could not be determined by NAA.

Key words : Neutron Activation Analysis, ICP-MS, Environmental Sample, Sediment.

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 침전물 속의 미량 원소들을 정밀 분석하는 분석법을 연구 개발하는 것이다. 이 연구는 우리 모든 인간들이 침전물 주위에 살고 있는 어류 및 패류를 음식물로 섭취한다는 관점에서 볼 때 매우 중요하다. 침전물은 우리 주위에 있는 매우 중요한 환경 시료 중의 하나이다. 왜냐하면 침전물은 산업체 또는 공업지역에서 배출된 여러 금속 원소들이 농축되어 있는 금속 원소들의 저장고로서의 역할을 하면서 물에 연계된 환경 오염을 유발시킬 수 있기 때문이다. 예를 들어, 호수, 강, 또는 해안가의 물들은 생활 환경 오염의 중요한 지표이며, 오염도는 주위의 침전물 오염과도 아주 밀접하게 연관되어 있다. 따라서 침전물 속에 포함된 오염도는 현재와 미래의 환경 오염도를 평가하는데 많은 도움이 된다. 그리고 농축된 특정 금속 원소들은 특정한 산업 및 공업 공정과정에 이용되는 특유의 물질들과 밀접하게 연관되어 있으므로 오염원을 추적하는데도 유용하게 이용될 수 있다. 즉 어떤 지역의 물이 어떤 유해 중금속으로 심각하게 오염되었다면 주위의 침전물들은 더욱 심각하게 오염되어 있을 가능성이 높다. 그래서 침전물 내에 있는 농축된 원소들의 분석을 통하여 쉽게 오염원을 추적할 수 있다. 그리고 유해 환경오염 문제의 지속성이 침전물 내에 유해 환경요소가 얼마나 존재하는지에 달려 있다. 왜냐하면 어떤 물리적 및 화학적 환경 변화에 의해서 오염물질은 항상 물과 연계된 조직 속으로 화학적 평형을 이루며 배출될 수 있기 때문

이다. 따라서 우리가 현재 마시고 있는 음용수 중에 포함된 많은 무기 원소들도 침전물 속에 있는 여러 원소들에 의해서 많은 영향을 받을 수 있다. 그외에도 다음과 같은 여러 가지 요인들 때문에 침전물은 물과 연계된 연구와 관련하여 중요한 역할을 한다.

첫째로 특정 지역에 있는 침전물들이 어떤 환경 요인에도 오랫동안 변화하지 않고 보존되어 왔다면 그 침전물의 화학적 조성을 분석하면 과거와 현재의 화학적 조성의 변화를 쉽게 알아낼 수 있고, 그 결과를 토대로 과거와 현재의 환경 변화를 평가할 수 있다.

둘째로 어떤 물리·화학적 변화(예 : pH변화, 용존 산소량의 변화 등)에 의해서 침전물에 결합되어 있던 유해 원소들이 물에 용해되어 우리가 섭취하는 음식관련 물질들 속에 들어가서 우리 인체에 영향을 줌으로서 중요한 환경 문제를 유발할 수 있다. 그래서 침전물의 정확한 분석과 생화학적 반응 경로 연구 등을 통하여 미래에 유발될 수 있는 유해 환경 오염 문제를 예측할 수 있다.

셋째로 화학적으로 비활성이면서 환경적으로 유해성이 없었던 침전물의 구성 성분들이 환경 변화에 의해 분해되어 다른 물질들과 반응 함으로서 우리 인체에 유해한 물질로 변화될 수 있다. 대표적인 예로 수은 원소가 유기 수은 화합물로 변화했을 때 그 화합물은 우리 인체에 매우 치명적이다. 그러므로 침전물 속에 있는 그런 원소들은 심각한 유해 환경 오염을 일으킬 수 있는 근원이 될 수 있다. 따라서 침전물의 분석과 화학 반응 연구를 통하여 환경 오염의 잠재력을 충분히 예측할 수 있다.

넷째로 바닥에 있는 침전물들은 그 위에 있는 현탁 물질들의 주 근원이이기도 하다. 그러므로 침전물들의 구성성분 연구는 그 현탁 물질들의 이동에 의하여 발생될 수 있는 잠재적 효과를 결정하는데 도움이 된다. 즉,

지역적(국소적)으로 일어났던 환경 오염 문제가 태풍, 폭풍, 그리고 폭우와 같은 갑작스러운 심각한 환경 변화에 의해서 널리 퍼져나가 실제적으로 전체 환경에 지대한 영향을 끼칠 수도 있다.

결국 침전물들의 정밀 분석은 시료가 채취된 그 지역 부근뿐만 아니라 전체 환경 안에서 현재와 미래에 발생할 수 있는 환경오염의 잠재력을 예측할 수 있는 많은 정보를 제공한다는 점에서 매우 중요하다. 궁극적으로 침전물 속에 함유된 인체에 유해한 원소들이나 환경적으로 필요한 미량의 원소들의 정확한 분석 결과들은 그 원소들의 근원지를 밝히고, 그 원소들의 운명을 알아내어 그 잠재적인 환경 효과를 밝히는데 상당한 도움을 줄 것이다.

이 연구에서는 모체가 복잡한 침전물과 같은 시료들에 대한 최적의 시료 전처리 과정 연구와 분석법을 연구 개발하고자 하는데 있다. 이 연구에서는 특히 시료 전처리 과정을 전혀 하지 않은 중성자 방사화분석법(NAA)을 이용하였다. 그리고 그 결과를 비교하기 위하여 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP-MS)를 이용하여 침전물에 대한 분석도 함께 수행 하였다. 따라서 모체가 복잡한 침전물 시료들과 같은 환경 시료들에 대하여 NAA 방법이 얼마나 유용한지를 조사하였다.

2. 이 론

이 연구에서 이용되는 두 가지의 분석방법은 중성자 방사화분석법과 유도결합 플라즈마 원자 질량분석법(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)이다. 방사화(Activation)라고 하는 것은 시료를 중성자, 하전입자 그리고 광자 등으로 조사시켜 원자핵 반응을 통하여 불안정한 방사성 핵종을 만드는 것이다. 즉 방사화분석법은 원자핵 반응에 바탕을 둔 분석기술이며 이때 생성된 불안정한 방사성 핵종이 안정한 상태로 변할 때 방출하는 고유한 방사선이나 방사능을 측정함으로써 각 원소를 확인하거나 정량할 수 있는 방법이다. 방사화분석은 고감도로써 통상 사용하는 시료의 양은 수 mg에서 수백 mg으로 시료중의 분석 원소량은 $10^6 - 10^3$ (pg/mL - $\mu\text{g/mL}$) 정도로 원소에 따라 분석감도는 크게 다르다. 또한 비파괴법에 의해서 다 원소 동시 분석을 할 수 있으며 적당한 분석조건에서 30 - 40 종의 원소 분석이 가능하며 분석대상원소는 90종 이상이다. 정확도 및 재현성은 계측통계오차를 고려할 때 아주 높지는 않지만 비

파괴분석의 경우에는 전처리 과정에서 발생하는 오차를 줄일 수 있기 때문에 미량 분석인 경우에 타 방법보다 유리하다. 화학적 성질이 유사한 원소의 분석이 가능하며 희토류 원소, 알칼리 원소 등의 분석에 상호 방해받지 않으며 분석에 사용하였던 시료도 방사능 감소 후에는 재사용이 가능한 동일 시료를 타 분석법에 사용할 수 있는 방법이다. 원자핵 반응을 이용한 분석법이기 때문에 원소 분석에는 적합하지만 원자가나 분자 형태 등은 판별할 수 없다. 방사화 분석법은 원자라와 같은 대형의 중성자원과 방사선 측정기가 필요하기는 하지만 광범위한 분야의 기초, 응용연구에 다양하게 활용할 수 있는 방법이다. NAA 방법의 최대의 장점은 시료 전처리 과정을 거의 하지 않는다는 것이다. 따라서 실제 분석하는 과정에 있어서 시료 전처리 과정에서의 발생할 수 있는 분석 결과의 오차를 줄일 수 있다는 장점이 있기 때문에 국제적으로 널리 이용되어지고 있다.

중성자 분석법의 비교 분석을 위해서 유도결합 플라즈마 질량 분석법이 이용되었다. 시료 전처리 방법으로는 마이크로파 분해 방법이 많이 사용되어 진다. 마이크로파를 이용한 시료 전처리 과정(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 선행 연구인¹⁸ 여러 가지 시료 전처리 과정 연구를 통하여 얻어진 분석 결과들을 비교, 검토한 후에 침전물 시료를 위한 최적의 시료 전처리 방법이 선택되어 졌다. 선택된 시료 전처리 방법을 이용하여 시료를 처리한 후에 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)를 이용하여 침전물 속에 있는 주원소 및 미량 원소들의 정밀한 정성 및 정량 분석을 한다. ICP-MS는 현재 다양한 시료 내에 있는 무기 물질들의 정밀 분석을 위한 가장 대표적인 분석 기기 중의 하나이다. 원자화 방법으로 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 원자화 방법으로 유도 결합 플라즈마가 가장 널리 이용되어지고 있다. 그 이유는 타원자화 방법에 비하여 들뜬 온도가 높고, 대기압 플라즈마이며, 전자밀도 또한 매우 높아 분석물질들을 원자화하고 이온화하는데 매우 효율적이기 때문이다. 따라서 국제적

으로 현재 상용화된 분석기기의 수요에 의하여 ICP가 타 플라즈마 장치들에 비해 우위에 있음을 알 수 있다. ICP를 이용한 분광법인 ICP-AES가 국내에서 원소 분석 기기로 널리 이용되고 있으나 1980년대 개발되고 상용화된 ICP-MS가 국제적으로 많이 이용되면서 국내에서도 급속하게 널리 이용되어 지고 있다. ICP-MS의 원소 검출능력은 ICP-AES 보다 약 천배 정도 우수하면서 분광학적 방해인자들은 줄인 매우 효과적인 원자분석법이다. 따라서 ICP-MS를 이용하여 다양한 시료 속에 있는 다 원소 분석(multi-elemental analysis)을 쉽게 할 수 있고 분석시간을 매우 단축할 수 있다. 이 방법은 또한 대부분의 원소들에 대한 분석범위가 비교적 넓기 때문에 한번의 분석으로 미량 및 다량의 원소 분석을 동시에 할 수 있는 장점을 갖고 있다. 그러나 침전물과 같은 복잡한 시료들인 경우에 시료전처리 과정이 그 분석 결과에 많은 영향을 줄 수 있다. 그러나 위에서 언급된 NAA 방법은 시료전처리 방법을 하지 않아도 되는 큰 장점을 갖고 있다. 그러나 NAA로는 잘 알려진 중금속으로서 우리 인체에 매우 해로운 납(Pb)을 분석할 수 없기 때문에 ICP-MS의 도움이 필수적이다.

3. 실험

ICP-MS를 이용한 침전물 중의 미량원소분석을 위하여 우선은 선행연구에서 얻어진 최적의 시료 전처리 과정이 검토되고 선택되어졌다. 그 시료 전처리 방법은 Microwave Digestion System를 이용하였다. 그 사용된 시료 전처리 방법은 0.2 g 침전물 시료에 2 mL HNO₃, 2 mL HF, 0.4 g H₃BO₃ 그리고 3 mL HCl를 사용하여 시료를 분해한 후에 Microwave를 이용하여 250 W에서 5 분, 400 W에서 5 분, 그리고 600 W에서 15 분 동안 시료를 분해하였다. 그리고 0.6 g H₃BO₃를 첨가한 후 600 W에서 10 분 동안 분해하는 과정을 추가적으로 실시하였다. 그 이유는 HF의 사용으로 인한 분석기기 내부 glass 튜의 부식을 줄이기 위해 H₃BO₃를 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 방법이다. 또한 Sediment 시료를 방사화 분석법에 의해 분석하였는데, 먼저 각 표준물질과 검체시료를 추천된 전처리 방식에 의해 105 °C Dry oven 속에서 8시간동안 건조 시킨 후, 분석조건에

따라 10~500 mg을 칭량하여 미리 세척한 1 ml의 polyethylene vial에 넣고 가열 밀봉하였다. 준비된 분석시료의 방사화를 위하여 한국원자력 연구소의 연구용 원자로인 HANARO의 공압이송관($\phi_{th} = 2.08 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$)을 이용하였다. 비교법에 의한 분석을 위하여 인증 표준물질을 동일한 기하학적 조건에서 함께 조사하였다. 조사된 시료의 특정 방사성 핵종으로부터 방출되는 특정 감마선을 반감기에 따라 일정시간 계측하여 각 원소의 방사능을 측정하였다. 방사능 계측시스템은 고순도의 게르마늄 반도체 검출기(EG&G ORTEC, GEM 25195p, 25 % relative efficiency, 1.9 keV FWHM at 1332keV ⁶⁰Co, Peak to Compton ratio 45:1)를 10 cm 두께의 납으로 차폐시켜 자연방사능 및 외부 방사선의 영향을 최소화했고, 데이터 수집 및 해석을 위한 16k-Multichannel Analyzer(MCB 919, EG&G ORTEC)과 Personal computer에 연결하여 사용하였다. 또한 에너지 및 검출효율을 교정해주기 위해 NIST로부터 인증 받은 NEN사의 디스크형 표준복합선원을 사용하였다. 계측시간동안의 통계적 오차를 줄이기 위해 불감시간은 총 계측시간의 5%이하로 유지하였으며 감쇠 및 pile-up의 보정은 MCB(Multi-Channel Buffer)와 주동쪽기에서 자동적으로 수행되도록 구성하였다. 최적 분석조건은 각 원소의 함량 조성 및 중성자 속에 따라 조절될 수 있으며 적용된 분석 조건, 즉 조사시간(Ti) 냉각시간(Td) 및 계측시간(Tc)은 다음과 같다. 단수명 핵종(Al, Ca, Mg) : Ti= 2분, Td= 20분, Tc= 300초, 중수명 핵종(K, Na) : T = 2분, Td= 60분, Tc= 1000초, 장수명 핵종(Fe) : Ti= 2시간, Td= 15일, Tc = 8000초. 계측된 감마선 스펙트럼 및 피크 분석자료로부터 원소의 농도를 계산하기 위하여 중성자 방사화 분석용 통합 전산프로그램을 사용하였다.

4. 결과 및 토의

이 연구의 목표는 다양한 무기원소 분석을 위하여 시료 전처리 과정이 전혀 필요하지 않은 중성자 방사화분석법과 시료 전처리 과정을 필수적으로 해야 하는 원자질량분석법의 원소 분석능력을 비교 검토하여 중성자 방사화분석법의 침전물 시료에 대한 분석 능력과 효용성을 조사 연구하고자 하였다. 따라서 이 연구에서는 우선 ICP-MS를 이용하여 선행 분석연구에서 얻어진 최적의 침전물 시료 전처리 과정을 이용하여 NIST(National Institute of Standards and Technology, USA)의 인증 표준

물질(Standard reference Material) 중에 있는 주 원소 및 미량의 원소를 분석하여 인증값과 측정값을 비교함으로써 최적의 침전물 분석법을 개발하고자 하였다. 그 사용된 침전물시료는 NIST SRM 1646a-Estuarine sediment와 SRM 2704-Buffalo Sediment이었다. 먼저 Estuarine sediment중에 있는 원소들을 주원소(Major Elements)와 미량원소(Minor Elements) 두 분류로 나누었다.

4.1. 침전물 중의 미량원소(Cr, Ce, U, Co, Pb, As, Se) 분석법 개발

위에 언급된 시료 전처리 방법으로 Estuarine sediment를 전처리 한 후에 일반 표준물 검정분석법을 이용하여 미량의 원소들을 분석하였다. 시료의 회석 배율은 시료 0.2 g을 100 mL에 묽혀서 500배 회석하였다. 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 결과에서 보듯이 Cr, Co, U 원소들에 대해서는 인증값과 측정값이 근사하였으나 As, Se인 경우에는 이 분석방법이 적당하지 못함을 보여주고 있다. 특히 비소인 경우 인증값에 비해서 측정값이 매우 큰 이유는 ArCl^+ (질량 75)이 As^+ (질량 75)의 분석에 매우 큰 영향을 주기 때문이다. 그리고 Ce, Pb의 측정값도 인증값과 차이가 많음을 알 수 있다. (2차) H_3BO_3 에 의한 시료 전처리 과정의 영향을 조사하기 위하여 B시료에는 H_3BO_3 을 넣은 후에 시료 전처리를 하였고, A시료에는 H_3BO_3 를 첨가하지 않고 시료 전처리를 하였다. 그 결과를 Table 2에 나타냈다. 그 결과에서 분명하게 볼 수 있었던 것은 대부분의 원소들에 대해서 H_3BO_3 를 사용하여 시료 전처리를 한 A의 경우에 좋은 결과값을 얻을 수 있었다.

Table 1. 단순 표준 검정 곡선에 의한 ICP-MS 결과

Element (Mass)	NIST SRM 1646a	
	Certified value ($\mu\text{g/g}$)	Measured value ($\mu\text{g/g}$)
Cr (52)	40.9±1.9	50.12±3.16
Co (59)	5	5.84±0.82
As (75)	6.23±0.21	388.1±12.2
Se (82)	0.193±0.028	2.54±0.65
Ce (140)	34	58.66±0.47
Pb (208)	11.7±1.2	73.3±1.4
U (238)	2	1.27±0.90

Digestion Method: 0.1 g sample + 2 ml HNO_3 + 2 ml HF + 3 ml HCl + 1.0 g H_3BO_3

Table 2. H_3BO_3 첨가에 따른 측정값 변화

Element (Mass)	Certified value ($\mu\text{g/g}$)	Measured value ($\mu\text{g/g}$)	
		A Vessel	B Vessel
Cr (52)	40.9±1.9	23.5±1.59	43.4±2.2
Co (59)	5	21.5±1.27	5.2±0.1
Ce (140)	34	18.5±1.83	37.4±0.2
Pb (208)	11.7±1.2	52.5±3.69	92.0±0.5
U (238)	2	3.4±0.72	2.6±1.0

그러나 위에서 얻어진 분석 측정값들은 여러 가지 모체에 존재하는 많은 타 원소들에 의한 모체효과 때문에 원소에 따라 그 상대오차가 다르다. 따라서 그 방해인자 및 영향을 줄이기 위하여 내부표준물법(Internal Standard Method)을 이용하기로 하였다. 내부 표준 원소로는 In이 선택되었다. In이 선택된 이유는 In의 질량이 115로서 ICP-MS로 분석하는 원소들 대부분의 원소들(질량 50~250)가운데 중앙에 있는 원소로서 시료에 거의 존재하지 않기 때문이다. 그래서 우선 표준용액 각각에 50 ng/mL In을 넣어 표준용액을 만들었다. 그리고 sediment 시료에도 microwave digestion 전에 50 ng/mL In을 넣고 전처리 하여 ICP-MS로 분석 측정하였다. 그 결과가 Table 3에 보여진다. 그 결과에서 알 수 있듯이 Pb를 제외한 Cr, Co, Ce, U 원소들에 대해서는 그 측정값이 인증값에 매우 근접하였음을 보여 주었다. 그 상대오차가 Cr, Co, Ce, U 원소 각각에 대하여 2%, 2%, 7%, 20% 였다. In을 사용한 내부 표준물 분석방법은 Cr, Co, Ce에 대해서 아주 우수한 방법임이 입증되었고 이 방법을 실제 sediment 분석에 적용하였다. 그리고 Pb에 대해서는 In이 알맞은 내부표준물이 될 수 없음을 알게 되었고, Pb(질량 208)의 내부표준물로는 Bi(질량 209)가 질량이 비슷하기 때문에 선택되었다. Bi를 내부표준물로 사용하여 표준용액과 sediment에 첨가하여 ICP-MS로 분석한 결과를 Table 4에 나타내었다. 그 결과에서 보듯이 In을 내부표준물로 이용하였을 때 보다 훨씬 우수한 분석 결과값을 얻었다. 그 Pb에 대한 측정값이 인증값의 표준편차 범위내에 있었다.

그 다음으로 As와 Se에 대해서는 다른 분석방법인 Hydride Generation 방법을 이용하여 최대한 모체효과를 줄인 후에 분석하고자 하였다. 이 방법은 산과 NaBH_4 를 시료에 첨가하여 As와 Se같은 특정한 원소들만을 기화하여 분석하는 방법이며, 이 방법을 이용하면 특정

Table 3. 내부 표준물질법에 의한 ICP-MS 결과

Element (Mass)	NIST SRM 1646a	
	Certified value ($\mu\text{g/g}$)	Measured value ($\mu\text{g/g}$)
Cr (52)	40.9 \pm 1.9	41.7 \pm 1.8
Co (59)	5	5.1 \pm 0.2
Ce (140)	34	36.4 \pm 0.2
Pb (208)	11.7 \pm 1.2	85.4 \pm 0.7
U (238)	2	2.4 \pm 0.8

Table 4. Pb에 대한 내부 표준물질에 의한 ICP-MS 결과

Element (Mass)	Certified value ($\mu\text{g/g}$)	Measured value ($\mu\text{g/g}$)	
		In Internal standard	Bi Internal standard
Pb (208)	11.7 \pm 1.2	85.4 \pm 0.7	12.91 \pm 0.72

원소들만 기화되어 나오기 때문에 모체에 의한 영향을 줄일 수 있고 감도를 향상시킬 수 있다는 장점이 있다. 그러나 대부분 산을 HCl을 사용하나 이 연구에서는 ArCl^+ (질량 75)에 의한 As^+ (질량 75) 분석 방해의 영향을 줄이기 위하여 HNO_3 가 이용되었다. 그리고 sediment 시료 전처리 과정에서도 HCl을 사용하지 않았다. 그 분석 결과를 Table 5에 PN (Pneumatic Nebulizer)를 사용하여 얻어진 분석결과와 비교되었다.

Table 5. As 와 Se에 대한 PN ICP-MS와 HG ICP-MS 결과

Element (Mass)	Certified value ($\mu\text{g/g}$)	Measured value ($\mu\text{g/g}$)	
		PN	HG
As (75)	6.23 \pm 0.21	236 \pm 14.2	13.15 \pm 1.34
Se (82)	0.193 \pm 0.028	4.3 \pm 0.1	0.130

결과에서 보듯이 Se의 측정값은 인증값에 매우 근접하였고, As의 측정값은 인증값에 근접하지는 못하였지만 PN의 결과값에 비하면 훨씬 우수하였다. 그러나 As의 측정값을 향상시키기 위하여 Se를 내부표준물로 이용하여 다시 분석하였고 측정 결과값을 Table 6에 나타내었다. 결과에서 보듯이 내부표준물질법을 이용하였을 때 얻어진 측정값이 인증값에 훨씬 근접함을 보여주고 있다.

Table 6. As 대한 내부 표준물질 변화에 따른 ICP-MS 결과

Element (Mass)	Certified value ($\mu\text{g/g}$)	Measured value ($\mu\text{g/g}$)	
		HG (No Internal standard)	HG (Se Internal standard)
As (75)	6.23 \pm 0.21	13.15 \pm 1.34	8.65 \pm 0.35

위에서 sediment중에 있는 미량 원소들을 분석하기 위하여 시료 전처리 방법 및 표준화 방법에 따라 결과값이 매우 다름을 보여주고 있다. 이 결과에서 보듯이 모체가 단순한 경우에는 한가지 시료 전처리 방법과 표준화 방법으로 다원소 분석을 동시에 할 수 있으나 모체가 복잡한 경우에는 다양한 시료 전처리 방법과 표준화 방법에 의하여 원소특성 등을 다양하게 고려하여 적용해야만 훌륭한 분석 결과 값을 얻을 수 있음을 보여주었다. 다양한 분석방법 등을 고려하여 침전물시료는 NIST SRM1646a-Estuarine sediment와 NIST SRM 2704-Buffalo Sediment에 대하여 얻어진 최종의 분석결과값을 Table 7에 정리하여 NAA 방법에 의하여 얻어진 분석결과와 비교되었다. 그 SRM 2704 Buffalo Sediment 결과에서 보듯이 As인 경우에 그 ICP-MS 측정값이 인증값에 비해 높은 것은 시료 내에 있는 Cl 이온을 완전하게 제거할 수 없어 ArCl^+ 에 의한 영향이라고 추측하고 있다. 그러나 그런 방해요인이 없는 NAA인 경우에는 As에 대하여 ICP-MS 보다 우수한 측정값을 얻을 수 있음을 보여 주었다. Cr에 대하여는 ICP-MS와 NAA 방법에 의해서 얻어진 측정값들이 인증값의 측정 표준편차 범위 내에 있을 만큼 정확한 결과값을 얻을 수 있었다. Pb는 NAA로는 분석할 수 없는 원소이나 ICP-MS로는 정확하게 분석할 수 있음을 NIST SRM 1646a-Estuarine sediment의 결과에서 알 수 있었다. Se 의 경우에 ICP-MS에 의해 얻어진 분석 결과값이 NAA에 의해서 얻어진 결과값보다 인증값에 근접했다. Co 의 경우에 NAA 방법으로 얻어진 측정값이 인증값과 거의 일치하였고 ICP-MS에 의해서 얻어진 측정값도 인증값의 측정표준편차 범위 내에 있을 만큼 정확하였다. Ce의 경우에 SRM 1646a Estuarine sediment 중에 Ce 측정시 ICP-MS에 의한 결과값은 인증값에 매우 근접했으나 NIST SRM 2704-Buffalo Sediment 중에 Ce 측정시 ICP-MS에 의한 결과값과 NAA 방법에 의한 결과값이 인증값에 근접하지 못하였다. 그것은 또 하나의 모체가 틀릴 경우에 다른 측정결과를 얻을 수 있음을 보여주고

Table 7. 인증표준물질에 의한 ICP-MS와 NAA 결과 비교

Element (Mass)	NIST SRM 1646a		NIST SRM 2704		
	Certified value ($\mu\text{g/g}$)	Exp. value (ICP-MS)	Certified value ($\mu\text{g/g}$)	Exp. value (ICP-MS)	Exp. value (NAA)
As (75)	6.23±0.21	8.65±0.35	23.4±0.8	34.3±0.603	19.2±2.2
Cr (52)	40.9±1.9	41.7±1.8	135±5	131.2±0.56	136±8.7
Pb (208)	11.7±1.2	12.91±0.72		86.67±0.612	
Se (82)	0.193±0.028	0.13	1.12±0.05	1.01±0.052	2.39±0.36
Co (59)	5	5.1±0.2	14.0±0.6	13.32±0.271	14.0±0.5
Ce (140)	34	36.4±0.2	60.2±5.4	37.06±0.29	70.3±3.6
U (238)	2	2.4±0.8	3.13	3.04±0.594	3.61±0.69

있다. U 원소인 경우에 ICP-MS와 NAA 에 의한 두 측정값이 인증값과 거의 일치함을 보여줌으로서 U을 정확하게 분석할 수 있음을 보여주었다.

요약하면 NAA 방법과 ICP-MS 방법 모두가 sediment 중에 있는 미량분석을 위한 훌륭한 분석방법이다. 그러나 ICP-MS인 경우 모체가 복잡한 경우에는 정확한 분석 결과값을 얻기 위해서는 원소마다 모체 효과를 줄이기 위한 적당한 전처리법이 적용되어야 한다. 반면에 NAA법은 시료전처리 과정이 없고 한 가지 방법으로 정확한 분석을 할 수 있다. 그러나 인체에 유해하기 때문에 분석 필수 항목인 Pb를 NAA로는 분석할 수 없기 때문에 ICP-MS 방법의 도움은 필수적이다.

4.2. 침전물중의 주성분 원소(Al, Ca, Fe, Mg, K) 분석법 개발

ICP-MS를 이용하여 주성분 원소(Al, Ca, Fe, Mg, K)를 분석하기 위하여 미량 원소분석을 위해 사용되었던 방법(0.2 g 침점물 시료에 2 mL HNO₃, 2 mL HF, 0.4 g H₃BO₃ 그리고 3 mL HCl를 사용하여 시료를 분해한 후에 Microwave를 이용하여 250 W에서 5 분, 400 W에서 5 분, 그리고 600 W에서 15 분 동안 시료를 분해하였다. 그리고 0.6 g H₃BO₃를 첨가한 후 600 W에서 10 분 동안 분해하는 과정)으로 Estuarine sediment를 전처리한 후에 일반 표준물 검정분석법을 이용하여 원소들을 분석하였다. 희석 배율은 시료 0.2 g을 100 mL에 넣고 끓힌 후 뭍혀진 100 mL의 시료 중 0.5 mL를 취하여 100 mL에 한번 더 뭍혔다. 두 번 뭍혀서 100,000배 희석하였다. 그 결과를 Table 8에 나타내었다. 결과에서 보듯이 원소들은 질량이 낮은 영역이기 때문에 ICP-MS

이용시 다 원소 이온에 의한 분석방해가 심하다. 따라서 측정 결과값이 인증값과 차이가 크다. Ca의 경우 동위

Table 8. Major elements에 대한 Normal plasma 결과

Element (Mass)	Certified value ($\mu\text{g/g}$)	Normal plasma ($\mu\text{g/g}$)
Mg (24)	0.388±0.009	0.618±0.062
Al (27)	2.297±0.018	3.26±0.224
K (39)	0.864±0.016	1.70±0.692
Ca (44)	0.519±0.020	3.29±0.245
Fe (56)	2.008±0.039	N.D

원소가 Ca(40), Ca(42), Ca(43), Ca(44)가 있는데 각각의 자연 존재비는 Ca(40): 99.4 %, Ca(42): 0.64 %, Ca(43): 0.14 %, Ca(44): 2.06 %이다. 그런데 Ca(40)은 ⁴⁰Ar의 간섭을 받고, Ca(42)은 ⁴⁰ArH₂의 간섭을 받으므로 Ca(40)을 제외한 Ca의 동위원소들 중 자연 존재비가 가장 좋은 Ca(44)를 선택했다. Fe의 경우 각각의 동위원소와 자연 존재비를 비교해 보면 Fe(54): 5.82 %, Fe(56): 91.66 %, Fe(57): 2.19 %, Fe(58): 0.33 %이다. 주 동위원소인 Fe(56)은 ⁴⁰Ar¹⁶O의 간섭을 받는다. 그러나 Fe를 분석할 때 Normal Plasma Mode(Power: 1300 W)가 아닌 Cool Plasma Mode (Power: 470 W)를 사용하여 ArO의 간섭을 최대한 줄여 분석할 수 있기 때문에 자연 존재비가 가장 큰 Fe(56)으로 측정하였다. 그래서 주 원소들을 Cool Plasma Mode로 측정해본 결과 Table 9을 얻었다. Normal Plasma Mode (Power: 1300 W)에서 얻어진 결과와 비교시 매우 좋은 결과값을 보여주었고, Ca을 제외하고는 측정 결과값이 인증값에 근접했다. 최종적으로

Table 9. Major 원소들에 대한 Normal plasma 와 Cool plasma 결과

Element (Mass)	Certified value ($\mu\text{g/g}$)	Normal plasma ($\mu\text{g/g}$)	Cool plasma (%)
Mg (24)	0.388±0.009	0.618±0.062	0.159±0.069
Al (27)	2.297±0.018	3.26±0.224	3.076±0.365
K (39)	0.864±0.016	1.70±0.692	0.926±0.106
Ca (44)	0.519±0.020	3.29±0.245	18.3±2.14
Fe (56)	2.008±0.039	N.D	1.851±0.753

Table 10. 인증 표준물질(NIST SRM 2704)에 대한 ICP-MS와 NAA 비교

Element (Mass)	Certified value ($\mu\text{g/g}$)	Exp. value (ICP-MS)	Exp. value (NAA)
Al (27)	6.11±0.16	6.98±1.69	5.84±0.21
Ca (44)	2.60±0.03	4.69±1.1	2.78±0.13
Fe (56)	4.11±0.10	3.92±1.0	4.11±0.17
Mg (24)	1.20±0.02	0.84±2.6	
K (39)	2.00±0.04	1.92±0.74	1.91±0.15

ICP-MS (Cool Plasma Mode)를 사용하여 Buffalo Sediment중에 있는 주성분 원소들을 분석하여 NAA 방법과 비교하였다(Table 10). Al인 경우에 ICP-MS와

NAA에 의해서 얻어진 측정값들은 인증값과 거의 측정 표준 편차 범위 내에서 일치하였다. Ca 의 경우에는 질량 40으로 Ar의 질량 또한 40이기 때문에 ICP-MS 이용시 그 방해효과로 인하여 측정값이 인증값과 매우 차이가 났다. 그러나 NAA 방법인 경우에는 측정값과 인증값이 측정 표준편차 범위 내에 있었다. Fe인 경우에 NAA이용시 측정값이 인증값과 일치하였으며 ICP-MS 이용시에도 측정값과 인증값이 거의 일치하였다. K인 경우에 NAA 와 ICP-MS 이용시 모두다 측정값과 인증값이 거의 일치함으로써 두 분석법으로 K원소를 정확하게 분석할 수 있음을 알 수 있었다.

4.3. Sediment 중의 미량 원소 분석

ICP-MS와 NAA방법을 이용하여 실제 서남해안에서 채취된 sediment를 분석하여 Table 11에 비교하였다. 주로 탄도만 (전남 무안군 망운면 탄도리) 주위에서 시료가 채취되었다. ICP-MS를 위하여 위에서 사용된 microwave digestion을 이용하여 시료 전처리 과정을 거친 후에 분석 측정되었고 NAA에 의해서 얻어진 분석결과와 비교되었다. Cr의 경우에 NAA에 의해서 얻어진 측정값이 ICP-MS에 의해서 얻어진 값보다 대체적으로 높게 나타났다. 인증 표준물질을 통하여 얻어진 결과에서는 두 방법에 의해서 비슷한 결과값을 얻었지만 실제 시료에서는

Table 11. 침전물 분석 (ICP-MS와 NAA 비교)

시료/원소	측정방법	Cr	Co	Ce	Pb	U
NIST(인증값)		40.9±1.9	5	34	11.7±1.2	2
NIST(측정값)	ICP-MS	37.6±0.2	4.9±0.078	30.9±0.024	12.91±0.02	1.68±0.05
탄도만 1	ICP-MS	23.4±0.34	4.5±0.04	28.5±0.61	18±0.2	1.2±0.06
	NAA	76.82±0.73	11.23±0.12	66.13±0.38	-	-
탄도만 2	ICP-MS	51.9±1.53	10.1±0.18	37.1±0.49	24.9±0.57	26.7±0.0009
	NAA	78.75±0.69	10.85±0.12	79.56±0.38	-	-
탄도만 3	ICP-MS	58.2±0.4	11.4±0.03	31.1±0.43	25.9±0.13	1.58±0.04
	NAA	85.81±0.67	12.03±0.12	89.34±0.39	-	-
탄도만 4	ICP-MS	52.1±0.37	10.1±0.07	30.2±0.43	24.7±0.06	1.49±0.043
	NAA	87.53±0.80	11.37±0.13	73.75±0.43	-	-
탄도만 5	ICP-MS	55.8±0.79	10.7±0.01	35.8±0.12	34±0.43	1.53±0.01
	NAA	88.17±0.75	12.9±0.13	90.46±0.43	-	-
탄도만 6	ICP-MS	78.9±2.83	17.9±0.55	34.6±1.37	36.1±2.38	1.62±0.15
	NAA	97.33±0.76	14.03±0.13	74.54±0.37	-	0.66±0.23
탄도만 7	ICP-MS	64.3±2.75	14.5±0.59	35.3±1.61	42.2±2.38	1.76±0.11
	NAA	81.23±0.72	11.24±0.12	83.09±0.41	-	-
탄도만 8	ICP-MS	66±1.97	16.2±0.42	29.3±0.75	28.7±1.07	2.18±0.07
	NAA	83.55±0.70	13.02±0.13	76.72±0.40	-	-
탄도만 9	ICP-MS	75.8±0.47	18.1±0.12	42±0.55	40.2±0.35	1.86±0.02
	NAA	86.10±0.77	13.17±0.13	87.91±0.42	-	-

차이가 났다. 그 이유는 실제 sediment 시료에 있는 많은 다른 원소들에 의한 모체방해 효과때문인 것으로 보인다. 따라서 상대적으로 모체 방해 효과를 덜 받는 NAA의 결과가 다소 정확하다고 사료된다. sediment 중의 Cr의 농도 범위는 약 40~100 $\mu\text{g/mL}$ 였다. 그리고 Co의 경우에는 ICP-MS에 얻어진 결과 값과 NAA 방법에 의해서 얻어진 결과값이 거의 일치하였고 sediment 중의 Co 농도는 약 10~15 $\mu\text{g/mL}$ 범위였다. Ce 경우에도 ICP-MS에 의해서 얻어진 값이 NAA에 의해서 얻어진 값보다 다소 낮게 나타나는 경향을 보였다. NAA에 의한 sediment 중의 Ce 농도는 약 60~90 $\mu\text{g/mL}$ 범위였다. Pb은 NAA 방법으로는 분석할 수 없는 원소로서 ICP-MS에 의해서 얻어진 Pb 농도범위는 약 10~40 $\mu\text{g/mL}$ 로서 탄도만에서 다소 높게 나타남을 알 수 있었다. U인 경우에 한곳을 제외하고는 약 1~5 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도분포를 하고 있었다.

5. 결 론

이 연구에서는 ICP-MS를 이용하여 sediment 중에 있는 미량 원소들에 대한 분석법을 개발하였고, ICP-MS를 보유하고 있는 실험실에서 sediment와 같이 복잡한 시료들을 정확하게 분석해야 할 경우에 유용하게 이용될 수 있을 것으로 사료된다. 그리고 시료 전처리를 하지 않는 비파괴 분석법인 NAA가 sediment와 같은 복잡한 모체를 갖는 시료 분석에 유용하게 이용될 수 있음을 보여주었다.

감사의 글

이 논문은 2003년 과학기술부의 하나로 공동이용 활성화 사업의 지원에 의하여 수행 되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. A. L. Gray, *Analyst*, **100**, 289-299 (1975).
2. R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray, C. E Taylor, *Anal. Chem.* **52**, 2283(1980).
3. K. E. Jarvis, A. L. Gray, R. S. Houk, "Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", Chapman and Hall, New York, 1992.
4. Akbar Montaser and D. W. Golightly, "Inductively Coupled Plasmas in Analytical atomic Spectrometry", Second Edition.
5. T. Gasparics, I. Csato, and Gy. Zaray, "Analysis of Antarctic Marine Sediment by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission And Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry", *J. Microchem.*, **55**, 56, 63 (1997).
6. H. M. Kingston, J. B. Jassie, "Introduction to microwave Sample Preparation Theory and Practice", American Chemical Soc., Washington, DC, 1988.
7. P. J. Lamothe, T. L. Fries, J. Consul, *J. Anal. Chem.*, **58**, 1881(1986).
8. R. A. Nadkami, *Anal. Chem.*, **56**, 2233 (1984)
9. M. Thompson, J. N. walsh, "A Handbook of Inductively Couple Plasma Atomic Spectrometry", Chapman & Hall, New York, 1983
10. J. B. Worthington, H. L. Pardue, *Anal. Chem.*, **42**, 1157 (1970).
11. Paul Krüger, "principles of activation analysis", Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, 1971.
12. Z. B. Alfassi, "Chemical analysis by nuclear method", John Wiley & Sons, 1994.
13. Y. S. Chung, Y. J. Chung, E. S. Jung and S. Y. Cho, "Comparison and determination of environmental standard samples by instrumental neutron activation analysis", *J. Radioanal. & Nucl. Chem.*, **217**(1), 71-76 (1997).
14. Y. S. Chung, J. H. Moon, Y. J. Chung, Y. J. Park, K. Y. Lee, Y. Y. Yoon, S. H. Lee, K. T. Kim, "Intercomparison and Determination of Sediment by Instrumental Neutron Activation Analysis", *Journal of the Korean Society of Groundwater Environment*, **5**(2), 116 (1998).
15. IAEA, "Handbook on nuclear activation analysis

data", *IAEA Tec. Rep. No. 273*, 1987.

16. Michael D. Glascock, "Table for neutron activation analysis", The University of Missouri, 4th edition, 1996.
17. 정용삼, 문종화, 김선하, 백성열, 강상훈, "중성자 방사화분석 이용기술 개발", KAERI/RR-2356/2002, 한국원자력연구소, 2002.
18. 남상호, 김민재, 정용삼, 김선하, *Analytical Science & Technology*, **15**(6), (2002).

K C I