

유해원소 측정용 토양 인증표준물질 개발

김인중 · 민형식 · 서정기 · 한명섭 · 임명철 · 김영희¹ · 신선경¹ · 조경행[★]

한국표준과학연구원 삶의질측정표준본부, ¹국립환경과학원 환경측정기준부
(2010. 6. 14. 접수, 2010. 10. 18. 승인)

Development of soil certified reference material for determination of the hazardous elements

In Jung Kim, Hyung Sik Min, Jungki Suh, Myungsub Han, Myungchul Lim,
Younghee Kim¹, Sun Kyoung Shin¹ and Kyung Haeng Cho[★]

Division of Metrology for Quality of Life, Korea Research Institute of Standards and Science,
Daejeon 305-340, Korea

¹Environmental Measurement Standards Department, Korea Institute for
Environmental Research, Incheon 404-708, Korea

(Received June 14, 2010; Accepted October 18, 2010)

요 약: 토양 중 유해원소 분석용 인증표준물질 KRISS CRM 109-03-SSD를 개발하였다. 인증 대상 원소는 현행 토양환경보전법에서 규제하고 있는 비소, 카드뮴, 크로뮴, 구리, 수은, 니켈, 납, 아연이다. 인증표준물질 제조를 위한 출발물질은 강원도 상동의 텅그스텐 폐광 광미 더미에서 채취하였다. 출발물질은 선별, 건조, 분쇄, 체거름, 혼합, 병입, 살균의 일련의 과정을 거쳐 제조한 다음 ISO Guide 35의 절차를 준용하여 인증하였다. 측정에는 동위원소희석 질량분석법(ID-ICP/MS) 및 기기중성자방사화분석법(INAA)을 이용하였다. 균질도 평가는 ISO 13528의 부속서 B를 준용하여 실시하였다. 인증값은 서로 다른 두 가지 측정방법에 의한 분석 결과 또는 동일한 방법이지만 독립적으로 2회 반복 시행된 분석의 결과로부터 결정하였다. 최종으로 비소, 카드뮴, 크로뮴, 구리, 납, 니켈, 아연 7개 원소에 대한 인증값을 결정하였다. 수은은 낮은 농도로 인해 균질도 요건을 만족시키지 못해 철, 텅그스텐과 함께 참고값으로 제공된다. 환경감시목적으로 많이 이용되는 ISO 11466에 따른 왕수에 의한 용출시험 또한 실시하였다. 용출시험은 국립시험소 및 대학 시험소 등 6개 기관의 공동분석으로 수행되었다. 용출시험의 실험실간 편차는 인증값의 불확도에 비해 크게 나타났다. 용출시험에 대한 공동분석 결과는 참고값으로 제공된다.

Abstract: A certified reference material (CRM) of KRISS 109-03-SSD was developed for the analysis of hazardous elements in soil. The target elements were As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn being regulated by the Soil Environment Conservation Act. Starting material was collected from tailing dump of an unworked tungsten mine at Sangdong (Gangwon-do, Korea). The starting material under-went through a series of fabricating process steps of screening, drying, grinding, sieving, blending, bottling, sterilization and was certified according to the ISO Guide 35. Isotope dilution-inductively coupled mass spectrometry (ID-ICP/MS) and instrumental neutron

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-5363 Fax : +82-(0)42-868-5802

E-mail : chokh@kriss.re.kr

www.kci.go.kr

activation analysis (INAA) were used for the measurement. Homogeneity was tested according to ISO 13528 annex B. The certified values were determined using the results from two different methods or from two independent measurements using a method. Finally, certified values of seven elements of arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, nickel and zinc were determined. Mercury did not satisfied the criteria of homogeneity and the result would be provided for information only, together with iron and tungsten. It was also studied, the extractable fraction of elements by aqua regia according to the ISO 11466 protocol being frequently studied for the purpose of environmental monitoring. It was performed as a inter-laboratory study by 6 laboratories of a public institute and universities. Standard deviation among the laboratories was much bigger than the uncertainty of the certified value. The result of inter-laboratory study on the extractable fraction will be provided for information, only.

Key words: soil, certified reference material, hazardous elements, homogeneity, stability, certification, elemental mass fraction, extractable fraction

1. 서 론

토양 오염 중 유해원소에 의한 오염은 주로 광산개발, 금속정련, 폐기물 처분, 공장 매연 등에 의해 발생한다. 그리고 토양 오염은 다시 농산물 및 축산물 오염과 하천, 하구, 연안 등의 오염으로 전파된다. 국내에서는 약 30 여년 간의 초기 산업발전 기간 동안 이러한 부분에 관심을 기울이지 못하였다. 그러나 1995년에 토양환경보전법이 제정됨으로써 토양 오염 방지 및 정화 등 토양의 적절한 관리·보전을 위해 적극적인 노력을 기울이고 있다.

토양 오염의 관리를 위해서는 오염 정도 및 여부 판단을 위한 신뢰성 있는 측정이 중요하다. 측정 상의 오류로 인해 필요 없는 정화노력에 많은 비용을 허비할 수 있고, 오염된 지역을 오히려 방치할 수도 있기 때문이다. 그러나 토양은 구성성분이 다양하고 복잡하며 난분해성 규산질을 많이 포함하고 있어서 시료 분해 및 용해를 위한 전처리 절차가 까다로울 뿐만 아니라, 매트릭스에 의한 간섭 영향을 효과적으로 제거 또는 보정하지 않고서는 미량원소의 정확한 분석을 기대하기 어렵다. 따라서 토양시료의 정확한 분석을 위해서는 유사한 매트릭스의 인증표준물질(CRM) 분석을 통한 품질관리가 반드시 필요하다.

본 연구에서는 토양시료의 측정 신뢰성 향상을 위해 유해원소 측정용 토양인증표준물질을 개발하였다. 현행 토양환경보전법 상에서 규제하고 있는 비소, 카드뮴, 크로뮴, 구리, 수은, 니켈, 납, 아연을 인증대상 목표 원소로 하였다. CRM 제조용 출발물질은 폐광산

의 광미 더미로부터 채취하였으며, 선별, 분쇄, 혼합, 체거름, 병입 등의 과정을 거쳐 제조한 다음 국제표준 화기구(International Standards Organization; ISO) Guide 35의 절차를 준용하여 인증하였다.¹ 그리고 환경감시 목적을 위해서 더 유용할 수 있는 왕수 용출조건에서 얻어지는 용출농도에 대한 시험도 수행하여 인증 결과와 함께 제시하였다.^{2,3}

2. 실험

2.1. 소재의 제조

CRM 제조 출발물질을 강원도 상동지방의 텅그스텐 폐광의 광미 더미로부터 채취하였다. 채취지점은 경도 128°48'16"E, 위도 37°7'35"N이다. 시료 채취지점의 나무나 잡풀, 그리고 약 10 cm 두께의 상부 표층을 제거한 다음 플라스틱 삽과 비닐봉지를 이용하여 약 200 kg의 시료를 채취하였다.

채취한 시료는 CRM 제조실로 운반하여 폴리에틸렌 필름 위에 고르게 퍼서 암석과 굵은 입자를 제거하고 상온 건조하였다. 2 mm 이하로 체 걸음하고 다시 50°C 오븐에서 약 20 시간 건조한 다음 air jet mill (Hosoga Alpine, 100AFG, 독일)을 이용하여 100 µm이하의 고운 가루로 분쇄하였다. 분쇄된 시료는 내용적 100 L이고 내면이 테플론으로 피복된 V-mixer (대가분체 V-100L, 한국)에 약 60 kg 정도씩을 취하여 회전속도 15 rpm에서 10시간 혼합하였다. 균질화한 시료는 약 400 개의 125 mL 갈색 유리병(Fisher#02-911-440)에 50 g 씩 소분 병입하고, Co-60 선원으로 20 kGy의 감마선을 조사하여 멸균하였다.

2.2. 입도 및 주성분 분석

가공된 CRM 후보 물질에 대해 입자크기 분포와 주성분 분석을 실시하였다. 입자크기 분석에는 입도분석기(MASTERSIZER 2000, MALVERN Instrument, 영국)를 이용하여 습식법으로 측정하였다. 주성분 분석에는 엑스선형광분석기(Rigaku ZSX 102, 일본)를 이용하였으며, 기기의 교정에는 유사한 매질의 인증표준물질인 SRM 2780 (Hard Rock Mine Waste, NIST, 미국)을 이용하였다.

2.3. 균질도 조사

균질도 평가는 ISO 13528의 부속서 B를 준용하여 수행하였다.⁴ 통상 표준물질의 균질도 평가에는 ISO Guide 35에 따른 분산분석법(ANOVA test)이 적용된다.¹ 그러나 ISO Guide 35는 균질도 조사 결과로부터 해당 시료가 표준물질로서 적합한지 여부의 판단 기준을 제공하지 않는다. 본 연구에서는 ISO 13528를 따라 원소별 인증의 목표 확장불확도 (U_T)를 설정하고, 시료의 병간 표준편차 (s_s)를 계산하여 $s_s \leq 0.3 \times U_T$ 조건을 만족하는 지 여부로부터 시료의 균질성 여부를 평가하였다. 원소별 인증의 목표 확장불확도는 토양 시료 중 유해원소 분석에서 통상 요구되는 불확도 정도를 감안하여 상대확장불확도 10%로 설정하였다.

약 400개의 병입 시료로부터 병입 순서에 따라 등 간격으로 10 병을 선정하고 각 시료병에서 두 개씩의 시험용 시료를 취하였다. 이들 20개의 시험용 시료를 무작위 순서로 분석한 다음 ISO 13528의 부속서 B에 따라 시료 간 표준편차(s_s)를 계산하였다. 측정방법은 원소에 따라 마이크로파 산분해/ID-ICP/MS 및 INAA를 이용하였으며 시험용 시료 채취량은 ID-ICP/MS에서는 250 mg 이하, INAA에서는 100 mg 이하가 되도록 하였다.

2.4. 인증분석

인증을 위한 분석은 최상위측정법 적용을 원칙으로 하되, 복수의 측정법 적용이 가능한 원소에 대해서는 복수의 측정법을 적용하고, 한 가지 측정법만이 적용 가능한 원소에 대해서는 동일한 방법을 독립적으로 2회 적용하여 수행하였다. 인증값은 복수의 측정법에 의한 결과 또는 동일한 방법의 독립 2회 시행에 의한 결과가 표준불확도 범위내에서 서로 일치하고, 최종 산출된 확장불확도가 목표 확장불확도 범위 이내인 경우 해당 원소의 특성값을 인증값으로 하였다.

시료는 400 여개씩 병입된 시료 중 각 표준물질의

병입 순서에 따라 등 간격으로 10 개병을 선정하였다. 이들 시료병에서 각각 1개씩의 시험용 시료를 취해 분석하고 이러한 과정을 독립적으로 2회 반복하였다. Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, Pb, Zn 분석에는 동위원소희석질량분석(ID-ICP/MS, Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)을 적용하고 As, Cr, Zn 분석에는 기기중성자방사화분석(INAA, Instrumental Neutron Activation Analysis)을 적용하였다.

2.4.1. 동위원소희석질량분석

ID-ICP/MS에 의한 분석 대상원소는 카드뮴, 크로뮴, 구리, 수은, 니켈, 납, 아연이다. ELAN 6100 DRC-ICP-MS (Perkin-Elmer SCIEX, 캐나다)를 사용하고, DRC 반응기체로 NH_3 ($\geq 99.9995\%$, Sokatronic, 미국)를 사용하였다. 농축동위원소는 ^{111}Cd , ^{63}Cu , ^{68}Zn (U.S. Services Inc., 미국), ^{53}Cr , ^{206}Pb (Oakridge Lab., 미국) 과 ^{200}Hg (TRACE Sciences International Corp., 미국), 그리고 ^{62}Ni (ISOTEC Inc., 미국)를 사용하였다. 동위원소 비율 측정을 위해 사용한 기준동위원소는 각각 ^{110}Cd , ^{52}Cr , ^{65}Cu , ^{200}Hg , ^{60}Ni , ^{208}Pb , ^{66}Zn 이다. Cd의 경우 시료 중에 존재하는 간섭이온에 따라 ^{112}Cd 를 사용하기도 하였다. ID-ICP/MS 측정에 필요한 spike calibration solution의 제조에는 KRISS 분광분석용 일차표준용액을 사용하였다.

시료 분해에는 마이크로파 산분해법을 적용하였다. 시료 분해에 사용한 질산은 반도체급 시약(동우반도체, 한국)을 sub-boiling still 상에서 재 정제한 것을 사용하였다. 시료 약 250 mg을 마이크로파 전용 테플론 반응용기에 취한 다음 농축동위원소와 9 mL의 진한 질산 및 4 mL의 불산을 첨가하고 마이크로파 발생장치(Milestone Ethos plus, 이태리)에 넣어 230°C에서 분해하였다. 시료를 상온으로 냉각 후 원심분리하고(5000 rpm) 상층액을 취해 100 mL로 묽혔다. 이 시료에 진한 NH_4OH 를 가해 백색 침전을 생성시키고 원심분리하여 얻어진 상층액을 DRC mode의 ICP/MS에 주입하여 크로뮴을 측정하였다. 카드뮴, 구리, 수은, 니켈, 납, 아연은 이 상층액을 다시 H. M. Kingston 등⁵이 제시한 방법을 따라 Chelex 100 이온교환수지에 의한 알칼리 및 알칼리 토금속의 분리 과정을 거쳐 간섭이온을 제거한 다음 측정하였다.

2.4.2. 기기중성자방사화분석

기기중성자방사화분석(INAA, Instrumental Neutron Activation Analysis)에 의한 분석 대상원소는 비소, 크

로뮴, 아연, 철, 텅스텐 등이다. 원소별 정량을 위해 비교표준체법(standard comparator method)^{6,7}을 이용하였다. 이 방법에서는 시료와 비교표준체를 동일한 조건에서 중성자 조사하고 계측하게 된다. 표준체는 KRISS 분광분석용 일차표준용액을 셀루로오즈 여과지에 적하·건조시켜 제조하였다. 분석에 사용한 시료의 양은 약 100 mg이며, 시료와 표준체는 모두 지름 13 mm, 두께 2 mm 펠렛 형태로 가공하여 중성자 조사 및 감마선 계측시의 기하조건을 일치시켰다. 중성자 조사는 한국원자력연구원 연구용원자로 하나로의 INAA 전용 기송관 NAA#2에서 4시간 동안 실시하였다. NAA#2 조사공에서의 열중성자속은 $2.8 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{s}$ 이다.

중성자 조사 종료 후 불감시간이 10% 미만이 되도록 약 8 일 동안 냉각시킨 후 상대효율 30%의 HPGe 검출기(FWHM 1.8 keV at 1332.5 keV, GEM 30, EG&G Ortec, USA)를 이용하여 계측하였다. 시료별 측정시간은 약 2시간에서 6시간이다. 관심 감마선 피크는 비소, 크로뮴, 아연 원소별로 각각 559.1 keV, 320.1 keV, 1115.5 keV 에너지 감마선 피크이다. 중성자속 감시용 Fe 박막을 이용하여 시료 및 표준체간 중성자속 변화를 보정하였으며, 중성자 자체 차폐 및 감마선 self attenuation에 의한 영향을 보정하였다. 감마선 피크의 면적분석에는 multiple gamma-ray peak 분석에 유리한 HYPERMET method^{8,9}를 이용하였다.

2.5. 안정도 조사

CRM의 안정도 요인은 장기보관과 운송과정에 의한 것¹으로 구분되며, 안정도 조사는 장기보관 안정도와 단기 운송 안정도로 구분하여 실시한다. 본 연구에서는 장기보관 안정도는 별도의 시료를 25 °C 어두운 곳에 보관한 다음 12개월, 24개월, 36개월 간격으로 조사하기로 계획하였다. 단기 운송 안정도 조사는 가혹 조건으로 운송 도중 40 °C에서 일주일간 보관되는 경우를 가정하여 실시하였다. 조사 방법은 B. Griepink *et al.* 등의 방법¹⁰⁻¹²을 적용하였다. 해당 방법은 측정방법의 재현성에 따른 불확도 요인을 최소화할 수 있으며, ISO Guide 35의 trend analysis에 비해 평가가 용이하다.

단기 운송 안정도 조사를 위한 별도 시료를 각각 기준온도 (4 °C)와 40 °C에서 일주일간 보관한 다음 개별 원소에 대해 보관 온도 조건에 따른 농도 차이를 조사하였다. 측정은 온도 조건별로 시험용 시료를 4개씩 취해 균질도 조사에서와 같은 방법으로 실시하

였다. 측정 결과로부터 다음과 같이 단기 운송 안정도 인자 R_T 를 정의하고, 불확도 u_{RT} 를 구하였다.

$$R_T = \bar{X}_{4^\circ\text{C}} / \bar{X}_{40^\circ\text{C}} \quad (1)$$

$$u_{R_T} = R_T \sqrt{\left(\frac{\sigma_{4^\circ\text{C}}}{\bar{X}_{4^\circ\text{C}}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{40^\circ\text{C}}}{\bar{X}_{40^\circ\text{C}}}\right)^2} \quad (2)$$

여기서 \bar{X} 와 σ 는 각각 개별 보관 온도에 대해 측정된 결과의 평균과 표준편차이며, 개별 기호의 아래첨자는 해당 시료의 보관 온도이다. 단기 운송에 대한 시료의 안정 여부는 ($R_T \pm u_{RT}$) 범위 내에 1을 포함하는지의 여부로 판단하였다.

2.6. 건조질량 보정

인증분석, 균질도 조사, 안정도 조사 등 모든 측정은 건조질량을 기준으로 수행하였다. 분석용 시료를 채취할 때마다 별도의 수분보정용 시료 3개(약 3 g씩)를 칭량병에 취해 105 °C 건조오븐에서 3시간 동안 건조하여 건조 전 후의 질량차이로부터 수분함유량을 산출하였다. 이 결과는 건조질량 기준으로 제공될 최종 인증값의 보정에 사용되었다.

2.7. 왕수에 의한 용출 시험

환경감시 목적으로 많이 이용되고 있는 왕수에 의한 용출농도를 참고 자료로 제공하기 위해 공동분석을 실시하였다. 한국표준과학연구원 이외에 공립시험소 1 개소와 대학 시험소 4 개소 등 총 6개 기관이 참가하여 ISO 11466를 준용하여 왕수에 의한 용출농도를 측정하였다.³ 용출시료 용액의 원소 함량 측정에는 유도결합플라즈마발출분광법(ICP/OES)을 이용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 입도 및 주성분 함량

토양 CRM 시료의 입자크기 분포 측정 결과는 Fig. 1과 같다. 입자크기 범위는 0.3 μm ~70 μm 이며, 평균 입자크기는 10.8 μm , 입자밀도는 2.65 g/cm^3 이다. 엑스선형광분석에 의한 주성분 분석결과는 Table 1과 같다. 이들 값 중 Fe_2O_3 함량은 총 Fe로부터 환산한 값이다.

3.2. 시료의 균질도

균질도 조사 결과는 Table 2와 같다. As는 INAA 측정 결과이며 나머지 원소는 ID-ICP/MS 측정 결과

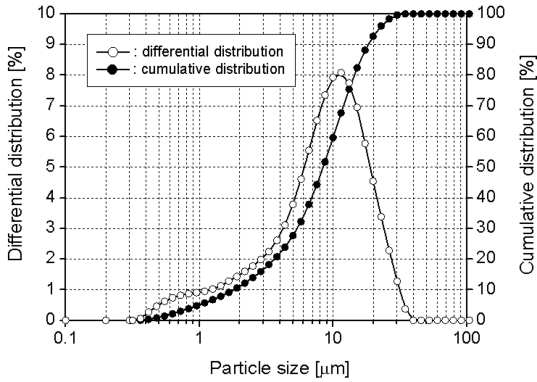


Fig. 1. Particle size distribution of the KRISS 109-03-SSD.

Table 1. Composition of main constituents of the KRISS 109-03-SSD

Component	Mass fraction (%)	Component	Mass fraction (%)
Al ₂ O ₃	7.7	Na ₂ O	ND*
CaO	11.2	P ₂ O ₅	0.21
Fe ₂ O ₃	13.2	SiO ₂	62.5
K ₂ O	1.6	TiO ₂	0.63
MgO	1.9	L.O.I**	3.19
MnO	0.49		

*ND; not detected. **LOI; loss on ignition.

이다. 수은을 제외한 7종의 원소에 대해 시료의 병간 표준편차 (s_s)가 본 연구에서 목표한 균질도 요건 ($s_s \leq 0.3 \times U_T$, U_T : 목표 확장불확도)을 만족하였다. 수은의 균질도가 낮게 평가된 것은 시료 중 농도가 낮고, 측정에서의 기억효과에 의한 영향이 컸을 것으로 판단된다. 수은은 균질도 요건을 만족하지 못함에 따라 수은의 측정 결과는 참고값으로 제공될 것이다.

3.3. 시료의 안정도

안정도 조사결과는 Table 3과 같다. 시료의 균질도 조사에서 농도가 낮고 병간 표준편차가 컸던 Hg는 안정도 조사에서 제외하였다. Table 3의 모든 원소가

Table 3. Results of short-term transport stability test after 7 days storage at different temperatures, 4 °C and 40 °C

Element	R _T	u _{RT}	Stable/unstable
As	1.006	0.027	Stable
Cd	1.000	0.019	Stable
Cr	0.997	0.018	Stable
Cu	1.003	0.010	Stable
Ni	1.004	0.006	Stable
Pb	1.004	0.007	Stable
Zn	0.993	0.028	Stable

불확도 범위내에 1을 포함함으로써 CRM 후보 소재로서 단기 운송 안정성 요건을 만족하였다.

3.4. 인증값 및 확장불확도 산출

인증값은 10 개 시료 병에 대한 복수의 분석법에 의한 결과 또는 동일한 방법으로 독립 2회 분석한 결과의 단순 산술 평균값을 인증값으로 하였다. 인증값의 표준불확도 $u(X)$ 는 다음과 같이 산출하였다.

$$u(X) = \sqrt{u^2(X_m) + u^2(B) + u_{RT}^2} \tag{3}$$

여기서 $u(X_m)$ 는 두 분석 결과 값을 산술 평균한 것에 대해 개별 값의 표준불확도를 오차전파법에 따라 합성한 합성표준불확도, $u(B)$ 는 두개 독립된 분석의 결과값 간 차이에 의한 표준불확도, 그리고 u_{RT} 는 장기 보관 및 단기 운송의 안정도에 관한 불확도이다. 단기 운송 안정도에 관한 불확도는 본 CRM이 해당 운송 조건에 대해 안정성이 확인됨에 따라 $u(X)$ 의 산출에는 포함하지 않는다. 균질성에 의한 불확도는 각각의 분석 결과 산출에서 10개 시료에 대한 측정값의 표준편차를 결과값의 표준불확도 산출에 포함시킴으로써 $u(X_m)$ 에 이미 포함시켰다.^{13,14} 두 분석의 결과 값 간 차이에 의한 표준불확도 $u(B)$ 는 직사각형 분포를 가정하여 Type B 불확도로서 산출하였다.¹⁵ 최종으로 인증값의 확장불확도 (U)는 Welch-Satterthwaite¹⁶ 식을 이용하여 구한 유효자유도로부터 얻어진 포함인자 (k)를 $u(X)$ 에 적용하여 산출

Table 2. Results of homogeneity test on KRISS CRM 109-03-SSD

	Mass fraction (mg/kg)							
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Mean	296	2.01	52.6	62.5	0.66	25.4	14.1	150
Target expanded uncertainty (U_T)	30	0.20	5.3	6.3	0.07	2.5	1.4	15
$0.3 \times U_T$	9	0.06	1.6	1.9	0.02	0.8	0.4	4.5
Between-bottle homogeneity (s_s)	4	0.02	0.5	0.4	0.04	0.2	0.1	2.2

Table 4. Certified results of the KRISS 109-03-SSD

Element	Certified value* (mg/kg)	Coverage factor, <i>k</i>	Analytical method
As	296±15	2.00	INAA
Cd	2.02±0.07	2.00	ID-ICP/MS
Cr	53.0±3.7	2.45	ID-ICP/MS, INAA
Cu	63.0±1.8	2.07	ID-ICP/MS
Ni	25.5±0.6	2.09	ID-ICP/MS
Pb	14.2±0.4	2.06	ID-ICP/MS
Zn	148±10	2.23	ID-ICP/MS, INAA

*The uncertainty attached to the certified values is the expanded uncertainty using coverage factor corresponding to a confidence interval of approximately 95 %

Table 5. Information values of the KRISS 109-03-SSD

Element	Information value	Unit	Analytical method
Fe	7.30	%	INAA
Hg	0.043	mg/kg	ID-ICP/MS
W	566	mg/kg	INAA

하였다.

CRM 109-03-SSD 시료의 인증결과는 Table 4와 같다. 인증결과는 수분함량을 보정한 건조질량을 기준으로 한 것이며, 각 인증값에 붙여진 불확도는 신뢰수준 약 95%에 해당하는 포함인자를 적용하여 산출한 확장불확도이다. 수은은 균질도 요건을 만족하지 못함에 따라 참고값으로 결정하였다. 수은 및 나머지 원소(철, 텅스텐)의 측정결과는 Table 5와 같으며 이는 참고값으로 제공될 것이다.

3.5. 왕수에 의한 용출 농도

왕수에 의한 용출농도 공동분석 결과를 Table 6에 요약하였다. 일반적으로 토양 시료 중의 용출농도는

시료 중 원소의 존재 상태, 용출 시간, 온도 조건, 시료-용출액 혼합물의 pH 등과 같은 여러 가지 요인에 따라 달라지기 때문에 실험실간 측정의 재현성이 좋지 않을 수 있다.^{17,18} 본 공동분석에서도 실험실간 용출농도 편차가 인증값의 불확도에 비해 비교적 큰 편임을 알 수 있다. Table 6에는 공동분석 결과의 중앙값(median)과 인증농도의 비로부터 용출회수율을 산출하여 함께 나타내었다. 용출농도는 완전분해 및 고체시료의 직접 측정에 의해 확정된 총 농도 즉, 인증값보다 낮은 것이 당연하다. 본 시료의 경우 크로뮴, 납, 니켈, 아연은 60% 내외의 낮은 용출회수율을 보였으며, 비소, 카드뮴, 구리는 90% 내외로 상대적으로 높은 회수율을 보였다.

4. 결 론

유해금속 측정용 토양 CRM을 개발하였다. 출발물질은 텅스텐 폐광의 광미를 사용하였다. 시료의 균질도 및 안정도에 대한 조사를 수행하였으며, 최종으

Table 6. Leach data by aqua regia (ISO 11466) from cooperating laboratories for the KRISS 109-03-SSD

Element	Mean (mg/kg)	Standard deviation (mg/kg)	Median (mg/kg)	Range (mg/kg)		* _n	***% Leach recovery
				Min.	Max.		
As	292	25.9	292	263	325	3	98
Cd	1.79	0.49	1.76	1.26	2.40	3	87
Cr	33.7	6.40	30.1	28.9	42.0	3	56
Cu	64.0	18.2	60.5	45.3	89.7	3	96
Pb	18.8	16.2	8.95	7.72	40.5	3	63
Ni	14.4	4.24	13.8	9.36	22.0	6	54
Zn	91.2	17.3	88.0	64.0	111	6	60
Hg	0.25	0.53	0.04	0.04	1.32	6	97

*No. of laboratories

***% Leach Recovery = (Median value/Certified value) × 100

로 비소, 카드뮴, 크롬, 구리, 납, 니켈, 아연의 농도에 대한 인증값을 얻었다. 환경감시상의 주요 관심원소인 수은은 농도가 낮아서 균질도 조건을 만족시키지 못하여서, 철, 텅스텐과 함께 참고값으로 결정되었다. 환경감시 목적으로 많이 이용되는 왕수에 의한 용출 시험(ISO 11466) 또한 실시하였다. 6개 시험소의 공동 분석으로 시행되었으며, 인증값 대비 원소별로 60%~90%의 용출회수율을 얻었다. 그러나 실험실간 표준편차가 커서 용출농도는 참고값으로 결정되었다. 용출농도는 시료 중 원소의 존재 상태, 용출 시간, 온도, 시료-용출액 혼합물의 pH 등과 같은 여러 요인의 영향을 받기 때문에 시료의 완전분해 및 비파괴 직접 측정에 의한 원소의 총 농도 측정에 비해 낮은 재현성이 기대되는 것은 당연하다.

본 연구에서 개발된 CRM은 광미(ore tailing), 토양, 침전물, 또는 이와 유사한 시료에 대한 새로운 분석 방법 개발이나 유효성 확인, 품질보증에 필요한 관리 시료로 사용될 수 있다. 특별히 국내 토양환경보전법에서 규제 관리하고 있는 유해원소를 대부분 포함하고 있기 때문에 이와 관련된 측정 및 연구에 유용할 것으로 기대된다. 일부 원소의 농도 수준이 토양환경보전법 상의 우려 및 대책 기준에서 다소 벗어나 있지만, 자연 토양 1종으로 모든 원소의 농도 수준을 만족시키기를 기대하기는 어렵다. 앞으로 이를 보완할 수 있는 새로운 종류의 토양 CRM이 지속적으로 개발될 것이다. 본 CRM의 활용을 통해 토양오염 측정의 신뢰성을 높이고 효과적인 환경오염 대책 수립에 기여하기를 기대한다.

*

본 논문에서 특정 기기의 명칭 및 시약류 등을 밝힌 것은 실험의 절차 및 과정을 상세히 기술하기 위한 것이다. 특정 제품의 사용에 대한 권장이나, 어떤 계약에 의한 것이나, 그것을 사용해야지만 최적의 조건 및 결과를 얻을 수 있다는 암시가 아님을 밝힌다.

참고문헌

1. ISO Guide 35 Ed. 3, "Reference materials - General

and statistical principles for certification", Switzerland (2006).

2. ISO 11466, "Soil quality-Extraction of trace elements soluble in aqua regia", Switzerland (1995).

3. 환경부, 토양오염공정시험기준 ES07400 (2009).

4. ISO 13528, "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons", Switzerland (2005).

5. H. M. Kingston, I. L. Barnes, T. J. Brady, T. C. Rains and M. A. Champ, *Anal. Chem.*, **50**, 2064-2070(1978).

6. K. H. Cho, R. Zeisler and K. W. Park, *Anal. Sci & Tech.*, **18**, 520-528(2005).

7. K. W. Park, K. H. Cho and N. G. Kang, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **275**, 155-159(2008).

8. G. W. Phillips and K. W. Marlow, NRL Memorandum Report 3198, Naval Research Laboratory, 1976.

9. H. D. Choi, G. M. Sun and C. S. Park, HYPERGAM User Manual, Seoul National University, 2007.

10. B. Griepink, E. A. Maier, H. Muntau, D. E. Wells, "The Certification of the Contents of Six Chlorobiphenyls (Nos. 28, 52, 101, 118, 153 and 180) in Dried Sludge", EUR 12823 EN (1990).

11. A. Lamberty, H. Schimmel and J. Pauwels, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360**, 359(1998).

12. A. Lamberty, W. Van Borm and Ph. Quevauller, Certification report of BCR-680 and BCR-681, IRMM, Belgium (2001).

13. J. Choi, D.-H. Kim, E. Hwang and H.-Y. So, *Accred. Qual. Assur.*, **8**, 205(2003).

14. B. Kim, S. Park, I. Lee, Y. Lim, E. Hwang and H.-Y. So, *Anal. Bioanal. Chem.*, **398**, 1035(2010).

15. M. S. Levenson, D. L. Banks, K. R. Eberhardt, L. M. Gill, W. F. Guthrie, H. K. Liu, M. G. Vangel, J. H. Yen and N. F. Zhang, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **105**, 571(2000).

16. "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 1stEd.", ISO, Switzerland (1993).

17. J. S. Kane, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **352**, 209(1995).

18. "Certificates of Analysis for SRMs 2709-2711"(2003).