

Improvement of accuracy in quantitative TXRF analysis of soil sample by applying external standard method

Jinkyu Park[★], Ranhee Park, Sun Ho Han, Sang Ho Lim, Chi Gyu Lee and Kyuseok Song

Nuclear Chemistry Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34057, Korea

(Received May 30, 2016; Revised November 4, 2016; Accepted November 4, 2016)

외부표준법을 적용한 토양시료의 TXRF 정량분석 정확도 개선

박진규[★] · 박난희 · 한선호 · 임상호 · 이치규 · 송규석

원자력화학연구소, 한국원자력연구원

(2016. 5. 30. 접수, 2016. 11. 4. 수정, 2016. 11. 4. 승인)

Abstract: TXRF is a powerful technique for the soil sample analysis due to its ability to conduct quantitative analysis of powder sample without complicated pre-treatment processes. The conventional internal standard method used for this technique suffers from relatively low accuracy because of varying matrix effects of soil. In order to improve the accuracy, external standard method was applied to analyze two types of soil samples; acid-dissolutionized soil solution and detergent-suspended soil powder. Individual ICP-AES/MS grade standards were mixed, diluted and measured to create standard curves, but applying these curves for analyzing the soil solution sample did not make any improvement in comparison with the internal standard method. On the other hand, standard curves were created with using standard soil powders for the analysis of soil powder samples, and we found that this method increased the accuracy significantly relative to the internal standard method. Especially, Al, Fe, K, Ca, Ti, Ba, Mn, Sr, Rb, Cu was measured with relatively high accuracy (relative error = $\pm 20\%$).

요약: TXRF는 시료전처리 없이 분말상 시료의 정량분석이 가능하여 토양시료를 효율적으로 분석할 수 있다. 기존의 내부표준법을 이용한 분석법은 매질 효과 및 형광신호의 겹침으로 인한 간섭 효과로 인해 정확도가 떨어진다. 이를 개선하기 위해 외부표준법을 적용하여 용액화한 토양시료와 분말상 토양시료를 분석하였다. 용액화한 토양시료의 경우 개별표준물질로 만든 표준용액으로 작성한 검량선으로 분석하였는데, 내부 및 외부표준법 간 유의미한 차이가 없었다. 반면 분말상 토양시료로 부유용액을 만들어 검량선을 작성한 후 이를 이용하여 분말상 토양시료를 분석한 결과, 전반적으로 외부표준법을 적용한 결과가 내부표준법의 그것에 비해 정확도가 높았다. 두 가지 표준토양시료로 교차검증한 결과, Al, Fe, K, Ca, Ti, Ba, Mn, Sr, Rb, Cu 등 10개의 원소들에 대해 $\pm 20\%$ 내외의 상대오차가 측정되었다.

Key words: TXRF, soil, quantitative analysis, external standard method

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-8164 Fax : +82-(0)42-863-3689

E-mail : jinku1004@kaeri.re.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 연구배경 및 목적

토양은 지구상에서 일어나는 모든 생명 현상의 토대가 되는 생태계의 한 축으로서 생물의 생존에 필요한 필수적인 영양소와 물을 제공함으로써 식량생산 및 유기물의 자연순환에 있어서 핵심적인 역할을 수행한다.¹ 이러한 토양은 다양한 종류의 유기물과 Al, Ca, Fe, K 등의 무기물로 구성되는데, 지역 및 시기에 따라 달라지는 토양의 구성성분에 대한 정확한 정보는 지리학적, 농학적, 환경 및 생태학적으로 매우 중요한 역할을 수행한다.²

예를 들면, 아프리카의 사하라 지역과 같이 척박한 환경의 토양을 분석하여 농업에 적합한 토양조건을 찾기 위한 스크리닝 방법 개발에 활용될 수 있다.^{3,4} 그리고 지역별, 시기별로 토양 성분의 데이터베이스를 구축하여 인간에 의한 토양오염이나 화산활동 등의 자연현상에 의한 조성변화를 모니터링할 수 있다.^{5,6} 또한 지역마다 다른 토양 구성성분의 특징적인 분포를 이용하여 범죄증거물을 분석하는 과학적 수사기법에도 활용되고 있다.^{7,8}

토양에는 여러 가지 원소들이 다양한 농도로 존재하고 있어 구성성분을 정량적으로 정확하게 분석하는 것이 어렵다. 토양의 주요 구성원소인 Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Fe 등은 수~수백 g/kg 수준의 농도로 분포하고 미량 성분인 Sb, As, Ba, Cd, Cr, Co, Mn, Hg, Ni, Sr, U, V, Zn 등은 수십~수백 mg/kg 단위로, Hg나 희토류 원소들은 대체로 수십 mg/kg 이하 수준으로 나타난다.^{1,4}

토양 내 성분 분석을 위해서는 토양을 용액화하거나 침출(leaching) 방법으로 토양 내 성분을 추출해낸 후 원자방출분광법이나 질량분석법 등으로 분석하게 된다.^{2,9} 그러나 토양의 30% 가량을 차지하는 Si 성분이 산화물 형태로 존재하기 때문에 토양의 용액화를 위해서는 불산, 질산 등의 강산용액을 이용한 시료 전처리에 많은 시간과 비용을 들여야 한다. 토양을 고온 입자로 갈아 현탁액으로 만든 후, 현탁액 그대로 전열 원자흡수분광법으로 분석하는 방법도 이용되고 있지만 매질효과 및 간섭효과가 높아 정확한 분석에 어려움이 있다.^{10,11} 이러한 단점들을 보완할 수 있는 방법 중 하나로 연구되고 있는 것이 전반사 엑스선 형광분광기(Total reflectance X-Ray Fluorescence spectrometer, TXRF)를 이용한 토양시료 정량분석법이다.^{12,13}

TXRF는 단색 엑스선을 0.1도 이하의 입사각도로 시료 표면에 조사하고 조사된 시료 내 구성원소가 방출하는 형광신호를 시료 표면으로부터 1.5~2.0 mm

거리에 위치한 검출기로 검출하여 별다른 시료전처리 과정 없이 시료를 정성 및 정량적으로 분석할 수 있는 장비이다.¹⁴ TXRF 내부의 엑스선 발생장치, 시료 지지대, 검출기 등의 고유한 구조는 엑스선이 시료표면에 조사된 후 전반사되도록 하여 시료표면과 엑스선이 최소한의 상호작용만 하도록 한다. 또한 이는 엑스선이 시료매질에 흡수되거나 산란되는 정도를 최소화한다. 이러한 구조적 장점은 시료지지체에 의한 백그라운드 노이즈와 매질효과를 최소화하고 감도를 증대시켜 단일 원소를 이용한 내부표준법만으로도 정량 분석이 가능하도록 한다.

TXRF는 원소마다 다른 형광신호의 파장 및 에너지를 이용하여 스펙트럼 상의 원소들을 구분하는데 이는 원소번호 11 이상의 원소에 대해서만 적용이 가능하다. 형광신호는 엑스선에 의해 이온화되는 전자껍질에 따라 K-, L-, M-방사 등으로 구분되고 다시 채워지는 전자껍질에 따라 $K_{\alpha 1}$, $K_{\beta 1}$, $L_{\alpha 1}$ 등으로 명명된다. 원소번호가 낮은 Al부터 Y까지는 K-방사선으로, 그 이상은 L-방사선으로 검출이 가능하지만, Na, Mg을 비롯하여 불활성 기체, 일부 전이금속, 그리고 일부 악티나이드 원소들은 검출이 어렵거나 불가능하다.

시료 내의 원소 구성이 단순하고 K-방사선으로 모두 검출이 가능하다면 TXRF 분석은 매우 간단하다. 그러나 토양시료처럼 시료 내 원소의 종류 및 농도가 다양한 경우 서로 다른 원소의 형광신호가 겹쳐져 나타나거나 매질효과가 커서 분석 정확도가 떨어진다. 형광신호가 겹쳐져 나타나면 형광스펙트럼의 deconvolution 과정에서 오차가 발생할 수 있고 매질효과가 큰 경우 시료에 따라 원소별 감도가 달라질 수 있다. 따라서 본 연구에서는 기존의 TXRF가 가진 장점을 살리면서 정확도를 개선할 수 있는 비교적 간단한 방법으로 외부표준법을 적용하여 토양시료를 분석하는 방법을 제시하고자 한다. 표준용액의 성분을 토양시료와 유사한 구성비율로 만들거나, 분말상 시료의 경우 표준토양시료를 이용하여 검정곡선을 작성하고, TXRF 분석으로 얻은 원소별 형광신호의 상대적 세기를 검정곡선에 대입함으로써 분석시료의 원소별 농도를 구하고자 하였다. 이 과정을 두 가지 표준토양시료를 이용하여 교차 검증하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 시료 준비

TXRF 측정 시 입사선이 시료에서 전반사를 일으키

는 조건을 만족시켜야 정확한 분석이 가능하기 때문에 시료준비과정이 매우 중요하다. 입사선에 의한 산란으로 인한 바탕값을 최소로 하고 검출기의 감도를 최적화하기 위해서는 석영 시료지지체 위의 시료가 100 μm 이하 두께를 갖는 필름 형태로 만들어져야 한다. 우선 석영 시료지지체로부터 발생하는 바탕값을 최소화하기 위해 다음과 같은 절차에 따라 시료지지체를 세척하였다. 1) 에탄올을 묻힌 wipe으로 지지체 표면을 닦는다. 2) RBS50 : 3차증류수 = 1 : 10 용액에서 80 °C로 5분간 가열한다. 3) 3차증류수로 세척한다. 4) 10% 질산용액에서 80 °C로 2시간 동안 가열한다. 5) 3차증류수로 세척한 후 80 °C에서 30분간 건조한다. 6) 에탄올을 묻힌 wipe으로 닦아준다. 7) TXRF로 측정하여 표면오염 여부를 확인한다. 세척이 제대로 이뤄지면 Si, Ar, Mo의 형광선호만 측정된다. 이렇게 세척된 석영지지체에 시료의 퍼짐을 최소화하기 위하여 실리콘 용액 10 μL를 떨어뜨린 후 80 °C 이하에서 건조시켰다.

ICP-AES/ICP-MS 분석용 표준용액(SPEX CertiPrep®)을 이용하여 액상모의토양시료와 검량선을 작성하기 위한 용액시료를 준비하였다. 액상모의토양시료는 Si, Al, Fe, K, Ca, Na, Mg, Ti, Pb, P, Ba, Mn, Zn, Sr, Se 표준용액을 혼합하여 제조하였다(Table 1). 검량선 작성을 위한 혼합표준용액은 24가지 개별표준용액(Al, Ca, Fe, Pb, Mg, K, Na, Ti, Sb, As, Ba, Cd, Cr, Co,

Cu, Mn, Ni, P, Sm, Sr, U, V, Zn, Rb) 를 혼합 및 희석하여 5가지 농도로 제조하였다. 검량선 검증을 위한 용액시료로 표준토양시료 SRM(Standard Reference Material, NIST) 2711a를 용액화하여 사용하였다. 0.4 g의 SRM 2711a 시료에 24 mL HF, HClO₄, HNO₃ 혼합용액(16:4:4)을 가하여 80 °C에서 12시간동안 용해시킨 후, 140 °C에서 2일 동안 증발건고하였다. 완전히 건조된 시료에 10 mL 4 M HNO₃를 가하여 얻어진 용액을 0.45 μm 공극크기의 필터로 필터링하여 TXRF 측정에 사용하였다. 검량선 작성을 위한 분말상 시료로는 SRM 2711a와 SRM 2709a 두 가지 시료를 사용하였다. 토양 표준물 200 mg을 취하여 0.5% Triton x-100 50 mL에 분산시켜 부유 모용액을 제조한 후 20, 40, 60, 80% 농도로 희석하여 검량선 작성 및 검증용 시료에 필요한 부유용액을 준비하였다.

준비한 용액 및 분말시료는 내부표준물(Se, 10 μg/mL)을 첨가하여 교반 후, 3 μL를 취해 석영지지체에 떨어뜨려 80 °C 이하에서 10-15분간 완전하게 건조시킨다. Se은 토양시료 내에 미량(수 mg/kg 이하)으로 존재하기 때문에 TXRF 측정 시 토양 내 주요원소와의 간섭을 최소화할 수 있어 토양시료 측정에 많이 사용되는 내부표준물이다.

2.2. TXRF 측정

본 실험에서 사용된 TXRF는 Bruker사의 S2 PICOFOX이며 폴리브데넘을 타겟으로 하는 X-ray tube를 사용하며, 사용된 Si검출기 센서의 면적은 10 mm²이고 160 eV의 에너지 분해능을 가지고 있다. 기기성능 점검을 위해 Bruker사에서 제공한 다원소 표준물질인 KRAFT XIII을 사용하여 1000초간 측정하였고 Cu를 내부표준물로 하여 정량분석한 결과를

Table 1. TXRF analysis results of the simulated soil solution using Se as an internal standard (n=3)

Element	Nominal	Measured value		
	concentration (mg/L)	Concentration (mg/L)	RSD (%)	Relative error (%)
Se (IS) ^{a)}	1	-	-	-
Si	126	n.d. ^{b)}	-	-
Al	27	37.1	5.3	37.3
Fe	11	11.5	2.1	4.9
K	10	12.3	2.5	23.5
Ca	10	10.3	3.3	2.7
Na	5	n.d.	-	-
Mg	4	n.d.	-	-
Ti	1	1.1	6.1	5.6
Pb	5	5.3	1.1	5.4
P	5	7.7	6.3	54.4
Ba	5	7.0	2.6	40.2
Mn	5	5.3	2.2	6.2
Zn	5	5.2	1.5	4.2
Sr	5	5.0	0.7	-0.8

^{a)}IS : internal standard. ^{b)}n.d. : not determined.

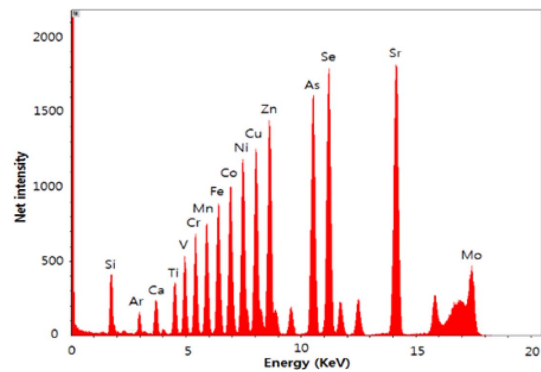


Fig. 1. TXRF spectrum of KRAFT XIII standard solution.

Fig. 1에 나타내었다. 성능 점검 후, 검량선 작성을 위해 앞서 준비한 용액 및 분말시료를 TXRF로 1000초간 측정하여 농도와 Element/internal standard (IS)의 net count 비를 이용하여 검량선을 작성하였다. SRM 2711a 용액시료와 1500 ppm에 해당하는 SRM 2711a, 2709 분말시료를 TXRF로 1000초간 측정하여 얻은 Element/IS 비를 검량선에 적용하여 농도를 구한 후, 이론값과 내부표준법에 의한 측정값, 외부표준법에 의한 계산값을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

액상 모의토양시료 및 혼합표준용액을 제작하여 기존의 내부표준법을 이용한 TXRF 분석 후 외부표준법을 적용한 결과와 비교하였다. 또한 분말상 표준토양시료를 이용하여 검량선을 만들고 두 가지 표준토양시료에 대해 내부 및 외부표준법으로 분석한 결과를 다음과 같이 비교하였다.

3.1. 내부표준법에 의한 인증표준물과 액상 모의토양시료의 TXRF 분석결과 비교

TXRF에 의한 토양시료 정량분석에 있어서 원소간

간섭 및 측정정확도 수준을 알아보기 위해 다원소 표준물인 KRAFT XIII와 모의토양시료를 분석하고 그 결과를 비교하였다. 먼저 KRAFT XIII의 TXRF 스펙트럼을 살펴보면, 각 원소의 K-radiation에 의한 형광 신호가 일정한 간격으로 나타나 원소간 간섭이 거의 발생하지 않음을 알 수 있었다(Fig. 1). Cu를 내부표준물(internal standard, IS)로 한 정량분석 결과, 이론값과 측정값 간의 상대오차가 -0.9~4.2% 수준으로, 높은 측정정확도를 보였다.

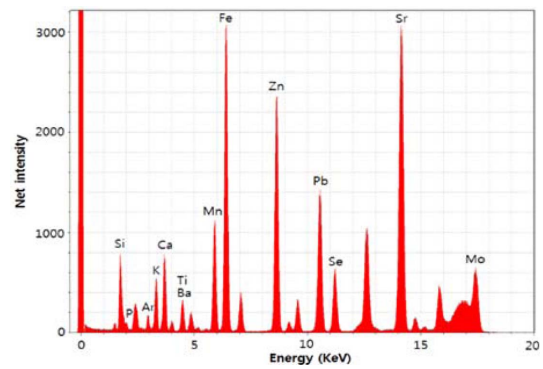


Fig. 2. TXRF spectrum of the simulated soil solution.

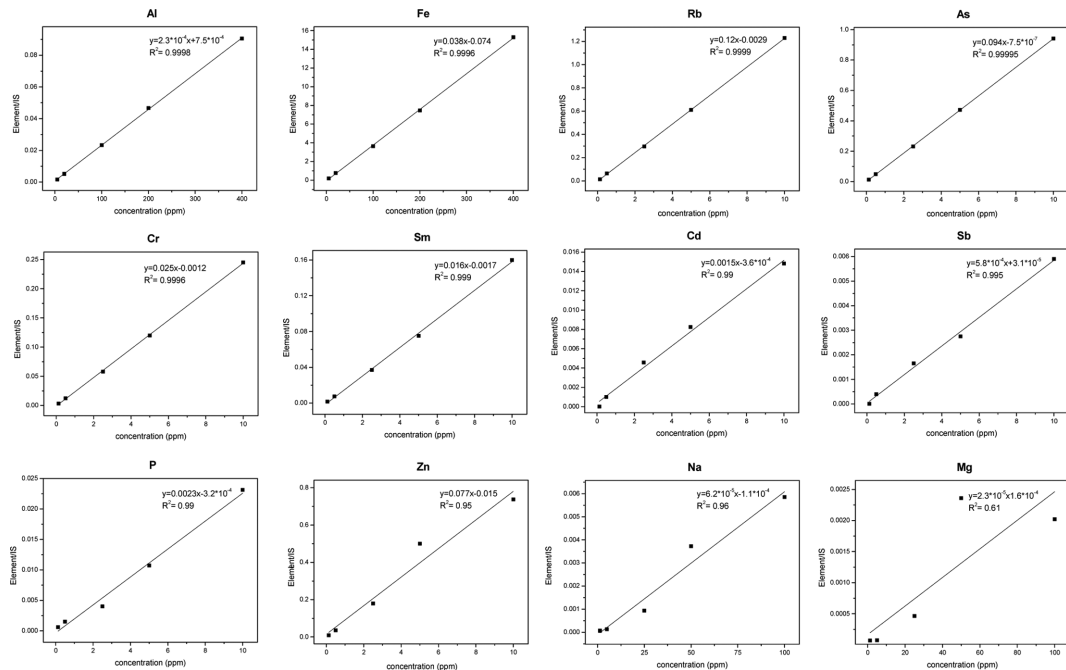


Fig. 3. Representative calibration curves for each element derived from the quantitative TXRF analytical results of the simulated soil solution (For other elements not shown here, $R^2 > 0.999$).

반면, 모의토양시료에는 L-radiation에 의해 측정이 가능한 원소인 Ba이 포함되어 있어 Ti의 K-radiation과 Ba의 L-radiation에 의한 형광신호가 중첩되어 나타난다(Fig. 2). Se을 내부표준물로 한 정량분석 결과, 이론값과 측정값 간의 상대오차가 크게(-0.8~54%) 나타났고 전반적으로 원소 별 농도가 과대 평가되는 경향을 보였다(Table 1). 중첩되는 형광신호는 Ba과 Ti 뿐이지만 상대오차는 그 외 다른 원소에서도 크게 나타났다. 이는 원소 간 중첩에 의한 오차 외에도 고농도의 Si 및 Al 성분에 의한 매질 효과 및 시료에 따른 원소 별 감도 차이 때문인 것으로 판단된다.

3.2. 액상 모의토양시료를 이용한 검량선 작성 및 액상 토양표준물의 분석결과 비교

시료로부터 발생하는 매질 및 간섭 효과를 줄여 토양시료 분석의 측정정확도를 개선하기 위해 토양시료와 유사한 성분으로 표준용액을 만들어 외부표준법을 적용하고자 하였다. 우선, 액상 모의토양시료를 희석하여 여러 농도의 표준용액을 만들고, 각 표준용액에 내부표준물로 Se을 첨가한 후 TXRF로 측정하였다. 스펙트럼을 역합성곱(deconvolution)하여 얻은 내부표준물에 대한 상대적 형광신호세기를 원소 별로 계산하고 이를 농도에 따라 그래프로 나타내어 검량선을 작성하였다(Fig. 3). 그 결과, 농도구간이 상대적으로 높은 Al, Fe과 농도구간이 낮은 Rb, As, Cr, Sm 등을 비롯한 대부분 원소들의 검량선이 높은 직선성($R^2 > 0.95$)을 나타내었다. 형광수율이 낮고 방출되는 X-선의 에너지가 작아 정확한 측정이 어려운 Mg은 다소 낮은 직선성을 나타내었지만, 마찬가지로 측정이 어렵다고 알려진 Na의 경우 의외로 높은 직선성($R^2 = 0.96$)을 나타내어 정량분석의 가능성을 확인하였다.

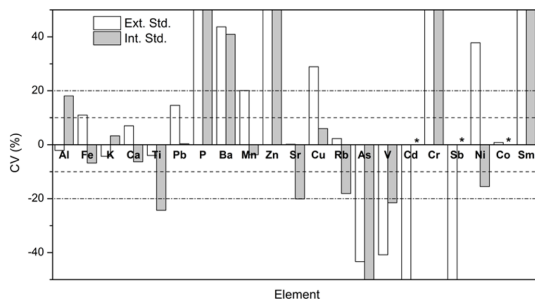


Fig. 4. Quantitative TXRF analytical results of a soil standard reference material (SRM 2711a) dissolved in acid. White bars, the results obtained by external standard method; gray bars, the results obtained by internal standard method. * indicates 'not measurable'.

작성한 검량선을 검증하기 위해 토양표준물(SRM 2711a)을 용액화한 시료를 TXRF로 측정하여 내부 및 외부표준법에 따라 분석하였다(Fig. 4). 그 결과 상대적으로 함량이 높은 Al, Fe, K, Ca에 대해서는 내, 외부표준법 모두 오차범위 20% 이내로 측정이 되었으나 미량원소인 Sm, Cr, As 등 절반이 넘는 원소들이 $\pm 20\%$ 이상의 상대오차를 나타내었고, P, Zn, Cr 등 일부 원소들은 $\pm 50\%$ 이상으로 나타났다. Ti, Rb, Co 등 몇몇 원소들에 대해서는 외부표준법이 더 좋은 결과를 보였지만 전반적으로 내부표준법과 큰 차이가 없었다. 이는 개별 표준물질을 혼합하여 만든 모의토양시료를 표준용액으로 사용하였을 때 실제 토양시료로부터 발생하는 매질 효과 등에 의한 오차를 줄이지 못하기 때문인 것으로 보인다. 또한 Cd, Cr, Sb, Ni, Sm의 경우 분석시료의 농도가 검량선 농도 구간에서 벗어나 오차가 더욱 크게 나타났다.

3.4. 분말상 토양표준물을 이용한 검량선 작성 및 분말상 토양표준물 분석결과 비교

실제 토양시료 조건에서 발생하는 매질 효과 등을 상쇄하기 위해 두 가지 분말상 토양표준물(SRM 2711a, 2709a)을 이용하여 검량선을 작성하였다. 토양표준물을 0.5% Triton-X 용액에 분산시켜 다섯 가지 농도로 희석하고 석영 시료지지체에 흡착시킨 후 TXRF로 측정하였다. 분말상 시료의 경우 농도가 높으면 토양 입자끼리 뭉치게 되어 TXRF 측정에 적합하지 않은 70 마이크론 이상의 덩어리로 존재한다(Fig. 5A). 이는 TXRF 측정 시 dead time의 증가와 함께 정확도를 떨어뜨리게 되어 적절한 농도로의 희석이 필요하다. 본 연구에서는 토양 현탁액의 농도는 500~2500 ppm 수준, 토양입자 크기는 50 마이크론 이하(Fig. 5B), dead time은 대략 5% 이하로 최적화하여 실험을 진행하였다.

측정결과를 바탕으로 각 원소 별로 검량선을 작성한 결과, 일부 원소를 제외하고는 비교적 높은 직선성

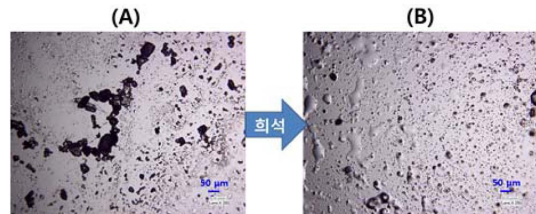


Fig. 5. Optical microscope images of soil (SRM 2711a) suspension adsorbed onto TXRF sample holders. (A), 4000 ppm; (B), 1500 ppm.

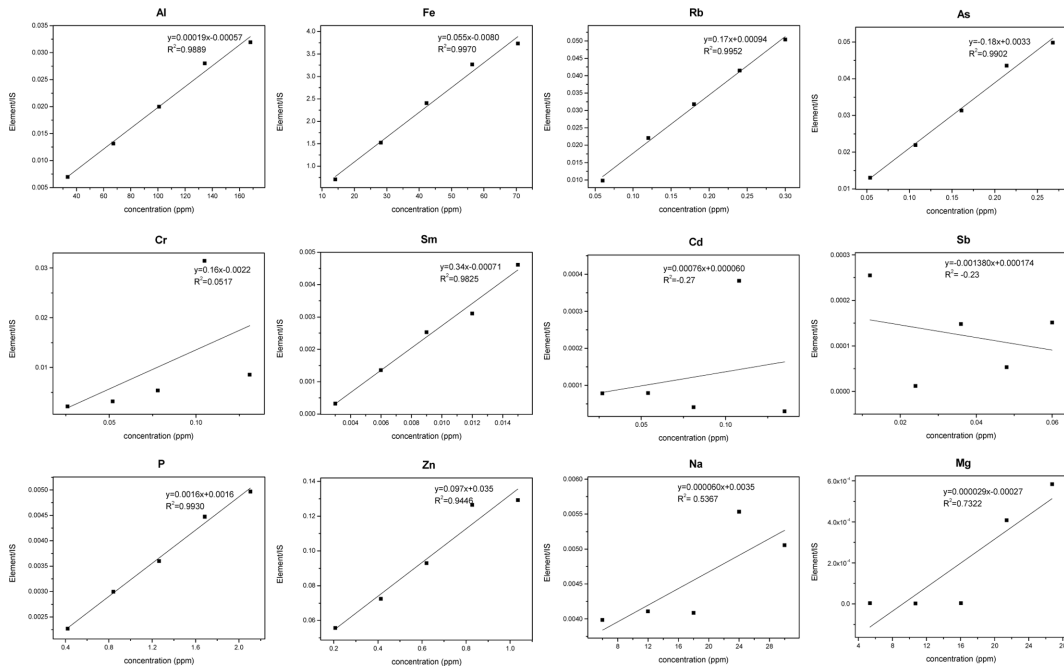


Fig. 6. Representative calibration curves for each element derived using standard soil suspensions (SRM 2711a). Calibration curves for SRM 2709a was also similarly derived.

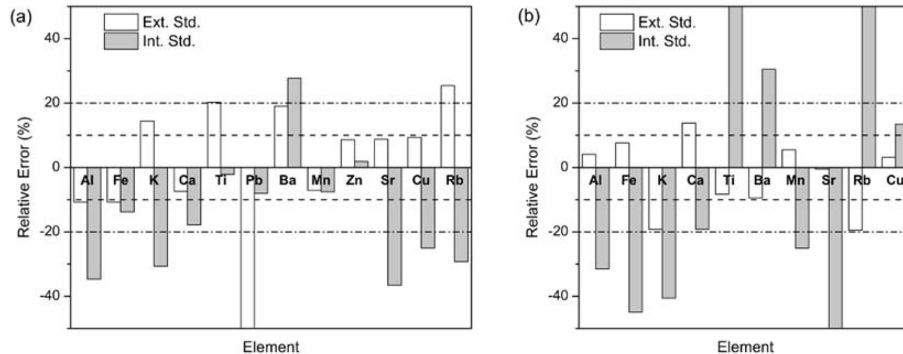


Fig. 7. Quantitative TXRF analytical results of soil suspensions. (a) SRM 2711a, 1500 ppm, analyzed by calibration curves derived using SRM 2709a; (b) SRM 2709a, 1500 ppm, analyzed by calibration curves derived using SRM 2711a.

($R^2 \geq 0.9$)을 나타냄을 확인하였다(Fig. 6). 농도구간이 상대적으로 높은(수~수백 ppm) Al, Fe, K, Ca, Ti, Pb, Mn, Ba, P 등의 원소들을 비롯하여 농도구간이 낮은(수~수백 ppb) V, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Sm 등의 원소들도 준수한 직선성을 나타내었다. 그러나 액상시료와 달리 Na, Mg, Cr, Co, Ni, Cd, Sb, U 등의 원소들은 직선성이 낮거나 경향성을 찾을 수 없어 정량분석이 불가하였다. 이들 원소들은 형광수율이 낮거나 (Na, Mg) 시료 내 농도가 수십 ppb 이하 수준으로 매

우 낮은 분말상 시료에서는 상대적으로 매질 및 간섭 효과에 의한 영향을 더 크게 받는 것으로 추정된다.

검량선 작성에 사용된 시료 중 중간 농도에 해당하는 시료(1500 ppm)를 검증시료로 선정하여 내부 및 외부표준법에 따라 분석하였다(Fig. 7). SRM 2711a 검량선에 대해서는 SRM 2709a를 검증시료로 하고 SRM 2709a 검량선에 대해서는 SRM 2711a를 검증시료로 하였다. 내부 및 외부표준법 분석결과가 모두 상대오차 $\pm 50\%$ 이상인 경우는 그래프에서 제외하였다.

분석결과, 액상시료와 달리 외부표준법이 내부표준법보다 대체로 더 좋은 결과를 나타냈다. 외부표준법 적용 시 고함량 원소인 Al, Fe, K, Ca, Ti, Ba Mn 등을 비롯하여 Zn, Sr, Cu, Rb 등 일부 미량원소들에 대해 최대상대오차 $\pm 20\%$ 수준으로 측정되었다. 이에 반하여 내부표준법 적용 시에는 Sr, Cu, Rb 등 미량원소뿐만 아니라 Al, Fe, K, Ti, Ba 등 고함량 원소들에 대해서도 오차가 크게 발생하였다.

Pb, P, V, Cu, As, Sm의 경우 검량선의 직선성이 높아 정량분석이 가능할 것으로 보였지만 결과는 좋지 않았다. Pb, Cu, As의 경우에는 두 토양표준물 간 농도 차이가 각각 80, 2.5, 10 배 가량 되기 때문에 외부표준법 적용에 어려움이 있다. 그러나 나머지 원소들은 두 토양표준물 간 농도가 비슷함에도 큰 오차가 발생하였는데, 이들 원소들의 X-선 에너지가 작아 간섭효과에 크게 영향을 받기 때문인 것으로 추정된다.

외부표준법 적용을 통해 총 24개 원소 중 Al, Fe, K, Ca, Ti, Ba, Mn, Cu, Sr, Rb에 대해 20% 내외의 정확도로 토양시료 분석이 가능함을 확인하였다. 2013년 Towett 연구팀에서는 기존의 내부표준법을 이용하되, 15종류의 토양표준물을 ICP-MS로 분석한 결과로 TXRF 장비를 보정하고, 단원소 재보정(single element recalibration)을 통해 원소별 감도곡선을 개선함으로써 토양시료 분석의 정확도를 높이는 연구를 발표하였다.² 이에 따르면 Al, Fe, K, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu Zn, Ga에 대하여 ICP-MS 결과와 유사한 값을 얻을 수 있었다고 한다. 상대오차 결과가 없어 직접 비교는 어려우나 본 연구에 적용한 방법과 유사한 수준의 정확도를 구현하기 위해 상당히 복잡하고 시간이 오래 걸리는 보정 과정을 거쳐야 했다.

2014년 Cherkashina 연구팀에서는 내부표준법을 적용한 TXRF 분석법으로 별다른 보정이나 시료전처리 과정 없이 암석시료 내에 수~수만 ppm 수준의 다양한 농도로 존재하는 K, Ca, V, Zn, Rb, Sr, Y, Ba, La, Ce, Nd, Gd, Pd 등의 원소를 10% 이내의 상대오차 수준으로 분석하였다.¹⁵ 암석시료가 토양시료에 비해 매질효과나 간섭효과가 적은 것인지 확인된 바 없으나, 암석시료 분석에 외부표준법을 적용하게 되면 정확도를 좀 더 개선할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 TXRF를 이용한 토양시료 정량분석법에 외부표준법을 적용하여 정확도를 개선하고자 하

였다. 개별 표준물질을 혼합하여 만든 표준용액은 실제 토양시료 측정 시 매질 효과 등으로 인해 정확도가 낮아 내부표준법에 비해 우월성을 찾을 수 없었다. 그러나 분말상 표준토양시료를 이용하여 작성한 검량선을 적용해본 결과, 내부표준법에 비해 대체로 정확도가 높게 나타났다. 형광수율이 낮거나 농도가 매우 낮은 일부 원소를 제외한 Al, Fe, K, Ca, Ti, Ba, Mn, Sr, Rb, Cu 등 10개의 원소들에 대해 상대오차 $\pm 20\%$ 내외의 준수한 정확도로 측정할 수 있음을 확인하였다. 다양한 토양표준물의 개발 및 미량원소에 대한 정확도 개선 등의 노력이 더 필요하지만, 향후 외부표준법을 적용한 TXRF 분석법이 토양 내 주요원소들에 대한 빠르고 정확한 정량분석에 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 원자력안전위원회의 재원으로 한국원자력안전재단의 지원을 받아 수행한 원자력안전연구사업의 연구결과입니다(No. 1405020).

References

1. D. B. Smith, L. G. Woodruff, R. M. O'Leary, W. F. Cannon, R. G. Garrett, J. E. Kilburn and M. B. Goldhaber, *Appl. Geochem.*, **24**(8), 1357-1368 (2009).
2. E. K. Towett, K. D. Shepherd, and G. Cadisch, *Sci. Total Environ.*, **463-464**, 374-388 (2013).
3. K. Shepherd and M. Walsh, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **15**(1), 1-20 (2007).
4. E. K. Towett, K. D. Shepherd, J. E. Tondoh, L. A. Winowiecki, T. Lulseged, M. Nyambura, A. Sila, T.-G. Vågen and G. Cadisch, *Geoderma Reg.*, **5**, 157-168 (2015).
5. H. Stosnach, *Spectrochim. Acta B.*, **61**(10-11 SPEC. ISS.), 1141-1145 (2006).
6. G. H. Floor, E. Marguí, M. Hidalgo, I. Queralt, P. Kregssamer, C. Strelí and G. Román-Ross, *Chem. Geol.*, **352**, 19-26 (2013).
7. R. M. Morgan, P. Wiltshire, A. Parker and P. A. Bull, *Forensic Science International*, **162**(1-3), 152-162(2006).
8. O. López-Costas, Ó. Lantes-Suárez and A. Martínez Cortizas, *J. Archaeol. Sci.*, **67**, 43-51 (2016).
9. J. Kruse, M. Abraham, W. Amelung, C. Baum, R. Bol,

- O. Kühn, H. Lewandowski, J. Niederberger, Y. Oelmann, C. Rüger, J. Santner, M. Siebers, N. Siebers, M. Spohn, J. Vestergren, A. Vogts and P. Leinweber, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **178**(1), 43-88 (2015).
10. M. Felipe-Sotelo, M. J. Cal-Prieto, M. P. Gómez-Carcedo, J. M. Andrade, A. Carlosena and D. Prada, *Anal. Chim. Acta*, **571**(2), 315-323 (2006).
11. M. Savio, S. Cerutti, L. D. Martinez, P. Smichowski and R. A. Gil, *Talanta*, **82**(2), 523-527 (2010).
12. R. Klockenkämper and A. Von Bohlen, *X-Ray Spectrom.*, **25**(4), 156-162 (1996).
13. P. Wobrauschek, *X-Ray Spectrom.*, **36**(5), 289-300 (2007).
14. H. Stosnach, *Lab report. Bruker AXS Microanalysis GmbH*, [**Report No.: XRF 426**] (2007).
15. T. Y. Cherkashina, S. V. Panteeva and G. V. Pashkova, *Spectrochim. Acta B.*, **99**, 59-66 (2014).