

동위원소희석 질량분석법에 의한 저니토 중의 카드뮴, 구리, 납, 니켈, 아연의 정량

조경행* · 박창준 · 서정기 · 한명섭
한국표준과학연구원 물질량표준부
(2000. 2. 24 접수)

Determination of Cadmium, Copper, Lead, Nickel, and Zinc in Sediments by ID-ICP/MS

Kyung-Haeng Cho*, Chang-Joon Park, Jung-Kee Suh and Myoung-Sub Han
Division of Chemical Metrology and Material Evaluation, Korea Research Institute of Standards and Science, P.O.BOX 102, Yusong, Taejeon 305-600, Korea
(Received February 24, 2000)

요 약: 저니토 시료 중의 미량 Cd, Cu, Pb, Ni, Zn 등의 분석을 위해 동위원소희석 질량분석법을 이용하였다. 시료는 마이크로파 혼합산(질산, 불산, 과염소산) 분해법을 이용하여 용해하였다. Ammonium pyrrolidenedithiocarbamate (APDC) 용매 추출법을 이용하여 알칼리 및 알칼리 토금속을 분리한 다음 Pb를 측정하고, 나머지 원소들은 이 용액에 NH₄OH 첨가 후 원심 분리하여 Fe, Sn, Ti 등을 제거한 다음 측정하였다. 측정원소의 회수율은 다소 떨어지나 동중원소 방해물 일으키는 매트릭스 원소를 효율적으로 제거할 수 있었다. 2종의 저니토 인증표준물질 중의 미량원소 분석에 이 방법을 적용한 결과 인증값과 잘 일치하는 측정결과를 얻을 수 있었다.

Abstract: Isotope-dilution inductively coupled plasma mass spectrometry was used to determine trace amounts of Cd, Cu, Pb, Ni and Zn in sediment. Sediment samples were dissolved by microwave digestion with addition of mixed acid (HNO₃, HF and HClO₄). Lead was determined after separation of alkaline and alkaline earth metals by an ammonium pyrrolidenedithiocarbamate (APDC) solvent extraction. The other elements were determined after separation of iron, tin and titanium by hydroxide precipitation. Recovery efficiency of the analyte elements was not satisfactory, but most of matrix elements causing the isobaric interference could be effectively eliminated by the separation. Good agreement was achieved with the certified values in the analysis of the two sediment reference materials.

Key words: Sediment, Isotope dilution, ICP-MS, Matrix separation, Trace elements

1. 서 론

저니토는 토양이나 내륙 상부로 유입되는 여러 가

지 물질의 침전에 의해 형성된다. 이동되는 물질은 대부분 자연작용의 결과로서 발생되나 인간활동에서 비롯된 각종 부산물에 의해 그 화학적 조성이 크게 달라질 수 있다.^{1,2} 이러한 저니토는 결국 사람이나 동물 의 식량원인 식물 재배나 수생 생물의 성장, 물 순환 작용에 영향을 주게 된다. 따라서 저니토의 조성은 해

* Corresponding author
Phone : +82-(0)42-868-5363 Fax : +82-(0)42-868-5042
E-mail : chokh@kriss.re.kr

당유역의 지구화학적 특성은 물론 환경오염 상태를 예측할 수 있는 중요한 지표로 이용되고 있다.⁴ 특히 저니토 중의 Cd, Cu, Pb, Ni, Zn 등은 독성 가능성이 높은 것으로 잘 알려진 원소로서 환경오염 측면에서 중요하게 인식되고 있는 중금속 원소이다.⁵

저니토와 같이 매질이 복잡한 시료에서의 원소 분석을 할 때 동위원소비율을 측정하여 자연존재비와 비교하여 보면 매질에 의한 분광간섭을 정량적으로 구분하여 밝혀내기가 쉽다. 동위원소 회석법은 알고 있는 양의 농축 동위원소를 시료에 넣어 주고 시료에 존재하는 원래의 원소와 첨가한 동위원소가 평형이 이루어지게 한 다음 질량분석기를 이용하여 변화된 동위원소의 비율을 측정하여 원소의 농도를 계산하는 방법이다. 동위원소회석법에 의한 측정은 시료 전처리 과정(분해, 분리, 시료 이동)에서 발생할 수 있는 측정 원소의 손실이 마지막 측정결과의 불확도에 영향을 주지 않는다.⁶⁻⁸ 이러한 동위원소 회석법은 화학측정 분야에서 불확도가 가장 적은 결과를 생산할 수 있는 분석법 중의 하나로서 국제도량형위원회(CIPM)의 물질량자문위원회(CCQM)에 의해 최상위분석법(primary method)으로 인식되고 있다.^{9,10} 그러나 선택한 동위원소 쌍 중의 어느 하나가 동중원소 방해로 인해 측정 결과에 영향을 주게 되므로 측정결과의 정확성을 높이기 위해서는 이러한 분광학적 영향을 보정하거나 제거하여야 한다.¹¹ 분광학적 영향을 보정하기 위한 여러 가지 방법이 소개되어 있지만 보정식¹²에 의한 완전한 보정은 불가능하며, 이러한 영향을 없애는 가장 확실한 방법은 회수율이 다소 떨어지더라도 동중원소 방해 원소를 미리 제거하는 것이다.

본 연구에서는 저니토 중에 미량으로 존재하는 Cd, Cu, Pb, Ni, Zn 등의 분석을 위해 동위원소회석 질량 분석법(ID-ICP-MS)을 이용하였으며, 시료 중의 매질에 의한 동중원소 방해를 줄이기 위해 추출 및 침전법을 이용한 매질 제거 방법에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 장치

동위원소가 첨가된 시료용액 중의 동위원소비 측정을 위해 HR-ICP-MS (Finnigan MAT, Bremen, Germany)를 사용하였으며, 세부적인 기기 동작 및 데이터 처리 조건은 Table 1과 같다. 시료 분해를 위해 six

Table 1. Operating conditions and data acquisition parameters of HR-ICP-MS

ICP-	
Rf power/W	1300
Sample uptake rate/mL min ⁻¹	0.3
Argon gas flow rates/L min ⁻¹	
Coolant	13.3
Auxiliary	1.0
Carrier	1.2
Sample introduction	
Torch	Finnigan standard torch
Nebulizer	MCN-100 (M 1)
Spray chamber	Scott type, quartz
Sample and skimmer cones	
	Aluminum cones for Ni, Cu Copper cones for Zn, Cd, Pb
Data acquisition	
Resolution mode	Low (m/Δm = 300)
No. of passes	1000
Mass window (%)	5
Search window (%)	100
Integration window (%)	100
Sample per peak	200
Sample time/s	0.002
Settling time/s	0.001

position rotor가 들어갈 수 있는 마이크로파 분해장치 (Milestone MLS-1200 MEGA, Bergamo, Italy)를 사용하였다. 시료의 건조에는 전열오븐 (JEIO TECH Co. Korea)을 이용하였으며, 시료의 채취, 표준용액의 제조, 동위원소 첨가 등을 위한 모든 질량은 교정된 화학저울 (Mettler AT 201, Swiss)을 이용하여 측정하였다. 분해된 시료는 오염 방지를 위해 class 100의 clean draft 내에서 처리하였다.

2.2. 시약 및 재료

실험에 사용한 모든 기구는 산 세척 후 탈 이온수로 침적 및 세척하여 건조하였다. 표준용액은 한국표준과학연구원의 분광분석용 1.0 g/kg 표준용액을 무게법으로 회석하여 제조하였다. 순수는 혼합 이온교환수지탑과 Milli-Q Element water purifier (Millipore, USA)를 거쳐서 얻은 탈 이온수를 sub-boiling상에서 재 정제하여 사용하였다. HCl과 HNO₃는 동우반도체 시약의 반도체용 시약을 sub-boiling still 상에서 재 정

제하여 사용하였으며, HClO₄는 2차 증류한 (double distilled) Aldrich (USA) 시약을 사용하였다. HF는 한국야마나카의 반도체용 시약을 그대로 사용하였다. 5% ammonium pyrrolidenedithiocarbamate (APDC) 수용액은 사용 당일 제조하여 CCl₄ (Merck, Germany) 로 2회 추출하여 정제하였다. 1 M ammonium acetate 완충용액은 덕산약품의 1차 시약을 사용하여 제조한 다음 사용하기 전 Chelex 100으로 정제하였다. 농축동위원소로서 US Services (Summit, USA)의 ¹¹¹Cd (96.31% 농축도), ⁶⁵Cu (99.7% 농축도), ⁶⁸Zn와 ISO-TEC Inc. (USA)의 ⁶²Ni (97.01% 농축도)를 사용하였으며, 첨가 동위원소 ²⁰⁶Pb과 Pb 동위원소 표준물은 미국립표준기술원(NIST)의 SRM 991과 SRM 981 및 982를 사용하였다. 시료는 핵심측정표준국제비교 (key comparisons; KC)를 위해 CCQM-P15용으로 제공된 저니토 시료와 NIST SRM 1646a와 일본공해연구소 (NIES) CRM No. 2를 사용하였다.

2.3. 시료의 분해

마이크로파 분해법을 이용한 시료 분해과정은 Fig. 1과 같다. 시료 약 0.1 g을 분해용 Teflon 용기에 취하고 측정하고자 하는 원소의 동위원소 표준용액 적당량을 첨가한 다음 혼합산 (11 M HF와 7.5 HNO₃) 9 mL를 첨가하였다. 채취된 시료를 마이크로파 분해장치에 삽입하고 250 W에서 7분, 400 W에서 10분, 650 W에서 10분의 조건으로 마이크로파 분해하였다. 냉각시킨 다음 HClO₄ 3 mL를 가하여 위에서와 같은 조건으로 다시 마이크로파 분해를 실시하였다. 냉각 후 Teflon 용기를 꺼내어 100°C 열판 상에서 증발 건조하여 용액 중의 산 성분을 날려보내고 0.14 M HNO₃ 10 mL에 용해하였다. 각 저니토 시료에 대해 4개(각 0.1 g)의 시료를 취해 동일 조건에서 분해하였으며, 6 개 port 중 나머지 2개는 바탕시료용으로 하여 시료 처리과정 중에서의 오염여부 판단 및 최종 결과 보정에 이용하였다. 분해용 시료의 채취와 함께 3개(각 1 g)의 시료를 별도의 칭량병에 취하고 105°C 건조오븐에서 2시간 동안 가열한 다음 냉각하여 가열 전 후의 무게 변화량을 측정하여 시료 중의 수분량을 구하였으며, 이를 최종결과의 보정에 이용하였다.

2.4. 매질원소의 분리 절차

시료용액 중의 매질원소들을 제거하여 ICP-MS의

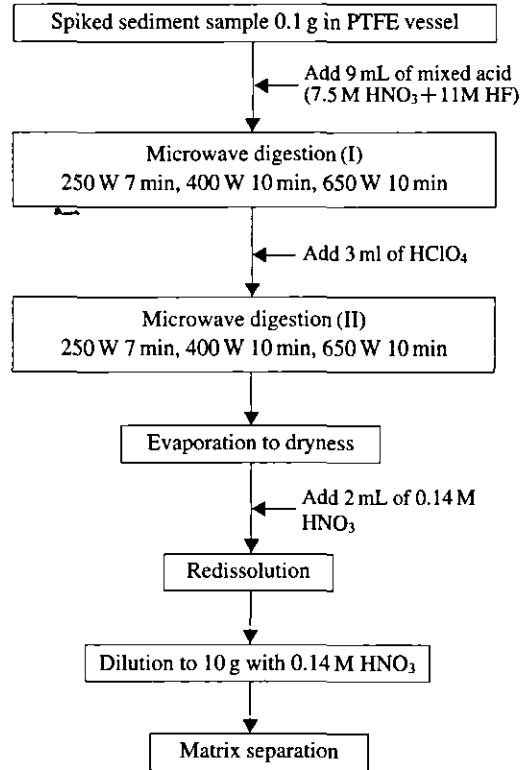


Fig. 1. Acid microwave digestion of sediment samples for the determination of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn by IDMS.

시료주입부 및 이온렌즈에 대한 매질원소 오염을 최소화함으로써 사용한 고분해능 ICP-MS가 이 매질원소의 초미량 분석에 사용될 때 기억효과에 의한 높은 바탕값의 어려움이 없도록 하였다. 또한 매질원소를 제거하지 않고 ICP-MS의 분해능을 3000으로 올려서 측정하면 간섭을 일으키는 분자이온 (ArNa, CaO, TiO) 과 측정이온 (Cu, Ni, Zn)의 피크는 분리되지만 감도가 분해능 300에 비하여 약 1/10 정도로 내려가며 더우기 동위원소 비율의 불확도가 약 1-2% 수준으로 나빠진다. 본 연구에서는 분석속도에는 관계없이 측정의 불확도를 최소화하기 위하여 매질원소를 제거한 다음 분해능 300에서 측정하였다. 이와 같은 목적으로 본 연구에서 실시한 매질 제거 방법은 Fig. 2와 같다.

분해시료 약 5g을 100 mL Teflon 분별깔대기에 취하고 1 M ammonium acetate 완충용액 20 mL를 가해 시료 용액의 pH를 4로 조절하였다. 이 용액에 정제된 APDC 용액 5 mL와 CCl₄ 용매 20 mL를 가하고 2분

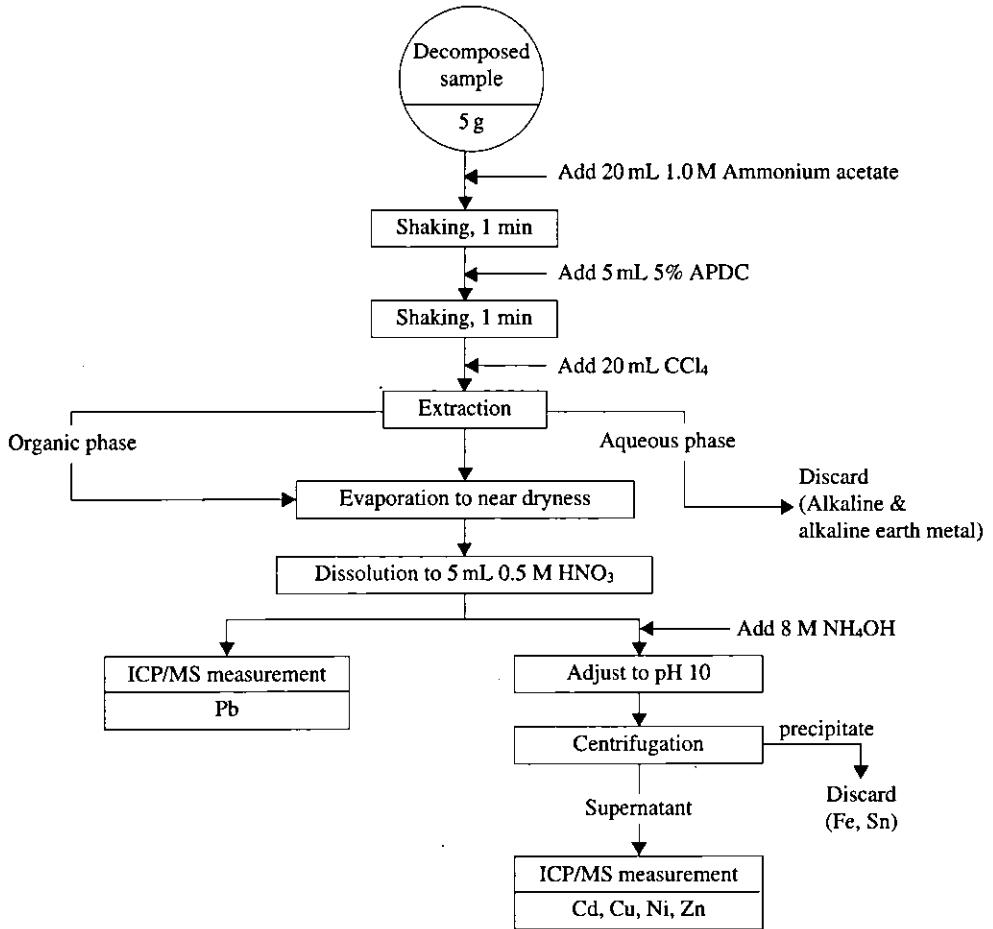


Fig. 2. Matrix separation in sediment samples by APDC chelation and NH_4OH precipitate.

동안 흔들어 준 다음 유기 용매층만을 PFA (perfluoroalkoxy) 비이커로 옮겼다. 열판 상에서 건조되기 직전까지 서서히 가열하여 유기용매를 증발시켰다. 본 실험에서 추출용매로서 CCl_4 를 사용한 것은 다른 용매에 비해 휘발성이 좋은 편이기 때문이다. 용매 증발 후 남은 시료를 5 mL의 0.5 M HNO_3 에 용해하였다. 분광간섭이 없는 Pb는 이 시료용액의 일부를 플라스크 중에 분무하여 동위원소비를 직접 측정하였다. Cd는 Sn에 의해 그리고 Cu, Ni, Zn는 ArNa, CaO 및 TiO에 의해 분광간섭을 받으며, Sn과 Ti는 용매 추출에 의한 제거율이 낮다. 따라서 용매 추출한 시료 용액을 원심분리 용기에 옮기고 8 M NH_4OH 를 가해 pH를 10으로 조절한 다음 원심 분리하였다. 이 조건에서 시료 용액 중의 Fe, Sn, Ti 등을 침전 분리하고 상등액을

ICP에 주입하여 Cd, Cu, Ni, Zn 등을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 매질 제거 효율

저니토 시료 0.1 g을 분해하여 50 g 용액으로 희석하였을 때의 원소별 조성과 유사한 혼합표준용액을 이용하여 용매추출과 침전 및 원심 분리에 의한 매질 제거 효율을 조사하였다. 원소별 측정방법은 유도플라스크 방출분광법(ICP-AES)과 흑연로 원자흡수분광법(GFAAS)을 이용하였으며, 주요 매질원소와 측정원소의 제거 및 회수율은 Table 2와 같다. 이 Table에서 알 수 있듯이 용매추출에 의해 알칼리 및 알칼리 토 금속 원소는 98% 이상이 제거되지만, 대부분의 Sn과

Fe는 용매 추출에 의해 제거되지 않음을 알 수 있다. 용매 추출 후 침전 분리를 실시함으로써 Fe 매질은 약 1% 정도로 감소되며, Sn과 Ti 매질은 거의 완전히 제거된다. 한편 본 실험에서 측정하고자 하는 원소인 Cd, Cu, Ni, Pb, Zn 등은 용매 추출에 의해 79% 이상 회수된다. 침전 분리과정에서 Pb는 약 4% 정도로 낮아지나, 나머지 측정원소는 약 60% 이상의 회수율을 보이고 있음을 알 수 있다. 동위원소 희석법은 매질효과에 의해 재현성이 좋지 않거나 시료 전처리 과정에서의 회수율이 낮을 때 매일지라도 정확한 측정결과를 제공한다. 따라서 전처리과정에서의 회수율이 심각하게 낮아져 시료 용액 중 측정원소의 농도가 검출한계 이하로 낮아지는 경우가 아니라면 측정결과에 미치는 회수율의 영향이 크지 않다. 또한 질량분석법은 우수한 검출한계를 갖고 있으므로 본 연구에서 이용한 시료 중의 농도를 고려할 때 회수율이 다소 떨어지더라도 Table 2에서와 같은 회수율이라면 충분히 측정 가능하다. 따라서 Sn이나 Ti에 의한 간섭영향이 심하지 않은 Pb는 용매추출 시료용액을 이용하여 측정하였으며, 나머지 원소는 침전 분리에 의해 Fe와 Sn 및 Ti를 제거한 시료용액을 이용하여 측정하였다.

3.2. 동위원소 희석법

본 실험에서 보고되는 최종 분석 결과는 ID-ICP-MS에 의해 정량화된 것으로서 측정원소의 농도를 구

Table 2. Recoveries by solvent extraction and precipitation

Elements	Concentration in standard solution	Recovery (%)	
		Solvent extraction	Precipitation
Al	50 mg/kg	0.14	0.02
Ca	10 "	<0.1	<0.1
Fe	50 "	91.6	1.05
Mg	5 "	<2.0	<2.0
K	10 "	<1.0	<1.0
Na	10 "	1.56	1.32
Ti	5 "	0.68	<0.2
Sn	2 "	75.0	<0.1
Cd	5 µg/kg	79.1	62.2
Cu	10 "	97.8	89.8
Ni	100 "	92.1	66.6
Pb	40 "	92.0	4.26
Zn	100 "	85.6	58.8

하기 위해 다음 (1)식을 적용하였다.¹³

$$C_s = C_p \cdot \frac{m_{sp}}{m_s} \cdot \frac{m_p}{m'_{sp}} \cdot \frac{\sum R_{is}}{\sum R_{ip}} \cdot \frac{R_{sp}-R}{R_{sp}-R'} \cdot \frac{R'-R_p}{R-R_s} \quad (1)$$

여기에서, C_s 는 시료 중 측정원소의 미지농도 (mol g⁻¹); C_p 는 1차 표준용액의 농도 (mol g⁻¹); m_s 는 시료와 첨가물의 혼합물 제조를 위해 사용된 시료의 질량 (g); m_{sp} 는 시료와 첨가물의 혼합물 제조를 위해 사용된 첨가물의 질량 (g); m_p 는 1차 표준용액과 첨가물의 혼합물 제조를 위해 사용된 1차 표준용액의 질량 (g); m'_{sp} 는 1차 표준용액과 첨가물의 혼합물 제조를 위해 사용된 첨가물의 질량 (g); $\sum R_{is}$ 는 시료 중 동위원소비의 합; $\sum R_{ip}$ 는 1차 표준용액 중 동위원소비의 합; R_{sp} 는 첨가물 중에 있는 선택 동위원소 쌍의 동위원소비; R 은 시료와 첨가물의 혼합물로부터 측정된 선택 동위원소 쌍의 동위원소비; R' 는 1차 표준용액과 첨가물의 혼합물로부터 측정된 선택 동위원소 쌍의 동위원소비; R_s 는 시료 중의 선택 동위원소 쌍의 동위원소비; R_p 는 1차 표준용액 중에 있는 선택 동위원소 쌍의 동위원소비이다.

3.3. 원소별 측정 결과

CCQM으로부터 제공된 저니토 시료와 NIST SRM 1646a 및 NIES CRM No. 2 중의 수분량의 측정 결과는 질량 %로서 각각 2.71%, 0.548%, 8.60%이다. 각 원소별 최종 측정 결과는 수분량이 보정된 시료 질량으로서 계산하였다. 동위원소희석법 절차에 따라 각 용액의 선택 동위원소 쌍의 동위원소비율을 측정하고 Excel 프로그램에 의해 각 시료의 원소별 농도를 구하였다.

Pb는 용매추출 시료를 직접 주입하여 측정하였다. Pt cone을 사용하게 되면 제면에서의 2차 방전에 의해 ¹⁹²Pt¹⁶O⁺가 생성되며, 이 분자이온이 동위원소 ²⁰⁸Pb에 심각한 동중원소 방해물 주게 된다. 본 실험에서는 이러한 영향을 제거하기 위해 Cu cone을 사용하였다. Pb는 생산지에 따라 상당히 다른 동위원소 비율을 나타낸다. 따라서 시료용액, primary assay standard 용액 모두에 대하여 동위원소 비율을 직접 측정하여 각 용액에 있는 Pb의 원자량을 계산하여야 한다. 또한 Pb의 경우 미국의 NIST에서 개발한 동위원소 비율 표준물질이 2 종류가 있는데 NIST SRM 982는 ²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb = 1 : 1로 함유된 것으로서 spike calibra-

tion 용액의 질량차별효과를 보정하는데 사용되고 NIST SRM 981은 시료용액과 primary assay standard 용액 중의 Pb 원자량 계산을 위한 동위원소 비율 측정에서 질량차별효과를 보정하는데 사용되며 자연존재비의 동위원소 비율을 갖는다.

Cd의 동위원소는 모두 8개(106, 108, 110, 111, 112, 113, 114, 116)인데 ¹¹¹Cd만이 다른 원소와의 동중간섭이 없으며 나머지 동위원소는 모두 Pd, In, Sn 등과 간섭이 있다. Cd 측정을 위해 선택한 동위원소 쌍은 질량위치가 바로 1 amu 위에 있으며 자연존재비가 ¹¹¹Cd의 약 2배인 ¹¹²Cd가 ¹¹¹Cd과 가장 좋은 짝이 된다. ¹¹²Cd는 특히 존재비 0.97%의 ¹¹²Sn와 동중간섭이 있으므로 ¹¹²Sn 간섭 영향을 제거하기 위하여 침전분리에 의해 Sn을 제거한 시료용액을 이용하여 측정하였다. Cd의 경우 동위원소비율 표준용액이 없으므로 일반 5 µg/mL 표준용액을 사용하여 spike calibration 용액의 동위원소비율 측정에서 질량차별효과를 보정하였다. 또한 8개의 동위원소 모두에 대하여 간섭영향을 제거하고 난 후의 정확한 동위원소비율을 측정하기 어렵기 때문에 ICP-MS를 사용하여 측정하지 않고 자연존재비를 사용하여 원자량을 계산하고 시료용액과 표준용액에 있는 Cd의 원자량은 동일하다고 가정하였다. 실제로 Cd의 동위원소비율은 전 세계적으로 거의 일정한 것으로 알려져 있기 때문에 위와 같은 가정에 의한 불확도는 ICP-MS에 의한 동위원소비율 측정 불확도에 비하여 무시할 수 있다.

나머지 Cu, Ni, Zn의 농도 측정을 위해 선택한 동위원소 쌍은 ⁶³Cu와 ⁶⁵Cu, ⁶⁰Ni과 ⁶²Ni, ⁶⁶Zn과 ⁶⁸Zn 등이다.

Table 3은 NIST와 NIES 표준물질의 각 원소별 측정결과를 인증값과 함께 요약하여 나타낸 것이다.

NIST SRM 1646a의 Cu를 제외하고는 전 원소가 인증값의 불확도 범위내에서 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러나 전반적으로 본 연구에서의 측정결과가 인증값보다 다소 낮은 값을 나타내고 있어서 앞으로 이에 대한 검토가 필요하다. 본 실험에서 바탕시료 측정 결과의 표준편차의 3배에 상당하는 농도로서 계산된 원소별 검출한계는 Cd 0.0015 µg g⁻¹, Pb 0.024 µg g⁻¹, Cu 0.016 µg g⁻¹, Ni 0.021 µg g⁻¹, Zn 2.1 µg g⁻¹ 등으로 계산되었다.

측정결과와 불확도는 EURACHEM Guide¹⁴를 이용하여 산출하였다. 동위원소 회석법에서 질량차별효과 보정 및 바탕시료 보정을 고려하여 앞의 식(1)을 다시 쓰면 식(2)와 같이 된다. R, R', R_s, R_p의 각 요인에 대한 질량차별효과 보정인자를 각각 K_r, K_{rr}, K_s, K_p이라 하면

$$C_s = C_p \cdot \frac{m_{sp}}{m_s} \cdot \frac{m_p}{m_{r_{sp}}} \cdot \frac{\sum R_{is}}{\sum R_{ip}} \cdot \frac{R_{sp} - K_r \cdot R}{R_{sp} - K_{rr} \cdot R'} \cdot \frac{K_{rr} \cdot R' - K_p \cdot R_p}{K_r \cdot R - K_s \cdot R_s} - Blank \quad (2)$$

식(2)의 각 요인별로 최종 농도에 대한 상대 표준 불확도를 산출한 다음 이들을 합성하여 합성 표준 불확도를 구하였다. 시료 질량에 대한 불확도는 수분량 보정과 관련된 불확도가 포함된 것이며, 합성 불확도는 바탕값 보정 전의 평균 농도에 상대표준편차를 곱하여 얻어진 것이다. 마지막으로 이 합성 불확도에 바탕값에 기인된 불확도를 합하여 최종 합성 불확도를 구하였으며, 확장 불확도(U)는 최종 합성 불확도에 포함 인자 (coverage factor) k=2를 곱하여 구하였다.

한편 본 연구는 국제도량형위원회(CIPM) 산하 물 질량자문위원회(CCQM)에서 국가표준기관간 핵심측

Table 3. Determined concentrations of elements in sediment reference materials

Samples		Concentration*/µg g ⁻¹				
		Pb	Cu	Zn	Cd	Ni
Sample preparation		Solvent extraction		Solvent extraction + precipitation		
NIST SRM 1646a	Determined	11.4 ± 0.3	9.31 ± 0.15	47.9 ± 1.50	0.141 ± 0.003	-
	Certified	11.7 ± 1.2	10.01 ± 0.34	48.9 ± 1.6	0.148 ± 0.007	-
NIES CRM No. 2	Determined	110.4 ± 1.3	207.4 ± 5.2	336.7 ± 2.2	0.82 ± 0.03	39.8 ± 0.6
	Certified	105 ± 6	210 ± 12	343 ± 17	0.82 ± 0.06	40 ± 3

*Mean and standard deviation from four separately-spiked samples.

Table 4. Determined concentrations of elements in CCQM-P15 sediment samples

		Concentration/ $\mu\text{mol kg}^{-1}$				
		Pb	Cu	Zn	Cd	Ni
KRISS	Average	417	741	4790	22.7	390
	U* (k=2)	14.4	24	260	0.44	9.8
CCQM-P15**	Average	421	-	-	23.0	-

*U; Expanded uncertainty

**Results of 10 institutes participated in CCQM-P15 KC program

정표준국제비교(KC) 사업의 하나로 실시된 CCQM-P15 (trace elements in sediment) 결과¹⁵의 일부이다. Table 4는 CCQM-P15 시료의 측정결과를 요약한 것으로서 Cd과 Pb에 대해서는 10개 국제 표준기관 측정결과와 평균을 비교하여 나타내었다. 본 연구의 측정결과 (KRISS)가 확장불확도(U) 범위에서 전체 평균 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

동위원소희석 질량분석법은 매우 정확한 측정 결과를 제공하는 분석법으로서 표준물질 개발과정에서의 인증값 확정이나, 핵심측정표준국제비교에서 중요하게 활용되는 최상위분석법이다. 그러나 매질이 복잡한 시료 중의 미량원소 측정을 위해서는 회수율은 다소 떨어지더라도 동위원소 방해를 일으키는 매질원소를 미리 효과적으로 제거해야 한다.

본 연구에서는 분해된 저니토 시료의 APDC 추출 및 NH_4OH 침전 분리에 의해 시료 중의 주요 간섭원 소인 알칼리 및 알칼리 토금속, 그리고 Fe, Sn, Ti를 제거함으로써 동위원소희석 질량분석법에 의한 미량 Cd, Cu, Ni, Pb, Zn 등을 표준물질 인증값의 불확도 범위내로 분석할 수 있었다. 또한 시료를 마이크로파 혼합산 분해법에 의해 처리함으로써 시료 분해과정에서의 오염을 최소화 할 수 있었다. 본 연구결과를 저니토 시료 중 Cd과 Pb에 대한 국제비교에 응용한 결과 설정값에 매우 근접하는 측정결과를 생산할 수 있음

을 확인하였다.

참고문헌

1. D. R. Engstrom and H. E. Wright, Chemical stratigraphy of lake sediments as a record of environmental change In: E. Y. Haworth and J. W. G. Lund (eds), "Lake Sediment and Environmental History", Leicester University Press, 1984.
2. W. Salomons and A. M. Eagle, *Sci. of the Total Environment*, **97/98**, 315 (1990).
3. H. L. Windom, S. J. Schropp, F. D. Calder, J. D. Ryan, R. G. Smith, Jr., L. C. Burney, F. G. Lewis and C. H. Rawlinson, *Environment. Sci. & Tech.*, **23**, 314 (1989).
4. H. S. Shin and Y. O. Shin, *Anal. Sci. & Tech.*, **12**, 151 (1999).
5. W. Brumbaugh and J. Arms, *Environ. Toxicol. Chem.*, **15**, 282 (1996).
6. I. Papadakis, P. D. P. Taylor and P. De Bievre, *Anal. Chim. Acta*, **346**, 17 (1997).
7. J. D. Fassett and P. J. Paulsen, *Anal. Chem.*, **61**, 642A (1989).
8. C. J. Park, J. K. Suh and S. H. Lee, *Anal. Sci. & Tech.*, **9**, 146 (1996).
9. J. R. Moody and M. S. Epstein, *Spectrochim. Acta, Part B*, **46**, 1571 (1991).
10. Comite Consultatif pour la Quantite de Matiere, Rapport de la 1^{re} Session, Edite par le BIPM, Pavillon de Breteuil, F-92312 Sevres Cedex, France (1995).
11. K. G. Heumann, *Frensenius Z. and Chem.*, **324**, 601 (1986).
12. H. P. Langrich, B. I. Fryer and D. F. Strong, *Spectrochimica Acta*, **42B**, 39 (1987).
13. I. Papadakis, P. D. P. Taylor and P. De Bievre, *Metrologia*, **35**, 715 (1998).
14. "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement", EURACHEM, London, UK, 1995.
15. I. Papadakis and P. Taylor, "Preliminary results of CCQM-P15 (Cd and Pb in sediment)", Report of CCQM working group meeting in Paris, 1999.