

# 대기입자 중 미량원소의 정량을 위한 기기 중성자방사화분석과 유도결합플라즈마 질량분석법의 비교 평가

임종명 · 이진홍<sup>†</sup> · 정용삼\*

충남대학교 환경공학과 · \*한국원자력연구소

(2006년 9월 7일 접수, 2006년 10월 4일 채택)

## Comparative Assessment of INAA and ICP-MS for the Determination of Trace Elements in Airborne Particulate Matter

Jong-Myoung Lim · Jin-Hong Lee<sup>†</sup> · Yong-Sam Chung\*

Department of Environmental Engineering, Chungnam National University · \*HANARO Center, Korea Atomic Energy Research Institute

**ABSTRACT** : A series of experiments was conducted to test the compatibilities of two different techniques to determine elemental concentrations by INAA and ICP-MS based on both the NIST SRM 2783(air particulate on filter media) and the field samples for PM10. For NIST SRM, the results of INAA were more accurate and precise for all target elements than those of ICP-MS. The comparative data set for PM10 samples collected in an industrial complex area showed that mean of concentration ratio, derived for the two different methods such as C(INAA/ICP-MS), were distinguished from each other: (1) Ba, Cu, K, Mg, Na, and Sb: 0.9~1.1; (2) Al, Co, Fe, and Mn: 0.8~1.2; and (3) Se, Ti, and Zn: > 1.3. When the results obtained from both methods were evaluated in terms of regression analysis, paired t-test, and Wilcoxon signed-rank test, the results of many elements determined from PM10 samples(such as Al, Ba, Co, Cu, Fe, K, Mn, Na, and Sb) exhibited a fairly good agreement between the two methods, despite a wide range of variation.

**Key Words** : INAA, ICP-MS, Comparative Assessment, PM10, Trace Elements

**요약** : 본 연구는 INAA와 ICP-MS의 두 가지 분석방법을 NIST SRM 2783과 실제의 대기입자 시료에 동시에 적용하고 그 결과를 비교하고자 하였다. NIST SRM 2783을 INAA와 ICP-MS로 분석하여 비교한 결과, INAA의 분석결과가 ICP-MS보다 정확하고 정밀한 것으로 나타났다. 또한, 공단지역에서 채취한 PM10 시료를 대상으로 역시 두 방법으로 분석하여 비교한 결과, 농도비의 평균이 Ba, Cu, K, Mg, Na, Sb는 0.9~1.1, Al, Co, Fe, Mn는 0.8~1.2, Se, Ti, Zn는 1.3 이상으로 나타났다. PM10 시료의 분석 대상 원소가 매우 넓은 농도범위를 보임에도 불구하고 회귀분석 및 paired t-test와 Wilcoxon signed-rank test 결과, 13종의 미량원소 중 Al, Ba, Co, Cu, Fe, K, Mn, Na, Sb는 두 방법 간의 분석결과가 잘 일치하는 것으로 나타났다.

**주제어** : 기기중성자방사화분석, 유도결합플라즈마 질량분석법, 비교평가, PM10, 미량원소

### 1. 서론

교통수단의 발달과 경제활동이 활발해짐에 따라 많은 환경 오염문제가 발생하였는데, 특히 대도시를 중심으로 증가한 차량과 경제활동에 필요한 에너지 소비의 증대로 대기오염의 심각성은 더욱 커지게 되었다. 일반적으로 대기 중 부유입자의 발생원은 토사의 재 비산이나 해염 입자, 화산재 등과 같은 자연적인 발생원과 산업시설, 소각시설, 가정난방, 수송수단의 이용 등의 인간활동에 의한 인위적인 배출원으로 대별되는데, 인위적인 배출원의 영향은 자연적 발생원에 비해 그 영향이 보다 폭넓고 중요하게 다루어지고 있다. 대기입자는 주로 탄소성분, 이온성분, 금속을 포함한 미량성분으로 구성

되어 있는데, 이 중 미량성분들은 토양, 자동차, 화석연료의 연소, 생활폐기물 소각로 또는 금속제련 등의 다양한 오염원에서 발생되어 발생원 주변뿐만 아니라 장거리를 이동하여 환경에 영향을 주고 있다. 그러므로 현재 많은 연구자들이 장기적인 모니터링을 통해 미량성분의 농도를 측정하고 이 자료를 이용하여 오염원의 확인 및 정량적인 기여도 평가, 장거리 이동 평가, 위해도 평가 등의 대기오염 분야의 연구를 수행하고 있다.

대기환경연구를 위해 필수적으로 미량원소의 정확한 분석이 이루어져야 하며 이를 위해 객관적으로 인정받을 수 있는 표준화된 일상적인 분석법의 확립이 시급하고 중요한 일이다. 그런데 각각의 분석법은 그 분석 원리와 특징에 따라 상호 보완적인 관계이며, 특히 본 연구에서 이용한 기기 중성자방사화분석(INAA: Instrumental Neutron Activation Analysis)과 유도결합플라즈마 질량분석법(ICP-MS: Inductively Cou-

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: jinlee@cnu.ac.kr  
Tel: 042-823-7546

Fax: 042-822-5610

pled Plasma-Mass Spectrometry)은 각각 비파괴분석법과 파괴 분석법을 대표한다. INAA는 고체 시료의 다원소 분석을 비파괴적인 방법으로 수행하기 때문에 대기입자의 다원소 분석에 광범위한 적용능력을 갖고 있다. INAA의 분석감도와 검출한계는 Al, As, Co, Cr, Mn, Fe, Sc, Se, V, Zn, halogen 및 rare earths와 같은 원소에 대해서 높은 감도를 갖는데, INAA에 의해서 대기입자에서 측정할 수 있는 원소의 수는 As, In, Sb, Se, V 등을 포함하여 30~40종이다.<sup>1~3)</sup> INAA의 장점과 특징은 높은 감도, 다원소 및 비파괴분석능력과 대기입자에 대해 실질적인 매질효과가 없다는 점이다. 특히, 고체 시료의 원소 분석시 가장 큰 오차요인이 되는 화학적 전처리 과정을 거치지 않아 원소농도의 정확도를 크게 향상시킬 수가 있으므로 대기입자의 원소분석에 대한 효용성이 매우 뛰어나다.

한편, ICP-MS는 대기입자 시료의 파괴적 측정방법으로 시료의 전처리에 많은 시간과 노력이 요구되지만, 20여종 이상의 화학적 원소를 동시에 측정할 수 있으며, 기기의 검출 한계가 매우 낮아 대기 중 극미량으로 존재하는 유해금속의 측정이 가능하고, 측정값의 재현성 및 신뢰성 면에서 기존의 여타 측정방법에 비해 안정된 측정값을 제공한다.<sup>4~6)</sup> 그러나 각 분석법의 단점을 살펴보면, INAA는 Cd, Ni, Pb, Si 또는 낮은 원자번호의 경원소의 정량에는 일반적으로 이용할 수 없고, ICP-MS는 대기입자시료의 용해과정에 수반되는 큰 오차요인을 갖고 있으며, As, Cr, Se, V 등의 원소에 대해 질량 분석기의 polyatomic spectral interference에 의한 분석 방해 영향이 특히 크다. 따라서, 두 분석법은 가능하면 상호보완적으로 사용할 필요가 있다. 본 연구는 이러한 상호보완적인 기능을 갖고 있는 INAA와 ICP-MS의 두 분석법을 NIST SRM 2783(air particulate on filter media)과 대전 1,2공단지역에서 채취한 PM10 시료를 대상으로 동시에 적용하고 그 결과를 비교하고자 하였다.

## 2. 실험 및 연구방법

### 2.1. CRM 및 PM10 시료

환경오염 물질에 대한 연구를 위하여 대상 시료 속에 존재하는 화학물질들에 대한 정확한 분석이 필요한데, 정확도(accuracy)는 측정치의 참값에 대한 접근도를 나타내며 측정값에 대한 신뢰도의 척도 및 분석방법의 유효성 검증을 위해 사용된다. 정확도의 측정방법은 시료와 매질이 유사한 인증표준물질(CRM, Certified Reference Material)을 시료 분석 과정과 동일한 과정으로 분석하여 인증값과의 근접도로써 판단하고 일반적으로 상대오차(RE, % relative error)와 상대표준편차(RSD, % relative standard deviation)로 표현한다.<sup>7~9)</sup> 현재 대기입자 중 미량원소분석에 대한 정확도평가를 위해 주로 사용되는 인증표준물질은 NIST(NIST, the National Institute of Standards and Technology, USA) SRM(Standard Reference Material) 2783(air particulate on filter media)이다. 이 인증표준물질은 polycarbonate membrane상에 대기입자를 도

포한 것으로 Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Ti, V, Zn의 18종에 대한 인증값이 있고 Ce, Sc, Sm, Th은 참고값을 제시하고 있어 대기환경 연구에 적용성이 매우 좋다. 그러나 실제 시료에서는 그 매질이 구성 성분에 따라 항상 다를 수 있으며 시료의 매질에 따른 불확도 요인이 큰 비중을 차지하고 있으므로 실제 대기입자(PM10)를 채취하여 두 분석법의 비교 대상 시료로 사용하였다.

PM10 시료의 채취대상지역은 대전 1, 2공단지역인데, 이 지역은 소규모의 금속, 기계, 고무/플라스틱, 화학제품 관련 업체를 비롯하여, 대규모의 비누, 화장품 생산업체 등 100여 개 이상의 생산업체가 밀집되어 있는 지역이다. 대기입자시료는 대전 1, 2공단 내 대화동 동사무소 건물 옥상(지상 약 6.5 m)에 설치한 PM10 high-volume air sampler(Graseby Andersen SAUV-10H Model)를 약 0.8 m<sup>3</sup>/min으로 24시간 가동하여 시료 당 공기량이 약 1,200 m<sup>3</sup>가 유지되도록 채취하였다. 여지는 기계적 강도가 좋고 압력강하가 적은 cellulose fiber 재질의 Whatman No. 41(20×25 cm)을 사용하고 2000~2002년 기간 동안 주 1회의 빈도로 총 136개의 시료를 채취하였으며 채취된 여지는 실험실에서 건조시켜 평량하고 무게를 잰 후, 시료 분석 전까지 데시케이터에 보관하였다.

### 2.2. INAA

INAA를 위한 시료 전처리는 ICP-MS에 비해 매우 간단하며 다음과 같은 과정을 거친다. PM10을 채취한 cellulose-fiber 여지를 반으로 절단하고 그 반의 중심을 집중적으로 편칭(1 cm diameter)하여 50여개를 채취한 후 단반감기 원소의 조사용 시료로 5장(0.2~2.5 mg), 장반감기 원소의 조사용 시료로 25장(1~10 mg)을 준비한다. 시료의 증성자방사화를 위하여 한국원자력연구소의 연구용원자로(HANARO)의 증성자 조사시설인 기승관( $\Phi_{th} = 2.95 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>·sec) 조사장치를 이용하였다. 모든 시료는 조사시간동안의 증성자속(thermal neutron flux)의 차이 등에 영향을 받지 않도록 동일한 기하학적 조건에서 조사하여 분석오차를 최소화 시켰으며 조사된 시료의 특정 방사성 핵종으로부터 방출되는 특성 감마선을 반감기에 따라 구분된 일정시간 동안 계속하여 각 원소의 방사능 계수율을 측정하였다. 방사능 측정에 사용한 고순도 게르마늄 반도체 검출기(EG&G ORTEC)는 25% relative efficiency, <sup>60</sup>Co의 1332 keV에서 1.9 keV FWHM, Peak to compton ratio가 45:1이며, 10 cm 두께의 납으로 차폐시켜 자연 방사능 및 외부 방사선의 영향을 최소화 하였다. 감마선 계측을 위한 검출효율 검정 및 피크 분석을 위하여 Gamma vision(EG&G ORTEC)을 사용하였으며 함량계산은 개발된 코드(Power NAA)를 사용하였다. INAA의 분석 조건과 과정은 Table 1과 Fig. 1에 나타나 있다.

### 2.3. ICP-MS

ICP-MS 분석과정 중 시료용해는 microwave digestion method를 사용하였으며, 전체 분석과정은 Fig. 1과 같다. 채취된 여지의 중심부를 1/10의 크기로 절취한 후 세척과정을 마

**Table 1.** Analytical conditions and parameters of INAA and ICP-MS

	Short irradiation	Long irradiation
Irradiation facility	PTS, HANARO	
Thermal neutron flux	$2.95 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	
Irradiation time	2 min	4 hr
INAA $\gamma$ -ray decay time	10~40 min	5~16 days
$\gamma$ -ray counting time	500~1,200 s	4,000~10,000 s
Sample weight	0.2~2.5 mg	1~10 mg
Measured element	Al, Ba, Cl, Cu, I, In, K, Mg, Mn, Na, Ti, V	As, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, La, Lu, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Th, Yb, Zn
Sample uptake	1.5 mL min <sup>-1</sup>	
RF power	1250 W	
ICP-MS Nebulizer flow rate	0.97 L min <sup>-1</sup>	
Auxiliar flow rate	0.6 L min <sup>-1</sup>	
Plasma flow rate	13.1 L min <sup>-1</sup>	

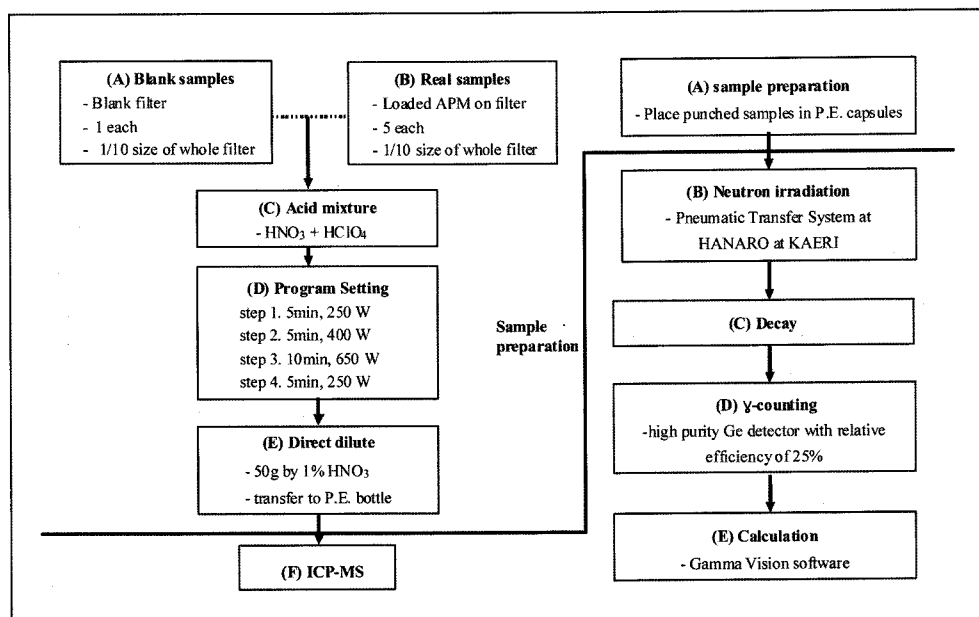
친 각 테플론 용기에 71% HNO<sub>3</sub>(semiconductor grade, Dong-Wou Finechem, Korea)과 71% HClO<sub>4</sub>(trace element grade, Fisher ChemAlert, Canada)을 4:1로 혼합하여 5 mL 넣고 장치(microwave digestion system, MLS-MEGA model)를 세팅한다. 산분해에 사용된 프로그램은 250 W에서 5분, 400 W에서 5분, 650 W에서 10분, 250 W에서 5분이며, 산분해를 마친 테플론 용기를 1% 질산 용액으로 수회 씻어 시료용액을 세척된 폴리에틸렌 용기에 옮기고 저울에서 50 g으로 표층하여 ICP-MS 분석용으로 사용하였다. ICP-MS는 Perkins Elmer의 ELAN-6000 Model인데, Table 1의 분석조건 하에서 미량성분을 분석한 후 대기 중 농도로 환산하였다. 정제수는 이온을 제거한 Milli-Q 시스템(18 M $\Omega$ ·cm)을 이용하

여 제조된 초순수를 사용하였고 시료의 모든 전처리 과정은 clean hood에서 수행되었으며 실험에 사용된 모든 도구는 염산 및 질산에 담근 후 초순수로 여러 번 씻어 오염을 억제하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 분석정확도 평가

INAA와 ICP-MS를 이용하여 대기입자시료 중 미량원소를 분석하기 위하여 사용된 전 과정에 대한 유효성 평가(method validation)는 매우 중요한 항목이다. 본 연구는 예비실험을 거쳐 정해진 Table 1의 분석조건에 따라 인증표준물질(NIST SRM 2783, Air particulate on filter media)을 대상으로 두 방법을 적용하였고 그 결과는 Table 2와 같다. 측정치의 참값에 대한 접근도를 나타내는 정확도, 즉 상대오차(relative error)는 인증표준물질의 인증값에 대한 측정치의 상대 차이[(experimental value-certified value)/certified value, %]로써 결정되고, 측정값들의 상대표준편차(RSD, standard deviation/mean of experimental value, %)는 분석값들의 정밀도를 나타내는데 두 가지 모두가 분석방법 및 과정의 유효성 척도로 사용된다. 또한 Table 2에는 상대오차와 상대표준편차 이외에 통계적 방법을 통해 분석값과 인증값에 대한 계통적 편의(systemic bias)를 파악할 수 있는 지표인 Z-score<sup>(10)</sup>를 같이 명기하였는데, Z-score는 분석값과 인증값의 차이를 인증값이 가지고 있는 불확도와 분석값이 가지고 있는 불확도를 통합한 값(estimated standard deviation)으로 나누어 주어 계산한다. 이 값이  $\pm 2$  또는  $\pm 3$ 을 넘지 않아야 95% 또는 99% 신뢰수준에서 분석값의 계통적 편의가 존재하지 않는다고 할 수 있다.



**Fig. 1.** Flow chart of multiple elemental analysis procedure for ICP-MS and INAA. The thick line shows pre-treatments for INAA and ICP-MS.

Table 2를 보면, INAA로 분석한 20종의 미량원소 중 상대오차가 As(-14.1%)과 Sc(10.9%)을 제외하면 모두 10%보다 작게 나타났고 특히 Ca, Co, K, Mg, Mn, Na, Sb, Sm, Ti, V, Zn의 경우 상대오차가 5% 미만으로 매우 높은 정확도를 보이고 있는 것을 알 수 있다. 또한 상대표준편차는 Ca, Co, Cu, Mg, Sb, Zn의 경우에는 10%를 초과하고 있지만 Al, As, Ce, K, Mn, Na, Sc, Sm, Ti, V은 5% 이하의 분석값을 보이고 있어 INAA로 분석된 미량원소의 측정값들은 매우 정확하고 정밀한 것으로 나타났다. INAA의 경우 계통적 편의를 나타내는 Z-score는 인증값의 불확도가 상대적으로 매우 작은 Al과 피크의 겹침 현상으로 인해 농도가 상대적으로 낮게 나타나게 되는 As을 제외한 모든 원소에서 ±2보다 작아 계통적 편차의 보정이 필요하지 않은 것을 알 수 있다. 따라서 Al과 As에 대해서만, 보정하여 농도를 계산하였다.

반면, ICP-MS의 경우 Cu, Fe Mg의 상대오차가 10% 이내로 정확한 결과를 나타냈고, Ba, Ni이 20% 이내, Ca, Na, Zn가 30% 이내, Al, Co, Cr, K, Mn, Pb, Si, Ti은 30% 이상

으로 INAA에 비해 상대적으로 부정확한 값을 보였다. 분석값의 상대표준편차는 Cr, Cu, K, Mn, Na, Ni, Pb, Sm, Ti, Zn가 10% 이상이고 Al, Ba, Ca, Co, Fe, Mg, Sb, Fe, Zn는 10% 이내의 값을 보였다. ICP-MS로 분석된 결과의 Z-score는 Ba, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, Pb, Zn의 경우 ±2를 넘지 않은 값을 보였으나 Al(-11), Si(-7.0), Sb(6.0) 등은 ±2를 넘는 값을 보여 계통적 편의를 갖는 것으로 나타났다. 이렇게 ICP-MS를 사용하여 분석된 값들의 정확도가 떨어지는 것은 Fig. 1에 보이는 것처럼 INAA에 비해 상대적으로 전처리 과정이 매우 복잡하고 열과 압력을 가하여 전처리를 하기 때문에 발생하는 시료의 손실, 불완전한 용해와 오염이 주된 원인이며, 이차적으로는 사용된 NIST SRM 2783의 농도가 매우 작은 범위이기 때문에 ICP-MS의 제한점인 다원소 이온에 의한 방해 영향(polyatomic spectral interference)이 크게 영향을 미친 것으로 사료된다.<sup>11-14)</sup> 그러므로 ICP-MS로 분석된 결과들은 비록 상대표준편차값이 상대적으로 10% 이상으로 좋지 않지만, 상대오차에 근거하여 보정하고 농도를 환산하였다.

**Table 2.** Accuracy of INAA and ICP-MS techniques with NIST SRM 2783(air particulate on filter media)

Element	Certified Value(ng/filter)	INAA				ICP-MS			
		This work (ng/filter)	Relative Error	RSD	Z -score <sup>c</sup>	This work(ng/filter)	Relative Error	RSD	Z -score <sup>c</sup>
		Mean±SD(1s)	(%)			Mean±SD(1s)	(%)		
Al	23210±530	21793±614	-6.1	2.8	-2.1	14072±760	-39	5.4	-11.4
As	11.8±1.2	10.1±0.51	-14.1	5.0	-2.1				
Ba	335±50	363±20.7	8.2	5.7	0.9	294±27	-12	9.1	-1.1
Ca	13200±1700	13169±1342	-0.2	10.2	0.0	9617±779	-27	8.1	-3.1
Ce <sup>b</sup>	23.4±3.5	22.0±0.81	-5.8	3.7	-0.7				
Co	7.7±1.2	7.51±0.96	-2.5	12.8	-0.2	12±0	54	3.3	5.8
Cr	135±25	148±14.11	9.8	9.5	0.7	249±43	85	17	2.6
Cu	404±42	365±47.0	-9.7	12.9	-0.8	386±97	-4.6	25	-0.2
Fe	26500±1600	28867±2041	8.9	7.1	1.1	27361±1198	3.2	4.4	0.6
K	5280±520	5213±162	-1.3	3.1	-0.2	7459±1326	41	18	1.6
Mg	8620±520	8593±1067	-0.3	12.4	0.0	7742±786	-10	10	-1.1
Mn	320±12	329±0.49	2.8	0.1	1.5	465±53	45	12	2.7
Na	1860±100	1840±21.9	-1.1	1.2	-0.4	2342±708	26	30	0.7
Ni	68±12					80±25	18	31	0.5
Pb	317±54					419±65	32	15	1.5
Sb	71.8±2.6	75±8.11	4.1	10.8	0.4	54±3	-25	4.9	-6.0
Sc <sup>b</sup>	3.54±0.28	3.9±0.19	10.9	4.9	1.6				
Si <sup>b</sup>	58600±1600					32644±3601	-44	11	-7.0
Sm <sup>b</sup>	2.04±0.15	2.0±0.08	-4.4	3.9	-0.8				
Th <sup>b</sup>	3.23±0.59	3.5±0.33	6.8	9.7	0.5				
Ti	1490±240	1463±58.7	-1.8	4.0	-0.2	588±194	-61	33	-4.0
V	48.5±6	49±1.56	1.8	3.2	0.3				
Zn	1790±130	1731±230	-3.3	13.3	-0.2	1288±440	-28	34	-1.1

<sup>a</sup> Expanded uncertainty with the coverage factor of 2(approximately 95% confidence), <sup>b</sup> Reference value

<sup>c</sup> Z-scores were calculated from the difference between our experimental mean and the certified value with estimated standard deviation; (experimental mean - certified value)/estimated standard deviation.

3.2. 미량원소 농도의 비교

대전 1,2공단 지역에서 2000년부터 2002년까지 채취한 136개의 PM10 시료를 대상으로 미량원소를 분석하였다. 분석 결과의 신뢰성을 향상시키기 위해 두 단계의 선별작업을 수행하였다. 일차적으로 대상 원소의 여지 바탕값 및 사용된 시약 등에 의해 전체 과정에서 발생하는 실험실 바탕농도(analy-

Table 3. Airborne elemental concentrations obtained using two techniques in PM10 from the first and second industrial complex area of Daejeon city(unit: ngm<sup>-3</sup>)

	INAA			ICP-MS		
	No. of samples	Range	Mean±SD	No. of samples	Range	Mean±SD
Al	136(136)	153 ~ 16672	1665±1863	136(136)	84.1 ~ 15296	1475±1689
As	134(136)	0.1 ~ 11.2	3.2±2.3	13(13)	3.6 ~ 34.0	13.8±10.2
Ba	135(136)	6.6 ~ 121.7	43.4±24.7	131(132)	4.7 ~ 126	42.4±22.4
Br	133(136)	2.6 ~ 80.4	25.4±17.7			
Ca				128(128)	213 ~ 5703	964±771
Cd				133(133)	0.2 ~ 8.0	2.4±1.6
Ce	136(136)	0.22 ~ 9.64	2.09±1.68			
Cl	121(122)	807 ~ 7100	3017±1404			
Co	135(136)	0.1 ~ 3.1	1.1±0.7	123(126)	0.2 ~ 3.9	1.4±0.8
Cr	133(135)	3.3 ~ 79.2	17.3±14.9	72(74)	6.4 ~ 105	27.9±18.9
Cs	135(135)	0.02 ~ 1.53	0.34±0.30			
Cu	134(135)	12.3 ~ 573	110±100	126(134)	19.3 ~ 1205	121±127
Fe	135(136)	175 ~ 5520	1393±949	135(135)	206 ~ 7188	1737±1107
Hf	133(133)	0.02 ~ 1.52	0.31±0.25			
I	131(133)	1.0 ~ 24.2	6.9±4.6			
In	129(132)	0.004 ~ 0.281	0.07±0.07			
K	135(136)	83.4 ~ 2861	843±582	132(133)	142 ~ 3610	853.2±563.6
La	136(136)	0.13 ~ 4.43	1.01±0.76			
Lu	134(134)	0.001 ~ 0.105	0.02±0.02			
Mg	131(132)	23.7 ~ 4897	443±518	135(136)	72.6 ~ 2172	443±327
Mn	135(136)	4.82 ~ 149	48.2±31.0	134(135)	8.1 ~ 208	55.7±35.0
Na	130(130)	163 ~ 3617	758±499	108(109)	145 ~ 3713	742±523
Ni				118(120)	6.1 ~ 83.1	30.7±18.2
Pb				134(136)	9.1 ~ 813	204±173
Rb	136(136)	0.18 ~ 19.10	4.86±3.83			
Sb	134(136)	1.2 ~ 37.3	12.3±8.3	135(136)	0.8 ~ 44.3	14.5±10.6
Sc	136(136)	0.02 ~ 1.85	0.28±0.31			
Se	134(136)	0.08 ~ 8.35	2.05±1.39	123(124)	0.1 ~ 6.5	1.3±1.1
Si				107(108)	181 ~ 3346	648±452
Sm	135(136)	0.01 ~ 0.71	0.14±0.13			
Th	136(136)	0.03 ~ 1.79	0.37±0.31			
Ti	136(136)	14.1 ~ 491	100±84.2	135(135)	6.4 ~ 379	56.2±47.2
V	136(136)	0.39 ~ 32.0	5.52±3.70	38(38)	11.2 ~ 230	116±55.3
Yb	132(132)	0.003 ~ 0.39	0.06±0.06			
Zn	136(136)	19.6 ~ 369	145±77.7	127(128)	23.1 ~ 353	122±74.8

<sup>a</sup> Number of data prior to removing the OL data sets; the OLs were determined on the basis of ±3σ from the mean

tical blank)에 대한 고려로 이 값보다 2배 이상으로 크지 않은 분석치는 분석 자료에서 제외하였다. 이것은 1차적으로 측정시료의 농도가 아주 낮을 경우 바탕농도에 기인되는 오차를 최소화하기 위함이다. 이 과정에 의해 INAA는 단지 0.85%의 자료만이 제외되어 사용된 바탕여지와 분석 바탕값의 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났지만, ICP-MS의 경우에는 제거된 자료가 14.4%로 바탕값이 분석농도에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 총 136개의 시료 중 As은 81%, Cr은 46%, V이 72%의 자료가 제거되었는데, 이는 특히 영향이 큰 <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup>, <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup>의 다원소 이온에 의한 방해영향으로 바탕값이 매우 높아졌기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 영향을 제거하기 위해서는 collision cell, dynamic reaction cell 등의 hyphenated ICP-MS 등의 사용이 요구된다.<sup>15,16</sup> Table 3의 As과 Cr의 농도를 보면 INAA를 이용하여 분석한 결과에 비해 ICP-MS로 분석된 결과가 높게 평가되고 있는 것을 알 수 있다. As과 Cr은 대기오염에 의한 인체위해도 평가에 매우 중요한 유해금속인 것을 감안하면, 지속적인 정도관리가 이루어지지 않은 ICP-MS 분석값을 이용할 경우 인체위해도가 상당히 과대평가될 수도 있는 것을 알 수 있다.

이차적으로 농도자료의 해석에서 소수의 극단적인 자료들에 의해 전체 결과가 왜곡되는 것을 방지하기 위해, 평균으로부터 3배 표준편차를 벗어나는 자료를 outlier(OL)로 간주하고 배제하였다. 그러나 황사일의 높은 농도는 OL로 볼 수 없기 때문에 OL 평가에서는 고려하지 않았다. 2단계 선별과정에서는 INAA와 ICP-MS에 대해 각각 0.5%와 0.7% 자료가 추가로 제외되었다.

Table 4. Comparison of INAA and ICP-MS based on concentration ratio, Wilcoxon signed-rank test, and paired t-test

Element	No. of samples	Ratio		p-value	
		Range	Mean±SD	Wilcoxon signed-rank test	Paired t-test
Al	136	0.34 ~ 2.30	1.20±0.40	0.000	0.000
Ba	130	0.35 ~ 1.76	1.03±0.23	0.270	0.127
Co	122	0.36 ~ 2.84	0.88±0.29	0.000	0.000
Cu	125	0.19 ~ 2.16	0.98±0.33	0.168	0.773
Fe	135	0.52 ~ 1.20	0.81±0.16	0.000	0.000
K	130	0.20 ~ 2.20	1.00±0.28	0.343	0.593
Mg	130	0.12 ~ 1.84	0.92±0.33	0.003	0.007
Mn	134	0.30 ~ 2.12	0.89±0.21	0.000	0.000
Na	107	0.34 ~ 2.77	1.08±0.32	0.067	0.603
Sb	134	0.31 ~ 5.74	1.02±0.60	0.000	0.000
Se	123	0.94 ~ 14.9	2.19±1.88	0.000	0.000
Ti	135	0.49 ~ 6.52	1.85±0.84	0.000	0.000
Zn	127	0.81 ~ 3.15	1.39±0.50	0.000	0.000

<sup>a</sup> Ratio were evaluated by INAA/ICP-MS values for all effective samples

Table 3은 INAA와 ICP-MS를 사용하여 총 136개의 대기 중 PM10 시료를 분석한 결과를 정리한 것이다. INAA를 이용하여 총 30종의 미량원소를 분석하였으며 ICP-MS의 경우 21종을 분석할 수 있었다. 이들 원소들은 시료 내에서 평균 값을 기준으로 Cl가 3017 ng/m<sup>3</sup>로 가장 농도가 높고 Lu이 0.02 ng/m<sup>3</sup>로 가장 낮은 농도를 보여 원소들의 농도가 10<sup>5</sup>의 범위로 매우 넓게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 이러한 넓은 농도 범위로 인해 ICP-MS와 같이 검량선을 이용한 상대농도의 평가 방법은 대상 원소의 sensitivity에 따라 분석 용액의 희석과정이 동반되어야 하는 등의 제한점을 갖게 된다.

### 3.3. INAA와 ICP-MS에 의한 결과 비교

INAA와 ICP-MS에 의해 동시에 분석된 Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sb, Se, Ti, V, Zn의 원소에 대하여 1단계 선별작업에 의해 많은 수의 자료가 제거된 As, Cr, V을 제외한 13종의 분석값을 비교하였다. Table 4는 INAA와 ICP-MS에 의한 농도비(INAA/ICP-MS)와 통계적 방법인 paired *t*-test와 Wilcoxon signed-rank test를 이용한 비교결과를 나타내었다. 농도비의 평균이 Ba, Cu, K, Mg, Na, Sb는 0.9~1.1이고 Al, Co, Fe, Mn는 0.8~1.2이며 Se, Ti, Zn는 1.3 이상을 보였다. ICP-MS로 분석시 Se(2.2)과 Zn(1.39)는 가열에

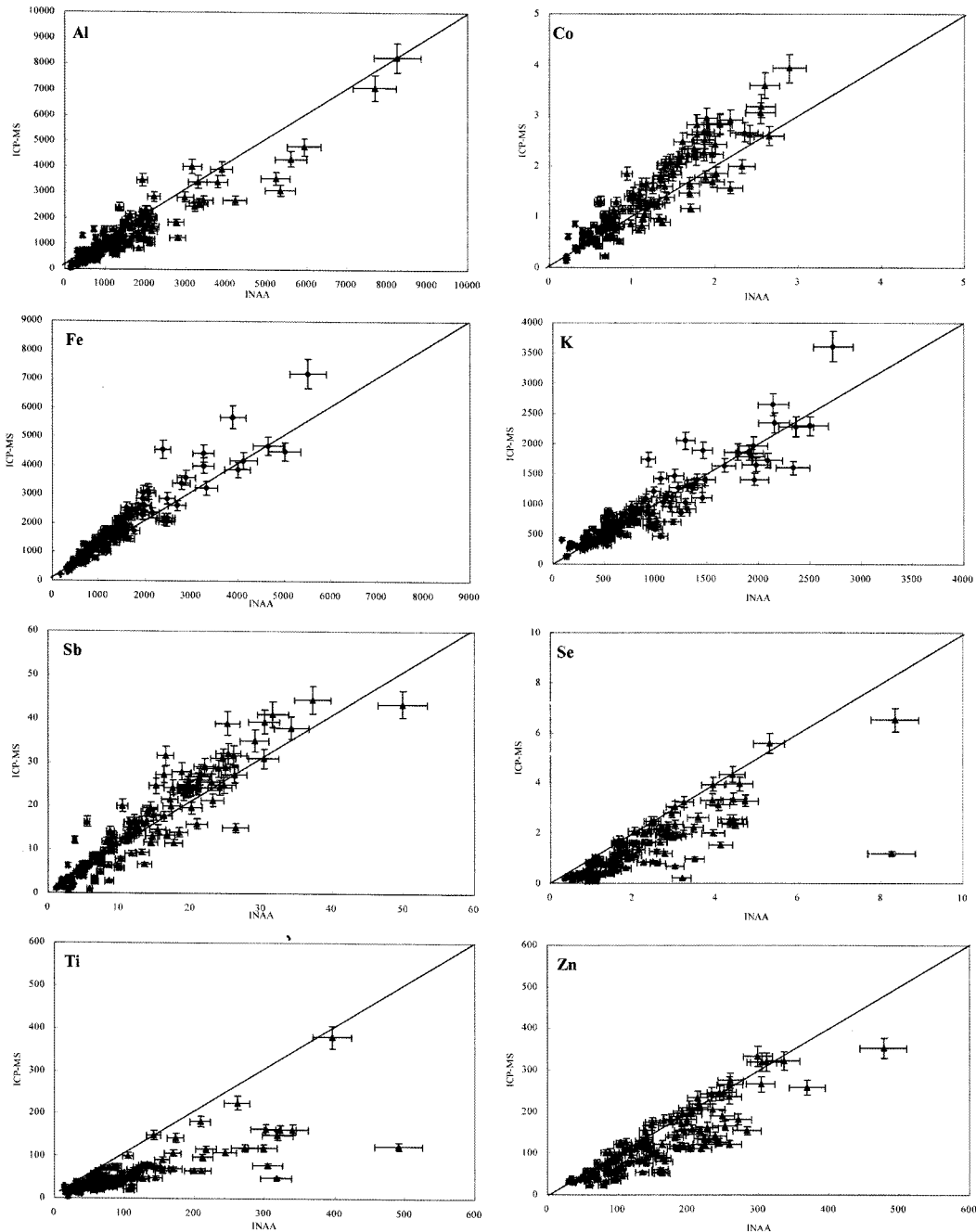


Fig. 2. Correlation between elemental concentrations in PM10 determined by INAA and ICP-MS. The diagonal line in the plot represents the 1:1 relation between two techniques.

따른 휘발손실이 큰 원소로 ICP-MS 분석에 의한 농도값이 INAA 분석에 의한 농도값보다 낮게 나타났고 Al(1.2)과 Ti(1.9)는 불완전 용해로 인해 INAA 값이 높게 나타난 것으로 사료된다.

통계적으로 각 분석값들에 대하여 paired *t*-test와 Wilcoxon signed-rank test를 수행하였는데, 이 방법들은 모두 짝지어진 자료군에 대하여 그 차이의 신뢰성을 검증하는 것이다. 일반적으로 환경 시료들이 왜도와 첨도를 갖는 분포를 가지므로 정규분포를 가정해야 하는 paired *t*-test보다는 비모수적 방법인 Wilcoxon signed-rank test가 더 타당한 것으로 알려져 있다.<sup>17,18)</sup> 본 연구에서는 두 방법 모두 사용하여 평가하였는데, 그 결과는 큰 차이가 없었다. Table 4를 보면 Ba, Cu, K, Na를 제외한 모든 원소에서 *p*-value가 0.05 이하로 나타나 두 방법에 따른 차이가 유의한 것으로 나타났다. 그러나 Fig. 2와 Table 5의 회귀분석 결과를 보면 Al, Ba, Co, Cu, Fe, K, Mn, Na, Sb의 경우 결정계수( $R^2$ , coefficient of determination)가 0.80 이상으로 매우 높아 두 분석법의 상관관계가 상당히 큰 것을 알 수 있다. 그러므로 paired *t*-test와 Wilcoxon signed-rank test 결과, 통계적으로 유의하지 않은 것으로 나타난 미량원소(Al, Co, Fe, Mg, Mn, Sb, Se, Ti, Zn)중 Al, Co, Fe, Mn, Sb는 두 분석법의 차이에 기인하여 발생된 일정한 편이 때문에 그러한 결과가 나타난 것으로 판단된다. 따라서 회귀분석 및 paired *t*-test와 Wilcoxon signed-rank test 결과를 종합하여 보면, 비교된 13종의 원소 중 Ba, Cu, K, Na는 두 방법 간의 분석결과가 잘 일치하고 Al, Co, Fe, Mn, Sb의 경우 지속적인 계통 편이 조사 및 분석 정확도 평가 등의 정도관리를 통해 좀 더 일치된 결과를 도출할 수 있을 것이다. 그러나 Mg, Se, Ti, Zn는 두 방법 간의 분석결과 값의 차이가 유의한 것으로 판단되어 용해과정을 포함한 분석 방법의 유효화에 대한 노력이 요구된다. 대부분의 고체상 시료의 원소분석에 대하여 INAA는 높은 정확도와 정밀도를 보여 기준분석방법(referee method)으로 고려되고 있는데,<sup>19)</sup>

이는 ICP-MS와 같은 파괴분석법의 과정 중 발생할 수 있는 오차 요인을 최소화하기 위해 사용되는 여러 방법들(용해 방법의 다원화, 복제 시료의 사용)이 실제 환경시료의 분석 시에는 적용하기 힘들기 때문이다.

#### 4. 결론

상호보완적인 기능을 갖고 있는 INAA와 ICP-MS의 두 가지 분석방법을 대기입자시료에 동시에 적용하여 다원소 분석을 수행하였다. 분석 결과의 신뢰성을 향상시키기 위한 방법으로 시료와 물리적인 상태, 화학적 조성이 유사한 인증된 표준물질(NIST SRM 2783)을 시료 분석과 동일한 과정으로 분석하였다. INAA로 분석한 20종의 미량원소 중 상대오차가 As와 Sc를 제외하면 모두 10% 보다 작게 나타났고 특히 Ca, Co, K, Mg, Mn, Na, Sb, Sm, Ti, V, Zn의 경우 상대오차가 5% 미만으로 매우 높은 정확도를 보였다. 반면, ICP-MS의 경우 Cu, Fe Mg의 상대오차가 10% 이내로 정확한 결과를 나타냈고, Ba, Ni이 20% 이내, Ca, Na, Zn가 30% 이내, Al, Co, Cr, K, Mn, Pb, Si, Ti은 30% 이상으로 INAA에 비해 상대적으로 부정확한 값을 보였다. 또한 대전 1, 2공단지역에서 채취한 PM10 시료를 대상으로 역시 두 방법으로 분석하여 비교한 결과, 농도비의 평균이 Ba, Cu, K, Mg, Na, Sb는 0.9~1.1, Al, Co, Fe, Mn는 0.8~1.2, Se, Ti, Zn는 1.3 이상으로 나타났다. 회귀분석 및 paired *t*-test와 Wilcoxon signed-rank test의 결과를 종합하면, 비교된 13종의 금속원소 중 Ba, Cu, K, Na는 두 방법 간의 분석결과가 잘 일치하고 Al, Co, Fe, Mn, Sb의 경우 지속적인 계통 편이 조사 및 분석 정확도 평가 등의 정도관리를 통해 좀 더 일치된 결과를 도출할 수 있을 것이다. 그러나 Mg, Se, Ti, Zn는 두 방법 간의 분석결과 값의 차이가 유의한 것으로 판단되어 용해과정을 포함한 분석 방법의 유효화에 대한 노력이 요구된다.

#### 사 사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. Landsberger, S., "Trace element determination of airborne particles by neutron activation analysis," *Elemental Analysis of Airborne Particles*, Gordon and Breach, Malaysia (1999).
2. Salma, I. and Zemplén-Papp, "Instrumental neutron activation analysis for studying size-fractionated aerosols," *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Reser.*, **A435**, 462~474 (1999).
3. Tian, W., "Reactor Neutron Activation Analysis of Air-

**Table 5.** Comparison of INAA and ICP-MS by means of linear regression model tested by the ANOVA

	$R^2$	Slope(b)±SE	Intercept(a)±SE	<i>p</i> -value
Al	0.93	1.061±0.026	99.6±57.9	0.000
Ba	0.86	1.032±0.036	-0.128±1.736	0.000
Co	0.83	0.715±0.029	0.160±0.047	0.000
Cu	0.81	1.128±0.050	13.2±6.91	0.000
Fe	0.89	0.802±0.025	6.24±51.5	0.000
K	0.84	0.899±0.035	74.9±35.7	0.000
Mg	0.73	0.886±0.047	8.38±26.3	0.000
Mn	0.89	0.860±0.026	1.302±1.741	0.000
Na	0.84	0.745±0.067	210±60.8	0.000
Sb	0.86	0.780±0.027	1.385±0.481	0.000
Se	0.66	1.008±0.066	0.739±0.116	0.000
Ti	0.62	1.414±0.095	20.8±6.97	0.000
Zn	0.77	0.932±0.046	39.3±6.57	0.000

- borne Particulate Matter," NAHRES-53, IAEA, Vienna (2000).
4. ORD, "Compendium methods for the determination of inorganic compounds in ambient air," Center for Environmental Research Information, USEPA, Office of Research and Development(1999).
  5. 이진홍, 장미숙, 임종명, "다양한 통계기법을 이용한 대전 1, 2 공단지역의 미량금속원소의 특성연구," 한국대기환경학회지, **18**(2), 95~112(2002).
  6. Kim, K. H., J. H., and Jang, M. S., "Metals in airborne particulate matter from the first and second industrial complex area of Taejon city, Korea," *Environ. Pollut.*, **118**(1), 41~51(2002).
  7. Maroto, A., Boque, R., Riu, J., and Xavierrius, K., "Measurement uncertainty in analytical methods in which trueness is assessed from recovery assays," *Analytical Chimica Acta*, **440**, 171~184(2001).
  8. Hopke, P. K., "Quality assurance, quality control, and data validation in environmental analysis of airborne particles," *Elemental analysis of airborne particles*, Edited by Landsberger, S., and Creatchman, M., Gordon and Breach Science Publishers, The Royal Society of Chemistry, Texas, pp. 235~271(1999).
  9. Rodushkin, I., Ruth, T., and Huhtasaari, A., "Comparison of two digestion method for elemental determination in plant material by ICPS techniques," *Analytica Chimica Acta*, **378**, 191~200(1999).
  10. Thompson, M. and Wood, R. "The international harmonized protocol for the proficiency testing of(chemical) analytical laboratories," *Pure and Applied Chemistry*, **65**(9), 2123~2144(1993).
  11. Thomas, R. "A beginner's guide to ICP-MS," *Spectroscopy*, **17**, 42~48(2002).
  12. Tanner, S. D. and Baranov, V. I., "A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). II. Reduction of interferences produced within the cell," *J. Am. Soc. Mass Spectrometry*, **10**, 1083~1094(1999).
  13. Feldmann, I., Jakubowski, N., and Stuewer, D., "Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS, Part II: Analytical figures of merit and first applications, Fresenius," *J. Anal. Chem.*, **365**, 422~428(1999).
  14. Nakane, K., Uwamino, Y., Morikawa, H., Tsuge, A., and Ishizuka, T., "Determination of trace impurities in high-purity aluminium oxide by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry," *Analytical Chimica Acta*, **369**, 79~85(1998).
  15. 임종명, 이진홍, 서만철, "CCT-ICP-MS의 대기분진내 미량원소분석에 대한 적용성," 한국대기환경학회지, **20**(3), 397~409(2004).
  16. Wang, C. F., Yang, J. Y., and Ke, C. H., "Multi-element analysis of airborne particulate matter by various spectrometric methods after microwave digestion," *Analytica Chimica Acta*, **320**, 207~216(1996).
  17. Marques, M. J., Salvador, A., Morales-Rubio, A. E., and Guardia, M., "Trace element determination in sediments: a comparative study between neutron activation analysis (NAA) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)," *Microchemical Journal*, **65**, 177~187(2000).
  18. Clow, D. W., Ingersoll, G. P., Mast, M. A., Turk, J. T., Cambell, D. H., "Comparison of snowpack and winter wet-deposition chemistry in the Rocky Mountains, USA: implications for winter dry deposition," *Atmospheric Environment*, **36**, 2337~2348(2002).
  19. Orvini, E. and Speziali, M., "Applicability and limits of instrumental neutron activation analysis: state of the art in the year 2000," *Microchemical Journal*, **59**, 160~172 (1998).