

유도결합플라즈마-질량분석기(ICP-MS)를 이용한 토양의 총 우라늄 정량에 요구되는 적정 산분해 전처리 방법 개발

신건환¹ · 이군택^{1*} · 감지영¹ · 윤정기² · 김현구² · 노회정² · 김지인² · 김계훈³

¹서울대학교 농업생명과학대학 농생명과학공동기기원

²국립환경과학원 토양지하수연구과

³서울시립대학교 환경원예학과

Development of Appropriate Acid Digestion Method used for the Determination of Total Uranium in Soil by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS)

Gunhwan Shin¹ · Goontaek Lee^{1*} · Jiyoung Kang¹ · Jungki Yoon² · Hyunkoo Kim²
Hoejung Noh² · Jiin Kim² · Kyehoon Kim³

¹NICEM, Seoul National University

²National Institute of Environmental Research

³Department of Environmental Horticulture, University of Seoul

ABSTRACT

Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), one of the most commonly used instruments for metal analysis, was used to determine total uranium in soil. The method was named as "Modified ASTM C1345-96". When comparing with ASTM C1345-96, digestion time (2~3 days) was shorten to 7 hours and the treatment in furnace was eliminated. In analyses of 26 field soil samples, there was a significant difference in the average concentration of total uranium between modified ASTM C1345-96 and ASTM C1345-96 ($F : 6.22 > F_c : 4.03$, significance level : 0.05, $n=26$). The average concentration of modified ASTM C1345-96 was 1.8 times larger than that of ASTM C1345-96. In addition, modified ASTM C1345-96 was compared with other acid digestion methods for soil including ISO 11466, Modified ISO 11466, US EPA-3051, US EPA-3051A and US EPA-3052 using a certificated reference material (SRM 2711a, NIST) and field soil samples with different level of organic matter content (1.6%, 5.8%, 10.6%). Modified ASTM C1345-96 showed the best accuracy of 93.01% for SRM 2711a. Also, modified ASTM C1345-96 showed the higher extraction rates than other digestion methods by 11~45%.

Key words : Acid digestion, ICP-MS, Pretreatment, Soil Analysis, Uranium

1. 서 론

방사성물질에 대한 관심은 2011년 일본의 후쿠시마 원 전사고 이후 점점 높아지고 있다. 유엔방사선과학위원회 (UNSCEAR)는 방사선이 인체에 미치는 영향에 대해 폭 넓은 조사를 수행하고 있으며 미국, 영국, 중국, 일본, 러시아 등 선진국을 포함한 세계 각국의 토양 중 자연방사 성물질 조사 결과를 수집하고 있다. 전 세계 토양과 물

중의 우라늄의 평균 농도는 각각 2.8 mg/kg, 0.008~80 µg/L 수준으로 보고되고 있다(UNSCEAR, 2000). 우리나라는 물과 관련하여 세계보건기구(WHO) 및 미국 환경보호청(US EPA)에서 권고하고 있는 기준(30 µg/L)을 동일하게 도입하여 먹는물 수질기준으로 사용하고 있으며 이런 기준은 Inductively coupled plasma-mass spectrometry(ICP-MS)를 이용한 분석방법에 기초한 것이다 (KMOE, 2015). 토양 중 방사성물질 분석에 대한 국제표

*Corresponding author : gtleee@snu.ac.kr

Received : 2018. 11. 6 Reviewed : 2018. 11. 20 Accepted : 2018. 11. 30

Discussion until : 2019. 2. 28

준(ISO 표준)은 감마(γ), 알파(α), 베타(β) spectrometry 방법이 제정되어 있고 ICP-MS를 이용한 방법은 현재까지 국제표준으로 도입되어 있지 않다(ISO, 2005a). 토양 내 우라늄을 측정하는 방법으로는 비파괴 방식으로 바로 측정할 수 있는 γ -spectrometry, Neutron activation analysis(NAA) 방법이 있으나 총 우라늄의 99.284%를 차지하는 U^{238} 의 경우 γ 선을 발생시키지 않아 직접적인 적용에 한계가 있다. 그 외 X-ray fluorescence(XRF), ICP-MS, Thermal ionization mass spectrometry(TIMs)의 경우에는 각기 적절한 전처리 과정을 통하여 총 우라늄을 정량할 수 있다(Saleh and Abdel-Halim, 2016; Bartova et al., 2017; Landsbergeret and Kapsimalis, 2013; Barrett et al., 2017; Rodriguez et al., 2001; McCormick, 1992). 특히 일반적으로 토양이나 물을 대상으로 무기원소를 분석하는 실험실에서 범용적으로 사용되는 ICP-MS는 극미량의 총 우라늄을 정량하는데 사용될 수 있다(ASTM, 2001). ICP-MS를 사용하여 총 우라늄을 분석할 경우에는 앞에 언급한 바와 같이 분해 과정과 같은 전처리가 반드시 요구된다. 토양 중의 우라늄 추출은 지르코늄, 인회석, 티탄석, 규산염 등의 미네랄이 복잡하게 결합되어 있을 경우 화학적 처리로 완전하게 분해하는 것이 중요하다. 분해과정에서는 불산, 질산, 과염소산 또는 이들의 혼합 산 등이 이용되지만 이렇게 강산을 사용하여 분해하는 경우에도 악티늄계열들은 완전하게 분해되지 않는다고 보고되고 있으며 ICP-MS를 이용하여 토양의 총 우라늄을 분석하는 경우 연구자마다 다양한 전처리 방법을 적용하고 있다(Favas and Pratas, 2014; Frances et al., 2018; Bigalke et al., 2018). 따라서 여타 학술지에 제시되어 있는 방법들마다 시약의 종류, 시약의 비율 및 처리방법 등이 제각기 다르므로 국가 차원의 다년간의 모니터링을 위해 요구되는 표준화된 전처리 방법을 결정하는데 어려움이 수반된다(Jurecic et al., 2014; Dirican and Sahin, 2016; Park et al., 2012).

본 연구의 목적은 토양 중 총 우라늄에 대한 지속적인 모니터링에 활용 가능하고 다량의 토양 시료를 분석함에 있어 보다 효율적으로 적용될 수 있는 표준시험 방법을 개발하는 것에 있다. 따라서 현재 토양의 총 우라늄 분석

에 있어 ICP-MS 방법을 도입하여 적용하고 있는 미국 단체 표준인 재료시험협회(ASTM) C1345-96 방법을 근간으로 하여 앞서 언급한 연구 목적에 맞게 개선된 표준 방법을 제안하고 이 방법의 유효성을 확인하기 위하여 두 개의 단계로 나누어 유효성 확인 시험을 수행하였다. 1 단계 유효성 확인 시험은 Modified ASTM C1345-96 방법을 본래의 ASTM C1345-96 방법 그리고 혼합용액(불산, 질산, 과염소산을 4:4:1로 혼합한 용액)을 사용하는 방법(이하 “Park C. S. method”라 함)과 비교 해 보는 시험을 수행하였다(Park et al., 2012). 비교 시험은 토양 시료 26점에 대하여 3가지 방법에 따라 각각 총 우라늄을 분석하고 평균값의 상호 유의성을 통계적으로 평가하였다. 2 단계 유효성 확인 시험은 본 연구에서 제안한 Modified ASTM C1345-96 방법의 유효성을 추가적으로 확인하고자 토양 인증표준물질(SRM 2711a, NIST)과 다른 수준의 유기물함량 값을 나타내는 토양 3점을 대상으로 전처리에 사용되는 산의 종류, 분해시간, 분해 장치 등이 상이한 5가지 방법(ISO 11466, Modified ISO 11466, US EPA-3051, US EPA-3051A, US EPA-3052)과 비교 시험을 수행하여 전처리 방법별 정확도와 정밀도를 평가하였다.

2. 연구방법

2.1. 시험 토양

1 단계 유효성 확인 시험에 사용된 토양 26점은 우리나라 토양분류상 아산통에 해당하는 토양이며 화강편마암 및 운모편암과 유사한 모재의 잔재층에서 기인한다. 현장에서 채취하여 실험실로 운반된 토양을 건조기(Dry oven, 40°C)에서 말리고 10 mesh 표준체(눈금간격 2 mm)로 체 거름 한 후, 100 mesh 표준체(눈금간격 0.15 mm)로 다시 체 거름 하여 사용하였다. 2 단계 유효성 확인 시험에 사용된 토양은 유기물함량이 각각 1.6%, 5.8%, 10.6%로 상이한 수준인 토양 3점을 선별하여 사용하였으며 1 단계 유효성 확인 시험에 사용된 토양과 동일하게 건조하고 체 거름 하여 사용하였다(Table 1). 전처리 방법별 정확도 비교 평가를 위해서 200 mesh 표준체(눈금간격 0.075

Table 1. Physicochemical characteristics of soil used in validation test (level 2)

Sample	pH	EC (ds/m)	O.M. (%)	Sand	Silt	Clay	Soil texture
Soil-a	7.0	0.27	1.6	93.60	1.36	5.00	Sand
Soil-b	5.1	0.66	5.8	76.48	16.40	7.12	Sandy loam
Soil-c	6.7	0.69	10.6	91.00	1.52	7.48	Sandy loam

mm)로 체거름 되어 있는 토양 인증표준물질(SRM 2711a, NIST)을 구매하여 사용하였다.

2.2. 시약 및 기구

시험에 사용된 시약은 70% HNO₃(Dongwoo Fine-Chem), 35% HCl(Dongwoo Fine-Chem), 50% HF(J.T. Baker), 70% HClO₄(Daejung), 35% H₂O₂(Samchun)를 사용하였으며 정제수는 Milli-Q시스템(18 MΩ·cm)을 이용하여 조제된 정제수를 사용하였다. HF를 사용하여 시료를 완전하게 분해하기 위한 습식방법으로는 최대 250°C 까지 가열할 수 있는 Hot plate(OD-lab, GF-sample digestion system, korea)와 260°C까지 분해 가능한 고순도테프론(PTFE) 분해용기를 사용하였다. 습식분해 방법 중 질산분해와 황수분해는 국제표준ISO 11466 방법(ISO, 1995)에 따라 반응용기, 환류냉각관, 흡수용기를 연결하여 사용하는 환류냉각분해(reflux condenser digestion) 장치를 활용하였고 US EPA 방법에서 활용되는 마이크로파 분해방법은 Microwave(CEM, Mark6, USA)를 사용하였다.

2.3. 기기분석조건

총 우라늄 측정에 사용된 기기는 ICP-MS(Aanalytik-jena, 820MS, Germany)로서 전처리 된 시료를 모두 동일한 조건에서 측정하였으며 본 실험에 사용된 측정조건은 Table 2에 나타내었다. 검정곡선 작성을 위한 검정표준용액(working standard solution) 조제를 위하여 9.994 ± 0.016 mg/g의 인증값을 갖는 표준용액(SRM 3164, NIST)을 정제수로 희석하여 10 mg/L의 저장표준용액(stock standard solution)을 조제한 후 다시 정제수로 단계적으로 희석하여 0 µg/L, 0.5 µg/L, 1.0 µg/L, 5.0 µg/L, 10.0 µg/L, 20.0 µg/L, 50.0 µg/L의 검정표준용액을 조제하

Table 2. Analytical conditions of ICP-MS measurement

Descriptions	Conditions
R.F. Power	1.4 kW
Plasma gas flow	16.5 L/min
Auxiliary gas flow	1.80 L/min
Nebulizer gas flow	0.90 L/min
Sheath gas flow	0.10 L/min
Stabilization delay (s)	30
HF kit	Es-2240-4350-27
Sampling depth (mm)	5.5
Scan time	138 ms
Replicates time	2.76 s
Replicates	3
Internal standard	¹⁵⁹ Tb

였다. 이와 같이 조제된 검정표준용액을 이용하여 얻어진 검정곡선의 결정계수(r²)가 0.999 이상이 되도록 하였다. 소급성이 확보된 수질인증표준물질(SRM 1640a, NIST)을 활용하여 배치별로 검정곡선에 대한 검증을 수행하였다. 또한 분석과정에서 발생할 수 있는 분석오차를 최소화하기 위해 ICP-MS의 측정조건에서 특정 경향성(drift)에 대한 영향을 고려하여 방법 간 측정순서를 교차하여 수행하였다(ISO, 2005b).

2.4. 전처리 방법

ASTM C1345-96 방법은 산분해하여 총 우라늄과 동위원소 우라늄 및 총 토륨을 ICP-MS를 사용하여 정량하는 방법이다(ASTM, 2001). 이 방법의 경우 유기물을 1차적으로 분해하기 위한 회화 과정이 필요하고 10 g의 토양 시료를 사용함으로써 인하여 초래되는 장시간의 분해시간(2~3일), 다량의 시약 사용 등 다수의 토양 시료를 분석하는 경우 일반 실험실에서의 적용성 문제가 야기될 수 있다. 이러한 이유로 본 연구에서는 본래의 ASTM C1345-96 방법에서 유기물을 분해하기 위한 회화 과정을 생략하고 시험분(test portion)의 양을 10 g에서 0.5 g으로 줄임으로써 시약의 사용량 및 분해시간 등을 단축한 방법(이하 “Modified ASTM C1345-96”이라 함)을 제안하고 이 방법의 유효성을 확인하기 위하여 두 개의 단계로 나누어 유효성 확인 시험을 수행하였다.

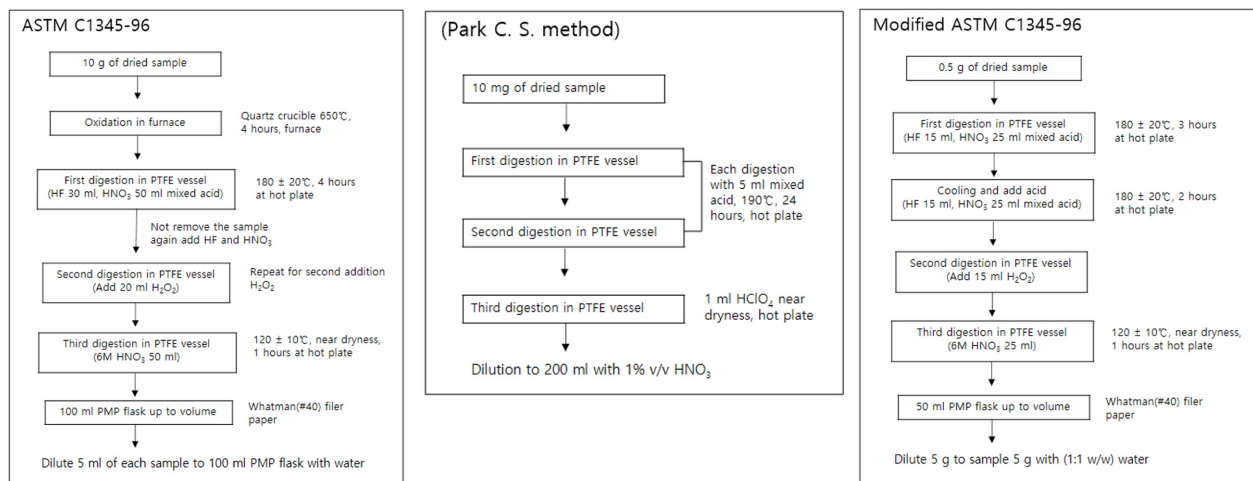
2.4.1. 1 단계 유효성 확인 시험

2.1에 따라서 조제된 현장 채취 토양 26점을 사용하여 본 연구에서 제안한 Modified ASTM C1345-96 방법의 토양 중 총 우라늄 정량에 대한 유효성 확인 시험을 1, 2단계로 나누어 수행하였다. 1 단계 유효성 확인 시험에 사용된 ASTM C1345-96 방법, Park C. S. method, Modified ASTM C1345-96 방법의 시험 조건은 Table 3에 나타낸 바와 같다. ASTM C1345-96 방법 및 Modified ASTM C1345-96 방법의 경우는 HF, HNO₃, H₂O₂을 사용하여 토양을 분해하였고 Park C. S. method의 경우는 HF, HNO₃, HClO₄를 사용하였다. 사용된 시료량은 ASTM C1345-96 방법, Park C. S. method, Modified ASTM C1345-96 방법은 각각 10 g, 0.1 g, 0.5 g으로 Park C. S. method 방법이 가장 소량의 시료를 사용하였으며, 분해시간은 각각 2~3일, 24시간, 7시간으로 본 연구에서 제안한 Modified ASTM C1345-96 방법이 가장 짧은 분해 시간을 규정하고 있다. 여과를 통하여 회수된 분해 용액은 실온으로 식힌 후 HF에 의한

Table 3. Summary of each digestion method for the determination of total uranium in soil (validation test level 1)

Testing method	ASTM C1345-96	Park C. S. method	Modified ASTM C1345-96
Heating apparatus	Hot plate	Hot plate	Hot plate
Digestion reagents	HF, HNO ₃ , H ₂ O ₂	HF, HNO ₃ , HClO ₄	HF, HNO ₃ , H ₂ O ₂
Particle size (mm) of soil sample	Less than 0.15	Less than 0.15	Less than 0.15
Mass of sample	10 g	0.1 g	0.5 g
Temperature and heating time in the furnace	650 ± 50°C, 4 h	Not used	Not used
Material of reaction vessel	PTFE ¹⁾	PTFE	PTFE
Reaction temperature	180 ± 20°C	190°C	180 ± 20°C
Reaction time	2~3 d	24 h	7 h
Final volume of extracts (mL)	100	50	50

¹⁾PTFE: polytetrafluoroethylene

**Fig. 1.** Schematical diagram of digestion methods for the determination of uranium content in soil (validation test level 1).

영향을 방지하기 위하여 polymethylpentene 재질의 용량 플라스크에 정용하여 ICP-MS로 측정하였다(Fig. 1).

2.4.2. 2 단계 유효성 확인 시험

2 단계 유효성 확인 시험은 토양인증표준물질(SRM 2711a, NIST)과 유기물함량의 수준이 현저히 다른 토양 시료 3점(1.6%, 5.8%, 10.6%)에 대하여 본 연구에서 제안한 방법인 Modified ASTM C1345-96 방법과 1 단계 유효성 확인 시험에 검토 되지 않은 여타 다양한 산분해 방법(ISO 11466, Modified ISO 11466, US EPA-3051, US EPA-3051A, US EPA-3052)을 적용하여 총 우라늄 정량결과를 비교하였다(US EPA, 1994; US EPA, 2007; US EPA, 1996). 개별 방법에 대한 주요 사항은 Table 4에 나타내었다. 모든 분석은 8 반복으로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 1 단계 유효성 확인 시험

국제표준방법(ISO-a, 2005)중 하나인 α -spectrometer 분석법은 기존에 많이 사용되어왔지만 측정시간이 200,000 초 이상의 긴 시간이 소요된다(Mantero et al., 2010). 그러나 ICP-MS를 사용하여 토양 중 총 우라늄을 정량할 경우 타 분석법과 달리 신속하고 비교적 적은 화학간섭과 낮은 검출한계로 정량할 수 있다. 최근에는 신속하게 전처리 가능한 알칼리 용융방법(Lee et al., 2018; Park et al., 2018)을 사용하기도 하지만 기존의 습식분해 방법을 일반적으로 사용한다(Rodriguez et al., 2001; Park et al., 2012; Jurecic et al., 2014). ASTM C1345-96 방법, Park C. S. method, Modified ASTM C1345-96 방법을 각각 적용하여 26개 토양 시료의 총 우라늄 함량을 분석

Table 4. Summary of each digestion method for the determination of total uranium in soil (validation test level 2)

Testing method	Modified ISO 11466	ISO 11466	Modified ASTM C1345-96	EPA-3051	EPA-3051A	EPA-3052
Devices for digestion	Reflux condenser	Reflux condenser	Hot plate	Micro-wave	Micro-wave	Micro-wave
Digestion reagents	HNO ₃	Aqua regia	HF, HNO ₃ , H ₂ O ₂	HNO ₃	Aqua regia	HF, HNO ₃ , H ₂ O ₂
mass of sample(g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Digestion reagents (mL)	HNO ₃ (10)	HNO ₃ (3.5) HCl (10.5)	HF (30) HNO ₃ (50) H ₂ O ₂ (15)	HNO ₃ (10)	HNO ₃ (3.5) HCl (10.5)	HF (3) HNO ₃ (9) H ₂ O ₂ (1)
Material of reaction vessel	Glass	Glass	PTFE ¹⁾	PTFE	PTFE	PTFE
Reaction temperature	90 ± 10°C	90 ± 10°C	180 ± 20°C	170 ± 10°C	175 ± 5°C	180 ± 5°C
Reaction time	2 h	2 h	7 h	10 min	10 min	15 min
Final volume of extracts (mL)	50	50	50	50	50	50

¹⁾PTFE: Polytetrafluoroethylene

하였으며 그 결과는 Table 5에 나타낸 바와 같다. 토양 중 총 우라늄을 산분해 하는 두 집단의 평균을 비교하는 실험에서 두 집단의 개체(실험단위)로부터 어떤 속성을 측정하여 두 집단 간의 평균이 다른지를 평가하는 경우에는 t-검정을 적용하며, 처리 집단이 3개 이상이면 이들의 평균이 동일한지에 대한 동시분석 방법으로 개발된 기법이 분산분석(ANOVA)이다(Park and Oh, 2010). 3개의 집단에서 측정하고자 하는 값(종속변수)의 수가 1개이고 영향을 미치는 요인(독립변수)이 1개일 경우 일원배치법(one-way ANOVA)을 사용한다. 정량 값들의 평균이 사용된 방법 간에 동일한지 여부를 확인하기 위하여 일원배치법을 적용하여 평가하였으며 그 결과는 Table 6에 나타내었다. ICP-MS로 분석한 총 우라늄의 평균 농도는 ASTM C1345-96방법, Park C. S. method, Modified ASTM C1345-96 방법이 각각 2.00 mg/kg, 3.53 mg/kg, 3.79 mg/kg이며 이를 일원배치법을 적용하여 평가한 결과, 3가지 시험방법 중에서 적어도 한 가지 시험방법은 유의차가 있는 것으로 평가되었다(F: 4.32 < Fc: 3.11, 유의수준 : 0.05, n=26). 이와 같이 3개의 집단 간 차이가 있을 경우 구체적으로 어느 집단 간 평균이 유의한 차이가 있는지를 분석하기 위하여 다중비교를 수행하였으며 그 결과 ASTM C1345-96 방법과 Park C. S. method 간에 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다(F: 6.22 > Fc: 4.03, 유의수준 : 0.05, n=26). 반면에 Modified ASTM C1345-96 방법과 Park C. S. method 간에는 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다(F: 0.13 < Fc: 4.03, 유의수준 : 0.05, n=26). 따라서 본 연구에서 제안한 Modified ASTM C1345-96 방법과 Park C. S. method에 따라 분석된 토양 중 총 우라늄 함량은 유의한 차이가 없으며 기존의

ASTM C1345-96 방법에 따라 분석된 값보다 약 1.8배 높게 나타났다. Modified ASTM C1345-96 방법의 경우 기존 ASTM C1345-96 방법에 규정되어 있는 고온 회화로(650°C ± 50°C) 안에서의 4시간 처리 과정이 생략되었고 분해 시간은 2~3일에서 7시간으로 단축된 것이며, Park C. S. method와 비교하면 24시간에서 7시간으로 분해시간이 단축되었음에도 분해 효율은 ASTM C1345-96 방법 보다 우수하고 Park C. S. method와 동등한 수준을 나타냈다.

3.2. 2 단계 유효성 확인 시험

2 단계 유효성 확인 시험은 토양인증표준물질(SRM 2711a, NIST)과 유기물함량의 수준이 현저히 다른 토양 시료 3점에 대하여 본 연구에서 제안한 방법인 Modified ASTM C1345-96 방법 및 1 단계 유효성 확인 시험에 검토 되지 않은 여타 다양한 산분해 방법(ISO 11466, Modified ISO 11466, US EPA-3051, US EPA-3051A, US EPA-3052)을 적용하여 총 우라늄 정량하였으며 그 결과는 Table 7에 나타낸 바와 같다. 토양인증표준물질(SRM 2711a, NIST)의 총 우라늄 정확도 평가 결과, Modified ASTM C1345-96(93.01%) > EPA-3052(52.46%) > ISO 11466(35.40%) > Modified ISO 11466(34.54%) > EPA-3051A(33.11%) > EPA-3051(28.24%) 순으로 정확도가 나타났다(Fig. 2). 또한 분해 용액에 따른 산분해 방법 별 평균 측정값을 비교해 보았다. HNO₃을 사용한 방법에서는 토양시료(Soil-a, Soil-b, Soil-c) 전반에 걸쳐 Modified ISO 11466 방법(환류냉각분해)이 US EPA-3051 방법(microwave 분해) 보다 평균 측정값이 약 5.22~15.50% 높게 나타났다. 왕수(HNO₃:HCl, 1:3)를 사용한 방법에서

Table 5. Analytical results of total uranium content in soil according to the various pre-treatment methods

Sample	ASTM C1345-96	Park C. S. method	Modified ASTM C1345-96	ASTM C1345-96	Park C. S. method	Modified ASTM C1345-96
	U (mg/kg)	U (mg/kg)	U (mg/kg)	z-value	z-value	z-value
Soil-1	0.80	2.28	2.70	0.66	0.49	0.41
Soil-2	0.49	0.79	1.03	0.82	1.09	1.04
Soil-3	0.55	3.79	3.55	0.79	0.11	0.09
Soil-4	0.78	1.43	1.67	0.67	0.83	0.80
Soil-5	3.09	6.62	5.95	0.59	1.23	0.82
Soil-6	0.85	1.57	1.75	0.63	0.77	0.76
Soil-7	0.78	1.14	2.00	0.66	0.95	0.67
Soil-8	0.46	0.71	0.75	0.84	1.12	1.14
Soil-9	3.76	5.29	3.77	0.96	0.70	0.01
Soil-10	1.27	1.47	1.92	0.40	0.81	0.70
Soil-11	0.62	1.43	1.86	0.75	0.83	0.72
Soil-12	0.15	0.28	0.26	1.01	1.29	1.33
Soil-13	1.48	5.39	5.86	0.28	0.74	0.78
Soil-14	3.67	6.36	7.64	0.91	1.12	1.45
Soil-15	1.22	2.16	2.27	0.42	0.54	0.57
Soil-16	1.02	2.02	2.35	0.53	0.60	0.54
Soil-17	1.67	3.90	4.08	0.18	0.15	0.11
Soil-18	0.80	2.55	2.75	0.66	0.39	0.39
Soil-19	1.43	2.39	2.74	0.31	0.45	0.39
Soil-20	1.30	2.89	2.23	0.38	0.25	0.58
Soil-21	4.38	6.19	7.83	1.30	1.05	1.52
Soil-22	6.99	7.86	9.48	2.72	1.72	2.14
Soil-23	2.65	5.54	6.59	0.35	0.80	1.05
Soil-24	3.73	6.56	6.82	0.94	1.20	1.14
Soil-25	1.54	1.62	1.82	0.25	0.76	0.74
Soil-26	6.52	9.45	8.76	2.46	2.35	1.87
Average	2.00	3.53	3.79			
Standard deviation	1.84	2.52	2.66			
Dispersion	3.37	6.36	7.07			

Significance level: 0.05 Z critical: 2.84

Table 6. Statistical results of one-way ANOVA test

Case of change	SS ^a	Df ^b	MS ^c	F-ratio	P-value	F critical
Treatment	48.41	2	24.20	4.322	0.017	3.119
Error (within diet)	420.01	75	5.60			
Total	468.42	77				

^aSum of square ^bDegree of freedom ^cMean square

는 ISO 11466 방법(환류냉각분해)이 US EPA-3051A (microwave 분해) 보다 약 4.47~14.93%가 높았으며, 혼합산(HF, HNO₃, H₂O₂)을 사용하는 방법에서는 Modified ASTM C1345-96 방법(hot plate 분해)이 US EPA-3052 방법(microwave 분해) 보다 약 29.92~42.81%가 높은 것

으로 나타났다. Modified ASTM C1345-96 방법을 여타 비교 대상 분해 방법과 비교해 보면, 전반적으로 약 10.98~44.47% 정도 높은 평균 측정값을 나타내었다. 이는 토양의 악티늄 계열 물질들이 HF에 의해서 분해가 촉진 되었다고 해석될 수 있으며, 동일한 분해 용액을 사용하

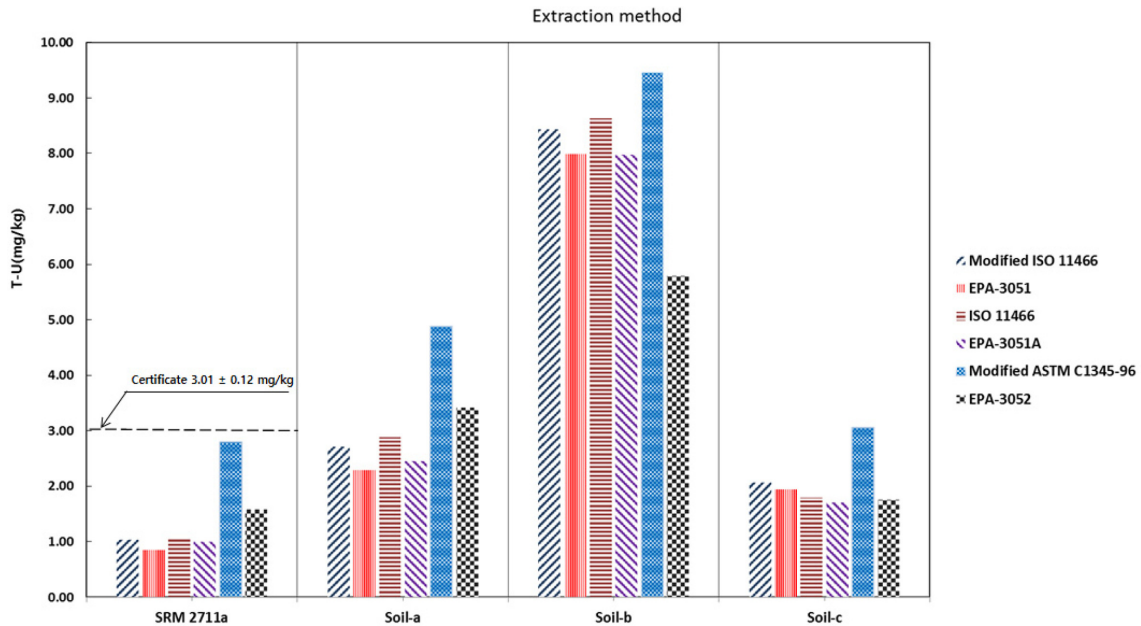


Fig. 2. Comparison of analytical results of total uranium in soil according to the various digestion method using SRM 2711a and field soil having different organic content (soil-a: 1.6%, soil-b: 5.8%, soil-c: 10.6%).

Table 7. Comparison of total uranium content and precision according to the various digestion methods

Extraction method	Sample	SRM 2711a			Soil-a		Soil-b		Soil-c		
		Digestion solutions	Average (mg/kg)	Accuracy (%)	Precision (%)	Average (mg/kg)	Precision (%)	Average (mg/kg)	Precision (%)	Average (mg/kg)	Precision (%)
Modified ISO 11466	HNO ₃		1.04	34.54	7.02	2.71	5.02	8.43	4.75	2.06	1.99
EPA-3051			0.85	28.24	7.90	2.29	4.56	7.99	2.99	1.94	4.10
ISO 11466	Aqua regia (HNO ₃ :HCl, 1:3)		1.07	35.40	5.99	2.88	2.56	8.63	2.35	1.79	7.03
EPA-3051A			1.00	33.11	6.85	2.45	3.57	7.97	3.31	1.71	1.77
Modified ASTM C1345-96	HF, HNO ₃ , H ₂ O ₂		2.80	93.01	2.65	4.88	2.69	9.47	3.32	3.06	2.55
EPA-3052			1.58	52.46	4.23	3.42	5.67	5.79	10.25	1.75	6.21

는 US EPA-3052 방법과 비교하는 경우에는 microwave 분해 방식에서 발생하는 미분해 현상으로 인하여(Jurečič et al., 2014) hot plate 방식의 분해 효율이 보다 높게 나타난 것으로 해석될 수 있다. 토양 시료와 같이 매질이 복잡한 시료를 HF 및 HNO₃ 등 혼합산을 이용하여 microwave 방법으로 완전하게 분해하기 위해서는 시료량을 0.5 g 미만으로 하고 HF 용액을 최소 3 mL 이상 가한 후 최소 80분의 분해 시간을 적용해야 효과적으로 토양을 분해할 수 있는 것으로 보고되고 있다(Kim et al., 2012). 그러나 본 연구에서 EPA-3052 방법으로 토양인증표준물질(SRM 2711a, NIST)을 80분 동안 분해하여 측정된 값은 15분 동안 분해하여 측정된 값 보다 회수율

측면에서 높은 효율을 나타내지 않았다(Table 8). 토양 유기물함량의 관점에서 방법별 추출효율을 평가해 보면 유기물함량이 1.6%, 5.5%인 토양의 경우 토양인증표준물질(SRM 2711a, NIST)의 회수율과 동일하게 Modified ASTM C1345-96 > EPA-3052 > ISO 11466 > Modified ISO 11466 > EPA-3051A > EPA-3051 방법 순으로 높은 추출 효율을 보였으며, 유기물함량이 10.6%인 토양의 경우는 Modified ASTM C1345-96 > Modified ISO 11466 > EPA-3051 > ISO 11466 > EPA-3052 > EPA-3051A 방법 순으로 앞선 결과와 일부 상이하게 나타났다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 토양의 유기물함량과 상관없이 공통적으로 Modified ASTM C1345-96 방법이 총 우라늄에

Table 8. Comparison of total uranium content according to microwave digestion time

Sample	EPA-3052 (Microwave)	
	15 min digestion (mg/kg)	80 min digestion (mg/kg)
NIST 2711a-1	1.48	1.46
NIST 2711a-2	1.63	1.52
NIST 2711a-3	1.50	1.44
NIST 2711a-4	1.58	1.56
NIST 2711a-5	1.53	1.38
NIST 2711a-6	1.62	1.53
NIST 2711a-7	1.65	1.40
NIST 2711a-8	1.64	1.52
Average (mg/kg)	1.58	1.48
Precision (%)	4.23	4.37
Accuracy (%)	52.46	49.04

대한 가장 높은 추출효율을 나타냈다.

4. 결 론

본 연구의 목적은 토양 중 우라늄에 대한 지속적인 모니터링에 활용 가능하고 다량의 토양 시료를 분석함에 있어 보다 효율적으로 적용될 수 있는 표준시험 방법을 설정하는 것에 있다. 토양 내 우라늄을 측정하는 방법으로는 비파괴 방식으로 바로 측정할 수 있는 γ -spectrometry, Neutron activation analysis(NAA) 방법이 있으나 총 우라늄의 99.284%를 차지하는 U^{238} 의 경우 γ 선을 발생시키지 않아 직접적인 적용에 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 일반 무기분석 실험실에서 범용적으로 사용되는 ICP-MS를 이용하여 토양의 총 우라늄을 분석하는 방법을 제안하였으며 기반이 된 방법은 미국의 단체표준인 재료시험협회(ASTM) C1345-96 방법이다. 본 연구에서는 ASTM C1345-96 방법에서 규정하고 있는 고온회화로 ($650^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$, 4시간 처리) 가열 과정을 생략하고 분해시간 2~3일을 7시간으로 단축된 방법("Modified ASTM C1345-96 방법"이라 함)을 제안하고 이에 대한 유효성 확인 시험을 1, 2단계에 걸쳐 수행하였다. 1 단계 유효성 확인 시험은 본 연구에서 제안한 Modified ASTM C1345-96 방법과 기존 ASTM C1345-96 방법 그리고 전형적인 혼합 산분해 방식인 Park C. S. method에 따라 분석된 토양 중 총 우라늄 함량을 비교하는 것이며, 그 결과 Modified ASTM C1345-96 방법과 Park C. S. method는 26개 토양 시료의 평균값 간에 유의한 차이가 없었으나 ASTM C1345-96 방법과는 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다. 또한 기존 ASTM C1345-96 방법에 따

라 분석된 값보다 약 1.8배 높게 나타났다. Modified ASTM C1345-96 방법의 경우 기존 ASTM C1345-96 방법에 규정되어 있는 고온 회화로 처리 과정을 생략하였고 분해시간을 과감히 단축했음에도 분해 효율은 ASTM C1345-96 방법 보다 우수하고 Park C. S. method(분해 시간 24시간)와 동등한 수준을 나타냈다. 2 단계 유효성 확인 시험은 토양인증표준물질(SRM 2711a, NIST)과 유기물함량의 수준이 현저히 다른 토양 시료 3점에 대하여 Modified ASTM C1345-96 방법 및 1 단계 유효성 확인 시험에 검토 되지 않은 여타 다양한 산분해 방법(ISO 11466, Modified ISO 11466, US EPA-3051, US EPA-3051A, US EPA-3052)을 적용하여 총 우라늄을 정량하여 비교하였다. 토양인증표준물질(SRM 2711a, NIST)에 대한 총 우라늄 정확도 평가 결과, Modified ASTM C1345-96(93.01%) > EPA-3052(52.46%) > ISO 11466(35.40%) > Modified ISO 11466(34.54%) > EPA-3051A(33.11%) > EPA-3051(28.24%) 순으로 나타나 Modified ASTM C1345-96 방법이 여타 산분해 전처리 방법 보다 가장 정확도가 높은 것으로 평가되었다. 토양 유기물함량이 상이한 3점의 토양에서도 전반적으로 약 11~45% 정도 높은 평균 측정값을 나타내어 Modified ASTM C1345-96 방법이 유기물함량과 상관없이 토양 중 총 우라늄 추출 효율이 가장 우수한 것으로 나타났다.

사 사

이 연구는 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다(2015-02-02-071).

References

- ASTM (American Society for Testing and Materials), 2001, Standard Test Method for Analysis of Total and Isotopic Uranium and Total Thorium in Soils by Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry, ASTM Standard C1345-96.
- Barrett, C.A., Chouyyok, W., Speakman, R.J., Olsen, K.B., and Addleman, R.S., 2017, Rapid extraction and assay of uranium from environmental surface samples, *Talanta*, **173**, 69-78.
- Bartova, H., Kucera, J., Musilek, L., Trojek, T., and Gregorova, E., 2017, Determination of U, Th and K in bricks by gamma-ray spectrometry, X-ray fluorescence analysis and neutron activation analysis, *Radiat. Phys. and Chemist.*, **140**, 161-166.
- Bigalke, M., Schwab, L., Rehmus, A., Tondo P., and Flisch, M., 2018, Uranium in agricultural soils and drinking water wells on the swiss plateau, *Environ. Pollu.*, **233**, 943-951.
- Dirican, A. and Sahin, M., 2016, Comparison of acid leaching and fusion techniques to determine uranium in soil samples by alpha spectrometry, *Appl. Radia. and Isoto.*, **109**, 189-192.
- Favas, P.J.C. and Pratas, J., 2014, Uranium bioavailability and environmental risk assessment in soils contaminated by mining, *Jer. proce.*, **9**, 43-46.
- Frances, F.S., Pacheco, E.G., Grana. A.M., Rojo, P.A., Zarza, C.A., and Sanchez, A.G., 2018, Concentration of uranium in the soils of the west of spain, *Environ. Pollut.*, **236**, 1-11.
- ISO (International Standardization Organization), 1995, Soil quality-extraction of trace elements soluble in aqua regia, ISO standard 11466.
- ISO (International Standardization Organization), 2005a, Measurement of radioactivity in the environment soil, part 1: general guidelines and definitions, ISO standard 18589-1.
- ISO (International Standardization Organization), 2005b, Certification of reference materials-general and statistical principles, ISO standard guide 35.
- Jurečič, S., Benedik, L., Planinsek, P., Necemer, M., Kump, P., and Pilhlar, B., 2014, Analysis of uranium in the insoluble residues after decomposition of soil samples by various techniques, *Appl. Radia. and Isoto.*, **87**, 61-65.
- Kim, C.J., Cho, Y.H., Chae, J.S., and Yun, J.Y., 2012, Efficient sample digestion method determination in soil using microwave digestion for alpha spectrometry, *Radiat. Protect.*, **37**(4), 213-218.
- KMOE (Korean Ministry of Environment), 2015, Guideline for Drinking Water, Notification, No.2015-214, Republic of Korea.
- Landsberger, S. and Kapsimalis, R., 2013, Comparison of neutron activation analysis techniques for the determination of uranium concentrations in geological and environmental materials, *Environ. Radioactiv.*, **117**, 41-44.
- Lee, H.W., Lim, J.M., Lee, H., Park, J.Y., Jang, M., and Lee, J.H., 2018, Study on the determination methods of the natural radionuclides (^{238}U , ^{232}Th) in building materials and processed living products, *Analy. Sci. Techn.*, **31**(3), 149-160.
- Mantero, J., Lehitane, M., Hurtado, S., and Garcia-Tenorio, R., 2010, Radioanalytical determination of actinoids in refractory matrices by alkali fusion, *Radio. Nucl. Chem.*, **286**, 557-563.
- Mccormick, A., 1992, Thermal-ionization mass spectrometry for small sample analysis of uranium and plutonium, *Appl. Radial. Isol.*, **43**, 271-278.
- Park, C.S., Shin, H.S., Oh, H., Moon, J.H., Cho, H., and Cheong, C.S., 2012, Determination of trace elements in geological reference materials G-3, GSP-2 and SGD-1 a by low-dilution glass bead digestion and icp-ms, *Geostand. and Geoanalyti. Resear.*, **37**, 361-368.
- Park, J.Y., Lim, J.M., Lee, H.W., and Lee, W., 2018, Establishing of a rapid analytical method uranium isotopic ratios for environmental monitoring around nuclear facilities, *Analy. Sci. Techn.*, **31**(3), 134-142.
- Park, S.I., and Oh, T.H., 2010, The application of analysis of variance (ANOVA), *Vet. Clin.*, **27**(1), 71-78.
- Rodriguez, P.B., Tome, F.V., and Lozano, J.C., 2001, Concerning the low uranium and thorium yields in the electrodeposition process of soil and sediment analyses, *Appl. Radia. Isotop.*, **54**, 29-33.
- Saleh, I.H. and Abdel-Halim, A.A., 2016, Determination of depleted uranium using a high-resolution gamma-ray spectrometer and its applications in soil and sediments, *Taib. Univer. Scien.*, **10**, 205-211.
- United nations scientific committee on the effects of atomic radiation (UNSCEAR), 2000, Sources and effects of ionizing radiation, report, united nations, new work.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1994, Synthetic Leaching Procedure, SW-846 : Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, EPA method 3051.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1996, Synthetic Leaching Procedure, SW-846 : Test Methods for Evaluating Solid Waste Protection Physical/Chemical Methods, EPA method 3052.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2007, Synthetic Leaching Procedure, SW-846 : Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, EPA method 3051A.