

동위원소희석 유도결합플라스마질량분석법에 의한 수질분석용 양이온합성수 표준물질중의 미량원소의 인증

서정기[†] · 우진춘 · 임영란 · 이상학*

한국표준과학연구원 물질량표준부 무기분석그룹, 경북대학교 자연과학대학 화학과*

Determination of Trace Elements in Candidate Synthetic Water Reference Materials by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Jung-Kee Suh[†], Jin Chun Woo, Young Ran Lim, Sang Hak Lee

Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation, Korea Research Institute of
Standards and Science, P.O. Box 102, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

Isotope dilution mass spectrometry (IDMS) was applied to the determination of Pb, Cd, Cu, Zn, Fe and Cr in candidate reference materials of synthetic water. In the case of Cu, Zn, Fe and Cr measurement, all data were obtained at *medium resolution* mode ($m/\Delta m = 3000$) of double focusing sector field high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP/MS). For Pb, Cd isotope ratios were obtained at low *resolution mode* ($m/\Delta m = 300$). This paper describes an attempt to obtain an SI-traceable value for the concentration of trace elements in candidate reference materials of synthetic water. The International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (VIM) definition of traceability requires 'stated uncertainties'. Because a primary method of measurement (IDMS) is used, an attempt was made to make these 'stated uncertainties' as detailed as possible, thereby using the International Organization for Standardization (ISO) guides. All the possible sources of uncertainty are taken into account, based on the parameters in general IDMS equation.

Key words: IDMS, HR-ICP/MS, Traceability, Uncertainty, Candidate reference materials of synthetic water, Pb, Cd, Cu, Zn, Fe, Cr

1. 서 론

동위원소희석질량분석법(Isotope Dilution Mass Spectrometry, IDMS)은 측정결과의 불확도(uncertainty)가 매우 작은 값을 지닌다는 관점에서 화학측정에 있어서 독특한 분석법이다.¹⁻²⁾ 이 방법은 국제도량형위원회의 물질량자문위원회(consultative committee for the quantity of material, CCQM)에 의해 화학분석에 있어서 최 상위분석법(primary method)으로서 인식되고 있다.³⁾ 한편, 추적성(traceability)라는 용어가 분석화학분야에서 전 세계적으로 중요하게 논의되고 있다.⁴⁾ 추적성에 관한 정의는 “측정 불확도가 명시되어 있으

며, 국제간의 기준과 서로 계속 연결된 고리를 통해 비교함으로써 상호 연관지을 수 있는 측정결과의 성질이나 표준값을 말한다”. 이 경우의 표준값은 SI단위를 지니며 SI-traceable하다고 말한다. 이러한 의미는 결과값이 시간이나 장소에 상관없이 일정한 값을 지님을 의미한다. 물질량에 관해 추적성의 확립에 대한 필요성이 더욱 더 많이 인식되고 있으며, 이러한 인식은 주로 보건 및 환경시료 분석결과를 상호비교 해야할 필요성 때문에 나타났다. 물질량에 대한 추적성 체계를 어떻게 구축할 것인가 하는 일은 국제적인 논의가 진행중이다.⁵⁾

한편, 음용수, 바닷물 및 폐수시료와 같은 자연수중의 미량원소를 분석하는 분야에 있어서 유도결합플라스마질량분석법(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS)는 가장 감도가 좋으며 정확한

[†]Corresponding author. E-mail : jksuh@kriss.re.kr

분석을 할 수 있는 방법으로 인정되고 있다.⁶⁾ 여러 규제기관에서도 자연수의 수질을 측정하는 방법으로 ICP-MS방법을 채택하고 있다. 물 중의 ng/g이하 수준의 미량원소를 쉽게 검출할 수 있는 ICP-MS기술의 발전은 물 분석분야에 많은 영향을 미치게 되었다. 이러한 예로서 미 국립환경보호국(EPA)에서 최근 ICP-MS에 의한 지하수, 표면수 및 음용수에 대한 분석절차서(Method 200.8)를 발간하였으며 이것이 여러 기관에서 급속히 수용되고 있다.

이상으로부터 IDMS방법을 적용한 ICP-MS에 의한 미량원소의 분석이 최 상위 분석법이라는 점과 SI-추적성을 확립한다는 관점에서 매우 중요한 의미가 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 2001년도 한국표준과학연구원에서 제조한 예비합성수 표준물질(candidate reference material of synthetic water) 중의 Pb, Cd, Cu, Zn, Fe, Cr 성분을 동위원소 희석 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ID-ICP/MS)에 의해 인증하였다. ID-ICP/MS방법의 적용에서 특히 분자 이온의 간섭이 심한 Cu, Zn, Fe, Cr의 경우 고 분해능 질량 분석기인 magnetic sector type의 질량 분석기에서 분해능을 높여 측정함으로써 여러 가지 간섭요인을 제거할 수 있음을 보여주고 있다. 각 원소의 인증 값에 대한 측정 불확도(uncertainty)의 계산은 ISO/GUM⁷⁾ 및 EURACHEM guide⁸⁾에 따라 모든 가능한 불확도의 요인을 고려하여 합산 불확도(combined uncertainty)와 확장 불확도(expanded uncertainty)를 나타내었다.

2. 실험

2.1. 기기

본 시험에서 사용한 기기는 Finnigan ELEMENT HR-ICP-MS(Finnigan MAT, Bremen, Germany)이며, 시료 주입 부분은 Fassel torch와 double pass Scott-type spray chamber를 장착하였으며, Gilson Minipuls peristaltic pump와 Meinhard-type concentric glass nebulizer를 사용하여 시료를 주입하였다. 기기의 분해능은 분석하는 성분에 따라 달리 하였으며, Pb, Cd 경우는 low resolution mode(R=300)에서 분석하였다. 분광 간섭의 성분이 많은 Cu, Zn, Fe, Cr의 분석에서는 프라스마 자체에서 생성되는 ArC, ArO등의 간섭 때문에 medium resolution mode(R=3,000)에서 분석

Table 1. Typical operating conditions for ICP-MS measurement

Parameter	Value (unit)		Unit
	Medium(m/ Δm)	low(m/ Δm)	
Resolution Mode	Medium(m/ Δm)=3,000)	low(m/ Δm)=300)	
Focus offset	65.64	65.4	
UaUb	0.630	0.65	%
Cool gas	13.27	13.2	L/min
Aux gas	0.80	0.72	L/min
Sample gas	1.142	0.89	L/min
Additional 1	0.000	0	L/min
Plasma power	1300	1300	Watt
Extraction	-1920	-1950	V
Focus	-840	-1000	V
X-Deflection	-11	-7.82	V
Y-DeFlection	-0.00	0.58	V
Shape	131.00	122	V
Rotation quadrupol 1	1.00	3.45	V
Rotation quadrupol 2	15.07	3.87	V
Focus quadrupol 1	1.54	-2.38	V
Focus quadrupol 2	-7.15	-3.59	V
MATSUDA-Plate	133.65	133.91	V
SEM-Deflection	-100.00	-193.8	V
SEM	2005	1901.0	V
Measuread elements	Cu, Zn, Fe, Cr	Pb, Cd	

을 수행하였다. Tunning작업은 약 1 ppb의 Co, In과 U를 포함하고 있는 tuning용액을 사용하여 이들의 감도와 안정도가 최대 값이 나올 수 있도록 이온 렌즈 부분의 전압의 설정과 플라즈마 기체 유량을 조절하였다. 일반적으로 low resolution mode(R=300)에서 최적 조건에서 감도는 약 60,000 cps Co, 120,000 cps In, 300,000 cps U를 나타냈다. Sampler와 skimmer는 Pb를 제외한 전 원소에 대해 모두 Pt재질의 cone를 사용하였다. Pb의 분석의 경우는 Cu재질의 sampler와 skimmer를 사용하였다. 본 실험에 사용된 ICP-MS의 최적조건을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 시약 및 재료

모든 실험에서 사용한 질산은 동우반도체(Dongwoo Pure Chemicals, Iksan, Korea)의 전자 급 시약을 다시 상온 증류장치(sub-boiling distillation)를 이용하여 정제한 후 사용하였다. Sub-boiling distillation을 하지 않을 경우, 미량 성분의 Pb성분이 확인되었다. 질량 차별 효과⁹⁾(mass bias effect)를 보정하기 위한 동위원소 비율 표준 물질(isotopic standard)의 조성과 불확도 값

Table 2. Isotopic standard used for mass discrimination correction

Element	Isotope	Abundance (%)	Producer
Pb (Natural isotopic standard)	²⁰⁴ Pb	1.4245	NBS SRM 981
	²⁰⁶ Pb	24.1447	
	²⁰⁷ Pb	22.0827	
	²⁰⁸ Pb	52.3481	
Pb (Equal atomic isotopic standard)	²⁰⁴ Pb	1.0912±0.0012	NBS SRM 982
	²⁰⁶ Pb	40.0890±0.0072	
	²⁰⁷ Pb	18.7244±0.0023	
	²⁰⁸ Pb	40.0954±0.0077	
Cr	⁵⁰ Cr	4.345±0.009	NBS SRM 979 (Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O)
	⁵² Cr	83.789±0.012	
	⁵³ Cr	9.501±0.011	
	⁵⁴ Cr	2.365±0.005	
	⁵⁰ Cr/ ⁵² Cr	0.05186±0.00010	
	⁵³ Cr/ ⁵² Cr	0.11339±0.00015	
Cu	⁶³ Cu	69.174±0.020	NBS SRM 976, Cu metal
	⁶⁵ Cu	30.826±0.020	
	⁶³ Cu/ ⁶⁵ Cu	2.2440±0.0021	
Fe	⁵⁴ Fe	5.845±0.023	IRMM-16 (Geel, Belgium)
	⁵⁶ Fe	91.754±0.024	
	⁵⁷ Fe	2.1191±0.006	
	⁵⁸ Fe	0.2819±0.002	
	⁵⁴ Fe/ ⁵⁶ Fe	0.06370±0.00027	
	⁵⁷ Fe/ ⁵⁶ Fe	0.023096±0.000072	
	⁵⁸ Fe/ ⁵⁶ Fe	0.003071±0.000029	

및 구입처를 Table 2에 요약하였다. 또한 농축 동위원소(enriched spike isotopic)의 조성 및 구입처를 Table 3에 요약하였다.

2.3. 양이온 합성수의 제조

본 실험에서 분석할 양이온 분석용 합성수 표준물질의 조성을 요약하여 Table 4에 나타내었다. 이들의 조성은 자연수의 매질 성분과 수질환경보전법의 오염물질의 배출허용기준 및 먹는물 관리법에서의 먹는물 수질 기준 등을 고려하여 양이온 합성수 CRM의 제조 목표 농도를 결정하였다. 중량법에 의해 제조한 각 성분의 저장용 표준용액(stock solution)을 희석하여 목표농도가 되도록 제조하였다. 각 200 g씩 소분된 합성수 CRM은 모두 198개이다. 이들 중 10개의 시료를 무작위로 취해 IDMS방법으로 분석하였다.

2.4. 분자이온(molecular ions)의 간섭과 측정동위원소의 선택

IDMS을 적용하기 위해서는 농축동위원소(enriched

Table 3. Enriched isotopic standards used for double spike IDMS

Element	Isotope	Abundance (%)	Producer
²⁰⁶ Pb	²⁰⁴ Pb	0.0	NIST SRM991
	²⁰⁶ Pb	0.99979	
	²⁰⁷ Pb	0.00008±0.00001	
	²⁰⁸ Pb	0.00013±0.00001	
¹¹¹ Cd	¹⁰⁶ Cd	0.01	U.S. Services Inc
	¹⁰⁸ Cd	0.01	
	¹¹⁰ Cd	0.31	
	¹¹¹ Cd	96.31±0.3	
	¹¹² Cd	1.95	
	¹¹³ Cd	0.496	
	¹¹⁴ Cd	0.82	
⁶⁵ Cu	⁶³ Cu	0.3	U.S. Services Inc.
	⁶⁵ Cu	99.7±0.1	
⁶⁸ Zn	⁶⁴ Zn	0.95	U.S. Services Inc.
	⁶⁶ Zn	0.76	
	⁶⁷ Zn	0.37	
	⁶⁸ Zn	97.9±0.5	
	⁷⁰ Zn	0.02	
⁵⁷ Fe	⁵⁴ Fe	-	U.S. Services Inc.
	⁵⁶ Fe	2.40	
	⁵⁷ Fe	95.20	
	⁵⁸ Fe	2.40	
⁵³ Cr	⁵⁰ Cr	0.03	U.S. Services Inc.
	⁵² Cr	1.85	
	⁵³ Cr	98.0±0.1	
	⁵⁴ Cr	0.12	

Table 4. Compositions of the candidate reference material of synthetic water

Elements	Concentration (µg/kg)		
	Target value	Preparation value	
Matrix	Ca	30,000	30,100
	Mg	10,000	10,000
	K	5,000	4,800
	Na	20,000	20,300
Analyte	As	30	30.374
	Cd	5	5.133
	Cr	20	19.986
	Cu	30	30.552
	Fe	120	122.081
	Pb	30	30.685
Zn	70	74.351	
Acid(HNO ₃)	0.5 mol/kg		

isotope)와 또 다른 하나의 동위원소인 기준동위원소(reference isotope)을 선택하여야 한다. 이때 간섭이온

Table 5. Summary the major interference ions originating from sample matrix and plasma gases during using ICP-MS

Element	Isotope (exact mass, amu)		Molecular ion interferences (exact mass, amu)			
Pb	²⁰⁴ Pb (203.97304)	¹⁶⁴ Dy ⁴⁰ Ar (203.89156)	¹⁶⁴ Er ⁴⁰ Ar (203.89159)	¹⁸⁸ Os ¹⁶ O (203.95076)	²⁰⁴ Hg (203.97348)	
	²⁰⁶ Pb (205.97446)	¹⁶⁶ Er ⁴⁰ Ar (205.89269)	¹⁹⁰ Os ¹⁶ O (205.95337)			
	²⁰⁷ Pb (206.16994)	¹⁶⁷ Er ⁴⁰ Ar (206.89444)	¹⁹¹ Ir ¹⁶ O (206.95551)	¹⁸⁹ Os ¹⁸ O (206.95732)		
	²⁰⁸ Pb (207.97664)	¹⁶⁸ Er ⁴⁰ Ar (207.89476)	¹⁶⁸ Yb ⁴⁰ Ar (207.89629)	¹⁹² Pt ¹⁶ O (207.95596)	¹⁹² Os ¹⁶ O (207.95640)	
Cd	¹⁰⁶ Cd (105.90646)	⁶⁶ Zn ⁴⁰ Ar (105.88842)	¹⁰⁶ Pd (105.90348)	⁹⁰ Zr ¹⁶ O (105.89962)	⁸⁸ Sr ¹⁸ O (105.90474)	
	¹⁰⁸ Cd (107.90419)	⁶⁸ Zn ⁴⁰ Ar (107.88723)	⁹² Zr ¹⁶ O (107.89995)	⁹² Mo ¹⁶ O (107.90172)	¹⁰⁸ Pd (107.90387)	
	¹¹⁰ Cd (109.90301)	¹¹⁰ Pd (109.90517)	⁷⁰ Ge ⁴⁰ Ar (108.88663)	⁷⁰ Zn ⁴⁰ Ar (109.88770)	⁹⁴ Mo ¹⁶ O (109.90000)	
	¹¹¹ Cd (110.90418)	⁷¹ Ga ⁴⁰ Ar (110.88708)	⁷⁵ As ³⁶ Ar (110.88915)	⁹⁵ Mo ¹⁶ O (110.90075)	⁹³ Nb ¹⁸ O (110.90554)	
	¹¹² Cd (111.90276)	⁷² Ge ⁴⁰ Ar (111.88446)	⁹⁶ Mo ¹⁶ O (111.89959)	⁹⁶ Ru ¹⁶ O (111.90251)	¹¹² Sn (11.90482)	
	¹¹³ Cd (112.90440)	¹¹³ In (112.90406)	⁷³ Ge ⁴⁰ Ar (112.88584)	⁹⁷ Mo ¹⁶ O (112.90093)		
	¹¹⁴ Cd (113.90336)	¹¹⁴ Sn (113.90278)	⁷⁴ Ge ⁴⁰ Ar (113.88356)	⁷⁴ Se ⁴⁰ Ar (113.88486)	⁹⁸ Ru ¹⁶ O (113.90020)	⁹⁸ Mo ¹⁶ O (113.90032)
	¹¹⁶ Cd (115.90476)	¹¹⁶ Sn (115.90174)	⁷⁶ Se ⁴⁰ Ar (115.88159)	⁷⁶ Ge ⁴⁰ Ar (115.88378)	¹⁰⁰ Mo ¹⁶ O (115.90238)	²³² Th ⁺⁺ (116.01903)
Cu	⁶³ Cu (62.92960)	⁴⁷ Ti ¹⁶ O (62.94667)	²⁷ Al ³⁶ Ar (62.94909)	²³ Na ⁴⁰ Ar (62.95215)	²⁵ Mg ³⁸ Ar (62.94857)	²³ Na ²³ Na ¹⁶ O ¹ H (62.98228)
	⁶⁵ Cu (64.92779)	⁴⁹ Ti ¹⁶ O (64.94278)	²⁵ Mg ⁴⁰ Ar (64.94882)	²³ Na ²³ Na ¹⁸ O ¹ H (64.98653)		
Zn	⁶⁴ Zn (63.92915)	⁶⁴ Ni (63.92797)	⁴⁸ Ti ¹⁶ O (63.94286)	²⁴ Mg ⁴⁰ Ar (63.94742)	⁴⁸ Ca ¹⁶ O (63.94744)	
	⁶⁶ Zn (65.92604)	⁵⁰ Ti ¹⁶ O (65.93970)	⁵⁰ Cr ¹⁶ O (65.94096)	²⁶ Mg ⁴⁰ Ar (65.94498)		
	⁶⁷ Zn (66.92713)	⁵¹ V ¹⁶ O (66.93887)	³¹ P ³⁶ Ar (66.94131)	²⁷ Al ⁴⁰ Ar (66.94392)		
	⁶⁸ Zn (67.92485)	⁵² Cr ¹⁶ O (67.93542)	²⁸ Si ⁴⁰ Ar (67.93931)	³² S ³⁶ Ar (67.93962)		
	⁷⁰ Zn (69.92532)	⁷⁰ Ge (69.92425)	⁵⁴ Cr ¹⁶ O (69.93379)	⁵⁴ Fe ¹⁶ O (69.93452)	³⁰ Si ⁴⁰ Ar (69.93615)	⁵² Cr ¹⁸ O (69.93967)

을 잘 고려하여야 하며, Pb, Cd, Cu, Zn의 경우 가능한 간섭이온들을 질량값과 함께 Table 5에 나타내었으며, Fe, Cr의 경우 Table 6에 요약하여 나타내었다.¹⁰⁾ 고 분해능 유도결합플라즈마질량분석기(High Resolution-

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, HR-ICP/MS)는 분해능이 약 3000-10,000정도이며 대부분이 경우 간섭이온을 분석성분으로부터 분리할 수 있다. 그러나, 분해능을 높일 경우 감도가 크게 감소한다.

Table 6. Summary the major interference ions originating from sample matrix and plasma gases during using ICP-MS

Element	Isotope (exact mass, amu)		Molecular ion interferences (exact mass, amu)			
Fe	⁵⁴ Fe (53.93961)	⁵⁴ Cr (5393888)	¹⁰⁷ Ag ⁺⁺ (53.45255)	³⁸ Ar ¹⁶ O (53.95764)		
	⁵⁶ Fe (55.93494)	⁴⁰ Ar ¹⁶ O (55.95729)	⁴⁰ Ca ¹⁶ O (55.95750)	¹¹¹ Cd ⁺⁺ (55.45209)		
	⁵⁷ Fe (56.93540)	⁴⁰ Ar ¹⁷ O (56.96151)	⁴⁰ Ca ¹⁷ O (56.96172)	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ¹ H (56.96512)		
	⁵⁸ Fe (57.93328)	⁵⁸ Ni (57.93535)	⁴² Ca ¹⁶ O (57.95353)	⁴⁰ Ca ¹⁸ O (57.96175)	⁴⁰ Ar ¹⁸ O (57.96154)	
Cr	⁵⁰ Cr (49.94605)	⁵⁰ Ti (49.94479)	⁵⁰ V (49.94761)			
	⁵² Cr (51.940512)	⁴⁰ Ar ¹² C (51.96238)	³⁶ Ar ¹⁶ O (51.96246)	¹⁰⁴ Ru ⁺⁺ (51.95271)	¹⁰⁴ Pd ⁺⁺ (51.95201)	
	⁵³ Cr (52.940654)	³⁷ Cl ¹⁸ O (52.96081)	⁴⁰ Ar ¹³ C (52.96573)	¹⁸ Cl ³⁵ O (52.96801)	³⁶ Ar ¹⁶ O ¹ H (52.97029)	¹⁰⁶ Cd ⁺⁺ (52.95323)
	⁵⁴ Cr (53.93888)	¹⁰⁷ Ag ⁺⁺ (53.45255)	⁵⁴ Fe (53.93961)	¹⁰⁸ Cd ⁺⁺ (53.95210)		

일반적으로 분해능을 10,000으로 증가시킬 경우 분해능이 300에서의 감도의 약 1%수준으로 떨어진다.¹¹⁾ 따라서 감도와 간섭이온을 고려하여 분석동위원소와 분해능을 선택하여야 한다.

먼저 Pb의 경우 4개의 동위원소 모두가 대부분이 희토류 원소의 산화물이나 Ar과의 분자이온의 생성에 의해 방해받을 수 있다. 그러므로 희토류 원소를 포함하고 있지 않은 합성수 시료에서는 저 분해능(R=m/Δm=300)에서도 분자이온의 생성에 의한 간섭을 받지 않는다. ²⁰⁶Pb를 농축동위원소로 ²⁰⁸Pb를 기준동위원소로 선택하여 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb의 비율을 저 분해능 R=m/Δm=300에서 측정하여 IMDS를 적용하였다.

Cd의 경우는 8개의 동위원소가 존재한다. 시료에 포함된 Zn 이외에는 크게 간섭의 원인을 제공하지 못한다. 따라서 ¹¹¹Cd 농축동위원소와 ¹¹²Cd를 기준동위원소로 선택하여 ¹¹²Cd/¹¹¹Cd의 비율을 R=300에서 측정하여 IMDS를 적용하였다. Cu의 경우 2개의 동위원소 모두가 시료의 매질성분인 Na, Mg에 의해 방해받을 수 있다. Zn의 5개의 동위원소중 분해능을 3000으로 높일 경우 간섭이온을 모두 분리할 수 있는 동위원소는 ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn 및 ⁶⁸Zn이며, 이들의 자연존재비를 고려하여 ⁶⁸Zn 농축동위원소와 ⁶⁶Zn 기준 동위원소로 선택하여 ⁶⁶Zn/⁶⁸Zn의 비율을 R=3000에서 측정하여 IMDS를

적용하였다. Cr의 경우는 4개의 동위원소 중 ⁵⁰Cr과 ⁵⁴Cr 동위원소는 질량분석기의 분해능(R=m/Δm)을 10,000 이상으로 높더라도 Ti, V, Fe 간섭이온들을 분리할 수 없다. 반면 ⁵²Cr과 ⁵³Cr 동위원소의 경우 중간 분해능 R=3000에서 이들 간섭이온을 분리할 수 있다. 따라서 ⁵²Cr/⁵³Cr의 동위원소비율을 측정하여 IDMS를 적용하였으며, 농축동위원소로 ⁵³Cr를 선택하고 ⁵²Cr을 기준동위원소로 선택하였다. Fe의 4개의 동위원소중 분해능 R=3000에서 방해이온을 분리할 수 있는 동위원소는 ⁵⁶Fe, ⁵⁷Fe이었다. 따라서 ⁵⁶Fe/⁵⁷Fe의 동위원소비율을 측정하여 IDMS를 적용하였으며, 농축동위원소로 ⁵⁶Fe를 선택하고 ⁵⁷Fe을 기준동위원소로 선택하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ICP-MS에 의한 동위원소 비율의 측정

동위원소희석법을 적용하기 위해서는 제조한 여러 가지 용액의 동위원소비율을 측정하여야 하며 이들 용액은 1. 시료에 농축동위원소를 첨가한 용액, 2. 바탕용액에 농축동위원소를 첨가한 용액, 3. 최상위 표준용액(primary assay standard solution)에 농축동위원소를 첨가한 용액, 4. 질량차별(mass bias)을 보정하기 위한 동위원소비율 표준용액이다.¹²⁾

기기의 mass bias를 보정을 하기 위해서는 Pb, Fe,

Cu, Cr 원소 분석의 경우, Table 2의 동위원소 비율 표준 용액을 이용하였다. 동위원소 비율 표준 용액이 확보되지 않은 Zn, Cd 성분 원소에 대해서는 자연존재비의 용액을 이용하였다. 동위원소 비율을 측정된 후, 정확한 측정 불확도를 산출하기 하기 위해서 각 측정 동위원소 비율 값에 대한 상대 표준편차를 함께 측정하여 기록하였다. 특히 납시료의 측정의 경우, 자연존재비를 나타내는 동위원소비율표준용액(Natural isotopic standards, SRM 981)을 사용하여 시료중의 납 성분의 동위원소 비율을 반드시 확인하고, 정확한 납 원소의 원자량을 구하였다. 그리고 사용한 primary assay standard(PAS)용액의 동위원소 비율도 확인하여 정확한 원자량을 다시 구하였다. 이 경우 측정되는 동위원소 비율은 $n(^{204}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$, $n(^{207}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ 및 $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ 의 비율이 측정되었다. 원자량을 다시 구하는 이유는 납의 경우, U과 Th의 방사성붕괴에 의해 시료에 따라 동위원소의 조성이 달라질 수 있기 때문이다. 그리고, $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 의 동위원소 비율이 거의 1에 가까운 equal atomic isotopic standard(SRM 982)를 사용

하여 mass bias correction factor를 구하였다. 이때 측정되는 동위원소 비율은 $n(^{206}\text{Pb})/n(^{208}\text{Pb})$ 의 비율이다. 저 분해능(R=300)에서 측정하는 약 5~10 µg/kg 농도수준의 Pb, Cd 원소는 측정 동위원소 비율의 상대 표준편차 값이 0.5%이하로 얻을 수 있었다. 이들 각 원소의 대표적인 동위원소비율 값과 RSD%값을 Table 7에 나타내었다.

Cu, Zn Fe, Cr 측정의 경우, 높은 분해능(R=3000)에서 측정하기 때문에 측정하는 기간 동안 질량의 위치가 쉽게 변화된다. 또한, 기기를 사용하기 전 mass calibration을 실시하더라도 측정 원소가 정확한 질량 위치에 나타나지 않을 수 있다. 이러한 경우 Mass Offset값을 입력해 주면 질량의 위치를 변화시킬 수 있으며, 정확한 질량 위치에서 측정할 수 있었다. 비록 분해능을 높여서(R=3000) 분석을 실시하더라도 Cu, Zn, Fe, Cr 모두 측정 동위원소 비율의 상대 표준편차가 1.0% 이하의 값을 얻을 수 있었다. 이 조건에서 측정된 20~50 µg/kg 농도수준의 Cu, Zn, Fe 및 Cr의 측정된 동위원소비율의 값과 RSD%를 Table 8과

Table 7. Typical value of standard deviation for isotopic ratios of $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ by HR-ICP/MS under low resolution mode (R=300)

Number of measurement (N)	Intensity (cps)				Isotope ratios	
	^{206}Pb	^{208}Pb	^{111}Cd	^{112}Cd	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$
1	518227.8	519784.0	93508.4	171899.2	1.0030	0.5408
2	520797.6	520811.2	91522.4	168488.4	1.0000	0.5432
3	523424.8	522110.4	94274.8	174515.2	0.9975	0.5402
4	521668.0	520572.8	94093.2	173460.0	0.9979	0.5424
5	523040.0	526121.6	93944.2	173617.6	1.0059	0.5411
Average	521431.5	521880.0	93468.2	172596.1	1.0009	0.5416
Std.Dev	2027.8	2514.4	1123.9	2368.4	0.0036	0.0012
RSD(%)	0.4	0.48	1.2	1.37	0.36	0.23

Table 8. Typical value of standard deviation for isotopic ratios of $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ and $^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$ by HR-ICP/MS under medium resolution mode (R=3,000)

Number of measurement (N)	Intensity (cps)				Isotope ratios	
	^{63}Cu	^{65}Cu	^{66}Zn	^{68}Zn	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$	$^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$
1	75760.4	173384.5	127064.6	123516.9	0.4366	1.0287
2	76376.4	172817.4	133199.1	128179.4	0.4419	1.0392
3	74046.4	171255.1	134770.4	129878.1	0.4324	1.0377
4	76011.5	173814.0	136834.3	130710.5	0.4373	1.0468
5	73279.8	166251.5	137623.5	132509.4	0.4408	1.0386
Average	75084.1	171504.5	133898.4	128958.7	0.4378	1.0382
Std. Dev	1346.3	3092.3	4196.6	3418.8	0.0038	0.0064
RSD(%)	1.79	1.80	3.13	2.65	0.86	0.62

Table 9. Typical value of standard deviation for isotopic ratios of $^{56}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$ and $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$ by HR-ICP/MS under medium resolution mode (R=3,000)

Number of measurement (N)	Intensity (cps)				Isotope ratios	
	^{56}Fe	^{57}Fe	^{52}Cr	^{53}Cr	$^{56}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$	$^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$
1	379520.6	376354.2	104646.1	210494.7	1.0084	0.4971
2	372314.7	378917.8	106217.7	216208.1	0.9826	0.4913
3	365972.9	366720.6	109628.0	221656.0	0.9980	0.4946
4	389162.1	393336.8	108865.0	220320.0	0.9894	0.4941
5	373637.4	378129.5	110069.3	219399.8	0.9881	0.5017
Average	376121.5	378691.8	107885.2	217615.7	0.9933	0.4958
Std. Dev	8735.9	9534.4	2347.3	4458.4	0.1101	0.0039
RSD(%)	2.32	2.52	2.18	2.05	1.02	0.79

Table 9에 각각 나타내었다. 이러한 HR-ICP/MS의 medium resolution mode에서의 동위원소비율의 RSD 값은 Sanz-Mendel 등¹³⁾이 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 와 $^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 의 측정에서 얻은 0.7%-0.8% RSD값과 비교할 때 비슷한 값을 얻을 수 있었다.

3.2. 질량스펙트럼과 간섭분자이온의 분리

간섭 분자이온들에(interfering molecular ions) 대해서는 Table 5와 Table 6에 자세히 열거한 바 있다. 이들 간섭이온이 확실히 분리된 질량스펙트럼을 보여주는 대표적인 원소는 Fe와 Cr이다. 먼저 Fig. 1에서는 R=3,000에서 동위원소 ^{52}Cr 와 간섭 이온($^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 및 2가 이온들)의 피크가 분리되는 것을 나타내었다. 동

위원소 ^{52}Cr 의 정확한 질량은 M=51.94051이다. 반면, Table 6에 나타낸 바와 같이 주요 간섭 이온은 질량이 매우 비슷한 위치에서 나타난다. 따라서 사중극자와 같은 저 분해능 질량 분석기로는 이들을 분리할 수 없다. 이들 분자 이온은 magnetic sector type의 고 분해능 질량 분석기를 이용하여 분해능을 3000으로 했을 때 분리가 가능하였다.

한편, Fe의 측정에서도 분해능이 R=3,000인 medium resolution mode에서 측정하여 Fig. 2에서는 ^{56}Fe 의 동위원소와 주요간섭이온인 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 분자 이온이 분리되는 것을 나타내었다. 동위원소 ^{56}Fe 의 정확한

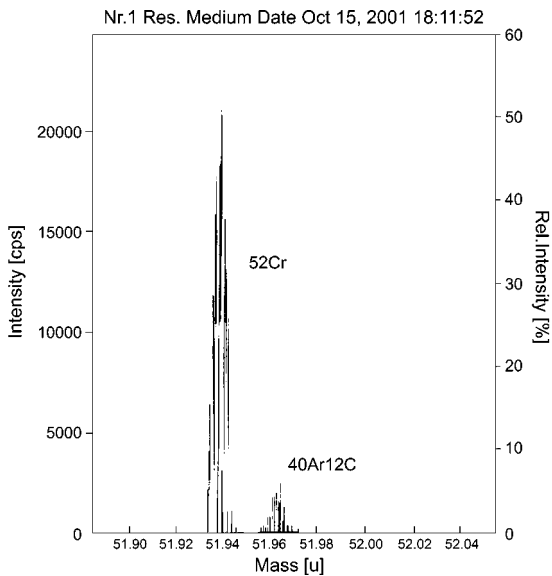


Fig. 1. The peaks of ^{52}Cr isotope separated from molecular ions at the medium resolution (R=3,000).

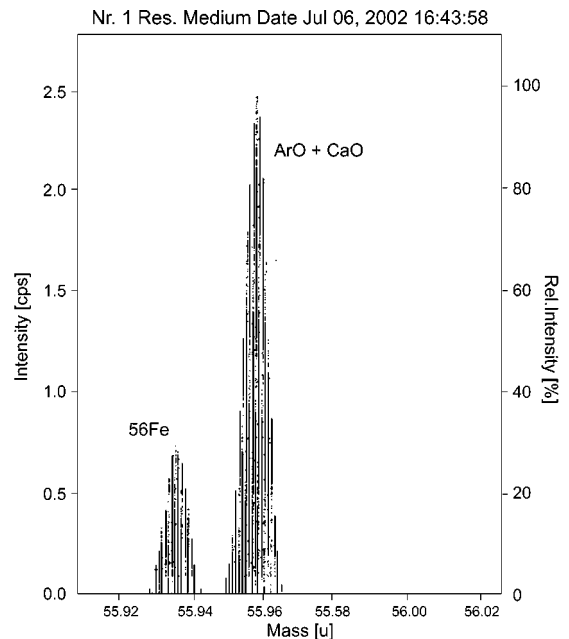


Fig. 2. The peaks of ^{56}Fe isotope separated from molecular ions at the medium resolution (R=3,000).

질량은 $M=55.93494$ 이다. 반면, 주요 간섭 분자 이온인 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 의 질량 위치는 $M=55.95729$ 이며, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 의 정확한 질량 위치는 $M=55.95750$ 이다. 따라서 이들 분자 이온은 분해능 3000에서 분리가 가능하였다. Fig. 3에서는 ^{57}Fe 의 동위원소와 주요간섭이온인 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 분자 이온이 분리되는 것을 나타내었다. 동위원소 ^{57}Fe 의 정확한 질량은 $M=56.93540$ 이다. 반면, 주요 간섭 분자 이온인 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 의 질량 위치는 $M=56.96512$ 이며, $^{40}\text{Ca}^{17}\text{O}$ 의 정확한 질량 치는 $M=56.96172$ 이다. 따라서 이들 분자 이온 역시 분해능 3000에서 분리가 가능하였다.

3.3. 동위원소희석법과 불확도 계산

동위원소 희석법에서의 측정불확도(measurement uncertainty)는 ISO/GUM⁷⁾ 및 Eurachem Guides⁸⁾ 따라 계산하였다. 불확도는 먼저 합성불확도(combined uncertainty, u_c) 구한 다음, 유효자유도(Degree of freedom, ν)로부터 계산된 포함인자(coverage factor, k)를 곱해 줌으로써 확장불확도(expanded uncertainty, U)값을 계산하였다. 이들 불확도값과 유효자유도는 Kragten spreadsheet method¹⁴⁾을 사용하여 구하였다. 측정 과정에서의 불확도를 평가하기 위한 이들 지침서에서는 먼저 측정 과정을 잘 표현하는 공식을 필요

로 한다.

IDMS방법에서의 농도 계산에 필요한 식은 다음 식 (1)과 식 (2)와 같이 표현된다.¹⁵⁾

$$C_x = D \cdot c'_y \cdot \frac{m_y}{w \cdot m_x} \cdot \frac{K_y R_y - K_b R_b}{K_b R_b - K_x R_x} \cdot \Sigma K_{ix} R_{ix} - B \quad (1)$$

$$c'_y = \frac{c_y}{\Sigma K_{yi} R_{yi}} = C_z \cdot \frac{m_z}{m'_y} \cdot \frac{K_b R_b - K_z R_z}{K_y R_y - K_b R_b} \cdot \frac{1}{\Sigma K_{zi} R_{zi}} \quad (2)$$

여기에서 각 부호의 의미는 다음과 같다: R_b ; 시료와 spike와의 혼합 용액(blend b)의 동위원소 비율, $R_{b'}$; spike와 일차 표준 용액과의 혼합 용액(blend b')의 동위원소 비율, R_x ; 시료의 동위원소 비율, R_z ; 일차 표준 용액의 동위원소 비율, K_b ; R_b 의 질량 차별 보정 인자, K_x ; R_x 의 질량 차별 보정 인자, K_z ; R_z 의 질량 차별 보정 인자, D ; 시료를 희석하는 과정에서의 인자, B ; 바탕 값, C_z ; 일차 표준 용액의 농도, R_y ; spike용액의 동위원소 비율, K_y ; 시료의 동위원소 비율, m_x ; 시료와 spike와의 혼합 용액(blend b)에서의 시료의 무게, m_y ; 시료와 spike와의 혼합 용액(blend b)에서의 spike의 무게, m'_y ; spike와 일차 표준 용액과의 혼합 용액(blend b')에서의 spike의 무게, m_z ; blend b'에서의 일차 표준 용액의 무게, W ; 시료를 건조할 경우의 무게 보정 인자, $\Sigma (K_{ix} \cdot R_{ix})$; 시료에 있는 분석 원소의 기준 동위원소에 대한 동위원소 비율들의 합, $\Sigma (K_{zi} \cdot R_{zi})$; 일차 표준 용액에 있는 분석 원소의 기준 동위원소에 대한 동위원소 비율의 합이다.

이들 각 인자에 대한 값과 각 인자의 불확도 및 자유도를 이용하여 Kragten spreadsheet method을 사용함으로써 전체 측정농도와 합성불확도(combined uncertainty)와 유효자유도(ν_{eff})를 계산할 수 있음을 Table 10에 예제로 나타내었다. 이 예제는 합성수 중의 Cu를 IDMS로 분석할 경우에 사용한 시료의 량(m_x)은 150.149 g이었으며, 이 무게측정의 불확도는 0.0005 g이었으며 무게측정의 자유도는 ∞ 임을 의미한다. 농축 동위원소가 첨가된 시료의 동위원소비율 값($R_b = ^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$)은 0.6706이었으며 동위원소비율측정의 불확도는 ± 0.0048 임을 나타내고 있다. 최종 계산된 합성수 중의 Cu의 농도는 43.99 $\mu\text{g/g}$ 이며 합성불확도(combined uncertainty, u_c)는 0.58 $\mu\text{g/g}$ 이며, 유효자유도는 8임을 확인할 수 있다. t-분포표로부터 유효자유도가 8일 경우 95%의 신뢰구간에서의 포함인자(k =coverage factor)는

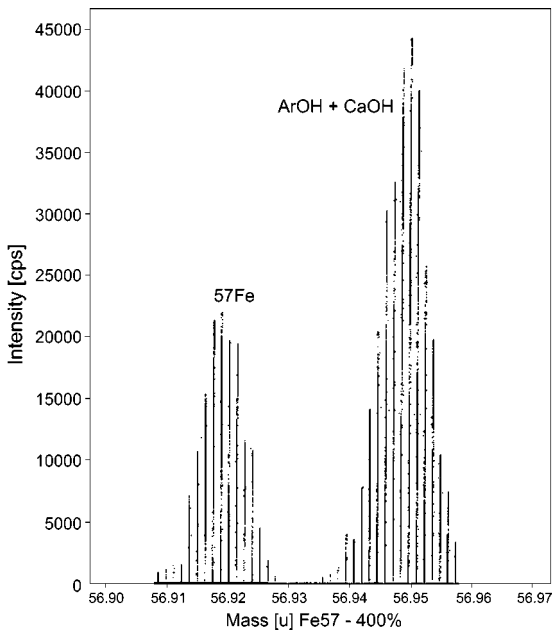


Fig. 3. The peaks of ^{57}Fe isotope separated from molecular ions at the medium resolution ($R=3,000$).

Table 10. Typical example of uncertainty budget for copper concentration in Synthetic water CRM calculated according to Kragton spreadsheet approach

c_x in 10^{-6} mol/kg	c_z	m_x	m_y	m'_1	m_z	$R_x=R_z$	R_y	R_b	$R_{b'}$	D	w	c_{blank}
Value: 0.159026375	150.149	0.4881	0.9963	0.9226	2.243593902	0.003009027	0.670605492	0.509538032	1	1	3.28162E-06	
Std Uncertainty: 0.000159203	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.002390232	4.00929E-06	0.004821332	0.000800841	0	0	1.40549E-06	
ν	1004456	999999	999999	999999	999999	999999	999999	3	6	999999	999999	4
c_z	0.159026375	0.159185578	0.159026375	0.159026375	0.159026375	0.159026375	0.159026375	0.159026375	0.159026375	0.159026375	0.159026375	0.159026375
m_x	150.149	150.149	150.1495	150.149	150.149	150.149	150.149	150.149	150.149	150.149	150.149	150.149
m_y	0.4881	0.4881	0.4881	0.4886	0.4881	0.4881	0.4881	0.4881	0.4881	0.4881	0.4881	0.4881
m'_1	0.9963	0.9963	0.9963	0.9963	0.9968	0.9963	0.9963	0.9963	0.9963	0.9963	0.9963	0.9963
m_z	0.9926	0.9926	0.9926	0.9926	0.9926	0.9231	0.9926	0.9926	0.9926	0.9926	0.9926	0.9926
$R_x=R_z$	2.243593902	2.243593902	2.243593902	2.243593902	2.243593902	2.243593902	2.2245984134	2.243593902	2.243593902	2.243593902	2.243593902	2.243593902
R_y	0.003009027	0.003009027	0.003009027	0.003009027	0.003009027	0.003009027	0.003013036	0.003009027	0.003009027	0.003009027	0.003009027	0.003009027
R_b	0.670605492	0.670605492	0.670605492	0.670605492	0.670605492	0.670605492	0.674916311	0.670605492	0.675426824	0.670605492	0.670605492	0.670605492
$R_{b'}$	0.509538032	0.509538032	0.509538032	0.509538032	0.509538032	0.510080873	0.509538032	0.510338873	0.509538032	0.509538032	0.509538032	0.509538032
D	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
w	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
c_{blank}	3.28162E-06	3.28162E-06	3.28162E-06	3.28162E-06	3.28162E-06	3.28162E-06	3.28162E-06	3.28162E-06	3.28162E-06	3.28162E-06	3.28162E-06	4.68712E-06
c_x	0.00069226	0.00069296	0.00069226	0.00069298	0.00069192	0.00069264	0.00069761	0.00069227	0.00069944	0.00069085	0.00069226	0.00069086
u_i		6.96321E-07	-2.3162E-09	7.12504E-07	-3.4889E-07	3.76949E-07	5.34264E-06	1.32827E-09	7.17709E-06	-1.4187E-06	0	0
u_i^2		8.5299E-11	4.84863E-13	5.36469E-18	5.07662E-13	1.21724E-13	1.42091E-13	2.85438E-11	1.7643E-18	5.15106E-11	2.01262E-12	0
Contribution		0.57%	0.00%	0.60%	0.14%	0.17%	33.46%	0.00%	60.39%	2.36%	0.00%	0.00%
u_i^4/ν		2.34E-31	2.88E-41	2.58E-31	1.48E-32	2.02E-32	8.15E-28	3.11E-42	8.84E-22	6.75E-25	0.00E+00	0.00E+00
$u_i(c_x)$	9.2357E-06	$\nu_{eff}: 8$		Rel uc: 1.33%								

	Value	u	Rel. u	ν
c_x in 10^{-6} mol/kg	0.000692265	9.23573E-06	1.334%	8
c_x in 10^{-6} g/kg	0.4399066	0.0005869	1.334%	8

Table 11. ID-ICP-MS results of lead contents in candidate reference material of synthetic water

Sample ID#	Amount content / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Standard uncertainty	Relative standard uncertainty	Degree of freedom
C-01-020	125.4	6.06	4.83%	6
C-01-040	119.7	4.41	3.68%	15
C-01-060	115.8	4.71	4.07%	14
C-01-080	114.2	5.13	4.49%	5
C-01-100	115.4	4.09	3.54%	23
C-01-120	113.0	6.04	5.34%	3
C-01-140	114.6	7.77	6.78%	1
C-01-160	105.6	3.95	3.74%	11
C-01-180	106.8	4.35	4.07%	13
Average/Pooled	114.5	5.30	4.63%	91
Std dev.	5.98			
Relative std dev.	5.22%			
Degree of freedom	8			

Table 12. ID-ICP-MS results of cadmium contents in candidate reference material of synthetic water

Sample ID#	Amount content / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Standard uncertainty	Relative standard uncertainty	Degree of freedom
C-01-020	5.13	0.070	1.37%	33
C-01-040	5.17	0.084	1.63%	8
C-01-060	5.15	0.085	1.46%	23
C-01-080	5.12	0.062	1.21%	33
C-01-100	5.13	0.063	1.22%	34
C-01-120	5.11	0.063	1.22%	34
C-01-140	5.14	0.064	1.25%	36
C-01-160	5.12	0.064	1.25%	38
C-01-180	5.12	0.069	1.35%	24
Average/Pooled	5.13	0.070	1.36%	263
Std dev.	0.000018			
Relative std dev.	0.36%			
Degree of freedom	8			

2.31임을 알 수 있다. 합성불확도값에 포함인자를 곱한값 즉 $1.34 \mu\text{g}/\text{g}$ 이 확장불확도(expanded uncertainty)이다.

3.4. 인증값 및 불확도

Table 13. ID-ICP-MS results of copper contents in candidate reference material of synthetic water

Sample ID#	Amount content / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Standard uncertainty	Relative standard uncertainty	Degree of freedom
C-01-020	44.0	1.82	4.13%	3
C-01-040	43.5	2.11	4.86%	2
C-01-060	43.4	1.79	4.14%	3
C-01-080	43.9	1.91	4.35%	3
C-01-100	44.1	1.83	4.15%	3
C-01-120	43.5	1.78	4.08%	2
C-01-140	44.8	2.10	4.69%	3
C-01-160	44.2	1.86	4.20%	3
C-01-180	44.3	1.94	4.38%	3
Average/Pooled	44.0	1.91	4.34%	25
Std dev.	0.45			
Relative std dev.	1.02%			
Degree of freedom	8			

Table 14. ID-ICP-MS results of zinc contents in candidate reference material of synthetic water

Sample ID#	Amount content / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Standard uncertainty	Relative standard uncertainty	Degree of freedom
C-01-020	604.6	44.9	7.44%	3
C-01-040	589.1	72.2	12.3%	1
C-01-060	574.9	58.4	10.1%	2
C-01-080	619.1	33.7	5.45%	4
C-01-100	616.7	37.3	6.06%	6
C-01-120	606.6	39.8	6.56%	4
C-01-140	620.1	41.8	6.75%	3
C-01-160	604.8	33.7	5.58%	4
C-01-180	607.3	29.4	4.85%	3
Average/Pooled	604.8	45.3	7.49%	30
Std dev.	14.7			
Relative std dev.	2.43%			
Degree of freedom	8			

이상의 동위원소희석 유도결합플라스마질량분석법에 의한 합성수 표준물질에 대한 인증값과 이에 대한 불확도 측정결과를 각 원소별로 Table 11~Table 16에 요약하였다. 시료분석결과 Pb, Cu, Zn 성분의 경우는

Table 15. ID-ICP-MS results of iron contents in candidate reference material of synthetic water

Sample ID#	Amount content / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Standard uncertainty	Relative standard uncertainty	Degree of freedom
C-01-020	129.0	5.32	4.12%	22
C-01-040	129.2	5.22	4.03%	21
C-01-060	128.8	6.23	4.84%	14
C-01-080	128.0	4.92	3.84%	18
C-01-100	127.9	4.96	3.88%	19
C-01-120	127.8	4.96	3.88%	19
C-01-140	127.1	4.89	3.85%	18
C-01-160	127.8	4.98	3.89%	19
C-01-180	128.5	4.98	3.87%	19
Average/Pooled	128.3	4.95	3.86%	169
Std dev.	0.69			
Relative std dev.	0.54%			
Degree of freedom	8			

Table 16. ID-ICP-MS results of chromium contents in candidate reference material of synthetic water

Sample ID#	Amount content / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Standard uncertainty	Relative standard uncertainty	Degree of freedom
C-01-020	19.8	0.62	3.13%	10
C-01-040	19.8	0.65	3.26%	120
C-01-060	19.9	0.66	3.28%	12
C-01-080	19.9	0.65	3.27%	12
C-01-100	19.8	0.60	3.04%	9
C-01-120	20.1	0.65	3.22%	11
C-01-140	20.0	0.60	3.04%	9
C-01-160	19.7	0.63	3.17%	11
C-01-180	20.0	0.69	3.46%	10
Average/Pooled	19.9	0.64	3.22%	96
Std dev.	0.10			
Relative std dev.	0.50%			
Degree of freedom				

최종분석농도가 제조목표보다 상당히 높아졌다. 특히 Zn의 경우 목표량 보다 약 8배나 높은 농도로 나타났으며, 이는 시료제조과정상에서 Zn을 주성분으로하는 합금입자가 혼입되어 용해된 것으로 판단된다. 특히 Pb

의 경우 시료의 소분순서에 따라서 농도를 감소하는 추세를 나타내어 불균질성 요인에 의한 불확도가 많이 포함되어있다.

4. 결 론

수질분석용 양이온합성수 표준물질을 batch process에 의해 대량 제조(198병)하였으며, 표준물질로 보급하기 위해서는 균질도와 안정도를 측정하고, 여러 가지 분석방법에 의해 인증값을 설정하는 일련의 작업이 필요하다. 이러한 일련의 작업은 화학분석의 표준체계를 구축하여 보급하기 위한 대부분의 과정에 공통적으로 적용될 수 있다. 본 논문에서는 합성수 표준물질의 인증을 위한 분석법으로 동위원소희석법에 의한 결과만을 소개하였다. 최종적인 인증값은 Inductively Coupled Plasma/atomic emission spectrometry(ICP/AES), Anodic Stripping Voltametry(ASV), Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry(GFAAS)등의 방법을 사용하여 이들 인증값과의 비교를 통해 불확도를 산출하여 최종 인증값을 정할 예정이다. 물질량에 대한 SI-추적성의 확립이란 관점에서 IDMS를 적용하였으며, 측정 불확도를 ISO/GUM에 충실하게 평가 하였다. 동위원소희석법의 측정불확도 평가 중 가장 큰 불확도요인은 농축동위원소를 첨가한 시료의 동위원소비율(R_0) 측정에서의 불확도임을 Kragton spreadsheet로부터 확인할 수 있었다. 무작위로 취한 9개 시료의 병간 균질도에 의한 불확도는 원소별로 최소 0.5%에서 최대 5.22%로 나타났다. 향후 지속적으로 양이온 합성수 CRM을 batch제조하고, 인증하여 보급을 위한 체계를 확립하여갈 예정이다.

참고문헌

- 1) Fassett, J. D., and Paulsen, P. J., *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 643A.
- 2) Moody, J. R., and Epstein, M. S., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1991**, 46, 1571.
- 3) Comite Consultatif pour la Quantite de Matiere, Rapport de la 1^{re} session, **1995**, Édité par le BIPM, Pavillon de Breteuil, F-92312 Severs Cedex, France.
- 4) I. Papadakis *et al.*, *Analytical Chimica Acta*, **1997**, 346, 17-22.
- 5) P. D. Bièvre, R. Kaarls, H. S. Peiser, S. D. Rasberry abd W. P. Reed, *Accred. Qual. Assur.*, **1996**, 1, 3.
- 6) K. E. JASRVIS, A. L. GRAY, J. W. McLAREN

- “*Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*”, 1st published, **1992**, 265-278, Chapman and Hall, U.S.A.
- 7) “*Guide to the expression of Uncertainty in Measurement*”, **1995**, ISBN 92-67-10188-9, International Organization for Standardization, Geneve.
- 8) “*Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*”, **1995**, ISBN 0-948926-08-2, Crown Copyright, EURACHEM.
- 9) J. I. Garcia Alonso, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 312, 57.
- 10) T. W. May, R. H. Weidmeyer, *At. spectrosc.*, **1998**, 19, 150-155.
- 11) N. M. Reed, R. O. Cirns, R. C. Hutton, Y. Takaku, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1994**, 9, 881-896.
- 12) Watters R. L. Jr., Eberhardt K. R., Beary E. S., Fassett J. D., Protocol for isotope dilution using inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of inorganic elements, *Metrologia*, **1997**, 34, 87-96.
- 13) Muniz CS, Marchante Gayon JM, garcio Alonso JI, Sanz-Mendel A, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, 14, 1505.
- 14) Kragten J, *Analyst*, **1994**, 119, 2161.
- 15) De Bievre P, Fresenius, *J. Anal. Chem*, **1994**, 350, 277.