

토양 중금속 검사방법 개선에 관한 연구 - ICP-AES법에 의한 토양 Cd 분석의 간섭보정 -

박미애[†] · 구자근 · 최형섭
경상남도보건환경연구원

A Study on the Improvement of Soil Heavy Metal Analysis Methods Interference Correction in Soil Cd Analysis by ICP-AES Method

Miae Park[†], Jageun Gu, and Hyungsub Choi

Gyeongsangnam-do Institute of Health & Environment

Received June 31, 2019 / Revised November 14, 2019 / Accepted November 20, 2019

This study was conducted to select the most accurate measurement wavelengths for Cd analysis by examining the cause and extent of interferences in the analytical values for Cd using 183 soil samples, standards, and certified soil samples. In the test for interference effects in Cd standard solution, the accuracies of measurement for the Cd standard solution and the certified reference material (CRM) with high Fe concentration were 116~385% and 110~172% at 226.5 and 214.4 nm, respectively. However, the accuracies at 228.8 nm were 92~95% and 95~98%, respectively, which satisfied the target value of quality control. In a dilution test for interference correction, when the 0.05 mg/L Cd standard solution was diluted 100 times, interference corrections for Fe and As were observed at 214.4 and 228.8 nm, but not at 226.5 nm. These results suggest that it is necessary to revise the method for soil pollution testing with ICP-AES analysis of soil heavy metals to obtain reliable results by compensating for the disadvantage of the interference effect of Cd. Therefore, Cd wavelengths should be revised to compensate for the shortcomings due to Cd interference effects and obtain reliable analysis results.

Key words: ICP-AES, Soil, Heavy metal, Interference Correction, Measurement wavelength

1. 서 론

토양에 오염된 중금속은 먹이사슬을 통하여 사람에게 위협을 가하기 때문에 토양 중 중금속의 정확한 모니터링으로 토양 환경오염을 막는 노력은 꼭 필요한 일이다. 중금속 들은 미량이라도 체내에 축적되면 잘 배출되지 않고 우리몸 속의 단백질에 쌓여 장기간에 걸쳐 부작용을 나타내기 때문에 더욱 위험한 것으로 알려져 있다.^{1,2)} 따라서 환경부와 지자체는 토양오염 우려 지역에 대한 오염의 예방과 실태를 파악하기 위해 매년 토양측정망과 토양오염실태조사를 실시하여 토양오염에 대처하고 있다.³⁾

토양의 중금속은 제조된 토양시료를 토양오염공정시

험기준(ES 07400.2b)에 따라 왕수용액에 환류냉각분해 과정을 거쳐 전처리하고 원자흡수분광광도계(AAS)나 유도결합플라즈마-원자발광분광계(ICP-AES)에 의한 기 분석방법을 이용하여 정량하고 있다. 특히 유도결합 플라즈마-원자발광분광법(ICP-AES)은 동시에 여러 원소를 분석할 수 있는 장점 때문에 가장 신속하고 정확한 결과 도출이 가능하므로 분석자들이 선호하는 기기 분석 방법 중 하나이다.⁴⁾ 또한 다른 분석방법들에 비해 검량곡선의 직선영역이 넓고 높은 분석 감도를 제공하고 있기 때문에 중금속 분석방법으로 국내·외 분석기관에서 가장 널리 사용되고 있는 방법이다.⁵⁾ 그러나 토양시료는 Fe, Al, Mg 원소 등과 같은 지각물질이 다량으로 존재하고 있으며 그 함유량에 따라 간섭영향을 받

[†]To whom correspondence should be addressed.

을 수 있고, 간섭의 영향으로 실제 농도보다 과대 또는 과소평가되기 때문에 선택한 측정과장에 따라 다른 결과 값을 얻을 수 있다.⁵⁻⁷⁾

특히 토양 중에 미량으로 존재하는 Cd 분석시 유도 결합플라즈마-원자발광분광법(ICP-AES)으로 정량할 경우 토양오염실태조사와 같은 일반토양 시료의 결과값들이 공정시험기준에서 제시하는 제1측정과장(226.502 nm), 제2측정과장(214.439 nm), 기타측정과장(228.802 nm)에 따라 큰 차이를 나타내고 있다. ICP-AES 분석시 분광학적 간섭원소에 대한 정보는 EPA Method 6010d⁸⁾나 토양오염공정시험기준⁴⁾에 언급되어 있으나, 그 구체적인 영향에 대한 내용이 언급되어 있지 않기 때문에 토양 분야의 분석자들은 분석과장의 선택과 분석결과의 신뢰도에 대한 혼란을 겪고 있는 실정이다.⁹⁾

따라서, 본 연구는 토양의 복잡한 매트릭스 성분으로 인한 간섭요인들을 평가하고, ICP-AES 분석방법의 개선점이나 간섭에 대한 보정방법 등을 찾아, 보다 정확한 분석결과를 도출하여 토양 중금속 분석방법의 신뢰도를 높이는데 기여하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 조사대상

2.1.1. 시약

중금속의 표준용액은 Merck KGaA사 제품(Frankfurt, Germany)의 ICP 표준용액 100 mg/L를 필요농도에 따라 희석하여 사용하였고, 고농도 Fe의 간섭 효과 실험을 위한 표준용액은 Accustandard사 제품(USA, New Haven)의 ICP 표준용액 10,000 mg/L를 희석하여 사용하였다. 희석에 사용된 초순수는 Sartorius 사의 Arrium Pro(Germany, Goettingen)장비로 제조된 18 MΩ·cm 이

상의 3차 증류수를 사용하였다.

2.1.2. 인증표준물질(CRM)

CRM은 독일 BAM사의 BAM-U112a, NICEM(서울대학교 농생명과학공동기기원)에서 제조한 NICE-RM-HM-02 2종의 토양을 사용하였으며, 왕수추출에 대한 인증값은 Table 1과 같다.

2.1.3. 토양시료

토양시료는 2017년 토양오염실태조사 수행을 위해 채취된 표토, 중토 및 심토에 대한 시료 183건을 토양오염공정시험기준에 따라 풍건 후 100 mesh로 체거름하여 분석 시료로 제조하였다.

2.2. 토양 중 중금속분석

2.2.1. 전처리 방법

토양오염공정시험기준 ES 07400.2b 금속류-유도결합 플라즈마-원자발광분광법(metals-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry)에 따라 토양 시료 3 g을 0.001 g까지 정확하게 취하여 Garhardt EBL-C(German, Bonn) 토양전처리장비의 250 mL 반응용기에 넣고 염산과 질산을 3:1(왕수추출)로 가하여 환류냉각방식으로 추출하였다. 30°C에서 2시간, 80°C에서 2시간 동안 반응 후 추출액은 Whatman No. 40 여과지로 여과하고 0.5M 질산으로 100 mL 부피플라스크에 표선까지 채워 시료용액으로 사용하였다.

2.2.2. 기기분석

Agilent Technologies사의 5110(Malaysia, Penang) 모델 ICP-AES를 사용한 분석조건은 Table 2와 같고, 분석과장은 토양오염공정시험기준⁴⁾에 따른 금속별 측정과장

Table 1. Given concentrations of metals in the two certified reference material

CRM No.	Certified value (mg/kg)					
	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
BAM-U112a	10.3	4.12	75.5	10.1	198	198
NICE-RM-HM-02	8.56	3.92	31.7	9.86	415	656

Table 2. Instrumental parameters for the ICP-AES analysis

Description	Condition	Description	Condition
RF power	1.20 kw	Uptake delay	20 sec
Nebulizer gas flow	0.7 L/min	Nebulizer	Concentric Type
Plasma gas flow	12.0 L/min	Spray Chamber	Cyclonic spray
Auxiliary gas flow	1.0 L/min	Detector	CCD

Table 3. Selected spectral lines for metals

Elements	Detection Wavelength nm		
	1st Wavelength	2d Wavelength	3th Wavelength
Cu	324.754	219.960	327.396, 224.700
Pb	220.353	216.999	224.688, 283.306
Ni	231.604	221.647	216.555, 232.003
As	193.696	188.979	197.198
Zn	213.856	206.200	202.548
Cd	226.502	214.438	228.802

으로 Table 3과 같다.

3. 결과 및 고찰

2.2.3. 분석결과의 정도관리/정도보증

정도관리는 토양오염공정시험기준에서 정한 ICP-AES의 항목별 정량한계를 고려하여 시약바탕시료(Reagent blank)에 표준용액을 첨가한 시료 7개를 준비하고, 각 항목들의 정확도(Accuracy), 정밀도(Precision), 정량한계(Limit of Quantification)를 산정하였다. 정도관리 분석 결과는 각 항목별 검정곡선 결정계수(R^2) 값은 0.98 보다 커야 하고, 감응계수(RF)의 상대표준편차는 20% 보다 적어야 하며, 정밀도는 상대표준편차가 30% 이내 이며, 정확도는 70~130% 이내로 하는 정도관리 목표값을 Table 4와 같이 모두 만족하였다.

3.1. 토양 중금속의 간섭영향 평가

3.1.1. 토양 중금속과 간섭원소와의 상관성 평가

2017년 토양오염실태조사 183개 토양 시료의 중금속을 ICP-AES 분석결과는 Table 5에 나타내었다. 토양시료의 Cd 분석결과 제1측정파장 Cd1(226.5 nm)은 평균 2.51(0.97~5.35) mg/kg, 제2측정파장 Cd2(214.4 nm)은 평균 0.77(0.24~1.76) mg/kg, 기타측정파장 Cd3(228.8 nm)은 평균 0.21(0~1.39) mg/kg로 제1측정파장 농도 대비 기타측정파장의 농도는 약 12배 정도의 차이를 나타내었다. 이들 결과 값이 상이한 원인을 조사하기 위해 분광학적 간섭에 영향을 줄 수 있는 가장 대표적인 Fe, A과 같은 지각 원소들과의 상관성을 분석하여 Table 6에

Table 4. Results of quality assurance and quality control for ICP-AES in mg/kg

	As	Cd		Cu	Ni	Pb	Zn	
	193.696	226.502	214.439	228.802	324.754	231.604	220.353	213.857
Spike Conc. (mg/kg)	1.667	0.667	0.667	0.667	1.667	0.667	0.667	1.667
Ave.(mg/kg)	1.6567	0.6281	0.6343	0.6248	1.6424	0.7062	0.6738	1.719
SD	0.0425	0.0033	0.0037	0.0050	0.0063	0.0229	0.0049	0.0071
Precision(%)	0.5	0.2	0.3	0.4	0.3	0.4	2.7	0.3
Accuracy(%)	103.1	107.9	107.6	104.5	106.5	108.4	109.4	105.2
LOQ(mg/kg)	0.425	0.033	0.037	0.050	0.063	0.229	0.049	0.071
LOQ(mg/kg) ^{a)}	1.50	0.10	0.10	0.10	1.0	0.4	1.5	1.0
Calibration. range	3.33~33.33 mg/kg							
Linearity(r^2)	0.99987	0.99992	0.99989	0.99994	0.99984	0.99992	0.99991	0.99990

Quality control target value

Table 5. Heavy metal concentrations in actual soil specimen

	Concentration (mg/kg) (n=183)									
	As	Cd1	Cd2	Cd3	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Al
	193.696	226.502	214.439	228.802	324.754	231.604	220.353	213.857	238.204	396.152
Ave.	3.7	2.51	0.77	0.21	33.4	10.4	23.7	93.9	31,637	19,182
Max.	31.9	5.35	1.76	1.39	163.3	49.9	203.1	593.5	68,163	42,690
Min.	0.0	0.97	0.24	0.00	2.6	0.0	4.6	19.1	12,971	4,496

Table 6. Correlation of heavy metals in actual soil specimens (n=183)

	Cd1*	Cd2**	Cd3***	Cu	As	Pb	Zn	Ni	Fe	Al
Cd1*	1									
Cd2**	0.85	1								
Cd3***	0.29	0.73	1							
Cu	0.17	0.33	0.40	1						
As	0.16	0.17	0.19	0.19	1					
Pb	0.08	0.23	0.34	0.52	0.36	1				
Zn	0.08	0.20	0.25	0.33	0.15	0.44	1			
Ni	0.19	0.21	0.17	0.11	0.35	0.04	0.03	1		
Fe	0.94	0.68	0.04	0.07	0.11	-0.01	0.00	0.14	1	
Al	0.62	0.39	-0.05	-0.09	0.07	-0.10	-0.08	0.11	0.67	1

Cd1* : 226.502 nm, Cd2** : 214.439 nm, Cd3*** : 228.802 nm

나타내었다. 제1측정파장(226.5 nm) Cd1 분석결과는 Fe과의 상관계수가 0.94로 가장 높은 상관성을 나타내었으며, 제2측정파장(214.4 nm) Cd2 분석결과와는 0.68로 비교적 높은 상관성을 나타내었으나, 기타측정파장(228.8 nm) Cd3 분석결과와의 상관계수는 0.04로 Cd 분석결과 중 가장 낮은 상관계수를 나타내어 Fe에 대한 간접 영향을 받지 않을 것으로 판단된다.

토양시료 중 Fe과 Cd1 결과에 대한 상관관계를 Fig. 1에 도식화한 결과를 살펴보면 Fe 농도가 높을 때 Cd1 농도도 높아지는 유사한 패턴을 확인할 수 있다. 토양시료 중 Fe의 산술평균농도는 31,637(12,971~68,163) mg/kg으로 매우 높은 공존 농도를 나타내고 있다. 전체 시료 중 47% 이상이 평균 농도 이상으로 나타났으며, 폐기물처리시설 및 재활용 관련지역, 교통관련시설지역 등의 순으로 높은 Fe 농도를 나타내었다. 토양오염실태 조사 시료의 Fe 농도는 ICP-AES 분석농도로 환산하면 평균 949.1(389~2,045)*mg/L 수준이며, ICP-AES 분석

시 약 200~300배 이상 희석하여야 검정곡선 이내에 분석이 가능할 정도로 고농도로 존재하므로 Cd 분석에 따른 Fe 원소의 간접영향에 대한 연구가 필요한 것으로 판단된다.

* 시료 농도(mg/kg) =

기기분석농도(mg/L)/건조중량(3 g) × 시료부피(100 mL)

3.1.2. Cd 표준용액의 Fe 간접 영향 평가

Fe의 농도에 따른 간접영향 확인을 위해 Fe 표준용액 10,000 mg/L를 Cd 표준용액은 0.05~2.0 mg/L까지 단계적으로 제조된 표준용액 시료에 0, 500, 1,000 및 2,000 mg/L가 되도록 주입하여 ICP-AES 로 분석한 결과를 Table 7과 Fig. 2에 나타내었다.

ICP-AES에 의한 토양 중금속 동시 분석 시 Fe을 첨가하지 않은 Cd 표준용액의 경우는 제1측정파장(226.5 nm), 제2측정파장(214.4 nm), 기타측정파장(228.8 nm)에서 모두 정도관리 정확도 목표값(70~130%)을 만

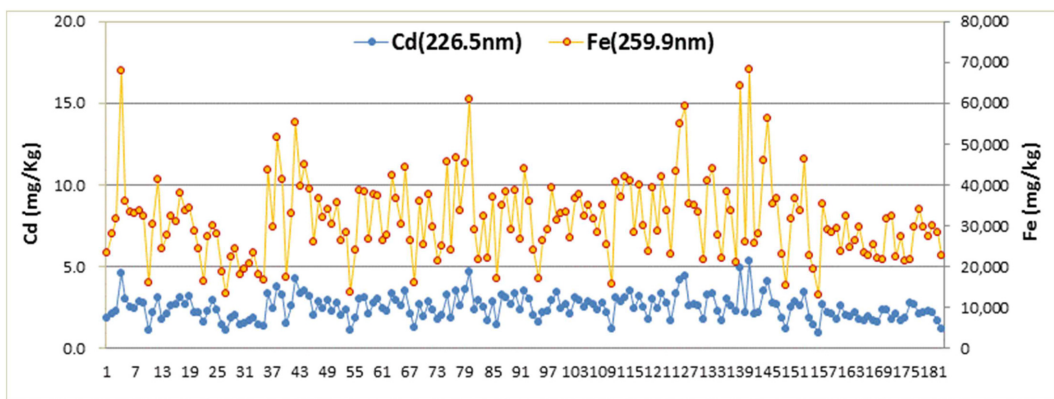


Fig. 1. Comparison of Fe and Cd1 concentration in actual soil specimen. (Unit : mg/kg)

Table 7. Concentrations of standard solution with increasing concentration of iron at various wavelengths (Unit : mg/L)

STD (mg/L)	Wavelength(nm)	Fe 0	Fe 500(Accuracy)	Fe 1000(Accuracy)	Fe 2000(Accuracy)
Cd 0.05	1st(226.5)	0.0522	0.0833(159.6)	0.1156(221.5)	0.2011(385.2)
	2nd(214.4)	0.0520	0.0603(116.0)	0.0705(135.6)	0.1095(210.6)
	3th(228.8)	0.0510	0.0487(95.5)	0.0471(92.4)	0.0485(95.1)
Cd 0.1	1st(226.5)	0.1048	0.1365(130.2)	0.1689(161.2)	0.2340(223.3)
	2nd(214.4)	0.1058	0.1137(107.5)	0.1230(116.3)	0.1422(134.4)
	3th(228.8)	0.1029	0.1007(97.9)	0.0987(95.9)	0.0965(93.8)
Cd 0.2	1st(226.5)	0.2108	0.2383(113.0)	0.2649(125.7)	0.3181(150.9)
	2nd(214.4)	0.2120	0.2154(101.6)	0.2198(103.7)	0.2252(106.2)
	3th(228.8)	0.2053	0.2017(98.2)	0.1988(96.8)	0.1894(92.3)
Cd 0.5	1st(226.5)	0.5282	0.5424(102.7)	0.5630(106.6)	0.6011(113.8)
	2nd(214.4)	0.5338	0.5203(97.5)	0.5186(97.2)	0.5097(95.5)
	3th(228.8)	0.5178	0.5061(97.7)	0.5043(97.4)	0.4817(93.0)
Cd 1.0	1st(226.5)	1.0494	1.0378(98.9)	1.0419(99.3)	1.1156(106.3)
	2nd(214.4)	1.054	1.0151(96.3)	0.9992(94.8)	0.9699(92.0)
	3th(228.8)	1.0289	1.0102(98.2)	0.9908(96.3)	1.0418(101.3)
Cd 2.0	1st(226.5)	2.0678	2.0150(97.4)	2.0001(96.7)	1.9695(95.2)
	2nd(214.4)	2.0874	2.0002(95.8)	1.9557(93.7)	1.9801(89.5)
	3th(228.8)	2.0412	1.9971(97.8)	1.9801(97.0)	1.924(94.3)

축하였으나, 공존 Fe을 첨가한 0.05, 0.1, 0.2 mg/L 저농도 Cd 표준용액은 제1측정파장(226.5 nm)과 제2측정파장(214.4 nm)에서 모두 공존 Fe 0인 표준용액 대비 정확도가 130~385%로 높게 나타났고, 기타측정파장(228.8 nm)만 모든 농도범위에서 Fe의 간섭영향이 없는 것으로 조사되었다.

Fe의 공존농도 500 mg/L(최소공존농도) 일 때 Cd 표준용액 0.05 mg/L의 분석결과는 제1측정파장(226.5 nm) 정확도 160%, 제2측정파장(214.4 nm) 정확도 116%로 간섭영향을 확인하였고, 기타측정파장(228.8 nm)만 정확도 96%로 간섭이 없는 것으로 나타났다. Cd 표준용액 0.1 mg/L의 분석결과는 제1측정파장(226.5 nm) 정확도 130%, 제2측정파장(214.4 nm) 정확도 107%로 0.05 mg/L Cd 표준용액보다 간섭영향이 적은 것으로 나타났다.

Fe의 공존농도 1,000 mg/L(평균공존농도) 일 때 Cd 표준용액 0.05 mg/L의 분석결과는 제1측정파장(226.5 nm) 정확도 222%, 제2측정파장(214.4 nm)은 정확도 136%로 Fe 공존농도 500 mg/L의 경우보다 정확도가 증가하는 것으로 나타났다. Cd 표준용액 0.1 mg/L의 분석결과는 제1측정파장(226.5 nm) 정확도 161%, 제2측정파장(214.4 nm)은 정확도 116%로 Cd 표준용액 농도가 증가할수록 Fe의 간섭영향이 적은 것으로 나타났다.

Fe 공존농도 2,000 mg/L(최대공존농도) 일 때 Cd 표준용액 0.05 mg/L의 경우 제1측정파장(226.5 nm)에서

정확도 385%로 가장 높은 간섭영향을 나타내었다. Cd 표준용액 0.2 mg/L, 0.5 mg/L의 경우 정확도 151%, 114%로 분석하고자 하는 Cd 농도가 높아질수록 간섭영향은 감소하였다. 즉 Table 7, Fig. 2에서 나타난 바와 같이 Cd 농도가 낮을수록, 공존 Fe의 농도가 높을수록 Cd 농도가 증가하므로 Fe의 간섭영향도 증가하는 것으로 나타났다.

우리나라 토양 중 Cd 배경농도는 평균 0.18 mg/kg (0.005 mg/L)로 1지역 토양오염우려기준(4 mg/kg)의 약 4.5%의 수준이고³⁾ 2017년 경남지역 토양오염실태조사 결과의 Cd 농도도 0.24~1.77 mg/kg(0.053 mg/L) 수준으로 낮은 농도로 존재하기 때문에 Fe에 대한 간섭영향이 큰 제1측정파장(226.5 nm)과 제2측정파장(214.4 nm)은 토양시료의 Cd 분석 파장으로 적합하지 않은 것으로 판단된다. 특히 제1측정파장(226.5 nm)에서 Cd 표준용액 0.05 mg/L는 Fe의 최대 공존농도 2,000 mg/L 실험결과에서도 0.2011 mg/L로 약 4배 이상 높게 나타났다. 이러한 분석결과는 1지역 토양오염우려기준을 초과하지 않는 4 mg/kg(0.12 mg/L)이하 Cd 시료의 경우라도 측정파장에 따라 높게 나타나 1지역 토양오염우려기준을 초과하는 분석결과를 얻을 수도 있다는 것을 의미한다.

EPA 6010d Method⁸⁾는 Cd 제1측정파장(226.5 nm)에 대한 간섭영향 검증 자료로 Fe 1,000 mg/L 공존시

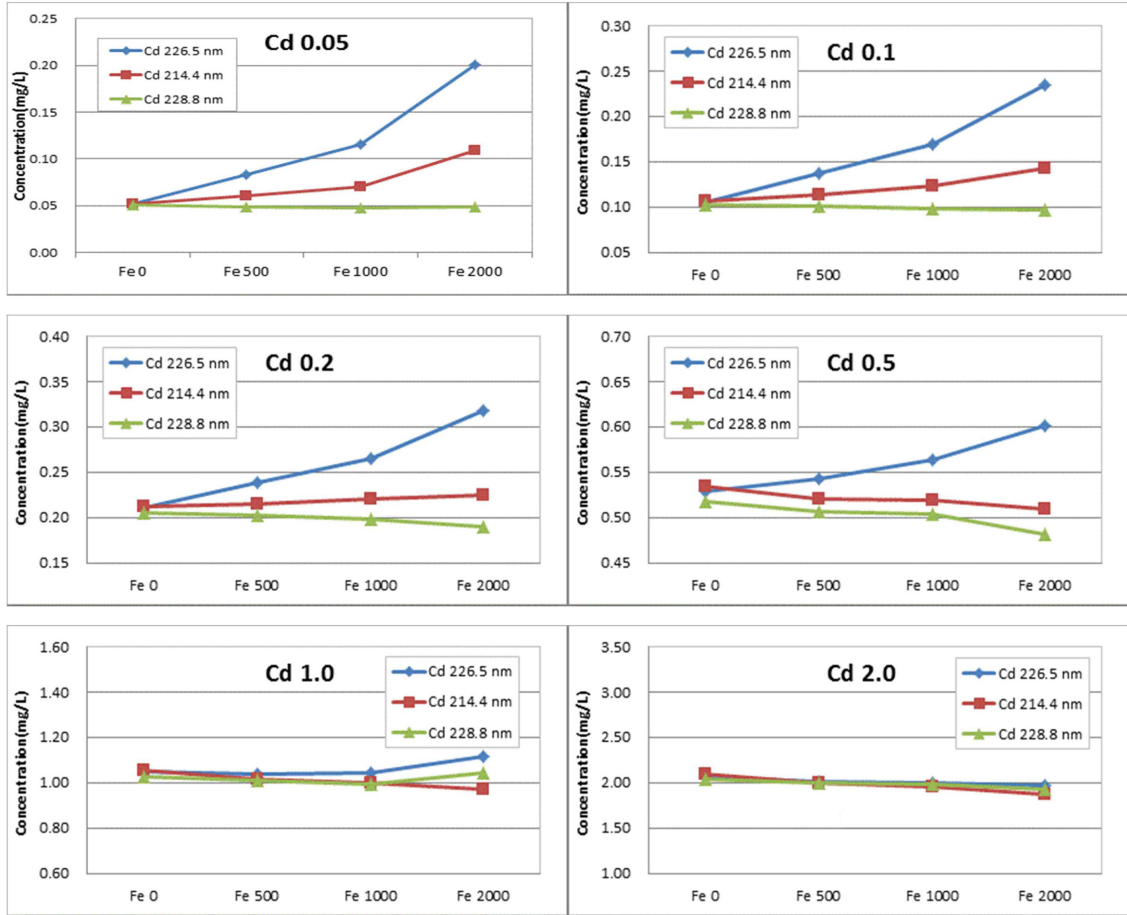


Fig. 2. Concentrations of Cd in the standard solutions with increasing concentration of Fe at various wavelengths. (Unit : mg/L)

Cd 100 mg/L 시료의 간섭농도는 약 0.03 mg/L 정도로 미미한 간섭영향을 준다는 것만 제시하고 있고⁸⁾, 토양 오염공정시험기준도 분광학적 간섭원소에 대한 종류만 ISO 22036 Annex B를 참고하여 부록으로 기술하고 있기 때문에 토양분야 분석자들은 Fe 원소에 대한 간섭의 심각성을 인지하지 못하고 있다.

3.1.3. 인증 표준물질의 Fe 간섭 영향 평가

인증표준물질(CRM)에 대한 간섭 영향을 확인하기 위해 토양인증표준물질 BAM-U112a와 NICE-RM-HM-02를 전처리 후 각각의 시료에 Fe 공존 농도가 0, 500, 1,000 및 2,000 mg/L가 되도록 주입하여 공존 Fe 농도 증가에 따른 ICP-AES 분석과장별 Cd 분석결과를 Table 8과 Fig. 3에 나타내었다.

BAM-U112a 시료의 Fe 간섭영향 확인실험결과 Fe를 주입하지 않은 시료의 인증값 대비 측정과장별 분석결

과의 회수율이 90.6~97.4%로 비교적 높은 정확도를 나타내었다. NICE-RM 시료는 제1측정과장(226.5 nm)에서 인증값 대비 정확도 132%로 높게 나타내었다. 이것은 Cd 표준용액 0.1 mg/L 실험에서 공존 Fe 500 mg/L인 경우 분석결과 130.8%의 정확도와 유사하므로 NICE-RM CRM 자체 시료에 약 500 mg/L 정도의 Fe이 공존되어 있는 것으로 추정할 수 있다.

제1측정과장(226.5 nm)과 제2측정과장(214.4 nm)에서 Fe의 주입농도가 증가할수록 BAM-U112a과 NICE-RM CRM의 Cd 분석결과는 Fe를 주입하지 않은 시료 대비 정확도가 217%로 높게 나타났다.(Table 8, Fig. 3) 이것은 Cd 표준물질 0.1 mg/L의 Fe 간섭영향 실험에서 정확도가 223%로 나타난 결과와 유사한 것으로 나타났다. 제1측정과장(226.5 nm)으로 분석된 CRM 시료는 Fe 간섭의 영향으로 인증값의 2배 이상 높은 농도로 분석되는 것을 알 수 있다. BAM-U112a와 NICE-RM

Table 8. Concentrations of Cd in certified reference material with increasing concentration of Fe at various wavelengths (Unit : mg/L)

	Wavelength(nm)	Certified values	Fe 0* (Accuracy)	Fe 500 (Accuracy)	Fe 1,000 (Accuracy)	Fe 2,000 (Accuracy)
CRM-BAM	1st(226.5)	0.1236	0.1204(97.4)	0.1557(129.3)	0.1901(157.9)	0.2600(215.9)
	2nd(214.4)		0.112(90.6)	0.1229(109.7)	0.1327(118.5)	0.1549(138.3)
	3th(228.8)		0.1164(94.2)	0.1145(98.4)	0.1143(98.2)	0.1111(95.4)
CRM-NICE:RM	1st(226.5)	0.1176	0.1556(132.3)	0.2036(130.8)	0.2452(157.6)	0.3374(216.8)
	2nd(214.4)		0.1256(106.8)	0.1372(109.2)	0.1442(114.8)	0.1649(131.3)
	3th(228.8)		0.1217(103.5)	0.1206(99.1)	0.1164(95.6)	0.1141(93.8)

*CRM 시료 자체에 Fe 원소가 존재함. CRM-BAM 시료의 경우 약 210 mg/L Fe 확인

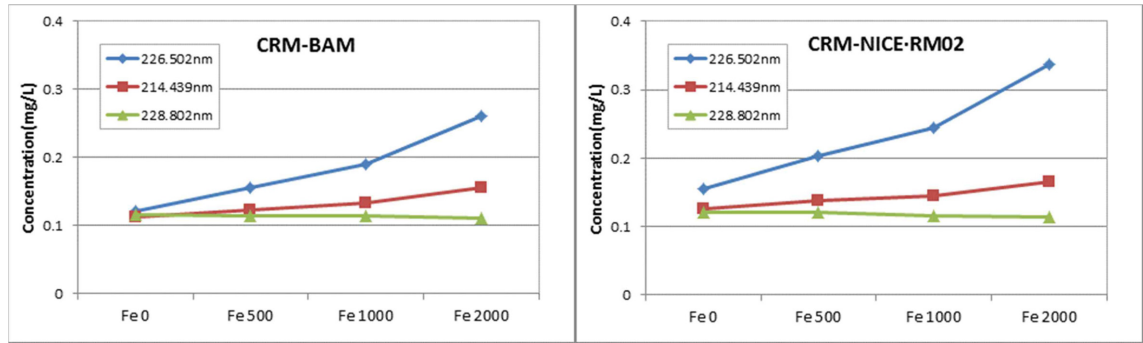


Fig. 3. Concentrations of Cd in CRM in soil with increasing concentration of Fe at various wavelengths. (Unit : mg/L)

모두 제2측정파장(214.4 nm)에서 Fe 간섭 영향은 제1측정파장(226.5 nm) 대비 낮은 편이나 Fe이 고농도(2,000 mg/L)로 존재할 경우 정확도가 131~138%로 증가됨에 따라 저농도 Cd 시료에 대한 간섭보정은 반드시 고려되어야 할 것으로 사료된다. 반면 기타측정파장(228.8 nm) 분석결과는 표준용액 실험에서와 같이 공존 Fe 농도가 증가하여도 간섭영향이 없는 것으로 나타났다.

3.1.4. Cd 표준용액의 As 간섭 영향 평가

Fe의 간섭영향이 없는 기타측정파장(228.8 nm)으로 Cd 분석시 토양오염공정시험기준 ISO 22036 첨부자료에 수록된 광학적 간섭원소 As의 간섭영향에 대한 실험을 수행하였다. 일반적으로 토양시료의 As 분포농도는 2017년 토양오염실태조사 경남 평균 약 3.74(0~31.9) mg/kg로 이를 기기분석농도로 환산 시 약 0.11 mg/L

Table 9. Concentrations of Cd standard solutions with increasing concentrations of As at various wavelengths (Unit : mg/L)

STD (mg/L)	Wavelength(nm)	As 0	As 0.1(Accuracy)	As 1.0(Accuracy)	As 3.0(Accuracy)
Cd 0.05	1st(226.5)	0.0514	0.0536(104.3)	0.0543(105.6)	0.0543(105.6)
	2nd(214.4)	0.0516	0.0537(104.1)	0.0545((105.6)	0.0541((104.8)
	3th(228.8)	0.0509	0.0530(104.1)	0.0629(123.6)	0.0822(161.5)
Cd 0.1	1st(226.5)	0.1057	0.1061(100.4)	0.1063(100.6)	0.1084(102.6)
	2nd(214.4)	0.1057	0.1057(100.0)	0.1063(100.6)	0.1078(102.0)
	3th(228.8)	0.1035	0.1035(100.0)	0.1126(108.8)	0.1339(129.4)
Cd 0.2	1st(226.5)	0.2149	0.2145(99.8)	0.2137(99.4)	0.2159(100.5)
	2nd(214.4)	0.2139	0.2138(100.0)	0.2139(100.0)	0.2131(99.6)
	3th(228.8)	0.2097	0.2076(99.0)	0.2164(103.2)	0.2379(113.4)
Cd 0.5	1st(226.5)	0.5560	0.5495(98.8)	0.5484(98.6)	0.5485(98.7)
	2nd(214.4)	0.5525	0.5479(99.2)	0.5442(98.5)	0.5457(98.8)
	3th(228.8)	0.5334	0.5290(99.2)	0.5348(100.3)	0.5564(104.3)

(0~1.66)이다. 따라서 As 간섭영향 실험을 위해 Cd 표준용액 0.05~0.5 mg/L에 공존 As 0, 0.1, 1.0, 3.0 mg/L가 되도록 제조하고 측정파장별 분석결과를 Table 9와 Fig. 4에 나타내었다.

As 공존시 Cd 표준용액의 분석결과 기타측정파장(228.8 nm)은 토양시료의 As 평균농도 수준인 0.1 mg/L(3.33 mg/kg) 공존시 Cd 표준용액 0.05 mg/L(1.67 mg/kg)의 정확도가 98.5%로 간섭영향 없었으나, 최고농도 수준인 As 1.0 mg/L(33.33 mg/kg)인 경우는 정확도 123.6%로 간섭영향을 나타내었다. As 공존 농도 3.0 mg/L(100 mg/kg)의 경우는 정확도가 162%로 간섭영향이 공존 As의 농도가 높아질수록 증가함을 Fig. 4에서 확인할 수 있다. 그러므로 Fe 간섭원소와 마찬가지로 As의 경우도 분석하고자 하는 Cd 농도가 낮을수록 As의 공존 농도가 높을수록 간섭 영향이 큰 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 Cd 분석시 공존 As의 스펙트럼 간섭영향을 연구한 선행연구⁹⁾에서 공존 As 농도 25.0 mg/kg(0.75 mg/L) 일 때 Cd 표준용액 4 mg/kg(0.12 mg/L)에서는 간섭영향이 없으나 Cd 표준용액 0.33 mg/kg(0.01 mg/L)에서는 정확도가 160%로 높게 나타나 본 연구결과 정확도 162%와 유사한 결과를 나타내었다.

Fe과 As의 간섭영향을 비교한 Fig. 4에서 Fe은 최저농도 수준인 500 mg/L 공존시부터 간섭을 받아 정확도가 증가하고, 반면 As는 최고농도 1.0 mg/L 공존시도

정확도 124%로 제1측정파장의 Fe 최저농도수준의 정확도 160%보다 크지 않아 간섭영향이 낮음을 알 수 있다.

즉 As의 공존농도는 2017년 전국 토양측정망 시료 1,000개소 중 약 998개 시료가 0.77 mg/L(25.8 mg/kg) 이하 수준으로 조사되어 대부분 시료가 간섭영향에서 안전할 것으로 판단되나, As 33.33 mg/kg(1.0 mg/L)을 초과 할 경우 기타측정파장(228.8 nm)도 간섭영향을 피할 수 없으므로 연속 회석법, 전파장 분석법 등을 사용한 간섭 영향에 대한 보정이 필요하다.

3.2. 토양 중금속 간섭영향 보정방법 평가

3.2.1. 회석법에 의한 간섭영향 보정실험

토양오염공정시험기준 금속류-ICP-AES 법에는 광학적 간섭효과가 의심될 경우 바탕선보정, 연속회석법, 표준물질첨가법, 전파장분석, 대체분석 등을 제시하고 있다.⁴⁾ EPA Method 6010d에서도 간섭보정을 위해 선행되어야 할 방법으로 회석법을 제시하고 있다.⁸⁾ 회석방법에 따른 간섭영향 보정실험을 위해 Fe의 공존농도가 1,000 mg/L, As 공존농도 1.0 mg/L인 Cd 표준용액 0.05 mg/L 시료를 대상으로 5, 10, 100배로 회석배율을 달리한 분석결과를 Table 10에, 분석결과와 스펙트럼 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

제1측정파장(226.5 nm)의 분석결과와 100배까지 회석

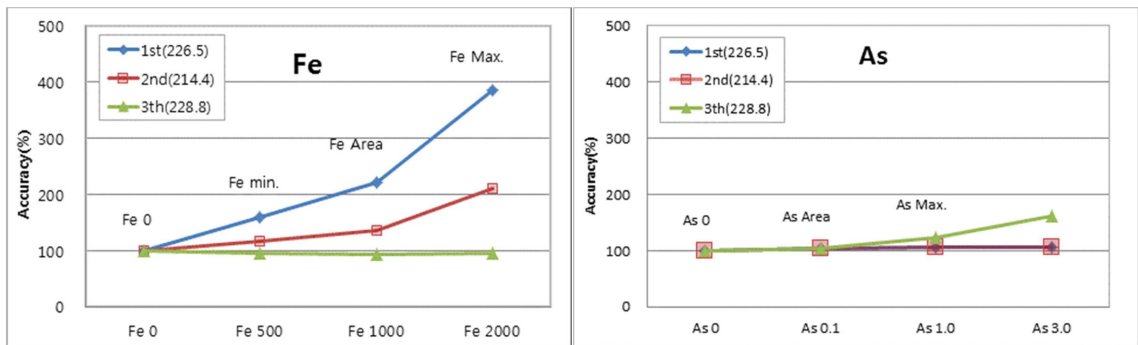


Fig. 4. Accuracy of a 0.05 mg/L standard solution of Cd with increasing concentration of Fe or As at various wavelengths. (Unit : %)

Table 10. Concentrations of Cd standard solution with increasing concentration of Fe at various wavelengths (Unit : mg/L)

STD (mg/L)	Wavelength(nm)	Fe 0 As 0	Fe 1,000, As 1			
			×1 (Accuracy)	×5 (Accuracy)	×10 (Accuracy)	×100 (Accuracy)
Cd 0.05	1st(226.5)	0.0522	0.1174(224.9)	0.1216(233.0)	0.1225(234.7)	0.1270(243.3)
	2nd(214.4)	0.0520	0.0710(136.5)	0.0731(140.6)	0.0741(142.5)	0.0531(102.1)
	3th(228.8)	0.0493	0.0626(127.0)	0.0653(132.4)	0.0652(132.2)	0.0505(102.4)

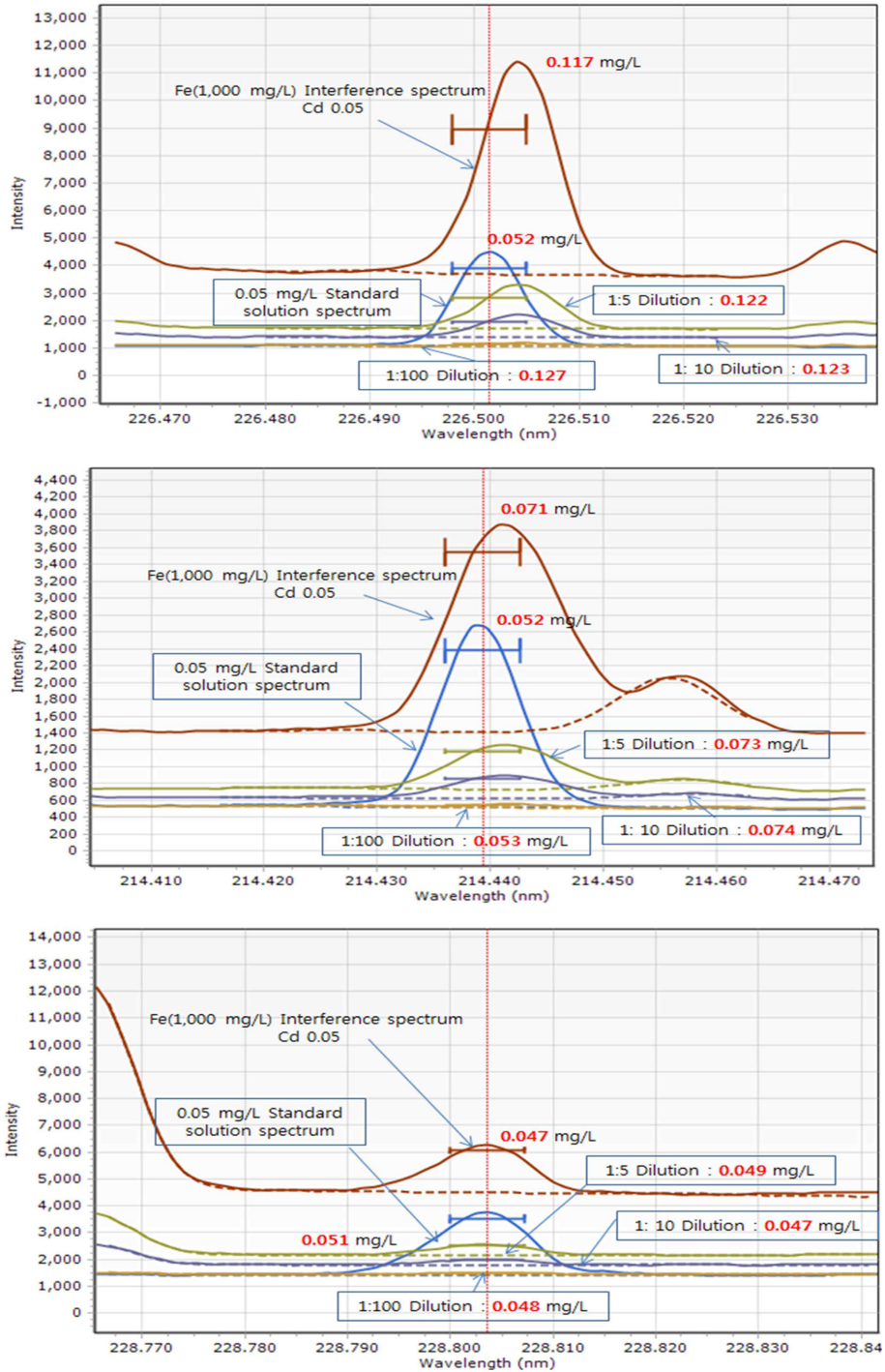


Fig. 5. Spectral results for Cd according to dilution method for each wavelength.

하여도 분석결과가 0.127 mg/L, 정확도가 243%로 높게 나타나 간섭영향을 보정할 수 없었다. 제2측정파장(214.4 nm)의 분석결과는 10배 희석에서 0.074 mg/L, 정

확도 143%로 과대평가가 되었으나 100배 희석 분석결과 0.053 mg/L, 정확도 102%로 간섭영향이 보정되는 것을 확인할 수 있다. 기타측정파장(228.8 nm)에 대한 실험

결과도 제2측정파장(214.4 nm)과 마찬가지로 100배 희석한 경우 정확도 102%로 As의 간섭영향이 보정됨을 확인하였다. 따라서 간섭시료의 100배 희석으로 제2측정파장과 기타측정파장은 간섭보정이 가능하나 제1측정파장은 간섭보정이 어려울 것으로 판단된다. 제2측정파장의 평균 및 최고 공존 Fe 농도에 대한 간섭영향은 정확도 136%, 211%로 높게 나타났으나, 기타측정파장의 평균 및 최대공존 As 농도에 대한 간섭영향은 정확도 104%, 124%로 간섭영향이 상대적으로 낮으므로 Fe에 간섭영향이 없는 기타측정파장(228.8 nm)에서의 분석이 가장 높은 정확도를 기대할 수 있다. 다만 As의 공존 농도 1.0 mg/L(33.33 mg/kg) 이상의 시료에 대한 간섭 보정은 필요할 것으로 사료된다.

3.2.2. 표준물질첨가법에 간섭영향 보정실험

간섭 보정효과를 확인하기 위한 방법으로 토양오염 공정시험기준과 EPA 6010d Method는 토양시료의 복잡한 매질로 인한 간섭물질의 보정방법으로 표준물질첨가법을 제시하고 있다.^{4,8)} 표준물질첨가법은 토양시료에 표준물질을 첨가하여 검량곡선을 작성하는 방법으로 간섭효과가 큰 분석대상 시료나 동일한 매질의 표준시료를 확보하지 못한 경우 매질효과를 보정하여 분석할 수 있는 방법이다.^{4,8)}

Fe 1,000 mg/L 공존 시료의 간섭영향 보정을 위해 인증표준물질(CRM) BAM-U112a와 NICE-RM 시료에 Cd 표준용액 농도가 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 mg/L 농도가 되도록 표준물질을 주입하여 표준물질첨가법으로 정량한 Cd 분석결과를 Table 10에 나타내었다.

표준물질첨가법에 따라 인증표준물질 BAM-U112a와 NICE-RM-HM-02를 Cd 제1측정파장(226.5 nm)과 제2측정파장(214.4 nm)의 분석한 결과는 인증값 대비 정확도가 137~228%로 절대검정곡선법 정확도 115~158%보다 높게 나타났다. 이와 같은 결과는 토양의 매질효과 상쇄를 위한 표준물질첨가법 선행연구¹⁰⁾ 결과에서 절

대검정곡선법 대비 표준물질첨가법의 Cd 회수율이 약 8.4% 증가하는 경우와 유사하나 Fe의 간섭보정 효과는 없는 것으로 나타났다. 표준물질첨가법에 의한 간섭보정이 어려운 원인으로는 일반적인 토양시료에 존재하는 Fe의 농도가 간섭을 보정할 수 없을 정도로 너무 높기 때문인 것으로 추정되므로 Fe 원소 간섭으로 인한 Cd 농도의 과대평가를 피하기 위해서는 제1측정파장과 제2측정파장 보다는 기타측정파장(228.8 nm)으로 분석하는 것이 가장 정확한 결과를 기대 할 수 있을 것이다. 그러므로 본 연구 결과에 따르면 토양오염공정시험기준 ES 07400.2b에서 제시하고 있는 제1측정파장(226.5 nm)은 삭제되어야 할 것으로 사료된다.

3.2.3. 상대검정곡선법에 의한 간섭영향 보정실험

간섭 보정효과를 확인하기 위한 방법으로 토양오염공정시험기준 ICP-AES 분석 방법이나 EPA 6010d Method에서 제시하고 있지는 않으나 시험 분석절차나 기기 또는 시스템의 변동으로 발생하는 오차를 보정하기 위해 사용하는 내부표준물질을 첨가하여 상대검정곡선법을 수행하였다. 공존 Fe 원소를 주입한 Cd 0.1 mg/L 표준용액, 인증표준물질 BAM-U112a 시료, 검량곡선용 표준용액에 모두 동일 농도가 되도록 내부표준물질로 이트륨(Yttrium, 1,000 mg/L)을 첨가하여 분석한 결과를 Table 11에 나타내었다.

내부표준물질을 이용한 상대검정곡선법의 결과는 절대검정곡선법으로 분석한 결과와 공존 Fe 농도에 따른 Cd 분석결과와 정확도가 유사하게 증가하여 간섭 보정 효과는 없는 것으로 나타났다. BAM-U112a 시료의 Cd 인증농도(0.1236)와 유사한 Cd 표준용액 0.1 mg/L 시료 실험의 분석결과도 정확도가 129~228%로 유사한 증가율을 나타내었다. 따라서 내부표준물질을 사용한 상대검정곡선법 또한 표준물질첨가법과 마찬가지로 분광학적 간섭원소의 보정방법으로 사용할 수 없는 것을 확인하였다.

Table 11. Concentrations of Cd in certified reference material with a standard-addition method of increasing concentration of Fe at various wavelengths (Unit : mg/L)

	Wavelength(nm)	Certified values (mg/L)	Fe 0 (Accuracy)	Fe 500 (Accuracy)	Fe 1,000 (Accuracy)	Fe 2,000 (Accuracy)
CRM-BAM	1st(226.5)		0.1204(97.4)	0.1621(134.6)	0.2549(227.6)	0.2521(216.6)
	2nd(214.4)	0.1236	0.1120(90.6)	0.1415(117.5)	0.1730(154.5)	0.1738(149.3)
	3th(228.8)		0.1164(94.2)	0.1244(103.3)	0.1312(117.1)	0.1255(107.8)
CRM-NICE-RM	1st(226.5)		0.1556(132.3)	0.2339(150.3)	0.2652(211.1)	0.3785(311.0)
	2nd(214.4)	0.1176	0.1256(106.8)	0.1562(100.4)	0.1725(137.3)	0.2125(174.6)
	3th(228.8)		0.1217(103.5)	0.1270(99.1)	0.1245(95.6)	0.1178(93.8)

Table 12. Concentrations of Cd in certified reference material with internal standard calibration, while increasing the concentration of Fe at various wavelengths (Unit : mg/L)

	Wavelength(nm)	Certified value	Fe 0 (Accuracy)	Fe 500 (Accuracy)	Fe 1,000 (Accuracy)	Fe 2,000 (Accuracy)
RM-BAM	1st(226.5)		0.1221(98.7)	0.1574(128.9)	0.1941(159.0)	0.2715(222.4)
	2nd(214.4)	0.1236	0.1121(90.7)	0.1210(107.9)	0.1312(117.0)	0.1508(134.5)
	3th(228.8)		0.1198(96.9)	0.1188(99.2)	0.1185(98.9)	0.1198(100.0)
Cd 0.1	1st(226.5)		0.1049(95.3)	0.1360(129.6)	0.1707(162.7)	0.2392(228.0)
	2nd(214.4)	0.1000	0.1051(95.1)	0.1106(105.2)	0.1212(115.3)	0.1402(133.4)
	3th(228.8)		0.1031(97.0)	0.1006(97.6)	0.0993(96.3)	0.0951(92.2)

3.3. 고찰

본 연구는 2017년 토양오염실태조사 모니터링을 위한 183개 토양시료와 표준용액, 인증토양을 대상으로 유도결합플라즈마-원자발광분광법(ICP-AES)에 의한 Cd 분석시 발생하는 간섭원인과 정도를 검토하여 가장 정확한 Cd 분석결과를 얻을 수 있는 측정파장 선택을 위한 실험결과이다. ICP-AES는 여러 원소를 동시에 분석할 수 있기 때문에 신속한 분석이 가능하고, 원자흡수분광광도법(AAS)보다 검량곡선의 직선성이 넓어 감도가 뛰어나 분석자들이 가장 선호하는 장비이나 분석물질에 대한 분광학적 간섭을 고려하여야 하는 단점도 있다.

토양 중 Cd를 토양오염공정시험기준에서 제시하는 제1측정파장(226.5 nm)과 제2측정파장(214.4 nm)으로 분석한 결과는 기타측정파장(228.8 nm)으로 분석한 결과의 평균농도보다 약 3.3~12배 정도 높은 분석결과와 농도차이를 나타내었다. 이는 토양 중에 고농도로 존재하는 Fe의 분광학적 간섭으로 Cd 농도가 과대평가되므로 제1측정파장(226.5 nm)과 제2측정파장(214.4 nm)은 측정하는 Cd 농도가 낮을수록 공존 Fe의 공존 농도가 높을수록 분광학적 간섭이 증가하므로 Cd의 측정파장으로 부적합하다. 기타측정파장(228.8 nm)은 As에 대한 광학적 간섭영향은 일부 존재 하지만 일반적인 토양에 존재하는 최고농도(1.0 mg/L) 이상 수준에서 간섭영향이 있으므로 회석법으로 보정이 가능하며, 또한 Fe의 고농도위는 간섭영향이 없으므로 기타측정파장(228.8 nm) 분석이 간섭영향을 최소화 할 수 있고 가장 정확한 Cd 분석결과를 기대할 수 있다.

간섭보정을 위한 회석법에서 제2측정파장과 기타측정파장은 간섭보정이 가능하였으나 제1측정파장은 간섭보정 효과가 없으므로 보다 정확한 Cd 결과를 얻기 위해서는 공정시험기준의 제1측정파장(226.5 nm)을 삭제하여야 분석자들의 혼돈을 줄일 수 있을 것으로 사

료된다. 대부분의 토양 중금속 분석자들은 제1측정파장과 제2측정파장을 동시에 분석하여 간섭이 적은 농도를 분석결과로 채택하고 있다. 그러나 제2측정파장의 간섭은 기타측정파장의 간섭 보다 크므로 토양오염공정 시험기준의 제1측정파장을 228.8 nm로 개정하고 As에 대한 간섭을 확인할 경우 회석법으로 보정하는 것이 가장 정확한 Cd 분석결과를 도출 할 수 있는 방법이라고 생각된다.

그러므로 향후 토양 중금속의 ICP-AES 법에서 간섭영향에 대한 단점을 보완하여 신뢰도 높은 분석결과를 얻을 수 있도록 측정파장에 대한 변경과 Cd의 분광학적 간섭 원소에 대한 구체적인 농도 범위나 유의사항 등을 반영하는 토양오염공정시험법의 개정이 반드시 검토되어야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

토양 중 Cd 분석시 ICP-AES 측정파장별 상이한 결과의 원인을 평가하고 분석결과와 신뢰도를 높일 수 있는 파장 선택을 위한 간섭보정실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 토양시료의 Cd 분석결과 제1측정파장(226.5 nm)은 평균 2.51(0.97~5.35) mg/kg, 제2측정파장(214.4 nm)은 평균 0.77(0.24~1.76) mg/kg, 기타측정파장(228.8 nm)은 평균 0.21(0~1.39) mg/kg로 제1측정파장 농도 대비 기타측정파장의 농도는 약 12배 정도의 차이를 나타내었다.
2. 토양시료 183건에 대한 중금속 항목간의 상관성 분석결과 Fe과 Cd의 상관계수는 Fe-Cd1 0.94 > Fe-Cd2 0.68 > Fe-Cd3 0.04로 제1측정파장 Cd1과 제2측정파장 Cd2는 Fe의 농도와 상관성이 높게 나타났다.
3. 공존 Fe 농도 변화에 따른 Cd 표준용액의 간섭영향 실험에서 제1측정파장(226.5 nm)과 제2측정파장(214.4 nm)은 Cd 농도가 낮을수록 공존 Fe의 농도가

높을수록 분광학적 간섭이 증가하여 정확도가 표준용액은 116~385%, 인증표준물질(CRM)은 110~217%로 높은 간섭영향이 나타났다. 반면, 기타측정파장(228.8 nm)은 표준용액 92~95%, 인증표준물질(CRM) 95~98%로 간섭영향이 없는 것으로 판단된다.

4. 공존 As 농도 변화에 따른 Cd 표준용액의 간섭 영향 실험에서 기타측정파장(228.8 nm)은 Cd 표준용액 0.05 mg/L일 때 As 평균농도 시료는 간섭영향이 없었으나, As 최대농도 수준인 1.0 mg/L(33.33 mg/kg) 시료는 124 % 정도 높게 나타났다.

5. 간섭보정을 위한 희석실험에서 Cd 표준용액 0.05 mg/L를 100배 희석한 결과 제2측정파장(214.4 nm), 기타측정파장(228.8 nm)에서 Fe이나 As의 간섭이 보정되나, 제1측정파장(226.5 nm)은 간섭이 보정되지 않아 ICP-AES법의 Cd 측정파장으로 부적합한 것으로 판단된다.

6. 토양 중 Cd의 신뢰성 있는 결과를 얻기 위해서는 토양오염공정시험기준 ICP-AES법 Cd 분석과장 중 기타측정파장인 228.8 nm를 제1측정파장으로의 개정 검토가 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구는 경상남도보건환경연구원 물환경연구부 토양화학팀의 2018년 연구사업으로 국립환경과학원 국제적합성 지원사업으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 네이버백과사전. <http://navercast.naver.com>.
2. Z. he, J. Shentu, X. Yang, V. C. Baligar, T. Zhang, and P. I. Stoffella, "Heavy Metal Contamination of Soils : Sources, Indicators, and Assessment", *Journal of Environmental Indicators*, **2015**, 9, 17-18.
3. 환경부, "2016년도 토양오염 측정망 및 실태조사 결과", **2017**.
4. 환경부, "토양오염공정시험기준", **2018**.
5. A. Mazzucotelli, F. D. Paz, E. Magi, and R. Frache, "Interferences of Major Elements in the Determination Rare Earth Elements by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy", *Analytical Sciences*, **1992**, 8, 189-193.
6. H. G. Lee, J. I. Kim, R. Y. Kim, H. W. Ko, T. S. Kim, and J. K. Yoon, "Improvement of analytical methods for arsenic in soil using ICP-AES", *Analytical Science & Technology*, **2015**, 28(6), 409-416.
7. N. Daskalova and Iv. Boevski, "Spectral interferences in the determination of trace elements in environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B*, **1999**, 54, 1099-1122.
8. USEPA method 6010d, "Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry(ICP-OES)", **2018**, July, 1-35.
9. 안성혁, "ICP-OES를 이용한 토양 중 카드뮴 분석시 공존 비소의 스펙트럼 간섭의 영향 연구", **2015**, 서울과학기술대학교 환경공학과 석사 논문.
10. 조민경, 이복자 등 4, "ICP-AES를 이용한 토양 중 금속 분석시 매트릭스 효과 상쇄를 위한 표준물질첨가법 시행연구", **2016**, 한국농어촌공사 농어촌연구원.