

용매추출에 의한 매질제거와 동위원소희석 유도결합플라스마 질량분석법에 의한 침적토양표준물질중의 Cu, Zn 및 Ni의 분석

서정기[†]

한국표준과학연구원 무기분석그룹

Determination of Cu, Zn and Ni in Sediment Certified Reference Materials by Isotope Dilution-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry using Off-line Solvent Extraction

Jung Ki Suh[†]

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

Isotope Dilution-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ID-ICPMS) was applied to determine Cu, Zn and Ni in marine sediment PACS-2 and estuarine sediment NIST1646a. These materials contain high amounts of potential interferences such as Ca, Mg, P, S, and Cl. Therefore, an off-line solvent extraction with solvent extraction using ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) as a chelate was employed to separate the metals from the sample matrix. Contamination from reagents and from the extraction procedure was minimal and precise results was obtained for these CRM materials. Microwave digestion method using HNO₃/HF/HClO₄ media for the dissolution of solid sample was studied.

Key words: ID-ICPMS, PACS-2, NIST1646a, Solvent Extraction, APDC, Microwave Digestion

1. 서 론

지구환경중의 금속오염물질의 축적에 따른 문제점과 해결방안에 관한 관심과 노력이 많이 이루어지고 있다¹⁾. 특히 침적토양중의 Cu, Zn, Ni, Pb 및 Cd은 독성가능성이 높은 것으로 잘 알려진 원소로서 환경오염측면에서 중요하게 인식되고 있는 중금속 원소이다²⁾. EU나 US-EPA 및 다른 기관에서도 미량원소를 포함한 오염물질의 최고 허용농도에 대한 guideline을 제시하고 있다. 이러한 이유 때문에 토양중의 미량 원소를 측정하는 일은 필수적인 일이며, 약간의 농도변화가 있을 지라도 환경 및 건강상의 심각한 문제를 야기할 수 있기 때문이다. 미량 원소의 경우 허용농도와 위험농도사이의 농도범위는 매우 좁다. 따라서 보다 더 감도가 좋고, 선택성이 있는 분석방법이 요구된다. 시료분석을 위한 분해방법에서도 종래의 습식분해 (wet digestion)이

나 회화 (dry ashing)방법의 경우 매우 시간이 오래 소요될 뿐 아니라 잠재적인 오염원이 크다는 문제점이 있었다. 1975년 처음으로 마이크로파 분해방법이 도입됨으로 해서 분해시간을 크게 줄일 수 있을 뿐 아니라 오염 및 휘발에 의한 손실도 크게 감소시킬 수 있었고, 시료사용량 및 분해에 필요한 시약을 줄일 수 있게 되었다³⁻⁵⁾. 마이크로파 분해기술은 매우 광범위하게 적용되고 있으며, 토양⁶⁾, sediment⁷⁾, ash⁸⁾, 식품⁹⁾, 암석¹⁰⁾, 물 시료¹¹⁾ 등 다양한 시료의 분해에 이용되고 있다.

침적토양시료의 분해를 위한 마이크로파 분해조건은 여러 문헌을 통해 서로 다른 혼합산을 사용했음을 확인할 수 있었다. Valerie Sandroni와 Clare M. M. Smith의 연구에 의하면 해양침적 토양 표준물질인 PACS-1을 분해한 결과 혼합산 HNO₃/HF (3 mL : 2 mL)을 사용해서 분해한 결과가 가장 효과적임을 보여

[†]To whom correspondence should be addressed.

주고 있다¹²⁾. 이 결과는 HNO₃/HCl/HF 혼합산을 사용했을 때와 비슷한 원소의 회수율을 나타냈으나, Mg의 경우 회수율이 2배정도 떨어지는 것을 확인하였으며, 이는 MgCl₂ 침전의 생성이 원인이라 판단하였다. 그러나 이 실험의 결과에서도 원소에 따라 회수율이 크게 다르게 나타나고 있으며, Cu 93.1%, Zn 98.9%, Ni 113.4%의 회수율을 나타내고 있다. 또 다른 침적토양 시료의 분해방법으로 HClO₄/HF/HNO₃을 연속으로 사용한 wet digestion 방법을 사용하여 표준물질중의 U, Th, Cd, Mo이 인증 값과 잘 일치함을 보여주고 있다¹³⁾. 따라서 본 실험의 경우 서로 다른 침적토양 표준 시료(marine sediment, estuarine sediment)의 빠른 분해를 위해 마이크로파 분해방법을 사용하였으며 이를 위한 산 매질을 HNO₃/HF/HClO₄를 사용하는 분해 방법을 시도 하였으며, 이 때의 분석결과는 인증 값과 잘 일치하는 함을 확인할 수 있었다.

또한 본 연구는 토양침적물(sediment) 시료 중에 함유된 원소로서 특히 간섭이온이 많은 Ni, Cu, Zn 성분을 동위원소희석질량분석법 (Isotope Dilution Mass Spectrometry, IDMS)으로 정량하는 방법을 확립하고자 하였다. 반응기체를 이용해 간섭이온을 제거할 수 있는 반응셀 사중극자 질량분석기 (Dynamic reaction cell-quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry, DRC-Q-ICP-MS)를 이용하였다. 토양침적물 시료의 특성상 과량의 인 (P)과 황 (S) 및 Ca, Mg, Cl 등의 성분을 함유하고 있어 DRC에서 간섭이온을 충분히 제거할 수 없는 문제점을 발견하고, 이들 성분을 제거하기 위한 킬레이트-용매추출법 (Chelation-solvent extraction method)을 확립하였다. 이들 방법

의 유용성을 입증하기 위해 인증 값이 알려진 표준시료를 분석하여 그들의 인증 값과 비교하였다. 토양 침적물 시료중의 중의 Ni, Cu, Zn을 분석하기 위한 표준 시료는 그 조성이 서로 다른 NIST SRM 1646a (Estuarine Sediment) 및 NRC-CNRC CRM PACS-2 (Marine Sediment)를 사용하였다.

2. 실험

2.1. 기기

본 실험에서 사용된 기기는 ELAN 6100 DRC-ICP-MS(Perkin-Elmer SCIEX, Concord, ON, Canada)를 사용하였으며, 시료주입장치는 Meinhard-type concentric glass nebulizer와 cyclonic spray chamber가 사용되었다. 각 원소별 최적 측정조건을 Table 1에 요약하였다. 최적화된 동위원소비율의 경우 IDMS에서 오차확대인자(error multiplication factor)¹⁴⁾가 최저값을 갖는 값이다. 또한 측정농도 수준은 각 원소의 감도를 고려하여 결정하였다.

2.2. 시약 및 재료

IDMS의 적용에 사용된 각 농축동위원소 (enriched spike isotope)는 ⁶³Cu (US Services, Summit, NJ, USA), ⁶²Ni (ISOTEC INC, a Matheson, USA Company), ⁶⁸Zn (US Services, Summit, NJ, USA)를 사용하였다. 질량차별(mass bias)보정을 위한 동위원소비율 표준용액 (Isotopic Standards)은 Cu과 Ni의 경우 각각 NIST (Gaithersburg, MD, USA)로부터 구입한 NIST SRM 976과 NIST SRM 986을 사용하였

Table 1. Instrumental parameters and their values for optimum condition

ICP-MS instrument	DRC-ICP/MS		
Plasma conditions			
Rf power	1300 W		
Plasma gas flow	15 L/min		
Auxiliary gas flow	1.025 L/min		
Nebulizer gas flow	1.058 L/min		
DRC parameters	Cu	Ni	Zn
NH ₃ reaction gas flow (mL/min)	0.6	0.6	0.8
Rejection parameter a (RPa)	0.0	0	0
Rejection parameter q (RPq)	0.5	0.5	0.5
Autolens	On		
Isotope ratio measured	⁶³ Cu/ ⁶⁵ Cu	⁶⁰ Ni/ ⁶² Ni	⁶⁶ Zn/ ⁶⁸ Zn
Optimized ratio	0.5	0.3	0.5
Concentration level for measurement (ng/g)	20	10	50

다. Zn의 경우는 자연존재비를 이용하여 질량차별을 보정하였다. DRC에서의 반응기체로 99.9995% 이상의 NH₃(Sokatronic, Pennsylvania U.S.A.)를 사용하였다. 사용한 HNO₃, HCl은 (주) 동우반도체(Iksan, Korea)에서 구입한 전자급 시약을 증류장치를 이용해 정제한 다음 사용하였다.

킬레이트-용매추출과정에 사용된 용매는 CCl₄ (99.8% Merck, Darmstadt, Germany)를 사용하였으며, dispenser (Dispensette Digital type, BRAND, Main, Germany)를 사용하여 소분하였다. 착화제(chelating agent)는 1-pyrrolidine carbodithioic acid, ammonium salt (APDC 97%, Aldrich, Milwaukee, USA)를 사용하였다. 착화제는 사용하기 바로 직전에 5% 용액으로 제조하여 사용하였다. 제조한 착화제 용액은 약 5 mL의 CCl₄용매를 첨가하여 약 1분간 흔들어 준 다음, 상층액인 CCl₄를 버림으로써 정제하였다. 완충용액으로 5.0 M ammonium acetate (<95% Shinyo pure chemicals Co., Osaka Japan) 용액을 제조하여 사용하였다. 이 완충용액은 분리관 (i.d 2.5 cm × length 50 cm, Bio-Rad, glass-econo column, Cat#737-2551)에 약 5 cm 높이로 Chelex-100 이온교환수지 (Bio-Rad, sodium form, 100-200 mesh, Cat# 142-5842)를 채운 관을 시료를 통과 시켜 정제하였다. 용매추출에 사용한 분액 깔대기 (125 mL, Teflon FEP, Teflon TFE stopcock, Tefzel ETFE screw closure, Nalgene, Rochester, USA)는 약 10%의 질산에 용액에 2일간 침적시킨 후 다시 초 순수에 1일간 침적시켜서 사용하였다. 모든 실험이 산으로 세척한 용기 (Nalgene®, LDPE)를 사용하였고 순수한 물과

Sample 0.25 g added enriched isotope in PTFE vessel	Add 3 mL of HNO ₃ and 4 mL of HF
Microwave digestion (1st step)	
250W 2min, 1000W 5 min, 600W 2 min, 250W 10 min	
Add 1 mL of HClO ₄	
Microwave digestion (2nd step)	
250W 2min, 1000W 5 min, 600W 2 min, 250W 10 min	
Dilution to appropriate volume with d.i. water	
Matrix Separation	

Fig. 1. Microwave digestion procedure used for NIST1646a estuarine sediment and NRC-PACS-2 marine sediment sample decomposition.

산 용액은 laminar flow cabinet내에 보관하였다.

2.3. 시료의 분해절차

침적토양시료의 산 분해는 마이크로파 분해장치 (Milestone, model MLS 1200 mega)를 이용하여 분해하였으며, 그 분해절차 및 시료량과 사용한 산의 종류와 양을 Fig. 1에 상세히 나타내었다. 본 실험에 사용한 2종류의 표준시료중 NIST1646a estuarine sediment와 NRC-PACS-2 marine sediment는 Fig. 1의 절차에 의해 완전히 분해가 일어남을 확인할 수 있었다.

2.4. 킬레이트-용매 추출과정

분해된 토양침적물 표준시료를 간섭이온의 제거가 가능한 DRC-ICP-MS에서 분석하였으나, 그 결과가 현저히 다름을 확인하고 원인을 분석한 결과 과량의 S, P로 인해 DRC에서 충분히 간섭이온을 제거할 수 없음을 확인하였다. 따라서 이들 이온을 제거하기 위해 APDC-CCl₄를 사용한 추출방법을 실시하였다. 용매추출방법에 대한 절차를 Fig. 2에 도시하였다. 침적토양시료의 매질제거를 위한 용매추출과정에서 3종류의 표준시료 모두 짙은 균청색의 용매 층이 형성됨을 확인할 수 있었고 이들의 사진을 Fig. 3에서 볼 수 있다. 오른쪽의 마지막 두개의 시료는 바탕시료이므로 용매 층에서 색이 나타나지 않았다.

2.5. 분자이온들의 간섭과 측정동위원소의 선택

IDMS을 적용하기 위해서는 농축동위원소와 또 다른

Decomposed sample by microwave digestion (50g)	
	Add 15 mL of 5.0M NH ₄ Ac (pH 4 ~ 5)
Shaking (1 min)	
	Add 2 mL of 5% APDC
Shaking (1 min)	
	Add 20 mL CCl ₄
Extraction	
	Discard aqueous phase
Organic phase	
Evaporation to near dryness (Teflon beaker)	
Dissolution to 5% HNO ₃	
Isotope ratio measurement by ICP-MS	

Fig. 2. Chelation-solvent extraction separation procedure used for sediment sample decomposition.

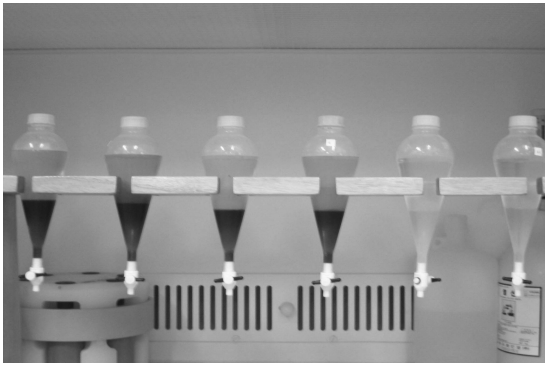


Fig. 3. Picture showing chelation-solvent extraction process for decomposed sediment sample.

하나의 동위원소인 기준 동위원소를 선택하여야 한다. 이때 간섭이온을 잘 고려하여야 하며 Ni, Cu 및 Zn의 경우 가능한 간섭이온들을 질량값과 함께 Table 2에 요약하여 나타내었다.

먼저 Ni의 5개의 동위원소들 중 ^{58}Ni 과 ^{64}Ni 의 경우는 질량분석기의 분해능 ($R=m/\Delta m$)을 10,000으로 높 이더라도 간섭이온들을 분리할 수 없을 뿐 아니라 DRC에서 제거할 수 없는 Fe, Zn 있다. 따라서 상대적으로 자연존재비가 가장 높은 ^{60}Ni 을 기준 동위원소로 선택하여 농축동위원소 ^{62}Ni 를 첨가하여 $^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$ 의 동위원소비율을 측정하여 IDMS를 적용하였다. Cu의 경우는 동위원소가 두개 이므로 선택의 여지가 없이 Cu/Cu를 측정하여 IDMS를 적용하였다. Zn의 경우는 5개의 동위원소가 있다. 고분해능이나 DRC를 사용하더라도 제거할 수 없는 원소에 의해 방해 받는 ^{64}Zn , ^{70}Zn 를 제외한 성분 중 자연존재비가 높은 ^{66}Zn 을 기

준 동위원소로 선택하고 $^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$ 를 측정하여 IDMS를 적용하였다. 이 표에서 확인할 수 있는 바와 같이 Cu, Zn의 경우는 P, S가 주요 간섭원임을 확인할 수 있다.

2.6. 건조 질량의 측정

건조 질량의 측정은 시료의 무게를 달 때 동시에 따로 수분보정용으로 시료의 무게를 0.5 g 씩 3개의 시료를 채취하였다. NIST 1646a Estuarine Sediment의 경우 인증서에서 제시한 대로 건조 오븐에서 2시간 동안 110°C 에서 건조하였다. 이때의 측정된 수분의 함량은 $0.78 \pm 0.05\%$ 이었다. NRC CRM PACS-2시료의 경우 105°C 에서 6시간 건조한 결과 수분의 함량은 $1.12 \pm 0.10\%$ 로 나타났다.

3. 분석결과 및 고찰

3.1. 이중 동위원소희석법(Double-Isotope Dilution Mass Spectrometry, IDMS)

double-IDMS방법에서의 농도 계산에 필요한 식은 다음 식 (1)과 식 (2)를 합친 식으로 표현 된다¹⁵⁾.

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

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

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 동

Table 2. Summary the major interference ions originating from sample matrix and plasma gases during using ICP-MS.

Element	Isotope (mass, amu)	Molecular ion interferences (mass, amu)							
Ni	^{58}Ni	$^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$	$^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}$	$^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}$	$^{40}\text{Ca}^{17}\text{O}^1\text{H}$	$^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}$	$^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^1\text{H}$	$^{29}\text{Si}_2$	
	^{60}Ni	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$	$^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$	$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}$					
	^{61}Ni	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{45}\text{Se}^{16}\text{O}$						
	^{62}Ni	$^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}$	$^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$	$^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}$					
	^{64}Ni	$^{32}\text{Se}^{16}\text{O}_2$	$^{32}\text{S}_2$						
Cu	^{63}Cu	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$	$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$	$^{23}\text{Na}^{40}\text{Ca}$	$^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{14}\text{N}^{12}\text{C}$	^{37}Cl	$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}$	
	^{65}Cu	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}$	$^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}$	$^{32}\text{S}^{33}\text{S}$	$^{32}\text{S}^{10}\text{S}^{17}\text{O}$	$^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$	
Zn	^{64}Zn	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$	$^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}$	$^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}$	$^{32}\text{S}_2$	$^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}_2$			
	^{66}Zn	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}$	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{32}\text{S}^{17}\text{O}_2$	$^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{32}\text{S}^{34}\text{S}$	$^{33}\text{S}_2$	
	^{67}Zn	$^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}_2$	$^{33}\text{S}^{34}\text{S}$	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{33}\text{S}^{17}\text{O}_2$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2$	
	^{68}Zn	$^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}_2$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{34}\text{S}_2$	$^{36}\text{Ar}^{32}\text{S}$	$^{34}\text{S}^{17}\text{O}_2$	
	^{70}Zn	$^{35}\text{Cl}_2$	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{34}\text{S}^{18}\text{O}_2$	$^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{36}\text{Ar}^{34}\text{S}$	

위원소 비율, R_x ; 시료의 동위원소 비율, R_z ; 일차 표준 용액의 동위원소 비율, K_b ; R_b 의 질량 차별 보정 인자, 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 용액 (Primary Assay standard, PAS)의 농도, R_y ; spike용액의 동위원소 비율, K_y ; R_y 의 질량차별보정인자, 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 b에서의 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, $\Sigma(K_{iz} \cdot R_{iz})$; 일차 표준 용액에 있는 분석 원소의 기준 동위원소에 대한 동위원소 비율의 합이다.

3.2. 강어귀 침적토양(Estuarine sediment, NIST 1646a)의 분석

이중 동위원소희석법(Double-Isotope Dilution Mass Spectrometry)을 적용하기 위해서는 먼저 시료에 농축 동위원소를 첨가하여야 하며 (blend b), 이때 사용한 시료의 채취량, 첨가한 동위원소의 농도와 무게를 알아야 한다. 모두 4개의 시료를 제조하였고, 시료는 첨가하

지 않고 농축동위원소만 첨가한 바탕용액을 2개 제조하였다. 또한 표준용액과 농축동위원소와의 혼합용액 (spike calibration solutions, blend b')이 필요하다. 이때 사용된 표준용액의 농도와 첨가한 농축동위원소의 양을 알아야 한다. 이때 시료에 첨가하는 농축동위원소와 표준용액에 첨가하는 농축동위원소는 동일한 것이어야 한다. NIST1646a 침적토양 시료를 분석하기 위해 제조된 blend b와 blend b'는 Table 3에 요약하였다.

이와 같이 제조된 blend b 와 blend b'의 동위원소 비율 측정결과 (R_b , R_b')의 대표적인 값을 측정원소별로 Table 4~Table 6에 나타내었다. 여기서 mass bias correction factor (K)는 동위원소비율표준용액의 인증값을 실제측정값으로 나누어 나타내었으며 동위원소비율 표준용액을 확보하지 않은 Zn의 경우 자연존재비율의 비율로부터 구하였다.

이상에서 구한 동위원소비율 값과 Table 3의 인자들로부터 동위원소비율에 관한 식 (1), 식 (2)을 적용하면 시료중의 각 원소의 농도를 계산할 수 있다. 본 동위원소희석법의 적용결과 측정된 NIST1646a (Estuarine sediment)중의 Cu, Ni 및 Zn의 농도와 인증값 (Zn의 경우 참고값)을 비교하여 Table 7에 나타내었다.

이상의 결과로부터 NIST 1646a (estuarine sediment)중의 Cu, Z, Ni의 분석결과가 인증값과 모두 잘 일치하는 결과를 보여주었다. 여기에 나타낸 NIST

Table 3. The values of parameter for preparation of blend b and blend b' solutions for the determination of Cu, Zn and Ni in NIST 1646a estuarine sediment by IDMS

Parameter	Description	Typical value		
		Cu	Zn	Ni
C_z	Amount content of primary assay standard	1.0469 mg/kg	4.8906 mg/kg	2.3103 mg/kg
m_z	Mass fraction of sample in blend b	0.25023 g	0.25023 g	0.25023 g
m_y	Mass fraction of spike in blend b	0.24889 g	0.24889 g	0.24889 g
m'_y	Mass fraction of spike in blend b'	2.50120 g	2.50120 g	2.50120 g
m_z	Mass fraction of primary assay standard in blend b'	2.50134 g	2.50134 g	2.50134 g

Table 4. Typical value of intensities and ratios for isotopic standard, blend b and blend b' solutions for the determination of Copper in NIST1646a by IDMS (The level of concentrations were about 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Solutions	isotope	Intensity (cps)	Ratios ($^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$)	RSD % for ratio	Mass bias correction factor (K)
Isotopic standard (NIST 976)	^{63}Cu	177650	1.952	0.627	1.1510
	^{65}Cu	91017			
blend b' (PAS+ ^{65}Cu)	^{63}Cu	66990	0.457	0.720	1.1510
	^{65}Cu	146502			
Blend b (sample+ ^{65}Cu)	^{63}Cu	50670	0.449	0.543	1.1510
	^{65}Cu	112917			

Table 5. Typical value of intensities and ratios for isotopic standard, blend b and blend b' solutions for the determination of Nickel in NIST 1646a by IDMS (The level of concentrations were about 100 µg/kg)

Solutions	isotope	Intensity (cps)	Ratios (⁶⁰ Ni/ ⁶² Ni)	RSD % for ratio	Mass bias correction factor (K)
Isotopic standard (NIST 986)	⁶⁰ Ni	221896	6.439	0.617	1.1997
	⁶² Ni	34461			
blend b' (PAS + ⁶² Ni)	⁶⁰ Ni	77556	0.282	0.769	1.1997
	⁶² Ni	274618			
Blend b (sample + ⁶² Ni)	⁶⁰ Ni	59278	0.274	0.437	1.1997
	⁶² Ni	216275			

Table 6. Typical value of intensities and ratios for isotopic standard, blend b and blend b' solutions for the determination of Zinc in NIST 1646a by IDMS (The level of concentrations were about 50 µg/kg)

Solutions	isotope	Intensity (cps)	Ratios (⁶⁶ Zn/ ⁶⁸ Zn)	RSD % for ratio	Mass bias correction factor (K)
Isotopic standard (Natural abundance)	⁶⁶ Zn	128677	1.340	0.834	1.1075
	⁶⁸ Zn	96051			
blend b' (PAS + ⁶⁸ Zn)	⁶⁶ Zn	85891	0.439	0.918	1.1075
	⁶⁸ Zn	195821			
Blend b (sample + ⁶⁸ Zn)	⁶⁶ Zn	35243	0.440	0.491	1.1075
	⁶⁸ Zn	80125			

Table 7. The analytical results for Cu, Zn and Ni in estuarine sediment (NIST1646a) by isotope dilution ICP-MS method.

SRM (Type)	Element	Conc., mg/kg	
		*Certified Value	Determined Value
NIST1646a (Estuarine sediment)	Cu	10.01 ± 0.34	10.19 ± 0.17
	Zn	48.9 ± 1.6	47.5 ± 0.5
	Ni	23	21.6 ± 0.2

*from certificates of NIST SRM1646a

1646a 시료의 인증값은 각 원소별로 서로 다른 여러 가지 분석법(ID-ICPMS, RNAA, ETAAS, FAAS, WDXRF, ICP-OES)을 사용하여 평균값을 나타내었다. 그리고 Ni의 경우는 인증값 대신 참고값으로 주어졌으며 불확도는 표시되지 않았다.

3.2.1 매질분리 전과 후의 차이

산 분해한 시료의 매질 분리전과 후의 차이가 Zn의 분석에서 두드러짐을 확인할 수 있었다. 매질을 분리하기 전의 NIST 1646a 시료의 ⁶⁶Zn/⁶⁸Zn의 비는 1.171이었으나, 매질분리 후의 비는 0.438로 나타났다. 이를 IDMS를 적용한 농도계산에 적용할 경우 농도의 차이는 10배 이상이 된다. 이와 같은 결과가 나타나는 이유

는 비록 NH₃을 이용한 반응셀에서 분자이온의 간섭을 어느 정도 제거하지만 충분하지 않음을 나타낸다. Table 2에서 확인할 수 있는 바와 같이 ⁶⁶Zn에서의 간섭이온은 Sulfur나 Ti의 산화물생성에 의해 발생하며 NIST 1646a 시료의 경우 S 0.352%, Ti 0.465%를 함유하고 있다. 따라서 이들에 의한 산화물 생성에 의한 간섭으로 추정된다.

3.3 해양 침적토양(Marine sediment, NRC CRM PACS-2)의 분석

NIST1646a 침적토양 시료를 분석하기 위해 제조된 것과 마찬가지로 해양침적토양 (Marine sediment, NRC CRM PACS-2)을 분석하기 위해 시료와 농축동위원소의 혼합용액 (blend b)과 일차표준용액 (PAS)과 농축동위원소와의 혼합용액 (blend b')을 제조하였으며 Table 8에 요약하여 나타내었다.

이와 같이 제조된 blend b 와 blend b'의 동위원소 비율 측정결과 (Rb, Rb')의 대표적인 값을 측정원소별로 Table 9~Table 11에 나타내었다. 여기서 mass bias correction factor (K)는 동위원소비율표준용액의 인증값을 실제측정값으로 나누어 나타내었으며 동위원소비율표준용액을 확보하지 않은 Zn의 경우 자연존재 비율의 비율로부터 구하였다.

Table 8. The values of parameter for preparation of blend b and blend b' solutions for the determination of Cu, Zn and Ni in PACS-2 sediment by IDMS

Parameter	Description	Typical value		
		Cu	Zn	Ni
C_z	Amount content of primary assay standard	77.8038 mg/kg	35.8795 mg/kg	9.9496 mg/kg
m_x	Mass fraction of sample in blend b	0.25065 g	0.25065 g	0.25065 g
m_y	Mass fraction of spike in blend b	1.01935 g	1.01935 g	1.01935 g
m'_y	Mass fraction of spike in blend b'	1.01893 g	1.01893 g	1.01893 g
m_z	Mass fraction of primary assay standard in blend b'	1.00637 g	1.00637 g	1.00637 g

Table 9. Typical value of intensities and ratios for isotopic standard, blend b and blend b' solutions for the determination of Copper in PACS-2 by IDMS (The level of concentrations were about 50 µg/kg)

Solutions	isotope	Intensity (cps)	Ratios ($^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$)	RSD % for ratio	Mass bias correction factor (K)
Isotopic standard (NIST 976)	^{63}Cu	122751	1.986	1.038	1.1313
	^{65}Cu	61833			
blend b' (PAS + ^{65}Cu)	^{63}Cu	137601	0.462	0.513	
	^{65}Cu	297716			
Blend b (sample + ^{65}Cu)	^{63}Cu	125306	0.467	0.803	
	^{65}Cu	268465			

Table 10. Typical value of intensities and ratios for isotopic standard, blend b and blend b' solutions for the determination of Nickel in PACS-2 by IDMS (The level of concentrations were about 10 µg/kg)

Solutions	isotope	Intensity (cps)	Ratios ($^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$)	RSD % for ratio	Mass bias correction factor (K)
Isotopic standard (NIST 986)	^{60}Ni	42503	6.785	1.012	1.0634
	^{62}Ni	6267			
blend b' (PAS + ^{62}Ni)	^{60}Ni	8719	0.294	0.946	1.0634
	^{62}Ni	29692			
Blend b (sample + ^{62}Ni)	^{60}Ni	5914	0.296	0.774	1.0634
	^{62}Ni	19983			

Table 11. Typical value of intensities and ratios for isotopic standard, blend b and blend b' solutions for the determination of Zinc in PACS-2 by IDMS (The level of concentrations were about 50 µg/kg)

Solutions	isotope	Intensity (cps)	Ratios ($^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$)	RSD % for ratio	Mass bias correction factor (K)
Isotopic standard (Natural abundance)	^{66}Zn	208012	1.358	0.483	1.0928
	^{68}Zn	153138			
blend b' (PAS + ^{68}Zn)	^{66}Zn	32127	0.223	0.789	1.0928
	^{68}Zn	144314			
Blend b (sample + ^{68}Zn)	^{66}Zn	75813	0.451	0.671	1.0928
	^{68}Zn	168251			

이상에서 구한 동위원소비율 값과 Table 8의 인자들로부터 동위원소비율에 관한 식 (1), 식 (2)을 적용하면 시료중의 각 원소의 농도를 계산할 수 있다. 본 동위원소희석법의 적용결과 측정된 NRC PACS-2 (marine

sediment)중의 Cu, Ni 및 Zn의 농도와 인증값 을 비교하여 Table 12에 나타내었다.

이상과 같이 캐나다의 국립표준기관 (National Research Council Canada, NRCC)으로부터 공급된 해

Table 12. The analytical results for Cu, Zn and Ni in PACS-2 marine sediment by isotope dilution ICP-MS method.

SRM (Type)	Element	Conc., mg/kg	
		Certified Value**	Determined Value
NRC PACS-2 (marine Sediment)	Cu	310 ± 12	307.7 ± 9.6
	Zn	364 ± 23	368.9 ± 3.0
	Ni	39.5 ± 2.3	40.7 ± 2.2

** from certificates of NRC-CRM PACS-2

양 침적토 PACS-2 시료의 분석에서도 인증값과 IDMS에 의한 본 실험의 결과가 매우 잘 일치함을 볼 수 있었다. PACS-2시료의 인증값은 원소별로 5가지이상의 서로 다른 분석법을 사용하여 평균값을 구하여 인증값으로 사용하였다. 따라서 측정 불확도 범위가 다소 넓은 음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

이상의 결과로부터 본 실험법에서 사용한 침적토양의 마이크로분해 장치를 이용한 산 분해방법과 용매 추출을 이용한 매질제거방법은 침적토양 시료의 분석 방법으로 매우 적절한 분석방법임을 확인할 수 있었다. 염려되었던 부니과정에서의 오염은 확인되지 않았다. 예외적으로 침적토양시료는 토양의 조성에 따라 마이크로파 분해로는 충분치 않은 시료가 있을 수 있다. 시료가 충분히 분해되었다 할지라도 매질에 의한 간섭이온의 제거가 매우 중요하다는 것을 본 실험을 통해 알 수 있다. 따라서 본 실험에 사용한 분해방법, 매질제거방법 및 동위원소희석방법의 적용은 침적토양중의

미량원소분석방법으로 매우 유용한 방법임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. M. J. Beckett, in : T. Caimey (Ed.), **1993**, Land Contamination in contaminated Land: Problems and solutions, Blackie, Glasgow.
2. W. Brumbaugh, J. Arms, *Environ. Toxicol. Chem.*, **1996**, 15, 282.
3. A. Abu-Samra, J. S. Moris, S. R. Koirtiyohann, *Anal. Chem.* **1975**, 47, 1475.
4. H. Lachas, R. Richaus, K. E. Jarvis, A. A. Herod, D. R. Dugwell, R. Kandiyoti, *Analyst*, **1999**, 124, 177.
5. F. E. Smith, E. A. Amesault, *Talanta*, **1996**, 43, 1207.
6. A. Carlosena, D. Prada, J. M. Andrade, P. Lopez, S. Muniategui, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1996**, 355, 289.
7. M. Bettinelli, G. M. Beone, S. Spezia, C. Baffi, *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 424, 289.
8. Z. Mester, M. Angelone, C. Brunori, C. Creminini, H. Muntau, R. Morabito, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 395, 157.
9. K. Julshan, A. Maage, H. C. Wallin, *J. AOAC Int.*, **1998**, 81(6), 1201.
10. M. D. De Almeida, K. C. Leandro, C. V. Da Costa, R. E. Santelli, M. De LaGuardia, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1997**, 12 (10), 1235.
11. O. Muozo, D. Velez, R. Montoro, A. Arroyo, M. Zamarano, *At. Spectrom.*, **2000**, 15(6), 711.
12. Valerie Sandroni, Clare M. M. Smith, *Analytica Chimica Acta*, **2002**, 468, 335-344.
13. Y. Zheng, B. Weinman, T. Cronin, M. Q. Fleisher, R. F. Anderson, *Applied Geochemistry*, **2003**, 18, 539-549.
14. J. I. Garcia Alonso, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 312, 57.
15. De Bievre P, *Fresenius J. Anal. Chem*, **1994**, 350, 277.