

■ 서론

오염된 토양은 하천수, 빗물로의 침투를 통해 미처리 식수의 오염을 초래할 뿐만 아니라, 어린아이가 놀이를 하면서 직접 호흡기 등으로 흡입하게 되면 토양 자체가 건강에 악영향을 미치기도 한다. 따라서, 규정된 방법을 이용한 토양의 독성 평가가 필요하다. 이에 일본에서는 토양오염대책법에 함량 기준 및 관련 시험 방법(토양 함량 조사에 따른 측정 방법)을 명시하고 있으며, 표 1은 설정된 토양 함량의 기준치이다. 시험법은 토양을 섭취했을 때 토양에 포함된 유해 원소가 체내에 흡수된다는 가정하에 용출 시험으로 이루어져 있으며, 분석에 사용되는 기기는 해당 원소들을 기준치 이하의 미량 농도에서 정확하게 측정할 수 있는 성능이 요구된다.

여기서는 유도결합플라즈마 원자방출분광기(이하 ICP-AES, Shimadzu multi-type ICPE-9800 시리즈)를 이용하여 토양의 함량 분석을 수행하였다. 모든 파장에서 모든 원소를 동시에 분석할 수 있는 미니 토치 플라즈마 및 분광기를 탑재된 ICPE-9800 시리즈는 고효율, 저비용으로 높은 감도와 높은 정밀도로 분석을 수행할 수 있다.

표 1. 토양 내 기준 농도 값 (단위: mg/kg)

원소	As	B	Cd	Cr ⁶⁺	Hg	Pb	Se
토양 기준 농도	150	4000	150	250	15	150	150

■ 대상 시료

분석을 위해 일본의 환경성 고시 제19호에서 명시하고 있는 인증된 함량(1 mol/L 염산 함량 시험 방법)의 표준물질로 구성된 시료를 사용하였다.

- Soil certified reference material (brown forest soil)
JSAC0402, 0403 (The Japan Society for Analytical Chemistry)

■ 시료 전처리

시료 전처리는 토양 함량 조사의 시험용액 조제법(일본 환경성 고시 제19호)과 더불어 마이크로웨이브 시료 전처리 시스템을 이용한 전 함량 회화법을 함께 실시하였다.

1. 토양 함량 조사를 위한 시험용액 제조방법(일본 환경성 고시 제19호, 2003. 3. 6)

토양 시료 6 g 당 1 mol/L 염산 200 mL를 사용하여 용출한 후, 이 용출액에 Yb(이터븀) 및 In(인듐)을 내부 표준 원소로 첨가하고, 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하였다. 그리고, 이 때 얻어진 여과액을 분석 시료로 사용하였다.

2. 전 함량 회화 방법 (마이크로웨이브 시료 전처리 시스템 이용)

시료 0.2 g에 질산 및 불산을 첨가하고, 마이크로웨이브 시스템을 이용해 회화 처리를 하였다. 이 용액을 불소 수지 비 이 커 에 옮 겨 ,

핫플레이트 상에서 건조될 때까지 가열(약 200 °C)한 후 희석된 질산 및 염산을 첨가하여 건조된 내용물을 다시 용해하였다. 여기에 Yb와 In을 내부표준원소로서 첨가하고 증류수를 이용하여 20 mL로 부피를 맞춘 용액을 분석 시료로 사용하였다.

■ 기기 및 분석 조건

시료의 분석은 ICP-AES (Shimadzu ICPE-9800 시리즈)를 사용하여 진행하였으며, 분석조건은 표 2와 같다.

ICPE-9800 시리즈는 모든 원소를 모든 파장에서 동시에 측정할 수 있는 새로운 설계의 CCD가 적용되어 시료 수와 목적 원소가 많은 경우에도 고성능으로 측정할 수 있도록 제작되었다. 또한 플라즈마 가스 소모량을 줄여주는 미니 토치, 대기 시간 동안 가스와 전력 소모를 제한하는 Eco 모드, 퍼지 가스가 필요 없는 진공 분광기를 사용함으로써 기존의 ICP 기기에 비해 운영 비용을 크게 절감할 수 있다.

표 2. ICP-AES 분석 조건

Instrument	: ICPE-9800 series
Radio frequency power	: 1.2 kW
Plasma gas flowrate	: 10 L/min
Auxiliary gas flowrate	: 0.6 L/min
Carrier gas flowrate	: 0.7 L/min
Sample introduction	: Nebulizer 10
Spray chamber	: Cyclone chamber
Plasma torch	: Mini torch
Observation	: Axial(AX)
Measurement time	: 2.5 min/sample (Including rinse time)

■ 분석

여기서는 내부표준법 - 검정곡선법을 이용하여 7개 원소가 포함된 표준시료의 정량분석을 실시 하였으며, 내부 표준 원소로는 토양 내에서 농도가 낮은 Yb와 In을 사용하였다.

■ 분석 결과

토양 시료는 Fe 및 Al, Si 등과 같이 공존하는 원소가 고농도로 포함되어 있기 때문에, 매질 내의 미량 원소에 대해 스펙트럼 간섭의 원인이 될 수 있다. 예를 들면, 그림 1에서 나타난 것과 같이, Fe의 스펙트럼은 214.438 nm에서 Cd의 스펙트럼과 중첩된다. 이러한 형태의 간섭(중첩)이 발생하는 원소의 보정은 공존하는 원소의 스펙트럼을 감산할 수 있는 소프트웨어 기능을 말한다. 표 3은 간섭 원소 보정(IEC)의 효과로 정확도가 크게 향상된 것을 보여준다.

토양 함량 분석의 결과는 표 4와 같으며, 검출한계는 모든 원소에 대하여 기준값의 1/10 미만으로 나타났다. 기준값 이하의 저농도 영역의 원소에 대하여도 인증값에 부합하는 양호한 결과를 얻었다.

표 3. 214.438 nm에서 Cd에 대한 IEC 보정 (Interference element correction)의 효과

JSAC0402 (전 함량 회화 법)	Cd (mg/kg)	공존 원소 (Fe) (%)
인증 값	18.5 ± 1.1	4.2 (참조 값)
정량 분석 값 (IEC 보정 적용)	18.4	-
정량 분석 값 (IEC 보정 미적용)	19.9	-

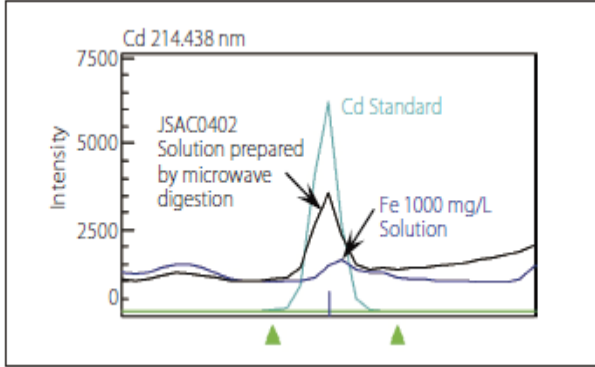


그림 1. Cd 214.438 nm의 분광 간섭

■ 결론

ICPE-9800 시리즈는 저렴한 비용으로 토양의 미량 원소를 보다 빠르고 정확하게 측정할 수 있도록 해 준다.

■ 참고 문헌

- 1) Soil Contamination Countermeasures Law Enforcement Regulations (Ministry of the Environment Ordinance No. 29, December 26, 2002)
- 2) Determination of Measurement Methods According to Soil Content Investigation (Ministry of the Environment Notification No. 19, March 6, 2003)
- 3) JIS K0102-2013 (Testing Method for Industrial Wastewater)
- 4) US EPA SW-846 Method 3052 (Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices)

표 4. 토양 내 원소 별 함량 분석 결과 (단위: mg/kg)

시료 전처리		공정시험법 (일본 환경성 고시 제19호)				전 함량 회화법				
시료 명		검출 한계	JSAC0402		JSAC0403		JSAC0402		JSAC0403	
원소	함량 기준치		분석 값	인증 값	분석 값	인증 값	분석 값	인증 값	분석 값	인증 값
As	150	0.2	11	10.3 ± 0.9	115	111 ± 7	42	41.6 ± 3.2	195	199 ± 15
B	4000	0.02	15.8	15.6 ± 0.9	157.7	157 ± 3		115 ± 15		269 ± 46
Cd	150	0.007	17.1	17.3 ± 0.4	178.2	178 ± 5	18.4	18.5 ± 1.1	182.2	183 ± 7
Cr ⁶⁺	250	0.02	7.4		64.8		91	90.5 ± 6.9	250.4	257 ± 9
Hg	15	0.1	0.6	0.6 ± 0.1	6.7	7 ± 1		1.3 ± 0.1		11.1 ± 1
Pb	150	0.1	32	32.3 ± 0.8	193	197 ± 4	44	45.2 ± 7.1	216	224 ± 13
Se	150	0.2	3	2.7 ± 0.6	64	63.5 ± 6.4	18	17 ± 1.7	163	169 ± 13

- 1) 함량기준치 : 토양오염대책법에 의한 토양함량기준치
- 2) 검출한계: 검정곡선 작성용 Blank의 10회 반복 측정으로부터 얻은 농도 표준편차의 3배 × 희석 배수(200/6)
- 3) Cr⁶⁺: 함량 기준은 Cr⁶⁺이지만 분석 값은 총 Cr값이다