

AC2) 대기중 미량금속분석의 정도 관리 Quality Assurance of the Analysis of Airborne Trace Metals

장미숙 · 임종명 · 이현석 · 이진홍
충남대학교 환경공학과

1. 서 론

본 연구는 대전 1,2 공단지역을 대상으로 22개의 금속원소를 ICP-MS를 이용하여 분석한 후, 이 농도 자료에 바탕하여 사용여지별 원소의 정밀도를 평가하고, 2 단계 선별과정을 통한 분석 농도의 대표성을 평가하고자 한다.

2. 연구 방법

본 연구를 위해 대전지역의 대표적 공단지역인 대전 1,2 공단지역내의 대화동 동사무소의 건물 옥상에서 PM 10 high volume air sampler(Sierra Anderson : SAUH-10H Model)를 이용하여 1998년부터 3년간 시료를 채취하였다. 여지는 QM-A(Quartz), EPM 2000(glass), Whatman 41(Cellulose)을 사용하였으며, 채취된 분진시료를 1/10로 잘라 혼합산 (질산 : 과염소산 = 4 : 1) 5ml를 가한 후, 마이크로파 시료용해장치(MLS-MEGA Model, 충남대학교 공동실습관)를 이용하여 산분해하고 ICP-MS(Perkins Elmer ELAN-6000 Model, 충남대학교)를 이용하여 22종의 금속 성분을 분석하였다.

분석된 농도는 변동계수(coefficient of variation)을 이용하여, ICP-MS 분석방법에 대한 사용 여지별 분석 원소의 정밀도를 평가하였다. 그리고 분석된 농도 자료를 대상으로 분석 결과의 신뢰성을 높이기 위해 net-to-blank 및 3SD(standard deviation)에 의한 두 단계의 농도 자료 선별작업을 시도하였다(Kim et al., 2002). 선별과정을 살펴보면, 1차적으로 측정시료의 농도가 아주 낮은 경우 바탕 농도에 기인한 오차를 최소화하기 위해 net-to-blank가 2 보다 작은 시료는 제거하였다. 1차 선별 후 남은 자료를 대상으로 소수의 극단적인 자료들이 전체 결과를 왜곡하는 것을 방지하기 위해, 평균으로부터 표준편차의 3배 이상을 벗어나 있는 자료를 outlier로 간주하고 2차적으로 제거하였다. $\pm 3SD$ 에 의해 선별된 자료는 정규분포를 가정할 경우 전체 자료의 99.7%를 포함한다. Outlier를 선별하는 방법은 Rule of the huge error, Dioxin test, Grubbs test 등(Taylor, 1987)이 있는데, 이 중 가장 간단한 방법은 Rule of the huge error 방법으로 outlier로 의심되는 자료를 제외한 산술평균(mean)과 산술표준편차(SD)을 계산하고, 이들의 $mean + 4SD$ 값을 의심되는 자료의 농도와 비교하는 방법이다. 이는 정규분포일 경우 4SD 이하의 자료는 전체 100%의 자료를 포함한다는 점에 착안한 방법이다. 그러나 이 방법은 어느 정도의 농도를 outlier로 할 지에 대한 정확한 정보가 없다면, 여러 번의 번거로운 과정을 반복하여야만 outlier를 선별할 수 있다는 문제가 있다. 본 연구에서는 Kim et al.(2002)과 Taylor(1987) 방법을 비교한 결과, 거의 동일한 결과를 얻었고 전자의 방법에 의해 선별된 자료는 후자에 의해 선별된 자료를 포함하는 것으로 나타나, 전자의 방법에 의해 outlier를 선별하여 제거하였다.

3. 결과 및 고찰

ICP-MS에 대한 정확도는 분석원소에 대한 검량선이 0.9999 이상으로 양호한 직선성을 나타내었으며, 검출한계는 10 ppt 이하 였다. Whatman 41 여지를 이용한 경우에는 Be은 77%, Se은 36%에 해당하는 자료가 RSD 값이 5%를 초과하는 것으로 나타나 정밀도가 낮았지만, EPM 2000 여지에 비해 Se은 정밀도가 상당히 향상되었다. 그리고 Sb는 11%, Ti, Cd은 9%, Co는 7%, V, Cr은 6%로 전체의 11% 이하의 자료가 5%를 초과하는 RSD 값을 나타내고, As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn는 RSD 값이 모두 5% 이하로 나타나 EPM 2000 여지에 비해 향상된 정밀도를 보여 주었다. Be과 Se의 경우는 EPM 2000과 Whatman 41 여지 모두에서 ICP-MS 분석시 정밀도가 낮은 것으로 조사되었다. Cr과 Ti은 EPM 2000

여지에서 다소 낮은 RSD-pooled 값을 보이지만, 대부분의 금속성분에 대해 Whatman 41 여지에서 다소 더 정밀한 분석치를 보여 주기 때문에 ICP-MS를 이용한 대기분진시료 분석시에는 Whatman 41 여지의 사용으로 더 정밀한 농도 자료를 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

Table 1. Precision test of filter papers and elements for ICP-MS by RSD.

Element	EPM2000			Whatman 41		
	No. of samples	No. of RSD>5%	RSD-pooled (%)	No. of samples	No. of RSD>5%	RSD-pooled (%)
As	35	1	2.27	54	0	1.30
Be	35	34	53.4	53 ¹⁾	41	125.80 ²⁾
Cd	35	5	3.56	54	5	2.33
Co	35	2	2.09	54	4	1.27
Cr	35	0	1.65	54	3	1.89
Cu	35	1	1.62	53 ¹⁾	0	0.90
Fe	35	0	1.69	54	0	0.96
Mn	35	0	1.58	54	0	1.10
Ni	35	0	1.72	54	0	0.94
Pb	35	0	1.23	54	0	0.84
Sb	35	5	2.13	54	6	1.02
Se	30 ¹⁾	27	25.35	42 ¹⁾	15	7.08
Ti	35	1	1.87	54	5	2.99
V	35	4	2.78	54	3	1.89
Zn	35	1	1.86	54	0	0.85

1) Number of data after removing ND(not detected)

2) Result from the high RSD of filter blank ; RSD-pooled without filter blank was 27.7%

Table 2. Data loss of each element by both experimental process and two-step screening.

Element	Number of samples				data loss (%)	
	Initial	Experimental ND	Screening ¹⁾			Final
			Step 1	Step 2		
PM10	129					
As	129	9	67	2	51	60.47
Be	129	9	45	1	74	42.64
Cd	129	1	9	0	119	7.75
Co	129	1	17	1	110	14.73
Cr	129	5	56	2	66	48.84
Cu	129	3	12	2	112	13.18
Fe	129	1	13	1	114	11.63
Mn	129	0	3	4	122	5.43
Ni	129	1	29	0	99	23.26
Pb	129	3	7	1	118	8.53
Sb	129	5	14	2	108	16.28
Se	129	30	12	2	85	34.11
Ti	129	9	40	2	78	39.53
V	129	11	48	0	70	45.74
Zn	129	15	49	1	64	50.39

1) Step 1 : screened on the basis of net-to-blank ratio of 2 ; Step 2 : screened on the basis of ± 3 SD from the mean

참 고 문 헌

- Kim K.H., J.H. Lee, M.S. Jang (2002) Metals in airborne particulate matter from the first and second industrial complex area of Taejon city, Korea, Environ. Pollut., 118(1), 41-51.
- NIOSH (1995) Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS(NIOSH) publication No. 85-117.
- Taylor, J.K. (1987) *Quality Assurance of Chemical Measurements*, Lewis Publishers, Inc., pp.7-39.