

## 형광 X선에 의한 대기분진중의 미량성분의 측정(II)

— 대기부유분진 중 경원소의 X-선 형광분석 —

### Determination of Trace Elements in Atmospheric Dust by X-Ray Fluorescence Spectrometry(II)

— X-ray Fluorescence Spectrometric Determination of Light Elements in Atmospheric Particulates —

이 용 근 · 박 현 미\* · 이 동 수 · 이 보 경

연세대학교 화학과  
(원고접수 : 1993. 7. 24)

Yong-Keun Lee, Hyun Mee Park, Bo Kyong Lee, Dong Soo Lee

Dept. of Chemistry, Yonsei University  
(Received, 24 July 1993)

#### Abstract

A simple and direct method is developed for the determination of light Elements in atmospheric particulates by X-ray fluorescence spectrometry.

Calibration standards for the light elements such as Al, Mg, K, Ca, etc are prepared by filtering real atmospheric particulates over variable time and subsequently standardizing them by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry(ICP-MS) or Atomic Absorption Spectrophotometry(AAS) analysis. The validity of this calibration method is tested by analyzing more than 100 aerosol samples, collected at urban(Seoul) and rural(Padori) sites over a two year period with this method and then comparing them with those by other accuracy proven methods such as AAS or ICP-MS: for all metals tested the results showed reasonably good agreements ( $R \geq 0.95$ ).

#### 1. 서 론

X-선 형광 분석법은 대기분진의 원소 분석에 가장 많이 이용되는 방법에 속한다. 거름종이에 잡힌 분진에 X-선을 쬐일 때 형광으로 방출하는 X-선의 세기를 측정하여 원소를 정량하는 이 방법은 시료의 전처리를 필요로 하지 않는 비파괴 분석법으로서 분석절차가 간단하고, 감도가 우수하며 여러 원소를 동시에 정량할 수 있는 장점을 가지고 있기

때문이다(Tanaka and Hashimoto, 1987; Bergametti et al., 1989; Hwang, 1970). 그리고 대기분진의 대부분의 원소에 대해서는 매질의 영향을 거의 받지 않기 때문에 정량을 위한 표준물질을 여러 가지 방법으로 제작하여 사용할 수 있다.

금속원소 일정량을 유리나 금속박막에 증착시키는 방법(Himi and Muramatsu, 1975; Pella et al., 1986), 공침법(Pik et al., 1979), 용액을 얇은 막에 흡수하여 사용하는 얇은 막법(Takeuchi and Sekiya,

\*현재 한국과학기술원 CFC대체기술 개발센터

1961), 표준용액 점적법(Shono and Shinra, 1969 : Gilfrich et al., 1973) 등이 이용되고 있다. 이중에서도 표준용액 점적법은 제작이 매우 간편하기 때문에 앞으로 많이 이용될 것으로 기대되는 방법이다.

본 연구실에서는 점적 거름종이 표준시료를 제작하여 서울대기본진 중의 미량중금속성분(이용근 등, 1989)과 망간단괴중의 중금속함량(황의성, 1990)을 좋은 정밀도로 간편하게 정량한 바 있다.

그러나, X-선의 투과력이 약하여 매질의 영향을 많이 받는, 원자번호 21 이하의 경금속 정량에는 표준용액 점적법으로 만든 표준물질을 사용할 수가 없다(Tanaka et al., 1990). 경금속이 내는 형광 X-선은 투과력이 약하여 매질의 영향을 받기 때문이다. 즉 분진은 대부분 거름종이 표면에 부착되어 있어서 거름종이의 영향을 받지 않으나 용액을 점적하여 만든 표준시료에서는 금속원소들이 거름종이 전체에 골고루 분포되어 있는 관계로 상대적으로 거름종이에 의해 X-선이 많이 감소된다. 실제시료를 표준물질로 사용하면 매질과 조성이 유사하고 또 거름종이 내의 시료분포 양상도 유사하므로 가장 이상적인 표준물질이 될 수 있다. 물론, 박막에 증착하여 만든 표준물질은 지지체 매질의 영향을 거의 받지 않을 것이므로 이 목적으로는 더욱 적절하겠으나 이 표준물질도 시료와는 매질이 다르고, 또 거름종이 종류에 따라 거름종이의 깊이에 따라 분진이 분포하는 정도도 다르기 때문에 시료 자체로 만든 표준물질보다 적절하지 않다. 따라서 이 논문에는 농도를 달리하는 일련의 실제 시료를 표준물질 대용으로 사용하여 대기분진중의 경원소 측정에 적용한 결과 만족할만한 결과를 얻었으므로 여기에 보고한다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 장치

#### 시약

시료의 산분해에는 시약급 산을 재증류 방법으로 정제한 질산, 플루오르화수소산, 과염소산을 사용하였다. 거름종이 점적에는 Baker계 원자흡광분석용 1,000ppm Pb, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu 용액을 사용하였다. 그러나 1,000ppm 이상의 고농도를 필요로 하는 Fe, Al, Mg 표준용액은 분석급 황산제1철암모늄  $[(NH_4)Fe(SO_4)_2]$ , Merck], 염화알루미늄  $[AlCl_3 \cdot 6H_2O]$ , 염화마그네슘  $[MgCl_2 \cdot 6H_2O]$ 을 사용하여 제조하였다. ICP-MS분석에는 Spex사의 plasma grade 표준용액을 사용했으며, AAS분석에는 Baker사 원자흡광분석용 1,000ppm Ca, K 용액

을 사용하였다.

ICP-MS 및 AAS분석법의 정확도 평가에 사용한 표준기준물질(SRM : Standard Reference Material)은 National Institute of Standards and Technology (NIST, USA) SRM No. 1648 (Urban particulate matter)와 National Institute for Environmental Studies(NIES, Japan) SRM No. 8 (Vehicle exhaust particulate)이다. 시료및 표준용액의 제조 및 기구의 최종세척에는 탈이온화된 Milli-Q water를, 그외의 모든 시약은 분석급을 사용하였다.

#### 기구 및 장치

대기시료의 포집에는 Kimoto Model HV-121 FT High Volume Air Sampler를, 화학천칭으로는 Mettler Model HK60, Electronic semi-microbalance (S.D. =  $\pm 0.1mg$ )를, 그리고 시료포집용 거름종이는 Whatman filter paper No. 41 (20.3cm  $\times$  25.4cm) 거름종이를 사용하였다. 표준물질 제조에 사용된 점적 거름종이는 일본 Rigaku사의 Micro carry 거름종이를, 용액의 점적에는 Oxford사 Micro pipette 8885-30034 (40-200  $\mu l$ ) 을 사용하였다.

대기분진시료의 화학분석에는 일본 Rigaku사의 모델 3070 X-선 형광분광기, 영국 VG Elemental사의 Plasma Quad 2-plus 유도 결합 플라즈마 질량분석기, 미국 Perkin Elmer사의 모델 3030B 원자 흡수 분광광도계를 사용하였다.

표준용액과 분진용해액의 보관에는 미리 산으로 세척한 폴리에틸렌 용기를 사용하여 금속성분의 오염을 최소화하였다.

### 2.2. 시 료

#### 시료포집

분진량을 달리하는 일련의 표준물질 제조용 분진은 15분에서 22시간에 걸친 광범위한 포집시간 동안 각기 포집시간 15분, 30분, 1시간, 2시간 등으로 14단계로 변화시켜 포집하였다. 분진포집에는 High Volume Air Sampler를 사용하여 서울시 연세대학교 이과대학 건물옥상에서 포집하였다.

분석방법의 응용성을 검토하는데 이용한 대기분진시료는 1988년 10월~1991년 5월 사이에 같은 sampler를 이용해 서울에서는 700 $l/min$  유속으로 8시간 동안, 파도리(충남 서산군)에서는 800 $l/min$  유속으로 약 24시간 동안 포집하였다.

#### 점적 거름종이법에 의한 표준시료의 제조

점적에 사용된 표준용액은 Al, Mg, K, Ca, Zn, Pb, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu의 혼합표준용액으로

각 원소의 농도비가 분진의 조성과 유사하도록 만든 것이다. 점적 거름종이는 중앙의 점적부위, 본체, 지지부위로 이루어져 있는데 지지부위는 파라핀으로 처리되어 점적시 용액이 외부로 퍼져나가는 것을 방지하도록 되어 있다(이용근 등, 1989).

표준용액의 점적에는 micro pipette를 사용하였는데, 표준용액 35.0 $\mu$ l를 취해서 한 번에 점적하고, 오염되지 않도록 주의하면서 공기중에서 건조시킨 후 사용하였다.

2.3 분석방법

X-선 형광분석

X-선 형광분석시 사용한 기기의 분석조건은 다음과 같다. 1차 X-선은 광범위한 파장의 X-선을 강하게 방출하는 Rh target X-선 관으로부터 얻었는데, 사용된 전압과 전류는 각각 50kV, 40mA로 비교적 강한 X선을 발생시키도록 하였다.

X-선의 통과 경로는 진공상태를 유지하여 공기에 의한 산란이나 흡수를 최소화하였으며, 2차 X-선의 세기를 가능한 높이기 위해서 필터를 사용하지 않았고, 슬릿은 coarse로 고정하였다. 각 원소의 X-선 형광세기는 40초 동안 측정하였는데, 바탕값 보정을 위해서 봉우리의 양쪽 인접위치에서도 10초씩 각각 측정하였다. 또한, 파고분석기(Pulse Height Analyser)를 사용하여 산란선을 제거시켰다. 각 원소의 최적 측정조건을 분광결정과 검출기를 바꾸어가면서 step scan analysis 방법으로 X선 형광이 가장 강하게 나타나는 2 $\theta$ 값을 구했는데 각 원소의 분석조건은 표 1과 같다.

분진이 포집된 거름종이를 세라믹 가위로 적당한 크기(3cm  $\times$  3cm)로 잘라낸 후 시료의 손실을 막기 위해 앞 뒤에 Mylar막(6 $\mu$ m)을 대고 3mm 두께의

알루미늄 컵을 시료 지지체로 하여 시료 홀더에 고정시켜 X선 형광세기를 측정하였다. X-선 형광세기는 봉우리 세기에서 봉우리 이웃세기의 평균을 뺀 값으로 하였다.

유도 결합 플라즈마 질량분석과 원자흡수 분석

표준물질을 검정하고 분석법의 정확성을 확인하기 위하여 분진을 다음과 같이 유도결합 질량분석과 원자흡수분광법으로 분석하였다.

시료가 포집된 거름종이의 일부(4cm  $\times$  6cm)를 세라믹 가위로 잘라낸 후 50ml 테프론 고압분해용기에 넣고, 질산 4ml, 플루오르화수소산 1ml, 과염소산 0.5ml를 차례로 가한 다음 테프론 뚜껑을 덮고 약 70 $^{\circ}$ C의 가열판 위에서 2시간 정도 가열하여 시료를 사전분해시킨다. 이것을 상온으로 냉각시킨 후 분해용기의 뚜껑을 닫고 단단히 조인 다음 170 $^{\circ}$ C 오븐에 넣고 6시간 정도 가열하여 시료를 완전분해시킨다. 분해용기를 오븐에서 꺼내어 뚜껑을 열고 다시 가열판 위에서 건조 직전까지 증발시킨 후, 여기에 1% 질산 25ml를 가하여 용해시킨 다음 유도 결합 플라즈마 질량분석기나 원자흡수분광기로 원소분석한다.

칼슘, 칼륨은 원자흡수분광기로, 나머지는 유도 결합 플라즈마 질량분석기로 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시료 지지체에 의한 영향

X-선 형광측정에서 매질의 영향을 최소화하기 위해서는 시료량을 최소화해야 하는데 그러기 위해서는 신호/잡음비에 큰 영향을 미치는 시료 지지체의 재질을 1차로 검토하였다. 시료 지지체의 모양이나 재질에 따라 1차 X-선의 산란과 2차 형광 X-선의 양이 결정된다. 1차 X-선이 산란되는 정도는 주로 지지체의 모양에 의해 지배되고 형광 X-선이 산란되는 정도는 지지체 재료의 순도의 지배를 받는다. 이 연구에서는 거름종이 위에 포집된 시료(거름종이)를 그대로 시료 홀더(Cu-Zn 합금에 Cr도금)에 장착할 경우, 거름종이 밑에 10mm 두께의 아크릴 판이나 지름 4cm인 속 빈 알루미늄 컵 (3mm 두께)을 시료 지지체로 할 경우 바탕 X-선의 세기를 측정하였다. 표 2에서 보이는 것처럼 순수한 알루미늄 컵을 지지체로 시료 홀더 안에 넣고 그 위에 빈 거름종이 (blank)를 올려 놓고 측정했을 때의 바탕값이 K와 Mg을 제외하고는 가장 낮은 것을 알 수 있다. 시료를 통과한 X-선이 시료 홀더의 내벽에 닿아서 시료 홀더로부터의 산란선이 검출되는 것을

Table 1: Analytical condition for each elements.

Element	Analyzing Crystal*	Detector**	2 $\theta$		
			BG1	peak	BG2
Mg	TAP	PC	44.500	45.220	46.580
Al	PET	PC	143.990	145.170	146.900
K	Ge	PC	67.550	69.850	72.050
Ca	Ge	PC	61.165	61.860	62.685
Ti	LiF200	SC	85.785	86.170	86.620
V	PET	PC	32.950	33.420	34.020
Cr	LiF200	SC	68.800	69.340	69.820

\* TAP : thallium acid phthalate, PET : pentaerythrytol  
 Ge : germanium, LiF200 : lithium fluoride 200  
 \*\* PC : proportional counter(90% Ar, 10% CH<sub>4</sub>)  
 SC : scintillation countereml

**Table 2.** Typical background levels in XRF analysis.  
(unit : kcps)

Element	A		B		C	
	I <sub>N</sub>	I <sub>P</sub>	I <sub>N</sub>	I <sub>P</sub>	I <sub>N</sub>	I <sub>P</sub>
Mg	0.000	0.012	0.000	0.055	0.001	0.012
Al	0.001	0.004	0.001	0.011	0.001	0.004
K	0.008	0.053	0.018	0.138	0.009	0.054
Ca	0.010	0.105	0.016	0.042	0.012	0.097
Ti	0.001	0.024	0.001	0.123	0.000	0.023
V	0.000	0.559	0.000	0.148	0.000	0.139
Cr	0.028	0.072	0.010	0.288	0.009	0.052

Unit : kcps, A : Sample holder only, B : Acryl plate (10mm thick) substrate, C : Aluminium cup(3mm thick) substrate, I<sub>N</sub> : net intensity, I<sub>P</sub> : peak intensity

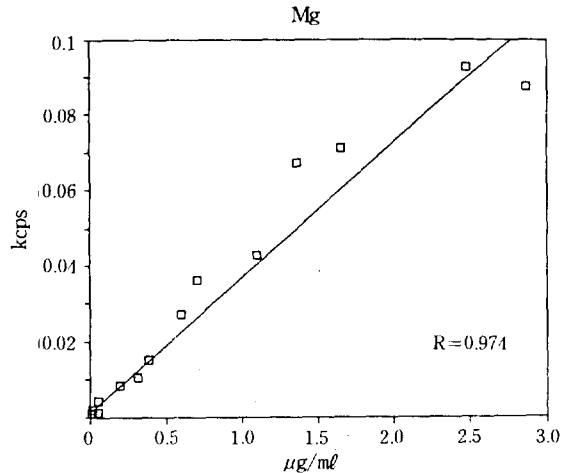
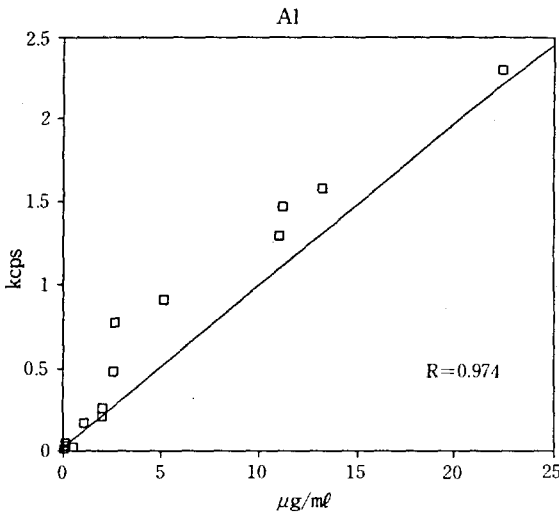
방지하게 된다. 시료 홀더로부터의 산란선을 잘 차단하리라고 생각했던 아크릴판은 그 자체의 불순물로 인해서 몇몇 원소들(Ca, Cr)에 대해서 높은 바탕값을 보이므로 그러한 원소에 대한 검출 한계가 높아지게 되어서 미량 분석에는 적합하지 못하게 된다. 알루미늄 컵과 같은 모양의 아크릴 컵도 시험하였는데 결과는 알루미늄 컵과 차이가 없고 오히려 쉽게 손상되는 단점만 보였다. 따라서 순도 높은 알루미늄 컵을 시료 지지체로 사용하여 목적 원소의 X-선을 측정하였다.

**3.2 검량선의 작성**

포집시간을 달리하여 포집한 시료를 표준물질로 사용하기 위한 분진의 X-선 형광강도와 유도결합

프라스마 질량분석법이나 원자흡수 분광법으로 분석한 수치와의 상관관계는 그림 1~4와 같다. Al과 Mg의 농도는 ICP-MS로, Ca과 K의 농도는 AAS로 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 그들의 분석값과 X-선 형광강도는 비교적 양호한 상관성을 보여 (상관계수, R : 0.95~0.99) 표준물질로 사용할 수 있음을 알 수 있다. 4원소 중 Ca의 상관성이 가장 낮다. 그리고 AAS와 ICP-MS의 분석오차가 5% 이하임을 감안할 때 상관성을 지배하는 주요인은 XRF측정 오차로 보이는데, 이는 시료 자체의 매트릭스 영향으로 사료된다. 매트릭스 영향을 거의 받지 않는 중원소, Pb와 Zn의 상관성 (그림 5, 6) 이 R=0.99 이상으로 매우 높다는 사실도 이를 뒷받침해주고 있다.

경원소와 중원소가 받는 매질의 영향차이는 용액 점적 표준물질과 실제 분진시료 표준물질의 X-선 형광광도차에서도 잘 나타난다. 즉, 포집시간을 달리한 실제 분진시료 표준물질과 표준용액 거름종이 점적법으로 제조한 표준물질을 기준으로 얻은 X-선 형광분석값 간의 상관성을 비교해 보면, 중원소인 Pb는 매우 양호한 일치를 보이는데 반해 경원소인 Mg, Al 등은 7~8배의 차이를 보이고 있다(표 3). 이 차이는 점적 거름종이 표준물질의 매트릭스 영향에서 온다. 즉, 용액을 점적 건조하여 만든 표준물질에는 금속원소들이 골고루 분포되어 있어서 거름종이 내부에 들어 있는 원소가 방출하는 X-선은 매질에 의해 크게 감소한다. 반면 실제 분진은 대부분 거름종이 표면에 있는 관계로 매질의 영향을 거의 받지 않게 된다. 따라서 계산된 농도는 매우 높게 나타난다.



**Fig. 1.** Calibration curve for Al (n = 14).

**Fig. 2.** Calibration curve for Mg (n = 14).

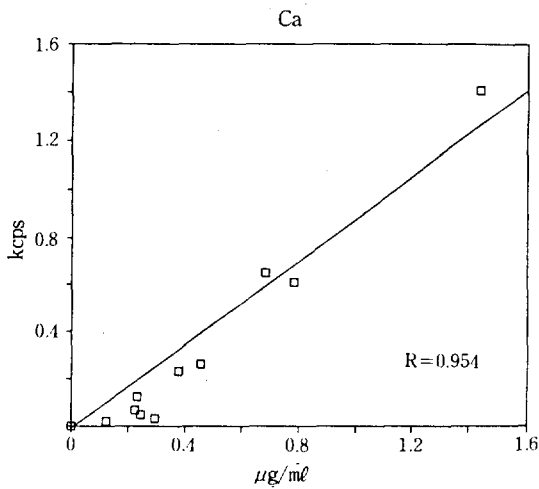


Fig. 3. Calibration curve for Ca (n = 14).

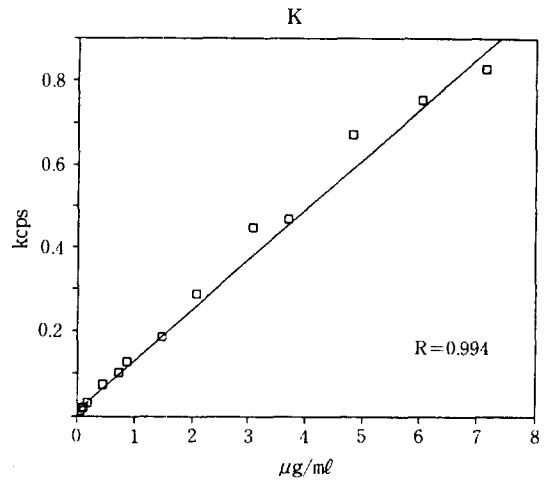


Fig. 4. Calibration curve for K (n = 14).

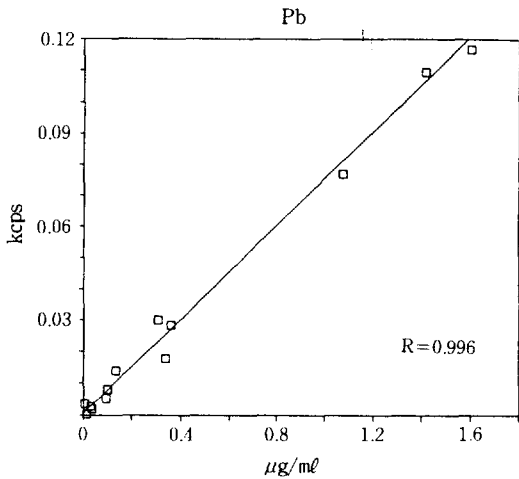


Fig. 5. Calibration curve for Pb (n = 14).

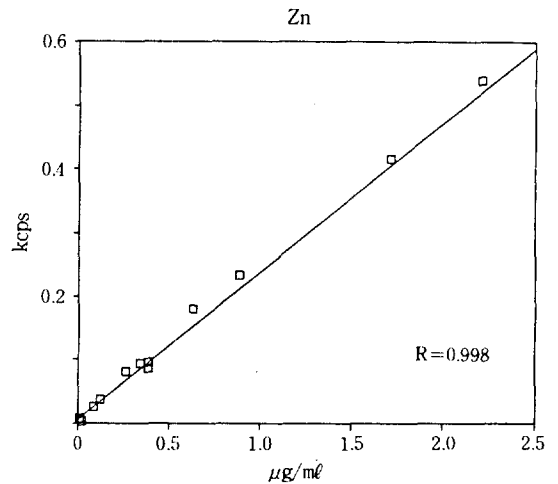


Fig. 6. Calibration curve for Zn (n = 14).

모든 X-선 형광 측정에서 실험항 2.3에서 기술한 방법으로 바탕보정을 하였다. 즉 각 원소에 대한  $2\theta$ 에서의 X-선 강도에서 양쪽 바탕값의 중량 평균을 빼준 값을 참 강도(Net intensity,  $I_N$ )로 삼아서 검정선을 작성하였다. 그 결과 검정선의 직선성이 향상되었으며, 시료에 대해서도 바탕보정을 한 값으로부터 농도를 계산하였다(이용근 등, 1989).

### 3.3 감도 및 검출한계

표준시료로 작성된 검정선의 기술기로 정의한 분석법의 감도는 표 3와 같다. 팔호 속의 감도는 거

름종이 점적법에 의한 감도를 나타낸 것이다. 단위 농도당 X-선 형광 세기가 클수록 감도도 크게 되고 매트릭스 효과와 거름종이에 의한 흡수효과(filter attenuation)가 작을수록 감도는 커진다. 특히 시료로 만들어진 표준물질에 대한 감도가 점적거름종이법에 비해 월등히 높은 것은(경원소의 경우) 이미 설명한 바와 같다. 그리고 K에 비해 Ca이 매질 영향을 크게 받는 원인은 알 수 없다. 즉 원자번호가 큰 Ca이 매질 효과를 적게 받는 단파장의 X-선을 방출할 것으로 예상되나 결과는 반대로 관찰되었다. 일반적으로 많이 사용하는  $3\sigma$ 법(이용근 등,

**Table 3.** Sensitivities and limits of detection.

Element	Line Used	Sensitivity (cps/ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{-filter}$ )	Detection Limit $3\sigma$ (n=10) ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
Mg	K $\alpha$	33.4 (4.17)	0.0566
Al	K $\alpha$	119.0(17.4)	0.0186
K	K $\alpha$	117.2(52.8)	0.0225
Ca	K $\alpha$	820.6(97.2)	0.0349
Zn	K $\alpha$	233.3(258)	0.0334
Pb	K $\alpha$	70.9(82.9)	0.1273
Ti	K $\alpha$	31.6	0.122
V	K $\alpha$	112	0.337
Cr	K $\alpha$	88.9	0.127
Mn	K $\alpha$	116	0.123
Fe	K $\alpha$	151	0.0950
Ni	K $\alpha$	221	0.00240
Cu	K $\alpha$	219	0.00730

( ) : spotting method

**Table 4.** Precision of XRF Measurement at real sample level.

(unit :  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

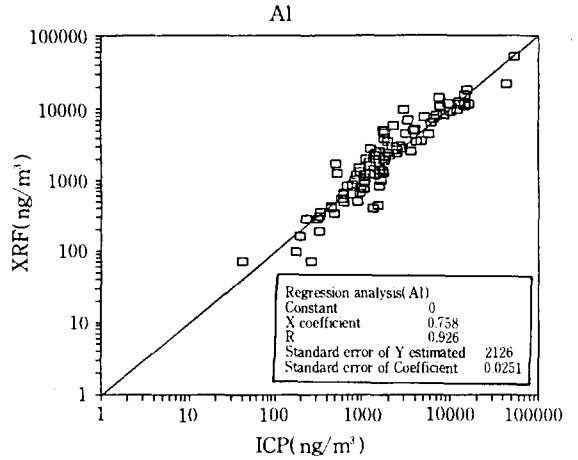
Run No.	Mg	Al	K	Ca	Zn	Pb
1	3.24	10.8	0.171	0.484	0.0800	1.06
2	2.68	11.0	0.169	0.484	0.0820	0.856
3	3.12	11.0	0.174	0.483	0.0870	0.695
4	2.90	10.7	0.169	0.486	0.0800	0.859
5	2.79	11.0	0.170	0.490	0.0770	0.941
6	3.01	10.8	0.167	0.485	0.0790	0.941
7	2.90	11.0	0.173	0.484	0.0840	0.654
8	2.68	10.7	0.177	0.485	0.0770	0.777
9	3.01	10.9	0.169	0.488	0.0780	0.736
10	2.90	10.8	0.174	0.494	0.0820	1.023
Av.	2.92	10.9	0.171	0.486	0.0806	0.855
RSD(%)	5.96	1.03	1.71	0.670	3.77	15.3

**Table 5.** The results of NIST SRM 1648 and NIES No. 8 compared with certified values.

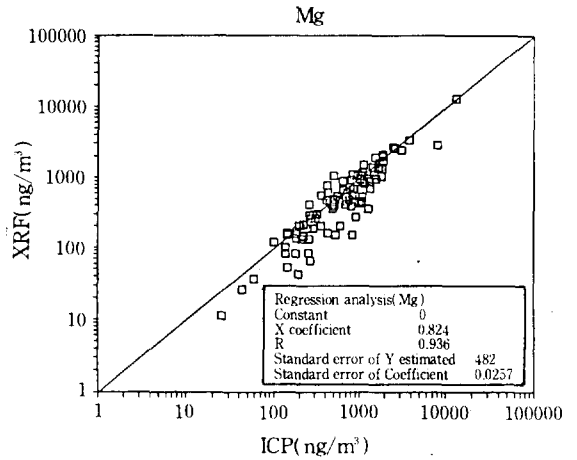
(unit :  $\mu\text{g}/\text{g}$ )

Element	NIST SRM 1648		NIES No. 8	
	Certified Value	This work	Certified Value	This work
Mg*	8000	7046 $\pm$ 901	982 $\pm$ 23	911 $\pm$ 52
Al*	34200	2810 $\pm$ 846	3026 $\pm$ 75	3381 $\pm$ 212
K*	10500	9148	1080 $\pm$ 40	1067
Ca*	-	-	5400 $\pm$ 90	2741
Zn**	4760	3748 $\pm$ 172	1010 $\pm$ 40	722 $\pm$ 201
Pb**	6550	6236 $\pm$ 286	223 $\pm$ 3	199 $\pm$ 8
Ti**	4000	3750 $\pm$ 144	267 $\pm$ 16*	301 $\pm$ 110
V**	130	112 $\pm$ 13	17.6 $\pm$ 0.6	15.5 $\pm$ 5.6
Cr**	403 $\pm$ 12	371 $\pm$ 12	29.1 $\pm$ 4.5	29.1 $\pm$ 4.5
Mn**	860	793 $\pm$ 40	74.7 $\pm$ 6.6*	53.0 $\pm$ 3.4
Fe**	39100 $\pm$ 1000	33600 $\pm$ 423	4850 $\pm$ 500*	4500 $\pm$ 364
Ni**	82.0 $\pm$ 3	83.1 $\pm$ 10.6	16.3 $\pm$ 1.1	16.3 $\pm$ 1.1
Cu**	609 $\pm$ 27	557 $\pm$ 16	67.0 $\pm$ 1.19	69.3 $\pm$ 1.7

+ : Not Homogeneous, \* : by real sample standard, \*\* : by spotting method



**Fig. 7.** Correlations for Al between the results obtained by XRF and ICP-MS.



**Fig. 8.** Correlations for Mg between the results obtained by XRF and ICP-MS.

1989)에 의해 구한 본 분석법의 검출한계도 표 3에 감도와 같이 표기하였다.

### 3.4 정확도 및 정밀도

대기분진 분석에 대한 본 방법의 정밀도는 실제 시료의 X-선 형광 세기를 몇몇 원소에 대해 10회씩 측정하여 평가하였는데 그 결과는 표 4에 나타내었다. 상대오차는 6% 이하로 양호하나 Pb는 15% 이상의 큰 오차를 보이는데 이는 평가에 사용한 시료중의 Pb농도가 매우 낮은 기인한 것 같다. 이 분석법의 정확도의 직접평가는 대기분진 표준기

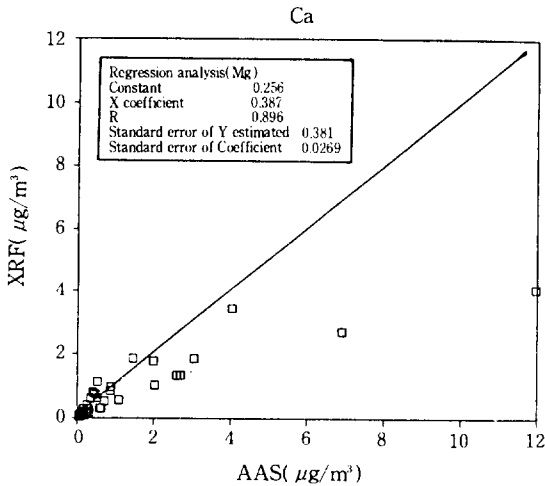


Fig. 9. Correlations for Ca between the results obtained by XRF and MS.

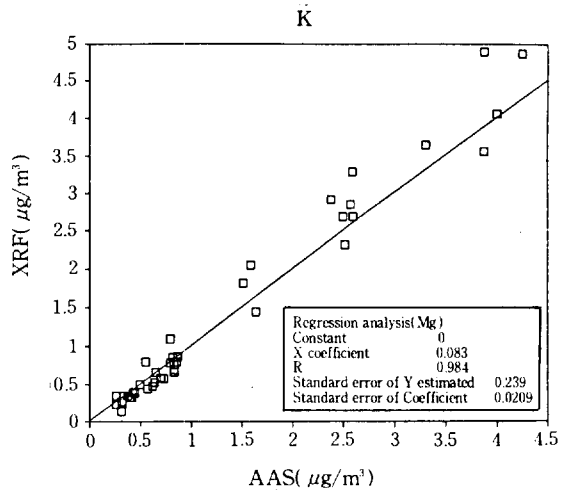


Fig. 10. Correlations for K between the results obtained by XRF and MS.

준물이 없는 관계로 불가능하였다. 물론 미국 NIST의 대기분진 SRM 1648이나 일본 NIES의 자동차 배출분진 SRM No.8이 있으나 이 SRM들은 모두 분말상태로 되어 있다. 따라서 아래와 같은 두 가지 방법으로 간접평가를 하였다. 우선 SRM들을 산으로 용액화한 후 점적표준물질 제작과 마찬가지로 방법, 즉 일정량을 취하여 거름종이에 점적 건조한 후 XRF로 분석하여 보증값과 비교하였다(표 5). 측정값은 보증값과 양호한 일치율을 보이는데 이로부터 점적 표준물질을 사용한 XRF분석법의 정확도가 양호함을 간접적으로 확인할 수 있다. 점적 거름종이를 사용할 수 없는 경원소에 대한 분석방법의 정확도는 2년간에 걸쳐 서울과 태안반도에서 포집한 100여 실제 시료를 본 방법으로 분석한 결과와 ICP-MS나 AAS로 분석한 결과를 비교하는 방법으로 평가하였다. Al, Mg, Ca, K에 대한 상관성은 각각 그림 7~10과 같다.

그림 7에서 보여지듯이 Al은 XRF법으로 구한 대기분진농도와 ICP-MS법으로 측정된 농도가 상관계수  $R = 0.926$ 로 비교적 잘 일치했다. 또한 Mg의 경우 XRF법과 ICP-MS법은 상관계수  $R = 0.936$ 로 0.90이상의 값을 얻을 수 있었으며, Mg이 X-선 형광 세기가 낮은 점을 감안할 때 XRF법과 ICP-MS법으로 구한 두 측정값이 비교적 잘 일치한다고 볼 수 있다(그림 8).

한편, XRF법과 AAS법으로 비교분석한 Ca과 K에 대한 결과를 그림 9와 10에 각각 나타냈다. K은 AAS와 XRF분석값이 상관계수  $R = 0.984$ 로 잘

일치 하였다.

그러나 Ca의 경우  $4\mu\text{g}/\text{m}^3$  이상의 농도(대기부피  $1000\text{m}^3$ 를 포집면적  $396\text{cm}^2$  거름종이에 통과시키는 경우  $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )에서 XRF의 감도가 뚜렷이 감소하였다. 또한  $4\mu\text{g}/\text{m}^3$  이하에서도 분산도가 크게 나타났다. 이러한 결과로 보아 대기분진 중의 Ca을 XRF로 측정할 때 본법에서는  $4\mu\text{g}/\text{m}^3$  이하의 농도에서만 매트릭스 보정없이 정량이 가능하다. 반면 Al, Mg, K은 총분진 농도가 약  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ (대기부피  $1000\text{m}^3$ 를 포집면적  $396\text{cm}^2$  거름종이에 통과시키는 경우  $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )의 농도까지는 검량선이 휘어지지 않았다. 따라서 여과한 대기부피가  $1000\text{m}^3$ 을 넘지 않는 한 별도의 보정없이도 본 방법의 표준시료를 사용하여 직접 정량이 가능하다.

#### 4. 결 론

1. 거름종이에 포집된 대기분진을 직접 X-선 형광분광법으로 원소분석할 때 표준용액을 점적하여 제조한 표준물질은 원자번호가 21보다 큰 중원소의 정량에는 매우 유용하다. 이 방법은 분진중의 광범위한 원소에 적용할 수 있고, 두께가 얇을 뿐만 아니라 실제분진의 조성구와 비슷한 농도비로 만들 수 있어서, 순도 높은 알루미늄 겹과 같은 지지체를 사용하는 경우 중금속원소 정량시 매트릭스 효과를 무시할 수 있을 정도로 거의 나타나지 않았다. 그러나 경원소의 경우는 매트릭스 효과가 심해서 사용할 수 없다.

2. 원자번호가 21보다 작은 경금속원소에 대해서는 실제분진이 포집된 거름종이를 다른 분석법(ICP-MC, AAS 등)으로 농도결정하여 제조한 표준물질이 매우 유용하다. 그러나 거름종이에 포집된 분진량이  $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 을 넘을 경우 시료 자체의 영향을 받게되어 Ca의 정량은 불가능하다. 즉 포집된 분진량을  $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$  이하로만 유지하면 시료가 포집된 거름종이에 X-선을 직접 조사하여 비교적 정확하고 신속, 간편한 경금속 정량분석이 가능하다.

### 〈감 사〉

본 논문은 1991년도 교육부 기초과학연구비 지원으로 이루어졌음.

### 참 고 문 헌

- 이용근, 맹현재, 이보경, 황규자 (1989) 형광 X-선에 의한 대기 부유분진중 미량성분의 측정 (I), 한국대기보전학회지, 5(2) 21-29.
- 황의성 (1990) 점적거름종이를 이용한 망간단괴의 X-선 형광분석, 석사학위논문, 연세대학교 대학원, 55.
- Bergametti, G., A. L. Dutot, P. Buat-Ménard., R. Losno, and E. Remoudaki (1989) Seasonal Variability of the Elemental Composition of Atmospheric Aerosol Particles over the Northwestern Mediterranean, *Tellus*, 41B, 353-361.
- Gilfrich, J. V., P. G. Burkhalter., and L. S. Birks (1973) X-ray Spectrometry for Particulate Air Pollution-A Quantitative Comparison of Techniques, *Anal. Chem.*, 45(12), 2002-2009.
- Himi, Y., and F. Muramatsu (1975) Determination of Metals in Airborn Dust by Fluorescent X-ray Spectrometry, *J. Japan Soc. Air Pollut.*, 10(3) 49-56.
- Hwang, J. Y., (1970) Determination of Atmospheric Iron Particulate by X-ray Fluorescence Spectroscopy, *Talanta*, 17, 118-121.
- Pella, P. A., D. E. Newbury, and E. B. Steel (1986) Development of National Bureau of Standards Thin Glass Films for X-ray Fluorescence Spectrometry, *Anal. Chem.*, 58(6) 1133-1136.
- Pik, A. J., A. J. Cameron, and K. L. Williams (1979) The Determination of Metals at ppb Levels by Thin Film X-ray Fluorescence Spectrometry after Coprecipitation with a Molybdenum Carrier Complex, *Anal. Chim. Acta.*, 110, 61-66.
- Shono, T., and K. Shinra (1969) Determination of Metals in Airborne Dust by Fluorescent X-ray Spectrometry with Filter Paper Technique, *Japan Analyst*, 18, 1032-1034.
- Takeuchi, T., T. Fukasawa, and T. Sekiya (1961) Determination of Thorium in Uranium Metal by Fluorescent X-ray Spectrometry with Filter Paper Technique, *Japan Analyst*. 10, 868-875.
- Tanaka, S., and Y. Hashimoto (1987) Investigation of the Standardization of Measurement for Metal Element in Aerosols by X-ray Fluorescence Analysis, *J. Japan Soc. Air Pollut.*, 22(4), 301-309.
- Tanaka, S., Y. Hashimoto, and S. Sato (1990) A Correction Method for the Determination of Low Atomic Number Elements in Aerosols by XRF Analysis by Using an Intensity Ratio between Compton and Thomson Scattering, *Japan Analyst*, 39(7) T107-T112.