

고체 폐기물 시료 중의 무기 Priority Pollutants 추출법 비교 연구

안태호 · 이혁희 · 이석근[†]

[†]한국화학연구소 분석실

(1997. 6. 9. 접수)

The Comparison Study in the Extraction of Inorganic Priority Pollutants from Solid Wastes

Tae-Ho Ahn, Huk-Hee Lee, and Sueg-Geun Lee[†]

[†]Chemical Analysis Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-606, Korea

(Received June 9, 1997)

요약: 시료의 매질에 따른 추출법의 문제점과 사용 가능성을 조사하기 위해 환경처 발행의 폐기물공정시험방법과 EPA 3050법을 비교 연구하였다. 이를 위해 sludge와 개펄 시료에 12종의 무기 priority pollutants(Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, As, Sb, Se, Hg, Be, Tl)를 첨가하여 분석용 시료를 조제하고 AAS, HG-AAS, 그리고 ICP/MS를 사용하여 각 추출방법에 대한 대상 원소의 회수율, 상대 표준편차 및 method detection limit를 측정하였다. EPA 3050법에 따라 추출한 경우 회수율이 좋지 않은 As, Sb, Se를 제외한 평균 회수율은 93%였다. 그러나 폐기물공정시험방법의 용출시험방법으로 실험한 경우는 전반적으로 회수율이 32%로 매우 좋지 않을 뿐만 아니라 시료의 매질에 의한 영향을 심각하게 받는 것으로 조사되었다.

Abstract: The comparison study between EPA method 3050 and the test method offered by Ministry of Environment in Korea was performed to investigate a matrix effect on extraction. In this study, 12 inorganic priority pollutants(Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, As, Sb, Se, Hg, Be, Tl) were spiked to the sludges and estuary sediment samples. The extracts were analyzed by AAS, HG-AAS, and ICP/MS. Results were discussed in terms of recoveries, relative standard deviations, and the method detection limits. Mean recovery of the elements except As, Sb, and Se was 93% when the procedure of EPA method was applied. The Korean extraction method, however, showed a significant matrix effect to give very poor recoveries.

Key words: priority pollutant, sludge, estuary mud, EPA method 3050, Korean extraction method

1. 서론

환경처의 수질오염¹ 및 폐기물공정시험방법²에 따르면 sludge는 폐기물에, 그리고 개펄은 토양으로 분류한다. 그러므로 sludge는 폐기물공정시험방법으로, 그리

고 개펄은 수질오염공정시험방법의 토양분석법에 의해 시험되어야 한다. 이와는 달리 EPA 방법에서는 오염된 토양과 sludge를 폐기물로 구분하여 SW-846 방법³으로 시험방법을 명시하고 있다. 이러한 분류상의 차이로 국내의 환경처에서 발행되는 시험방법과

EPA의 시험방법은 전처리방법 뿐만 아니라 계산방법에서도 차이가 난다.

폐기물공정시험방법에서 다루는 대부분의 고체상 또는 반고체상 폐기물을 중간처리방법이나 매립방법을 결정하는 목적으로 용출시험방법에 의해 시험한다. 용출시험방법에서는 시료와 추출액을 1:10(W:V) 비율로 혼합하여 무기원소를 용출시켜 분석한 후, 수분함량이 85% 이상의 시료인 경우에는 수분보정을 위해 시료의 함수율(%)을 D라고 할 때, 위 용출용액의 분석치에 $15/(100-D)$ 를 곱한 값이 분석결과로 보고된다. 수질오염공정시험방법 중의 토양편에서는 분석원소에 따라 용출방법이 다르며, Cu, Cd, As에 대해서만 전처리방법이 명시되어 있다. 또한 수분보정 및 결과의 처리 방식도 위의 용출시험방법과는 달리 일반적인 수분보정과 농도 계산의 개념을 따른다.

고체 폐기물 시료를 시험하는 EPA의 방법은 SW-846이다. 그리고 3050법은 고체상 폐기물, sludge, 그리고 오염된 토양 등의 시료에서 산으로 용출되어 나올 수 있는 무기원소를 Atomic Absorption Spectrophotometer(AAS)와 ICP/MS(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer)로 분석하기 위한 전처리 방법이다. 이 방법은 시료를 먼저 질산과 과산화수소로 처리하고 AAS로 분석하기 위해서는 염산으로, 그리고 ICP/MS에서는 질산으로 무기원소를 추출하여 시험한다. 시험한 결과의 수분보정 및 농도계산은 일반적인 방법으로 한다.

추출된 용액에서 포함된 무기원소의 정량방법은 비색법 등을 이용한 습식법⁴⁻⁷, AAS⁸ 및 ICP⁹를 이용한 분석법 등으로 분류할 수 있다. 이 중에서 가장 일반적인 분석법은 AAS이며, 이 방법을 개선한 graphite furnace-AAS, hydride generation-AAS(HG-AAS) 등의 방법과 함께 지금도 가장 널리 사용되고 있는 분석법 중의 하나이다. 그리고 ICP를 이용한 분석법도 국내외의 시험방법에 포함되어 사용 빈도가 증가되고 있는 추세에 있다. 최근 본 실험실에서도 토양 시료 중의 무기 priority pollutants 정량법 연구¹²를 발표한 바 있다.

본 연구에서는 EPA 3050법과 폐기물공정시험방법의 용출시험방법을 AAS, HG-AAS, ICP/MS를 사용하여 평균 회수율, 상대표준편차, method detection limit로 시료의 매질에 따른 두 추출방법의 효율성을

비교 연구하였다.

2. 본론

2.1. 시약 및 기기

본 연구에 사용한 sludge는 도금과 피혁공장의 공정에서 실제로 폐기되는 것을 현장에서 직접 채취하였으며, 개펄은 한반도 서해안에서 채취한 것으로 사용하였다. 그 외의 산 및 시약은 G. R급 이상의 시약(Merck, Baker, Aldrich)을 그대로 사용하였다. AAS 및 HG-AAS는 Perkin-Elmer사 2380 atomic absorption spectrophotometer 및 MHS-10 mercury hydride system을 사용하였으며, ICP/MS는 VG Elemental사 PQ II PLUS를 사용하였다. AAS 및 HG-AAS의 분석조건은 기기 제작사가 추천하는 표준 조건에 따랐으며, ICP/MS 분석조건은 다음과 같다.

[ICP/MS 분석조건]

- Forward power : 1300W
- Reflected power : <10W
- Ar cool gas flow : 13 l/min
- Ar auxiliary gas flow : 0.6 l/min
- Ar nebuliser gas flow : 0.70 l/min
- Sampling depth : 12mm

2.2. 실험방법

2.2.1. 표준용액의 조제

Asbestos, CN, Ag를 제외한 12종의 무기 priority pollutant들의 정량을 위해 사용한 표준용액은 AAS 분석의 경우 Aldrich사 1000ppm 저장용액을 제작사가 추천한 농도범위로, 그리고 ICP/MS 분석에는 SPEX사 100ppm multielement standard solution을 0.05 ppm~0.2ppm의 검정 농도범위로 각각 묶혀 사용하였다.

2.2.2. 분석용 시료의 조제

분석용 시료는 각 무기 priority pollutants의 100 ppm의 표준용액 5.0mL를 취해 미리 건조한 50g의 시료에 첨가한 후 다음과 같은 다섯 가지 방법으로 건조시켜 조제하였다.

첫번째 방법(Method 1)은 105±5℃의 오븐에서 3~4일 동안 건조하였고, 두번째 방법(Method 2)은 rotary evaporator를 사용하여 물을 증발시킨 후 소량

의 종류수로 증발접시에 옮겨 실온에서 건조시켰다. 세번째 방법(Method 3)은 먼저 첨가된 시료를 6시간 흔들어 준 후에 두번째 방법과 동일한 방법으로 건조시켰으며, 네번째 방법(Method 4)은 표준용액을 첨가하여 24시간 정치시킨 후 위 세번째 방법과 동일하게 조제하였다. 다섯번째 방법(Method 5)은 첨가된 시료를 실온에서 건조시켰다.

2.2.3. 추출 및 분석방법

폐기물공정시험방법의 추출법은 용출시험방법에 따라 실험하였다. EPA 방법의 추출법은 EPA 3050법에 따라 실험하였다. Ag는 모든 시료에 Cl^- 이 과량 존재하여 침전을 이루기 때문에 분석 대상 원소에서 제외하였으며, CN^- 은 수질오염공정시험방법의 비색법으로 분석한 결과 모든 시료에 대해 검출한계 이하의 결과를 얻었다. 분석용 시료로 조제하기 전의 바탕 시료를 EPA 3050법으로 추출하여 정량한 결과는 다음과 같다. 도금 sludge의 경우 Cr, Cu, Ni, Zn의 농도가 각각 3.6%, 120ppm, 30ppm 및 10%였고, 피혁 sludge의 경우 Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn의 농도가 각각 17ppm, 1.7%, 200ppm, 19ppm, 150ppm 및 0.11%였으며, 그리고 개펄의 경우에 Cu와 Zn의 농도가 17ppm과 63ppm이었다. 나머지 원소는 모두 검출되지 않았다. 따라서 sludge 시료의 경우에 Cr과 Zn의 농도가 높아, 이 두 원소를 첨가하여 회수율을 구하는 것은 의미가 없으므로 Cr과 Zn은 분석하지 않았다.

Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn은 일반적인 AAS 방법⁸으로 분석하였다. 산의 농도에 의한 방해물 제거하기 위하여 표준용액과 시료의 산 농도를 일정하게 조절했다.

Sb, As, Se, Hg는 HG-AAS로 정량하였다. 환원제로는 1% NaOH 수용액에 녹여 조제한 3% $NaBH_4$ 수용액을 사용하였으며, 운반기체는 $2.5Kg/cm^2$ 압력의 Ar를 사용하였다. Sb, As, Se의 경우 air는 11.5 l/min, acetylene은 2.5 l/min의 유속으로 사용했으며, Hg의 경우는 비불꽃 상태로 분석하였다.

Be, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, Zn은 ICP/MS로 분석하였으며, Hg는 기억 효과¹⁰가 심하여 정량하지 않았다. Ag는 전술한 바와 같이 Cl^- 의 영향으로 인하여 측정하지 않았으며, As도 $ArCl$ 의 방해로 인하여 분석에서 제외하였다. 내부 표준물로는 질량(m/z) 115의 In을 사용하였으며, 정량에 사용한 동위원소의 질량(m/z)과 가능한 방해원소 및 분자를 Table 1에 나타내었다. Se는 보통 질량(m/z)이 77인 핵종을 분석에 이용하나 이 경우에는 Cl^- 에 의해 방해를 받으므로 질량(m/z)이 77인 것을 사용하였다. ⁷⁸Se의 경우는 Ar_2 에 의해 방해를 받으나, Ar_2 와 같은 다원자 분자는 분석하는 원소의 이온과 생성되는 방식이 다르고 불안정하므로 Se에 대한 Ar_2 의 방해는 보정하거나 제거시키기는 어렵다.¹⁰

각 추출방법의 차이점을 극복하고 시료의 종류별로 결과를 비교할 수 있게 하기 위해 분석 결과의 처리는 다음과 같은 방법으로 하였다. 개펄과 sludge를 EPA 방법에 따라 모두 폐기물로 구분하여 폐기물공정시험방법의 용출시험방법과 EPA 3050법을 이용하여 전처리를 하였다. 폐기물공정시험방법의 용출시험방법의 경우 분석결과의 처리는 일반적인 농도계산법을 사용하여, EPA 방법의 분석결과와 직접 비교할 수 있게 하

Table 1. Isotopes used for ICP/MS determination and possible interfering ions

Element	Mass (m/z)	Abundance	Interference
Be	9	100	-
Cr	52	83.76	ArC^+ , ArO^+
Ni	58	67.76	Ni^+ from cone
Cu	65	30.91	-
Zn	66	27.81	S_2^+ , SO_2^+
Se	78	23.61	Ar_2^+
Cd	111	12.86	MoO^+
Sb	121	57.25	-
Tl	205	70.50	-
Pb	208	52.38	-

었다. 또한 시료의 종류에 따라 함수율이 모두 다르므로 시료의 매질에 의한 효과를 비교하기 위해, 모든 시료는 건조시킨 상태에서 분석용 시료를 조제하였으며 분석결과는 모두 수분 보정을 하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

Sludge 및 개펄 시료에서 priority pollutant 원소들의 분석 가능성과 시료의 균일성 및 효과적인 전처리 방법을 조사하기 위하여 EPA에서 지정한 15종의 무기 priority pollutant 중 asbestos, CN⁻, 그리고 Ag를 제외한 12종의 무기 priority pollutant 들을 임의로 sludge 및 개펄시료에 첨가하여 실험법에서 언급한 바와 같은 다섯 가지 방법으로 분석용 시료를 조제하였다. 조제된 시료를 EPA 3050법으로 추출한 용액의 경우 AAS, HG-AAS, 그리고 ICP/MS로 분석하여 결과

를 서로 비교하였다. 추출효율이 크지 않을 것으로 생각되는 폐기물공정시험방법의 용출시험방법을 사용한 추출용액은 AAS 및 HG-AAS로 분석하여 EPA 방법과 상호 비교하였다.

측정한 각 원소의 농도계산은 단순 선형 회귀분석 (simple linear regression analysis)에 의하였으며, 상관계수 (correlation coefficient)가 모든 원소의 경우에 대해 0.9788보다 큰 값을 나타냈다. 본 실험의 조건하에서는 AAS와 ICP/MS의 상관계수가 비슷하게 나타났으며, HG-AAS의 경우는 상관계수가 위 두 분석방법에서 보다 좋지 않은 결과를 보였다.

조제된 시료를 AAS로 정량한 결과는 Table 2~4에, 그리고 ICP/MS에 의해 정량한 결과는 Table 5~7에 각각 나타내었다. 각 원소의 회수율은 각각 3회 추출하여 실험한 결과의 평균값이며, 괄호 안에 나타낸 값들은 퍼센트로 나타낸 상대표준편차이다.

Table 2. AAS^a determination for spiked plating sludge samples

Element		Mean recovery ^b (%)					MDL ^c ($\mu\text{g/g}$)
		Method 1 ^d	Method 2 ^d	Method 3 ^d	Method 4 ^d	Method 5 ^d	
As	EPA	1.4(50)	0.93(29)	0.61(43)	0.73(42)	1.2(8.3)	0.2
	Korea	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	0.02
Cd	EPA	88(2.6)	89(1.0)	89(0.2)	91(1.8)	93(1.4)	0.5
	Korea	13(2.3)	10(0)	10(1.0)	11(1.8)	14(3.6)	0.05
Cu	EPA	90(1.6)	88(1.5)	83(0.7)	84(1.7)	90(0.9)	2
	Korea	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	0.2
Hg	EPA	101(5.8)	85(2.1)	92(13)	92(3.2)	91(6.6)	0.02
	Korea	1.5(6.7)	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	0.002
Ni	EPA	102(2.1)	105(5.1)	92(3.8)	97(6.5)	107(1.4)	4
	Korea	17(0.6)	37(2.2)	42(2.1)	42(3.1)	49(0.4)	0.4
Pb	EPA	104(4.5)	110(3.9)	98(3.1)	92(0.4)	95(4.0)	10
	Korea	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	1
Sb	EPA	30(9.0)	32(12)	38(29)	33(3.6)	33(3.9)	0.2
	Korea	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	0.03
Se	EPA	25(24)	25(22)	13(42)	15(13)	26(34)	0.3
	Korea	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	0.03

a. Cd, Cu, Ni, Pb were determined by AAS and As, Hg, Sb, Se were determined by HG-AAS.

b. Mean value from three measurements.

Values in parentheses are percent relative standard deviations.

c. Method detection limit is the minimum concentration that can be measured with 99% confidence that the concentration is greater than zero.¹¹

d. Described in experimental section.

e. Not detected.

EPA 3050법에 따라 추출한 경우 AAS, HG-AAS, 그리고 ICP/MS의 총 평균 회수율이 76%로 비교적 낮은 값을 보였으나, 회수율이 좋지 않은 Sb, As, Se를 제외하면 총 평균 회수율이 93%로 높게 나타났다. Sb와 Se의 경우는 시료에 따라 회수율의 차이가 크지 않았으나 As의 경우는 시료의 매질에 따라 많은 차이를 보여 주고 있다. 위의 세 원소를 제외한 나머지 원소에 대해 시료별로 살펴보면, 도금 sludge가 96%, 피혁 sludge가 91%, 개펄이 92%로 비슷한 평균 회수율을 보여 주고 있다. 따라서 매질이 복잡한 sludge와 토양 시료에 대해 As, Sb, Se를 제외한 나머지 원소의 경우 EPA 3050법을 성공적으로 적용할 수 있음을 알 수 있다.

폐기물공정시험방법의 용출시험방법에 따라 추출한 경우 검출된 원소에 대해서 평균 회수율이 32%였으며, 이를 시료 종류별로 보면 도금 sludge, 피혁 sludge, 그리고 개펄이 각각 16%, 13%, 65%의 평균 회수율을

보였다. 이것을 이미 발표된 토양에서의 평균 회수율인 42%의 결과¹²와 비교해 보면 도금과 피혁 sludge는 현저히 낮은 값이며, 같은 토양 종류인 개펄에서는 더 높은 평균 회수율을 보였다. 이와 같은 결과는 추출법이 폐기물공정시험방법의 용출시험방법인 경우에 시료 매질의 영향을 심각하게 받는 것으로 해석할 수 있다. 특히 시료가 sludge인 경우에 가장 높은 회수율을 보이는 Ni의 경우도 35, 37%의 낮은 값을 보여 주고 있으므로, 추출방법의 선택에 주의를 기울여야 한다는 것을 알 수 있다.

조제방법별로 살펴보면 일정한 경향성이 없으며 대체적으로 재현성이 이미 발표된 토양에서의 값¹²보다 약간 높게 나타났다. 평균 상대표준편차가 EPA 3050법의 경우에는 AAS, HG-AAS, 그리고 ICP/MS가 각각 3.2%, 16%, 13%로서, AAS가 재현성이 가장 좋았다. 폐기물공정시험방법의 용출시험방법의 경우는 평균 상대표준편차 값이 AAS가 5.2%로, 그리고

Table 3. AAS^a determination for spiked leather sludge samples

Element		Mean recovery ^b (%)					MDL ^c ($\mu\text{g/g}$)
		Method 1 ^d	Method 2 ^d	Method 3 ^d	Method 4 ^d	Method 5 ^d	
As	EPA	9.2(15)	9.7(28)	5.1(25)	6.7(33)	12(5.8)	0.2
	Korea	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	0.02
Cd	EPA	95(1.8)	91(1.1)	86(1.2)	82(1.2)	88(2.4)	0.5
	Korea	6.2(1.6)	7.0(1.4)	6.2(1.6)	5.3(2.1)	4.7(2.3)	0.05
Cu	EPA	102(3.3)	87(3.9)	82(4.4)	66(6.4)	84(6.1)	2
	Korea	- ^e	14(1.4)	- ^e	10(2.0)	2.3(3.0)	0.2
Hg	EPA	102(4.9)	81(5.8)	82(9.1)	77(2.3)	79(8.2)	0.02
	Korea	2.0(5.0)	0.69(2.9)	0.92(9.8)	0.66(9.1)	0.92(5.4)	0.002
Ni	EPA	99(7.2)	94(2.3)	100(3.3)	97(2.1)	105(4.3)	4
	Korea	23(1.3)	39(3.1)	38(2.9)	38(0.8)	38(0.5)	0.4
Pb	EPA	94(2.3)	78(0.3)	42(14)	59(6.3)	108(2.4)	10
	Korea	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	1
Sb	EPA	41(1.2)	39(4.1)	40(7.3)	38(2.4)	40(3.3)	0.2
	Korea	3.7(22)	15(3.3)	18(4.4)	20(4.0)	22(7.7)	0.03
Se	EPA	37(10)	34(16)	32(26)	39(5.4)	39(16)	0.3
	Korea	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	0.03

a. Cd, Cu, Ni, Pb were determined by AAS and As, Hg, Sb, Se were determined by HG-AAS.

b. Mean value from three measurements.

Values in parentheses are percent relative standard deviations.

c. Method detection limit is the minimum concentration that can be measured with 99% confidence that the concentration is greater than zero.¹¹

d. Described in experimental section.

e. Not detected.

HG-AAS가 6.5%로 나타났으나 이 결과는 묽힘 정도가 EPA 방법보다 낮을 뿐만 아니라, 특히 sludge의 경우처럼 회수율이 낮거나 검출되지 않은 원소가 많아 EPA 3050법의 결과와 직접 비교하기는 어려운 것으로 생각된다.

EPA 3050법의 검출한계는 AAS법의 경우 0.5~10 µg/g, HG-AAS법에서는 0.02~0.3 µg/g의 범위에 있으며, ICP/MS method는 바탕이 높은 Be와 Se를 제외하면 0.08~0.5 µg/g 범위에 있어 AAS보다는 ICP/MS가 미량 분석이 용이하다. 검출한계만 고려하면 이 경우에는 HG-AAS가 가장 유리하나 이 방법을 사용할 수 있는 원소의 제한이 있어 ICP/MS 방법으로 정량하기 힘든 Hg와 Cl⁻ 공존시의 As, 그리고 미량의 Se와 같은 원소에 대해 기존의 분석방법과 상호

보완적으로 사용하면 매우 유용할 것으로 사료된다. ICP/MS에서 질량(m/z)이 커질수록 method detection limit가 낮아지는 경향을 볼 수 있으며, Se의 경우는 Ar₂의 영향으로 바탕계수가 높게 나타나며, Be도 바탕계수가 높아 method detection limit가 높게 나타났다.¹³

4. 결론

EPA 3050법에 따라 추출한 경우 AAS, HG-AAS, 그리고 ICP/MS의 총 평균 회수율이 76%로 나타났으며, 이 중 회수율이 좋지 않은 As, Sb, Se를 제외한 총 평균 회수율은 93%로 나타났다. 폐기물공정시험방법의 용출시험방법에 따라 추출한 경우는 검출된 원소에

Table 4. AAS^a determination for spiked estuary mud samples

Element		Mean recovery ^b (%)					MDL ^c (µg/g)
		Method 1 ^d	Method 2 ^d	Method 3 ^d	Method 4 ^d	Method 5 ^d	
As	EPA	68(2.1)	53(13)	58(4.8)	62(4.8)	59(5.1)	0.2
	Korea	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	0.02
Cd	EPA	90(3.0)	87(2.9)	84(2.5)	87(1.5)	89(2.1)	0.5
	Korea	81(5.9)	91(0)	89(0.3)	90(0.6)	91(0.3)	0.05
Cr	EPA	87(2.4)	93(7.1)	100(3.5)	88(6.6)	96(3.5)	5
	Korea	1.9(0)	16(0.6)	13(1.5)	15(0.7)	13(2.3)	0.5
Cu	EPA	94(3.0)	89(2.1)	85(3.9)	86(2.9)	90(2.7)	2
	Korea	18(1.1)	82(0.7)	78(0)	80(0.8)	79(0)	0.2
Hg	EPA	58(3.4)	71(4.5)	62(8.7)	75(2.8)	84(4.5)	0.02
	Korea	53(8.5)	55(10)	53(11)	34(13)	32(12)	0.002
Ni	EPA	101(9.1)	96(1.5)	89(4.5)	87(2.3)	91(3.2)	4
	Korea	45(2.2)	86(2.0)	85(1.8)	81(3.7)	88(2.3)	0.4
Pb	EPA	132(1.7)	106(4.3)	98(6.0)	96(7.7)	94(4.7)	10
	Korea	5.6(3.6)	11(1.4)	60(1.5)	77(1.4)	65(0.9)	1
Sb	EPA	13(1.5)	10(5.0)	10(27)	8.5(48)	13(6.9)	0.2
	Korea	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	0.03
Se	EPA	37(78)	27(41)	21(20)	44(20)	49(27)	0.3
	Korea	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	0.03
Zn	EPA	89(0.9)	84(0.8)	94(0.7)	88(0.2)	96(2.3)	0.5
	Korea	86(0.6)	109(0)	118(0.4)	110(1.7)	115(0.8)	0.05

a. Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn were determined by AAS and As, Hg, Sb, Se were determined by HG-AAS.

b. Mean value from three measurements.

Values in parentheses are percent relative standard deviations.

c. Method detection limit is the minimum concentration that can be measured with 99% confidence that the concentration is greater than zero.¹¹

d. Described in experimental section.

e. Not detected.

대해서 32%의 평균 회수율을 보였으며, 시료의 매질에 의한 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 상대표준편차를 보면 EPA 3050법의 경우에 AAS법이 가장 좋은 재현성을 보였다. EPA 3050법의 검출한계는 AAS법의 경우가 0.5~10 $\mu\text{g/g}$, HG-AAS method는 0.02~0.3 $\mu\text{g/g}$, ICP/MS method는 0.08~0.5 $\mu\text{g/g}$ 의 범위에 있었으며, 폐기물공정시험방법의 용출시험방법의 경우는 AAS와 HG-AAS법이 각각 0.05~1 $\mu\text{g/g}$, 0.002~0.03 $\mu\text{g/g}$ 범위의 검출한계를 보이는 것으로 조

사되었다.

As, Sb, Se는 두 추출방법에서 모두 좋은 결과를 얻지 못하였으며, 따라서 실험하지 않은 CN⁻과 Ag와 함께 연구가 더 필요할 것으로 생각된다. 나머지 원소의 경우 EPA 3050법으로 추출한 경우에는 AAS와 ICP/MS법으로 모두 만족할 만한 결과를 얻었다. 그러나 폐기물공정시험방법의 용출시험방법의 경우 시료의 종류에 따른 회수율의 차이가 많아 환경 관련법이나 환경 관련 공정시험방법은 현실에 맞게 개정되어

Table 5. ICP/MS determination for spiked plating sludge samples with EPA 3050 extraction method

Element	Mean recovery ^b (%)					MDL ^b ($\mu\text{g/g}$)
	Method 1 ^c	Method 2 ^c	Method 3 ^c	Method 4 ^c	Method 5 ^c	
Be	122(20)	124(8.9)	111(9.9)	127(5.4)	119(13)	3
Cd	89(2.7)	85(3.8)	87(3.1)	90(8.2)	86(4.1)	0.08
Cu	97(6.6)	94(3.6)	101(2.1)	103(8.3)	100(4.0)	0.2
Ni	77(4.2)	79(8.6)	85(1.8)	88(5.7)	88(5.8)	0.4
Pb	102(6.3)	104(3.8)	91(6.2)	93(17)	92(2.3)	0.3
Sb	41(41)	53(1.7)	53(9.6)	32(50)	53(7.7)	0.3
Se	42(40)	51(55)	51(51)	40(22)	53(30)	5
Tl	104(11)	96(7.0)	91(7.4)	99(9.5)	91(7.8)	0.3

a. Mean value from three measurements.

Values in parentheses are percent relative standard deviations.

b. Method detection limit is the minimum concentration that can be measured with 99% confidence that the concentration is greater than zero.¹¹

c. Described in experimental section.

Table 6. ICP/MS determination for spiked leather sludge samples with EPA 3050 extraction method

Element	Mean recovery ^a (%)					MDL ^b ($\mu\text{g/g}$)
	Method 1 ^c	Method 2 ^c	Method 3 ^c	Method 4 ^c	Method 5 ^c	
Be	117(16)	103(13)	112(8.9)	134(11)	121(5.0)	3
Cd	87(8.9)	80(4.1)	84(3.9)	85(2.1)	89(2.0)	0.08
Cu	94(4.0)	100(1.2)	105(4.4)	99(4.1)	100(5.1)	0.2
Ni	81(1.6)	82(1.3)	91(1.1)	84(3.1)	86(4.3)	0.4
Pb	90(8.8)	81(8.1)	85(20)	89(5.4)	110(3.9)	0.3
Sb	53(8.5)	64(1.3)	52(8.5)	57(11)	68(28)	0.3
Se	37(59)	48(23)	49(18)	68(35)	58(47)	5
Tl	89(0.9)	92(9.3)	98(5.0)	94(12)	102(5.6)	0.3

a. Mean value from three measurements.

Values in parentheses are percent relative standard deviations.

b. Method detection limit is the minimum concentration that can be measured with 99% confidence that the concentration is greater than zero.¹¹

c. Described in experimental section.

Table 7. ICP/MS determination for spiked estuary mud samples with EPA 3050 extraction method

Element	Mean recovery ^b (%)					MDL ^b ($\mu\text{g/g}$)
	Method 1 ^c	Method 2 ^c	Method 3 ^c	Method 4 ^c	Method 5 ^c	
Be	106(12)	115(4.3)	110(18)	110(20)	101(11)	3
Cd	94(8.6)	88(8.0)	82(4.0)	87(2.5)	86(7.6)	0.08
Cr	80(9.1)	78(4.9)	68(6.8)	68(5.4)	76(16)	0.8
Cu	103(3.3)	98(6.6)	94(2.8)	94(6.5)	93(6.7)	0.2
Ni	86(2.6)	84(1.3)	77(5.1)	74(4.1)	84(4.3)	0.4
Pb	114(8.3)	112(5.4)	98(4.7)	107(6.1)	98(15)	0.3
Sb	29(34)	21(33)	18(44)	17(41)	26(33)	0.3
Se	56(20)	48(33)	55(31)	51(29)	39(51)	5
Tl	106(5.1)	102(5.8)	95(5.5)	106(10)	98(7.4)	0.3
Zn	105(3.1)	104(5.4)	101(4.3)	102(12)	98(7.7)	0.5

a. Mean value from three measurements.

Values in parentheses are percent relative standard deviations.

b. Method detection limit is the minimum concentration that can be measured with 99% confidence that the concentration is greater than zero.¹¹

c. Described in experimental section.

저야 한다고 생각한다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처의 특정연구개발 연구비로 이루어진 연구의 일부이며, 연구비 지원에 감사 드립니다.

참고문헌

1. 환경처, "수질오염공정시험방법", 환경처 고시 제91-85호, 서울, 1991.
2. 환경처, "폐기물공정시험방법", 환경처 고시 제91-97호, 서울, 1991.
3. U. S. Environmental Protection Agency, "Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Method", Report No. SW-846, EPA, Washington, DC., 1986.
4. American Society for Testing and Materials, "Standard Test Methods for Copper in Water", In Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, p. 448-463, 1985.
5. American Society for Testing and Materials, "Standard Test Methods for Zinc in Water", In Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia p. 709-719, 1985.

6. American Society for Testing and Materials, "Standard Test Methods for Nickel in Water", In Annual Book of ASTM Standards, p. 565-579, Philadelphia, 1985.
7. American Society for Testing and Materials, "Standard Test Methods for Arsenic in Water", In Annual Book of ASTM Standard, p. 328-340 Philadelphia, 1985.
8. M. Pinta, "Atomic Absorption Spectrometry", John Wiley & Sons Inc. New York, 1975.
9. A. Montaser, D. W. Golightly, "Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry" : VCH Publishers Inc. : New York, 1987.
10. K. E. Jarvis, A. L. Gray, and R. S. Houk, "Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry": Chapman and Hall Inc. : New York, 1992.
11. J. A. Glaser, D. L. Foerst, G. D. Mckee, S. A. Quave and W. L. Budde, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1426 (1981).
12. T. H. Ahn, H. H. Lee, S. G. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **39**, 224(1995).
13. A. R. Date and A. L. Gray, "Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry" p. 26, Chapman and Hall Inc. : New York, 1989.