

INAA · ICP · AAS를 이용한 대기먼지 (PM₁₀)의 다원소분석 Multielement Analysis in Airborne Particulate Matter (PM₁₀) by INAA, ICP and AAS

정용삼 · 문종화 · 정영주 · 박광원 · 이길용¹⁾ · 윤윤열¹⁾
심상권¹⁾ · 조경행²⁾ · 한명섭²⁾ · 이종래²⁾
한국원자력연구소, ¹⁾한국자원연구소, ²⁾한국표준과학연구원
(1998년 11월 24일 접수, 1999년 6월 28일 채택)

Yong-Sam Chung, Jong-Hwa Moon, Young-Ju Chung, Kwang-Won Park,
Kil-Yong Lee¹⁾, Yoon-Yeol Yoon¹⁾, Sang-Kwon Shim¹⁾,
Kyung-Haeng Cho²⁾, Myung-Sub Han²⁾ and Joung-Hae Lee²⁾
Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon, Korea
¹⁾*Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejon, Korea*
²⁾*Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon, Korea*
(Received 24 November 1998; accepted 28 June 1999)

Abstract

Airborne particulate matter (PM₁₀) collected using high volume air sampler and silica fiber filter were analyzed by Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA), Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) and Atomic Absorption Spectrometry (AAS), and the results were compared with each other. 30~40 trace elements in environmental standard reference materials (NIST SRM 1648 and NIES CRM No.8) were analyzed for the analytical quality control. The relative error for two-third of elements detected was less than 10%, and the standard deviation was less than 15%. During the sampling period for 24 hours, the mass concentration of total suspended particulate was 36.1 µg/m³ and the value is lower than the critical level in Korea. In the results of NAA, the elements of Al, As, Ba, Fe, La, Mg, Na, Sb, Zn were well agreed with those of other methods. In statistical estimation between different methods, the deviation of Al, Ba, Cr, Fe was less than 10% and quite reliable.

Key words : PM₁₀ Air Monitoring, Heavy Metals, Trace Elements, Standard Reference Material, Data intercomparison, Instrumental Neutron Activation Analysis, Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, Atomic Absorption Spectrometry

1. 서 론

최근의 급속한 산업화와 도시화에 따른 각종 화

학물질의 사용증가, 도시인구의 집중 및 자동차 증가 등으로 파생되는 부산물로 인한 환경오염이 급격히 심화되고 있다 따라서 이에 대한 인식과 규제 가 점차 증가되고 쾌적한 주변환경에 대한 관심이

높아짐에 따라 대기, 물, 토양, 생물 등과 같은 여러 가지 환경시료에 대한 분석을 통하여 오염도 및 위해도를 평가하고, 오염원을 규명하여 이것을 통제할 수 있는 방법의 개발을 위한 노력이 뒤따르고 있다 (Alian and Sansom, 1985). 현재 여러 가지 환경보전 관리를 위한 대책 중 중금속 및 유해원소의 정확한 분석을 위해서는 객관적으로 인정받을 수 있는 표준화된 일상적인 분석법의 확립은 시급하고 중요한 일이며, 환경연구를 위한 필수적인 첫 단계라 아니 할 수 없다. 특히, 대기분진은 자연적이고 인위적인 발생에 의한 다양한 원소들을 함유하고 있기 때문에 대기질 평가를 위한 관측시료로 이용되고 있다. 더우기 호흡기관을 통해서 인체에 흡입되는 PM₁₀ 분진의 총질량농도(TSPM)나 중금속 및 독성원소의 농도가 높을 때 장·단기적으로 인체 보건에 큰 영향을 미치고 있다. 현재 대기측정결과들은 여러 분야에서 매우 유용하게 적용되고 있는데 예를 들면, 역학연구, 오염발생원 규명, 장거리 이동현상의 연구, 인체보건 연구 등에 이용되고 있다 (Chung, 1995). 특히 봄철의 황사현상과 같이 대기 오염물질은 특성상 광범위한 지역에 영향을 미칠 수 있으므로 경우에 따라서는 인접한 국가간의 외교적인 문제로까지 확대되는 경우가 종종 발생된다 최근에 우리나라와 중국은 중국 동북구(산둥, 랴오닝 반도) 지역의 공업화로 인한 대기오염물질의 이동경로 조사연구를 양국 합동으로 추진하고 있다 이렇게 국가간 또는 실험실 사이의 측정 결과를 상호 비교하기 위해서는 분석방법에 대한 검증이 필수적이다 (Chung, 1997). 최근에는 대기오염연구와 관련하여 중성자방사화분석 (Dams, 1975; Zoller and Gordon, 1970), PIXE 등과 같은 핵분석기술을 비롯하여 XRF, ICP, AAS 등을 이용한 국제협력사업이 국제원자력기구의 주관으로 지역간 협동연구과제 (UNDP/RCA/IAEA Project on Air Pollution and Its Trends)로 수행되고 있다 (IAEA, 1992).

본 연구는 측정분석분과회의 공동측정비교사업의 일환으로 중성자방사화분석 (INAA)에 의한 대기먼지 중의 미량원소의 정량을 위해 인증표준물질을 이용하여 분석결과를 비교 검증한 후 지정된 조건 하에서 채취한 먼지시료의 다원소분석을 실시하였고, 동일시료에 대한 유도플라즈마방출분광법 (ICP-AES) 및 원자흡수분광법 (AAS)에 의한 분석결과와

상호 비교함으로써 데이터의 신뢰성을 검증하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 시료수집 및 준비

시료수집을 위하여 서울의 공동측정 지역 (한양대 7층 옥상)을 선정하였고, PM₁₀ high volume air sampler (KIMOTO, Japan)와 고순도 silica fiber filter (20 × 25 cm, Toyo, Japan)를 이용하였다. 먼지시료는 1998년 5월 30일 오전부터 1998년 5월 31일까지 주야로 24시간동안 수집하였으며 수집시기의 환경과 기상조건들을 기록하고, 초기유속은 1200 L/min로 조정하였다. 필터는 항온 (25°C), 항습 (50%)된 장소에서 수집전후 1일간 보관한 후 전기적 하전의 영향을 피하기 위해 ²¹⁰Po 선원이 있는 화학저울 (Mettler, readability: 1 µg)로 칭량하여 수집전후의 무게차로부터 먼지시료의 양을 산출하였으며, 수집된 필터시료는 4등분하여 각각 INAA, ICP-AES 및 AAS 분석용 시료로 사용하였다 중성자방사화분석의 비교검증을 위해 미국표준연구원의 인증표준물질 (Urban Airborne Particulate Matter, NIST SRM 1648)과 일본공해연구소의 인증표준물질 (NIES CRM-8)을 추천된 전처리 방식 (IAEA, 1995)에 의해 105°C 건조오븐속에서 2시간동안 건조시킨 후, 분석조건에 따라 10~500 mg을 칭량하여 미리 세척한 1 mL의 polyethylene vial에 넣고 가열 밀봉하여 준비하였다

2.2 분광분석용 시료의 처리

분취한 먼지시료는 그림 1에 보인 바와 같이 혼합산분해법으로 완전분해하여 ICP-AES와 AAS용 시료로 사용하였다. 즉 분취한 필터시료를 3등분하여 각 시료를 150 mL fluorinated ethylene propylene (FEP) 비이커에 넣고 HNO₃ 5 mL와 HCl 10 mL을 가해 열판상에서 1차 가열분해하였다. HF 5~10 mL와 HClO₄ 2~5 mL를 첨가하고 맥연처리하여 미분해물을 완전히 용해시키고 시럽상으로 증발건조한 다음 HNO₃와 탈이온수로 용해, 희석하여 시료용액중의 최종 HNO₃ 농도가 1%가 되도록 조절하였다. 이때 바탕값 보정을 위하여 같은 크기의 공회터를 동일한 방법으로 처리하였다. 각 원소별 검정곡선은 한

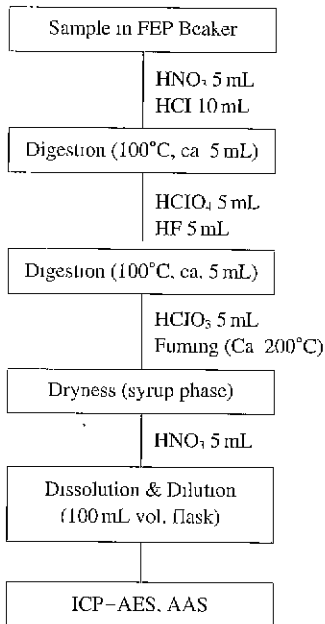


Fig. 1. Sample preparation by mixed acid digestion method.

국표준과학연구원의 1.0 mg/mL 분광분석용 표준용액을 적당한 농도로 희석한 혼합표준용액을 제조하여 작성하였다. 시료 전처리 및 표준용액 제조에 사용된 HNO₃, HCl, 순수는 분석용 시약과 탈이온수(18 MΩ)를 각각 sub-boiling still 상에서 재정제하여 사용하였으며 HF와 HClO₄는 원자흡광분석용 시약(Wako Chemical Co.)을 그대로 사용하였다. 실험에 사용한 비커와 부피계 등 모든 용기와 기구는 20% (v/v) HCl 및 HNO₃에 하룻밤씩 침적한 후 탈이온수로 세척하여 사용하였다.

2. 3 시료의 분석방법

2. 3. 1 중성자 방사화분석

시료 조사 및 방사능 계측 : 분석시료의 방사화를 위하여 한국원자력연구소의 연구용원자로인 HAN-ARO의 기송관(φ_m = 1.7 × 10¹³ n/cm².sec) 조사시설을 이용하였다. 모든 시료는 동일한 기하학적 조건에서 조사, 계측하여 분석오차를 최소화시켰으며, 중성자속을 측정하기 위하여 activation wire (Au, Cu, Mn, Fe : Reactor Exp.사의 순도 99.99%)를 사용하였다.

조사된 시료의 특정 방사성 핵종으로부터 방출되는 특성 감마선을 반감기에 따라 구분된 시간동안 계측하여 각 원소의 피이크면적을 측정하였다(Erdmann, 1976; IAEA, 1987). 방사능 계측에 사용한 고순도의 게르마늄 반도체 검출기는 EG & G ORTEC 사 제품으로서 25% relative efficiency, ⁶⁰Co의 1332 keV에서 1.9 keV FWHM. Peak to Compton ratio가 45:1이며, 10 cm 두께의 납으로 차폐시켜 자연방사능 및 외부 방사선의 영향을 최소화하였고, 데이터 수집 및 해석을 위한 16 K Multi-Channel Analyzer(MCA)와 개인용 컴퓨터에 연결하였다. 또한 에너지 및 검출효율을 교정해주기 위해 미국 표준연구소(NIST)로부터 교정받은 NEN Product사의 디스크형 표준 복합선원을 사용하였다. 불감시간은 5% 이하로 유지하였으며 감쇠 및 pile-up의 보정은 MCA와 주증폭기에서 자동적으로 수행되도록 구성하였다. 분석에 적용한 시료의 조사시간(T_i), 냉각시간(T_d) 및 계측시간(T_c)은 시료에 따른 각 원소의 함량조정 및 중성자속에 따라 변화될 수 있으므로 예비실험을 행하여 최적의 조건을 결정하였다. 그림 2에 대기먼지의 방사화분석과정을 도식으로 나타냈다.

테이터 처리 . 계측된 피이크의 통계적 오차는 오차전파법(error propagation)에 따라 계산되었으며, 방사선통계법을 바탕으로 계산한 총피이크면적인 (gross area + (background error)²)^{1/2}의 값을 알짜 피이크면적으로 나누어준 값이다(Covell, D.F., 1959). 또한 정량분석 한계값의 계산은 Currie(1968)의 정의에 따라 핵데이터, 중성자속, 계측효율 및 통계오차 등에 의해 기인하는 계통오차와 우연오차에 의한 불확도의 허용범위가 10% 이내일 때 아래의 식을 사용하였다.

$$\text{Detection Limit of Quantification} = (K_Q^2/2) [1 + \{1 + (8B/K_Q^2)\}^{1/2}]$$

위의 식에서 B는 백그라운드 계측수, K_Q는 100을 허용하는 불확도 %로 나누어 준 값이다. 즉 10% 불확도일 경우 K_Q의 값은 10이 된다.

2. 3. 2 유도 플라즈마방출 분광분석

측정분석기기는 한국원자력연구소의 경우는 다색화 검출장치가 장착된 LAB test사의 Labtam 3000과

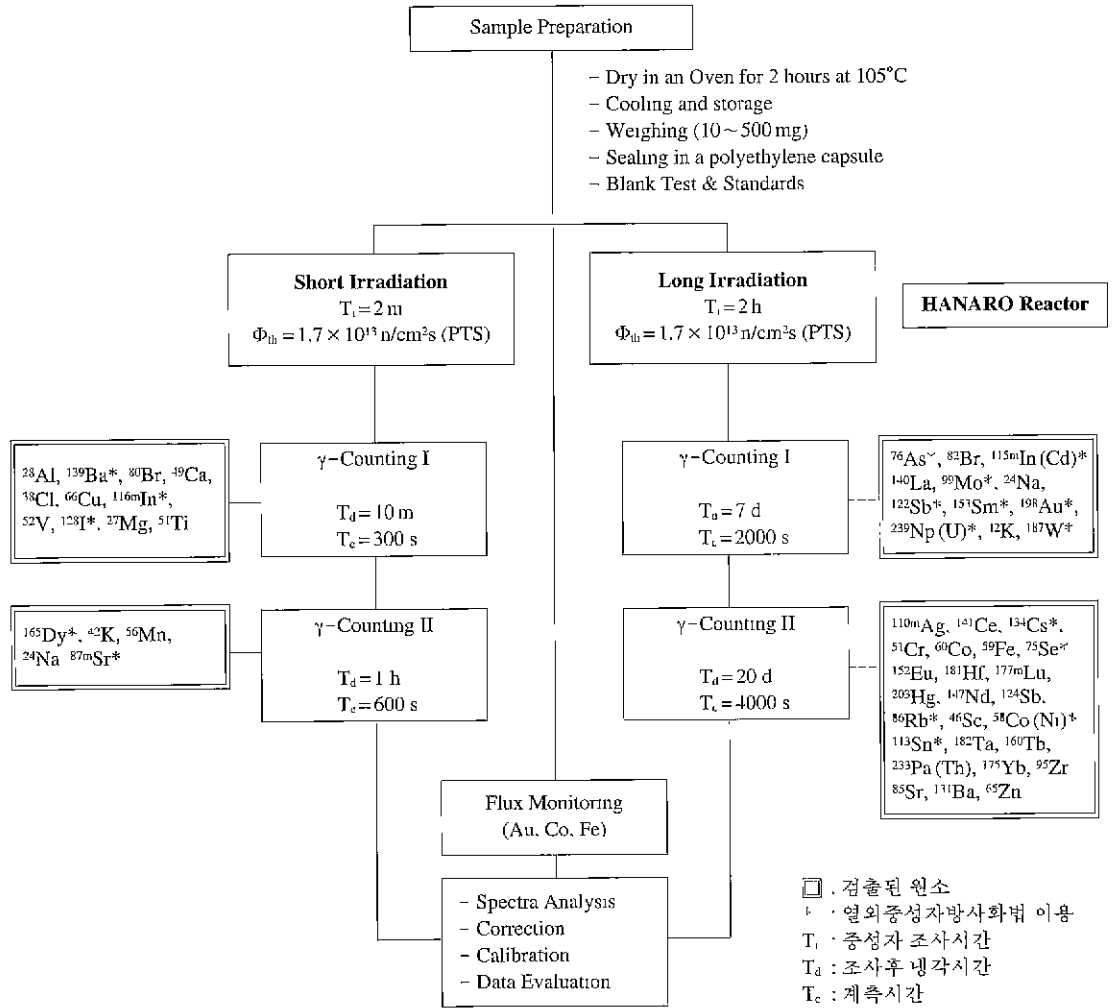


Fig. 2. Analytical procedure of airborne particulate matter by INAA.

Jobin Yvon사의 sequential 형 JY 38 Plus를 사용하였고, 한국표준과학연구원의 경우는 Thermo Jarrel Ash사의 Polyscan 61E을 사용하였다. 분석대상원소는 시료의 함량이 비교적 높은 Al, Ca, Cu, Fe, K, Na를 비롯한 20개원소이고, 기기동작 및 분석조건은 표 1과 같다.

2.3.3 원자흡수 분광분석

시료 중 함량이 비교적 높은 Na, Mg는 공기-아세틸렌 불꽃 원자흡수분광법(Thermo Jarrel Ash사의

SH 4000형)으로, 함량이 비교적 낮은 원소(As, Cd, Cu, Cr, Mn, Pb, Se 등)는 흑연로 원자흡수분광법(Unicam사의 SOLAAR 989QZ형)으로 Zeeman 바탕값 보정법을 사용하여 분석하였다. 흑연로 원자흡수분광법의 경우 20 μL의 시료를 ridged coated cuvette에 자동 주입하였으며, 각 원소들의 분석조건은 표 2와 같다. As, Pb, Se의 분석에서는 매질변형제로서 Pd+Mg 혼합용액 소량을 시료와 함께 첨가하였다.

Table 1. ICP-AES operating condition.

R.F generator : 27 12 MHz, 1150 W, free running type
Spectrometer : 0.75 m vacuum monochromator
0.75 m vacuum polychromator
(grating : 2400 groove/mm)
Torch : demountable standard torch
coolant : 13 L/min
auxiliary 1 0 L/min
carrier : 27 psig (0 8 L/min)
Sample uptake rate : 1.2 mL/min
Observation height : 15 mm from load coil
Nebulizer : cross flow pneumatic nebulizer

Table 2. GFAAS operating condition.

Elements	Wavelength (nm)	Pyro Temp. (°C)	Atom. Temp (°C)
As	193.7	500	2,200
Cd	228.8	500	1,400
Cr	357.9	1,200	2,500
Mn	279.5	900	2,000
Pb	217.0	1,200	2,100
Se	196.0	1,100	2,200

3. 결과 및 토의

3.1 중성자 방사화분석

표준시료의 분석 및 검증 : INAA의 분석절차 검증 을 위하여 표 3에 나타낸 바와 같이 미리 정해진 분석조건에서 인증표준물질을 분석하였다. NIST SRM 1648의 분석결과를 표 4에 나타냈으며 인증 값과 비교하여 40종 원소의 상대오차와 상대표준편 차를 산출하였다. 인증값과 참고값이 제시된 원소들 중 Al, As, Ba, Br, Cd, Cl, Cr, Cs, Fe, K, Mn, Na, Rb, Th, Ti, V, W, Zn이 10% 이내의 상대오차를 나타냈 으며, 측정된 원소들의 상대표준편차는 10개 원소를 제외하고 15%이내임을 보였다. 표 5는 신뢰성 검토

Table 4. Analytical results of urban particulate matter, NIST SRM 1648 by INAA.

Elements Nuclide	NIST SRM 1648 Measured value, µg/g		Certified value* (µg/g)	Relative error (%)
	Range	Mean (RSD, %)		
Al(%)	²⁷ Al 2.42~3.99	3.47(15.4)	3.42±0.11	1.5
As	⁷⁶ As 89.7~146	102.9(17.5)	115±10	10.5
Au	¹⁹⁸ Au 0.036~0.069	0.05(23)		
Ba	¹³¹ Ba 610~894	729.7(15.9)	(737)	1.0
Br	⁸² Br 441~580	523.6(8.5)	(500)	4.7
Ca(%)	⁴⁹ Ca 0.588~0.845	0.708(12)		
Cd	¹¹⁵ Cd 67~86.1	76.57(12.5)	75±7	2.1
Ce	¹⁴¹ Ce 41.4~48.6	44.86(1.94)	(55)	18.4
Cl(%)	³⁸ Cl 0.399~0.605	0.479(16.6)	(0.45)	6.4
Co	⁶⁰ Co 16.8~20.5	7.62(5.7)	(18)	
Cr	⁵¹ Cr 382~412	397(2.9)	403±12	1.5
Cs	¹³⁴ Cs 2.6~3.6	3.11(11.9)	(3)	3.7
Cu	⁶⁶ Cu 459~933	706(29.8)	609±27	16.4
Dy	¹⁶³ Dy 2.4~4.2	3.25(16.8)		
Eu	¹⁵² Eu 0.45~0.57	0.49(10.2)	(0.8)	62
Fe(%)	⁵⁹ Fe 3.38~3.82	3.60(4.0)	3.91±0.1	7.9
Hf	¹⁸¹ Hf 4.03~4.83	4.34(5.9)	(4.4)	15.5
Hg	²⁰³ Hg 2.72~4.85	3.67(17.2)		
I	¹²⁸ I 20.1~27.6	23.28(12.2)	(20)	16.4
In	^{116m} In 0.92~1.43	1.12(17.9)	(1.0)	12
K(%)	⁴² K 0.967~1.22	1.052(9.2)	1.05±0.01	0.2
La	¹⁴⁰ La 32.4~36.1	34.77(3.7)	(42)	17.2
Lu	¹⁷⁷ Lu 0.44~0.62	0.51(10.5)		
Mn	⁵⁶ Mn 618~1060	845(15.7)	(860)	1.7
Mo	⁹⁹ Mo 31.3~49.6	37.53(17.6)		
Na(%)	²⁴ Na 0.340~0.520	0.406(15.2)	0.425±0.002	4.5
Nd	¹⁴⁷ Nd 24.8~31.9	27.96(9.4)		
Rb	⁸⁶ Rb 47.0~66.1	53.7(13.9)	(52)	3.3
Sb	¹²⁴ Sb 47.5~58.6	53.13(9.0)	(45)	18.1
Sc	⁴⁶ Sc 5.5~6.1	5.83(3.3)	(7)	16.7
Se	⁷⁸ Se 28.5~44.6	36.9(15.3)	27±1	35.9
Sm	¹⁵³ Sm 4.8~5.2	5.085(4.1)	(4.4)	15.5
Ta	¹⁸² Ta 5.4~10.2	8.44(17.3)		
Th	²³² Pa 6.6~8.7	7.73(7.8)	(7.4)	4.4
Ti(%)	⁵¹ Ti 0.24~0.58	0.41(29.3)	(0.40)	2.5
U	²³⁸ Np 2.9~3.6	3.05(12)	5.5±0.1	44.5
V	⁵² V 104~173	139(15.9)	140±3	0.7
W	¹⁸⁷ W 3.8~6.4	5.3(19.6)	(4.8)	10.4
Yb	¹⁷⁴ Yb 2.21~3.38	3.09(14)		
Zn(%)	⁶⁸ Zn 0.397~0.63	0.433(6.9)	0.476±0.014	9.0

*Data in parenthesis are those of informative values.

Table 3. Condition for INAA of airborne particulate matter.

Irradiation facility	Neutron flux (n/cm ² .sec)	Sample weight	Irradiation time	Cooling time	Counting time	Elements detected
PTS	1.7 × 10 ¹³	5~10 mg	2 m	10 m	300 s	Al, Ba, Br, Ca, Cl, Cu, Dy, Eu, I, In, K, Mg, Mn, Na, Ti, V
PTS	1.7 × 10 ¹³	50~100 mg	2 h	5~7 d	2000 s	As, Au, Ba, Bi, Cd, K, La, Mo, Na, Sb, Sm, U, W, Zn
PTS	1.7 × 10 ¹³	50~100 mg	2 h	15~30 d	4000 s	Ag, Ce, Cr, Cs, Co, Eu, Fe, Hf, Hg, Lu, Nd, Rb, Sb, Se, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, Yb, Zn

Table 5. Intercomparison of analytical results of NIES CRM No.8 sample by INAA.

Ele	China	Indonesia	Japan	Malaysia	Thailand	Korea		Certified value ^a ($\mu\text{g/g}$)	Relative error (%)
						Range	Mean		
Ag	0.168~0.239	—	—	—	—	—	—	(0.20)	—
Al	3580~4420	4000	3600	3270	3328~3384	2940~3740	3380	3300	2.42
As	2.08~2.73	3.03~5.0	—	5.61	2.53~2.74	1.96~2.62	2.36	2.6	9.23
Ba	88.4~93.3	—	119	—	—	49.9~217.5	129.8	—	—
Bi	53.2~56.4	—	58	37.25	—	38.4~73.5	60.46	56	7.96
Ca	4690~5340	—	3700	5452	—	5710~8080	6827	5300	28.81
Ce	3.23~3.61	3.4~4.6	4.9	—	—	2.5~3.7	3.1	(3.1)	0.0
Cl	362~508	—	793	1081	—	1008~1290	1150	—	—
Co	3.01~3.68	2.8~3.3	3.1	4.6	—	3.0~3.5	3.37	3.3	2.12
Cr	27.2~31.4	23~44	31.7	36.8	24.26~26.17	35.6~47.7	41.8	25.5	63.92
Cs	0.202~0.244	0.49	—	1.2	—	—	—	(0.24)	—
Eu	0.163~0.196	0.2~0.4	0.081	0.27	—	0.012~0.033	0.02	0.05	60.0
Fe	4650~4870	4700~6100	5364	6110	—	3670~5840	4656	—	—
Hf	0.148~0.167	—	0.138	—	—	0.17~0.21	0.188	—	—
I	—	—	3.2	—	—	1.0~1.32	1.18	—	—
K	1170~1400	—	—	1200	1212~1294	—	—	1150	—
La	1.09~1.30	1.21~2.1	—	1.32	—	1.13~1.34	1.25	(1.2)	4.17
Lu	0.0131~0.0173	—	—	—	—	—	—	(0.02)	—
Mg	594~1120	2000	—	972	—	—	—	1010	—
Mn	61.6~82.4	67~101	108	71	59~63	65.3~81.3	73.8	—	—
Mo	6.05~6.85	—	4.1	—	—	8.3~11.2	9.8	(6.4)	53.12
Na	1830~2070	1800~2200	1700	1912	—	1600~2500	1917	1920	0.16
Nd	0.97~1.21	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	—	—	17.6	—	—	—	—	18.5	—
Rb	3.48~3.72	4.5	5.5	—	—	—	—	(4.6)	—
S	—	—	2.1	—	—	—	—	—	—
Sb	5.46~5.63	5.8~8.8	7.1	6.2	5.73~6.03	5.2~7.8	6.81	6.0	13.5
Sc	0.555~0.575	0.6	0.9	0.6	—	0.47~0.64	0.542	(0.55)	1.45
Se	—	—	1.4	—	—	1.3~1.6	1.51	(1.3)	16.15
Si	—	—	—	—	18076~18542	—	—	—	—
Sm	0.169~0.196	0.2~0.4	—	0.27	—	0.22~0.27	0.246	(0.2)	23.00
Sr	—	—	—	—	84.04~93.88	—	—	89	—
Ta	—	—	1.26	—	—	—	—	—	—
Tb	—	—	—	2.50	—	—	—	—	—
Th	0.321~0.375	—	0.38	—	—	0.29~0.54	0.42	(0.35)	20.00
Ti	262~419	—	296	272	—	294~592	411	—	—
V	16.4~18.9	19	14	17.0	16.64~18.69	14~18	16.2	17	4.71
W	5.47~5.77	—	5.9	6.17	—	6.2~8.3	7.25	—	—
Yb	0.0641~0.0860	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	970~1120	930~1900	970	1348	—	834~1140	1005	1040	3.37

*Data in parenthesis are those of informative values. Concentration in $\mu\text{g/g}$.

를 위해 NIES CRM No. 8을 국가간 비교분석한 결과로서 26종의 원소를 정량하였고 인증값과 국가간 분석결과를 비교하였다. 두 표준시료의 분석결과로부터 중성자 방사화분석의 정확도와 정밀도를 확인할 수 있었으며, 인증값과 참고값이 제시된 원소들 중 Al, As, Br, Ce, Co, La, Na, Sc, V, Zn이 10% 이내

의 상대오차를 나타냈으며, 측정된 원소들의 상대표준편차는 일부 원소를 제외하고 15% 이내임을 보였다.

공힐터의 분석 : INAA의 경우에 수집된 먼지시료는 힐터와 함께 비파괴분석을 하기 때문에 먼지 중의 원소의 농도를 정확하게 구하기 위해서는 공

Table 6. Elemental concentrations (ng/cm²) in blank silica fiber filter by INAA.

Element	Concentration	Element	Concentration
Ag	0.38±0.16	La	1.3±0.3
As	1.06±0.69	Mo	543±113
Ba	128±30	Na	1401±22
Br	3.6±1.6	Nd	1.8±0.1
Ca	718±108	Rb	2.5±0.1
Ce	3.5±0.6	Sb	2.3±0.4
Cl	101±19	Sc	0.08±0.01
Co	0.62±0.01	Se	0.5±0.2
Cd	-	Sm	1.1±0.1
Cu	110±43	Sn	18.7±2.6
Dy	1.2±0.2	Tb	0.26±0.03
Eu	0.06±0.01	Th	1.8±0.1
Fe	252±41	U	1.9±0.1
Hf	2.2±0.1	V	2.0±0.1
I	(3.1)	Yb	0.41±0.02
In	(0.06)	Zn	31±4
K	(2788)	Zr	90±29

필터 중의 불순물 농도를 측정된 후 보정을 해야한다. 표 6에는 INAA에 의한 분석결과를 나타냈다. 사용한 필터는 분석에 방해가 되는 원소와 목적원소의 농도가 상대적으로 낮은 것으로 나타났으며 INAA에 적합하였다.

3.2 유도 플라즈마방출 분광분석

ICP-AES에 의해 대기먼지시료 중 Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Na, Zn 7개 원소의 분석결과를 표 7에 나타내었다. 포집시료의 측정결과(A)에서 동일한 조건으로 처리하여 측정된 공필터시료의 측정결과(B)를 보정하여 계산한 다음 이를 시료수집시의 단위대기유량으로 환산하여 환산농도(C, ng/m³)로 나타내었다. 여기서 포집시료(A)와 공필터시료(B)의 측정결과는 각각 3개 시료에 대한 측정평균값과 표준편차로서 나타낸 것이며 이들 결과를 이용하여 구한 보정값(A-B)과 환산농도(C)는 ISO Guide에 따라 산출된 불확도(coverage factor 2)로 표기하였다(International Organization for Standardization, 1993). 표 7에서 보이는 바와 같이 공필터시료의 주성분인 Si는 시료 전처리과정중에 휘산되었으나 Al, Ca, Fe, Na 등은 1 mg/mL 이상 존재하는 것으로 나타나 공필터중에 존재하는 원소함량의 균질성이 각 원소별 측정결과에서 중요한 오차요인이 될 수 있음을 알 수 있다.

Table 7. Analytical Results of Airborne Particle Matter (PM₁₀) by ICP-AES.

Elements	Sample conc. (ng/cm ²)			Conversion conc (C) (ng/m ³)
	Collected filter (A)	Blank filter (B)	A-B	
Al	2984±27	1775±15	1209±35	28.4±8
Ca	2803±58	1453±54	1350±93	317±22
Cu	141±8	31±2	109±10	25.7±2.4
Fe	1314±54	270±17	1040±66	244±15
Mg	675±15	291±21	384±29	90.3±6.9
Na	2606±44	2000±31	606±63	142±15
Zn	536±8	29±2	506±9	119±2

Table 8. Analytical Results of Airborne Particle Matter (PM₁₀) by GFAAS.

Elements	Sample conc. (ng/cm ²)			Conversion conc. (C) (ng/m ³)
	Collected filter (A)	Blank filter (B)	A-B	
As	28.6±0.7	≤1.0	28.6±1.4	6.71±0.20
Cd	12.6±0.1	≤1.0	12.6±0.2	2.95±0.04
Cr	12.7±1.0	1.39±1.23	11±2	2.65±0.43
Mg	646±12	295±19	350±26	82.3±6.1
Mn	74.8±4.4	8.31±0.83	66.5±5.2	15.6±1.2
Na	2629±69	1987±25	640±85	150±20
Pb	315.6±11.8	8.93±1.62	306±14	72.0±3.3
Se	4.7±1.3	≤1.0	4.7±2.6	1.10±0.36

3.3 원자흡수 분광분석

함량이 비교적 높은 Mg과 Na은 불꽃 원자흡수 및 방출분광법에 의해 분석하고 미량원소인 As, Cd, Cr, Mn, Pb, Se 등은 GFAAS에 의해 분석하였다. GFAAS의 경우 표준물질첨가법과 매질변형제 사용에 의해 매질간섭을 제거하였으며 원자흡수분석에 의한 대기먼지 분석결과는 표 8에 나타내었다 측정결과에서의 표준편차 및 불확도 표기는 표 7에서와 같다. Mg와 Na의 경우 ICP-AES의 측정결과와 불확도 범위내에서 일치하고 있음을 알 수 있으며 As, Cd, Cr, Pb, Se 등도 미량 검출되고 있다. 공필터시료 중 이들 미량성분의 함량은 대부분 검출한계 이하의 농도를 보이고 있으며 INAA에서는 검출이 곤란한 Pb의 경우에도 공필터에서 미량 검출되고 있으나 실제 시료 측정결과의 불확도에 많은 영향을 줄 정도는 아니었다.

3.4 대기먼지의 분석결과 비교

수집기간동안의 총부유먼지(PM₁₀)의 질량 농도를 측정된 결과 36.1 µg/m³이었으며 국내 대기환경 기준치(80 µg/m³)에 비해 크게 낮은 수준이었다. 측정값이 작게 나타난 것은 시료채집시 맑은 날씨와 빠른 풍속, 풍향 등의 기상조건에 큰 영향을 받았기 때문인 것으로 판단된다. INAA로 29종 원소의 농도를 구하였고, ICP-AES로 20종 원소의 농도를 구하였으며, AAS로 8종 원소의 농도를 구하였다. 대

Table 9. Analytical results of airborne particulate matter collected in urban area by different methods.

Element	Elemental concentration in ng/m ³				
	INAA-1	INAA-2	ICP/AES-1	ICP/AES-2	GFAAS
Ag	0.266±0.008				
Al	294±9		870±215	284±8	
As	4.80±0.06	4.2±0.2	8.1±0.9		6.71±0.20
Ba	7.47±0.20	9.1±0.8	7±0.8		
Br	11.8±0.4				
Ca	591±43		330±18	317±22	
Cd			2.7±1.5		2.96±0.04
Ce	0.58±0.02	0.90±0.08			
Cl	127±6				
Cr	0.99±0.01	1.70±0.06	1.4±0.3		2.65±0.43
Cs	0.30±0.01				
Cu	30.5±2.2		18±2	25.7±2.4	
Dy	0.06±0.003				
Eu	0.033±0.001	0.030±0.005			
Fe	254±3	220±9	260±156	244±15	
I	2.39±0.10				
K			420±97		
La	0.30±0.01	0.30±0.02			
Lu	0.028±0.001				
Mg			88±26	90.3±6.9	82.3±6.1
Mn	15.4±0.4	16.0±0.5	16±3		15.6±1.2
Na	147±2	160±9	280±18	142±15	150±20
Nd	1.0±0.01				
Ni			1.1±0.3		
Pb			75±28		71.9±3.3
Rb	3.48±0.10	2.30±0.46			
Sb	6.09±0.04	6.10±0.92			
Sc	0.026±0.001	0.040±0.001		1.10±0.36	
Se	2.45±0.03				
Sm	0.35±0.01	0.20±0.02			
Sn	3.9±2.5				
Sr	0.69±0.34				
Tb	0.006±0.001				
Th	0.075±0.001	0.090±0.006			
Ti			13±9		
V	2.27±0.20	1.70±0.34	1.9±0.9		
Zn	119±1	240±43	110±23	119±2	
Zr			1.9±0.6		

Table 10. Evaluation of analytical results of Filtered Air Sample.

Elements	Concentration. ng/m ³				Score*
	INAA Lab-1		Overall		
	Mean	Standard Deviation	Mean	Standard Deviation	
Al	2.94E+02	9.0E+00	2.89E+02	5.0E+00	0.01
As	4.80E+00	1.6E+00	5.95E+00	1.5E+00	-0.76
Ba	7.47E+00	2.0E-01	7.86E+00	9.0E-01	-0.43
Ca	5.91E+02	9.0E-01	4.13E+02	1.3E+02	1.37
Cu	3.05E+01	2.2E+00	2.47E+01	5.1E+00	0.11
Cr	9.90E-01	1.0E-20	1.69E+00	6.1E-01	1.63
Fe	2.54E+02	3.0E+00	2.45E+02	1.5E+01	0.01
Mn	1.54E+01	4.0E-01	1.58E+01	2.6E-01	-0.15
Na	1.47E+02	2.0E+00	1.69E+02	4.6E+01	-0.01
Zn	1.19E+01	1.0E+00	1.47E+02	5.4E+01	-0.05

* Score = (Laboratory Mean - Overall Mean) / Overall Standard Deviation

* Overall Mean and Standard Deviation are those for 5 methods in Table 9

기먼지 중 Al, Ca, K, Mg, Na, Fe 등 토양성분으로부터 유래된 원소들의 함량이 높았으며 Zn도 상당량 검출되었다. INAA의 측정결과를 타 방법의 결과와 비교하기 위하여 표 9에 나타냈다. Al, As, Ba, Fe, La, Mn, Na, Zn 등이 비교적 잘 일치하였으며, ICP와 AAS간에 측정값이 잘 일치하는 원소들은 Ca, Cd, Mg, Pb 등이었고 Cr은 분석방법에 따라 큰 편차를 보였다.

분석결과를 비교 평가하기 위해 측정치의 채택가능여부를 판단하는 간단한 방법으로 다섯가지 분석결과 중에서 상호비교가 가능한 측정치가 3개 이상인 9개 원소의 분석결과를 정규분포의 가정하에 INAA-1을 기준으로 전체 평균값과 비교 평가하여 표 10에 나타냈다. Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Na, Zn 등이 비교적 잘 일치하였으며 신뢰도가 좋은 것으로 평가할 수 있었다.

4. 결 론

지정된 조건하에서 수집한 동일한 대기 먼지시료를 INAA로 분석하였고 ICP-AES 및 AAS의 분석결과를 상호 비교 평가하였다. INAA의 분석절차 검증에 위하여 미리 정해진 분석조건에서 인증표준 물질을 분석하여 인증값과 비교하였고, 30~40종

원소의 상대오차와 상대표준편차를 구하였다. 몇가지 원소를 제외하고 10% 이내의 상대오차와 15% 이내의 상대표준편차를 나타냈다. 수집기간동안의 총부유먼지 (PM₁₀)의 질량 농도를 측정된 결과 36.1 µg/m³이었으며 국내 대기환경 기준치에 크게 못미치는 수준이었다. INAA로 29종 원소의 농도를 구하였고, ICP-AES로 20종 원소의 농도를 구하였으며, AAS로 8종 원소의 농도를 산출하였다. INAA로 측정된 원소 중 Al, As, Ba, Fe, La, Mn, Na, Zn 등이 타방법의 결과와 비교적 잘 일치하였으며 Ca, Cd, Mg, Pb는 ICP와 AAS분석에서 잘 일치하였다. 분석법간 측정값의 비교 평가에서 INAA-1을 기준으로 할 때 Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Na, Zn 등이 비교적 잘 일치하였고 신뢰도가 좋은 것으로 평가할 수 있었으며, 중금속 및 미량원소의 일상적인 대기오염 관측 기술로 이용할 수 있을 것으로 보인다.

사 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업 및 환경분석 체계확립사업의 일환으로 수행되었음.

참 고 문 헌

- Alian, A. and B. Sansoni (1985) A Review on Activation Analysis of Airborne Particulate Matter, *J. Radioanal. and Nucl. Chem. Articles*, 89, 191p.
- Alian, A. and B. Sansoni (1988) Activation Analysis of Airborne Particulate Matter, Central Department for Chemical Analysis, Report Jul-Spez-475, ISSN 0343-7639.
- Chung, Y.S., Y.J. Chung, E.S. Jeong, and S.Y. Cho (1995) Determination of Trace Elements in Airborne Particulates by INAA, *J. Kor. Nucl. Soc.*, 27 (2) 234.
- Chung, Y.S., Y.J. Chung, E.S. Jeong, and S.Y. Cho (1997) Comparison and Determination of Environmental Standard Samples by Instrumental Neutron Activation Analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 217(1) 71-76
- Chung, Y.S., Y.J. Chung, E.S. Jeong, and S.Y. Cho (1997) Study on Air Pollution Monitoring in Korea using Instrumental Neutron Activation Analysis *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 217(1) 83-89.
- Chung, Y.S., Y.J. Chung, K.H. Cho, and J.H. Lee (1997) Determination of trace and toxic elements in Korean rice CRM by INAA, ICP and AAS, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 215(1), 129-134.
- Chung, Y.S., J.H. Moon, Y.J. Chung, S.Y. Cho, and S.H. Kang (1999), Study on Air Pollution Monitoring in Korea using Low Volume Air Sampler by Instrumental Neutron Activation Analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 240, 179.
- Currie, L.A. (1968) Limits for qualitative and quantitative determination, *Anal. Chem.*, 40, 586.
- Dams, R., J. Billicet, and J. Hoste (1975) Neutron Activation Analysis of F, Sc, Se, Ag and Hf in Aerosols Using Short-lived Isotopes, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 4, 141.
- Dams, R., J.A. Robbins, K.A. Rahn, and J.W. Winchester (1970) *Anal. Chem.*, 42, 861.
- Erdtmann, G. (1976) *Neutron Activation Tables Vol 6*, New York.
- IAEA (1987) *Handbook on Nuclear Activation Analysis Data*, IAEA Tec. Rep No. 273.
- IAEA (1995) *Survey of Reference Materials "Biological and Environmental Reference Materials for Trace elements, Nuclides and Microcontaminants"* IAEA-TECDOC-854 vol. 1, Vienna; IAEA (1996) *Survey of Reference Materials "Biological and Environmental Reference Materials for Trace elements, Nuclides and Microcontaminants"* IAEA-TECDOC-880 vol. 2, Vienna.
- IAEA (1992) *Sampling and Analytical Methodologies for Instrumental Neutron Activation Analysis of Airborne Particulate Matter*, Training Course Series No. 4, IAEA-TCS-4, Vienna.
- International Organization Standardization (1993), *Guide to the expression of uncertainty in measurement*, Geneva.
- Kernforschungsanlage Julich GmbH, D-5170 Julich, Federal Republic of Germany, 99 Covell, D.F. (1959) Determination of gamma-ray abundance directly from the total absorption peak. *Anal. Chem.*, 31, 11.
- Zoller, W.H. and G.E. Gordon (1970) INAA of Atmospheric Pollutants Utilizing Ge (Li) γ -ray Detector, *Anal. Chem.*, 42, 257.