

Improvement of analytical methods for arsenic in soil using ICP-AES

Hong-gil Lee, Ji In Kim, Rog-young Kim, Hyungwook Ko, Tae Seung Kim and Jeong Ki Yoon[★]

Soil and Groundwater Research Division, National Institute of Environmental Research

(Received August 4, 2015; Revised October 20, 2015; Accepted November 17, 2015)

ICP-AES를 이용한 토양 시료 중 비소 분석 방법 개선

이홍길 · 김지인 · 김록영 · 고희욱 · 김태승 · 윤정기[★]

국립환경과학원

(2015. 8. 4. 접수, 2015. 10. 20. 수정, 2015. 11. 17. 승인)

Abstract: ICP-AES has been used in many laboratories due to the advantages of wide calibration range and multi-element analysis, but it may give erroneous results and suffer from spectral interference due to the large number of emission lines associated with each element. In this study, certified reference materials (CRMs) and field samples were analyzed by ICP-AES and HG-AAS according to the official Korean testing method for soil pollution to investigate analytical problems. The applicability of HG-ICP-AES was also tested as an alternative method. HG-AAS showed good accuracies (90.8~106.3%) in all CRMs, while ICP-AES deviated from the desired range in CRMs with low arsenic and high Fe/Al. The accuracy in CRM030 was estimated as below 39% at the wavelength of 193.696 nm by ICP-AES. Significant partial overlaps and sloping background interferences were observed near to 193.696 nm with the presence of 50 mg/L Fe and Al. Most CRMs were quantified with few or no interferences of Fe and Al at 188.980 nm. ICP-AES properly assessed low and high level arsenic for field samples, at 188.980 nm and 193.696 nm, respectively. The importance of the choice of measurement wavelengths corresponding to relative arsenic level should be noted. Because interferences were affected by the sample matrix, operation conditions and instrument figures, the analysts were required to consider spectral interferences and compare the analytical performance of the recommended wavelengths. HG-ICP-AES was evaluated as a suitable alternative method for ICP-AES due to improvement of the detection limit, wide calibration ranges, and reduced spectral interferences by HG.

요약: ICP-AES는 넓은 검량범위 및 다성분 동시분석이라는 장점이 있어 많은 연구소에서 사용되지만 비소의 경우 토양 중에 존재하는 성분들이 함께 방출되어 스펙트럼 간섭이 일어나 농도가 과대/과소 평가 될 수 있다. 본 연구에서는 표준 인증 물질(CRMs)과 현장 토양시료를 국내 토양오염 공정시험기준에 의거하여 HG-AAS 및 ICP-AES로 분석하여 발생하는 문제점을 살펴보았다. HG-AAS 분석결과는 모든 CRM에 대해 90.8~106.3%의 정확도를 보인 반면, ICP-AES는 비소의 농도가 낮으며 철 및 알루미늄의

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-8373 Fax : +82-(0)32-563-4102

E-mail : jkyun@korea.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

농도가 높은 CRM에서 정확도를 만족하지 못했으며 CRM030의 경우 193.696 nm에서 정확도가 39% 미만으로 나타났다. 비소의 측정과정에서 발생하는 간섭영향을 살펴본 결과, 193.696 nm 부근에서 50 mg/L 철 및 알루미늄에 의해 각각 유의한 수준의 partial overlap, sloping background가 발생하였으나 188.980 nm에서는 간섭이 미미하거나 없는 것으로 확인되었다. 현장시료를 ICP-AES로 측정할 결과 각각 188.980 nm, 193.696 nm에서 저농도/고농도 비소가 HG-AAS로 측정할 결과와 가장 유사한 것으로 나타났다. 따라서, ICP-AES를 분석장비로 사용할 경우 시료 매질, 분석 조건 등에 따라 간섭영향이 달라질 수 있으므로 분석자는 비소의 농도에 따라 적절한 파장을 선택하는 것이 중요하다. 또한 ICP-AES 분석에서 간섭영향이 확인되는 경우에는 HG-AAS와 교차분석 등의 방법을 고려해야 한다. ICP-AES 분석의 대안으로 검토한 HG-ICP-AES는 HG로 간섭을 줄여 검출한계가 향상되었으며 HG-AAS에 비해 넓은 검량범위를 나타내 적절한 분석방법으로 평가되었다.

Key words: arsenic, soil, ICP-AES, hydride-generation (HG), AAS

1. 서 론

비소는 일반적으로 낮은 수준으로 거의 모든 토양에 존재하는데,¹ 비소의 지각 중 평균 농도는 1.8 mg/kg,² 우리나라 평균 자연 배경 농도는 6.83 mg/kg으로 알려져 있다.³ 2013년 국내 토양 측정망 결과에 따르면 측정망 1,521지점의 평균 비소농도는 5.37 mg/kg이며, 대부분이 저농도 구간에 분포함을 알 수 있었다.⁴ 토양 측정망은 거의 대부분의 시료가 Inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometry (ICP-AES)로 분석되었는데 국내 토양오염 공정시험기준에서는 왕수추출시료의 ICP-AES분석에 대한 비소의 정량한계를 1.5 mg/kg으로 정하고 있으며, Tighe 등(2004)은 토양에 대한 비소의 방법검출한계(Method detection limit, MDL)가 2.5 mg/kg,⁵ Geological survey of Finland는 토양 왕수추출시료의 ICP-AES 검출한계가 5 mg/kg이라고 언급하고 있어⁶ ICP-AES를 이용한 낮은 농도의 비소분석이 쉽지 않음을 알 수 있다. 따라서 일반적인 토양 중 비소 분석 시 저농도 수준을 정확하게 분석하는 것은 매우 중요하다.

토양 중 비소의 분석은 토양오염 공정시험기준에서 수소화물 생성-원자 흡수 분광광도법(Hydride-generation-atomic absorption spectrophotometry, HG-AAS)과 유도 결합 플라즈마-원자 발광 분광법(ICP-AES)을 사용하도록 정하고 있다.⁷ HG-AAS법은 특정원소에 대하여 수소화물을 형성시켜 시료에 도입하므로 측정하려는 원소를 잠재적 간섭으로부터 분리하며 감도·정확도가 높고 매질 영향이 낮으나, 수소화물 생성 조건을 최적화하여야 하고 직선성을 나타내는 검량범위가 좁아 시료의 농도가 검정곡선을

벗어나는 경우 다시 예비환원 및 회석을 진행하므로 시간과 노동력을 요구하는 분석방법이다.⁸ ICP-AES법은 여러 원소를 동시에 분석할 수 있으며 직선영역이 넓어 국내·외 분석기관에서 널리 사용하는 방법이나 토양시료를 분석할 경우 추출과정에서 다량의 산을 사용하여야 하고 Al, Fe, Mg 등과 같은 고농도로 존재하는 지각 물질의 간섭영향을 받을 수 있다.^{9,10} 특히 비소는 측정과장이 짧고 강도가 낮은 편이며 토양의 복잡한 매질에 의한 영향 및 분광학적 간섭(피크중첩 또는 인접피크에 의한 영향)으로 인해 측정하는 파장에 따라 실제의 농도보다 과대/과소평가될 우려가 있다. Hudson-Edwards 등(2004)도 ICP-AES를 이용한 비소분석은 간섭영향으로 결과에 오차를 주므로 크게 이용되지는 않는다고 기술하고 있다.¹¹

일반적으로 분석 결과에 간섭의 영향이 있다고 판단되는 경우에는 이러한 간섭을 제거 또는 보정하거나, 다른 대체 장비의 분석 결과와 비교하여 검증할 수 있다. ICP-AES의 경우 HG-AAS 또는 ICP-MS 등을 대체분석 장비로 사용할 수 있는데, 실험실 여건에 따라서는 장비의 확보가 용이하지 않아 대체분석이 곤란할 수 있다. 특히 ICP-MS는 국내 공정시험기준에 따라 왕수추출액을 분석시료로 준비하는 경우 염산을 제거하기 위한 전처리과정이 추가적으로 필요하며 잔존하는 염소가 있을 경우 플라즈마 속에 ⁷⁵As와 같은 질량을 지니는 다원자 이온종(polyatomic species)인 ⁴⁰Ar³⁵Cl이 생성되어 spectral background를 높이기 때문에 정확한 비소의 정량분석을 방해한다.¹² HG-ICP-AES는 비소 분석 시 ICP-AES에서 발생할 수 있는 분광학적 간섭을 줄이거나 제거하고 검출한계를 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.¹² 따라서 본 연

구에서는 토양 중 비소 분석방법의 정확성을 높이기 위하여 다양한 비소 농도 수준의 인증 표준물질 (Certified reference material, CRM) 및 현장시료를 ICP-AES와 HG-AAS로 교차 분석하여 결과에서 발생한 문제점들을 살펴보았으며 대체 분석 방법으로 HG-ICP-AES의 적합성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 토양시료

2.1.1. 시약

왕수추출에 사용된 질산 및 염산은 유해금속측정용 (Wako, Japan)을 사용하였으며 L(+)-ascorbic acid (Junsei, Japan) 및 potassium iodide (Wako, Japan)는 왕수 추출시료 중 비소의 예비환원에 사용하였다. 그리고 sodium borohydride (Kanto, Japan) 및 sodium hydroxide (Yakuri, Japan)은 수소화물 생성 장치(Vapor generation accessory, VGA)에 환원제로 사용하였다.

2.1.2. 현장시료 및 CRM

토양시료는 비소농도가 높은 것으로 알려진 폐광산 주변을 대상으로 총 5개 지점의 표토(0~30 cm)를 토양오염 공정시험기준에 준하여 채취하였다. 채취한 토양은 풍건 후 100 mesh로 체거름하여 분석용 시료로 조제하였다.⁷ CRM은 다양한 수준의 비소를 함유하며, 왕수추출에 대한 인증 값이 있는 RTC (Wyoming, USA) 사 4종의 토양(CRM026, CRM030, CRM051, SQC-001)

을 사용하였다(Table 1).

2.2. 토양 중 비소분석

2.2.1. 전처리

토양 3 g을 250 mL 반응용기에 옮긴 후 왕수(염산:질산=3:1)를 가하여 토양오염 공정시험기준에 따라 추출하였다. 반응이 끝난 추출액은 Whatman No. 40 여과지로 여과한 후 최종부피가 100 mL가 되도록 0.5 M 질산으로 정용한 것을 분석시료로 하였다.⁷

VGA를 사용할 경우 비소의 예비환원 및 수소화물 생성을 위한 전처리가 필요하다. 예비환원용액은 5% (w/v) L(+)-ascorbic acid 및 5%(w/v) potassium iodide를 증류수에 녹여 사용하였다. 왕수추출액 2 mL당 염산 및 예비환원용액 각 5 mL씩을 가하고 2 시간 정치 후 표선을 증류수로 맞추어 분석하였다. VGA에 사용한 산화제는 5 M 염산을, 환원제는 0.36% (w/v) sodium borohydride와 0.3% sodium hydroxide의 혼합용액을 사용하였다. ICP-AES로 분석하는 시료는 별도로 예비환원을 실시하지 않았다.

2.2.2. 기기분석

HG-AAS는 Varian사의 AA280FS에 수소화물발생장치 VGA-77을 연결하여 사용하였다. 산화제 및 환원제의 유속 1.0 mL/min, 시료 도입 유속 7~8 mL/min, 파장 193.7 nm의 조건에서 검정곡선은 0, 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10 µg/L로 작성하여 분석하였다. ICP-AES는 Varian사의 720ES와 PerkinElmer사의 Optima 8300을

Table 1. Given concentrations of metals in four CRMs

CRM No.	Certified value (mg/kg)								Soil texture	pH
	As	Fe	Al	Cr	V	Mn	Mg	Ca		
CRM026	5.41	21900	17700	27.2	32	633	2840	6220	sandy loam	4.29
CRM030	13.1	8320	4810	43.8	29	127	2470	14200	loamy sand	6.54
CRM051	79.4	6490	12600	171	213	408	1440	8320	clay	-
SQC-001	264	11200	-	168	278	218	1690	4170	-	-

Table 2. Operating conditions for ICP-AES and HG-ICP-AES

	ICP-AES (Varian 720ES)	ICP-AES (PerkinElmer Optima 8300)	HG-ICP-AES (Varian 720ES + VGA-77)
RF power	1200W	1500W	1000W
Plasma gas flow	15 L/min	15 L/min	15 L/min
Auxiliary gas flow	1.5 L/min	0.2 L/min	1.5 L/min
Nebulizer gas flow	0.75 L/min	0.55 L/min	0.75 L/min
Sample uptake rate	1.5 mL/min	1.5 mL/min	1.5 mL/min
Calibration range	0~2 mg/L	0~2 mg/L	0~50 µg/L

Table 3. Comparison of arsenic concentrations in CRMs measured by ICP-AES and HG-AAS (Unit : mg/kg)

	ICP-AES ^{a)}			ICP-AES ^{b)}			HG-AAS
	193.696	188.980	197.198	193.696	188.980	197.198	193.7
CRM026	-	7.366±0.634	5.192±1.844	-	5.600±0.220	5.307±0.213	4.910±0.105
CRM030	5.056±2.675	12.363±0.656	12.473±7.351	5.133±0.400	12.533±0.292	12.160±0.998	13.929±0.776
CRM051	70.963±2.910	75.151±2.187	79.098±5.184	66.733±1.236	74.333±1.414	74.333±1.989	76.190±2.639
SQC-001	269.639±8.292	274.758±7.532	263.245±7.468	266.667±2.797	268.667±3.584	269.533±3.364	263.902±15.347

a) Varian 720ES

b) PerkinElmer Optima 8300

사용하였으며, 검정곡선은 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2 mg/L의 표준용액으로 작성하였다. 파장은 193.696, 188.979 (188.980), 197.198(197.197) nm를 이용하여 비교·검토하였다. HG-ICP-AES은 Varian 720ES에 VGA-77을 연결하여 적용하였다. 검정곡선은 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 µg/L의 표준용액으로 작성하였으며 사용한 파장은 ICP-AES와 동일하게 3개 파장을 선택하였다 (Table 2).

2.3. 분석의 정도관리(QA/QC)

정도관리는 토양오염 공정시험기준에서 정한 정량한계 (ICP-AES 1.5 mg/kg, HG-AAS 0.1 mg/kg)를 고려하여 용액의 최종농도가 ICP-AES 1.5 mg/kg, HG-AAS 0.083 mg/kg이 되도록 바탕용액에 첨가하고 7회 반복으로 실시하였다.⁷ HG-ICP-AES를 이용한 방법은 공정시험기준이 아니지만 HG를 사용하므로 HG-AAS와 동일하게 평가하였다. 정확도(Accuracy), 정밀도(Precision) 및 정량한계(Limit of quantification, LOQ)는 7회 반복 측정의 결과로부터 산정하였다.

2.4. HG-ICP-AES의 적용성 평가

2.1.2에서 기술한 CRM에 대하여 HG-ICP-AES로 분석을 실시하여 ICP-AES를 이용한 측정 결과보다 어떠한 점이 개선될 수 있는지를 확인하였다. 또한, HG-AAS를 이용한 QA/QC자료 및 농도범위에 따른 직선성을 서로 비교하여 HG-ICP-AES가 토양오염 공정시험기준의 두 방법에 대한 대체 분석 방법으로 적합한지를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인증 표준물질 분석 결과 평가

비소 및 지각성분의 수준이 서로 다른 4종의 CRM을 이용하여 공정시험기준의 1파장인 193.696 nm와

기타파장인 188.979, 197.198 nm를 비교해본 결과, 고농도 시료에서는 파장별 분석 결과가 ±10% 이내의 차이를 보이는 반면, 저농도 시료에서는 파장별로 값의 차이가 컸다(Table 3). 1파장인 193.696 nm에서 비소농도는 다른 파장에 비하여 낮게 나오는 경향이 있었으며, 특히 저농도 시료에서는 39% 이하의 정확도를 보였다. ISO 22036에서 추천하는 파장인 188.980 nm은 대체적으로 좋은 정확도를 보였으나 CRM026의 경우 비소농도를 과대평가하였다. 그러나 동종의 다른 장비의 분석 결과와 비교해본 결과 저농도 CRM의 분석 결과의 정확도가 향상되어 ICP-AES를 이용한 저농도 비소 정량의 어려움을 확인할 수 있었다.

파장별 스펙트라를 살펴본 결과 1파장인 193.696 nm는 측정파장 부근에서 발광하는 원소로 인한 분광학적 간섭이 확인되었으며, 일반적으로 토양 분석 시 사용되고 있는 188.980 nm는 다른 비교적 발광광도도 높고 측정 파장 부근에서 발광하는 원소의 영향이 없는 것으로 보였다(Fig. 1). 197.198 nm는 발광 광도는 상대적으로 약하지만 다른 원소로 인한 간섭이 적어 비교적 참고할 만하다고 판단된다.

ICP-AES를 이용하여 토양 중 비소를 정량할 경우 간섭을 일으킬 수 있는 원소는 지각성분인 철과 알루미늄이다. 표준용액을 이용하여 철(50 mg/L)과 알루미늄(50 mg/L)을 측정해본 결과, 철의 경우 193.696 nm, 197.197 nm에서 정량피크 앞에 피크가 형성되며 (partial overlap), 알루미늄의 경우 193.696 nm에서 정량구간의 바탕선이 높아짐(sloping background)을 확인하였다(Fig. 2). 미국 환경청 method 6010C에서는 추천 파장인 193.696 nm에서 비소를 정량할 경우 Al, Cr, V에 의한 간섭영향이 있으며, Spike Coal Fly Ash (NIST-SRM 16933a)에 대한 정밀·정확도가 RSD 83%, Bias 270%로 나타났다고 하였다.¹⁰ ISO 22036의 경우 추천파장으로 188.979, 193.696, 197.198, 189.042 nm를 제안하였고, 193.696, 197.198 nm에서

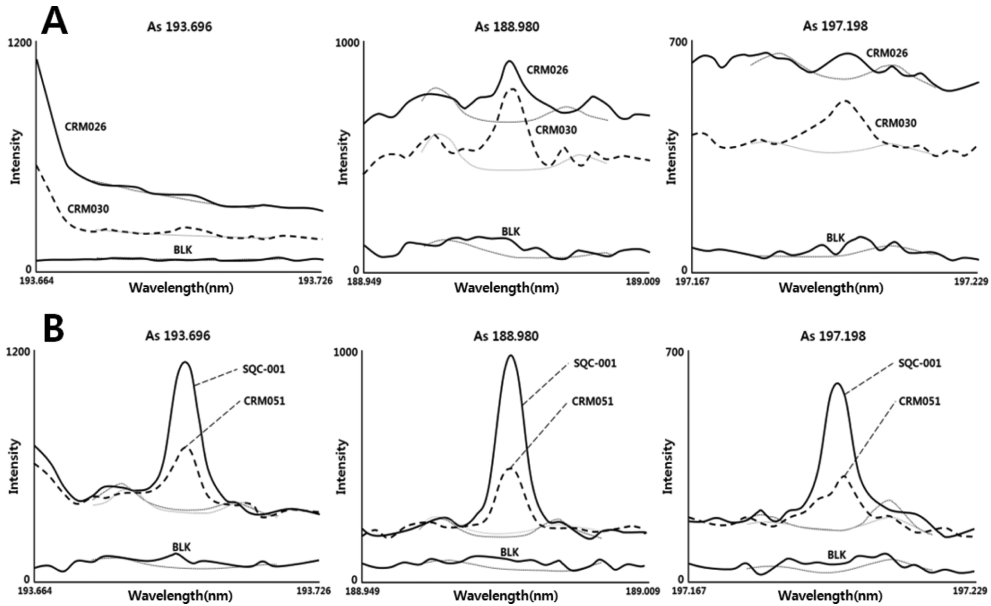


Fig. 1. Arsenic spectra for four CRMs(A: CRM026 and CRM030; spectral interferences observed at 193.696nm, B: CRM051 and SQC-001).

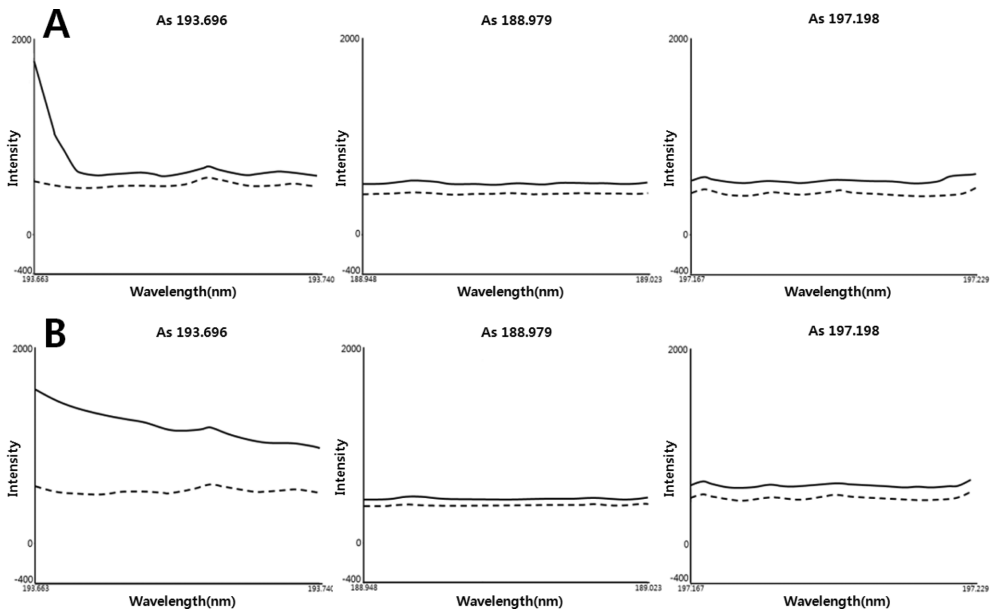


Fig. 2. Arsenic spectra arising from interference at 50mg/L level (A: Fe solution; partial overlap, B: Al solution; sloping background).

각각 background shift, Fe에 의한 low-resolution 간섭이 있다고 기술하였다. 188.979 nm의 경우 Al, Ca, Fe, Mg (1000 mg/L), Cu, Mn, Tl, Cr, V (200 mg/L)가 존재할 지라도 어떤 잠재적 간섭이 없었다고 보고하

였다.¹⁴ 영국 환경청(2006)에서 발간한 자료 역시 ICP-AES를 이용하여 CRM을 분석한 결과에서 비소의 경우 대부분 인증값 대비 높은 값으로 편향되는 결과를 포함하고 있었으며, 특히 Fe, Al이 높으면 비슷한 수

Table 4. Comparison of arsenic concentrations using ICP-AES and HG-AAS (Unit : mg/kg)

Sample	ICP-AES			HG-AAS
	193.696	188.980	197.198	193.7
S-1	-	2.922±0.103	5.728±0.318	3.151±0.042
S-2	5.800±1.027	22.678±0.220	27.372±0.399	23.946±0.154
S-3	17.689±0.558	30.067±0.497	36.861±0.558	33.381±0.283
S-4	62.389±0.393	76.167±0.490	86.889±0.393	68.422±1.738
S-5	543.778±6.914	556.778±4.629	568.833±5.702	522.583±6.345

준의 As에도 불구하고 bias가 큰 특징을 보였다.⁹ 본 연구에서는 일반적으로 간섭 영향이 적은 188.979 nm 역시 철, 알루미늄 등 지각성분의 농도가 높은 CRM026의 경우 측정의 오차가 발생할 수 있는 것을 확인하였다.

3.2. 현장시료 분석 결과 평가

비소의 농도가 다양한 현장시료 5 점에 대하여 193.696, 188.979 nm 및 197.198 nm에서 ICP-AES로 분석한 결과 저농도에서 파장별 분석 결과 차이가 더 컸으며, 수백 ppm수준의 고농도에서 분석 결과의 차이는 ±10% 이내로 나타났다(Table 4). ICP-AES의 분석 결과는 저농도 시료(S-1~3)에서 3 개의 파장 중 188.979 nm에서의 결과가 HG-AAS 분석 결과와 가장 유사한 것으로 나타났으며, 농도가 높아질수록 1파장인 193.696 nm의 분석 결과가 HG-AAS 분석 결과와 더 유사하였다. 따라서 ICP-AES를 이용하여 토양 중 비소를 정량할 경우 정확한 분석을 위하여 반드시 다 파장 분석을 실시하여야 하며, 파장별 분석 결과의 차이가 일정 수준을 초과할 경우 다른 분석 장비와 결과 값을 비교해 보는 등 추가적인 실험을 실시할 필요가 있다. 또한 다른 원소로 인한 간섭을 확인하기 위하여 철, 알루미늄 등 간섭 원소를 동시에 분석하여 시료의 특성을 파악할 필요가 있다. 일반적으로 ICP-AES를 이용하여 토양 중 비소를 정량할 경우 철, 알루미늄 등 지각성분의 영향으로 인하여 분석 결과의 신뢰도를 유지하려면 분석자의 세밀한 검토가 요구된다. Chapnick 등은 비소 오염부지에 대하여 ICP-AES를 이용한 비소분석 결과의 false-positive rate가 25~50%에 달하였다고 보고한 바 있다.¹⁵

3.3. 분석 결과에 대한 정도관리(QA/QC)

각 분석 방법의 정밀·정확도, 검정곡선의 결정계수는 금속류에 대한 토양오염 공정시험기준 상의 목표값

Table 5. Results of quality assurance and quality control for 3 instruments

	ICP-AES	HG-AAS	HG-ICP-AES
Spiking Conc. (mg/kg)	1.500	0.083	0.083
	1.400	0.083	0.101
	1.433	0.081	0.114
QA/QC sample concentration	1.533	0.080	0.056
7 replicates	1.500	0.078	0.069
(mg/kg)	1.400	0.077	0.119
	1.533	0.083	0.077
	1.500	0.077	0.110
Average (mg/kg)	1.471	0.080	0.092
SD (mg/kg)	0.055	0.003	0.023
Precision (%)	3.72	3.95	24.90
Accuracy (%)	98.10	96.67	111.16
LOQ (mg/kg)	0.547	0.032	0.230
LOQ (mg/kg) ^a	1.50	0.10	0.10 ^b
Calibration range (mg/kg)	1.667~66.667	0.167~8.333	0.417~41.667
Linearity (r ²)	0.9997	0.9976	0.9997

a) Korean official test methods for soil pollution

b) LOQ for HG-AAS

정밀도 30% 이내, 정확도 70~130%, 검정곡선 r²>0.98)을 만족하는 것으로 평가되었다(Table 5).⁷ HG-ICP-AES의 경우 HG-AAS와 동일한 조건의 비소농도(0.083 mg/kg)를 측정하기에는 정밀·정확도가 다소 떨어지는 것으로 나타났다.

3.4. HG-ICP-AES 적용성 평가

HG-ICP-AES의 적용성을 확인하기 위하여 2.1.2에서 서술한 동일한 4 종의 CRM을 왕수추출하여 파장별(193.696, 188.979, 197.198)로 3회 반복하여 분석한 결과, 모든 시료에서 파장간 분석 결과의 차이가 ±10% 이내임을 확인하였으며(Table 6), 스펙트럼 상

Table 6. Arsenic contents evaluated at 3 wavelength using HG-ICP-AES

(Unit : mg/kg)

Material	Wavelength(nm)		
	193.696	188.980	197.198
CRM026	4.754±0.331	4.922±0.428	5.008±0.363
CRM030	13.413±0.313	13.134±0.426	13.889±1.293
CRM051	77.071±2.880	78.532±3.796	80.591±5.679
SQC-001	297.328±10.602	297.385±9.591	294.857±9.917

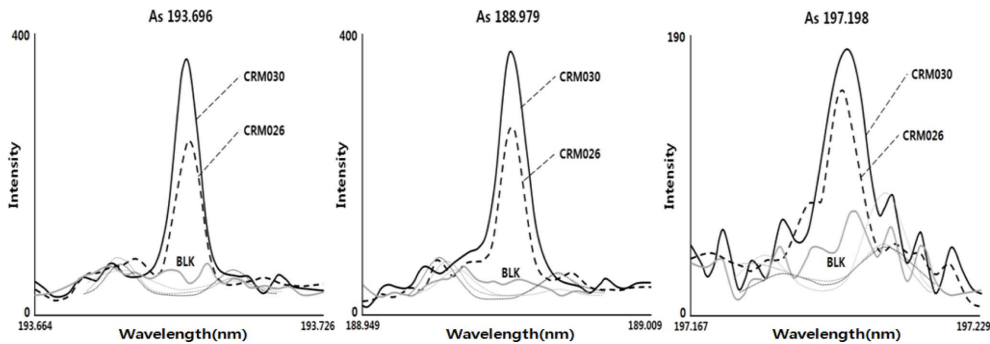


Fig. 3. Arsenic spectra for CRM026 and CRM030 using HG-ICP-AES.

ICP-AES에서 관찰되었던 철, 알루미늄 등 지각물질 등에 의한 간섭이 나타나지 않았다(Fig. 3). 다만, 저농도 시료의 경우 ICP-AES와 비교하여 정확도가 훨씬 향상되었으나, 고농도 시료의 경우 희석배수가 올라감에 따라 분석 결과의 정밀·정확도가 떨어진 것을 관찰할 수 있었다. 기존 분석방법인 HG-AAS와 비교하여 HG-ICP-AES의 정량한계는 다소 높은 경향을 보였으나, 좀 더 넓은 검정곡선범위에서 직선성을 보이며 ICP-AES에 비하여 더 낮은 농도의 비소를 측정할 수 있는 것으로 나타나 다양한 수준의 토양시료에 적용하기 용이할 것으로 예상되었다(Table 5).

4. 결 론

ICP-AES를 이용하여 CRM 및 현장시료를 분석한 결과 파장 및 비소 농도수준에 따라 측정값의 오차가 발생할 수 있는 것으로 나타났다. 토양오염 공정시험 기준상 1파장인 193.696 nm는 상대적으로 고농도의 철, 알루미늄 등을 함유한 시료의 경우 분광학적 간섭으로 인하여 비소분석 결과의 정확도가 떨어질 수 있는 것으로 확인되었으며, Fe, Al, Ca, Mg 등의 간섭영향이 거의 없는 것으로 알려진 188.979 nm 파장 역시 시료 특성에 따라 저농도 비소의 정량이 어려운 것으로 나타났다. 따라서 ICP-AES를 이용하여 비소를 정

량할 경우 다파장 분석을 통해 파장별 분석 결과의 비교를 통해 간섭 영향을 확인하여야 하고 간섭영향이 의심될 경우 간섭을 제거하거나 다른 분석방법과 비교하는 등 추가적인 분석이 필요할 것으로 판단된다. 대체 분석 방법으로 제한한 HG-ICP-AES는 ICP-AES의 분광학적 간섭의 약점을 보완하여 저농도 비소를 측정하기 용이하며, HG-AAS의 직선성을 나타내는 검량범위가 좁다는 단점 역시 HG-ICP-AES로 극복할 수 있는 것으로 나타나 실험실에서 유용하게 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 향후 ICP-AES 분석상의 유의사항 및 대체 분석 방법을 토양오염 공정시험기준에 반영할 필요가 있다고 판단된다.

References

1. WHO, 'arsenic and arsenic compounds, Environmental health criteria 224', 2nd Ed., Geneva, Switzerland, 2001.
2. Alina Kabata-Pendias, In 'Trace Elements in Soils and Plants', 4th Ed., p353-355, CRC Press. Taylor & Francis group, 2011.
3. NIER, 'Evaluation and establishment of the soil pollution standards(II)', 2005.
4. Ministry of Environment, 'Annual report of soil moni-

- toring network and soil contamination survey in 2013', 2014.
5. M. Tighe, P. Lockwood, S. Wilson and L. Lisle, *Commun Soil Sci Plant Anal.*, **35**(9&10), 1369-1385 (2004).
 6. Geological Survey of Finland publication - Arsenic, <http://www.weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/text/As.pdf>, Assessed 7 Oct 2015.
 7. Ministry of Environment Notification No. 2013-113 (2013.09.12), Republic of Korea.
 8. M. Csuros and C. Csuros, In 'Environmental sampling and analysis for metals', p153-157, CRC Press, 2002.
 9. UK Environment Agency, 'The determination of metals in solid environmental samples', 2006.
 10. USEPA method 6010C, <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6010c.pdf>, Assessed 4 May 2015.
 11. K. A. Hudson-Edwards, S. L. Houghton and A. Osborn, *Trends Analyt Chem.*, **23**(10-11), 745-752 (2004).
 12. Ministry of Environment Notification No. 2015-76 (2015. 6. 3), Republic of Korea.
 13. J. Dedina and D. L. Tsalev, In 'Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry', J. D. p182, Winefordner Ed., Wiley, Chichester, West Sussex, UK, 1995.
 14. ISO Reference No. 22036:2008(E), 1st Ed., 2008.
 15. S. D. Chapnick, L. C. Pitts and N. C. Rothman, *Remediat. J.*, **20**(4), 39-59 (2010).