

동위원소희석 ICP-MS분석법에 의한 남극 세종기지 주변 토양의 중금속 측정

서정기* · 황의진 · 민형식

한국표준과학연구원 삶의 질 표준본부 환경측정연구단
(2008. 6. 23. 접수, 2008. 9. 18. 승인)

Measurement of heavy metals in antarctic soil at the king sejong station: application of isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry

Jung-Ki Suh*, Euijin Hwang and Hyung Sik Min

Division for Quality of life, Korea Research Institute of Standards and Science,
P.O. Box 102, Yusong, Taejeon, 305-600, Korea

(Received June 23, 2008, Accepted September 18, 2008)

요 약: 2000년도에 COMNAP/SCAR에 의해 극지지역의 환경모니터링에 관한 표준기술지침서인 'Antarctic Environmental Monitoring Handbook' 이 발간되었다. 이 지침서에 따라 남극세종기지주변지역의 토양시료중의 중금속을 분석하였다. 시료분해방법은 고압산분해 방법을 사용하였고, 분석방법으로는 동위원소희석 유도결합플라즈마질량분석법을 사용하여 토양중의 Pb, Cu, Zn 성분을 분석하였다. 분석방법의 정확성을 확인하기 위해 표준시료인 NIST 2702를 분석한 결과 인증값의 99.5~100.8% 범위내에서 일치하였다. Chelex 100 이온교환수지를 사용하여 간섭이온을 제거하기 위해 매질을 분리하였다. 측정결과 인위적오염이 예상되는 기지주변지역의 중금속의 평균농도는 각각 Pb 332.9 mg/kg, Cu 95.6 mg/kg, Zn 115.3 mg/kg로 나타났으며, 기지에서 멀리 떨어진 지역의 평균농도는 각각 Pb 28.1 mg/kg, Cu 101.8 mg/kg, Zn 115.6 mg/kg로 나타났다. Pb 농도는 기지주변지역과 멀리 떨어진 지점에서 현저한 차이를 보였다.

Abstract: 'Antarctic Environmental Monitoring Handbook' was published by COMNAP/SCAR in 2000. The standardized method described in this handbook is recommended for monitoring of antarctic environment. High pressure bomb technique in this guide was used to decompose soil samples. In compliance with this guide book, high pressure bomb technique was applied to decompose the antarctic soil sampled at the King Sejong Station. An Isotope Dilution-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ID-ICP-MS) was applied to determine mass concentrations of Pb, Cu and Zn in the soil. The accuracy in this method was verified by the analysis of certified reference materials (CRM) of NIST 2702 (marine sediment). The analytical results agreed with certified value within the range from 99.5~100.8%. Matrix separation was necessitated for the determination of Cu and Zn by Chelex 100 ion exchange resin. As a result, the average mass concentrations

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-5368 Fax : +82-(0)42-868-5802

E-mail : jksuh@kriss.re.kr

of Pb, Cu and Zn which are suspected to be caused by anthropogenic pollution were 332.9 mg/kg, 95.6 mg/kg and 115.3 mg/kg, respectively. Those for the metals sampled in the soils of the remote regions from the station were 28.1 mg/kg, 101.8 mg/kg and 115.6 mg/kg, respectively.

Key words : antarctic soil, environmental monitoring, King Sejong Station, ID-ICP/MS, NIST SRM 2702, heavy metals

1. 서 론

지구 환경에 산재한 금속오염물질의 유해성과 그로부터 파생하는 문제를 해결하기 위하여 많은 과학자들이 노력하고 있다.¹ 토양중의 Cu, Zn, Ni, Pb 및 Cd은 독성이 높은 원소로 잘 알려져 있다. 따라서 이들은 환경오염의 측면에서 중요한 식별인자로 간주할 수 있는 중금속 원소에 해당 한다.² EU나 US-EPA 및 다른 기관에서도 미량원소를 포함한 오염물질의 최고 허용농도에 대한 guideline을 제시하고 있다. 이러한 중금속 원소들은 미량의 농도에서도 환경 및 건강상의 심각한 문제를 야기할 수 있기 때문에 토양 중의 극미량 농도를 측정하는 일이 중요하다. 미량원소의 경우 허용농도와 위험농도 사이의 농도 범위는 매우 좁다. 따라서 선택성이 높은 고감도의 분석방법을 필요로 한다.

남극 세종기지의 경우, 남극조약 환경보호 의정서에 따라 주변지역의 환경모니터링을 의무적으로 수행하여야 한다. 남극환경보호의정서의 의무적 실행을 위한 환경모니터링은 남극의 특수한 환경과 상황을 고려하여 별도의 지침을 마련해 두고 있다. 남극조약협약의 당사국은 이 국제적 지침을 따르도록 권고하고 있다.³⁻⁵ 환경모니터링은 장기적으로 지속되는 시간적인 문제와 각국 기지주변의 측정결과를 동시간대에 비교해야 하는 시·공간적인 관점에서 접근할 필요가 있다. 국제사회는 환경모니터링의 결과를 서로 공유하기를 원한다. 그리고 측정된 결과는 국제적으로 동일한 규격의 결과를 얻을 수 있어야 하므로, 국제적으로 인정가능한 분석방법과 인증표준물질을 사용하여야 유효성을 확보할 수 있다. 이러한 연구의 예로 Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Center of European Commission (IRMM: Geel, Belgium)에서는 남극의 해양침적토를 채취하여, 미량원소를 인증한 표준물질 Antarctic Marine Sediment MURST-ISS A1을 생산하고 있다. Council of Managers of National Antarctic Programs/Scientific Committee on

Antarctic Research (COMNAP/SCAR)가 공동 발간한 'Antarctic Environmental Monitoring Handbook' 은 남극조약에서 공식승인을 받았다. 따라서 이는 남극 환경 모니터링에 대한 표준기술지침서로 간주할 수 있다. 향후 모니터링에 이 핸드북에 있는 표준화된 방법을 사용하도록 권고한 바 있다. 본 연구는 이 지침서의 표준화 방법인 동위원소희석 유도결합플라즈마/질량 분석법(Isotope dilution-inductively coupled plasma/mass spectrometry)⁶⁻⁸을 적용하여 남극세종기지 주변 토양의 중금속오염 정도를 측정된 결과를 제시하고자 하였다.

이 지침서에 제시한 불산 처리에 의한 전분해(total digestion) 방법을 사용하여 시료를 분해하였다. 결과의 정확성을 확인하기 위하여, 표준시료인 NIST SRM 2702 (marine sediment)를 동일한 방법으로 분석하여 인증값과 비교하였다. ICP-MS를 이용하여 분석할 때, 반응기체를 사용한 DRC mode에서 많은 간섭이온을 제거할 수 있는 것으로 알려져 있다.^{9,10,11} 그러나 매질의 양이 너무 많은 경우, 반응기체를 사용하여 간섭이온을 완전히 제거할 수 없음을 실험을 통해 확인하였다. 따라서 Chelex 100 이온교환수지를 사용한 매질분리 과정을 거쳐서 토양시료를 분석할 수 있었다.

2. 실험

2.1. 시료의 채취

2005년 12월 남극세종기지에서 채취한 토양시료 채취지점의 위도와 경도를 Table 1에 제시하였다. 시료는 미리 산용액으로 세척·건조한 500 mL 갈색유리병에 오염 가능지역인 기지주변 토양(시료 채취점 : 2, 3, 4, 5)과 기지에서 멀리 떨어진 지역(시료 채취점 7, 9, 10)에서 각 위치마다 2병씩 채취하였다. 정확한 시료 채취 위치를 쉽게 알아 볼 수 있도록 세종기지의 사진과 각 건물의 이름을 Fig. 1에 나타내었다(기지에서 멀리 떨어진 7, 9, 10의 위치는 표시하지 않았음).

Table 1. Information of soil sampling sites around the King Sejong Station

Sample ID	Site	years/m/d	Latitude (S)	longitude (W)	Sample unit (kg)
1	a side storehouse far from station	2005/11/29	62.13159°	58.47075°	0.5×2
2	a side power plant house	2005/11/29	62.13165°	58.47227°	0.5×2
3	the road by heavy equipment house	2005/11/29	62.13186°	58.47222°	0.5×2
4	the road between research building and lodging	2005/11/29	62.13181°	58.47288°	0.5×2
5	the road by terrestrial magnetism research house	2005/11/29	62.13196°	58.47336°	0.5×2
7	On the way of Penguin Village	2005/11/29	62.13382°	58.47187°	0.5×2
8	a side of oil storehouse	2005/11/29	62.13772°	58.47164°	0.5×2
9	near an ice ridge	2005/11/29	62.12468°	58.43756°	0.5×2
10	a site far from Penguin Village	2005/11/29	62.14157°	58.46419°	0.5×2

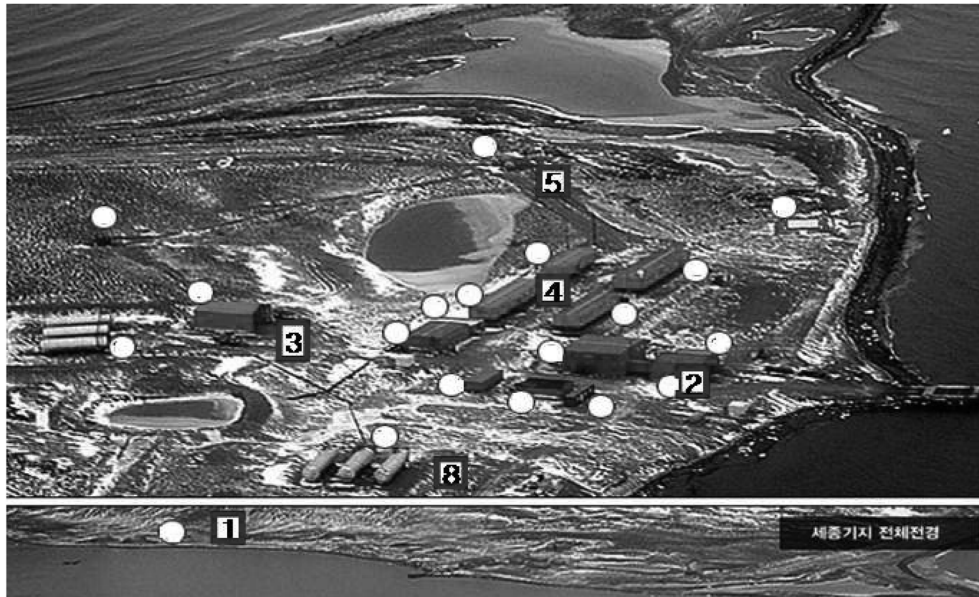


Fig. 1. The view of King Sejong Station located in Antarctica. The soil sampling sites are shown as number in tetragon. Sampling sites of 7, 9, and 10 are not included in the picture.

2.2. 시료의 균질화

채취한 토양시료를 분석하기 전에 60°C에서 90시간 건조한 다음 체거름(sieving)과정을 거쳐 2 mm 이상의 큰 덩어리는 버렸다. 나머지 입자를 Vibratory Micro Mill을 이용하여 분쇄하였다. 다시 체거름 과정을 통해, 125 μm 이하의 입자만을 모아서 V-mixer에서 균질화 시켜 주었다. 그리고 이를 50 g 씩 유리병에 담아 본 연구의 시료로 사용하였다.

2.3. 고압산분해(Decomposition by High Pressure Bomb)

고압산분해 방법은 남극환경모니터링을 위한 표준기술서(Antarctic Environmental Monitoring Handbook,

May 2000, prepared by GERG, Texas A&M University)에 제시한 방법에 해당한다. 이를 사용하여 모든 시료를 분해하였고, 그 절차는 다음과 같다.

균질화 시킨 시료 약 0.2 g을 Teflon reaction vessel에 취하고, IDMS 분석을 위해 각 분석 원소의 농축동위원소를 첨가하였다. 3 mL의 진한 HNO_3 을 첨가하고 vessel을 130°C oven에서 24 시간 유지시켰다. 시료를 상온에서 식힌 후, HF 2 mL를 첨가하였다. 그리고 reaction vessel를 130°C oven에서 24 시간 가온 분해하였다. 이 때 실험에 사용한 high pressure bomb을 Fig. 2에 나타내었다. 이렇게 분해시킨 시료의 전량을 125 mL polyethylene bottle에 옮겨주었다. 여기에 5% boric acid 20 mL를 첨가한 후, 시료의 최종부피가



Fig. 2 Assembly of high pressure digestion vessel.

100 mL가 되도록 초순수로 묽혀주었다.

2.4. 기기 및 시약

본 연구를 위해 ELAN 6100 DRC-ICP-MS (Perkin-Elmer SCIEX, Concord, ON, Canada)를 사용하였다. 시료분석을 위한 최적의 실험조건을 Table 2에 나타내었다. 시료의 분해에 사용한 HF가 남아 있으므로, Teflon재질의 spray chamber와 nebulizer를 사용하였다. DRC의 반응기체로 99.9995% 이상의 NH₃ (Sokatron, Pennsylvania USA)를 사용하였다. HNO₃는 (주) 동우반도체(Iksan, Korea)에서 구입한 전자급 시약을 증류장치(sub-boiling distillation)로 정제한 다음 사용하였다. HF는 반도체용으로 FECT. Co., LTD (충남 공주시) 제품, Boric acid는 Aldrich (Cat.# 202878, 99.999%)를 사용하였다. 이 때 질량 차별 효과(mass bias effect)를 보정하기 위한 동위원소 표준물질(isotopic standard)의 조성, 불확도값, 구입처 등의 정보를 Table 3에 요약하였다. 동위원소 표준물질을 확보하지 못한 Cd와 Zn의

Table 2. Instrumental parameters and the optimized set-up values for metal analysis

ICP-MS instrument	Perkin-Elmer SCIEX Elan 6100DRC
Plasma conditions	
RF power	1350 W
Plasma gas flow	16 L/min
Auxiliary gas flow	1.2 L/min
Nebulizer gas flow	1.05 L/min
DRC parameters	
NH ₃ reaction gas flow	0.7 mL/min
Quadrupole rod offset	-7 V
Cell path voltage	-46 V
Cell rod offset	-6 V
Rejection parameter a	0.0
Rejection parameter q	0.25
Autolens	On
Mass spectrometer settings	
Dwell time	100 ms
Sweeps	20
Detector dead time	60 ns
Readings	1
Replicates	5

경우는 자연 존재비를 이용하여 보정하였다. 또한 농축 동위원소(enriched spike isotopic)의 조성 및 구입처를 Table 4에 요약하였다.

2.5. 매질의 분리

앞에서 제시한 표준화 방법에 따라 토양표준시료와 NIST SRM 2702 (Marine Sediment)을 분석하였다. 분석 결과, DRC cell에서 많은 양의 NH₃ 반응기체(0.7 mL/min)를 사용했지만 토양 매질과 플라즈

Table 3. Isotopic standard used for mass discrimination correction

Element	Isotope	Abundance (%)	Producer
Pb (Natural isotopic standard)	²⁰⁴ Pb	1.4245	NBS SRM 981
	²⁰⁶ Pb	24.1447	
	²⁰⁷ Pb	22.0827	
	²⁰⁸ Pb	52.3481	
Pb (Equal atomic isotopic standard)	²⁰⁴ Pb	1.0912 ± 0.0012	NBS SRM 982
	²⁰⁶ Pb	40.0890 ± 0.0072	
	²⁰⁷ Pb	18.7244 ± 0.0023	
	²⁰⁸ Pb	40.0954 ± 0.0077	
Cu	⁶³ Cu	69.174 ± 0.020	NBS SRM 976, Cu metal
	⁶⁵ Cu	30.826 ± 0.020	
	⁶³ Cu/ ⁶⁵ Cu	2.2440 ± 0.0021	

Table 4. Enriched isotopic standards used for double spiked IDMS

Element	Isotope	Abundance (%)	Producer
²⁰⁶ Pb	²⁰⁴ Pb	0.0	NIST SRM 991
	²⁰⁶ Pb	0.99979	
	²⁰⁷ Pb	0.00008 ± 0.00001	
	²⁰⁸ Pb	0.00013 ± 0.00001	
⁶⁵ Cu	⁶³ Cu	0.3	U.S. Services Inc.
	⁶⁵ Cu	99.7 ± 0.1	
⁶⁸ Zn	⁶⁴ Zn	0.95	U.S. Services Inc.
	⁶⁶ Zn	0.76	
	⁶⁷ Zn	0.37	
	⁶⁸ Zn	97.9 ± 0.5	
	⁷⁰ Zn	0.02	

Table 5. Summary of the major interference ions originating from soil matrix and plasma gases during ICP/MS

Element	Isotope (exact mass, amu)	Molecular ion interferences (exact mass, amu)				
Cu	⁶³ Cu (62.92960)	⁴⁷ Ti ¹⁶ O (62.94667)	²⁷ Al ³⁶ Ar (62.94909)	²³ Na ⁴⁰ Ar (62.95215)	²⁵ Mg ³⁸ Ar (62.94857)	²³ Na ²³ Na ¹⁶ O ¹ H (62.98228)
	⁶⁵ Cu (64.92779)	⁴⁹ Ti ¹⁶ O (64.94278)	²⁵ Mg ⁴⁰ Ar (64.94882)	²³ Na ²³ Na ¹⁸ O ¹ H (64.98653)		
	⁶⁴ Zn (63.92915)	⁶⁴ Ni (63.92797)	⁴⁸ Ti ¹⁶ O (63.94286)	²⁴ Mg ⁴⁰ Ar (63.94742)	⁴⁸ Ca ¹⁶ O (63.94744)	
Zn	⁶⁶ Zn (65.92604)	⁵⁰ Ti ¹⁶ O (65.93970)	⁵⁰ Cr ¹⁶ O (65.94096)	²⁶ Mg ⁴⁰ Ar (65.94498)		
	⁶⁷ Zn (66.92713)	⁵¹ V ¹⁶ O (66.93887)	³¹ P ³⁶ Ar (66.94131)	²⁷ Al ⁴⁰ Ar (66.94392)		
	⁶⁸ Zn (67.92485)	⁵² Cr ¹⁶ O (67.93542)	²⁸ Si ⁴⁰ Ar (67.93931)	³² S ³⁶ Ar (67.93962)		
	⁷⁰ Zn (69.92532)	⁷⁰ Ge (69.92425)	⁵⁴ Cr ¹⁶ O (69.93379)	⁵⁴ Fe ¹⁶ O (69.93452)	³⁰ Si ⁴⁰ Ar (69.93615)	⁵² Cr ¹⁸ O (69.93967)

마 기체에 의한 간섭효과가 나타났다. 이러한 주요 간섭요인인 분자이온을 Table 5에 요약하였다. 따라서 간섭현상을 최소화시키기 위해 킬레이트 이온교환수지인 Chelex 100을 사용하여, 매질성분인 Ca, Mg, Na, P, S, Si 등을 제거하였다. 그리고 동위원소 비율을 측정된 결과와 매질성분을 분리하지 않고 반응기체를 사용하여 간섭을 제거하는 방법간의 비교 실험을 수행하였다. 매질을 분리하기 위하여 분리관 (Poly-Prep column, Bio-Rad, 9 cm high, conical 0.8×4 cm, cat# 731-1550)의 아랫부분을 porous polymer bed support로 막은 다음, 슬러리 상태의 Chelex 100 이온교환수지 약 3 mL를 채웠다. 이 때 이온교환수지를 채우지 않은 빈공간의 부피는 약 10 mL 정도에 해당 한다(Fig. 3). 사용하기 전에 먼저 2.5 mol/L HNO₃용액으로 3회(10 mL×3회) 세척하고 초

순수로 다시 2회 세척하였다. Na⁺형 이온교환수지를 H⁺형태로 바꾸어주기 위해, 다시 2.0 mol/L NH₄OH를 2회(10 mL×2회) 흘려주고 물로 세척하였다. 여기에 Chelex 100 이온교환수지로 정제한 1.0 mol/L NH₄Ac용액을 2회 통과시켜, pH를 약 4~5로 조절하였다. 그리고 NH₄OH에 의해 pH가 약 10으로 조절된 시료를 통과시켰다. 그리고 다시 1.0 mol/L NH₄Ac 용액을 2회 통과시켜 Na, K, Ca, Mg, P, S 등을 제거하였다. 초순수로 NH₄Ac를 세척한 후 킬레이트 착물 상태의 금속이온들은 2.5 mol/L HNO₃용액을 통과시켜 회수하였다. 이 용액을 적당한 부피로 묽혀 ICP/MS로 분석하였다.

2.5 동위원소희석 질량분석법의 계산식

이중동위원소희석 질량분석법(Double-Isotope Dilution



Fig. 3 Picture of matrix separation procedure by using Chelex 100 ion exchange resin.

Table 6. Summary of IDMS Parameters

Parameter	Description
m_x	Mass of sample in Blend b [g]
m_y	Mass of enriched spike in blend b [g]
m'_y	Mass of enriched spike in blend b' [g]
m_z	Mass of primary standard in blend b' [g]
R_b	Measured ratio of blend b
$R_{b'}$	Measured ratio of blend b'
R_x	Measured ratio of enriched isotope to reference isotope in the sample
R_y	Measured ratio of enriched isotope to reference isotope in the enriched spike
R_z	Measured ratio of enriched isotope to reference isotope in primary assay standard
R_{ix}	all ratios in the sample
R_{iz}	all ratios in the primary assay standard, R_{z1} , R_{z2} etc.
K_b	Mass bias correction factor of R_b
$K_{b'}$	Mass bias correction factor of $R_{b'}$
K_x	Mass bias correction factor of R_x
K_z	Mass bias correction factor of R_y
K_y	Mass bias correction factor of R_z
K_{ix}	Mass bias correction factor of R_{ix}
K_{iz}	Mass bias correction factor of R_{iz}
C_z	Amount content of the primary assay standard z [mol/g ⁻¹]
w	Dry mass correction factor
D	Dilution factor of sample
B	Observed amount content in procedure blank [mol/g ⁻¹]

Mass Spectrometry, IDMS)에서 농도(C_x)는 다음의 식 (1)~(3)으로 계산할 수 있다¹².

$$C_x = D \cdot c'_y \cdot \frac{m_y}{w \cdot m_x} \cdot \frac{K_y R_y - K_b R_b}{K_b R_b - K_x R_x} \cdot \sum K_{ix} R_{ix} - B \quad (1)$$

$$c'_y = \frac{c_y}{\sum K_{yi} R_{yi}} = c_z \cdot \frac{m_z}{m'_y} \cdot \frac{K_b R_{b'} - K_z R_z}{K_y R_y - K_{b'} R_{b'}} \cdot \frac{1}{\sum K_{zi} R_{zi}} \quad (2)$$

$$C_x = D \cdot c_z \cdot \frac{m_y \cdot m_z}{w \cdot m_x \cdot m'_y} \cdot \frac{R_y - R_b}{R_b - R_x} \cdot \frac{R_{b'} - R_z}{R_y - R_{b'}} \cdot \frac{\sum (K_{ix} \cdot R_{ix})}{\sum (K_{iz} \cdot R_{iz})} \quad (3)$$

식에 속한 각 부호의 의미를 Table 6에 제시하였다.

3. 분석결과 및 고찰

3.1. 표준시료 NIST SRM 2702(Marine sediment)의 분석

토양시료에 대한 분석방법의 정확성을 확인하기 위하여 표준시료 NIST 2702 (marine sediment) 시료를 분석하여 인증값과 비교하였다. 이중동위원소 희석 질량분석법(Double-Isotope Dilution Mass Spectrometry)을 적용하기 위해서는 먼저 시료에 농축동위원소를 첨가하여야한다(blend b). 이 때 사용한 시료의 채취량, 첨가한 동위원소의 농도와 질량을 파악해 두어야 한다. 또한 표준용액과 농축동위원소와의 혼합용액 (spike calibration solutions, blend b')이 필요하다. 이 때 사용한 표준용액의 농도와 첨가한 농축동위원소의

양을 구해두어야 한다. 시료에 첨가하는 농축동위원소와 표준용액에 첨가하는 농축동위원소는 동일한 것이어야 한다. NIST 2702 침적토양 시료를 분석하기 위해, 제조한 blend b와 blend b'는 Table 7에 요약하였다. blend b와 blend b'를 모두 4개씩 제조하였으나, Table 7에는 대표적인 값 하나씩만 표시하였다. 시료는 첨가하지 않고 농축동위원소만 첨가한 바탕용액을 2개 제조하였다.

이와 같이 제조한 blend b와 blend b'의 동위원소비율을 측정하였다. 그리고 그에 대한 결과(R_b , $R_{b'}$)의 대표값을 측정원소별로 Table 8~10에 나타내었다. 여기서 mass bias correction factor(K)는 동위원소비율표준용액의 인증값을 실제측정값으로 나누어 제시하였다. 그러나 동위원소비율표준용액을 확보하지 않은 Zn의 경우 자연존재비의 비율로부터 구하였다. 만일 시료가 동위원소의 사용으로 오염되어 자연존재비가 변형된 시료가 아니라면, 자연존재비를 사용하여도 분석오차는 없다고 가정할 수 있다.

이상에서 구한 동위원소비율 값과 Table 7의 인자들로부터 동위원소비율에 관한 식 (3)을 적용하면, 시료 중 각 원소의 농도를 계산할 수 있다. 본 동위원소 희석법을 적용하여 측정된 NIST 2702 (marine sediment) 중의 Pb, Cu, Zn 농도와 인증값을 Table 11에 비교하였다. 표의 결과와 같이 NIST 2702의 Pb, Cu, Zn 분

Table 7. The values of parameter for preparation of blend b and b' solutions for the determination of Pb, Cu and Zn in NIST 2702 marine sediment by IDMS

Parameter	Description	Typical value		
		Pb	Cu	Zn
C_z	Amount content of primary assay standard	34.433 mg/kg	33.531 mg/kg	60.305 mg/kg
blend b	m_x Mass of sample in blend b	0.20278 g	0.20278 g	0.20278 g
	m_y Mass of spike in blend b	0.82388 g	1.02805 g	1.02805 g
blend b'	m'_y Mass of spike in blend b'	9.88141 g	9.82212 g	9.82212 g
	m_z Mass of primary assay standard in blend b'	9.99846 g	9.99846 g	9.99846 g

Table 8. Typical value of intensities and ratios for isotopic standard, blend b and b' solutions for the determination of lead in NIST 2702 by IDMS

Solutions	isotope	Intensity (cps)	Ratios ($^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$)	RSD% for ratio	Mass bias correction factor (K)
Isotopic standard (NIST 981) $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}=1.0002$	^{206}Pb	4830.0	0.9938	1.358	1.0064
	^{208}Pb	4860.2			
blend b' (PAS + ^{206}Pb)	^{206}Pb	939581	4.7856	0.863	
	^{208}Pb	196337			
Blend b (sample + ^{206}Pb)	^{206}Pb	671994	5.0429	0.905	
	^{208}Pb	133255			

Table 9. Typical value of intensities and ratios for isotopic standard, blend b and b' solutions for the determination of Copper in NIST 2702 by IDMS (The level of concentrations ~20 µg/kg)

Solutions	isotope	Intensity (cps)	Ratios (⁶³ Cu/ ⁶⁵ Cu)	RSD% for ratio	Mass bias correction factor (K)
Isotopic standard (NIST 976) ⁶³ Cu/ ⁶⁵ Cu=2.2467	⁶³ Cu	14896.1	2.0475	0.463	1.0972
	⁶⁵ Cu	7275.3			
blend b' (PAS + ⁶⁵ Cu)	⁶³ Cu	53197.1	0.413	0.790	
	⁶⁵ Cu	128857.7			
Blend b (sample + ⁶⁵ Cu)	⁶³ Cu	30179.6	0.3301	0.544	
	⁶⁵ Cu	91491.7			

Table 10. Typical value of intensities and ratios for isotopic standard, blend b and b' solutions for the determination of Zinc in NIST 2702 by IDMS (The level of concentrations ~50 µg/kg)

Solutions	isotope	Intensity (cps)	Ratios (⁶⁶ Zn/ ⁶⁸ Zn)	RSD% for ratio	Mass bias correction factor (K)
Isotopic standard (Natural abundance) ⁶⁶ Zn/ ⁶⁸ Zn=1.4840	⁶⁶ Zn	31817	1.4240	0.376	1.0421
	⁶⁸ Zn	22344			
blend b' (PAS + ⁶⁸ Zn)	⁶⁶ Zn	35815.1	0.520	1.604	
	⁶⁸ Zn	68923.8			
Blend b (sample + ⁶⁸ Zn)	⁶⁶ Zn	23590.3	0.676	0.613	
	⁶⁸ Zn	3491.9			

Table 11. The analytical results for Pb, Cu and Zn in NIST 2702 by isotope dilution ICP-MS applied high pressure bomb decomposition method

SRM (Type)	Element	Conc., mg/kg		Recovery (%)
		Certified Value*	Determined Value	
NIST 2702 (Marine sediment)	Pb	132.8 ± 1.1	132.1 ± 0.6	99.5
	Cu	117.7 ± 5.6	118.3 ± 0.8	100.5
	Zn	485.3 ± 4.2	489.0 ± 3.2	100.8

* from certificates of NIST SRM 2702

Table 12. Comparison for isotopic ratio data of ⁶³Cu/⁶⁵Cu and ⁶⁶Zn/⁶⁸Zn before and after the matrix separation

Sample name	DRC mode (NH ₃ 0.7 mL/min. Rpq=0.45)		After matrix separation	
	⁶³ Cu/ ⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn/ ⁶⁸ Zn	⁶³ Cu/ ⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn/ ⁶⁸ Zn
NIST 2702 Blend b	0.5085	0.9138	0.3301	0.6756
Antarctic soil Blend b	0.4537	0.5890	0.3013	0.2871

석결과는 인증값과 99.5~100.8% 범위내에서 일치하였다. 여기에 나타난 NIST 2702 시료의 인증값은 각 원소별로 여러 가지 분석법(ID-ICPMS, RNAA, ETAAS, FAAS, WDXRF, ICP-OES)에 의해 측정된 평균값이다.

3.2. 매질분리 전과 후의 차이

산 분해한 시료에서 매질을 분리하기 전과 후의 차이를 비교하였다, 그 결과 Cu, Zn의 분석 결과에서

차이를 나타내었다. 매질을 분리하지 않고 DRC cell에서 반응기체를 사용함으로써 어느 정도의 간섭이온은 제거할 수 있다. 그러나 본 실험의 결과, 과량의 간섭이온으로 인해 반응기체만으로 간섭이 제거되지 않음을 확인할 수 있었다. Table 4에서 보듯이 대부분의 토양시료에서와 마찬가지로 주요 간섭이온으로 작용하는 원소를 과량으로 포함하고 있음을 알 수 있다. NIST 2702 시료의 경우, 주요간섭원소의 함량은 S

1.5%, Mg 0.99%, Ti 0.88%, Na 0.68%, Al 8.4%, Cr 0.04% 등이다. 간섭인자를 제거하지 않고, 0.7 mL/min의 NH₃반응기체를 사용하여 측정된 동위원소비율 값과 시험 2.4의 매질제거과정을 거친 후 측정된 값을 비교하여 Table 12에 나타내었다. 결과에서 보이듯이 남극토양시료와 NIST 2702 시료는 모두 동위원소비를 측정값에서 현저한 차이를 보였다. 농도계산 결과 매질을 제거한 시료가 인증값과 같은 결과를 얻음으로서 매질분리의 중요성을 확인할 수 있었다.

3.3. 남극토양시료의 분석결과

NIST 2702 침적토양 분석법과 동일한 방법으로 남극세종기지 주변 및 멀리 떨어진 지역(background site)으로부터 채취한 시료를 분석하였다. 이를 위해, 시료와 농축동위원소의 혼합용액(blend b) 그리고 일차표준용액(PAS)과 농축동위원소와의 혼합용액 (blend b)을 제조하였다(Table 13와 Table 14).

이와 같이 제조한 blend b를 고압 산분해 후, blend b'용액과 함께 ICP-MS에서 동위원소비율을 측정하였다. 이 때 측정된 동위원소비율 값 (R_b , $R_{b'}$)을 측정원소별로 Table 15에 나타내었다.

이상에서 구한 동위원소비율과 Table 13~15의 인자들로부터 동위원소희석법에 관한 식 (3)을 적용하여 시료 중 각 원소의 농도를 계산하였다. 그리고 각 시료의 대표 값만을 선택하여 Table 13과 Table 15에 수록하였다. 또한 본 동위원소희석법을 적용하여 측정된 남극세종기지 주변 토양 중의 Pb, Cu, Zn 농도를 Table 16에 나타내었다. 이 측정 결과는 각 시료마다 4개씩의 sub-sample을 취하여 분석한 결과이다. 또 Table 16의 결과를 서로 비교하기 쉽도록 도시하여 Fig. 4에 나타내었다.

표와 그림의 결과를 검토해 보면, 지질학적인 토양 조성의 차이를 고려할 경우 Pb는 큰 차이를 보이지만, Cu와 Zn의 경우에는 유효한 차이를 확인할 수 없었다.

Table 13. Preparation of the mixture of sample and enriched isotopes (blend b) for application of IDMS

Sample	m_x : Mass of sample in blend b (g)	m_y : Mass of spike in blend b	
		²⁰⁶ Pb (76.3 mg/kg) (g)	Mixture of enriched isotope ((⁶⁵ Cu (31.6 mg/kg)+ ⁶⁸ Zn (21.6 mg/kg))
Antarctic soil-1	0.20220	0.10442	1.02564
Antarctic soil-2	0.19978	1.02312	1.02558
Antarctic soil-3	0.19519	4.49720	1.02888
Antarctic soil-4	0.20613	4.48537	1.02821
Antarctic soil-5	0.20501	0.86504	1.02956
Antarctic soil-7	0.19633	0.35076	1.02807
Antarctic soil-9	0.19743	0.35046	1.02874

Table 14. Preparation of the mixture of primary standard solutions and enriched isotopes (blend b') for application of IDMS

Spike calibration solution	m_z : Mass of primary assay standard in blend b'	m'_y : Mass of spike in blend b' (g)	
		²⁰⁶ Pb (76.3 mg/kg) (g)	Mixture of enriched isotope ((⁶⁵ Cu (31.6 mg/kg) + ⁶⁸ Zn (21.6 mg/kg))
1	PRM-Mix.-1 9.99846	9.88141	9.82212
2	PRM-Mix.-2 10.15651	10.21224	10.13141
3	PRM-Mix.-1 25.31595	25.25068	24.87094
4	PRM-Mix.-2 9.69917	10.40322	9.80204
PRM-Mix.-1 : Pb 33.5872 mg/kg, Cu 30.2649 mg/kg, Zn 61.5454 mg/kg			
PRM-Mix.-2 : Pb 35.2803 mg/kg, Cu 36.7988 mg/kg, Zn 59.0649 mg/kg			

Table 15. Typical ratio value for isotopic standard, blend b and b' solutions for the determination of Pb, Cu and Zn in soils at the King Sejong Station by IDMS

Solutions		Ratios			
		²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁸ Pb	⁶³ Cu/ ⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn/ ⁶⁸ Zn	
blend b' (Spike calibration solutions)	1	4.7629	0.4110	0.5210	R _{b'}
	2	4.6946	0.4674	0.4965	
	3	4.7912	0.4148	0.5190	
	4	4.9839	0.4624	0.4933	
blend b	antarctic soil-1	5.8260	0.2285	0.2073	R _b
	antarctic soil-2	8.1177	0.2725	0.2318	
	antarctic soil-3	8.3833	0.3314	0.2829	
	antarctic soil-4	5.0587	0.2420	0.2487	
	antarctic soil-5	7.2552	0.2330	0.2116	
	antarctic soil-7	4.8334	0.3044	0.2326	
	antarctic soil-9	6.9509	0.2988	0.2813	

Table 16 The analytical results of metal concentrations (mg/kg, dry-mass corrected) in the soil samples at the King Sejong Station

Element	Sampling Site	Pb	Cu	Zn	Moisture content (%)
#1		13.86±0.25	78.96±0.51	90.05±0.90	0.59±0.01
#2		99.35±0.25	94.77±0.86	107.60±0.67	0.52±0.11
#3		435.30±0.78	125.90±0.53	142.78±0.50	0.53±0.01
#4		701.03±3.71	82.04±0.57	115.40±1.20	0.42±0.01
#5		95.89±1.62	79.94±0.80	95.60±1.05	0.42±0.01
#7		33.38±0.60	115.50±0.80	113.90±1.46	1.67±0.01
#9		37.07±0.30	111.20±0.74	143.00±2.10	0.78±0.01

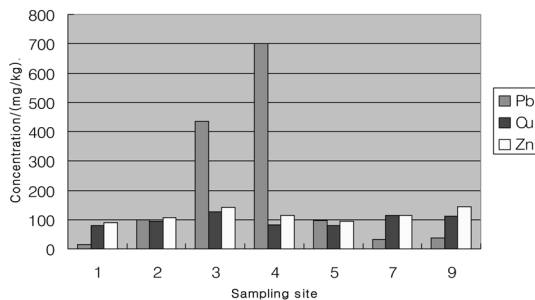


Fig. 4. Comparison of heavy metal concentration levels in soil samples at King Sejong Station.

Pb 성분의 경우 세종기지에서 멀리 떨어진 펙귄마을 부근 토양(시료 7)과 Marian소만의 빙벽남쪽 토양(시료 9)은 각각 33과 37 mg/kg으로 나타났다. 반면, 세종기지 내에서는 14~701 mg/kg으로 매우 다양한 분포를 보였다. 또 발전동이나 차도의 Pb 오염정도보다 건물사이의 오염 정도가 현저히 높음을 확인할 수 있었다. 이러한 원인은 디젤발전기나 차량에 의한 오염보다는 Pb 성분을 함유한 페인트 사용에 기인한 오염

인 것으로 추정된다.

4. 결론

세종기지 주변지역의 인위적인 활동에 의한 토양 중금속오염의 측정결과를 최상위분석법(primary method)인 동위원소 희석 질량분석법을 이용하여 측정하였다. 시료의 분해방법 또한 남극 환경 모니터링에 대한 표준기술지침서를 따라 고압산 분해방법을 사용하였다. 측정결과의 정확성을 확인하기 위하여 표준시료로 NIST SRM 2702를 분석하여 인증값과 비교하였다. 그 결과, 두 값이 서로 측정불확도 범위내에서 잘 일치함을 확인할 수 있었다. 또한 남극세종기지 주변지역과 기지에서 멀리 떨어진 지역 토양 중의 Pb, Cu, Zn을 분석한 결과, 인위적 오염이 예상되는 기지 주변과 멀리 떨어진 지점에서 Pb 농도가 약 10배 이상의 차이를 보였다. 반면에 지질학적 토양성분의 차이를 고려하면 Cu와 Zn 성분은 유효한 차이가 없음을 확인할 수 있었다. 본 연구결과는 최상위분석법

(primary method)인 동위원소희석질량분석법에 의해 세종기지지역의 토양 중금속을 분석한 최초의 결과이며, 향후 다른 분석방법에 의한 기지주변 토양중금속 측정의 중요한 비교 기준이 될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구논문은 2006년도공공기술연구회 극지연구소의 후원으로 이루어진 “남극환경 모니터링을 위한 화학분석의 국제적 표준체계구축에 관한 연구”로 수행하였습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. J. Beckett, in : T. Caimey (Ed.), “Land Contamination in contaminated Land: Problems and solutions”, Blackie, Glasgow (1993).
2. W. Brumbaugh and J. Arms, *Environ. Toxicol. Chem.*, **15**, 282(1996).
3. M. C. Kennicutt, J. C. A. Sayers, D. Walton and G. Wratt, “Monitoring of environmental impacts from science and operations in antarctica”, A report for SCAR and COMNAP, ISBN 0.948277 173(1996).
4. “Antarctic Environmental Monitoring Handbook”, COMNAP and SCAR (2000).
5. “Practical Guidelines for developing and Designing Environmental Monitoring Programs in Antarctica”, Antarctic Environmental Officers Network (2004).
6. J. D. Fassett and P. Paulsen, *J. Anal. Chem.*, **61**, 643A (1989).
7. J. R. Moodt and M. S. Epstein, *Spectrochimica Acta, Part B*, **46**, 1571(1991).
8. I. Papadakis et al., *Analytical Chimica Acta*, **346**, 17-22(1997).
9. J. J. Sloth and E. H. Lasen, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**(6), 669-672(2000).
10. S. D. Tanner, V. I. Baranov and U. Vollkopf, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**(9), 1261-1269(2000).
11. D. R. Bandura, V. I. Baranov and S. D. Tanner, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**, 454-470(2001).
12. De Bièvre P, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **350**, 277(1994).