

Bench-Top ED-XRF 및 휴대용 XRF를 이용한 토양 시료 중의 중금속 비교 분석

최수정 · 김종혁[★] · 이석근

한국화학연구원 화학분석센터

(2009. 5. 20. 접수, 2009. 8. 4. 승인)

Comparison of the Heavy Metal Analysis in Soil Samples by Bench-Top ED-XRF and Field-Portable XRF

Soo-Jung Choi, Chong-Hyeak Kim[★] and Sueg-Geun Lee

Center for Chemical Analysis, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

(Received May 20, 2009; Accepted August 4, 2009)

요 약: 휴대용 형광 분석기의 개발을 위한 사전 기초연구로서 bench-top ED-XRF 및 휴대용 XRF를 이용하여 토양 시료 중의 Cr, As, Se, Hg, Pb, Cd 등 6종의 유해금속 성분들을 비교 분석하였다. 유해금속 원소를 0~1500 mg/kg 농도 범위로 오염시킨 토양 인증표준물질을 구입하여 XRF 분석의 중요 인자인 X-선 튜브 전압 및 측정 시간 등에 따른 최적 분석조건을 확립하고, 각각의 유해 중금속에 대한 검량선을 작성하였다. 유해금속 원소가 포함된 토양 인증표준물질 외에 7종의 다른 토양 시료 중의 유해금속 원소에 대해서도 empirical 법 및 fundamental parameter 법으로 정량분석하고 그 결과를 비교 분석하였다.

Abstract: As a basic research for development of the domestic field-portable XRF spectrometer, we discussed the analytical results of bench-top ED-XRF and field-portable XRF method for polluted heavy metals such as Cr, As, Se, Hg, Pb, Cd in soil samples. To obtain the best performance of the XRF spectrometer, the instrumental parameters of X-ray tube-voltage and measurement time were optimized for 6 heavy-metal elements in soil using certified reference material. The quantitative analysis of Cr, As, Se, Hg, Pb, Cd concentration in certified reference materials and soil samples were compared by empirical method and fundamental parameter method.

Key words : Bench-Top ED-XRF, Field-Portable XRF, Heavy Metal, Soil

1. 서 론

산업과 생산 활동이 증가함에 따라 각종 유해물질이 토양에 주입되게 되고, 주입된 유해물질을 식물 및

농산물이 흡수함으로써 이것을 섭취하는 인간이나 동물에게 해를 끼칠 뿐만 아니라 토양의 물리·화학적 성질까지도 변질시키고 있다. 이러한 토양오염은 간접적이고, 만성적이며, 개선의 어려움이라는 특성을 가

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)42-860-7721 Fax : +82-(0)42-860-7794

E-mail : chkim@kricr.re.kr

지고 있으며, 토양이 오염되면 그 속에 갇혀 살고 있는 토양 생물들과 지하수의 오염을 야기시키고 이는 인간에게 피해를 주어 간접적인 영향을 주게 된다. 또한 대부분의 환경오염처럼 한번 오염되면 개선이 어려우면서도 대기나 수질에 비해 훨씬 더 긴 시간과 많은 경제적 투자를 필요로 한다는 특징을 가지고 있다.¹⁻³ 이러한 이유로 정부는 1987년부터 토양 측정망 및 실태조사를 실시하고 있으며, Cd, Cu, As, Hg, Pb, Cr⁶⁺, Zn, Ni, F, 유기인, PCB, CN, 페놀, 유류, TCE, PCE, pH 등의 항목에 대해 매년 전국적인 오염 상황을 통계적으로 관리하고 있다.

토양 중의 유해 중금속 등을 측정 및 관리하기 위해서는 다양한 분석 방법이 가능하다. 이 중 가장 정밀한 방법은 ICP-AES 및 ICP/MS 법이며, Cr⁶⁺의 경우는 UV-Vis 분광 광도법으로 가능하다. 또한 GC/MS를 이용하여 PBB, PBDE의 양을 측정할 수 있다. 그러나 이러한 분석 방법들은 현장에서 직접 사용할 수 없고 실험실에서만 가능하며, 시료의 복잡한 전처리 과정 중 분석물질이 회손될 가능성이 있다는 한계가 있다.⁴⁻⁶ 그러므로 실시간적 토양 오염 모니터링에는 적합하지 않으며, 보다 간편하게 이를 측정 및 관리할 수 있는 분석법과 장비의 필요성이 대두되었다. X-선 형광분석법은 ICP-AES 및 ICP/MS와 같이 정밀하고 정확한 측정 결과를 얻을 수는 없으나, 시료의 전처리 과정이 필요 없거나 매우 간단하여 빠른 실험 결과를 얻을 수 있다. 즉, Na 이상의 원소에 대해 특별한 보조 장치 없이 %~ppm까지 측정이 가능하며, 액체나 고체와 같은 다양한 종류의 시료에 대해서도 분석이 가능하다.^{3,5-7}

한편, 토양 중의 중금속뿐만 아니라 유럽의 RoHS 규제가 전 세계적으로 법제화 되면서 산업 각 분야에서 현장에서의 중금속 관리가 필요하게 되었다. 이에 따라 현장(on-site)에서 이동하면서 실시간 분석이 가능한 휴대용 X-선 형광 측정기 시장의 규모가 증가되고 있는 추세이나,⁶ 대부분의 분석 장비와 마찬가지로 100% 수입에 의존하고 있으므로 향후 시장의 확대 가능성을 고려하였을 때 국산화가 시급한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국산 휴대용 X-선 형광 측정 장비의 개발을 위한 기초연구로서 토양 중의 중금속을 bench-top ED-XRF 및 휴대용 XRF를 이용하여 empirical (EM) 법 및 fundamental parameter (FP) 법으로 정량 분석하고 그 결과를 상호 비교하였다.

2. 실험

2.1. 분석 기기

인증표준물질(CRM, Certified Reference Material) 및 시료 분석을 위해 사용한 bench-top ED-XRF는 미국 Thermo사의 ARL QUANT'X 모델을 사용하였으며, 휴대용 XRF는 미국 Thermo-NITON사의 XL3t 모델로서 각 기기의 분석조건은 Table 1과 같다. 휴대용 XRF의 측정 모드는 soil, plastic 및 alloy 모드로 구성되어져 있으며, 각 모드마다 다른 알고리즘을 사용하고 측정 가능 원소도 다르다. 또한 3개의 필터가 장착되어 있으며, 측정 모드 및 원소에 따라서 1~3개 까지 사용하는 필터 수가 다르다.

2.2. 분석 시료

토양 시료 중의 중금속 분석을 위한 검량선 작성에는 Cr, As, Se, Hg, Pb, Cd 등 6종의 유해금속 원소를 0~1500 mg/kg 농도 범위로 오염시킨 6종의 인증표준물질(JSAC-0461, 0462, 0463, 0464, 0465, 0466 polluted soil, brown forest soil)을 일본 분석화학회에서 구입하여 사용하였다. 여러 가지 금속이 서로 다른 농도로 포함되어 있는 토양 시료로는 미국 RTC사에서 구입한 CRM-025, CRM-027, CRM-042, CRM-051 soil, CRM-044 chalky loam, CLN-3 및 CLN-5 clean clay 등을 측정 시료로 사용하였다.

2.3. 분석 방법

Table 1. The operating conditions of bench-top and portable XRF

	Bench-Top XRF	Portable XRF
Model	Thermo ARL QUANT'X	Thermo NITON XL3t
Voltage	4~50 kV	50 kV max.
Current	0.02~1.98 mA	40 μ A max.
Collimator	8.8 mm	
Detector	High performance Si(Li)	High performance semiconductor
Target	Rh - Vacancy - Cellulose	Au
Filter	- Cu 0.35, 0.83 mm - Al 0.13 mm - Pd 0.025, 0.05, 0.125 mm	- main - low - high
Atmosphere	Air, He, Vacuum	Air
Element	Na~U	32 elements from S to U

Table 2. Variation of bench-top XRF parameters for optimum measurement conditions of heavy metal analysis

Condition	Voltage (kV)	Filter	Atmosphere	Time (sec)	Element
Low Za	11~13	Al	Air	30~300	Cr
Mid Zc	26~35	Pd thick	Air	30~300	As, Se, Hg, Pb
High Zb	45~50	Cu thin	Air	30~300	Cd

X-선 형광분석용 시료 컵에 토양 인증표준물질(JSAC 0461~0466) 또는 토양 시료를 가득 채워 넣고 bench-top ED-XRF의 EM 법 및 FP 법으로 대기 상태에서 최소한 6회 이상 반복 측정하여 분석하였다. 먼저 Cr, As, Se, Hg, Pb, Cd 등 6종의 원소에 대한 XRF의 최적 분석조건을 정립하기 위하여 Table 2와 같이 측정 전압 및 측정 시간 등의 파라미터를 변화시켜 가면서 측정 하였다. 정립한 최적의 분석조건에서 각각 금속농도가 서로 다른 6종의 토양 CRM을 사용하여 검량선을 작성하였으며, 토양 시료 및 CRM을 분석하여 상호 비교하였다.

휴대용 ED-XRF의 경우에는 soil 모드에서 bench-top ED-XRF와 동일한 방법으로 측정 하였다. Soil 모드는 main, low, high 등 3개의 필터를 15초 간격으로 자동으로 바꾸면서 시료당 최소한 45초간 측정 되므로 측정시간을 변화시켜 가면서 최적의 분석조건을 정립하였다. 정립한 최적의 분석조건에서 토양 시료 및 CRM을 분석하여 bench-top 결과와 상호 비교 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Bench-Top XRF의 최적 분석조건

일반적으로 X-선 형광 분석기를 이용하여 원소를 정량 분석하는 방법으로는 EM 법 및 FP 법이 주로 사용 된다. EM 법은 시료와 동일하거나 유사한 매트릭스를 갖는 표준물질들을 사용하여 검량선을 작성하고, 작성된 검량선으로부터 실제 측정하고자 하는 시료를 분석한다.⁷ 그러나 시료의 매트릭스와 동일하거나 유사한 표준물질을 구하기가 어렵고 매우 고가이며, 정확한 검량선을 얻어야만 원하는 정량 데이터를 얻을 수 있다. FP 법은 순수 원소나 그에 상응하는 검증된 기준물질을 가지고 측정한 결과에 각종 파라미터의 변수를 적용, 이론적으로 계산하여 분석하는 방법이다. 즉, 표준물질 없이 쉽고 간편하게 원소의 함량을 분석할 수 있으나, 정확도가 떨어지며 측정된 모든 원소의 전체 함량을 100%로 가정하고 계산하므로 시료에 대한 정보들이 많아야 보다 정확한 분석 값을 얻을 수

있다.⁸⁻¹¹

본 연구에 사용된 bench-top ED-XRF는 필터의 종류 및 사용 유무에 따라 Table 1과 같이 8가지 측정조건이 있으며, 분석하는 시료 및 원소에 따라 filter, 전압, 전류, 분위기 등이 각각 다르다. 즉, Table 2와 같이 Cr 분석은 Al 필터를 사용하고 11~13 kV에서 측정하며, As, Se, Hg, Pb는 Pd thick 필터 및 26~35 kV, Cd는 Cu thick 필터 및 45~50 kV 이다. 따라서 EM 법에 의한 토양 중의 중금속 함량의 최적 분석조건을 정립하기 위하여 6종의 중금속이 각각 0~1500 mg/kg 농도로 포함되어 있는 인증표준물질 JSAC 0461~0466을 사용하여 측정 전압 및 측정 시간을 변화시켜가면서 분석 하였다. 측정 전압 및 측정 시간에 따른 각 원소의 인증값과 측정값 차이(D)의 백분율을 비교한 결과는 각각 Fig. 1 및 2와 같다.

측정 전압을 1 kV 씩 변화 하면서 측정한 각 원소의 농도별 D 백분율은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 인증표준물질 JSAC-0461을 제외하면 모든 전압에서 큰 차이를 보이지 않으며, 낮은 농도에서 높은 농도로 갈수록 모든 원소의 D 백분율이 감소함을 알 수 있다. 즉, Cr은 12 kV에서, Cd는 50 kV에서 가장 낮은 D 백분율을 나타내었다. As와 Se는 각각의 흡수단 11.863 및 12.652 keV 값의 대략 2배인 26 kV에서 가장 낮은 D 백분율을 나타내며, Hg와 Pb는 각각 29 kV, 32 kV에서 가장 낮은 D 백분율을 보여주고 있다. 한편, 분석 조건을 정할 때 각 원소에 적합한 전압으로 측정하는 것이 보다 정확한 데이터를 얻을 수 있으나, 실제로는 각 원소마다 측정 조건을 다르게 할 수는 없다. 따라서 Cr은 12 kV, Cd는 50 kV, As, Se, Hg, Pb는 같은 필터 및 측정조건으로 분석하여야 하므로 28 kV를 최적의 조건으로 설정하였다.

측정 시간을 30초, 70초, 100초, 200초, 300초 등으로 변화시키면서 측정한 각 원소의 농도별 D 백분율은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 인증표준물질 JSAC-0461을 제외하면 시간에 따라 감소하는 경향을 알 수 있다. 즉, Hg를 제외한 각 금속 원소의 함량이 낮은 인증표준물질 JSAC-0461~0463에서는 200초 이상에서 D 백분율이 10% 이하이나, 각 금속 원소의 함량

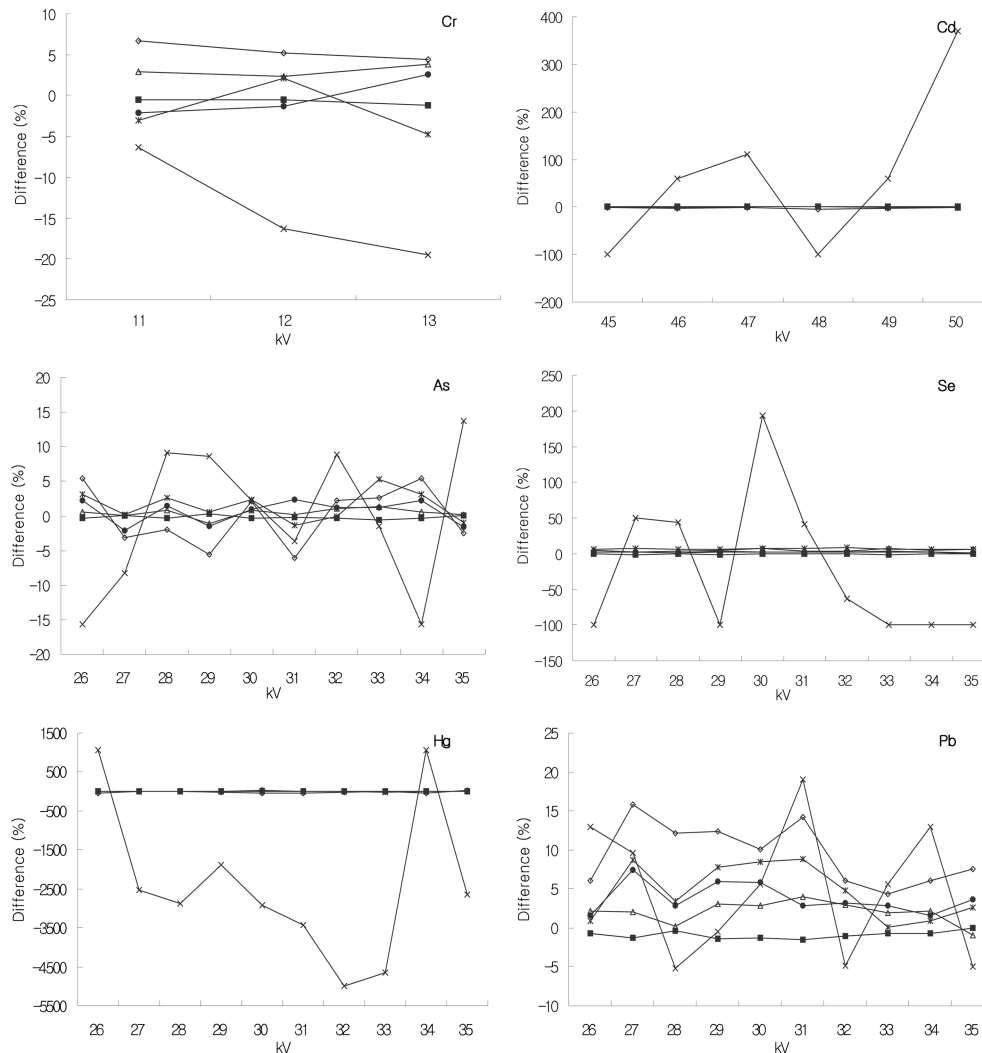


Fig. 1. The relation of concentration difference versus X-ray tube voltage for the analysis of heavy metals in soil CRMs by bench-top XRF. (×: JSAC-0461, ◇: JSAC-0462, *: JSAC-0463, ●: JSAC-0464, △: JSAC-0465, ■: JSAC-0466)

이 높은 인증표준물질 JSAC-0465, 0466은 100초 이상에서 D 백분율이 10% 이하로 큰 차이를 나타내지 않았다. 따라서 토양 시료의 경우 200초 이상의 측정 시간이 필요함을 알 수 있었다. 그러나 Hg는 각 인증표준물질에서 다른 원소들에 비해 1/10 정도의 낮은 함량으로 오염되어 있어 D 백분율이 상대적으로 큰 것으로 사료된다.

3.2. EM 법 및 FP 법에 의한 시료분석

본 연구에서 확립한 bench-top XRF의 최적 분석조건에서 각 금속원소의 인증표준물질을 측정하여 얻은

각 원소별 검량선 중 Cr의 검량선은 Fig. 3과 같다. 다른 중금속 원소의 검량선도 모두 좋은 직선성을 나타내며, 각 원소의 검량선 상관관계수 R^2 은 Cr= 0.9995, As=0.9999, Se=0.9999, Hg=0.9992, Pb=0.9996, Cd=0.9999로서 우수한 상관관계를 나타내고 있다. 본 검량선을 이용하여 분석한 측정값 즉, EM 법에 의한 토양시료 중의 각 원소의 측정값을 인증값과 함께 Table 3에 기록하고, FP 법 및 휴대용 XRF 법에 의한 측정값들과 상호 비교하였다. 토양 시료에는 6가지 원소들 외에 다른 원소들도 많이 포함되어 있으나 인증표준물질의 인증값과 비교하기 위해서 Cr, As, Se, Hg,

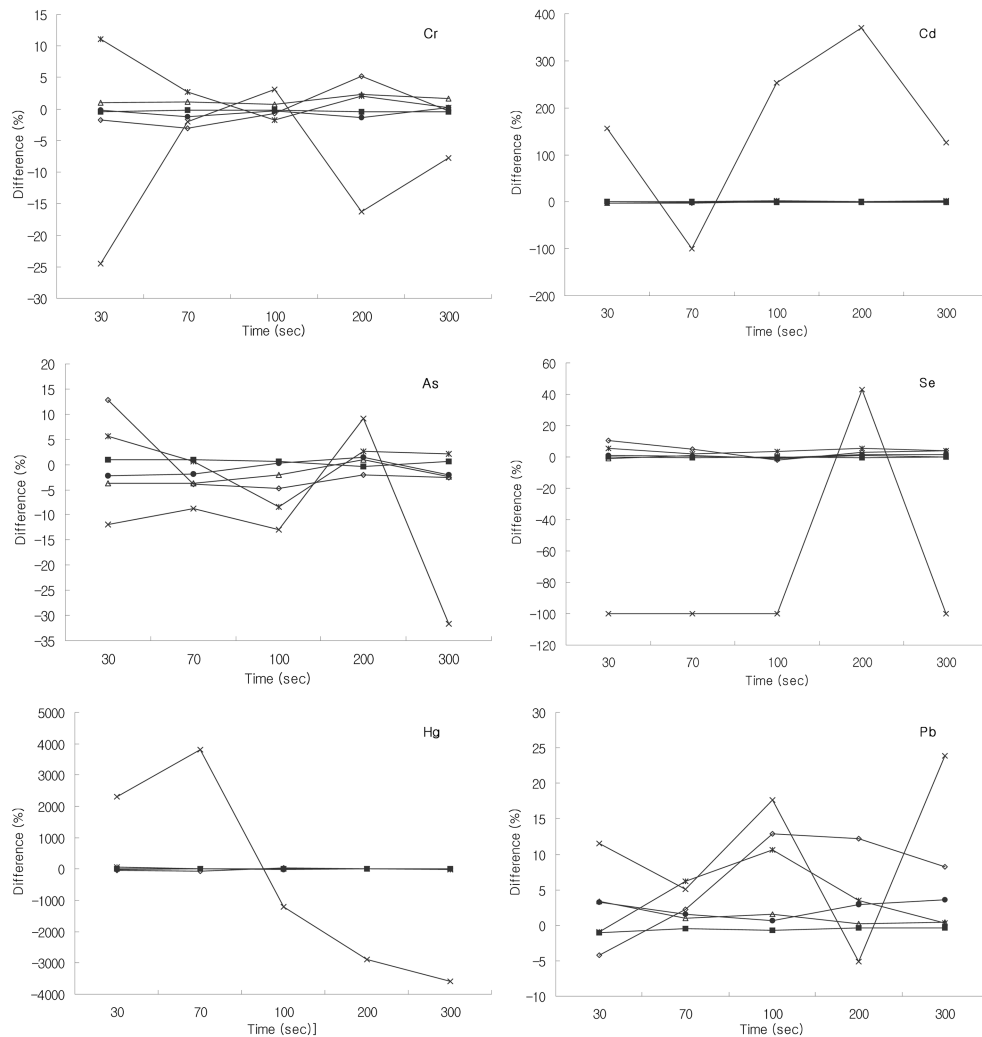


Fig. 2. The relation of concentration difference versus measurement time for the analysis of heavy metals in soil CRMs by bench-top XRF. (×: JSAC-0461, ◇: JSAC-0462, *: JSAC-0463, ●: JSAC-0464, △: JSAC-0465, ■: JSAC-0466)

Pb, Cd 등 6가지 원소에 대해서만 나타내었다. JSAC 시료는 매트릭스가 동일한 JSAC 인증표준물질로 작성된 검량선을 이용하기 때문에 6개 원소의 거의 모든 농도 범위에서 인증값에 근접한 측정값과 Hg를 제외한 5개 원소에서 3.8% 이하의 상대표준편차를 나타냈다. Blank 토양으로 구입한 CLN-3과 CLN-5 시료는 6개 원소의 함량이 극미량이어서 모든 X-선 형광분석기로 검출 및 분석하기에 적합하지 않았다. 다른 토양 시료는 대체적으로 인증값과 유사한 측정값 및 5% 이내의 상대표준편차를 나타냈으나, Cr, As, Hg 등의 경우 몇가지 시료에서 측정값과 상대표준편차가 좋지 않았다. 이는 같은 토양류의 시료임에도 불구하고 매

질 효과나 다른 간섭 현상 등에 의한 영향이라 사료된다.

ED-XRF의 FP 법으로 측정된 데이터는 Na부터 U까지 검출된 원소들의 전체 함량을 100%로 정규화시킨 값이다. 그러나 실제 토양은 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , CaO 등으로 이루어져 있으며, 이 외에 다른 원소들이 있더라도 산소와 결합한 형태로 존재한다. 따라서 EDS로 분석한 토양시료의 원소분석 결과를 참고하여 측정된 데이터에 O의 함량을 임의로 넣어주고 각 원소들의 함량을 보정, 계산하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 FP 법에 의한 각 시료 중의 금속원소의 측정값들은 EM 법 및 휴대용 XRF 법의 측

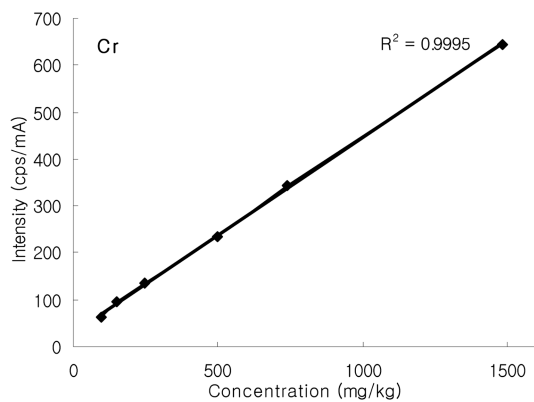


Fig. 3. Calibration curve for the analysis of Cr in soil samples.

정값과 유사한 경향을 나타내나 상대표준편차가 10% 전후로 큼을 알 수 있다. 또한 특정 시료의 경우 특정 원소의 농도 측정값과 인증값이 큰 차이를 보였다.

3.3. 휴대용 XRF의 최적 분석조건 및 시료분석

본 연구에 사용된 휴대용 XRF 장비에는 soil, plastic 및 alloy 모드가 설치되어 있으며, 필요에 따라 모드를 선택하고 측정 시간을 조절하여 사용하는 것 이외에 필터, 전압, 전류 등 다른 조건은 분석 원소에 따라 자동으로 조절 된다. Soil 모드에서 측정 가능한 원소는 S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, W, Hg, Pb, Th, U의 총 32 원소이다. Soil 모드는 main, low, high 등 3개의 필터를 15초 간격으로

Table 3. Comparison of heavy metal analysis in soil samples

Samples	Elements	Certified value (mg/kg)	Empirical method		FP method		Portalbe XRF	
			(mg/kg)	RSD(%)	(mg/kg)	RSD(%)	(mg/kg)	RSD(%)
JSAC 0461	Cr	97	100	3.3	98	5.7	127	11.7
	As	22	23	16.7	22	7.0	27	19.2
	Se	0.4	ND	-	ND	-	ND	-
	Cd	0.3	ND	-	ND	-	ND	-
	Hg	0.1	ND	-	ND	-	ND	-
	Pb	24	24	13.3	26	11.0	32	16.0
JSAC 0462	Cr	150	156	3.8	154	4.3	205	8.9
	As	72	74	1.5	60	8.0	84	9.2
	Se	72	74	1.0	70	2.1	87	3.4
	Cd	74	70	2.8	48	20.9	41	16.4
	Hg	7.3	6	32.4	6	14.6	ND	-
	Pb	74	75	3.0	87	6.1	89	9.6
JSAC 0463	Cr	244	253	1.1	228	4.6	289	9.4
	As	138	143	1.6	114	8.1	156	4.1
	Se	142	149	1.1	142	0.8	164	2.9
	Cd	147	145	2.0	102	16.9	99	9.6
	Hg	15	15	15.1	13	23.2	16	14.2
	Pb	152	149	1.7	180	7.5	162	9.3
JSAC 0464	Cr	499	503	1.3	463	3.2	576	2.0
	As	271	285	1.2	217	9.6	300	6.4
	Se	292	300	0.6	286	1.5	323	2.3
	Cd	301	290	1.1	210	16.6	214	2.8
	Hg	29	26	5.7	28	6.3	17	13.9
	Pb	303	298	1.8	370	8.0	320	5.1
JSAC 0465	Cr	738	754	0.8	670	4.1	819	5.2
	As	550	560	0.8	425	11.5	606	1.6
	Se	587	593	0.3	565	1.7	658	2.1
	Cd	607	581	0.8	430	15.9	463	1.6
	Hg	58	56	6.4	54	11.8	29	13.1
	Pb	612	590	1.4	737	7.1	656	1.4

Table 3. Comparison of heavy metal analysis in soil samples

Samples	Elements	Certified value (mg/kg)	Empirical method		FP method		Portalbe XRF	
			(mg/kg)	RSD(%)	(mg/kg)	RSD(%)	(mg/kg)	RSD(%)
JSAC 0466	Cr	1483	1449	0.8	1320	4.8	1640	3.9
	As	1093	1113	1.2	848	11.2	1212	1.9
	Se	1175	1161	0.4	1124	1.9	1304	0.6
	Cd	1199	1166	0.8	895	13.1	980	1.7
	Hg	114	105	3.3	107	8.2	56	8.5
	Pb	1214	1141	1.5	1440	6.7	1270	1.6
CLN-3	Cr	9.0	7	64.2	16	23.1	81	17.9
	As	2.0	2	64.7	4	37.0	ND	-
	Se	0.3	ND	-	ND	-	ND	-
	Cd	0.5	ND	-	ND	-	13	9.6
	Hg	0.3	4	30.0	ND	-	ND	-
	Pb	17	20	6.3	21	12.4	21	19.4
CLN-5	Cr	ND	198	1.8	193	1.3	479	5.2
	As	ND	ND	-	ND	-	ND	-
	Se	ND	ND	-	ND	-	ND	-
	Cd	ND	ND	-	ND	-	ND	-
	Hg	ND	ND	-	ND	-	ND	-
	Pb	ND	48	1.9	41	4.6	38	14.4
Soil-025	Cr	441	569	1.0	752	17.5	1214	4.4
	As	339	244	5.6	179	36.5	387	7.1
	Se	518	600	0.1	568	9.2	538	1.1
	Cd	369	559	1.0	383	8.2	452	2.9
	Hg	99	113	1.9	105	9.6	48	13.4
	Pb	1447	1741	0.8	2051	14.0	1514	1.7
Soil-027	Cr	27	25	10.1	60	21.0	152	12.7
	As	12	4	63.5	6	50.7	21	18.5
	Se	14	22	4.6	17	7.1	20	11.0
	Cd	12	24	4.4	14	5.9	29	13.7
	Hg	3.8	7	29.3	ND	-	ND	-
	Pb	52	93	2.3	83	14.3	66	10.5
Soil-040	Cr	268	395	1.6	397	12.8	766	5.5
	As	265	318	1.8	254	4.4	352	1.4
	Se	155	208	1.0	172	4.7	197	3.3
	Cd	281	455	1.1	267	2.5	349	1.8
	Hg	14	8	26.4	75	31.5	50	7.7
	Pb	182	286	1.1	285	14.5	249	5.6
Soil-044	Cr	84	2	100.2	118	10.9	107	13.6
	As	57	78	34.5	116	35.8	55	14.5
	Se	81	54	1.3	76	3.1	69	2.3
	Cd	63	78	1.8	78	7.3	82	10.0
	Hg	9.4	5	0.0	ND	-	18	0.2
	Pb	68	79	1.7	126	18.6	72	8.4
Soil-051	Cr	246	430	0.9	379	13.4	796	3.3
	As	23	9	56.1	16	21.0	32	19.1
	Se	165	241	0.6	167	0.8	184	3.3
	Cd	42	79	1.5	39	3.0	50	4.9
	Hg	30	16	12.1	31	14.5	22	25.1
	Pb	44	88	5.4	73	16.1	62	11.5

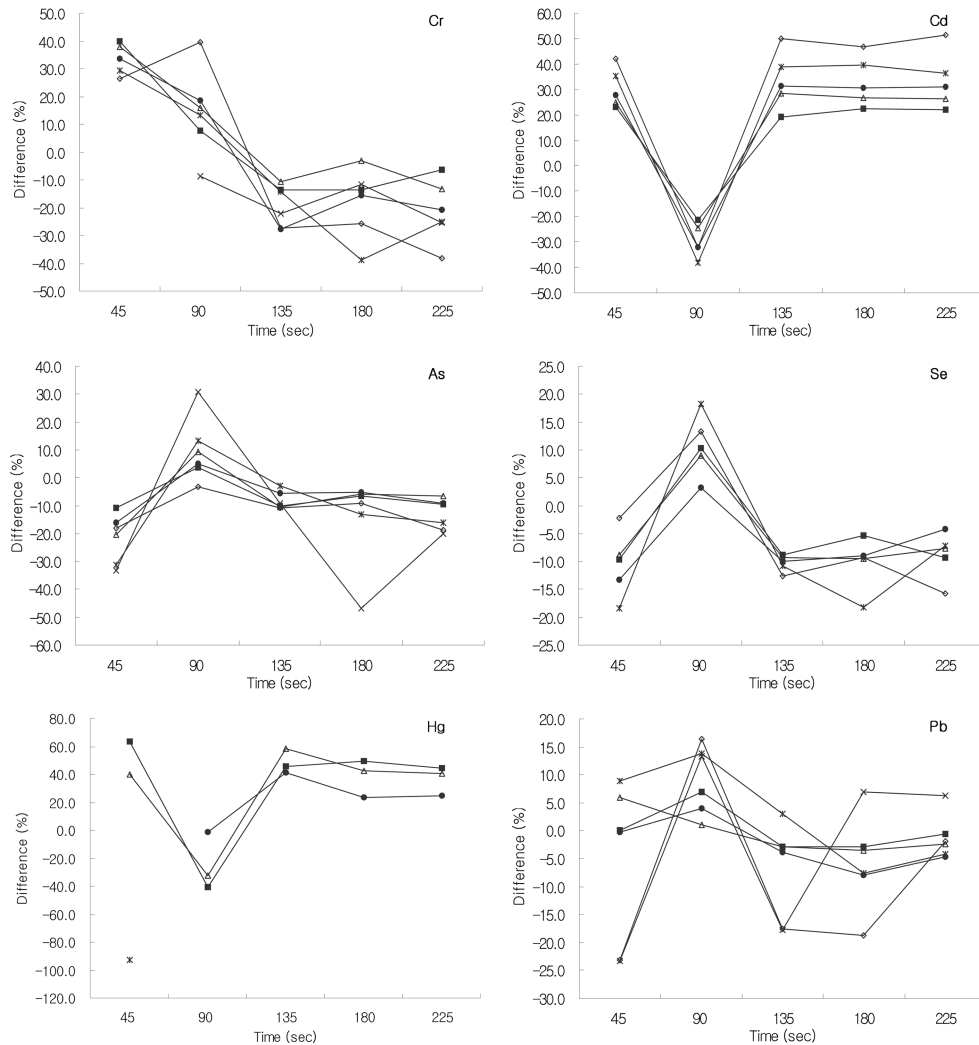


Fig. 4. The relation of concentration difference versus measurement time for the analysis of heavy metals in soil CRMs by field-portable XRF. (×: JSAC-0461, ◇: JSAC-0462, *: JSAC-0463, ●: JSAC-0464, △: JSAC-0465, ■: JSAC-0466)

자동으로 바뀌면서 45초간 측정 되므로 측정시간을 45초, 90초, 135초, 180초, 225초 등으로 변화시켜가면서 측정하여 최적의 분석조건을 정립하였다. 측정 시간에 따른 각 원소의 농도별 D 백분율은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 인증표준물질 JSAC-0461을 제외하면 시간에 따라 감소하다가 135초 이상에서 일정해 짐을 알 수 있다. Hg 및 Cd의 경우 역시 135초 이상에서 D 백분율은 비슷하나, 측정값이 상대적으로 높아 인증값과 차이가 많이 나고 있다.

따라서 휴대용 XRF의 시료 측정시간을 135초로 설정하고 토양시료 중의 금속원소들을 측정하였으며, 측정된 32종의 원소들 중 Cr, As, Se, Hg, Pb, Cd 등 6

종의 원소만을 분석하여 bench-top의 EM 법 및 FP 법과 비교하고자 Table 3에 나타내었다. 휴대용 XRF에 의한 각 원소의 측정값은 EM 법에 의한 측정값 및 상대표준편차와 전체적으로 유사함을 알 수 있으나, Cr 측정값이 상당히 높게 나타나므로 실제 토양을 휴대용 XRF로 분석 할 경우에는 이를 고려하여야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서 정립한 XRF의 최적 분석조건에서 측정한 13종의 토양 시료에서 Cr, As, Se, Hg, Pb, Cd

등 6종의 유해금속 원소의 함량은 bench-top ED-XRF의 EM 방법 및 휴대용 XRF의 soil 모드에 의한 방법이 유사한 결과를 나타냈으나, bench-top ED-XRF의 FP 방법은 측정값과 인증값이 약간 차이가 있는 결과를 보여 주므로 특히, 시료에 대한 매트릭스 등의 정보를 고려하여야 한다. 각 원소의 농도 인증값이 20 ppm 이하인 시료의 경우 3가지 분석방법 모두 측정값의 상대표준편차가 상당히 높음을 알 수 있다. 특히, 표준물질을 사용하지 않았음에도 휴대용 XRF의 soil 모드는 토양에 대한 여러가지 함수를 적용한 알고리즘을 이용하여 토양 인증표준물질의 인증값과 유사한 측정값을 얻은 것으로 사료된다. 따라서 국산 휴대용 형광분석기의 개발이라는 본 사업의 최종 목표를 달성하기 위해서는 앞으로 알고리즘에 대한 이해 및 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 환경부에서 시행하는 차세대 핵심기술 개발사업(102-082-063)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. Sferckeman, A. Gomez and H. Ciesielski, *Sci. Total Environ.*, **178**, 63-69(1996).
2. D. Gupta, J. M. Chatterjee, R. Ghosh, A. K. Mitra, S. Roy and M. Sarkar, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **274**, 389-395(2007).
3. M. O. Stallard, S. E. Apitz and C. A. Dooley, *Mar. Pollut. Bull.*, **31**, 297-305(1995).
4. F. L. Melquiades and C. R. Appoloni, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **262**, 533-541(2004).
5. M. Bounakhla, K. Embarch, F. Zahry, E. Bilal and P. Kump, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **275**, 467-478(2008).
6. C. Vanhoof, V. Corthouts and K. Tirez, *J. Environ. Monit.*, **6**, 344-350(2004).
7. S. J. Goldstein, A. K. Slemmons and H. E. Canavan, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2318-2321(1996).
8. D. J. Kalnickya and R. Singhvi, *J. Hazard. Mater.*, **83**, 93-122(2001).
9. J. Enzweiler and M. A. Vendemiatto, *Geostandards and Geoanalytical Research*, **28**, 103-112(2004).
10. V. Ya. Borkhodoev, *X-ray Spectrom.*, **31**, 209-218(2002).
11. EPA, "EPA Method 6200", 2007.