

# 토양 시료 중 Atomic Absorption Spectrometry (AAS) 및 Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)를 이용한 총 크롬 분석방법 비교

이홍길 · 김지인 · 변윤주 · 김현구 · 윤정기\*

국립환경과학원 토양지하수연구과

## Comparison of analytical methods for quantifying total chromium in soil using Atomic Absorption Spectrometer (AAS) and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)

Hong-gil Lee · Ji-in Kim · Yoonjoo Byun · Hyunkoo Kim · Jeong Ki Yoon\*

Soil and Groundwater Research Division, National Institute of Environmental Research

### ABSTRACT

The accuracy of analytical results in response to the use of different additives (NH<sub>4</sub>Cl, KCl, LaCl<sub>3</sub>) and oxidant gases was evaluated and compared by using Atomic Absorption Spectrometry (AAS). Identification of spectroscopic interferences and possible improvements in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) analysis were also discussed. The average accuracies of total chromium using Certified Reference Materials (CRMs) were found to be 72.1~94.2% in air/acetylene flame condition by AAS, and they were improved to 100.5~110.5% when the oxidants was changed to nitrous oxide rather than adding the additives. The field samples showed similar trends to CRMs, but chromium concentrations were highly variable depending on analytical conditions. The average accuracies using CRMs were estimated to be 89.3~166.1% by ICP-AES, and improved to below 121.7% after eliminating iron interference. Field samples with low chromium and high iron concentration were measured to be >30% lower in total chromium concentrations by ICP-AES than AAS in nitrous oxide/acetylene flame. Total chromium concentrations in soil could be analyzed with better accuracy under nitrous oxide/acetylene flame by AAS because it was more effective to increase the temperature of the flame than to eliminate the chemical interference for maximizing atomization of chromium. When using ICP-AES, interference substances, total chromium levels, and analytical conditions should be also considered.

**Key words :** Soil, Chromium, FAAS, ICP-AES, Interferences

### 1. 서 론

크롬은 토양, 물, 생물체 등 다양한 자연환경에서 3가크롬과 6가크롬의 두 가지 산화상태로 존재한다. 3가크롬은 인체에 필수 미량원소로 탄수화물, 지질 및 단백질 신진대사의 조절에 작용한다(Vonderheide et al., 2004; WHO, 2009). 반면 6가크롬은 산화전위가 높고 생체막을 투과할 수 있기 때문에 매우 독성이 높으며, 국제암연구소(IARC)에서는 1급 발암물질로 분류하고 있다(Sugiyama, 1991;

IARC, 1990). 크롬은 지각 중에 존재하는 물질로 자연현상과 인위적 활동에 의해 토양에 존재하게 된다. 크롬의 주요 인위적 오염원에는 철강 및 합금 생산 산업, 크롬도금 및 가죽 가공 공장 등이 있다(Jain and Garg, 2008).

우리나라는 6가크롬만 관리하고 있으나, 국외에서는 두 크롬종(chromium species)의 상이한 생태독성학적 특성을 고려하여 6가크롬과 크롬(3가크롬+6가크롬)을 구분하여 관리하고 있다. 우리나라에서도 크롬항목의 추가관리 필요성이 증가함에 따라 공정시험기준 개발, 국내 배경농도

\*Corresponding author : jkyun@korea.kr

Received : 2017. 11. 3 Reviewed : 2017. 11. 22 Accepted : 2017. 11. 29

Discussion until : 2018. 2. 28

조사 및 기준설정 등의 연구가 추진되어 왔다.

토양 중 총크롬분석에는 토양성분에 대한 간섭영향이 ICP-AES에 비해 적은 불꽃 원자흡수분광광도계(Flame Atomic Absorption Spectrometry, FAAS)가 널리 이용되고 있다. 화학적 불꽃에는 주로 공기/아세틸렌가스(Air/Acetylene, Air/Ac, 온도 2,300°C)을 사용하나, 원소에 따라 아산화질소/아세틸렌 불꽃(Nitrous oxide/Acetylene, N<sub>2</sub>O/Ac, 온도 2,815°C) 중에서 안정한 화합물을 생성하는 원소의 측정에는 고온을 얻을 수 있는 N<sub>2</sub>O/Ac 불꽃을 사용하며, 총크롬의 경우 두 불꽃을 모두 이용할 수 있는 원소로 알려져 있다. Air/Ac 불꽃을 이용한 FAAS 총크롬 분석은 토양의 다량원소로 인하여 화학적 간섭이 발생할 수 있다. 화학적 간섭을 줄이는 방법으로 첨가제를 이용할 수 있는데, 첨가제에는 방해물질과 우선적으로 반응하여 분석물질과 작용하는 것을 막는 releasing agent를 사용하는 법과 분석물질과 안정한 화합물을 합성하여 분석물질을 보호하는 protective agent가 있다. 총크롬 분석 시 NH<sub>4</sub>Cl은 철 농도가 높아 간섭을 받을 경우 용액 중 총크롬을 휘발점이 낮은 화합물(Chromium chloride, 1300°C)로 전환시켜 원자화를 용이하게 하며, KCl은 총크롬의 원자화에 필요한 불꽃의 에너지를 알칼리 금속이 먼저 이온화되면서 뺏어가는 현상을 억제하여 간섭을 줄이는 것으로 알려져 있다. LaCl<sub>3</sub>은 마그네슘 정량 시 방해물질과 안정한 음이온성 산화물(oxyanions)을 형성하여 간섭을 제거하는 것으로 알려져 있으며, ISO 11047에서는

총크롬 분석 시에도 이 releasing agent를 사용하도록 하고 있다(Lim, 1993). 유도결합플라즈마-원자발광분광계(Inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometry, ICP-AES)는 여러 원소를 동시에 분석할 수 있으며 직선영역이 넓어 국내·외 분석기관에서 널리 사용하는 장비이나, 토양시료를 분석할 경우 추출과정에서 다량의 산을 사용하여야 하고 철, 알루미늄, 마그네슘 등 고농도 지각 물질에 의한 간섭영향을 받을 수 있다(UK Environment Agency, 2006; USEPA, 2007).

본 연구에서는 AAS를 이용하여 공기/아세틸렌의 조건에서 3가지 종류의 첨가제(NH<sub>4</sub>Cl, KCl, LaCl<sub>3</sub>)에 따른 토양 중 총크롬 농도와 첨가제 없이 산화기체를 아산화질소로 불꽃온도를 높인 경우의 농도를 비교하여 총크롬 분석의 정확도 향상방안을 검토하였다. 또한 ICP-AES를 이용할 경우 발생하는 분광학적 간섭을 검토하여 적용성을 평가하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 시약 및 토양시료

#### 2.1.1. 시약

왕수추출에 사용한 질산 및 염산은 유해금속측정용(Wako, Japan)을 사용하였으며, AAS 분석 시 화학적 간섭 제거 영향을 알아보기 위해 사용한 첨가제는 모두 특급(Guaranteed Reagent)시약으로 NH<sub>4</sub>Cl(Wako 017-02995,

**Table 1.** Concentrations of metals in soils

	Fe (g·kg <sup>-1</sup> )	Al (g·kg <sup>-1</sup> )	Ca (g·kg <sup>-1</sup> )	Mg (g·kg <sup>-1</sup> )	K (g·kg <sup>-1</sup> )	Na (mg·kg <sup>-1</sup> )
CRMs						
CRM026	21.5±0.5	11.8±0.3	6.4±0.1	2.7±0.0	2.3±0.1	75.9±2.2
CRM030	11.7±0.4	3.4±0.1	13.8±0.2	2.4±0.0	1.0±0.0	801.0±11.5
CRM051	6.3±0.2	6.1±0.3	8.1±0.3	1.5±0.0	6.1±0.1	656.4±12.6
SQC001	11.8±0.2	6.3±0.3	4.1±0.1	1.7±0.0	2.4±0.1	743.1±13.8
BAM-U110	24.0±0.4	13.7±0.2	40.8±0.1	7.0±0.1	3.7±0.1	684.7±27.5
Field samples						
S1	20.9±0.2	15.2±0.7	1.1±0.0	4.0±0.0	2.0±0.0	100.2±2.5
S2	14.6±0.3	15.3±0.6	10.8±0.2	2.7±0.1	2.0±0.0	302.2±2.6
S3	24.0±0.1	19.3±0.3	3.9±0.0	4.8±0.0	3.5±0.0	73.0±2.2
S4	21.0±0.1	16.7±0.1	8.9±0.1	3.6±0.0	2.2±0.0	75.6±0.4
S5	38.6±0.2	23.0±0.1	5.6±0.0	6.2±0.0	6.3±0.0	475.3±7.0
S6	34.5±0.6	20.6±0.3	1.9±0.0	4.7±0.1	3.6±0.1	108.5±2.5
S7	37.5±1.1	18.3±1.1	3.1±0.1	6.0±0.2	3.2±0.1	134.5±4.0
S8	28.4±0.8	2.6±1.0	1.8±0.0	12.2±0.3	1.7±0.1	145.6±8.9
S9	22.5±0.3	16.4±0.3	0.8±0.0	8.0±0.1	0.6±0.0	101.4±3.5
S10	40.5±0.8	37.4±1.5	2.5±0.0	13.7±0.2	10.0±0.2	198.9±8.6

Japan), KCl(Yakuri 28514, Japan),  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Merck 1.12219.0100, USA)을 사용하였다.

### 2.1.2. 인증표준물질(Certified Reference Materials, CRMs) 및 현장시료

CRMs은 다양한 농도의 총크롬 및 지각원소를 함유하며 왕수추출 또는 동등한 추출법의 인증 값이 있는 5종의 토양(BAM-U110, Germany), (CRM026, Lot No. BE026, USA), (CRM030, Lot No. JC030, USA), (CRM051, Lot No. 016485, USA), (SQC001, Lot No. 012193, USA)]을 사용하였다. 현장시료(토양)는 총크롬의 농도수준을 고려하여 10개 시료를 토양오염공정시험기준에 따라 채취 및 조제하여 분석용 시료로 하였다(Table 1).

## 2.2. 분석방법

### 2.2.1. 토양 전처리

토양 3 g을 250 mL 반응용기에 옮긴 후 왕수(염산:질산=3:1)를 가하여 토양오염공정시험기준에 따라 시험바탕용액(Reagent Blank) 및 시료를 3반복으로 추출하였다. 반응이 끝난 추출액은 방냉 후 Whatman No. 40 여과지로 여과한 후 최종부피가 100 mL가 되도록 0.5 M 질산으로 정용한 것을 분석용액으로 하였다.

### 2.2.2. 기기분석

토양 전처리 용액의 분석은 첨가제 유무, 산화기체의 종류를 달리하여 AAS(Agilent AA280FS, USA)로 각각 분석하였다. 첨가제는 Air/Ac 불꽃 조건하에서만 적용되었으며,  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $95 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ ,  $37 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{LaCl}_3$  (La의 농도로써)을 분석용액 부피의 10%, 2%, 10%에 해당하는 양만큼 넣은 후 분석하였다(Zembyrova et al., 2003, EPA 7000B, 2007, ISO 11047, 1998). 산화기체는 화학적 불꽃 온도를 고려하여 Air와  $\text{N}_2\text{O}$ 를 사용하였

다. 총크롬을 분석할 수 있는 파장은 국제표준별로 상이하나 본 연구에서는 ICP-AES(Perkin Elmer Optima 8300, USA)의 측정파장으로 267.716 nm, 205.560 nm, 283.563 nm를 선택하여 분석하였다(ISO 22036, 2008, EPA 6010C, 2007).

## 2.3. 분석 정도관리(Quality Assurance/Quality Control, QA/QC)

분석의 정도관리는 총크롬을 첨가하여 조제한 용액을 7반복 측정된 결과로부터 얻었으며, AAS의 경우 정확도 및 정밀도는 각각 96.9~124.7%, 0.1~3.5%, ICP-AES의 경우 정확도 및 정밀도는 102.7~105.8%, 0.1~0.3%로 평가되었다(Table 2).

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. AAS를 이용한 분석결과 평가

#### 3.1.1. 첨가제에 따른 정확도 비교

첨가제 없이 Air/Ac 불꽃 조건에서 분석한 5개 CRM의 평균 정확도는 72.5~95.2%로 토양오염공정시험기준의 정도관리 목표(70~130%)를 만족하는 것으로 나타났으나 일부 CRM에서 과소평가되는 경향이 있었다.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 을 첨가제로 사용하였을 때는 평균 정확도가 79.9~95.3%로 다소 향상되었으며 철농도가 높은 CRM026과 BAM-U110에서 가장 효과가 좋은 것으로 평가되었다. KCl을 첨가한 경우에는 평균 정확도가 82.5~91.0%이었으며 Na, K와 같은 알칼리금속함량이 가장 높은 CRM026에서 가장 효과가 좋은 것으로 나타났다. 한편,  $\text{LaCl}_3$ 을 첨가한 경우에는 평균 정확도가 54.1~64.7 %로 모든 CRM에서 정확도가 오히려 낮아졌으며 공정시험기준의 정도관리 목표를 만족하지 못하는 수준인 것으로 평가되었다(Fig. 1).

현장시료에서는 첨가제 없이 분석한 결과와 비교하여

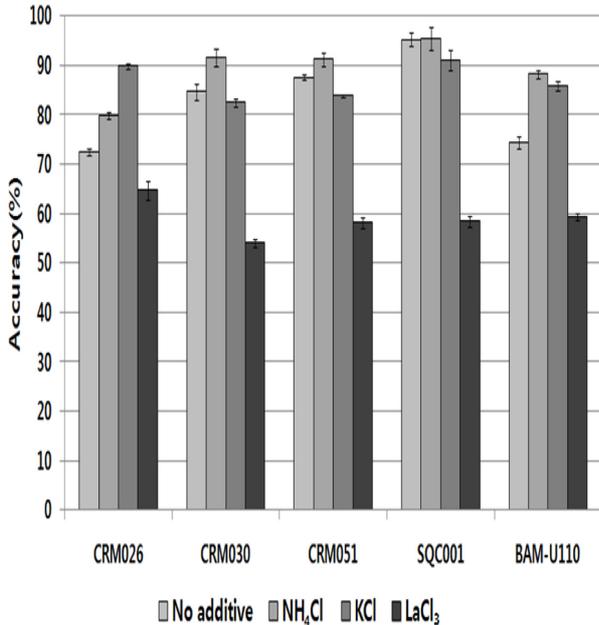
**Table 2.** Results of quality assurance and quality control

	AAS					ICP-AES		
	Air/Ac				$\text{N}_2\text{O}$ /Ac	Wavelength (nm)		
	No additive	$\text{NH}_4\text{Cl}$	KCl	$\text{LaCl}_3$		267.716	205.560	283.563
Linearity ( $r^2$ )	0.9992	0.9994	0.9998	0.9999	1.0000	0.9999	0.9999	0.9998
Average (n=7, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	3.233	3.303	3.390	4.157	3.267	1.712	1.722	1.763
Standard deviation	0.097	0.115	0.023	0.034	0.056	0.005	0.005	0.008
accuracy (%)	96.9	99.1	101.7	124.7	98.0	102.7	103.3	105.8
Precision (%)	3.0	3.5	0.7	0.8	1.7	0.1	0.3	0.2
MDL ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	0.304	0.360	0.073	0.108	0.177	0.016	0.017	0.025
LOQ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	0.967	1.147	0.233	0.343	0.563	0.051	0.054	0.080

**Table 3.** Total chromium mean concentrations in soil samples according to additives (NH<sub>4</sub>Cl, KCl, LaCl<sub>3</sub>) under air/acetylene flame condition using AAS

	Total chromium concentration (mg·kg <sup>-1</sup> )			
	Without additive (mg·kg <sup>-1</sup> )	With additives		
		NH <sub>4</sub> Cl (mg·kg <sup>-1</sup> )	KCl (mg·kg <sup>-1</sup> )	LaCl <sub>3</sub> (mg·kg <sup>-1</sup> )
S-1	2.8±0.1	3.3±0.2	5.7±0.0	3.6±0.1
S-2	6.1±0.1	8.3±0.0	5.6±0.2	5.3±0.1
S-3	9.0±0.2	9.1±0.2	9.6±0.2	9.0±0.2
S-4	10.4±0.1	12.3±0.1	12.7±0.1	10.5±0.1
S-5	29.2±0.2	32.5±0.2	32.4±0.2	20.0±0.1
S-6	26.1±0.2	31.7±0.6	31.7±0.1	17.9±0.3
S-7	35.3±0.4	41.9±0.7	42.0±0.3	27.9±0.9
S-8	48.8±0.4	59.9±0.4	59.5±0.5	40.2±0.3
S-9	71.8±0.5	73.8±1.0	63.3±0.6	44.1±0.7
S-10	76.4±0.5	84.1±0.3	100.7±1.6	52.5±1.2

Values were reported as mean of 3 replicates±standard deviation



**Fig. 1.** Accuracies according to additives (NH<sub>4</sub>Cl, KCl, LaCl<sub>3</sub>) under air/acetylene flame condition using CRMs.

NH<sub>4</sub>Cl을 첨가한 경우 1.2~35.7% 총크롬농도가 증가하는 경향을 보였으나 철농도 수준에 따른 증감효과는 나타나지 않았다. KCl을 첨가할 경우 대부분 첨가제 중 가장 높은 증가효과를 보였으며, Na와 K농도가 가장 높은 시료(S10)에서 총크롬농도가 가장 크게 증가한 반면, Na와 K농도가 가장 낮은 시료(S8)에서는 오히려 총크롬농도가 감소하였다. LaCl<sub>3</sub>을 첨가한 경우는 CRM 분석결과와 마찬가지로 다른 첨가제에 비해 분석농도 증가정도가 낮거나 오히려 총크롬농도가 낮아지는 것으로 평가되었다. 이

**Table 4.** Total chromium concentrations in soil samples using different oxidants; (A) Air, (B) Nitrous oxide

	Total chromium concentration (mg·kg <sup>-1</sup> )	
	(A) Air/Ac	(B) N <sub>2</sub> O/Ac
S-1	2.8±0.1	7.7±0.1
S-2	6.1±0.1	10.8±0.5
S-3	9.0±0.2	13.6±0.3
S-4	10.4±0.1	17.4±0.8
S-5	29.2±0.2	48.6±0.3
S-6	26.1±0.2	52.4±0.2
S-7	35.3±0.4	55.8±1.1
S-8	48.8±0.4	81.9±1.7
S-9	71.8±0.5	127.9±0.5
S-10	76.4±0.5	152.0±0.5

와 같이 Air/Ac 불꽃으로 총크롬을 분석할 때는 첨가제가 반드시 총크롬의 분석농도 향상에 기여하지는 않으며 크롬의 농도범위 및 토양특성에 따라 정확도의 향상 정도 및 효과가 다르게 나타날 수 있음을 확인하였다(Table 3).

### 3.1.2. 산화기체에 따른 정확도 비교

산화기체를 N<sub>2</sub>O로 사용한 경우에는 CRM에 대한 평균 정확도(%)는 CRM026 100.5±5.1, CRM030 110.5±2.2, CRM051 101.0±1.4, SQC001 105.3±0.7, BAM-U110 101.8±1.1으로 첨가제 보다 더 좋은 정확도 개선 효과를 나타냈다. 현장시료 역시 산화기체를 공기로 하였을 경우의 총크롬 농도와 비교하여 N<sub>2</sub>O를 산화기체로 사용했을 때 평균 분석농도가 1.5~2.7배 증가하였으며 CRM에서의 결과보다 증가폭이 훨씬 크게 나타나 실제시료에서는 산

화기체에 따른 분석결과의 차이가 매우 큰 것으로 평가되었다(Table 4). 산화물이나 내화성 탄화물(Refractory carbides) 등의 안정한 화합물에 결합된 총크롬은 AAS 분석 시 불꽃의 온도가 충분하지 않을 경우 원자화가 충분히 이루어지지 않아 정확도가 낮아질 수 있으며(Shirdam et al., 2008), 산화기체로  $N_2O$ 를 사용하는 경우 총크롬의 원자화가 충분히 이루어질 수 있으므로 가장 좋은 정확도를 유지하면서 분석이 가능하다고 판단하였다.

### 3.2. ICP-AES 적용성 평가

#### 3.2.1. 분광학적 간섭 평가

토양 중 총크롬을 ICP-AES로 정량하는 경우 간섭을 일으킬 수 있는 원소에는 철, 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 나트륨, 칼륨 등이 있다. 원소별 간섭영향을 알아보기 위하여 6개의 물질을 각각  $1,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 의 농도로 spiking 한 표준용액을 총크롬분석용 파장인 267.716, 205.560, 283.563 nm에서 측정된 결과 철에 의한 부분 겹침(Partial overlap)이 가장 큰 영향으로 확인되었다(Fig. 2). 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 나트륨, 칼륨의 경우 background shift 간섭이 발생하는 것으로 알려져 있으나  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  농도로 조제하여 각 파장별로 분석한 결과 모두 검출한계 이하로 측정되어 무시할 수준의 영향인 것으로 평가되었다.

철의 간섭영향으로 총크롬의 농도는 정량적으로 증가하였으며, 분석액 중의 총크롬농도(y)는 분석액 중 철의 농도(x)와 선형관계를 가지고 있는 것으로 평가되었다. 각 파장별 관계식은 267.716 nm에서  $y = 0.0004x - 0.0225$  ( $r^2 = 0.9990$ ), 205.560 nm에서  $y = 0.0004x - 0.022$  ( $r^2 = 0.9994$ ), 283.563 nm에서  $y = 0.0013x - 0.0426$  ( $r^2 = 0.9984$ )이었다. 파장별로 철의 간섭을 보정할 경우 267.716 및 205.560

nm에서는 평균 정확도의 차이가 0~5%에 불과하였으나 283.563 nm에서는 0~50.8%까지 차이가 발생하는 것으로 평가되어 총크롬 정량 시 파장에 따라 철에 의한 분광학적 간섭에 대한 적절한 보정이 필요할 수 있다고 판단되었다(Fig. 3).

#### 3.2.2. 파장별 분석결과 평가

총크롬의 측정 파장으로 선택한 267.716, 205.560, 283.563 nm에서 CRM 5종에 대한 평균 정확도는 각각 89.3~105.6%, 90.5~99.3%, 92.8~166.1%로 평가되었다. 283.563 nm에서의 평균 정확도는 철의 간섭영향을 보정할 경우 92.8~121.7%로 향상되어 토양오염공정시험기준의 정확도 목표 범위를 만족하였다(Fig. 3).

현장시료 중 크롬농도는  $N_2O$ 를 산화기체로 사용한 AAS의 분석결과 대비 267.716 nm에서는 68.2~93.0%, 205.560 nm에서는 60.6~96.8% 수준으로 평가되어 CRM에 비하여 더 큰 차이를 나타내었다. 특히, 총크롬의 농도가  $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  미만이며 철/총크롬의 농도 비가 1000 이상인 시료(S1~S4)에서 ICP-AES 분석결과는 AAS( $N_2O/Ac$  불꽃조건) 분석결과와 30% 이상 크게 차이가 나는 것으로 평가되어 저농도 총크롬 분석 시 유의하여야 할 것으로 판단되었다. 283.563 nm에서 측정된 총크롬농도는 AAS( $N_2O/Ac$  불꽃조건) 분석결과보다 모든 시료에서 높게 평가되었으며 최대 3배까지 차이가 났다. 283.563 nm에서의 분석결과는 철의 간섭영향을 보정할 경우 AAS( $N_2O/Ac$  불꽃조건) 분석결과와의 차이가 30% 이내인 것으로 나타났으며(S5~S10),  $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  미만의 총크롬을 함유한 시료의 경우 보정 후 농도가 AAS( $N_2O/Ac$  불꽃조건)의 50% 미만 수준으로 평가되어 적절한 보정이 어려운 것으로 판단되었다(Table 5). ICP-AES를 이용하여

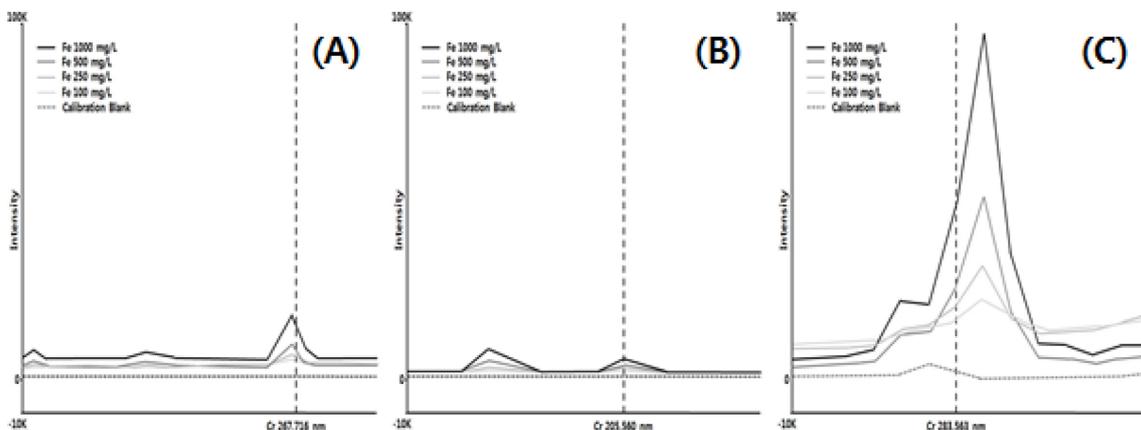
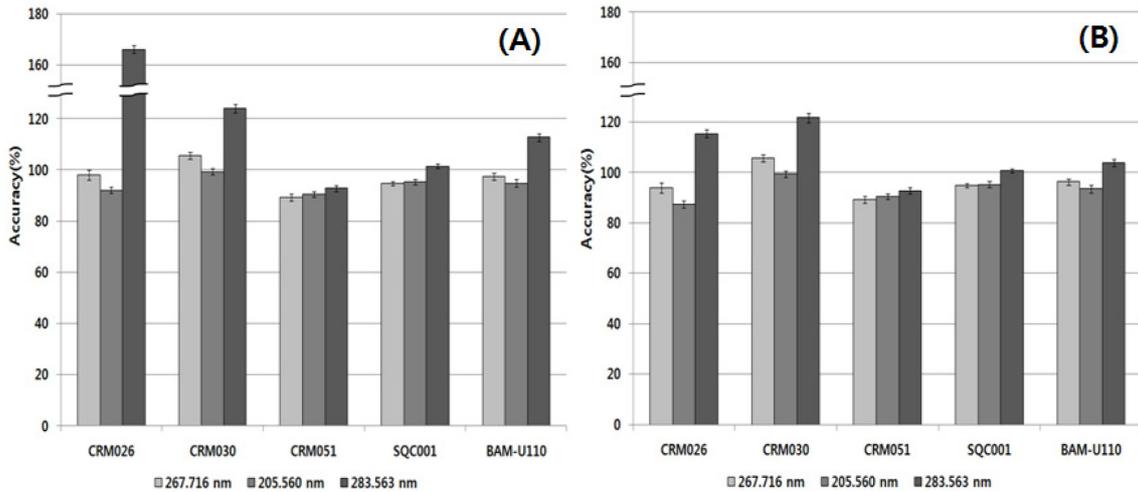


Fig. 2. Spectra arising from Fe interference at different wavelengths in ICP-AES; at (A) 267.716 nm, (B) 205.560 nm, (C) 283.563 nm.



**Fig. 3.** Comparison of accuracies of CRMs at different wavelengths depending on the correction of iron interferences; (A) No correction, (B) Fe interferences corrected.

**Table 5.** Total chromium concentrations in soil samples by ICP-AES

	Total chromium concentration (mg·kg <sup>-1</sup> )			
	267.716 nm	205.560 nm	283.563 nm	
			Before correction	After correction
S-1	5.2±0.2	6.4±0.3	23.5±0.2	Below LOQ*
S-2	7.2±0.3	7.8±0.3	20.3±0.5	2.7±0.5
S-3	9.1±0.1	8.2±0.2	30.9±0.9	2.6±0.9
S-4	11.3±0.5	10.7±0.5	32.7±0.4	8.3±0.4
S-5	40.0±0.5	41.8±0.5	79.2±1.1	36.2±1.1
S-6	43.3±0.9	45.0±0.9	81.0±1.5	43.2±1.5
S-7	47.4±0.4	48.3±0.3	81.6±0.3	40.0±0.3
S-8	69.3±0.5	73.3±0.6	91.1±1.4	61.3±1.4
S-9	107.4±3.1	111.7±3.3	139.0±4.1	116.8±4.1
S-10	141.3±1.9	147.1±2.3	191.1±3.2	145.5±3.2

\* LOQ : Limit of Quantification

토양 중 총크롬 분석 시 관심물질이 분석장비로 도입되는 효율은 시료액의 점도(viscosity), 표면장력(surface tension), 증기압(vapour pressure), 밀도(density) 등의 영향을 받을 수 있다. 특히 왕수추출액을 분석하는 경우 시료액과 표준물질 간 점도의 차이로 인하여 nebulizer의 효율이 변할 수 있는데, 그러한 차이는 비록 경미할지라도 emission signals에 영향을 미쳐 상당한 systemic errors를 야기할 수 있다(Shirdam et al., 2008; Miles, 2007). 즉, ICP-AES분석은 AAS분석에 비하여 토양특성에 따라 분석결과 의 정확도가 낮아지기 쉬우므로 간섭영향의 유무를 고려하여 분석하여야 할 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

토양 중 총크롬은 다양한 농도수준으로 존재하는데 정확한 농도를 측정하기 위하여 토양 중 총크롬의 존재형태와 다양한 지각물질의 함량을 고려해야한다. 가장 널리 사용하는 AAS와 ICP-AES를 이용하여 총크롬을 분석할 경우 각각은 서로 다른 간섭영향을 받는다. AAS 분석법의 경우 Air/Ac 불꽃에서 토양 중 총크롬을 분석 시 총크롬의 농도수준과 토양특성, 첨가제의 종류에 따라 분석의 정확도 향상 정도 및 효과가 다르게 나타나는 것으로 평가되었다. 총크롬은 산화기체로 공기와 아산화질소를 모두 사용할 수 있는 것으로 알려져 있으나 N<sub>2</sub>O를 산화기체로

할 경우 총크롬의 원자화가 충분히 이루어질 수 있으므로 가장 좋은 정확도로 분석가능하다고 판단되었다. ICP-AES로 토양 중 총크롬을 정량하는 경우 파장에 따라 철에 의한 분광학적 간섭에 대한 적절한 보정이 필요하였다. 특히 총크롬의 농도가 낮고(20 mg/kg 미만) 철의 농도와 총크롬의 농도 비가 1000배 이상인 시료에서의 ICP-AES 분석결과는 파장 간 분석결과의 차이뿐만 아니라 AAS (N<sub>2</sub>O/Ac 불꽃조건) 분석결과와도 30% 이상 크게 차이가 나는 것으로 평가되어 정확한 분석을 위해 여러 간섭영향을 충분히 고려하여 분석해야 할 것이다.

## References

- International Agency for Research on Cancer, Chromium, Nickel and Welding (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans), 1st edition Lyon, France, 49-214.
- ISO 11047 : 1998, Soil quality - Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods, 1st edition.
- ISO 22036 : 2008, Soil quality - Determination of trace elements in extracts of soil by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry(ICP-AES), 1st edition.
- Jain, N. and Garg, M., 2008, Effect of Cr(VI) on the hydration behavior of marble dust blended cement: solidification, leachability and XRD analysis, *Constr. Build. Mater.*, **22**(8), 1851-1856.
- Lim, H. B., 1993, Handling of AAS and its application, *KOSAS.*, **6**(3), 238-246.
- Miles, D. L., 2007, Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications. In: S.J. Hill 2nd edition, CRC Press, Sheffield, UK.
- Shirdam, R., Modarres-Tehrani, Z., and Dastgoshadeh, F., 2008, Microwave assisted digestion of soil, sludge and sediment for determination of heavy metals with ICP-OES and FAAS, *Rasayan, J. Chem.*, **1**(4), 757-765.
- Sugiyama, M., 1991, Effects of vitamins on chromium(VI)-induced damage, *Environ. Health Perspect.*, **92**, 63-70.
- UK Environment Agency, 2006, The determination of metals in solid environmental samples - Methods for the examination of waters and associated materials.
- USEPA, 2007, Method 6010C - Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, Revision 3.
- USEPA, 2007, Method 7000B - Flame atomic absorption spectrophotometry, Revision 2.
- WHO, 2009, Inorganic chromium(III) compounds, Concise international chemical assessment document 76, England.
- Vonderheide, A.P., Meija, J., Tepperman, K., Puga, A., Pinhas, A.R., States, J.C., and Caruso, J.A., 2004, Retention of Cr(III) by high-performance chelation ion chromatography interfaced to inductively-coupled plasma mass spectrometric detection with collision cell, *J. Chromatogr. A.*, **1024**, 129-137.
- Zemberyova, M., Bartekova, J., Bajcan, D., and Smolkova, R., 2003, The study of interference effects and their elimination in the determination of chromium by Flame AAS, *Chem. Pap.*, **57**(3), 172-175.