

왕수분해와 결합한 자동분석법의 토양 중 불소시험 유효성 연구

나경호^{1*} · 윤인철² · 이정복¹

¹경기도보건환경연구원, ²비엘텍 코리아

The Validation Study of Auto Anlysis Method Combined with Aqua Regia Digestion for Fluorine of Soil

Kyung-Ho^{1*} · Na In-chul Yun² · Jung-bok Lee¹

¹Gyeonggido Institute of Health & Environment, ²BLTEC Korea Limited

ABSTRACT

The purpose of this research is to check the validation of an auto-analysis method combined with aqua regia digestion apparatus for improvement of water distillation method used as a fluorine test of soil. Fluorine contents of CaO used in the pretreatment course of water distillation method were 120 mg/kg ~ 5,064 mg/kg at the blank test, which was exceeded up to maximum 12.5 times of the soil standard, so it was estimated due to a effect of fluorine existing as impurities of CaO. The recovery test of the same samples indicated that water distillation method and auto-analysis method were 134.5mg/kg and 161.7mg/kg respectively, the recovery ratio of the latter was 16.8% higher than the formal. The validation test of two methods satisfied the standard, but auto analysis method was excellent more than distillation method. Also, auto analysis method could save a analysis time up to maximum 4.7 times by comparison with water distillation method.

Key words : Fluorine of soil, Water distillation method, Automatic analysis method, Validation, Uncertainty

1. 서 론

토양 중 불소는 화산이나 해염으로부터 배출되는 무기 염의 풍화나 용해를 통해 자연적으로 생성되기도 하며 석 탄연소나 각종 산업폐수·철강, 알루미늄, 구리, 니켈, 인광 석, 인산비료 등으로부터 발생되기도 한다. 불소는 음용수 에 주입하여 치아를 보호하는데 사용하기도 하지만 불소 에 과다하게 노출된 작업자에게서 폐암과 방광암이 증가 되었다는 여러 연구가 있다.

토양환경보전법에서는 불소를 토양오염물질로 규정하고 있다. 토양오염공정시험기준(환경부, 2009)에 의하면 토양 중 불소분석방법은 흡광광도법과 이온전극법으로 명시되어 있다. 두 시험법은 전처리과정은 동일하나 기기분석과정에서 차이를 보이고 있다. 이 중 흡광광도법은 주 시험법으로 되어 있어 분석에 주로 이용되고 있는데 본 연구에서는 일반적으로 통용되는 수증기증류법으로 명명하고

자 한다. 불소분석은 기기분석에 앞서 전처리과정을 거치게 되는데 전처리과정에서 가장 많은 시간이 소요되며 주의가 요망된다. 예컨대 시료를 도가니에 넣고 산화칼슘을 넣은 다음 500°C에서 5시간 회화하고 2시간동안 800°C까지 온도를 높인 후 방냉하도록 하고 있는데 이 과정에서 16시간 정도의 시간이 소요된다. 또한 회화된 시료를 불소증류장치에 옮기고 시약을 첨가한 후 135 ± 2°C를 유지한 채 약 500 mL의 증류액을 받는 증류과정을 거치게 되는데 이 과정에서 약 4시간이 소요된다. 이렇게 하나의 시료를 분석하는데 20시간이라는 오랜 시간이 걸리는 점이 분석자들에게는 부담스러운 점이라 할 수 있다. 또한 사용하는 시약 중 시료를 회화하는데 사용하는 CaO과 증류전 CaO을 용해하기 위해 첨가하는 HClO₄ 중에 불순물로 존재하는 불소에 대한 고려가 반드시 검토되어야 한다는 점이다. 이는 수증기증류법의 유효정량범위가 10 mg/kg인 한계점을 가지고 있어 시약에 불소가 불순물로 다량

*Corresponding author : chnkh@gg.go.kr

원고접수일 : 2010. 6. 4 심사일 : 2010. 6. 13 게재승인일 : 2010. 9. 14
질의 및 토의 : 2010. 12. 31 까지

함유되어 있을 경우 실험에 종종 실패하는 일이 발생하기 때문이다.

그리고 불소 분석에 있어 간과할 수 없는 중요한 또 하나의 요소는 증류조작이라고 할 수 있다. 증류할 때 삼구플라스크 안의 내부액의 온도가 $135 \pm 2^\circ\text{C}$ 를 유지하도록 매우 주의를 기울여야 한다는 점이다. 즉, 삼구플라스크 내부액의 온도를 유지하기 위해서는 수증기 발생장치에서 전해져오는 냉각수의 공급속도와 삼구플라스크를 가열하여 주는 히팅멘틀의 가열정도를 잘 조절해야 하는데 냉각수의 양이 변동하거나 히팅멘틀의 온도가 다소 변동하지만 해도 온도균형이 쉽게 무너지는 특징이 있어 규정 온도조건을 유지하기가 무척 까다롭다. 이는 삼구플라스크의 내부액온도가 $135 \pm 2^\circ\text{C}$ 이하가 되면 불화수소산의 증발이 억제되고 $135 \pm 2^\circ\text{C}$ 이상이 되면 과염소산이 기화되어 검액에 포함되는 현상이 발생해 측정오차를 유발하는 요인이 되기 때문이다. 따라서 3~4시간 동안 온도계를 예의주시하면서 히팅멘틀의 온도밸브를 수시로 조절해 주어야 하는 주의가 요구된다.

이처럼 분석에 많은 시간과 주의를 요하는 흡광광도법은 오차의 요인이 다양해 정도관리를 수행하기가 간단치 않은 문제점을 가지고 있다(Clescent et al. 1998) 본 연구에서는 이러한 현행 분석방법의 문제를 요인별로 검토해 보고 개선방안을 찾고자 하였다. 이를 위해 증류과정을 자동화한 미국 ASTM(ISO/IEC 17025, 1999)을 응용한 토양 중 불소분석을 시도하였다. 본 연구에서는 왕수 분해장치를 이용한 자동분석방법(이하 자동분석방법)으로 명명하고자 한다. 자동분석방법은 수질에 적용하는 분석 방법이므로 토양에 적용하기 위해서는 토양 중의 불소를 용해하여 액체로 전환하는 과정을 거쳐야 한다. 본 연구에서는 두 분석방법 간의 유효성 검증을 통해 두 방법의 차이를 검토해 보고 이를 통해 새로운 분석방법을 제시해 보고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1. 실험방법

동 연구를 위해 수증기증류법과 자동분석방법을 실험대상으로 선정하였다. 증류법은 Fig. 1에 도시한 것처럼 회화 및 증류과정과 기기분석으로 구성되어 있다. 이 중 회화는 회화로를 통해, 증류조작은 Fig. 2와 같이 증류장치를 통해 이루어지며 기기분석은 흡광광도계를 이용하여 분석하게 된다.

증류법과 비교하기 위해 사용한 자동분석방법은 본 연

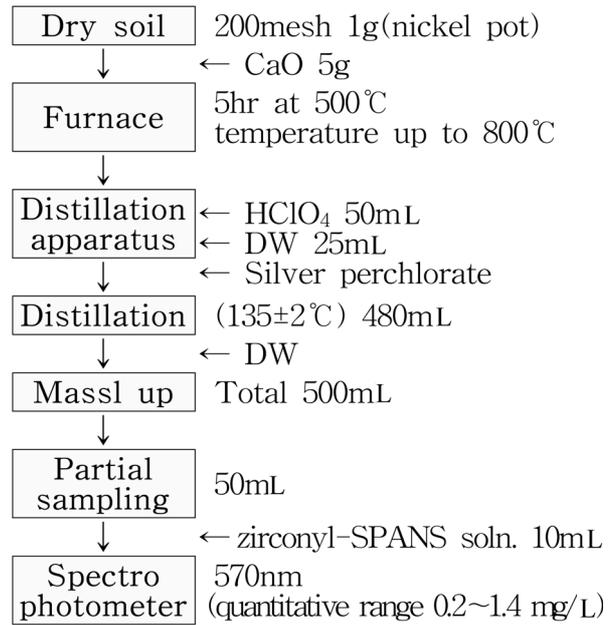
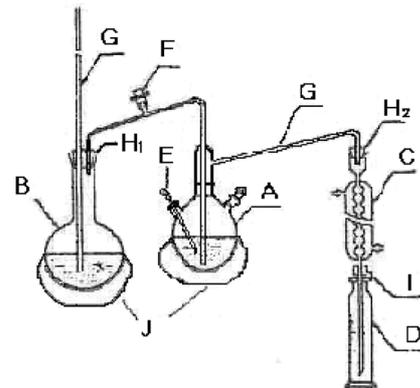


Fig. 1. A flowchart of Fluorine analysis.



- A: 300mL Three hole flask
- B : 1L Vapor distillation flask
- C : Cooler
- D : 500mL Volumetric flask
- E : Thermometer
- F : Stop cock
- G : Glass tube
- H₁-H₂ : Rubber stopper
- I : Rubber tube
- J : Heating mentle

Fig. 2. Fluorine distillation apparatus.

구를 위해 채택한 방법으로 Fig. 3에 도시한 것과 같다. 분석과정은 왕수를 이용한 분해과정과 증류 및 분석이 동

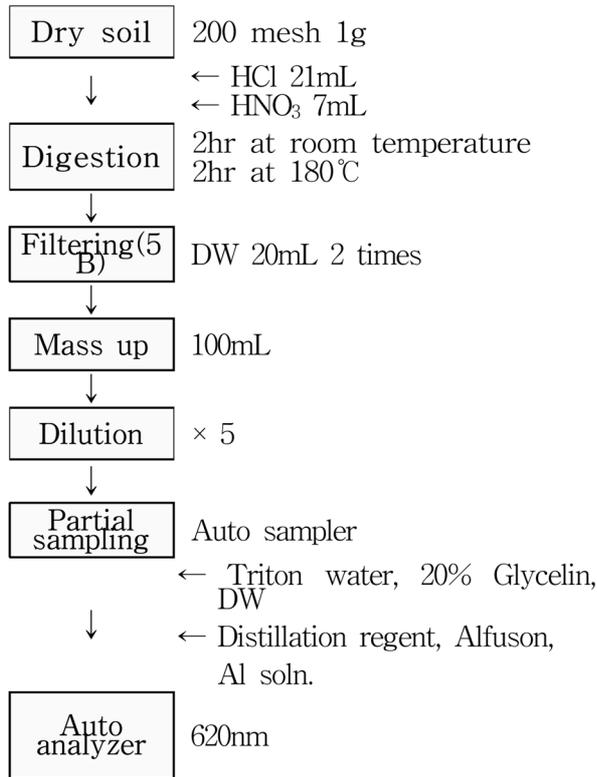
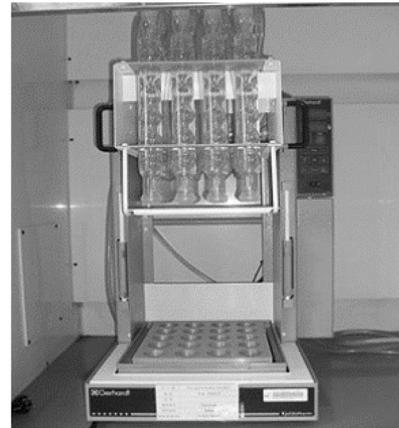


Fig. 3. A flowchart of the auto-analysis method.

시에 이루어지는 자동분석과정으로 구성되어 있다. 왕수 분해에 사용된 분석장치는 Gerhardt사의 왕수분해장치 (SMA 20A)를 이용하였는데 이 장치는 토양 중 중금속 전량분석을 위해 실시하는 전처리과정을 반 자동화한 것이다. 또한 자동분석기는 BLTEC사의 불소 자동분석기 (ACS_V)를 사용하였으며 Fig. 4와 같다. 동 분석기는 오토 샘플러를 통해 순차적으로 시료가 주입되면서 분석기 내에서 불소의 증류과정과 발색 및 측정이 순차적으로 이루어지도록 되어 있다. 본 자동화방식은 미국 Standard methods에 수질 중 불소방법으로 수록되어 있으며 일본공업규격에서 지정한 토양 중 불소시험방법인 란탄 알리자 인 콤프렉손법을 자동화한 것(日本水道協會)이기도 하다.

2.2. 바탕시료검사

증류법에서는 여러 가지 시약이 사용되는데 본 연구에서는 CaO 및 HClO₄ 등으로 인한 바탕실험을 실시하였다. 자동분석방법에서는 액체상태의 시료를 주입하여야 하는 특성 때문에 토양시료 중 불소성분을 용해시키는 과정을 거쳐야만 한다. 이를 위해 용출조건실험을 실시하여 그 차이를 검토하였다.



a) aqua regia digestion apparatus



b) Auto analyzer

Fig. 4. Apparatuses for auto analysis.

2.3. 유효성확인

증류법과 자동분석법간의 일치여부를 확인하기 위해서는 두 시험법간의 유효성 확인과정이 필요하다(ISO/IEC 17025, 1999). 유효성확인방법은 2009년에 새롭게 개정된 토양오염공정시험기준의 정도관리 규정을 따라 수행하였다. 그 기준은 Table 1과 같다.

2.4. 측정불확도 평가

두 시험방법의 결과치가 참값으로부터 어느 정도의 분

Table 1. QA/QC for Fluorine analysis of soil

Division	Calculation Method	Criteria
MDL	$s \times 3.14$	-
LOQ	$s \times 10$	-
Precision	RSD	30%
Accuracy	standard calibration curve	70~130%
	R^2	over 0.98

*MDL : method detection limit

LOQ : limits of quantification

포값을 가지는지에 대한 평가를 위해 두 방법에 대한 측정 불확도를 실시하였다. 측정불확도는 ISO/IEC 17025에서 제시하고 있는 시험결과에 대한 국제적인 표기방법이기도 하다.

2.5. 효율성 검사

증류법과 자동분석법의 분석시간에 대한 가장 큰 차이는 전처리 및 증류과정의 자동화여부에 있다. 이로 인한 분석소요시간 등 효율성 측면에서의 차이를 검토하였다.

3. 결과 및 평가

3.1. 국내외 불소 시험방법 검토

국내외의 불소시험방법은 Table 2에 나타낸 것처럼 매질에 따라 전처리 및 기기분석방법이 약간 상이한 것으로 파악되었는데, 토양 중 불소시험방법은 한국과 미국은 동일한 전처리방법을 일본(日本水道協會)은 용출처리방법을 적용하는 것으로 확인되었다.

3.2. 바탕시료검사

바탕시료검사는 시료를 사용하지 않고 추출, 농축, 정제 및 분석 과정에 따라 모든 시약과 용매를 처리하여 측정된 것을 말한다. 이때 실험절차, 시약 및 측정 장비 등으로부터 발생하는 오염물질을 존재하게 된다(Spartks, 1996). 본 조항에서는 사용하는 시약 중 F함량이 의심되는 CaO, HClO₄, 기타 시약 등에 대한 증류수법에 의한 실험을 실시하였으며 두 시험법간의 바탕시료검사를 수행하였다.

Table 2. Fluorine test methods of domestic and foreign

a) Domestic		
Medium	Preliminary treatment	Instrumental analysis
Water	Steam & direct distillation	Complexome method Ion electrode method
Soil	Furnace+ Steam distillation	SPANS method Ion electrode method
b) Foreign		
Medium	Preliminary treatment	Instrumental analysis
Water (USA, Japan)	direct distillation Steam distillation	SPANS method Complexome method Ion electrode method
Soil (Japan)	Leaching treatment	Complexone method
Soil (USA)	Furnace + Steam distillation	SPANS method Ion electrode method

3.2.1. CaO

CaO는 제품에 따라 불소(F) 함량이 어떠한지를 수증기 증류법으로 조사하였다. 조사방법은 4개의 제품에 대해 제품별로 CaO 5 g을 2개씩 취하여 HClO₄ 50 mL에 용해한 다음 증류장치를 통해 증류(500 mL)하여 농도를 측정하고 토양시료에 대한 불소환산농도를 계산하였다. 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 표에 의하면 CaO의 함량은 제품간 23.9~101.8 mg/kg을 나타내었으며 토양시료에 맞추어 불소농도로 환산한 결과는 Junsei(EP) 제품을 제외한 3개 제품에서 토양오염우려기준을 초과한 445.0 mg/kg ~5064.0 mg/kg을 나타내었다. 이는 토양오염우려기준인 400 mg/kg을 최고 12.5배까지 초과하는 수치로 예견한대로 CaO가 측정값에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이는 CaO 중에 불소 성분이 불순물의 형태로 포함된 것으로 파악되며 불소 분석시 CaO 선택에 매우 주의할 필요가 있음을 말해주고 있다.

3.2.2. HClO₄

HClO₄(70%)는 국외 1개사, 국내 1개사 제품을 선택하여 제품별로 50 mL씩 8개를 취하여 수증기증류법(총액량 500 mL)으로 분석한 결과 Table 4와 같은 값을 얻었다. 표에 의하면 토양시료에 대한 불소환산농도가 두 제품 각각 47.3 mg/kg과 55.7 mg/kg으로 CaO의 불소함량에 비해 작은 값이나 토양오염우려기준의 약 10%내외를 차지하여 어느정도 영향을 미치는 것으로 파악되었다.

3.2.3. 기타 시약

CaO와 HClO₄ 외의 시약은 증류수를 이용하여 증류법

Table 3. Fluorine effect of CaO

Products (grade)	Junsei (EP)	Sigma (GR)	Wako (GR)	Daejung (EP)
Content of CaO (mg/kg)	23.9	89.0	185.9	1012.8
Fluorine conversion concentration (mg/kg)	119.5	445.0	929.5	5064.0
n	2	2	2	2

Table 4. Fluorine effect of HClO₄

Product	Junsei	Daejung
Content of HClO ₄ (mg/L)	0.80	1.11
Fluorine conversion concentration (mg/kg)	40.1	55.7
n	5	5
CV(%)	47.3	60.6

*CV : coefficient of variation

에 의한 기타 시약에 대하여 바탕시료검사를 수행하였다. 동 검사에서는 CaO와 HClO₄를 제외하고 희석수로 사용하는 2차 초순수만을 이용하여 분석을 실시하였으나 불소는 검출되지 않았다.

3.2.4. 두 시험법간의 바탕시료 검사결과

바탕시료 검사를 통해 두 시험법 간의 시약으로 인한 영향을 검토하였다. 시험을 위해 사용된 CaO과 HClO₄는 불소함량이 가장 낮은 것으로 평가된 Junsei(EP)사 제품을 사용하였으며 자동분석법의 왕수로 사용되는 질산과 염산은 국내제품(EP-S)을 사용하였다. 다만, 바탕시험결과를 경감시키기 위해 CaO은 2 g만을 취하였다. 그 결과를 Table 5에 나타내었으며 수증기증류법과 자동분석법이 각각 105 mg/kg과 62.5 mg/kg으로 자동분석법이 바탕시료로 인한 영향이 더 적은 것으로 나타났다.

3.3. 회수를 검사

회수율 검사를 위해 시료를 조제한 후 수증기증류법과 본 연구를 위해 선정한 자동분석방법으로 분석을 실시하였다. 자동분석방법은 수증기증류법에서 회수된 증류액, HClO₄희석액에 의한 용출액, 왕수에 의한 분해액 3가지로 실시하여 그 차이를 검토하였다. 본 실험을 위해 시료의 조제는 다음과 같이 실시하였다. 토양 일정량을 풍건 및 분쇄하여 200 mesh로 체걸음 한 다음 50 g을 취하고 DW 50 mL를 섞어 1분간 혼합하였다. 그 후 건조기(105)에서 건조시키고 분쇄하여 실험용 시료로 하였다.

동일시료를 각각의 방법을 따라 분석한 결과는 Table 6과 같다. 표에 의하면 수증기증류법에 의한 회수율은 134.5 mg/kg였으며 동일 증류액을 자동분석법으로 분석한 결과는 130.4 mg/kg으로 유사하게 나타났다. 그러나 (1+10)HClO₄에 의한 용출결과는 33.07 mg/kg으로 매우 낮은 결과를 나타내 적절치 않은 방법으로 파악되었다. 한편 왕수분해법은 161.67 mg/kg으로 증류법 결과보다 16.8% 높게 나타났다. 정밀도를 나타내는 변동계수(coefficient of variation : CV)에서도 자동분석법은 6.1%로 증류법의 25.6%보다 더 우수한 것으로 나타났다. 측정값의 변동을 나타내는 표준편차도 9.80 mg/kg으로 증류법

Table 5. Fluorine of the other factors

Methods	Distillation	Auto-analysis
Fluorine conversion concentration (mg/kg)	105	62.5
n	3	3
CV(%)	17.4	2.5

Table 6. Analysis result of three methods by same soil

(unit : mg/kg)

Sample.	Method	Distillation	Auto analysis		
			Distillation	Leaching test	Aqua regia digestion
1		113.0	83.75	30.67	146.7
2		127.0	139.25	29.67	160.7
3		192.0	176.25	33.17	160.2
4		136.5	153.25	36.67	169.2
5		104.0	99.25	35.17	171.7
Average		134.5	130.4	33.07	161.7
STDEV		34.49	38.24	2.95	9.80
CV		25.6%	29.3%	8.9%	6.1%

*STDEV : standard deviation

의 34.49 mg/kg을 상당히 상회하는 것으로 나타나 전처리 과정이 보다 안정적인 것을 알수 있었다.

왕수에 의한 분해방법은 현행 토양오염공정시험기준에서 증금속분해에 사용하고 있는 방법이기도 하다. 또한 본 연구과정을 통해 부가적으로 파악이 되었던 부분은 1N-HCl을 이용한 용출시험법을 실시하는 일본시험법과 본 공정시험법의 측정결과가 상당한 차이가 있는 것으로 나타나 두 나라간의 토양 중 불소자료를 비교하고자 할 경우 이를 유념하여야 할 것으로 보인다.

3.4. 유효성 확인 결과

3.4.1. 방법검출한계 및 정량한계

방법검출한계(Method Detection Limit; MDL)란 검출할 수 있는 최소한의 농도로서, 정량한계 부근의 n개의 시료를 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차(s)에 3.14를 곱한 것이다. 동 실험을 위해 0.2 mg/L(토양 중 불소화산 농도값 100 mg/kg)의 표준시료 5개를 조제하여 수증기증류법과 왕수분해에 의한 자동분석의 두 방법으로 분석하였으며 그 결과를 Table 7에 나타냈다. 표에 의하면 방법 검출한계가 각각 28.1 mg/kg과 11.3 mg/kg으로 나타났으며 정량한계값(LOQ)은 각각 75 mg/kg과 31.5 mg/kg로 나타나 자동분석법이 수증기증류법의 42%에 이르는 정량

Table 7. MDL & LOQ between two methods (unit : mg/kg)

division	methods	Distillation (n = 5)	Auto-analysis (n = 5)
Fluorine Conversion concentration	n	93.5	101
	STDEV	5	5
	MDL	7.5	3
	LOQ	28.1	11.3
		75	31.5

한계값을 가지는 것으로 파악되었다.

3.4.2. 정밀도

정밀도(Precision)는 산포의 정도를 나타낸 것으로 반복 시험하여 얻은 결과를 변동계수로 나타내며 연속적으로 n 회 측정된 결과의 평균값(\bar{x})과 표준편차(s)로부터 구한다. 정밀도를 측정하기 위해 1 mg/L의 표준물질을 대상으로 8회 측정하였으며 그 결과는 Table 8에 나타내었다. 표에 의하면 정밀도는 증류법과 자동분석법이 각각 7.9%와 2.0%로 모두 기준인 30%를 만족하였으나 자동분석법의 정밀도가 보다 우수하였다. 정확도(Accuracy)란 시험결과가 참값에 얼마나 근접하는가를 나타내는 것으로 동일한 매질의 인증시료를 분석한 결과값과 인증값과의 상대백분율로 구한다. 동 분석에서는 인증시료를 확보하지 않은 경우를 상정하여 바탕시료를 제외한 값을 측정값에서 뺀 값의 상대백분율을 사용하였다. 정밀도에 사용한 동일 시료를 대상으로 적용한 결과 정확도는 증류법이 95.8%였으며 자동분석법은 98.2%로 양쪽 다 70~130%를 만족하였으나 자동분석법이 다소 우수한 결과를 나타내었다.

3.4.3. 검량선

검량선은 직선성이 유지되는 농도범위 내에서 제조농도 3~5개를 사용한다. 검량선의 결정계수(R²) 또는 감응계수(RF; response factor)의 상대표준편차가 일정 수준 이내 이어야 한다. 표준액을 이용한 실험 결과 Table 9와 같이 R²값이 모두 0.999로 기준인 0.98을 만족하였다. 실험범위는 증류법과 자동분석법에서 각각 0.1~1.4 mg/L와 0.1~2.0 mg/L를 사용하였다.

Table 8. Precision & Accuracy between two methods

division \ methods	Distillation (n = 5)	Auto-analysis (n = 5)
Fluorine conversion concentration (mg/kg)	479	491
n	8	8
STDE(mg/kg)	38	11
Precision(%)	7.9	2.0
Accuracy(%)	95.8	98.4

Table 9. Calibration curve between two methods (unit : mg/L)

Standard value \ methods	R ²					
	0.1	0.2	0.5	1	1.4/2.0	
distillation	0.106	0.190	0.520	1.050	1.358	0.999
Auto analysis	0.102	0.190	0.497	1.016	1.993	0.999

3.5. 측정불확도 평가

측정불확도는 측정결과와 관련하여 측정량을 합리적으로 추정된 값들의 산포특성을 나타내는 인자로 정의할 수 있다(환경부, 2008). 즉, 불확도를 통해 분석자가 분석한 실험결과가 참값으로부터 얼마의 범위내에 있는 지를 파악할 수 있게 된다. 이 불확도를 두 실험방법에 적용할 경우 시험법이 가지는 특성을 보다 정확하게 설명할 수 있는 이점이 있다.

본 실험에 대한 불확도의 측정모델식은 아래와 같이 표현할 수 있으며 불확도의 기여결정인자는 Table 10에 나타내었다. 동일시료₂와 동일조건에서 불확도를 측정된 결과 Table 11과 같은 값을 얻었다.

$$C = C_0 \times (V / M) \times f_{rep}$$

C : 토양 중 불소의 최종농도(mg/kg)

M : 시험에 사용된 시료의 무게(1g)

V : 최종 검액의 부피(500mL)

C₀ : 기기 측정농도(mg/L)

f_{rep} : 시료의 반복측정에 의한 편차

Table 11에 의하면 불확도 측정결과 증류법과 자동분석법의 불확도는 각각 125.48 mg/kg±36.62 mg/kg과 166.94 mg/kg±21.20 mg/kg으로 나타났다. 여기서 시료₂의 값이 3.2항의 값과 다른 이유는 사용한 시료개수(3.2항은 5개, 불

Table 10. Contribution factors of uncertainty for Fluorine analysis of soil

Uncertainty factor	Components of uncertainty	Calculation methods	Evaluation method
U(M)	Balance	Calibration data sheet	B type
	Expertise of analyzer	repetition test	A type
U(V)	Volumetric flask	Maximum allowable error	A type
	Expertise of analyzer	repetition test	A type
	Environmental condition	Calibration data sheet	B type
U(C ₀)	calibration curve	regression analysis	A type
	Preparation of standard solution	Certificate	B type
	Drift by standard	repetition test	A type
U(f _{rep})	repetition test of pretreatment	repetition test	A type

Table 11. Uncertainty assessment result by distillation and auto analysis method (Confidence Level : about 95%, k = 2)

Uncertainty factor	Measurement value	Components of uncertainty	Distillation method	Auto analysis
U(M)	0.001 kg	Synthesis uncertainty	0.09%	0.16%
		Balance	0.01%	0.02%
		Expertise of analyzer	0.08%	0.16%
U(V)	0.005 L	Synthesis uncertainty	0.74%	1.41%
		Volumetric flask	0.17%	0.33%
		Expertise of analyzer	0.06%	0.11%
		Environmental condition	0.72%	1.37%
U(C ₀)	0.251 mg/L	Synthesis uncertainty	31.54%	54.67%
		Calibration curve	8.40%	29.44%
		Preparation of standard solution	23.86%	45.65%
		Drift by standard	18.84%	6.20%
U(f _{rep})	mg/L	Repetition test of pretreatment	67.64%	43.76%
C	mg/kg		125.48	166.94
Synthesis uncertainty	%		12.66	6.21
Extension uncertainty	%		29.18	12.70
	mg/kg		36.62	21.20

확도 측정에는 3개)가 다르기 때문이다. 동 결과를 보면 불확도 편차는 증류법과 자동분석법이 각각 29.18%와 12.7%로 나타났는데 이는 동일 조건 동일시료에 있어 그만큼 증류법의 실험 편차가 더 크다고 할 수 있다.

보다 중요한 것은 기기분석법의 불확도 값이 증류법에 비해 2.3배 낮다는 점인데 이점을 고려할 경우 두 시험법 불확도 요인간의 비교가 가능해진다. 비교 결과 실제 값은 증류법의 농도측정과 반복측정 불확도가 각각 67.7%와 31.5%인데 자동분석법의 불확도비는 각각 43.8%/2.3 = 19.0%와 54.7%/2.3 = 23.8%에 해당되어 증류법에 비해 3.6배와 1.3배의 불확도 값이 낮다는 것을 알 수 있다. 이로써 자동분석법의 유효성이 증류법보다 더 우수한 것으로 파악되었다.

3.6. 효율성 평가

시험방법의 효율성으로 분석시간과 수작업 비중, 소요비용 등을 효율성을 들 수 있다. 이 평가 결과를 Table 12에 나타내었다. 표에 의하면 분석소요시간은 8건 기준으로 증류법과 자동분석법이 각각 24.7 hr과 7.5 hr으로 3.3배 정도 차이가 나는 것으로 나타났으며 실제 수작업 소요시간에 있어서도 증류법은 4.2 hr인데 비해 자동분석법은 1.9 hr으로 2.2배 차이가 나는 것으로 나타났다. 이외에 하루에 측정할 수 있는 최대시료수는 증류법이 16건인데 비해 자동분석법은 40개였으며 100건의 시료에 걸리는 소요시간 또한 증류법은 52.5 hr(6.6day)으로 기기분석법의 11.3 hr(1.4day)와는 더욱 차이를 나타내었다. 결국 시료수가 증가할수록 자동분석법의 효율성이 증가하는 것으로

Table 12. Coefficient comparison of distillation & auto analysis

a) Requirement time for Analysis

methods division	Distillation	Auto analysis
Total	24.7 hr	7.5 hr
Removal of organics	16	6 hr
Distillation	4 hr	-
Regent preparation	0.2 hr	0.5 hr
Instrumental analysis	0.5 hr	1 hr
No of samples	8	8

b) Real time for handling operation.

methods division	Distillation	Auto analysis
Total	4.2 hr	1.9 hr
Sampling	0.3 hr	0.2 hr
Preparation time	0.4 hr	0.2 hr
Pretreatment	3 hr	0.5 hr
Instrumental analysis	0.5 hr	1.0 hr
No of samples	8	8

c) the other factors

methods division	Distillation	Auto analysis
Testable number	16 ea	40 ea
Handling time per 100samples	52.5 hr (6.6day)	11.3 hr (1.4day)

d) Cost

methods division	Distillation	Auto analysis
A sort of apparatus	Muffle furnace Distillation apparatus Spectrophotometer	Trace metal digestion system Auto analyzer
Cost(won)	50million	120million

파악되었다. 다만, 장비구입비용은 증류법이 약 50백만원으로 자동 분석법의 약 120백만원보다 많이 소요되는 것으로 조사되었으나 미량금속분해장치가 토양의 중금속 분석시 사용되는 기본장비 임을 고려할 때 그 차이는 줄어들 수 있을 것으로 보인다. 이외에 자동분석기는 숙련도 면에서 증류법보다 좀더 주의가 요구되는 것으로 파악되었다.

4. 결 론

토양 중 불소 시험방법으로 이용되는 증류법을 대체할 만한 시험법으로 일본 및 미국시험방법을 응용한 자동분석법에 대한 유효성 검증 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 토양시료를 액상으로 전환시키기 위한 전처리 방법으로 동일 시료에 대해 현행 증류법과 왕수분해방식을 이용하여 분석한 결과 왕수분해방식이 161.67 mg/kg로 증류법의 134.5 mg/kg보다 더 높게 나타났으며 변동계수 또한 각각 25.6%와 6.1%로 왕수분해법을 이용한 자동분석방법이 증류법에 의한 결과보다 불소의 전함량을 더욱 정확하게 표현하는 것으로 나타났다.

2. 증류법에 대한 바탕시료검사에서 CaO와 HClO₄는 제조사별로 불소 함량의 차이가 커서 선택에 매우 주의해야 할 것으로 파악되었다. 특히 CaO는 시험법에 의한 환산결과 Junsei사 제품만이 119.5 mg/kg이 검출된 반면 나머지 3개사 제품은 445.0~5064 mg/kg으로 모두 토양우려 기준인 400 mg/kg을 초과하는 것으로 나타나 시약 선택시 매우 주의가 요구되는 것으로 나타났다. 자동분석법의 바탕시료 검사결과는 62.5 mg/kg으로 바탕시료로 인한 오차가 상대적으로 적은 것으로 나타났으며 시료간의 변동계수 또한 2.5%로 매우 적었다.

3. 두 시험법간의 유효성 확인 결과 방법검출한계 및

정량한계는 현행 증류법은 28.1 mg/kg과 75 mg/kg이었으며 자동 분석법은 11.3 mg/kg과 31.5 mg/kg으로 나타났다. 정밀도와 정확도면에서는 증류법은 7.9%와 95.8%를, 자동분석법은 2.0%와 98.4%를 나타내 모두 정도관리기준을 달성하였으나 자동분석법이 다소 우수하였다.

4. 동일시료 동일조건하에서의 두 시험법간의 불확도 평가결과 증류법과 자동분석법이 125.48 mg/kg ± 29.18%와 166.94 mg/kg ± 12.7%로 나타나 자동분석법의 분석결과가 보다 우수한 것으로 파악되었다.

5. 본 연구는 다수의 시료를 분석하는 현장에서 적용가능한 시험방법에 대하여 연구 적용한 것으로 기존의 수증기증류법보다 왕수분해를 이용한 자동분석법이 분석의 유효성과 효율성 면에서 보다 우수한 방법으로 파악된다.

참 고 문 헌

한국전자재시험연구원, 2008, 통계 및 불확도개념, p. 4.
 환경부, 2008, 수질오염공정시험기준, p. 36-38.
 환경부, 2009, 토양오염공정시험기준, p. 126-129.
 Clescert, L.S., Greenberg, A.E., and Eaton, A.D., 1998, Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20th Edition, p. 4-79-4-84.
<http://www.greenfacts.org/en/fluoride/fluorides-3/02-environment.htm>.
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc227.htm>.
 ISO/IEC 17025, 1999, General requirement for the competence of testing and calibration laboratories, First edition 3, p. 1-33.
 Sparks, D.L., ed. 1996, Methods of soil analysis Part 3 chemical methods, p. 845-863.
 日本水道協會, 昭和60, 上水試験方法, p. 337-338.