

## PS22(MA25) ICP-AES를 이용한 할로겐족 원소 측정의 불확도 Uncertainty in the Determination of Halogens with ICP-AES

우진춘·박민수<sup>1)</sup>

한국표준과학연구원, <sup>1)</sup>대전대학교 환경공학과

### 1. 서론

최근 대기 중에 부유하는 입자상 물질의 농도와 인간의 질병 및 사망률에 관한 역학적 조사가 진행되면서 대기 중 입자상 물질 측정에 많은 관심이 집중되고 있다. 이러한 입자상 물질 중 Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> 등, 할로겐족의 분석은 일반적으로 이온크로마토그래피법(IC)으로 수행되고 있으나, 최근에는 금속원소 분석에 사용되는 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)를 이용하여 분석하기도 하는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 질소분위기의 ICP-AES 방법으로, 입자상 물질 중 할로겐족 원소를 분석하는 경우 분석결과의 불확도를 산출하는 방법과 이 분석 방법의 분석하한을 검토하였다. 특히 분석값의 불확도 평가는 국제적으로 통일된 방법(GUM, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)에 따라서 검량곡선 사용 방법에 따라 계산하고, 방법별 불확도를 비교하였다.

### 2. 연구 방법

본 측정은 Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>을 대상으로 하여 ICP-AES를 이용하여 실시하였으며, ICP-AES는 현재 한국표준과학연구원에 설치된 JOBIN-YVON의 ULTIMA를 사용하였다. 할로겐족 분석을 위해 플라즈마가 형성되는 챔버(chamber) 및 분광기에는 분석 전 약 일주일 동안 질소를 충분히 공급하여 공기 영향을 최소화하였고, 분석시에는 별도의 고순도 질소를 플라즈마와 렌즈를 중심으로 공급하며 측정하였다. 분석에 사용된 시료와 표준용액에는 질산 5%를 첨가하여 사용하였으며, 측정시료는 정량한계를 측정하기 위해 자체 제작한 표준용액을 사용하였다. 그리고 분석에 사용된 기기적 측정조건은 다음 표 1 과 같다.

Table 1. Conditions of ICP-AES for Halogen atom(Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) analysing

Condition	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Condition	common
Wavelength (nm)	67.362	81.670	Nebulizer type	MEINHARD penumatic
R. F. Power (W)	1,000	1,100	Spray chamber type	Scott type
Plasma gas (ℓ/min)	12		High Voltage (V)	990
Auxiliary gas (ℓ/min)	0		Sample uptake	1.2
Sheath gas (ℓ/min)	0.1	0	rate (ml/min)	
Sample gas (ℓ/min)	0.75		Purge gas (ml/min)	0.5 (normal)
Torch height (mm)	13			8.0 (analysis)

불확도(uncertainty)란 측정결과에 관련하여, 측정량을 합리적으로 추정한 값들의 분산 특성을 나타내는 파라미터로, 산출방법은 다음과 같은 절차를 갖는다.

첫 번째, 농도모델(관계식)을 설정한다.

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

두 번째, 각 요인별 측정값과 표준불확도(standard uncertainty,  $u(x_i)$ )를 계산한다.

요인별 불확도 요인은 A형과 B형으로 구분되며, A형은 수회의 측정을 통해 평균 및 평균의 표준편차를 구할 수 있는 요인이고, B형은 측정치의 불확실성을 이전의 측정자료, 관계된 물질과 기기의 성질,

특성에 대한 상식과 경험, 제작자의 규격, 보고서에 자료, handbook에 나타난 참고자료로부터 구한다.

세 번째, 최종결과값  $y$ 에 대해 합성표준불확도(combined standard uncertainty,  $u_c(y)$ )를 다음과 같은 관계식으로 구한다.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \times u^2(x_i)$$

네 번째, 합성표준불확도에 신뢰수준에 따른 포함인자( $k$ ,  $t$ -분포표의 값)를 곱하여 확장불확도를 구한다.

$$U = k \times u_c$$

GUM에 의한 불확도 평가는 상기 4 단계에 걸친 평가방법에 의거하여 평가하였다. 각 단계별 불확도를 최대한으로 줄일 수 있는 방법으로서 검량용액 및 시료용액의 희석하는 과정에는 부피법 대신 중량법을 사용하였다. 검량곡선을 이용한 분석법의 불확도 평가하는 방법을 검토하였으며, 이중 2점(two-point)법과 다점(multi-point)법을 중심으로 하여 검토하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 측정 결과

ICP-AES로 측정된  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{Br}^-$ 의 검출한계는 각각 0.2 ppm와 0.7 ppm으로 측정되었으며 좀더 다양한 최적화를 통해 낮출 수 있을 것으로 예상되고 있다.

#### 3.2 불확도 평가

검량선법은 2점법과 다점법(multi-point)에 대해 적용하였으며, 다점법은 최소자승법(Method of least squares)을 사용하는 방법에 대해 적용하였다. 2점법은 농도를 알고있는 2개의 검량 용액에 기기나 실험의 반응성(response)을 이용하여 시료의 반응성에 대한 농도를 계산하는 방법으로 각각의 농도와 반응성은 불확도 계산의 주요 인자가 되어 불확도 계산에는 용이하고 정확하나, 두 점간에 직선성에 대한 신뢰성이 떨어진다는 단점이 있다.

다점(multi-point) 측정을 통하여 작성하는 검량선은 최소자승법(Method of least squares)을 사용하여 다차식을 계산한다. 그러나 최소자승법은 다음과 같은 가정을 전제로 하고 있다. 첫째, 검량선에 사용된 표준액의 농도, 즉 각각의 독립변수에서는 임의의 조정이 가능하나, 각 농도에 대한 불확실성은 없다. 둘째, 시료의 반응값과 검정곡선 식과의 차이는 시료별로 독립적이다. 셋째, 표준시료의 반응(response), 즉 종속변수는 동일한 표준편차를 갖는 모집단에 속한다.

그러나, 현재 환경 분석에서 최소자승법의 조건을 만족시키는 것은 거의 불가능하므로, 이에 대한 다른 접근 방법이 필요하게 된다. 이에 다른 접근방법으로 첫 번째 각각의 표준액의 농도와 반응값의 관계에서 최소제곱법의 가정과 같이 각 검량 용액의 농도와 반응값에서의 불확도는 0 및 동일한 표준편차라 가정하고 계산하여 농도를 결정하나, 각 검량 용액의 농도와 측정값에 대해 종합적인 불확도를 계산하여 합성표준불확도를 계산한다. 두 번째 방법은 일반적으로 사용되는 방법으로 최소자승법의 조건보다는 직선과 측정점과의 거리가 최소가 되는 최소자승의 원칙에 중점을 두어 각각의 값을 대입하여 불확도를 계산하며, 일반식에 그래프상의  $y$ 축 오차에 대해 불확도계수  $k$ 를 추가하여 측정하는 방법을 사용하였다.

### 참 고 문 헌

측정불확도 표현지침, 한국표준과학연구원, 1999

Douglas A. skoog. et al. Fundamentals of analytical chemistry 6th, Saunders college publisher, 1992.

Johnson Leone, Statistics and Experimental Design in Engineering and the Physical Sciences. 1978.