

《原著》

## 토양 및 고체시료 중 불소함량 측정기법

안진성 · 김주애 · 윤혜은\*

한국기초과학지원연구원

### A Review on the Analytical Techniques for the Determination of Fluorine Contents in Soil and Solid Phase Samples

Jinsung An · Joo-Ae Kim · Hye-On Yoon\*

Korea Basic Science Institute

#### ABSTRACT

Current status of soil contamination with fluorine and its source were investigated. The basic principles and procedures of various techniques for the analysis of fluorine contents in soil and solid phase samples were summarized in this review. Analysis of fluorine in solid matrices can be achieved by two types of techniques: (i) UV/Vis spectrophotometer or ion selective electrode (ISE) analysis after performing appropriate extraction steps and (ii) direct solid analysis. As the former cases, the standard method of Korean ministry of environment, alkali fusion-ISE method, pyrohydrolysis, oxygen bomb combustion, aqua regia digestion-automatic analysis, and sequential extraction-ISE method were introduced. In addition, direct analysis methods (i.e., X-ray fluorescence spectrometry and proton induced gamma-ray emission spectrometry) and atomic spectrometry combining with the equipment for introducing solid phase sample were also reviewed. Fluorine analysis techniques can be reasonably selected through site-specific information such as matrix condition, contamination level, the amount of samples and the principles of various methods for the analysis of fluorine presented in this review.

**Key words :** Fluorine, Soil, Extract analysis, Direct solid analysis

#### 1. 서 론

불소(fluorine, F)로 인한 토양오염은 석탄연소 및 철강 부산물의 야적(open storage), 각종 슬러지 및 인산비료(phosphate fertilizer)의 토지이용(soil application) 등 다양한 인위적 경로(anthropogenic source)를 통해 발생하거나, 형석(fluorite, CaF<sub>2</sub>), 인회석(fluorapatite, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F) 및 빙정석(cryolite, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)과 같은 무기염의 풍화나 용해를 통해 자연적으로 발생하기도 한다(Fuge and Andrews, 1988; Zhu et al., 2006; Na et al., 2010).

불소는 충치 예방을 위해 음용수에 1 mg/L 이하로 주입(fluoridation)되기도 하지만, 과도하게 노출될 경우 치아 및 뼈에 불소 침착증(dental/skeleton fluorosis)을 유발할 뿐만 아니라(Hodge and Smith, 1977; Czerwinski et

al., 1988), 노출량이 20~80 mg/day에 이를 경우 골다공증(osteoporosis)을 일으키는 것으로 알려져 있다(Grandjean, 1982). 식물이 불소에 장기간 노출될 경우 황백화(chlorosis), 괴사(necrosis) 및 성장저해가 발생하고(Pushnik and Miller, 1990), 양이나 소와 같은 포유류의 경우 사료, 토양 및 물 등의 섭취(ingestion)를 통해 축적된 불소에 의해 쇠약(emaciation), 관절강성(stiffness of joint) 및 뼈와 이의 비정상적 발현 등의 증상이 나타난다(Patra et al., 2000).

한편, 2010년 시행된 토양오염실태조사 결과(KMOE, 2011)에서는 토양오염우려기준 대비 42.5%의 평균 오염도를 보이는 불소에 대해 오염원 파악 등의 주의가 요망된다고 하였다(i.e., 다른 오염물질의 경우 우려기준의 30% 미만). 뿐만 아니라, 1997년부터 2007년까지의 토양

\*Corresponding author : dune@kbsi.re.kr

원고접수일 : 2013. 1. 16 심사일 : 2013. 2. 2 게재승인일 : 2013. 2. 2  
질의 및 토의 : 2013. 4. 30 까지

측정망 운영 결과를 분석하여 토양질의 변화여부를 관찰한 Jeong(2010)의 연구에 따르면, 불소의 허용 한계값(tolerance limit)이 다른 오염물질에 비하여 토양오염우려 기준을 가장 많이 초과하는 것으로 나타났다. 특히 공장 용지, 대지, 도로 등에서만 허용한계가 기준치를 초과하고 있는 경향이 관찰되어 배경농도(background concentration)에 의한 영향보다는 외부 오염부하에 의한 영향이 큰 것으로 판단하였다.

이와 같이 자연적/인위적 경로를 통하여 토양 중 불소 오염이 매우 광범위하게 분포하고 있어 이의 인체 및 생태독성에 대한 우려가 높아지고 있다. 반면, 토양 내 불소 농도를 측정하는 분석기법에 관한 연구개발은 기타 유해 원소 분석기법에 비해 미흡한 실정이다. 현재 토양오염공정시험기준에는 토양 중 불소의 분석방법으로 자외선/가시선 분광법(UV/Vis spectrometry)과 이온전극법(ion selective electrode method)을 명시하고 있다. 이 두 가지 방법은 기기분석에 앞서 시료 내 불소추출 및 간섭원소 제거를 위한 증류과정을 거쳐야 하는데, 이 과정의 소요시간이 길 뿐 아니라 이 시간 동안 내부 액의 온도를 정밀하게 유지해야 하는 어려움에 의해 분석의 재현성이 떨어지는 등 다양한 문제점이 존재한다고 보고되고 있다(Na et al., 2010).

본 논문에서는 현재 토양오염공정시험기준에서 최근 연구 개발되고 있는 기술에 이르는 다양한 토양 내 불소분석기법을 요약 제시하였다. 각 분석기법의 기본 원리에 대한 이해를 바탕으로 다양한 현장조건(e.g., 오염수준, 시료 수량 및 방해원소 유무)이 반영될 경우, 합리적인 분석기법 선정이 가능할 것으로 기대된다.

## 2. 토양 내 불소의 거동

### 2.1. 불소의 화학적 특성

불소는 원자번호 9번의 원소(원자량 18.998 g/mol, 밀도 1.696 g/l)로 큰 전기음성도(electronegativity(3.98))와 반응성을 갖기 때문에, 원소형태로는 거의 관찰되지 않으며, 자연상태에서 무기 및 유기불소 화합물로 존재한다. 주요 산화상태는 -1가로 7개의 원자가 전자가 핵에 가깝게 있기 때문에( $1s^2 2s^2 2p^5$ ), 주기율표 상의 모든 원소 중 헬륨(He)과 네온(Ne) 다음으로 1차 이온화 에너지(1681 kJ/mol)가 크다. 지각 구성물질의 0.065%를 차지하며, 이는 13번째로 풍부한 양이다.

토양 내 불소는 일반적으로 pH 6 이하의 환경에서 Al 및 Fe 이온과 착화합물을 형성하고, pH가 증가함에 따라

착화합물 형성이 줄어든다. 이는 pH가 증가하면서 OH<sup>-</sup>의 농도가 높아짐에 따라 경쟁효과(competition effect)에 의해 착화합물 형성이 감소하고, Al 및 Fe가 약염기 상태에서 불용성의 수산화염(insoluble hydroxide)을 형성하기 때문이다. Ca의 함량이 높은 토양(e.g., calcareous soil)에서는 불용성의  $CaF_2$ (i.e.,  $K_{sp} = 3.9 \times 10^{-11}$ )를 형성한다.

### 2.2. 토양 내 불소축적 경로 및 현황

Oh and Lee(2003)는 서울 한강이남 지역의 다양한 토지 이용도에 따른 토양 내 불소농도를 조사하였다. 그 결과, 임야지에서 토양오염우려기준 400 mg/kg을 초과하는 불소농도를 관찰하였고, 모암(화강 편마암)의 형성 및 풍화과정에서 자연기원으로 발생하였을 개연성을 제시하였다. Chin et al.(1996)의 연구 또한 형석 광상의 분포와 관련하여 화강암 내 높은 불소함량(549~1,750 mg/kg)을 확인하였는데, 이는 모암의 풍화에 의해 토양오염우려기준과 대책기준을 상회하는 자연기원의 불소가 존재할 수 있음을 시사한다.

한편, 화학비료 제조공정이 운영되었던 ○○화학단지 내 택지조성에 앞서 수행된 토양 불소 오염도 측정 결과, 전 지역에서 우려기준을 초과하였으며 석고 야적지 부근에서 최대 22,617 mg/kg에 이르는 불소농도가 검출되었다. 이는 인산비료 제조공정에서 부산물로 생성된 인산석고(phospho-gypsum)에서 기인한 오염으로 판단하고 있다(Lee, 2007). Gilpin and Johnson(1980)은 미국 펜실베이니아에서 농지토양의 10 cm 심도 내에 불소농도가 136~990 mg/kg에 이르는 것을 확인하였고, 이와 유사하게 Zhang et al.(2010)은 중국의 해안 평야지역에서 500 mg/kg에서 1,000 mg/kg의 불소가 토양에 축적되어 있음을 확인하였다. 이는 불소가 함유된 인산비료의 지속적인 사용에 따른 것으로 추정된다.

Loganathan et al.(2006)은 불소의 주요 배출원으로 알루미늄 제련소를 선정하고, 주변 토양의 불소 오염도에 대한 문헌조사를 수행하였다. 최소 16 mg/kg에서 최대 2,700 mg/kg의 불소가 제련소 주변 토양에서 관찰되었다고 보고하였는데, 이는 알루미늄의 제련과정에서 요구되는 빙정석(cryolite,  $Na_3AlF_6$ )의 전기분해와 그에 따른 불소 부산물의 형성에 기인한다. 뿐만 아니라 철강공정에서는 슬래그의 유동성 및 반응성을 향상시키기 위해 형석을 첨가제로 이용하는데, 이 때 수 % 수준의 고농도 불소가 슬래그에 함유되고, 이 슬래그가 성토재 및 매립장 복토재 등으로 재활용될 수 있어, 용출에 의한 토양 및 지하수 오염이 초래될 수 있다(Lee, 2010).

### 3. 고체시료 내 불소분석기법

토양을 비롯하여 암석, 생물시료 및 산업재료를 포함하는 고체시료(solid phase sample) 내 불소분석은 전통적으로 화학추출 후 전위차계(potentiometer) 및 흡광광도계(spectrophotometer)를 이용하는 방식을 따르고 있다(Willard and Winter, 1933; ISO, 1976; KMOE, 2009). 그러나 고체시료에 물리화학적으로 결합되어 있는 불소를 효과적으로 회수하기 위한 전처리 과정 및 기기분석 시의 방해원소 제거를 위한 증류과정에서 오랜 시간을 필요로 하고, 다량의 실험 폐액이 발생할 뿐만 아니라, 증류 온도가 부적합할 시 폭발의 위험성이 있는 등 다양한 문제점이 존재한다(Campbell, 1987; Na et al., 2010). 따라서 이를 보완하고자 고체시료 내 불소분석법에 관한 연구가 진행되고 있다.

고체시료 내 불소를 분석하는 방법은 크게 2가지로 나눌 수 있는데, 첫째는 전술한 바와 같이 고체매질에서 불소추출 후 기기분석(e.g., 이온크로마토그래피, 가시선/자외선 광도법, 이온전극법)을 수행하는 방식이고, 둘째는 X선 형광분석법 및 양성자 유도 감마선 방출 분광분석법과 같은 비파괴 직접 분석법을 이용하는 것이다. 토양 내 불소를 빠르고 간편하게 회수하기 위한 전처리 방법의 개선과 직접 분석법의 적용성 평가와 관련된 연구가 중점적으로 수행되고 있다.

#### 3.1. 고체시료 내 불소추출 후 기기분석

3.1.1 토양오염공정시험기준(증류법에 이은 자외선/가시선 분광법 및 이온전극법)

현행 토양오염공정시험기준(KMOE, 2009)은 산화칼슘과 시료를 5:1(w/w)로 섞어 500°C에서 5시간, 800°C에서 2시간 동안 회화시킨 후, 과염소산(HClO<sub>4</sub>)을 첨가하여 불소이온을 용출시킨다. 이 용출액에는 Al과 Fe 등의 토양 주성분도 포함되어 있으며 이 원소들은 자외선/가시선 분광법 및 이온전극법으로 불소농도를 측정할 때 간섭원소로 작용하게 된다. 따라서 용출액 내 존재하는 불소이온만을 선택적으로 회수하기 위해서 산성상태에서 수증기증류법(distillation)을 이용한다(식 (1))(Willard and Winter, 1933).



수증기 증류법은 5~6 ml/min의 유출속도로 진행되며 증류 시 삼구 플라스크 내부액의 온도는 135 ± 2°C로 유지되어야 한다. 135°C 이하의 환경에서는 불화수소의 증발이 감소하고, 이상의 환경에서는 과염소산이 기화되어 내

부액의 pH를 변화시킬 뿐만 아니라, 검액에 포함되어 분석결과에 영향을 미치기 때문이다(Na et al., 2010). 산성분이 휘발할 경우, 고체시료 내 불소 회수율의 감소와 불화수소 생성량의 감소를 초래하여 분석오차가 발생할 수 있다. 한편, 시료의 회화과정에서 사용되는 산화칼슘(CaO)에 불소성분이 불순물로 함유되어 있을 개연성이 높아(Na et al., 2010) 공시료(blank) 분석 및 배경 값 보정(background offset)에 세심한 주의를 기울여야 한다.

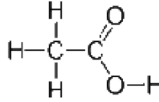
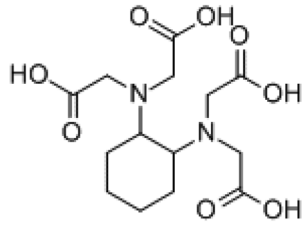
포집한 증류액은 자외선/가시선 분광법(UV/visible spectrometry) 및 이온전극법(ion selective electrode method)을 이용하여 정량분석을 수행한다. 전자의 경우, 불소가 진홍색의 지르코늄 발색시약(zirconyl-SPADNS)과 반응하여 무색의 음이온 복합체(ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup>)를 형성하는 현상에 기초하고 있으며, 불소의 양이 많아질수록 용액의 색깔이 옅어지는 것을 이용하여 570 nm의 파장에서 흡광도를 측정한다. 이 때, 증류과정이 제대로 수행되지 않으면 지르코늄 발색시약과 반응해야 하는 불소이온이 검액에 포함될 수 있는 Al 및 Fe 이온과 반응하여 착화합물을 형성하는데, 이는 분석오차의 원인이 된다. 후자의 경우, 3.1.2 절에서 다루도록 한다.

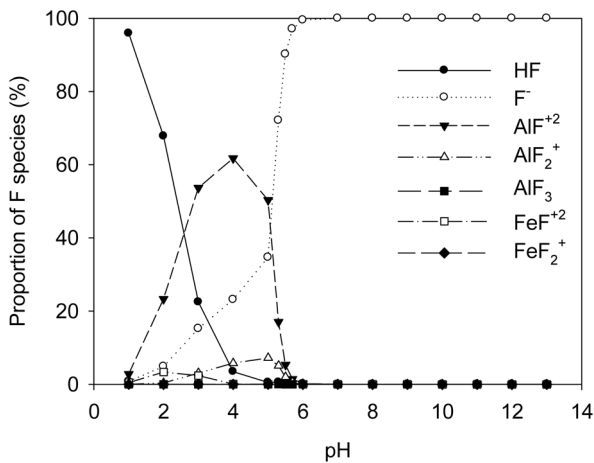
3.1.2. 알칼리용용 및 여과법(pH 적정법)에 이은 이온전극법

이온전극법은 용액 속의 불소이온(F<sup>-</sup>)의 활동도(activity)를 측정하는 것으로 용액 내 불소의 농도뿐만 아니라, 총 이온강도(total ionic strength), pH 및 공존원소에 의한 착화합물(fluoride complexing species)의 존재여부 등에 의해 크게 영향을 받는다. 따라서 증류액에 완충액(total ionic strength adjustment buffer, TISAB)을 1:1로 섞어 이온강도와 pH를 일정하게 유지한 후 분석을 수행해야 한다(Table 1). TISAB 완충액을 이용할 경우, pH를 5.5 수준으로 유지하여 Al 및 Fe 이온과 불소이온의 착화합물 형성을 방지하고(Fig. 1), 용액의 총 이온강도를 일정하게 유지할 수 있다(McQuaker and Gurney, 1977; Loganathan et al., 2006).

그러나, 토양과 같이 알칼리원소, Al 및 Fe을 다량 포함하고 있는 시료의 경우, TISAB 완충액의 이용만으로는 이들 원소의 영향을 완전히 배제할 수 없기 때문에(McQuaker and Gurney, 1977), 불소와 함께 용출된 방해원소를 제거하기 위한 전처리 과정이 수반되어야 한다. 따라서 복잡하고 시간소모적인 과정이 동반됨에도 불구하고 분석용액에서 방해원소를 제거하기 위한 증류과정이 필수적이었다.

**Table 1.** Chemical composition of total ionic strength adjustment buffer (TISAB II) solution

Full name	Chemical formula or structure	Percent	CAS number
Sodium chloride	NaCl	5.8% (w/v)	7647-14-5
Acetic acid		5.7% (v/v)	64-19-7
Sodium hydroxide	NaOH	3.0% (w/v)	1310-73-2
Cyclohexanedinitrilotetraacetate (CDTA)		0.4% (w/v)	123333-90-4
Water	H <sub>2</sub> O	Remainder	7732-18-5



**Fig. 1.** Proportion of F species depending on the different pH levels (ranged between 1 to 13) obtained from Winhumic V speciation model ( $\Sigma F = 10^{-6} M$ ,  $\Sigma Al = 10^{-6} M$ ,  $\Sigma Fe = 10^{-6} M$ , Temperature = 25°C,  $P_{CO_2} = 0.00035$  atm).

이러한 복잡한 전처리(증류)과정을 대체하고자 보다 간단한 전처리 기법들이 연구되었고 pH 조절에 의한 방해 원소 제거 방법이 많이 사용되게 되었다(McQuaker and Gurney, 1977). 약염기 상태에서 Al 및 Fe는 불용성 수산화물을 형성하는데, 이를 여과하여 분석 용액 내에서 제거하는 방법이다. 고체 시료를 600°C에서 NaOH를 사용하여 알칼리 용융을 수행한 후, HCl을 첨가하여 pH 8~9로 적정하고, Whatman No. 40 filter paper를 이용하여 여과한다. 이 여과액에 TISAB 완충액을 첨가하여 분석용액의 pH를 5.2~5.5로 적정하고 총 이온강도를 고정한 후 이온전극법을 이용하여 분석한다. 이 방법을 이용하여 30~

700 mg/kg의 불소를 함유하는 인공오염토양을 분석한 결과, 4.1%의 상대표준편차를 얻었다(McQuaker and Gurney, 1977).

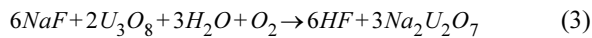
Arnesen et al.(1995)은 노르웨이의 Sunndalen 지역 알루미늄 제련소 주변토양의 불소함량을 상기 명시한 알칼리용-이온전극법을 이용하여 분석하였다. 알루미늄 제련소를 중심으로 거리 및 토양 심도에 따른 불소 농도를 측정할 결과, 제련소로부터 가까운 지점에서(1 km 이내), 토양 유기물이 풍부한 층(O horizon)에서 비교적 높은 불소농도(약 480 mg/kg)를 검출하였다. Loganathan et al. (2001)은 뉴질랜드 목초지 토양의 불소함량을 알칼리용-이온전극법으로 분석하여, 지역별로 217~454 mg/kg의 불소 농도를 얻었다. 또한 Zhang(2010)은 중국 Guanxi 지방의 카르스트 지역의 납-아연 광산 주변 농업지에서 심도 별로 채취한 토양시료에 대해 알칼리용-이온전극법으로 불소함량 분석을 수행하였다. 논 지역에는 평균  $712 \pm 201$  mg/kg의 불소가 분포되어 있었고, 산소가 지속적으로 공급된 토양에는  $1,021 \pm 272$  mg/kg의 불소가 분포되어 있었다.

### 3.1.3. 열 가수분해법

Warf et al.(1954)은 열 가수분해(pyrohydrolysis)법을 이용하여 불소 및 할로젠 원소를 측정하기 위한 시료 주입 방법을 연구하였다. 전기로에서 1000°C 내외로 가열된 시료에 증기가 지나가면 식 (2)의 반응에 의해 불화수소가 생성되고, 이를 응결시켜 얻은 유출수를 적정법을 이용하여 분석하였다.



Wart et al.(1954)은 무기 불소화합물을 빠르게 열 가수분해화가 진행되는 것(e.g., UF<sub>4</sub>, ThF<sub>4</sub>, ZnF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, BiF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>)과 그렇지 않은 것(e.g., BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, NaF)으로 나누었다. 실제로 1000°C ± 25°C의 온도에서 중금속-불소 화합물의 경우, 20분 이내에 열 가수분해가 100% 완료되었으나, CaF<sub>2</sub>와 같은 경금속-불소 화합물의 경우, 7시간의 반응 후에도 94.7%에 그쳤다. 이러한 현상은 적절한 가속화제(accelerator)를 첨가함으로써 해결할 수 있다(식 (3)).



U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 첨가 전에는 NaF의 열 가수분해가 반응 1시간 이후에도 10% 이내에 그쳤으나, 첨가 후에는 15분만에 100% 완료되었다. 따라서 경금속-불소 무기 화합물의 열 가수분해 수행 시, 반응시간을 줄이고 회수율을 높이기 위해서는, 적절한 가속화제의 첨가가 요구된다. 시료의 상태 및 불소의 존재형태에 따라 최적 가속화제의 종류 및 양이 달라질 수 있기 때문에 시료에 따른 최적화가 요구되며, 주로 탄소함량이 많은 석탄이나 식물체 시료에 한정적으로 적용되고 있다. 일례로 Sredovic and Rajakovic (2010)은 가열온도, 반응시간, 유입가스속도, 증기속도 등 다양한 조작변인을 두고 석탄 시료 내 불소함량 분석을 위한 열 가수분해법의 최적화 연구를 수행하였다. 열 가수분해를 통해 얻은 용액에 TISAB 용액을 첨가한 후 전술한 불소 이온전극법을 이용하여 불소 이온의 농도를 측정하였다. 반응표면분석(surface response analysis)을 수행하여 석탄시료의 경우 산소 조건에서 가열온도 1100°C, 증기 속도 2 ml/min, 유입가스속도 300 ml/min으로 15분 동안 반응 시켰을 때를 가장 최적화된 분석조건으로 제시하였다. BCR 460(i.e., certified concentration(CC) = 225 ± 6 mg/kg, IRMM), NIST 1632c(i.e., CC = 72.7 ± 6.8 mg/kg) 및 EPS1(i.e., CC = 167 mg/kg SRM)의 인증표준물질(certified reference materials, CRMs)을 이용하여 분석의 정확도(accuracy)를 검증한 결과, 3.7~5.1%의 상대표준편차 및 20 mg/kg의 검출한계를 얻어 상대적으로 정확한 불소분석법의 하나로 평가하였다.

#### 3.1.4. 연소 반응기법

연소 반응기법(oxygen bomb combustion)은 다량의 유기물질을 포함하는 고체시료를 고압의 산소 조건에서 완전하게 연소시켜 연소된 가스에 포함된 할로겐 원소를 용

액에 포집한 뒤, 이온전극 등을 활용해 분석하는 방법이다. 1 g 이하의 시료를 고압의 산소 조건(40 atm)에서 완전 연소시키면 할로겐 화합물이 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> 등의 이온화된 물질로 기체상에 존재하게 되고 2.52 g NaHCO<sub>3</sub>와 2.52 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 포함된 1 L 용액에 위의 할로겐 화합물이 흡수 또는 용해되면 이온 크로마토그래피를 이용하여 농도를 측정할 수 있다(USEPA, 1994). 밀폐된 용기를 사용하기 때문에 연소 물질의 손실이 발생하지 않고, 순간적인 연소로 신속한 시료 전처리(i.e., 10분 내외의 연소시간)가 가능하다. 연소 반응기법 또한 시료의 완전 연소가 가능해야 하기 때문에, 열 가수분해법과 마찬가지로 유기물 함량이 많은 시료에 한정적으로 적용 가능한 방법이다. American society for testing materials(ASTM)에서는 연소 반응기법에 이온 이온전극법을 석탄 내 총 불소함량을 평가하는 방법으로 정하였으며(ASTM, 2002), 열 가수분해법에 이온 불소 이온전극법 및 이온 크로마토그래피법과 혼용하여 사용하고 있다(ASTM, 2007). Levaggi et al.(1971)은 건조, 나무껍질 및 잎 등의 식물체 시료 내 불소함량을 연소 반응기법에 이온 이온전극법으로 측정된 후, Willard and Winter의 불소측정법 결과와 비교하였는데, 5% 이내의 오차범위 내에서 일치하는 분석 값을 얻었다.

#### 3.1.5. 왕수추출에 이은 자동화 분석법

Na et al.(2010)은 현행 토양오염공정시험기준의 전처리(증류) 과정의 어려움을 개선하고자 토양에서 불소를 회수하는 왕수추출(aqua regia digestion)과정과 미국의 물 시료 내 불소분석방법(ISO/IEC 17025, 1999)인 자동분석법을 결합하여 그 유효성을 검증하였다. 자동분석법은 불소의 증류, 발색 및 측정이 순차적으로 이루어지며, 란탄 알리자린 콤플렉스(lanthanum-alizarine complex)법을 이용한다. 1 g의 토양에 왕수(21 ml HCl and 7 ml HNO<sub>3</sub>)를 넣어 180°C에서 2시간 반응시킨 후 여과하고 시료 자동주입장치를 통해 시료를 순차적으로 주입하면서 분석하였다. 이는 현행 수질오염공정시험방법(KMOE, 2007)의 불소분석법에 명시되어 있는 방법이며 란탄-알리자린 콤플렉스가 불소이온과 반응하여 생성하는 청색 착화합물의 흡광도를 620 nm에서 측정한다. 현행 토양오염공정시험기준과 왕수추출-자동화 분석법을 비교한 결과, 검출한계의 경우 75 mg/kg에서 31.5 mg/kg으로 향상되었고, 반복분석에 의해 산정한 정밀도의 경우 7.9%에서 2%로 향상되었다. 이와 유사하게 Madhavan and Subramanian(2002)은 테플론 용기에 1 g의 토양시료와 10 ml의 왕수를 넣고 밀

**Table 2.** A sequential extraction method reported in a previous study (Xu et al., 2006)

Fraction	Chemical form	Procedure
1	Water-soluble F	1 g sample (100 mesh) + 30 ml of distilled water stirring for 15 hr at 25 ± 0.5°C centrifugation at 6000 rpm
2	Bound to carbonates	Residue from step 1 + 30 ml of 20% (v/v) acetic acid/water stirring for 15 hr at 25 ± 0.5°C centrifugation at 6000 rpm
3	Bound to sulfide compounds	Residue from step 2 + 15% (v/v) nitric acid/water in a cover vessel for 1 hr at room temperature and for 1 hr at 85°C
4	Residues	Total F concentration determined by combustion and hydrolysis - (sum of fraction 1, 2, and 3)

폐시킨 후 60°C에서 90분 동안 반응시켜 불소를 추출하였다. 아세트산을 이용하여 시료를 중화시키고, TISAB 용액을 1:1의 비율로 첨가한 후 이온전극법을 이용하여 토양 중 불소농도를 측정하였다.

### 3.1.6. 연속추출에 이은 이온전극법

중금속 오염토양의 경우, Tessier et al.(1979)에 의해 제안된 연속추출법(sequential extraction)이 토양 내 중금속의 존재형태에 관한 연구에 핵심적으로 활용되고 있다. 이는 생물학적 이용성(bioavailability)의 개념이 확산되면서 환경매질 내 오염물질의 총 함량이 아닌, 수용체에 직접적으로 영향을 미칠 수 있는 함량에 대한 관심이 증대되었기 때문이다.

Xu et al.(2006)은 암석에서 불소의 화학적 이동성(mobility)을 평가하기 위하여, 불소의 연속추출법을 제안하였다(Table 2). 1:30(g/ml)의 고액비로 3단계의 단계별 추출용매를 시료에 주입하여 얻은 추출액에 대하여 이온전극법을 이용하여 불소의 농도를 결정한다. 1단계는 증류수를 이용하여 수용액 형태의 불소를 검출하고, 2단계는 20% 아세트산을 이용하여 탄산염광물에 결합된 형태의 불소를, 3단계는 15% 질산용액을 이용하여 황화물에 결합된 형태의 불소를 추출하여 농도를 측정한다. 마지막 4단계는 초기 시료에서 연소와 가수분해를 혼합한 전처리법을 이용하여 총 불소의 농도를 측정하고 그 결과에서 위의 1, 2 및 3단계 분석농도를 빼주어 결정한다.

중국의 75개 암석시료에 대해 불소의 총 함량 및 화학적 이동성을 상기 연속추출법으로 평가한 Xu et al. (2006)의 연구에서는 암석 종류별 최소 177.7 mg/kg에서 최대 1012 mg/kg의 평균불소농도를 보고하고 있다. 뿐만 아니라, 백운석(dolomite) 및 석회암(limestone)과 같은 탄산염광물의 경우 총 불소함량의 57.6~99.6%가 1~3단계 용매에 추출되었고, 인회석(phosphorite)에 함유된 불소의

경우 40.8~100%가 추출되었다. 한편, 변성암의 하나인 천매암(phyllite)에 포함된 불소의 경우 12.9~14.9%의 불소가 추출되었는데, 이는 불소를 함유하는 암석의 종류와 그에 따른 결합 기작에 따라 화학적 이동성이 달라짐을 의미하며, 연속추출법을 활용하여 효과적인 정량화가 가능함을 의미한다.

## 3.2. 고체시료 직접분석법

### 3.2.1. X선 형광분석법

과장 분산형 X선 형광분석법(wavelength dispersive X-ray fluorescence(WDXRF) spectrometer)은 시료에 X선을 조사한 후, 시료가 방출하는 2차 형광 X선을 결정(diffraction crystal)을 이용하여 분광함으로써 시료 내 원소의 종류를 구분하고, 검출기에서 계수되는 전자펄스의 강도를 이용하여 각 원소의 농도를 결정한다(Fig. 2). X선 튜브에서 발생하는 고 에너지 X선을 에너지원(i.e., excitation source)으로 이용하기 때문에 고체시료의 비파괴 분석(non-destructive analysis)이 가능할 뿐만 아니라, 넓은 농도범위에서(i.e., 수 ppm~수십 %) 정량분석이 가능한 장점이 있다. 한편, 통상적인 XRF 분석에서는 고체 분말시료를 용제(e.g., lithium tetraborate, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)와 혼합한 후 용융시켜 유리구(glass bead)를 제작하거나, 적절한 접착제(binder)를 첨가한 후 압력을 가하여 가압성형판(pressed pellet)을 제조하여 분석시료로 이용한다. 이는 X선 형광분석의 오차를 야기하는 입자크기 및 광물학적 영향(particle size effect and mineralogical effect)을 보정하고, 동시에 분석에 적합한 시료의 밀도를 확보하기 위한 방법이다(Mzyk et al., 2002; Demir et al., 2006).

WDXRF를 이용하여 stainless argon-oxygen decarburization(STS AOD) 슬래그 내 불소분석을 수행한 Jung (2007)의 연구에서는, 1:15(w/w)의 시료 대 용제 혼합비를 사용하여 유리구를 제조하여 분석에 이용하였다. 이 경

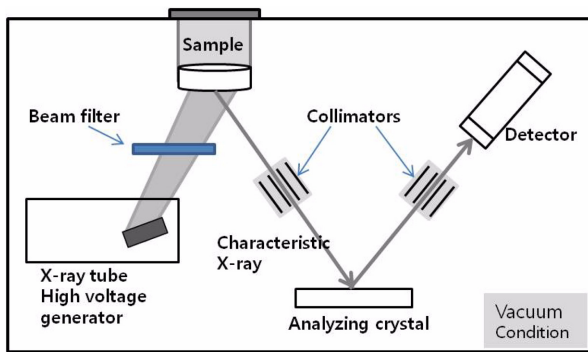


Fig. 2. Schematics of a wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) spectrometer.

우 전술한 입자크기 및 광물학적 영향을 효과적으로 제거할 수 있으나, 높은 희석배율이 요구되기 때문에 수% 수준의 불소를 함유한 재강 슬래그 시료에 적합한 분석방법이라 할 수 있다. 시료 내 불소의 결합(존재) 형태에 따라 glass bead의 제조과정에서 주의 깊은 온도조절 및 용제선정이 요구된다.

An et al.(2012)은 1:1의 시료 대 셀룰로오스 접착제 혼합비를 이용하여 가압성형관을 제조하여 WDXRF를 이용한 토양 내 불소 분석을 수행하였다. 2,109~4,022 mg-F/kg-soil의 농도범위에서 5% 내외의 상대오차를 나타내었으며, 검출한계(limit of detection,  $3\sigma$ )는 812 mg/kg을 나타내었다. 검출한계가 중원소에 비해 높게 나타났는데, 이는 Na(원자번호 = 11) 이하의 원소들에 대해서는 방출 에너지 값이 작아, 기기 내 분광 경로 중의 손실(e.g., 공기흡수(air absorption) 및 자기흡수(self absorption))에 의해 분석감도가 저하되기 때문이다(Sanchez-Ramos et al., 2000; Gazulla et al., 2004).

한편, 경원소의 분석감도를 향상시키기 위해, 싱크로트론 복사(synchrotron radiation)와 같은 강한 여기원(excitation source)을 장착하고, 시료에 조사되는 X선의 전반사를 유도하는 total reflection XRF(TXRF)와 같은 분석기술이 개발되고 있으나(Tarsoly et al., 2010), 높은 비용에 의해 장비의 접근성이 용이하지 못한 실정이다. 또한 2차 형광 X선이 시료표면에 평행하게 방출되기 때문에, 분석용 제조시편의 균질성 및 거칠기가 분석결과에 미치는 영향이 크다. 따라서 액체시료 내 원소분석 및 반도체 공정시료 분석에 대한 연구가 주를 이루고, 토양 및 암석을 포함하는 지질시료의 분석에는 적용된 바가 거의 없다.

### 3.2.2. 양성자 유도 감마선 방출 분광분석법

경원소에서 발생하는 X선은 그 에너지의 크기가 작기

때문에(e.g., F-K $\alpha$  spectrum의 에너지 = 0.677 keV), 이를 이용한 분석에서 충분한 감도를 얻지 못할 수 있다. 이러한 경우, 핵반응을 활용한 감마선 분석이 효과적으로 적용될 수 있다(KMOST, 1992; Salah and Arab, 2007). 양성자 유도 감마선 방출 분광분석법(proton induced gamma-ray emission spectrometry, PIGE)은 가속된 양성자를 시료에 조사시켜 경원소로부터 발생하는 감마선을 분석에 이용하는 방법이다. 양성자를 시료에 조사시킬 때 발생하는 불소의 즉발 감마선은 110 KeV, 197 KeV, 6,130 KeV, 6,920 KeV 및 7,120 KeV의 5종류이다(KMOST, 1992). 이 중 에너지가 낮은 2개의 감마선은 콤프턴 백그라운드와 중첩되어, 정밀한 바탕값 보정이 요구되어 분석에 어려움이 따르기 때문에, 에너지가 큰 3개의 감마선이 주로 사용된다. Salah and Arab(2007)은 치아 내 불소의 함량을 측정하기 위해 PIGE를 이용하였다. 6,130 KeV의 에너지 값을 갖는 감마선을 분석에 이용하였으며, 치아 부위별 최소 750 mg/kg에서 최대 4,500 mg/kg의 불소함량이 측정되었다. Noll et al.(2003)는 PIGE를 이용하여 남극의 운석시료 내 불소함량을 측정하였는데, 바탕값 반복분석의 표준편차에 근거한 검출한계가 3~5 mg/kg로 산정되었으며, 최소 92 mg/kg에서 최대 491 mg/kg의 분석값을 얻었다. Farooqi et al.(1992)는 PIGE를 이용하여 식품시료 내 불소함량을 측정하였는데, 15 mg/kg의 최저검출한계 및 17.2~21.3 mg/kg의 분석값을 보고하였다. Roelandts et al.(1986)은 지질시료를 가압 성형하여 PIGE로 분석하였는데, 25 mg/kg의 검출한계를 얻었다.

### 3.3. 기타 불소분석기법

최근 환경시료 내 불소함량 분석에 대한 수요가 증가하면서, 추출 후 기기분석을 수행하는 방식이나 직접분석법 이외의 다양한 불소분석기술에 대한 연구가 진행되고 있다. Okamoto(2001)은 전열 증기화(electrothermal vaporization(ETV)) 장치를 유도결합플라즈마 질량분석기(inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS)) 전단에 연결함으로써 시료의 증기화를 유도하였고, 이를 플라즈마로 도입시켜 물 시료 내 수~수십 ppm의 불소를 분석하였다. Ozbek and Akman(2012a)은 ETV 장치를 원자흡광광도계(atomic absorption spectrometry(AAS)) 전단에 연결하여 36  $\mu\text{g/l}$ 의 검출한계를 달성하여, 물 시료 내 불소를 분석하였다. 한편 Jankowski et al.(2007)과 de Moraes Flores et al.(2007)은 고체시료 도입장치(e.g., solid sampling(SS) device, continuous

**Table 3.** Analytical performance of various techniques recently developed to determine fluorine concentrations of both aqueous and solid samples

System	Sample matrix	Sample amount needed	Detection limit	Linear range	RSD <sup>7</sup> (%)	source
CPI-MIP-OES <sup>1</sup>	Silica, activated carbon	1 g	3.2~5.6 mg/kg	15~5000 mg/kg	1.7~4.6	Jankowski et al., 2007
SS-GF-MAS <sup>2</sup>	Coal, alumina, aqueous solution	0.3 mg for solid, 10 µl for solution	0.17 mg/kg	1~25 ng	< 8.5	de Moraes Flores et al., 2007
TXRF <sup>3</sup>	Pure water	2 µl	5~35 mg/l	15~500 mg/l	< 10	Tarsoly et al., 2010
ETV-ICPMS <sup>4</sup>	Aqueous solution	90 µl	3.2 mg/l	0~100 µg	3.6	Okamoto, 2001
HR-CS-ET-AAS <sup>5</sup>	Tap, drinking, and mineral water	10 µl	36 µg/l	1~100 ng	< 10	Ozbek and Akman, 2012a
HR-CS-FAAS <sup>6</sup>	Toothpaste	1 g	5.5 mg/l	0~1000 mg/l	< 10	Ozbek and Akman, 2012b

<sup>1</sup>CPI-MIP-OES = continuous powder introduction microwave induced plasma optical emission spectrometry

<sup>2</sup>SS-GF-MAS = solid sampling graphite furnace molecular absorption spectrometry

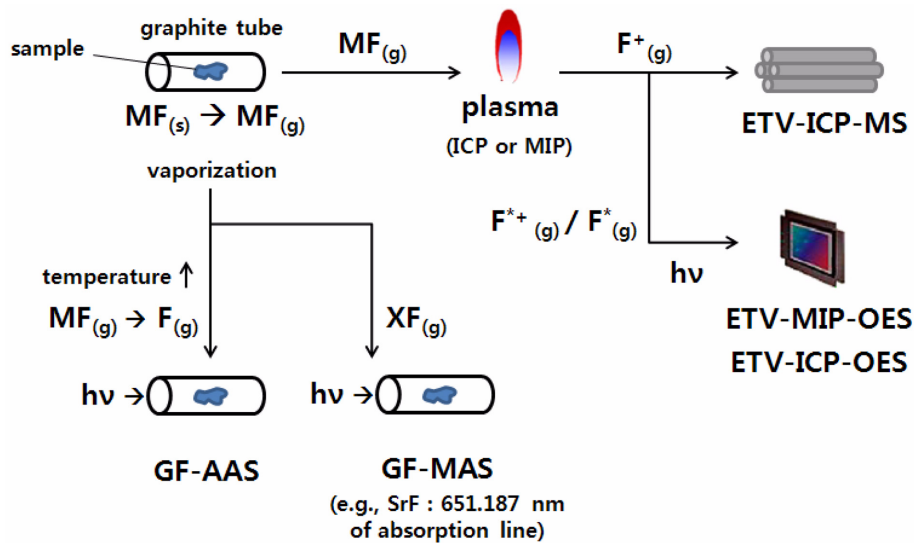
<sup>3</sup>TXRF = total reflection X-ray fluorescence spectrometry

<sup>4</sup>ETV-ICPMS = electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry

<sup>5</sup>HR-CS-ET-AAS = high resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry

<sup>6</sup>HR-CS-FAAS = high resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry

<sup>7</sup>RSD = relative standard deviation



**Fig. 3.** Schematics of various techniques for the determination of fluorine in aqueous and solid samples discussed in this study: Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS); GF-molecular absorption spectrometry (GF-MAS); electrothermal inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS); ETV-ICP-optical emission spectrometry (ETV-ICP-OES); and ETV-microwave induced plasma-OES (ETV-MIP-OES). F represents the fluorine, M a metallic species, and X a certain metallic species for the MAS analysis (Belarra et al., 2002; Resano et al., 2007).

powder introduction(CPI)를 흑연로-분자흡광광도계(graphite furnace molecular absorption spectrometry(GF-MAS)) 혹은 마이크로파 유도플라즈마 분광광도계(microwave induced plasma optical emission spectrometry(MIP-OES))에 결합하여 실리카, 알루미나, 활성탄 및 석탄과 같은 고체시료 내 불소함량을 수 mg/kg 수준에서 별도의 전처리 없이 분석하는데 성공하였다(Table 3; Fig. 3).

플라즈마를 이용하는 분석의 경우, 시료 내 대상원소를 순차적으로 원자화(atomization) 및 이온화(ionization)시켜 여기된 원자가 방출하는 특성파장을 분광하여 검출하거나, 원소 고유의 +1가 이온의 질량 대 전하비(m/z)를 이용하여 검출하게 되는데, 이 경우 불소의 큰 1차 이온화 에너지(i.e., 1,681 kJ/mol)가 제한요소로 작용하게 된다. 따라서 미량(i.e., 수 µg/l 수준)의 불소를 검출하기 위해서는



**Table 4.** Summary of the general properties of the analytical techniques described in this review

Technique	Possible interference/difficulty	Detection limit (mass fraction)	Throughput	Expense
Distillation -ISE or UV/Vis	Competing ions in sample, hard to control temperature	$10^{-5}$ ~ $10^{-4}$	Low	Low
Alkali fusion-ISE	Requirement to adjust pH accurately	$10^{-6}$ ~ $10^{-4}$	Moderate	Low
Pyrohydrolysis-ISE	Only applicable to organic based samples	$10^{-6}$ ~ $10^{-5}$	Moderate	Low to moderate
Atomic spectrometry	Matrix effect, isobaric interference,	$10^{-7}$ ~ $10^{-6}$	High	High
XRF	Overlapping of peaks, difficulties of calibration	$10^{-4}$ ~ $10^{-3}$	High	High
NAA/PIGE	Overlapping of peaks	$10^{-6}$ ~ $10^{-5}$	Low	Very high

플라즈마의 세기를 높여 불소의 이온화율을 높이거나, AAS 및 MAS와 같이 흡광도를 이용하는 방법을 선택해야 한다. 한편, GF나 ETV와 같은 시료 증기화 장치를 기기 전단부에 연결함으로써 시료 필요량을 줄이고 분석 검출감도를 향상시킬 수 있다(Fig. 3). 또한 SS나 CPI와 같은 고체시료 도입장치와 병용하여 고체시료 내 불소를 별도의 전처리 없이 분석하는 것도 가능하다.

#### 4. 결론 및 제언

현행 토양오염공정시험기준의 경우, 다소 긴 회화 및 증류시간과 500 ml 이상의 폐액이 발생하는 등의 단점을 지니고 있는 반면, 장비가 상대적으로 저렴하기 때문에 많은 실험실에 보편화되어 있는 분석방법이며 검출한계는 10~50 mg/kg으로 제시되어 있다. 알칼리용융에 이온 전극법의 경우, 증류법에 비해 간편한 전처리 과정을 거침과 동시에 3~5 mg/kg의 검출한계가 보고되고 있다 (McQuaker and Gurney, 1977). 실험과정이 상대적으로 간편하고 장비의 범용성이 높기 때문에, 국내외의 많은 불소오염토양 분석에 이 방법이 적용되고 있다. 그러나 전처리 과정 중 pH 조절을 통해 Al 및 Fe의 제거를 달성해야 하기 때문에, 주의 깊은 pH 적정과정이 필요하다. 열 가수분해법의 경우, 석탄이나 식물체 시료 등 유기물이 많은 시료의 용액화에 이용되고 있으며, 약 4~5시간의 비교적 짧은 전처리 시간이 소요되며 20 mg/kg 수준의 검출한계를 보인다(Sredovic and Rajakovic, 2010).

XRF와 같은 직접분석법의 경우, 분석을 위한 가압성형판을 제조하는데 10분 이내의 시편제조 시간이 소요되기 때문에 전처리가 간편할 뿐만 아니라 폐액이 거의 발생하지 않는다는 장점이 있지만(Armenta et al., 2008), 일반적으로 보고되고 있는 검출한계가 100 mg/kg 이상으로 다른 분석기법들에 비해 상대적으로 높은 단점이 존재한다 (Plebow, 2012). 한편, 검량이 필요 없는 절대원소분석법

으로써 중성자 방사화 분석법(neutron activation analysis, NAA)이 이용되고 있는데, 불소에 대해서 수 mg/kg 수준의 검출한계를 보이는 반면, 고가의 장비로 인한 낮은 기기 접근성 때문에 대량시료의 분석에는 부적합한 방법이다. PIGE의 경우, 5 mg/kg 수준의 불소 검출한계가 보고되고 있으나, 소량의 시료를 사용하기 때문에 높은 수준의 균질성(homogeneity)을 만족시켜야 대표성 있는 결과를 얻을 수 있다(Jankowski et al., 2007).

불소오염토양의 장기적인 모니터링과 같이 대량의 오염 시료에 대한 지속적인 분석이 요구되는 경우, XRF와 같이 전처리 방법이 간단하고 분석시간이 짧은 방식을 활용하여 토양오염 우려 및 대책기준에 근접하는 토양을 1차적으로 선별해내는 방식이 적합하리라 판단된다. 시료를 보존하면서 극미량 고체시료 내 불소를 분석하는 경우, NAA 및 PIGE와 같은 분석법이 적합하다. 또한 유기물을 많이 함유하여 열처리로 효과적인 불소회수가 가능한 고체시료의 경우, 열 가수분해 또는 연소 반응기법의 전처리 방식에 이온전극법이 비교적 간편하고 범용성 있는 방식으로 활용 가능하리라 생각된다(Table 4).

불소의 분석은 중금속과 같은 다른 유해원소들에 비해 강한 반응성에 기반한 화학적 특성에 의해 까다로운 점이 많다. 국내의 불소분석기술에 대한 연구는 초기단계라 평가할 수 있으므로 다양한 불소분석기법에 대한 전처리 방법의 간편화 및 검출한계 저감 등에 대한 활발한 연구개발이 필요하다.

#### 사 사

본 연구는 환경부의 토양, 지하수 오염방지기술개발사업인 GAIA(Geo-Advanced Innovative Action) Project (과제번호 2012000540014)의 지원을 받아 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- An, J., Kim, K.-H., Yoon, H.-O., and Seo, J., 2012, Application of wavelength dispersive X-ray fluorescence technique to determine soil fluorine with consideration of iron content in the matrix, *Spectrochim. Acta B*, **69**, 38-43.
- Arnesen, A.K.M., Abrahamsen, G., Sandvik, G., and Krogstad, T., 1995, Aluminium-smelters and fluoride pollution of soil and soil solution in Norway, *Sci. Total. Environ.*, **163**(1-3), 39-53.
- Armenta, S., Garrigues, S., and de la Guardia, M., 2008, Green analytical chemistry, *Trac-Trends Anal. Chem.*, **27**(6), 497-511.
- ASTM D3761-96, 2002, Standard test method for total fluorine in coal by the oxygen bomb combustion/ion selective electrode method.
- ASTM D5987-96, 2007, Standard test method for total fluorine in coal and coke by pyrohydrolytic extraction and ion selective electrode or ion chromatograph methods.
- Belarra, M.A., Resano, M., Vanhaecke, F., and Moens, L., 2002, Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: What for and how?, *Trac-Trends Anal. Chem.*, **21**(12), 828-839.
- Campbell, A.D., 1987, Determination of fluoride in various matrices, *Pure & Appl. Chem.*, **59**(5), 695-702.
- Chin, H.-I., Chon, H.-T., and Min, K.-W., 1996, Fluorine geochemistry of the granitic rocks related to fluorite mineralization in the Geumsan district, Korea, *J. of Korean Soc. Geosyst. Eng.*, **33**(2), 121-127.
- Czerwinski, E., Nowack, J., Dabrowska, D., Skolarczyk, A., Kita, B., and Ksiezzyk, M., 1988, Bone and joint pathology in fluoride-exposed workers, *Arch. Environ. Health*, **43**(5), 340-343.
- de Moraes Flores, É.L., Barin, J.S., de Moraes Flores, É.M., and Dressler, V.L., 2007, A new approach for fluorine determination by solid sampling graphite furnace molecular absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, **62**(9), 918-923.
- Demir, F., Budak, G., Baydas, E., and Sahin, Y., 2006, Standard deviations of the error effects in preparing pellet samples for WDXRF spectroscopy, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **243**, 423-428.
- Farooqi, A.S., Arshed, W., Akanle, O.A., Jeynes, C., and Spyrou, N.M., 1992, Fluoride determination in diet samples using cyclic INAA and PIGE analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **161**(1), 71-78.
- Fuge, R. and Andrews, M.J., 1988, Fluorine in the UK environment, *Environ. Geochem. Health*, **10**(3-4), 96-104.
- Gazulla, M.F., Gomez, M.P., Barba, A., and Orduna, M., 2004, Chemical characterisation of geological raw materials used in traditional ceramics, *Geostand. Geoanal. Res.*, **28**(2), 203-212.
- Gilpin, L. and Johnson, A.H., 1980, Fluorine in agricultural soils of southeastern Pennsylvania, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**(2), 255-258.
- Grandjean, P., 1982, Occupational fluorosis through 50 years: Clinical and epidemiological experiences, *Am. J. Occup. Med.*, **3**(2), 227-236.
- Hodge, H. and Smith, F., 1977, Occupational fluoride exposure, *J. Occup. Med.*, **19**(1), 12-39.
- ISO 1693, 1976, Cryolite, natural and artificial - Determination of fluorine content - Modified Willard-Winter method, International Organization for Standardization.
- ISO/IEC 17025, 1999, General requirement for the competence of testing and calibration laboratories, International Organization for Standardization.
- Jankowski, K., Jackowska, A., and Mrugalska, M., 2007, Direct spectrometric determination of total fluorine in geological materials by continuous powder introduction into helium microwave induced plasma, *J. Anal. At. Spectrom.*, **22**(4), 386-391.
- Jeong, S.-W., 2010, Analysis of monitoring results of Korean soil monitoring network, *J. Soil Groundwater Environ.*, **15**(2), 18-23.
- Jung, S.M., 2007, Quantitative chemical analysis of fluorine in the slags produced in stainless argon-oxygen decarburization process by X-ray fluorescence spectrometry, *ISIJ International*, **47**(8), 1141-1148.
- KMOE (Korean Ministry of Environment), 2007, Official testing method with respect to water pollution process.
- KMOE (Korean Ministry of Environment), 2009, Soil official testing method in Korea.
- KMOE (Korean Ministry of Environment), 2011, Results of Korean soil monitoring network and soil contamination survey in 2010.
- KMOST (Korean Ministry of Science and Technology), 1992, A study on the trace element analysis technique in coal and ash.
- Lee, S.E., 2007, A study on the research of soil pollution into the industrial plant for apartment development, Master Dissertation, Graduate School of Industry and Technology, Seoul National University of Technology.
- Lee, H.H., 2010, Effect of oxygen potential of synthetic steel-making slag on the fluorine dissolution into aqueous solution, Ph.D. Dissertation, Department of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology.
- Levaggi, D.A., Oyung, W., and Feldstein, M., 1971, Microdetermination of fluoride in vegetation by oxygen bomb combustion and fluoride ion electrode analysis, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **21**(5), 277-279.
- Loganathan, P., Hedley, M.J., Wallace, G.C., and Roberts,

- A.H.C., 2001, Fluoride accumulation in pasture forages and soils following long-term applications of phosphorus fertilizers, *Environ. Pollut.*, **115**(2), 275-282.
- Loganathan, P., Gray, C.W., Hedley, M.J., and Roberts, A.H.C., 2006, Total and soluble fluorine concentrations in relation to properties of soils in New Zealand, *Eur. J. Soil Sci.*, **57**(3), 411-421.
- Madhavan, N. and Subramanian, V., 2002, Fluoride in fractionated soil samples of Ajmer district, Rajasthan, *J. Environ. Monit.*, **4**(6), 821-822.
- McQuaker, N.R. and Gurney, M., 1977, Determination of total fluoride in soil and vegetation using an alkali fusion-selective electrode technique, *Anal. Chem.*, **49**(1), 53-56.
- Mzyk, Z., Baranowska, I., and Mzyk, J., 2002, Research on grain size effect in XRF analysis of pelletized samples, *X-ray Spectrom.*, **31**, 39-46.
- Na, K.-H., Yun, I.-C., and Lee, J.-B., 2010, The validation study of auto analysis method combined with aqua regia digestion for fluorine of soil, *J. Soil Groundwater Environ.*, **15**(5), 8-15.
- Noll, K., Dobeli, M., Krahenbuhl, U., Grambole, D., Germann, F., and Koeberl, C., 2003, Detection of terrestrial fluorine by proton induced gamma emission (PIGE): A rapid quantification for Antarctic meteorites, *Meteorit. Planet. Sci.*, **38**(5), 759-765.
- Oh, H.-J. and Lee, J.-Y., 2003, A study on the characteristic evaluation of metals and fluorine concentrations in the southern part of Seoul, *J. Soil Groundwater Environ.*, **8**(4), 68-73.
- Okamoto, Y., 2001, Determination of fluorine in aqueous samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS), *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**(6), 2001, 539-541.
- Ozbek, N. and Akman, S., 2012a, Method development for the determination of fluorine in water samples via the molecular absorption of strontium monofluoride formed in an electrothermal atomizer, *Spectrochim. Acta B*, **69**, 32-37.
- Ozbek, N. and Akman, S., 2012b, Method development for the determination of fluorine in toothpaste via molecular absorption of aluminum mono fluoride using a high-resolution continuum source nitrous oxide/acetylene flame atomic absorption spectrophotometer, *Talanta*, **94**(30), 246-250.
- Patra, R.C., Dwivedi, S.K., Bhardwaj, B., and Swarup, D., 2000, Industrial fluorosis in cattle and buffalo around Udaipur, India, *Sci. Total Environ.*, **253**(1-3), 145-150.
- Pleßow, A., 2012, X-ray-induced alteration of specimens as crucial obstacle in XRF spectrometry of fluorine in rocks and soils, *X-Ray Spectrom.*, **42**(1), 19-32.
- Pushnik, J.C. and Miller, G.W., 1990, The influences of elevated environmental fluoride on the physiology and metabolism of higher plants, *Fluoride*, **23**(1), 5-19.
- Resano, M., García-Ruiz, E., and Belarra, M.A., 2007, Solid sampling in the determination of precious metals at ultratrace levels, *Trac-Trends Anal. Chem.*, **26**(5), 385-395.
- Roelandts, I., Robaye, G., Weber, G., and Delbrouck-Habaru, J.M., 1986, The application of proton-induced gamma-ray emission (PIGE) analysis to the rapid determination of fluorine in geological materials, *Chem. Geol.*, **54**(1-2), 35-42.
- Salah, H. and Arab, N., 2007, Application of PIGE to determine fluorine concentration in human teeth: Contribution to fluorosis study, *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **8**(1), 31-34.
- Sanchez-Ramos, S., Bosch-Reig, F., Gimeno-Adelantado, J.V., Yusa-Marco, D.J., Domenech-Carbo, A., and Berja-Perez, J.A., 2000, Validation of a method for the determination of boron in ceramic materials by X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, **55**, 1669-1677.
- Sredovic, I. and Rajakovic, L., 2010, Pyrohydrolytic determination of fluorine in coal: A chemometric approach, *J. Hazard. Mater.*, **177**(1-3), 445-451.
- Tarsoly, G., Ovari, M., and Zaray, Gy., 2010, Determination of fluorine by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, **65**(4), 287-290.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**(7), 844-851.
- USEPA, 1994, SW 846 method 5050: Bomb preparation method for solid waste.
- Warf, J.C., Cline, W.D., and Tevebaugh, R.D., 1954, Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides, *Anal. Chem.*, **26**(2), 342-346.
- Willard, H.H. and Winter, O.B., 1933, Volumetric method for determination of fluorine, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **5**(1), 7-10.
- Xu, L., Luo, K., Feng, F., and Tan, J., 2006, Studies on the chemical mobility of fluorine in rocks, *Fluoride*, **39**(2), 145-151.
- Zhang, C., Li, Z., Gu, M., Deng, C., Liu, M., and Li, L., 2010, Spatial and vertical distribution and pollution assessment of soil fluorine in a lead-zinc mining area in the Karst region of Guangxi, China, *Plant Soil Environ.*, **56**(6), 282-287.
- Zhu, M.X., Xie, M., and Xin, J., 2006, Interaction of fluoride with hydroxyaluminum-montmorillonite complexes and implications for fluoride-contaminated acidic soils, *Appl. Geochem.*, **21**(4), 675-683.