

Agilent 7850 ICP-MS를 이용한 가스상 금속 직접 분석

저자

한철우, 김도현
한국애질런트테크놀로지스(주)
이하용, 이기욱
비포스(주)
Kohei Nishiguchi
IAS Inc. 일본

개요

Agilent 7850 ICP-MS와 가스 교환 장치(Gas Exchange Device, GED)를 결합하여 대기 중 공기 또는 산업 가스 중 미세입자를 직접적으로 ICP-MS로 도입하여 가스상 금속 원소를 직접 분석하였습니다. GED-ICP-MS 분석법은 가스 상태 시료 중 다원소를 직접적으로 분석하기 위하여 꾸준히 연구 발전되었습니다. 이번 연구에서는 실내 공기질 중 주요 대기 오염 원소인 Pb, Cd, Cr, Cu, Mn, Fe, Ni, As, Ca, Al, Mg, Be 등을 동시에 분석하였으며, 직접 분석이 가능하므로 공기 중 금속 성분의 시간, 환경 변화에 따른 농도 변화를 실시간으로 모니터링할 수 있는 장점으로 함께 보유하고 있습니다. On-line 화학 분석 시스템에 대해 많은 연구를 해온 일본 IAS사가 개발한 GED는 다양한 분석기기와 결합하여 가스 상의 실시간, 높은 감도, 직접분석, 동시 다원소 분석이 가능하므로 시간에 따라 급변하는 환경 시료에 대한 모니터링뿐만 아니라 산업용 가스의 미량 불순물 관리 등 다양한 응용에 적용할 수 있습니다.

서론

기존 다량의 대기 중 공기 또는 산업용 가스를 ICP-MS로 분석하고자 한다면, 대부분의 분석자들은 전처리에 소요되는 시간과 오염을 배제하기 위한 방법적인 부분에 대해 많은 고민을 합니다. 특히 대기나 실내 작업장 내의 공기질에 대한 분석을 위해서는 일반적으로 캐니스터(canister)나 테들러백(tedler bag)과 같은 시료 포집 도구를 이용하여 산 용액에 퍼징하여 분석합니다.

이런 경우 전처리 시 오염 가능성을 피할 수 없었으며, 분석자의 휴먼 에러에 대한 문제는 꾸준히 거론되어 왔습니다. 또한 다른 응용 방식으로 필터에 포집하여 측정하는 경우 필터링 과정에서의 오염으로 인해 ppb 이상의 농도 분석에는 어려움이 없었지만, ppb 이하의 농도 분석에는 앞에서 언급한 전처리 과정에서의 오염에 대한 문제나 오염물질로 인한 바탕선의 증가로 어려움이 있습니다.

이런 문제들을 모두 해결하기 위해 출시된 '가스 교환 장치(Gas Exchange Device, GED)'는 대기 중 공기 또는 가스 시료의 끝부분이 ICP-MS와 직접 연결되어 분석자가 달라짐으로 인해 발생할 수 있는 재현성의 문제를 해결하였으며, 오염에 대한 문제를 완벽하게 해결하여 미세입자의 분석을 위해 시료가 직접 도입될 경우에도 플라즈마의 안정성을 유지하고, 기존의 전처리를 통해 액상 시료화하는 방식에 비하여 전처리 오염 원인 제거와 ppq 수준의 뛰어난 감도 그리고 빠른 분석 속도에서 가장 효율적인 방법입니다.

일본 IAS 사가 개발한 가스 교환 장치(Gas Exchange Device, GED)는 다공질의 다양한 멤브레인으로 구성되어 대기 중 공기, 다양한 산업용 가스 중 미량 금속류의 직접적인 정량 분석이 가능하도록 하였습니다. 특수한 흡인기와 압력 이퀄라이저는 가스상에 포함된 미세입자 물질을 가스 유량의 변화 없이 아르곤 가스 상태로 교환하여 플라즈마로 도입하는 직접적 분석법으로 환경, 반도체, 지질학, 산업용 가스 산업 등의 분야에 응용할 수 있습니다.

실험

시료 정보

바탕값을 정해 줄 수 있는 reagent blank로는 한국 애질런트 서울사무소 분석 실험실의 공기를 멤브레인 필터를 통해 걸러 깨끗한 상태를 유지시키는 방법을 사용하였습니다. 또한 시료로는 실내 공기질을 시험할 수 있도록 바탕값 설정에 사용하였던 한국 애질런트 서울사무소 내의 분석 실험실의 공기를 필터 없이 사용하였습니다. 또한 최근 이슈가 많이 되고 있는 담배연기(cigarette smoke)와 그 담배를 태우기 전과 후의 실험자의 날숨(breath)을 분석하여 흡연 시 인체에서 발생하는 중금속에 대해 분석을 시행하였습니다.

이번 실험에서 시료 도입부에 GED 시스템을 사용하여 추가적인 전처리 장치는 사용하지 않았습니다. 이와 같은 방법은 대기 및 가스 시료 내의 중금속을 빠르고 정확하게 분석하기 위한 최적화된 시스템이라고 판단할 수 있습니다. 이번 실험에 사용한 시료들은 우리가 일상에서 흔히 접할 수 있는 시료들로 현대 시대를 살아가는 사람들에게 어떠한 영향을 주는지 알아보는데 그 목적이 있으며, 이 외에도 특수가스, 배기가스 등 산업에서 사용하는 가스 성분에 대해서도 분석이 가능합니다.

분석 기기 및 조건

이번 실험에 사용한 기기는 2021년 1월에 출시된 Agilent 7850 ICP-MS이며, 기존 7800 ICP-MS가 가지고 있던 기능적인 한계를 모두 보완하여 출시된 신제품으로, 현재 출시되어 있는 ICP-MS 중 반도체용으로만 사용되는 ICP-MS 시스템의 구성을 제외하고 최고의 성능을 갖추고 있습니다. 또한 가장 편한 유지보수와 함께 간단하고 사용하기 용이한 MassHunter 5.1 버전을 탑재하고 있습니다. 또한 매질이 복잡한 시료를 위해 TDS(용존고형분) 25%까지 직접(direct) 주입할 수 있는 Ultra high matrix introduction 기능도 기본적으로(default) 장착되어 있어 환경, 식품, 제약 산업들의 분석자들에게 좀 더 편리한 분석을 할 수 있도록 구성되어 있습니다.

아래 그림에서 볼 수 있는 것처럼 compact한 디자인으로 성능을 높이면서도 공간적인 효율성도 극대화하였습니다.



그림 1. Agilent 7850 ICP-MS.

가스 교환 장치(Gas Exchange Device, GED)의 모식도는 아래 그림 2와 같습니다. 주입된 시료 가스는 멤브레인 튜브를 통과하면서 아르곤(Ar) 가스로 치환되어 그 치환된 'Ar+무기원소'가 ICP-MS로 바로 주입되어 분석됩니다.본 GED 장비에서 가스 시료가 Ar+무기원소로 치환되는 효율은 99.99% 이상으로 기존 가스 시료의 샘플링 방법인 필터법(filtering) 및 퍼지법(purging) 방식과의 완벽한 차별화를 이루고 있으며 이러한 기술로 인해 ppb 이하의 농도는 물론 시료와 원소에 따라 ppt 수준까지 분석이 가능합니다. 또한 서론에서 언급한 것과 같이 시료 전처리가 필요 없이 직접 주입이 가능한 형태이기 때문에 시간대 별로 대기질을 모니터링하거나 여러 장소의 측정소에서 실시간으로 대기 중 중금속을 분석하는 응용에도 매우 효과적으로 사용될 수 있습니다.

아래 그림 3에서 보이는 것과 같이 GED 시스템을 ICP-MS와 연결시켜 분석하는 구조도를 자세히 살펴보면, 시료의 주입부터 분석 후 vent 시스템까지 완벽하게 구축되어 있고 Metallic Standard Aerosol Generation(MSAG) 장치를 이용하여 검량선을 작성하는데 사용할 수 있어 검량선 작성부터 분석까지 완벽한 on-line 시스템을 구축할 수 있습니다.

또한 GED 기본 구성에 액세서리를 추가하면 반도체 특수가스용 모델(Semiconductor model for GED)로 구성이 가능하며 HCl, NH₃, CH₃F, COS, CF₄, HF, Cl₂, SiH_xCl_y 등 특수가스 중의 중금속 분석이 가능합니다.

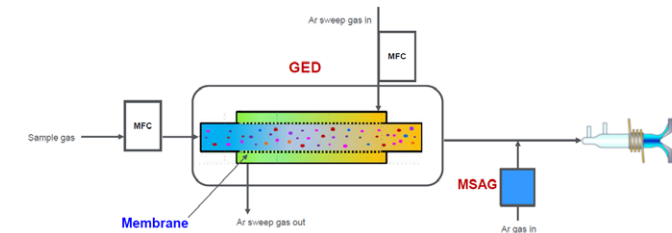


그림 2. GED 시스템의 모식도.

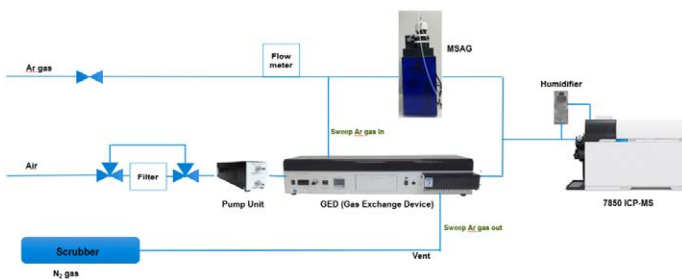


그림 3. Agilent 7850 ICP-MS with GED 시스템의 모식도.



그림 4. Agilent 7850 ICP-MS with GED 시스템의 실제 모습.

분석 기기 및 조건

그림 3의 구조도를 바탕으로 한국 애질런트 서울사무소 실험실에 그림 4와 같이 GED-ICP-MS 시스템을 구축하고 실험을 진행하였으며, 표 1과 같은 기기 조건을 통해 위에서 언급한 5가지의 시료를 분석하였습니다.

표 1. Agilent 7850 ICP-MS 분석 조건.

파라미터	값
Tune 모드	Helium collision 모드
RF Power	1,550W
Carrier gas 유량	0.4L/min
Sample Depth	8.0mm
Extraction 1	0.0V
Extraction 2	-190.0V
Spray chamber 온도	2°C
Extract 1	0.0V
Extract 2	-190.0V
He 유량	5.0ml/min
Energy Discrimination	5V

표 2. IAS GED 시스템 분석 조건.

파라미터	값
시스템 구성	GED-Q
시료 가스 유량	800mL/min
Nebulizer pressure for MSAG	0.275MPa

결과

분석원소는 전국 지방 보건환경연구원의 '대기금속측정망의 미세먼지 중에 포함된 12개 중금속 항목'을 기준으로 알루미늄(Al), 비소(As), 베릴륨(Be), 칼슘(Ca), 카드뮴(Cd), 크롬(Cr), 구리(Cu), 철(Fe), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 니켈(Ni), 납(Pb)을 분석하였으며, 검량선 작성을 위한 농도 및 검량 분석 결과는 아래의 표 3와 같습니다.

표 3. 검량선 작성 및 농도에 따른 검출한계 산출(단위: ppt).

	원소	질량	DL	BEC	R	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5
1	Be	9	0.030	0.006	0.9986	0.0	2.0	4.0	8.0	10.0
2	Mg	24	0.015	0.003	0.9982	0.0	2.0	4.0	8.0	10.0
3	Al	27	0.221	0.244	0.9972	0.0	2.0	4.0	8.0	10.0
4	Ca	44	0.859	2.056	0.9929	0.0	2.0	4.0	8.0	10.0
5	Cr	52	0.005	0.032	0.9993	0.0	2.0	4.0	8.0	10.0
6	Mn	55	0.004	0.007	0.9992	0.0	2.0	4.0	8.0	10.0
7	Fe	56	0.040	0.314	0.9997	0.0	2.0	4.0	8.0	10.0
8	Ni	60	0.014	0.009	0.9990	0.0	2.0	4.0	8.0	10.0
9	Cu	63	0.046	0.531	0.9992	0.0	2.0	4.0	8.0	10.0
10	As	75	0.133	0.207	0.9983	0.0	2.0	4.0	8.0	10.0
11	Cd	114	0.002	0.005	0.9992	0.0	2.0	4.0	8.0	10.0
12	Pb	208	0.007	0.055	0.9992	0.0	2.0	4.0	8.0	10.0

검량선은 표 3에서처럼 10ppt 이하의 5 농도로 작성되었으며 단단위 ppt까지 분석이 가능합니다. 또한 그림 5의 검량선 결과를 통해 직선성도 우수하게 나오는 것을 알 수 있습니다. GED를 연결한 뒤 측정된 데이터로서 on-line 시스템을 이용하더라도 오염이나 데이터의 결점이 없는 것을 알 수 있습니다.

표 4에서는 시료별로 GED-ICP-MS를 통해서 산출된 데이터를 표기하고 있으며, 실험 결과에서 보이는 것과 같이 필터를 통과한 실내 공기는 중금속이 거의 측정되지 않으면서 필터의 성능을 확인함과 동시에 본 시료의 데이터를 reagent blank로 사용할 수 있는 것으로 판단할 수 있었습니다.

한국 애질런트 서울사무소 실험실 공기질에 대해 분석한 결과 다른 원소에 비해 철(Fe), 망간(Mn), 납(Pb)의 농도가 비교적 높게 나오는 것을 알 수 있었습니다. 이러한 현상은 실험실 내에서 업무를 진행하고 있는 연구자들의 신체에서 발생하거나 혹은 다른 시험을 진행하고 있는 시약에서 기화(vapor)되어 공기 중에 떠다니는 것으로 추정할 수 있습니다.

또한 흥미로운 아이디어를 이용하여 흡연자가 담배를 태우기 전과 후의 날숨을 이용하여 흡연 후의 흡연자에게서 나타나는 담배 냄새에 중금속이 영향을 주는지에 대해 비교해 본 결과, 담배연기 자체에서는 많은 중금속이 검출되는 것을 알 수 있었지만 흡연 직전과 직후의 흡연자의 날숨을 비교해 본 결과 예상대로 중금속은 검출되지 않는 것을 보아 담배 냄새와 중금속은 관계가 없는 것을 알 수 있지만 많은 문헌에서 보고된 대로 담배 연기에서 검출되는 구리(Cu), 비소(As), 카드뮴(Cd), 납(Pb) 등은 인체의 폐를 비롯한 내장기관과 치아에 심각한 손상을 일으킬 수 있습니다.

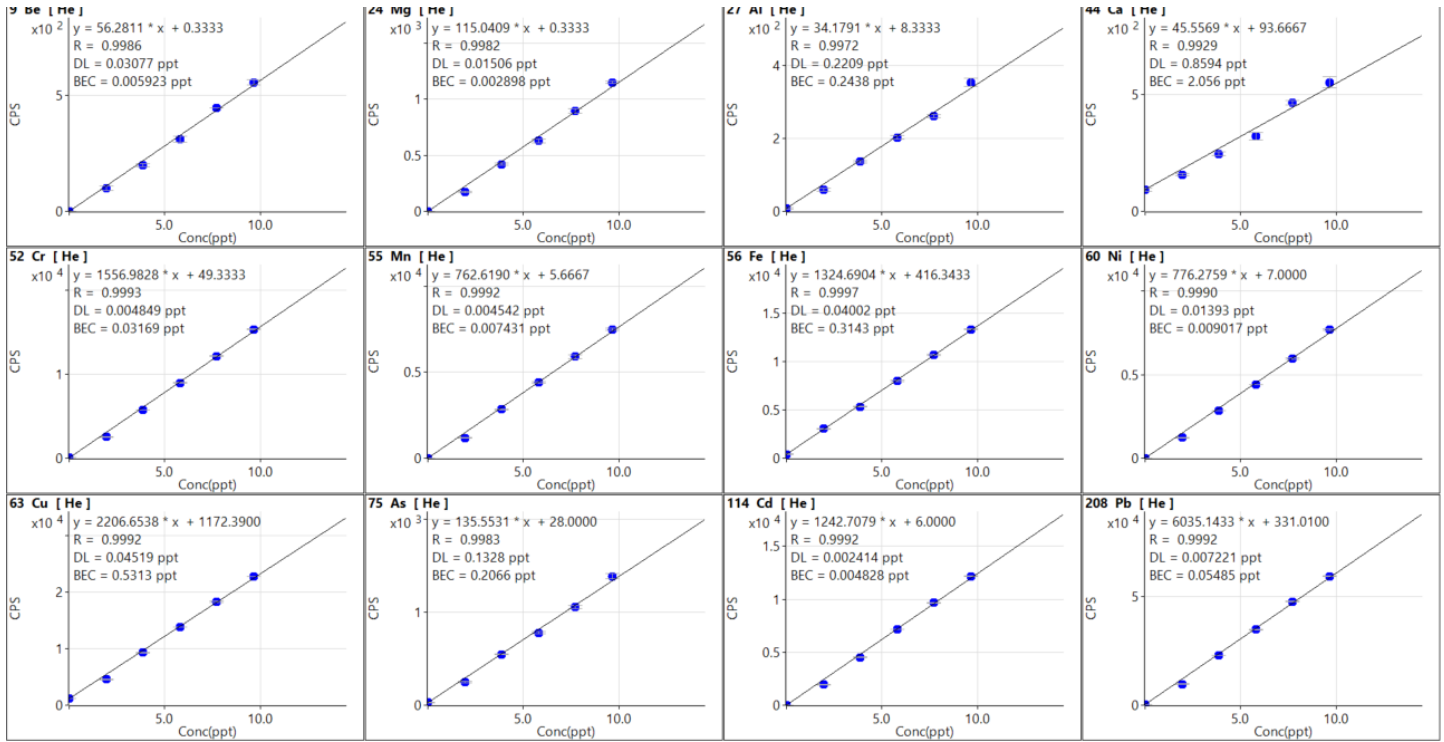


그림 5. 원소별 검량곡선 데이터.

표 4. 시료별 결과(단위: ppt).

	원소	질량	Cell gas	시료 이름				
				Air after filter passes (Blank)	Air of Agilent LAB	Human breathing (시료 1)	Cigarette smoke (시료 2)	Human breathing after smoking (시료 3)
1	Be	9	He	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000
2	Mg	24	He	0.003	0.829	0.006	11.069	<0.000
3	Al	27	He	0.020	0.527	0.234	0.351	0.176
4	Ca	44	He	0.637	11.707	10.478	6.271	9.717
5	Cr	52	He	0.006	0.056	0.004	0.080	0.002
6	Mn	55	He	0.001	0.835	0.015	2.236	<0.000
7	Fe	56	He	0.021	4.555	0.440	8.793	0.057
8	Ni	60	He	<0.000	0.051	0.004	0.569	<0.000
9	Cu	63	He	0.010	<0.000	<0.000	36.180	<0.000
10	As	75	He	<0.000	0.098	<0.000	10.634	<0.000
11	Cd	114	He	0.000	0.005	<0.000	54.484	<0.000
12	Pb	208	He	0.006	0.232	<0.000	30.691	<0.000

또한 실제 대기질의 모니터링을 위해서는 ICP-MS에서 실시간으로 데이터를 수집 및 분석할 수 있는 능력을 갖추고 있어야 합니다. Agilent 7850 ICP-MS는 TRA(time resolved analysis) 모드를 보유하고 있어 아래의 그림 6~8의 데이터와 같이 실시간으로 중금속의 count 값을 확인하여 특정 시간대와 특정 sampling 조건에 따라 중금속의 검출량이 달라질 수 있는지 확인할 수 있어, 기존

시간대별로 분석했었던 수치와 함께 실시간 모니터링도 가능한 것을 눈으로 확인할 수 있습니다. 또한 데이터에서 보이는 것처럼 필터의 유무 여부가 공기질 분석에 영향을 주는 것을 실시간으로 확인할 수 있어 현재 측정되는 데이터가 장비에서 나오는 오염물질이 아닌 실제 시료에서 측정되는 측정값임을 확인할 수 있습니다.

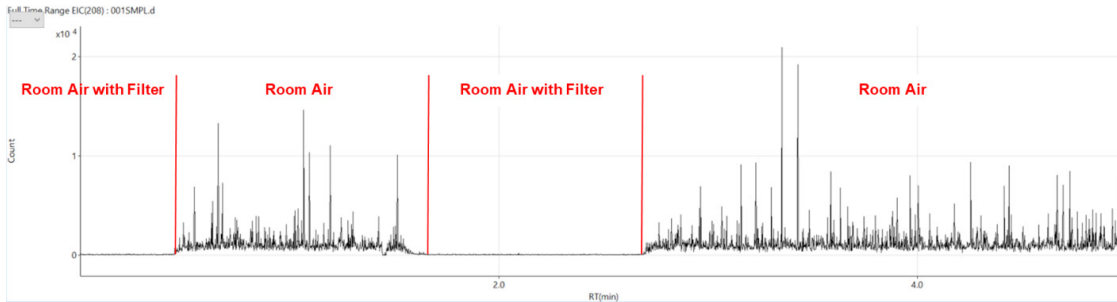


그림 6. 공기중 납(Pb)의 실시간 분석 데이터.

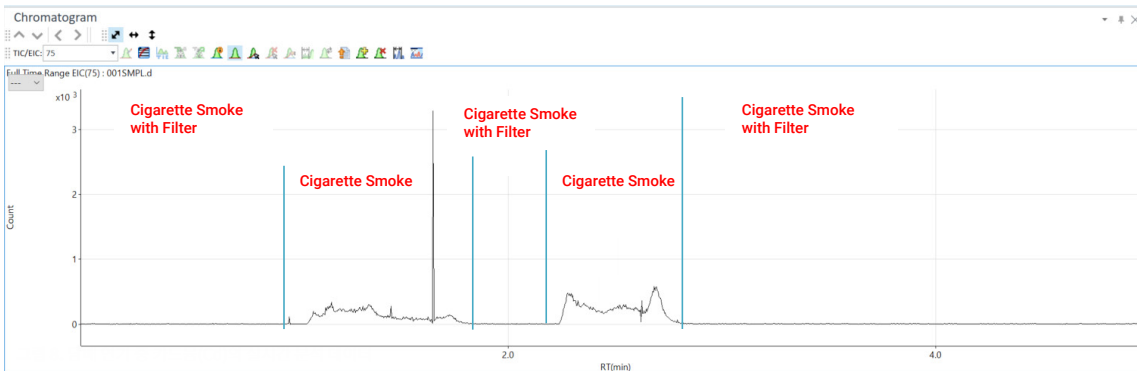


그림 7. 담배 연기 중 비소(As)의 실시간 분석 데이터.

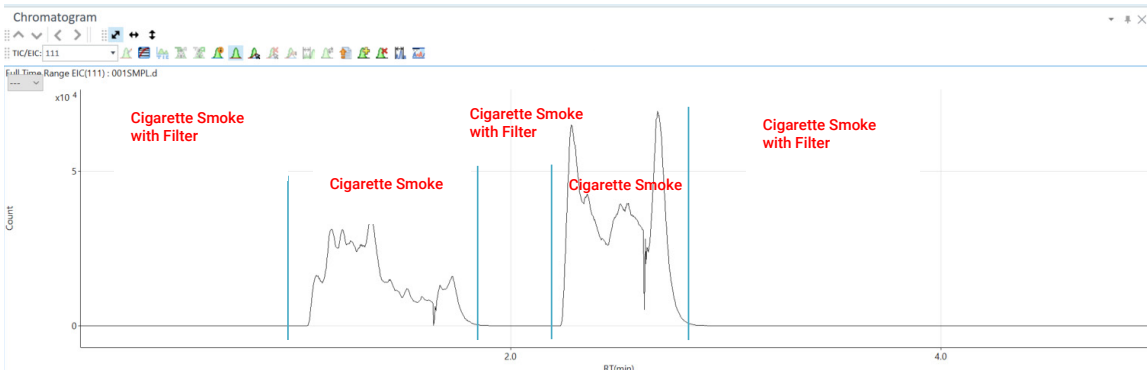


그림 8. 담배 연기 중 카드뮴(Cd)의 실시간 분석 데이터.

결과

본 실험에서는 기존의 전처리법으로 많이 사용된 필터법이나 퍼지법을 사용하지 않고 GED 장치를 이용하여 기체 시료를 직접 주입할 수 있도록 하고, 검량선의 작성도 동일한 장비로 자동화하여 극미량의 중금속을 분석하는 데에 데이터 정확성과 재현성을 높이고 오차를 최소화할 수 있는 시스템을 확인하였습니다.

한국 애질런트의 응용지원팀에 의해 분석된 실제 데이터는 분석자들의 분석법 설정에 대한 고민을 덜어주고 동시에 좀 더 편하고 빠르고 정확하게 분석할 수 있도록 도움을 줄 수 있습니다.

또한 IAS의 GED와 함께 최고의 성능을 자랑하는 Agilent 7850 ICP-MS는 대기 중의 중금속을 분석하는데 최적화되어 있으며 어떠한 가스 상의 시료라도 충분히 분석해 낼 수 있는 능력을 보여줄 수 있습니다.

www.agilent.com/chem

DE04696958

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

©Agilent Technologies, Inc. 2021
2022년 1월 10일, 한국에서 발행
5994-4500KOKR

한국애질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
A+ 에셋타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com