

Agilent 7850 ICP-MS를 이용한 수질공정시험기준 금속류 분석에 따른 표준인증물질 분석 및 분석법 고찰

저자

김도현, 한철우,
한국애질런트테크놀로지스(주)

오세연,
Korea Inorganic analysis solution,
KIS

개요

물속에 존재하는 중금속을 분석하기 위하여 수질오염공정시험기준 ES 04400.4c 금속류 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP-MS)에 따라 분석을 진행하였으며, 분석 결과의 유효성 검증을 위하여 ES 04001.b 정정보증/정도관리에 NIST 1643f 표준인증물질과 수질 시료에 표준물질을 첨가하는 방법으로 정확도와 정밀도를 측정하였습니다. 그리고 전처리 방법에 따라 준비된 바탕 시료를 측정하여 방법 검출한계(MDL), 정량한계(LOQ), 정밀도, 정확도를 구하였습니다.

측정한 결과, 정확도는 92~108%, 정밀도는 $\pm 3\%$ 이내로 정도관리 기준치를 충족하였으며, 그 외 다른 정도관리 항목에 대한 목표값도 모두 만족하였습니다.

본 응용 자료는 ICP-MS를 활용하는 실무 분석자에게 전처리 과정, 기기분석 그리고 정도관리를 수행하는데 있어 도움을 드리고자 작성되었습니다.

서론

수질오염공정시험기준에서는 지표수, 지하수, 폐수 등 시료에서 구리, 납, 니켈, 망간, 바륨, 셀레늄, 아연, 안티몬, 카드뮴, 주석, 크롬 등 원소를 분석하는데 ICP-MS를 적용할 수 있다고 명시하고 있습니다. 분석에 앞서 시료에 따라 유기물 및 부유물질 등을 함유하고 있어 탁하거나, 색상을 띠고 있는 경우가 있기 때문에 실험의 목적에 따라 적당한 방법으로 전처리를 한 다음 실험해야 하며 이러한 전처리 과정에서 분석 대상에 대한 오염 및 손실을 최소화해야 합니다.

전처리를 마친 분석 시료에 대해서 ICP-MS에서 발생할 수 있는 다원자 간섭(polyatomic interferences), 동중원소 간섭(isobaric elemental interferences), 시료 매질의 특성에 의한 이온화 효율 감소 등 다양한 원인에 의해 정확도 및 정밀도를 저하시키는 요인이 발생할 수 있습니다. 이외에도 수질오염공정시험기준에는 하나의 시료 분석이 끝난 후, 시료의 해당 원소가 다음 시료의 측정 결과에 영향을 미치는 메모리 간섭, 시료의 분무 및 전달 과정에 영향을 주는 물리적 간섭, 그리고 측정 대상 질량이 인접한 질량에 의한 영향을 받는 분해능에 의한 간섭에 대해 나와 있습니다. 이러한 간섭 요인을 줄이기 위한 기기분석 조건의 최적화 과정은 분석자가 반드시 고려해야 할 사항이며, 분석 오차를 줄이기 위한 필수 사항입니다.

실험

시료 정보

시료 전처리 및 검량선 작성을 위하여 동우화인켐 전자급 질산을 사용하였으며, 표준용액 Agilent Multi Element 2A, 3, 4 각각 10ug/mL를 희석하여 사용하였습니다. 또한, NIST 1643f 표준 인증물질을 사용하여 회수율 평가를 진행하였습니다.

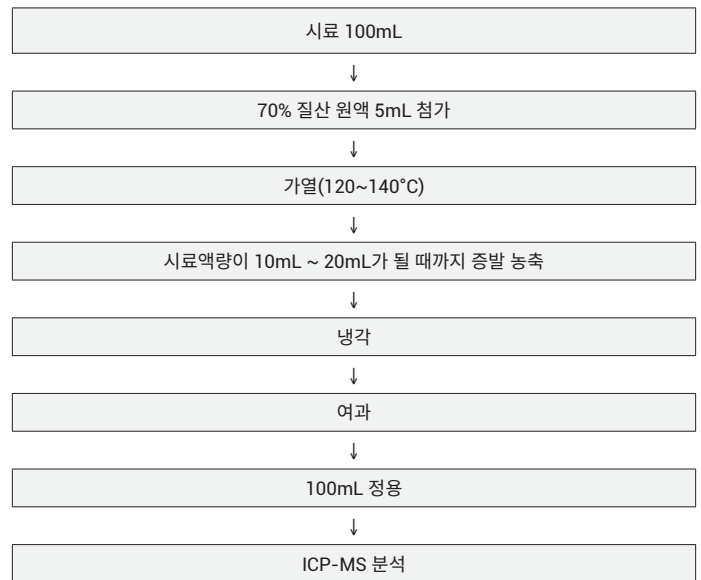
표준액 조제방법

10ug/mL Agilent Multi Element 2A, 3, 4 표준용액을 미리 제조해 놓은 2% 질산(v/v)으로 희석하여 원소에 따라 0.02, 0.10, 1.00, 10.00, 50.00, 100ug/L 농도로 제조하여 사용하였습니다.

시료 전처리 방법

ES 04150.1b 시료의 전처리 방법에서 질산법을 사용하였습니다. 이 과정에 사용되는 질산 원액에 의한 초자로부터 미량 금속의 용출을 방지하기 위해 사전에 모든 초자와 기구에 대해서 약질산으로 충분히 세척한 뒤, 건조 보관하도록 주의를 기울여야 합니다. 특히 전처리 후드 내에서 시료의 가열, 분해, 농축 과정에서 오염이 쉽게 될 수 있으므로 바탕 실험 용액을 통한 오염 여부를 확인하고 그 원인을 최소화하기 위한 평가 및 보완 조치가 매우 중요합니다. 이러한 과정이 최종적으로는 방법 검출한계, 정량한계, 정확도, 정밀도 등 정도관리 목표값에 큰 영향을 미치게 됩니다.

표 1. 수질오염공정시험법 ES 04150.1b - 7.2.1 질산 전처리법에 대한 과정 요약.



분석 기기 및 조건

Agilent 7850 ICP-MS와 시료 자동도입장치인 SPS4 오토샘플러를 사용하였으며, 시료 도입부 구성은 마이크로미스트 네블라이저, 석영 재질의 스프레이 챔버, 토치 그리고 니켈 재질의 샘플러 및 스키머 콘을 사용하였습니다. 분석 조건은 시료 매질과 응용 분야에 따라 장비 소프트웨어에 사용자가 쉽고 간단하게 선택할 수 있는 Preset Method 중 General Purpose(일반 분석 목적)를 선택하였으며, 이 분석 조건은 용존 고형물질의 농도가 0.2% 수준 이하의 시료 매질에 최적화된 분석 조건으로 수질오염공정시험기준의 지표수, 지하수, 폐수 분석에 적합합니다. 분석 시작 전, 1ug/L 농도의 튜닝 용액으로 소프트웨어 autotune 기능을 실행한 후 분석을 진행하였습니다.

표 2. Agilent 7850 ICP-MS 내장된 Preset Method 조건

| 기기 조건 항목 | 헬륨 모드 |
|--------------------------|---------------------------------|
| 플라즈마 모드 | General Purpose, TDS 0.2% 이하 매질 |
| RF 출력(W) | 1550 |
| 운반 가스(L/min) | 1.05 |
| 스프레이 챔버 온도(°C) | 2 |
| 다원자 간섭 제거 분별에너지(V) | 3 |
| 질량간섭 제거 헬륨 가스 유량(mL/min) | 4.3 |
| 이온 렌즈 | autotune 설정값 적용 |

참조: 위 조건 이외의 다른 기기 조건 항목은 autotune에 의해 자동 설정됨

결과

시험분석 결과에 영향을 미치는 시료 전처리, 기기 최적화 및 분석 과정 전반에 걸친 ES04001.b 정정보증/정도관리(QA/QC)는 주기적으로 시행하여야 하며, 수질오염공정시험기준의 정도관리 목표값을 충족해야 합니다. 아래 표 3에는 정도관리 항목에 대한 목표값을 나타내었으며, 표 4에는 7개의 각기 다른 방법 바탕시료를 ES 04150.1b 질산분해법에 따라 동일하게 전처리된 시료를 측정하여 표준편차를 구한 뒤, 그 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법 검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 시험법에 따라 계산하여 ICP-MS 항목별 정량한계 목표값과 비교하여 나타내었습니다.

표 4. 수질오염공정시험기준 항목별 ICP-MS 정량한계 목표값 및 시험법에 따라 측정하여 구한 검정곡선의 결정계수(R²), 방법 검출한계 및 정량한계.

| 원소 | 분석질량(amu) | 간섭제거 방식 | 수질오염공정시험기준 ICP-MS 정량한계(mg/L) | 결정계수(R ²) | 방법 검출한계(mg/L) | 정량한계(mg/L) |
|----|---------------|---------|------------------------------|-----------------------|---------------|------------|
| Cu | 63 | 헬륨 모드 | 0.002 | 1.000 | 0.000012 | 0.000037 |
| Pb | 206, 207, 208 | 헬륨 모드 | 0.002 | 1.000 | 0.000006 | 0.000020 |
| Ni | 60 | 헬륨 모드 | 0.002 | 0.999 | 0.000016 | 0.000052 |
| Mn | 55 | 헬륨 모드 | 0.0005 | 1.000 | 0.000014 | 0.000041 |
| Ba | 137 | 헬륨 모드 | 0.003 | 1.000 | 0.000018 | 0.000059 |
| As | 75 | 헬륨 모드 | 0.006 | 1.000 | 0.000002 | 0.000007 |
| Se | 82 | 헬륨 모드 | 0.03 | 1.000 | 0.000229 | 0.000731 |
| Zn | 66 | 헬륨 모드 | 0.006 | 1.000 | 0.000087 | 0.000276 |
| Sb | 123 | 헬륨 모드 | 0.0004 | 1.000 | 0.000008 | 0.000024 |
| Sn | 118 | 헬륨 모드 | 0.0001 | 1.000 | 0.000009 | 0.000030 |
| Cd | 111 | 헬륨 모드 | 0.002 | 1.000 | 0.000001 | 0.000004 |
| Cr | 52 | 헬륨 모드 | 0.0002 | 1.000 | 0.000012 | 0.000039 |
| Fe | 56 | 헬륨 모드 | 해당 사항 없음 | 0.999 | 0.000148 | 0.000470 |

표 3. 정도 관리 목표값.

| 정도관리 항목 | 정도관리 목표 |
|---------|------------------------------|
| 정량한계 | 표 4에 따름 |
| 검정곡선 | 결정계수(R ²) ≥ 0.99 |
| 정밀도 | 상대 표준편차 ± 25% 이내 |
| 정확도 | 75% ~ 125% |

정도관리 항목 중 정확도를 평가하는 방법에는 유사한 매질의 인증표준물질을 확보하여 동일한 전처리 과정을 거쳐 분석한 측정 결과값(C_M)과 인증값(C_C)과의 상대 백분율로 계산하는 방법이 있으며, NIST 1643f를 사용한 분석 결과를 표 5에 정리하였습니다.

인증표준물질을 확보할 수 없는 경우에는 시료에 해당 표준물질을 첨가하여 동일한 전처리 과정을 거쳐 분석한 측정 결과값(C_{AM})과 첨가하지 않은 시료의 분석값(C_S)과의 차이를 첨가 농도(C_A)의 상대 백분율로 구할 수 있습니다. 이 방식으로 측정된 분석 결과를 표 6에 정리하였습니다.

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

정밀도는 인증표준물질 7개에 대하여 동일한 전처리 및 분석 절차를 거쳐 측정된 뒤, 평균값(x)과 표준편차(s)로 다음과 같이 구하였습니다.

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{S}{X} \times 100$$

표 5. NIST 1643f 인증표준물질에 대한 정확도, 정밀도 측정결과(n=7).

| 원소 | 분석질량(amu) | 간섭제거 방식 | NIST 1643f 인증값(ug/L) | 측정값 평균(ug/L) | 정밀도(%) | 정확도(%) |
|----|-----------|---------|----------------------|--------------|--------|--------|
| Cu | 63 | 헬륨 모드 | 21.66 | 20.88 | 1.3 | 96 |
| Pb | 208 | 헬륨 모드 | 18.488 | 17.56 | 0.3 | 95 |
| Ni | 60 | 헬륨 모드 | 59.8 | 59.64 | 1.5 | 100 |
| Mn | 55 | 헬륨 모드 | 37.14 | 37.32 | 1.8 | 101 |
| Ba | 137 | 헬륨 모드 | 518.2 | 561.24 | 1.5 | 108 |
| As | 75 | 헬륨 모드 | 57.42 | 55.73 | 2.6 | 97 |
| Se | 78 | 헬륨 모드 | 11.700 | 12.45 | 2.7 | 106 |
| Zn | 66 | 헬륨 모드 | 74.4 | 75.87 | 0.3 | 102 |
| Sb | 123 | 헬륨 모드 | 55.45 | 59.88 | 2.1 | 108 |
| Sn | 118 | 헬륨 모드 | 불포함 | N/A | N/A | N/A |
| Cd | 111 | 헬륨 모드 | 5.89 | 6.20 | 1.5 | 105 |
| Fe | 56 | 헬륨 모드 | 93.44 | 96.02 | 1.4 | 103 |

표 6. 각각 다른 가, 나, 다 지하수 시료 측정값 및 첨가 측정값에 대한 회수율 결과.

| 원소 | 분석질량 (amu) | (가)시료 측정값 (ug/L) | (가) + 100ug/L 첨가 측정값 | 회수율 (%) | (나)시료 측정값 (ug/L) | (나) + 100ug/L 첨가 측정값 | 회수율 (%) | (다)시료 측정값 (ug/L) | (다) + 100ug/L 첨가 측정값 | 회수율 (%) |
|----|------------|------------------|----------------------|---------|------------------|----------------------|---------|------------------|----------------------|---------|
| Cu | 63 | 3.00 | 101.68 | 99 | 0.70 | 96.65 | 96 | 1.41 | 96.76 | 95 |
| Pb | 208 | 0.35 | 93.66 | 93 | 0.30 | 92.38 | 92 | 0.33 | 92.52 | 92 |
| Ni | 60 | 1.84 | 97.18 | 95 | 0.22 | 96.86 | 97 | 2.90 | 96.60 | 94 |
| Mn | 55 | 2.41 | 103.26 | 101 | 1.03 | 100.11 | 99 | 0.90 | 97.49 | 97 |
| Ba | 137 | 64.51 | 157.99 | 93 | 1.97 | 96.08 | 94 | 1.90 | 95.22 | 93 |
| As | 75 | 0.46 | 103.95 | 103 | 17.68 | 117.83 | 100 | 18.10 | 115.64 | 98 |
| Se | 78 | <MDL | 103.84 | 104 | 11.69 | 108.42 | 97 | 10.19 | 104.05 | 94 |
| Zn | 66 | 16.57 | 117.65 | 101 | 3.08 | 103.16 | 100 | 2.57 | 100.96 | 98 |
| Sb | 123 | 0.12 | 101.99 | 102 | 5.60 | 106.55 | 101 | 5.08 | 103.25 | 98 |
| Sn | 118 | 0.06 | 99.38 | 99 | 0.04 | 97.33 | 97 | 0.03 | 96.04 | 96 |
| Cd | 111 | 0.01 | 97.41 | 97 | 0.01 | 95.96 | 96 | 0.01 | 94.52 | 95 |
| Fe | 56 | 19.62 | 116.80 | 97 | 20.87 | 116.02 | 95 | 24.72 | 94.60 | 93 |

결론

수질오염공정시험기준 금속류 유도결합 플라즈마 질량분석법에 따라 시료의 전처리 과정을 거쳐 Agilent 7850 ICP-MS로 측정하였을 때, 정정보증/정도관리 목표값에 모두 충족한 결과를 얻을 수 있었습니다.

- 시료와 매트릭스에 최적화된 메소드를 소프트웨어에서 불러와 쉽게 작성 및 적용할 수 있어서 기기분석 초보자도 쉽게 사용할 수 있습니다
- 금속류 모든 항목에 대해서 헬륨 간섭제거 1가지 모드로 분석이 가능합니다
- ICP-MS autotune 기능으로 다양한 기기분석 파라미터를 최적화할 수 있기 때문에 높은 속련도가 요구되지 않습니다
- 수질오염공정시험기준 정량한계 목표값보다 최대 50에서 1000배 이상 낮은 수준의 뛰어난 감도를 보여줍니다
- 인증표준물질에 대한 측정 정확도는 95~108% 이내로 목표값을 충족합니다
- 인증표준물질에 대한 측정 정밀도는 $\pm 3\%$ 이내로 목표값을 충족합니다
- 실제 시료에 대한 회수율 평가에서도 92~104% 이내로 목표값을 충족합니다

참고문헌

1. 수질오염공정시험기준, 국립환경과학원 고시 제2021-14호, 2021.2.8., 일부개정

www.agilent.com/chem

DE44377.9258796296

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
2021년 8월 20일, 한국에서 발행
5994-3828KOKR

한국에질런트테크놀로지스(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

