

Agilent 7850 ICP-MS를 이용한 폐기물 금속류 분석 및 분석법 고찰

저자

김도현, 한철우,
한국애질런트테크놀로지스 (주)

오세연,
Korea Inorganic analysis solution,
KIS

개요

유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP-MS)을 활용한 폐기물공정시험기준 금속류 분석법에 대해서 실무자가 쉽게 이해하고 실험을 할 수 있도록 참고 자료로 작성하였습니다.

시험 과정에 대한 검증을 위하여 납, 카드뮴, 구리 인증값을 알고 있는 폐기물 액상 검정 시료를 공정시험기준 ES 06150.c 용출 시험 방법과 마이크로파 산 분해법에 따라 전처리하여 측정된 결과, 정확도는 93~97%, 정밀도는 1.0~3.2%를 보여주었습니다. 추가적으로 국내 유해성분 중금속 규제항목 중 수은과 6가 크롬을 제외한 5종과 미규제 항목이지만 국제 협약에서 관리하는 항목인 니켈, 아연, 안티몬, 셀레늄, 바나듐을 포함한 총 10가지 금속 성분에 대해서도 정확도 및 정밀도를 평가하였습니다. 이 실험을 위해서 용출한 검정 시료에 ES 06001 정도보증/정도관리에서 제시하는 폐기물 기준치 수준의 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하여 측정한 결과, 정확도는 95~107% 그리고 정밀도는 1.9~5.6% 이내로 정도관리 목표치 기준을 만족하였습니다. 그리고 전처리 바탕용액을 측정하여 계산한 검출한계(LOD, Limit of Detection) 및 정량한계(LOQ, Limit of Quantitation)는 시험법에서 제시하는 유도결합 플라즈마 원자발광광도법(ICP-OES)의 정량한계에 비해 72~930배 이상 낮은 값을 얻을 수 있었습니다. 특히 ICP-MS의 기기에 대한 경험이 많지 않은 실무자도 다양한 기기적 파라미터에 대한 최적화 과정을 기본 설정 메소드를 불러와 간단한 autotune의 실행만으로 진행할 수 있으며, 복잡하고 다양한 ICP-MS 간섭(Interference)을 제거하고 분석할 수 있습니다.

서론

현재 국내 폐기물공정시험기준 금속류 규제 항목은 7종이며, 납, 카드뮴, 구리, 비소, 수은, 크롬, 6가크롬+가 있습니다. 그리고 국내에서는 미규제 항목이지만, 국제 협약에서 관리하는 항목인 니켈, 아연, 안티몬, 셀레늄, 바나듐도 본 실험에서는 같이 분석을 진행하였습니다. 시험 방법에는 원자흡수 분광광도법(AAS), 유도결합 플라즈마 원자발광광도법(ICP-OES) 그리고 자외선/가시선 분광법(UV-Vis)이 있으며, 주로 UV-Vis는 6가크롬 분석에, AAS와 ICP-OES는 나머지 금속류 분석에 활용되고 있습니다. 특히, 최근 몇 년간 ICP-OES 보급이 확대되면서 그 활용도가 더욱 높아졌습니다. 하지만 폐기물 시료 특성상 종류가 다양하고, 고매질 및 특정 원소들이 고농도로 존재하는 경우가 많아 ICP-OES의 광학적 간섭에 대한 해석이 어렵고 또한 기준치를 초과하거나 근접한 시료에 대해서는 때에 따라 분석자의 판단으로 파장 선택이 어려워 대체 분석과 비교 평가가 필요한 경우가 있습니다. 이러한 관점에서 ICP-OES로 정량하기 어려운 미량 금속류 측정만이 아니라, 고매질/고농도로 다양한 금속류가 존재하는 토양, 폐기물 그리고 해수 및 해저 퇴적물 시료에서도 대체 분석법으로 ICP-MS의 활용도가 높아지고 있습니다.

시료의 전처리 방법은 질산, 질산-염산, 질산-황산, 질산-과염소산, 질산-과염소산-불화수소산, 회화법 그리고 마이크로파 산 분해법으로 구분되어 있으나 전처리 과정 중 발생할 수 있는 다양한 오염 발생으로 인한 오차, 휘발성이 높은 원소에 대한 회수율 저하와 다양한 실험 재료 사용으로 인한 간접 오염 및 실험 용액 매질의 복잡성 유발 등의 이유로 마이크로파 산 분해법이 많이 적용됩니다.

ICP-MS가 갖는 기기적 간섭요인에는 다원자 간섭(polyatomic interferences), 동중원소 간섭(isobaric elemental interferences), 시료 매트릭스(matrix)의 특성에 의한 이온화 효율 감소 등이 있으며, 그 외 다양한 원인에 의해 정확도 및 정밀도를 저하시키는 요인이 발생할 수 있습니다. 이외에도 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 간섭이 발생할 수 있으므로 이러한 영향을 최소화할 수 있는 기기적 최적화 튜닝 과정 및 내부표준물질을 적용한 보정방법 등을 도입하여 사용할 수 있어야 합니다.

그리고 매번 반복되는 시료의 전처리 과정과 기기분석을 통한 결과에 대한 신뢰성을 확보하기 위하여 실무자는 주기적인 내부 정도 관리를 수행함으로써 실험 과정의 오차를 최소화하고 정확도와 정밀도를 개선할 수 있는 객관적 지표로 활용할 수 있습니다.

실험

시료 정보

시료 전처리 및 검량선 작성을 위하여 케미탑 전자급 질산을 사용하였으며, 표준용액 제조를 위하여 Inorganic Venture사의 IV-28, 100ug/mL 다원소 표준용액을 희석하여 사용하였습니다. 시료는 3가지 항목에 대한 인증값을 알고 있는 폐기물 액상 검정 시료를 사용하였으며, 용출액 일부는 소분하여 추가적인 정확도, 정밀도 평가를 위하여 10가지 표준용액을 첨가하여 마이크로파 산 분해법 과정을 거쳐 ICP-MS로 측정하여 평가하였습니다.

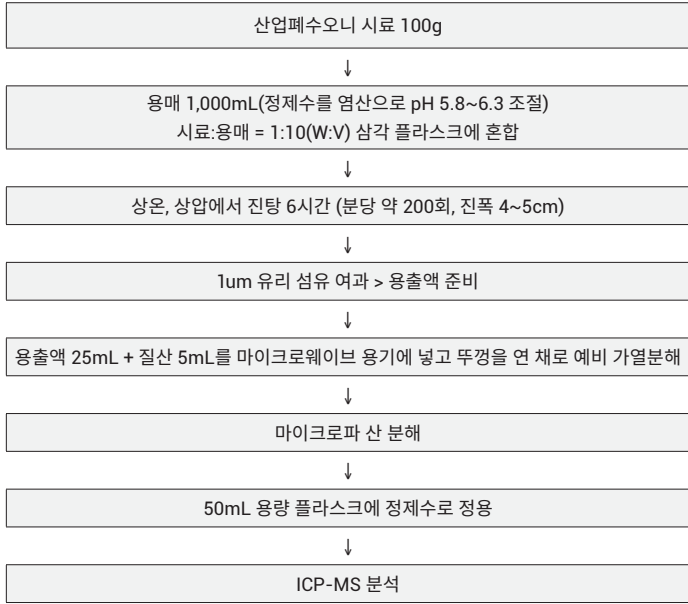
표준액 조제 방법

100ug/mL 다원소 표준용액을 미리 제조해 놓은 10% 질산(v/v)를 사용하여 구리, 납, 비소, 카드뮴, 크롬, 니켈, 아연, 안티몬, 바나듐, 셀레늄 원소를 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0mg/L 농도로 희석하여 사용하였습니다.

시료 전처리 방법

폐기물공정시험기준 ES 06150.c의 7.2 용출 시험 방법에 의해 시료 용액을 조제하고 7.3.7 마이크로파 산 분해법으로 전처리하여 시료를 준비하였습니다. 마이크로파 산 분해법은 소량의 질산으로도 분해가 가능하고, 휘발성 원소의 손실을 최소화할 수 있으며, 일반 열판가열 방식에 비하여 분해 시간을 단축할 수 있고, 상대적으로 오염으로 인한 오차가 적은 장점이 있습니다. 예비 산화는 오디랩 흑연블럭 가열판을, 마이크로웨이브는 CEM사의 MARS6를 사용하였습니다. 시료의 유기물 함량으로 인하여 마이크로웨이브 분해 과정 중 베셀 압력이 급격하게 높아지는 것을 방지하기 위하여 제작사 지침서에서 권장하는 예비 산화를 하였으며, 또한 마이크로웨이브 분해 과정이 끝난 후 남아있는 질산의 양이 농도가 너무 높아 시료 도입 과정에 물리적 방해 요인으로 작용하는 것을 방지하기 위하여, 최종 질산 농도를 10% 이하로 맞추기 위하여 용출액 시료를 25mL 그리고 질산을 5mL 첨가하여 분해 후 50mL로 정용하여 준비하였습니다. 방법 바탕시료는 100g 시료 대신 정제수를 사용하였으며, 7개를 각각 표 1 전처리 과정과 동일하게 준비하여 방법 검출한계 및 정량한계를 구하는 데 사용하였습니다.

표 1. ES 06150.c 시료의 준비에서 7.2 용출 시험 방법 및 7.3.7 마이크로파 산 분해 전처리 과정.



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 스키머콘을 사용하였습니다.

분석 조건은 시료 매질과 응용 분야에 따라 기기 소프트웨어에서 사용자가 쉽고 간단하게 선택할 수 있는 Pre-set Method(기존 설정 분석법) 중 General(일반모드)을 선택하였으며, 이 분석 조건은 용존 고형물질(Total dissolved solid) 농도가 0.2%(2,000mg/L) 수준의 시료 매질에서도 장시간 연속 분석 시 안정성(Long term stability)이 뛰어나며, 높은 염과 용존 고형물질로 인한 다양한 간섭 요인의 영향을 상대적으로 최소화해 분석할 수 있는 조건입니다. 이러한 기능의 주된 원리는 선택된 분석 조건의 기본 튜닝에 UHMI(Ultra High Matrix Introduction)이 적용되는데, 이는 ICP-MS 이온화 소스인 플라즈마 전 단계 시료 도입부에서 아르곤을 희석 가스로 주입하여 표준용액과 시료를 설정된 조건으로 희석하여 전달합니다. 희석된 시료 매질은 플라즈마 내에서 고매질로 인한 이온화 억제(Ionization suppression) 간섭과 장시간 시료를 분석하는 과정에서 감도 저하 현상을 상당히 줄여 줌으로써 정확도와 정밀도를 개선해 줄 수 있습니다.

ICP-MS에서의 간섭에는 다량의 공존 원소가 결합하여 분석 원소의 질량과 겹침 현상을 야기하는 다원자 간섭과 동일한 질량을 가진 원소로부터 발생하는 동중원소 간섭이 있습니다. 그리고 기본적으로 플라즈마 형성에 사용되는 Ar, 우리 주변의 공기와 물에 포함된 O, H, N, C 등은 ICP-MS의 기본적인 질량 스펙트럼의 바탕 값에 일정 비율이 포함되어 있습니다.

또한 다양한 폐기물 시료에서는 기본적으로 Na, K, Mg, Ca, P, S, Cl, Fe, Cu, Zn 등이 상당량 포함되어 있어 중금속 분석 대상 원소에 다양한 간섭을 줄 수 있습니다.

따라서 이러한 간섭을 최소화하기 위하여 분석 원소에 대한 동위원소 선택 및 기기적 간섭 제거 방법을 최적화하는 과정은 매우 중요합니다 하지만 실무자가 이러한 간섭 원인에 대해서 충분히 이해하고 그에 따른 기기 조건의 다양한 파라미터를 하나하나 직접 튜닝하여 최적 조건을 찾기는 매우 어려운 것 또한 현실입니다.

이러한 간섭을 제거하기 위한 다양한 충돌/반응 셀(Collision/Reaction Cell) 기술을 오랫동안 지속해서 개발해 왔으며, Agilent 7850 ICP-MS에서는 Octopole 반응 셀(Octopole Reaction System, ORS)을 활용한 헬륨가스 간섭 제거 방식을 이용하여 본 실험에서는 위와 마찬가지로 내장된 Pre-set Method를 그대로 적용하여 분석하였습니다.

표 2. 중금속 분석 원소에 대한 다원자 간섭 요인 및 간섭 제거 방식.

원소	분석질량 (amu)	존재 비 (%)	간섭 제거 방식	다원자 간섭
Pb	208	52.4	헬륨 모드	104Ru104Ru, 104Pd104Pd, 168Er40Ar, 173Yb35Cl, 192Os16O
Cd	111	12.80	헬륨 모드	71Ga40Ar, 74Ge37Cl, 76Se35Cl, 110Pd1H, 95Mo16O
As	75	100	헬륨 모드	40Ar35Cl, 40Ca35Cl, 59Co16O
Cu	63	69.15	헬륨 모드	23Na40Ar, 26Mg37Cl, 28Si35Cl, 62Ni1H, 47Ti16O
Cr	52	83.79	헬륨 모드	35Cl16O1H, 40Ar12C, 36Ar16O, 37Cl15N, 34S18O, 36S16O, 38Ar14N, 36Ar15N1H, 35Cl17O
Zn	66	27.81	헬륨 모드	50Ti16O, 34S16O2, 33S16O21H, 32S16O18O, 32S17O2, 33S16O17O, 32S34S, 33S2
Ni	60	26.22	헬륨 모드	44Ca16O, 23Na37Cl, 43Ca16O1H
Se	78	23.77	헬륨 모드	40Ar38Ar, 38Ar40Ca, 60Ni16O, 39K39K
V	51	99.75	헬륨 모드	11B40Ar, 50Cr1H, 34S16O1H, 35Cl16O, 38Ar13C, 36Ar15N, 36Ar14N1H, 37Cl14N, 36S15N, 33S18O, 34S17O
Sb	121	57.21	헬륨 모드	105Pd16O, 120Sn1H, 84Kr35Cl

분석 전, 선택된 고매질 시료 적용 Pre-set Method를 최적화하기 위하여 1µg/L 농도의 튜닝 용액으로 소프트웨어 autotune기능을 실행하였으며, 설정된 ICP-MS 분석 조건은 표 3과 같습니다.

표 3. Agilent 7850 ICP-MS에 내장된 Preset Method 조건.

기기 조건 항목	헬륨 가스 단일 모드
플라즈마 모드	General(일반모드) **고형 용존물 함량(TDS) 최대 0.2%, 2,000mg/kg 수준 적용
RF 출력(W)	1,550
운반 가스(L/min)	1.05
스프레이 챔버 온도(°C)	2
다원자간섭 제거 분별에너지(V)	5
질량간섭 제거 헬륨 가스 유량(mL/min)	5.0
이온 렌즈	autotune설정 값 적용

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

결과

시험 분석 결과는 금속류 시험법의 검증 요소에 대해서 충족되어야 합니다. 표 4는 현재 공정시험기준의 유해물질 기준과 표시한계, 표시 자릿수 그리고 ICP-OES 정량한계, 표 5는 정도관리 목표값을 보여줍니다.

방법 검출한계와 정량한계는 시험액 용출 과정 및 마이크로파 산 분해법에 따라 전처리한 바탕용액 7개를 측정하여 표준편차에 3.3을 곱한 값을 검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 시험법에 따라 계산하였으며, 위 전처리 과정 중 용출액 25ml를 마이크로파 산 분해 후 최종 50ml로 정용하는 과정에 2배가 희석되었으므로 방법 검출한계 및 정량한계에도 이를 반영하여 표시하였습니다.

표 4. 공정시험기준 유해물질의 기준, 표시한계, 결과표시 및 ICP-OES 정량한계.

유해 물질	기준 (mg/L)	시험결과 표시한계(mg/L)	시험결과 표시 자릿수	공정시험 기준 ICP-OES 정량한계* (mg/L)
Pb	1	0.04	0.00	0.040
Cd	0.3	0.002	0.000	0.004
As	1.5	0.004	0.000	0.050
Cu	3	0.008	0.000	0.006
Cr	-	0.01	0.00	0.007

1) "시험결과 표시한계" 미만은 "불검출"로 표기

2) "불검출"이 아닌 경우 "시험결과 표시 자릿수"까지 표기

* 시료의 농축배수를 고려하여 시료 중의 농도로 계산한 값

표 5. 공정시험기준 유도결합 플라즈마-원자발광광도법 정도관리 목표값.

검증 요소	기준 범위
정확도	75~125%
정밀도	상대 표준편차가 ± 25% 이내
정량한계	표 4에 따른다.
검정 곡선	결정계수(R ²) ≥ 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대 표준편차 ≤ 10%

표 6. ICP-MS 측정 결과에 대한 검정 곡선의 결정계수, 방법 검출한계 및 분석방법의 정량한계(n=7), 희석배수 2배 반영.

원소	분석 질량 (amu)	간섭제거방식	결정계수	방법 검출한계(MDL) (mg/L)	분석방법의 정량한계LOQ (mg/L)
Pb	208	헬륨 모드	0.9999	0.000013	0.000043
Cd	111	헬륨 모드	0.9997	0.000009	0.000030
As	75	헬륨 모드	0.9998	0.000023	0.000077
Cu	63	헬륨 모드	0.9997	0.000025	0.000083
Cr	52	헬륨 모드	0.9999	0.000018	0.000060
Zn	66	헬륨 모드	0.9998	0.000037	0.000123
Ni	60	헬륨 모드	0.9997	0.000039	0.000130
Se	78	헬륨 모드	0.9998	0.000228	0.000761
V	51	헬륨 모드	0.9999	0.000010	0.000033
Sb	121	헬륨 모드	0.9999	0.000005	0.000015

그림 1의 검정 곡선에서 표시하고 있는 DL(Detection Limit)은 검량곡선 바탕용액(blank) 3 반복 측정에 대한 표준편차 곱하기 3에 해당하는 기기 검출한계를 의미하며, BEC(Background Equivalent Concentration)는 직선의 방정식 y=ax+b에서 b에 해당하는 바탕 값 농도를 의미하며 기울기 a 값으로 b를 나누어 계산합니다. 이 바탕 값에는 검량곡선 바탕용액에 포함된 해당 원소 오염 농도, 실험실 환경 오염, 초자 및 시약 오염, 기존 분석 시 잔존해 있던 기기 시료 도입부 메모리 효과, 기기의 튜닝 조건에 대한 바탕 값, 간섭 제거 방식에 따른 바탕 값, 기기 유지관리에 대한 바탕 값 등 요소를 모두 반영하고 있습니다. 분석 실무자는 최대한 검정 곡선의 기울기, a(해당 원소의 농도 단위당 감도)와 b를 지속해서 유지 관리해 주어야 합니다.

정도관리 항목 중 정확도를 평가하기 위하여 검정 시료 7개에 표준물질을 2.5mg/L 농도로 첨가하여 동일한 전처리 및 시험 방법으로 진행하였습니다. 계산은 첨가한 시료 분석값(C_{AM})과 첨가하지 않은 시료 분석값(C_S)과의 차이를 첨가농도(C_A)의 상대 백분율로 계산하였습니다.

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

정밀도는 정확도 평가를 위해 준비한 시료 7개를 측정한 결과에 대하여, 평균값(x)과 표준편차(s)로 다음과 같이 구하였습니다. 결과는 표 7에 정리하였습니다.

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{s}{x} \times 100$$

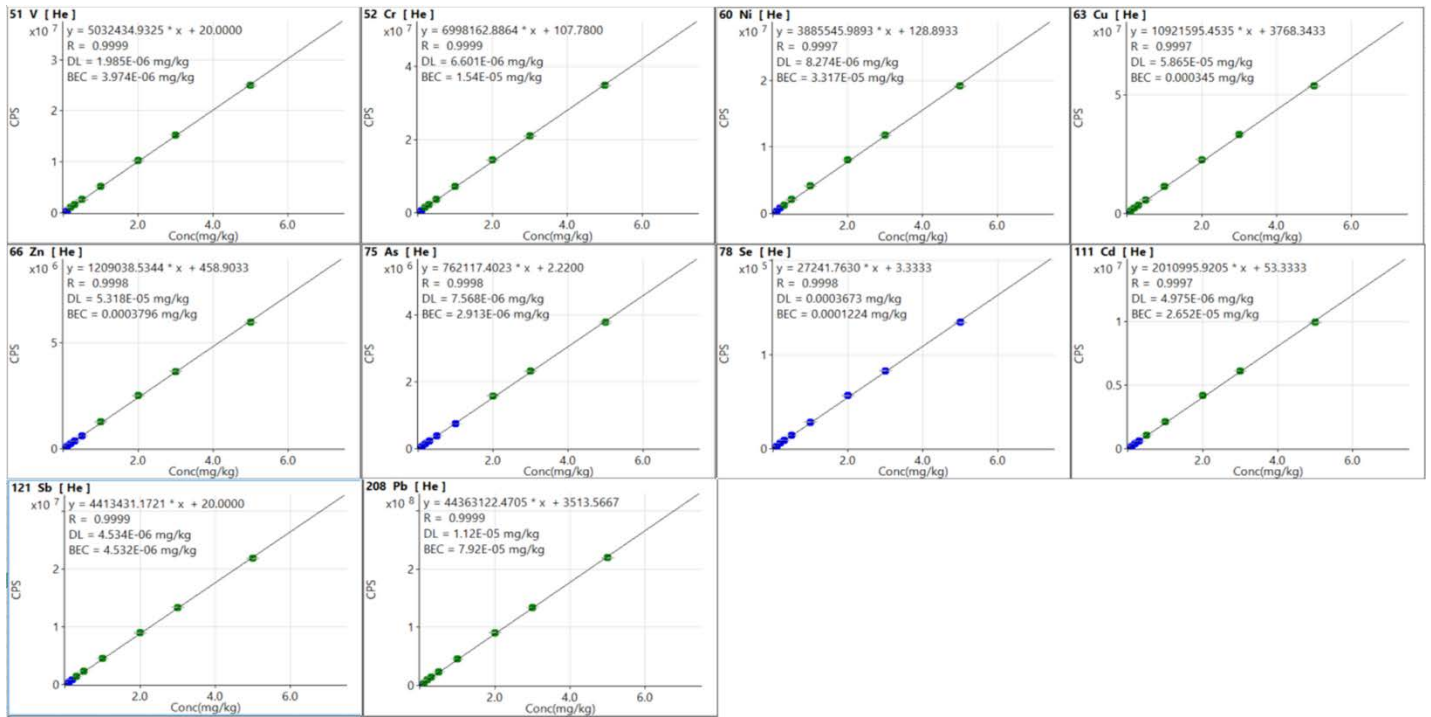


그림 1. ICP-MS 분석 항목별 검량곡선.

표 7. 검정 시료에 대한 정확도, 정밀도 (n=7), 시료 용출액 마이크로파 산 분해법 정확도, 정밀도 결과(n=7).

원소	분석질량(amu)	검정 시료 측정값(mg/L)	인증값(mg/L)	회수율(%)	정밀도(%)	검정 시료 + 2.5mg/L 첨가 측정값(mg/L)	회수율(%)	정밀도(%)
Pb	208	1.532	1.63	94	3.2	3.911	95	4.4
Cd	111	2.136	2.20	97	1.0	4.677	102	2.5
As	75	0.007	인증값 없음	-	-	2.409	96	3.0
Cu	63	8.470	9.15	93	2.8	10.850	95	1.9
Cr	52	0.009	인증값 없음	-	-	2.418	96	4.5
Zn	66	0.358	인증값 없음	-	-	3.037	107	2.7
Ni	60	0.014	인증값 없음	-	-	2.657	106	2.5
Se	78	0.007	인증값 없음	-	-	2.553	101	2.2
V	51	0.006	인증값 없음	-	-	2.369	94	4.5
Sb	121	0.007	인증값 없음	-	-	2.598	104	5.6

결론 및 고찰

폐기물공정시험기준 금속류 시료 준비, 전처리 과정을 거쳐 Agilent 7850 ICP-MS로 측정하였을 때, 정도보증/정도관리 목표값에 모두 충족한 결과를 얻을 수 있었습니다.

- 기기분석 초보자도 쉽게 사용할 수 있는 Pre-set Method 기능으로 시료와 매트릭스에 최적화된 메소드를 소프트웨어에서 불러와 쉽게 작성 및 적용할 수 있습니다
- 중금속 모든 항목에 대해서 ICP-MS 헬륨 간섭 제거 한 가지 단일 모드로 분석이 가능합니다
- ICP-MS autotune 기능을 통해 다양한 기기분석 파라미터를 최적화 할 수 있기 때문에 높은 속련도를 요구하지 않습니다
- 폐기물공정시험기준 시험방법인 ICP-OES 정량한계 기준치 대비 ICP-MS 측정 결과 72~930배 수준으로 중금속 분석 항목에 대해 충분히 낮은 정량한계를 얻을 수 있습니다. 뿐만 아니라, 이번 실험에 사용된 General(일반모드) 튜닝 조건으로 시료 매질의 고형 용존물 함량(TDS)이 최대 0.2%, 2,000mg/kg 수준의 시료에도 적용 가능합니다
- 폐기물 액상 검정 시료에 대한 3가지 유해 항목인 납, 카드뮴, 구리에 대한 정확도는 93~97%, 정밀도는 1.0~3.2%로 정도관리 목표값을 충족합니다
- 10가지 유해 항목(납, 카드뮴, 비소, 구리, 크롬, 아연, 니켈, 셀레늄, 바나듐, 안티몬)에 대한 표준물질 첨가 회수율에 대한 정확도는 94~107%, 정밀도는 1.9~5.6% 수준으로 정도관리 목표값을 충족합니다
- 폐기물공정시험기준 ES 06400.2 금속류-유도결합 플라즈마-원자발광광도법 내용 중 1.3.3.3에 해당하는 대체 분석과 비교에서 제시하고 있는 유도결합 플라즈마-질량분석법(ICP-MS)으로써의 활용이 충분히 가능함을 확인하였으며, 특히 ICP-OES의 광학 간섭으로 인한 부적합 판정의 해석이 어려울 경우 매우 유용합니다

참고 문헌

1. 폐기물공정시험기준, 국립환경과학원 고시 제2017-54호, 2017, 12, 12., 일부개정.

www.agilent.com/chem

DE44412.9966203704

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
2021년 9월 10일, 한국에서 발행
5994-4057KOKR

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

