

광물 표준물질 내 금속의 초극미량 ICP-MS 분석

산 분해 지질 시료에서 미량 수준 및 고농도의 원소 측정.



저자

Tetsushi Sakai
Agilent Technologies, Japan
Steve Wilbur
Agilent Technologies, Inc., USA

서론

지질 조사와 광업을 위한 분석은 시료 수, 원소 수, 시간/비용 제약 및 까다로운 매트릭스 등을 요구합니다. 원소의 범위 및 농도에 따라, 일부 시료는 2회씩 분석되며, 그중 ICP-OES (ICP-광방출 분광기)를 이용하여 보다 높은 농도의 원소를 측정하고, ICP-MS를 이용하여 극미량 원소를 측정합니다. 이러한 시료를 단일 분석으로 처리한다면, 생산력을 향상시키고 시료당 비용을 낮출 수 있습니다. ICP-MS는 모든 필요한 원소를 극미량 수준에서 측정할 수 있는 유일한 기술이나, 넓은 분석물질 농도 범위, 강산 농도 및 암석 분해물의 높은 총 용존 고형물(TDS)은 이 기술에 도전을 안겨주고 있습니다.

Agilent 7900 ICP-MS는 복잡한 고 매트릭스 시료 분석 능력 및 속도를 향상시키기 위해 설계된 다음과 같은 3가지 주요 기술을 갖추고 있습니다.

1. Agilent Integrated Sample Introduction System (ISIS-DS)을 이용한 개별 샘플링. 개별 샘플링은 실제 측정 기간에만 시료를 주입하고 행궁 과정이 드는 분석 주기 시간의 균형을 통해, 기기가 시료에 대한 노출을 최소화합니다. 데이터 수집이 시료 주입 및 행구는 시간과 중첩되고, 그 흐름은 nebulizer 또는 ICP-MS 인터페이스 구성 요소의 제한을 받지 않기 때문에, 개별 샘플링은 또한 빠른 속도를 자랑합니다.
2. Agilent Ultra High Matrix Introduction (UHMI) 시스템을 사용한 에어로졸 희석. UHMI는 최적화된 플라즈마 조건, 시료 깊이 및 에어로졸 희석을 사용하여 매트릭스 효과를 획기적으로 줄이고, 고매질 시료 분석 시의 장기적인 안정성을 향상시킵니다. UHMI 시스템은 에어로졸 희석의 범위를 최대 100배까지 확장하며, 최대 25%까지의 TDS 레벨(이전 세대 HMI의 10배) 및 기존 ICP-MS 시스템 수용 한계의 100배에 이르는 매트릭스 레벨을 견딜 수 있습니다[1].
3. 헬륨 충돌 모드(He 모드)에서 작동되는 4세대 Octopole Reaction System (ORS⁴)은 간섭을 줄이고 측정 범위 (dynamic range)를 확장할 수 있습니다. 미네랄 실험실은 일반적으로 충돌/반응 셀(CRC) 기술을 사용하지 않고 수학적 간섭 보정 방법에 의존하여 간섭을 제거합니다. 이러한 의사결정의 주요 원인은 생산력이었습니다. 반응 가스에 의존하는 CRC 모드는 단일 세트의 셀 조건 하에서 복잡한 매트릭스 내의 대량 원소를 동시에 측정하는 경우에 효과적이지 않으며, 다중 셀 모드를 이용하면 분석 시간을 현저하게 연장할 수 있습니다. 이와 달리, He 모드는 일반적으로 모든 다원자 간섭을 효과 있게 제거하여 반응 모드를 뛰어넘는 장점을 제공합니다. 따라서 no-gas 분석법 대비, He 모드를 유일한 가스 모드로 사용하면 약간의 시간만 더 소모하여 간섭을 받는 원소에 대한 훨씬 우수한 검출 한계를 얻을 수 있으며, 더욱 신뢰성 있는 분석 결과를 성취할 수 있습니다. He 모드는 Na, K, Ca, Mg 등과 같은 낮은 질량의

고농도 원소에 대한 반응을 10배 또는 한 자릿수 이상을 줄이는 추가적인 장점도 가지고 있으므로, 이들 원소에 대한 직선 범위의 상한선을 수천 ppm 까지 향상시킬 수 있습니다. 이러한 방식을 통해 일반적으로 ICP-OES의 사용을 요구하는 원소를 ICP-MS 분석에 포함될 수 있으므로, 시료당 비용이 크게 절감할 수 있습니다. 거의 모든 원소에 대해 He 모드를 적용할 수 있으나, 그렇게 할 경우 He 모드 사용 시의 약간 더 긴 통합 시간으로 인해 분석 시간이 길어지게 됩니다. 따라서 전형적인 광물 시료 내의 다원자 간섭을 받는 원소만 He 모드 (고에너지 He 모드 포함)로 분석하였습니다.

실험

표준물질 및 시료

원액을 초순수에서 희석된 3% HCl/2% HNO₃로 전처리하여 표준물질을 준비했습니다. 표준 원소는 표 3에 나와 있습니다. 각 검량 레벨에서의 모든 검량 원소 농도: Hg, Au(0, 0.1, 1, 5, 10ppb), Ca, Ti, Fe(0, 10, 100, 500, 1000, 5000ppb), 나머지 원소(0, 1, 10, 50, 100, 500ppb).

시료는 표 2에 나온 가공된 6가지 지질 인증 표준물질(CRM)로 이루어집니다. 우선, 20mL의 75% 왕수(HCl:HNO₃:H₂O = 9:3:4)를 2g의 CRM을 담은 각 PFA 분해 용기 내에 첨가하였습니다. 15~30분 동안 방치한 후, 용기를 핫플레이트에 놓고 160~210°C에서 60~90분간 가열하였습니다. 약 15분 동안 냉각시킨 다음, 시료를 혼합하여 50mL의 폴리프로필렌 자동 시료 주입기 튜브에 옮기고, 초순수 증류수를 이용해 총 무게가 50g으로 만든 후 방치했습니다. 많은 상층액을 여과 처리 없이 직접 분석하였습니다. 각 시료를 4개 복제품으로 준비하였습니다. 배치당 2개 바탕 시료를 준비하였습니다. 100µg/L Rh와 Ir을 포함한 온라인 내부 표준물질 용액을 통해 butanol(1%)을 모든 표준물질, 시료, 바탕 시료에 첨가하였습니다. 유기 탄소의 첨가는 As, Se, Te를 포함한 여러 주요 원소의 검출 한계를 향상시켰습니다. 또한 butanol은 낮은 질량 내부 표준물질(탄소)을 제공하는데, 미네랄 시료 내에 가장 일반적인 낮은 질량 내부 표준물질인 6Li가 존재할 가능성이 있기에, 본 연구에서 통상적으로 사용할 수 없습니다.

표 1. 6가지 지질 표준물질(RM) 사용. OREAS 재료는 Ore Research 및 Exploration, Bayswater North, Victoria, Australia에서 구입. 광물 등급 및 중급의 다원소 CRM은 ALS Minerals, Vancouver, BC, Canada에서 구입.

재료	설명
OREAS 24b	Granodiorite lithochem/Blank
OREAS 501	Au-Cu-Mo-S ore RM
OREAS 502	Au-Cu-Mo-S ore RM
OREAS 902	Cu ore RM
OGGeo08	Ore grade multi-element CRM
MRGeo08	Mid-range multi-element CRM

기기

모든 측정에는 표준 니켈 콘, MicroMist glass concentric nebulizer, UHMI 시스템을 장착한 Agilent 7900 ICP-MS를 사용하였습니다. Agilent 7900은 개별 샘플링(DS)을 위해 구성된 Agilent Integrated Sample Introduction System(ISIS)을 장착하고 있습니다. UHMI 시스템은 robust 모드로 작동됩니다. ORS⁴는 다원자 간섭을 감소하기 위해 He 모드로 작동되어, 여러 원소의 검출 한계를 향상시키고 수학적 간섭 보정의 필요성을 완전히 제거하였습니다. 이는 또한 셀 내의 이온 산란을 통해 Ca 또는 Fe와 같은 낮은 질량 원소의 반응을 줄여 측정 범위(dynamic range) 상한선을 확장하였습니다. 기기 조건은 표 2a와 2b에 나와 있습니다.

표 2a. 모든 분석에 사용된 기기 조건.

파라미터	설정
ICP-MS	
RF 출력(W)	1600
샘플링 깊이(mm)	10
운반 가스 유속(L/분)	0.80
희석 가스 유속(L/분)	0.25
Nebulizer 펌프(rps)	0.5
스프레이 챔버 온도(°C)	2
Extract 1(V)	-2
ISIS	
로드 시간(초)	5
로드 속도(%)	40
안정화 시간(초)	8
행균 시간(초)	10
행균 속도(%)	60
수집	
피크당 포인트	1
반복 횟수	3
Sweep/복제 시료	10
총 수집 시간(초)	49

표 2b. 서로 다른 충돌 셀 모드의 기기 조건.

파라미터	No gas 모드	He 모드
ICP-MS		
헬륨 유속(mL/분)	0	4.3/10
에너지 분별성(V)	5	5/7

결과 및 토의

표 3은 기기에 주입된 용액과 원본 암석 시료 모두에 대한 명시된 범위의 검량 직선성과 분석법 검출 한계(3σ , DL 예측치와 가까운 표준물질의 10회 반복 분석)를 포함한 여러 분석 수치를 보여줍니다. 일부 원소는 no gas 모드에서, 즉 가압되지 않은 셀로 수집되었습니다. He 모드를 사용하여 Ca와 Fe와 같은 주 원소 및 일반적으로 다원자 간섭 제어를 위해 수학적 보정을 필요로 하는 원소(Ti, V, Cr, Ni, Cu, As, Se)를 분석하였습니다.

표 3. 분석 원소, 동위원소, 내부 표준물질, 셀 모드, 통합 시간 및 분석법 검출 한계(MDL).

원소	동위원소	내부 표준물질	셀 모드	통합 시간(s)	기기상 MDL($\mu\text{g/L}$) ¹	시료 내 MDL($\mu\text{g/L}$) ²
Li	7	¹³ C	No gas	0.1	0.072	1.8
Be	9	¹³ C	No gas	0.3	0.039	1.0
B	11	¹³ C	No gas	0.1	0.796	20
Ca	44	¹³ C	He	0.1	83.6	2089
Sc	45	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.221	6
Ti	47	¹⁰³ Rh	He	0.1	2.0	51
V	51	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.421	11
Cr	52	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.481	12
Mn	55	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.171	4
Fe	56	¹⁰³ Rh	He	0.1	1.0	26
Co	59	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.054	1.3
Ni	60	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.7	18
Cu	65	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.484	12
Zn	66	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.569	14
Ga	71	¹⁰³ Rh	No gas	0.1	0.159	4
Ge	74	¹⁰³ Rh	No gas	0.3	0.211	5
As	75	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.073	2
Se	80	¹⁰³ Rh	He	1.0	0.264	7
Rb	85	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.218	5
Sr	88	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.076	1.9
Y	89	¹⁰³ Rh	He	0.2	0.018	0.5
Zr	90	¹⁰³ Rh	He	0.2	0.122	3.0
Nb	93	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.006	0.1
Mo	95	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.059	1
Ag	107	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.033	0.8
Cd	111	¹⁰³ Rh	He	0.5	0.017	0.4
In	115	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.012	0.3
Sn	118	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.110	3
Sb	121	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.106	3
Te	126	¹⁰³ Rh	He	0.5	0.093	2.3
Cs	133	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.013	0.3
Ba	137	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.085	2.1
La	139	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.027	0.7
Ce	140	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.018	0.4
Hf	178	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.011	0.3
Ta	181	¹⁹³ Ir	He	1.0	0.001	0.04
W	182	¹⁹³ Ir	He	0.3	0.021	0.5
Re	185	¹⁹³ Ir	He	0.5	0.003	0.1
Au	197	¹⁹³ Ir	He	0.5	0.024	0.6
Hg	201	¹⁹³ Ir	He	0.5	0.050	1.3
Tl	205	¹⁹³ Ir	No gas	0.1	0.010	0
Pb	208	¹⁹³ Ir	No gas	0.1	0.063	1.6
Bi	209	¹⁹³ Ir	No gas	0.1	0.038	0.9
Th	232	¹⁹³ Ir	No gas	0.1	0.007	0.2
U	238	¹⁹³ Ir	No gas	0.1	0.010	0.3

4 1. "기기상" 검출 한계는 기기로 측정된 용액의 검출 한계를 가리킵니다. 2. "시료 내" 검출 한계는 초기 시료 무게 및 최종 부피에 근거하여 보정되었으며, 분해되지 않은 암석 시료의 실제 농도를 반영합니다.

내부 표준물질 회수율

지질 시료의 산성 분해물 내에 일반적으로 존재하지 않는 원소로부터 분석물질 질량과 최대한 일치하는 3개의 내부 표준물질 원소를 선택하였습니다. 표 3에 표시된 바와 같이, 이 3개 원소는 ¹³C, ¹⁰³Rh 및 ¹⁹³Ir입니다. 그림 1은 전체 6시간의 암석 분해물 분석 시퀀스가 초기 검량 바탕 시료에 대한 내부 표준물질 회수율을 보여줍니다. 전체 질량 범위에 걸친 내부 표준물질의 결과는 매우 일관되었으며, 업계에서 사용하는 일반적인 사양 범위 내에 있습니다.

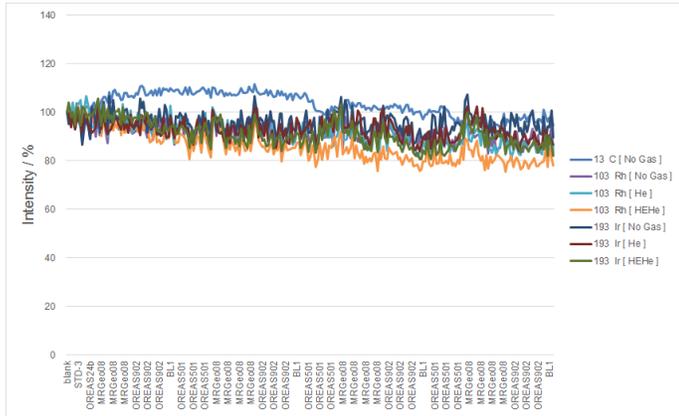


그림 1. 6시간 시퀀스 동안의 240개 암석 분해물 분석물질의 내부 표준물질 회수율.

지속적인 검량 검증 회수율 및 정밀도

연속 검량 검증(CCV) 표준물질 및 연속 검량 바탕 시료(CCB) 분석을 통해 각 20개의 일반 시료 후에 검량 안정성을 확인했습니다. CCV는 100ppb의 극미량 원소 및 10ppb의 Hg와 Au를 포함합니다. 그림 2는 전체 질량 범위에 걸친 선택된 분석물질의 전체 시퀀스 동안에 주기적으로 측정된 CCV 회수율을 보여줍니다. 모든 CCV 회수율은 전처리 농도의 ±20% 범위 내에 있었습니다.

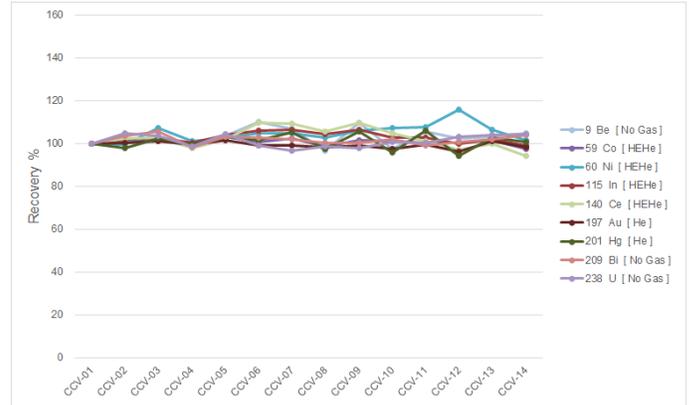


그림 2. 6시간 이상의 시퀀스에 걸친 극미량 원소의 CCV 회수율 및 정밀도(%RSD, n=13)(10ppb의 Hg와 Au를 제외한 전부 원소는 100ppb).

CRM 분석물질 원소의 회수율

추가적인 장기 정량적 안정성 측정으로, 시퀀스가 진행되는 동안 OGGeo08 및 MRGeo08 CRM 분석물질 원소의 회수율을 모니터링하였습니다. 대부분 원소의 회수율은 탁월한 정확도와 간섭 제거를 나타내는 인증 값에 매우 근접합니다(표 4). 6시간의 시퀀스 동안, 37회의 반복 시료 분석에 대한 대부분 원소의 정밀도도 역시 우수하게 나타났습니다(표 4). 수백 및 수천 ppm에 이르는 낮은 농도의 원소는 탁월한 정확도와 정밀도가 나타났습니다.

표 4. OGGeo08 및 MRGeo08 CRMs 내의 모든 인증 원소에 대한 평균 농도 측정, % 회수율 및 측정 정밀도(%RSD, n=37).

동위원소	OGGeo 08				MRGeo 08			
	평균 (µg/L)	RSD%	인증 값 (µg/L)	회수율%	평균 (µg/L)	RSD%	인증 값 (µg/L)	회수율%
⁷ Li	989.1	3.8	1328	74.5	1110.2	7.4	1348	82.4
⁹ Be	28.7	3.7	30	95.8	32.2	4.0	32	100.6
⁴⁴ Ca	384213.8	4.1	367700	104.5	467241.9	3.5	448000	104.3
⁴⁵ Sc	212.9	2.5	272	78.3	261.2	2.2	320	81.6
⁴⁷ Ti	110314.9	2.2	129440	85.2	143301.0	2.0	157960	90.7
⁵¹ V	2872.9	2.4	3308	86.8	3803.9	1.9	4160	91.4
⁵² Cr	2615.5	2.5	3360	77.8	3038.0	2.8	3760	80.8
⁵⁵ Mn	12869.7	2.7	16640	77.3	14500.1	2.5	17920	80.9
⁵⁶ Fe	1705500.1	2.3	2143960	79.5	1265282.6	2.3	1504680	84.1
⁵⁹ Co	3323.4	3.0	4000	83.1	681.2	1.8	780	87.3
⁶⁰ Ni	303528.9	2.1	338560	89.7	25968.6	2.1	27480	94.5
⁶⁵ Cu	295759.1	2.1	342200	86.4	23770.8	1.9	25920	91.7
⁶⁶ Zn	227420.3	2.3	284120	80.0	26826.8	2.1	31240	85.9
⁷¹ Ga	294.8	2.8	360	81.9	345.8	2.1	404	85.6
⁷⁴ Ge	9.9	3.2	13.2	75.2	8.5	3.6	8.4	101.5
⁷⁵ As	4087.7	2.3	4840	84.5	1191.0	1.9	1288	92.5
⁸⁰ Se	372.8	2.5	440	84.7	35.8	2.8	48	74.5
⁸⁵ Rb	4278.5	2.3	5240	81.7	5325.0	1.8	5880	90.6
⁸⁸ Sr	2643.8	3.4	2752	96.1	3350.1	2.6	3360	99.7
⁸⁹ Y	608.2	2.9	708	85.9	753.7	2.1	844	89.3
⁹⁰ Zr	881.0	2.5	940	93.7	900.4	1.7	904	99.6
⁹⁵ Mo	34602.2	2.2	37400	92.5	572.6	1.6	584	98.0
¹⁰⁷ Ag	705.9	2.1	808.0	87.4	165.0	1.8	174.0	94.8
¹¹¹ Cd	703.8	2.2	776.0	90.7	82.0	1.8	90.0	91.1
¹¹⁵ In	54.4	2.2	59.6	91.3	6.5	2.1	6.5	99.4
¹¹⁸ Sn	477.5	2.4	552	86.5	128.6	2.0	140	91.9
¹²¹ Sb	996.5	3.4	720.0	138.4	163.9	2.7	120.0	136.6
¹²⁶ Te	6.3	9.0	5.8	107.9	1.0	15.9	0.8	130.0
¹³³ Cs	361.0	5.3	388	93.0	434.3	4.9	440	98.7
¹³⁷ Ba	2273.3	4.7	3240	70.2	17644.9	4.0	17320	101.9
¹³⁹ La	1155.1	4.2	1192	96.9	1452.8	4.0	1428	101.7
¹⁴⁰ Ce	1707.1	3.5	2520	67.7	2107.0	3.2	3000	70.2
¹⁷⁸ Hf	36.1	4.4	32.8	110.1	34.8	4.3	30.8	113.1
¹⁸² W	117.7	2.7	123.6	95.3	114.2	2.0	108.0	105.7
¹⁸⁵ Re	53.6	3.3	57.600	93.1	0.4	6.2	0.360	98.6
¹⁹⁷ Au	2.4	2.0	-	-	0.1	8.1	-	-
²⁰¹ Hg	17.3	2.3	19.29	89.6	2.4	5.1	-	-
²⁰⁵ Tl	49.1	2.0	-	-	29.3	2.4	-	-
²⁰⁸ Pb	261431.9	1.9	278920	93.7	39637.1	2.3	41600	95.3
²⁰⁹ Bi	366.0	2.2	440	83.2	25.6	2.4	29	88.3
²³² Th	609.3	2.6	704	86.6	830.6	2.6	868	95.7
²³⁸ U	175.7	2.6	200	87.8	207.3	2.8	220	94.2

세척 프로토콜 최적화

금과 같은 여러 일반적인 분석 원소는 극미량의 수준에서도 매우 큰 영향을 미치며, 행구기에 매우 어렵습니다. 자동 시료 주입기 유동 행구 포트 및 개별 샘플링 캐리어 용액에 3% HCl/2% HNO₃ + 20mM thiourea로 구성된 행구 용액을 사용하였습니다. 그림 3은 모든 분석물질 원소에 대한 고농도 검량 표준물질 분석 후의 10개 바탕 시료에 나타난 캐리오버 퍼센트를 요약하여 보여줍니다. "점성" 원소인 Sb, W, Au, Hg, Pb 및 Bi는 바탕 시료 2에 의해 0.1% 또는 그 이하 수준으로 세척되었습니다.

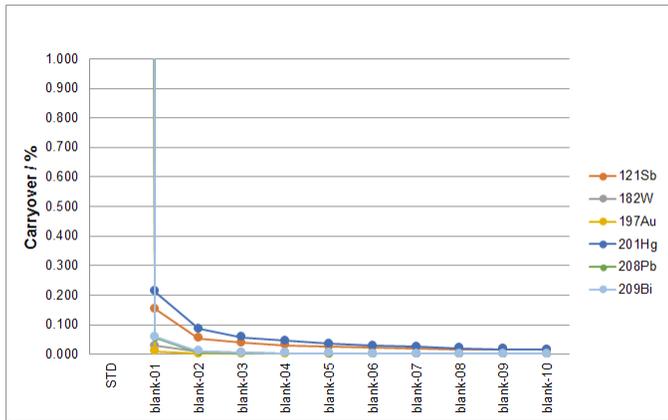


그림 3. 고농도 검량 표준물질 분석 후 첫 번째 바탕 시료 내의 "점성" 원소 캐리오버 결과.

결론

본 연구에서는 ICP-MS를 이용해 48종 원소(3가지 내부 표준물질 및 45가지 분석물질)를 시료당 90초씩 분석하였으며, 6시간 이상 탁월한 안정성을 유지하였습니다.

UHMI와 ISIS-DS는 고농도 TDS 암석 분해물을 분석하는 긴 시퀀스 동안에 탁월한 매트릭스 내성 및 최소화된 드리프트를 나타냈습니다.

헬륨 모드를 사용해 분석 신뢰도를 향상시키고 검출 한계를 낮추었으며, 최소한의 측정 소요 시간만 증가하였습니다. 또한 He 모드를 사용하여 낮은 질량, 고농도 원소의 측정 범위(dynamic range)를 수 천 ppm까지 확장시킴으로써, 단일 측정으로 이들 시료의 분석을 가능케 하였습니다.

이 분석은 간단하고 신뢰성이 있으며, 원본 광물 시료의 검출 한계를 낮은 ppb 수준으로 제공할 수 있습니다. 일련의 미네랄 인증 표준물질의 분석은 탁월한 정확도를 입증하였습니다.

본 연구는 UHMI와 ISIS-DS를 갖춘 Agilent 7900 ICP-MS는 예전에 까다롭게 생각했던 산성 지질 분해 시료를 분석할 수 있다는 것을 증명하였습니다. 이 기기를 사용하여 각 지질 시료 내의 일부 극미량 원소 및 고농도 원소를 모두 분석하였으며, 다른 기술을 이용하여 추가로 별도의 분석을 할 필요성을 제거하였습니다. 이를 통해 생산력을 향상시키고 시료당 분석 비용을 절감할 수 있을 것입니다.

참고 문헌

1. Performance of the Agilent 7900 ICP-MS with UHMI for high salt matrix analysis, Agilent publication 2014, [5991-4257EN](#)

www.agilent.com/chem

DE44304.9740625

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
2021년 5월 13일, 한국에서 인쇄
5991-6406KO

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

