

Application News

No. AD-0239K

Water Analysis / ICPMS-2030

ICPMS를 이용한 먹는물 중 미네랄 및 미량원소 분석: ICPMS-2030 (Determination of Mineral and Trace Elemental Contents in Drinking Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

- ◆ ICPMS-2030의 He collision cell 기술을 사용하여 고감도의 신뢰할 수 있는 방법으로 먹는물 중 원소 함량을 측정할 수 있다.
- ◆ 측정된 분석물질의 함량은 미국 EPA(2018)에 의해 규정된 최대 오염물질 기준보다 낮은 수치로 측정된다.

■ 개요

본 뉴스레터에서는 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)를 이용하여 먹는물 중 미량금속 및 미네랄 원소의 함량을 동시 분석하였다. 각각 다른 공급원의 물시료 결과를 미국 EPA 규정과 비교하였으며, 원소 농도는 기준치보다 훨씬 낮거나 검출되지 않았다. 헬륨(He) collision cell을 적용하여 개발된 분석법은 수질 및 수질안전성 평가를 위해 빠르고 민감하며 신뢰할 수 있는 기술을 제공하고 있다.

■ 서론

깨끗하고 신선한 식수는 생명에 필수적이다. 먹는 물의 순도는 건강한 영양섭취를 위한 기본적인 전제 조건이다. 반면, 주로 산업 오염으로부터 오염된 물을 사용하는 것은 인간의 건강에 해롭다. 지난 수십 년 동안, 식수의 오염물질을 줄이기 위한 많은 노력이 이루어졌다. 수처리에서 상당한 진전이 이루어짐에 따라 물 안전성 확보를 위한 신뢰할 수 있는 측정 기술도 필요하다. 중금속은 수질 분석의 주요 물질 중 하나이다. Cu, Se, Ca, Mg 및 Na와 같은 원소는 미량영양소로 간주되며, 인간에 있어서 다양한 생리적 기능에 필수적이지만, 과도한 수준에서는 급성 또는 만성 독성을 일으킬 수 있다. Pb, Cd, Hg, As, Al과 같은 중금속은 인체 건강에 있어서 높은 독성과 해로운 영향 때문에 특히 우려된다.

미국환경보호청(US EPA)은 식수 중 중금속 원소에 대한 규제 지침 목록을 발표했다. 이 값들은 인간의 건강에 대해 알려져 있거나 예상되는 부작용을 고려하여 식수 내 원소의 최대 수준으로 규정하고 있다.

유도 결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)는 다중 원소 측정 능력, 넓은 분석 범위 및 우수한 감도로 인해 음용수 분석에 널리 사용되고 있다. 이 연구에서는 음용수 시료 중 24가지 미량 및 미네랄 원소의 함량을 측정하기 위한 신속한 ICP-MS 분석법을 개발하였다.

이 뉴스레터에서는 US-EPA 200.8에 근거하여 회수율, 검출 한계, 정밀도 및 장기 안정성을 포함한 먹는물 중 24가지 미량 및 미네랄 원소에 대한 ICP-MS 분석을 기술한다.



그림 1. ICPMS-2030

■ 시험방법

분석 조건

SHIMADZU ICPMS-2030에 AS-10 Auto sampler를 장착하여 모든 시험을 진행하였다. 기기 구성 및 기기 조건은 <표 1>과 같으며, 다원자 스펙트럼 간섭을 효과적으로 제거하기 위해 He collision cell 기술이 사용되었다.

표 1. Shimadzu ICPMS-2030의 기기분석 조건

Parameter	Settings
RF Power	1.20 kW
Sampling Depth	5.0 mm
Plasma Gas	Ar 8.0 L/min
Auxiliary Gas	Ar 1.10 L/min
Carrier Gas	Ar 0.70 L/min
Torch	Mini-Torch
Nebulizer	Nebulizer, 07UES
Chamber	Cyclone Chamber
Chamber Temp.	5 °C
No. of Scans	10 times
Cell Gas (He)	6.0 mL/min
Cell Voltage	-21.0 V
Energy Filter	7.0 V

시료 전처리

ICP-MS로 분석하기 전에 수돗물, 여과수 및 생수 등 총 3 개의 물 시료를 1 % 고순도 질산으로 2 배 희석하여 준비하였다.

수은의 경우, 물 시료 중 수은을 안정화 시키기 위해 전처리 시 0.5 % 염산을 추가하였다. 추가적으로 수은의 캐리오버 영향을 제거하기 위해 1 % 염산을 이용한 추가 세척단계를 포함시켰다.

표 2. 원소별 표준물질 검량농도 및 내부표준물질 농도 (단위: µg/L)

분석원소	Std.1	Std.2	Std.3	Std.4	Std.5	Std.6
Al, Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Mo, Ni, Se, Th, U, V, Zn, Fe	1	5	20	50	100	200
Hg	0.05	0.5	2.5	5	-	-
Na, Mg, K, Ca	100	1 000	5 000	10 000	-	-
Internal Standards	1, 50, 1 000					

검량선 표준용액

Merck와 Sigma-Aldrich사에서 구매한 다원소 표준물질을 1 % 질산으로 단계적으로 희석하여 검량선 표준용액을 준비하였다. 저항 18 MΩ·cm 이상을 가진 초순수(Mili-Q)와 고순도 질산을 사용하였다. 각 원소의 검량선 범위는 <표 2>에 나타내었으며, 내부표준물질로 Bi, Ho, In, Rh 및 Sc를 추가하여 가능한 매트릭스 간섭과 기기 감도변화를 보정하였다. 내부 표준물질은 T자형 내부표준물질 온라인 키트를 이용하여 주입하였다.

일반적으로, 수돗물은 가장 기본적인 함량을 포함하고 있는 반면, 생수는 예상대로 가장 깨끗한 상태이다. 여과된 물 시료에 대해서 동일한 수도관에서 나온 수돗물과 비교했을 때, 비슷한 중금속 성분이 검출된 것도 흥미로웠다. 일부 원소들은 농도가 증가하기도 하였는데, 예를 들어 알루미늄(Al)은 여과 후에 17.2 µg/L에서 29.8 µg/L로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 중금속 오염 측면에서 단순히 물을 여과하는 것만으로 수질 개선에 도움이 되지 않는다는 것을 의미한다. 측정된 As, Cd, Hg, Pb 및 Tl과 같은 독성 원소는 검출되지 않았거나 다소 낮은 수준으로 나타났다.

■ 결과 및 고찰

음용수 시료의 정량분석

공급원이 다른 세개의 물 시료에 대한 측정 농도를 <표 3>에 나타냈으며, 측정된 모든 금속류의 함량은 US-EPA(2018)에 규정된 최대오염수준(MCL) 미만으로 나타났다.

특히, 무기물 형태일 때의 비소는 환경에 존재하는 가장 독성이 강한 미량원소 중 하나이다. 측정된 물 시료에서의 As 농도는 미국 EPA가 규정한 기준치인 10 µg/L 미만으로 나타났다. 수돗물에서의 As 농도는 0.274 µg/L로 여과수 0.222 µg/L보다 약간 높은 것으로 나타났다. 생수에서는 검출되지 않았다.

표 3. 물 시료의 정량분석 결과 및 방법검출한계(MDL)와 EPA 기준 (단위: µg/L)

원소	농도			방법검출한계 (MDL)	최대오염수준 (MCL)
	수돗물	여과수	생수		
Al	17.2	29.8	<MDL	1.8	200
As	0.274	0.222	N.D.	0.02	10
Ba	32.6	36.4	N.D.	0.019	2 000
Be	N.D.	N.D.	N.D.	0.006	4
Ca	16 360	17 540	N.D.	88	--
Cd	0.010	0.012	N.D.	0.006	5
Co	0.009	0.028	N.D.	0.009	--
Cr	0.098	0.142	0.074	0.04	100
Cu	276	26	N.D.	0.1	1 300
Fe	7.42	3.44	N.D.	0.2	300
Hg	0.056	0.044	0.038	0.03	2
K	5 080	5 200	N.D.	15	--
Mg	1 482	1 428	34.4	1.2	--
Mn	5.6	4.9	N.D.	0.04	50
Mo	0.59	0.133	N.D.	0.03	--
Na	3 680	3 300	248	21	--
Ni	0.179	0.456	N.D.	0.04	--
Pb	0.458	0.085	N.D.	0.006	15
Sb	0.058	0.020	0.091	0.005	6
Se	N.D.	N.D.	N.D.	7	50
Tl	0.044	0.052	N.D.	0.002	2
U	N.D.	N.D.	N.D.	0.002	30
V	0.378	0.46	N.D.	0.015	-
Zn	25.6	48.6	0.638	0.3	5 000

N.D.: not detected
MDL: method detection limits are calculated by LOQ x Dilution Factor (DF)
MCL : EPA(2018)

표 4. 원소별 질량수, 내부표준물질, cell gas mode, 상관계수(r), 검출한계(LODs) 및 정량한계(LOQs) (단위: µg/L)

원소	질량	내부표준물질	Cell Gas	상관계수(r)	LOD	LOQ
Al	27	Sc	On	0.99986	0.3	0.9
As	75	Rh	On	0.99995	0.004	0.012
Ba	137	In	Off	0.99975	0.003	0.009
Be	9	Sc	Off	0.99941	0.0009	0.003
Ca	43	Sc	On	0.99999	13	44
Cd	111	Rh	Off	0.99982	0.0008	0.003
Co	59	Rh	On	0.99949	0.0013	0.004
Cr	52	Sc	On	0.99970	0.005	0.018
Cu	65	Rh	On	0.99987	0.015	0.05
Fe	54	Rh	On	0.99993	0.03	0.11
Hg	202	Bi	Off	0.99993	0.005	0.016
K	39	Sc	On	0.99994	2	8
Mg	24	Sc	Off	0.99999	0.18	0.6
Mn	55	Rh	On	0.99981	0.006	0.02
Mo	98	Rh	On	0.99934	0.004	0.015
Na	23	Sc	Off	1.00000	3	11
Ni	60	Rh	On	0.99988	0.006	0.018
Pb	208	Ho	Off	0.99987	0.0009	0.003
Sb	121	Rh	Off	0.99933	0.0008	0.003
Se	80	Rh	On	0.99960	1.1	4
Tl	205	Ho	Off	0.99994	0.0004	0.0012
U	238	Ho	Off	0.99974	0.0004	0.0012
V	51	Sc	On	0.99987	0.002	0.007
Zn	66	Rh	On	0.99976	0.04	0.14

발암물질인 카드뮴은 사람의 신장, 골격, 호흡기에 영향을 준다. EPA 가이드라인에 따르면 먹는 물 중 Cd 농도는 5 µg/L 미만이어야 한다. 수돗물과 여과수에서 0.01 µg/L 정도의 Cd가 검출되었으나, 둘 다 기준치를 크게 밑돌았다.

구리, 철 및 아연은 2차 식수 오염물질로써 섭취할 경우, 미용 효과(피부 또는 치아 변색 등) 또는 미적 효과(미각, 냄새 또는 색상 등)를 일으킬 수 있다.

정수장과 배관 재료에 사용되는 금속 성분에서의 무기물 침출은 pH와 물의 경도를 조절하지 않을 때 발생한다. 3 개의 물 시료에서 측정된 농도는 모두 관리 기준치 미만이었다.

필수 원소들은 인간의 생리활동에 이로운 역할을 한다. Ca와 Mg는 골격의 발달과 광화작용에 도움을 주며, Na는 적절한 근육과 신경 기능에 중요한 역할을 한다. 이 원소들은 수돗물과 여과수 시료에서 다량(> 5000 µg/L) 검출되었으나, 생수에서는 검출되지 않았다.

표 5. 수돗물 중 원소별 회수율과 % RSD

원소	수돗물			
	첨가 농도 (µg/L)	측정값	%RSD	회수율
Al	10	10.1	1.9	101 %
As	1	1.07	0.7	107 %
Ba	10	10.7	1.9	107 %
Be	1	0.95	1.1	95 %
Ca	5 000	5 920	0.8	118 %
Cd	1	1.05	2.2	105 %
Co	1	1.04	1.0	104 %
Cr	1	1.0	0.8	101 %
Cu	10	9	0.8	90 %
Fe	1	1.15	2.2	115 %
Hg	0.5	0.52	1.4	105 %
K	2 000	1 880	0.9	94 %
Mg	500	469	5.4	94 %
Mn	1	1.14	1.0	114 %
Mo	1	1.05	1.3	105 %
Na	2 000	2 250	5.1	113 %
Ni	1	1.07	2.2	107 %
Pb	1	1.03	0.8	103 %
Sb	1	1.06	0.4	106 %
Se	10	11.7	3.9	117 %
Tl	1	1.07	1.3	107 %
U	1	1.18	1.0	118 %
V	1	0.99	0.6	99 %
Zn	10	10.4	1.3	104 %

검량선의 직선성과 검출한계

<표 4>에서 보는 것과 같이 대상 분석원소에 대한 검량선의 직선성은 $r > 0.9994$ 로 양호하게 나타났다. 검출한계(LODs)와 정량한계(LOQs)는 검량 blank를 10 회 연속 측정된 표준편차의 3 배와 10 배로 계산하였다. 모든 분석물질, 특히 As, Cd, Hg 및 Pb와 같은 위해성분들에 대하여 LOD 및 LOQ는 sub ppb 또는 ppt 수준을 달성하였으며, 이는 식수 안전을 위해 중금속을 측정하는 방법으로 ICP-MS가 우수하다는 것을 보여준다.

회수율 및 정밀도

회수율 및 정밀도는 각 분석원소를 여러 농도로 수돗물 시료에 첨가하여 분석하였다. 수돗물 시료의 첨가 회수 시험의 경우, <표 5>에서와 같이 90 ~ 118 %의 만족스런 회수율을 달성하여 방법의 정확성과 간섭이 없음을 보여준다. %RSD가 최대 5 %인 일부 분석원소를 제외하고, 대부분이 3 % 미만으로 양호한 분석 정밀도를 얻었다.

안정성

5 µg/L의 품질관리 용액을 연속적으로 분석하여 방법 안정성을 평가하였다. 측정은 매 30분 간격으로 수행하였으며, 회수율을 계산하고 표준화 하였다. <그림 2>는 5 시간 동안의 19 개 대상 원소의 안정성을 보여준다. 모든 표준화된 회수율은 측정 시간동안 80 % ~ 120 % 범위 내에 포함되었다. EPA 200.8에 명시된 범위는 70 % - 130 %이다.

내부 표준물질의 감도는 t=0일 때를 기준으로 기기감도 변화를 모니터링하기 위해 <그림 3>에 나타내었다. 5시간 동안 감도의 변화가 15 % 미만으로, 시스템 안정성이 뛰어난 것으로 나타났다.

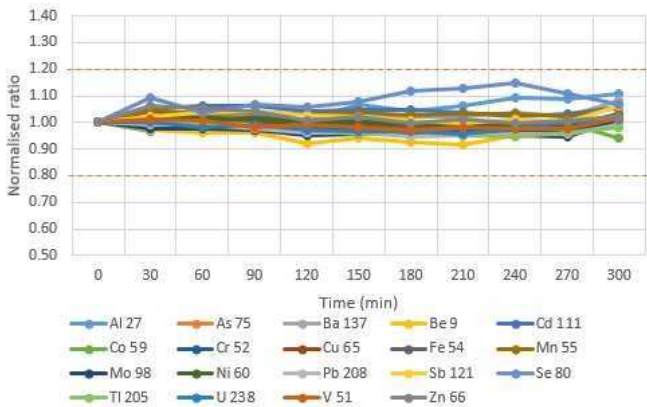


그림 2. 5 시간 동안의 회수율을 평가 (30분 간격으로 진행)

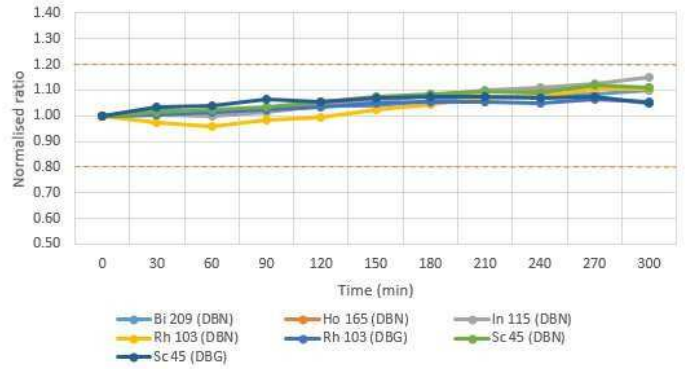


그림 3. 5시간 동안의 내부표준물질의 감도 변화

고찰

동일한 기기 조건에서 먹는물 중 중금속 및 미네랄 함량을 분석하기 위해 고성능 ICP-MS 방법을 개발하여 적용하였다. 규제 분석물질의 함량 수준은 미국 EPA(2018)가 규정한 기준 값과 비교하였으며, 최대 기준치(MCLs)에 훨씬 못 미치는 것으로 나타났다. 개발된 ICP-MS 방법은 우수한 검정곡선의 직선성, 우수한 재현성 및 ppb에서 sub ppb 수준까지의 낮은 방법 정량한계 등의 양호한 성능을 보였다. 또, 수돗물 시료에서 80 % ~ 120 % 수준의 만족스러운 회수율과 안정성을 얻었다. 따라서, 확립된 ICP-MS 분석법은 음용수 내 원소 함량 분석에 있어서 고감도, 정확성, 안정성 및 신속성을 제공하는 분석 방법이다.

참고

1. "Strategy for water analysis using ICP-MS" J. L. Fernández-Turiel · J. F. Llorens · F. López-Vera · C. Gómez- Artola · I. Morell · D. Gimeno Fresenius *J Anal Chem* (2000) 368 :601–606.
2. US Environmental Protection Agency (EPA). National Primary Drinking Water Regulations, (2018)
3. U.S. EPA. "Method 200.8: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry," Revision 5.4, (1994)