

수질오염공정시험기준에 따른 금속류의 분석

Analysis of metals by Korean official test method for water quality pollution.

■ 서론

“수질”이란 사람의 생활과 생물의 생육에 관계되는 ‘물의 질’을 말한다. 이와 같은 수질을 관리하기 위해 국내 환경정책기본법(법률 제 18469 호)에서는 하천 및 호수에 대한 수질기준의 적합여부 [1], 물환경보전법(법률 제 18469 호)에서는 폐수종말처리시설의 방류수 수질기준, 배출허용기준의 적합여부[2] 등을 수질오염공정시험기준에 따라 시험판정하게 하고 있다.

국내의 수질오염공정시험기준(국립환경과학원고시 제 2022-12호)에서는 불꽃 원자흡수 분광광도법, 자외선/가시선 분광법, 유도결합플라즈마 원자발광분광법 등 15종의 금속류에 대한 시험법이 마련되어 있으며, 유도결합플라즈마-질량분석기(이하 ICP-MS)를 이용해 동시분석이 가능하도록 명시된 12종 원소의 분석에 대해 본 뉴스레터에서 소개하도록 한다. [3]

■ 분석방법

이 실험은 수질오염공정시험기준 중 ‘ES 04400.4c 금속류-유도결합플라즈마-질량분석법’에 근거하여



그림 1. ICPMS-2030 System

내부정도관리 항목인 방법검출한계, 정확도 및 정밀도에 대해 평가하였다. 표준물질은 AccuStandard 사로부터 각 원소별(농도 1000 mg/L)로 준비하였으며 내부 표준물질 또한 1000 mg/L의 Sc, Y, In, Bi를 개별 원소로 준비하였다. 또, 질산 및 염산은 전자급(EP-S, 케미탑 사) 시약을 이용하였다.

시험용액은 3차 정제수에 일정농도의 표준용액을 첨가하여 시료의 전처리방법에 따라 질산을 소량 첨가하여 준비하였으며, 검정곡선 작성을 위한 표준용액과 시험용액의 농도는 표 1과 같다.

기기 분석은 그림 1의 ICPMS-2030 Model로 진행하였으며, 기기 분석 조건은 표 2와 같다.

표 1. 내부정도관리를 위한 원소별 분석 조건 및 시험용액 농도

분석 원소	분석질량	내부 표준원소	Collision Gas (He)	목표 정량한계 (µg/L)	방법검출한계 시험용액 (µg/L)	정확도 및 정밀도 시험용액 (µg/L)	검정곡선 작성용 표준용액 (µg/L)				
							1	2	3	4	5
As	75	⁸⁹ Y	ON	6.0	6.0	30	4.8	12	24	36	48
Ba	137	¹¹⁵ In	ON	3.0	3.0	15	2.4	6.0	12	18	24
Cd	111	¹¹⁵ In	ON	2.0	2.0	10	1.6	4.0	8.0	12	16
Cr	52	⁴⁵ Sc	ON	0.2	0.2	1.0	0.16	0.4	0.8	1.2	1.6
Cu	63	⁴⁵ Sc	ON	2.0	2.0	10	1.6	4.0	8.0	12	16
Mn	55	⁴⁵ Sc	ON	0.5	0.5	2.5	0.4	1.0	2.0	3.0	4.0
Ni	60	⁴⁵ Sc	ON	2.0	2.0	10	1.6	4.0	8.0	12	16
Pb	206	²⁰⁹ Bi	ON	2.0	2.0	10	1.6	4.0	8.0	12	16
Sb	123	¹¹⁵ In	ON	0.4	0.4	2.0	0.32	0.8	1.6	2.4	3.2
Se	82	⁸⁹ Y	ON	30	30	150	24	60	120	180	240
Sn	118	¹¹⁵ In	ON	0.1	0.1	0.5	0.08	0.2	0.4	0.6	0.8
Zn	66	⁴⁵ Sc	ON	6.0	6.0	30	4.8	12	24	36	48

표 2. ICP-MS 분석 조건

RF power	: 1.20 kW
Sampling depth	: 5.0 mm
Plasma gas flow	: 8.0 L/min
Auxiliary gas flow	: 1.10 L/min
Carrier gas flow	: 0.70 L/min
Cell gas (He) flow	: 6.0 mL/min
Torch type	: Mini torch
Sampling & Skimmer cone	: Copper
Quantification method	: Internal Standard Correction Method

■ 검정곡선 및 정량 한계

표 1의 검정곡선 작성용 표준용액으로 작성한 검정곡선은 그림 2와 같이 결정계수(R²) 0.996 이상으로 양호한 직선성을 보이는 것으로 나타났다. 방법검출한계 및 정량한계는 표 1의 방법검출한계 시험용액 7 개를 분석하여 산출하였으며, 결과는 표 3에서 보는 것과 같이 모든 원소에 대해 시험법에서 요구하는 목표 정량한계를 만족하는 것으로 나타났다.

표 3. 방법검출한계 및 정량한계 분석결과(n = 7)

원소	분석질량	분석결과 (µg/L)			목표 정량한계 (µg/L)
		결과 평균	방법 검출한계	정량한계	
As	75	5.93	0.28	0.88	6.00
Ba	137	2.95	0.07	0.23	3.00
Cd	111	1.99	0.05	0.16	2.00
Cr	52	0.20	0.01	0.03	0.20
Cu	63	1.98	0.30	0.95	2.00
Mn	55	0.50	0.02	0.05	0.50
Ni	60	1.94	0.10	0.32	2.00
Pb	206	1.97	0.04	0.14	2.00
Sb	123	0.40	0.01	0.05	0.40
Se	82	29.9	1.21	3.85	30.0
Sn	118	0.10	0.00	0.01	0.10
Zn	66	5.07	0.20	0.63	6.00

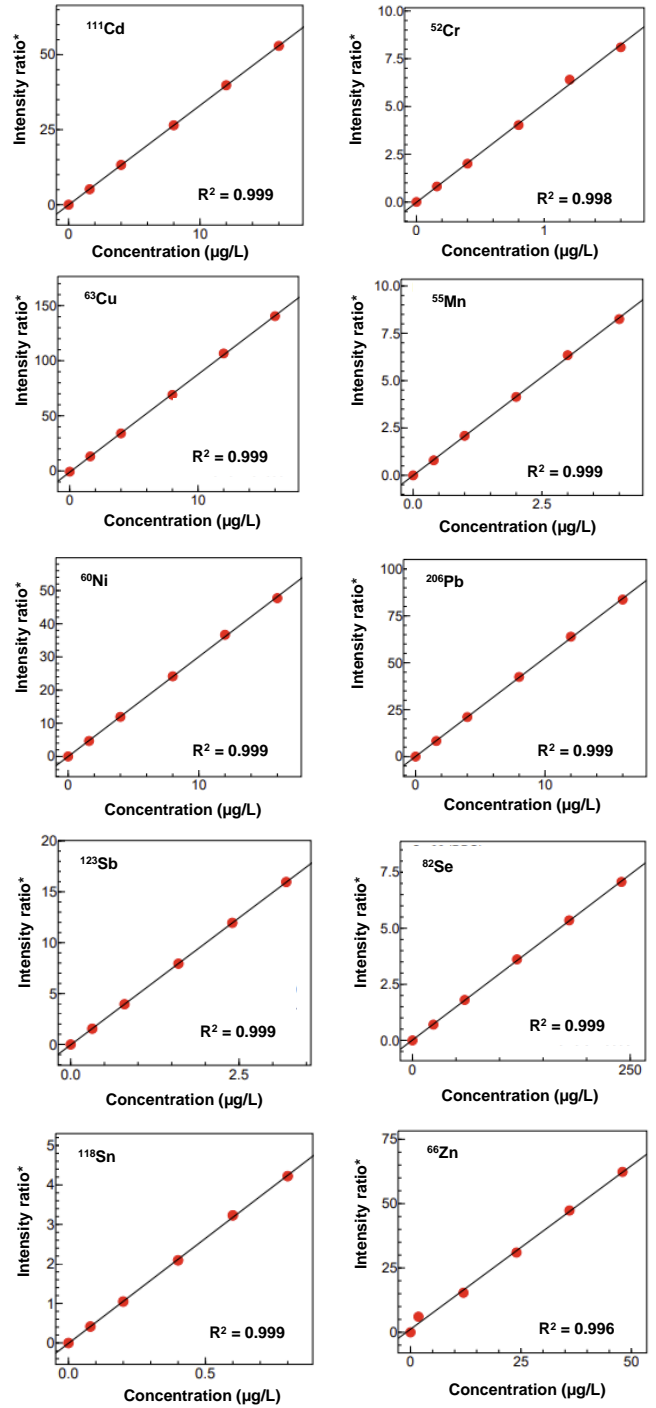


그림 2. 원소별 검정곡선
*Intensity ratio: (Intensity of the target element) / (Intensity of the internal standard element)

■ 정확도 및 정밀도

정확도 및 정밀도는 정제수에 표준용액을 첨가하여 표 1의 정확도 및 정밀도 시험용액의 농도가 되도록 시료를 조제한 후, 7 회 반복 분석하였다. 분석결과는 표 4에 나타난 것과 같이 정확도는 (95.3 - 100.8) %, 정밀도는 (0.7 - 2.4) %로 시험법에서 요구하는 “± 20 % 이내”를 만족하는 것으로 나타났다.

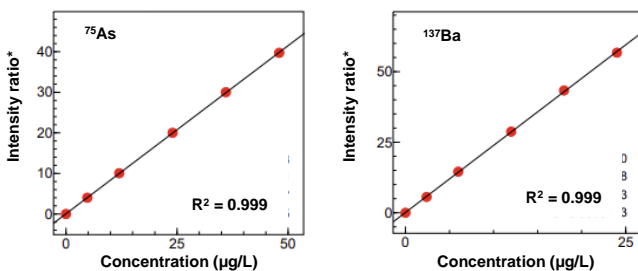


표 4. 정확도 및 정밀도 분석결과(n = 7)

원소	분석질량	분석결과 (µg/L)		정확도	정밀도 (%RSD)
		정제수	첨가시료 평균		
As	75	*ND	2.20	98.8 %	1.4 %
Ba	137	ND	4.66	99.4 %	0.7 %
Cd	111	ND	0.61	98.3 %	1.1 %
Cr	52	ND	0.61	95.3 %	1.5 %
Cu	63	ND	0.61	95.3 %	2.4 %
Mn	55	ND	2.29	97.9 %	1.1 %
Ni	60	ND	0.62	95.3 %	1.8 %
Pb	206	ND	19.05	98.8 %	1.1 %
Sb	123	ND	18.93	98.6 %	1.1 %
Se	82	ND	19.05	100.8 %	1.3 %
Sn	118	ND	0.29	99.0 %	1.3 %
Zn	66	ND	0.61	96.6 %	1.3 %

* ND: 방법검출한계 미만

■ 결론

이 뉴스레터는 '수질오염공정시험기준(국립환경과학원 고시)'에 근거하여 Shimadzu ICPMS-2030으로 지하수, 지표수, 폐수 내 금속류 분석에 대해 직선성, 정량한계, 정확도 및 정밀도를 평가하였다.

정량한계는 모든 원소에 대해 시험법에서 요구하는 목표치를 만족하였으며, 정제수에 각 원소를 첨가하여 정확도 및 정밀도를 평가한 시험에서는 각각 평균 97.8 %, 평균 1.4 %의 결과를 보이는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과를 바탕으로 ICPMS-2030 이 수질오염공정시험기준 중 금속류 분석에 적용 가능하다고 판단된다.

■ 참고문헌

- 1) 환경정책기본법, 법률 제18469호, 2021-09-24
- 2) 물환경보전법, 법률 제18469호, 2021-09-24
- 3) 수질오염공정시험기준, 국립환경과학원 고시 제2022-12호