

Application News

No. SSK-ICPMS-2401

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICPMS-2050

먹는물수질공정시험기준에 따른 금속류의 ICP-MS 분석

Analysis of Metals by Methods of Officially Determined Quality Test for Drinking Water.

사용자 활용 포인트

- ◆ ICPMS-2050을 이용해 먹는물수질공정시험기준에 따른 금속류를 정확하게 분석할 수 있다.
- ◆ 아르곤 가스 소모량이 적은 미니 토치를 사용함으로 운용비용을 줄일 수 있다.
- ◆ Preset method의 분석 조건을 이용하면 조건 설정을 위한 복잡한 사전 조사과정을 생략할 수 있다.

■ 서론

'먹는 물'이란 먹는 데에 일반적으로 사용하는 자연 상태의 물, 자연 상태의 물을 먹기에 적합하도록 처리한 수도물, 먹는샘물, 먹는염지하수, 먹는해양심층수 등을 말한다. 국내의 먹는물 관리법(법률 제20172호)에서는 위와 같이 정의하고, 여러 가지 먹는물의 수질을 관리하기 위해, 맛, 냄새 등 심미적 특성 뿐만 아니라, 미생물 및 각종 유기 유해물질에 대한 검사와 시험을 의무화하고 있다.[1] 이 중, 과거의 환경오염 사건으로부터 납, 비소, 수은, 카드뮴을 비롯한 금속류의 유해성은 익히 알려져 있는 만큼, 먹는 물에서도 필수적인 검사 항목이며, 분석기술의 발달과 함께 관리 기준도 점차 강화되고 있다.

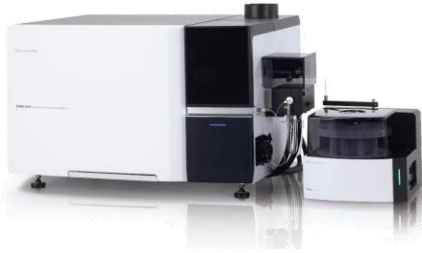


그림 1. ICPMS-2050 System

이에 본 어플리케이션 뉴스에서는 먹는물수질공정시험기준(국립환경과학원고시 제2023-73호) 중에서 유도결합플라즈마-질량분석기(이하, ICP-MS)를 이용해 분석이 가능한 13종 원소의 분석에 대해 소개하고자 한다.[2]

■ 분석방법

먹는 물 수질공정시험기준 중 'ES 05400.3i 금속류 - 유도결합플라즈마-질량분석법'에 근거하여 방법검출한계, 정확도 및 정밀도의 내부정도관리 항목에 대해 시험하였다.

시험 전 1000 mg/L의 시판 표준용액(AccuStandard社)을 각 원소별로 준비하였으며, 내부 표준원소는 Sc, Y, In, Tb, Bi 가 포함된 10 mg/L의 혼합 표준용액(Inorganic ventures社)과 1000 mg/L의 Be 개별 표준용액을 준비하였다. 또, 질산 및 염산은 전자급(EP-S, 케미탑社) 시약을 이용하였다.

시험용액은 3차 정제수에 일정농도의 표준용액을 첨가하여 시료의 전처리방법에 따라 질산(1+1)을 소량 첨가하여 준비하였으며, 검정곡선 작성을 위한 표준용액 및 시험용액의 농도는 표 1과 같다.

표 1. 내부정도관리를 위한 원소별 분석 조건 및 시험용액 농도

분석 원소	질량수	내부 표준원소	Collision /Reaction Gas	목표 정량한계 (µg/L)	방법검출한계 시험용액 (µg/L)	정확도 및 정밀도 시험용액 (µg/L)	검정곡선 작성용 표준용액 (µg/L)				
							1	2	3	4	5
Al	27	⁴⁵ Sc	No gas	2.00	2.00	3.00	1.60	5.00	10.00	15.00	20.00
As	75	⁸⁹ Y	He	1.00	1.00	1.50	0.80	2.50	5.00	7.50	10.00
*B	11	⁹ Be	No gas	1.00	1.00	1.50	0.80	2.50	5.00	7.50	10.00
Cd	114, 111	¹¹⁵ In	He	0.50	0.50	0.75	0.40	1.25	2.50	3.75	5.00
Cr	52	⁴⁵ Sc	He	1.00	1.00	1.50	0.80	2.50	5.00	7.50	10.00
Cu	63	⁴⁵ Sc	He	1.00	1.00	1.50	0.80	2.50	5.00	7.50	10.00
Fe	54, 56, 54(Cr 보정)	⁴⁵ Sc	He	3.00	3.00	4.50	2.40	7.50	15.00	22.50	30.00
Mn	55	⁴⁵ Sc	He	0.50	0.50	0.75	0.40	1.25	2.50	3.75	5.00
Pb	206, 208	²⁰⁹ Bi	He	1.00	1.00	1.50	0.80	2.50	5.00	7.50	10.00
Se	82, 78	⁸⁹ Y	H ₂	1.00	1.00	1.50	0.80	2.50	5.00	7.50	10.00
U	238	²⁰⁹ Bi	He	0.10	0.10	0.15	0.08	0.25	0.50	0.75	1.00
Zn	66	⁴⁵ Sc	He	1.00	1.00	1.50	0.80	2.50	5.00	7.50	10.00
**Hg	202	⁴⁵ Bi	He	0.50	0.50	0.75	0.40	1.25	2.50	3.75	5.00

* 시험법에서 제시한 내부표준원소에는 ¹¹B(붕소)의 보정에 적합한 원소가 포함되지 않아 별도로 ⁹Be를 내부표준원소로 이용하였다.

** 수은(Hg)은 분석과정에서 메모리 영향을 줄이기 위해 검정곡선 작성용 표준용액에 금(Gold)을 첨가하여 12개 원소와 별도로 분석을 진행하였다.

시료의 분석은 그림 1의 ICPMS-2050 Model로 진행하였다. ICPMS-2050은 미니 토치를 사용하여 통상의 플라즈마 토치에 비해 아른곤 가스 소모량을 획기적으로 줄일 수 있다.

ICPMS-2050의 운용 소프트웨어인 LabSolutions™ ICPMS는 [Preset Method] 기능을 내장하고 있어, 일반적인 수질 분석조건을 불러온 후, 먹는물수질공정시험기준에 따라 일부 원소를 추가, 수정하여 간편하게 분석조건을 설정할 수 있었다. 본 시험에 사용된 분석 조건은 표 2와 같다.

표 2. ICPMS-2050 분석 조건

RF power	: 1.20 kW
Sampling depth	: 5.0 mm
Plasma gas flow	: 9.0 L/min
Auxiliary gas flow	: 1.10 L/min
Carrier gas flow	: 0.45 L/min
Dilution gas flow	: 0.40 L/min
Cell gas (He/H ₂) flow	: 7.0 mL/min
Torch type	: Mini torch
Sampling & Skimmer cone	: Nickel
Quantification method	: Internal standard correction method

■ 검정곡선 및 정량 한계

표 1에 따라 준비된 표준용액으로 작성한 검정곡선은 그림 2와 같이 결정계수(R²) 0.999 이상으로 양호한 직선성을 보이는 것으로 나타났다. 방법검출한계 및 정량한계는 표 1의 방법검출한계 시험용액 7개를 준비하여 측정하였으며, 산출 결과는 표 3과 같이 대부분의 분석 대상원소가 시험법에서 요구하는 정량한계 목표의 1/10 수준까지 분석 가능함을 확인하였다.

표 3. 방법검출한계 및 정량한계 분석결과(n = 7)

원소	질량수	분석결과 (µg/L)			목표 정량한계 (µg/L)
		결과 평균	방법 검출한계	정량한계	
Al	27	1.96	0.02	0.05	2.00
As	75	1.00	0.03	0.08	1.00
B	11	0.95	0.01	0.04	1.00
Cd	111	0.50	0.02	0.06	0.50
Cd	114	0.50	0.01	0.03	0.50
Cr	52	1.00	0.03	0.09	1.00
Cu	63	1.00	0.002	0.005	1.00
Fe	54	3.02	0.05	0.17	3.00
*Fe(Cr 보정)	54	3.02	0.06	0.20	3.00
Fe	56	2.99	0.08	0.25	3.00
Mn	55	0.49	0.01	0.03	0.50
Pb	206	1.01	0.02	0.05	1.00
Pb	208	1.01	0.01	0.04	1.00
Se	78	1.02	0.02	0.05	1.00
Se	82	0.97	0.05	0.15	1.00
U	238	0.10	0.00	0.01	0.10
Zn	66	0.90	0.03	0.09	1.00
Hg	202	0.52	0.02	0.07	0.50

* 시험법에서 우선 선택이온으로 제시한 ⁵⁴Fe은 ⁵⁴Cr과 동중원소로 동시분석에서 간섭하게 되기 때문에 수식기능을 이용해 보정한 결과를 추가하였다.

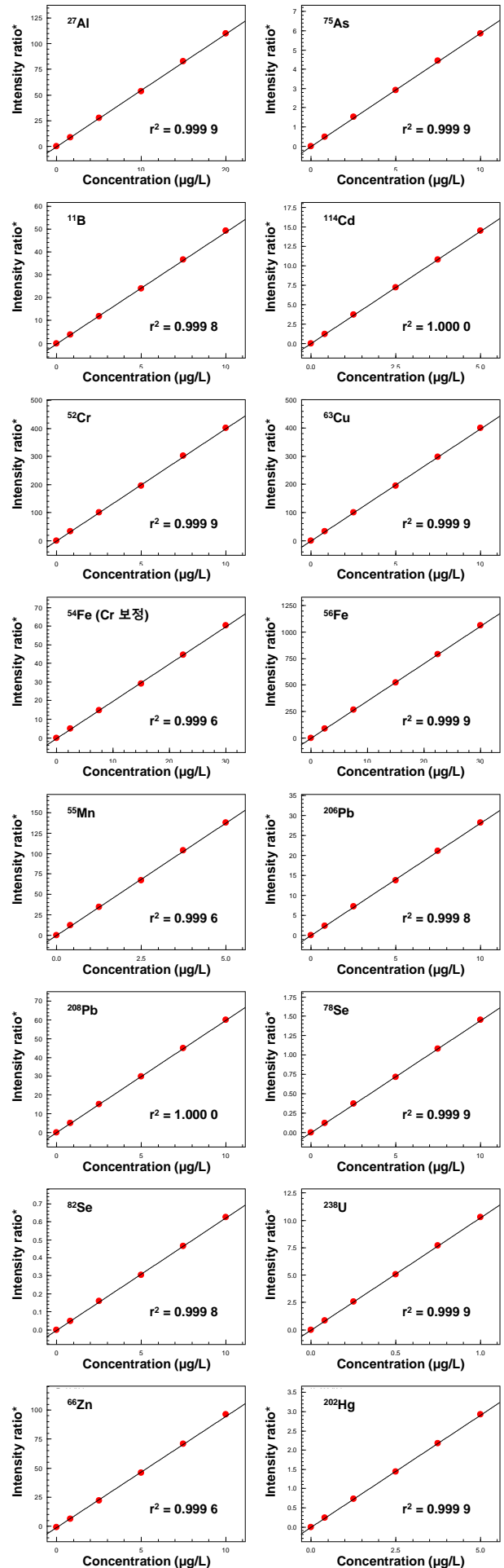


그림 2. 원소별 검정곡선

* Intensity ratio: (Intensity of the target element) / (Intensity of the internal standard element)

■ 정확도 및 정밀도

정확도 및 정밀도를 확인하기 위해 정제수에 표 1의 정확도 및 정밀도 시험용액의 농도가 되도록 표준용액을 첨가한 시료를 4회 반복 분석하였다. 분석결과는 표 4에 나타난 것과 같이 정확도는 (100.7 ± 2.5) %, 정밀도는 (1.1 ± 0.8) %로 시험법에서 요구하는 '± 20 % 이내'를 만족하였다.

표 4. 정확도 및 정밀도 분석결과(n = 4)

원소	질량수	분석결과 (µg/L)		정확도	정밀도 (%RSD)
		정제수	첨가시료 평균		
Al	27	*ND	2.98	99.3 %	0.2 %
As	75	ND	1.52	101.3 %	1.9 %
B	11	ND	1.43	95.2 %	1.2 %
Cd	111	ND	0.77	102.4 %	1.1 %
Cd	114	ND	0.75	100.5 %	1.1 %
Cr	52	ND	1.53	101.7 %	0.7 %
Cu	63	ND	1.53	102.0 %	0.9 %
Fe	54	ND	4.70	104.4 %	2.5 %
*Fe(Cr 보정)	54	ND	4.71	104.7 %	3.0 %
Fe	56	ND	4.60	102.1 %	0.5 %
Mn	55	ND	0.75	100.2 %	0.6 %
Pb	206	ND	1.52	101.0 %	0.4 %
Pb	208	ND	1.52	101.2 %	0.6 %
Se	78	ND	1.53	102.0 %	1.4 %
Se	82	ND	1.45	96.7 %	1.8 %
U	238	ND	0.15	100.8 %	0.3 %
Zn	66	ND	1.45	96.7 %	1.1 %
Hg	202	ND	0.76	101.3 %	0.8 %

* ND: 방법검출한계 미만

■ 분석 원소 별 질량수의 선택

국내의 먹는물수질공정시험기준 내 '금속류-유도결합플라즈마 질량 분석법'은 미국 환경보호청(U.S. Environmental protection agency, 이하 EPA) 200.8 시험규격을 참조하고 있다.^[3] EPA 200.8 시험규격은 ICP-MS의 No gas 조건을 기반으로 하고 있기 때문에, 질량 간섭 문제를 최대한 피할 수 있는 질량수를 추천하고 있지만, Collision 또는 Reaction cell을 탑재한 최근의 ICP-MS에서는 대부분 아르곤 이온에 의한 질량 간섭은 문제가 되지 않기 때문에 분석 원소의 이온 선택을 위한 자유도가 높다.

예를 들어 셀레늄(Se)의 경우 동위원소 비율이 높은 질량수 80과 78의 Se 이온은 No gas 조건에서 각각 ⁴⁰Ar⁴⁰Ar⁺, ³⁸Ar⁴⁰Ar⁺의 지대한 간섭을 받기 때문에 질량수 82의 Se를 우선 선택이온으로 권장하고 있지만, He collision 또는 H₂ reaction cell을 이용하면 본 시험의 결과와 같이 동위원소 비율이 높은 질량수 78의 Se 이온에서도 정확하고 정밀한 분석이 가능하다.

※ LabSolutions는 일본 및 기타 국가에서 주식회사 시마즈 제작소 또는 그 관계사의 상표이다.

■ 결론

본 어플리케이션 뉴스에서는 국립환경과학원에서 고시한 '먹는물수질공정시험기준'에 따라 먹는물 내 금속류 분석에 대해 Shimadzu ICPMS-2050을 이용하여 직선성 및 정량한계, 정확도, 정밀도를 확인해보았다. 정량한계는 시험법에서 요구하는 원소 및 질량수에 대해 대부분 목표치의 1/10 이하 수준으로 만족하였다. 정제수에 각 원소를 첨가하여 4회 반복한 시험에서는 정확도는 평균 100.7 %, 정밀도는 평균 0.8 %의 결과를 보였다. 이와 같은 결과를 바탕으로 ICPMS-2050을 이용하여 먹는물수질공정시험기준 중 금속류 분석이 가능함을 확인할 수 있었다.

■ 참고문헌

- 1) 먹는물관리법, 법률 제20172호, 2024-01-30 공포.
- 2) 먹는물수질공정시험기준, 국립환경과학원고시 제2023-73호, 2023-12-14.
- 3) US EPA Method 200.8, "Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry", EPA, Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio 45268, (1994)



Shimadzu Corporation
www.shimadzu.com/an/

Shimadzu Scientific Korea
www.shimadzu.co.kr

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures.

This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.

The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. See <http://www.shimadzu.com/about/trademarks/index.html> for details.

Third party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®".

Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.

The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.

No. SSK-ICPMS-2401