SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

No. SSK-ICP-2401

Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, ICPE-9800

ICPE-9800 series를 이용한 수질오염공정시험 기준에 따른 금속류 분석

Analysis of Metals by Methods of Officially Determined Quality Test for Water Using ICPE-9800 series

사용자 활용 포인트

- 아르곤 가스 소모량이 적은 미니 토치를 사용함으로 운용비용을 줄일 수 있다.
- ICPE-9800 시리즈를 이용해 수질오염공정시험 기준에 따른 금속류를 정확하게 분석할 수 있다.
- 분석 종료 후에도 측정 원소와 파장의 추가/삭제가 가능하다.

■ 서론

국내의 물환경보전법[1]에서는 수질오염으로 인한 국민건강 및 환경상의 위해를 예방하고, 하천, 호소 등 공공수역의 물환경을 적정하게 관리, 보전하기 위해 수질오염공정시험기준에 따라 지하수, 지표수, 폐수 등의 수질을 시험하여 관리하고 있다.

납, 비소, 카드뮴 등과 같은 수질 중 중금속은 오래전부터 관리되어 왔기 때문에 국내의 수질오염공정시험기준(국립환경과학원 고시)에서는 방법의 정확성, 정밀성 뿐만 아니라 누적된 연구문헌의 양과 기기의 보급율을 고려하여 원자흡수분광광도법(Atomic absorption spectrometer, 이하 AAS법)을 제1법으로 채택하고 있다. 하지만, 수생태계 보전과 건강에 대한 관심이 높아지면서 규제하는 금속 원소는 점차 다양해지고, 더불어 고성능 기기의 보급도 늘어나면서 일부 원소는 다원소 동시분석이 가능한 유도결합플라스마-원자방출분광법(Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer, 이하 ICP-AES법)이 제1법으로 채택되기도 하였다.

수질오염공정시험기준에서 ICP-AES를 이용해 동시 분석이 가능한 원소는 현재 12종이며, 셀레늄은 아직 ICP-AES법이 허용되지 않았지만, 근래의 기기들은 시험규격에서 요구하는 수준을 충분히 만족하는 것으로 보인다. 따라서 본 어플리케이션 뉴스에서는 ICPE-9800 시리즈(Shimadzu社)를 이용해 셀레늄을 포함한 13개 원소의 동시분석 가능성을 확인해 보고자 한다.

수질오염공정시험기준 내 'ES 04400.3c 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법'에서 요구하는 정도보증/정도관리(이하 QA/QC) 기준에 따라 직선성 및 방법검출한계, 정량한계, 정확도, 정밀도 항목을 평가하였다

■ 분석 방법

본 시험에 사용된 표준용액은 각 원소별로 1000 mg/L의 시판 제품(AccuStandard社)을 이용하였으며, 시험 용액의 전처리와 조제에는 고순도 질산(케미탑社, EP-S급)을 이용하였다. 방법검출한계/정량한계 시험을 위해 정제수에 표준용액을 첨가하여 시험기준에서 요구하는 목표정량한계(표 1에 기술) 부근의 농도가 되도록 7개의 시료를 준비하였고, 정확도/정밀도 시험을 위해 정제수에 목표정량한계의 10배 이내의 농도가 되도록 표준용액을 첨가한 7개 시료를 준비하였다. 준비된 각 시험용액은 수질오염공정시험기준에서 제시하는 시료의 전처리방법에 따라 질산을 첨가하여 pH 2 이하로 조절하였다. 또한, 검정곡선 작성용 표준용액은 목표 정량한계를 포함하는 범위에서 원소별로 5단계 농도로 조제하였다.

■ 분석 조건

시험 용액의 분석은 그림 1의 ICPE-9820 모델을 이용하였고, 분석 조건은 표 2의 기본 조건을 이용하였다. 해당 시스템은 RF Power와 아르곤 가스 소모량이 적은 미니 토치가 기본 탑재되어 있으며, 넓은 농도범위를 고감도로 측정하기 위한 Dual(Axial/Radial) view 모드를 지원한다. 본 시험은 대상 시료의 농도가 낮기 때문에 Axial view에서 측정하였다.

그림 1. ICPE-9820

표 1. QA/QC를 위한 원소별 분석조건 및 시험용액 농도

분석원소	선택 파장(nm)		목표 정량한계	시험용액 농도(mg/L)		검정곡선 작성용 표준용액(mg/L)				
	1차	2차		방법검출한계	정확도, 정밀도	1	2	3	4	5
As	193.759	189.042	0.05	0.05	0.05	0.01	0.05	0.1	0.5	1
Ba	455.403	493.410	0.003	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
Cd	226.502	214.438	0.004	0.005	0.02	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
Cr	267.716	206.149	0.007	0.005	0.05	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
Cu	324.754	219.960	0.006	0.005	0.05	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
Fe	259.940	238.204	0.007	0.005	0.05	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
Mn	257.610	294.920	0.002	0.005	0.02	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
Ni	231.604	221.647	0.015	0.02	0.02	0.01	0.05	0.1	0.5	1
Pb	220.353	217.000	0.04	0.05	0.05	0.01	0.05	0.1	0.5	1
Sb	217.600	217.581	0.02	0.02	0.05	0.01	0.05	0.1	0.5	1
Se*	196.090	-	0.03	0.02	0.05	0.01	0.05	0.1	0.5	1
Sn	189.989	-	0.02	0.02	0.05	0.01	0.05	0.1	0.5	1
Zn	213.856	206.200	0.002	0.005	0.02	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1

*현재 수질오염공정시험기준에는 원자흡수분광광법만 명시

원소별 측정 파장은 표 1에 기술된 것과 같이 수질오염공정시험기준에서 제시하는 각 원소별 파장을 기준으로 하였다.

ICPE-9820은 분석 종료 후에도 측정 원소와 파장의 추가/삭제가 가능하기 때문에 시료 분석에 앞서 이러한 파장 선택을 위해 고민할 필요는 없다.

표 2. 분석 조건

RF Power:	1.2 kW
Plasma Gas Flowrate:	10.0 L/min
Auxiliary Gas Flowrate:	0.6 L/min
Carrier Gas Flowrate:	0.7 L/min
Torch	Mini Torch
Exposure Time	15 s
Repetition	3 Times
View Direction	Axial

표 3. 방법검출한계 및 정량한계 시험결과(n = 7)

분석원소	목표 정량한계 (mg/L)	파장 (nm)	분석결과(mg/L)		
			결과평균	방법 검출한계	정량한계
As	0.05	193.759	0.051	0.003 9	0.012 4
		189.042	0.049	0.004 8	0.015 4
Ba	0.003	455.403	0.005	0.000 1	0.000 3
		493.410	0.005	0.000 1	0.000 2
Cd	0.004	226.502	0.005	0.000 1	0.000 3
		214.438	0.005	0.000 1	0.000 5
Cr	0.007	267.716	0.005	0.000 1	0.000 3
		206.149	0.004	0.000 4	0.001 4
Cu	0.006	324.754	0.004	0.000 2	0.000 7
		219.960	0.005	0.000 9	0.002 8
Fe	0.007	259.940	0.005	0.000 2	0.000 8
		238.204	0.005	0.000 1	0.000 3
Mn	0.002	257.610	0.005	0.000 1	0.000 3
		294.920	0.004	0.000 2	0.000 5
Ni	0.015	231.604	0.010	0.000 3	0.001 0
		221.647	0.009	0.000 3	0.001 0
Pb	0.04	220.353	0.049	0.001 6	0.005 1
		217.000	0.052	0.002 9	0.009 3
Sb	0.02	217.600	0.020	0.002 9	0.009 2
		217.581	0.020	0.002 7	0.008 5
Se	0.03	196.090	0.020	0.004 4	0.014 0
Sn	0.02	189.989	0.020	0.000 8	0.002 4
Zn	0.002	213.856	0.005	0.000 2	0.000 5
		206.200	0.004	0.000 4	0.001 1

■ 검정곡선 및 정량한계

수질오염공정시험기준 QA/QC 항목에 따라 검정곡선과 정량한계를 평가하였다. 준비된 표준용액으로 작성한 검정곡선은 모두 결정계수 (R^2) 0.99 이상으로 양호한 직선성을 보였으며, 그림 2에서 원소별 주요 파장의 검정곡선을 확인할 수 있다.

시험기준에 따라 방법검출한계는 7개 시험용액을 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차에 99 % 신뢰도에서의 t-분포값(n = 7일 경우, 3.14)을 곱하여 산출하고, 정량한계는 t-분포값 대신 10을 곱하여 산출한다.

정량한계 산출 결과는 표 3에 나타내었다, 각 원소별로 시험기준에서 요구하는 목표 정량한계 보다 낮은 농도 수준까지 분석이 가능함을 확인 할 수 있다.

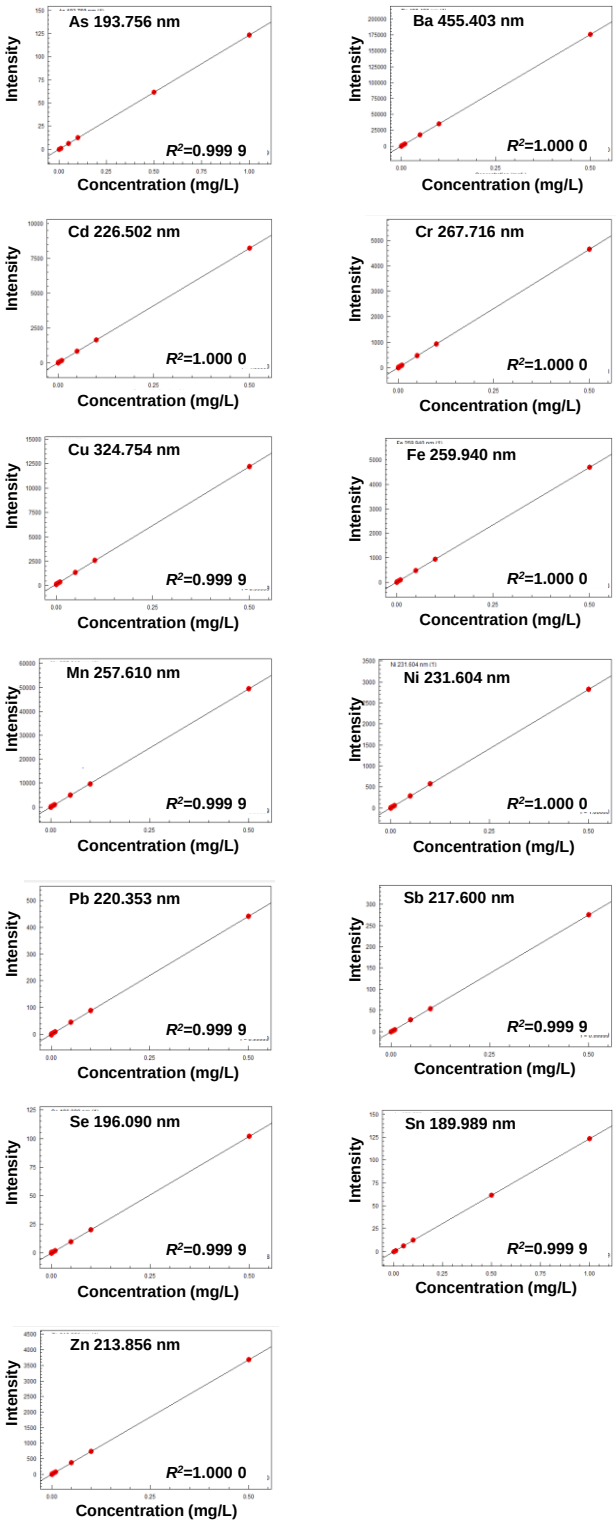

그림 2. 원소별 검정곡선

■ 정확도 및 정밀도

정확도 및 정밀도를 확인하기 위해 정제수에 표 1의 시험용액의 농도가 되도록 표준용액을 첨가한 시료를 7회 반복 분석하였다. 반복분석 결과의 평균값과 상대표준편차를 이용하여 정확도 및 정밀도를 산출하였다.

시험결과는 표 4와 같으며, 시험기준에서 요구하는 정확도 기준 (80 – 120) %, 정밀도 기준 20 % 이하를 만족하는 것을 확인할 수 있었다.

표 4. 정확도 정밀도 시험 결과(n = 7)

분석 원소	첨가농도 (mg/L)	파장 (nm)	분석결과(mg/L)		정확도 (%)	정밀도 (% RSD)
			미첨가 시료	첨가시료 농도 평균		
As	0.05	193.759	ND*	0.05	100.5	2.5 %
		189.042	ND	0.05	97.8	3.2 %
Ba	0.01	455.403	ND	0.01	101.0	0.5 %
		493.410	ND	0.01	98.9	0.6 %
Cd	0.02	226.502	ND	0.02	97.2	0.3 %
		214.438	ND	0.02	96.6	0.4 %
Cr	0.05	267.716	ND	0.05	98.2	0.5 %
		206.149	ND	0.05	97.3	0.5 %
Cu	0.05	324.754	ND	0.05	103.3	0.3 %
		219.960	ND	0.05	97.8	1.0 %
Fe	0.05	259.940	ND	0.05	98.9	0.5 %
		238.204	ND	0.05	98.2	0.4 %
Mn	0.02	257.610	ND	0.02	101.1	0.2 %
		294.920	ND	0.02	96.5	0.0 %
Ni	0.02	231.604	ND	0.02	98.7	0.4 %
		221.647	ND	0.02	92.9	0.5 %
Pb	0.05	220.353	ND	0.05	97.9	1.0 %
		217.000	ND	0.05	103.8	1.8 %
Sb	0.05	217.600	ND	0.05	101.0	0.9 %
		217.581	ND	0.05	101.5	0.9 %
Se	0.05	196.090	ND	0.05	102.4	1.3 %
Sn	0.05	189.989	ND	0.05	98.2	0.7 %
Zn	0.02	213.856	ND	0.02	96.8	0.5 %
		206.200	ND	0.02	92.1	0.4 %

*ND : 방법검출한계 미만

■ 결론

이 어플리케이션 뉴스에서는 지하수, 지표수, 폐수 내 금속류 분석에 적용가능한 수질오염공정시험기준 중 '금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법'에 대해 Shimadzu ICPE-9820을 이용하여 직선성 및 방법검출한계, 정량한계, 정확도, 정밀도 등 QA/QC 항목에 대해 평가하였다.

Se을 포함하여 분석원소 13개에 대한 검정곡선의 결정계수 R^2은 0.99 이상이며, 방법검출한계와 정량한계는 모든 원소에 대해 시험기준에서 요구하는 목표치를 만족하였다. 정확도 및 정밀도를 평가한 시험에서는 각각 회수율 (100 ± 0.7) %, 상대표준편차 (0.7 ± 0.8) %의 결과를 보였다.

이를 바탕으로 ICPE-9820을 이용하여 수질오염공정시험기준 중 금속류 분석이 가능함을 확인 할 수 있었다.

■ 참고문헌

1) 물환경보전법, 법률 제20172호, 2024-01-30
2) 수질오염공정시험기준, 국립환경과학원고시 제2023-72호, 2024-12-14

SSK-ICP-2401

Shimadzu Corporation
www.shimadzu.com/an/

Shimadsu 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.

Copyright © 2024 Shimadzu Corporation. All rights reserved.