

금속류-유도결합플라스마-질량분석법 (Metals-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

2024

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 금속류를 분석하기 위하여 유도결합플라스마 질량 분석법을 사용한다. 유도결합플라스마 질량분석법은 6 000 K ~ 10 000 K의 고온 플라스마에 의해 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전하비 (m/z)에 따라 분리하는 방법으로, 분석이 가능한 원소는 구리, 납, 니켈, 망간, 바륨, 비소, 셀레늄, 아연, 안티몬, 주석, 카드뮴, 크롬 등이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 지하수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 금속의 분석 시 분석질량, 정량한계는 표 2를 참조한다.

1.2.2 표 2의 정량한계 목표 값보다 낮은 정량한계를 얻을 수 있는 기기를 사용할 수 있는 경우 소급성이 인정된다면 정량한계로 사용할 수 있다.

1.3 간섭종류

1.3.1 다원자 이온간섭 (polyatomic ion interferences)

분석하고자 하는 원소와 동일한 질량 대 전하비를 갖는 1개 이상의 원소간에 결합된 이온으로 인한 간섭을 말한다. 이러한 이온들은 플라스마, 시료 도입부, 질량분석기간의 인터페이스 구간에서 쉽게 생성된다. 이는 시료의 매질 및 기기 운영조건에 의해 가장 크게 영향을 받는다. 이러한 간섭으로 생성되는 이온에 대해서는 부

록의 표 4를 참조한다. 다른 동위원소에 대한 선택이 쉽지 않을 경우 보정이 필요하다. 소듐 (Na)이 과량으로 함유된 시료에서 구리 (^{63}Cu)는 나트륨화아르곤 ($^{63}\text{ArNa}$)에 의한 간섭을 받으므로 보정을 하거나 다른 간섭이 없는 질량수인 구리 (^{65}Cu)를 선택하여 분석할 수 있으며, 염소 (Cl)가 함유된 시료에서 비소 (^{75}As)는 염화아르곤 ($^{75}\text{ArCl}$)에 의한 다원자 이온간섭을 받으므로 보정을 실시하거나 매질을 일치하여 분석을 수행 할 수 있다.

1.3.2 동중원소 간섭 (isobaric elemental interferences)

분석하고자 하는 원소와 다른 물질이(1가 또는 2가의 이온화 상태로) 동일한 질량 대 전하비를 가질 경우 질량분석기가 이를 분리해내지 못하여 간섭이 발생한다. 대부분의 원소는 동중원소에 의한 간섭을 거의 받지 않지만, 셀레늄 (^{82}Se)과 카드뮴 (^{114}Cd)은 각각 크립톤 (Kr)과 주석 (Sn)에 의한 동중원소 영향을 받는다. 따라서 셀레늄과 카드뮴을 질량수 82 (^{82}Se)와 질량수 114 (^{114}Cd) 사용하여 분석할 경우 결과값의 보정이 필요하다.

1.3.3 메모리 간섭

분석이 끝난 후 시료의 해당원소가 다음 시료의 측정결과에 영향을 미치는 경우이다. 시료주입장치, 스키머콘, 플라즈마 토치, 분무장치 등에 분석물질이 흡착되어 발생한다. 이러한 간섭은 다음 시료의 분석 전 충분한 세정을 해 주면 감소시킬 수 있다. 질량분석법으로 3회 이상 반복 분석과정에서, 두 번째 질량 피크가 1번째보다 현저히 낮으면 전 시료의 농도가 높은지 여부를 확인한다. 특히 수은 분석 시 심각한 메모리 효과가 나타나며, 5 $\mu\text{g/L}$ 의 수은의 잔류효과 시 100 $\mu\text{g/L}$ 의 금 (Au)을 첨가하여 2분 정도 세정하면 이에 대한 간섭을 배제할 수 있다. 또는 검정곡선용 표준용액 및 분석시료에 100 $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 금을 첨가하여 효과적으로 메모리효과를 제거할 수 있다.

1.3.4 물리적 간섭

시료가 분무기나 플라즈마 내에서 이온화되는 과정에서 발생한다. 시료 내 용존물질량이 많을 때 스키머콘이 막히게 되어 이온화 효율을 감소시킨다. 따라서 시료의 용존고체물질의 농도가 0.2 % 이하여야 한다. 이에 대한 보정을 위하여 내부표준물

질을 사용할 수 있다.

1.3.5 분해능에 의한 간섭

측정대상 질량이 인접한 질량에 의한 영향을 받는 경우이다. 이는 분석이온의 운동 에너지와 사중극자 질량분석기 내에 존재하는 기체입자에 의해 발생한다. 또한, 분석질량의 피크가 작을 때 인접한 큰 피크에 포함되어 측정될 수 있다. 이러한 간섭을 최소화하기 위하여 최적의 분해능 조절이 필요하다.

2.0 용어정의

2.1 원자질량단위 (amu)

원자의 질량단위를 말하며 탄소의 동위원소 $^{12}_6\text{C}$ 를 12 amu로 놓고 이것에 대한 상대적인 값을 표기한다.

2.2 튜닝용액

검정곡선 및 시료분석 전에 유도결합플라스마-질량분석기의 감도 및 성능을 확인하고 기기의 상태를 최적화하기 위한 용액이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-질량분석기 (ICP-MS, Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer)

3.1.1 검출기

이차전자증폭기 (secondary electron multiplier)를 사용하며, 전자 검출기를 사용할 경우 반드시 과량의 이온을 제거하기 위한 장치가 필요하다. 이로 인하여 증폭기의 감도 저하 내지 증폭기 손상이 발생할 수 있다.

3.1.2 라디오고주파발생기 (RF generator)

ES 04400.3d 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따른다.

3.1.3 시료 주입장치

ES 04400.3d 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따르며, 시료주입을 위한 연동펌프를 사용한다.

3.1.4 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99 % 이상 기체 또는 액체 아르곤을 사용한다.

3.1.5 인터페이스

3.1.5.1 샘플링 콘

0.8 mm ~ 2.0 mm 범위의 구경을 가진 니켈 또는 백금 재질의 것을 사용한다.

3.1.5.2 스키머 콘

0.4 mm ~ 1.2 mm 범위의 구경을 가진 니켈 또는 백금 재질의 것을 사용한다.

3.1.5.3 진공펌프

샘플링 콘 과 스키머 콘 사이 구간 내 진공상태를 1 torr ~ 2 torr 이하로 유지할 수 있는 기계식 회전 펌프 (rotary pump)와 질량분석기 내부 진공상태를 5 torr ~ 7 torr 이하로 유지할 수 있는 터보분자 펌프 (turbo molecular pump)를 사용한다.

3.1.6 질량분석기

3.1.6.1 일반적으로 사중극자 (quadrupole) 질량분석기를 사용하며, 이 외에도 비행 시간 (time-of-flight) 분석기, 자기섹터 (magnetic sector)분석기 등이 사용가능하

다.

3.1.6.2 질량분석기의 질량측정 범위는 5 amu ~ 250 amu이며, 최소 분해능은 5 % 피크 높이에서 1 amu이어야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

유도결합플라즈마-질량분석기의 고감도 때문에 사용되는 시약과 산은 불순물이 없는 고순도 등급의 미량금속 측정용을 사용한다. 시약 준비과정은 ES 04400.3d 금속류-유도결합플라즈마-원자발광분광법에 따른다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1 000 mg/L)

ES 04400.1e 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법의 4.2 표준원액 제조법에 따른다.

4.2.2 표준용액(10 mg/L)

표준원액(1 000 mg/L) 1.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 표준원액과 같은 양의 산을 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.3 표준용액(0.1 mg/L)

표준용액(10 mg/L) 1.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 표준원액과 같은 양의 산을 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.4 내부표준용액

비스무트 (Bi), 스칸듐 (Sc), 이트륨 (Y), 인듐 (In), 터븀 (Tb) 등의 개별 표준원액

(1 000 mg/L) 1 개 ~ 5 개를 선택하여 각각 10 mL를 질산용액(1 %)으로 100 mL로 희석하여 폴리에틸렌 용기에 보관한다. 또는 혼합표준용액을 구입하여 사용한다.

[주 1] 내부표준물질을 선택할 때에는 분석원소와 질량수 간섭이 없는 것을 선택한다.

4.2.4.1 비스무트 표준원액(1 000 mg/L)

삼산화비스무트 (bismuth oxide, Bi_2O_3 , 분자량 : 465.96) 0.1115 g을 진한질산 5 mL에 녹여 가열하고 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.2.4.2 스칸듐 표준원액(1 000 mg/L)

삼산화스칸듐 (scandium oxide, Sc_2O_3 , 분자량 : 137.91) 0.1534 g을 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.2.4.3 이트륨 표준원액(1 000 mg/L)

삼산화이트륨 (yttrium oxide, Y_2O_3 , 분자량 : 225.81) 0.1270 g을 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.2.4.4 인듐 표준원액(1 000 mg/L)

금속 인듐 (indium, In, 분자량 : 114.82, 순도 99.99 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 질산(1 + 1) 10 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.2.4.5 터븀 표준원액(1 000 mg/L)

산화터븀 (terbium oxide, Tb_4O_7 , 분자량 : 747.70) 0.1176 g을 진한질산 5 mL에 녹여 가열하고 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3 표준물질첨가법용 시료의 조제

4개 ~ 5개의 분석시료를 준비하여 각 시료 10 mL에 표준용액을 분석대상 원소량

의 약 0.5, 1, 1.5 배가 되도록 첨가하고 각각의 질량세기를 측정한다.

4.4 튜닝용액

분석 전 기기의 최적화와 질량보정에 사용되며 리튬 (Li, 10 µg/L), 이트륨 (Y, 10 µg/L), 세륨 (Ce, 10 µg/L), 탈륨 (Tl, 10 µg/L), 코발트 (Co, 10 µg/L) 혼합용액을 사용하거나 기기 제조업체에서 제시하는 혼합 용액을 조제 또는 구입하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1f 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계, 정량한계, 검정곡선, 검정곡선검증, 정밀도 및 정확도의 측정방법과 내부정도관리 주기는 ES 04001.b 정도보증/정도관리에 따른다.

6.2 내부표준물질을 이용한 보정

6.2.1 내부표준물질은 기기 바탕선 들뜸과 물리적 간섭을 보정하기 위해 사용한다. 내부표준물질은 분석 시료 속에 존재하지 않고 분석원소에 간섭 영향이 없는 원소로 측정원소와 비슷한 질량수를 갖는 원소나 이온화 에너지가 비슷한 원소를 선택하여 사용한다. 전체 질량범위를 주사할 경우 적어도 3개 이상의 내부표준물질을 사용하여야 하며 내부표준물질을 검정곡선용 표준물질, 바탕시료, 분석용 시료에 동일한 양과 동일한 방법으로 첨가한다.

6.2.2 시료 및 검정곡선 작성용 표준물질의 내부표준물질 회수율은 60 % ~ 125 % 내에 들어야 한다. 이 범위를 벗어나면 2 % 질산의 세정용 바탕용액으로 기기를 세정한 후 검정바탕시험 용액의 내부표준물질 값을 재확인한다. 내부표준물질의 값이 회수율 범위 내에 있다면 시료를 2배 이상 희석하고 내부표준물질을 첨가하여 다시 분석한다. 검정바탕시험 용액의 내부표준물질 값이 회수율 범위를 벗어났다면

분석을 멈추고 원인을 확인하여야 한다. 총 분석과정에서 지속적으로 내부표준물질의 감도를 측정한다.

6.2.3 내부표준물질의 농도는 동위원소 측정 및 시료 내 자연적으로 존재하는 내부표준물질에 의한 오차를 고려하여 기기의 감도에 따라 20 µg/L ~ 200 µg/L의 충분히 높은 고농도로 첨가한다. 내부표준물질의 첨가 방법은 검정 곡선용 표준용액, 바탕용액 및 시료에 내부표준물질의 일정량을 직접 첨가하거나 연동펌프와 혼합코일 등의 다른 채널을 이용하여 주입 전에 용액과 혼합시키는 방법이 있다.

6.2.4 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04150.1c 시료의 전처리방법에 따른다.

7.2 분석방법

7.2.1 기기 최적화

7.2.1.1 유도결합플라스마-질량분석법에 의한 분석조건의 예를 표 3에 나타내었다.

[주 2] 기기 제조회사에서 제시하는 분석의 조건을 따를 수 있다.

7.2.1.2 플라스마를 켜고 30분 후 튜닝 용액으로 기기 업체에서 제시하는 기기 초기화, 질량보정, 기체유량 최적화 과정을 수행한다.

7.2.1.3 산화물생성 및 2가 이온생성에 의한 간섭을 억제하기 위하여 산화세륨/세

륨 (CeO/Ce) 및 바륨 2가 이온/바륨 (Ba^{2+}/Ba) 비를 측정하여 각각의 비율이 5 %를 넘지 않도록 최적화한다. 단, 산화물 생성 및 2가 이온 생성을 측정하기 위해 기기 제조업체에서 제시된 방법이 있다면 그에 따르도록 한다.

7.2.1.4 해당 원소의 분해능을 확인하여야 하며, 최적의 감도를 위해서는 피크높이의 5 %에서 0.75 amu의 분해능을 가져야 한다.

7.2.1.5 튜닝 용액으로 5회 이상 측정하여 기기의 반복성을 확인한다. 이 때 측정 결과의 표준편차는 각 원소 별로 모든 원소에 대해 5 % 이내이어야 한다.

7.2.1.6 시료에 대한 정보가 없을 경우 500배 정도 희석하여 사전에 낮은 질량에서 높은 질량을 스캔하여 농도 범위를 파악한다.

7.2.1.7 만약 0.1 amu 이상 질량의 차이가 날 경우 질량 검정 (mass calibration)을 실시한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선법

7.3.1.1 항목별 표준용액 또는 혼합표준용액을 시료의 농도에 따라 0 mL ~ 25 mL 범위 내에서 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 취한다.

7.3.1.2 여기에 시료 용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액에 대해 표준용액의 농도와 측정세기에 대한 검정곡선을 작성한다.

7.3.1.3 정제수를 취하여 표준용액과 유사한 용매 조건이 되도록 정제수에 산을 가하여 조제한다. 이 용액에 대해 측정세기를 측정하여, 표준용액에 대해 얻은 측정세기를 보정하고 분석항목 각각의 농도와 측정세기와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 표준물질첨가법

7.3.2.1 시료 적당량(75 mL 미만)을 4 개 ~ 6 개의 100 mL 부피플라스크에 동일한 양을 첨가한다.

7.3.2.2 항목별 표준용액을 시료의 농도에 따라 0 mL부터 순차적으로 25 mL까지 시료가 들어있는 부피플라스크에 단계적으로 첨가하고 정제수로 표선까지 채운다.

7.3.2.3 따로 정제수를 취하여 시료와 유사한 용매 조건이 되도록 정제수에 산을 가하여 조제하여 바탕값 보정 시료로 사용한다.

7.3.2.4 바탕값 보정 시료를 측정하여 분석기기의 바탕값을 보정한 다음 시료의 측정세기를 측정하여 표준물질 첨가 농도에 따른 측정세기와의 관계식을 작성 한다.

7.3.2.5 작성된 관계식으로부터 관계식의 기울기와 절편을 구하고 계산식에 따라 농도를 구한다.

7.3.3 내부표준법

7.3.3.1 금속 개별 혹은 혼합표준용액 0 mL ~ 25 mL를 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 취하고, 내부표준용액 10 mL를 각각 첨가한다. 이를 시료와 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후, 정제수를 표선까지 채운다.

7.3.3.2 이 용액을 유도결합플라즈마-질량분석법에 따라 플라즈마 토치 중에 분무하여 원소의 질량세기와 내부표준용액의 측정세기를 측정한 후, 각 성분의 농도에 대한 각 성분들과 내부표준용액과의 질량세기 비를 구하여 검정곡선을 작성한다.

[주 3] 유도결합플라즈마-질량분석법에서는 내부표준법은 시료의 농도나 매질에 의한 감도변화를 보정하기 위한 수단으로 주로 사용한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

$$\text{농도 (mg/L)} = (y-b) / a \quad (\text{식 1})$$

여기서, y : 시료의 측정세기
 b : 검정곡선의 절편
 a : 검정곡선의 기울기

8.2 표준물질첨가법

$$\text{농도 (mg/L)} = (y-b) / a \quad (\text{식 2})$$

여기서, y : 표준물질이 첨가되지 않은 시료의 측정세기
 b : 표준물질 첨가에 따른 관계식의 절편
 a : 표준물질 첨가에 따른 관계식의 기울기

8.3 내부표준법

$$\text{농도 (mg/L)} = (y-b) / a \quad (\text{식 3})$$

여기서, y : 시료의 측정세기/내부표준물질의 측정세기
 b : 검정곡선의 절편
 a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 3125. “Metals by inductively coupled plasma/mass spectrometry”, APHA, AWWA, WEF, (2017)

9.2 EPA Methods 200.8, Revision 5.4: “Metals in Waters by ICP/MS-Method 200.8, Determination of trace elements in waters and inductively coupled plasma - mass spectrometry”, US EPA, (1994)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	표 2에 따른다.
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.99
검정곡선검증	측정값의 $\pm 15\%$ 이내
정밀도	25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 원소별 분석질량(amu)과 정량한계(mg/L)

원소명	분석질량 (amu)	정량한계 (mg/L)
Cu	63	0.002
Pb	206, 207, 208	0.002
Ni	60	0.002
Mn	55	0.0005
Ba	137	0.003
As	75	0.006
Se	82	0.03
Zn	66	0.006
Sb	123	0.0004
Sn	118	0.0001
Cd	111	0.002
Cr	52	0.0002

표 3. 유도결합플라스마-질량분석기의 시험조건(예)

항 목	조 건
기기(instrument)	
라디오고주파 플라스마 전력 (RF plasma power)	1.35 kW
냉각아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	13.5 L/min
보조아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	0.6 L/min
분무아르곤기체 유속 (nebulizer argon flow rate)	0.78 L/min
용액 흡입 속도 (solution uptake rate)	0.6 mL/min
분무함 온도 (spray chamber temperature)	15 °C
자료 수집(data acquisition)	
검출기 방식 (detector mode)	pulse counting
반복 적분수 (replicate integrations)	3
질량 범위 (mass range)	8 ~ 240 amu
체류 시간 (dwell time)	320 μ s
MCA 채널수 (number of MCA channels)	2 048
주사 쓸기수 (number of scan sweeps)	85
총 수집시간 (total acquisition time)	3 minutes per sample

표 4. 유도결합플라스마-질량분석법에서 나타나는 일반적인 분자이온 간섭¹

분자이온	질량	간섭에 의해 영향받는 원소
바탕 분자 이온		
NH ⁺	15	-
OH ⁺	17	-
OH ₂ ⁺	18	-
C ₂ ⁺	24	Mg
CN ⁺	26	Mg
CO ⁺	28	Si
N ₂ ⁺	28	Si
N ₂ H ⁺	29	Si
NO ⁺	30	-
NOH ⁺	31	P
O ₂ ⁺	32	S
O ₂ H ⁺	33	-
³⁶ ArH ⁺	37	Cl

(표 계속)

$^{38}\text{ArH}^+$	39	K
$^{40}\text{ArH}^+$	41	-
CO_2^+	44	Ca
CO_2^+H	45	Sc
$\text{ArC}^+, \text{ArO}^+$	52	Cr
ArN^+	54	Cr
ArNH^+	55	Mn
ArO^+	56	Fe
ArH^+	57	Fe
$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$	76	Se
$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	78	Se
$^{40}\text{Ar}_2^+$	80	Se
매질 분자이온		
브롬:		
$^{81}\text{BrH}^+$	82	Se
$^{79}\text{BrO}^+$	95	Mo
$^{81}\text{BrO}^+$	97	Mo
$^{81}\text{BrOH}^+$	98	Mo
$\text{Ar}^{81}\text{Br}^+$	121	Sb
염소이온:		
$^{35}\text{ClO}^+$	51	V
$^{35}\text{ClOH}^+$	52	Cr
$^{37}\text{ClO}^+$	53	Cr
$^{37}\text{ClOH}^+$	54	Cr
$\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75	As
$\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	77	Se
황산이온		
$^{32}\text{SO}^+$	48	Ti
$^{32}\text{SOH}^+$	49	-
$^{34}\text{SO}^+$	50	V,Cr
$^{34}\text{SOH}^+$	51	V,Cr
$\text{SO}_2^+, \text{S}_2^+$	64	Zn
$\text{Ar}^{32}\text{S}_2^+$	72	Ge
Ar^{34}S^+	74	Ge

(표 계속)

인산이온		
PO ⁺	47	Ti
POH ⁺	48	Ti
PO ₂ ⁺	63	Cu
ArP ⁺	71	Ga
I족 및 II족 금속		
ArNa ⁺	63	Cu
ArK ⁺	79	Br
ArCa ⁺	80	Se
매질 산화물		
TiO	62-66	Ni, Cu, Zn
ZrO	106-112	Ag, Cd
MoO	108-116	Cd
NbO	109	Ag

¹ : Standard Method 3125, Metals by Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (1997)