

퇴적물

2025

금속류-유도결합플라스마-질량분석법
(Metals-Inductively coupled plasma-mass spectrometry)**1.0 개요****1.1 목적**

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 금속류를 측정하기 위한 방법으로, 퇴적물이 완전 분해되도록 질산, 과염소산, 불산을 가하고 가열한다. 불산을 완전히 제거한 다음 질산용액(2 %)으로 적절히 희석하여 유도결합플라스마-질량분석기로 금속류의 농도를 측정한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천, 호소 등 담수 퇴적물 시료에 적용한다.

1.2.2 이 방법의 정량한계는 표 1과 같다.

1.3 간섭물질**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, 질량분석기 간의 인터페이스 구간에서 쉽게 생성된다. 이는 시료의 매질 및 기기 운영조건에 의해 가장 크게 영향을 받는다. 이러한 간섭으로 생성되는 이온에 대해서는 부록의 표 4를 참조한다. 다른 동위원소에 대한 선택이 쉽지 않을 경우 보정이 필요하다.

소듐 (Na)이 과량으로 함유된 시료에서 구리 (^{63}Cu)는 소듐화아르곤 ($^{63}\text{ArNa}$)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 수행할 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, 카드뮴 (^{114}Cd)은 몰리브덴 (Mo), 지르콘 (Zr), 주석 (Sn)에 의한 동중원소 영향을 받는다. 카드뮴을 질량수 114를 사용하여 분석할 경우 결과 값의 보정이 필요하다. 간섭물질의 농도를 동시에 측정하고, 카드뮴 동위원소 비를 검토하여 영향 유무를 확인하고, 보정해야 한다.

1.3.3 메모리 간섭

분석이 끝난 후 시료의 해당원소가 다음 시료의 측정결과에 영향을 미치는 경우이다. 시료주입장치, 스키머콘, 플라스마 토치, 분무장치 등에 분석물질이 흡착되어 발생한다. 이러한 간섭은 다음 시료의 분석 전 충분히 세정을 하면 감소시킬 수 있다. 질량분석법으로 3회 이상 반복 분석과정에서, 두 번째 질량 봉우리가 1번째보다 현저히 낮으면 전 시료의 농도가 높은지 여부를 확인한다.

1.3.4 물리적 간섭

시료가 분무기나 플라스마 내에서 이온화되는 과정에서 발생한다. 시료 내 용존물질량이 많을 때도 스키머콘이 막히게 되어 이온화 효율을 감소시킨다. 따라서 시료의 용존고체물질의 농도가 0.2 % 이하여야 한다. 이에 대한 보정을 위하여 내부표준 물질을 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 봉우리가 작을 때 인접한 큰 봉우리에 포함되어 측정될 수 있다. 이러한 간섭을 최소화하기 위하여 최적의 분해능 조절이 필요하다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-질량분석기 (ICP-MS)

기기의 기본 구성과 특성은 ES 04400.4 유도결합플라스마-질량분석법의 3.1 유도결합플라스마-질량분석기와 같으며, 기기회사에서 제공하는 간섭제거 기술이 있어야 한다.

3.2 분석용 저울

0.0001 g까지 무게를 측정할 수 있는 전자저울을 사용한다.

3.3 법랑제 가열판

철판 위에 유리질화 될 수 있는 성분을 바르고 약 800 °C로 가열하여 용착시킨 것으로 저온용융제로 사용하는 붕산, 산화납 (PbO)의 용출 위험성, 유해성 금속산화물 안료로부터 각종 중금속의 용출 위험성이 없는 것을 사용한다. 가열 시 가열판 위의 온도가 균일하게 유지되어야 한다.

3.4 원심분리기

3.5 초음파 세척기

3.6 후드

비금속 재질이 아닐 경우 산증기에 의한 부식으로 시료를 오염시킬 우려가 있으므로, 벽, 천정, 바닥을 테플론 필름(접착용)로 코팅하여 사용한다.

3.7 클린벤치(수평기류식)

3.8 반복 사용하는 실험기구

새 기구는 세제나 초음파 세척기 등으로 내부와 외부로 잘 세척한 후 수돗물로 세제가 남지 않도록 3회 ~ 4 회 행군다. 이를 2 N 이상의 염산, 질산 혼합용액 혹은 왕수에 24시간 이상 담가둔 후 산을 제거하고 유리기구의 외벽과 내벽에 묻어 있는 중금속성분을 유기착화제인 1 % APDC/DDDC (ammonium pyrrolidine dithiocarbamate/diethyl ammonium diethyl dithiocarbamate) 용액으로 2 회 ~ 3 회 세척한 후 초순수로 3회 이상 행구어 사용하고, 사용하지 않을 경우 클린벤치 내에서 거꾸로 하여 건조시킨 후 마개를 하여 비닐 지퍼 백 등에 넣어 보관한다. 반복 사용하는 기구는 위의 산 용액 세척 단계부터 시작한다.

3.8.1 부피플라스크

테플론 또는 파이렉스 재질로 된 것을 사용한다.

3.8.2 비커

테플론 재질로 된 것을 사용한다.

3.8.3 시계접시 또는 붐브

3.8.4 분별깔때기

테플론 재질로 된 것을 사용한다.

3.8.5 깔때기

파이렉스 재질로 된 것을 사용한다.

3.8.6 플라스틱 및 테플론 재질의 핀셋

테플론 또는 플라스틱 재질로 된 것을 사용한다.

3.9 피펫

시료 및 시약을 분주할 때 정밀도가 높은 디지털식 피펫과 교차오염을 방지하기 위해 일회용 피펫 팁을 사용하는 것이 좋다.

3.10 플라스틱 원심분리관(50 mL)

테플론, 고밀도 폴리에틸렌, 테플론 재질을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 진한 질산 (nitric acid, HNO_3 , 순도 65 % 이상), 진한 불산 (hydrofluoric acid, HF , 순도 48 % 이상), 진한 과염소산 (perchloric acid, HClO_4 , 순도 70 % 이상)

유해 중금속 분석용 이상의 등급을 사용한다.

4.1.2 정제수

시약용 정제수 또는 탈이온수(비저항 18 $\text{M}\Omega$)를 사용한다.

4.2 표준용액

표준원액은 순도 높은 시약으로 조제하거나 소금성이 있는 시판 혼합 표준원액 또는

단독 표준원액을 사용한다. 농도 10.0 mg/L 이하의 표준용액은 검정곡선 작성 시 조제한다.

4.2.1 구리, 니켈, 크롬, 납, 아연, 카드뮴, 알루미늄, 리튬, 비소

4.2.2.1 표준원액

ES 04870.1 유도결합플라스마-원자발광분광법의 4.2에 따른다.

4.2.2.2 표준용액

카드뮴이 포함된 표준원액을 질산용액(2 %)으로 희석하여 0.01 mg/L 농도로 조제하고, 다른 금속은 0.1 mg/L 농도로 조제한다.

4.3 내부표준용액

ES 04870.1 유도결합플라스마-원자발광분광법의 4.3에 따른다.

4.4 인증 표준물질 (CRM, certified reference material)

측정하고자 하는 시료와 금속의 농도범위가 유사한 것을 사용한다. 예를 들면 NIST의 SRM 2711, NWRI의 WQB-1, SUD-1 NRCC의 MESS-4 PACS-2, IAEA-405, IAEA-SL-1 등이 있다.

5.0 시료채취 및 관리

시료병은 2 N 이상의 염산, 질산 혼합용액 혹은 왕수에 최소 24시간 동안 담가 둔 후 초순수로 3회 이상 행구어 클린벤치에 거꾸로 하여 건조시킨 후 사용한다.

5.1 시료채취

ES 04160.2 퇴적물 채취 및 금속 분석용 시료조제에 따른다.

5.2 관리

건조, 분쇄된 시료를 보관용기에서 취하기 전에 잘 혼합한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 검정곡선의 작성 및 검증, 내부정도관리 주기는 ES 04001 정도보증/정도관리에 따른다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

6.3 방법검출한계 및 정량한계

6.3.1 시약바탕시료 (reagent blank)에 표 1의 정량한계 부근의 농도가 되도록 해당 금속류의 표준용액을 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0항의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.3.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정된 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.4 시약바탕시료의 측정

6.4.1 시료군마다 1개의 시약바탕시료를 분석한다. 시약바탕시료는 7.0항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.5 정확도 및 정밀도

6.5.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)는 표 1 정량한계의 5 배 ~ 10 배 농도 범위인 인증표준물질 시료를 같은 양으로 4개 준비하여 7.0의 절차와 동일하게 측정하여 구한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04871.1 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법과 같이 전처리한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 항목별 표준용액 또는 혼합표준용액(0.1 mg/L, 0.01 mg/L)을 0 mL ~ 50 mL 범위 내에서 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 옮긴다.

7.2.2 질산용액(2 %)으로 표선까지 채운 후 각 표준용액을 질량분석기로 측정한다.

7.2.3 질산용액(2 %)에 대해 얻은 질량세기를 보정하고 분석항목 각각의 농도와 측정세기와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.2.4 내부 표준법이나 표준물질 첨가법을 적용할 경우 ES 04400.4 금속류-유도결합플라스마/질량분석에 따른다.

7.3 측정법

7.3.1 기기 최적화

7.3.1.1 유도결합플라스마-질량분석기 측정조건의 예를 표 4에 나타내었다.

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

7.3.1.3 산화물생성 및 2가 이온생성에 의한 간섭을 억제하기 위하여 산화세륨/세륨 (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.

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

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

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

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

7.3.2 시료 측정

7.3.2.1 시료, 방법 바탕시료를 3회 이상 반복 측정하여 평균치를 취한다.

7.3.2.2 시료 측정결과를 검정곡선에 대입하여 농도 (µg/L)를 계산한다. 시료 측정결과가 검정곡선 농도 범위를 벗어날 경우 질산용액(2 %)으로 적절히 희석하거나 검정곡선 농도범위를 조절하여 다시 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 농도계산

시료에서 각 금속의 측정값으로부터 계산한 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 시료 중에 농도를 계산한다.

$$\text{퇴적물 중 금속의 농도 (mg/kg)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \div 1000 \quad (\text{식 1})$$

여기서, C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 금속 농도 (µg/L)

C_0 : 검정곡선에서 얻어진 바탕시험용액의 금속 농도 (µg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 전처리 후 맞춘 부피(여기서는 100 mL)

W_d : 시료의 건조중량 (g)

8.2 결과 보고

정량한계와 같은 자릿수까지 보고한다.

9.0 참고문헌

9.1 해양환경공정시험기준, 국립수산물과학원, (2023)

9.2 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(III), 국립환경과학원, 2010

9.3 Melms, S. M., ICP-MS Spectroscopy Handbook, Blackwell Publishing, 2005

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	비소 0.1 mg/kg, 카드뮴 0.02 mg/kg, 구리 1.0 mg/kg, 납 0.5 mg/kg, 니켈 1.2 mg/kg, 크롬 1.0 mg/kg, 아연 1.0 mg/kg, 리튬 0.2 mg/kg, 알루미늄 10 mg/kg(0.001%)
시약바탕시료 측정값	방법검출한계 이하
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 20\%$
검정곡선 검증	검정곡선 작성 시 값과 차이가 20 % 이하
정밀도	30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %

표 2. 원소별 정량에 이용하는 주요 동위원소의 간섭과 대처(예)

원소	질량	간섭물질	대처
As	75	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	- 기기사의 간섭제거 기술 적용(예 H_2, H_e, NH_3 등 사용) - 기기사에서 권장하는 보정식 적용(보정식을 사전에 확인하여 관련 동위원소, 화합물에 대해 시료측정시 동시 측정)
Cd	114 111	^{114}Sn , $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$, $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$	- 표준용액과 시료의 ^{114}Cd , ^{111}Cd 의 카운트수 비율 비교, 차이 날 경우 보정식 적용하거나 간섭 덜 받는 동위원소 이용
Cr	52	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$	- 기기사의 간섭제거 기술 적용(예 H_2 , H_e , NH_3 등 사용)

표 3. 검정곡선용 표준용액(예) (단위 $\mu\text{g/L}$)

	카드뮴	구리	납	니켈	아연	크롬	알루미늄	리튬
std 1	0.1	1	1	1	1	1	1	1
std 2	0.5	5	5	5	5	5	5	5
std 3	1	10	10	10	10	10	10	10
std 4	5	50	50	50	50	50	50	50

표 4. 유도결합플라스마/질량분석기의 측정조건(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 amu ~ 240 amu
체류 시간 (dwell time)	320 μ s
MCA 채널수 (number of MCA channels)	2048
주사 쓸기수 (number of scan sweeps)	85
총 수집시간 (total acquisition time)	3 minutes per sample