먹는물수질공정시험기준 ES 05407.3b

수은-유도결합플라스마-질량분석법

2024

(Mercury-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 먹는물, 샘물, 염지하수 중 수은을 측정하는 방법으로, 시료를 플라스마에 분사시켜 탈용매, 원자화 및 이온화과정을 거쳐 질량분석기로 분석하는 방법이다. 이 방법은 수 μg/L 수은의 정성 및 정량분석에 적합하다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 먹는물, 샘물, 염지하수 중 수은 분석에 적용한다.

1.2.2 물속에 있는 총 금속류는 다양한 상태로 존재하고 있으나, 통상은 산 등에 의해 시료를 분해시켜 총량을 측정한다.

1.2.3 다만, 용존성 수은을 측정하는 경우에는, 시료를 여과 (공극 0.45 μm 멤브레인 필터) 등에 의해 입자성 부유물을 제거한 후 산 등을 첨가하여 측정한다.

1.2.4 이 시험기준으로 먹는물 중 수은의 정량한계는 0.0005 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 동중원소 간섭

동중원소 (isobaric element) 간섭이란 다른 원소의 동위원소가 1가 또는 2가로 이온화

되면서 측정하려는 원소의 질량과 동일한 경우의 간섭을 의미한다. 적절한 질량을 선택하면 간섭효과의 영향을 받지 않고 분석할 수 있다.

1.3.2 다량민감도

다량민감도 (abundance sensitivity)는 한 피크의 일부가 다른 피크에 영향을 주는 정도를 말하는 것으로 작은 피크가 큰 피크의 옆에 중첩되어 발생하며 최대한 분리능을 높여 간섭을 줄이도록 해야 한다.

1.3.3 동중 다원소이온 간섭

동중 다원소이온 간섭 (isobaric polyatomic ion interference)은 측정하려는 원소의 질량과 동일한 다원소로 구성된 이온에 의해 발생하는 간섭을 말한다. 가능한 간섭물질이 잘 알려져 있고 이는 시료의 기기조건에 의존적이다.

1.3.4 물리적 간섭

시료의 플라스마로 전달, 이온화, 질량분석기로 연결되는 물리적인 과정에 의해 발생하는 간섭을 의미한다. 이는 검정곡선용 표준물질을 측정할 때와 시료를 측정할 때 기기반응도의 차이로부터 발생한다. 용존고형물의 농도가 높을 때에는 스키머콘 (skimmer cone)에 흡착되는 양의 증가로 유효 직경이 줄어 이온화 효율을 감소시키므로, 용존고형물은 0.2 %를 초과하지 않도록 한다. 내부표준물질의 사용으로 물리적인 간섭을 보정할 수 있다.

1.3.5 메모리 간섭

앞에 측정한 시료에 있는 원소의 동위원소가 다음 시료의 분석에 영향을 주어 간섭하는 것을 의미한다. 시료주입장치, 스키머콘, 플라스마 토치, 분무장치 등에 분석물질이 흡착되어 발생한다. 이러한 간섭은 다음 시료의 분석 전 충분한 세정을 해 주면 감소시킬 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 용존금속

용존금속은 시료를 산성화시키기 전에 0.45 μm 막을 통과하는 금속을 의미한다.

2.2 금속

시료 중에 존재하는 금속의 총량을 의미하고, 이는 여과 없이 산 처리 후에 측정하는 시료 중의 금속을 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-질량분석기 (ICP-MS)

3.1.1 이 장비는 5 % 피크 높이에서 1 amu의 최소 분리능을 갖고, 5 amu ~ 250 amu의 질량범위에서 측정할 수 있는 것이어야 한다.

3.1.2 표 2와 같이 분석 할 수 있다.

3.2 아르곤 기체

액화 또는 압축 아르곤으로서 99.99 % 이상의 순도를 갖는 것이어야 한다.

3.3 용기 및 기구

폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 폴리테트라플루오로에틸렌으로 된 용기나 기구를 사용하며, 극미량 분석의 경우 가급적 폴리테트라플루오로에틸렌을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 염산

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46)을 사용하여 바탕시험결과 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.2 염산 (1 + 1)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 400 mL 넣은 다음 진한 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46) 500 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로 표선까지 맞추어 조제한다.

4.1.3 질산 (70 %)

질산 (nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.01)을 사용하여 바탕시험결과 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.4 질산 (5 %)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 700 mL 넣은 다음 질산 70 % (nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.01) 70 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로 표선까지 맞추어 조제한다.

4.1.5 질산 (1 + 1)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 400 mL 넣은 다음 질산 70 % (nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.01) 500 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로 표선까지 맞추어 조제한다.

4.1.6 Gold 용액 (1000 mg/L)

고순도 (99.9999 %)의 금을 사용하여 조제하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.1.7 Gold 용액 (100 mg/L)

1 L 부피플라스크에 5 % 질산을 약 700 mL 넣은 다음 100 mg/L가 되도록 Gold 용액 (1 000 mg/L)을 넣고 흔들어 섞어준 후 5 % 질산으로 표선까지 맞추어 조제한다.

4.1.8 Gold 용액 (0.2 mg/L)

1 L 부피플라스크에 5 % 질산을 약 700 mL 넣은 다음 0.2 mg/L가 되도록 Gold 용액 (100 mg/L)을 넣고 흔들어 섞어준 후 5 % 질산으로 표선까지 맞추어 조제한다.

4.1.9 정제수

바탕시험 할 때 수은의 측정세기가 최소인 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 수은 표준원액 (1 000 mg/L)

염화제이수은 (mercury chloride, $HgCl_2$, 분자량 : 274.49) 1.35 g을 1 L 부피플라스크에 넣고 질산 (1 + 9) 100 mL에 녹인 후 정제수로 표선까지 맞추어 조제하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.2 수은 표준용액 (100 mg/L)

수은 표준원액 (1 000 mg/L) 100 mL를 1 L 부피플라스크에 넣고, 질산 0.1 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 맞추어 조제한다.

4.2.3 수은 표준용액 (0.5 mg/L)

수은 표준용액 (100 mg/L) 5 mL를 1 L 부피플라스크에 넣고, 질산을 0.1 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다.

4.3 내부표준용액

4.3.1 비스무트

4.3.1.1 비스무트 표준원액 (1 000 mg/L)

비스무트 (bismuth, Bi, 분자량 : 208.98) 표준원액은 산화비스무트 (bismuth oxide, Bi_2O_3, 분자량 : 465.96) 1.12 g을 1 L 부피플라스크에 넣고 진한 질산 50 mL에 녹인 후 정제수로 표선까지 맞추어 조제하여 사용하거나 시판용 표준원액을 사용한다.

4.3.1.2 비스무트 표준용액 (100 mg/L)

비스무트 표준원액 (1 000 mg/L) 100 mL를 1 L 부피플라스크에 넣어 정제수로 표선까지 맞추어 조제한다.

4.3.1.3 비스무트 표준용액 (2 mg/L)

비스무트 표준용액 (100 mg/L) 20 mL를 1 L 부피플라스크에 넣어 정제수로 표선까지 맞추어 조제한다.
[주 1] 시료 중에 비스무트가 존재하는 경우 등 필요에 따라 다른 내부표준물질을 사용할 수 있다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취 전에 전 함량 분석을 할 것인가 아니면 용존 수은만을 분석할 것인가를 결정하여 적절한 보존을 선택한다.

5.2 시료는 미리 세척한 유리, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 용기에 채취한다.

5.3 채취용기는 비인산계 세제로 세척한 후 수돗물로 여러 번 세척하고 질산 (1 + 1)과 정제수로 차례로 세척한 후 건조하여 사용한다.

5.4 용존 금속을 측정할 경우에는 시료를 채취하여 0.45 μm 막에 통과시키고 걸러진 용액에 질산을 가하여 pH 2 이하로 조절한다.

5.5 전 함량 금속을 측정할 경우에는 시료 채취 후 질산을 가하여 pH 2 이하로 조절한다. 단, 운반온도(2 ℃ ~ 8 ℃)를 유지하여 운반 후 실험실에서 보존처리 할 수 있다(시

료채취 후 48 시간 이내).

5.6 산 처리한 시료는 1 ℃ ~ 5 ℃로 보관하여 시료가 증발로 인해 부피변화가 없도록 해야 한다. 이 조건에서는 시료를 최대 6 개월까지 보관할 수 있다

5.7 μg/L의 농도에서는 시료 채취 후 되도록 빠른 시간 안에 분석한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (MDL, method detection limit) 및 정량한계 (LOQ, limit of quantitation)는 정제수에 표 1의 정량한계 부근의 농도가 되도록 수은을 첨가한 시료 7 개를 준비하고 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 05001 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하며 얻은 값이 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 5 개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성한다.

6.3.2 감응계수 (RF)는 검정곡선 작성을 위한 표준용액의 농도에 대한 흡광도와 같은 반응 (R, response)으로, 표준용액의 농도를 2 개 이상 사용한 경우는 검정곡선의 기울기

에 해당된다.

6.3.3 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 정량범위 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 측정값은 검정곡선 작성 시의 값과 상대편차가 20 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 ES 05001 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1 배 ~ 2 배 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하고 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 4 회 이상 측정한 평균값과 제조한 표준용액의 농도에 대한 상대 백분율 (%)로 나타낸다.

6.4.3 정밀도는 4 회 이상 측정한 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate sample)는 동일한 시료채취 장소에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 한 조사팀이 하루에 20 개 이하를 채취할 경우에는 1 개를 그리고 그 이상을 채취할 때에는 시료 20 개당 1 개를 추가로 취한다. 동일한 조건의 두 시료간의 측정값의 편차는 20 % 이하이어야 한다.

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1 회 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.

6.6.2 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 시약바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

6.6.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 탁도 1 NTU 이하이고 침전물이나 부유물이 없는 시료 (입자가 적고 균질한 시료)는 시료 100 mL를 비커에 넣고 질산 (1 + 1) 2 mL를 넣어 16 시간 이상 유지하고 pH 2 이하 인지 확인 후 측정한다.

7.1.2 탁도가 1 NTU 이상이거나 침전물이나 부유물이 존재하는 시료 (입자가 많거나 불균질한 시료)는 시료 100 mL를 비커에 넣고 질산 (1 + 1) 2 mL와 염산 (1 + 1) 1 mL 첨가한다. 가열기 등을 사용하여 85 ℃ 이하에서 액량이 약 20 mL가 될 때까지 끓이지 않고 천천히 가열농축하고, 이 용액을 50 mL 부피플라스크에 옮긴 후 정제수로 비커를 닦아주어 부피플라스크에 합친 다음 정제수로 표선까지 정확히 채운다. 산 분해 후에도 탁도가 있는 경우, 밤새 가라앉히거나 원심분리를 이용하여 탁도 물질을 배제시킨다. 그럼에도 탁도가 존재하는 경우, 여과하여 분석할 수 있다.

7.1.3 내부표준물질법을 이용할 경우는 내부표준물질을 최종용액 중에서의 농도가 0.1 mg/L가 되게 첨가하고 잘 섞어 측정용 시료로 사용한다. 필요에 따라 사용하는 농도를 달리 할 수 있다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 수은의 표준용액 (0.5 mg/L) 0, 10, 20, 40, 80, 160, 320 uL를 단계적으로 10 mL 부피플라스크에 넣고 각각에 Gold 용액 (0.2 mg/L)으로 표선을 맞추어 조제한다. 단계적으로 조제한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0, 0.0005, 0.001, 0.002, 0.004, 0.008, 0.016 mg/L에 해당된다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.

7.2.2 내부표준물질법을 이용할 경우는 내부표준물질을 최종용액 중에서의 농도가 0.1

mg/L가 되게 첨가하고 잘 섞어 측정용 시료로 사용한다. 필요에 따라 사용하는 농도를 달리 할 수 있다.

7.2.3 이하 7.3과 같은 방법으로 측정하여 금속의 농도와 측정값으로부터 다음과 같이 검정곡선을 작성한다.

7.2.3.1 절대검정곡선법을 사용할 때에는 수은의 농도 (mg/L)를 가로축 (*x*축)에, 지시값을 세로축 (*y*축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.2.3.2 상대검정곡선법을 사용할 때에는 수은 농도 (*Cx*)와 내부표준물질 농도 (*Ci*)의 비 (*Cx*/*Ci*)를 가로축 (x축)에, 수은의 지시값 (*Rx*)과 내부표준물질의 지시값 (*Ri*)의 비 (*Rx*/*Ri*)를 세로축 (*y*축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 시료를 유도결합플라스마-질량분석기에 주입하여 수은의 지시값을 얻는다.

7.3.2 시료 중 수은의 농도가 정량범위를 벗어나면 시료를 희석하여 측정한다.

7.3.3 절대검정곡선법을 사용할 때에는 시료에서 측정한 수은의 지시값을 검정곡선의 *y*값에 대입하여 농도 (mg/L)를 계산한다.

7.3.4 상대검정곡선법을 사용할 때에는 수은의 지시값 (*Rx*)과 내부표준물질의 지시값 (*Ri*)의 비 (*Rx*/*Ri*)를 검정곡선의 *y*값에 대입하여 농도 (mg/L)를 계산한다.

7.3.5 바탕시험을 행하여 보정한다.

7.3.6 기기에 따라 측정항목 및 시료의 매질에 따른 간섭을 제거하기 위한 헬륨 (He) 등의 가스를 사용하여 분석의 오차를 줄일 수 있다.

7.3.7 수은은 메모리 간섭이 크게 나타나는 금속이므로 세척시간을 늘릴 필요가 있으며, 표준용액 또는 검출되는 시료 분석 사이 Gold 용액 (0.2 mg/L)으로 분석하여 메모리 간섭이 없음을 확인하여야 한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

시료에서 수은의 지시값을 검정곡선의 y값에 대입하여 구한 농도 (x값)를 사용하여 다음의 식으로부터 시료 중에 농도를 계산한다.

$$\text{금속의 농도 } (mg/L) = C(m) \times f \quad \text{(식 1)}$$

여기서, C(m) : 검정곡선에서 구한 농도 (mg/L)
f : 시료의 희석배수(직접측정법의 경우는 1.0)

8.2 결과보고

행정사항과 관련된 항목별 시험결과의 표시는 ES 05003의 먹는물 수질기준의 표시한계 및 결과표시에 따른다.

9.0 참고자료

9.1 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)

9.2 US EPA Method 6020B, “Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry”, EPA, Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio 45268 (2014)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 20 %
정밀도	상대표준편차가 20 % 이내
정확도	80 % ~ 120 %
현장이중시료	상대편차백분율 ± 20 % 이내

표 2. 유도결합플라스마-질량분석법의 측정질량 및 작동조건 (예)

설정 인자	설정값
측정질량(m/z)	202
He gas	5.0 mL/min
RF Power	1 550 W
RF Matching	1.4 V
Carrier Gas flow	0.98 L/min
Nebulizer Pump	0.10 rps
Spray Chamber Temperature	2.0 ℃
Rinse Step 1 (Matrix 용액)	2 min
Rinse Step 2 (정제수)	45 sec
Replicate integrations	3