

## 2D3) CCT-ICP-MS의 대기분진내 미량원소분석에 대한 적용성 Application of CCT-ICP-MS for the Determination of Trace Elements in Airborne Particulate Matter Analysis

임종명 · 이진홍 · 서만철<sup>1)</sup>

충남대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>한국산업기술대학교 생명화학공학과

### 1. 서 론

현재까지 대기분진 시료의 미량원소 분석에 FAAS(Flame Atomic Absorption Spectrometry), GFAAS(Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry), ICP-MS/AES(Inductively Coupled Plasma-Mass/Atomic Emission Spectrometry) 등 주로 파괴분석법이 많이 이용되어 왔다. 이 중 ICP-MS는 다른 분석 방법에 비해 검출한계가 낮고, 따라서 저 농도 분석에 적합하며 동시에 여러 가지 원소를 분석할 수 있기 때문에 파괴분석법 중 가장 유용한 방법으로 평가 받고 있다. 그러나 ICP-MS는 미량원소 분석에 매우 뛰어난 검출효율과 신속한 분석 능력을 갖고 있지만, polyatomic 이온에 의한 spectral interference를 갖고 있다. 이러한 polyatomic spectral interference는 plasma gas(Ar), matrix components, 전처리 과정 중의 solvent acid에 의해 발생하고, 검출한계와 바탕값(BEC, Background Equivalent Concentration)을 크게 높이는 역할을 한다. 중요한 독성금속들인 As, Cr, Mn, Se, V, Zn 등의 원소들에 대해서 polyatomic 이온에 의한 스펙트럼 방해영향이 커서 정확한 농도분석에 어려움이 있는데 특히, 국내 대기 중 발암 위험도(carcinogenic risk)가 가장 큰 독성원소중 하나인 As은 ICP-MS 분석시 염산을 사용하는 전처리 방법 때문에  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 에 의한 큰 분석오차를 갖고 있다.

한편, 최근 외국에서 개발된 CCT(Collision cell technology)는 collision cell에서 polyatomic 이온들을 충돌로써 제거한 후 질량분석기로 유입시킴으로써 polyatomic spectral interference를 대부분 제거 시켜 검출한계와 바탕값을 크게 낮추는 기술이다. 그러나 국내는 말할 것도 없고 국외에서도 아직까지 대기분진 내 인체 발암금속(human carcinogens)인 As과 Cr을 포함한 Mn, Se, V 등 독성금속의 정량분석에 CCT-ICP-MS가 적용된 사례를 찾기가 어렵지만, 저 농도에서 상대적으로 큰 polyatomic spectral interference를 갖고 있는 As, Cr, Mn, Se, V, Zn에 대한 정확한 분석을 위해 CCT-ICP-MS의 적용은 이제 필수적인 것으로 보인다. 더욱이, 국내 도시대기 중 As과 Cr의 호흡으로 인한 발암 위험도는 호흡시 중금속으로 인한 총 위험도의 90% 이상을 점유하는 것으로 나타나 이의 정확한 분석은 대단히 시급한 형편이다. 따라서, 본 연구는 국내에서 처음으로 CCT-ICP-MS의 대기분진내 미량원소분석에 대한 적용성을 시험하고자 하였다.

### 2. 연구 방법

본 연구는 Microwave digestion 방법을 사용하여 cellulose filter에 채취된 대기분진을 용해하는 과정에서 가장 적합한 혼합산을 선택함으로써 CCT-ICP-MS에 의한 분석의 효율과 정확성을 높임과 동시에, CCT-ICP-MS의 장단점을 파악하기 위하여 시료와 물리적인 상태, 화학적 조성이 유사한 인증표준 물질 NIST SRM 2783(urban dust on filter media)을 질산, 질산과 과산화수소, 질산과 과염소산의 세 가지 방법을 사용하여 동일한 과정으로 용해하고 CCT-ICP-MS와 ICP-MS에 의한 비교분석을 실시하였다. 본 연구에서 사용된 마이크로파 분해장치는 Milestone사의 Ethos 1600 모델이고, ICP-MS는 hexapole collision cell이 장착된 미국의 Thermo Elemental사의 X-7 series model을 사용하였다. 시료는 glass 재질의 nebulizer와 spray chamber를 사용하여 전 과정에서 동일하게 1.5 ml/min의 속도로 주입되었다. 일반 ICP-MS 모드에서 분석할 때는 반응가스의 유속을 0 ml/min으로 고정하였고, CCT-ICP-MS 모드에서는 99.999% 순도의 He과 H<sub>2</sub> 가스를 6 ml/min의 속도로 collision cell에 연속적으로 주입하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 As, Cr, V, Se, Mn 등에 대해 ICP 모드와 CCT 모드에서의 측정값을 비교한 결과, CCT 모드에서는  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{14}\text{NH}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{ArH}^+$  등의 다원소분자에 의한 간섭 피크를 제거하여 목적원소의 신호만을 추출함으로써 분석 정확도를 높일 수 있었다. 그러나 전처리 과정에서 과염소산을 사용하면 대량의  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 가 생성되고, 이러한 다원소분자는 As과 V의 분석시 polyatomic interference을 크게 하고 바탕선을 높여 As과 V은 CCT 모드에서 측정하여도 인증값보다 각각 약 15배와 5배 이상의 높은 농도를 보였다. 이는 collision cell을 사용하여도  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 와 같은 다원소이온이 완전히 제거되지 않는 것을 보여 준다. 또한 용매로써 첨가된  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HClO}_4$ 은 유기물이 적은 대기분진 시료에 적용 시 기대한 만큼 산화력을 크게 증가시키지 않고 오히려 분석값만 불안정하게 만드는 결과를 나타내었다. 그러므로 대기분진 시료의 용매로써  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HClO}_4$ 의 사용은 적절하지 않다. 세 가지 용해 방법에 따라 NIST SRM 2783을 용해한 후 CCT-ICP-MS를 사용하여 분석하는 방법의 분석정확도를 평가한 결과, 질산만을 사용하는 방법이 가장 좋은 회수율과 정밀도를 보였다. Al, As, Cr, Fe, Mg, Mn, Pb, Sb, V, Zn의 분석값이 상대오차 20% 이하인 것으로 나타났고, 용해성이 좋지 않은 Si, Ti, Ca 등의 원소는 20% 이상의 상대오차를 나타내었다. 이 방법으로 분석하였을 때 As, Cr은 ICP-MS에서는 인증값보다 큰 농도값을 보였지만 CCT-ICP-MS를 사용하였을 때는 인증값을 상대오차 20% 범위에서 만족하였다. 그러므로 인체발암 위험도가 큰 As과 Cr의 정확한 분석값을 얻기 위해서는 CCT-ICP-MS를 필히 사용하여야 하고, 저농도에서 상대적으로 큰 polyatomic spectral interference을 갖고 있는 Mn, Se, V, Zn 등의 독성금속의 정확한 분석을 위해서도 CCT-ICP-MS를 적용하여야 할 것이다.

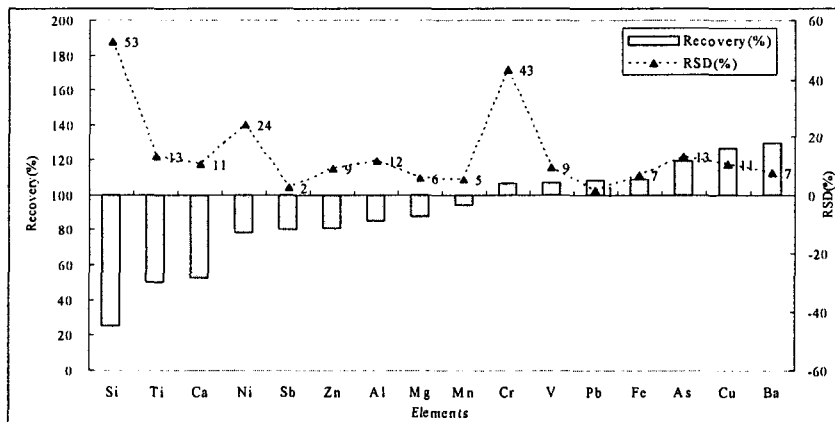


Fig. 1. The accuracy and precision of elements in SRM 2783 determined by CCT-ICP-MS with  $\text{HNO}_3$  solution.

### 참고 문헌

- Thomas, R. (2002) A beginner's guide to ICP-MS; Part IX-mass analyzer: collision/reaction cell technology, *Spectroscopy*, 17(2), 42-48.
- Feldmann, I., N. Jakubowski, D. Stuewer (1999) Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS, Part I: Instrumental aspects and operational optimization, *Fresenius, J. Anal. Chem.*, 365, 415-421.
- Sakata, K., K. Kawabata (1994) Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 49, 1027-1038.