

PA29) ICP-MS를 이용한 PM_{2.5} 금속성분 정량을 위한 추출산 비교 연구

Comparison of Digestion Solutions for Determination of PM_{2.5} using ICP-MS

유수영·최금찬¹⁾

동아대학교 공동기기센터, ¹⁾동아대학교 환경공학과

1. 서 론

PM_{2.5} 미세입자는 건강상 유해한 미량의 중금속들을 포함하고 있으며 호흡기를 통한 체내 유입이 가능하여 보건학상 중요한 의미를 갖고 있다(The Particle Pollution Report, EPA, 2003). 미세입자의 금속성분을 추출하기 위한 혼합산은 미국 환경청(EPA)에서 추천하는 질산/염산법이 많이 사용되고 있으나, 최근 연구 결과에 의하면 ICP-MS 분석방법을 위한 시료 추출과정에서 혼합산에 의한 측정결과의 정확성에 대한 문제점이 제기되고 있다.

본 연구에서는 PM_{2.5} 미세입자의 금속성분 정량에서 기존의 산 분해 전처리 과정의 문제점을 극복하기 위해 밀폐형 마이크로웨이브 산분해법과 ICP-MS법을 적용하여 각 금속성분에 대한 추출산을 비교 평가하였다.

2. 연구 방법

본 연구는 부산시 사하구 하단동 동아대학교 공과대학 건물 옥상에서 샘플링한 실제 대기 시료인 PM_{2.5}를 대상으로 하였다.

2.1 PM_{2.5} 샘플링 방법

대기 에어로졸 중 미세입자 영역의 PM_{2.5}를 포집하기 위해 PM_{2.5} particulate sampler(FH95, ESM, USA)와 PM_{2.5} cyclone sampler(3-stage filter pack, URG社)를 사용하였다. 포집 여지는 비교적 금속불순물이 적고 여과효율이 99.99%인 PTFE Zeflour®(Polytetrafluoroethylene, 47mm ϕ , pore size 2.0 μ m)를 사용하였고, 포집유량은 16.7L/min(1m³/hr)로 일정하게 유지하였다. 포집시간은 미량금속을 측정하기 위해 48시간을 원칙으로 하였다. 포집 전후 여지의 향은, 항습상태를 유지하기 위해 48시간 이상 데시케이터에 보관하여 향량이 되게 한 다음 분석하였다.

2.2 분석 방법

데시케이터에 보관된 시료 여지는 정확히 1/2 절취하여 테플론 용기에 포집면이 아래방향으로 향하도록 넣은 다음, 혼합 추출산을 10mL 가하여 밀폐형 마이크로웨이브 산분해 시스템을 이용하여 분해하였다. 혼합 추출산은 (type 1) HNO₃과 (type 2) 5.55% HNO₃+16.75% HCl 혼합산, (type 3) HNO₃+H₂O₂ (4:1) 혼합산을 이용하였고, 모든 실험과정은 혼합 추출산 blank와 함께 수행하였다. 분해된 시료들은 냉각시킨 후 초순수 10mL를 가하여 완전히 혼합한 다음, PVDF syringe filter(Millipore사제, 0.45 μ m)로 여과하였다. 최종 분석용 시료는 PE재질 tube에 옮긴 후 4℃의 냉장고에 보관하였고, 24시간 이내에 ICP-MS로 분석하였다. ICP-MS에 의해 분석된 원소는 Na과 Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Ba, Pb으로 총 20개 항목이었다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 PTFE Zeflour® filter blank를 혼합 추출산 (1), (2), (3)을 이용하여 추출한 시료의 원소별 농도특성을 나타내었다.

Table 1. Elemental concentration of PTFE filter blanks digested with different digestion solutions.

Element	Determined value					
	HNO ₃		HNO ₃ +H ₂ O ₂ (4:1)		5.55% HNO ₃ +16.75% HCl	
	Mean(μg/L)	SD ^a	Mean(μg/L)	SD ^a	Mean(μg/L)	SD ^a
Na	172.37	156.79	814.78	126.68	118.09	147.52
Mg	23.20	13.95	17.16	11.97	5.03	7.11
Al	17.05	7.61	42.97	11.19	5.48	3.60
K	23.08	33.93	10.09	16.25	6.54	9.08
Ca	538.62	492.95	166.44	295.82	128.25	39.24
V	0.19	0.14	0.16	0.03	8.08	1.12
Cr	4.67	1.98	5.13	1.12	29.65	3.68
Mn	1.18	0.37	1.51	0.81	0.34	0.01
Fe	34.61	8.96	26.33	13.85	15.42	15.20
Co	0.38	0.36	0.21	0.15	0.00	0.01
Ni	2.12	1.40	1.80	0.64	0.61	0.52
Cu	3.06	1.73	2.01	1.39	1.83	1.15
Zn	32.58	24.60	13.49	22.03	15.32	3.42
As	0.31	0.54	0.04	0.03	51.97	2.04
Se	0.32	0.81	0.00	0.00	18.49	19.05
Mo	0.93	1.20	0.52	0.19	0.31	0.14
Ag	1.05	0.38	0.89	0.58	0.53	0.44
Cd	0.01	0.01	0.02	0.03	0.00	0.00
Ba	0.42	0.13	0.65	0.43	0.26	0.02
Pb	0.77	0.51	1.72	0.85	0.84	0.03

a: Mean and SD of five measurements.

Na, Al, Ca, Fe는 filter blank 의 불순물로 존재하는 것으로 나타나 여지 중에 포함된 원소함량의 균 질성이 각 원소별 측정결과에서 중요한 오차요인이 될 수 있음을 확인할 수 있다. 그러나 혼합 추출산 blank의 농도수준이 높고 편차가 크기 때문에 filter보다 혼합 추출산에 의한 영향이 더 큰 것으로 판단 된다.

실제 대기시료인 PM_{2.5} 를 포집한 여지를 정확히 1/2 절단하여 동일 여지에 대한 혼합 추출산의 영향을 파악해본 결과, 염소가 포함된 혼합 추출산 (2)가 사용된다면 V과 Cr, As, Se의 검출한계(MDL)는 심각하게 나빠진다는 것을 확인하였다. 반면 Cd, Ba, Pb과 같은 유해 중금속 성분은 혼합 추출산 (1), (2), (3)에 의한 검출한계의 영향이 적은 것으로 나타났다. ICP-MS법은 미량의 다원소 동시 분석에 대한 우수한 방법으로 평가되고 있으나, PM_{2.5} 중 미량 금속성분을 정량분석하기 위해서는 각 원소의 검출 한계(MDL)를 조절하기 위해 적절한 혼합 추출산을 선택해야 될 것으로 평가되었다.

참 고 문 헌

- 유수영, 최금찬, 김기현 (2005) ICP-MS와 AAS를 이용한 대기 입자상 표준물질(SRM 1648) 금속성분 정량에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 21(4), 423-430.
- U.S. EPA (1999) Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air, Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development, IO-3.1, EPA/625/R-96/010a.