

ICP-MS와 AAS를 이용한 대기 입자상 표준물질 (SRM 1648) 금속성분의 정량에 관한 연구

Determination of Metallic Elements in Urban Particulate Matter (SRM 1648) by ICP-MS and AAS

유수영·최금찬*·김기현¹⁾

동아대학교 환경공학과, ¹⁾세종대학교 지구환경과학과

(2005년 2월 18일 접수, 2005년 5월 28일 채택)

Su-Young Yoo, Kum-Chan Choi* and Ki-Hyun Kim¹⁾

Department of Environmental Engineering, Dong-A University

¹⁾*Department of Earth & Environmental Sciences, Sejong University*

(Received 18 February 2005, accepted 28 May 2005)

Abstract

This study was investigated with sample digestion techniques and a reliability of the analytical results for a quantitative analysis of a standard reference material ("urban particulate matter", SRM 1648). The metallic elements were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with closed vessel microwave acid digestion method and atomic absorption spectroscopy (AAS). Quality control of the overall analytical procedures for metallic element determinations of standard reference material were estimated by analysis of a SRM 1648. Three digestion solutions (type 1: HNO₃, type 2: HNO₃ and H₂O₂ (4 : 1) mixture, type 3: 5.55% HNO₃ and 16.75% HCl mixture) were applied to SRM 1648. As a result, three digestion solutions used in this study are completely unable to digest Cr of SRM 1648. Reliability of Cr and As showed some errors in the digestion with digestion solution type (3) due to the influence of chlorides. Type (3) digestion solutions are sufficient to fulfill the digestion of As as well as Se in SRM 1648. ICP-MS results showed the improvement in accurate and precise determination of some trace elements like Cd, V and Pb in SRM 1648. It is important to use the proper digestion solution for each element to qualify analytical precision.

Key words : ICP-MS, Quality control, Digestion solution, SRM 1648

1. 서 론

미세먼지는 여러 종류의 중금속, 이온, 탄소성분 등

을 포함하고 있으며, 호흡 시에 인체 내로 흡입될 가능성이 매우 높다. 특히, PM_{2.5} 미세입자는 건강상 유해한 미량의 중금속들을 포함하고 있으며 호흡기를 통한 체내 유입이 가능하여 보건학 상 중요한 의미가 있음을 지적하고 있다 (The Particle Pollution Report, EPA, 2003). 최근 수도권 및 대도시 주변에

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)51-200-7680, E-mail : kcchoi@dau.ac.kr

서 자주 나타나고 있는 시정장에 현상은 점차 심해지고 있으며, 미세먼지에 대한 종합적인 연구의 필요성이 대두되고 있다. 이미 우리나라에서는 2001년 1월 1일부터 총 부유분진(TSP)에 대한 기준을 PM_{10} 으로 강화하였으며, 미국 환경청(EPA)은 1997년에 입자상 물질에 대한 대기 환경기준을 PM_{10} 과 병행하여 $PM_{2.5}$ 에 대한 새로운 기준을 설정하는 등 세계 각국은 미세먼지에 대한 기준을 강화하고 있다.

그러나, 상기의 유해한 미량금속에 대한 원소분석은 분석기기의 분석 감도 등이 미치지 못하는 이유 등으로 인하여 상대적으로 경시되어 왔으며, 측정 및 분석기관들 간의 측정결과가 상이하게 제시되는 등 측정 및 분석 자료의 정확성과 신뢰성에 대한 문제점들이 제기되고 있다(일본 환경청, 1997; 대기환경연구회, 1996). 또한 대기오염물질에 대한 측정결과들은 역학적 연구, 오염발생원 규명, 장거리 이동현상의 연구, 인체 및 보건 연구 등에 이용되고 있으나 다른 환경 분야와는 달리 현행 공정시험법으로는 자료관리와 측정방법의 정확성을 유지하기 위한 정도관리가 제대로 이루어지지 않고 있는 실정이다. 따라서 미세입자에 함유된 금속성분의 정확한 정량을 위해 분석방법들에 대한 정도보증(quality assurance) 및 정도관리(quality control)의 중요성과 필요성에 관한 인식을 시작하였으며, 국제적으로 정도보증 지침 및 ISO 인증시스템과 같은 국제적인 공인기준과 방법 등이 제시되고 있다(김기현 등, 1999).

Rodushkin *et al.* (1999)은 측정과정의 정확도를 인증 표준물질의 분석에 의해 평가함으로써 정도관리를 실시하였다. 그 결과, 표준물질과 많은 환경시료(전처리 포함)의 반복 측정으로부터 평가된 정밀도는 분석대상 원소가 정량한계 범위 내에 있을 경우, 5% RSD보다 좋은 결과를 나타내었다고 보고하였다. Curdova and Vavruskova (2004)들은 ICP-MS를 이용한 전체 측정방법의 정도보증 및 정도관리를 위해 시료와 동일한 매트릭스를 가지고 있는 인증 표준물질(RM-068, CRM-281)를 이용하여 측정과정을 수행하였으며, 보증된 값에 대한 회수율을 평가하였다. 정용삼 등(1999)은 INAA, ICP, AAS를 이용하여 PM_{10} 의 다원소 분석을 위한 분석절차의 검증을 위해 미리 정해진 인증 표준물질을 분석하여 비교하였고, 각 상대오차와 상대 표준편차를 구하여 신뢰성을 평가하였다. 최근 ICP-MS는 다른 측정방법에 비해

검출한계가 낮고, 미량과 극미량수준의 다원소 동시 분석이 가능하기 때문에 파괴분석법 중 가장 유용한 방법으로 평가받고 있다(Becker, 2000; EPA, 1999). 그러나, ICP-MS법은 대기 입자상물질의 측정에서 가장 중요한 문제점 중의 하나인 복잡하고 번거로운 화학적 처리과정을 통해 금속성분을 추출해내는 전처리 과정을 수반함으로써 휘발성 성분의 손실과 외부로부터의 오염이 쉽게 발생하는 등의 문제점을 가지고 있다. Bhandari *et al.* (2000)은 hot plate 분해와 마이크로웨이브 분해를 비교 연구한 결과, 마이크로웨이브 분해방법이 우수한 정밀도와 정확도를 지니며 미량원소의 오염을 줄인다고 보고하였다. 최근에는 ICP-MS의 시료 전처리 방법으로서 밀폐용기를 이용하여 분해시간이 빠르고 시료손실의 우려가 거의 없는 마이크로웨이브 산 분해 방법에 대한 관심이 증대되고 있다.

미세입자 중의 금속성분을 추출하기 위한 혼합산은 현재 미국 환경청(EPA)에서 추천하는 질산/염산법이 많이 사용되고 있으나, Wang *et al.* (1999)은 ICP-MS법을 위한 시료 추출과정에서 혼합산에 의한 측정결과의 정확성에 대한 문제점을 제기하였다. 질산/염산 혼합산에 의한 크롬 측정은 분석농도가 낮게 평가되거나, 시약이나 시료들에 의하여 도입되는 염화물이 $^{75}As^+$ 와 $^{51}V^+$ 의 검출을 심각하게 억제할 수 있는 $^{40}Ar^{35}Cl^+$, $^{37}Cl^{14}N^+$ 와 $^{35}Cl^{16}O^+$ 의 형성을 일으킬 수 있다. 즉, 시료의 성상이나 추출율, 분석기기에 따라 각 금속성분에 대한 적절한 혼합산의 선택과 정확한 산 분해 방법의 개발이 시급한 실정이다. 따라서, ICP-MS를 이용한 대기 입자상물질 중 금속성분을 추출하기 위해 HNO_3 과 5.55% HNO_3 +16.75% HCl 혼합산, HNO_3 + $HClO_4$ 혼합산, HNO_3 + $HClO_4$ +HF 혼합산, HNO_3 + H_2O_2 혼합산, HNO_3 + H_2O_2 +HF 혼합산 등을 사용하여 정확한 분석결과를 획득하려는 연구가 활발히 진행되고 있다(Saitoh *et al.*, 2002).

본 연구에서는 대기 입자상물질 중 금속성분의 정량을 위해 검출한계가 낮고 다원소 동시분석이 가능한 ICP-MS법을 이용하였으며, 금속성분 추출방법은 기존의 전처리 방법의 한계를 극복하기 위해 밀폐형 마이크로웨이브 산 분해법을 도입하였다. 또한 측정방법에 대한 정도관리 측면에서 대기 입자상물질에 대한 인증 표준물질(SRM 1648)를 이용하여 측정결

과에 대한 정확도 정밀도 평가를 실시하였고, 동일 시료에 대한 AAS에 의한 측정결과와 상호 비교함으로써 데이터의 신뢰성을 검증하였다. 최종적으로 대기 입자상 물질 중 금속성분을 정량하기 위한 적절한 혼합 추출산을 비교 평가하였고, 각 금속성분에 대한 측정결과와 신뢰성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 기기 및 시약

본 연구에 사용된 시료 전처리 장치는 밀폐형 마이크로웨이브 산 분해 시스템 (MARS 5, CEM Corp. Matthews, NC, USA)을 사용하였다. 용기는 테플론 재질의 XP-1500 vessel이 사용되었고, 최대 조절 압력은 800 psi이고, 한계 조절 온도는 300°C이다. 테플론 용기는 항상 시료 분해 전에 약 20%의 질산용액을 20~30 mL 가한 후 200°C에서 10분 동안 세척 프로그램을 실행하였고, 프로그램 종료 후 초순수로 여러 번 세척하여 사용하였다.

ICP-MS는 미국 Hewlett-Packard사의 HP 4500

Series 300 모델을 사용하였고, 기기의 조건과 일반적인 방법 매개변수들은 표 1에 나타내었다. AAS는 미국 Perkin Elmer사의 AAnalyst 800 모델을 사용하였다.

모든 시료 전처리와 회석과정은 비저항 값이 18.2 MΩ 이상의 초순수 제조장치 (Milli-Q system, Millipore Corp., USA)를 이용하여 제조된 초순수를 사용하였고, 금속성분을 추출하기 위해 사용된 산은 유해 중금속용 특급을 사용하였다. ICP-MS 분석을 위해 사용된 표준용액은 다원소가 포함되어 있는 Initial Calibration Verification Standard (H.P. Corp., USA)를 사용하였다.

2.2 인증 표준물질

본 연구에서 ICP-MS를 이용한 대기 입자상물질의 금속성분 정량평가를 위해 사용된 표준물질은 대기 입자상물질과 유사한 매트릭스를 가지고 있는 NIST (National Institute of Science and Technology)에서 제공하는 SRM 1648이 선택되었다. SRM 1648은 도시지역에서 포집된 자연 그대로의 대기 입자상물질로서 certified values와 non-certified values를 제공하며, certified values는 건조 중량에 대한 농도이기 때문에 사용 전에 보증서의 권고에 따라 105°C에서 8시간 이상 건조하여 사용하였다.

2.3 전처리 및 분석방법

건조된 인증 표준물질은 정확히 약 100 mg을 칭량하여 테플론 용기에 넣고 세 가지 혼합 추출산을 각각 10 mL를 가한 다음, 밀폐형 마이크로웨이브 산 분해 시스템을 이용하여 분해하였다. 마이크로웨이브를 이용하여 분해된 시료는 안전 및 분석성분의 손실을 최소화하기 위해 30°C 이하까지 냉각시킨 다음 여과지를 거친 후 보정된 100 mL 플라스크에 옮겨 초순수로 표충하였다. ICP-MS 분석을 위해 초순수로 10배 희석된 용액과 100배 희석된 용액이 최종 분석시료로서 준비되었다. Flame-AAS 법과 Graphite-AAS 분석을 위해 표충하여 준비된 용액과 초순수로 10배 희석된 용액이 각각 준비되었다. 최종 분석용 시료는 PE재질 튜브에 옮긴 후 4°C의 냉장고에 보관하였고, 24시간 이내에 분석하였다. 혼합 추출산은 (type 1) HNO₃ (type 2) HNO₃ + H₂O₂ (4 : 1)

Table 1. Operating conditions for ICP-MS instruments.

Item	Component	Value
Plasma condition	RF frequency	27.12 MHz
	RF power	1250 W
Gas flow rate	Carrier gas	1.09 L/min
	Auxiliary gas	1.0 L/min
	Plasma gas	15.7 L/min
Sampling condition	Sampling depth	6.9 mm
	Sampling cone	Nickel, 1.0 mm orifice diameter
	Skimmer cone	Nickel, 0.4 mm orifice diameter
	Nebulizer	Babington type
	Sampling uptake rate	0.4 mL/min
	Spray chamber temperature	2°C
Vacuum	Interface Vacuum (IF)	3.15 × 10 ² Pa
	Analyzer Vacuum (AN)	1.38 × 10 ⁻⁴ Pa
	Backing Vacuum (BK)	1.12 × 10 Pa
Measurement	Electron multiplier voltage	-1810 V
	Data point	3 point/peak
	Dwell time	20 ms/point
	Integration	100 times
	Repetition	3 times

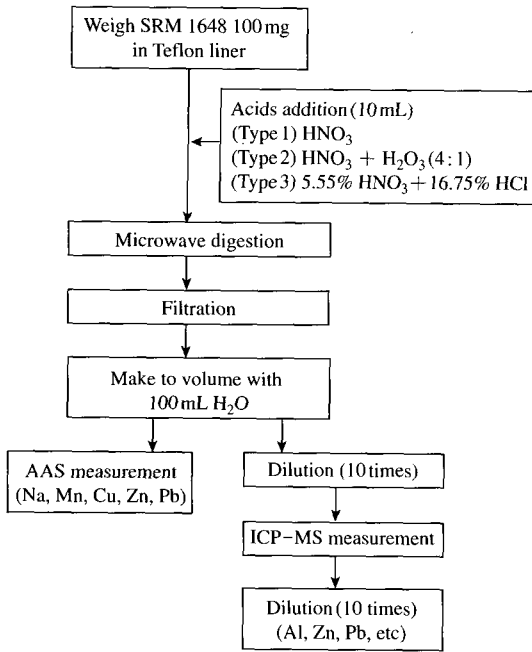


Fig. 1. Analytical procedure for determination by ICP-MS and AAS of urban particulate matter (SRM 1648).

혼합산 (type 3) 5.55% HNO₃ + 16.75% HCl의 혼합산을 이용하여 각각 실험하였다. 각 혼합 추출산을 이용한 실험과정은 그림 1에 나타내었다.

ICP-MS에 의해 분석된 원소는 Na과 Mg, Al, K, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Pb, Th, U으로 총 22개 이었고, AAS에 의해 분석된 원소는 Na과 Mn, Cu, Zn, Pb으로 총 5개 항목이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 정밀도 평가

혼합 추출산에 의한 정밀도 평가는 동일 시료들을 반복 측정하여 변동계수 (coefficient of variation; CV)로 표현하였고 측정결과의 재현성으로서 나타내었다. 표 2와 3은 ICP-MS와 AAS에 의해 SRM 1648을 혼합 추출산(1)(2)(3)을 각각 이용하여 분석한 각 원소에 대한 측정값을 NIST certified values와 non-

certified values와 비교하여 나타내었다. 각 원소에 대하여 NIST에서 제공한 측정법은 AAS (Atomic absorption spectroscopy), NAA (Neutron activation analysis), IDMS (Isotope dilution thermal ionization spectrometry), SPECTR (Spectrophotometry), DCPAES (DC plasma atomic emission spectrometry) 방법 등이 사용되었다. 혼합 추출산(1)의 경우에는 각 금속원소에 대한 변동계수가 Mg (10.98), Al (16.80), Co (13.29), Zn (11.67), Th (12.86)를 제외한 나머지 원소들에 대하여 10% 미만이었다. Al은 변동계수 값이 15% 이상으로 높게 나타나 재현성이 낮게 평가되었다. AAS에 대하여는 모든 시료들에서 분석된 원소들의 변동계수가 10% 미만이었다. 혼합 추출산(2)의 경우, Na (25.20), Al (21.85), K (19.97), Co (16.46), Ag (24.96)를 제외한 원소에 대한 변동계수가 15% 미만으로 나타났고, AAS의 경우 분석된 모든 원소들의 변동계수가 10%로 미만이었다. 혼합 추출산(3)의 경우에는 Na (23.91), Mg (20.48), Cr (22.66), Ag (24.56), Th (16.92)의 변동계수가 15% 이상으로 나타나 측정의 재현성에 대한 문제점을 나타내었다. AAS의 경우, Na (6.89), Mn (11.34), Cu (6.32), Zn (6.75), Pb (10.09)의 변동계수가 모두 15% 미만이었다.

ICP-MS의 분석원리상 80 amu 이하인 원소는 동중 다원자 이온 간섭 (isobaric polyatomic ion interferences) 때문에 정밀도가 떨어지는 것으로 평가되기 때문에 Na의 정밀도가 AAS보다 낮게 평가되는 것으로 판단된다

3.2 정확도 평가 및 회수율 비교

본 연구에서는 SRM 1648에 대하여 각 원소에 대한 회수율을 비교하여 정확도를 평가하는 동시에 대기 입자상물질의 추출에 가장 알맞은 추출액을 검토하고자 하였다. 표 2에서와 같이 SRM 1648에 대하여 ICP-MS에 의해 측정된 결과는 혼합 추출산에 따라 약간의 차이가 있으나, Mg, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 등의 원소는 NIST certified values와 non-certified values와 비교했을 때 모두 70~120%의 회수율을 나타내었다.

Na와 Al, K의 경우, 혼합 추출산(1), (2), (3)에서 모두 70% 미만의 회수율을 나타내었으며, 혼합 추출산(3)의 회수율은 Na (65.06%), Al (52.85%), K (68.09%)로서 혼합 추출산(1)의 회수율인 Na (54.10%), Al

Table 2. Elemental concentrations for SRM 1648 by using different digestion solutions and ICP - MS.

Element	Determined value (this study)												NIST certified values and/or non-certified values (a)
	HNO ₃			HNO ₃ + H ₂ O ₂ (4:1)			5.55% HNO ₃ + 16.75% HCl						
	Mean (b)	SD ^a	CV (%)	b/a (%)	Mean (b)	SD ^a	CV (%)	b/a (%)	Mean (b)	SD ^a	CV (%)	b/a (%)	
Na (%)	0.230	0.008	3.5	54.1	0.210	0.053	25.2	49.4	0.277	0.066	23.8	63.5	0.425 ± 0.002 ^(1,2)
Mg (%)	0.7	0.1	14.3	87.5	0.8	0.1	12.5	100.0	0.6	0.1	16.7	75.0	(0.8) ²⁾
Al (%)	1.25	0.21	16.8	36.5	1.09	0.24	22.0	31.9	1.81	0.14	7.7	52.9	3.42 ± 0.11 ^(2,5)
K (%)	0.45	0.01	2.2	42.9	0.49	0.10	20.4	46.7	0.72	0.08	11.1	68.6	1.05 ± 0.01 ⁽¹⁾
V (μg/g)	96	5	5.2	75.6	95	2	2.1	74.8	125	5	4.0	98.4	127 ± 7 ⁽²⁾
Cr (μg/g)	143	8	5.6	35.5	98	10	10.2	24.3	127	29	22.8	31.5	403 ± 12 ^(2,3)
Mn (μg/g)	677	56	8.3	86.1	682	20	2.9	86.8	867	30	3.5	110.3	786 ± 17 ^(1,2)
Fe (%)	2.98	0.16	5.4	76.2	2.92	0.03	1.0	74.7	4.11	0.15	3.6	105.1	3.91 ± 0.10 ^(1,2,3)
Co (μg/g)	12	2	16.7	66.7	11	2	18.2	61.1	15	1	6.7	83.3	(18) ⁽²⁾
Ni (μg/g)	65	3	4.6	79.3	65	2	3.1	79.3	79	9	11.4	96.3	82 ± 3 ^(1,3)
Cu (μg/g)	508	25	4.9	83.4	512	18	3.5	84.1	645	17	2.6	105.9	609 ± 27 ⁽¹⁾
Zn (μg/g)	0.487	0.057	11.7	102.3	0.426	0.047	11.0	89.5	0.538	0.037	6.9	113.0	0.476 ± 0.014 ^(1,2,3)
As (μg/g)	113	6	5.3	98.3	117	2	1.7	101.7	150	5	3.3	130.4	115 ± 10 ^(2,4)
Se (μg/g)	26	1	3.8	96.3	27	1	3.7	100.0	35	1	2.9	129.6	27 ± 1 ^(1,2)
Mo (μg/g)	13.878	0.731	5.3	100.0	15.246	1.534	10.1	116.7	15.686	1.529	9.75	183.3	(6) ⁽²⁾
Ag (μg/g)	6	1	16.7	100.0	7	2	28.6	94.7	11	3	27.3	113.3	75 ± 7 ^(1,2,3)
Cd (μg/g)	69	3	4.3	92.0	71	2	2.8	94.7	85	2	2.4	100.0	(45) ⁽²⁾
Sb (μg/g)	10	1	10.0	22.2	14	1	7.1	31.1	45	2	4.4	90.4	(737) ⁽²⁾
Ba (μg/g)	487	33	6.8	66.1	505	18	3.6	68.5	666	36	5.4	90.4	0.655 ± 0.008 ^(1,3)
Pb (%)	0.493	0.048	9.7	75.3	0.516	0.047	9.1	78.8	0.565	0.025	4.4	86.3	(74) ⁽²⁾
Th (μg/g)	3.7	0.5	13.5	50.0	3.9	0.1	2.6	52.7	7.7	1.3	16.9	104.1	5.5 ± 0.1 ⁽³⁾
U (μg/g)	3.7	0.1	2.7	67.3	3.7	0.1	2.7	67.3	4.8	0.3	6.3	87.3	

¹⁾AAS (Atomic absorption spectrometry) method, ²⁾NAA (Neutron activation analysis) method, ³⁾Mean and SD of five measurements, ⁴⁾IDMS (Isotope dilution thermal ionization spectrometry) method, ⁵⁾SPECTR (Spectrophotometry) method, ⁶⁾DCPAES (DC plasma atomic emission spectrometry) method, () : Non-certified values.

Table 3. Elemental concentrations for SRM 1648 by using different digestion solutions and AAS.

Element	Determined value (this study)												NIST certified values and/or non-certified values (a)
	HNO ₃			HNO ₃ + H ₂ O ₂ (4:1)			5.55% HNO ₃ + 16.75% HCl						
	Mean (c)	SD ^a	CV (%)	c/a (%)	Mean (c)	SD ^a	CV (%)	c/a (%)	Mean (c)	SD ^a	CV (%)	c/a (%)	
Na (%)	0.172	0.012	7.0	40.5	0.178	0.012	6.7	41.9	0.213	0.008	3.8	50.1	0.425 ± 0.002
Mn (μg/g)	619	30	4.8	78.8	594	22	3.7	75.6	708	80	11.3	90.1	786 ± 17
Cu (μg/g)	495	17	3.4	81.3	500	28	5.6	82.1	553	35	6.3	90.8	609 ± 27
Zn (μg/g)	0.407	0.019	4.7	85.5	0.429	0.028	6.5	90.1	0.460	0.031	6.7	96.6	0.476 ± 0.014
Pb (%)	0.543	0.023	4.2	82.9	0.558	0.034	6.1	85.2	0.611	0.062	10.1	93.3	0.655 ± 0.008

^{a)}Mean and SD of five measurements.

(36.54%), K (43.00%)과 혼합 추출산(2)의 회수율인 Na(49.45), Al(32.00%), K(47.09%)와 함께 모두 낮게 나타났다. Na, Al 등의 암석기원 원소들은 SiO_2 를 다량 포함하고 있으며 일반적인 산 분해로는 어려운 것으로 알려져 있다.

As와 Se의 경우, 혼합 추출산(1)과(2)를 이용한 회수율은 100%에 근접한 회수율을 보였으나, 혼합 추출산(3)의 회수율은 120%를 초과하였다. 따라서 As와 Se에 대하여는 혼합 추출산(3)은 적합하지 않은 것으로 평가되었다. 이러한 과대평가에 대한 적합한 해석은 As에 대하여 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 로부터의 다원자 간섭 때문이라고 할 수 있다(Wang *et al.*, 1999). 따라서, 대기 입자상물질 중 주요 지표원소인 As와 V 분석에서는 혼합 추출산(1)과(2)에 의한 분석값들의 차이는 적었지만 혼합 추출산(3)에 의한 값들이 높게 나타나는 결과를 보이고 있다. 따라서 ICP-MS의 이온 추출과정 동안 형성되는 산-유도 background ion들 때문에 간섭이 많은 원소들의 측정감도, 특히 $^{75}\text{As}^+$ (100%)와 $^{51}\text{V}^+$ (99.7%)를 현저하게 떨어뜨린다는 것을 확인할 수 있었다. 여러 연구의 결과에 의하면 시약이나 시료들에 의하여 도입되는 염화물들이 $^{75}\text{As}^+$ 와 $^{51}\text{V}^+$ 의 검출을 심각하게 억제할 수 있는 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$ 와 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 의 형성을 일으켜서 $^{75}\text{As}^+$ 와 $^{51}\text{V}^+$ 의 검출을 방해할 수 있다는 것이 밝혀졌다(Wang *et al.*, 1999).

Cr의 경우, 혼합 추출산(1)(2)(3) 모두에서 40% 미만의 낮은 회수율을 나타내어 세 가지 혼합 추출산 모두가 적합하지 않은 것으로 판단된다. 중금속 추출에 일반적으로 사용되는 HNO_3 또는 $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ 은 Cr을 포함하는 규산염들을 완전하게 분해할 수 없다고 보고되고 있으며, 따라서 본 연구에서도 측정된 Cr의 회수율이 낮게 나타난 것으로 판단된다. 본 연구에서 사용된 quadrupole ICP-MS법은 argon gas, filter media, 혼합 추출산으로부터 유도되는 background 이온들에 의한 간섭 문제들이 Cr 측정에서 부가적인 간섭을 발생시킬 수 있다. $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$ 이온들은 $^{52}\text{Cr}^+$ 동위원소의 측정을 방해하고, $^{53}\text{Cr}^+$ 과 $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 사이에서도 간섭이 있는 것으로 명확하게 보고되고 있어 상기 결과를 입증하고 있다(Wang *et al.*, 1999; Kawaguchi *et al.*, 1987).

Co와 Ba, Th, U의 경우, 혼합 추출산(1)과(2)에 대

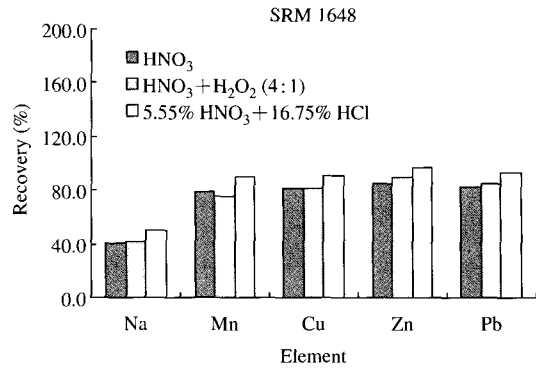


Fig. 2. Results of percent recovery determined by AAS for urban particulate matter (SRM 1648).

하여 70% 미만의 회수율을 보였으나, 혼합 추출산(3)에 대하여 각각 83.10, 90.39, 103.61, 87.59%의 회수율을 보였다. 따라서 대기 입자상물질 중 Co와 Ba, Th, U의 측정에서는 혼합 추출산(3)이 가장 적합한 것으로 평가되었다. Th와 U는 정량범위가 다른 원소들에 비해 훨씬 낮기 때문에 상대적으로 회수율이 낮은 것으로 판단된다.

Sb의 경우, 혼합 추출산(1)과(2)에 대하여 30% 이내의 낮은 회수율을 보였으나, 혼합 추출산(3)에서 99.64%의 회수율을 보여 가장 적합한 혼합 추출산으로 평가되었다.

Ag의 경우, 혼합 추출산(2)와(3)에서 회수율이 120%를 초과하였고, 혼합 추출산(1)이 가장 적합한 것으로 평가되었다.

그림 2에는 혼합 추출산(1), (2), (3)을 각각 이용하여 AAS에 의해 측정된 SRM 1648의 회수율을 각 원소별로 비교하여 나타내었다. SRM 1648에 대하여 AAS에 의해 측정된 회수율은 Na(40.5~50.2), Mn(78.8~90.4), Cu(81.3~90.8), Zn(85.5~96.7), Pb(83.0~93.3) 모두에서 혼합 추출산(3)에서 가장 높게 나타나 ICP-MS에 의한 결과와 같이 혼합 추출산(3)이 이들 원소에 대하여 우수한 것으로 평가되었다.

4. 결 론

본 연구에서 밀폐형 마이크로웨이브 산 분해법과 ICP-MS법을 이용하여 대기 입자상물질에 대한 인

중 표준물질 (SRM 1648)을 이용하여 측정결과에 대한 정확도 정밀도 평가를 실시하였고, 각 금속성분에 대한 혼합 추출산의 비교 평가 및 신뢰성 검토를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

현재 국내에서 대기 입자상물질을 분석하기 위해 사용되는 산은 대부분 HNO_3 과 HCl 의 혼합산이지만, 본 연구에서는 혼합 추출산(1), (2), (3)을 사용하여 SRM 1648의 금속성분을 정량하였고, 측정값의 신뢰성을 평가하기 위한 정밀도와 정확도는 각각 반복 측정실험에 의한 변동계수와 회수율에 의해서 확인되었다.

Cr 측정에서는 SRM 1648의 세 가지 혼합 추출산(1), (2), (3)에 의한 회수율이 모두 40% 미만으로 나타나 대기 입자상물질 중의 Cr 함량이 낮게 평가되는 문제점을 나타내었다. 상기 결과들에서 나타났듯이 ICP-MS 분석과정 중 다양하고 복잡한 방해 화학종의 형성 때문에 Cr은 분해되기 어려운 원소로 평가된다. 따라서 상기 혼합 추출산 이외에 완전 분해를 극복하기 위해 HF 첨가가 고려되어야 할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 자연상태의 양(9.6%)이 적어 검출한계에 문제점이 있었으나, $^{53}\text{Cr}^+$ 을 측정함으로써 입자들과 filter matrix로부터 발생한 carbon에 의해 형성되는 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 의 간섭을 극복할 수 있었다. $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 에 의한 간섭을 제외한 다원자 이온으로부터의 간섭은 크게 두드러지지 않았다.

Na, Al, K의 경우, 세 가지 혼합 추출산(1), (2), (3)은 70% 미만의 회수율을 보여 분해과정 또는 측정에 문제가 있는 원소로 평가되었다.

As의 경우, 혼합 추출산(3)에서 회수율이 120%를 초과하여 염화물에 의한 영향으로 분석결과의 정확성이 떨어지는 것으로 평가되었다. 따라서 산화제로서 HNO_3 과 H_2O_2 를 이용함으로써 As에 대한 다원자 간섭의 형성이 제한되어 기기 감도를 상당히 개선할 수 있음을 확인할 수 있었다. Quadrupole ICP-MS 분석에서 blank의 대부분은 분광학적인 간섭에 의해 영향을 받으며, 염소가 포함된 혼합 추출산이 사용된다면 검출한계는 심각하게 나빠진다. 따라서, 대기 입자상물질 중 염화물에 의한 영향을 받는 것으로 평가되는 Cr, As, V 등의 원소를 분석할 경우에 기존의 혼합 추출산(3)을 선택하는 것은 분석결과의 신뢰도에 문제점을 가지고 있는 것으로 판단된다. Wang *et al.* (1999)은 대부분의 다원자 간섭은 더 높은 mass-

to-charge 분해능에 의해 해결될 수 있다고 보고하고 있다.

Co와 Sb, Th, U의 경우, 혼합 추출산(3)이 적절한 혼합 추출산으로 평가되었다.

본 연구의 결과를 종합해 볼 때 밀폐형 마이크로웨이브 산 분해법과 ICP-MS법은 대기 입자상물질 중 미량 유해 중금속성분을 정량하기 위한 우수한 방법으로 평가되었다. 그러나, 분해산의 종류와 분해 방법에 따라 각 금속성분의 회수율이 다르게 나타났으며, 일부 원소는 분석상 큰 오차가 발생하는 것으로 파악되었다. 따라서, 특정 금속원소를 정확하게 분석하기 위해서는 각 금속성분에 적합한 혼합 추출산을 면밀하게 검토하고 선택하여야 할 것이다.

참 고 문 헌

- 김기현, 이강웅, 김조천, 서영화, 이종해, 허귀석(1999) 대기오염측정에 대한 정도 관리의 필요성, 한국대기환경학회지, 15(1), 63-69.
- 대기환경연구회(1996) 환경 분석을 위한 대기환경시험법, 동화기술, 13 pp.
- 일본환경청(1997) 유해 대기오염물질 측정방법 매뉴얼, 일본환경청 대기보전국, 140 pp.
- 정용삼, 문종화, 정영주, 박광원, 이길용, 윤윤열, 심상권, 조정행, 한명섭, 이종해(1999) INAA, ICP, AAS를 이용한 대기먼지 (PM10)의 다원소분석, 한국대기환경학회지, 15(4), 495-503.
- Becker S.J. and H. Dietze (2000) Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis, *International Journal of Mass Spectrometry*, 197, 1-35.
- Bhandari S.A. and D. Amarasiriwardena (2000) Closed-vessel microwave acid digestion of commercial maple syrup for the determination of lead and seven other trace elements by ICP-MS, *Microchemical Journal*, 64, 73-84.
- Curdova E. and L. Vavruskova (2004) ICP-MS determination of heavy metals in submerged cultures of wood-rotting fungi, *Talanta*, 62(3), 483-487.
- Kawaguchi H., T. Tanaka, T. Nakamura, M. Morishita, and A. Mizuike (1987) Matrix Effects in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Analytical Sciences*, 3(4), 305-308.
- Rodushkin I., T. Ruth, and A. Huhtasaari (1999) Comparison of two digestion method for elemental determina-

- tion in plant material by ICPS techniques, *Analytica Chimica Acta*, 378, 191-200.
- Saitoh K., K. Sera, T. Gotoh, and M. Nakamura (2002) Comparison of elemental quantity by PIXE and ICP-MS and/or ICP-AES for NIST standards, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B* 189, 86-93.
- US EPA (2003) The Particle Pollution Report, Current Understanding of Air Quality and Emissions through 2003, EPA 454-04-002
- US 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.
- Wang C.F., C.J. Chin, S.K. Luo, and L.C. Men (1999) Determination of chromium in airborne particulate matter by high resolution and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 389, 257-266.
- Wang C.F., C.Y. Chang, C.J. Chin, and L.C. Men (1999) Determination of arsenic and vanadium in airborne related reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 392, 299-306.