

AAS와 ICP/MS를 이용한 수은(Hg) 분석 특성

The comparison of analytical methods for trace mercury in water sample using vapor generation atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry

임희아, 정관조, 정의선, 김현희, 이경우, 박 현, 한선희

서울시 상수도연구원

1. 서 론

수은은 환경에 존재하는 가장 위험한 오염물질 중의 하나로 화학적인 존재 형태에 따라 다양한 독성을 가지며 인체와 환경에 미치는 영향도 수은의 화학적인 형태에 따라 매우 다르다. 일반적으로 유기수은은 무기수은에 비해 강한 독성을 나타내며, 특히 메틸수은과 같은 유기수은은 언어장애, 수족마비 등 심각한 중추신경장애를 유발하는 것으로 보고되고 있다. 지표수와 지하수 중의 수은은 $\mu\text{g/L}$ 이하의 낮은 농도로 존재하나 인체에 미치는 강한 독성으로 세계보건기구(WHO)에서는 수은의 수질기준을 0.001 mg/L 이하로 매우 엄격하게 규제하고 있다. 그러므로 음용수를 비롯한 물속의 수은을 효과적으로 관리하기 위해서는 짧은 시간 내에 낮은 농도의 수은을 정확하게 분석할 수 있는 분석방법이 필요하다.

수은 분석방법으로는 염화주석(SnCl_2)용액을 이용한 원자흡수분광법(cold vapor atomic absorption spectrometry, CVAAS)과 원자형광분광법(cold vapor atomic fluorescence spectrometry, CVAFS), 유도결합플라스마원자방출분광법(hydride vapor generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, HVG-ICP/AES) 및 유도결합플라스마질량분석법(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP/MS) 등이 주로 널리 사용하고 있다. CVAAS, CVAFS 및 HVG-ICP/AES를 이용한 수은 분석의 경우, 분석 감도는 매우 우수한 것으로 알려져 있으나 환원제(10% w/v SnCl_2 in 20% v/v HCl, 0.3% w/v NaBH_4 in 0.5% w/v NaOH)나 산(5M HCl)을 제조해야 하며 특히 환원제의 경우, 매 시험마다 제조해야 하므로 분석에 필요한 준비시간이 길고 많은 시약이 필요로 한다. 그러나 ICP/MS는 비교적 고가의 장비이나 수은 분석의 경우, 별도의 환원제와 산이 필요 없고 분석이 짧은 시간에 이루어지며 분석 감도가 우수하여 최근 수은을 연구하는 여러 연구자들에 의해 폐수, 하수, 생물, 환경 등 다양한 시료의 분석에 자주 이용되는 유용한 방법으로 보고되고 있다.

따라서 본 연구에서는 원자흡수분광법과 유도결합플라스마질량분석법을 비교, 검토하여 지표수나 음용수와 같이 미량의 수은이 포함된 시료에 유용하게 사용할 수 있는 효과적인 수은분석방법을 찾고자 실시하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험기구

실험에 사용한 원자형광분광계는 환원증기장치로 VGA-77이 장착된 varian사의 spectra AA 280FS를 사용하였고, ICP/MS는 Perkin-Elmer사의 SCIEX ELAN DRC II를 사용하였다.

Table 1, 2에 수은 분석을 위한 AAS와 ICP/MS의 분석조건을 나타내었다. AAS를 이용한 수은 분석의 경우, 253.7 nm 수은 파장을 선택하였으며 delay time은 60초로 분석하였다. ICP/MS의 경우, 아르곤(Ar) 기체의 유속은 plasma gas 16.0 L/min, auxiliary gas 1.2 L/min, nebulizer gas 1.01 L/min을 사용하였으며, lens voltage는 5.75 V, RPq(reaction parameter Q)는 0.45 N/A로 조절하여 사용하였다. 시료 도입장치는 cyclonic spray chamber와 meinhard type nebulizer를 사용하였으며, autosampler는 PerkinElmer AS/90을 사용하였다.

Table 1. Operating conditions of AAS

Lamp Current (mA)	4
Slit Width (nm)	0.5
Wave Length (nm)	253.7
Measurement Time (s)	5
Delay Time (s)	60
Burner Height (mm)	5.8

Table 2. Operating conditions of ICP/MS

Nebulizer Ar Gas Flow (L/min)	1.01
Auxiliary Ar Gas Flow (L/min)	1.2
Plasma Ar Gas Flow (L/min)	16.0
Lens Voltage (V)	5.75
Dwell Time (ms)	100
RPq (N/A)	0.45

2.2 시 약

질산(UP-10N, 65%)과 염산(UP-10H, 30%)은 Eco-research사의 시약을, 환원제인 염화주석과 수소화붕소나트륨은 각각 aldrich사와 sigma-aldrich 사의 순도 98% 시약을 사용하였다. 수소화붕소나트륨을 용해시킨 수산화나트륨은 일본의 yakuki사 GR급 시약을, 수은 표준원액은 SPEX사의 1000 mg/L을 구매하여 사용하였다.

2.3 환원증기발생

환원증기법은 시료 속에 존재하는 미량의 수은이온을 환원반응에 의해 원자상태의 수은증기로 환원시킨 후 원자흡광분광계로 측정하는 방법이다. 환원제는 수소화붕소나트륨용액과 염화주석용액을 사용하였다. 최적의 환원조건을 알아보기 위해 수소화붕소나트륨을 0.5% 수산화나트륨용액에 용해시켜 조제하였고 이때 수소화붕소나트륨용액의 농도는 각각 0.2%, 0.3% w/v로 조제하여 실험하였다. 염화주석용액은 20 mL 진한 염산용액에 10 g의 염화주석을 용해시킨 후 탈이온수에 첨가하여 100 mL 조제하였다. 산화제는 다른 원소에 의한 방해 작용을 최소화하기 위해 5 N HCl 농도로 조제하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 검정곡선의 직선성, 결과 값의 재현성 및 최소검출한계

검정곡선 작성을 위한 수은 표준용액 조제는 용량플라스크에 질산과 염산을 각각 3 mL씩 첨가한 탈이온수에 수은 표준원액을 첨가하여 0.8, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 $\mu\text{g/L}$ 표준용액을 조제하였다. 환원제인 수소화붕소나트륨용액의 농도 0.2%, 0.3% w/v에 따른 각각의 검정곡선은 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었고, 염화주석용액을 사용한 검정곡선은 Fig. 3에 나타내었다. 환원제와 산화제를 사용하지 않은 ICP/MS를 이용한 수은 검정곡선은 Fig. 4에 나타내었다.

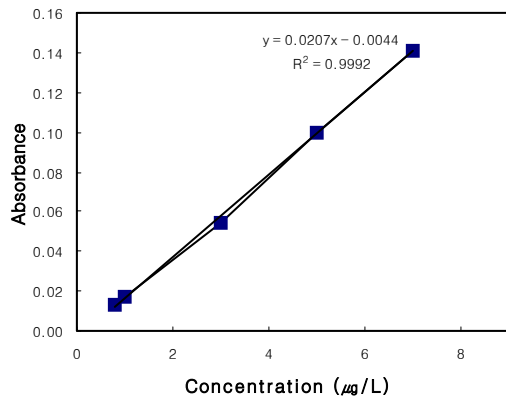


Fig. 1. Calibration curve of mercury using 0.2% NaBH_4

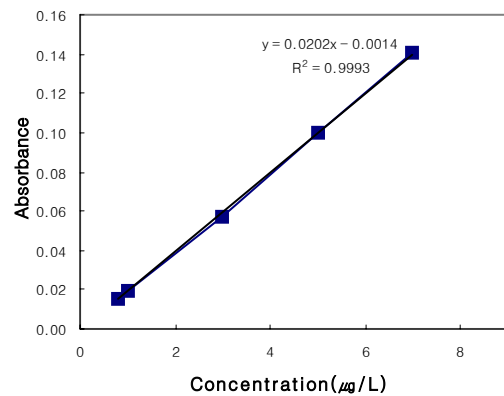


Fig. 2. Calibration curve of mercury using 0.3% NaBH_4

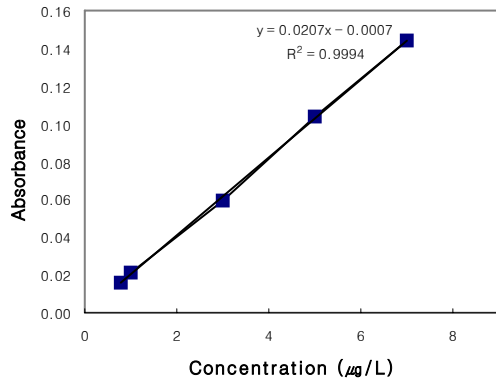


Fig. 3. Calibration curve of mercury using 10% SnCl₂

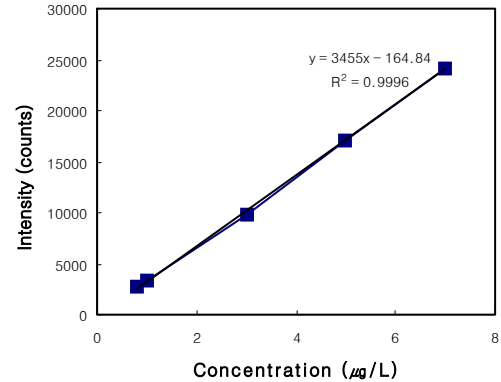


Fig. 4. Calibration curve of mercury using ICP/MS

검정곡선의 직선성을 평가하기 위한 상관계수(r^2)는 Fig.1~4와 같이, 유도결합플라즈마질량분석법, 원자흡수분광법 모두 $r^2=0.999$ 이상의 우수한 직선성을 나타냈으며, Fig. 4와 같이 유도결합플라즈마 질량분석법이 $r^2=0.9996$ 으로 환원제를 사용한 원자흡수분광법보다 다소 우수한 상관계수를 나타남을 확인하였다. 또한 검출한계는 Table 3에 나타낸 바와 같이 ICP/MS가 0.02 µg/L, 정확도(RSD)는 0.63%로 매우 우수하게 나타남을 확인하였다.

Table 3. Analytical characteristics of methods for the determination of mercury by AAS, ICP/MS (n=10, 1.0 µg/L)

	MDL (µg/L ⁻¹ , Hg)	Precision(RSD%)
0.20% NaBH ₄	0.06	1.92
0.30% NaBH ₄	0.03	1.05
10% SnCl ₂	0.02	0.80
ICP/MS	0.02	0.63

4. 결 론

수은은 독성이 강한 물질로 지표수와 음용수에 있어 수은을 효과적으로 관리하기 위해서는 짧은 시간 내에 낮은 농도의 수은을 정확하게 분석할 수 있는 분석방법이 필요하다. 본 연구 결과, 원자흡수분광법과 유도결합플라즈마질량분석법은 모두 우수한 재현성과 검출한계를 나타냈으며, 특히 유도결합플라즈마질량분석법 별도의 산과 환원제를 사용하지 않고 간단하고 편리하게 수은을 분석할 수 있을 뿐만 아니라 원자흡수분광법보다 다소 우수한 분석 감도를 나타냄을 확인하였다.

5. 참고문헌

- 1) 서정기, 조경행, 박창준, '원자분광분석', 38~78, 157~175, 한국표준과학연구원 (2002)
- 2) 신형선, 최만식, 김강진, 한국분석과학회지, Vol. 17(4), 273~278 (1999)
- 3) 김석원, 김덕목, 한국위생학회지, Vol. 6(2) 109~121 (1991)
- 4) Method 1620 : Elements by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry and Atomic Absorption Spectrometry, U.S. Environmental Protection Agency (1989)
- 5) Method 200.8 : Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Revision 5.5, U.S. Environmental Protection Agency