

흡수분광법과 ICP/MS를 이용한 인(P) 분석법에 관한 연구

Comparison of Analytical Methods on phosphorus in the river

정의선 · 정관조 · 박현 · 한선희
서울시 상수도연구원

1. 서론

하천이나 호소에 존재하는 인(Phosphorus, P)은 자체독성 보다는 영양염류의 형태로 부영양화를 유발시켜 수질을 악화시킨다. 물속의 영양염류의 증가는 강수기 전후, 기상 등의 외부요인과 결합하여 규조류의 이상증식으로 인한 정수처리 공정에서의 장애발생이나 남조류 증식에 따른 수돗물의 맛·냄새 문제를 유발한다. 특히 2~4월의 봄철갈수기를 중심으로 조류의 개체수 증가에 따른 원수수질 악화 사례가 잦은 빈도로 관찰되고 있다.

현재 한강수계 상수원 주변에 위치한 각종 위락시설과 주거시설로부터 흘러나오는 배출수는 이러한 수질악화 유발 가능성을 내포하고 있어, 수계의 원활한 수질관리와 급격한 환경변화에 따른 대책마련 시 $\mu\text{g/L}$ 수준의 저 농도까지 인을 정확하고 빠르게 분석할 수 있는 분석방법의 정립이 요구된다.

하천이나 호소에서 수질기준에 대한 각국의 현황을 살펴보면 미국의 경우 상수원보호, 수생생태계보호 측면에서, 일본의 경우 생활환경 보전과 사람의 건강보호에 관한 항목으로, 국내의 경우 환경정책 기본법 내에 생활환경 보전과 사람의 건강보호에 관해 기준을 설정하고 있다.

인에 대한 분석방법으로는 폴라로그래피법(Polarography), 킬레이트적정법(Compleximetric titration), 원자흡수분광법(Atomic absorption spectrometry, AAS), 유도결합플라즈마원자방출분광법(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)과 비색법(Colorimetry) 등이 있다.

이 중 현재 수질오염공정시험방법에서 적용되는 분석방법은 전처리 방법으로 아스코르빈산환원법(Ascorbic acid)을 이용하여 인을 분석하는 비색법이다.

그러나 이 분석방법은 시료 전처리에 많은 시간이 소요될 뿐만 아니라 분석방법이 복잡하며 $\mu\text{g/L}$ 수준의 저 농도에서는 정량이 불가능하다. 또한 분석범위(Analysis range)가 좁기 때문에 mg/L 이상의 시료 분석 시에는 희석단계를 거쳐야 하는 문제점이 있다.

ICP-AES를 이용한 인 분석방법은 비색법에 비해 분석시간이 짧고 시료전처리가 간편하나 인 분석 시 대기중 산소가 방출선의 흡수간섭을 일으켜 $\mu\text{g/L}$ 수준의 저 농도 분석에 적합하지 않다.

따라서 본 연구에서는 Figure 1.에 나타난 바와 같이 서울시 6개 한강취수원수(Intake source water)와 취수원수 수질에 영향을 미치는 6개 지류천수(Tributary water)를 대상으로 기존의 비색이나 방출과장을 이용한 인 분석방법과 달리 질량위치(m/z)로 검출하는 유도결합플라즈마질량분석기(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)를 이용한 인 분석방법을 비교하였다.

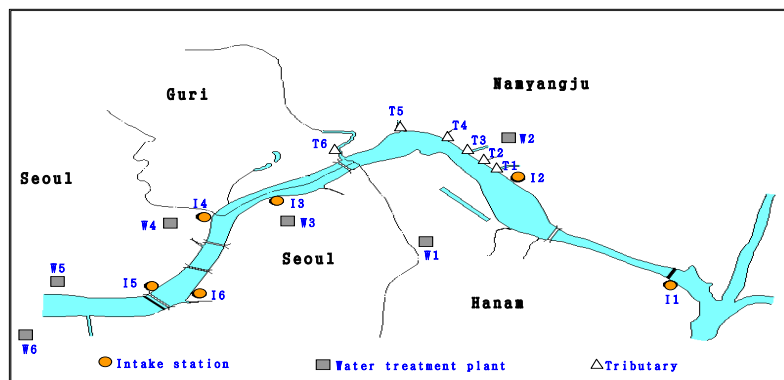


Fig. 1. Geographical location of sampling sites

2. 실험재료 및 방법

I. 시약

분석에 사용된 질산(HNO_3)은 Eco Re.(UP-50, Korea)사 Class8을 사용하였으며, 모든 초자기구는 10% 질산에 하루 정도 담근 후 탈이온수(Elga, UK)로 3회 행구어 자연건조 후 사용하였다.

비색법에 의한 분석에 사용된 시약은 과황산칼륨($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1.05091.0250, Merck), 폴리브덴산암모늄($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, A-7302, Sigma), 주석산안티모닐칼륨($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 37215-1501, Junsei chemical co.) 및 아스코르빈산($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, A-0278, Sigma)이다. 표준원액은 인산칼륨(KH_2PO_4 , P-5379, Sigma)을 탈이온수에 희석·조제하여 사용하였다. 전처리용액은 과황산칼륨용액(4%)은 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 20 g을 정밀히 달아 500 mL 부피플라스크에 옮긴 후 표시선까지 탈이온수로 채워 조제하였으며, 발색시약은 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 12 g과 $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 0.48 g을 정밀히 달아 1 L 부피플라스크에 옮기고 여기에 황산(H_2SO_4 , 2+1) 240 mL를 가한 후 표시선까지 탈이온수로 채워 조제한 용액과 아스코르빈산 1.44 g을 정밀히 달아 20 mL 부피플라스크에 옮긴 후 표시선까지 탈이온수로 채워 조제한 용액을 혼합하여 조제하였다.

ICP-MS를 이용한 분석에 사용된 표준원액은 Spex(Certiprep, USA)사에서 판매하는 1000 mg/L 농도의 인 표준원액을 사용하였다.

II. 기기분석조건

비색법에 의한 분석은 수질오염공정시험방법을 기준으로 하고 일본 상수시험방법 및 Standard method(AWWA, America)를 참고하였다.

분석기기는 Hewlett-Packard 사의 HP8453 UV/Vis 분광광도기로 광원은 중수소 아크램프(Deuterium arc lamp)와 텅스텐-할로젠 램프(Tungsten-Halogen lamp)로 구성되어있다. Integration time은 0.5 s를 선택하였으며 검출기는 광전자증배관(Photoelectron multiplier tube)을 갖추었고 전처리된 시료를 10 mm 흡수셀에 취한 후 최대 흡수파장인 880 nm에서 측정하였다.

ICP-MS(PerkinElmer-SCIEX ELAN DRC II, Canada)를 이용한 분석은EPA method와 Standard method를 참고하였으며 질량위치 30.99(abundance 100%)를 선택하였다. 토치(torch) 위치 조절 높(knob)을 사용하여 토치와 콘(cone) 사이를 최적화했다. 인 분석에 사용한 아르곤(Ar) 기체의 유속은 분무기체(nebulizer gas) 1.0 L/min, 보조기체(auxiliary gas) 1.25 L/min, 플라즈마기체(plasma gas) 15.0 L/min을 사용하였으며, lens voltage는 9.75 V, RPq(reaction parameter Q)는 0.45 N/A를 사용하였다. 시료 도입장치로는 Meinhard® Type A Nebulizer와 Cyclonic Spray Chamber를 사용하여 인 분석의 최적조건을 설정하였다.

채취한 시료는 분석 시까지 4°C에서 냉장보관 하였으며 모든 시료는 총량 분석이므로 전처리를 수행하기 전에 충분히 교반시켜 균일한 농도를 유지하도록 하였다.

비색법에 의한 분석의 경우 Figure 2에 나타난 바와 같이 충분히 교반시킨 시료 50 mL에 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 용액 10 mL를 주입하고 고압증기 멸균기(Autoclave)에서 120°C로 30분간 가열분해 시킨 후 실온이 될 때까지 방냉하였다. 여기서 상등액 25 mL를 취하고 발색시약 2 mL를 주입하여 20~40°C에서 15분간 정치한 후 액의 일부를 10 mm 흡수셀에 옮겨 880 nm에서 흡광도를 측정하였다.

ICP-MS를 이용한 분석은 시료 35 mL에 질산 3 mL를 주입하여 전처리한 경우(Direct analysis, dir)와 유기물분해 전처리 장비인 Microwave digester(Ethos touch controller, Milestone)로 전처리한 경우(Microwave digestion analysis, mic)의 결과값을 비색법에 의한 결과값과 비교하였다. Microwave digester에 의한 전처리는 무기물시료의 전처리 방법에 따라 10분 동안 160°C, 700 W 조건으로 1단계 처리 후 10분 동안 165°C, 700 W조건으로 2단계 분해과정을 거쳤다.

한편 ICP-MS에 의한 분석의 경우 $\mu\text{g/L}$ 이하 농도범위에서의 정량가능여부를 판단하기 위해 P^+ 와 P^{O^+} 의 검정곡선의 상관계수와 정량한계를 비교하였다.

비색법에 의한 분석의 경우 105~110°C에서 잘 건조된 인산칼륨(KH_2PO_4) 0.4394 g을 저울로 정밀히 달아 1 L 부피플라스크에 옮긴 후 탈이온수로 표시선까지 채워 100 mg/L의 표준원액을 조제하였으며, 분석 시 마다 탈이온수에 단계별로 희석하여 사용하였다.

ICP-MS를 이용한 분석의 경우 Spex(Certiprep, USA)사에서 판매하는 1000 mg/L 표준원액을 분석 시 마다 탈이온수에 단계별로 희석하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

채수한 시료에 대해 비색법으로 인을 분석한 결과 14~1263 $\mu\text{g/L}$ 농도 범위로 나타났다.

T1은 60~441 $\mu\text{g/L}$ (평균 285 $\mu\text{g/L}$), T2는 313~633 $\mu\text{g/L}$ (평균 443 $\mu\text{g/L}$), T3는 36~994 $\mu\text{g/L}$ (평균 373 $\mu\text{g/L}$), T4는 246~338 $\mu\text{g/L}$ (평균 287 $\mu\text{g/L}$), T5는 156~303 $\mu\text{g/L}$ (평균 230 $\mu\text{g/L}$)의 범위로 나타났으며 T6는 312~1263 $\mu\text{g/L}$ (평균 714 $\mu\text{g/L}$)의 범위로 6개 지류천 중 가장 높은 오염도를 나타냈다. 또한 6개 정수사업소의 취수원수는 14~97 $\mu\text{g/L}$ (평균 39 $\mu\text{g/L}$)로 나타났으며 I4~I6 지점이 상대적으로 높게 나타났다.

이러한 원인은 지류천을 통한 유역으로부터의 오염물질 유입이 I1~I3 지점에는 영향을 미치지 않거나 경미하지만 I4~I6 지점은 상대적으로 오염도가 높은 T6의 영향을 받고 있는 것으로 나타났다.

I. PO^+ 분석에 대한 산소주입량의 최적화

일반적으로 ICP-MS를 이용한 분석에 있어서 널리 알려진 간섭요인은 활성화된 원자 상호간 결합에 의한 목적물질 검출영역의 간섭이다. 이러한 간섭에는 주입되는 아르곤 가스, 시료속에 존재하는 임의 원소 및 대기 중의 원소 등이 주로 관여하며 심지어 시료가 주입되는 과정에서 기기 부품을 구성하는 성분원소도 배제할 수 없다. 한편 ICP-MS를 이용한 분석은 이온화 퍼텐셜이 높은 원소의 분석에 대해서도 낮은 감도특성을 나타내기 때문에 이러한 원소의 분석에 한계성을 지니고 있다. 예컨대 ICP-MS를 이용하여 인과 황 등의 높은 이온화 퍼텐셜을 갖는 원소를 분석할 경우 다른 원소분석과 달리 검출한계가 상대적으로 높다.

본 연구에 사용된 ICP-MS는 플라즈마에 의한 원소 활성화 이후 이러한 원자간 결합을 배제하는 DRC(Dynamic Reaction Cell) system이 갖추어진 기기로서 이 system은 ICP-MS로 분석하기 어려운, 즉 이온화 퍼텐셜이 높은 원소의 분석 시 산소 등 cell gas의 임의주입으로 목적물질과의 결합을 유도함으로써 본래 위치가 아닌 곳으로 질량위치를 이동시켜 간섭물질의 영향을 배제하는 역할도 수행한다. 이러한 효과는 더 낮은 농도의 검출이 가능하도록 하며, 본 연구에서는 인과의 결합특성과 질량위치 이동 후 간섭물질의 영향 배제 등을 고려하여 산소기체를 cell gas로 선택하였다.

주입된 cell gas는 시료에 존재하는 P와 함께 고온의 플라즈마상태에서 PO^+ 화합물을 형성하며 이로써 질량위치는 31에서 원자 상호간 결합에 의한 간섭을 배제할 수 있는 47로 이동하게 된다.

이때 가장 우선적으로 결정되어야 하는 것은 P와의 결합을 위해 주입되는 cell gas(O_2)의 최적 주입량으로 적거나 많게 되면 최대 결합특성을 얻을 수 없거나 결합이 오히려 억제되어 낮은 감도를 나타내게 된다.

본 연구에서 선택된 산소기체주입량의 최적조건은 산소기체를 연속적으로 달리하면서 그에 따른 감도(Intensity)를 확인하는 방법으로 결정하였으며, Figure 2에 나타나 있는 것과 같이 최대 감도는 주입량이 0.2 mL/min 일 때임을 알 수 있었다.

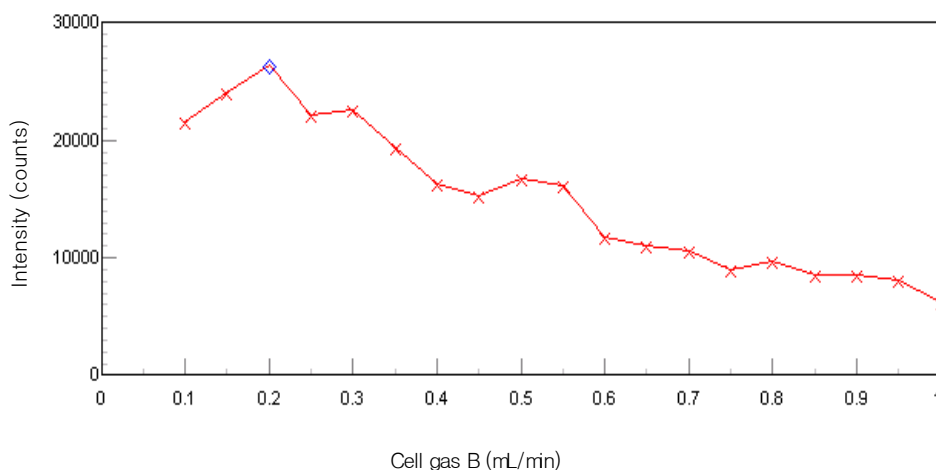


Fig. 2. Cell gas(O_2) optimization for PO^+ analysis

II. 검정곡선 작성 및 회수율 측정

비색법에 의한 분석시 사용되는 표준물질은 분석할 때마다 제조해야하는 번거로움이 있으며 적절히 용해시키지 않으면 ICP-MS에 의한 분석시 플라즈마에 영향을 주어 분석값의 편차를 확대시킬 가능성이 크다.

따라서 이러한 번거로움을 해소하고 분석값에 대한 신뢰도를 높이기 위하여 시판되는 용액상태의 표준물질에 대한 검정곡선 작성 및 상관계수의 확인으로 적용가능성을 검토하였다.

또한 저 농도 범위에서 정량가능여부를 확인하기 위해 기저 농도의 표준용액을 조제하여 S/N(signal/noise intensity)값과 표준편차 및 t 분포표의 신뢰수준을 토대로 각각의 정량한계를 결정하였다.

검정곡선 작성용 표준용액은 시판되는 1000 mg/L 표준원액을 단계별로 탈이온수에 희석하여 조제하였으며 ICP-MS에 주입하여 PO^+ 와 P^+ 에 대해 각각 측정하였다. Figure 3에 각각의 검정곡선을 나타내었다.

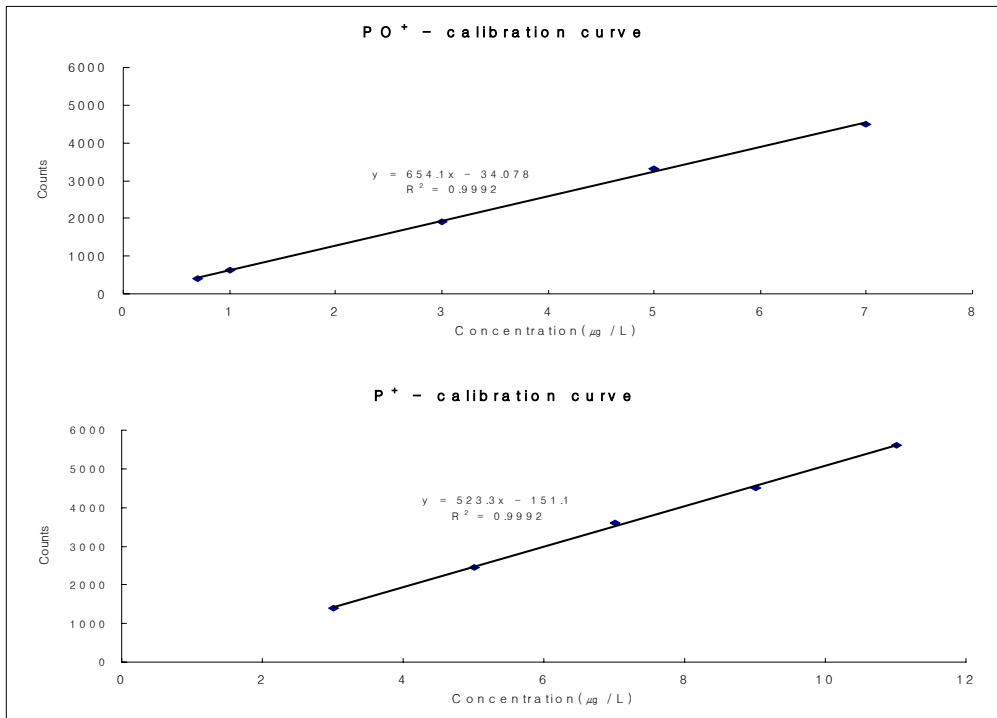


Fig. 3. PO^+ & P^+ calibration curve by ICP-MS for phosphorus standard solution

Figure 3에 나타난 바와 같이 검정곡선의 상관계수(r^2)는 PO^+ 와 P^+ 에 대해 모두 0.999이상으로 우수한 직선성을 나타냈으며 이때 정량한계는 PO^+ 에 대해 $0.5 \mu\text{g/L}$ ($0.7 \mu\text{g/L}$ 에 대해 RSD 1.92%), P^+ 에 대해 $1.0 \mu\text{g/L}$ ($3.0 \mu\text{g/L}$ 에 대해 RSD 2.43%)로 나타나 PO^+ 로 분석할 경우 상관계수와 정량한계가 모두 우수한 것을 확인하였다.

회수율 측정은 시료를 분석하여 얻어낸 분석대상물질의 농도를 기준으로 하고, 표준원액을 단계별로 희석하여 조제한 회수율 시험용액을 측정농도에 맞게 시료에 주입한 후 다시 분석하여 주입 전 농도와 비교하는 방법으로 측정하였으며, 본 연구에서는 3, 30, 300 $\mu\text{g/L}$ 를 대상으로 각각의 회수율이 85~110%, 93~108%, 98~105%로 나타나 매질에 대한 영향이 없음을 확인할 수 있었다.

III. 분석결과

현재 하천이나 호소에 존재하는 인 분석에 대해 우리나라에서 채택하고 있는 분석방법은 $K_2S_2O_8$ 을 시료에 가하여 유기물을 가열 분해한 후 UV를 이용하여 분석하는 비색법이다.

따라서 본 연구에서는 지류천수와 취수원수를 대상으로 ICP-MS를 이용한 분석 결과값을 기준으로

하여 비색법에 의한 결과값의 오차율을 조사했다.

시판되는 인 표준원액(1000 mg/L)과 비색법에 의한 분석시 사용하는 표준원액(KH₂PO₄를 증류수에 용해시켜 만든 100 mg/L 농도의 제조용액)을 단계별로 희석하여 PO⁺와 P⁺에 대해 검정곡선을 작성한 후 세가지 전처리 방법(Direct analysis - dir, Filtration analysis - fil, Microwave digestion analysis - mic)에 의해 시료를 분석하였다.

P와 cell gas의 결합으로 생성된 PO⁺(P-PO⁺)를 ICP-MS로 분석한 결과값에 대한 비색법에 의한 분석 결과값의 오차율은 -30.8~55.8%(평균 -1.6%), P⁺(P-P⁺)를 분석한 결과값에 대한 오차율은 -47.6~92.8%(평균 -2.9%)로 나타났으며, 비색법에 사용되는 표준원액을 희석하여 PO⁺와 P⁺(KH₂PO₄-PO⁺-P⁺)를 분석한 결과값의 오차율은 -56.7~83.3%(평균 -11.5%)였다.

전체 시료에 대한 각 시료 오차율의 평가결과 Table 1.과 Fig. 4.에 나타낸 바와 같이 오차율 -15~+15% 범위이내의 분포율이 인 표준원액을 단계별로 희석하여 PO⁺를 ICP-MS로 분석한 경우는 전체 시료수 대비 78.5%로, P⁺를 분석한 경우는 71.5%로 나타났으며, KH₂PO₄를 용해시켜 만든 표준용액을 사용하여 PO⁺와 P⁺를 분석한 경우는 37.5%로 상대적으로 낮게 나타났다.

Table 1. Results of Error Rate(%error, ER)

(unit : ea)

analysis method	preparation range(%)	dir ^a	fil ^b	mic ^c	total(%)
		P-PO ⁺	ER<-15	8	4
	-15≤ER≤+15	37	39	37	113(78.5)
	15<ER	3	5	2	10(6.9)
P-P ⁺	ER<-15	10	8	10	28(19.4)
	-15≤ER≤+15	35	34	34	103(71.5)
	15<ER	3	6	4	13(9.0)
KH ₂ PO ₄ -PO ⁺ -P ⁺	ER<-15	14	5	14	33(45.8)
	-15≤E≤+15	7	13	7	27(37.5)
	15<E	3	6	3	12(16.7)

a : direct analysis

b : filtration analysis

c : microwave digestion analysis

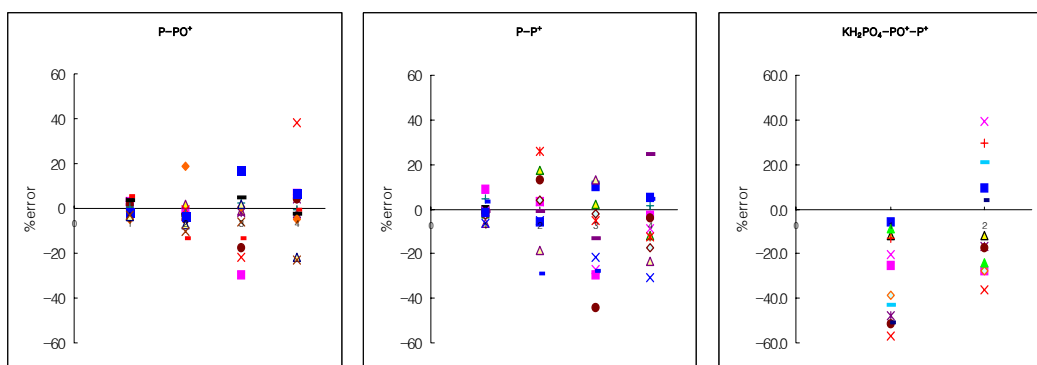


Fig. 4. Distribution of sample %error by three preparations

본 연구의 결과, ICP-MS를 이용한 분석시 반응기체로 산소를 주입하여 P⁺를 PO⁺로 전환시켜 분석할 경우 0.5 μg/L 수준의 저농도까지 분석이 가능함을 알 수 있었다. 또한 ICP-MS 분석방법은 기존의 비색법에 비해 전처리과정이 간편하고 분석시간이 짧으며 우수한 재현성과 분석감도를 나타냈으며 향후 지표수뿐만 아니라 식품, 토양 및 다양한 환경시료에서 인 분석시 μg/L 이하의 저농도로부터 mg/L 이상의 고농도까지 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 참고문헌

- 1) D. Harper, 담수의 부영양화, 신광문화사, pp.50~64 (1995).
- 2) 상수도연구소, 수질조사분석보고서, 서울시상수도연구소, pp.1~206 (2003).
- 3) T. K. Walsh, et. al., "A Review of Biological Phosphorus Technology", EPA report(1983).
- 4) 이은형, 서동일, 이광우, "r-FIA 방법을 이용한 인 자동분석장치의 개발", J. Kor. Sci. Envi. En g., Vol. 20, No. 4, pp.499~508 (1998).
- 5) H. Haraguchi, ICP-방출분광법의 기초와 응용, 자유아카데미(1993).
- 6) 김선태, 원자분광법을 이용한 시료 전처리, 자유아카데미, pp.41~63 (2004).
- 7) J. D. Allan, Stream Ecology, CHAPMAN&HALL, pp.283~303 (1995).
- 8) M. Meybeck, "Total Mineral Dissolved Transport by World Major Rivers", Hydrolog. Sci. Bul l., Vol. 21, pp.240~265 (1976).
- 9) 田淵俊雄, 高村義親, 集水域 からの 窒素・リンの 流出, 東京大學出版會, pp.11~198 (1985).
- 10) D. M. Nash, David J. Halliwell, "Tracing Phosphorus Transferred from Grazing Land to Water", Water Res., Vol. 34, No. 7, pp.1975~1985 (2000).
- 11) L. J. Hetling, N. A. Jaworski, D. J. Garretson, "Comparison of Nutrient Input Loading and Riverine Export Fluxes in Large Watersheds", Wat. Sci. Tech., Vol. 39, No. 12, pp.189~196 (1999).
- 12) 서울시보건환경연구원, "한강의 부영양화에 따른 조사연구", 보건환경논문집, 서울시보건환경연구원, pp.388~394 (1999).
- 13) 공동수, 국내호소의 영양상태 판정기준에 관한 제고, 하천호소의 수질보전과 유역관리에 관한 한 일공동세미나, 국립환경연구원, pp.249~266 (1997).
- 14) 한명수 등, 팔당호의 생태학적 연구 : 식물플랑크톤의 일차생산력과 광합성 모델 parameters, Korean J. Limnol., Vol. 32, No. 1, pp.8~15 (1999).
- 15) 최규철 등, 일본상수시험방법주해, 동화기술, pp.283~285 (1996).
- 16) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition, APHA/AWWA/ WEF, Washington, D. C., USA(1998).