

4A4) 대기입자 중 독성금속에 대한 중성자방사화분석과 CCT-ICP-MS 분석 비교 연구

Comparative Study of NAA and CCT-ICP-MS for the Determination of Toxic Metals in Airborne Particulate Matters

김성진 · 정진희 · 조준상 · 임종명 · 이진홍 · 서만철¹⁾

충남대학교 환경공학과, ¹⁾한국산업기술대학교 생명화학공학과

1. 서 론

대기분진 시료의 금속원소 분석방법으로 많이 사용되고 있는 유도결합 플라즈마 질량분광법(ICP-MS)은 기존에 사용되어 왔던 여타 분석법에 비하여 검출한계가 매우 낮은 분석방법으로 측정값의 재현성 및 신뢰성이 매우 뛰어난 분석방법이다. 그러나 polyatomic 이온에 의한 As, Cr, Mn, Sb, Se, V, Ti, Zn의 저 농도분석 시 상대적으로 큰 polyatomic spectral interference를 가지므로 좀 더 정확한 분석을 위하여 CCT-ICP-MS의 적용이 필요하다. CCT(Collision Cell Technology)는 collision cell 안에서 반응기체와 polyatomic 이온들 간의 충돌에 의하여 polyatomic spectral interference 유발물질들을 제거한 후 질량분석기로 유입시킴으로써 검출한계와 바탕값을 크게 낮추는 기술이다. 그러므로 CCT-ICP-MS를 대기분진내의 인체 발암물질인 As과 Cr을 포함한 독성금속원소의 농도분석에 적용함으로써 정확한 질량분석을 할 수 있다. 또한 중성자방사화분석(INAA) 역시 대기 중에 존재하는 수많은 미량원소의 비파괴 동시 다원소 분석방법으로 대기시료에 존재하는 미량의 금속원소분석에 매우 적합한 분석법으로 인식되어 왔다. 특히, ICP-MS분석으로 분석이 어려운 As, Mn, Sb, V, Ti에 대해 INAA는 정확도가 상대오차 10% 이내로 기대되고 있어, 대기입자 중 독성금속원소의 분석에 가장 효과적인 방법이라고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 대전지역 대기 중 입자상 물질(PM10)를 대상으로 INAA와 CCT-ICP-MS 분석을 동시에 적용하여 As, Cr을 포함한 20여종의 금속원소를 분석하여 비교하고 NIST SRM 2783(urban dust on filter media)을 사용하여 두 분석법의 정확도와 정밀도를 비교, 평가하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1 시료채취

본 연구는 대전광역시에 위치한 대전 1, 2 공단지역 대화동사무소 건물 옥상(지상 약 6.5m)에 설치한 high-volume air sampler(Graseby Andersen SAUH-10H Model)을 0.85 m³/min으로 운전하여 시료당 공기량이 약 1,220 m³가 유지되도록 채취하였다. 시료채취는 2004년 11월 1일부터 2005년 3월까지 2차(약 20일/차)에 걸쳐 24시간씩 총 40개의 시료를 채취하였다. 여지는 기계적 강도가 강하고 압력강하가 적은 cellulose-fiber 여지(Whatman 41, 8"×10")를 사용하였다. 분진을 채취한 여지는 실험실에서 항량시켜 무게차를 측정된 후, 분석 전까지 데시케이터에 보관하였다.

2.2 기기 중성자방사화분석(INAA)

분석시료의 방사화를 위하여 한국원자력연구소의 연구용원자로(HANARO)의 중성자 조사시설 기승관($\Phi_n=1.42 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) 조사장치(NAA hole #1)를 이용하였다. 방사능 계측에 사용한 고순도 게르마늄 검출기(EG&G ORTECT)는 25% 상대 계측 효율과 ⁶⁰Co의 1332keV에서 1.85keV FWHM, peak to Compton ratio가 45:1이다. 데이터 수집 및 해석을 위해 16K-Multichannel Analyzer(MCA)와 PC에 연결하였고, 에너지 및 검출효율의 교정은 디스크형 복합표준선원(GF-ML 7500)을 사용하였다.

2.3 CCT-ICP-MS

본 연구에서 사용된 마이크로파 분해장치는 MLS-MEGA model(Milestone Co.)이고, 전처리 방법은

세척과정을 마친 각 용기에 분진 시료를 1/10 정도의 크기로 잘라 질산을 이용하여 산분해한 후 시료를 1% 질산 용액으로 수회 씻어 폴리에틸렌 용기에 옮기고 산도를 맞춘 후에 저울에서 50g으로 표준하여 분석용으로 사용하였다. CCT-ICP-MS는 hexapole collision cell이 장착된 Thermo Elemental사의 X-7 series model을 사용하였다. 시료는 glass 재질의 nebulizer와 spray chamber를 사용하여 전 과정에서 동일하게 1.5 ml/min의 속도로 주입되었다. Polyatomic 이온의 충돌기작을 위해 CCT-ICP-MS 모드에서는 반응가스(He과 H₂, 99.999% 순도)를 6 mL/min의 속도로 collision cell에 연속적으로 주입하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 분석의 신뢰도를 검증하기 위하여 인증표준물질(NIST SRM 2783)을 사용하여 시료 분석과 동일한 조건으로 분석한 결과로 분석 원소의 상대오차 값은 INAA의 경우 Al, Ca, Cu, K, Mn, Na, Sm, Ti, V가 5% 이내로 매우 정확한 결과를 나타냈고, As, Ba, Sb이 10% 이내로 정확한 결과를 나타낸 반면 Mg은 14.0%의 분석오차를 보여 상대적으로 큰 분석오차를 보였다. 또한 정밀도를 나타내는 상대표준편차(RSD, %)는 Mg(11.1%)를 제외하면 모두 10% 미만으로 매우 정밀한 분석값을 보였다. 한편, CCT-ICP-MS의 경우는 Al, As, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Zn의 분석값이 상대오차 20% 이하인 것으로 나타났고, 용해성이 좋지 않은 Si, Ti, Ca 등의 원소는 20~70% 이상의 상대오차를 나타내었다. 또한 정밀도를 나타내는 상대표준편차(RSD, %)는 Si(53%), Ni(24%), Cr(43%)를 제외하면 모두 20% 미만으로 정밀한 분석값을 보였다. 이상의 결과에 따라 두 분석 방법의 정확도와 정밀도는 타 분석방법에 비해 매우 뛰어난 것으로 나타나고 있으며, 특히 INAA의 경우가 CCT-ICP-MS 보다 정밀도가 높아 좀 더 안정적인 분석 결과를 나타내고 있다.

대기분진 중 금속원소를 INAA와 CCT-ICP-MS에 의해 동시에 분석된 Al, As, Ba, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, Sb, Ti, V의 12종에 대한 분석값을 비교한 결과 INAA와 CCT-ICP-MS의 농도비가 Al, Na, Mn은 1.16, 1.22, 1.48로 크지만 나머지 금속들에 대해서는 0.90~1.10으로 큰 차이를 보이지 않은 것으로 나타났다. 또한 상관분석 결과 모든 원소에서 0.85이상의 상관계수를 나타내고 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 두 방법은 큰 차이가 없는 것으로 판단되며, 대기오염관리 측면에서 필수적인 원소에 대해 두 방법이 상호보완적으로 사용되는 것이 바람직하다고 판단된다.

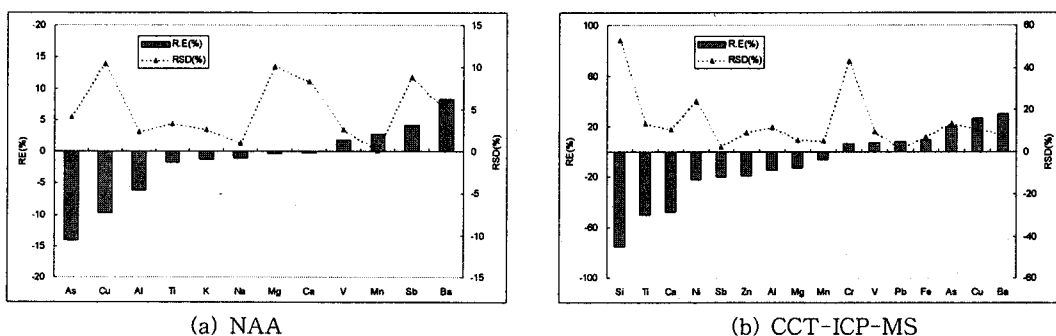


Fig. 1. The accuracy and precision of elements in SRM 2783

참고 문헌

- Landsberger, S. and Creatchman, M. (1999) *Elemental Analysis of Airborne Particles*, Gordon and Breach Science Publishers, U.S.A., 323 pp.
- 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.