

ICP-MS를 이용한 수계 중 미량금속 분석의 정도관리

서용찬 · 김기동* · 유진열**

상지대학교 환경공학과, *상지대학교 화학과, **상지대학교 자연과학연구지원센터

Quality Control of Trace Metal Analysis in Aquatic Systems using ICP-MS

Yong Chan Seo, Kee Dong Kim* and Jin Yull Yoo**

Department of Environmental Engineering, Sangji University

**Department of Chemistry, Sangji University*

***Analytical Center for Science Research, Sangji University*

Wonju-si Woosan-dong 660, Kangwon-do 220-702, Korea

Trace metal concentrations of water samples collected from the Han-river, the Sum-river and the east coastal lagoons were determined. EPA method 200.8 was used for the analyses of trace metals in aquatic system. Duplicate experiments showed good precision for the measurements of Y and Ir with 0.89 - 5.85 % of relative percent difference (RPD), but poor precision for some elements whose concentrations were around the method detection level (MDL). Analyses of Al, As, Be, Cd, Ge and Hf showed good spike recovery between 88.3 and 110.3 %, however, showed poor recovery for Ca, Mg, Na and K because of high concentrations in original samples. Few samples (30 out of 732 samples in total) exceeded accuracy acceptance limit (80 - 120 % recovery). Specially, brackish lagoon samples showed relatively poor recoveries. Totally 96.7 % completeness that meets the QC goal of Air Force Center of Environmental Excellence (USA) for water sample analysis (95 %) was achieved throughout this study.

Key word : ICP-MS, trace metal, QA/QC, precision, accuracy, acceptance limit

1. 서 론

지표수, 지하수, 호소수 등에 존재하는 미량금속 원소는 바위나 토양이 물과 접촉할 때 물 속에 용존되어 자연적으로 발생하거나 공장폐수 및 생활하수 등의 인위적인 오염에 의해 수계에 유입된다.¹⁻³

ICP-MS에 의한 수계에 존재하는 미량금속원소 분석에 있어서 분석보장(Quality Assurance, QA) 제도는 정확하고 정밀한 결과를 산출해 내는 과정으로 품질관리(Quality Control, QC)와 품질평가(Quality Assessment)를 포함한다. QC 과정에는 분석자의 분석 능력, 최소 검출 한계 측정, 첨가(spike)시료 회수율 측정, 외부에서 공급되는 인증

시료의 측정, 증류수 분석, 이중(duplicate)시료분석, 관리도표(control chart)작성 등을 포함한다. 품질평가는 실험실에서 산출해내는 분석결과의 신뢰성 향상을 위해 외부 성능평가(performance evaluation) 시료를 분석하는 것과 실험실감사(audit)를 받는 것을 포함하며 외부품질관리(external quality control)라고도 한다.⁴⁻⁶

20세기말에 들어 세계적으로 분석장비의 발달과 함께 지구화학적 순환의 일환으로 수중에 존재하는 미량원소 함량에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으나,⁷⁻⁹ 국내의 경우 본격적인 연구가 진행된 것은 거의 없으며, 대부분 환경영향평가 등에 의해 분석된 결과로 단지 As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb 등 법적규제 중심의 유해 중금속을 측정하였을 뿐, 분석

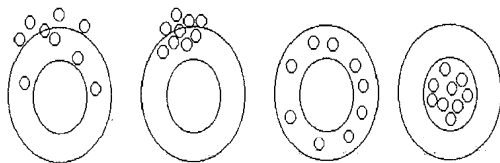
장비와 분석기술의 미비로 미량원소의 함량조사에 관한 연구는 전무한 상태이며, 일부 분석된 결과 또한 QA/QC 과정이 생략되어 결과를 이용하는 데 낮은 신뢰성을 보이고 있다.

본 연구에서는 미국 EPA의 유도결합플라즈마-질량분석기(ICP-MS)에 의한 수중의 미량원소 분석에 사용되는 실험법인 EPA Method 200.8에 따라 QC 기본요소인 최소검출한계(Method Detection Level, MDL)조사, 동일시료에 대한 재현성 검토, 첨가시료에 대한 회수율검토(spike recovery test), 완성도(completeness)¹⁰⁻¹¹를 검토하였으며 수계에 존재하는 미량원소 측정에 통상적으로 적용해야 할 분석보장/품질관리 방법을 전반적으로 고찰하였다.

2. 분석보장 및 실험방법

2.1. 분석보장

분석보장은 다양한 분석정도관리(Analytical Quality Control, AQC)에 따른 분석결과에 대한 분석자의 서명을 포함한 정확한 분석의 책임을 나타내며, 결과를 이용하는 모든 사람에게 신뢰감을 준다. 분석정도관리는 표준분석방법의 선정과 분석결과에 대한 신뢰성을 위해 정확도(Accuracy)와 정밀도(Precision)를 포함한 분석결과에 대한 생산을 포함한다(Fig. 1).



Precision	X	O	X	O
Accuracy	X	X	O	O

Fig. 1. Definition of precision and accuracy (AWWA, 1996).

정밀도는 균질한 시료에 대한 반복 분석결과에 대한 재현성을 나타내며, 표준편차(δ) 값이 작을수록 정밀한 결과를 얻을 수 있다.

$$\delta = \frac{\sqrt{\sum (X-x)^2}}{(n-1)} \quad (\text{식 1})$$

X : observed value

x : average or mean of values

정확도는 분석결과가 얼마나 참값에 일치하는가를 나타내며 상대오차(relative error)로 나타낼 수 있다. 정확한 결과는 낮은 상대오차를 갖는다.

$$\text{Relative Error (\%)} = \frac{(\text{Measured} - \text{Actual})}{(\text{Actual})} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

완성도(Completeness)는 시료를 측정된 결과의 적합성을 계산하는데 사용되며 실험방법 및 분석결과와 함께 보고된다. 완성도는 토양시료의 경우 90%, 물 시료의 경우 95% 이상의 결과를¹¹ 나타낼 경우에만 분석결과에 대한 신뢰성이 보장되며 다음식에 의해 계산된다.

$$\% \text{ Completeness} = \frac{(\text{Number of valid results})}{(\text{Number of possible results})} \quad (\text{식 3})$$

2.2. 실험방법

강원도 동해안 석호의 호소수, 한강 및 섬강 수계의 하천수와 원주지역 지하수를 포함한 다양한 지역의 다양한 시료를 대상으로 미량원소 분석을 실시하였다.

시료채취방법은 U. S. EPA의 SW-846 "Sampling and Analysis Methods"에 준하여 시료를 채취하였다.¹² 시료채취용기는 Nalgene사의 폴리에틸렌병을 사용하였으며, 시료채취 전에 질산으로 세척한 후 증류수로 세척하여 사용하였다. 시료는 보존을 위해 준비해간 폴리에틸렌병에 Junsei사의 유해금속용 질산을 1% 첨가하여 채취한 후 여과지(Whatman No. 41)를 통과시킨 후 분석 전까지 냉장 보관하였다. 시료보존 기간은 pH < 2의 상태에서 수은의 경우 1개월이며 다른 금속에 대해 6개월 이하로¹⁰ 정해져 있으나 모든 시료의 분석은 1개월 이내에서 이루어졌다.

지표수, 지하수, 호소수 등의 수계에 함유되어 있는 미량원소 중 Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Ir, La, Lu, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti,

Tl, Tm, U, V, W, Yb, Zn, Zr 등은 미국 EPA의 실험방법인 EPA Method 200.8에 따라 ICP-MS (Varian, Ultramass 700)로 분석하였다. 또한 분석 과정에서 발생하는 drift 현상을 보정하기 위해 내부표준법을 사용하였고,¹³ 내부표준물질로는 ⁶Li, ⁴⁵Sc, ⁸⁹Y, ¹¹⁵In, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶⁵Ho, ²⁰⁹Bi를 사용하였으며 대부분 원자량이 비슷한 물질을 내부표준물질로 사용하였다. 또한 Ca, Mg, Na, K는 ICP-MS의 응용 실험법인 maxirange method로 분석할 경우 정량에 어려움이 있을 뿐만 아니라 자연수 중에 과량으로 존재하여 많은 희석이 필요하기 때문에 원자흡광광도기(Perkin Elmer 5100 PC)로 분석하였으며, Hg는 EPA Method 245.1에 따라 수은분석기(Cetac, M-6000A)로 분석하였다.

시료의 희석 및 세척에 사용된 증류수는 Banstead사의 Nanopure 시스템을 이용하였으며 시료의 염분농도가 높은 것은 분석 전 증류수로 10배 희석하여 분석하였으며 모든 시료처리 과정에서의 오염을 최소화하였다.

미량금속 중 ICP-MS 분석에 사용된 표준원액은 AccuStandard사에서 구입하였으며, 내부표준물질과 분석인증시료(Certified Reference Material, CRM)는 Inorganic Venture사에서 구입하여 사용하였다. 원자흡광광도기 분석에 사용된 표준원액은 Junsei사에서 구입하였으며, CRM은 AccuStandard사에서 구입하여 사용하였고, Hg 분석에 사용된 표준원액은 Inorganic Venture사에서 구입하였으며 CRM 시료는 AccuStandard사에서 구입하여 사용하였다.

Table 1은 ICP-MS를 이용하여 측정된 원소의 분석조건을 나타낸 것으로 ICP-MS의 다원자 효과(polyatomic effect)같은 방해요소 때문에 감도(sensitivity)가 불량한 질량이 적은 원소의 정량이 유리한 방향으로 분석기기 조건을 설정하였다. 원자량이 80 amu 이하인 ²⁷Al, ⁵⁷Fe, ⁶⁶Zn, ⁷⁵As, ⁷⁸Se 등은 polyatomic effect로 인한 간섭이 우려되고, 염분이 높은 시료의 경우 ²³Na, ²⁴Mg로 인해 ²⁷Al의 분석에 간섭이 크게 발생하며 ³⁹K, ⁴⁰Ca로 인해 ⁴⁵Sc의 정량에 어려움이 있어 시료를 희석하여 분석하였다. 또한 간섭을 최소화하기 위해 산화물 방해(¹⁵⁶CeO/¹⁴⁰Ce), double charge interference

(⁶⁹Ga/¹³⁸Ba⁺⁺)를 3% 이하로 낮추어 분석하였다. 분석결과의 신뢰성을 확보하고자 분석품질관리(Quality Control)를 실시하였다.

본 연구에서 검토한 QC 요소는 실험정량한계(Method Detection Level), 이중시료 분석을 통한 정밀도, 기지 농도를 첨가한(known addition)후의 회수율, 총체적인 자료의 유효성을 검토하는 완성도(completeness) 등을 포함한 분석결과의 신뢰성을 확보하는 기본적인 모든 요소를 분석하였다.

Table 1. Instrument conditions for ICP-MS measurement.

Plasma Parameters	
Plasma Flow	14.0 ~ 16.0 L/min
Auxiliary Flow	1.25 ~ 1.35 L/min
Nebulizer Flow	0.86 ~ 0.90 L/min
Sampling Depth	5.0 mm
Power	1.20 Kw
Pump Rate	25 rpm
Ion Optics	
Extraction Lens	-400 ~ -300 V
First Lens	-250 ~ -200 V
Second Lens	-12.00 ~ -14.00 V
Third Lens	0.00 V
Fourth Lens	-95 ~ -50 V
Photon Stop	-12.80 ~ -13.80 V
Entrance Plate	0.0 V
Exit Plate	-600 V

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석보장 및 품질관리(QA/QC)

미량원소 측정을 위하여 검량선 작성 후 공인시료를 측정하여 검량확인(calibration check)을 실시하였고 매 10 개 시료를 측정된 후에 공인시료를 다시 측정하여 기기의 안정성을 주기적으로 검토하였다. Fig. 2는 Re의 검량선 확인 시료에 대한 control chart이며, Table 2는 각 원소별 검량확인 시료의 측정값과 표준편차(Standard Deviation, SD)를 나타낸 것으로 warning level로는 $\pm 2\delta$ 를

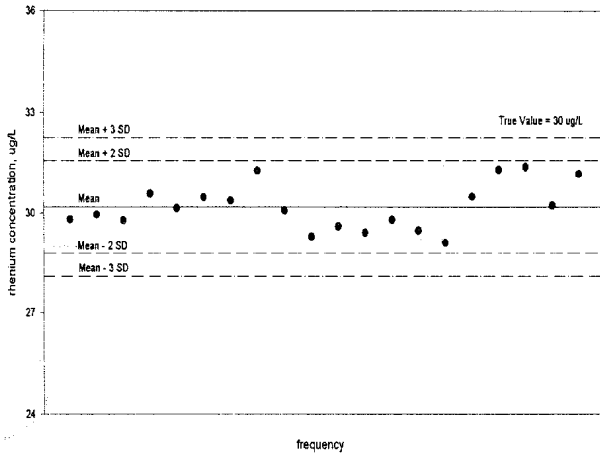


Fig. 2. Control chart for calibration check sample.

control level로는 $\pm 3\sigma$ 를 사용하였고 control level을 초과할 경우 검량선을 재작성한 후 시료를 분석하였다. 상대오차는 각 원소별로 최소 0.005% (Co), 최대 3.036%(Th), 평균 0.973%로 매우 양호한 결과를 나타냈으며 표준편차도 매우 낮아 정밀성이 좋은 것으로 판단되었다. Er, Eu, Tm, Mg, Na의 CRM에 대한 표준편차는 0.008~0.048을 나타내 분석 과정에서 매우 안정함을 나타냈으나 Mo, Nb, Se, Zn은 1.308~2.207로 다른 원소에 비해 다소 높은 값을 보였다. 이것은 분석과정에서 발생하는 분석기기의 drift 현상에 의해 발생한 것으로 drift 현상을 줄이기 위해 내부표준법을 사용하여 분석하였다. 또한 상대오차가 10% 이상일 경

Table 2. Precision calculation using calibration check sample.

(Unit : $\mu\text{g/L}$ otherwise stated)

Element	True Value	Measured Average	Standard Deviation	Relative Error(%)	Element	True Value	Measured Average	Standard Deviation	Relative Error(%)
Ag	3.000	2.988	0.09	0.34	Mo	30.000	29.613	1.31	1.30
Al	30.000	29.806	0.72	0.65	Na(mg/L)	1.000	0.986	0.03	1.41
As	30.000	30.307	1.13	1.02	Nb	30.000	30.230	2.21	0.77
Ba	30.000	30.210	0.89	0.70	Nd	3.000	2.995	0.08	0.16
Be	3.000	2.954	0.13	1.54	Ni	30.000	29.931	1.15	0.23
Bi	30.000	30.211	0.86	0.70	Pb	3.000	2.955	0.06	1.51
Ca(mg/L)	3.000	2.964	0.12	1.22	Pr	3.000	2.977	0.06	0.78
Cd	3.000	3.012	0.11	0.40	Pt	3.000	2.938	0.11	2.08
Ce	3.000	2.986	0.08	0.48	Rb	3.000	3.010	0.08	0.32
Co	30.000	30.039	1.06	0.13	Re	3.000	2.960	0.08	1.34
Cr	3.000	3.041	0.13	1.37	Rh	3.000	3.008	0.07	0.27
Cs	3.000	3.000	0.10	0.01	Ru	3.000	3.001	0.10	0.05
Cu	30.000	30.123	1.11	0.41	Sb	3.000	2.967	0.09	1.11
Dy	3.000	2.990	0.06	0.33	Sc	30.000	29.759	0.75	0.81
Er	3.000	2.996	0.04	0.15	Se	30.000	30.287	1.72	0.95
Eu	3.000	3.004	0.05	0.15	Sm	3.000	2.978	0.08	0.74
Fe	30.000	29.630	1.26	1.24	Sn	3.000	3.022	0.09	0.75
Ga	30.000	30.008	0.48	0.03	Sr	30.000	30.054	0.19	0.18
Gd	3.000	3.008	0.06	0.27	Tb	30.000	30.134	0.75	0.45
Ge	30.000	30.047	0.69	0.16	Te	3.000	2.994	0.18	0.19
Hf	30.000	29.286	0.98	2.41	Th	3.000	2.910	0.10	3.04
Hg	3.000	2.988	0.21	0.40	Ti	3.000	3.024	0.12	0.81
Ho	30.000	30.172	0.73	0.57	Tl	3.000	2.949	0.09	1.72
In	30.000	29.862	0.79	0.46	Tm	3.000	2.982	0.04	0.59
Ir	3.000	2.940	0.08	2.01	U	30.000	29.793	1.03	0.69
K(mg/L)	2.000	1.989	0.06	0.53	V	3.000	3.014	0.12	0.45
La	3.000	2.988	0.07	0.39	Y	30.000	29.901	0.65	0.33
Li	30.000	29.532	0.89	1.57	Yb	3.000	2.988	0.07	0.41
Lu	30.000	29.972	0.43	0.09	Zn	30.000	30.730	1.37	2.40
Mg(mg/L)	0.300	0.299	0.01	0.32	Zr	30.000	29.475	0.52	1.77
Mn	30.000	30.054	1.21	0.18					

우 검량선을 재작성하여 시료를 분석하였다.

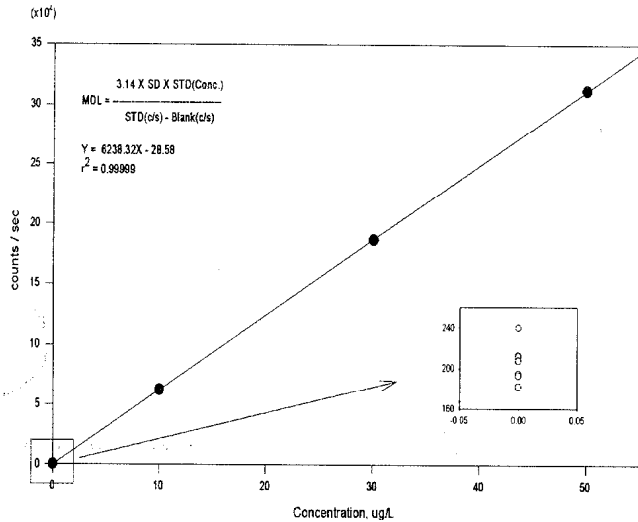


Fig. 3. Calibration curve and method detection level Calculation for lead.

Fig. 3은 Pb의 검량선과 최소검출한계(Method Detection Level, MDL)의 계산법을 나타낸 것으로

그림과 같이 모든 공시료가 zero point에 수렴하지 않기 때문에 각 분석기기마다 측정 가능한 최소검출한계를 계산하기 위하여 시료와 동일한 방법으로 전처리한 7개 공시료(Lab. Blank)의 표준편차와 검량선을 이용하여 식 4에 의하여 분석검출한계를 계산하였다.

ICP-MS를 이용하여 분석한 미량원소의 MDL은 0.001~2.063 $\mu\text{g/L}$ 의 범위를 나타냈으며, 원자량이 100amu 이상인 Ce, Cs, Er, Eu, Gd, Ho, Pr, Pt, Rh, Tm, U 등은 0.001~0.003 $\mu\text{g/L}$ 로 매우 낮은 값을 보였으나 원자량이 80 amu 이하인 Al, Fe, Li, Se 등은 0.603~2.063 $\mu\text{g/L}$ 로 높은 값을 나타냈다. ICP-MS의 분석원리상 low mass의 원자는 다원자 효과로 인한 간섭 때문에 정밀도가 떨어지는 것으로 판단된다. Fe의 경우 자연계의 존재비가 91.72%인 ^{56}Fe 는 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 에 의해 산화물 방해가 발생하며 이를 피하기 위해 존재비가 2.20%인 ^{57}Fe 를 사용하여 분석하였고 이에 따라 세기(intensity)

Table 3. Method detection levels obtained from this study and other regulatory agency.

(Unit : $\mu\text{g/L}$)

Element	This study	EPA 200.8 ^a	OME MISA ^b	Element	This study	Element	This study
Ag	0.008	0.10	30	Er	0.002	Rb	0.006
Al	0.624	1.00	30	Eu	0.002	Re	0.004
Be	0.036	0.30	10	Fe	2.063	Rh	0.001
Cd	0.006	0.50	2	Ga	0.014	Ru	0.006
Co	0.003	0.09	20	Gd	0.005	Sb	0.004
Cr	0.085	0.90	20	Ge	0.014	Sc	0.147
Cu	0.136	0.50	10	Hf	0.011	Se	1.295
Mo	0.183	0.30	20	Hg	0.006	Sm	0.007
Ni	0.038	0.50	20	Ho	0.006	Sn	0.316
Pb	0.009	0.60	30	In	0.016	Sr	0.027
Tl	0.011	0.30	30	Ir	0.002	Tb	0.004
V	0.005	2.50	30	La	0.002	Te	0.062
Zn	0.085	1.80	10	Li	0.603	Th	0.002
As	0.015			Lu	0.087	Ti	0.024
Ba	0.010			Mn	0.026	Tm	0.001
Bi	0.050			Nb	0.102	U	0.002
Ce	0.003			Nd	0.006	Y	0.007
Cs	0.003			Pr	0.001	Yb	0.002
Dy	0.008			Pt	0.003	Zr	0.010

^a EPA 200.8, detection levels for total recoverable elements in waters by proposed Method 200.8.

^b OME MISA, detection levels required by the Ontario Ministry of the Environment for monitoring of waste waters under the Municipal/Industrial Strategy for Abatement Program.

가 낮아짐으로써 발생한 것이다. Al, Li, Se 등은 다원자 효과로 인하여 정밀성이 떨어진데 기인한 것이다. 그러나, U. S. EPA에서 규제하고 있는 MDL과 비교해 볼 때 최소(AI) 1.6배에서 최대(V) 500배로 매우 낮은 검출한계를 기록하였다(Table 3).

$$MDL = \frac{3.14 \times SD \times STD(Conc.)}{STD(c/s) - Blank(c/s)} \quad (\text{식 4})$$

MDL : Method Detection Level ($\mu\text{g/L}$)

SD : Standard Deviation for 7 Blank Replicates (c/s)

STD(Conc.) : Concentration for Standard solution ($\mu\text{g/L}$)

STD(c/s) : Count for Standard solution (count/sec)

Blank(c/s) : Count for Lab. Blank (count/sec)

3.2. 분석결과의 적합성

자연수 중에 존재하는 금속의 전함량을 측정하기 위하여 U. S. EPA Method 200.8에 따라 실험하였으며, 분석의 정확성을 위하여 재현성 실험과 spike 회수율을 측정하였고 공시료 분석을 통한 최소검출한계 실험을 병행하여 실시하였다. 정밀성 실험결과의 해석에 사용되는 relative percent difference(RPD)는 분석결과의 재현성을 나타내는 것이다. 그러나 저농도 시료의 경우 작은 편차에도 높은 RPD 값을 나타내는 문제점이 있으며 이를 보완하기 위하여 오차범위를 최소검출한계(MDL)의 20배 이하의 시료에 대해서는 25% 이내의 오차범위를 인정하며 20배 이상의 시료에 대해서는 10% 이내로 인정하고 있다.⁶ 재현성 실험결과 732 개의 시료 중 18 개 시료가 오차한계를 초과하여 97.54%의 완성도(completeness)를 보였다. 특히 하천수 및 지하수 시료의 경우 366 개 시료 중 5 개 시료만이 오차한계를 초과하여 98.63%의 완성도를 보여 높은 정밀성을 보였지만, 염분 함량이 높은 석호 시료의 경우 366 개 시료 중 13 개 시료가 오차한계를 초과하여 하천수, 지하수 시료에 비해 정밀성은 다소 떨어지는 것으로 나타났으나 96.45%의 높은 완성도를 나타내 양호한 정밀성을 보였다(Table 4). 각 원소별로는 Y의 경우 0.89~4.14%,

Ir은 3.66~5.85%의 높은 정밀도를 보였으나 대부분의 시료농도가 MDL 부근에서 형성됨에 따라 다소 높은 RPD값을 보인 경우도 있다. 특히 Ti의 경우 3 개의 시료에서 12.49~16.79%를 나타냈으며 As, Co, Th, Pb는 각각 2 개의 시료에서 10.69~21.84%로 다소 높은 RPD 값을 보이고 있으나 높은 RPD값을 나타내는 것은 MDL수준과 비슷한 낮은 농도에서 분석된 결과이며 Ca, Mg, Na, K와 같이 시료농도가 높은 원소의 경우 대부분 5% 미만의 높은 정밀도를 나타냈다(Table 5).

Table 4. Completeness calculation using samples within the acceptance limit of precision and accuracy.

	Completeness		
	lagoon	others	total
Precision	(353/366) 96.45%	(361/366) 98.63%	(714/732) 97.54%
Accuracy	(345/366) 94.26%	(357/366) 97.54%	(702/732) 95.90%

Spike 회수율은 정확성을 판단하는 자료로 중금속의 경우 80~120% 이내의 회수율을 허용한계로 인정하고 있으며 spike 농도는 원시료 농도의 5배 이상을 원칙으로 하고 있다.⁶ 본 실험결과 Al, As, Be, Cd, Ge, Hf 등 대부분 원소의 회수율은 매우 양호한 결과를 나타내고 있으나 Ca, Mg, Na, K와 같은 원소는 원시료의 농도가 높아 그 회수율이 계산상의 많은 오차를 나타냈다. 대부분 원소의 회수율이 매우 양호한 결과를 나타냈으나 Ag의 경우 61.79~98.10%, Nb의 경우 62.36~115.65%로 매우 낮은 회수율이 검토되었다. 이는 고온에서 쉽게 유리되는 원자의 특성에 따른 것으로 판단된다. 전체적으로 spike 회수율에 대한 실험결과 732 개 시료 중 30 개 시료가 오차한계를 초과하여 95.90%의 완성도를 나타냈으며 하천수, 지하수 시료의 경우 366 개 시료 중 9 개 시료만이 오차한계를 초과하여 97.54%의 완성도를 나타내는 양호한 회수율을 보였으나, 석호시료는 366 개 시료 중 21 개 시료가 오차범위를 초과한 것으로 나타나 94.26%의 낮은 완성도를 기록하였다(Table 4). 염분 농도가 높은 석호시료의 경우 지하수와 하천수 시료에 비해

Table 5. Precision calculation using duplicates.

	Lagoon-1			Lagoon-2			Lagoon-3			Lagoon-4		
	1st Result ($\mu\text{g/L}$)	2nd Result ($\mu\text{g/L}$)	RPD (%)	1st Result ($\mu\text{g/L}$)	2nd Result ($\mu\text{g/L}$)	RPD (%)	1st Result ($\mu\text{g/L}$)	2nd Result ($\mu\text{g/L}$)	RPD (%)	1st Result ($\mu\text{g/L}$)	2nd Result ($\mu\text{g/L}$)	RPD (%)
Ag	0.287	0.306	6.41	0.359	0.422	16.13	< 0.076	< 0.076	-	< 0.076	< 0.076	-
Al	3286.363	3353.074	2.01	178.124	174.970	1.79	6.555	6.148	6.41	384.319	333.249	14.23
As	20.055	18.929	5.78	13.916	11.425	19.66	18.204	19.905	8.93	3.829	4.501	16.13
Be	0.751	0.773	2.89	<0.359	<0.359	-	<0.359	<0.359	-	<0.359	<0.359	-
Ca(mg/L)	92.200	91.200	1.09	48.680	48.970	0.59	55.500	55.390	0.20	17.200	17.140	0.35
Cd	<0.063	<0.063	-	0.175	0.195	10.81	0.107	0.102	4.78	<0.063	<0.063	-
Co	0.731	0.868	17.14	0.192	0.160	18.18	0.081	0.094	14.86	<0.034	<0.034	-
Ge	1.329	1.309	1.52	<0.136	<0.136	-	0.553	0.629	12.86	0.215	0.196	9.25
Hf	< 0.107	< 0.107	-	< 0.107	< 0.107	-	< 0.107	< 0.107	-	< 0.107	< 0.107	-
Ir	<0.025	<0.025	-	<0.025	<0.025	-	1.337	1.261	5.85	<0.025	<0.025	-
K(mg/L)	116.600	117.100	0.43	74.250	73.900	0.47	115.200	115.800	0.52	27.020	27.000	0.07
Mg(mg/L)	260.000	262.000	0.77	174.500	174.000	0.29	250.000	248.000	0.80	56.000	56.000	0.00
Na(mg/L)	2648.000	2630.000	0.68	1513.000	1518.500	0.36	1196.000	1226.000	2.48	317.500	316.000	0.47
Nb	< 1.022	< 1.022	-	< 1.022	< 1.022	-	15.486	15.222	1.72	< 1.022	< 1.022	-
Pb	3.478	3.841	9.92	9.911	10.102	1.91	2.118	1.903	10.69	1.019	1.054	3.38
Th	2.626	2.109	21.84	0.401	0.455	12.56	0.727	0.620	15.89	<0.025	<0.025	-
Ti	107.904	117.539	8.55	11.720	11.120	5.25	18.206	17.578	3.51	15.188	12.836	16.79
Y	1.003	1.012	0.89	0.126	0.131	3.89	<0.068	<0.068	-	<0.068	<0.068	-
	Han River-1			Han River-2			Sum-River			Drinkingwater		
Ag	0.397	0.414	4.19	0.817	0.808	1.11	< 0.076	< 0.076	-	< 0.008	< 0.008	-
Al	651.139	657.567	0.98	335.156	323.972	3.39	65.927	67.650	-	13.185	13.195	0.08
As	2.580	2.644	2.45	0.980	0.822	17.54	0.639	0.512	22.07	<0.015	<0.015	-
Be	<0.359	<0.359	-	<0.359	<0.359	-	<0.359	<0.359	-	<0.036	<0.036	-
Ca(mg/L)	34.460	33.830	1.85	24.770	24.600	0.69	16.580	16.530	0.30	-	-	-
Cd	0.345	0.407	16.49	0.764	0.859	11.71	<0.063	<0.063	-	<0.006	<0.006	-
Co	1.023	0.858	17.54	0.462	0.542	15.94	0.100	0.086	15.05	0.038	0.044	14.63
Ge	0.345	0.278	21.51	0.186	0.203	8.74	<0.136	<0.136	-	<0.014	<0.014	-
Hf	< 0.107	< 0.107	-	< 0.107	< 0.107	-	< 0.107	< 0.107	-	< 0.011	< 0.011	-
Ir	< 0.025	< 0.025	-	< 0.025	< 0.025	-	1.315	1.364	3.66	< 0.002	< 0.002	-
K(mg/L)	14.250	14.790	3.72	10.850	10.850	0.00	2.370	2.410	1.67	-	-	-
Mg(mg/L)	7.850	7.950	1.27	5.300	5.400	1.87	2.450	2.430	0.82	-	-	-
Na(mg/L)	56.900	57.200	0.53	46.300	46.500	0.43	11.560	11.540	0.17	-	-	-
Nb	< 1.022	< 1.022	-	< 1.022	< 1.022	-	11.133	11.476	3.03	1.435	1.396	2.76
Pb	26.815	26.179	2.40	14.221	15.020	5.46	0.640	0.787	20.60	4.603	4.643	0.87
Th	<0.025	<0.025	-	<0.025	<0.025	-	<0.025	<0.025	-	<0.002	<0.002	-
Ti	29.388	30.453	3.56	4.877	5.647	14.63	1.600	1.756	9.30	< 0.025	< 0.025	-
Y	1.768	1.788	1.12	0.148	0.142	4.14	0.093	0.095	2.13	<0.007	<0.007	-

다소 떨어지는 회수율을 보였는데, 이는 염분이 높은 시료에서 발생하기 쉬운 다원자 효과와 원시료의 높은 농도에 기인한 것으로 생각되며 이를 고려할 때 전체적으로 높은 정확성을 나타낸 것으로 판단된다(Table 6).

정밀성 및 회수율을 종합적으로 검토한 결과 96.72%의 완성도를 보였으며, 이는 AFCEE(Air Force Center for Environmental Excellence)¹¹에서 물 분석에 요구하는 95% 완성도를 상회하는 것으로 신뢰성 있는 분석결과를 만들고 있음을 알 수 있다.

Table 6. Precision and recovery data in matrix spikes.

(Unit : %)

	Spike Conc. ($\mu\text{g/L}$)	Lagoon-1			Lagoon-2			Lagoon-3			Lagoon-4		
		1st Result	2nd Result	RPD	1st Result	2nd Result	RPD	1st Result	2nd Result	RPD	1st Result	2nd Result	RPD
Ag	10.00	62.37	61.79	0.93	91.05	81.73	10.79	91.61	91.61	0.00	90.80	98.10	7.73
Al	100.00	98.69	84.80	15.14	99.39	98.82	0.57	93.45	95.30	1.96	98.19	99.34	1.16
As	100.00	105.70	104.79	0.86	102.08	102.90	0.80	104.31	103.86	0.43	107.23	106.21	0.96
Be	10.00	92.03	91.98	0.05	116.55	107.22	8.34	100.83	100.19	0.64	110.64	108.27	2.17
Ca	2500.00	96.80	96.28	0.54	90.84	90.28	0.62	94.20	93.47	0.78	87.10	85.83	1.47
Cd	10.00	90.51	89.77	0.82	105.24	103.69	1.49	92.18	93.84	1.78	104.00	100.46	3.46
Co	100.00	102.07	99.44	2.61	101.03	101.78	0.74	91.67	94.55	3.09	101.60	101.55	0.05
Ge	100.00	105.41	103.42	1.91	98.87	98.19	0.69	94.66	94.71	0.05	98.14	97.40	0.76
Hf	100.00	102.81	101.45	1.33	101.65	101.27	0.37	103.17	103.17	0.00	101.49	102.62	1.11
Ir	10.00	116.02	113.42	2.27	110.69	121.24	9.10	93.20	103.77	10.73	87.00	93.10	6.77
K	2000.00	94.86	94.30	0.59	92.32	93.68	1.46	120.50	121.30	0.17	91.50	92.50	1.09
Mg	0.250	82.80	93.20	11.82	*	*	-	107.80	107.80	0.00	98.80	98.40	0.41
Na	2.000	131.60	123.60	1.27	*	*	-	130.35	125.25	3.99	128.85	125.15	2.91
Nb	100.00	62.36	63.50	1.81	91.47	91.21	0.28	68.57	70.06	2.14	69.35	71.28	2.74
Pb	10.00	110.92	108.38	2.32	103.22	106.89	3.50	101.74	104.43	2.61	102.03	103.87	1.79
Th	10.00	120.92	119.82	0.91	116.08	122.14	5.09	97.57	99.67	2.13	103.74	105.22	1.42
Ti	10.00	90.49	90.95	0.51	108.38	110.16	1.62	102.75	105.77	2.90	97.00	99.75	2.80
Y	100.00	86.30	85.68	0.72	99.05	98.44	0.62	104.56	101.96	2.52	99.24	98.95	0.29
		Han River-1			Han River-2			Sum-River			Drinkingwater		
Ag	10.00	72.54	95.49	27.32	86.43	87.94	1.73	83.80	83.42	0.45	87.82	85.34	2.86
Al	100.00	98.84	96.64	2.25	84.42	88.50	4.72	99.66	96.99	2.72	89.04	94.40	5.84
As	100.00	103.44	102.38	1.03	105.17	103.17	1.92	106.34	103.27	2.92	104.72	100.02	4.59
Be	10.00	106.46	105.54	0.87	113.84	121.97	6.90	104.33	105.10	0.74	110.63	116.44	5.12
Ca	2500.00	84.11	81.99	2.55	93.73	95.79	2.17	99.78	99.63	0.15	-	-	-
Cd	10.00	99.91	100.20	0.29	102.71	106.89	3.99	104.07	101.58	2.42	101.10	99.51	1.59
Co	100.00	97.73	95.46	2.35	103.93	102.34	1.54	101.19	101.33	0.14	104.19	102.90	1.25
Ge	10.00	98.98	98.27	0.72	105.59	105.62	0.03	96.02	95.22	0.84	100.76	100.71	0.05
Hf	100.00	96.75	97.56	0.83	95.12	107.37	12.10	101.81	102.80	0.96	84.18	87.43	3.79
Ir	10.00	84.16	89.48	6.13	79.89	82.67	3.42	85.57	92.63	7.92	106.50	105.34	1.10
K	2000.00	94.80	93.00	1.92	94.53	94.68	0.16	95.57	95.63	1.67	-	-	-
Mg	0.250	100.00	100.00	0.00	107.00	107.00	0.00	100.00	108.00	7.69	-	-	-
Na	2.000	93.63	93.13	0.54	89.00	89.00	0.00	93.40	93.84	0.47	-	-	-
Nb	100.00	76.51	76.61	0.13	110.20	110.20	0.00	99.60	100.18	0.58	113.54	115.65	1.84
Pb	10.00	89.30	89.06	0.27	104.88	109.67	4.47	94.54	98.16	3.76	112.36	112.17	0.17
Th	10.00	96.09	97.96	1.93	111.57	118.21	5.78	91.25	95.38	4.43	98.63	100.05	1.43
Ti	10.00	97.04	92.79	4.48	101.86	96.27	5.64	93.31	91.97	1.45	100.98	115.43	13.35
Y	100.00	95.89	94.70	1.25	90.40	95.19	5.16	99.62	99.64	0.02	97.04	92.79	4.48

- Not determined

* Spike Concentration < 10% of sample background concentration

RPD Relative percent difference between duplicate determinations

$$\left(RPD = \frac{(A-B)}{(A+B)/2} \times 100 \right)$$

4. 결 론

참 고 문 헌

한강·섬강수계의 하천수, 강원도 동해안 석호의 호소수와 원주시 지하수를 대상으로 물속에 존재하는 미량원소를 EPA Method 200.8을 중심으로 분석하였다.

검량선 작성후 일정 간격으로 CRM을 분석하여 control chart를 작성하였고 각 원소에 대한 control level을 설정하여 이 level을 초과하는 경우 검량선을 재작성하여 시료를 분석하였다. 미량원소의 MDL은 0.001~2.063 $\mu\text{g/L}$ 의 범위를 나타냈으며 원자량이 100 amu 이상인 Ce, Cs, Er, Eu 등은 0.001~0.003 $\mu\text{g/L}$ 로 매우 낮은 값을 보였으나 80amu 이하의 Al, Fe, Li, Se 등은 0.603~2.063 $\mu\text{g/L}$ 로 높은 값을 보여 다원자 효과로 인한 간섭이 크게 나타났다. 정밀도를 검토하기 위한 이중 실험결과 Y, Ir 등의 원소에 대한 RPD는 0.89~5.85%로 매우 높은 정밀도를 나타냈으나 대부분의 시료농도가 MDL 부근에서 형성됨에 따라 다소 높은 RPD 값을 보인 경우도 있었다. 그러나, 총 732 개의 시료 중 18 개 시료만이 오차한계를 초과하여 97.54%의 완성도를 보였으며 매트릭스가 단순한 하천수, 지하수 시료에서 98.63%의 완성도를 기록하여 보다 우수한 정밀성을 나타냈다. spike 회수를 검토결과 Al, As, Be, Cd, Ge, Hf 등 대부분의 원소들은 80~120% 내의 신뢰성 있는 결과를 나타냈다. Ca, Mg, Na, K와 같은 원소는 원시료의 농도가 높아 그 회수율이 계산하기 어려웠다. 총 732 개의 시료 중 30 개 시료가 오차한계를 초과하여 95.90%의 완성도를 보였으나 염분이 높은 석호시료에서 732 개의 시료 중 21 개가 오차한계를 초과한 것으로 나타나 94.26%의 약간 낮은 완성도를 기록하였다. 염도가 높은 석호시료의 경우 방해원소의 간섭으로 인하여 지하수와 하천수 시료에 비해 다소 떨어지는 정밀성 및 회수율을 보였으나 전체적으로 96.72%의 완성도를 기록하였는데, 이는 AFCEE에서 물 분석에 요구하는 95% 완성도를 초과한 것으로 분석결과의 신뢰성을 나타내고 있다.

1. G. D. Jennings and R. E. Sneed, *North Carolina Cooperative Extension Service*, 1996, AG-473-1.
2. S. A. Carrol, P. A. Oday and M. Piechowski, *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(7).
3. K. E. Jarvis, A. L. Gray, R. S. Houk, I. Jarvis, J. W. McLaren and J. G. Williams, 1992, "Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", pp 265-278, Blackie, U.S.A.
4. W. Funk, V. Dammann and G. Donnevert, 1995, "Quality Assurance in Analytical Chemistry", pp 1-10, 27-34, VCH, U.S.A.
5. U. S. Environmental Protection Agency, 1979, "Handbook for Analytical Quality Control in Water and Wastewater Laboratories", EPA-600/4-79-019, U.S.A.
6. AWWA, 1995, "STANDARD METHODS for the Examination of water and wastewater", pp 1/1-27/1, 19th Ed.
7. S. L. Tong, C. Y. Ho and F. Y. Pang, *Analytical Sciences*, 1997, 13.
8. J. M. Harrington, M. J. Laforce, W. C. Rember, S. E. Fendorf and R. F. Rosenzweig, *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(5).
9. A. Maricia, 1996, "Trace Metals Analysis by ICP-MS", The Newsletter of the USEPA Region 10, U.S.A.
10. U. S. Environmental Protection Agency, 1994, "USEPA Contract Laboratory Program National Functional Guidelines for Inorganic Data Review", pp 1-37, EPA 540/R-94/013, U.S.A.
11. HQ Air Force Center Environmental Excellence, 1998, "Quality Assurance Project Plan", 3, pp 1/1-14/4. U.S.A.
12. L. H. Keith, M. William and D. L. Smith, 1992, "Compilation of E.P.A.'s Sampling and Analysis Methods", pp 611-739, Lewis, U.S.A.
13. Varian, 1998, "Principles of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", U.S.A.