

## 수소화물 생성-유도 결합 플라즈마 분광법에 의한 머리카락 중 비소의 분석

박형신 · 김선태\* · 진현철\* · 류시생\*\* · 최범석†

경희대학교 자연과학대학 화학과

\*한국과학기술연구원 특성분석센터

\*\*동덕여자대학교 식품영양학과

(1992. 2. 20 접수)

### Determination of Arsenic in Human Scalp Hair by Hydride Generation-Inductively Coupled Plasma Spectrometry

Hyung-Shin Park, Sun-Tae Kim\*, Hyoun-Chul Jin\*, Si-Saeng Ryou\*\*, Beom-Suk Choi†

Department of Chemistry, Kyung Hee University, Yongin 449-701, Korea

\*Advanced Analytical Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

\*\*Department of Food & Nutrition, Dongduk Woman's University, Seoul 136-714, Korea

(Received Feb. 20, 1992)

**요 약.** 수소화물 생성-유도결합플라즈마 분광법으로 머리카락 중 비소를 정량하는 방법에 대해 연구하였다. Arsine의 생성시 최적 조건과 머리카락에 공존하는 원소에 의한 방해영향을 조사하였다. Ni(II)이 arsine의 생성에 큰 방해영향을 주므로 비소를 La(OH)<sub>3</sub>에 의한 공침법으로 분리하였다. 본 방법에 의한 비소의 검출한계는 0.3ppb이며 머리카락 중 비소의 함량은 약 10~20ppb였다.

**ABSTRACT.** A method to determine the trace level of arsenic in scalp hair by the hydride generation(HG) - inductively coupled plasma(ICP) spectrometry is described. The optimum conditions for the generation of arsine(AsH<sub>3</sub>), and the interference effects from the concomitant ions were studied. Severe interference effect from Ni(II) is circumvented by the coprecipitation of arsenic with La(OH)<sub>3</sub>. The detection limit of arsenic is 0.3ppm and the arsenic contents in scalp hair ranged 10 ~ 20ppb.

**Key Words :** Hydride generation-ICP spectrometry, scalp hair, arsenic

#### 1. 서 론

신체의 질병, 독극물에 의한 오염 또는 건강상태를 보기 위해서는 신체의 기관이나 배설물을 시료로 선택해야 한다. 이와 같은 시료로서는 혈청이 가장 보편적으로 활용되어 왔으나, Flesh가<sup>1</sup> 인체내 중금속 측정의 매개체로 머리카락을 처음 사용한 이후로 머리카락에 대한 많은 연구가 진행되어 국제원자력기구(IAEA)에서는 머리카락에서 오염물질을 분석할 때 지침을 설정하기에까지 이르렀다.<sup>2</sup> 이와 같이 머리카락의 이용이

보편화된 것은 다른 생체시료보다 화학적으로 안정하고 비활성이어서 시료로서의 많은 장점이 있기 때문이다. 그러나 머리카락은 아직 미량성분을 분석한 표준시료가 없고, 많은 머리카락을 분석한 미국의 Doctor's Data Lab., Inc.와 Mineralab., Inc.의 표준분석치가 미량원소인 경우에는 상당한 차이가 있어 분석결과의 정확도를 평가하기 어렵다는 단점이 있다.<sup>3</sup>

수은, 납, 카드뮴은 3대 중금속으로 지정되어 있으나 이외에도 비소는 환경독성에서 중요한 관심 대상 원소,

이다. 현재까지 비소는 농약에 의한 환경오염이 주종을 이루고 있으나, 선진 외국에서는 갈륨비소 반도체 공장과 구리와 같은 금속산업에 종사하는 사람에게 비소에 의한 오염이 많이 발견되고 있다. 또한 해조류를 많이 섭취하는 동양인에게는 인체내 비소의 함량이 높다는 보고도 있다. 비소는 증기압이 높고 휘발성이 있어 분석시 오차가 생기기 쉬운 원소이며 또한 국내에서도 갈륨비소 반도체 공장의 준공을 앞두고 있어 생체시료 중 극미량의 비소를 분석하는 방법을 확립할 필요성이 있다. 따라서 본 연구에서는 머리카락 중 미량으로 존재하는 비소의 분석방법에 대해 연구하였다.

현재까지 머리카락 시료의 분석에는 비색법<sup>4</sup>, X-선 형광법<sup>5</sup>, 원자흡수분광광도법<sup>6</sup> 등이 주로 사용되었으나 미량의 비소성분을 분석하기에는 적합치 않다. 다만 비꽃염 원자흡수분광광도법<sup>7</sup>과 수소화물 생성-원자흡수분광광도법<sup>8</sup>의 이용이 가능한데, 후자의 방법이 검출한계가 낮아 비소분석에 주로 사용되고 있으나, 아직까지 수소화물 생성시 머리카락에 공존하는 원소들에 의한 방해영향에 대해 보고된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 원자흡수분광광도법과 같이 수소화물을 생성시켜 극미량의 비소를 분석할 수 있는 유도결합플라즈마 분광법을 이용하여 머리카락 중 비소를 분석하는 방법에 대해 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1 기기 및 장치

본 연구에 사용한 기기는 Labtest 제 모델 Plasma-scan 710 유도결합플라즈마분광기이며 작동조건은 Table 1과 같다. 수소화물 생성장치는 GMK-H 분무장치<sup>9</sup>로서,  $\text{NaBH}_4$ 와 산용액의 주입속도는 각각 0.16mL/min이며 시료용액의 주입속도는 0.8mL/min이다.

### 2.2 시약 및 표준용액

물은 1차 증류 후 이온교환수지를 통과시킨 탈이온수를, 그리고 산들은 분석급 이상의 시약을 사용하였다.

**표준용액의 조제.** 0.0132g의 산화비소(III)(Johnson Matthey사)를 4%의 NaOH 2mL와 10mL의 물로 녹인 후 1:5의 염산으로 중화시키고 1%의 황산으로 1/까지 묽혔다. 이와 같이 만든 10ppm의 표준용액을 단계적으로 묽혀 사용하였다.

Table 1. ICP Operating Conditions.

R.F. Generator	27.12MHz
R.F Power	1.2kW
Plasma Torch	3 concentric, Fassel Type
Peristaltic Pump	Gilson Miniplus 2, Ten Rollers
Nebulizer	GMK-Hydride Generation System
Gas Flow Rate	Carrier Gas 0.9L/min Coolant Gas 15L/min
Observation Height	8mm above load coil
Wavelength	As(atom line) 193.69nm
Spectrometer	Czerny-Turner type 750mm Focal Length 1800 grooves/mm
Slit Width	0.015mm
Linear Dispersion	0.37nm/mm(second order)
Integration Time	2 Second
PMT Voltage	1.1kV

**$\text{NaBH}_4$  용액.** 일정량의  $\text{NaBH}_4$ (Junsei Chemical Co.)를 0.2%의 NaOH 용액으로 녹여 5% 용액을 조제하고 Millipore 멤브레인 여과지(HA형, 0.45 $\mu\text{m}$ )로 여과하여 사용하였다. 이 용액은 1주일까지 사용이 가능하였다.

### 2.3 머리카락의 세정 및 용해

머리카락을 0.5~1cm의 크기로 자른 후 1g당 50mL의 hexane으로 잘 저어 주면서 20분간 세정하였다. 75 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시킨 후 1%의 Triton X-100 용액으로 잘 저어 주면서 4회 반복 세척하고 Triton X-100 용액이 완전히 제거될 때까지 물로 세정하고 105 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조하였다.

시료 약 5.0g을 정확히 취한 후 질산 15mL를 첨가하고 하룻밤 방치한다. 황산 15mL를 가한 후 100~120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열하고, 가열하는 과정에서 시료가 검게 되는 것을 방지하기 위해 가끔 소량의 질산을 가한다. 시료가 엷은 노랑이나 무색이 되고 또한 시료량이 2~3mL 될 때까지 농축 가열한 다음, 냉각시킨 후 물로 50mL가 되게 묽혔다.

### 2.4 비소의 분리

전처리한 시료용액에 2.5%의  $\text{La}(\text{OH})_3$  용액 1mL를 넣고 1:1의 암모니아수를 첨가하여 pH를 9로 맞춘다. 이때 생성된 흰 침전물을 Toyo 사제 5C 여과지에 회분 없는 분석용 여과필터를 다져 넣고 분리한다. 이 침전물을 5N 염산 10mL를 가해 용해하고 물로 50mL가 되게 묽힌다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수소화물 생성 조건

Arsine을 만들 때 사용한 산의 종류와 농도에 따른 수소화물 생성효율을 조사하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 염산을 사용하는 경우가 다른 산에 비하여 생성 효율이 컸는데, 이는 염산이 환원성 산이기 때문에 수소화물 생성시에 환원작용을 도와 주기 때문이라고 판단된다. 또한 무기산을 사용하는 경우에는 산의 종류에 관계없이 2N 이상에서는 비소의 방출세기가 거의 일정하였다. 반면에 타르타르산의 경우는 약 2%(0.27N) 이상에서 일정한 방출세기를 보여 무기산과는 달리 낮은 산 농도에서 수소화물의 생성효율이 큰데, 그 이유는 더 조사되었으면 한다. 타르타르산이 산 농도에 따른 방출세기가 작으나 염산을 사용할 때 방출세기가 크고 2N 이상에서는 일정한 방출세기를 주므로 arsine의 생성에는 3N의 염산을 사용하였다.

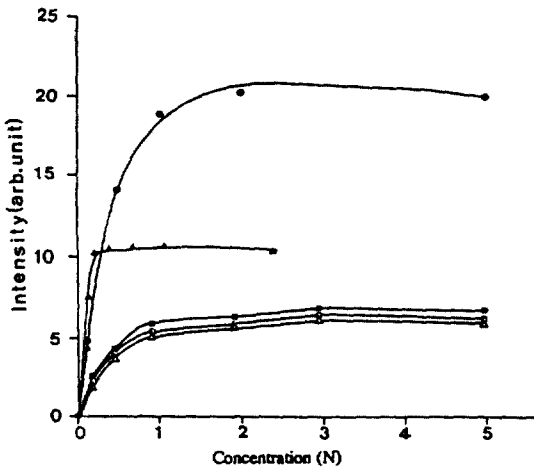


Figure 1. Effect of acid concentrations on the formation of AsH<sub>3</sub>.

● HCl, ▲ Tartaric acid, ■ HNO<sub>3</sub>, ◊ HClO<sub>4</sub>, △ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

수소화물 생성시에 환원제로 사용되는 수소화붕소나트륨의 농도가 생성효율에 미치는 영향은 Figure 2와 같다. 환원제의 농도가 5%일 때 가장 효율이 컸으며, 10% 이상인 경우는 플라즈마가 불안정해지면서 꺼지는 현상이 나타났는데, 이는 수소기체가 과다하게 발생했기 때문이라고 생각된다. 본 실험에서는 5%의 수소화붕소나트륨용액을 사용했으며 이 용액의 안정제

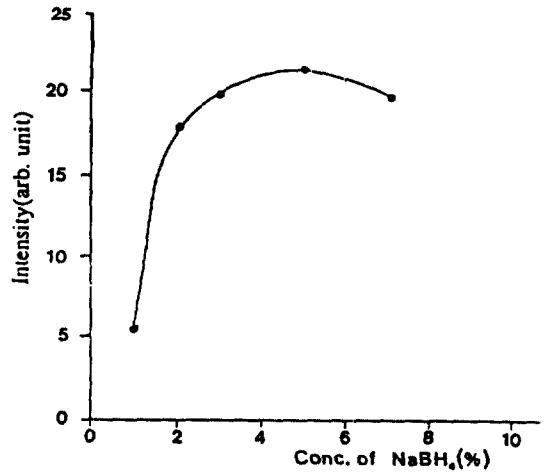


Figure 2. Effect of NaBH<sub>4</sub> concentrations on the formation of AsH<sub>3</sub>.

로 사용한 수산화나트륨의 농도는 0.2%로 고정하였다.

시료처리 후 시료용액에는 산처리에 사용한 산이 소량 잔존하게 된다. 또한 수소화물 생성효율이 산의 종류와 농도에 따라 영향을 받기 때문에 시료용액에 잔존하는 산의 농도에 영향을 받게 된다. 따라서 시료용액에 잔존하는 산의 영향을 보기 위하여 비소의 표준용액에 산의 농도를 변화시키면서 arsine의 생성 효율을 측정하였다. Figure 3에서와 같이 시료용액에 산이 소량 증가할 때는 수소화물 생성효율이 증가하다가 산

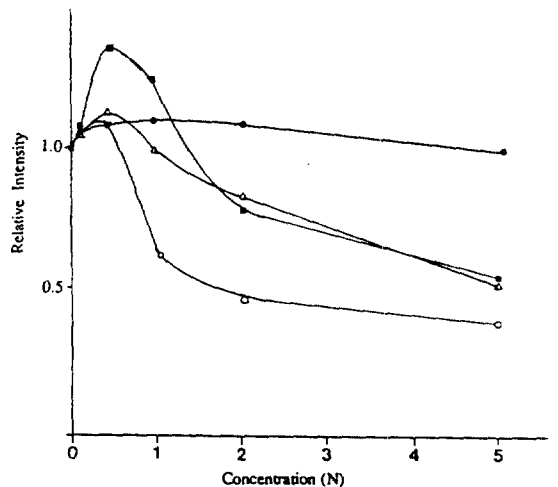


Figure 3. Effect of residual acid concentrations in sample solution on the formation of AsH<sub>3</sub>.

● HCl, ■ HNO<sub>3</sub>, ◊ HClO<sub>4</sub>, △ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

의 농도가 커지면 감소하였다. 대부분의 무기산은 농도가 0.5N일 때 최대의 방출세기를 갖고 그 이후는 감소하므로 시료 처리 후 산농도가 크지 않도록 주의해야만 한다. 염산의 경우는 시료 중 산의 농도가 증가하여도 수소화물 생성효율이 크고 또한 비교적 일정하므로 본 연구에서는 La(OH)<sub>3</sub>로 비소를 공침시키고 용해할 때 염산을 사용하였다.

**3.2 관측 위치에 따른 방출세기**

유도코일의 상단위치로부터 광학경로의 중심부까지의 거리를 기준해서 관측 높이에 따른 비소의 방출세기를 측정하였다. Figure 4에서와 같이 6.4mm 부근에서 가장 큰 방출세기를 보였으며 알짜세기와 바탕세기의 비는 8mm 부근에서 가장 컸다.

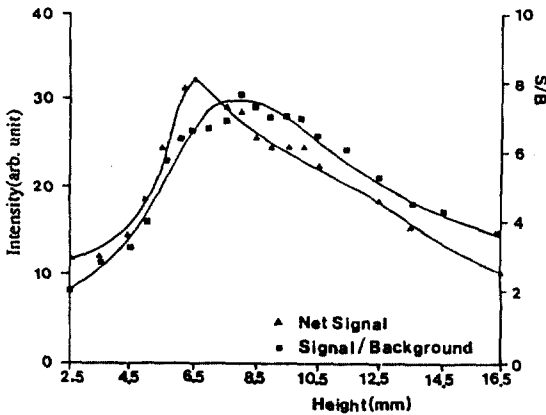


Figure 4. Intensity and signal to background ratio measured at different observation height.

본 실험에서 최대의 방출세기와 알짜세기의 비를 갖는 높이는 보통의 분석지역(NAZ)<sup>10</sup>보다 상당히 낮은 위치에서 관측되었다. 이와 같이 낮은 위치에서 최대의 방출세기를 갖는 이유는 플라즈마 토오치에 주입되는 시료의 상태가 에어로졸이 아닌 기체상태로 주입되어 플라즈마의 아랫부분의 온도가 비교적 높아 빨리 들뜸조건에 도달하기 때문이라고 생각된다. 또한 비소의 분석선이 원자선인 것도 낮은 관측위치에서 최대의 방출세기를 주는 이유라고 판단된다. 본 실험에서는 관측위치를 8mm로 고정하였다.

**3.3 공존원소의 방해영향과 비소의 분리**

수소화물 생성시 방해영향을 주는 원소는 전이원소와 다른 수소화물을 생성할 수 있는 원소로 분류된다.

따라서 본 실험에서는 머리카락 중 함량이 큰 원소 중에서 방해영향을 줄 수 있는 원소를 선택하여 arsine의 생성에 미치는 영향을 조사하였다.

Table 2에서와 같이 철(III), 구리(II), 크롬(VI), 니켈(II)과 같은 전이원소들이 큰 방해 영향을 주었으며 아연(II), 알루미늄(III), 칼슘(II), 인(V) 등은 비교적 높은 농도에서도 방해영향이 작았다. 방해원소 중 니켈은 10ppm만 존재해도 0.1ppm 비소의 회수율이 10%도 되지 않을 정도로 심한 방해영향을 주기 때문에 미량의 비소를 분석하기 위해서는 니켈로부터 비소를 분리해야 함을 알 수 있었다.

본 실험에서는 비소를 분리하기 위하여 La(OH)<sub>3</sub>의 공침법을 이용하였다. La(OH)<sub>3</sub>와 공침되는 원소는 비소 뿐 아니라 Sn, Bi, Se, Te, Fe이 있다고 알려져 있다.<sup>10</sup> 따라서 이 방법으로는 방해를 주는 원소 중에서 Fe는 제거할 수 없다. 그러나 Table 2에서와 같이 철의 반정량값은 20ppm 이하이며, 이 정도의 농도에서는 철이 비소의 분석결과에 거의 영향을 주지 않는 것을 확인할 수 있었다.

또한 니켈을 3, 10, 30, 100ppm 첨가하고 0.1ppm 비소표준용액으로부터 비소의 분리를 시도하였는데, 30ppm 이하의 니켈이 존재할 때는 비소가 완전 분리되

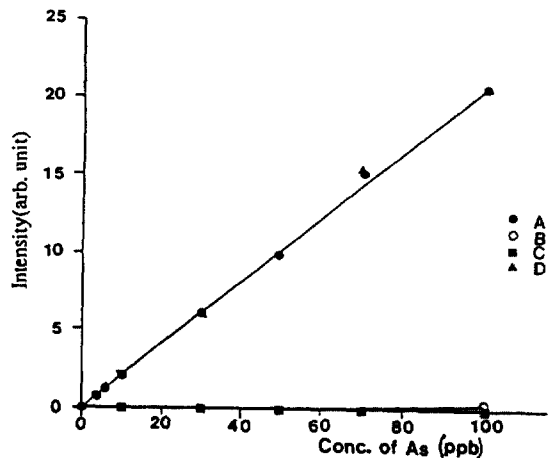


Figure 5. Calibration curves of arsenic in several matrix solutions.

- A : Standard solution
- B : 1ppm Ni + 4ppm Fe + 5ppm Cu
- C : 6ppm Ni + 20ppm Fe + 30ppm Cu
- D : 3ppm Ni after La(OH)<sub>3</sub> coprecipitation

Table 2. Interference Effects from Various Ions.

Elements	Concentration (mg/L)	Recovery(%)		Remark* (X)
		Direct	La(OH) <sub>3</sub> coprecipitation	
Fe(III)	500	84		2,18**
	100	85	>95	
	20	89	>95	
Zn(II)	1000	97		3
Cu(II)	500	36	>95	2,29**
	100	75	>95	
	20	100	>95	
Cr(VI)	100	61		3, <1**
Al(III)	1000	99		1-0
Ca(II)	5000	101		0
P(V)	1000	101		2
Ni(II)	100	7.1	50	3,6**
	30	8.9	90	
	10	8.9	>95	
	3	67	>95	

Concentration of arsenic : 100ppb

\* Qualitative results by emission spectrograph(10<sup>-x</sup>% order)

\*\*Semiquantitative results by ICP(ppm in solution)

Table 3. Detection Limits(DL) of Arsenic.

Solution	SBR	RSD(%)	DL(ppb)
Standard Solution	7.54	0.602	0.3
Standard Solution after Coprecipitation	7.35	0.580	0.3

SBR : Signal to background ratio for 100ppb of arsenic.

RSD : Relative standard deviation of the blank.

었다. 방해원소의 분리를 확인하기 위하여 머리카락의 조성과 같은 매트릭스용액을 만들고 공침 전후의 검정곡선을 작성한 결과는 Figure 5와 같다. 매트릭스용액에서는 검정곡선의 작성이 불가능하였으나 공침 후 용해시켜 검정곡선을 작성한 경우는 표준용액의 검정곡선과 아주 잘 일치하였다.

### 3.4 시료의 분석

본 실험의 분석조건에서 비소의 검출한계(2 $\delta_b$ )는 Table 3과 같다. Table 에서와 같이 La(OH)<sub>3</sub>로 공침한 후의 SBR값은 표준용액과 거의 차이가 없었다. 이는 용액 중에 La가 존재하여도 플라즈마에는 기체상태인 arsine만이 주입되므로 매트릭스 용액에서도 바탕세가 증가하지 않기 때문이라고 판단된다. Table에서와

같이 표준용액에서 공침 후의 검출한계는 모두 0.3ppb로서 같은 결과를 주었다.

또한 무작위로 채취한 시료를 La(OH)<sub>3</sub>로 공침시킨 후 분석결과는 각각 10.6 $\pm$ 0.6, 20.8 $\pm$ 0.9, 16.0 $\pm$ 0.8로서 대략 10~20ppb였다. 분석결과에서 표준편차가 약 5% 또는 그 이상으로서 비교적 컸는데, 이는 시료 중 비소의 함량이 극히 작기 때문이라고 생각된다. 시료 처리 후 용액 중 비소의 최종 농도가 1~2ppb인데, 본 실험에서의 검출한계를 고려할 때 용액의 농도가 최소 정량 농도(5DL)에 해당되기 때문이다. 본 연구에서는 표준시료를 사용하여 분석 결과를 평가하려 하였으나 현재 시판되는 표준물질 중 비소의 분석결과가 있는 표준시료를 구할 수 없었다. 별도의 실험으로 비소를 silver diethyldithiocarbamate 착물을 만들어 분석하는

비색법<sup>11</sup>으로 분석을 시도하였으나 머리카락 중 비소의 함량이 작아 검출되지 않았다. 또한 비블꽃 및 수소 화물 생성-원자흡수분광법의 검출한계도<sup>7,12</sup> 본 연구의 방법과 검출한계가 높거나 비슷하여 분석결과의 비교에 어려움이 있었다.

#### REFERENCES

1. P. Flesch, *Physiology and Biochemistry of the Skin*, p 601, Univ. of Chicago Press, Chicago(1954).
2. Y. S. Ryabukhin, *J. Radioanal. Chem.*, **60**, 7(1980).
3. S. A. Katz and A. Chatt, *Hair Analysis*, p109, VCH Publishers, N. Y. (1988).
4. A. Wasey, R. K. Bansal and B. K. Puri, *Analyst*, **108**, 515(1984).
5. J. Basco, L. Sakadi and E. Koltay, *Intrent, J. Appl. Radiat. Isotopes*, **33**, 5(1982).
6. W. W. Harrison, J. P. Yurachek and C. A. Benson, *Clin. Chem. Acta*, **23**, 83(1969).
7. U. Volkopf and Z. Grobenski, *Atomic Spectrosc.*, **5**, 115(1984).
8. A. G. Haward and M. H. Arbab-Zavar, *Analyst*, **106**, 213(1981).
9. S. T. Kim, C. W. Lee, B. S. Choi and B. C. Lee, *Anal. Sci. Tech.*, **3**, 391(1990).
10. S. R. Koirtiyohann, J. S. Jones and D. A. Yates, *Anal. Chem.*, **52**, 1965(1980).
11. R. H. Meny and B. A. Zarcinas, *Analyst*, **105**, 558 (1980).
12. J. W. Robinson, *Atomic Spectroscopy*, p55, Marcel Dekker Inc., N. Y. (1990).