ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 9, No. 1, 1996
Printed in the Republic of Korea

수소화물발생 유도결합플라즈마 원자방출분광법에 의한 머리카락 시료 중 미량의 Se와 Bi의 분석에 관한 연구

최범석† · 이동기
경희대학교 기초과학연구소, 자연과학대학 화학과
*한국화학시험연구원 부설연구소

(1995. 9. 11. 접수)

A study on the Determination of Trace Se and Bi in the Scalp Hair by Hydride Generation-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

Beom Suk Choi†, Dong Kee Lee*
Research Institute for Basic Sciences and Department of Chemistry, Kyung Hee University, Yongin 449-701, Korea
**Korea Testing and Research Institute for Chemical Industry, Seoul 150-038, Korea*

(Received Sept. 11, 1995)

요약 : 수소화물 발생장치를 사용한 유도결합플라즈마 원자방출분광법(ICP-AES)으로 머리카락 시료 중에 함유된 미량의 Se와 Bi의 분석에 관해 연구하였다. 기체상태의 수소화물 측정시 ICP의 최적 측정조건은 시료운반기체의 유속은 0.6~0.8L/min, 관측위치는 유도코일로부터 6mm 높이였다. 수소화물 생성효율이 최대를 나타내는 염산농도는 $NaBH_4$와 NaOH를 각각 2.5% 사용할 때 1.5M 이상일 때였으며, 2.5% $NaBH_4$와 0.1% $NaBH_4$를 사용할 때는 약 0.5M 이상일 때였다. 분석과정에서 Cu와 Ni 같은 전이금속으로부터의 심한 방해영향이 관찰되었고, lanthanum hydroxide로 Se와 Bi를 공침시켜 방해영향을 제거하였다

Abstract : A method to determine the trace amount of Se and Bi in the scalp hair using the hydride generation inductively coupled plasma atomic emmission spectrometry was studied. The optimum operation conditions of ICP for hydride generation are 0.6~0.8L/min for the carrier gas flow rate, and 6mm above the induction coil for the observation height. Hydrochloric acid concentrations for the optimum hydride generation conditions were greater than 1.5M when 2.5% $NaBH_4$ and NaOH were used, and greater than 0.5M when 2.5% $NaBH_4$ and 0.1% NaOH were used. Severe interference effects are observed from transition metals such as Cu and Ni, and they could be circumvented by the coprecipitation with lanthanum hydroxide.

Key words : Hydride generation ICP-AES, Scalp hair, Selenium, Bismuth

1. 서 론

ICP-AES에서 시료는 주로 기압식 분무기[1](pneumatic nebulizer)를 사용하여 에어로졸 상태를 만들어 플라즈마 광원에 주입하지만 Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, Pb, Bi의 경우는 수소화물(hydride)을 만들어 기체상

태로 주입하면 감도가 수십~수백 배까지 증가한다.[2] 이것은 기압식 분무기에서는 분무효율이 1~5%에 불과하지만 수소화물을 만들어 분석하면 거의 100%까지 효율을 높일 수 있기 때문이다.

ICP-AES법에서 수소화물을 생성할 경우 아연, 과산화수소, 그리고 수소화붕소나트륨($NaBH_4$)이 환원제로 이용되어 왔지만 현재는 수소화붕소나트륨이 주로 사용된다. 그러나 수소화붕소나트륨을 이용하여 환원시킬 때는 산이 필요할 뿐만 아니라, 또한 수소와붕소나트륨 용액은 불안정하여 안정제로서 수산화나트륨을 가하기 때문에[3] 이를 중화시키기 위한 산도 필요하다. 따라서 수소화물을 생성할 경우는 산의 농도에 따라 수소화물 생성효율이 크게 영향을 받는다.

지금까지 연구결과를 보면 수소화물 생성원소 중 4족에 속한 Ge, Sn 등은 일정한 산농도에서 최대 생성효율을 나타내며 그 이상의 농도에서는 생성효율이 급격히 감소하며, 같은 4족의 Pb는 $NaBH_4$를 사용하면 수소화물이 잘 생성되지 않는다. 반면에 5족과 6족에 속한 원소들은 일정한 산농도 이상에서는 생성효율이 크게 변하지 않는다고 보고된 바 있다.[2,4,5]

생체시료는 인체의 건강상태, 영양상태, 환경오염, 약물중독, 그리고 병리학의 기초연구 등에 많이 이용된다. 그러나 수소화물 생성원소들은 대부분 미량으로 생체시료에 존재하기 때문에[6] 감도가 높은 ICP-AES나 AAS로도 직접 분석이 불가능하다.

생체시료 중에서 특히 머리카락 시료는 아직까지 생체시료로서 이용이 보편화되지 않고 있지만 다른 신체조직보다 미량원소의 함량이 높아 극미량원소 분석에 유용하다. 뿐만 아니라 머리카락 시료는 쉽게 구할 수 있고, 물리화학적으로 안정하여 장기간 보관이 가능하며, 1개월에 약 1cm 정도 자라기 때문에 주어진 환경에 장기간 노출된 시료의 분석에 적합하다.[7] 반면에 머리카락 시료는 통계자료가 부족하고, 분석결과의 평균값과 표준편차가 큰 차이가 있어[8] 혈청이나 소변보다 이용이 보편화되지 못하고 있다. 그러나 머리카락 시료의 몇 가지 장점 때문에 국제원자력기구(International Atomic Energy Agency, IAEA)에서는 이미 머리카락 분석시 지침을 마련한 실정이다.[9]

일반적으로 수소화물생성 유도결합플라즈마(HG-ICP)법을 이용하면 이온화 방해영향과 스펙트럼 간섭영향은 비교적 덜 받지만 전이원소와 같이 수소화물을 생성하는 원소가 다량으로 존재하면 방해영향을 상대적으로 크게 받는다고 보고된 바 있다.[10~12] 머리카락에는 전이원소인 Fe, Cu, Ni의 함량이 비교적 높으므로 이 원소들을 중심으로 방해영향을 고찰하고 이를 제거시킬 필요성이 있다.

본 연구에서는 HG-ICP법을 이용하여 머리카락 시료 중에 함유되어 있는 미량의 필수원소인 Se와 Bi의 신속 정확한 분석방법을 확립하고자 하였다. 이를 위해 첫째, 먼저 HG-ICP법을 이용할 때, 스펙트럼선의 세기에 영향을 주는 관측위치, 시료운반 기체의 사용량과 같은 기기의 측정조건을 조사하여 기체상태로 시료를 주입할 때의 최적 조건을 조사하였다. 둘째, 수소화물 생성시 환원제로 $NaBH_4$를 사용할 때 안정제로 사용되는 NaOH량이 0.1%와 2.5%인 두 가지 경우에 대하여 염산 농도에 따른 수소화물 생성원소들의 수소화물 생성효율을 조사하였다. 셋째, 생체시료, 즉 머리카락 시료의 수소화물 생성원소 분석시 방해를 주는 전이원소의 영향을 검토하고 lanthanum hydroxide로[13,14] 수소화물 생성원소를 공침시켜 방해영향의 제거를 시도하였으며, 머리카락 표준시료를 선정하여 본 분석방법으로 분석을 행하여 정확성과 정밀성을 조사하고 분석원소의 함량을 표준시료의 값과 비교하였다.

2. 실 험

2. 1. 기기

본 실험에서 사용한 유도결합플라즈마 분광기는 Labtam Co.의 Model 8440(호주)이고, 측정조건은 *Table* 1과 같다. 그리고 수소화물 발생장치는 동일 회사 제품으로서, 그 구조는 *Fig.* 1과 같다. 환원제와 시료는 각각 독립된 관으로 주입되었는데, 수소화물 생성시 필요한 산은 시료 용액과 안정제는 환원제와 함께 주입시켰으며 이 때 사용된 연동 펌프는 Gilson사의 Miniplus 2이다.

2. 2. 시약 및 시료

본 실험에 사용한 Se와 Bi 용액은 Junsei Chemical Co.의 1000ppm 표준용액을 묽혀서 사용하였다. 그리고, 수소화물 발생에 사용한 환원제인 $NaBH_4$ 및 안정제인 NaOH 등을 비롯하여 공침제인 $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 및 HCl 등과 그밖의 시약은 Junsei, Janssen 및

Table 1. Specifications and operating conditions of ICP

RF generator	27.12MHz
RF power	1.4kW
Nebulizer	GMK STOP FLOW
Gas flow rate	Carrier 0.8L/min
	(sample gas pressure : 260kPa)
	Coolant 13L/min
	Auxiliary 0.4L/min(starting)
	0.1L/min(running)
Sample flow rate	1.6ml/min
Reagent flow rate	0.9ml/min
Observation height	6mm above RF coil
Wavelength(nm)	Se 196.090, Bi 223.061,
Spectrometer	Czerny Turner type, 1800 grooves/mm
PMT voltage	1 k volt
Linear dispersion	0.01nm/mm(2nd order)
Slit width	0.02mm
Integration time	10.0 second

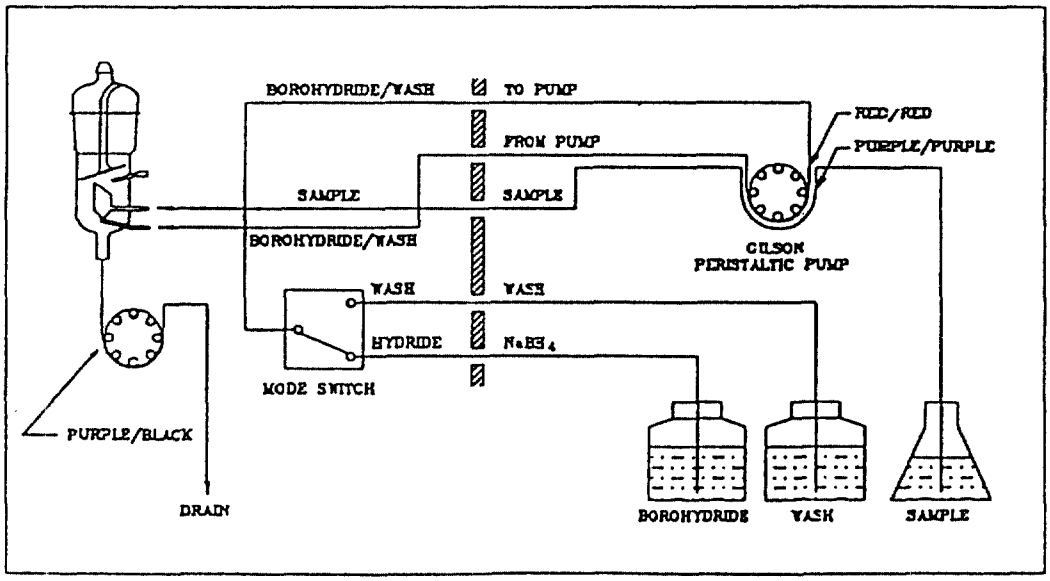

Fig. 1. The schematic diagram of the hydride generation system.

Aldrich사의 특급, 전자급 내지 일급시약으로 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 또 본 실험에서 사용한 물은 이온교환 수지를 통과시킨 18MΩ/cm의 저항을 갖는 탈이온수를 사용하였으며, 표준시료(Human Hair)는 중국지구물리화학시험원(Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang, China)의 표준시료인(GBW 07601) 분말을 사용하였다.

2. 3. 수소화물 생성시 ICP의 최적 기기 및 측정조건

HG-ICP법에서 스펙트럼선의 세기에 영향을 주는 시료운반기체의 흐름속도와 관측위치에 따른 영향, 그리고 수소화물 생성효율에 영향을 미치는 산의 농도에

대해 실험하였다. 최적 조건을 찾기 위하여 시료운반 기체의 흐름속도를 약 0.3~1.0L/min, 관측위치는 2~35mm까지 바꾸어 가면서 수소화물 생성원소의 신호세기 변화를 측정하였다. 관측위치는 유도코일의 맨 윗부분이 측정위치의 중앙에 올 때를 기준하여 0mm를 정하였다. 또한 산농도에 따른 수소화물 생성효율을 조사하기 위하여 관측위치를 6mm로, 시료운반 기체의 흐름속도를 0.7L/mm으로 고정하고, 환원제인 $NaBH_4$의 농도는 2.5%로, 안정제인 NaOH 농도가 각각 0.1%와 2.5%일 때 염산의 농도 변화에 따른 두 원소의 수소화물 생성효율을 측정하였다.

2. 4. 시료의 분해

300mL의 비커에 100mL의 질산을 가한 후 시료 약 10g을 정확히 취하고 소량씩 가하여 시료가 질산에 분해될 때 생기는 거품이 비커를 넘지 않도록 주의하였다. 시계접시로 덮고 하루 동안 방치한 후 과염소산 10mL를 가하여 열판에서 용액이 튀지 않도록 주의하면서 용액이 무색의 투명한 액이 될 때까지 분해시킨 후 과염소산의 최종 부피가 약 5mL 정도 될 때까지 가열하였다.

2. 5. 검정곡선의 작성

분해된 시료와 matrix를 동일하게 하기 위하여 과염소산 5mL와 염산 10mL를 가하여 Se와 Bi 각 0.05, 0.1, 0.3, 0.5ppm, 표준용액 100mL 및 바탕용액을 각각 조제하여 바탕용액의 신호세기를 뺀 표준용액의 농도에 따른 신호세기를 구하여 검정곡선을 작성하였으며 검출한계는 바탕세기 표준편차의 2배를 기준하였다.

2. 6. 방해원소의 영향조사 및 공침분리

수소화물 발생원소들은 첫째, 같은 수소화물을 생성하는 원소들과, 둘째, Cu, Fe, Ni 등과 같은 전이금속에 의해 큰 방해영향을 받는 것으로 Thompson[15] 등에 의해 보고되었다.

머리카락에 수소화물 생성원소보다 상대적으로 많이 들어 있는 원소를 선택하고, 표준물질에 함유되어 있는 Cu, Fe, Ni의 농도를 고려하여 matrix 용액을 제조하였다. Matrix 용액의 농도는, 표준시료의 농도를 고려하여 첫째, Cu 10ppm, Fe 50ppm, Ni 5ppm, 둘째, Cu 2ppm, Fe 10ppm, Ni 1ppm 두 가지 경우의 방해물질을 만들어 이 두 경우에 분석하려는 원소인 Se(0.5ppm)과 Bi(0.5ppm)에 대하여 Se와 Bi의 신호세기 변화를 조사하였다.

그리고 표준용액 및 표준시료에서 방해영향을 제거하기 위하여 Se와 Bi의 공침 및 분리는 다음과 같이 실험하였다. 전처리한 표준시료 용액과 공존 방해원소 Cu, Fe, Ni가 들어 있는 Se와 Bi 표준용액에 2.5% $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 용액 5mL를 넣고 암모니아수(1 : 1)를 첨가하여 용액의 pH를 9로 맞춘다. 이 때 Se, Fe, Bi가 $La(OH)_3$와 공침되어 엷은 갈색의 침전이 생기는데, 이 침전물을 Toyo사제 5C 거름종이에 동질의 거름종이 펄프를 소량 다져 넣고 진공펌프로 압력을 약하게 하여 여과하였다. 표준용액의 거른 액은 공존 방해 원소의 분리를 확인하기 위하여 정용하여 ICP로 Cu, Fe, Ni를 분석하였다. 거른 침전물은 표준용액 및 바탕용액은 1 : 1의 염산 20mL, 표준시료용액은 1 : 1의 염산 10mL를 각각 가하여 녹인 후 약 20분간 끓는 물에 가열하여 Se를 4가 상태로 환원시켰다. 표준용액은 100mL로, 표준시료용액(scalp hair)은 50mL 되게 각각 묽혔다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 수소화물 생성시 ICP의 최적 기기 및 측정조건

3. 1. 1. 시료운반기체의 흐름속도 변화에 따른 신호세기의 변화 조사

관측위치 6mm에서 시료운반기체의 흐름속도 변화에 따른 신호세기 측정결과를 바탕용액의 그것과 함께 *Fig.* 2와 *Fig.* 3에 각각 도시하였다. 결과에 의하면 흐

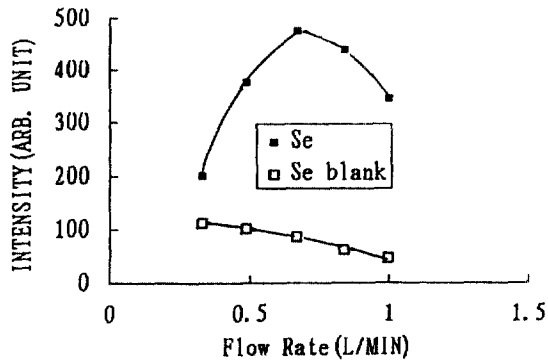

Fig. 2. Effect of carrier gas on the hydride generation efficiency of Bi.

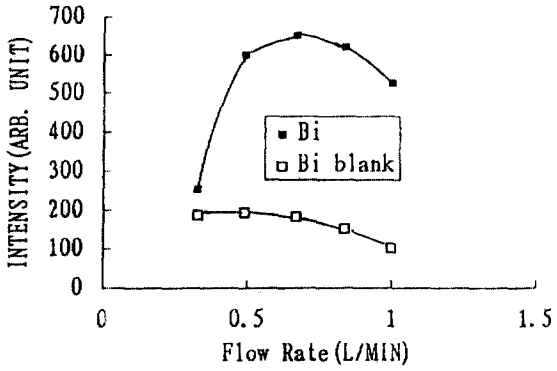

Fig. 3. Effect of carrier gas on the hydride generation efficiency of Se.

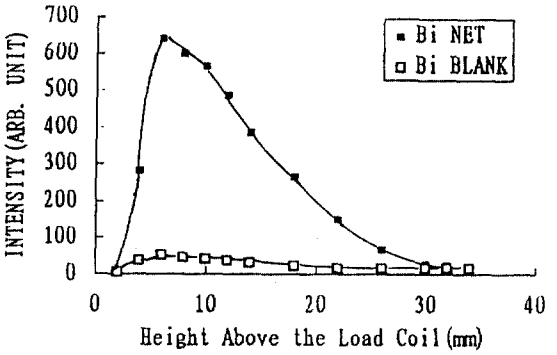

Fig. 5. Effect of observation height on the Se hydride signal.

롬속도에 따라 신호세기가 큰 폭으로 증가 또는 감소함을 알 수 있고 두 원소 모두 약 0.6~0.8L/min에서 최대값을 나타내었다.

3. 1. 2. 측정 높이에 따른 신호세기의 변화 조사

측정 높이에 따른 신호세기의 변화 측정은 각 원소에 대하여 각각 일정한 농도의 표준용액을 만든 다음 알짜세기와 바탕세기를 2mm 간격으로 측정하고, 그 결과를 *Fig.* 4와 *Fig.* 5에 각각 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 두 원소 모두 측정 높이가 6mm일 때 신호세기가 최대를 나타내었다.

기압식 분무기를 사용하는 유도결합플라즈마법에서 측정위치가 보통 유도코일로부터 15mm 높이인데 비하여, 본 연구에서 최대 알짜세기가 낮은 위치에서 나타난 것은 수소화물 생성법에 의해 에어로졸이 아닌 기체상태인 수소화물로 주입되었기 때문에 플라즈마의 낮은 위치에서 원자화 및 들뜸화되었기 때문이다.

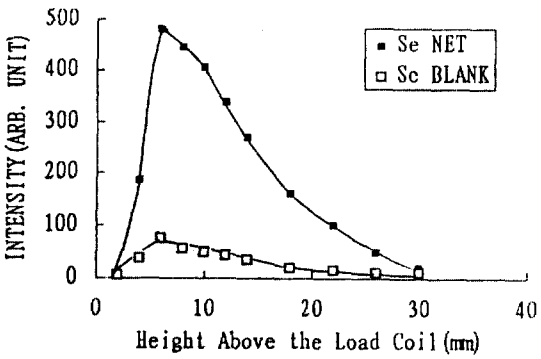

Fig. 4. Effect of observation height on the Bi hydride signal.

3. 2. 염산농도 변화에 따른 수소화물 생성효율 조사

여러 가지 산 농도에 따른 수소화물 생성원소를 동시정량할 때 수소화물 생성효율에 대한 연구가 M. Thompson 등[16]에 의해 보고된 바 있다. 일반적으로 환원성 산인 염산을 사용할 때 가장 생성효율이 높으며, $NaBH_4$와 NaOH의 농도는 각각 5% 이하가 사용되었다.

한편, 수소화붕소나트륨은 중성의 수용액에서 매우 불안정하므로 안정제를 첨가하게 되는데, 주로 NaOH를 사용한다. 이 때 안정제를 사용하더라도 수소화붕소나트륨 용액은 불안정하므로 매일 새로 제조해야 한다.

본 연구에서는 먼저 수호화물 생성시 산 농도에 따른 생성효율을 조사하고 안정제로 사용되는 NaOH의 양이 증가할 때 산의 영향을 검토하여 화학분석 조건을 선택하고자 하였다. 이를 위해 환원제와 안정제로 2.5% $NaBH_4$-0.1% NaOH 및 2.5% $NaBH_4$-2.5% NaOH 용액을 사용하여, HCl의 농도 변화에 따른 두 원소의 수소화물 생성효율을 각 원소의 스펙트럼선을 주사하여 측정하고 그 결과를 *Fig.* 6과 *Fig.* 7에 각각 나타내었다.

결과에서 보는 바와 같이 먼저 안정제인 NaOH의 함량이 0.1%로 낮은 경우, Bi는 산 농도가 증가함에 따라 신호세기가 급격히 증가하다가 약 0.5M부터는 완만히 증가하는 경향을 보였으며, Se는 0.5M에서 최대값을 나타낸 후 서서히 감소하였다.

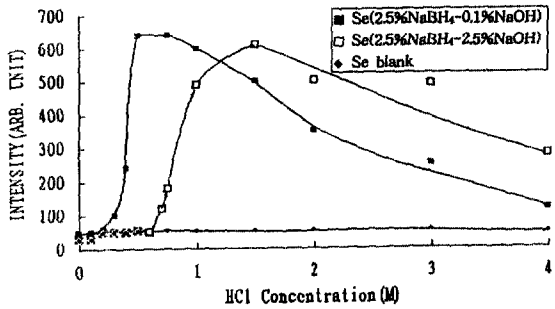

Fig. 6. Effect of hydrochloric acid concentration on the hydride generation efficiency of Se.

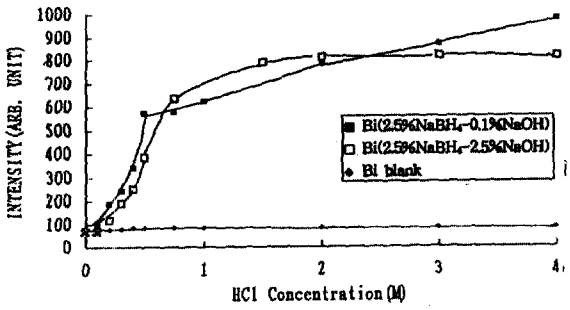

Fig. 7. Effect of hydrochloric acid concentration on the hydride generation efficiency of Bi.

또한, NaOH의 함량을 2.5%로 증가하였을 때 산농도에 따른 신호세기의 변화를 보면, Se의 세기는 1.5M까지 서서히 증가하다가 그 이상의 농도에서는 감소하여 Bi는 1.5M까지 세기가 증가하다가 그 이상에서는 거의 같은 세기를 갖는다. 따라서 NaOH량을 변화시킬 때 Bi가 1.5M 이상에서 일정한 값을 갖는 것을 제외하고는 NaOH 함량이 0.1%인 경우와 비슷한 경향을 보였다. 그러나 NaOH 농도를 2.5%로 증가시켰을 때 산 농도에 대한 수소화물 생성 원소의 신호세기 곡선의 변곡점(세기가 증가하다가 감소되는 농도)이 NaOH 농도를 0.1% 사용했을 때보다 오른쪽으로, 즉 높은 산 농도쪽으로 이동하는 것을 관찰할 수 있었다.

한편, 안정제로 사용한 NaOH량을 증가시켰을 때 신호세기 변곡점 또는 최대점을 나타내는 곳에서의 산 농도의 증가비를 조사하기 위하여 각각의 흐름속도를 고려하여 산과 알칼리(NaOH)의 증가된 양을 각각 계산하였다. 2.5%의 NaOH는 0.625M, 그리고 0.1% NaOH는 0.025M이며, Bi의 변곡점은 2.5% NaOH의 경우 약 0.5M, 그리고 0.1% NaOH의 경우 약 1M이다. 그 결과 Bi의 경우를 보면 NaOH는 0.6mol/L, 산은 0.5mol/L 증가하였고, 각각의 주입속도는 1.0mL/min, 1.25mL/min이므로 실제 농도 증가는 NaOH는 0.6mmol/min, HCl은 0.63mmol/min 증가하여 증가된 양이 거의 같았다. Se의 경우도 Bi와 마찬가지로 NaOH의 양을 증가시킬 때 산의 농도가 0.5mol/L(0.63mmol/min) 증가하여 비슷한 결과를 나타내었다. 그 결과 Se와 Bi의 수소화물 생성시 신호세기가 최대값을 나타내는 점에서는 안정제로 사용하는 알칼리와 산의 농도가 서로 비례함을 알 수 있었다.

3. 3. 표준시료의 분석

본 연구에서는 표준 생체 시료로서 머리카락 시료를 선택하고 이 중에서 수소화물 생성 원소인 Se와 Bi의 분석을 시도하였다. 이를 위해 수소화물 생성시 방해영향과 이의 제거 방법을 확립함과 아울러 검출한계 및 정확성을 조사 검토하였다.

3. 3. 1. 검정곡선 및 검출한계

표준시료 분석을 위해 작성한 Se와 Bi의 검정곡선 및 Se와 Bi를 공침시켜 방해원소를 제거한 후에 작성한 검정곡선을 *Fig.* 8과 *Fig.* 9에 각각 도시하였는데, 모두 일직선을 보였다. 아울러 검정곡선 결과로부터 구한 Se와 Bi의 검출한계를 *Table* 2에 수록하였다. 검출한계는 모두 1ppb 이하로서 공침 전과 공침 후가 거의 같았으며, 머리카락 시료의 용액의 희석률을 고려하면 머리카락 시료 중에서의 검출한계는 약 5ppb 정도이다.

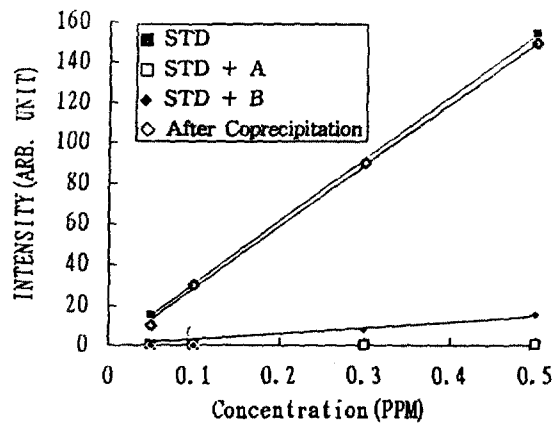

Fig. 8. Calibration curve of Bi(A : matrix of 10ppm Cu, 5ppm Ni and 50ppm Fe, B : matrix of 2ppm Cu, 1ppm Ni and 10ppm Fe).

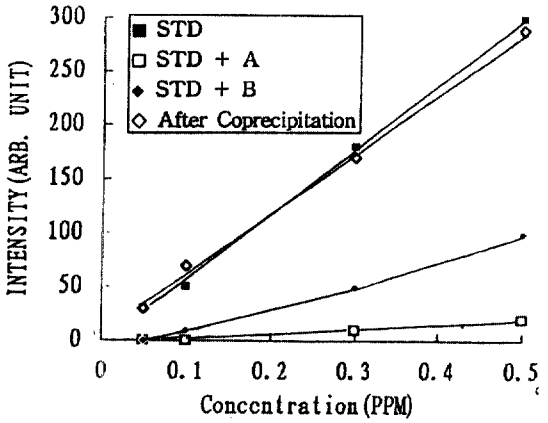

Fig. 9. Calibration curve of Bi(A : matrix of 10ppm Cu, 5ppm Ni and 50ppm Fe, B : matrix of 2ppm Cu, 1ppm Ni and 10ppm Fe).

Table 2. Detection limits of Se and Bi

	Standard solution		After coprecipitation	
	Se	Bi	Se	Bi
SBR	7.00	6.33	6.75	6.22
RSD	0.59	0.60	0.58	0.60
DL(ppb)	0.8	0.9	0.9	1.0

SBR : Signal to Background ratio for 0.5ppm Se and Bi(%)
RSD : Relative Standard Deviation of the blank
DL : Delection Limit(2δ)

3. 3. 2. 공존원소의방해영향

본 연구에서 사용한 머리카락에서 원소의 함량이 1ppm 이상인 원소의 규격은 *Table* 3과 같다. 실험에 사용한 머리카락 표준시료에는 수소화물 생성에 방해가 큰 Cu, Fe, Ni가 각각 10, 54, 0.83ppm 함유되어 있다. 이들에 대한 방해영향을 조사하기 위하여 공존방해 원소인 Cu, Fe, Ni가 각각 2, 10, 1ppm과 10, 50, 5ppm이 되도록 Se와 Bi 표준용액에 첨가한 두 가지 용액에 대하여 Se와 Bi 농도에 대한 신호세기 곡선을 *Fig.* 8과 *Fig.* 9에 함께 나타내었다.

결과에서 보는 바와 같이 방해를 주는 공존원소인 Cu, Fe, Ni가 각각 2, 10, 1ppm 들어 있는 경우 Se와 Bi의 신호세기는 방해원소가 들어 있지 않은 표준용액의 신호세기에 비해 현저하게 감소되어 나타났고, 방해원소가 Cu 10ppm, Fe 50ppm, Ni 5ppm 들어 있는 경우는 Bi는 신호가 거의 나타나지 않았고, Se의 신호는 전혀 측정되지 않았다.

Table 3. Concentrations of the elements of the scalp hair standard sample

unit : ppm

Se	0.60±0.03	N(%)	14.9±0.1
Bi	0.34±0.02	Na	152±10
Ba	17±1	Ni	0.83±0.15
Ca(%)	0.29±0.02	P	170±7
Cu	10.6±0.7	Pb	8.8±0.9
Fe	54±6	S(%)	4.3±0.2
K(%)	(0.002)	Si(%)	0.087±0.07
Mn	6.3±0.5	Zn	190±5

3. 3. 3. 방해영향의 제거

3. 3. 2의 실험결과 표준시료에 들어 있는 Cu, Fe, Ni 농도 수준이 Se와 Bi의 수소화물 생성에 방해를 주므로 lanthanum hydroxide로 Se와 Bi를 공침시켜 방해영향을 제거하였다. Lanthanum hydroxide에 의한 수소화물의 공침은 Reichel 등[17]에 의해 보고되었는데, 이 보고서에 따르면 lanthanum hydroxide로 As, Bi, Sb, Se, Sn, Pb, Te와 Fe가 공침되는데, pH 7에서는 La(SeO)로, 그리고 pH 9에서는 La(SeO) · La(OH)SeO로 침전된다고 연구된 바 있다.

이 때 basic lanthanum selenite는 hydroxide 농도가 높을수록 잘 형성된다고 여겨지며, 여기서 형성된 basic lanthanum selenite는 개미산이나 초산을 포함한 묽은 산에 잘 녹으나, 물과 10% NH_4OH 용액에는 거의 녹지 않는다. 반면에 Cu의 경우는 Cu^{2+}가 대부분 $Cu(NH_3)_4^{2+}$의 착염을 형성하여 용액 중에 남는다고 보고되어 있다.[18]

Se와 Bi의 표준용액에 Cu, Fe, Ni가 각각 10, 50, 5ppm 들어 있는 경우, 공침 후의 Se와 Bi의 농도대 신호세기 곡선을 *Fig.* 8과 *Fig.* 9에 나타내었다. 그리고 공침 후의 여액을 ICP로 Cu, Ni, Fe를 분석하여 Cu, Ni의 완전분리 및 Fe의 공침을 확인하였다(*Table* 4).

공침 후에 측정한 Se와 Bi의 시그날은 방해를 주는 공존원소를 넣지 않는 표준용액의 시그날과 거의 같은 수치를 보였다. 이 사실로 공침에 의해 Cu와 Ni가 분

Table 4. Analytical result, in filtered solution before and after coprecipitation

Element	Content before co-precipitation(ppm)	Content after coprecipitation(ppm)
Cu	10.0	10.1
Fe	50.0	0.0
Ni	5.0	4.9

리된 상태에서 50ppm의 Fe가 Se와 Bi의 수소화물 생성에 큰 방해영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다. 따라서 lanthanum hydroxide를 이용한 공침방법으로 Se와 Bi의 수소화물 분석시 Cu와 Ni에 의한 방해원소의 방해영향을 제거할 수 있었다.

3. 3. 4. 분석결과

시료 10g을 정확하게 취하여 실험 2. 4에 따라 분해하여 약 100mL로 묽힌 후 $La(OH)_3$ 공침과정을 거쳐 50mL로 정용하여 분석한 결과 *Table* 5와 같이 표준시료의 규격과 잘 일치하였다.

Table 5. Analytical results of Se and Bi in the scalp hair standard sample

Element	Certified values (ppm)	Experimental results (ppm)
Se	0.60±0.03	0.57
Bi	0.34±0.02	0.32

4. 결 론

HG-ICP법으로 생체시료 중에 미량으로 함유되어 있는 Se와 Bi의 정확한 분석방법을 확립하였다. ICP의 이상적인 작동조건은 시료운반기체의 흐름속도는 6~8L/min, 관측위치는 6mm였다. 또한 염산 농도가 Se와 Bi 수소화물 생성효율에 미치는 영향에 대한 실험결과, 환원제 및 안정제를 2.5% $NaBH_4$-0.1% NaOH를 사용한 경우, Bi는 염산농도가 증가함에 따라 신호세기가 급격히 증가하다가 약 0.5M부터는 완만히 4M까지 증가하였고, Se는 0.5M에서 최대값을 가진 후 서서히 감소하였다. 그러나 NaOH 농도를 2.5%로 증가시켰을 때 수소화물 생성원소들의 신호세기가 최대값을 나타내는 염산 농도가 NaOH를 0.1% 사용했을 때보다 높은 쪽으로 이동하였다.

표준시료 분석시 공존원소에 의한 방해영향을 고찰한 결과, Cu와 Ni가 함유된 경우 심각한 방해를 나타내었다. 이러한 방해영향을 제거하기 위하여 lanthanum hydroxide로 Se와 Bi를 공침시킨 후 여과하여 방해원소로부터 분리시켰는데, 공침 후에 작성한 Se와 Bi의 0.05에서 0.5ppm까지의 검정곡선 및 검출한계는 표준용액의 그것과 거의 일치하였으며, 표준시료를 lanthanum hydroxide로 공침시켜 분석한 결과 규격과 잘 일치하였다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-95-3439)와 경희대학교 교비 연구비로 이루어졌으며 이에 대해 감사드린다.

참고문헌

1. P. W. J. M. Boumans, *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part I*, p. 299, John Wiley and Sons, New York, UAS, 1987.
2. M. Thompson, B. Pahlavanpour, S. J. Walton and G. F. Kirkbright, *Analyst*, **103**, 568(1978).
3. J. R. Knechtel and J. L. Fraser, *Analyst*, **103**, 104 (1978).
4. M. Thompson and B. Pahlavanpour, *Anal. Chim. Acta*, **109**, 251(1979).
5. T. Nakahara and N. Kikue, *Spectrochim. Acta*, **40B**, 21(1985).
6. M. Thompson and J. N. Walsh, *A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, p. 221, Blackie, Glasgow and London, 1983.
7. *Trace Elements in Environmental History*, Proc. of the symposium held from June 24th to 26th, 1987, at Gottingen, G. Grupe and B. Herrmann Eds. Spring Verlag, p. 113, Berlin, 1987.
8. S. A. Katz and A. Chatt, *Hair Analysis Application in the Biomedical and Environmental Science*, p. 22, VCH, New York, 1988.
9. Y. S. Ryabukhin, *Activation Analysis of Hair as on Indicator of Contamination of Man by Environmental Pollutants*, IAEA Report IAEA/RL/50, IAEA, Vienna, 1978, October.

10. K. Matsusaki, *Anal. Chim. Acta*, **141**, 233(1982).
11. B. Welz and M. Melcher, *Analyst*, **109**, 573(1984).
12. M. B de la Calle-Guntinas, R. Torralba, Y. Madrid, M. A. Palacios, M. Bonilla and C. Camara, *Spectrochim. Acta*, **47B**, 1165(1992).
13. L. Halicz, *Analyst*, **110**, 943(1985).
14. M. Bedard and J. D. Kerbyson, *Cad. J. Spectrosc*, **21**, 64(1976).
15. M. Thompson, B. Pahlavanpour, S. J. Walton and G. F. Kirkbright, *Analyst*, **103**, 705(1978).
16. M. Thompson, B. Pahlavanpour and S. J. Walton, *Analyst*, **103**, 568(1978).
17. Reichel and G. Bleakley, *Anal. Chem*, **46**(1), 1974.
18. M. Bedard and J. D. Kerbyson, *Can. J. Spectrosc.*, **21**, 64(1976).