

## ICP/AES에 의한 먹는물의 무기원소 분석

박계현\* · 신형선\* · 한정희\*

### Elemental Analysis of Drinking Water with ICP/AES

Kye-Hun Park\*, Hyung-Seon Shin\* and Cheong-Hee Han\*

**ABSTRACT :** Inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometer (ICP/AES) is a versatile modern instruments for the multi-element analysis, but quantitative analysis using ICP/AES with normal pneumatic nebulizer is not applicable for the measurement of elemental concentrations in water down to the drinking water standard level except a few elements because of poor detection limits. However, the detection limit can be lowered enough to measure drinking water standard, if ultrasonic nebulizer and/or hydride vapor generator is attached. This method is tested with groundwater samples from Tajeon area. It is confirmed that the elemental concentrations in these samples are within the limit of drinking water standard for the most elements. However, uranium concentration is very high in some samples compared with the concentrations suggested by Environmental Protection Agency of U.S.A. There is no standard concentration level to this element in Korea and it should be prepared immediately.

#### 서 론

물은 인간의 생존에 필수적이며 매일 섭취하고 있다. 따라서 먹는물에 건강에 좋지 못한 물질이 함유되지 않도록 각별한 노력을 기울여야한다. 이를 위해 각국에서는 먹는물에서 검출될 수 있는 각종 무기원소와 유기화합물들의 농도에 대해 나름대로의 안전하게 마실 수 있는 기준값을 마련하고 이를 넘는 농도의 물은 사용하지 못하도록 규제하고 있다. 최근에는 각종 오염의 결과로 이전에는 깨끗했던 물들에서조차 이러한 안전치를 넘는 농도가 검출되는 예가 많으며 따라서 기존에 개발된 시설에서 나오는 먹는물이나 새로이 개발되는 먹는물에 대해 보다 많은 분석이 요구되고 있다. 한걸음 더 나아가 지하수의 오염 현황이나 오염 물질의 순환을 연구하는 경우 분석이 차지하는 비중이 더욱 커지고 있다. 그러나 신뢰성 있는 분석자료를 얻을 수 있는 곳이 제한되어 있으며 분석의 비용과 번거로움 때문에 필요로 하는 만큼의

분석을 제대로 수행하지 못하는 경우도 많았었다. 최근 많이 보급된 원소 분석기기인 유도결합 플라즈마 방출 분광분석기 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer; 이하 ICP/AES)로 먹는물을 분석하는 경우 단지 몇가지 원소의 경우에만 먹는물의 수질기준농도 이하를 측정할 수 있을 뿐이다. 그러나 ICP/AES에 적절한 시료도입 장비를 부착하여 분석하게 되면 먹는물 기준농도 이하 까지 충분히 분석할 수 있음이 확인되었으며 이 논문에서는 이러한 분석결과를 보고한다.

#### 먹는물의 수질 기준

먹는물에 함유될 수 있는 무기원소에 대한 우리나라의 기준은 미국 환경청 (Environmental Protection Agency; 이하 EPA)의 기준과 비교해 볼 때 (Table 1) 가짓 수가 적으며 허용값도 다른 것들이 있다. 이번 연구에서는 우리나라의 수질기준에 포함되지 않았으나 미국 EPA의 기준에는 들어있는 원소들도 포함하였다.

\* 기초과학지원연구소 중앙분석기기부 (Korea Basic Science Institute, Taejeon 305-333, Korea)

Table 1. Elemental concentration limit for the drinking water.

Element	Drinking water standard(ppb)	
	Korea	USA
Ag		100(S)
Al	200	50(S)
As	50	50
Ba		2000
Be		4.0
Cd	10	5.0
Cr	50(+6)	100(T)
Cu	1000	1300(A)
Fe	300	300(S)
Hg	non-detect	2.0
Mn	300	50(S)
Ni		100
Pb	50	15(A)
Sb		6
Se	10.0	50.0
U		20
Zn	1000	5000(S)

\* A : action level, S : secondary maximum contaminant level, T : total, (+6) : VI chromium

## 분석기기

이 연구에서 무기원소의 분석을 위해 사용한 ICP/AES는 일본 Shimadzu사의 ICPS-1000III 모델이다. 이 기기의 파장 범위는 160 nm에서 850 nm 까지이며 RF 진동수는 27.12 MHz, 최대출력은 1.6 kW이다. 일반적으로 사용되는 기압식 분무기 (pneumatic nebulizer) 외에 금속원소들의 검출한계를 낮추기 위하여 초음파 분무기 (Ultrasonic Nebulizer; 이하 USN; CETAC사의 U-5000AT)를 이용하였으며 Hg와 As와 같은 비금속원소들의 검출한계 확장에는 수소화합물 발생장치 (Hydride Vapor Generator; 이하 HVG; Shimadzu사의 HVG-1)를 사용하였다.

## 분석결과 및 고찰

기압식 분무기 (concentric, cross-flow type)를 장착한 ICP/AES를 이용한 분석의 경우에 얻을 수 있는 검출한계 (Table 2)를 먹는물에 대한 한국과 미국의 무기원소 함량 기준 (Table 1)과 비교해 보면 이 방법으로는 단지 몇개의 원소에 대해서만 먹는물 수질기준 이하를 측정할 수 있음을 알 수 있다. 대부분 금속 및 비금속원소에 대한 수질기준은 이러한 분석방법의 검출한계보다 더 낮은 농도를 갖는다. 그러나 USN을 사용할 경우 일반적인 방법보

Table 2. Detection limits of ICP/AES for the drinking water analysis.

Element	Wavelength (nm)	Detection limit* (ppb)		
		Concentric pneumatic nebulizer	hydride vapor generator	ultrasonic nebulizer
Ag	328.068	2.0		0.1
Al	396.153	9.5		0.3
As	193.696	15.0	0.2	1.2
Ba	455.404	0.5		
Be	313.042	0.1		
Cd	226.502	1.5		0.1
Cr	267.716	1.5		0.07
Cu	324.754	3.0		0.09
Fe	259.940	2.0		0.2
Hg	194.227	6.5	0.1	0.2
Mn	257.610	0.5		0.02
Ni	221.647	6.0		0.3
Pb	220.353	15.0		0.6
Sb	206.838	9.5	0.2	0.8
Se	196.026	10.1	0.2	0.9
U	385.958	13.8		1.5
Zn	213.856	2.0		0.08

\* Detection limit= $k \times R \times C / S \times 100$  ( $k=3$ ,  $R$ =relative standard deviation of blank from 10 replicate analyses,  $C$ =analyte concentration,  $S$ =signal to background ratio).

Table 3. Experimental conditions for the ICP/AES measurement.

ICP	RF power	1.2 kw
	RF frequency	27.12 MHz
	Coolant gas	15 liter/min
	Auxiliary gas	1.2 liter/min
	Carrier gas	0.8 liter/min
	Sample uptake	2 ml/min
USN	Heating chamber	140°C
	Condenser	5°C
	Sample uptake	1 ml/min
HVG	HCl	5 M
	NaBH <sub>4</sub>	0.8%(w/v) in 0.5%
	Sample uptake	NaOH
	HCl uptake	4 ml/min.
	NaBH <sub>4</sub> uptake	2 ml/min.

다 약 10분의 1에서 30분의 1 정도로 검출한계를 낮출 수 있으며, HVG를 이용할 경우 비금속원소에 대해 50분의 1에서 100분의 1 정도 이상으로 검출한계를 낮출 수 있다고 알려져 있다 (예: Greenfield, Montaser, 1992; Heitkemper *et al.*, 1992). 따라서 이러한 장치들을 이용하여 검출한계를 낮추려고 시도하였으며 그 결과는 Table 2와 같다. 이 때 사용한 ICP/AES, USN 그리고

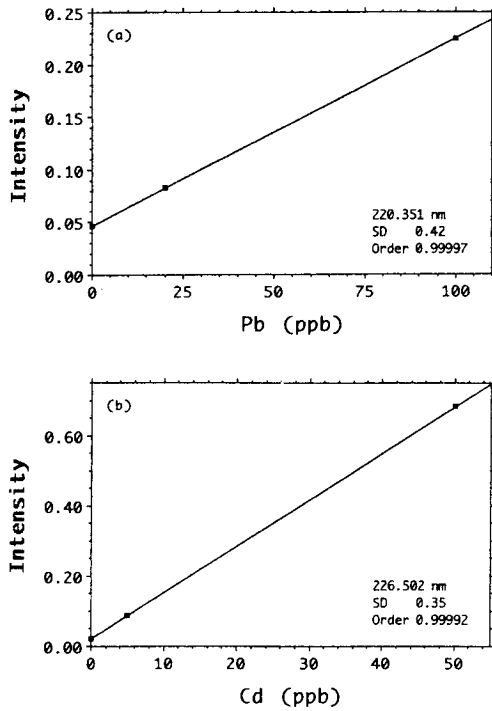


Fig. 1. Calibration lines for the (a) Pb and (b) Cd when USN (ultrasonic nebulizer) is attached to the ICP/AES.

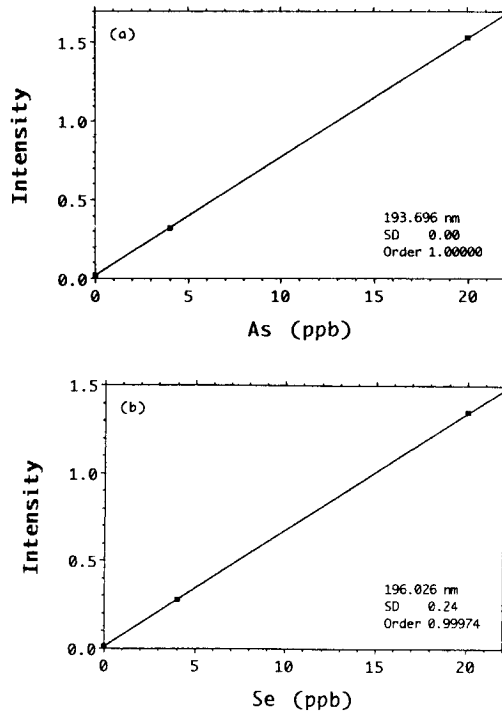


Fig. 2. Calibration lines for the (a) As and (b) Se when HVG(hydride vapor generator) is attached to the ICP/AES.

Table 4. Concentration of elements(ppb) in groundwater from Taejeon area.

	Al	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb	As	Se	Sb	Hg	U
KROISS	19.4	<1	<1	<2	<3	<1	<1	<6	<1	<1	<1	<1	<15
KOSEF	25.8	<1	<1	<2	14.1	<1	<1	<6	<1	<1	<1	<1	351
KAIST	23.8	<1	<1	<2	<3	4.08	<1	<6	<1	<1	<1	<1	56
Chungnam U.	10.4	<1	<1	<2	<3	7.2	<1	<6	<1	<1	<1	<1	<15
Hotspring Park	25.7	<1	<1	<2	<3	<1	<1	<6	<1	<1	<1	<1	93
Jangdae Spring	32.4	<1	7.65	10	<3	10.9	<1	<6	<1	<1	<1	<1	105
Hanul Apt.	14.7	<1	2.12	65.4	<3	149.9	<1	<6	<1	<1	<1	<1	<15
Eoeun Spring	22.3	<1	40.3	>400	<3	94.8	<1	<6	<1	<1	<1	<1	
Dangdae Spring	35.6	<1	6.73	<2	<3	66.2	<1	<6	<1	<1	<1	<1	44
Indong HD Apt	25.5	<1	221	16.3	<3	393	<1	<6	<1	<1	<1	<1	<15
Kyeongnam Apt.	20.4	<1	<1	8.7	7.6	10.7	<1	<6	<1	<1	<1	<1	<15
Namseon Park	40.5	<1	<1	5.9	<3	140	<1	<6	<1	<1	<1	<1	<15
Damsudae	25.9	<1	<1	50	<3	127.5	<1	<6	<1	<1	<1	<1	<15

\* Lower limits of the quantitative analysis are set to values approximately 10 times higher than the detection limits listed in Table 2.

HVG의 기기조건은 Table 3에 나타내었다.

Table 2에 주어진 검출하한값은 이론적인 값으로 정량 분석에서의 검출하한값은 이 값의 10배정도는 되어야하며 Table 4에서 일부 원소에 대해 표시된 정량하한 값은 Table 2에 주어진 값의 대략 10배 부근이다. 기압식 분무기를 사용하여 측정가능한 원소는 Fe, Zn, Cu, 그리고 Mn

이다. 이들의 검출한계는 각각 2.0, 2.0, 3.0, 그리고 0.5 ppb로 먹는물 수질기준의 약 100배이상 낮은 값이다. USN을 사용할 경우 Pb, Cd 그리고 Al의 측정이 가능하며, 이들의 검출한계는 각각 0.6, 0.1 그리고 0.3 ppb이다. Fig. 1은 Pb와 Cd에 대한 검정선을 보여준다. Hg, As 그리고 Se의 경우 USN으로도 측정은 가능하나 검출하한 값이 먹

는물 수질기준과 비슷한 수준이어서 검출한계에 가까운 농도를 가진 물의 경우는 정확한 정량분석 결과를 얻기 힘들다. 이들 원소는 HVG를 이용하여 측정하는 것이 표준적인 방법으로 검출하한 값이 훨씬 더 낮아지며, 매질효과등을 감소시킬 수 있어 보다 정확한 자료를 얻을 수 있다. Fig. 2는 As와 Se에 대한 검정선이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 이들 원소의 경우 1 ppb 까지 측정이 가능하다.

우리나라의 먹는물 수질기준에는 포함되었지 않지만 미국 EPA의 기준에는 Ag, Ba, Be, Sb와 U등이 포함되어 있다. 이 중 U는 미국 EPA에서 권장값의 형태로 제안된 상태이다. USN을 이용하는 경우의 측정하한값이 15 ppb로 미국 EPA의 먹는물 수질기준인 20 ppb 보다 약간 낮다. 따라서 U의 경우 단지 측정시료가 먹는물 수질기준을 초과하는지 판단하기 위한 정성분석에 사용될 수 있으며, 우리나라의 함량이 매우 높은 시료에 대해서는 비교적 정확한 정량자료를 제공할 수 있을 것으로 생각된다.

Table 4는 이러한 분석법을 이용해 대부분 먹는물로 사용되고 있는 대전지역의 지하수에 대해 원소 농도를 분석한 결과이다. 대부분 원소의 경우 먹는물의 수질기준에 적합한 것으로 나타난다. 그러나 매우 많은 사람들이 먹는물로 애용하고 있는 과학재단 (KOSEF)의 지하수를 포함하여 일부 지역의 지하수는 우리나라의 농도가 매우 높음을 알 수 있다. 우리나라는 그 자체가 방사선을 내며 핵붕괴를 하는 방사성 원소이며 붕괴 산물인 딸 핵종들도 반감기가 매우 짧은 여러 종류의 방사성 동위원소들을 생성시키기 때문에 많은 양을 섭취할 경우 건강에 심각한 영향을 줄 우려가 있다. 그러나 아직 우리나라에서는 먹는물에 허용될 수 있는 우라늄 농도에 관한 기준이 마련되지 않고 있다. 과학재단의 지하수와 같이 미국 EPA의 기준과 비교해 볼 때 기준치의 17배 이상의 농도를 보이는 지하수를 많은 사람들이 마시고 있는 현실을 감안하면 이 원소에 대한 수질 기준이 조속한 시일 내에 마련되어야 한다고 생각한다.

특히 대전을 비롯하여 청주, 충주등 많은 주거 밀집지역이 분포하는 옥천대는 우리나라의 광상 개발을 위한 조사가 실시되었을 정도로 우리나라의 농도가 높은 암석이 보고된 지역이다 (예: 김종환과 박중권, 1985). 따라서 이 지역의 지하수는 상당히 높은 우리나라의 농도를 보일 가능성이 있다. 이번에 분석된 일부 지하수의 높은 우라늄 함량이 우리나라 광상과 직접적인 연관성이 있는지는 더 연구를 해보아야 알 수 있는 일이지만 매우 넓게 분포하는 옥천대의 암석 분포지역에서 먹는물로 사용되고 있는 아직 분석되지 않은 지하수들에서는 상당히 높은 함량의 우라늄

이 검출될 가능성이 매우 크다. 따라서 높은 우리나라의 농도를 갖는 지하수 문제는 유성지역에 국한된 문제가 아닐 것으로 생각된다. 옥천대 이외의 지역에서도 온천수나 지하수 등에서 비교적 높은 농도의 우라늄이 검출된 경우도 있기 때문에 (예: 이천온천에서 92.2 ppb; 김도희, 1993) 전국적으로 먹는물로 사용되고 있는 지하수에 대한 본격적인 조사와 함께 대책마련이 시급하다고 판단된다.

## 결 론

ICP/AES를 이용한 수질 분석시 일반적인 기압식 분무기를 사용하면 단지 몇가지 원소의 먹는물 허용기준치 이하를 분석할 수 있으나 여기에 USN과 HVG를 장착하여 분석하면 우리나라 뿐만 아니라 미국 EPA의 수질 기준의 농도나 그 이하까지 분석할 수 있음이 확인 되었다.

아직 우리나라에서는 허용기준조차 설정하지 않고 있는 일부 원소에 대해서도 먹는물 내의 허용농도 기준값이 마련되어야 하며 특히 방사성원소인 우라늄의 경우 일부 지역에서 그 농도가 미국 EPA의 기준값을 훨씬 웃도는 것으로 나타났으므로 이에 대한 대책마련이 조속히 이루어져야 한다.

## 사 사

이 연구는 기초과학연구소의 연구비 지원에 의해 이루어졌다. 용어선택등에 유익한 도움말씀을 주신 한정상 박사님께 감사드립니다.

## 참고문헌

- 김도희 (1993) 우리나라 주요온천의 수질특성과 유형 분류에 관한 연구. 건국대학교 교육대학원 석사학위논문, 61 p.
- 김종환, 박중권 (1985) 대전동남부 콜남이지역 우라늄광상 조사연구. 우라늄 정밀조사연구 연구보고서 85-23, 한국동력자원연구소, p. 7-75.
- Greenfield, S. and Montaser, A. (1992) Common RF generators, torches, and sample introduction systems, In Montaser, A. and Golightly, D. W. (eds), Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry. 2nd (ed), VCH Publishers, Inc., p. 187-248.
- Heitkemper, D. T., Wolnik, K. A. Fricke, F. L. and Caruso, J. A. (1992) Injection of Gaseous samples into plasmas, In Montaser, A. and Golightly, D. W. (eds), Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry. 2nd (ed), VCH Publishers, Inc., p. 781-834.