

ICP-DRC/MS를 이용한 수중의 비소 측정

정관조[†] · 김덕찬* · 박 현

서울특별시 상수도연구소 · *서울시립대학교 화학공학과

(2006년 4월 12일 접수, 2006년 6월 15일 채택)

Determination of Arsenic in Water by ICP-DRC/MS

Gwan-Jo Jeong[†] · Dok-Chan Kim* · Hyeon Park

Waterworks Research Institute, Seoul Metropolitan Government · *Department of Chemical Engineering, University of Seoul

ABSTRACT : In this investigation, an ICP-DRC/MS method to measure arsenic with ultra-trace concentration without any interference by the compounds such as $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ and $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$, which disturb the precise measurement of arsenic was described. Thus, the oxygen was introduced into the dynamic reaction cell as reaction gas and reacted with arsenic ion created in plasma gas, AsO^+ was formed and detected with m/z of 91 by ICP-MS. It resulted in better detection limit than the old method with m/z of 75(As^+). The optimum condition for oxygen supply as the reaction gas was 0.5 mL/min. The analytical features of the method are as follows: detection limit of 0.02 $\mu\text{g/L}$, precision(RSD) of 3.4%, and recovery of 96%.

Arsenic in the water samples from the tributary streams to the Han River and the main stream of Paldang were analyzed with this method to identify the characteristics in its distribution. The concentration of As ranged from 0.53 to 1.26 $\mu\text{g/L}$. We could measure As with very low concentration, less than 1.0 $\mu\text{g/L}$, with excellent reproducibility. The method developed is expected to be applied to analyze As of the samples from sea water, food, and domestic and industrial waste water which have high concentration of Cl and/or Ca.

Key Words : Arsenic, Reaction Gas, ICP-DRC/MS, AsO^+

요약 : 본 연구에서는 ICP-DRC/MS를 이용하여 비소(arsenic) 분석의 주요 방해물질인 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 과 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ 에 의한 간섭의 영향 없이 극미량의 비소를 간편하고 신속하게 측정할 수 있는 방법을 제시하였다. 즉, 반응기체로 산소(O_2)를 dynamic reaction cell에 도입하여 플라즈마 기체 내부에서 생성된 비소이온(As^+)과 반응시켜 AsO^+ 를 생성시킨 후 $m/z=91$ 을 검출함으로써 기존의 $m/z=75(\text{As}^+)$ 검출방법에 비해 우수한 재현성과 검출한계를 얻을 수 있었다. 반응기체(O_2)의 양은 0.5 mL/min 일 때 최적조건으로 나타났으며, 검출한계는 0.02 $\mu\text{g/L}$, 정확도(RSD)는 3.4%, 회수율은 96%로 나타났다. 이 분석방법으로 서울시 한강·팔당 분류 유입 지류천에서 채취된 시료 중의 비소를 분석한 결과, 0.53~1.26 $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 나타났으며 우수한 재현성을 나타냈다. 또한 이 방법은 다량의 염소(Cl)나 칼슘(Ca)을 함유한 해수, 식품, 하수 및 폐수 중의 비소 분석에도 유용하게 적용될 수 있으리라 기대된다.

주제어 : 비소, 반응기체, ICP-DRC/MS, AsO^+

1. 서론

비소는 지각과 생물환경 중에 널리 분포하며 암석(rocks), 광물(minerals), 토양 등의 침식을 통한 자연적인 원인에 의해 물과 공기 중에 유입된다. 반도체와 염료 제조, 목재 보존제, 농약 등의 인간 활동에 의해서도 환경계에 유입되며 전 세계적으로 광범위한 지역에서 검출되고 있다.¹⁾ 이러한 비소에 대해 미국 환경보호청(EPA)은 비소의 발생, 인체 건강에 미치는 영향 및 생물활성에 대한 수년 동안의 연구를 통해 2002년 비소의 MCL(maximum contaminant level)을 종래의 50 $\mu\text{g/L}$ 에서 10 $\mu\text{g/L}$ 로 낮추어, 먹는물에 대해 2006년 1월 이후 적용토록 규정하였으며, 세계보건기구(WHO)도 먹는물에 대

해 같은 수준인 10 $\mu\text{g/L}$ 이하로 기준을 설정하고 있다. 우리나라는 비소를 먹는물 수질기준에 50 $\mu\text{g/L}$ 이하로 규정하고 있다.

비소의 일반적인 독성은 잘 알려져 있으며 매우 낮은 농도 수준도 장기간 노출되는 경우, 인체에 여러 가지의 암을 일으키는 원인이 되며 자연유산, 사산, 신생아 사망 등의 원인이 된다고 알려져 있어 MCLG(maximum contaminant level goal)를 "0"으로 설정하고 있다. 그러므로 음용수를 비롯한 물속의 비소를 효과적으로 관리하기 위해서는 짧은 시간 내에 낮은 농도의 비소를 정확하게 분석할 수 있는 분석방법이 필요하다.

비소의 일반적인 분석방법으로는 hydride generation atomic absorption spectrometry(HG-AAS), hydride generation atomic fluorescence spectrometry(HG-AFS), hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(HG-ICP/AES) 및 inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-

[†] Corresponding author

E-mail: jgjwater@yahoo.co.kr

Tel: 02-2049-1071

Fax: 02-2049-1013

MS) 등이 널리 이용되고 있다.²⁻⁶⁾

HG-AAS와 HG-AFS를 이용한 방법은 비소를 수소화물(AsH_3)로 환원하여 매질로부터 비소를 분리해 내어 분석하는 방법으로 장치비용이 비교적 저렴하며 분석 감도가 우수한 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 그러나 이 분석 방법은 시료 중에 유기물질이 존재할 때는 수소화물 발생장치의 기·액 분리기에서 많은 거품이 발생되어 분석이 곤란하게 된다. 따라서 기포제거제를 첨가하는 등의 처리과정이 필요하여 분석시간이 길어지게 되므로 많은 시료를 짧은 시간 안에 분석해야 하는 일상적인 분석에는 적합하지 못하다.^{8,9)}

한편 HG-ICP/AES를 이용한 분석 방법은 ICP-AES 자체의 비소에 대한 검출한계가 낮아서 $3 \mu\text{g/L}$ 이하의 농도는 검출이 불가능하다.¹⁰⁾ 따라서 하천수나 수돗물과 같이 $1.0 \mu\text{g/L}$ 이하의 비교적 낮은 농도의 비소를 함유한 시료의 분석에 적용하기에는 적합하지 못하다. 그러나 ICP-MS는 비교적 고가의 장비이나 분석이 짧은 시간에 이루어질 수 있고 분석 감도가 우수하여 최근 비소를 연구하는 여러 연구자들에 의해 생물, 환경 등 다양한 시료의 분석에 자주 이용되는 유용한 방법으로 보고되고 있다.^{11,12)} 그러나 이 분석방법도 시료 중에 염소(Cl)나 칼슘(Ca) 성분을 함유하게 되면, 플라즈마 속에 ^{75}As 와 같은 질량을 가진 다원자 이온종(polyatomic species)인 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 와 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ 이 생성되어 spectral background를 높임으로써 정확한 As의 정량분석을 방해한다. 이에 최근에는 ICP-MS에서의 질량 위치, $m/z=75$ 에서의 매질에 의한 간섭을 제거하기 위한 유효한 방법으로 dynamic reaction cell(DRC)에 반응기체로 암모니아(NH_3)를 도입하여 ArCl^+ 와 CaCl^+ 를 환원하여 제거하고 As^+ 의 스펙트럼을 검출하는 방법이 시도되고 있다.¹³⁾ 그러나 암모니아를 사용하면 간섭물질인 ArCl^+ 와 CaCl^+ 는 제거할 수 있으나 감도가 낮아지는 단점이 있다. 이 분석방법은 DRC에서 반응기체인 암모니아의 일부가 비소(As^+)와 반응하여 정확한 비소의 정량을 방해한다.¹⁴⁾

이에 본 연구에서는 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 와 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ 로 인한 간섭의 영향 없이 비소를 간편하고 빠르게 측정하기 위한 ICP-DRC/MS 검출방법을 시도하였다. 즉, ICP-MS의 DRC에 반응기체로 산소(O_2)를 도입하여 플라즈마 기체 내부에서 생성된 비소이온(As^+)과 반응시켜 AsO^+ 를 형성, $m/z=91$ 을 검출하고자 하였다. 또한 이 분석방법으로 서울의 상수원인 한강·팔당 분류 유입 10개 지류천에서 채취한 시료 중의 비소를 분석하여 그 농도 분포를 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 분석기기

ICP-MS 기기조건 설정 시 비소에 대해 $m/z=91(\text{AsO}^+, 90.9165)$ 을 선택하였으며, 토치(torch) 위치 조절 knob을 사용하여 토치와 콘(cone) 사이를 최적화 하였다. 비소 분석에 사용된 아르곤(Ar) 기체의 유속은 plasma gas 15.5 L/min , auxiliary gas 1.2 L/min , nebulizer gas 1.1 L/min 로 하였으며, lens voltage는 8.75 V , RPq(reaction parameter Q)는 0.45 N/A 로 조

절하여 사용하였다. 시료 도입장치는 cyclonic spray chamber (Glass Expansion, Inc., Australia)와 meinhard type nebulizer를 사용하였으며, autosampler는 PerkinElmer AS/90을 사용하였다.

플라즈마 기체 내부에서 생성된 비소이온(As^+)과 반응시켜 $\text{AsO}^+(m/z=91)$ 를 생성시킬 때의 최적조건을 설정하기 위해 반응기체인 산소(O_2)의 주입량을 $0.0 \sim 1.0 \text{ mL/min}$ 으로 변화시켜 최적 반응조건을 설정하고자 하였다. 또한 반응가스로 암모니아를 사용할 때와 비교 검토를 위해 암모니아 주입량을 $0.1 \sim 1.0 \text{ mL/min}$ 으로 변화시켜 분석결과를 관찰하였다.

Table 1에 비소 분석을 위한 ICP-MS(PerkinElmer-SCIEX ELAN DRC II, Canada)의 분석조건을 나타내었다.

2.2. 수질인자

본 연구에 사용된 분석 시료는 다량의 유·무기물질을 함유한 것으로 시료내의 비소 농도와 유·무기물질과의 상관관계 검토가 필요하다. 따라서 비소 농도와의 상관성을 조사하기 위해 BOD(biochemical oxygen demand), COD(chemical oxygen demand), TOC(total organic carbon), 칼슘(Ca) 및 염소(Cl)와 같은 수질인자의 농도를 측정하였다. BOD는 winkler azide modification method, COD는 KMnO_4 method, TOC는 standard method 5310C의 분석방법으로 sievers 820 TOC analyzer(USA)를 이용하여 분석하였다. 또한 시료 중 칼슘(Ca) 농도는 inductively coupled plasma atomic emission spectrometer(ICP-AES, Jobin Yvon, Ultima, France)를 사용하여 측정하였고, 염소(Cl) 농도는 ICP-MS(PerkinElmer-SCIEX ELAN DRC II, Canada)를 사용하여 측정하였다.

2.3. 시약

분석에 사용된 모든 시약은 분석급 또는 그 이상을 사용하였으며, 초자기구는 10% 질산(HNO_3 , Aldrich, USA)에 24시간 처리 한 후 순수제조장치(Elga, UK)로부터 얻어진 $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 탈이온수로 3회 이상 행구어 사용하였다. 시료 전처리에 사용된 질산과 염산은 Eco-research(UP-10N, UP-10H, Korea)사 class-8을 사용하였다.

Table 1. Conditions and parameters used for ICP-MS operation

ICP-MS spectrometer	PerkinElmer-SCIEX ELAN DRC II
Rf power	1,250 W
Plasma Ar gas flow	15.5 L/min
Auxiliary Ar gas flow	1.2 L/min
Nebulizer Ar gas flow	1.1 L/min
Nebulizer	Concentric type
Spray chamber	Cyclonic type
Interface cones	Platinum
RPq	0.45 N/A
Lens voltage	8.75 V
Dwell time	100 ms
Integration time	3,000 ms
Analytical mass	$m/z 91(\text{AsO}^+)$
Reaction cell gas flow	$0.5 \text{ mL/min}, \text{O}_2$

비소 표준용액의 조제는 시판되는 1,000 mg/L(Spex, USA) 표준원액(stock solution)을 사용하여 조제하였다.

2.4. 표준용액 및 시료

시판되는 표준원액을 염소(Cl)와 칼슘(Ca)이 제거된 탈이온수에 희석하여 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 및 2.0 µg/L 표준용액을 조제하였다. 표준용액은 매 분석 시 1,000 mg/L 표준원액으로부터 조제하여 사용하였다.

분석 시료는 한강·팔당 본류 유입 10개 지류천에서 채취하였으며, 시료는 하수처리장에서 정화된 방류수가 지류천의 하천수에 혼입되어 다량의 유·무기물질이 함유되는 특성을 띤다. 따라서 비소 분석 시 주요 간섭물질인 $ArCl^+$ 형성의 원인에도 불구하고 전처리 시약으로 유기물 분해를 위해 염산을 첨가하여 전처리하였다.

채취된 시료는 전처리용 100 mL Teflon 용기에 30 mL를 취하고 질산(65%) 2.7 mL와 염산(30%) 0.9 mL를 각각 가하여 밀폐시킨 후 microwave digester(Milestone Ethos T.C., Italy)를 이용하여 시료 중의 탁질이 완전히 분해되어 무색의 깨끗한 용액이 될 때까지 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응기체(O_2)의 최적화

플라즈마 내부에서 생성된 비소이온(As^+)과 DRC에 주입된 반응기체인 산소는 다음과 같이 $^{75}As^{16}O^+$ 를 생성하여 $m/z = 91$ 에서 다른 간섭물질의 영향 없이 간편하게 검출할 수 있다. 다음 식 (1)에 플라즈마에서 생성된 비소이온(As^+)과 반응기체인 산소(O_2)와의 반응을 나타내었다.¹⁵⁾



비소이온과 산소와의 반응에 의한 AsO^+ 의 최적 생성조건을 설정하기 위해 3 µg/L 비소 표준용액을 조제하고 반응가스인 산소를 0.0~1.0 mL/min으로 주입하여 AsO^+ 의 생성량을 관찰하였다. 다음 Fig. 1은 반응기체의 주입량에 따른 AsO^+ 의 생성변화를 나타낸 것이다.

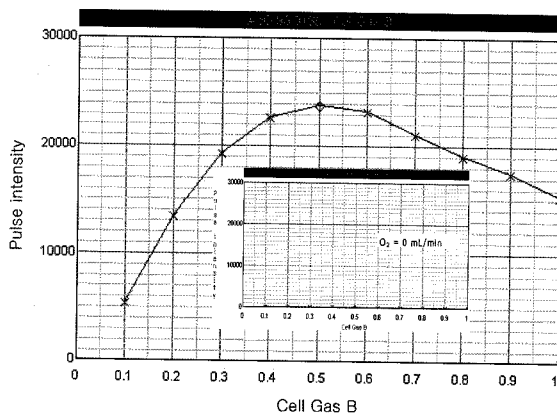
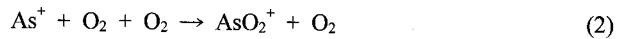


Fig. 1. AsO^+ with oxygen injected as the reaction gas.

Fig. 1에 나타난 바와 반응기체인 산소가 공급되지 않은 경우, AsO^+ 가 전혀 생성되지 않음을 확인하였으며, 반응기체가 0.5 mL/min의 유속으로 주입되어 비소이온(As^+)과 반응할 때 AsO^+ 가 최대로 생성되는 것을 알 수 있었다. 이는 산소의 주입량이 0.5 mL/min 부근 일 때 비소이온과 산소가 반응하기 위한 가장 적절한 DRC 조건임을 알 수 있다. 반응기체의 주입량이 0.4 mL/min 이하인 경우에는 AsO^+ 생성이 낮게 나타났으며, 이것은 비소이온(As^+)과 산소의 반응이 충분하지 않았기 때문이며, 또한 0.6 mL/min 이상일 경우에는 DRC에서 비소와 과량의 산소가 반응하여 더욱 산화된 생성물이 생성되어 분석 감도가 낮아지게 된다.¹⁵⁾

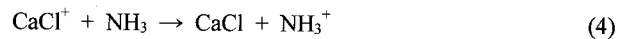
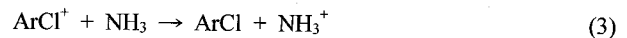


따라서 본 연구에서는 산소의 주입량을 0.5 mL/min로 주입하여 분석하였다.

3.2. 반응기체 NH_3 와 O_2 의 비교

ICP-MS를 이용한 비소 측정의 경우, 주요 방해물질은 polyatomic 이온인 $^{40}Ar^{35}Cl^+$ 와 $^{40}Ca^{35}Cl^+$ 이며, 이 물질은 비소와 동일한 질량 위치인 $m/z = 75$ 의 형태를 이룬다. 특히, 시료 중의 염소(Cl)는 ICP-MS에서 사용하는 아르곤(Ar) 가스와 반응하여 방해물질인 $ArCl^+$ 를 형성하며 $CaCl^+$ 와 함께 미량의 비소 정량을 제한한다.

따라서 최근에는 질량 위치 $m/z = 75$ 에서 매질에 의한 간섭을 제거하기 위한 유효한 방법으로 반응기체로 암모니아(NH_3)를 DRC에 주입하여 $ArCl^+$ 과 $CaCl^+$ 를 $ArCl$ 와 $CaCl$ 로 환원하여 제거하는 ICP-DRC/MS 검출방법이 시도되고 있다. 암모니아는 다음 반응식 (3), (4)와 같이 ICP-MS에서 생성된 $ArCl^+$ 과 $CaCl^+$ 를 DRC에서 환원시켜 ICP-MS에서 질량위치 $m/z = 75$ 에서 비소의 정량분석을 가능하게 한다.¹⁵⁾



그러나 이 분석방법은 염소나 칼슘을 함유한 시료에 대해 반응기체인 암모니아의 일부가 DRC에서 비소(As^+)와도 반응하기 때문에 비소의 정량분석을 방해한다.¹⁴⁾

Fig. 2는 염소와 칼슘을 제거한 탈이온수에 비소표준용액 3 µg/L을 조제하여 (a) 반응기체를 사용하지 않고 비소(As^+ , $m/z = 75$)를 측정할 경우, (b) 반응기체인 암모니아를 DRC에 0.1~1.0 mL/min으로 주입하면서 비소(As^+ , $m/z = 75$)를 측정할 경우를 나타낸 것이다.

Fig. 2와 같이 반응기체를 주입하지 않고 비소(As^+)를 측정할 경우(a), 반응기체로 암모니아를 주입하는 경우보다 분석 감도가 높은 것을 알 수 있다. 즉, 반응기체로 암모니아를 주입할 경우, 비록 $ArCl^+$ 과 $CaCl^+$ 를 환원하여 제거하나 주입량의 증가에 따라 감도가 낮아졌으며, 0.9 mL/min 이상을 주입할 경우 질량 위치 $m/z = 75$ 에서의 검출이 불가능했다.

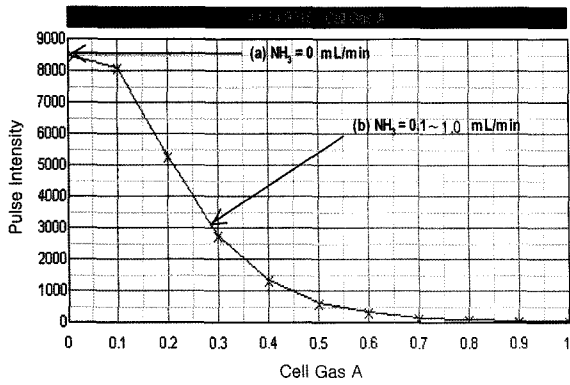


Fig. 2. As⁺ with NH₃ injected as the reaction gas.

일반적으로 주입하는 암모니아의 유량은 0.5 mL/min 이며 이와 같은 경우에도 분석 감도가 현저하게 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 이는 반응기체인 암모니아의 일부가 비소(As⁺)와 반응하여 다른 종들을 생성하여 비소의 검출을 방해하기 때문이다.¹⁴⁾

3.3. 시료 분석

검정곡선의 작성을 위해 1,000 mg/L 표준원액을 탈이온수에 단계별로 희석하여 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 및 2.0 µg/L 표준용액을 조제하였다. 표준용액 조제 시 탈이온수 30 mL 당 질산(65%) 2.7 mL와 염산(30%) 0.9 mL를 첨가하여 분석 시료와 산(acid) 농도를 유사하게 하였다. Fig. 3에 비소의 검정곡선을 나타내었다.

Fig. 3과 같이 r²=0.99 이상의 우수한 선형의 검정곡선을 얻을 수 있었으며, 검출한계는 Table 2에 나타난 바와 같이 0.02 µg/L, 정확도(RSD)는 3.4%, 회수율은 96%로 나타났다.

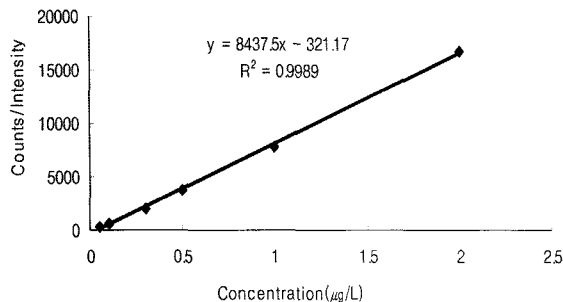


Fig. 3. Arsenic(AsO⁺) calibration curve.

Table 2. Analytical characteristics of methods for the determination of arsenic by ICP-DRC/MS using oxygen

Detection limits/µgL ⁻¹ , AsO ^a	0.02
Precision(RSD%) ^b	3.4%
Recovery(%) ^c	96% [0.81, 0.10]

^aCalculated as three times the background standard deviation (based on the counts corresponding to 0.1 µgL⁻¹). ^bCalculated based on the counts corresponding to 0.1 µgL⁻¹ (n=7). ^cPercentage recovery expressed as the mean from three independent analysis. Values in the bracket are the arsenic concentration of the unspiked sample and that of arsenic added in µgL⁻¹.

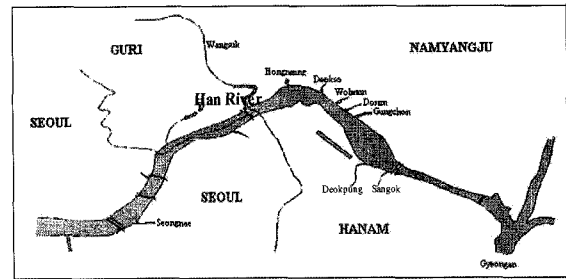


Fig. 4. Sampling points in the Han River.

한강수계의 지류천은 서울시 주변 도시에서 유입되는 생활하수, 축산폐수 및 산업폐수가 하수처리장에서 정화되어 방류되나 다량의 유·무기물질이 함유되어 있다. 본 연구에서는 한강수계 10개의 지류천을 대상으로 시료를 채취하여 위에서 정립된 비소 분석방법으로 분석하였다. Fig. 4에 시료 채취 지점을 나타내었다.

채취된 시료는 전처리용 100 mL Teflon 용기에 30 mL를 취하고 질산(65%) 2.7 mL와 시료 중의 유기물 처리를 위해 염산(30%) 0.9 mL를 가하여 밀폐시킨 후 microwave digester를 이용하여 시료 중의 탁질이 완전히 분해되어 무색의 깨끗한 용액이 될 때까지 처리한 후 ICP-DRC/MS에 주입하여 분석하였다. 전처리 시약으로 유기물 분해를 위해 비소 분석 시 주요 간섭물질인 ArCl⁺ 형성의 원인에 불구하고 염산을 첨가하여 전처리하였다.

분석결과, Table 3과 같이 비소 농도는 0.53~1.26 µg/L 범위로 검출되었으며, 덕소천과 월문천에서 1.26, 1.18 µg/L로 다른 지류천에 비해 높은 농도로 검출되었다. 덕소천은 유로 연장은 2.9 km 유역면적 4.1 km²의 규모가 작은 하천이며, 월문천은 유로 연장 8.5 km, 유역면적 32.4 km²의 비교적 큰 하천이다. 두 하천 모두 상류지역은 비교적 맑은 계곡수가 흐르고 있으나 하류지역의 다수의 축사와 아파트에서 방류되는 축산폐수와 생활하수가 하수처리장에서 정화된 후 방류되어 방류수 중의 비소 농도가 다른 지류천 방류수보다 높은 것으로 판단된다. 그러나 국내의 먹는물 수질기준 50 µg/L 보다는 훨씬 낮은 함량이며 EPA와 WHO의 기준인 10 µg/L에 비해서도 약 1/10 수준으로 매우 낮은 농도로 검출됨을 알 수 있었다.

Table 3. Concentration of As in the tributary streams to the Han River and the main stream of Paldang

Sampling points	Concentration µgL ⁻¹	
	Arsenic(mean±s ; n = 3)	
Gyeonggi	0.85±0.01	
Sangok	1.01±0.01	
Deokpung	0.81±0.01	
Gungchon	0.53±0.01	
Dosim	1.15±0.01	
Wolmun	1.18±0.02	
Deokso	1.26±0.01	
Hongneung	0.79±0.02	
Wangsuk	0.99±0.01	
Seongnae	0.91±0.02	

Table 4. Physico-chemical parameters of the tributary streams to the Han River and the main stream of Paldang

Sampling points	Concentration mgL ⁻¹			
	BOD	COD	TOC	Ca
Gyeongan	7.5	5.7	5.6	38.5
Sangkok	3.5	8.8	5.3	56.1
Deokpung	7.5	8.0	4.4	41.2
Gungchon	7.1	5.7	3.0	24.5
Dosim	14.4	11.0	6.1	28.4
Wolmun	4.4	6.1	3.6	29.2
Deokso	19.2	9.5	5.2	43.0
Hongneung	7.5	8.8	5.0	46.4
Wangsuk	14.7	13.7	7.5	31.4
Seongnae	4.8	6.1	3.8	20.6

또한 비소 농도와 의 상관관계를 조사하기 위해 측정된 BOD는 3.5~19.2 mg/L, COD는 5.7~13.7 mg/L, TOC는 3.0~7.5 mg/L의 범위로 나타났다. BOD의 경우 덕소천에서 19.2 mg/L로 가장 높은 농도로 나타났으며, COD와 TOC는 왕숙천에서 각각 13.7 mg/L, 7.5 mg/L로 가장 높은 농도로 검출되었다. 또한 비소 분석 시 주요 간섭물질인 ArCl⁺와 CaCl⁺의 전구물질인 칼슘 농도는 20.6~56.1 mg/L로 나타났으며, 염소 농도는 시료 전처리에 사용된 염산의 영향으로 분석 시료 모두에서 7,000 mg/L 이상의 높은 농도로 나타났다. Table 4에 수질인자 분석결과를 나타내었다.

Table 5 및 Fig. 5, 6과 같이 비소 농도와 수질인자와의 상관관계를 조사한 결과, 유의한 상관관계는 거의 없는 것으로 나타났다. 특히 비소 분석 시 주요 간섭물질인 ArCl⁺와 CaCl⁺의 전구물질인 칼슘과 염소는 높은 농도로 나타났으나 비소를 AsO⁺(m/z = 91)로 측정 시 어떠한 간섭의 영향 없이

Table 5. Correlation coefficients and nature of correlation for Arsenic(AsO⁺) measurements with different physico-chemical parameters in raw water samples

physico-chemical parameters	Correlation coefficient	Nature of correlation
BOD	0.20	Weak positive
COD	0.16	Weak positive
TOC	0.14	Weak positive
Ca	0.01	No correlation
Cl	0.00	No correlation

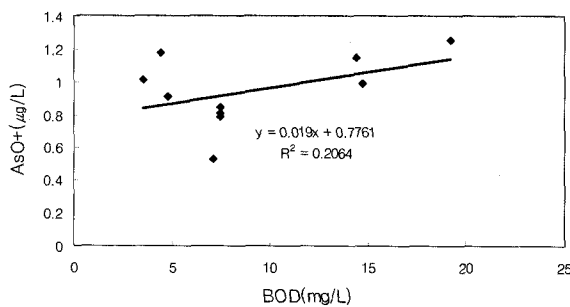


Fig. 5. Arsenic(AsO⁺) concentration vs. biochemical oxygen demand(BOD) content in the water samples.

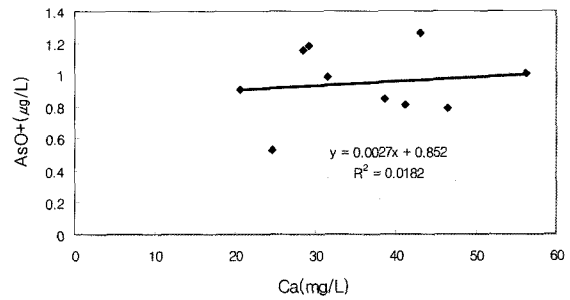


Fig. 6. Arsenic(AsO⁺) concentration vs. Ca content in the water samples.

우수한 검출한계와 재현성을 가지고 측정할 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 반응기체로 산소(O₂)를 ICP-DRC/MS에 주입하여 플라즈마에서 생성된 비소이온(As⁺)과 반응시켜 m/z = 91(AsO⁺)로 변형하여 비소를 정량하였다. 이 분석방법은 지금까지의 비소 분석방법과는 달리 염소(Cl)나 칼슘(Ca) 성분을 함유한 시료의 분석에서 문제시 되는 ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺, ⁴⁰Ca³⁵Cl⁺의 간섭의 영향 없이 비소를 µg/L 이하의 낮은 농도까지 신속하게 분석할 수 있었으며 0.02 µg/L의 검출한계와 우수한 재현성을 얻을 수 있었다.

위의 분석방법으로 서울시 한강·팔당 본류 유입 지류천을 대상으로 비소 분석을 실시하였으며 1.0 µg/L 이하의 낮은 농도까지 ArCl⁺, CaCl⁺의 간섭의 영향 없이 분석이 가능하였다. 분석결과, 비소는 0.53~1.26 µg/L 범위로 검출되었으며, BOD, COD, TOC 등의 다른 수질 항목들과는 상관성이 없는 것으로 나타났다. 또한 비소 분석 시 주요 간섭물질인 ArCl⁺와 CaCl⁺의 전구물질인 칼슘 농도는 20.6~56.1 mg/L로 나타났으며 염소 농도는 시료 전처리에 사용된 염산으로 영향으로 분석 시료 모두에서 7,000 mg/L 이상의 높은 농도로 나타났다. 그러나 비소를 AsO⁺(m/z = 91)로 변형하여 측정하는 경우, ArCl⁺와 CaCl⁺의 영향 없이 우수한 검출한계와 재현성을 가지고 측정할 수 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 본 분석방법은 염소나 칼슘 성분을 다량 함유하는 해수, 하수, 식품 및 폐수 등의 비소를 1.0 µg/L 이하의 낮은 농도 범위에서 분석하는 경우에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

- Richardson, S. D. and Ternes, T. A., "Emerging contaminants and current Issues," *Anal. Chem.*, **77**, 3807~3838(2005).
- Suner, M. A., Devesa, V., Rivas, I., Velez, D., and Montoro, R., "Speciation of cationic arsenic species in seafood by coupling liquid chromatography with hydride

- generation atomic fluorescence detection," *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1501~1507(2000).
3. Smichowski, P., Marrero, J., Ledesma, A., Polla, G., and Batistoni, D. A., "Speciation of As(III) and As(V) in aqueous solution using baker's yeast and hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination," *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1493~1497(2000).
 4. Wei, X., Brockhoff-Schwegel, C. A., and Creed, T., "A comparison of urinary arsenic speciation via direct nebulization and on-line hypoto-oxidation-hydride generation with IC separation and ICP-MS detection," *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 12~19(2001).
 5. McSheehy, S. and Szpunar, J., "Speciation of arsenic in edible algae by bi-dimensional size-exclusion anion exchange HPLC with dual ICP-MS and electrospray MS/MS detection," *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 79~87(79).
 6. Bohari, Y., Astruc, A., Astruc, M., and Cloud, J., "Improvement of hydride generation for the speciation of arsenic in natural freshwater samples by HPLC-HG-AFS," *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 774~778(2001).
 7. Featherstone, A. M., Butler, E. C. V., O'Grady, B. V., and Michel, P., "Determination of arsenic species in seawater by hydride generation atomic fluorescence spectroscopy," *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 1355~1360(1998).
 8. Wangkaen, S. and Perganris, S. A., "High-speed separation of arsenic compounds using narrow-bore high-performance liquid chromatography on-line with inductively coupled plasma mass spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 627~633(2000).
 9. Munoz, O., Velez, D., Montoro, R., Arroyo, A., and Zamorano, M., "Determination of inorganic arsenic [As(III)+As(V)] in water samples by microwave assisted distillation and hydride generation atomic absorption spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 711~714(2000).
 10. Cosnier, A., Corre, N. L., and Olivero, C., "ICP-AES Application report, Jobin Yvon," 6~10(2006).
 11. Heitkemper, D. T., Vela, N. P., Stewart, K. R., and Westphal, C. S., "Determination of total and speciated arsenic in rice by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 299~306(2001).
 12. Falk, K. and Emons, H., "Speciation of arsenic compounds by ion-exchange HPLC-ICP-MS with different nebulizers," *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 643~649(2000).
 13. Park, K. S., Kim, J. S., Lee, H. M., Pyo, H. S., Kim, S. T., and Lee, K. B., "Speciation of Six Arsenic Compounds in Korean Seafood Samples by HPLC-ICP-MS," *Key Engineering Materials*, **277-279**, 431~437(2005).
 14. Hattendorf, D. and Gunther, D., "Characteristics and capabilities of an ICP-MS with a dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation," *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1125~1131(2000).
 15. Simpson, L. A., Thomsen, M., Alloway, J. B., and Parker, A., "A dynamic reaction cell(DRC) solution to oxide-based interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) analysis of the noble metals," *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 1375~1380(2001).