

수중의 비소 종 분리 분석

정관조 · 김덕찬[†]

서울시립대학교 화학공학과

(2008년 4월 24일 접수, 2008년 5월 28일 채택)

Speciation Analysis of Arsenic Species in Surface Water

Gwan-Jo Jeong · Dok-Chan Kim[†]

Department of Chemical Engineering, University of Seoul

ABSTRACT : In this study, a technique of speciation and determination of the trace inorganic arsenic(As(III) and As(V)) in water sample using HPLC-DRC-ICP-MS has been developed. Isocratic mobile phase of 10 mM ammonium nitrate and 10 mM ammonium phosphate monobasic was used and methanol(5 v/v%) was used as flushing solvent. Selection of the best flow rate of reaction gas, O₂, and optimization of the parameters such as pH and flow rate of mobile phase, and injection volume of sample for the separation and detection of arsenic species were carried out. The oxygen flow rate of 0.5 mL/min, pH of 9.4 and flow rate of 1.5 mL/min of mobile phase, and injection volume of sample of 100 μL were found to be the best parameters for the speciation and determination of arsenic species. The analytical features of the method were detection limit 0.10 and 0.08 μg/L, precision(RSD) 4.3% and 3.6%, and recovery 95.2% and 96.4% for As(III) and As(V), respectively. Analysis time was 4 minutes per sample. Linear calibration graphs with r²=0.998 were obtained for both As(III) and As(V). Speciation analysis of arsenic species in the raw water samples collected from the tributary streams to Han River and main stream of Paldang were performed by the proposed method. The concentrations of As(III) ranged from 0.10 to 0.22 μg/L and As(V) concentrations ranged from 0.44 to 1.19 μg/L, and 93.5% of total arsenic was found to be As(V).

Key Words : Arsenic, Speciation, HPLC, DRC-ICP-MS

요약 : 본 연구에서는 물속 As(III)와 As(V)의 종 규명분석에 필요한 HPLC와 DRC-ICP-MS의 최적조건을 설정하고, 이를 이용하여 한강 · 팔당수계 10개 지류 천으로부터 채취한 시료중의 As(III)와 As(V)를 분석 검토하였다. 종 분리를 위한 HPLC의 이동상으로는 10 mM ammonium nitrate와 10 mM ammonium phosphate monobasic을 사용하였으며, flushing solvent로는 5% v/v 메탄올을 사용하였다. 검출기는 DRC-ICP-MS를, 반응기체는 산소를 사용하였다. 최적 분석조건을 설정하기 위하여 이동상의 pH, 유량 및 시료 주입량과 DRC의 산소 유량을 달리하여 검토한 결과, 이동상의 pH는 9.4, 유량은 1.5 mL/min, 시료 주입량은 100 μL, 산소의 유량은 0.5 mL/min이었을 때 가장 좋은 분석조건으로 나타났다. 검정곡선은 As(III)와 As(V)에 대해 모두 r²=0.998 이상의 선형성을 나타냈으며, As(III)의 검출한계는 0.10 μg/L, 정확도(RSD)는 4.3%, 회수율은 95.2%, As(V)의 검출한계는 0.08 μg/L, 정확도(RSD)는 3.6%, 회수율은 96.4%로 나타났다. 분석시간은 4분이었다. 설정된 파라미터를 적용하여 한강 · 팔당수계 유입 10개 지류 천에서 채수한 시료를 분석한 결과, As(III)는 0.10~0.22 μg/L, As(V)는 0.44~1.19 μg/L의 범위로 나타났으며, 총 비소의 93.5%가 As(V)의 형태인 것을 확인할 수 있었다.

주제어 : 비소, 종 규명, HPLC, DRC-ICP-MS

1. 서론

비소는 지각과 생물환경 중에 널리 분포되어 있으며 암석, 광물, 토양 등의 침식을 통한 자연적인 원인에 의해 물과 공기 중에 유입된다. 또한 반도체와 염료 제조, 목재 보존제, 농약 등의 인간 활동에 의해서도 환경 계에 유입되며 전 세계적으로 광범위한 지역에서 검출되고 있다.¹⁾ 비소의 인체에 미치는 독성 중 가장 심각한 문제는 발암성이며, 이에 International Agency of Research on Cancer (IARC)는 엄격한 역학조사를 통하여 그룹 1(carcinogenic

to humans)로 분류하여 관리하고 있으며,²⁾ EPA는 MCL을 10 μg/L로 MCLG를 “0”으로 설정해 놓고 있다.³⁾

비소는 무기비소인 arsenite(As(III)), arsenate(As(V))와 유기비소인 monomethylarsonic acid(MMA), dimethylarsinic acid(DMA), arsenobetaine, arsenocholine 및 trimethylarsenic oxide 등 다양한 형태로 존재하며, 담수에서는 주로 As(III)와 As(V) 형태의 무기 비소 화합물이 발견되며 유기 비소 화합물은 거의 포함되지 않는다.⁴⁾ 일반적으로 무기 비소 화합물은 유기 비소화합물보다 독성이 강하며 무기 비소 화합물 중에서도 As(III)는 As(V) 보다 10배 정도 독성이 강하고 MMA, DMA 등의 유기 비소들에 비해서는 70배 정도 독성이 강하다.⁵⁾ 이와 같이 비소는 그 화학종의 형태에 따라 독성이 다르므로 그 영향을 정확하게 평가하기

[†] Corresponding author
E-mail: dckim@uos.ac.kr
Tel: 02-2210-2525

Fax: 02-2216-0570

위해서는 아주 낮은 검출한계를 가진 분석 장치에 의한 중 규명분석(speciation analysis)이 반드시 필요하다.

비소의 중 규명 분석방법은 여러 가지 기기에 의한 기술이 문헌에 보고되고 있다.⁶⁾ 주로 high performance liquid chromatography(HPLC)나 capillary zone electrophoresis와 같은 크로마토그래피 분리법이 이용되며 검출기로 atomic absorption spectrometry(AAS), 또는 inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) 등을 연결하여 측정 분석하고 있다.⁶⁾ 비소의 화학종들을 휘발성 arsine으로 전환시켜 atomic absorption spectrometry(HG-AAS)나 atomic fluorescence spectrometry(HG-AFS) 또는 ICP-MS 등의 검출기로 정량하는 방법이 이용되기도 한다.^{6~8)}

이와 같이 여러 가지 기기에 의한 분석 기술들이 비소의 중 규명분석에 사용되고 있으나 HPLC-ICP-MS는 HPLC의 뛰어난 분리 능력과 높은 감도와 매우 낮은 검출 한계를 가진 ICP-MS를 검출기로 사용하고 있어서 가장 널리 이용되고 있다.⁹⁾ 그러나 ICP-MS에서는 argon plasma 및 시료 매트릭스로부터 유래한 분자 종들에 의한 간섭이 일어날 수 있어서 미량의 분석이 어려워지는 경우가 있다. 즉 시료 속에 흔히 들어 있는 Cl이 argon plasma 속에서 $ArCl^+$ ($m/z = 75$)를 생성하여 같은 질량위치의 As^+ ($m/z = 75$)의 스펙트럼과 겹치게 되므로 분석이 곤란해지는 것이다. 이를 해결하기 위하여 cool plasma, collision-cell technology 등이 개발되어 분석 능력을 향상시켰으나 보다 더 정밀하고 정확한 분석에는 미흡한 상태다. 비교적 최근에 개발된 dynamic reaction cell(DRC) 기술은 적절한 반응 기체(메탄, 산소, 수소, 암모니아 등)를 사용하여 간섭물질을 제거하거나 또는 분석 대상 물질의 질량수를 변화시켜 다른 질량위치에서 스펙트럼을 측정 분석함으로써 간섭을 배제할 수 있는 방법으로 매우 낮은 농도까지 정확하게 분석할 수 있게 한다.¹⁰⁾ 우리는 전보에서¹¹⁾ 물 시료 중의 총 비소의 분석에 반응기체로 산소(O_2)를 DRC에 주입하여 AsO^+ 를 형성, 질량위치 $m/z = 91$ 에서 측정 분석함으로써 $ArCl^+$ 에 의한 간섭을 피하여 매우 낮은 농도까지 정량할 수 있었다.

이에 본 연구에서는 HPLC-DRC-ICP-MS를 이용하여 물속의 무기 비소 중, As(III)와 As(V)를 중 규명분석하려고 하였다. HPLC에 의한 화학종의 분리와 DRC-ICP-MS에 의한 정량분석에 필요한 최적 파라미터를 구하기 위해 이동상의 pH와 유량 및 시료의 주입량과 반응기체인 산소의 유량에 관해 연구하였다. 또한 이렇게 설정된 분석방법을 적용하여 한강수계 10개 지류 천에서 채취한 시료 중의 As(III)와 As(V)의 농도를 측정 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약

비소 표준원액은 SPEX Lertiprep(Stanmore, UK)의 1000 mg/L As(III)와 1,000 mg/L As(V)를 구입하여 순수제조장치

(Elga, UK)로부터 얻은 탈염수($18 M\Omega cm^{-1}$)로 단계별로 희석하여 0.10, 0.5, 0.7, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 및 9.0 $\mu g/L$ 표준용액을 조제하여 사용하였으며 분석할 때마다 1,000 mg/L 표준원액으로부터 새로 조제하여 사용하였다.

HPLC의 이동상은 ammonium nitrate(99.999%)와 ammonium phosphate monobasic($NH_4H_2PO_4$, 99.9%)을 구입(Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany)하여 각각 탈염수에 녹여 10 mM 수용액을 조제하고 혼합하여 단일 이동상(isocratic mobile phase)으로 사용하였다. 이동상의 pH는 ammonium hydroxide(1:1)를 사용하여 9.0~9.6으로 조절하였다. Flushing solvent로 사용된 메탄올은 HPLC-grade(Burdick & Jackson Co., Muskegon, MI, USA)를 구입하여 탈염수로 희석(5% v/v)하여 사용하였고, 시료 전처리에 사용된 질산과 염산은 Eco-Research, Inc.,의 UP-10N(65%)과 UP-10H(30%)를 사용하였다. 실험에 사용된 초자기구는 5% 질산(HNO_3 , Aldrich)에 하루 동안 담근 다음 탈염수로 행구고 자연건조 후 사용하였다.

2.2. 분석기기

비소 중 분리에는 anion-exchange column(4.1 mm \times 150 mm, Hamilton PRP-X100, 5 μm)을 장착한 HPLC(Perkin-Elmer Series 200)를 사용하였다. 처음 구매한 컬럼은 100% MeOH을 이용하여 1.5 mL/min 유속으로 2시간을 흘려내부를 세척하였으며, 분석할 때 마다 먼저 이동상을 1.5 mL/min의 유속으로 30 min 이상 흘린 후 시료를 주입하여 분석하였다. 사용 후에는 컬럼 내의 염(salts)을 제거하기 위해 5% v/v MeOH을 1.0 mL/min의 유속으로 15 min 이상 세척한 다음 보관하였다.

이동상의 유속은 최적분석 감도와 분석시간을 탐색하기 위해 0.5~2.0 mL/min, 시료 주입량은 50 μL 와 100 μL 로 변화시켜 사용하였다. HPLC의 운전조건을 Table 1에 모아서 나타내었다.

검출기는 DRC-ICP-MS(PerkinElmer-SCIEX ELAN DRC II, Canada)를 사용하였으며, HPLC에 연결하기 전에 비소 표준용액을 사용하여 최적화하였으며, HPLC 컬럼과 ICP-MS nebulizer는 PEEK tubing(0.25 mm i.d.)을 사용하여 연결하였다. 반응기체로는 산소를 사용하여 질량위치 $m/z = 91(AsO^+, 90.9)$ 에서 비소 농도를 측정하였으며, 플라즈마 기체 내부에서 생성된 비소이온(As^+)과의 반응으로 AsO^+ ($m/z = 91$)가 생성될 때의 최적조건을 설정하기 위해 산소 주입량을 0로부터 1.0 mL/min으로 변화시켜 최적 반응조건을 설정하고자 하였다.

토치위치 조절 knob을 사용하여 토치와 콘(cone) 사이를 최적화 하였다. 분석에 사용된 아르곤(Ar) 기체의 유속은 plasma gas, 15.5 L/min, auxiliary gas, 1.2 L/min, nebulizer gas, 1.1 L/min으로 조절하였으며, lens voltage는 8.75 V, RPq(rejection parameter Q)는 0.45 N/A, RF power는 1,250 W, integration time은 3,000 ms, dwell time은 100 ms로 조절하여 측정하였다. 시료 도입장치는 cyclonic spray

chamber와 meinhardt type nebulizer를 사용하였으며 auto-sampler는 AS/90을 사용하였다. Table 2에 이들 DRC-ICP-MS의 분석조건을 나타내었다.

Table 1. Operating conditions for chromatographic system

| Parameter | Setting |
|-------------------------|--|
| Isocratic mobile phase | 10 mM ammonium nitrate and 10 mM ammonium phosphate(monobasic); pH 9.0 ~ 9.8 |
| Column temperature | Ambient |
| Flow rate | 0.5 ~ 2.0 mL/min |
| Autosampler- | 5% v/v MeOH |
| Flushing solvent | |
| Total analysis time | 4 min |
| Column | Anion exchange, Hamilton PRP-X100, 4.1 × 150 mm, 5 μm |
| Sample injection volume | 50, 100 μL |
| Detection | Perkin-Elmer/SCIEX ELAN DRC II ICP-MS |

Table 2. Conditions and parameters used for DRC-ICP-MS operation

| Parameter | Setting/Type |
|---------------------------------|-------------------------------|
| DRC-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 | Meinhard® Type A Quartz |
| Spray chamber | Quartz 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(AsO^+) |
| Reaction cell gas flow(O_2) | 0.0 ~ 1.0 mL/min |

2.3. 실제 시료

2005년 9월부터 2006년 9월까지 1년 동안 3회(12월, 4월, 8월)에 걸쳐 한강·팔당수계 지류 천 중 유량과 오염도를 고려하여 10 지점을 선정하여 채취한 30점의 시료를 대상으로 As(III)와 As(V)의 함량을 조사하였다. 시료는 1 L PE 용기를 사용하여 채취하여 실험실로 운반한 후 0.45 μm membrane filter를 이용하여 여과한 후 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HPLC 운전조건 설정

비소 종은 알칼리성 이동상 속에서 음이온 형태로 존재하는 음이온 교환수지에 적합한 해리 상수를 가지고 있어서 그 분리에 음이온 교환수지 컬럼이 사용된다. 이동상으로는 Na_2HPO_4 와 NaH_2PO_4 가 자주 사용되고 있으나 HPLC의 시료 연결 장치(sampling interface)에 염의 축적을 일으켜 시그널이 빠르게 붕괴되고 불안정해 지기 때문에 염의 축적이 적고 시그널이 안정한 것으로 알려진 ammonium phosphate monobasic을 사용하였다.¹²⁾

이동상의 pH와 유량은 비소 종의 머무름 시간과 용출 및 시그널의 분리도(resolution)에 영향을 미친다. 이동상의 pH는 너무 높게 되면 비소 화합물의 이온화도가 높아지고 컬럼의 음이온 교환수지와 친화력이 높아져서 머무름 시간이 길어진다. 한편 완충작용을 하는 인산이온도 pH의 증가에 따라 이온화도가 증가되어 용출력(elution power)이 커지게 된다. Ronkart 등¹²⁾은 HPLC-ICP-MS에 의한 비소의 중분리 분석에서 pH 10일 때 양호한 분리결과를 얻었으나 As(V)의 용출시간이 길어지는 문제가 있었다고 하였다. 이에 본 연구에서는 사용한 기기조건, 즉 HPLC-DRC-ICP-MS에 적합한 pH를 찾기 위해 이동상의 pH를 ammonium hydroxide를 사용하여 pH 9.0으로부터 9.6까지 0.2

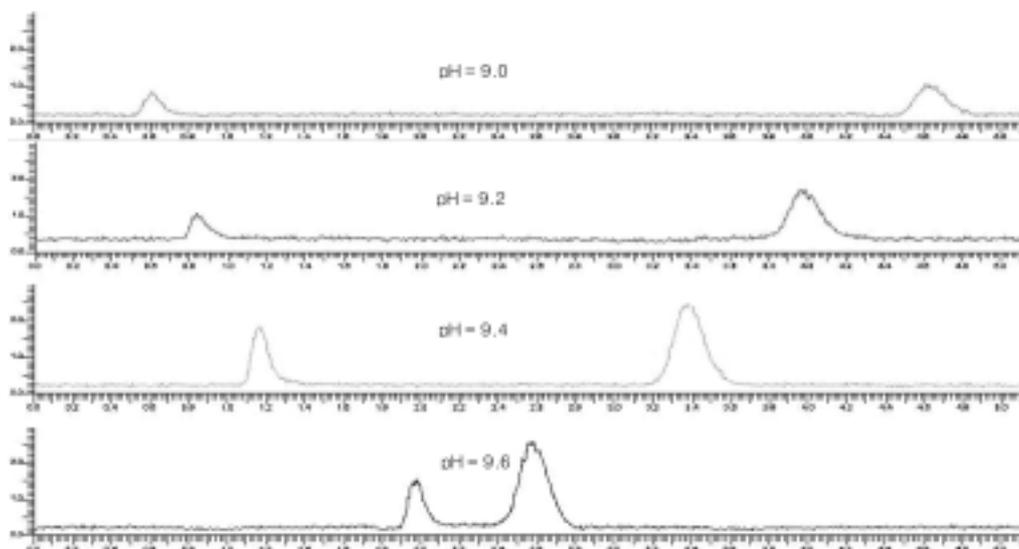


Fig. 1. Effect of pH on arsenic speciation.

(10 mM ammonium nitrate and 10 mM ammonium phosphate monobasic, 1.0 μg/L standard solution)

의 간격으로 조정하고 HPLC에 주입하여 비소 종의 분리에 미치는 영향을 검토하였다. 이 때 DRC에 주입된 반응기체인 산소의 유량은 0.5 mL/min으로 하였으며 이동상의 유량은 1.5 mL/min, 시료는 100 µL를 주입하였다. 또한 플라즈마 속에서의 비소의 이온화를 증진시키기 위한 flushing solvent로 5% v/v MeOH을 사용하였다.

분석결과, Fig. 3에서와 같이 pH 9.4에서 감도가 높고 분리도도 양호하게 나타났으며, pH 9.0과 9.2에서는 분석 감도가 비교적 낮고 머무름 시간이 길어져 분석에 많은 시간이 소요되는 것을 알 수 있었다. 또한 pH 9.6에서는 바탕선이 약간 높아지고 시그널의 분리도가 낮아지는 것이 확인되었다. 따라서 본 연구에서의 이동상의 pH는 9.4가 가장 적합한 것으로 판단되었다.

이동상의 유량도 컬럼내에서의 머무름 시간과 시그널의 분리(resolution)에 영향을 미친다. 적절한 분석조건을 설정하기 위해, 이동상의 유량을 0.5 mL/min로부터 2.0 mL/min까지 0.5 mL/min의 간격으로 변화시켜 검토하였다. 이 때 DRC에 주입된 반응기체의 유량은 0.5 mL/min이었으며 이동상의 pH는 9.4, 시료 주입량은 100 µL로 하였다. 이동상의 유량은 컬럼내의 머무름 시간, 분석 감도, 분리도에서 1.5 mL/min일 때가 가장 적절한 것으로 판단되었다. 유량이 이보다 많을 때는 As(III)와 As(V) 머무름 시간이 짧아지고, 시그널 모양은 sharp하나 바탕 값이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이동상의 유량이 적을 때는 머무름 시간이 길어지고, peak가 broad하게 나타나는 것을 볼 수 있었다.

시그널의 적절한 크기와 검출한계의 확인에 용이한 시료 주입량을 판단하기 위하여 As(III)와 As(V)를 혼합한 3 µg/L 혼합표준용액을 50 µL와 100 µL를 주입하여 검토하였다. 두 경우 모두 As(III)와 As(V)의 머무름 시간, 바탕 값과 분리도에 만족스러운 결과를 얻을 수 있었으나 시그널의 크기를 고려하여 100 µL를 사용하였다.

3.2. 반응기체(O₂)의 유량

검출기로는 감도가 높고 선형 범위가 넓으며 주사속도가 빠른 ICP-MS가 많이 사용된다. 그러나 일반적으로 지표수나 수돗물에는 10 mg/L 이상의 염소가 존재하며, ICP-MS를 검출기로 사용하여 비소를 측정할 때 ⁷⁵As⁺와 같은 질량위치에서 시그널이 나타나는 ArCl⁺이 생성되어 정확한 분석을 방해한다. 이를 해결하기 위한 방법으로 cool plasma, collision-cell technology 등이 개발되어 이용되고 있으나 정밀하고 정확한 분석에는 미흡한 것으로 알려져 있다.¹³⁾ DRC(dynamic reaction cell) 기술은 반응기체(메탄, 산소, 수소, 암모니아 등)를 주입하여 전하 이동반응으로 간섭원을 제거하거나 또는 분석원을 다른 질량수로 전환시켜 여러 가지 동종 간섭 분자이온에 의한 스펙트럼 간섭(spectral interference)을 피해 분석이 원만하게 이루어지게 하는 기술이다. 반응기체로는 일반적으로 암모니아가 많이 사용되고 있으나 비소의 분석에서는 암모니아가 비소와 반응하므로 효과적이지 못하여 산소가 사용되고 있다.¹³⁾

산소를 reaction cell에 도입하면 플라즈마 내부에서 생성된 비소이온(As⁺)과 반응하여 AsO⁺를 생성, 새로운 질량위치 m/z = 91에서 ArCl⁺의 영향을 피하여 정확하게 측정할 수 있다. 그러나 이때 도입하는 산소의 유량이 적정량보다 적은 경우에는 아직 As⁺(m/z = 75)의 시그널이 남아 있게 되고 많은 경우에는 고도 산화물(higher oxide)이 생성되어 m/z = 91에서의 시그널이 감소된다. 산소의 적정 유량에 대하여 Olesik와 Jones¹⁴⁾는 0.2 mL/min 이상이면 As⁺가 빠르게 반응하여 거의 정량적으로 AsO⁺로 전환된다고 하였으며, D'Illo 등¹³⁾은 혈액 속 비소의 분석에서 0.6 mL/min을 최적 유량으로 제시하였고, Reuter 등^{15,16)}은 urine 속 비소의 중 규명 분석에 0.25 mL/min을, 물속의 크롬과 비소의 동시 중 규명분석에서는 0.5 mL/min을 사용하는 등, 매트릭스와 간섭물질, 분석원의 농도 및 반응기체인 산소와의 반응속도에 따라 달라지므로 사용하는 분석

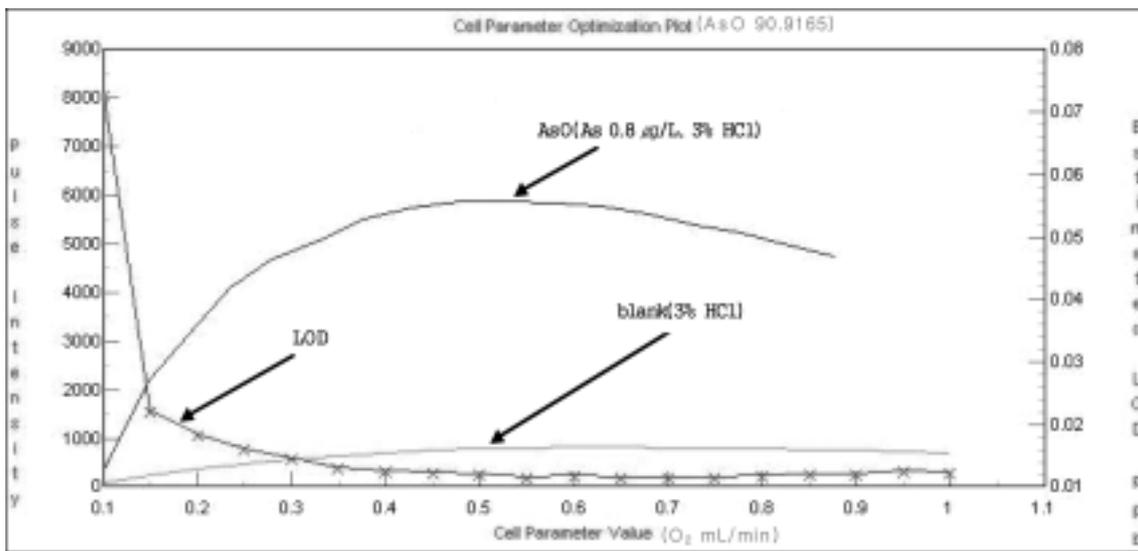


Fig. 2. AsO⁺ with oxygen as a reaction gas.

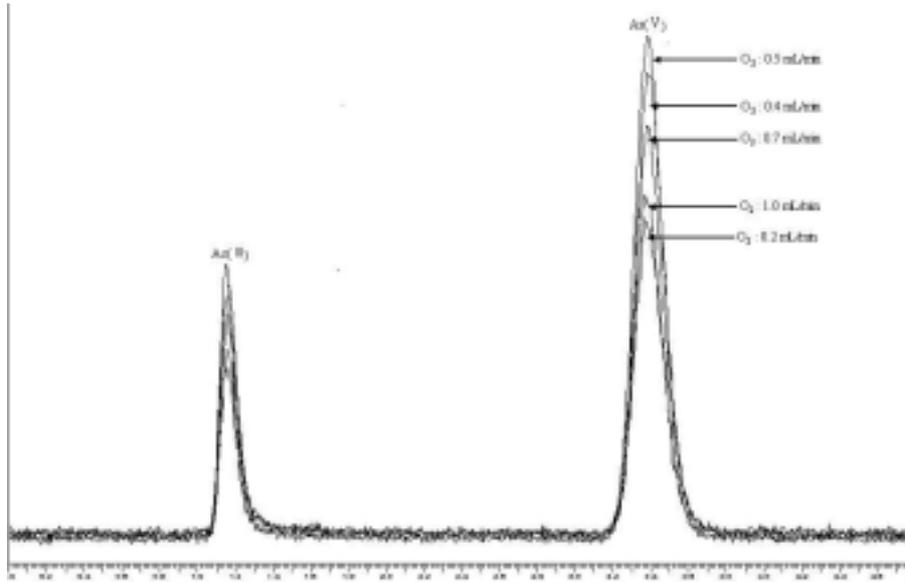


Fig. 3. Chromatograms of arsenic speciation with different flow rate of reaction gas(3 µg/L standard solution).

파라미터들에 적합한 유량의 최적화가 필요하다.

이에 본 연구에서는 산소의 유량을 0.1 mL/min으로부터 1.0 mL/min까지 0.1 mL/min의 간격으로 변화시켜 DRC에 주입하면서 AsO⁺의 최적 생성조건을 확인하고자 하였다. 바탕시료는 이동상(10 mM ammonium nitrate + 10 mM ammonium phosphate)에 염산(65%)을 주입하여 산 농도를 약 3%로 조절한 후 1,000 mg/L 비소 표준원액으로부터 조제한 0.8 µg/L 표준용액을 분석시료로 사용하였다. 다음 Fig. 2는 산소의 유량에 따른 AsO⁺ 생성량의 변화를 나타낸 것이다.

즉, 반응기체의 유량이 0.5 mL/min일 때 AsO⁺가 최대 로 생성되었으며, 이때 검출한계는 0.014 µg/L로 나타났다. 반응기체의 유량이 0.4 mL/min 이하로 낮아지면 AsO⁺의 생성이 낮아졌으며 이것은 비소이온과 산소의 반응이 충분하지 않았기 때문이며, 0.6 mL/min부터는 DRC에서 비소와 과량의 산소가 반응하여 더욱 산화된 생성물이 생성 되어 AsO⁺의 생성량이 감소되는 것으로 생각된다.

다음 Fig. 3은 As(III)와 As(V)를 혼합하여 3 µg/L 혼합 표준용액을 조제한 후 HPLC-DRC-ICP-MS의 TotalChrom 프로그램을 이용하여 반응기체의 유량에 따른 As(III)와 As(V)의 측정 결과를 동일한 scale로 overlap한 크로마토그램을 나타낸 것이다. 모두 우수한 바탕 값과 분리도를 나타내는 것을 알 수 있었다. 그러나 DRC에 주입하는 반응기체의 유량이 0.5 mL/min일 때가 ICP-MS 플라즈마에서 생성된 이동상 중의 비소이온이 산소와 정량적으로 반응하여 AsO⁺로 생성되는 것이 확인되고 시그널이 가장 크고 분명하므로 이 유량이 본 연구에서 사용한 기기조건에서의 최적 유량인 것으로 판단되었다.

3.3. 실제시료 분석

3.3.2. 검정곡선

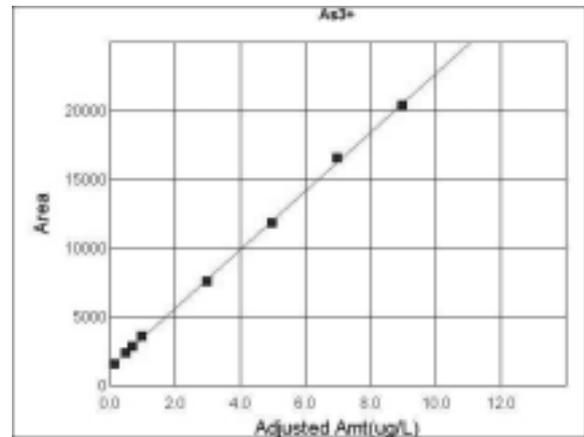


Fig. 4. Arsenic(III) calibration curve.

표준 시료로부터 설정된 기기조건을 적용하여 한강과 팔당 수계에서 채취한 실제 시료를 분석하였다. 검정곡선은 Spex사 1,000 mg/L As(III)와 1,000 mg/L As(V) 표준원액을 탈염수로 단계별로 희석하여 0.10, 0.5, 0.7, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 및 9.0 µg/L 표준용액을 조제하여 작성하였다. 검

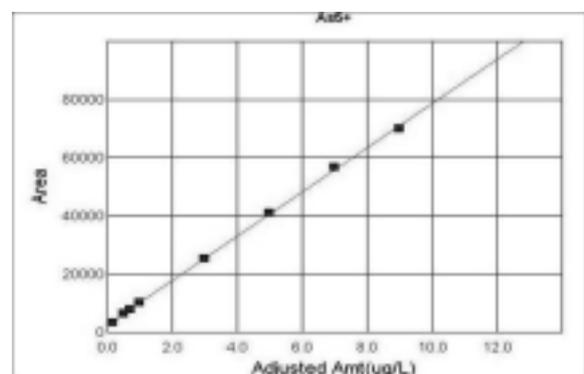


Fig. 5. Arsenic(V) calibration curve.

Table 3. Analytical characteristics of methods for the determination of As(III) and As(V) by HPLC-ICP-MS using oxygen

| | As(III) | As(V) |
|--|--------------------|--------------------|
| Detection limits/ μgL^{-1} , AsO* | 0.10 | 0.08 |
| Precision(RSD%)** | 4.3% | 3.6% |
| Recovery(%)*** | 95.2% [0.22, 0.50] | 96.4% [0.69, 0.50] |

*Calculated as three times the background standard deviation and based on the peak area corresponding to $0.5 \mu\text{gL}^{-1}$ As as arsenite and arsenate, respectively. **Calculated based on the peak area corresponding to $0.7 \mu\text{gL}^{-1}$ As as arsenite and arsenate, respectively(n = 7). ***Percentage recoveries expressed as mean from three independent analysis. Values in brackets are the inorganic arsenic concentration of the unspiked samples and concentration of added species in μgL^{-1} .

정곡선은 Fig. 4와 5에 나타난 바와 같이 As(III)와 As(V)에 대해 모두 $r^2 = 0.998$ 이상의 우수한 선형성을 나타내었으며, Table 3에 서와 같이 As(III)에 대해 검출한계, $0.10 \mu\text{g/L}$, 정확도(RSD), 4.3%, 회수율, 95.2%로 나타났고 As(V)에 대해서는 검출한계, $0.08 \mu\text{g/L}$, 정확도(RSD), 3.6%, 회수율은 96.4%로 나타났다.

3.3.3. 실제 시료의 As(III, V) 중 규명 분석 결과

비소 중 규명 분석을 위해 채취된 시료는 산 처리 없이 직접 $0.45 \mu\text{m}$ membrane filter로 여과한 후 HPLC-ICP-MS를 이용하여 위의 비소 중 규명분석 방법으로 측정하였다. 분석시간은 4 min 이내로 As(III)와 As(V) 종을 ng/L 수준의 낮은 농도까지 신속하게 분석할 수 있었다. 분석결과, As(III)는 총 30점의 시료 중 5점의 시료에서 $0.10 \sim 0.22 \mu\text{g/L}$ (평균 $0.15 \mu\text{g/L}$) 범위로 검출되었으며, 그 외의 시료에서는 검출한계($<0.10 \mu\text{g/L}$) 이하로 검출되지 않은 반면, As(V)는 30점의 시료 모두에서 $0.44 \sim 1.19 \mu\text{g/L}$ (평균 $0.86 \mu\text{g/L}$)의 농도 범위로 검출되었다. 위의 결과로부터 한강·팔당수계 지류천 비소의 형태는 As(III)보다 주로 As(V)의

Table 4. Concentration of As(III) and As(V) in the tributary streams to the Han River and the main stream of Paldang (Unit : $\mu\text{g/L}$)

| Quarts | Sites | GA | SG | DP | GC | DM | WM | DS | HN | WS | SN |
|--------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | t-As | 0.79 | 0.91 | 0.72 | 0.47 | 0.94 | 0.97 | 0.97 | 0.64 | 0.88 |
| 1st | As(III) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | As(V) | 0.76 | 0.89 | 0.72 | 0.44 | 0.92 | 0.93 | 0.95 | 0.61 | 0.84 | 0.84 |
| 2nd | t-As | 1.29 | 0.74 | 1.14 | 1.05 | 0.97 | 1.32 | 1.34 | 0.84 | 1.10 | 0.87 |
| | As(III) | 0.10 | - | 0.22 | - | - | 0.18 | 0.15 | - | - | - |
| 3rd | As(V) | 1.02 | 0.69 | 0.92 | 1.02 | 0.94 | 1.10 | 1.19 | 0.81 | 1.03 | 0.86 |
| | t-As | 0.85 | 0.85 | 0.97 | 0.79 | 0.99 | 0.91 | 1.12 | 0.81 | 0.91 | 0.52 |
| 3rd | As(III) | - | - | - | - | - | - | 0.12 | - | - | - |
| | As(V) | 0.80 | 0.84 | 0.97 | 0.77 | 0.91 | 0.88 | 1.00 | 0.79 | 0.88 | 0.52 |

(GA:Gyeongan, SG:Sangok, DP:Deokpung, GC:Gungchon, DM:Dosim, WM:Wolmun, DS:Deokso, HN:Hongneung, WS:Wangsuk, SN:Seongnae)

형태로 존재하는 것을 알 수 있었으며 총 비소의 약 93.5%가 As(V)의 형태로 존재하는 것을 확인하였다. Table 4에 한강·팔당수계 지류천을 대상으로 비소 중 규명 분석결과를 나타냈으며, Fig. 6에 지류 천별 As(V)의 평균 농도를 도시하였다.

3. 결론

비소 중 규명분석을 위하여 HPLC 이동상으로 10 mM ammonium nitrate와 10 mM ammonium phosphate monobasic을 혼합한 단일이동상을 사용하였으며, flushing solvent로는 5% v/v MeOH를 사용하였다. 검출기 DRC-ICP-MS에는 반응기체로 산소를 주입하여 플라즈마에서 생성된 비소이온(As^+)과 반응시켜 질량위치 $m/z = 91(\text{AsO}^+)$ 에서 측정하였다. As(III)와 As(V)의 중 규명분석의 최적 분석조건을 설정하기 위해 이동상의 pH, 유량 및 시료 주입량과

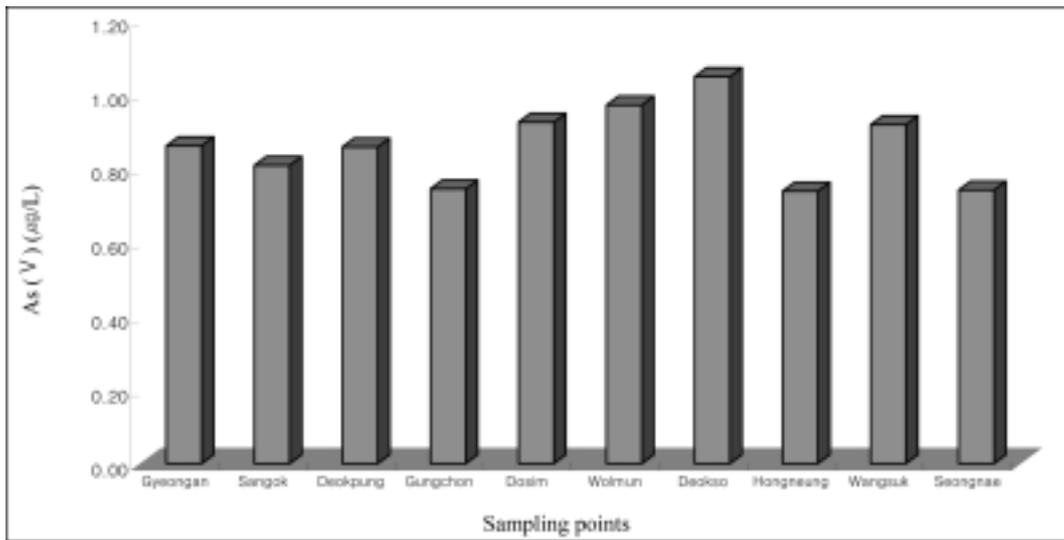


Fig. 6. Average concentration of As(V) in the tributary streams to the Han River and the main stream of Paldang.

반응기체의 유량을 달리하여 검토한 결과, 이동상의 pH 9.4, 유량 1.5 mL/min, 시료 주입량 100 μ L, 반응기체 산소의 유량이 0.5 mL/min이었을 때 시그널이 가장 뚜렷하고 분리(resolution)가 잘되었다.

검정곡선은 As(III)와 As(V)에 대해 모두 $r^2 = 0.998$ 이상의 우수한 선형성을 나타냈으며, As(III)에 대해 검출한계는 0.10 μ g/L, 정확도(RSD)는 4.3%, 회수율은 95.2%로 나타났고, As(V)에 대해 검출한계는 0.08 μ g/L, 정확도(RSD)는 3.6%, 회수율은 96.4%로 나타났다. 분석시간은 4 min 이내로 As(III)와 As(V) 종을 ng/L 수준의 낮은 농도까지 신속하게 분석할 수 있었다. 한강·팔당수계 유입 10개 지류 천으로부터 채취한 실제 시료종의 As(III)와 As(V)를 분석한 결과, As(III)는 0.10~0.22 μ g/L(평균 0.15 μ g/L), As(V)는 0.44~1.19 μ g/L(평균 0.86 μ g/L)의 농도 범위로 나타났으며, 총 비소의 93.5%가 As(V)의 산화된 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

사 사

이 논문은 2005년도 서울시립대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Mandal, B. K. and Suzuki, K. T., "Arsenic round the world : a review," *Talanta*, **58**, 201~235(2002).
- IARC, "IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk to human: overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs, International Agency for Research on Cancer," pp. 100~206(1987).
- U.S Environmental Protection Agency, "Arsenic in drinking water," <http://www.epa.gov/safewater/arsenic/>, September (2006).
- APHA, AWWA, and WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed., American Public Health Association, Washington D.C.(1995).
- WHO, Guidelines for drinking-water quality, Volume 1-Recommendation, 3rd ed., Geneva(2004).
- Terlecka, E., "Arsenic speciation analysis in water samples: A review of the hyphenated techniques," *Environmental Monitoring and Assessment*, **107**, 259~284(2005).
- Featherstone, A. M., Butler, E. C. V., O'Grady, B. V., and Michel, P., "Determination of arsenic species in sea-water by hydride generation atomic fluorescence spectroscopy," *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 1355~1360(1998).
- Nakazato, T., Taniguchi, T., Tao, H., Tominaga, M., and Miyazaki, A., "Ion-exclusion chromatography combined with ICP-MS and hydride generation-ICP-MS for the determination of arsenic species in biological matrices," *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1546~1552(2000).
- B'Hymer, C., and Caruso, J. A., "Arsenic and its speciation analysis using high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry," *J. Chromatogr. A.*, **1045**, 1~13(2004).
- Tanner, S. and Baranov, V., "Theory, design, and operation of a dynamic reaction cell for ICP-MS," *Atomic Spectroscopy*, **20**, 45~52(1999).
- 정관조, 김덕찬, 박현, "ICP-DRC/MS를 이용한 수중의 비소 측정," 대한환경공학회지, **28**(8), 620~625(2006).
- Ronkart, S. N., Laurent, V., Carbonnelle, P., Mabon, N., Copin, A., and Barthelemy, J., "Speciation of five arsenic species(arsenite, arsenate, MMAAV, DMAAV and AsBet) in different kind of water by HPLC-ICP-MS," *Chemosphere*, **66**, 738~745(2007).
- D'Ilio, S., Violante, N., Di Gregorio, M., Senofonte, O., and Petrucci, F., "Simultaneous quantification of 17 trace elements in blood by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry(DRC-ICP-MS) equipped with a high-efficiency sample introduction system," *Anal. Chim. Acta*, **579**, 202~208(2006).
- Olesik, J. W. and Jones, D. R., "Strategies to develop methods using ion-molecule reactions in a quadrupole reaction cell to overcome spectral overlaps in inductively coupled plasma mass spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**, 141~159(2006).
- Reuter, W. M., Davidowski, L., and Neubauer, K., "Speciation of five arsenic compounds in urine by HPLC/ICP-MS," PerkinElmer-SCIEX, application note(2003).
- Neubauer, K. R., Reuter, W. M., Perrone, P. A., and Grosser Z. A., "Simultaneous arsenic and chromium speciation by HPLC/ICP-MS in environmental waters," Perkin-Elmer-SCIEX, application note(2004).