

## 연속흐름주입-수소화물생성-유도결합플라스마 질량분석장치를 이용한 바닷물표준시료종의 극미량 비소분석방법의 확립

서 정 기\*

한국표준과학연구원 삶의 질 표준본부 환경측정연구단  
(2008. 6. 13. 접수, 2008. 8. 7. 승인)

## Determination of trace arsenic in seawater by flow injection-hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry

Jung-Ki Suh\*

Division of Metrology for Quality Life, Korea Research Institute of Standards and Science,  
P.O. Box 102, Yusong, Taejeon, 305-600, Korea

(Received June 13, 2008; Accepted August 7, 2008)

**요 약:** 연속흐름주입-수소화물생성-유도결합플라스마질량분석장치를 사용하여 바닷물시료종의 비소를 분석하였다. 두 종류의 바닷물표준시료인 CASS-4, NASS-5를 사용하여 측정값과 인증값을 비교함으로써 본 분석법의 정확성을 확인하였다. 분석결과 CASS-4의 경우  $1.17 \pm 0.07 \mu\text{g/L}$  (인증값  $1.11 \pm 0.16 \mu\text{g/L}$ ), NASS-5의 경우  $1.24 \pm 0.08 \mu\text{g/L}$  (인증값  $1.27 \pm 0.12 \mu\text{g/L}$ )의 값을 얻었다. 이는 각각 독립적으로 5회 측정된 결과의 확장불확도로 표시된 결과이며 CASS-4의 경우 6.2%, NASS-5의 경우 6.8%이었으며 모두 인증값의 불확도 범위안에 있었다. 검량선의 기울기와 바탕값의 표준편차로부터 구한  $\text{As}^+$  ( $m/z=74.9216$ )의 검출한계는  $0.01 \mu\text{g/kg}$ 이었다. 검량선의 직선성은 매우 양호하였다. ( $R^2=1$ ). DRC gas로 산소기체를 사용하여  $\text{AsO}^+$  ( $m/z=90.9165$ )로 검출하는 방법을 사용하여 결과를 비교하였으며 분석감도는 약 25배 정도 감소하였으나, 검량선의 직선성이 매우 잘 나타났으며, 분석결과도  $\text{As}^+$  ( $m/z=74.9216$ )로 검출할 때와 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

**Abstract:** An inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) instrument equipped with flow injection-hydride generation system was used for the determination of trace arsenic in seawater sample. The accuracy in this method was verified by the analysis of certified reference materials (CRM) of seawater (CASS-4, NASS-5). The analytical results agreed with certified value within the range of uncertainty. The expanded uncertainties for CASS-4 and NASS-5 in this experiment were ranged from 6.2% to 6.8% obtained from repeated analyses of the CRMs ( $n=5$ ). The detection limit of  $\text{As}^+$  ( $m/z=74.9216$ ) in this method was confirmed about  $0.01 \mu\text{g/kg}$ . Linearity obtained from calibration curve of arsenic was excellent ( $R^2=1$ ). The detection at  $\text{As}^+$  ( $m/z=74.9216$ ) and  $\text{AsO}^+$  ( $m/z=90.9165$ ) by using oxygen reaction gas in DRC mode was compared. Sensitivity at  $\text{AsO}^+$  ( $m/z=90.9165$ ) was decreased about 25-fold, but the analytical results are the same that at  $\text{As}^+$  ( $m/z=74.9216$ ).

**Key words :** ICP-MS, Flow Injection, Hydride Generation, Arsenic, CASS-4, NASS-5 reference material

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-5368 Fax : +82-(0)42-868-5802

E-mail : jksuh@kriss.re.kr

## 1. 서 론

비소는 그 농도나 화학적 형태에 따라 필수 원소가 될 수 있고, 독성원소가 될 수 있다.<sup>1,2</sup>

무기형태의 비소가 가장 독성이 크며, 기체상의 arsine( $\text{AsH}_3$ )는 가장 독성이 커서 작업장환경부분에서 주요규제 물질로 다루고 있다.<sup>3</sup> 또한 3가 형태의 arsenite가 5가 형태의 arsenate 보다 독성이 강하며, 유기물형태의 경우 독성은 무기물형태보다 약하지만 발암성이 있는 것이 있지만, arsenobetaine이나 arsenocholine은 매우 안정하고 독성이 없는 것으로 알려져 있다.<sup>4</sup> 비소는 대기, 물, 토양, 생물체 등 자연계에 널리 분포되어 있으며, 일반적인 자연적인 생성요인은  $\text{FeAsS}$ ,  $\text{AsS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ 와 같은 황을 포함하는 광물이 주요원인이 되며, 인위적인 요인은 살충제, 광물제련, 산업폐기물 등이 원인이 된다.<sup>5</sup> 먹는 물에서의 주요 생성요인은 비소를 포함하는 암석으로부터 생성 된다.<sup>6</sup> 해수중의 비소의 함량은 일반적으로 1-2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  농도 수준이며, 다양한 형태의 비소 중 arsenate 형태가 가장 많이 존재하며, 해양 식물의 필수영양소인 phosphate와 유사한 형태이기 때문에 해양식물에 의해 쉽게 흡수되어 유기비소 형태로 바뀌게 된다.<sup>7,8</sup> 해수중의 total-비소의 정확한 분석은 해양오염의 측정이나 비소의 해양생물체의 역할을 연구하는 과정에서 중요한 역할을 할 뿐만 아니라 화학종의 연구에도 필수적인 정보가 된다.<sup>9</sup> 그러나 매질이 복잡하고 매우 낮은 농도로 존재하기 때문에 정확한 분석을 하기 위해서는 많은 분석법이 연구 되었다. 이들 연구 가운데는 흑연로 원자흡수분광법(GF-AAS),<sup>10-13</sup> 수소화물생성 흑연로 원자흡수분광법(HG-GF-AAS),<sup>14-18</sup> 원자형광분석법,<sup>19-21</sup> 유도결합플라즈마질량분석법 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS),<sup>22-24</sup> 등이 연구되었다.

ICP-MS는 원소 및 동위원소의 분석에 매우 유용한 장치이며, 매우 다양한 시료의 분석에 응용되고 있다. 그러나, 염분이 많은 바닷물 시료중의 비소분석은 다음과 같은 많은 문제를 일으킨다.<sup>25-28</sup> 바닷물중의 과량의 Na 성분은 분석 성분의 감도를 감소시키고, 과량의 Cl 성분은 As 성분에 주요 간섭을 일으키는 분자 이온인  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  성분을 플라즈마 기체 내부에서 생성시켜서 단일 동위원소인  $^{75}\text{As}$ 와  $m/z=75$ 에서 겹치게 된다. 이 간섭은 매우 크기 때문에  $^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$  비율을 이용해서 보정하는 것이 불가능하다.  $^{75}\text{As}$ 와  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 의 질량 차이( $\Delta m=0.00964$ )는 매우 작아서 이를 분리

하기 위해서는 8,000 이상의 기기 분해능이 요구된다. 또한 염분은 분무기와 시료 주입 튜브 부분 뿐만 아니라 sampling cone 부분을 막히게 한다. 분석이 더욱 어려운 이유는 바닷물 중의 비소는 매우 낮은 농도 (low to sub  $\mu\text{g}/\text{L}$ )로 존재한다는 사실과  $\text{CaCl}^+$ 에 의해서도 간섭을 받는다는 사실이다.  $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ 과  $^{75}\text{As}$ 의 질량 차이( $\Delta m=0.00985$ ) 역시 매우 작아서 이를 분리하기 위해서는 10,000 이상의 기기 분해능이 요구된다. 바닷물을 묽게 만들면 매질의 간섭은 줄일 수 있겠지만, 분석물의 농도가 너무 낮아진다. 관련 논문을 검토해 보면 모두가 복잡한 시료 처리 방법을 나타내고 있다.<sup>29</sup> 이들 시료 처리 방법은 hydride generation에 의해 매질로부터 비소를 분리하거나<sup>30,31</sup> 이온 교환 분리관을 이용하여 매질을 분리하는 방법을 주로 이용하였다.<sup>32</sup> 질량 위치  $m/z75$ 에서의 매질 간섭을 제거하기 위한 또 다른 방법으로는  $\text{ArCl}^+$ 의 생성을 억제하기 위하여 dynamic reaction cell (DRC)<sup>33-35</sup> 및 collision cell<sup>36-38</sup>을 사용하는 기술이 개발되었다. 특히 DRC에서 산소를 반응기체로 사용하여  $\text{AsO}^+(m/z=90)$ 로 검출하는 방법이 주목을 받고 있다.<sup>39</sup>

본 논문의 경우 흐름주입 수소화발생 유도결합플라즈마 질량분석법(Flow Injection-Hydride Generation Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry, FI-HG-ICP/MS) 방법을 사용하여 바닷물중의 비소를 분석하였다. 이 방법을 사용하여 바닷물중의 비소를 분석한 경우는 지금까지의 문헌에서 찾아볼 수 없었으며 최초의 시도로 여겨진다. 두 종류의 바닷물표준시료 CASS-4 (Nearshore Seawater Reference Material for Trace metals, NRCC, Canada)와 NASS-5 (Open Ocean Seawater Reference Material for Trace metals, NRCC, Canada) 중의 비소를 측정하여 인증값과 비교함으로써 분석의 정확성을 확인하였다. 또한 직선성, 검출한계, 반복성을 확인하여 분석방법의 유효성을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 사용기기 및 시약

본 실험에 사용된 기기는 Prekin-Elmer SCIEX Elan 6100 DRC-ICP-MS를 사용하였으며 연속흐름주입을 위해 FIAS 400 장치를 연결하여 사용하였다. 사용한 바닷물표준시료는 CASS-4 (Nearshore Seawater Reference Material for Trace metals, NRCC, Canada)와 NASS-5 (Open Ocean Seawater Reference Material for Trace

Table 1. Operating conditions for hydride generation-ICP/MS measurement in this experiment

ICP-MS instrument	Perkin-Elmer SCIEX Elan 6100DRC-ICP/MS		
Nebulizer Gas Flow	0.95 L/min		
Auxiliary Gas Flow	1.30 L/min	Cone material	Pt
Plasma Gas Flow	16.00 L/min	Sample line	1/16 inch i.d. Teflon, length 1 m
Lens Voltage	6.7 V	Sample gas inlet:	
ICP RF Power	1350 W		
Analog Stage Voltage	-1906V		
Pulse Stage Voltage	900V		
Discriminator Threshold	70.00		
Dwell Time	100 ms		
Sweeps/reading	2		
Readings/replicate	200		
Replicates	3		
Reaction Gas	Oxygen 0.8 mL/min, $R_{pg}=0.5$		
Measurement (m/z)	As (=74.9216) & AsO (90.9165)		

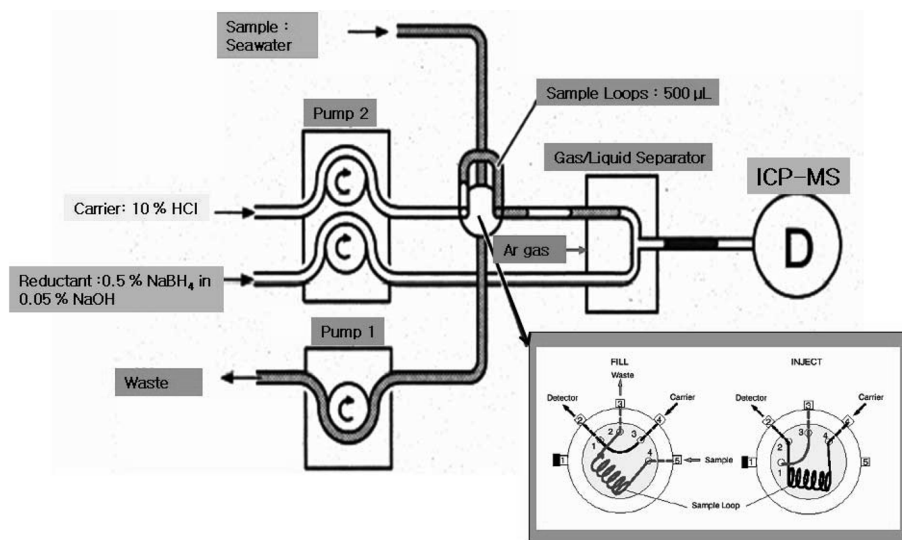
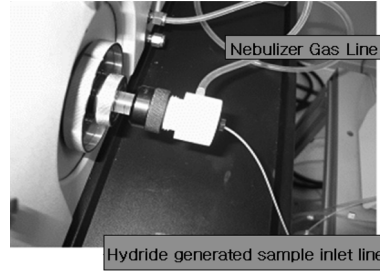


Fig. 1 Diagram of Flow Injection-Hydride Generation (FI-HG)-ICP/MS system used in this experiment.

metals, NRCC, Canada) 두 종류를 사용하였다. 비소의 수소화물 생성을 위해 사용된 시약은  $\text{NaBH}_4$  (Sigma-Aldrich, granules, 99.99% Catalog No. 480886),  $\text{NaOH}$  (Sigma-Aldrich, pellets, 99.99%, semiconductor grade, Catalog No. 30657-6),  $\text{HCl}$  (DongWoo Fine Chem, Korea, Iksan, electronic grade)이었다.  $\text{As}^{+5}$ 를  $\text{As}^{+3}$ 으로 환원시키기 위해 사용된 시약은  $\text{KI}$  (JUNSEI, min. 99.5%, guaranteed grade),  $\text{L}(+)\text{-Ascorbic Acid}$  (JUNSEI, min. 99.5%, guaranteed grade)이었다. ICP-MS의 대표적인 기기조건을 Table 1에 나타내었으며 반응기체로서 산소를 사용하여  $\text{AsO}^+$ 로서 검출하기 위한 조건도

함께 나타내었다.

## 2.2. 연속흐름주입장치

수소화물 발생을 위한 연속흐름주입장치의 상세한 조건을 Fig. 1에 도시하였다. 이때의 분석조건은 carrier로 사용된 10%  $\text{HCl}$ 용액의 유속은 8-12 mL/min. 사이이며, 환원제(0.5%  $\text{NaBH}_4/0.05\% \text{NaOH}$ )의 유속은 4-6 mL/min. 이었다. Sample Loop의 용량은 500  $\mu\text{L}$ 이었다. 각 단계별 pump speed와 작동시간 및 injection valve position 변화에 대한 조건을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Operating conditions for pump speed and injection valve position in Fig. 1

Step Number	Read	Duration (sec)	Pump-1 speed	Pump-2 speed	Valve Position
Pre Sample		10	60	60	1
Step 1		10	90	60	1
Step 2	×	24	0	90	2
Step 3		0	0	0	1
Step 4		0	0	0	1
Step 5		30	60	60	1

2.3. 시료 및 표준용액의 제조

시료 중의 As<sup>+5</sup>를 As<sup>+3</sup>으로 환원시키기 위해 10 mL HCl과 5% KI/5% ascorbic acid 10 mL를 첨가 한 후 상온에서 5시간 이상 방치한 후 분석하였다. 표준용액의 경우는 1000 mg/kg 농도의 비소 표준용액을 희석하여 100 ng/g 수준의 비소를 제조한 다음 이를 일정량(0.5 g, 1.0 g, 1.5 g)을 취하고 시료에서와 같이 동일하게 10 mL HCl과 5% KI/5% ascorbic acid 10 mL를 첨가 한 후 5시간 이상 방치한 후 초순수를 첨

가하여 적절한 농도의 비소표준용액을 제조하였다. 표준용액과 시료를 동시에 제조하였으며 Table 3과 Table 4에서 나타낸 바와 같이 두 종류의 서로 다른 시료 및 표준용액(calibration standard-A, calibration standard-B)을 제조하여 분석하였다.

3. 실험결과

3.1. 직선성 (linearity)

제조된 표준용액과 시료를 반응기체를 사용하지 않은 상태로 As<sup>+</sup>(m/z=74.9216)에서 측정된 결과의 예를 검량선과 함께 다음의 Fig. 2에 나타내었다. 시료의 측정결과에 희석비율을 곱해서 실제농도를 계산하였다.

한편 제조된 표준용액과 시료를 0.8 mL/min.의 산소 반응기체를 사용하는 조건에서 AsO<sup>+</sup>(m/z= 90.9165)를 측정된 결과의 예를 검량선과 함께 다음의 Fig. 3에 나타내었다. 이 실험의 경우는 수소화물생성에 의해 바닷물매질의 간섭을 이미 제거하였으므로 ArCl<sup>+</sup>의 간섭을 제거하기 위한 산소반응기체를 사용한 AsO<sup>+</sup>

Table 3. Preparation of calibration standard-A solutions and seawater sample for hydride generation analysis

Calibration Standard Solutions (A)	Addition of arsenic standard solution (137.0 ng/g), (g)	HCl (g)	5% KI/5% Ascobic acid (g)	D.I. water (g)	Total weight (g)	Conc. of arsenic (ng/g)
blank	0	11.650	10.721	80.210	103.080	0.000
Standard-1	0.499	11.641	10.713	82.930	105.783	0.646
Standard-2	1.000	11.610	10.727	80.357	103.694	1.321
Standard-3	1.499	11.654	10.723	79.917	103.793	1.978

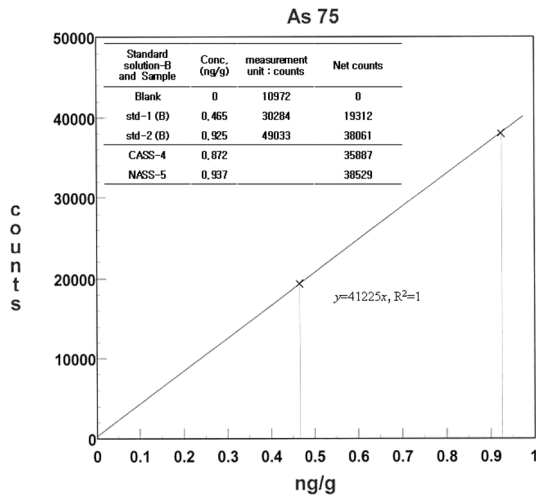
Sample	Amount of sample (g)	HCl (g)	5% KI/5% Ascobic acid (g)	Total weight (g)	Dilution Factor
CASS-4	81.015	11.601	10.689	103.306	1.275
NASS-5	79.515	11.562	10.354	101.422	1.275

Table 4. Preparation of calibration standard-B solutions and seawater sample for hydride generation analysis

Calibration Standard Solutions (B)	Addition of arsenic standard solution (95.53 ng/g), (g)	HCl (g)	5% KI/5% Ascobic acid (g)	D.I. water (g)	Total weight (g)	Conc. of arsenic (ng/g)
blank	0	11.64014	10.57735	80.11935	102.33684	0.000
Standard-1	0.50101	11.69838	10.58611	80.10239	102.88789	0.465
Standard-2	0.99982	11.64067	10.58045	80.00447	103.22541	0.925
Standard-3	1.49576	11.62309	10.54408	80.08552	103.74845	1.377

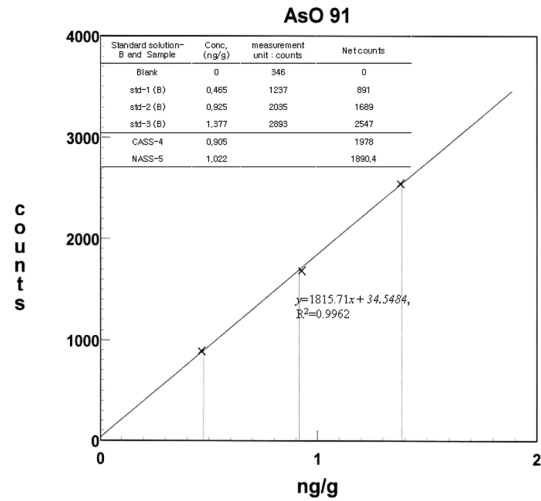
  

Sample	Amount of sample (g)	HCl (g)	5% KI/5% Ascobic acid (g)	Total weight (g)	Dilution Factor
CASS-4	80.0692	11.60131	10.47487	102.1454	1.2757
NASS-5	79.8091	11.61153	10.54566	101.9662	1.2776



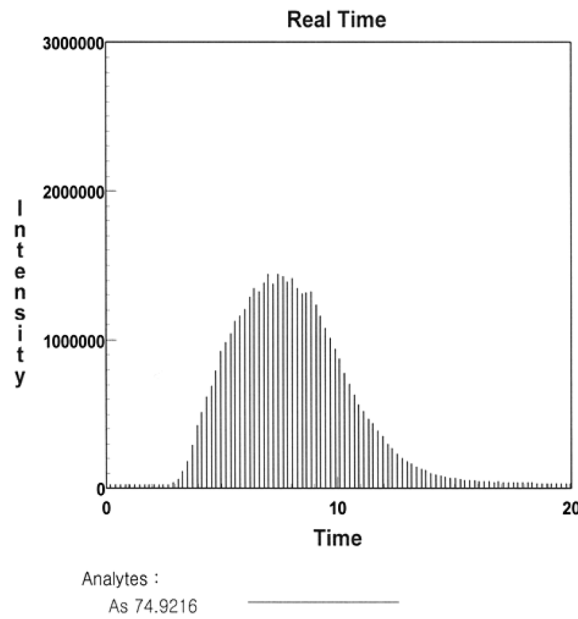
Analytes :  
As 74.9216

Fig. 2. Intensities and calibration curve at As<sup>+</sup> (m/z=74.9216) for standard solution-B in Table 4.



Analytes :  
AsO 90.9165

Fig. 3. Intensities and calibration curve at AsO<sup>+</sup> (m/z=90.9165) for standard solution-B in Table 4.



Analytes :  
As 74.9216

Fig. 4. Typical signal profile and repeatability data of 1.0 ng/g As in FI-HG-ICP/MS system of Fig. 1.

에서의 검출방법을 굳이 사용할 필요가 없으나 측정 감도 및 직선성의 비교 및 분석방법의 유용성을 검토함에 있어서 참고자료가 될 수 있음을 확인할 수 있었다. Reaction Cell Gas로 산소기체를 사용한 경우 감도는 약 25배 정도 적게 나타났지만 여전히 농도에 대한 AsO<sup>+</sup> (m/z=90.9165)에서의 직선성은 매우 좋음

을 확인할 수 있었으며 시료의 분석값도 차이가 없음을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 반복성 (repeatability)

본 분석방법의 반복성을 확인하기 위해 1.0 ng/g 농도의 As 용액을 Fig. 1의 수소화물 생성장치의 500

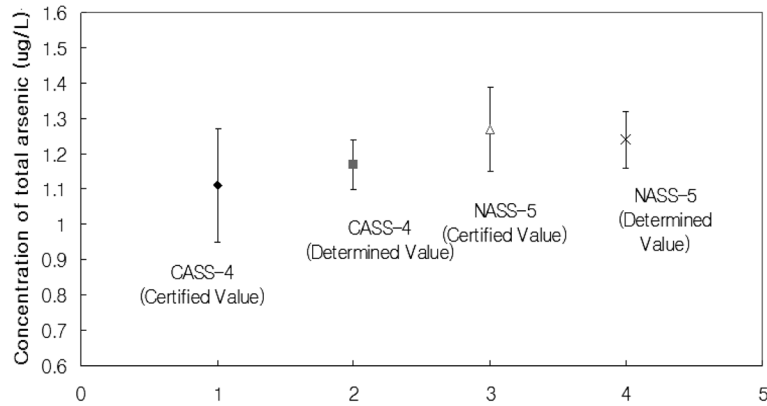


Fig. 5. Comparison of uncertainty value between certified and determined value in this experiment.

Table 5. Analytical results of calibration standard-A solutions and samples described in Table 3

Number of measurement	Instrumental Conditions	Sample and Standard-A	Conc. (ng/g)	Intensity (cps)	Net Intensity (cps)	
1	Sweeps/reading : 2 Readings/Replicate : 200 Replicates : 3 Peak Processing Mode : average Detection at As+ (m/z=74.9216)	blank	0	25130	0	
		standard-1	0.646	317404	292274	
		standard-2	1.321	554636	529506	
		CASS-4	0.929		391156	
		NASS-5	0.949		397981	
2	Peak Processing Mode : maximum, (the other conditions are same as measurement-1).	blank	0	20452	0	
		standard-1	0.646	331512	311060	
		standard-2	1.321	693132	672680	
		CASS-4	0.906		449428	
		NASS-5	1.022		511764	
3	Change of replicate number to 1 from 3	blank	0	40309	0	
		standard-1	0.646	134277	93968	
		standard-2	1.321	221083	180774	
		CASS-4	0.925		128038	
		NASS-5	0.992		137376	
4	The use of new carrier and reductant solution	blank	0	72291	0	
		standard-1	0.646	129088	56797	
		standard-2	1.321	202309	130018	
		CASS-4	0.889		85657	
		NASS-5	0.957		92231	
Average		Sample	average conc. (ng/g)	Standard deviation	rel. standard deviation	
		CASS-4	0.912	0.018	2.024	
		NASS-5	0.980	0.034	3.434	
		Conversion concentrations by dilution factor (ng/g)				
		CASS-4	1.163	0.023		
NASS-5	1.250	0.043				

$\mu\text{L}$  sample loop를 통해 15회 반복 측정하여 평균값과 표준편차를 측정하였으며, 이때 나타나는 대표적인 signal profile을 Fig. 4에 나타내었다. 15회 분석결과와 상대표준편차는 1.6%로 나타났다.

실제시료의 분석 재현성을 확인하기 위해 Table 3에 나타낸 calibration standard-A 용액과 시료를 분석조건을 변화시키면서 4회 분석한 결과를 아래 Table 5에 나타내었다. 매번 분석 때 마다 분석조건을 변화시키고 새로운 검량선을 작성하여 독립적으로 분석하였으며 농도 및 측정의 세기를 cps 단위로 나타내었다. 2회째 분석에서는 peak processing mode를 average mode에서 maximum mode로 변경해서 측정하였으며, 3번째 분석은 측정반복 횟수를 3에서 1로 줄여서 측정하였다. 마지막으로 4회째 측정에서는 환원제와 carrier를 새 용액으로 교환한 후 분석하였다. 이들 4회 분석의 평균결과는 Table 5에서 나타낸 바와 같이 CASS-4시료는  $1.163 \pm 0.023 \mu\text{g/kg}$ , NASS-5시료의 경우  $1.250 \pm 0.043 \mu\text{g/kg}$ 으로 나타났으며 상대표준편차

Table 6. Independent analytical conditions applied for determination of arsenic in seawater reference materials

Analytical Conditions	Details	N
1	- The use of calibration standard-A - Detection at $\text{As}^+$ ( $m/z=74.9216$ )	4
2	- The use of calibration standard-B - Detection at $\text{As}^+$ ( $m/z=74.9216$ )	5
3	- The use of new reductant (0.5% $\text{NaBH}_4$ in 0.05% $\text{NaOH}$ ) solution. - The other conditions are the same as Method 2.	5
4	- The use of calibration standard-B - Detection at $\text{AsO}^+$ ( $m/z=90.9165$ ) - Two-point Calibration	6
5	- The use of calibration standard-B - Detection at $\text{AsO}^+$ ( $m/z=90.9065$ ) - Triple-point Calibration	5
N: number of measurements		

Table 7. Analytical results of arsenic concentrations in seawater reference materials measured under each analytical conditions described in Table 6

Analytical conditions	Sample and Standard-A	Conc. (ng/g)	Intensity (cps)	Net Intensity (cps)
1	(Refer to summarized data in Table 5)			
	blank	0	10737	0
	standard-1	0.465	22495	11758
2	standard-2	0.925	34597	23860
	CASS-4	$0.860 \pm 0.017$ (n=5)		21597.8
	NASS-5	$0.923 \pm 0.010$ (n=5)		23088.5
	blank	0	10972	0
	standard-1	0.465	30284	19312
3	standard-2	0.925	49033	38061
	CASS-4	$0.857 \pm 0.02$ (n=5)		35291.4
	NASS-5	$10.905 \pm 0.02$ (n=5)		37243.8
	blank	0	492	0
	standard-1	0.465	1606	1114
4	standard-2	0.925	2669	2177
	CASS-4	$0.910 \pm 0.01$ (n=5)		2142.5
	NASS-5	$0.941 \pm 0.01$ (n=5)		2213.5
	blank	0	346	0
	standard-1	0.465	891.18	545.18
	standard-2	0.925	1689.2	1343.2
5	standard-3	1.377	2547	2201
	CASS-4	$0.940 \pm 0.022$ (n=5)		1756.0
	NASS-5	$0.996 \pm 0.022$ (n=5)		1824.6

가 약 2-3% 범위로 확인되었다. 이는 이들 CRM의 인증값의 불확도가 약 10% 임을 감안 한다면 우수한 측정의 반복성을 나타냄을 확인할 수 있다.

### 3.3. 검출한계 (detection limit)

본 분석 장치에서의 비소의 검출한계는 다음의 수식에 의해서 구하였다.<sup>40</sup>

$$C_{DL} = \frac{t_{(1-\alpha, n-1)} \cdot S_b}{m} = \frac{(2.262) \cdot (218\text{cps})}{41225\text{cps}} \\ = 0.01 \text{ ug/kg}$$

여기서  $C_{DL}$ 은 검출한계(detection limit)이며,  $t$  값은 Student's  $t$ -분포 표로부터 자유도와 신뢰수준을 고려하여 구한 값이며,  $m$  값은 10회 이상 측정된 바탕값의 표준편차 값이다. 그리고 값은 검량 선으로부터 구한 기울기이다. 따라서 본 실험에서의 경우 Fig. 2에서의 직선의 기울기  $m=41225 \text{ cps/ug} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 및 10회 측정된 바탕값의 표준편차 218 cps, 95%의 confidence limit에 대한  $t$ -value 2.262( $n=9$ )를 적용하여 계산한 결과 아래와 같이 검출한계 값을 0.01  $\mu\text{g/kg}$  수준임을 확인할 수 있었다.

### 3.4. CRM의 측정결과

분석방법의 유효성을 확인하기 위한 방법으로 두

종류의 바닷물표준시료에 대한 분석결과를 인증값과 비교하였다. 서로 다른 독립적인 5종류의 분석조건에서 각각 4-6회 분석하여 결과를 측정하였다. 이들 분석조건 및 각 조건의 측정회수를 Table 6에 요약하였다. 1번 분석조건하에서 측정된 결과는 Table 5에 요약된 내용이며 4회분석한 결과의 평균값과 표준편차를 확인할 수 있다. 그 외 2번-5번 분석조건에서 분석한 결과에 대한 raw data를 Table 7에 나타내었다. 이 분석결과에 시료의 회석비를 곱하여 최종 분석농도를 결정하였다. 분석조건 2, 3번의 경우 반응기체를 사용하지 않은 조건에서  $\text{As}^+$  ( $m/z=74.9216$ )를 측정하였으며, 4, 5번의 경우 산소를 이용한 dynamic reaction mode에서 측정된 결과이다. 분석조건 1번의 경우는 standard calibration-A용액(Table 3)을 사용하며 나머지 조건들에서는 standard calibration-B용액(Table 4)을 이용하여 분석한 결과이다.

### 3.5. 측정결과 및 불확도 (uncertainty)

먼저 CASS-4시료에 대한 Table 5의 5개의 분석결과를 요약하여 Table 8에 나타내었다. 이들 5개의 측정값의 합성불확도(combined uncertainty) 및 유효자유도(effective degree of freedom)을 고려한 coverage factor( $k$ )을 구하고 확장불확도(expanded uncertainty)를 함께 나타내었다. 측정값 및 확장불확도는 1.143 ±

Table 8. Summarize analytical results and calculation of combined and expanded uncertainty for arsenic determination in CASS-4 seawater measured under each analytical conditions described in Table 6

analytical conditions	$c_x$ (ug/kg)	uncertainty	rel. u.	Degree of freedom
1	1.163	0.023	0.020	3
2	1.098	0.022	0.020	4
3	1.093	0.025	0.023	4
4	1.161	0.011	0.009	5
5	1.199	0.030	0.025	4
average	1.143			
standard deviation	0.020			
rel. std. deviation	0.018			
Degree of freedom	4			
pooled uncertainty	0.022			
rel. u	0.019			
Effective degree of freedom	4			
combined uncertainty ( $u_c$ )	0.030			
rel. $u_c$	0.026			
Effective degree of freedom	7			
$k$	2.365			
Expanded uncertainty (U)	0.071			
rel. U	6.25%			



Table 9. Summarize analytical results and calculation of combined and expanded uncertainty for arsenic determination in NASS-5 seawater measured under each analytical conditions described in Table 6

analytical conditions	$c_x$ (ug/kg)	uncertainty	rel. u.	Degree of freedom
1	1.250	0.040	0.032	3
2	1.179	0.012	0.010	4
3	1.156	0.025	0.022	4
4	1.202	0.018	0.015	5
5	1.273	0.040	0.031	4
average	1.212			
standard deviation	0.022			
rel. std. deviation	0.018			
Degree of freedom	4			
pooled uncertainty	0.027			
rel. u	0.022			
Effective degree of freedom	4			
combined uncertainty ( $u_c$ )	0.035			
rel. $u_c$	0.029			
Effective degree of freedom	7			
k	2.365			
Expanded uncertainty (U)	0.082			
rel. U	6.77%			

Table 10. Comparison data between certified value and found value in this experiment

CRM	Certified Value, ug/L	Density <sup>a</sup>	Found Concentration	
			ug/kg	ug/L
CASS-4	1.11±0.16	1.02141	1.14±0.07	1.17±0.07
NASS-5	1.27±0.12	1.02135	1.21±0.08	1.24±0.08

a : measurement by density determination kit for AY/AG balance (Mettler Toledo)

0.07 ug/kg 임을 확인 할 수 있다.

동일한 방법으로 NASS-5 시료 분석결과를 Table 9에 요약하였다. 측정값 및 확장불확도는  $1.212 \pm 0.082$  ug/kg 임을 확인 할 수 있다. 이상의 확장불확도로 표현된 결과들을 인증값과 함께 Table 10에 요약하였다. 여기서 제공되는 인증값의 단위가 ug/L 단위로 주어져 있으며 본 실험결과는 ug/kg 단위로 표현하였다. 따라서 바닷물표준시료의 밀도를 Mettler Toledo 제품의 density 측정 kit를 이용하여 측정하여 보정한 결과도 함께 나타내었다. Table 10의 결과를 인증값의 불확도와 함께 도시하여 Fig. 5에 나타내었으며 도시로부터 측정값은 인증값의 불확도범위를 벗어나지 않는 값임을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

이상의 실험으로부터 매질의 간섭이 심하여 정확한 분석이 어려운 바닷물 시료중의 비소성분을 정확히 측정할 수 있는 방법을 확립하였다. 본 분석법의 특징을 요약하면 비소측정의 검출한계는 0.01 ug/kg 이었으며, 확장불확도로 표시한 측정값의 불확도 범위가 인증값의 불확도 범위내에 있음을 확인함으로써 분석방법의 정확성을 확인할 수 있었다. 시료의 농도에 개한 직선성도 잘 나타나고 있음을 확인하였으며( $R^2=1$ ), 충분히 유용한 바닷물시료중의 비소분석법이 확립되었음을 보여준다. 실제 바닷물시료의 분석에 적용함으로써 비소에 의한 해양오염의 모니터링분석법으로 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참고문헌

1. L. Ebdon, L. Pitts and R. Cornelis 'Trace Element Speciation for Environment' Food and Health, ed. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2002.
2. J. O. Nriagu, 'Arsenic in the Environment', Part II: Human Health and Ecosystem Effects, ed. John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.

3. L. Romeo, P. Apostoli, M. Kovacic, S. Martini and F. Brugnone, *Am J Int Med*, **32**, 211-6(1997).
4. Committee on medical and biologic effects on environmental pollutants, *Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants*, copyright 1977, the National Academy of Sciences, all rights reserved, 1977.
5. W. R. Cullen and K. J. Reimer, *Chem Rev* **89**, 713-764(1989).
6. M. R. Jekel, Removal of arsenic in drinking water treatment. In: Nriagu J.O. (Ed.) Arsenic in the Environment Part 1: Cycling and Characterization. *Advances in Environmental Science and Technology*, **26**, John Wiley & Sons, New York, 1994.
7. K. A. Francesconi and J. S. Edmonds, *Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev.*, **31**, 111-151(1993).
8. K. A. Francesconi and J. S. Edmonds, *Adv. Inorg. Chem.*, **44**, 147-189(1997).
9. K. A. Francesconi and M. Sperling, *Analyst*, **130**, 998-1001 (2005).
10. D. Chakraborti, W. De Jonghe and F. Adams, *Anal. Chim. Acta*, **119**, 331-340(1980).
11. S. Nakashima, Fresenius', *J. Anal. Chem.*, **341**, 570-571 (1991).
12. T. Kubota, T. Yamaguchi and T. Okutani, *Talanta*, **46**, 1311-1319(1998).
13. L. Zhang, Y. Morita, A. Sakuragawa and A. Isozaki, *Talanta*, **72**, 723-729(2007).
14. B. Welz and M. Sperling, Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim, pp. **672**, 1675(1999).
15. M. O. Andreae, *Anal. Chem.*, **49**, 820-823(1977).
16. J. Y. Cabon and N. Cabon, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **368**, 484-489(2000).
17. A. G. Howard and S. D. W. Comber, *Microchim. Acta*, **109**, 27-33(1992).
18. S. Karthikeyan, T. Prasada Rao and C. S. P. Iyer, *Talanta*, **49**, 523-530(1999).
19. J. Moreda-Pineiro, M. L. Cervera and M. de La Guardia, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 1377-1380(1997).
20. A. M. Featherstone, E. C. V. Butler, B. V. O'Grady and P. Michel, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 1355-1360(1998).
21. X.-P. Yan, X.-B. Yin, X.-W. He and Y. Jiang, *Anal. Chem.*, **74**, 2162-2166(2002).
22. S. J. Santosa, H. Mokudai and S. Tanaka, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 409-415(1997).
23. A. Stroh and U. Vo' Ilkopf, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 35-40(1993).
24. J. T. Creed, M. L. Magnuson, C. A. Brockhoff, I. Chamberlain and M. Sivaganesan, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 505-509(1996).
25. J. A. Olivares and R. S. Houk, *Anal. Chem.*, **58**, 20(1986).
26. J. W. McLaren, D. Beauchemin and S. S. Berman, *Anal. Chem.*, **59**, 610(1987).
27. D. C. Gregoire, *Appl. Spectrosc.*, **41**, 897(1987).
28. H. Falk, R. Geerling, B. Hattendorf, K. Krenzel-Rothensee and K. P. Schmidt, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359**(4-5), 352-356(1997).
29. J. W. McLaren, K. W. M. Sie, J. W. Lam, S. N. Willie, P. S. Maxwell, A. Palepu, M. Koether and S. S. Berman., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337**(6), 721-728(1990).
30. S. Sri Juari, M. Hiroshige and T. Shigeru., *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**(4), 409-415(1997).
31. C. Chih-Shyue and J. Shih-Jen, *Spectrochim. Acta, Part B*, **51B**(14), 1813-1821(1996).
32. J. Goossens, L. Moens and R. Dams., *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**(6), 921-926(1993).
33. I. Vladimir, Scott Baranov and D. Tanner, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**(8), 1133-1142(1999).
34. J. Jens, Eric Sloth and H. Lasen, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**(6), 669-672(2000).
35. D. Scott Tanner, I. Vladimir Baranov and Uwe Vollkopf, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**(9), 1261-1269(2000).
36. D. R. Bandura, V. I. Baranov, S. D. Tanner, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**, 454-470, (2001).
37. Sergei F. Boulyga, Hans-joachim Dietze and J. Sabine becker, *Mikrochim. Acta*, **137**, 93-103(2001).
38. I. Feldmann, N. Jakubowski and D. Stuewer, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **365**, 415-421(1999).
39. M. Grotti and R. Frache, *J. Anal. At. Spectrom.*, **22**, 1481-1487(2007).
40. H. E. Taylor, "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Practices and Techniques", Chapter 10, p 152, Copyright© 2001 Academic Press, USA, 2001.