

## 반응셀-유도결합플라즈마 질량분석기를 이용한 바닷물 표준시료 중의 비소 분석

서정기 · 임용현 · 황의진 · 이상학 \*

한국표준과학연구원 물질량표준부 무기분석그룹,  
\* 경북대학교 자연과학대학 화학과

## Determination of Arsenic in Seawater by Dynamic Reaction Cell-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Jung-Kee Suh, Yong Hyeon Yim, Eui-jin Hwang, Sang Hak Lee

Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation,  
Korea Research Institute of Standards and Science, P.O. Box 102,  
Yusong, Taejeon, 305-600, Korea

\*Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea

An inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) instrument equipped with a dynamic reaction cell (DRC) was used for the determination of Arsenic in seawater sample. The potentially interfering  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  ion at the arsenic mass  $m/z=75$  were reduced in intensity by approximately 3-4 orders of magnitude by using 0.3 mL/min  $\text{NH}_3$  as reaction cell gas in the DRC while a  $q$  value of 0.6 was used. The limits of detection for  $^{75}\text{As}$  was 0.02  $\mu\text{g/L}$ . The cation exchange resin was used for the removal of Ca and Na matrix. This method was applied to the determine As in NRCC CASS-4 seawater reference sample. The result for the reference sample agreed satisfactorily with the reference value. The external calibration method were used for the determination of arsenic in sample. The combined uncertainty calculation is performed according to the ISO/GUM guidelines. The determined mean concentration and expanded uncertainty of calcium was  $1.11 \pm 0.16 \mu\text{g/L}$ .

**Key words:** ICP-MS, Dynamic Reaction Cell, Arsenic, CASS-4 seawater, Cation Exchange Resin, Combined Uncertainty.

### 1. 서 론

유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)는 원소 및 동위원소의 분석에 매우 유용한 장치이며, 매우 다양한 시료의 분석에 응용되고 있다. 그러나, 여전히 많은 한계점들이 남아 있으며, 특히 염분이 많은 시료의 경우 이온의 간섭과 cone에서의 막힘 현상 등의 문제점이 발생한다.<sup>1-3)</sup> 특히 ICP-MS가 도입된 이래로 바닷물 중 비소의 분석은 매우 어려운 문제로 여겨져 왔다. 그 주요 원인은 매질에 의한 영향 때문이며 매질 중의 염분은 다음과 같은 많은 문제를 일으킨다.<sup>4)</sup> 바닷물중의 과량의 Na성분은 분석 성분의 감도를 감소시킨다. 과량의 Cl성분은 As성분에 주요 간섭을 일으키는 분자 이

온인  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 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 분리하기 위해서는 8,000이상의 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  $\mu\text{g/L}$ )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 10,000이상의 기기 분해능이 요구된다. 바닷물을 묽게 만들면 매질의 간섭은 줄일 수 있겠으나, 분

석물의 농도가 너무 낮아진다. 관련 논문을 검토해 보면 모두가 복잡한 시료 처리 방법을 나타내고 있다.<sup>5)</sup> 이들 시료 처리 방법은 hydride generation에 의해 매트릭스로부터 비소를 분리<sup>6-7)</sup>하거나 이온 교환 분리관을 이용하여 매트릭스를 분리하는 방법<sup>8)</sup>을 주로 이용하였다. 질량 위치  $m/z=75$ 에서의 매트릭스 간섭을 제거하기 위한 또 다른 방법으로는  $ArCl^+$ 의 생성을 억제하기 위하여 분무 기체에 수소<sup>10)</sup>나 질소<sup>11)</sup>와 같은 다른 기체를 첨가하거나 플라즈마 기체를 He으로 사용한 경우도 있다.<sup>9)</sup>  $ArCl^+$ 의 생성을 억제하는 방법으로 분무 기체에 유기물을 첨가<sup>12)</sup>하거나 12시료에 유기물을 첨가하는 방법<sup>13)</sup>도 사용되었다. ICP-MS에서의 간섭을 줄이기 위한 유효한 방법으로 dynamic reaction cell(DRC)<sup>14-16)</sup> 및 collision cell<sup>17-19)</sup>을 사용하는 기술이 개발되었다. 이와 관련된 연구로서 Chang과 Jiang는 DRC-ICP-MS를 이용하여 물과 뇨중의 Cr을 분석하였다.<sup>20)</sup> Neubauer와 Vollkopf 등은 DRC-ICP-MS에서 반응 기체로서  $NH_3$ 를 사용함으로써 C 및 Cl에 의해 생성되는 간섭 화학종이 크게 감소된다고 발표하였다.<sup>21)</sup> DRC에서는 반응 기체의 밀도와 성질뿐만 아니라 전기장의 세기의 영향으로 방해 이온을 다른 이온으로 전환시킨다.

본 논문에서는 바닷물중의 As을 정량하기 위한 DRC-ICP-MS의 최적 분석 조건에 관해 연구하였다. 이를 위하여 다음과 같은 실험 내용을 주로 수행하였다. DRC의  $ArCl^+$ 의 제거 능력에 관한 평가와  $^{40}Ca^{35}Cl^+$ 의 생성이  $m/z=75$ 에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 NaCl과 CaCl 제거를 위해 사용한 이온교환수지 분리관의 적합성을 평가하였다. 분석 방법의 유효성을 입증하기 위하여 인공값이 잘 나와 있는 표준 시료인 NRCC CASS-4 바닷물 표준시료 중의 As의 정량에 적용하였다.

## 2. 실험

### 2.1. ICP-MS의 장치 및 조건

본 실험은 Elan 6100 DRC ICP-MS(Perkin Elmer SCIEX, Thornhill, ON, Canada)장치를 이용하였다. 시료의 주입은 cyclonic spray chamber와 연결된 Meinhard type의 분무기를 사용하였다. 실험 조건은 As의 세기가 최대가 될 수 있도록 하는 반면, 1.5% (v/v) HCl 바탕용액에 의해 나타나는  $^{40}Ar^{35}Cl$  세기가 최저값이 되도록 실험 조건을 선택하였다. 즉,  $Cl^-$ 이온이 없는 순수한 물에 용해된  $5 \mu g/L$ 농도의 As의 감도가

Table 1. Equipment and operating conditions.

ICP-MS instrument	Perkin Elmer SCIEX Elan 6100DRC
Plasma conditions	
Rf power	1300 W
Plasma gas flow	15 L/min.
Auxiliary gas flow	1.2 L/min.
Nebulizer gas flow	0.9 L/min.
DRC parameters	
$NH_3$ reaction gas flow	0.3 mL/min
Quadrupole rod offset	-7 V
Cell path voltage	-20 V
Cell rod offset	-1 V
Rejection parameter a	0.0
Rejection parameter q	0.6
Autolens	On
Mass spectrometer settings	
Dwell time	100 ms
Sweeps	20
Readings	1
Replicates	5
Isotopes monitored	$^{75}As$

최대가 되도록 하는 반면, 1.5%(v/v) HCl 용액을 주입하였을 때 생성되는  $m/z=75$ 에서의 바탕값이 최저가 되는 조건에서 실험하였다. 기기의 감도는 매일 조금씩은 변화되었다. 작동 조건과 데이터 기록에 대한 상세한 내용을 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 시약

사용한 양이온교환수지는 AG MP-50(100-200 mesh, hydrogen form, Bio-Rad)와 Dowex<sup>®</sup>50WX8-400(200-400 mesh, hydrogen form, Aldrich Chemical, MILWAKEE, USA)를 비교해서 사용하였다. 사용한 HCl과  $HNO_3$ 의 경우는 (주) 동우반도체(Iksan, Korea)에서 구입한 전자급 시약을 sub-boiling distillation장치를 이용해 정제한 다음 사용하였다. 표준시료는 바닷물 표준시료(CASS-4, NRC-CNRC, Ottawa, Canada)를 사용하였다.

### 2.3. 매트릭스 분리

바닷물 시료로부터 과량의 Na, Ca 매트릭스 성분을 분리하기 위해 분리관은 양이온교환수지인 AG MP-50 (hydrogen form)을 충전시킨 분리관(Bio-Rad disposable, 9 cm high, conical 0.8 × 4 cm)을 사용하였다. 이 분리관

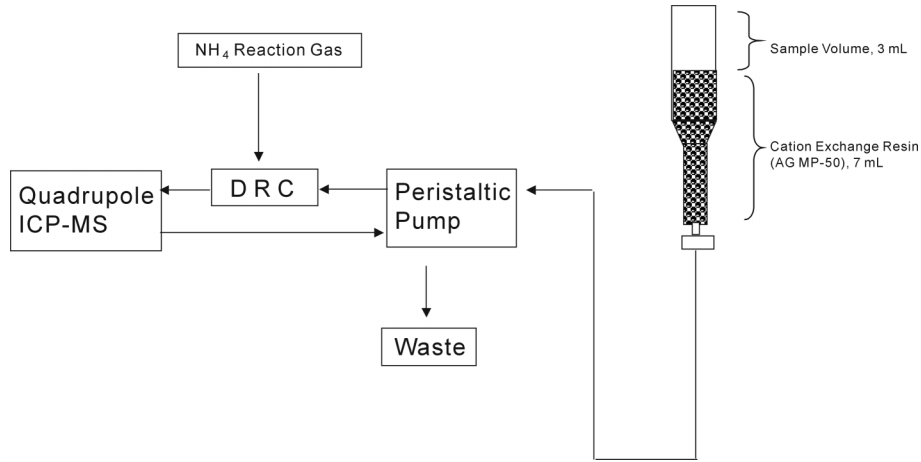


Fig. 1. Schematic diagram showing the configuration used for the on-line cation exchange resin.

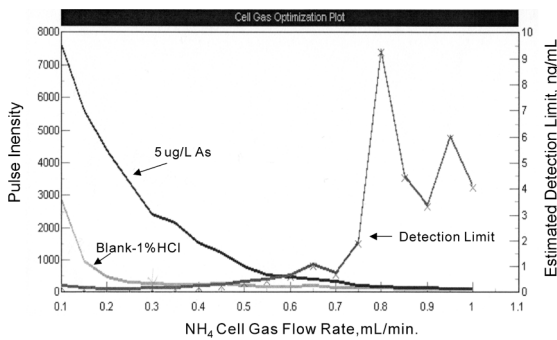


Fig. 2. DRC-ICP-MS signal intensity at  $m/z$  75 as a function of  $NH_3$  flow rate for  $RPq=0.6$ . Other parameter values are given in Table 1.

을 Fig. 1에서와 같이 on-line으로 DRC-ICP-MS와 연결하였다. 시료의 유량은 연동식 펌퍼를 이용해 0.8 mL/min으로 유지하였다. 분리관을 재생할 때는 진한 염산을 통과시킨 다음, 다시 18MΩ에서 정제한 탈이온수를 통과시킨 후 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. DRC-ICP-MS의 조건의 선택

DRC는 여러 가지의 요인에 의해 작동 조건이 결정된다. 반응 기체의 유속, rejection parameter  $q$  ( $RPq$ ), rejection parameter  $a$  ( $RPa$ )의 값이 75As의 분석에서 최적의 신호 대 잡음비( $s/n$  ratio)가 되도록 조절하였다. 반응 기체로서  $NH_3$  기체를 사용하여 실험하였다. 바탕 용액과 5  $\mu g/L$  농도의 75As를 사용하여 이들 반응 기체의 유량에 따른 감도의 변화를 확인하여 Fig.

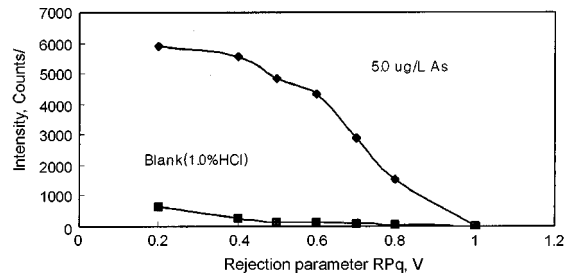


Fig. 3. Effect of rejection parameter  $RPq$  of DRC on the As signal and background signal at  $m/z$  75.

2에 나타내었으며, 바탕 용액은 1.0% v/v HCl 용액을 사용하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이  $NH_3$  반응기체의 유량을 0.1에서 1.0 mL/min으로 증가시키에 따라 바탕값과 시료의 신호 세기는 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. 바탕값의 신호는 최저이고 시료의 신호가 최대인 반응 기체의 유량은 0.3~0.4 mL/min임을 확인할 수 있었다. 또한 검출한계값이 가장 낮은 범위를 이 범위를 확인할 수 있다. 따라서 반응기체의 유량을 0.3 mL/min을 최적 조건으로 선택하였다.

DRC에서 또 다른 중요한 변수는 rejection parameter인  $a$ 와  $q$ 의 값이다. 이들 변수값은 원하지 않는 반응 생성물들을 제거하는 역할을 한다. 설정한  $RPq$  값이 바탕값과 5.0  $\mu g/L$  농도의 75As의 감도에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이  $RPq$ 의 값을 0.2에서 1.0V로 증가시키에 따라 바탕값과 시료의 신호세기는 모두 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. 바탕값의 신호는 최저이고 시료의 신호가 최대인  $RPq$ 값은 0.6V임을 확인할 수 있었다. 따라

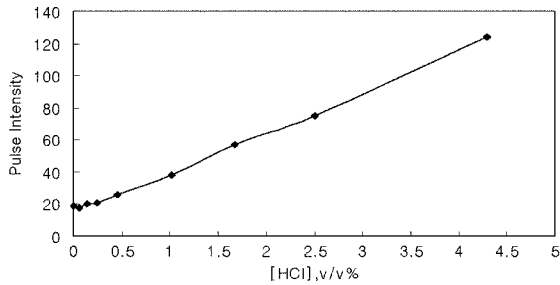


Fig. 4. The effect of the concentration of HCl for the formation of  $^{40}\text{Ar}^{75}\text{Cl}$  at the DRC mode ICP-MS.

서  $\text{RPq}=0.6\text{V}$ 을 최적조건으로 사용하였다. 이러한 결과로부터 DRC에서 지나치게 높은  $\text{RPq}$ 값은 As이온 자체의 투과 효율을 적게 하기 때문에 감도가 줄어들게 되는 것으로 판단된다. DRC-ICP-MS의 최적화된 조건을 요약해서 Table 1에 나타내었다.

이 조건에서 사용한 0.5% v/v HCl 용액의  $m/z=75$  위치에서는 이온의 세기는 20 counts/s으로 나타났으며, HCl이 없는 순수한 물에서와 같은 감도를 나타내었다. As의 질량위치인  $m/z=75$  위치에서 간섭을 일으킬 수 있는 분자이온인  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  이온의 세기는 0.3 mL/min.의  $\text{NH}_3$  반응기체를 사용하는 DRC mode에서  $q$ 값을 0.6으로 사용했을 때 거의 103~104배로 감소시킬 수 있었다.

### 3.2. DRC의 $\text{ArCl}^+$ 의 제거 능력에 관한 평가

DRC mode에서의  $\text{ArCl}^+$ 의 제거 능력을 확인하기 위하여 다음과 같이 실험하였다. Table 1에서 나타난 실험 조건 하에서 HCl의 농도 변화에 대한  $m/z=75$ 에서의 감도를 조사하고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 약 0.5% 이하의 HCl농도에서는  $m/z=75$ 에서의 감도는 순수한 물의 바탕값과 비슷함을 확인할 수 있었다. 그러나 과량의 Cl 이온이 존재할 경우  $m/z=75$ 에서의 이온의 세기는 점점 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 이온의 세기를 As의 농도로 환산하면, 0.5% HCl의 경우 0.03  $\mu\text{g/L}$ , 1.0% HCl의 경우 약 0.07  $\mu\text{g/L}$  수준의 As에 해당하는 세기이다. 따라서 As의 경우 검출한계 값이 0.05  $\mu\text{g/L}$  임을 고려하여 HCl의 농도가 1.0% 이상을 사용하는 경우 분석 결과 크게 간섭을 일으키게 된다. 따라서 Cl 이온의 농도가 약 1.9%에 해당하는 바닷물 시료의 경우는 DRC를 사용하더라도 직접분석하는 경우 Cl이온의 영향을 받게 된다. 따라서 바닷물 시료의 경우 약

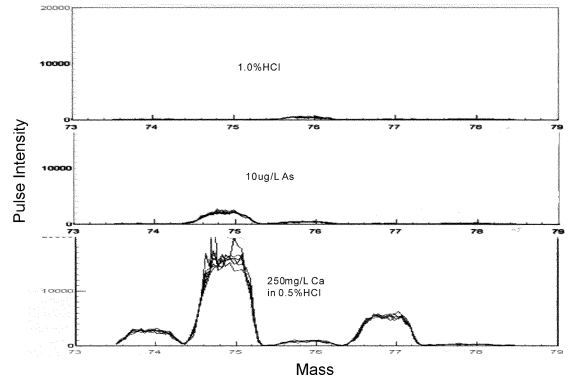


Fig. 5. Mass spectrum of  $m/z$  75 showing the signal response of 1.0% HCl, 10  $\mu\text{g/L}$  As and 250 mg/L Ca in 1.0% HCl.

2배로 희석하여 분석하였다. DRC를 사용하지 않는 경우(normal mode)에 있어서는 2.5% HCl용액의  $m/z=75$ 에서의 이온의 세기는 As 약 150  $\mu\text{g/L}$ 에 해당하는 크기로 나타났다.

### 3.3. $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ 의 생성이 $m/z=75$ 에 미치는 영향

Fig. 5의 경우는 질량스펙트럼은 약 250  $\mu\text{g g}^{-1}$  수준의 Ca농도에 의해 나타나는  $m/z75(^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+)$ 에서의 신호의 세기를 나타냈다. 이 그림에서 3개의 피크중 첫 번째는 1% HCl로부터 생성되는  $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ 에 의한 신호를 나타내며, 그 다음은 10  $\mu\text{g/L}$ 의 As 표준용액에 의해  $m/z=75$ 에서 나타나는 신호이다. 마지막으로 1% HCl용액에 녹인 250  $\mu\text{g/g}$  농도의 Ca용액에 의해 나타나는  $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ 에 의한 신호이다. 이 신호의 세기는 약 50  $\mu\text{g/L}$  농도의 As 신호의 세기와 같은 것이다. 바닷물의 경우 Ca의 농도는 360  $\mu\text{g/g}$  수준으로 존재하며 이 정도의 Ca의 농도는  $m/z=75$ 에서 50  $\mu\text{g/L}$  농도의 As에 해당하는 신호보다 훨씬 크게 될 것이다.

따라서 이러한 간섭은 너무 크기 때문에 Ca과 Cl이 많은 매질에서는 As의 분석이 불가능하다. 이러한 간섭을 제거하기 위하여 양이온 교환 분리관의 사용에 관한 연구를 수행하였다.

### 3.4. Ca 제거를 위한 이온교환수지 분리관의 효율

시료의 매질성분 중의 Ca을 제거 효율을 확인하기 위해 다음과 같이 실험하였다. 양이온 교환수지 분리관을 Fig. 1에서와 같이 연결하여 약 3배로 희석한 바닷물 표준시료 CASS-4를 연속적으로 흘리면서 유출되는 Ca의 농도  $m/z44$ 에서 측정하였다. 이 때 사용한 양이

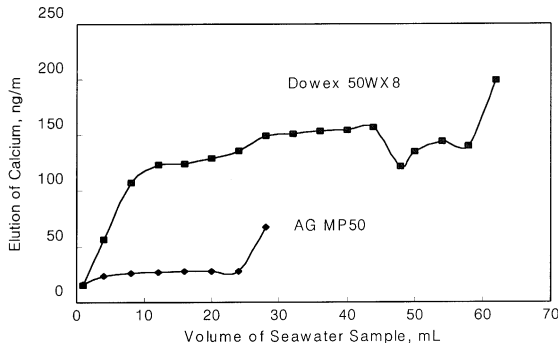


Fig. 6. The concentration of calcium from seawater eluted by passing through cation exchange resin.

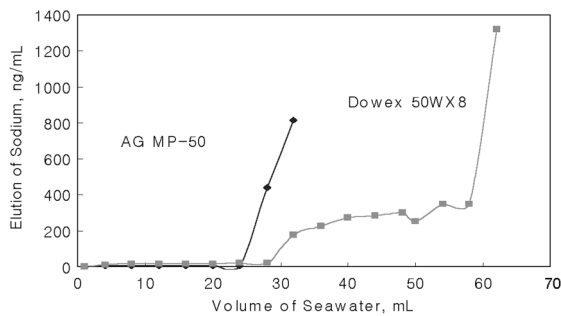


Fig. 7. The concentration of sodium from seawater eluted by passing through cation exchange resin. Guide to the expression of uncertainty in measurement.

이온교환수지는 AG MP-50 (hydrogen form, 100-200 mesh, Bio-Rad)과 Dowex®50WX8-400(hydrogen form, 200-400 mesh, Aldrich)이다. 두 종류의 이온교환수지에서 유출되는 Ca의 농도를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다.

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 바닷물 시료로부터 유출되는 Ca의 농도는 수십  $\mu\text{g/L}$  수준임을 확인할 수 있다. 따라서 이러한 저 농도의 Ca은 DRC mode에서  $\text{CaCl}$ 의 생성으로 인한 As의 분석에 영향을 미치지 않았다. 바닷물 시료를 약 20 mL 이상 사용하

게 될 경우 유출되는 Ca의 양이 증가함을 확인할 수 있다. Ca의 제거가 AG MP-50 양이온교환 수지에서 더욱 효과적으로 제거된다고 판단된다.

### 3.5. 이온교환수지 분리관의 Na제거에 관한 효율

양이온 교환 수지 분리관을 이용한 바닷물 중의 As의 분석에서 Ca 뿐만 아니라 Na도 효과적으로 제거할 수 있었다. 분리관이  $\text{H}^+$ 형태의 양이온교환수지에서 Na형태로 바뀌게 된다. 분리관을 통과시킨 용액에서 관찰되는 Na의 양을  $m/z=23$ 에서 확인한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 농도는 수 십  $\mu\text{g/L}$ 에 해당하는 농도로써 고농도의 Na매질하에서 확인되는 As 신호세기의 감소를 방지할 수 있었다. 이러한 결과로부터 바닷물 시료를 약 25 mL 이상 흘려줄 경우 Na이 유출되기 시작함을 확인할 수 있다.

### 3.6. 국제적으로 공인된 CRM을 이용한 분석방법에 관한 유효성 입증

본 분석 방법에 대한 유효성을 검토하기 위하여 농도가 인증된 표준시료를 사용하였으며, 염분을 많이 함유한 시료에 대해서도 이 방법의 유효성을 입증하기 위해서 NRCC CASS-4 Nearshore Seawater 시료중의 As를 분석하였다. 바닷물의 경우는 염소이온의 간섭을 고려하여 2배로 희석한 후, AG MP-50 양이온교환수지를 통과 시켜서 분석하였다. 김정곡선 작성에 사용된 표준용액 역시 시료와 마찬가지로 분리관을 통과시켜서 작성하였으며, DRC-ICP-MS 측정결과를 Table 2에 나타내었다. 이들 결과로부터 이온교환 수지 분리관을 통과시켜서 분석한 결과는 인증값과 잘 일치함을 확인할 수 있다. 그러나, 이온교환수지를 통과시키지 않고 직접 분석한 결과는 인증값과 크게 차이가 남을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 제거되지 않은 과량의 Ca에 의해  $\text{CaCl}$ 가 생성되었기 때문이라 생각된다. 농도범위 0~2  $\mu\text{g/L}$ 에서 75As의 검정곡선은 상관계수가

Table 2. Data for the determination of Arsenic in CASS-4 seawater reference material.

Sample/Standard	Conc. ( $\mu\text{g/L}$ )	$^{75}\text{As}$	
		Intensity (cps) $\pm$ RSD	RSD(%)
Blank (D.I. water)	0	6.0 $\pm$ 1.0	16.6
standard 1	0.3	150.0 $\pm$ 5.57	3.71
standard 2	0.5	251.0 $\pm$ 7.90	3.14
standard 3	1.0	502.0 $\pm$ 13.7	2.74
2 times diluted CASS-4	(0.589)	296.0 $\pm$ 6.64	2.24
Certified value of CASS-4 from NRC-CNRC		: 1.11 $\pm$ 0.16 $\mu\text{g/L}$	

Table 3. An example of calculation of combined standard uncertainty by two-point calibration process of GUM program.

Two-point(one point) calibration process						
$C_x = (C_2 - C_1) * (R_x - R_1) / (R_2 - R_1) + C_1$ $C_1 = R_1 = 0 \text{ in case of one-point calibration}$						
Input						
		Standard 1	Standard 2	Sample (x)		
Measurement Value	response (R)	251	502	296		
	known value (C)	0.5	1			
Standard Uncertainty	response (u(R))	7.9	13.77	6.64		
	known value (u(C))	0.001	0.002			
Degree of Freedom	response (v(R))	4	4	4		
	known value (v(C))	50	50			
Calculation of Combined Standard Uncertainty						
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>x</sub>	
Sensitivity Coefficient	0.820717	0.179283	-0.00163	-0.00036	0.001992	
$u_i^2(C_x)$	6.74E-07	1.29E-07	0.000167	2.42E-05	0.000175	
Contribution	0.2%	0.0%	45.5%	6.6%	47.7%	
Calculation result						
calculated sample value		0.58964				
combined standard uncertainty		0.01915				
$v_{\text{eff}}$		8				
Spread sheet method						
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>x</sub>
	Value :	0.5	1	251	502	296
	Std Uncertainty :	0.001	0.002	7.9	13.77	6.64
	v :	50	50	4	4	4
C <sub>1</sub>	0.5	0.501	0.5	0.5	0.5	0.5
C <sub>2</sub>	1	1	1.002	1	1	1
R <sub>1</sub>	251	251	251	258.9	251	251
R <sub>2</sub>	502	502	502	502	515.77	502
R <sub>x</sub>	296	296	296	296	296	302.64
C <sub>x</sub>	<b>0.58964</b>	0.590462	0.59	0.576306	0.584979	0.602869
u <sub>i</sub> (C <sub>x</sub> )		0.000821	0.000359	-0.01334	-0.00466	0.013227
	0.000375	6.74E-07	1.29E-07	0.000178	2.17E-05	0.000175
Contribution		0.2%	0.0%	47.4%	5.8%	46.6%
		9.07E-15	3.31E-16	7.91E-09	1.18E-10	7.65E-09
u <sub>c</sub> (C <sub>x</sub> )	<b>0.01937</b>		$v_{\text{eff}}$ : 8			

0.999이상으로 직선성을 잘 보여주고 있다. 검출한계는 바탕신호의 표준편차값의 3배로 나타낼 경우 0.006 µg/L이었다.

### 3.7. 측정 불확도

분석 불확도계산은 불확도 평가에 관한 ISO/GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement) program을 이용하여 계산하였다.<sup>22-24)</sup> CASS-4 시료의 분석결과에 대한 불확도 계산을 예로 들어 Table 3에 나타내었다. 시료 중의 As의 함량은 두 개의 표준용액을 이용한 두 점 교정(two-point calibration) 방법으로 분석하였다. 두 개의 표준용액은 먼저 여러 개의 표준용액으로 검정곡선을 작성하여 직선성을 확인한 후, 측정시료의 예상농도 범위를 고려하여 두 개를 선택하였다.

사용한 두 개의 표준용액의 농도와 불확도 값은 Table 2에서 나타낸 것과 같이  $C_1 \pm u(C_1) = 0.5 \pm 0.01 \mu\text{g/L}$ 와  $C_2 \pm u(C_2) = 1.0 \pm 0.02 \mu\text{g/L}$ 이고, 이들의 ICP-MS에서의 측정 감응값은 각각  $R_1 \pm u(R_1) = 251.0 \pm 7.90 \text{ cps}$ 와  $R_2 \pm u(R_2) = 502.0 \pm 13.7 \text{ cps}$ 이었다. 그리고 시료의 감응값은  $R_x \pm u(R_x) = 296 \pm 6.64$ 이다. 이들 데이터로부터 얻어진 시료의 농도는  $C_x \pm u(C_x) = 0.589 \pm 0.019 \mu\text{g/L}$ 이며 이 때 표시된 불확도는 Table 3에서 나타낸 바와 같이 Excel sheet를 이용한 spread sheet method<sup>23)</sup>를 이용하여 계산된 합성표준불확도<sup>22-24)</sup>(combined standard uncertainty,  $u_c(C_x)$ )을 의미한다. 유효자유도<sup>22-24)</sup>( $v_{\text{eff}}$ ) 값이 8이므로 t-분포로부터 coverage factor(k)를 2.12로 결정하였다(95% confidence level). 따라서 확장불확도<sup>22-24)</sup>(expanded uncertainty,  $u_e(C_x)$ )로 표시된 시료의 농도는  $0.589 \pm 0.04$ 이었다. 시료를 2.0배 희석하였으므로 최종 농도는  $1.18 \pm 0.08 \mu\text{g/L}$ 로 계산되었다. 이 값은 인증값과 일치하고 있음을 확인할 수 있다.

## 4. 결 론

본 실험에서 바닷물과 같이 염분이 많은 시료에 대해서도 시료 중의 As를 직접 DRC-ICP-MS에서 분석할 수 있음을 설명하였다. As 분석의 경우 DRC 장치에서 분자 이온의 간섭을 제거할 수는 있으나, 플라즈마 불꽃에 영향을 줄 수 있는 과량의 Na, Ca성분은 이온교환수지인 AG MP-50을 이용하여 제거할 필요가 있었다. 특히, 바닷물 분석에서 ArCl의 생성의 주원인이 되는 Cl이 약 1.9% 함유되어 있지만 시료를 약 2배

희석하고 NH<sub>3</sub> 반응기체를 이용한 DRC에서 충분히 제거할 수 있었다. 분석 방법이 신속하고 재현성있는 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 이 방법은 바닷물 이외의 매질이 복잡한 시료 중의 비소의 분석에 성공적으로 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

## 참고문헌

- 1) J. A. Olivares, R. S. Houk, *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 20.
- 2) J. W. McLaren, D. Beauchemin and S. S. Berman, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 610.
- 3) D. C. Gregoire, *Appl. Spectrosc.*, **1987**, 41, 897.
- 4) H. Falk, R. Geerling ; B. Hattendorf ; K. Krenzel-Rothensee ;K. P. Schmidt, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1997**, 359(4-5), 352-356.
- 5) J. W. McLaren, k. W. M. Sie, J. W. Lam, S. N. Willie ; P. S. Maxwell ; A. Palepu, M. Koether, S. S. Berman, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1990**, 337(6), 721-728.
- 6) S. Sri Juari, M. Hiroshige, T. Shigeru, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1997**, 12(4), 409-415.
- 7) C. Chih-Shyue, J. Shih-Jen., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1996**, 51B(14), 1813-1821.
- 8) J. Goossens, L. Moens, R. Dams., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1993**, 8(6), 921-926.
- 9) P. A. Fecher, A. Nagemngsat, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1993**, 9, 1021-1027.
- 10) L. C. Alves, A. Lloyd, R. S. Houk, *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 2468-2471.
- 11) T. VeldeKoerts, J. L. M. Boer, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1994**, 9, 1093-1097.
- 12) L. Ebdon, M. J. For ; R. C. Hutton, *Appl. Spectrosc.*, **1994**, 48, 507-516.
- 13) C. hengwu, I.D. Brindle ; X. Le, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 667-672.
- 14) Vladimir I. Baranov, Scott D. Tanner, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, 14(8), 1133-1142.
- 15) Jens J. Sloth, Eric H. Lasen, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2000**, 15(6), 669-672.
- 16) Scott D. Tanner, Vladimir I. Baranov, Uwe Vollkopf, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2000**, 15(9), 1261-1269.
- 17) D. R. Bandura, V. I. Baranov, S.D. Tanner, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2001**, 370, 454-470.
- 18) Sergei F. Boulyga, Hans-joachim Dietze, J. Sabine becker, *Mikrochim. Acta*, **2001**, 137, 93-103.
- 19) I. Feldmann, N. Jakubowski, D. Stuewer, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1999**, 365, 415-421.
- 20) Yu-Ling Chang, Shih-Jen Jiang, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2001**, 16, 1434-1438.
- 21) K. Neubauer, U. Volkopf, *At. Spectrosc.*, **1999**, 20, 64.

- 22) ISO, “*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*”, 1993, International Standards Organization, Geneva.
- 23) EURACHEM Guide, “*Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*”, 1995, Laboratory of the Government Chemist, London,
- 24) Stephen L. R. Ellison, Vicki J. Barwick, *Analyst*, 1998, 123, 1387-1392.