

## 고체상 추출 카트리지와 유도결합 플라즈마 질량분석기를 이용한 자연수내 무기 비소의 종분화 분석

윤철호 · 윤혜은 · 박용철\* · 박찬수 · 홍종기

한국기초과학지원연구원 유해물질분석연구팀, \*인하대학교 해양학과

## Determination of iNorganic Arsenic Species in Natural Water using Solid Phase Extraction Cartridge and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Cheolho Yoon · Hyeon Yoon · Yong-Chul Park\* · Chansoo Park · Jongki Hong

Hazardous Substance research Team, Korea Basic Science Institute, Seoul, 136-701, Korea

\*Department of oceanography, Inha University, Incheon, 402-751, Korea

Solid phase extraction (SPE) cartridge was used for speciation analysis of inorganic arsenic, arsenite ( $As^{3+}$ ) and arsenate ( $As^{5+}$ ) in water. We have used anion exchange SPE cartridge as low pressure chromatographic column for separation and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for detection of arsenic. The composition, concentration, pH of eluting buffers, and the effect of flow rate were systematically investigated. The accuracy of the method was determined by analysis of river water reference material (SLRS-4) and recovery studies on spiked natural water samples. The method detection limits (MDLs), calculated from  $3.14\sigma_{n-1}$  of seven replicate injections, for the arsenic species were  $23.5 \text{ pg mL}^{-1}$  for  $As^{3+}$  and  $63.9 \text{ pg mL}^{-1}$  for  $As^{5+}$  with an injection volume of 500(L. The recovery rates of spiked natural water samples range from 90 to 112%. The method showed good agreement with the certified value and with result obtained SPE-hydride generation-inductively coupled plasma mass spectrometric detection. The method is suitable for routine determination of trace levels of arsenic in water to comply with more stringent environmental regulations.

### Key words:

### 1. 서 론

비소(arsenic, As)는 지구의 지각에서 20번째로 흔히 존재하는 원소이며 주기율표의 5A족(N, P, As, Sb, Bi)의 하나로 비금속에 속한다. 비소는 중성, -3와 +3가 이온, 5가 이온의 3가지 산화 상태로 존재할 수 있다.<sup>1)</sup> 발암물질로 잘 알려진 비소 화합물의 독성은 유기 비소 종보다 무기 비소종이 독성이 강하며 5가 이온보다는 3가 이온의 비소 종이 독성이 더 강하다.<sup>2-6)</sup> 비소는 토양, 암석, 물과 공기 중에 쉽게 발견되므로 모든 환경의 식물이나 동물에 미량으로 존재한다. 공기에 의한 노출은 오염된 지역을 제외하고는 적은 편이다. 쌀, 곡류, 어류 등과 같은 식품은 비소의 중요 공급원이며

이들에 의한 노출은 상당히 높지만 상대적으로 독성이 약하거나 없는 유기 형태로 주로 존재한다.<sup>4,5,7,8)</sup> 미국 FDA의 연구에 따르면 성인 1인 기준으로 식품으로 섭취하는 비소의 양은  $53 \text{ }\mu\text{g/day}$ 이며 이중 약 20%( $13\mu\text{g}$ )만이 무기 비소 종으로 보여진다.<sup>4)</sup> 지하수나 음용수와 같은 수계권에서의 비소는 독성이 강한 무기 비소 종으로 주로 존재하므로 인간에게는 음용수가 무기 비소 종의 주 공급원이다.<sup>7, 9, 10)</sup> 현재 EPA에서 승인하는 음용수의 최대오염수준 (maximum contaminant level: MCL)은  $10 \text{ }\mu\text{g/L}$ 을 기준으로 하고 있으며<sup>11)</sup> 성인의 하루 수분 섭취량을 2L라고 하면 약  $20 \text{ }\mu\text{g}$ 을 최대 허용할 수 있다. 대만, 멕시코<sup>12)</sup>, 칠레, 아르헨티나<sup>13)</sup>, 인도<sup>14)</sup>, 방글라데시<sup>15, 16)</sup>, 중국과 몽골과 같은 일부 지역에서는

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

수 백에서 1000  $\mu\text{g/L}$  이상의 비소에 노출되어 수많은 사람들이 비소의 독성에 의한 질병으로 고통을 겪고 있다.<sup>2,4,6</sup> 비소의 생화학적, 독성학적 행동은 화학종에 따라 크게 의존하므로 비소의 중분화와 관련된 위험성 평가 및 규제와 음용수에서의 비소 제거 과정 등은 수질에서 존재하는 비소 종에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 우선적으로 수질에 존재하는 무기 비소 종의 분화와 관련된 정보를 확인할 필요가 있다.

비소의 종 분화 분석법은 다양하게 개발되어져 왔다. 주로 고분해능 액체크로마토그래피(HPLC)<sup>17-28</sup>와 모세관 전기 영동법(capillary electrophoresis)<sup>7</sup>과 같은 분리 기술과 연결하여 사용하는 방법이 대중화 되어 있다. 이러한 분리 기술과 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)<sup>17,18,20-23</sup>, 수소화물 발생장치-유도결합 플라즈마 질량분석기(HG-ICP-MS)<sup>7,27</sup>, 수소화물 발생장치-원자 흡광분광기(HG-AAS)<sup>10,27</sup>, 수소화물 발생장치-원자형광분광기(HG-AFS)<sup>19,24,25,28</sup>와 같이 매우 감도가 좋으며 특정 원소를 선택적으로 검출할 수 있는 검출기와 온라인으로 연결하여 사용한다. 또한 SPE 카트리지를 사용하여 농축하거나 특정원소를 제거하고 HG-AFS나 HG-AAS를 이용하여 비소 종을 검출하기도 한다.

본 연구에서는 SPE 카트리지와 ICP-MS를 이용하여 지하수, 강수, 수돗물과 음용수에 있는 무기 비소 종을 분석하였고 SPE-HG-ICP-MS 방법도 동반하여 사용하였다. 이러한 SPE 카트리지를 사용한 무기 비소 중분화 분석은

고가의 HPLC나 분석용 칼럼이 필요 없어 비용이 저렴하며 사용이 용이하고 분석시간이 짧다는 장점이 있다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 시약

실험에 사용된 모든 물은 18 M $\Omega$ 이상의 초순수 물(Millipore, USA)을 사용하였다. 무기 비소 종(arsenite와 arsenate)들의 표준물질은 arsenic trioxide ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) (Fluka, Switzerland)와 arsenic ICP standard solution ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , 1000 mg/L As)(Merck, Germany)을 물에 녹이거나 희석하여 각각 준비하였다. 중분화 분석에 사용된 용리액은 phosphate<sup>10,17,18,21,24,27,28</sup>, carbonate<sup>10</sup>와 acetate<sup>8,21</sup> buffer를 각각 사용하여 비교 분석하였다. 각 buffer로 사용된 시약은 ammonium dihydrogen phosphate(Aldrich, USA), ammonium hydrogen carbonate(Fluka, Switzerland)와 ammonium acetate(Sigma, USA)을 사용하여 각각 5 mM과 20 mM의 농도를 만들어 비교 분석하였다. buffer의 pH는 25% ammonium solution(Merck Suprapur, Germany)이나  $\text{HNO}_3$  (Merck Suprapur, Germany)를 사용하여 조절하였다. 수소화물 발생장치를 위해 사용된 시약은 sodium borohydride(Merck, Germany), NaOH(Merck Suprapur, Germany)와  $\text{HNO}_3$ (Merck Suprapur, Germany)를 사용하였다. SPE 카트리지의 활성화는 50% methanol(Merck, Germany)을 사용하

Table 1. Operating condition for SPE-ICP-MS

ICP-MS Parameter	
RF Power	1300W
Ar plasma gas	15 L/min
Ar auxiliary gas	1.2 L/min
Ar carrier gas	0.94 L/min
Nebulizer	Meinhard glass concentric
Spray chamber	Cyclonic
MS dwell time	75 ms
Acquired masses	m/z 35, 75
LC parameters	
Column	Sep-pak Anion exchange(QMA) SPE cartridge
Mobile phase	5, 20mM phosphate, acetate, bicarbonate buffer
Flow rate of eluent	1-4 mL/min
Sample injection volume	0.5 mL
Hydride generation parameters	
$\text{NaBH}_4$ concentration	1% in 0.1M NaOH
$\text{NaBH}_4$ flow rate	1.0 mL/min
$\text{HNO}_3$ concentration	1M
$\text{HNO}_3$ flow rate	1.0 mL/min

였다. 본 실험의 정량 분석을 위한 CRM(Certified Reference Material)은 NRCC(National Research Council Canada)의 SLRS-4(River Water Reference Material)을 사용하였다.

## 2.2 기기

본 실험의 비소 중분화 분석은 SPE 카트리지를 이용하여 분리하고 유도결합 플라즈마 질량 분석기(Elan6100, Perkin Elmer, USA)로 검출하였다. SPE 카트리지는 Waters 회사의 제품인 Sep-pak Plus 모델의 strong anion exchange cartridge(QMA)를 사용하였다. 이 SPE 카트리지는 길이가 2 cm이며 직경이 1.2 cm이고, 공극 크기 300Å와 입자크기 37-55  $\mu\text{m}$ 인 음이온 교환 수지 360 mg 이 충전되어 있다. 이 카트리지는 분석 전에 50% 메탄올 20 mL 를 사용하여 활성화 시키고 다시 초순수 물 20 mL 를 통과시킨 후 사용하였다. 시료 주입에 사용된 주입기는 500(L의 sample loop를 연결한 저압용 six port sample injection valve (Reodyne, USA)를 사용하였다. 저압용 분리에는 연동 펌프 (Gilson, Minipuls 3)를 적절한 속도로 조절하여 사용하였다. SPE 카트리지를 통과한 시료는 concentric nebulizer와 cyclonic spray chamber에 분무된 후 ICP-MS 검출기를 이용하여 transient signal로 검출하고 Turbochrom workstation software(version 6.1.2)(Perkin Elmer, USA)를 사용하여 피크의 면적을 구한 후 각 표준물질의 농도별 면적으로 산출된 검정선을 이용하여 정량화하였다. 기기의 분석 조건은 Table 1 과 같다. 수소화물 발생장치를 사용한 방법에서는 흐름 주입(flow injection)용으로 사용되는 gas-liquid separator kit(Perkin Elmer, USA)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 용리액의 비교 분석

이온 교환을 기본으로 한 무기 비소 종의 분리는 해리 상수에 의해 좌우된다. 중성의 pH에서  $\text{As}^{5+}$ ( $\text{pK}_{a1} = 2.25$ ,  $\text{pK}_{a2} = 6.76$ ,  $\text{pK}_{a3} = 11.29$ )<sup>30)</sup>는 음이온으로 존재하며  $\text{As}^{3+}$ ( $\text{pK}_a = 9.29$ )는 중성으로 존재한다. 따라서 이온의 buffer를 사용한 음이온 교환 카트리지에서  $\text{As}^{3+}$ 는 쉽게 머무르지 않을 것이며  $\text{As}^{5+}$ 는  $\text{As}^{3+}$ 보다 상대적으로 긴 머무름 시간을 보일 것이다. 또한, 이온 buffer의 조성이나 농도에 따라 머무름 시간에 영향을 주므로 많이 사용되는 phosphate, carbonate,

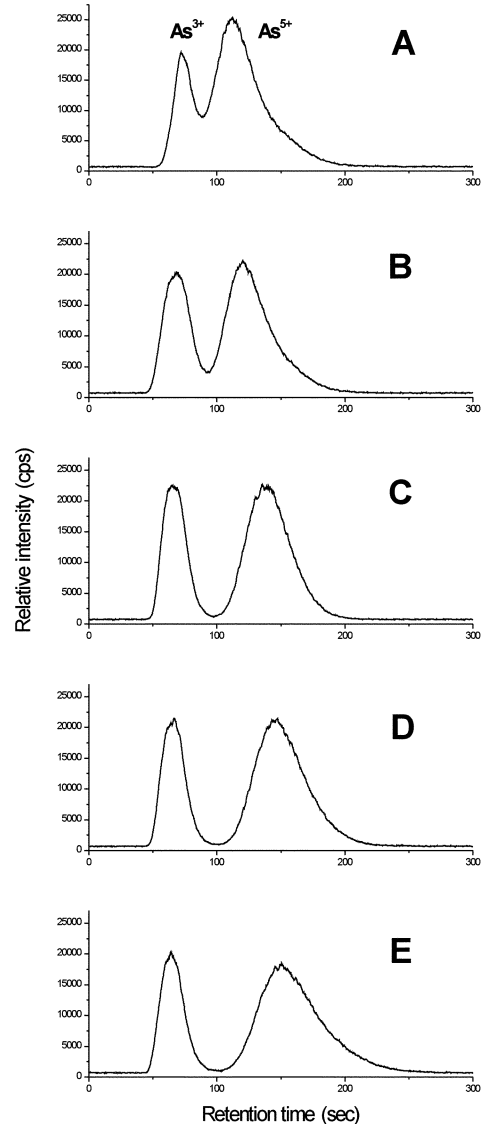


Fig. 1. The chromatographic separation of As(III) and As(V) using an anion exchange SPE cartridge and ICP-MS detector. 20 mM phosphate buffers with pH of 9.5(A), 8.2(B), 7.0(C), 6.5(D), and 6.0(E) were used as eluents. The concentrations of arsenite and arsenate were 10 ng/mL and the flow rate of the eluent was 2 mL/min.

acetate buffer를 이용하여 농도와 pH에 따라 분리되는 정도를 실험하였다. Phosphate, carbonate, acetate buffer의 농도는 total dissolved solid(TDS)이 약 0.2%가 넘지 않는 범위 내에서 5 mM과 20 mM을 사용하여 각각 조사하였으며 pH는 6와 9.5 사이를 조사하였다.

Phosphate buffer를 이용한 비소 종의 분리는 Fig.

1과 같다. Phosphate의 농도는 20 mM을 사용하였으며 pH는 해리상수의 범위에 따라 6과 9.5 사이를 조절하여 분석하였다. 두 비소 종의 해리 상수  $pK_a$  값보다 높은 pH 9.5에서  $As^{3+}$ 와  $As^{5+}$ 는 모두 음이온으로 존재하므로 분리가 잘 되지 않음을 볼 수 있다(Fig. 1. A).  $As^{3+}$ 의  $pK_a^{I}$ 이하와  $As^{5+}$ 의  $pK_a$  이상의 pH 범위에서는 각각 중성과 음이온으로 존재하여 서로 다른 이온의 특성을 나타낸다. 이러한 이온 들간의 특성 차이가 최대일 경우 좋은 분리능을 보였다(Fig. 1C). pH가 감소할수록  $As^{5+}$ 의 머무름 시간은 증가하여 띠 넓어짐을 볼 수 있었다(Fig. 1E).

20 mM acetate buffer를 사용하여 비소 종을 분석한 크로마토그램은 Fig. 2과 같다. Phosphate buffer를 사용하여 분석할 때 보다 상대적으로 분석시간이 오래 걸려 최소한 20분 이상이 소요되었다. pH가 7.0(Fig. 2A)인 경우 전체 분석 시간이 약 50분이 소요되었고 pH가 6.0(Fig. 2B)인 경우 분석 시간은 약 20분 가량으로 단축되었다. pH가 증가 할수록  $As^{3+}$ 은 유사한 시간대에 용리되지만  $As^{5+}$ 는 머무름 시간이 증가하고

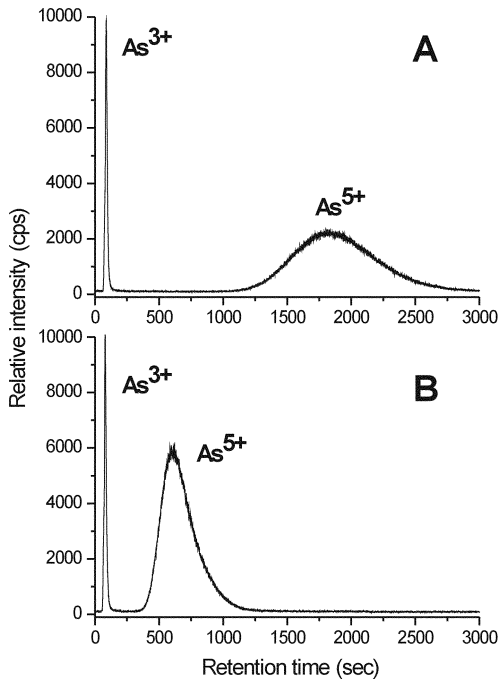


Fig. 2. The chromatographic separation of As(III) and As(V) using an anion exchange SPE cartridge and ICP-MS detector. 20 mM acetate buffers with pH of 7.0(A) and 6.0(B) were used as eluents. The concentrations of arsenite and arsenate were 10 ng/mL and the flow rate of eluent was 2 mL/min.

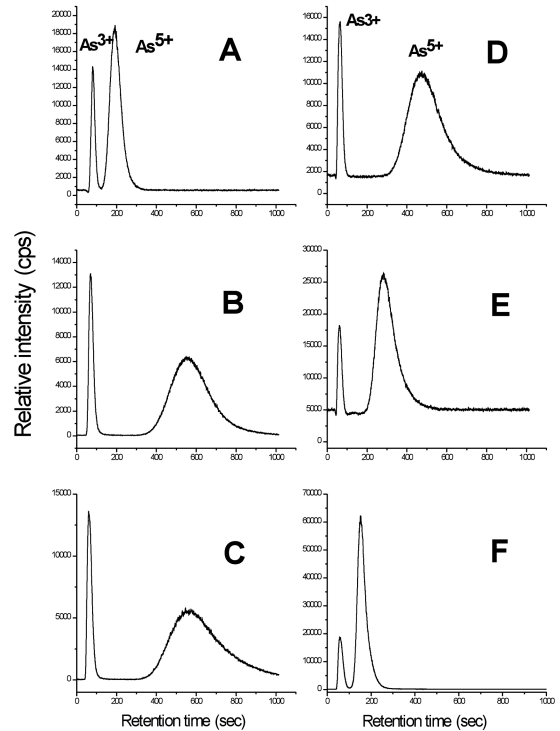


Fig. 3. Chromatograms of inorganic arsenicals obtained on an anion exchange SPE cartridge with 20 mM bicarbonate as eluent at pH 9.5(A), 8.2(B), 7.0(C), 6.5(D), 6.0(E), and 4.8(F). ICP-MS was used for detection. The concentrations of arsenite and arsenate were 10 ng/mL and flow rate of the eluent was 2 mL/min.

띠 넓어짐을 볼 수 있었다.

Fig. 3는 bicarbonate buffer를 사용하여 pH 변화에 따른 무기 비소 종의 분석결과를 볼 수 있다. 두 비소 종이 모두 양이온으로 존재하는 pH 9.3 이상(Fig. 3A)에서 가장 좋은 분리를 보였다. pH가 낮아질수록  $As^{3+}$ 에는 큰 영향이 없으나  $As^{5+}$ 는 머무름 시간이 증가하고 띠 넓어짐을 보이고 있다(Fig. 3B, C). 또한 pH가 6.5 이하에서  $As^{5+}$ 는 다시 머무름 시간이 감소하는 것을 볼 수 있었으나(Fig. 3D, E, F) pH 6.5와 6.0(Fig. 3D, E)에서는 상당히 높은 바탕 값을 보여 주고 있다.

전체적으로 20 mM의 농도에서 각 buffer의 분리 특성을 보면 phosphate buffer의 경우 pH 7.0에서 가장 좋은 분리를 보였으며 acetate buffer는 pH 6.0에서 좋은 분리를 보였고 bicarbonate buffer는 pH가 9.5에서 적절한 분리를 보였다.

Buffer의 농도를 5 mM로 조절하여 무기 비소 종을

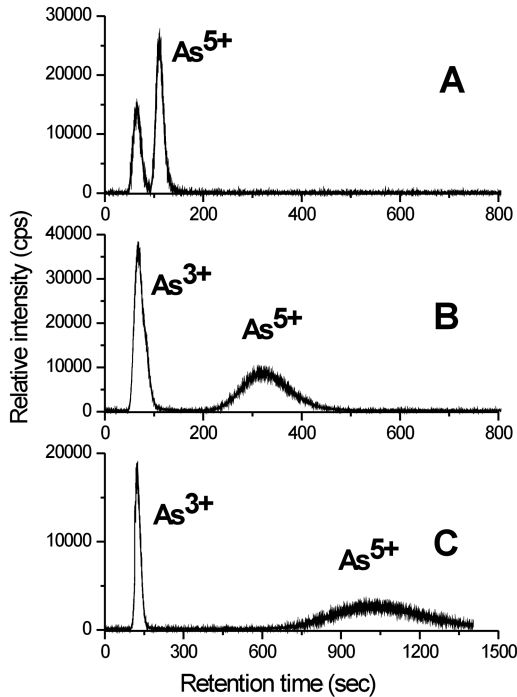


Fig. 4. Chromatograms of two arsenicals obtained on an anion exchange SPE cartridge with three buffer solutions. Acetate (A), phosphate (B) and bicarbonate buffer(C) were used as eluent (5 mM). ICP-MS was used for detection and the concentrations of arsenicals were 10 ng/mL. pH of each buffer solution was 6.0(A), 7.0(B) and 9.4(C).

분리 분석한 크로마토그램은 Fig. 4에서 볼 수 있다. 각 buffer는 20 mM 에서 좋은 분리능을 보여준 pH 와 비교하였다. acetate buffer(Fig. 4A)를 제외한 buffer 에서 20 mM보다 5 mM에서 분석시간이 길어진 것을 볼 수 있었다. Phosphate buffer(Fig. 4B)에서는 약 2 배 정도의 분석시간이 증가하였고 bicarbonate buffer (Fig. 4C)에서는 약 5배 정도의 분석시간이 증가하였다. Acetate buffer를 이용하여 분석한 결과는 20 mM 보다 5 mM 에서 분석한 경우가 더 좋은 분리를 보여 주고 있으며 분석시간도 5배 이상의 단축을 보였다. 그러나 acetate buffer는 장시간의 분석시 상당량의 탄소 주입으로 인한 cone 에서의 탄소 침전을 막기 위해 산소가스의 주입이 필요하다. 따라서 phosphate buffer의 사용이 가장 좋은 분리능을 보여 주었다.

Fig. 5는 20 mM의 phosphate buffer를 사용하여 용리액의 유속에 따른 분리능을 볼 수 있다. 유속이 증가할수록 분석시간을 단축할 수 있었으며 분리능의 저하는 없었다. 용리액의 유속이 1 mL/min에서는 약6분

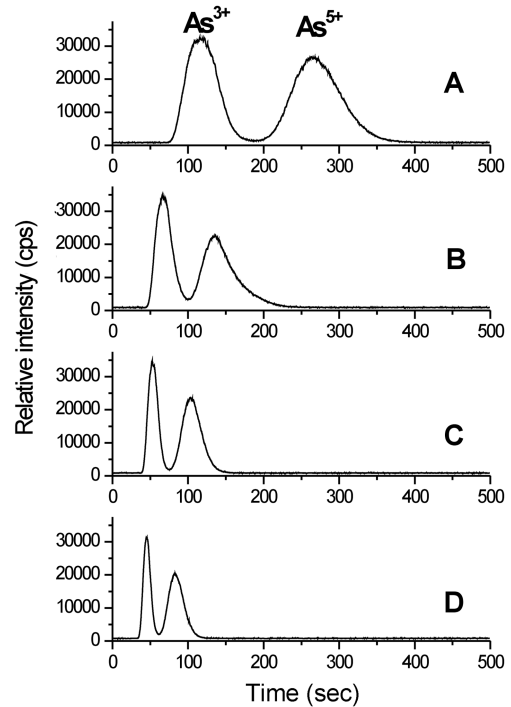


Fig. 5. Chromatograms of As(III) and As(V) from anion exchange SPE cartridge at flow rate 1 – 4mL/min. A 20 mM phosphate buffer(pH7.0) was used as the eluent at flow rate of 1 mL/min(A), 2 mL/min(B), 3 mL/min(C), and 4 mL/min(D). ICP-MS detector was used for detection of mixture of containing 10 ng/mL of As(III) and As(V), respectively.

의 분석시간이 필요하였으며 유속이 4 mL/min 일 경우(Fig. 5D) 분석시간은 2분내에 가능하였고 좋은 분리능을 보였다.

결과적으로 anion exchange SPE 카트리지를 이용한 무기 비소 종의 중분화 분석은 3가지 buffer 중 20mM, pH 7.0의 phosphate buffer와 flow rate 4 mL/min 조건에서 2분내의 분석시간으로 가장 좋은 결과를 보였다. 이러한 phosphate buffer는 anion exchange 칼럼을 사용하여 중분화 분석을 한 논문에서 대부분 사용하고 있으며 상당히 좋은 결과를 얻고 있다. 10, 17, 18, 21, 25, 27, 28)

### 3.2 Water sample analyses

본 실험의 MDL(method detection limits)은 U.S. EPA guideline 에 따라 계산되었다(Table 2). 바탕 값 크기의 10배보다 높지 않은 피크의 높이를 가지는 표준용액을 7번 분석하였으며 이 농도의 표준편차에 3.14 곱하여 계산하였다( $3.14 * \sigma_{n-1}$ ). 이렇게 계산된  $As^{3+}$ 와

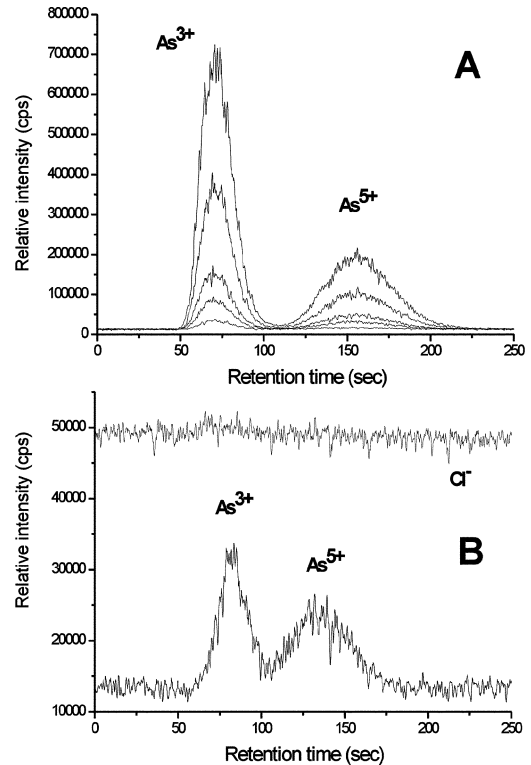
**Table 2.** Method detection limits(MDL) and recoveries calculated according to U.S. EPA guidelines.

	As <sup>3+</sup>	As <sup>5+</sup>
MDL(pg/mL)*	23.5	63.9

\*Seven replicates, DI water fortified with 0.2 ng/mL of each arsenic species

As<sup>5+</sup>의 MDL은 23.5 pg/mL와 63.9 pg/mL 이었다.

비소의 종분화 분석은 NRCC 표준물질과 수돗물, 지하수, 음용수를 사용하였다. SLRS-4 표준물질의 경우 SPE 카트리지를 사용하여 분리한 종을 직접 주입하여 ICP-MS로 검출한 방법과 SPE 카트리지로 분리한 후 수소화물을 형성하여 가스를 주입하는 방법 (Fig. 6)을 비교하였다. 표준용액(Fig. 6A)을 분석한 결과에서 수소화물 형성 방법은 As<sup>3+</sup>의 감도가 As<sup>5+</sup> 감도보다 상대적으로 높다는 것을 알 수 있으며 이러한 현상은 As<sup>5+</sup>보다 As<sup>3+</sup>의 수소화물 반응율이 상대적으로 높기 때문이다.<sup>31)</sup> 비소의 분석은 사중극관(quadrupole) ICP-MS를 사용할 경우 Cl 이온으로 인해 비소의 질량 75(m/z)와 Ar<sup>40</sup> Cl<sup>35</sup>의 중복 가능성을 완전히 배제할 수 없다. 그러나 SLRS-4의 표준물질 분석(Fig. 6B)와 같이 수소화물 발생법을 이용하여 기화된 비소의 기체를 주입하므로 Ar<sup>40</sup> Cl<sup>35</sup>의 중복을 제거할 수 있었다. 각 시료의 분석 결과는 Table 3에서 볼 수 있다. 하천수인 표준물질(SLRS-4)의 경우 NRCC에서 인증한 총 비소의 값은 0.68 ng/mL이며<sup>32)</sup> 본 실험에서 ICP-MS를 이용하여 분석한 총 비소의 값은 0.60 ng/mL를 보여 인증 값과 비교하여 약 88%의 값을 보였다. 표준물질의 종 분화 분석을 위해 사용된 SPE-ICP-MS의



**Fig. 6.** Arsenic speciation analyses of standards (A) and certified reference material (B) by SPE-HG-ICP-MS. The concentration of standards was 0.2, 1, 2, 5 and 10 mg/mL. CRM is river water reference material (SLRS-4) of NRCC.

방법에서는 As<sup>3+</sup>와 As<sup>5+</sup>의 농도가 각각 0.15와 0.44 ng/mL 값을 보였고 SPE-HG-ICP-MS의 방법으로 분석한 결과는 0.16과 0.46 ng/mL의 농도를 보였다. 그러나 SLRS-4는 NRCC에서 시료 채취시 산(acid)을

**Table 3.** The concentration of arsenic species in water samples(ng/mL)

Sample	SPE-ICP-MS*		SPE-HG-ICP-MS*		ICP-MS*
	As <sup>3+</sup>	As <sup>5+</sup>	As <sup>3+</sup>	As <sup>5+</sup>	Total <sup>d</sup>
SLRS-4 <sup>a</sup>	0.15 ± 0.01	0.44 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.46 ± 0.01	0.60 ± 0.04
Tap water	0.19 ± 0.04	nd	-	-	0.17 ± 0.02
Ground water <sup>b</sup>	nd	nd	-	-	0.04 ± 0.04
Drinking water <sup>c</sup>	nd	0.44 ± 0.01	-	-	0.38 ± 0.01

\* mean ± uncertainty, 95% confidence interval, four replicate determinations

<sup>a</sup>NRCC CRM, river water, certified value; 0.68 ± 0.06 ng/mL

<sup>b</sup>From Kangwon, Korea

<sup>c</sup>From Cheju island, Korea

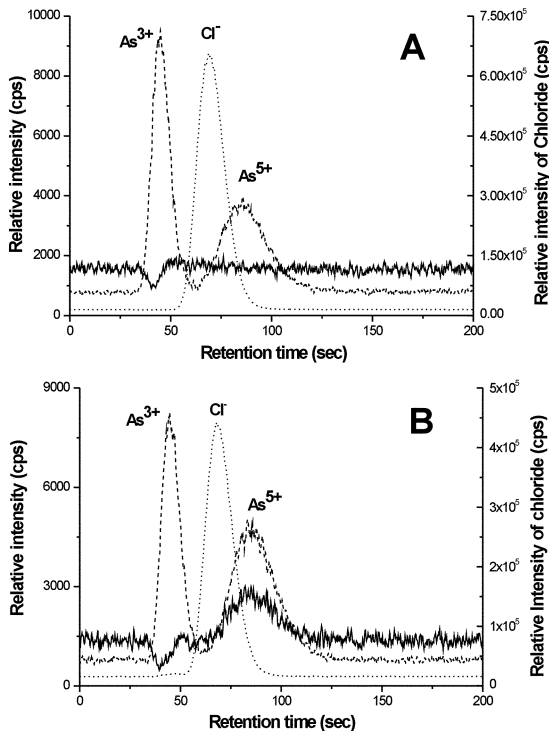
<sup>d</sup>Determined by ICP-MS for total arsenic

nd: not detectable

- : not determined

**Table 4.** Recovery of arsenic species spiked into water samples(ng/mL)

Sample <sup>a</sup>	Determined amount		Recovery(%)		Total <sup>b</sup>
	As <sup>3+</sup>	As <sup>5+</sup>	As <sup>3+</sup>	As <sup>5+</sup>	
Tap water	1.97 ± 0.08	1.98 ± 0.17	90	99	4.02
Ground water	2.20 ± 0.19	1.87 ± 0.04	110	94	4.01
Drinking water	2.24 ± 0.07	2.33 ± 0.15	112	95	4.72

<sup>a</sup>Samples spiked with 2 ng/mL of each arsenic species<sup>b</sup>Determined by ICP-MS**Fig. 7.** SPE-ICP-MS analyses of water samples for arsenic species with 20 mM phosphate buffer. Ground water(A); drinking water(B); solid line(raw water sample), dash line(sample spiked 2 mg/mL of each arsenic species) and dot line(chloride).

첨가한 상태이므로 As<sup>5+</sup> 종만이 존재할 것으로 기대하였으나 As<sup>3+</sup>와 As<sup>5+</sup>의 비소 종이 공존하는 결과를 얻었다. 이러한 결과는 산 첨가로 인해 As<sup>3+</sup>의 불검출을 보고한 Taniguchi 등의 연구<sup>26)</sup> 결과와 상반된 것이었다. 그러나 산이 첨가되어 있더라도 시료의 보관 상태나 시간에 따라 비소 종의 존재 형태가 달라진다는 Hall 등의 연구<sup>23)</sup> 결과로 설명할 수 있다. 따라서 두 방법의 As<sup>3+</sup>과 As<sup>5+</sup>의 합인 총 비소 농도는 각각 0.59와 0.62 ng/mL 이므로 인증된 총 비소의 농도인 0.68과 비교하면 87%와 91%의 정확도를 보인다고 할 수 있다.

수돗물, 지하수와 음용수의 분석은 원시료를 분석한 것과 각 무기 비소 종의 표준용액 2 ng/mL를 첨가한 시료를 각각 분석하였다. 수돗물, 지하수와 음용수를 분석한 결과는 Fig. 7과 Table 3에서 볼 수 있다. 수소화물 발생법과 같이 Cl 이온으로 인해 비소의 질량 75(m/z)와 Ar<sup>40</sup> Cl<sup>35</sup>의 중복은 Fig. 7과 같이 우선적인 종들의 분리인해 두 비소 종과 Cl 이온의 머무름 시간이 달라 중복되지 않음을 볼 수 있다. 지하수의 시료(Fig. 7A)는 비소 종이 검출되지 않았으며 음용수의 시료(Fig. 7B)에서는 미량(0.44 ng/mL)의 As<sup>5+</sup>가 검출되었다. 각 비소 종의 표준물질 2 ng/mL를 첨가한 시료의 분석결과(Table 4)는 회수율이 As<sup>3+</sup>의 경우 90-112% 범위를 보였고 As<sup>5+</sup>의 경우 94-99% 범위를 보였다.

#### 4. 결 론

SPE-ICP-MS 방법을 이용하여 자연수에서 독성으로 작용하는 무기 비소의 중분화 분석은 상당히 정확한 결과를 얻을 수 있다. 무기 비소 종의 분석을 위해 SPE 카트리지를 이용한 저압의 크로마토그래피 방법은 저렴하고 간단하며 빠른 분석 시간을 제공한다. 기본적인 연동펌프에 SPE 카트리지를 연결하여 사용하므로 간단하고 HPLC와 같은 고가의 칼럼이나 고압용 펌프가 필요 없으며 분석시간은 2분내에 가능하다. 이러한 카트리는 HPLC의 분석용 칼럼처럼 반복 사용이 가능하므로 분석 비용은 상당히 저렴하다. 이러한 결과는 수질내 비소의 유해성 평가와 규제 및 제거를 위한 정보를 제공한다. 또한 생물체내에 흡수되어 메틸화 반응 등을 통하여 배출되거나 무독성화 작용을 거치는 신진대사의 기본적인 정보를 제공한다.

#### 참고문헌

- 1) M. F. Hughes, *Toxicol. Lett.*, 2002, 133, 1-16.

- 2) H. N. Cabrera and M. L. Gomez, *J. Cutan. Med. Surg.*, **2003**, 7, 106-111.
- 3) P. L. Goering, H. V. Aposhian, M. J. Mass, M. Cebrian, B. D. Beck and M. P. Waalkes, *Toxicol. Sci.*, **1999**, 49, 5-14.
- 4) K. G. Brown and G. L. Ross, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **2002**, 36, 162-174.
- 5) M. Lee, O. Bae, S. Chung, K. Kang, J. Lee and J. Chung, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **2002**, 179, 83-88.
- 6) J. T. Hindmarsh, *J. Trace Elem. Exp. Med.*, **2000**, 13, 165-172.
- 7) M. L. Magnuson, J. T. Creed and C. A. Brockhoff, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **1997**, 12, 689-695.
- 8) C. Hsieh, C. Yen and M. Kuo, *Anal. Sci.*, **1999**, 15, 669-673.
- 9) M. Vahter, G. Concha, and B. Nermell, *J. Trace Elem. Exp. Med.*, **2000**, 13, 173-184.
- 10) S. Yalcin and X. C. Le, *Talanta*, **1998**, 47, 787-796.
- 11) US Environmental Protection Agency, *Fed. Regist.*, **2001**, 66, 6976.
- 12) M. A. Armienta, G. Villasenor, R. Rodriguez, L. K. Ongley and H. Mango, *Environ. Geol.*, **2001**, 40, 571-581.
- 13) G. Concha, G. Vogler, B. Nermell and M. Vahter, *Int Arch. Occup. Environ Health*, **1998**, 71, 42-46.
- 14) J. Mahata, A. Basu, S. Ghoshal, J. N. Sarkar, A. K. Roy, G. Poddar, A. K. Nandy, A. Banerjee, K. Ray, A. T. Natarajan, R. Nilsson and A. K. Giri, *Mutat. Res.*, **2003**, 534, 133-143.
- 15) H. Yokota, K. Tanabe, M. Sezaki, Y. Yano, K. Hamabe, K. Yabuuchi, H. Tokunaga, *AAN, RGAG, NIPSOM, Water Sci. Technol.*, **2002**, 11-12, 375-380.
- 16) C. F. Harvey, C. H. Swartz, A. B. M. Badruzzaman, N. Keon-blute, W. Yu, M. A. Ali, J. Jay, R. Beckie, V. Niedan, D. Brabander, P. M. Oates, K. N. Ashfaq, S. Islam, H. F. Hemond and M. F. Ahmed, *Science*, **2002**, 298, 1602-1606.
- 17) S. Saverwyns, X. Zhang, F. Vanhaecke, R. Cornelis, L. Moens and R. Dams, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **1997**, 12, 1047-1052.
- 18) J. A. Day, M. Montes-Bayon, A. P. Vonderheide and J. A. Caruso, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, 373, 664-668.
- 19) Z. Slejkovec, J. T. van Elteren and A. R. Byrne, *Talanta*, **1999**, 49, 619-627.
- 20) A. Chatterjee, *Talanta*, **2000**, 51, 303-314.
- 21) H. R. Hansen, A. Raab and J. Feldmann, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2003**, 18, 474-479.
- 22) J. Kirby and W. Maher, *Appl. Organometal. Chem.*, **2002**, 16, 108-115.
- 23) G. E. M. Hall, J. C. Pelchat and G. Gauthier, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **1999**, 14, 205-213.
- 24) X. C. Le, M. Ma and N. A. Wong, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 4501-4506.
- 25) M. Segura, J. Munoz, Y. Madrid and C. Camara, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, 374, 513-519.
- 26) T. Taniguchi, H. Tao, M. Tominaga and A. Miyazaki, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **1999**, 14, 651-655.
- 27) M. Gomez, C. Camara, M. A. Palacios and A. Lopez-Gonzalvez, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1997**, 357, 844-849.
- 28) X. C. Le and M. Ma, *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 1926-1933.
- 29) S. Yalcin and X. C. Le, *J. Environ. Monit.*, **2001**, 3, 81-85.
- 30) D. R. Lide, "Handbook of chemistry and physics", **1993-1994**, 74th Ed., CRC, London.
- 31) J. Dedina and D. L. Tsalev, "Hydride generation atomic absorption spectrometry", **1995**, 182-245, John Wiley & Sons, New York.
- 32) National Research Council of Canada, Certification Sheet: River Water Reference Material for Trace Metals, Ottawa, **1998**.