

## 환원기화 원자 흡광광도법에 의한 대기분진중의 총 셀렌의 정량

### Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Total Selenium in Atmospheric Particulate

이용근 · 최건형 · 이동수 · 황규자<sup>1)</sup>

연세대학교 화학과, <sup>1)</sup>숙명여자대학교 제약학과  
(원고접수: 1990. 7. 24)

**Yong-Keun Lee, Kun-Hyung Choe, Dong Soo Lee, Kyu-Ja Whang<sup>1)</sup>**

Department of Chemistry, College of Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

<sup>1)</sup>Department of Manufacturing Pharmacy, College of Pharmacy,  
Sookmyung Women's University, Seoul 140-132, Korea

(Received 24 July 1990)

#### Abstract

A sensitive method for the determination of total selenium in aerosol particles is described. The method involves dissolution of aerosol particles by  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  mixed acids, pre-reduction of Se (VI) to Se (IV) by boiling hydrochloric acid, and hydride generation followed by atomic absorption detection. Dissolved Se (IV) in 4M hydrochloric acid is reacted with  $\text{NaBH}_4$  to form  $\text{H}_2\text{Se}$ , which is subsequently collected in an U-tube cooled in liquid nitrogen. Upon the completion of  $\text{H}_2\text{Se}$  generation, the collected  $\text{H}_2\text{Se}$  is rapidly vaporized into a quartz cuvette burner by removing the U-tube from liquid nitrogen, atomized, and then detected by an atomic absorption spectrophotometer. The absolute sensitivity of the method is  $0.49 \text{ ng}/0.0044 \text{ Abs}$ . The accuracy of the method evaluated by analyzing standard reference materials for urban aerosol is better than 10%. Analytical results for urban and rural aerosol particles are reported.

#### 1. 서 론

셀렌은 자연에 다수의 산화상태 (+6, +4, +2, 0, -2)로 존재하고, 또 자연속에서 일어나는 화학반응도 매우 다양하여 지구화학분야에서는 연구가 많이 진행된 원소중의 하나이다 (Leutwein, 1972). 환경시료중에서도 대기에 대한 연구가 특

히 많이 진행되었는데, 그 이유로는 첫째, 셀렌은 지금까지 측정된 모든 원소중 지각에 비해 대기분진중에 가장 높은 비율로 (약 10,000배) 농축되어 있으며 (Arimoto et al., 1989) 둘째, 현시대의 가장 주요한 대기오염물질이며 원소 주기율표상 같은 족에 속한 황과 화학적 성질이 유사하여 황산 화물의 추적에 이용할 수 있고 셋째, 대기중 높은 농도의 셀렌은 인체에 유독할 수도 있다는 점을 들

수 있다(Cerwenka and Cooper, 1961). 이외에도 최근에 와서 셀렌은 화석연료 기원 오염물 추적에, 텔루르는 석탄기원 오염물 추적에 각각 활용될 수 있다는 제안(Watanabe et al., 1989; Hashimoto et al., 1989)이 있어서 두 원소의 동시 정량 연구도 활발히 진행되고 있다.

대기분진중의 셀렌정량에는 지금까지 중성자 방사화 분석법(Neutron Activation Analysis)과 흑연로-원자 흡광광도법(Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry)이 주로 사용되었다. 특히 중성자 방사화 분석법은 감도가 좋고 비파괴 분석법이어서 가장 많이 활용되고 있으나(Dams et al., 1970; Zoller et al., 1974; Knab and Gladney, 1980; Duce et al., 1983) 비용이 많이 들고 측정에 많은 시간이 소요되며, 무엇보다 보통의 실험실에서는 사용하기 어려운 원자료를 필요로 하는 단점을 가지고 있다. 반면 흑연로-원자 흡광광도법은 비용이 적게 들고 누구나 쉽게 사용할 수 있으며 절대감도가 우수한 장점을 가지고 있어서 최근에 많이 사용되나(Woo et al., 1987; Chiou and Manuel, 1984) 셀렌에 대한 농도검출한계(concentration limit of detection)가 좋지 못하여 많은 양의 시료를 필요로 하거나 타원소에 의한 방해효과를 없애기 위한 사전 분리조작을 필요로 하는 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구의 목적은 사용이 간편하고 정량속도가 빠르며, 감도가 우수한 대기부유분진중의 총 셀렌의 정량법을 개발하는데 있다.

## 2. 실험

### 2.1 시 약

높은 농도의 셀렌(IV) 표준용액은 Junsei사(Japan)의 원자 흡광 분석용(1,000 ppm)을 0.1 M 염산으로 수회 묽혀서 조제하였고, 셀렌(VI) 표준용액은 Wako사(Japan)의 셀렌산 나트륨( $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ )을 0.1 M 염산에 녹여 조제하였으며, 4% (w/w) 수소화 붕소 나트륨( $\text{NaBH}_4$ ) 용액은 Sigma사(USA)의 수소화 붕소나트륨 4g을 증류수 100g으로 녹인 후 안정제로 수산화 나트륨 한 펠렛(약 0.1g)을 넣어 만들었다. 실패닐 아마이드 용액(2% (w/w))은 Hayashi사(Japan)의 실패닐 아마이드 2g을 증류수 100g에 녹여 조제되

었는데 실패닐 아마이드를 빨리 녹이기 위하여 진한 염산 5~6방울을 증류수에 가했다.

한편 정확도 평가에는 미국 NIST의 표준기준물 No. 1648(urban particulate matter)을 사용하였다.

### 2.2 실험장치

해수중 셀렌의 정량에 사용된 Cutter(1978)의 수소화물 생성장치를 본 연구의 셀렌정량에 사용하였는데 그 개략도는 그림 1과 같다. 이 장치는  $\text{H}_2\text{Se}$  발생기, 수분포집기,  $\text{H}_2\text{Se}$  포집기 그리고 석영관 버너로 구성되어 있으며, 수분포집기로는 드라이아이스-아세톤에 잠겨있는 U자관이다. 수소화 붕소 나트륨용액의 주입에는 peristaltic 펌프(Laboratory Instruments & Scientific Apparatus)를 사용하였고 원자흡광도 측정에는 셀렌 무전극 방전등(electrodeless discharge lamp, Westinghouse)이 부착된 원자흡광광도계(AA model 375, Varian Techtron)를 사용하였다. 이때의 기기조건과 기체들의 유속은 표 1과 같다.

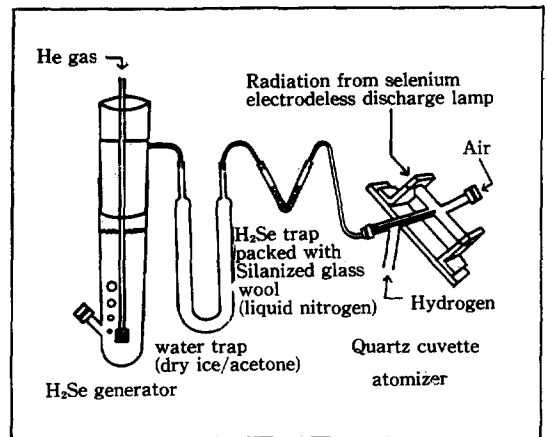


Fig. 1. Apparatus used for the determination of selenium in atmospheric particulate.

대기부유분진은 high volume air sampler를 사용하여 Whatman No. 41 cellulose filter(8"×10")에 포집되었는데, 서울분진 포집에 사용된 sampler는 Kimoto Electric사의 model HV-121 FT이고, 파도리분진 포집에 사용된 것은 미국 URI(University of Rhode Island)에서 제작한

**Table 1.** Instrumental parameters of an atomic absorption spectrophotometer and a H<sub>2</sub>Se generator.

AAS	
Light source	Se EDL (7W)
Wavelength	196.0 nm
Slit width	1.0 nm
Background correction	Hydrogen continuum source
H <sub>2</sub> Se Generator	
Helium flow rate	60 ml/min
Air flow rate	300 ml/min
Hydrogen flow rate	200 ml/min

model #400이었다.

### 2.3 실험방법

#### 대기부유분진의 포집

본 연구에 사용된 대기분진은 서울과 태안반도에서 포집된 것이었다. 서울의 대기부유분진은 지상에서 25 m 높이의 연세대학교 이과대학 건물 옥상에 설치된 high volume air sampler로 1989년 7월부터 1990년 3월에 걸쳐 포집되었으며, 태안반도의 분진은 바다가 접한 벼랑위 4 m 높이의 철탑에 설치된 high volume air sampler로 1988년 10월부터 1989년 9월까지 33차례에 걸쳐 포집되었다. 분진의 포집에는 값이 싸고 미량금속의 함량이 낮으며, 여과속도가 비교적 빠른 Whatman No. 41 cellulose 여지를 사용하였다.

#### 분진의 산분해

##### 질산-과염소산-플루오르화수소산에 의한 용해법

시료 일정량(대기분진의 경우 보통 3 cm×3 cm, NIST No. 1648인 경우 약 10 mg)을 테프론 bomb에 넣고 진한질산 5 ml, 과염소산 2 ml, 플루오르화수소산 2 ml를 가한 후 뚜껑을 덮고 180°C의 오븐에 넣어 4시간 정도 가열한다. 오븐에서 bomb을 꺼내어 상온으로 식힌 후, 뚜껑을 열고 가열판 위에서 끓지 않도록 약하게 가열하여 산을 완전히 증발시킨다. 여기에 다시 질산 2 ml를 가하여 증발 건조시킨 후 1 M 질산으로 25 ml 되게 묽혀서 미리 세척된 폴리에틸렌 용기에 넣어 측정때까지 보관하였다.

##### 질산-과염소산에 의한 용출법

시료 일정량을 30 ml 테프론 비이커에 넣고 질산 2 ml, 과염소산 2 ml를 가한 후 시계접시를 덮고 가열판 위에서 끓지 않을 정도로 2시간 정도 가열한다. 시계접시를 벗기고 남아있는 산을 서서히 모두 날려 보낸 뒤 상온까지 냉각시키고 0.1 M 염산으로 25 ml 되게 묽혔다. 이 용액을 폴리에틸렌 용기에 넣고 측정때까지 보관하였다.

### 2.4 분석절차

산분해된 시료 일정량(여과된 공기부피에 따라 0.5 ml~4.0 ml 정도)을 취하여 6 M 염산 20 ml가 들어있는 파이렉스 비이커에 넣고 시계접시를 덮은 뒤 90°C~95°C로 유지된 가열판 위에서 30분동안 가열하여 셀렌(VI)을 셀렌(IV)으로 환원시켰다. 이 용액에 2 M 염산 20 ml와 2% 셀파닐 아미드 용액 1 ml를 넣고 헬륨기체를 60 ml/min의 유속으로 1분 30초 동안 통과시킨 뒤 H<sub>2</sub>Se 포집기를 액체질소속에 담그고 4% 수소화 붕소 나트륨 용액을 1.5 ml/min의 유속으로 4분간 주입한 후 1분간 방치한다. 기록계를 키고 H<sub>2</sub>Se 포집기를 액체질소트랩으로부터 꺼내어 원자흡광도를 측정한다. 피이크의 높이로부터 원자흡광도를 구한 뒤, 미리 작성한 검량선으로부터 셀렌의 농도를 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 셀렌 측정조건의 최적화

#### 염산의 농도와 수소화 붕소 나트륨용액의 량

서로 다른 농도의 염산 50 ml에 셀렌(IV) 일정량을 가하고 4% 수소화 붕소 나트륨 용액 6 ml를 일정한 유속으로 4분에 걸쳐 주입하여 H<sub>2</sub>Se의 발생효율을 조사한 결과, 3 M~6 M 농도범위에서 거의 일정한 최대의 발생효율을 보였는데 이는 해수의 경우와 같다(Cutter, 1978). 이후 측정조건의 최적화 실험과 시료 분석에는 4 M 염산에서 반응시켰다. 이때 필요한 수소화 붕소 나트륨용액의 양을 알아보기 위하여 4 M 염산용액 50 ml에 셀렌(IV) 50 ng을 가하고 4% 수소화 붕소 나트륨용액을 1.0~2.0 ml/min의 유속으로 주입하여 수소화 붕소 나트륨용액의 주입량에 따른 H<sub>2</sub>Se의 발

생효율을 조사하였다. 4% 수소화 붕소 나트륨 용액을 1 ml/min의 유속으로 주입시켰을 때에는 6분 이후에 최대 흡광도가 나타났으며 유속을 1.5 ml/min으로 증가시켰을 경우 3분 30초 이후부터 최대 흡광도가 나타났다. 유속이 2 ml/min 이상일 경우 반응이 너무 격렬하여 시료용액의 일부가 수분포집기로 넘어갈 우려가 발생하였다. 따라서 이후의 실험 및 시료 분석에서는 수소화 붕소 나트륨용액을 1.5 ml/min의 유속으로 4분간 반응시켰다.

수소화 붕소 나트륨용액으로  $H_2Se$ 를 발생시킬 때 다량의 수소기체도 함께 발생하여 수소-공기의 불꽃조성이 크게 변화하므로  $H_2Se$ 가 원자화기에 도달할 때 불꽃 조성이 일정하게 유지되도록 하기 위하여, 포집된  $H_2Se$ 를 수소화 붕소 나트륨용액의 주입이 끝나고 1분이 지난 후에 원자화기로 주입시켰다. 그리고 수소화 붕소 나트륨 용액의 주입시간이 4분 이하일 때는 수소화 붕소 나트륨용액의 주입시간과 기다리는 시간의 합이 4분이 되도록 기다려서 측정 시간이 모든 측정에서 같도록 유지하였다.

### 수분제거와 $H_2Se$ 의 포집

$H_2Se$ 의 발생시 다량의 수분이  $H_2Se$ 와 함께  $H_2Se$  포집기에 포집되므로 수분을 사전에 제거하는 것이 필요하다. 그렇지 않을 경우 수분이  $H_2Se$  포집기에 응축되어 재현성 있는 셀렌의 피이크를 얻을 수 없게 되고, 또 10회 이상 반복 측정하면 결국 포집기가 막혀 더이상 측정이 불가능해지기 때문이다. 수분의 제거에 초기에는 Drierite, 염화칼슘, 황산 등을 채운 관이 주로 사용되었으나  $H_2Se$ 의 손실이 많고 자주 교환해 주어야 하는 불편함 때문에 최근에는 드라이아이스-아세톤으로 냉각된 U자관이 널리 사용되고 있다.

그림 2에 나타난 바와 같이 빈 U자관 보다는 충전된 U자관이 포집효율이 좋다. 본 실험에서는 충전제로 glasswool, silanized glasswool 그리고 Chromosorb W를 지지체로 한 3% OV-17 등을 시험하였는데 빈 U자관이나 Chromosorb W에 코팅된 3% OV-17보다는 glasswool이나 silanized glasswool이 최대의 피이크를 나타내었다. 빈 U자관 사용시 피이크가 적게 나타난 것은  $H_2Se$  포집효율이 낮는데 기인한 것으로 간주되

며, OV-17의 경우 흡착에 의한  $H_2Se$ 의 손실에 기인한 것으로 간주된다. 본 실험에서는 보통 glasswool보다 다루기 쉽고 내구성 좋은 silanized glasswool을 채택 사용하였다.

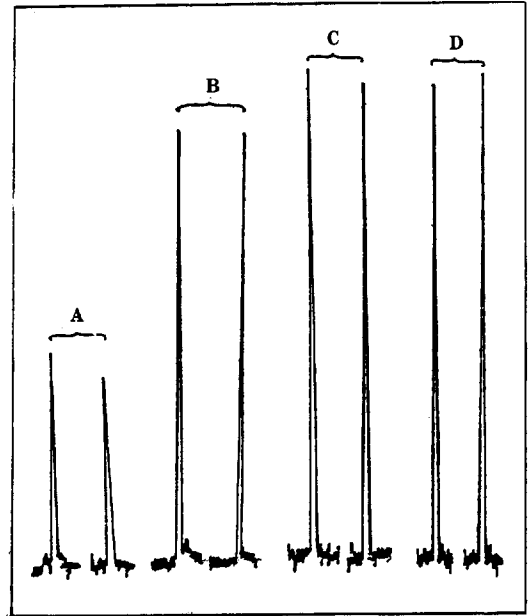


Fig. 2. Typical peak shapes obtained from various packing materials.

- A : without packing materials
- B : 3% OV-17 on Chromosorb W
- C : glasswool
- D : silanized glasswool

### 셀렌(VI)의 셀렌(IV)으로의 환원

셀렌의 산화상태는 화학종에 따라 셀렌(-II), 셀렌(0), 셀렌(IV), 셀렌(VI) 그리고 유기셀렌 등 매우 다양하지만 셀렌(IV)만이 수소화 붕소 나트륨과 반응하여  $H_2Se$ 를 발생시키므로 총 셀렌을 정량하기 위해서는 수소화 붕소 나트륨과의 반응시 모든 셀렌이 셀렌(IV) 상태로 존재해야 한다. 그런데 일반적으로 혼산으로 처리된 부유분진 용액에는 셀렌이 셀렌(VI)와 셀렌(IV) 상태로만 존재하므로 셀렌(VI)를 셀렌(IV)로 환원시키기만 하면 된다.

셀렌(VI)를 셀렌(IV)로 환원시키는 방법에는 여러가지가 있으나  $H_2Se$  발생을 목적으로 할 때는

염산용액에서 가열하는 방법이 주로 사용되었다 (Brimmer et al., 1987; Cutter, 1978). 왜냐하면 환원된 용액을 그대로 수소화 붕소 나트륨용액과 반응시킬 수 있기 때문이다. 본 실험에서는 Cutter (1978)가 해수중 셀렌 측정때 사용한 환원 방법을 채택하여 환원율을 검토하였다. 즉 약 셀렌 50 ng을 함유한 표준 기준물 분해용액을 염산으로 묽혀 4 M 염산농도로 20 ml되게 한 후 시계접시가 덮힌 파이렉스 비커에서 30분간 가열하여 환원시킨 다음 셀렌을 측정한 결과 약 95%의 회수율을 얻었다.

**원 자 화**

U자관에 포집된 H<sub>2</sub>Se를 석영관 (6 mm i.d.×50 mm long) 속에서 연소하는 수소-공기 불꽃에 주입하여 원자화시켰다. 이 quartz cuvette burner는 불꽃에 의한 셀렌 공명선의 흡수가 적고 또 발생된 셀렌원자가 장기간 원자화기 내부에 머물게 되어 우수한 감도를 갖기 때문에 최근에 미량의 셀렌 정량에 많이 사용되고 있다 (Siemer and Hagemann, 1975; Cutter, 1978).

**대기분진의 산분해**

NIST 표준기준물 No. 1648 (urban particulate matter)을 질산-과염소산-플루오르화 수소산의 혼산으로 완전 용해한 경우와 질산-과염소산으로 용출한 경우의 총셀렌을 측정 한 결과는 표 2와 같다. 표 2에 나타난 바와 같이 질산-과염소산-플루오르화 수소산의 혼산으로 완전분해한 경우 측정값이 보증값의 76±3.8%인데 반하여 질산-과염소산의 혼산만으로 용출한 경우 보증값의 91±4.5%까지 향상되었다. 플루오르화 수소산으로 산분해를 할 경우 측정값이 낮아지는 이유는 플루오르화 셀렌 (Nham and Brodie, 1989)으로의 휘발에 의한 손실때문이라는 보고가 있으나 명백한 원인은 밝혀지지 않았다. 따라서 본 연구의 실제 분진시료의 분석에서는 질산-과염소산의 혼산을 사용한 용출법을 택하였다. 본 용출법으로는 분진입자가 완전 용해되지 않아 광물격자속에 있는 셀렌이 전부 용출되지 않는다. 그러나 셀렌은 지각에 비해 대기분진에 1,000배 이상 농축되어 있기 때문에 (Chiou and Manuel, 1986) 광물격자속에 있는 셀렌은 총 셀렌의 극히 일부에 지나지 않는다.

**Table 2.** Recovery of selenium with different acid dissolution methods.

Standard reference materials	Certified value (μg/g)	This study (μg/g)	Recovery (%)	N <sup>a</sup>
NIST 1648 <sup>b</sup>	27±1	21±1.5	76±3.8	25
NIST 1648 <sup>c</sup>	27±1	25±1.2	91±4.5	25

<sup>a</sup>the number of determination

<sup>b</sup>dissolution in HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-HF mixed acids

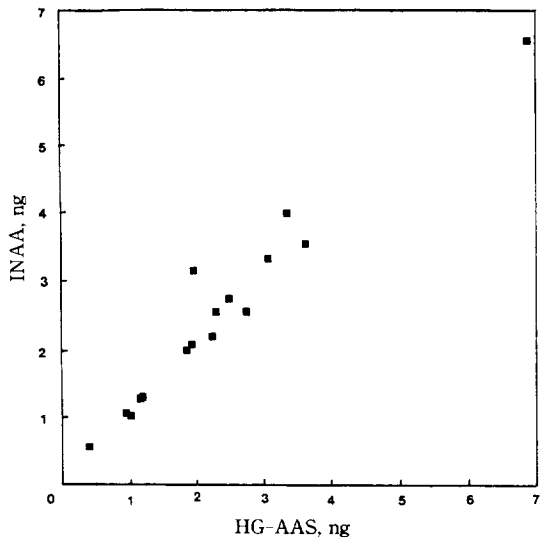
<sup>c</sup>dissolution in HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> mixed acids

**3.2 정밀도와 정확도**

셀렌 약 10 ng을 함유한 NIST 표준기준물 No. 1648과 셀렌 약 15 ng을 함유한 서울 대기분진의 측정값에 대한 상대표준편차 (RSD; Relative Standard Deviation)는 ±4%를 나타내었다. 또 본 방법으로 NIST 표준기준물을 분석한 값은 보증값에 비해 약 10% 낮지만 대체로 서로 일치하는 결과라고 할 수 있다. 그리고 실제 대기시료의 분석값은 중성자 방사화 분석법 (INAA)에 의한 값과 ±10% 내에서 일치하였다 (그림 3).

**3.3 감도와 검출한계**

본 방법의 절대감도 (흡광도 0.0044를 주는 셀렌



**Fig. 3.** Correlations between the results obtained by INAA and HG-AAS.

의 질량)는 0.49 ng이었고 2 $\sigma$ 범에 의한 검출한계는 0.53 ng이었다. 이 검출한계를 10 m<sup>3</sup> 대기를 여과한 시료에 대해 농도검출한계로 환산하면 0.05 ng/m<sup>3</sup>로 바탕상태의 대기농도로 간주되는 태평양 중심부의 대기농도 0.1 ng/m<sup>3</sup>(Mosher and Duce, 1983) 보다도 2배 낮은 값이다.

### 3.4 검량선

셀렌(IV) 표준용액으로 작성한 검량선은 50 ng까지는 좋은 직선성( $r=0.999$ )을 보였고 그 이상에서는 검량선이 휘어지기 시작하였다. 따라서 50 ng 이상의 셀렌을 함유한 시료는 4 M 염산으로 적당한 농도로 묽힌 후 측정되었다.

### 3.5 방해이온의 영향

셀렌(IV)의 수소화물로의 환원반응은 아질산이온과 전이금속에 의해 방해받을 것으로 알려져 있다. Cutter(1983)가 해수중의 용존 셀렌을 정량하는데 아질산이온의 방해효과가 있음을 보고하였고 아울러 설파닐 아마이드를 넣을 경우 방해효과를 제거할 수 있다고 보고하였다. 본 연구에서도 대기분진을 분석하는데 설파닐 아마이드용액을 가하지 않을 경우 셀렌의 피이크가 거의 나타나지 않았다. 그러나 대기분진 용해액 50 ml(약 5 m<sup>3</sup> 대기분진)에 2% 설파닐 아마이드용액 1 ml를 가할 경우 셀렌의 피이크가 나타났으며, 아울러 표준물질 첨가법과 표준기준물의 분석을 통해 나타난 피이크도 정량적임이 확인되었다. 한편 본 방법은 대기분진에 다량 함유된 Pb, Zn, Fe 등의 중금속에 의해 방해받을 가능성이 많다. 그러나 표준물질 첨가법을 중금속 농도가 매우 높은 서울 분진 분석에 적용하여 얻은 검량선은 표준용액만으로 작성한 검량곡선과 기울기가 일치하였는데 이로 미루어 중금속이나 다른 화합물에 의한 방해작용은 거의 없는 것으로 판단된다. 일반적으로 Pb, Zn 등 중금속은 약 10~100  $\mu\text{g/ml}$  이상의 농도에서 H<sub>2</sub>Se의 발생을 억제하는데(Pierce and Brown, 1977), 수소화물 발생시 서울분진 시료 용액중의 이들 농도는 0.5~1  $\mu\text{g/ml}$  밖에 되지 않는다. 왜냐하면 본 방법의 우수한 감도때문에 시료가 상당히 희석되었기 때문이다.

### 3.6 대기분진분석

본 방법으로 서울과 태안반도에서 포집한 대기 부유분진을 분석한 결과는 표 3, 표 4와 같다.

**Table 3.** Total selenium concentrations in Seoul atmospheric particulates.

No.	Date	Air Volume Filtered (m <sup>3</sup> )	Se Concentration (ng/m <sup>3</sup> )
1	Jul. 24, 1989	573.5	11.0 $\pm$ 0.5
2	Aug. 29	510.0	9.3 $\pm$ 0.4
3	Sep. 4	821.5	9.2 $\pm$ 0.2
4	Oct. 23	1131.5	8.7 $\pm$ 0.4
5	Dec. 26	1178.4	10.3 $\pm$ 0.4
6	Feb. 5, 1990	465.0	23.2 $\pm$ 1.0
7	Mar. 5	675.0	25.6 $\pm$ 1.1
8	Mar. 30	704.0	20.0 $\pm$ 0.8

조사기간중 서울분진중의 셀렌농도는 8.7 ng/m<sup>3</sup>~25.6 ng/m<sup>3</sup> 사이에서 변하였는데 여름부터 초가을(7~10월)에는 10 ng/m<sup>3</sup> 안팎으로 비교적 낮고, 특히 석탄과 석유의 소비가 많은 겨울철(2, 3월)에는 약 20 ng/m<sup>3</sup>으로 높았다. 이 값은 Hashimoto 들(1989)이 1987~1988년에 서울의 대기분진에 대하여 중성자 방사화 분석법으로 측정된 값과 유사하며 계절별 농도변화 양상도 유사하다.

한편 태안반도분진중의 셀렌농도는 서울의 것보다 5~10배 낮으나 농도분포 양상은 유사하다. 여름부터 늦가을 사이에 0.5~1.5 ng/m<sup>3</sup>, 늦가을부터 봄철 사이에는 2~4 ng/m<sup>3</sup>의 농도분포를 보였다. 서울분진중의 셀렌의 연중평균 농도는 미국 Missouri, Rolla 도시의 농도, 3.6 ng/m<sup>3</sup>(Chiou and Manuel, 1986)나 Rhode Island주에 있는 Providence 도시의 농도, 1.26 ng/m<sup>3</sup>(Mosher and Duce, 1983) 보다 4~10배 이상 높은 값이며, 해안인 태안반도의 셀렌농도도 미국 북동해안인 Narragansett의 농도, 0.93 ng/m<sup>3</sup>(Mosher and Duce, 1983)나 남미의 Coastal Peru의 농도, 0.58 ng/m<sup>3</sup>(Mosher와 Duce, 1983)보다 2~4배 이상 높은 값이다.

**Table 4.** Total selenium concentrations in Taean atmospheric particulates.

Sample No.	Sampling Date	Air Volume Filtered (m <sup>3</sup> )	Se concentration (ng/m <sup>3</sup> )
1	Oct. 13~14, 1988	1345.3	0.97
2	17~18	1191.5	3.07
3	20~21	1292.3	2.44
4	25~28	3381.0	1.85
5	Nov. 21~22	1201.7	4.58
6	28~29	1358.1	0.90
7	Dec. 1~ 2	1262.4	2.31
8	5~ 6	1402.6	1.19
9	8~ 9	1363.2	1.16
10	19~20	1212.0	3.25
11	Jan. 7~10, 1989	4054.7	1.49
12	20~21	1188.0	4.11
13	Feb. 6~ 7	1185.5	3.68
14	14~15	1123.1	3.76
15	Mar. 9~10	1320.3	2.29
16	16~17	1315.4	0.81
17	30~31	1374.4	1.89
18	Apr. 13~14	1259.0	2.21
19	20~21	1076.1	6.94
20	27~28	1241.9	1.06
21	May 1~ 2	1344.4	1.90
22	7~ 8	1133.3	3.71
23	22~23	1381.0	0.32
24	30~31	1511.6	2.80
25	Jun. 6~ 7	1395.0	1.20
26	15~16	1413.3	0.48
27	22~23	1376.9	0.44
28	Jul. 3~ 4	1423.1	0.39
29	12~14	2571.8	0.48
30	24~25	1000.9	2.11
31	Aug. 17~19	2578.6	0.71
32	28~30	2808.5	1.17
33	Sep. 18~20	2656.4	0.84

**4. 결 론**

조작이 간편하고, 측정이 신속하며, 또 감도가 우수하여 자연수중의 셀렌의 정량에 널리 이용되는 수소화물 생성-원자 흡수 분광광도법은 대기부

유분진 중의 셀렌의 정량에도 적합한 것으로 나타났다. 그러나 측정오차를 최소화하기 위해서는 대기분진의 용해와 전처리 및 수소화물의 발생과정에서 아래와 같은 세심한 주의가 요구된다.

먼저, 혼합산으로 분진을 용해하는데 플루오르화 수소산을 사용하면 약 40%의 셀렌의 손실이 일어나므로 이의 사용은 피해야 한다. 수소화물 생성과정에서 증금속과 같은 공존이온에 의한 방해작용은 관찰되지 않았으나 시료 처리과정에서 생성되는 아질산이온에 의한 방해가 심하였는데, 이 방해 작용은 설파닐 아마이드로 제거될 수 있다.

본 분석방법의 측정감도와 검출한계는 각각 0.49 ng Se/0.0044 Abs., 0.53 ng Se으로 매우 우수하여 대기 1 m<sup>3</sup> 중의 셀렌의 정량도 가능하였다. 본 분석방법의 정확도는 ±10%이었으며, 검량선은 50 ng까지 직선성이 유지되었다.

본 연구에서 얻어진 서울분진중의 셀렌농도(8.0 ng/m<sup>3</sup>~25.0 ng/m<sup>3</sup>)는 타지역에 비해 월등히 높고, 또 여름철보다 겨울철에 월등히 높게 나타났는데 이로 미루어 서울분진중 셀렌은 주로 화석연료 기원인 것으로 추정된다.

(이 논문은 1989년도 환경과학 연구협회의회의 지원으로 이루어졌음.)

**참 고 문 헌**

Arimoto, R., R.A. Duce, and B.J. Ray (1989) Concentrations, sources and air-sea exchange of trace element in the atmosphere of the pacific ocean. *Chemical Oceanography*, 10, Academic press, 168 pp.

Brimmer, S.P., W.R. Fawcett and K.A. Kulhavy (1987) Quantitative reduction of selenate ion to selenite in aqueous samples, *Anal. Chem.*, 59, 1470 - 1471.

Cerwenka, E.A. Jr. and W.C. Cooper (1961) Toxicology of selenium and tellurium and their compounds, *Arch. Environ. Health*, 3, 71 - 82.

Chiou, K.Y. and O.K. Manuel (1984) Determination of tellurium and selenium in atmospheric

- aerosol samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 56, 2721 — 2723.
- Chiou, K.Y. and O.K. Manuel (1986) Tellurium and selenium in aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 987 — 991.
- Cutter, G.A. (1978) Species determination of selenium in natural waters, *Anal. Chim. Acta*, 98, 59 — 66.
- Cutter, G.A. (1983) Elimination of nitrite interferences in the determination of selenium by hydride generation, *Anal. Chim. Acta*, 149, 391 — 394.
- Dams, R., J.A. Robbins, K.A. Rahn and J.W. Winchester (1970) Nondestructive neutron activation analysis of air pollution particulates. *Anal. Chem.*, 42, 861 — 867.
- Duce, R.A., R. Arimoto, B.J. Ray, C.K. Unni and P. J. Harder (1983) Atmospheric trace elements at Enewetak atoll: 1, concentrations, sources, and temporal variability, *J. Geophys. Res.*, 88, 5321 — 5342.
- Hashimoto, Y., K. Watanabe, K. Yumoto, Y. Sekine, H. Kim and T. Otoshi (1989) Tellurium as a possible tracer of coal combustion effluent, *J. Japan Soc. Air pollut.*, 24(1), 45 — 51.
- Hashimoto, Y., T. Otoshi and Y. Sekine (1989) East Asia Air Sur. Net.
- Knab, D., E.S. Gladney (1980) Determination of selenium in environmental materials by neutron activation and inorganic ion exchange, *Anal. Chem.*, 52, 825 — 828.
- Leutwein, F. (1972) *Handbook of geochemistry* 2nd. Edited by Wedephol, K.H., Springer, Berlin, Section 34.
- Mosher, B.W. and R.A. Duce (1983) Vapor phase and particulate selenium in the marine atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 88, 6761 — 6768.
- Nham, T.T. and K.G. Brodie (1989) Evaluation of digestion procedures for the determination of selenium in soil comparing vapour generation and graphite furnace atomic absorption spectrometry with zeeman-effect background correction. *J. Anal. At. Spectrom.* 4, 697 — 700.
- Pierce, F.D. and H.R. Brown (1977) Comparison of inorganic interferences in atomic absorption spectrometric determination of arsenic and selenium. *Anal. Chem.*, 49, 1417 — 1422.
- Siemer, D.D. and L. Hagemann (1975) An improved hydride generation atomic absorption apparatus for selenium determination. *Anal. Lett.*, 8, 5, 323 — 337.
- Watanabe, K., K. Yumoto, T. Koyama, Y. Sekine and Y. Hashimoto (1989) Relationship of tellurium and selenium concentrations in airborne particulates to major emission sources. *J. Japan Soc. Air Pollut.*, 24, 208 — 213.
- Woo, I.H., K. Watanabe, Y. Hashimoto and Y.K. Lee (1987) Determination of selenium and tellurium in coal by graphite furnace atomic absorption spectrometry after coprecipitation with arsenic. *Anal. Sci.*, 3, 49 — 52.
- Zoller, W.H., E.S. Gladney and R.A. Duce (1974) Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. *Science*, 183, 198 — 200.