

미량원소분석을 위한 쌀분말 기준물질의 제조 및 검정

조경행[†] · 박창준 · 우진춘 · 서정기 · 한명섭 · 이종해

한국표준과학연구원 화학방사선연구부

(1998. 3. 11 접수)

Preparation and Certification of Rice Flour Reference Materials for Trace Elements Analysis

Kyung-Haeng Cho[†], Chang-Joon Park, Jin-Choon Woo, Jung-Ki Suh,
Myung-Sub Han and Jong-Hae Lee

Korea Research Institute of Standards and Science, Taejeon 305-600, Korea

(Received March 11, 1998)

요 약: 국내에서 재배 생산된 현미로 부터 표준물질을 가공하여 원소별 검정분석을 실시하였다. 주요 오염원소의 농도가 서로 다른 2종의 쌀분말 표준물질을 제조하였는데 1종은 정상치시료로서 분말 시료를 그대로 처리하였으며, 1종은 제조과정중에 As, Cu, Pb, Hg, Cr, Cd 등 6개의 중금속원소를 건조 중량기준 1.0 µg/g씩 첨가한 고농도 오염시료로서 제조하였다. 제조된 시료는 중성자방사화분석법(NAA)과 불꽃원자흡수분광법(FAAS)으로 Cd, Cu, Fe, Mn, Zn 등 5개 원소에 대한 균질도 분석을 실시하여 기준물질로서의 균질성을 확인하였다. 쌀시료의 분해 및 전처리에는 고온가압법과 마이크로파분해법을 사용하였으며, NAA, FAAS, 흑연로원자흡수분광법(GFAAS), 유도플라즈마방출분광법(ICP-AES), 동위원소희석질량분석법(IDMS), 증기발생법 등을 이용하여 쌀분말표준물질 소재의 원소별 정량 분석을 실시하였다. 이들 각 방법의 원소별 분석결과를 이용하여 P, K, Mg, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Na, Zn, Pb, Se, Hg 등 16개 원소에 대한 검정값 및 참고값을 확정하였다.

Abstract: Rice flour reference materials were prepared from the unpolished rice grown in Korea and certified for elemental composition. The reference materials consist of two samples containing normal and high level. The reference material at elevated level was prepared by spiking to the normal rice flour six toxic elements of As, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb with 1.0 µg/g on a dry weight basis. Homogeneity of the prepared materials was evaluated through the determination of Ca, Cu, Fe, Mn, Zn by instrumental neutron activation analysis (INAA) and atomic absorption spectrometry (AAS). Small variance of elemental composition among inter-bottled samples assured homogeneity of the prepared materials. The materials were decomposed by high pressure digestion and microwave digestion method. INAA, AAS, inductively coupled plasma-atomic absorption spectrometry (ICP-AES), ICP-mass spectrometry (MS) and vapour generation techniques were employed to analyze the reference materials. From this independent analytical results, the certified or reference values are determined for As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, Pb, Se, Zn.

Key words: rice flour reference material, homogeneity test, NAA, AAS, ICP-AES, ICP-MS, vapour generation techniques

1. 서 론

우리가 매일 섭취하는 물이나 식품 중의 금속 원소는 대부분 우리의 체내에 흡수 또는 축적되어 우리 몸

을 지탱시켜주는 필수 영양 원소로 작용하는가 하면 한편으로는 심각한 질병을 일으키는 주 오염원으로 작용하기도 한다.

쌀은 우리의 주식으로서 통상 1인당 매일 200~

400 g 정도를 소비하고 있다. 따라서 쌀 중의 금속원소를 정확히 파악 관리하는 것은 환경오염 측면이나 영양학적으로 중요하며 국민건강에 미치는 영향이 매우 크다. 특히 카드뮴, 납, 수은, 비소 등은 체내에 축적될 경우 그 질병의 폐해가 심각한 중금속 원소로서 전후 일본에서 있었던 『Itai-Itai 병』은 카드뮴 오염에 의해 발생된 것으로 밝혀져¹ 큰 사회적 문제가 된 바 있으며 국내의 경우에도 최근 폐광주변에서 재배한 쌀중의 중금속 오염이 매스컴을 통해 보도되는 등 중금속 원소에 의한 오염의 심각성이 국민적 관심을 모으고 있다. 이와 같이 쌀중의 중금속 농도는 환경분석에 있어서 잔류농약성분과 더불어 하나의 중요한 오염도 판정기준으로 되어 있다. 일본의 경우 Cd 1.0 µg/g 이상인 현미의 판매는 식품위생법으로 엄격히 금하고 있으며 농업 용지의 카드뮴과 관련된 토양오염의 기준으로서 『현미중의 카드뮴 1.0 µg/g 미만』이 오염대책지역의 지정요건으로 되어 있다.

그러나 쌀과 같은 식품중의 금속원소 함유량은 ppm 으로부터 그 이하의 저농도 수준인 경우가 대부분이고 분석법의 감도나 분위기로 부터의 오염, 시료 조성의 복잡성등 때문에 그 농도의 정확한 측정에는 어려움이 많다.² 이러한 목적을 위해 가장 현실적인 방법이 『인증표준물질(Certified Reference Materials: CRM's)』을 이용하여 분석값이나 분석법의 정확도를 검증하는 것이다. 표준물질은 『그 물질을 구성하고 있는 각 성분의 화학분석치가 검증된 물질』로서 화학분석시 1) 분석치나 분석법의 정확도 검증, 2) 장치의 교정, 3) 현장분석에 있어서의 정도관리등 광범위한 용도로 이용되고 있다. 특히 최근 주류를 이루고 있는 기기 분석법은 시료중의 매트릭스에 의한 영향(matrix effect)을 받기 쉽기 때문에 분석시료와 표준물질은 가능한한 유사한 것이 바람직하다.

본 연구에서는 이와 같은 식품분석의 정확도를 향상시키고자 우리의 대표적 식품인 쌀중의 중금속 측정용 표준물질을 개발하였다. 쌀분말표준물질로서 정상치 시료 1종과 중금속을 첨가한 비정상치 시료 1종을 제조하여 균질도를 조사하고 원자흡수분광법, 유도플라즈마방출분광법, 유도플라즈마질량분석법, 중성자방사화분석법 등을 이용한 원소별 분석을 실시한 다음 이들 결과로부터 최종 검정값 및 참고값을 확정하였다.

2. 실험

2.1. 쌀분말표준물질 소재의 제조

중금속 측정용 쌀 기준물질을 개발하기 위하여 중금속 농도가 정상적인 시료 1종과 오염도가 높은 시료 1종(총 2종)의 소재를 제조하였다.

충남 논산지방에서 생산된 현미 약 80 kg을 구입하여 정미분쇄기로 분말로 가공한 후 반분하여 각각 표준물질 후보 소재 B(Blank)와 A(Added)시료로 하였다. 소재 B는 별도의 전처리 없이 현미를 그대로 처리하여 정상치 시료로 제조하였다. 소재 A는 주요한 환경오염성분으로 인식되고 있는 As, Cu, Pb, Hg, Cr 및 Cd 등 6개의 중금속 원소가 전조기준 1 µg/g씩 되도록 첨가된 비정상치 시료로서 제조하였으며 에틸알콜 매트릭스의 중금속 표준용액을 가해 혼합한 다음 공기중에서 약 2일간에 걸쳐 알콜 및 수분을 자연 건조시켰다. 건조된 시료는 자체제작한 mixer/roller로 2시간 이상 혼합한 다음 0.5 mm polyethylene체를 사용하여 굵은 입자를 걸러내었다. 산 세척된 3 L 및 300 mL 유리제 부피플라스크 각 10개에 이들 혼합시료를 각각 소분하고 플라스크의 입구를 모두 용융 밀봉하였다. 1차 밀봉된 이들시료는 보관 중 부패 및 미생물 번식등 소재의 생물학적 변질을 방지하기 위해 조사선량 1.5×10^6 rad로 ⁶⁰Co 방사선 조사를 실시하였다.

300 mL 용기에 소분된 시료를 이용하여 균질도 조사와 검정분석을 실시하고 3 L 부피플라스크에 보관한 시료는 $\Phi 40 \times 80$ mm의 60 mL 부피의 유리제 갈색병에 30 g씩 소분 포장하였으며 조사선량 1×10^6 rad로 위에서와 같은 ⁶⁰Co 방사선 조사를 다시 실시하였다.

제조 완료한 쌀분말표준물질은 정상치시료인 B(Blank) 소재는 0705-001, 비정상치시료인 A(Added) 소재는 0705-002의 CRM 번호를 각각 부여하였다.

2.2. 기구 및 시약

본 연구에서 사용한 모든 유리기구와 폴리에틸렌 용기는 20%(v/v) 염산 및 질산에 하루밤씩 침적한 후 탈이온수로 세척 및 침적하여 사용하였으며 표준용액은 한국표준과학연구원의 1.0 mg/mL의 분광분석용 표준용액을 희석 사용하였다. 순수는 혼합이온교환수지탑으로 1차 탈염한 것을 Milli-Q water purification system을 통과한 탈이온수(18 MΩ)를 사용하였

으며 모든 산은 분석용 시약을 quartz sub-boiling still 상에서 재정제하여 사용하였다. 분석결과의 정확도 확인 및 비교를 위해 미국표준연구원(NIST)³과 일본 국립환경연구소(NIES)⁴의 쌀인증표준물질을 사용하였다.

2.3. 시료의 분해

시료의 분해에는 고온가압분해법(high pressure bomb digestion method)과 마이크로파분해법(microwave digestion method)을 이용하였다. 이 때 동위원소물질 질량분석 및 증기발생법에 의한 As, Se, Hg 측정에는 마이크로파분해시료를 이용하였으며, 전처리 과정에서의 휘발에 의한 손실 방지를 위해 증발건고 과정을 거치지 않고 질산에 의한 시료의 분해 후 직접 회석하여 측정하였다.

2.3.1. 고온가압법에 의한 분해

산분해 용기(PARR Model 4746) 내에서의 Teflon double vessel digestion 방법⁵을 이용하여 HNO₃/HF/HClO₄ 혼산으로 다음과 같이 분해하였다. 7 mL Teflon PFA screw-cap vial에 쌀분말 시료 약 400 mg을 취하여 HNO₃ 3 mL를 첨가하고 cap을 닫은 다음 Teflon PTFE vessel(23 mL)내에 넣었다. 탈이온수 2 mL를 가한 후 stainless steel 자켓내에 삽입 하고 air-oven내에서 90°C에서 2시간, 그리고 140°C에서 4시간 동안 가열하여 분해시키고 실온으로 냉각하였다. PFA vial cap을 서서히 풀어 용존가스인 CO₂, NO₂ 가스를 방출시키고 PFA vial내의 시료가 거의 증발 건고될 때까지 약 150°C에서 가열시킨 다음 0.5 mL HF와 0.5 mL HClO₄를 첨가하고 200°C에서 다시 가열하여 증발 건고시켰다. 0.5 mL HNO₃를 첨가 후 0.2 mL 정도로 증발시킨 다음 20 mL 부피플라스크로 옮겨 탈이온수로 눈금까지 회석하여 400 mg 시료가 20 mL 용액이 되도록 하였다.

2.3.2. 마이크로파 분해법

마이크로파분해는 MILESTONE사의 microwave digestion장치(Model, MLS 1200 mega)에 의한 질산 분해법을 이용하였다. 100 mL PTFE 용기에 시료 약 1 g을 취하고 탈이온수 3 mL와 HNO₃ 5 mL를 가하여 혼합하였다. 이를 Weflon 재질의 외부 지지 용기에 넣고 마이크로파분해장치에 삽입한 다음 250 W에서 600 W까지 20분간에 걸쳐 3단계로 서서히 전압을 가하여 분해하였다. 1차분해 후 앞서와 같이 HF와

HClO₄를 가해 한번 더 마이크로파분해를 실시한 다음 열판상에서 증발 건고하였다. 2 mL 질산을 가해 용해한 후 부피 플라스크로 옮기고 원소별 예상 함량을 고려하여 20 mL 및 50 mL로 회석하여 최종 회석비가 각각 50배 및 20배가 되도록 하였다.

2.4. 중성자 방사화 분석

시료의 열중성자 조사는 한국원자력연구소의 TRI-GA Mark-III 연구용 원자로의 조사시설을 사용하였다. 고순도 폴리에틸렌 바이알에 500 mg정도의 시료를 정확히 취해 밀봉한 다음 단시간 조사용으로 기송관(Pneumatic Transfer System, PTS, $\Phi_t=1.2 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)을, 장시간 조사용으로 노외 조사공(Rotary Specimen Rack, RSR, $\Phi_t=7.5 \cdot 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)을 사용하여 조사하였다. 이때 geometry error를 최소로 하기 위해 항상 동일한 기하학적 위치를 유지하도록 하였다.

시료조사과 냉각 및 방사능 계측을 통해 얻어진 자료로 부터 핵종을 확인하고 함량계산 및 보정을 실시하였다.^{6,7} 성분원소의 함량은 방사능 생성식을 이용하여 구한 후 핵자료, 중성자속, 계측효율등에서 발생하는 계통오차를 고려하여 NIST SRM 1568a³ 분석에서 얻은 상대오차를 이용하여 보정하였다.

2.5. 원자흡수분광분석

쌀 시료중 함량이 비교적 높은 원소(Fe, Zn, Ca, Mg, Mn 등)는 공기-아세틸렌 및 산화질소(I)-아세틸렌불꽃에서 원자흡수분광법(FAAS)으로 측정하였으며, 함량이 비교적 낮은 원소(Cd, Cr, Cu, Pb 등)는 원자화장치(Thermo Jarrel Ash Co, CTF 188 type)에 20 μ L씩 수동 주입하여 고온로 원자흡수분광법(GFAAS)으로 분석하였다. 그리고 알칼리 금속류(Na, K)는 공기-아세틸렌불꽃에 의한 원자방출분광법(FAES)으로 분석하였다. 원자흡광광도계는 TJA SH 4000형을 이용하였으며 Smith-Hieftje 바탕값 보정법을 사용하여 바탕흡수값을 보정하였다.

2.6. 유도플라즈마방출분광분석

시료중 함량이 비교적 높은 Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Zn, P등은 ICP-AES(TJA, Polyscan 61E)를 이용하여 분석하였다. 시료중의 예상농도범위에 따라 시료분해시 최종 회석비를 달리하였으므로 검정곡선

작성에 사용한 표준용액의 산농도를 일치시키고자 2종의 혼합표준용액으로 제조하였다. 농도가 높은 Ca, K, Mg, P 등의 혼합표준용액은 1% 질산으로 제조하였으며, Cu, Fe, Mn, Zn 등의 혼합표준용액은 2.5%의 질산농도로 제조하였다. 기타 ICP-AES의 동작 및 분석조건은 다른 실험의 경우와 같다.⁸

2.7. 동위원소분석 질량분석

2.7.1. 기기 및 농축동위원소

동위원소분석 질량분석법으로 Pb, Cd, Cu, Zn, Fe, Cr, Se, Hg, As 등을 측정하였다. 시료는 Cd, Cu, Pb, Zn 측정용과 Cr, Fe 측정용, 그리고 Se, Hg, As 측정용으로 나누어 분해하였다.

실험에서 사용한 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)는 자체제작한 것으로서 기기의 특성 및 세부 동작조건은 다른 실험의 경우와 같다.⁹

사용한 농축동위원소는 ²⁰⁶Pb의 경우 미국국립표준연구원(NIST)에서 구입한 NIST SRM 991¹⁰를 사용하였으며, ⁸²Se, ¹⁹⁹Hg는 미국의 Oak Ridge 국립연구소¹¹로부터, 그리고 ⁵³Cr, ⁵⁷Fe, ⁶⁵Cu, ¹¹¹Cd와 ⁶⁸Zn 농축동위원소는 미국의 U.S. Service(Sumit, N. J.)에서 구입하였다. 그리고 질량차별효과를 보정하기 위한 동위원소비율표준물질로서 Fe는 유럽연합의 Institute for Reference Materials and Measurements(IRMM)의 IRMM-014를 사용하였으며 나머지 원소들은 NIST로부터 구입하였다.

2.7.2. Cd, Cu, Pb, Zn의 측정

시료의 예비실험을 통해 알아낸 Cd, Cu, Pb, Zn의 대략적 농도 수준을 고려하여 일차 표준용액을 제조하고 표준용액과 시료, 그리고 바탕용액에 각각 일정량씩의 농축동위원소를 첨가(spike)한 용액을 만들어 이들 용액의 동위원소비율 측정과정을 통해 각 원소별 농도를 계산하였다.¹²

이때 시료에 존재하는 동위원소는 문헌¹³상의 자연 존재비를 적용하였으며 첨가한 농축동위원소는 구입한 농축동위원소 검정서상의 값을 사용하였다. 각 용액중의 동위원소비율 측정시에는 동위원소 비율이 정확히 알려진 10~20 ng/g 수준의 표준용액을 제조하여 비교함으로써 동위원소비율 측정시의 질량차별효과(mass bias)를 보정하였다.

2.7.3. Cr, Fe의 측정

보통의 ICP-MS 조건에서는 ³⁶ArO, ³⁶ArOH, ⁴⁰ArO,

⁴⁰ArOH 분자이온이 존재하게 되어 Cr과 Fe의 동위원소비율 측정은 불가능하다. 따라서 본 실험에서는 RF power를 900 W 낮추고 Ar 운반기체유량을 1.30 L/min로 증가시킨 cool plasma 조건에서 Cr, Fe의 동위원소비율을 측정하였다.

Cool plasma 조건에서 심하게 나타나는 CaOH 분자이온에 의한 간섭을 제거하기 위해 시료용액을 silica-immobilized 8-hydroxyquinoline 이온교환수지 분리판을 통과시킴으로써 Ca매질과 Cr, Fe성분을 분리하였다.

2.7.4. As, Se, Hg 분석

As, Se, Hg 분석은 0.5-3%의 NaBH₄를 환원제로 사용한 증기발생법을 이용하였다. 기체-액체 분리기는 시료용액과 환원제 혼합용액의 출구가 C자형으로 구부러져 내벽에 고정되도록 고안된 것을 제작하여 사용하였다. As정량시에는 기압분무법에 비해 정밀도가 좋지않은 문제점을 해결하기 위해 ⁷⁸Se를 내부표준 원소로 이용하였고 Se과 Hg는 동위원소분석법을 적용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험용 표준물질소재의 균질도

NAA법과 AAS법에 의한 실험용 시료의 각 원소별 균질도 조사결과는 Table 1과 2에서와 같다. 이들 Table에서 평균값(Avg.) 및 표준편차 평균값(Avg. SD)은 1 σ 신뢰구간에서 가중평균값(weighing error propagation average)과 가중편차 평균값(standard deviation of weighing average)을 계산하여 나타낸 것이다. Table 1의 NAA 분석결과에서 Cd, Fe의 결과는 동일시료내에서의 분석정밀도가 좋지않아 균질도 평가에 이용하기에는 타당하지 않으나 기타 원소는 시료간 상대표준편차($\sigma_b(\%)$)가 1%이내로서 시료내의 분석오차($\sigma_w(\%)$)보다 낮은 것으로 나타나 시료변화에 따른 측정결과의 변화가 심하지 않은 것으로 나타났다.

한편 Cd, Cu, Fe, Mn, Zn에 대한 원자흡수분광법의 결과인 Table 2에서도 함유량이 낮은 B시료의 Cd를 제외하고는 전 원소의 시료간 상대표준편차($\sigma_b(\%)$)가 1%이내로서 시료내의 분석오차($\sigma_w(\%)$)보다 낮은 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 제조된 현미분말소재는 기준물질로서 균질도 기준을

Table 1. Homogeneity test for KRISS rice flour reference materials by newtron activation analysis

Elements	As	Cd	Cu	Fe	K	Mn	Na	Zn
A-series								
Overall mean (µg/g)	2.40	2.07	4.55	29.8	3057	40.2	15.5	26.5
σ_w (%)	1.52	10.9	2.16	12.5	0.61	0.79	1.09	2.30
σ_b (%)	0.44	4.33	0.92	5.18	0.26	0.27	0.46	0.96
B-series								
Overall mean (µg/g)	0.31	-	3.92	24.9	3097	40.0	15.7	26.5
σ_w (%)	5.59	-	2.04	9.20	0.54	0.56	0.88	2.04
σ_b (%)	1.38	-	0.90	4.03	0.24	0.24	0.38	0.86

σ_w , analytical error(within-bottle variation); σ_b , sample variability(between-bottle variation)

Table 2. Homogeneity test for KRISS rice flour reference materials by flame atomic absorption spectrometry

Elements	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
A-series					
Overall mean (µg/g)	1.37	5.07	15.4	35.3	22.4
σ_w (%)	0.85	1.86	2.02	0.96	1.79
σ_b (%)	0.36	0.62	0.67	0.41	0.72
B-series					
Overall mean (µg/g)	0.033	3.41	16.7	34.4	21.5
σ_w (%)	11.5	0.73	1.79	1.15	1.26
σ_b (%)	4.84	0.13	0.63	0.47	0.42

만족시키는 것으로 판단된다.

또한 중금속원소를 첨가한 A 시료의 경우 바탕시료인 B시료에 비해 As, Cd은 약 1 µg/g 정도 높은 것으로 나타나 당초 의도하였던 바와 같은 농도를 보였으나 Cu의 경우는 낮은 농도 증가만을 보여 시료 조제 과정에서 손실이 있었던 것으로 생각된다. Pb, Cr등의 첨가 원소는 더 많은 확인 분석이 필요하겠으나 미첨가원소인 Fe, K, Mn, Na, Zn등은 A, B 두시료가 거의 비슷한 측정결과를 나타내 시료 조제과정에서 특별한 오염은 없었던 것으로 판단된다.

3.2. 평균수분증발량

제조과정에서 가열 건조과정을 거치게 되면 시료중의 Hg, As, Se등 휘발성 원소의 손실 우려가 있으므로 시료제조시 별도의 열건조는 실시하지 않았다. 따라서 실제 측정시에는 수분함유량 측정을 병행하여 건조중량기준으로 분석치를 보정 환산해 주어야 한다

5.0 g의 시료를 취해 85°C air oven에서 6시간 동안 건조한 후의 평균수분증발량은 A시료 13.8%, B시료 9.44%이었다. 육안 관찰로는 두시료가 유사한 건조상

태를 보이고 있으나 A시료가 blank 시료인 B시료보다 수분함유량이 상당히 높은 것으로 나타난 것은 A 시료의 경우 잔류된 미량의 알콜에 의해 입자표면이 소수성을 나타내기 때문인 것으로 여겨진다.

3.3. 중성자방사화분석법에 의한 분석

방사화분석법에 의한 쌀시료의 검정분석은 감도와 검출한계가 비교적 우수한 As, Cd, Cr, Fe, K, Na, Zn, Ca, Cu, Mg, Mn, Mg등 12개원소에 대해 실시하였으며 그 분석결과는 Table 3과 같다. 쌀시료 분석의 정확도를 비교하기 위해 NIST와 NIES의 쌀분말 인증기준물질(NIST SRM 1568³과 NIES 10b⁴)의 분석결과도 함께 나타내었는데 각 측정치는 5회 분석하여 평균한 결과를 나타낸 것이다. 이 Table에서 보는 바와 같이 Cd의 경우는 NAA의 검출한계가 높아 성분함량이 미량일 경우 NAA에 의한 분석이 어려우며 재현성도 좋지 않은 편이다. 그리고 Hg의 경우도 매우 심한 오차를 나타내고 있음을 알 수 있으며 Fe와 Mo의 분석결과도 검정값과의 차이가 심하다. 그러나 이외의 원소에 대해서는 대략 10%이내에서 검정치와 유사한 결과를 나타냈다. 이것은 10%의 방사능 계측의 통계적 불확도를 고려할 때 좋은 결과로 평가할 수 있다.

3.4. 원자흡수분광법(FAAS, GFAAS, FAES)에 의한 분석

원자흡수분광법에 의한 쌀분말 CRM 후보소재의 분석결과는 Table 4와 같다. Fe, Zn, Ca, Mg, Mn등은 FAAS로 분석한 결과이며, Cd, Cr, Cu, Pb 등은 GFAAS로, 그리고 Na, K는 FAES로 분석한 결과로서 정확도 비교를 위해 쌀분말 표준시료의 분석결과도 함께 나타내었다. 각 측정치는 3회 분석하여 평균한 결

Table 3. Analytical results for rice flour samplpes by NAA

Elements	Concentration ($\mu\text{g/g}$)					
	NIST 1568		NIES 10b		KRISS	
	*Cert.	**Detm.	Cert.	Detm.	A	B
As	0.41±0.05	0.44±0.02	(0.11)	0.12±0.01	2.43±0.20	0.30±0.01
Ca	140±20	129±8	78±3	78.3±8.5	121±11	156±3
Cd	0.029±0.004	—	0.32±0.02	0.52±0.06	1.90±0.18	—
Cr	—	0.080±0.005	(0.22)	0.20±0.01	1.08±0.05	0.16±0.05
Cu	2.2±0.3	2.74±0.06	3.3±0.2	3.95±0.86	5.07±0.59	4.13±0.50
Fe	8.7±0.6	9.44±0.35	13.4±0.9	13.7±1.2	20.8±0.9	21.4±2.6
K	1120±20	1130±20	2450±100	2283±56	2698±226	2739±76
Mg	—	509±15	1310±60	1482±56	1615±33	1613±40
Mn	20.1±0.4	20.2±0.3	31.5±1.6	29.3±1.0	36.1±1.1	37.3±1.0
Mo	(1.6)	3.2±0.1	0.42±0.05	0.85±0.06	1.12±0.14	1.39±0.11
Na	6.0±1.5	8.8±0.3	17.8±0.4	17.7±0.3	23.1±1.9	22.7±0.9
Zn	19.4±1.0	20.6±0.93	22.3±0.9	21.1±0.5	20.3±1.2	20.8±1.5

*Cert.; Certified Value

**Detm.; Determined Value

Table 4. Analytical results of rice flour samplpes by AAS

Elements	Concentration ($\mu\text{g/g}$)					
	NIST 1568		NIES 10b		KRISS	
	Cert.	Detm.	Cert.	Detm.	A	B
Ca	140±20	164±2	78±3	100±0.5	158±2	156±3
Cd	0.029±0.004	0.028±0.001	0.32±0.02	0.35±0.01	1.37±0.07	0.033±0.003
Cr	—	0.13±0.07	(0.22)	0.29±0.01	2.17±0.17	0.23±0.08
Cu	2.2±0.3	2.02±0.04	3.3±0.2	3.99±0.07	5.07±0.13	3.41±0.19
Fe	8.7±0.6	8.9±2.2	13.4±0.9	6.17±2.0	15.4±1.5	16.7±2.9
K	1120±20	1060±20	2450±100	2492±136	3018±28	3062±63
Mg	—	460±0.1	1310±60	1172±13	1322±25	1376±27
Mn	20.1±0.4	19.1±0.8	31.5±1.6	26.2±1.3	35.3±1.9	34.4±1.7
Na	6.0±1.5	14.2±0.3	17.8±0.4	26.0±2.1	39.9±8.2	33.2±2.2
Zn	19.4±1.0	17.7±0.1	22.3±0.9	20.2±0.6	22.4±0.7	21.5±0.7
Pb	—	0.033±0.002	—	1.30±0.01	1.18±0.05	0.04±0.015

과이며 이 Table에서 보는 바와 같이 원자흡수분석에서의 감도가 좋지 않은 Fe와 Cr은 표준편차와 상대오차가 좋지 않음을 알 수 있다. Na, K, Ca의 결과가 표준시료의 검정값보다 다소 높게 나타난 것은 시료분해 후 산성(HNO₃ 약 2.5%) 시료용액을 유리제 용량플라스크로 옮겨 희석 보관하는 과정에서 시료용기로 부터 이들 성분이 용출되었기 때문으로 판단된다.

3.5. 유도플라즈마 방출분광법(ICP-AES)에 의한 분석

ICP-AES에 의한 쌀분말 CRM 후보소재의 분석결과는 Table 5와 같다. NIST SRM 1568과 NIES 10b의 분석결과를 비교해 보면 대부분 원소의 검정값과

잘 일치하고 있으며 특히 NAA 나 AAS에서는 감도 및 검출한계가 높은 P와 Fe에 대한 측정결과가 좋음을 알 수 있다.

3.6. 동위원소무함 질량분석법(ID-MS)에 의한 분석

3.6.1. Cr과 Fe 분석조건의 검토

보통의 ICP-MS 조건에서 동위원소무함법에 의한 Cr, Fe의 동위원소비율 측정시 간섭을 일으키는 ³⁶ArO, ³⁶ArOH, ⁴⁰ArO, ⁴⁰ArOH 분자이온을 제거하기 위한 최적 cool plasma 조건을 조사하였다. RF power를 900 W로 낮추고 운반기체의 유량을 0.96에서 1.3 L/min로 증가시킬 때 ³⁶ArO 이온은 1.15 L/

Table 5. Analytical results of rice flour samples by ICP-AES

Elements	Concentration ($\mu\text{g/g}$)					
	NIST 1568		NIES 10b		KRISS	
	Cert.	Detm.	Cert.	Detm.	A	B
Ca	140 \pm 20	160 \pm 5	78 \pm 3	80 \pm 1	130 \pm 5	140 \pm 3
Cu	2.2 \pm 0.3	2.0 \pm 0.3	3.3 \pm 0.2	3.3 \pm 0.0	4.3 \pm 0.1	3.2 \pm 0.1
Fe	8.7 \pm 0.6	8.7 \pm 0.3	13.4 \pm 0.9	12.3 \pm 0.3	19.2 \pm 1.1	19.8 \pm 0.5
K	1120 \pm 20	1120 \pm 15	2450 \pm 100	2390 \pm 20	2890 \pm 30	2900 \pm 30
Mg	-	490 \pm 3	1310 \pm 60	1340 \pm 5	1500 \pm 20	1520 \pm 20
Mn	20.1 \pm 0.4	20.3 \pm 0.5	31.5 \pm 1.6	29.4 \pm 0.2	37.6 \pm 0.6	37.1 \pm 0.3
Na	6.0 \pm 1.5	8.3 \pm 0.3	17.8 \pm 0.4	18.7 \pm 0.2	24.8 \pm 0.5	24.6 \pm 0.5
Zn	19.4 \pm 1.0	20.0 \pm 0.3	22.3 \pm 0.9	22.4 \pm 0.1	23.3 \pm 0.6	23.0 \pm 0.4
P	-	1590 \pm 20	3150 \pm 60	3220 \pm 10	3940 \pm 50	3960 \pm 60

min에서, ^{40}ArO 이온은 1.28 L/min 부근에서 그 세기가 100 counts/s 이하로 내려감을 볼 수 있었다.¹²

한편 이온교환수지(silica-immobilized 8-hydroxyquinoline)에 의한 시료중의 Ca매질 제거 효율은 pH 5.5까지는 거의 100%에 가까웠으나 pH 7이상에서는 급격히 감소하였으며, Fe 회수율은 pH가 증가할수록 서서히 증가하여 pH 5에서 약 80%의 회수율을 나타내었다. 따라서 본 실험에서는 Fe의 회수율은 다소 떨어지나 Ca매질을 완전히 제거할 수 있는 pH 5로 시료용액의 pH를 조절하여 처리하였다.

3.6.2. 동위원소비율의 측정

동위원소비율 측정시 정확한 분석결과를 얻기 위해서는 동위원소비율이 정확히 알려진 표준용액에 의한 질량차별효과를 보정해 주어야 한다. 20 ng/g(Cu, Cd, Pb, Zn) 및 10 ng/g(Cr, Fe)의 동위원소비율 표준용액을 ICP-MS로 5회 측정하여 구한 각 원소별 평균동위원소비율과 이 값의 검정값(accepted value)과의 상대적 비로서 주어지는 질량차별효과 보정인자는 Table 6과 같다. 이 Table에 나타난 바와 같이 동위원소비율 표준용액의 측정 정밀도는 Fe를 제외하고는 0.5%이내의 양호한 상대표준편차 백분율(% RSD)을

나타냄을 알 수 있다.

이 Table의 질량차별효과 보정인자를 이용하여 쌀 시료 용액중의 평균동위원소비율을 구하고 이들의 결과와 일차표준용액의 농도, 시료채취량, 동위원소부계, 동위원소 자연존재비등을 동위원소무함 질량분석법에 의한 농도계산식¹³에 적용하여 쌀시료중의 Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Fe의 농도를 구하였다. 표준물질 제조용 쌀시료와 NIST와 NIES의 쌀인증표준물질의 측정결과를 Table 7에 함께 나타내었는데 이 Table에 보이는 바와 같이 인증표준물질의 검정값과 측정값이 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

3.6.3. 증기발생법에 의한 As, Se, Hg의 측정

증기발생법에서 환원제로 사용되는 NaBH_4 농도를 0.1-4% 변화시킬 때 나타나는 As, Se, Hg 이온세기의 상대변화를 비교한 결과 Hg는 0.2%, Se는 3%농도를 사용할 때 최대값을 얻을 수 있었으며, As의 경우는 환원제의 농도변화에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

한편 수소화물 발생법으로 As과 Se을 측정할 때 As signal의 정밀도는 5.6% RSD인데 비해 As/Se 비율은 3.3%로서 정밀도가 현저히 향상됨을 알 수 있었다.

Table 6. Isotope ratios of Cu, Cd, Pb, Zn, Cr and Fe in standard solutions

	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$	$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$	$^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$	$^{54}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$	$^{56}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$
Mean (A)	0.254	0.529	0.474	1.514	8.823	2.375	40.88
RSD (%)	0.35	0.10	0.48	0.30	0.18	0.62	0.51
Accepted ratio (B)	0.248	0.531	0.460	1.484	8.8189	2.758	43.300
Mass bias correction factor (B/A)	0.976	1.004	0.970	0.980	1.000	1.161	1.059

Table 7. Analytical results for Cd, Pb, Cu, Zn in rice flour samples by ICP-MS

Elements	Concentration ($\mu\text{g/g}$)					
	NIST 1568		NIES 10a		KRISS	
	Cert.	Detm.	Cert.	Detm.	A	B
Cd	0.029±0.004	0.026±0.001	0.023±0.003	0.024±0.001	1.04±0.16	0.031±0.002
Cu	2.2±0.3	2.0±0.06	3.5±0.3	3.34±0.06	—	3.20±0.08
Pb	—	0.036±0.01	—	—	—	0.027±0.002
Zn	19.4±1.0	19.8±0.7	25.2±0.8	24.6±1.0	—	23.2±0.3
Cr	—	—	0.07	0.08±0.02	1.14±0.03	0.16±0.03
Fe	8.7±0.6	8.6±0.5	12.7±0.7	12.0±0.3	19.8±0.5	20.3±0.5
As	—	—	—	—	2.010±0.030	0.310±0.015
Se	—	—	—	—	—	<0.06
Hg	—	—	—	—	0.76±0.02	0.005±0.002

따라서 As는 Se를 내부표준원으로 사용하여 측정하였다. 증기발생법-질량분석법을 이용한 쌀표준시료중 As, Se, Hg의 측정결과는 Table 7에 함께 나타내었다. A시료의 Hg의 경우 제조과정중에 $1 \mu\text{g/g}$ 을 첨가하였으나 약 20%정도 낮은 분석결과를 보이고 있어 제조 및 시료처리과정중에서의 손실이 있었던 것으로 판단된다.

3.7. 쌀분말 기준물질의 검정

쌀분말표준물질의 미량 무기원소에 대한 이상의 분석결과를 비교하기 위해 각 방법의 원소별 평균값과 표준편차(1σ)를 요약하면 Table 8 및 9와 같으며 각

원소별 대표값은 이들 결과로부터 가중치오차전파 (weighing error propagation)법을 이용하여 구하였다. 이 방법은 각 측정결과의 오차 크기를 나타내는 표준편차 크기를 평균값 산출에 반영하는 방법으로서 평균값은 다음 식 (1)과 같이 계산된다.

$$\bar{x} = \frac{\sum_i \frac{x_i}{\sigma_i^2}}{\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (1)$$

여기에서 x_i 와 σ_i 는 각각 측정원소 i 의 평균농도값과

Table 8. Analytical results for KRISS rice flour CRM 0705-002 (A-series) by NAA, ASS, ICP-AES and ICP-MS

Elements	Concentration			
	NAA	AAS	ICP-AES	ICP-MS
Wt%				
P	—	—	0.394±0.005	—
K	0.270±0.023	0.302±0.003	0.289±0.003	—
Mg	0.162±0.003	0.132±0.003	0.150±0.002	—
$\mu\text{g/g}$				
As	2.43±0.20	—	—	2.01±0.03
Ca	121±11	158±2	130±5	—
Cd	(1.90±0.18)	1.37±0.07	—	1.04±0.16
Cr	1.08±0.05	(2.17±0.17)	—	1.14±0.03
Cu	(5.07±0.59)	5.07±0.13	4.3±0.1	—
Fe	20.8±0.9	(15.4±1.5)	19.2±1.1	19.8±0.5
Mn	36.1±1.1	35.3±1.9	37.6±0.6	—
Mo	1.12±0.14	—	—	—
Na	23.1±1.9	(39.9±8.2)	24.8±0.5	—
Zn	20.3±1.2	22.4±0.7	23.3±0.6	—
Pb	—	1.18±0.05	—	—
Hg	—	—	—	0.76

Table 9. Analytical results for KRISS rice flour CRM 0705-001 (B-series) by NAA, ASS, ICP-AES and ICP-MS

Elements	Concentration			
	NAA	AAS	ICP-AES	ICP-MS
Wt%				
P	-	-	0.396±0.006	-
K	0.274±0.008	0.306±0.006	0.290±0.003	-
Mg	0.161±0.004	0.138±0.003	0.152±0.002	-
µg/g				
As	0.30±0.01	-	-	0.31±0.015
Ca	156±3	156±3	140±3	-
Cd	-	0.033±0.003	-	0.031±0.002
Cr	0.16±0.05	0.23±0.08	-	0.16±0.08
Cu	(4.13±0.50)	3.41±0.19	3.2±0.1	3.20±0.08
Fe	21.4±2.6	(16.7±2.9)	19.8±0.5	20.3±0.5
Mn	37.3±1.0	34.4±1.7	37.1±0.3	-
Mo	1.39±0.11	-	-	-
Na	22.7±0.9	(33.2±2.2)	24.6±0.5	-
Zn	20.8±1.5	21.5±0.7	23.0±0.4	23.2±0.3
Pb	-	0.04±0.015	-	0.027±0.002
Se	-	-	-	< 0.06
Hg	-	-	-	0.005±0.002

표준편차이다. 그리고 이때의 표준편차는 동일한 시료일지라도 측정방법이 다르고 독립된 실험을 통해 얻어진 측정 데이터이므로 가중치평균의 외부표준편차(external standard deviation of weighing average)로 계산하였다.

이를 계산하기 위해서는 먼저 식 (2) 및 (3)에 의해 가중치평균의 내부표준편차(S_i)와 X²를 구한다.

$$S_i = \sqrt{\frac{1}{\sum_i \frac{1}{i^2}}} \quad (2)$$

$$X^2 = \frac{1}{n-1} = \sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sigma_i^2} \quad (n = \text{No. of Meas.}) \quad (3)$$

이때 X²은 내부 표준편차를 외부표준편차로 환산해 주기 위한 변수이다. 이 S_i 와 X²를 이용하여 외부표준편차 S_{ex}는 다음식(4)에 의해 계산하였다.

$$S_{ex}^2 = X^2 S_i^2 \quad (4)$$

이때 비교실험에 사용한 CRM 검정값과 차이가 심하고 표준편차가 측정값의 10% 이상인 측정결과는 계산에서 제외하였다.

이와 같은 방법에 의해 NAA, AAS, ICP-AES, ICP-MS 등의 측정결과로부터 쌀 CRM 소재의 원소별 평균값 및 표준편차를 검정값으로 하여 Table 10에

Table 10. Certified and reference values for KRISS rice flour certified reference materials

Elements	Certified and Reference Values	
	CRM 0705-001 (B-series)	CRM 0705-002 (A-series)
Wt%		
P ^c	(0.396)	(0.394)
K ^{b,c,d}	0.291±0.012	0.295±0.010
Mg ^{a,c,d}	0.150±0.011	0.149±0.015
µg/g		
As ^{d,f}	0.30±0.01	2.02±0.13
Ca ^{a,c,d}	151±11	153±16
Cd ^{a,e}	0.031±0.002	1.32±0.24
Cr ^{d,e}	0.16±0.03	1.12±0.05
Cu ^{a,e}	3.22±0.09	4.59±0.74
Fe ^{d,c,e}	20.1±0.5	19.9±0.7
Mn ^{a,c,d}	37.0±0.7	37.1±1.1
Mo ^d	*(1.39)	(1.12)
Na ^{c,d}	24.2±1.6	24.7±0.8
Zn ^{a,c,d}	22.9±0.7	22.6±1.3
Pb ^{a,e}	(0.027)	(1.18)
Se ^f	(0.06)	-
Hg ^f	(0.005)	(0.76)

*Values in parentheses are not certified and are given for information only.

Analytical techniques used; ^aatomic absorption spectrometry; ^bflame emission spectrometry; ^cinductively coupled plasma emission spectrometry; ^dneutron activation analysis; ^eisotope dilution mass spectrometry, inductively coupled plasma; ^fvapor generation analysis, inductively coupled plasma mass spectrometry.

나타내었다. 여기에서 평균값은 표시치의 하나 아랫 자리에서 반올림하고 표준편차는 외부표준편차(S_{ext})로서 coverage factor 2를 적용하여 나타내었다. 이 Table에서()내의 값들은 한가지 방법에 의해서만 측정되었거나 둘 또는 그 이상의 방법을 사용하였더라도 분석상문제가 있다고 판단되는 값들로서 참고값으로만 제공되는 값들이다.

4. 결 론

이상과 같이 우리의 주식인 쌀 중의 중금속 오염 측정 및 필수 영양원소 분석에 필요한 쌀 인증기준물 2종을 제조하고 여러방법을 이용하여 각 원소별 분석을 실시하여 검정값을 확정하였다. 검정값을 확정하는데 측정결과가 다소 부족한 점도 없지 않으나 이에 대해서는 앞으로 더 확인분석을 통해 계속 보완해 갈 계획으로 있다. 또한 검정값을 확정짓기에 측정결과가 다소 부족한 원소에 대해서는 참고값으로 제공한다. 쌀분말표준물질은 쌀시료뿐만아니라 식품이나 생물 환경시료중의 금속원소 분석의 정확도 향상에도 활용될 수 있을 것이다. 또한 정상치 시료(KRISS CRM 0705-001)와 함께 고농도 오염시료(KRISS CRM 07-05-002)도 함께 개발함으로써 실제 시료 분석에 있어서의 교정 및 정확도 비교에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. K. Morishita, K. Kitakishi and I. Yamane(Eds),

- "Heavy Metal Pollution in Soils of Japan", Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 107-538 (1981).
2. W. Penninckx, J. S. Verbeke, P. Vankeerberghen, and L. Massart, *Anal. Chem.* **68**, 481 (1996).
 3. National Bureau of Standards, "Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1568a", Washinton, DC (1988).
 4. National Institute for Environmental Studies of Japan Environment Agency, "Certificate of Analysis, Certified Reference Material No. 10", Tsukuba (1989).
 5. K. Okamoto and K. Fuwa, *Anal. Chem.*, **56**, 1758 (1984).
 6. G. Erdtman, "Neutron Activation Tables", Vol. 6, New York (1976).
 7. IAEA, "Handbook on Nuclear Activation Analysis Data", IAEA Techn. Rept. No. 173 (1987).
 8. J. C. Woo, M. S. Han and K. W. Lee, *Anal. Sci. & Tech.*, **3**, 15 (1990).
 9. C. J. Park and B. S. Chung, *Anal. Sci. & Tech.*, **8**, 427 (1995).
 10. National Bureau of Standards, "Certificate of Analysis, Standard Reference Material 991", Washinton, DC (1976).
 11. Oak Ridge National Lab., "Certificate of Analysis for Isotopic Solution Standard (^{82}Se , ^{199}Hg)", Tennessee (1990).
 12. C. J. Park and J. K. Suh, *J. of Anal. At. Spectrom.*, **12**, 573 (1997).
 13. K. E. Jarvis, A. L. Gray and R. S. Houk, "Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", Blakie, Glasgow, 341 (1992).