

## 유도결합 플라즈마 질량 분석법 (ICP-MS)을 이용한 음용수 중의 전체 비소의 정량

임유리 · 박경수 · 윤양희 · 김선태\* · 정진호\*  
한국과학기술연구원 특성분석센터  
\*서울대학교 약학대학 약학과  
(2000. 3. 10 접수)

### Determination of Total Arsenic in Drinking Water by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

Yoo-Ree Lim, Kyung-Su Park, Yang-Hee Yoon, Sun-Tae Kim\* and Jin-Ho Chung\*  
Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea  
\*College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul, Korea  
(Received March 10, 2000)

**요 약:** 유도결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)을 이용하여 음용수 중의 전체비소를 정량하였다. 지하수 및 간이 상수도와 시판되는 먹는 물에 질산을 첨가하여 1%로 산성화한 후에 ICP-MS로 전체비소의 함량을 분석하였다. 그 결과 음용수 중의 전체 비소는 30 µg/L 이하로서 수질 기준치인 50 µg/L 이하의 값을 나타내었다.

**Abstract:** Total arsenic in drinking water such as spring, small water-supply system and mineral water was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. The contents of total arsenic were analyzed after acidification by nitric acid to become 1% in water samples. According to the results, total concentration of arsenic in drinking water was below 30 ppb.

**Key words:** ICP-MS, drinking water, total concentration of arsenic

#### 1. 서 론

비소는 인이나 질소와 같이 5족에 속하며 금속이나 비금속의 어느 상태도 아닌 반금속(metalloid) 원소이다. 순수한 비소는 회색의 무른 금속이지만, 실제로 환경 중에서는 산소, 염소, 황 등과 결합한 무기 비소 화합물 형태나 탄소, 수소 등과 안정한 공유결합을 한 유기 비소 화합물 형태로 존재한다.

비소 화합물 중 arsine gas ( $AsH_3$ , arsenous hydride)

는 가장 독성이 높으며, 대체로 3+가 비소 화합물이 5+가 화합물보다 독성이 크다. 무기 비소 화합물이 유기 비소 화합물보다 독성이 크고, 비소원소 자체는 상대적으로 독성이 작다. Arsine gas는 무색의 기체로서, 비소의 존재 하에서 수소가 생성될 때, 또는 금속 비소가 물과 반응할 때 우연적으로 생성된다. 주로 반도체를 생산하는 작업장에서 사고로 인하여 흡입되는데, 여러 가지 비소 화합물 중 가장 강하고 신속한 독성을 나타낸다. 또한 arsine의 alkyl 유도체에는 상온에서 휘발성이 있는 것이 많고 강한 독성을 갖는다. 대기 중에 방출된 arsine류는 공기 중에서 산화되어 5+가의 산소산염으로 되고 빗물에 용해되어 다시 지상

\* Corresponding author  
Phone : +82-(0)2-958-5952 Fax : +82-(0)2-958-5969  
E-mail : kst0779@kist.re.kr

에 떨어진다.<sup>1</sup>

인체의 주요 노출 원천인 공기나 물 중에는 주로 무기 비소 화합물이 존재한다. 공기 중에는 3+가 비소 화합물이 주된 형태이며, 물 중에는 5+가 비소 화합물이 주로 존재한다. 환경 중에서 이들의 valency 형태는 서로 유동적인데, 주로 산도에 큰 영향을 받는다. pH가 높은 상태에서는 3+가 비소가 쉽게 산화되어 5+가 비소의 형태로 주로 분포하며 산성의 pH에서는 반대로 3+가 비소가 주된 형태이다.<sup>1</sup>

수질 환경 보전과 관련하여 독성이 강한 비소는 엄격한 기준치를 정해 놓고 있고 여기에 대응하는 미량 분석 기술은 중요하다. 비소는 모든 환경에서 자연적으로 존재하며 황 및 많은 금속과 화합물 형태로 존재한다. 우리나라 비소의 수질 기준치는 50 µg/L 이하로서 이 농도에서는 건강에 유해하다는 증거는 없지만 흡수된 비소량은 이 농도의 물을 마셨던 사람의 머리카락에서 검출될 수 있다고 발표된 바 있다.<sup>2</sup> 그러나 대부분의 급수에서 비소가 존재하는 경우라 해도 10 µg/L 이하의 아주 낮은 농도로 존재하여 검출되지 않은 경우도 많다.

물시료에 대하여는 통상 그대로 또는 여과하여 일부를 분석한다.<sup>3</sup> 시료 채취로부터 분석까지의 사이에 산화 환원 상태의 변화에 수반하여 비소 화합물의 화학 형태 변화와 산화 환원 상태 변화 등으로 생성된 침전에 의한 화학 형태의 흡착 제거, 생물 활동에 의한 화학 형태 변화, 휘산 등을 일으킨다. 산을 가하여 생물 활동을 억제하기도 하고, 동결 보존하는 등의 방법이 있지만 특히 지하수의 경우 지상에 퍼올려 상태가 변할 우려가 큰 경우 등에는 채취 후 꼭 막아 저온하에서 운송, 보관하고 가능한한 빨리 분석하는 것이 좋다.

극미량의 비소가 들어있는 물 시료에 대하여 신속하고 직접적으로 분석할 수 있는 가장 대표적인 방법으로 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP-MS)<sup>4,5</sup>이 널리 사용되고 있다. 이를 이용하여 물시료를 직접 분석하였을 때 검출한계를 sub-ppb까지 낮출 수 있는 장점을 가지고 있다.

이 외에도 sub-ppt까지 비소를 검출할 수 있는 분석법으로 GF-AAS<sup>6</sup>가 있고 수소화물 발생법을 AAS<sup>6,7</sup>와 ICP-MS<sup>8-11</sup>, ICP-AES<sup>12</sup> 등과 결합하여 검출한계를 보다 낮출 수 있는 분석법들이 있다.

본 연구에서는, 폐광산 지역의 광미 시료 중에는 전

체비소의 함량이 수천 ppm 이상<sup>13</sup> 존재하므로 이러한 높은 농도로 인하여 비나 눈에 의한 자연적 용출에 의한 음용수의 2차적인 오염의 가능성을 배제할 수 없다. 그래서 본 연구에서는 비소의 농도가 높을 것이라 예상되는 폐광산 지역에서 식수로 사용하고 있는 지하수 중의 비소 분석을 시도했으며, 다른 식수들과 비교하기 위해 다른 지역의 지하수와 간이 상수도 및 시판되는 생수 시료들을 채취해 ICP-MS로 전체비소를 분석하고 비교 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기

본 실험에 사용한 ICP-MS 기기는 Perkin Elmer사의 Sciex Elan 5000 모델이며 측정 조건은 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 시약 및 시료

비소 표준 용액은 Perkin Elmer사의 multi-element standard solution을 구입하여 연속적으로 희석시켜 조제하였다. 사용한 물은 1차 증류 후 Millipore Q 이온

Table 1. Instrumental parameters for ICP-MS

Descriptions	Conditions
R.F. power	1,000 W
Sampling depth	7 mm from load coil, on center
Coolant gas flow rate	15.0 L/min.
Auxiliary gas flow rate	0.85 L/min.
Nebulizer gas flow rate	0.92 L/min.
Sample uptake flow	1.0 mL/min.
Nebulizer	Cross-flow type
Torch	Demountable
Interface cones	Nickel
Mass analyzer	Quadrupole
Quadrupole chamber	5 × 10 <sup>-7</sup> torr
Quantitative mode	
Replicate time (ms)	300
Dwell time (ms)	100
Sweeps/reading	3
Reading/replicate	1
Number of replicates	5
Points/spectral peak	3
As/mass	75

교환수지를 통과시켜 정제한 고순도의 탈염수를, 질산은 동우 반도체의 electronic grade 제품을 사용하였다.

시료는 광양, 나주, 진곡, 다덕, 일월의 폐광산 지역과 진안, 청평, 화성, 서울의 폐광산 지역 이외의 기타지역의 식수로서 사용되고 있는 지하수 또는 간이 상수도수와 국내에서 유통되고 있는 먹는 물(이하 음용수)로서 질산을 첨가하여 농도가 약 1%가 되게 산성화한 후 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

플라즈마 내에서 물 및 바탕용액에 의해 형성된 다원자 화학종은 분석 대상원소에 모두 질량겹침 방해 영향을 준다. Table 2에서 보는 바와 같이 여러 가지 동위원소로서 존재한다. 따라서 비록 동위원소들의 상대분포는 차이가 있지만 그 중 물 및 시약 바탕스펙트럼과 겹치지 않는 적당한 동위원소의 질량을 선택하여 이온세기를 측정하면 이들에 의한 스펙트럼 방해 영향을 피할 수 있다. 그러나 As는 단지 한가지 동위원소 즉, <sup>75</sup>As로서만 존재하므로 만약 물 시료 중에 Cl이 존재하거나 전처리시 HCl을 사용한다면 질량겹침의 방해 영향으로 인하여 정확한 분석이 곤란하다. 그러나 본 연구에서는 HCl의 이러한 방해영향을 고려하여 HNO<sub>3</sub>를 이용하여 산성화한 후 음용수 중의 전체 비소를 정량하였다. HNO<sub>3</sub>의 경우는 물의 바탕용액과 거의 비슷한 스펙트럼을 나타냄으로써 질량겹

침에 의한 스펙트럼 방해를 비교적 덜 받기 때문에 ICP-MS를 이용하여 분석할 때 가장 적합한 산이라고 알려져 있다.

폐광산 지역 인근에서 지하수나 간이상수도수를 식수로 하는 광양, 나주, 진곡, 다덕, 일월의 폐광산 지역의 음용수를 분석하기에 앞서 폐광산 광미 시료 중의 전체 비소의 함량을 분석한 결과 수천 ppm 이상의 농도를 나타내었고 광미 시료의 pH를 측정된 결과 대부분이 5 이하의 낮은 pH 분포를 보여주었다. 이러한 낮은 pH 분포로 인하여 비나 눈에 의한 폐광산 광미 시료에서 비소의 자연적 용출에 의한 음용수의 오염 가능성을 알아보기 위하여 각각의 음용수 시료를 질산으로 산성화한 후 ICP-MS로 분석한 결과 Table 3과 같았다. 비소의 함량이 비교적 많다고 예상되는 폐광산 지역(Table 3에서 1-1-5-4)의 음용수를 분석한 결과 농도 분포가 <0.1-28.0 µg/L로서 음용수 기준치인 50 µg/L 이하의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 음용수 안에 비소의 양이 극미량 함유되어 있음을 보여주고 있으며, 폐광산 지역 외(Table 3에서 6-1-9-3)에 비소 오염의 노출 정도가 작은 지역의 음용수를 분석한 결과 마찬가지로 비소의 농도는 <0.1-28.1 µg/L의 분포를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과로 볼 때 폐광산 지역과 이외 기타지역의 평균적인 비소의 농도는 각각 3.20 µg/L과 3.95 µg/L로서 음용수의 비소 오염 정도는 극히 작음을 알 수 있었고 심각하게 우려할 정도는 아니라고 생각되어진

Table 2. Spectral interferences by concomitant elements

Element	Atomic no.	Relative abundance	Polyatomic interferences			
Ge	70	20.52	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O	<sup>35</sup> Cl <sup>35</sup> Cl	<sup>38</sup> Ar <sup>32</sup> S	<sup>36</sup> Ar <sup>34</sup> S
Ge	72	27.43	<sup>40</sup> Ar <sup>32</sup> S	<sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>18</sup> O	
Ge	73	7.76	<sup>40</sup> Ar <sup>33</sup> S	<sup>36</sup> Ar <sup>37</sup> Cl	<sup>38</sup> Ar <sup>35</sup> Cl	
Ge	74	36.54	<sup>37</sup> Cl <sup>37</sup> Cl	<sup>40</sup> Ar <sup>34</sup> S		
Ge	76	7.76	<sup>36</sup> Ar <sup>40</sup> Ar	<sup>40</sup> Ar <sup>36</sup> S		
As	75	100	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl	<sup>38</sup> Ar <sup>37</sup> Cl		
Se	74	0.96	<sup>37</sup> Cl <sup>37</sup> Cl	<sup>40</sup> Ar <sup>34</sup> S		
Se	76	9.12	<sup>36</sup> Ar <sup>40</sup> Ar	<sup>40</sup> Ar <sup>36</sup> S		
Se	77	7.5	<sup>40</sup> Ar <sup>37</sup> Cl	<sup>40</sup> Ar <sup>36</sup> Ar <sup>1</sup> H	<sup>36</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>1</sup> H	
Se	78	23.61	<sup>38</sup> Ar <sup>40</sup> Ar	<sup>36</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>1</sup> H		
Se	80	49.96	<sup>40</sup> Ar <sup>40</sup> Ar	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O	<sup>38</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>1</sup> H	
Se	82	8.84	<sup>40</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>1</sup> H	<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O	<sup>33</sup> S <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H	
			<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H		

Table 3. Analytical result of total arsenic in spring and a small water-supply system water

Sample No.	Found total As ( $\mu\text{g/L}$ )	Sampling area	Sample No.	Found total As ( $\mu\text{g/L}$ )	Sampling area
1-1	0.55	Kwangyang*	4-1	3.65	Daduk*
1-2	16.7	"	4-2	0.38	"
1-3	2.79	"	4-3	1.84	"
1-4	0.45	"	4-4	4.43	"
1-5	0.46	"	4-5	1.36	"
1-6	8.85	"	5-1	0.32	Ilwol*
1-7	1.04	"	5-2	0.72	"
2-1	0.43	Naju*	5-3	0.27	"
2-2	0.24	"	5-4	2.48	"
2-3	0.51	"	Avr.	3.20	
2-4	0.24	"	6-1	0.20	Jinan
2-5	0.39	"	6-2	0.13	"
2-6	0.46	"	7-1	28.1	Chungpyung
2-7	<0.1	"	7-2	4.63	"
3-1	0.21	Jingok*	8-1	0.22	Hwasung
3-2	2.83	"	8-2	0.30	"
3-3	7.42	"	8-3	0.34	"
3-4	0.37	"	9-1	<0.1	Seoul
3-5	27.5	"	9-2	<0.1	"
3-6	1.48	"	9-3	5.54	"
3-7	7.53	"	Avr.	3.95	

\* : abandoned mine area

다.

수도수 원수의 오염 정도가 커짐에 따라 현대인들은 수도수보다는 시판되는 먹는 샘물을 선호하게 되었고 이에 따른 시판 음용수의 수질도 중요하게 되었다. 그러나 시판되는 먹는 샘물들은 수도수와 같이 정수처리를 하지 않으므로 각 중 미네랄이 존재할 뿐만 아니라 비소 및 이 외의 다른 중금속 오염 가능성을 배제할 수 없다. 이에 따라 우리나라에서 시판중인 먹는 샘물 12종과 수입 시판하고 있는 외국산 먹는 샘물 7종에 대하여 비소의 함량을 분석한 결과 Table 4에서 보여지는 바와 같이 우리나라에서 시판되는 먹는 샘물 중에는 K-6 제품에서 비소의 함량이 14.8  $\mu\text{g/L}$ 로서 타회사 제품에 비해 약간 높은 수치를 나타내었으며, 외국산 시판 먹는 샘물 중에는 20.7  $\mu\text{g/L}$ 의 비교적 높은 비소 함량을 갖는 F-3 제품을 제외하고는 모두 수 ppb 이하의 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과로 볼 때 시판되는 먹는 샘물 역시 비소의 함유량은 극히 낮음을 알 수 있었다.

Table 4. Analytical result of total arsenic in mineral water

Sample No.	Found total As ( $\mu\text{g/L}$ )	Sample No.	Found total As ( $\mu\text{g/L}$ )
K-1	4.43	K-11	1.81
K-2	0.46	K-12	0.25
K-3	0.27	F-1	0.93
K-4	4.72	F-2	0.74
K-5	6.04	F-3	20.7
K-6	14.8	F-4	1.35
K-7	0.51	F-1	<0.1
K-8	2.51	F-2	0.30
K-9	5.68	F-3	0.14
K-10	4.65	Avr.	3.70

\* K : Korea, F : Foreign

ICP-MS에 의한 비소 분석의 정확도와 정밀도를 측정하기 위하여 비소가 함유되어 있지 않은 시료에 일정량의 비소를 첨가하여 이미 조사된 최적 기기 및

Table 5. Recovery of the As in water

Element	Added amount (µg/L, ppb)	Found amount (µg/L, ppb)	Recovery* (%)	Relative error (%)	C. V.** (%)
As	3.0	2.99	99.7	0.38	2.28

\* : Average value of ten runs.

\*\* : Coefficient of variation.

분석조건에서 ICP-MS로 10회 분석하여 회수율을 측정함으로써 Table 5와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 상대 오차가 0.35%, 변동계수가 2.28%로서 비교적 정확하고 재현성 있는 결과를 얻을 수 있었으며 99.7%의 높은 회수율을 얻을 수 있었다. 전처리 없이 직접 분석이 가능한 ICP-MS법은 전혀 손실없이 비소를 분석할 수 있으므로 가장 좋은 극미량의 비소 분석법<sup>3,4</sup>이라고 생각되어진다.

#### 4. 결 론

광양, 나주, 진곡, 다덕, 일월 등의 폐광산 지역에서 음용하고 있는 식수와 이 외 기타 지역의 지하수 및 간이 상수도 그리고 시판되는 먹는 샘물 중의 전체 비소 함량을 ICP-MS로 분석한 결과 일부의 음용수 중에는 비소가 극미량 함유되어 있음을 알 수 있었다. 폐광산 지역의 광미 시료 중의 전체 비소 농도가 수천 ppm 이상의 결과를 나타내었음에도 불구하고 폐광산 지역의 음용수를 분석한 결과 전체 비소의 함량은 수 ppb의 농도를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 비소의 토양 오염으로 인한 음용수의 2차적인 오염 가능성은 작을 것으로 보인다.

각각의 음용수를 분석한 결과 <0.1-28.0 µg/L의 분포를 갖지만 평균적으로 볼 때 폐광산 지역의 음용수는 3.20 µg/L, 폐광산 이외의 기타 지역은 3.95 µg/L, 그리고 시판되는 먹는 물 중에는 3.70 µg/L로서 수질 기준치인 50 µg/L를 훨씬 밑도는 수치를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1999년도 G-7 연구과제 결과의 일부이

며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. R. F. Skonieczny and H. Kiefer, "Part II, Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compound", Vol. 10, 205, Wiley Interscience, New York, U. S. A., 1978.
2. 박형신, "유도결합 플라즈마 분광법에 의한 머리카락 중의 비소의 정량에 관한 연구(경희대학교, 석사학위논문)" (1992).
3. Y. Shibata, 水環境學會誌, 20(7), 443 (1997).
4. X. P. Yan, R. Kerrich and M. J. Hendry, *Anal. Chem.*, 70(22), 4736 (1998).
5. A. G. Cox, C. W. Mcleod, M. Nishikawa and D. Wiederin, *Spec. Pub.-R. Soc. Chem.*, 202, 145 (1997).
6. L. Liang, S. Lazoff, C. Chan, M. Horvat and J. S. Woods, *Talanta*, 47(3), 569 (1998).
7. S. Nielsen and E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 343 (1-2), 5 (1997).
8. Y. L. Feng, H. Y. Chen, L. C. Tian and H. Narasaki, *Anal. Chim. Acta*, 375, 167 (1998).
9. E. H. Larsen, *Spectrochimica Acta Part B*, 53, 253 (1998).
10. M. Moldovan, M. M. Gómez, M. A. Palacios and C. Cámara, *Microchemical Journal*, 59, 89 (1998).
11. B. S. Sheppard, J. A. Caruso, D. T. Heitkemper and K. A. Wolnik, *Analyst*, 117, 971 (1992).
12. 신형선, 최만식, 김강진, *분석과학*, 12(4), 273 (1999).
13. 이효민, 윤은경, 최시내, 박송자, 황경엽, 조서용, 김선태, *토양환경*, 3(2), 13 (1998).