

# 한강수계에서의 주석(Sn) 분포 특성 및 ICP-MS를 이용한 분석방법 정립

검 사 총 괄	수 질 연구 부 장	오세종
검사책임자	수 질 분석 과 장	박 현
책임연구원	지방공업연구소	정관조
연 구 원	지방공업연구소	정의선
	지방환경연구소	홍주희

# 차 례

1. 서 론 .....	1
2. 실험방법 .....	2
2.1. 분석기기 .....	2
2.2. 시약 .....	3
2.3. 표준용액 조제 및 시료 전처리 .....	3
3. 결과 및 토론 .....	4
4. 결 론 .....	7
참고문헌 .....	8

## 표 차 례

**Table 1.** Conditions and parameters used for ICP-MS operation ..... 3

**Table 2.** Concentration of Ag in samples of water of Han River ..... 6

## 그림 차례

<b>Fig. 1.</b> Tin calibration curve .....	4
<b>Fig. 2.</b> Location of sampling points in the Han River .....	5

# 1. 서론

주석(tin, Sn)은 주로 식품산업에 사용되는 용기의 코팅제나 가정용 배관의 도금에 사용되며 점차 사용의 용도와 양이 증가하고 있다. 자연수 중에는 100  $\mu\text{g/L}$  이하의 낮은 농도로 존재하며, 폐수나 지하수 중의 주석 농도는 유입물질 중의 주석 농도와 지질조건에 따라 다르게 나타난다. 이와 같은 무기주석화합물은 독성이 낮은 것으로 알려져 있으며 위장에서 거의 흡수되지 않고 조직에 축적되지 않으며 주로 분변에 포함되어 배출된다. 따라서 음용수 중의 무기주석에 대한 지침값을 수치로 정할 필요는 없는 것으로 보고되고 있다.

그러나 환경조건의 산화·환원 전위, pH 및 산화·환원 화합물의 존재 등에 의해 물리·화학적인 독성이 다른 새로운 화학적 형태의 물질인 유기주석화합물질을 형성한다. 유기주석화합물은 내분비계장애물질로 분류된 물질 중의 하나로 독성이 매우 강한 물질로 알려져 있으며, 특히 유기주석화합물 중 Tributyltin(TBT)와 triphenyltin(TPhT)화합물은 ng/L 정도의 낮은 농도에서도 다양한 생물체에 치사 또는 치사에 가까운 영향을 주는 것으로 보고되고 있다. 그러나 유기주석 종별 측정은 분석방법이 매우 어렵고 많은 분석시간을 요하므로 총 주석(total tin)을 분석함으로써 측정된 양에 따라 유기주석의 종별 측정 여부를 간접적으로 판단할 수 있으므로  $\mu\text{g/L}$  이하의 낮은 농도의 주석(Sn) 분석이 필요시 된다.

최근까지 주석 분석방법으로는 hydride generation atomic absorption spectrometry(HG-AAS)와 inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES)를 이용한 분석방법이 시도되어 왔다. 그러나 HG-AAS 분석방법은 긴 분석시간과 많은 분석시약을 요하며, ICP-AES 분석방법은 분석감도가 우수하지 못해  $\mu\text{g/L}$  이하의 낮은 농도의 주석과

많은 시료의 처리를 요하는 분석에는 적합하지 않다.

따라서 본 시험에서는 주석에 대해  $\mu\text{g/L}$  이하의 낮은 농도까지 정확하고 신속하게 정량할 수 있는 inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS)를 이용한 분석방법을 정립하고, 서울시 원·정수를 대상으로 주석의 분포·특성을 조사하여 주석의 농도에 따라 유기주석 종별 분석여부를 간접적으로 판단하고자 실시하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분석기기

ICP-MS 기기조건 설정 시 주석에 대해 10종의 동위원소(isotope) 중  $m/z$  119.9(abundance 32.58%)를 선택하였으며, 토치(torch) 위치 조절 knob을 사용하여 토치와 콘(cone) 사이를 최적화했다. 주석 분석에 사용한 아르곤(Ar) 기체의 유속은 nebulizer gas 1.0 L/min, auxiliary gas 1.25 L/min, plasma gas(Ar) 15 L/min을 사용하였으며, lens voltage는 9.75 V, RPq(reaction parameter Q)는 0.25 N/A를 사용하였다. 시료 도입장치로는 Meinhard<sup>®</sup> Type A Nebulizer와 Cyclonic Spray Chamber 사용하여 주석 분석의 최적조건을 설정하였다.

Table 1에 주석 분석을 위한 ICP-MS(PerkinElmer-SCIEX ELAN DRC II, Canada) 분석조건을 나타내었다.

**Table 1.** Conditions and parameters used for ICP-MS operation

Parameter	Setting/Type
Nebulizer	Meinhard <sup>®</sup> Type A Quartz
Spray Chamber	Quartz Cyclonic
Nebulizer Ar Gas Flow	1.0 L/min
Auxiliary Ar Gas Flow	1.25 L/min
Plasma Ar Gas Flow	15 L/min
Lens Voltage	9.75 V
ICP RF Power	1,150 W
Monitored Ion <i>m/z</i>	<sup>119,9</sup> Sn <sup>+</sup>
Dwell Time	100 ms
Integration Time	3,000 ms
RPq	0.25 N/A

## 2.2. 시약

분석에 사용된 모든 시약은 분석급 또는 그 이상을 사용하였으며 실험에 사용된 초자기구는 10 % 질산(HNO<sub>3</sub>, Aldrich, USA)에 하루 정도 담긴 후 탈이온수(Elga, UK)로 3회 헹구고 자연건조 후 사용하였다.

주석 표준원액은 Spex(Certiprep, USA)사 10 mg/L을 사용하였으며, 전처리용 질산(HNO<sub>3</sub>)과 염산(HCl)은 Eco Re.(UP-50, Korea)사 Class8을 사용하였다.

## 2.3. 표준용액 조제 및 시료 전처리

주석 용액 조제는 표준원액(10 mg/L)을 탈이온수에 단계별로 희석하여 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 및 2.0 µg/L 표준용액을 조제하였다. 표준용액은 분석시 마다 10 mg/L 표준원액으로부터 조제하여 사용하였다.

분석 시료는 서울시 취수원수 6점과 6개 정수장 정수 6점(05년 8월)

을 채취하여 분석하였다. 채취된 시료는 전처리용 100 mL Teflon 용기에 30 mL를 취하고 질산(55%) 0.9 mL와 염산(30%) 0.9 mL를 각각 가하여 밀폐시키고, microwave digester를 이용하여 180°C에서 시료 중의 탁질과 유기물질을 완전히 분해되어 무색, 깨끗한 용액이 될 때까지 처리하였다. 처리된 시료는 분석 전까지 4 °C에서 보관하였다.

### 3. 결과 및 토론

검정곡선 작성을 위해 주석 표준원액을 탈이온수에 단계별로 희석하여 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 및 2.0  $\mu\text{g/L}$  표준용액을 조제하였다. 조제된 표준용액을 이용하여 작성한 주석 검정곡선을 Fig. 1에 나타내었다.

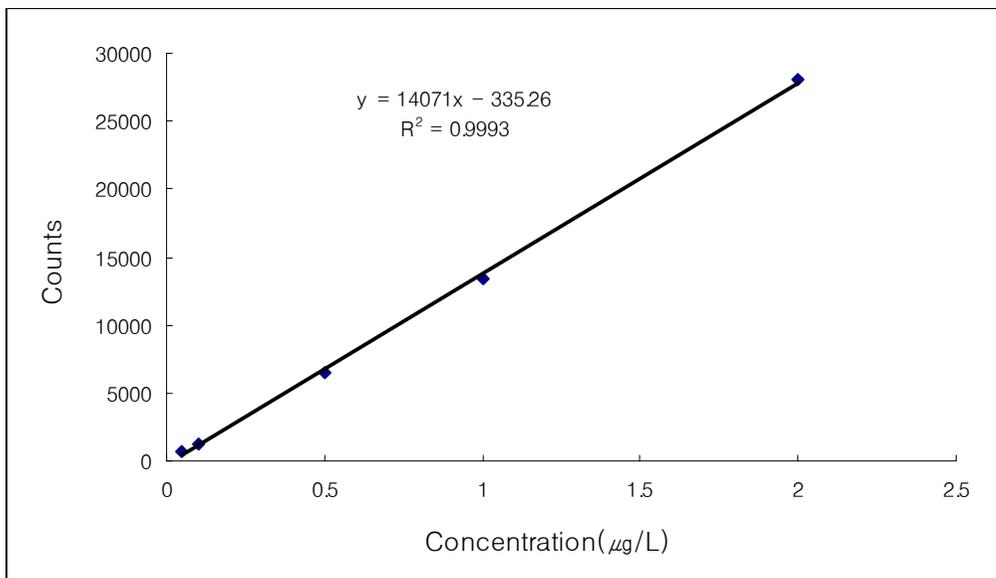


Fig. 1. Tin calibration curve.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 검정곡선은  $r^2=0.999$  이상의 우수한 직선성을 나타냈으며, 검출한계는  $0.050 \mu\text{g/L}$ 로 나타났다.

시료 분석은 서울시 취수원수 6점, 6개 정수장 정수 6점을 채취하여 위의 분석방법으로 분석하였다.

분석결과, 6개 취수장 원수는  $0.056\sim 0.072 \mu\text{g/L}$ 의 농도 범위로 나타났고, 6개 정수장 정수는 모두 검출한계  $0.050 \mu\text{g/L}$  이하로 불검출 되었다. Fig. 2에 시료 채취 지점을 나타냈으며, Table 2에 분석결과를 나타내었다.

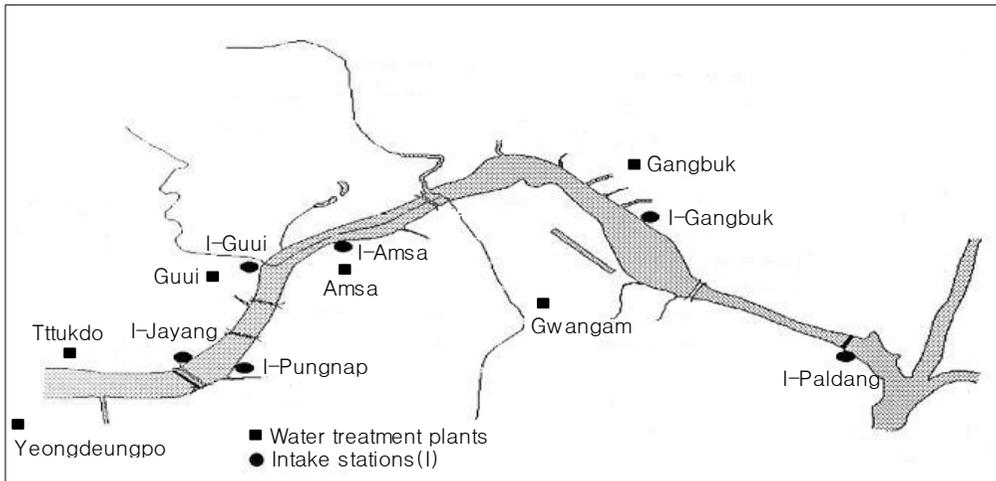


Fig. 2. Location of sampling points in the Han River.

**Table 2.** Concentration of Sn in samples of water of Han River

		Concentration $\mu\text{g/L}$
		#1
Water intakes	Paldang	0.056
	Gangbuk	0.072
	Amsa	0.065
	Guui	0.061
	Jayang	0.063
	Pungnap	0.058
Finished water	Gwangam	n.d.
	Gangbuk	n.d.
	Amsa	n.d.
	Guui	n.d.
	Ttukdo	n.d.
	Yeongdeungpo	n.d.

n.d.: not detected [Sn < 0.050  $\mu\text{g/L}$ ]

## 4. 결론

최근까지 주석 분석방법으로는 HG-AAS와 ICP-AES를 이용한 분석방법이 시도되어 왔다. 그러나 HG-AAS 분석방법은 긴 분석시간과 많은 분석시약을 요하며, ICP-AES 분석방법은 분석감도가 우수하지 못해  $\mu\text{g/L}$  이하의 낮은 농도의 주석과 많은 시료의 처리를 요하는 분석에는 적합하지 않다.

따라서 본 연구에서는 주석에 대해  $\mu\text{g/L}$  이하의 낮은 농도까지 정량할 수 있는 ICP-MS를 이용하여 주석 분석방법을 정립하고, 서울시 원·정수를 대상으로 주석에 대해 분포 및 특성을 조사하였다.

연구결과, ICP-MS를 이용한 주석의 검정곡선은  $r^2=0.999$  이상의 우수한 직선성을 나타냈으며, 검출한계는  $0.050 \mu\text{g/L}$ 로 나타났다. 또한 서울시 원·정수 12점을 채취하여 분석한 결과, 6개 취수장 원수는  $0.056\sim 0.072 \mu\text{g/L}$ 의 농도 범위로 나타났고, 6개 정수장 정수는 모두 검출한계  $0.050 \mu\text{g/L}$  이하로 불검출 되었다.

## 참고문헌

1. S. Nicklin, and M. W. Robson, *Applied Organometallic Chemistry*, **1988**, 2, 487-508.
2. E. A. Clark, R. M. Sterrit, and J. N. Lester, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 22, 600.
3. F. Pannier, A. Astruc, and M. Astruc, *Anal. Chem. Acta*, **1996**, 287, 17.
4. J. R. Ashny, S. Clark, and P. J. Craig, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1988**, 3, 735.
5. M. Ceulemans, and F. L. Adams, *Anal. Chem. Acta*, **1995**, 317, 161.