

흐름주입수소화물발생원자흡광분석법에 의한 치약중 미량의 비소정량

리춘길, 이성춘, 안명일

비소는 인체에 해를 주는 독성원소인것으로 하여 치약에서 그것의 함량을 정확히 결정하는것은 매우 중요한 문제로 나선다.

비소는 추출분리분광광도분석법, 유도결합플라즈마질량스펙트럼분석법, 흑연로원자흡광분석법 등 여러가지 방법으로 정량하고있으며[2, 4, 6, 7] 최근에는 수소화물발생원자흡광분석법으로 여러가지 대상시료에서 미량의 비소를 직접 정량하기 위한 많은 연구[3, 5]가 진행되고있다.

우리는 흐름주입수소화물발생원자흡광분석법으로 치약속에 들어있는 미량의 비소를 수 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 수준에서 직접 정량하는 분석방법을 확립하였다.

실 험 방 법

기구로는 원자흡광광도계(《PERKIN ELMER 5100PC》), 흐름주입분석체계(《PERKIN ELMER FIAS-400》), 자동시료주입기(《PERKIN ELMER AS-90》), 비소무전극방전등(《PERKIN ELMER》), 전자분석천평(《AEG-120》)을, 시약으로는 1mg/mL 비소표준저장용액, NaBH_4 (96.5%), 아스코르빈산(분석순), KI(분석순), HCl (36.5%), HNO_3 (74%), H_2O_2 (30%), NaOH (분석순), 2차증류수를 리용하였다.

흐름주입수소화물발생원자흡광분석법(FI-HG-AAS)에 의한 비소의 분석체계와 시료주입과정, 카드미움수소화물발생조작단계는 선행연구[1]에서와 같다.

비소의 원자흡광측정조건은 표 1과 같다.

표 1. 비소의 원자흡광측정조건

파장/nm	193.7
실톨너비/nm	0.7
등전류/mA	450
측정시간/s	15
원자화온도/°C	900
측정형태	봉우리높이

실험결과 및 고찰

산도의 영향 수소화물발생제에서 산도는 수송용액으로 리용되는 HCl 의 농도에 의하여 결정되므로 HCl 의 농도를 0~8mol/L에서 변화시키면서 비소의 흡광도변화를 고찰한 결과는 그림 1과 같다. 이때 수소화물발생제 NaBH_4 의 농도가 0.3%, As(III), As(V)의 농도가 각각 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 인 조건에서 측정을 진행하였다.

그림 1에서 보는바와 같이 HCl 의 농도가 증가함에 따라 As(III)의 흡광도는 급격히 커지다가 1.0~8.0mol/L의 구간에서 일정한 값을 주었다. As(V)는 HCl 의 농도 0~1mol/L인 구간에서 거의 흡광도를 나타내지 않으며 2mol/L이상부터는 약간한 증가를 주었다. 이것은 비소의 함량을 정확히 결정하려면 반드시 As(V)를 As(III)로 환원시켜야 한다는 것을 보여준다. 그러므로 As(V)를 As(III)로 환원시킨 조건에서 수송용액의 산도를

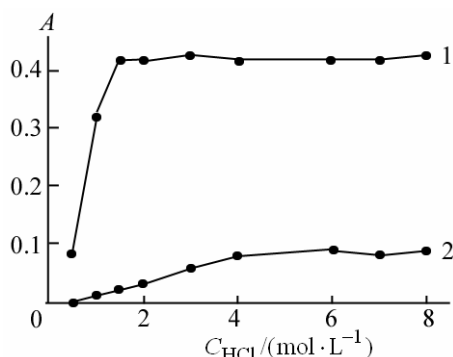


그림 1. 염산의 농도에 따르는 비소의 흡광도변화
1—As(Ⅲ), 2—As(V)

1.5mol/L로 보장하였다.

수소화물발생제의 영향 비소의 수소화물발생에 미치는 수소화물발생제 $NaBH_4$ 농도의 영향을 보기 위하여 As(Ⅲ), As(V)의 농도가 각각 $5\mu g/L$ 이고 수송용액인 HCl의 농도가 1.5mol/L인 조건에서 $NaBH_4$ 의 농도를 0~1.6%에서 변화시키면서 비소의 흡광도변화를 고찰하였다.(그림 2)

그림 2에서 보는바와 같이 비소의 흡광도는 $NaBH_4$ 의 농도가 증가함에 따라 커지다가 0.2~0.6%에서는 최대값을 가지며 0.6%이상부터는 점차 작아졌다. 따라서 $NaBH_4$ 의 농도를 0.3%로 보장하였다.

As(V)의 예비환원조건 비소를 수소화물발생법으로 정량하자면 As(V)를 As(Ⅲ)로 환원시켜야 하므로

KI와 아스코르빈산을 예비환원제로 선택하고 그것의 농도와 반응매질의 산도, 방치시간을 변화시키면서 As(V)의 흡광도변화를 고찰하였다. 실험에 의하면 반응용액에서 HCl의 농도 1.0~7.0mol/L, 방치시간 20~80min, KI의 농도 0.2~4.0%, 아스코르빈산의 농도 0.1~2.0%에서 As(V)의 흡광도가 최대값을 가지고 일정하였다. 따라서 As(V)의 예비환원조건은 반응용액에서 HCl의 농도 1.5mol/L, KI의 농도 1.0%, 아스코르빈산의 농도 0.5%, 방치시간 30min으로 정하였다.

흐름주입수소화물발생원자흡광분석조건 수송기체 (아르곤)의 류속을 40~80mL/min에서 변화시키면서 비소의 흡광도변화를 측정 한 결과 수송기체의 류속은 50~70mL/min에서 최대값을 가지었다. 이때 석영관에서 비소의 원자화온도는 900℃로 보장하였다.

공존성분의 영향 치약에 들어있는 공존성분들의 함량(Na^+ 3 000mg/L, K^+ 3 000mg/L, Ca 8 000mg/L, Mg^{2+} 500mg/L, Fe^{2+} 40mg/L, Zn^{2+} 30mg/L, Mn^{2+} 10mg/L, Cu^{2+} 2mg/L, Hg^{2+} 13 000mg/L, Cd^{2+} 1mg/L)을 고려하여 이 성분들이 비소의 정량에 주는 영향을 첨가법으로 고찰한 결과 비소의 회수율이 96~104%로서 거의 영향을 주지 않았다.

분석특성 확립한 비소정량방법에서 정량한계는 $0.068\mu g/L$, 검량선의 선형구간은 0.2~25 $\mu g/L$, 검출한계(3σ)는 $0.013\mu g/L$, 상대표준편차는 3.6%($n=11$, $C_{As}=1.5\mu g/L$)이다.

정량방법의 정확성검토 표준시료 GBW09101(머리칼)을 리용하여 확립한 분석방법의 정확성을 검토한 결과 측정값 (0.61 ± 0.05) $\mu g/g$ 과 리론값 (0.59 ± 0.07) $\mu g/g$ 사이 에 좋은 일치 를 주었다.

대상물분석 치약에서 비소를 정량하기 위하여 시료 0.5g을 0.1mg의 정확도로 저울질 하여 테플론시료분해통안에 넣고 $HNO_3-H_2O_2$ (4 : 1) 혼합시약 5mL를 첨가한 다음 뚜껑을 덮고 하루밤 놓아둔다. 이것을 안전막이 설치된 마이크로파시료분해장치에 넣고 뚜껑을 밀폐한 다음 80℃에서 3min, 120℃에서 5min, 160℃에서 4min동안 단계별로 분해한다. 분해가 끝나면 방온도까지 식히고 뚜껑을 연 다음 내용물을 100mL 비커에 옮기고 70~80℃의 수욕에서 거의 축축한 상태로 될 때까지 서서히 증발건고시킨다. 여기에 1.5mol/L

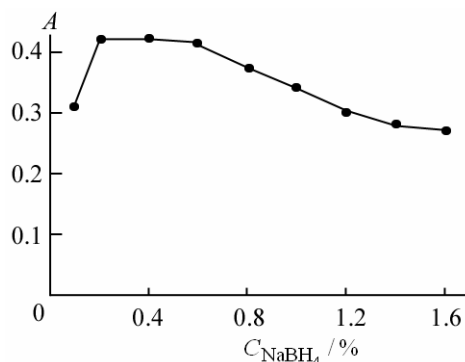


그림 2. $NaBH_4$ 농도에 따르는 비소의 흡광도변화

HCl 2~3mL 넣고 약간 가열한 다음 식히고 5% 아스코르빈산+10% KI혼합용액 1mL를 넣는다. 이 용액을 30min정도 놓아두었다가 10mL 눈금플라스크에 옮기고 1.5mol/L HCl로 비커를 잘 씻어 눈금까지 채운다. 다음 준비한 시료용액을 가지고 위의 실험조건에서 비소를 정량하였다.(표 2)

표 2. 여러가지 치약에서 비소의 함량($n=5$)

시료명	함량/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	표준편차/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	변동계수/%
치약1	0.37	0.016	4.32
치약2	0.21	0.010	4.76
치약3	0.14	0.008 1	5.78
치약4	0.26	0.012	4.61
치약5	0.19	0.010	5.26

맺 는 말

흐름주입수소화물발생원자흡광분석법으로 미량의 비소를 정량하기 위한 최적정량조건을 찾고 치약에서 비소를 정량하기 위한 분석방법을 확립하였다. 이 방법에서 검량선의 선형범위는 $0.2 \sim 25 \mu\text{g/L}$ 이며 정량한계는 $0.068 \mu\text{g/L}$, 상대표준편차는 3.6% ($C_{\text{As}} = 1.5 \mu\text{g/L}$, $n = 11$)이다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성 종합대학학보 화학, 65, 3, 96, 주체108(2019).
- [2] R. K. Dhar et al.; Anal. Chim. Acta, 526, 203, 2004.
- [3] W. Hong et al.; Spectrochim. Acta, B 66, 74, 2011.
- [4] S. Z. Chen et al.; Anal. Chim. Acta, 634, 192, 2009.
- [5] M. M. Samual et al.; Anal. Chim. Acta, 96, 46, 2010.
- [6] 邓东珍 等; 理化检验(化学), 46, 966, 2010.
- [7] 索卫国 等; 应用化学, 25, 208, 2008.

주체108(2019)년 10월 5일 원고접수

Determination of the Trace Arsenic in Toothpaste by Flow Injection Hydride Generation Atomic Adsorption Spectrometry

Ri Chun Gil, Ri Song Chun and An Myong Il

We found the optimum quantitative conditions to quantify the trace arsenic by flow injection hydride generation atomic adsorption spectrometry(FI-HG-AAS) and established the analytic method to quantify the arsenic in toothpaste. In this method, the linear range of calibration curve is from $0.2 \sim 25 \mu\text{g/L}$, the detection limit is $0.068 \mu\text{g/L}$ and the relative standard deviation is 3.6% . ($C_{\text{As}} = 1.5 \mu\text{g/L}$, $n = 11$)

Keywords: arsenic, toothpaste, FI-HG-AAS