

흑연로 원자흡수분광법에 의한 혈액중 카드뮴 정량분석

순천향대학교 자연과학대학 환경보건학과

박종안 · 오혜정 · 이증화

— Abstract —

A Comparative Analysis of Whole Blood Cadmium by Atomic Absorption Spectrophotometry with a Graphite Furnace

Jong An Park, Hye Jeong Oh, Jong Hwa Lee

*Department of Environmental Health, College of Natural Science,
Soonchunhyang University, Chung-Nam, Korea*

This study was performed to search a optimal analyzing method of cadmium in whole-blood. Cadmium was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry(GFAAS). We investigated the effect of ashing temperature on the absorbance of cadmium in a simple dilution(ten-fold) method with triton X-100 and matrix modifier methods treated with $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1 and 3%) and $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (0.001 and 0.005%) as matrix modifier. We also compared the reported reference values of standard blood with values resulted from optimal analyzing conditions of this study.

In case of a simple dilution method, when ashing temperature was set at 450℃, the absorbance of sample and background were 0.334 ± 0.012 and 1.382 ± 0.245 , respectively. Background level was higher than the value(0.8) that can be corrected by D_2 background correction method. As ashing temperature was risen to 500℃, the absorbance of sample and background were 0.178 ± 0.008 and 0.711 ± 0.223 respectively. The higher ashing temperature(450℃-650℃) was, the lower the absorbance of sample was.

In case of a matrix modifier method with $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1 and 3%), when ashing temperature was risen from 500℃ to 650℃, the absorbance of sample slightly changed. The absorbances of sample at 600℃ were 0.230 ± 0.017 and 0.137 ± 0.012 , respectively. These values were larger than that of simple dilution method. But the absorbance of background was higher than the level that can be corrected by D_2 method.

In case of a matrix modifier method with $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (0.001 and 0.005%), the absorbance of sample and background were higher than those of other methods and were stable and reproducible. When ashing temperature was over 550℃, the absorbance of sample was significantly decreased. In case of 0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, carbon residue remained in graphite tube affected the absorbance of sample and background.

From these results, We propose that in case of a simple dilution(ten-fold) method with triton X-100 ashing temperature must be maintained below 400℃. In order to diminish the absorbance of background, the alternative method is attenuation of injection volume or multiplication of dilution ratio. We recommend $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ than $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ as a matrix modifier. In case of a matrix modifier method with $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, ashing temperature might be maintained below 550℃.

Key Words : cadmium, GFAAS, matrix modifier, background, ashing temperature

서 론

카드뮴(Cadmium, Cd)의 녹는점 및 끓는점은 321℃, 765℃이고, 원자량 112.40, 비중 8.6(20℃에서)인 은백색의 연성 금속으로(Angerer 등, 1992), 우리나라와 OSHA의 혈중 카드뮴에 대한 허용농도(Biological Exposure Index, BEI)는 각각 $10\mu\text{g}/\text{l}$ (산업안전·보건법규, 1994), $5\mu\text{g}/\text{l}$ (Daher, 1995)이다.

비록 미량이지만 아연, 구리, 납등의 광석에 섞여 있는 카드뮴은 이들 금속, 특히 아연을 제련할 때 부산물로서 얻어지며 내식성(耐蝕性)이 강하기 때문에 니켈, 금, 은, 비스무스, 알루미늄과의 합금, 축전지의 전극, 염화 비닐의 안정제, 치과용 아말감, 형광등 제조, 반도체, 보석, 자동차 및 항공기 산업에 널리 이용된다. 이밖에도 각종 카드뮴 화합물은 살균제, 살충제, 중합촉매제, 안료, 색소, 유리, 사진 등에도 사용된다(조규상, 1991).

물에는 녹지 않으나 산성용액에서 용해되는 카드뮴은 공기중에서 가열하면 쉽게 증기로 되어 밝은 불꽃을 내며 타고, 산소와 결합하여 황갈색의 산화카드뮴(CdO) 흡을 생성한다. 금속 카드뮴을 가열하였을 때 기중농도는 157℃에서 이미 허용농도인 $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ (산업안전·보건법규, 1994)을 넘으며 융점부근에 이르면 허용농도의 약 5,000배에 이르게 된다(예방의학과 공중보건, 1989).

작업장에서는 분진이나 흙의 상태로 발산되어 인체에 영향을 주는 등 직업적으로 카드뮴에 폭로되는 일이 점차 증가하고 있는 반면(Zenz, 1988), 비직업적으로도 카드뮴 폭로로써 토양이나 수질오염과 같은 환경요인과 흡연($0.1 \sim 0.2\mu\text{g}/\text{개폐}$), 식품($0.1\mu\text{g}$ 미만)등을 통해서 폭로되기도 한다(이석기 등, 1995; 박가식, 1989).

카드뮴의 인체내 흡수는 호흡기를 통하여 흡입된 양의 약 50%정도가 흡수되며, 위장관을 통한 흡수는 10%미만이다. 체내에 들어온 카드뮴은 혈액을 통하여 장기로 운반되며 장기에서 6500 dalton 정도의 저분자량 단백질의 일종인 metallothionein과 결합하여 신장을 경유하면서 재흡수되어 신장에 Cd-metallothionein으로 축적되므로 신장 세노관 기능에 영향을 주는 것으로 알려져 있다(Elder, 1984). 일반적으로 혈액에 존재하는 카드뮴의 70% 이상이 적혈구에서 발견되고 뼈에 가장 많이 침착하며 생물학적 반감기가 10-30년이다(이석기 등, 1995).

체내의 축적 정도는 폭로 강도와, 폭로기간 및 신장기능에 의해 좌우된다. 배설경로는 주로 소화관을 거쳐 대변으로 배설되며, 일부는 담즙이나 위장관 분비물, 땀, 침, 그리고 모발 등으로 배설된다. 카드뮴의 독성효과는 체내 축적에 따라 호흡기 질환, 고혈압과 연관이 있으며, 또한 뼈, 신장 및 간에 손상을 주는 것으로 보고된 바 있다(연유용 등, 1992). 다수의 연구자들이 혈중 카드뮴을 측정함으로써 직업적으로 노출되는 경우, 체내 축적 여부를 판단하는 유용한 지표로 이용하고 있다(유광식 등, 1995).

일반적으로 항상성이 이루어졌을 때 혈액과 조직, 혹은 혈액과 요간에 금속농도가 일정한 비율로 존재한다는 가정하에 검사가 행해지고 있지만 반드시 정확한 것은 아니고 특히 임계 장기중 금속농도와 관계는 단순한 것이 아니다. 이 관계를 수립하려면 엄밀한 동물 실험에 의한 금속의 체내 이동 및 사람의 부검에 의한 조사와 각 시료중의 금속 농도 및 여러 가지의 임상적 또는 임상검사자료의 비교를 통하여 가능할 것이다. 그러나 아직 각종 금속의 측정 방법이 통일되어 있지 않고 각 연구소의 측정자료에 상당한 편차가 있는 상태이므로 이것의 통일화가 우선적으로 이루어져야 할 것이다(이영환 등, 1990).

카드뮴은 필수금속이 아니기 때문에 체내에 극미량 수준($0.5 \sim 10 \text{ ng/ml}$) (Subramanian 등, 1983)이 존재하여 그 농도를 분석하는데 많은 어려움이 뒤따르며(이광목, 1978), 혈중 카드뮴 측정은 카드뮴의 중독이 의심되는 환자의 진단과 산업현장 혹은 주위 환경으로부터 오염이 염려되는 사람들에 대하여 중요한 검진 항목중의 하나로서 많은 측정기관에서 수십 년 동안 다양한 분석방법(dithizone 비색법 등)으로 측정되어 왔다. 그러나 이들 방법은 다량의 시료가 필요하고, 검출한계 및 불충분한 회수율 등의 문제점이 발생되므로 요즘 국내의 대부분의 분석기관에서는 시료의 전처리 과정을 단순화시켜서 분석오차를 줄이는 방법으로, Zeeman 바탕보정법이나 D_2 바탕보정법을 이용한 흑연로 원자흡수분광법(GFAAS)으로 점차 전환되고 있는 실정이며 낮은 검출한계(카드뮴의 검출한계 $0.5 \mu\text{g/l}$) (Daher, 1995)를 가지고 있는 많은 시료를 분석할 경우 특히, 납이나 카드뮴의 인체폭로를 평가할 때 분석방법으로 추천되고 있다(F. Claeys-Thoreau, 1982).

흑연로 온도프로그램은 기본적으로는 건조, 회화, 원자화 3단계로 구별되어지며 이중 원자화 효율에 직접 영향을 주는 것은 회화온도라 할 수 있다. 카드뮴은 휘발성 원소로 흑연로 원자흡수분광법으로 분석할 때 회화온도를 지나치게 높이면 거의 전량이 손실될 우려가 있다. 또한 혈액 시료의 매트릭스는 주로 유기물과 알칼리, 알칼리토금속, 할로젠 화합물로 되어 있어서 회화시 연기가 발생하고 원자화 과정까지 이들 성분이 잔존해서 높은 바탕선이 나타나게 된다(Tsalsv 등, 1983).

이런 문제점을 해결하고자 카드뮴의 휘발을 최소화하면서 회화온도를 높여 방해성분을 효율적으로 제거시킬 수 있는 매트릭스 변형제를 사용하기도 한다(Pruszkawska 등, 1983). 주로 사용되는 매트릭스 변형제는 Pt, Pd, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 등을 사용하고 있다. 매트릭스 변형제 종류에 따라서는 회화를 일정온도 이하에서 실험해야 하므로 회화온도가 개선되지 않는 것도 있다(이석기 등, 1994). 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 다양한 온도프로그램(회화조건, 안정화, 최적화, 최대 가열비, 가스공급 등) 및 적절한 보정(매트릭스 일치, 표준용액 첨가, 피크넓이 보정)등이 필요하다(이석기 등, 1995).

흑연로를 이용한 혈중 카드뮴 분석시, 국내 특수건강진단기관에도 동일시료의 분석결과가 상당한 차이를 보이므로(유광식 등, 1995), 생체 시료의 분석을 위한 정도관리제도가 도입되어야 한다는 주장이 팽배하였다. 따라서 노동부는 1992년 4월 작업환경측정 정도관리에 관한 고시를 공포하여 제1회 정도관리를 1992년 5월에 실시한 이래로, 작업환경측정기관과 특수건강진단기관들에 대하여 정도관리를 실시하여 오고 있다(노동부, 고시 제92-9호, 제92-18호, 1992).

현재 우리나라의 특수건강진단기관들이 혈중 카드뮴 분석을 하였을 때 그 결과에 어느 정도 신뢰를 하여야 할지는 정도관리를 주관하여 온 기관에서 발표한 바가 없어 전혀 추정이 불가능하다. 따라서 분석기관 및 기관간의 측정오차를 줄이기 위하여 상호 비교분석 및 교환분석과 같은 방법이 요구되며(이석기 등, 1995), 보다 합리적인 혈중 카드뮴 분석방법에 대한 다양한 연구가 수행되어야 할 것이다.

본 연구는 우리나라의 특수건강진단기관들이 혈중 카드뮴 분석에 주로 사용하고 있는 D_2 바탕보정법에 의한 흑연로 원자흡수분광광도계를 사용하여 단순회석법, 매트릭스 변형제 첨가, 변형제의 농도 변화, 회화온도 변화 등 다양한 조건하에서 전혈중 카드뮴의 분석 결과를 토대로 보다 정확하고 재현성있는 분석방법을 제안하고자 시도하였다.

연구 방법

1. 연구 방법

혈중 중금속의 분석에 널리 사용되고 있는 흑연로 원자흡수분광광도계를 사용하여 혈중 카드뮴을 분석하였으며, 바탕보정은 D_2 법으로 하였다. 1% Triton X-100을 사용한 단순회석법, 매트릭스 변형제의 첨가, 변형제의 농도 변화 및 회화온도 변화 등 다양한 조건하에서 분석한 결과값을 비교하였으며, 분석방법의 정확성을 평가하기 위하여 표준혈액을 분석한 결과값과 보고된 기준값을 비교하였다.

카드뮴에 폭로된 근로자에서 채혈한 혈액(표준용액 첨가법에 의한 분석결과 약 $2.5 \mu\text{g/dl}$ in blood) 및 표준혈액(Seronorm™ Trace Elements Whole Blood Lot No. 203056, 205053)을 4°C 에서 냉장 보관하였으며, 분석 1시간 전에 혈액을 roll

mixer로 충분히 교반시킨 후 사용하였다.

1.1. 기기

분석에 사용한 기기는 기기 내부에 D₂ 바탕보정장치와 자동시료주입장치(ASC-6500, auto sampler)가 부착된 흑연로 원자흡수분광광도계(GFAAS)(Shimadzu, AA-6501S model)로 혈중 카드뮴을 표준용액 첨가(standard addition)법으로 분석하였다. 기기의 조건과 온도 프로그래밍은 표 1, 표 2와 같다.

1.2. 시약

본 실험에 사용된 시약은 NH₄H₂PO₄(merck), Pd(NO₃)₂(10g/l, modifier용-merck), triton X-100(sigma), HNO₃(65%, merck), Cd standard solution(1000 µg/ml-昭和, Japan)이며, 모두 특급시약을 사용하였다.

1.3. 용기

혈액은 항응고제인 Na-heparin이 들어있는 살균

Table 1. Instrument setting for the determination of cadmium in whole blood by GFAAS

Wavelength	228.8nm
Slit width	0.5nm
Replicates	3
Background correction	D ₂
Lamp current	8mA
Signal processing	peak height

Table 2. Graphite furnace program for determination of cadmium in whole blood

Step	Temp (°C)	Ramp/Step	Time (sec)	Gas (l/min)
Dry1	120	0	15	0.5
Dry2	250	0	10	1.0
Ash1	450~700	0	10	1.0
Ash2	450~700	0	7	1.0
Ash3	450~700	0	3	*0.0H
Atomize	1700	0	2	*0.0H
Clean	2300	0	2	1.5
Stabilization	0	0	20	1.0

*0.0H : High sensitivity

된 유리관(No.6480, Becton Dickinson)을 이용하여 채혈하였고, 표준용액 및 시약 조제에는 polyethylene 재질의 용량 플라스크(Japan) 50ml, 100ml를 사용하였으며, 사용된 모든 기구는 20% 질산에 24시간 담가 두고 초순수에 24시간 담근 후, 건조기에서 완전히 건조한 후 사용하였다.

1.4. 용액 조제

1) NH₄H₂PO₄ 변형제 조제

NH₄H₂PO₄ 각각 1.011g과 3.033g을 1% triton X-100 용액에 녹여 1%와 3% 용액을 조제한 다.

2) Pd(NO₃)₂ 변형제 조제

10000ppm Pd(NO₃)₂ 1ml를 1% triton X-100 용액에 녹여 1% Pd(NO₃)₂를 조제한 후, 1% Pd(NO₃)₂ 용액에서 각각 0.1ml, 0.5ml를 취해 0.001%, 0.005% 용액을 조제한다.

3) 1% Triton X-100 용액의 조제

Triton X-100 10ml를 1% HNO₃ 용액에 녹여 1% 용액을 조제한다.

4) 표준 용액 조제

Cd standard(昭和, Cd 1000ppm)용액을 희석하여 0.0, 1.0, 2.0, 4.0 µg/l 용액을 각각 조제한다.

2. 자료 분석

결과치는 SAS와 Excel(Microsoft社 Version 5.0)로 자료 처리했다. 이때 독립변수는 1% triton X-100, 1%와 3% NH₄H₂PO₄, 0.001%와 0.005% Pd(NO₃)₂ 및 온도 프로그램으로 하고 종속변수는 혈중 카드뮴의 흡광치로 한다.

Table 3. Sample preparation by standard addition method

Std (µg/l)	Stock 50µg/l (µl)	혈액 (µl)	1% Triton X-100 (µl)	Total volume (µl)
0.0	0	100	900	1000
1.0	20	100	880	1000
2.0	40	100	860	1000
4.0	80	100	820	1000

* injection volume 5 µl

실험 성적

1. 회화온도 변화가 흡광도에 미치는 영향

1% Triton X-100으로 10배 단순회석한 시료의 분석시, 회화온도 변화에 따른 흡광치의 변화를 그림 1에 나타냈다. 시료 주입량을 10 μ 로 할 때는 바탕흡광치가 D₂ 바탕보정장치의 한계값인 0.8의 범위를 넘을 뿐만 아니라 흡광치가 불안정하여 시료주입량을 5 μ 씩 가해 실험하였다. 그러나 혈액을 단지 triton X-100으로 회석하여 분석하는 방법은 바탕흡광치가 비교적 높고 시료 흡광치의 재현성이 떨어져 정확한 결과 산출에 어려움을 겪었다.

일정한 원자화온도(1700 $^{\circ}$ C)에서 매트릭스 변형제를 사용하지 않은 단순회석법의 경우에 회화온도 450 $^{\circ}$ C에서 시료 흡광치는 0.334 ± 0.012 였으며, 바탕흡광치는 1.382 ± 0.245 였다. 바탕흡광치가 D₂바

탕보정장치의 한계값인 0.8의 범위를 넘었기 때문에 회화온도를 500 $^{\circ}$ C로 올려 분석한 결과 시료의 흡광치가 0.178 ± 0.008 로 450 $^{\circ}$ C의 경우보다 약 50%가 감소하였다. 단순회석법의 경우에는 회화온도 500 $^{\circ}$ C에서 시료중의 카드뮴이 휘발에 의해 손실됨을 알 수 있었으며, 회화온도 450 $^{\circ}$ C에서도 휘발에 의한 시료의 손실이 의심되었다.

표 4는 시료의 흡광치가 회화온도가 증가(450 $^{\circ}$ C-650 $^{\circ}$ C)할수록 점차 현저히 감소하는 것을 보여주고 있다.

1% Triton X-100으로 10배 단순회석한 시료의 분석시 초래되는, 휘발에 의한 시료의 손실문제를 해결하기 위해 매트릭스 변형제를 사용하여 카드뮴을 열적으로 안정시키고 회화온도를 높혀 혈액중 유기성분을 충분히 제거하여 방해성분들이 원자화 과정에서 방출되는 분자 흡수띠 및 자외선의 영향을 받아 바탕흡광치가 증가되는 것을 해결하려고 하였다. 본 실험에서는 매트릭스 변형제로 각각

Triton X-100

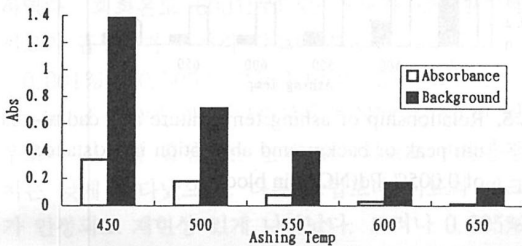


Fig. 1. Relationship of ashing temperature and cadmium peak or background absorption in existence of 1% triton X-100 in blood

Table 4. Effect of ashing temperature on the absorbance of cadmium in simple dilution method with 1% triton X-100

Ashing Temp (°C)	N	Absorbance mean \pm SD	Background mean \pm SD
450	44	0.334 ± 0.012	1.382 ± 0.245
500	25	0.178 ± 0.008 **	0.711 ± 0.223 **
550	20	0.076 ± 0.006 **	0.390 ± 0.188 **
600	16	0.030 ± 0.005 **	0.167 ± 0.055 **
650	7	0.014 ± 0.010 **	0.127 ± 0.077 **

N : Numbers of Experiment

** : $p < 0.01$ (between one group and just prior group)

1% NH₄H₂PO₄

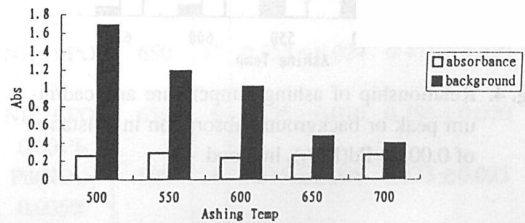


Fig. 2. Relationship of ashing temperature and cadmium peak or background abs in existence of 1% NH₄H₂PO₄ in blood

3% NH₄H₂PO₄

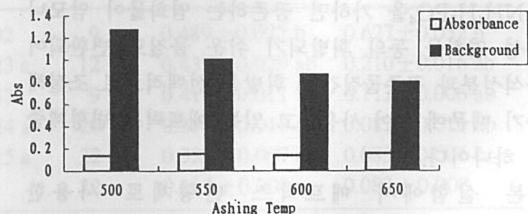


Fig. 3. Relationship of ashing temperature and cadmium peak or background absorption in existence of 3% NH₄H₂PO₄ in blood

Table 5. Effect of ashing temperature on the absorbance of cadmium in matrix modifier method with 1% and 3% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Ashing Temp ($^{\circ}\text{C}$)	1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$			3% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$		
	N	Absorbance	Background	N	Absorbance	Background
500	24	0.253 ± 0.021	1.684 ± 0.207	6	0.135 ± 0.011 b	1.270 ± 0.190 b
550	19	0.285 ± 0.023 a	1.187 ± 0.416 a	15	0.152 ± 0.016 ab	1.000 ± 0.092 ab
600	24	0.230 ± 0.017 a	1.013 ± 0.271 a	22	0.137 ± 0.012 ab	0.864 ± 0.061 ab
650	17	0.255 ± 0.024 a	0.473 ± 0.029 a	9	0.155 ± 0.010 ab	0.796 ± 0.020 ab
700	11	0.262 ± 0.015 a	0.393 ± 0.039 a	--	--	--

N : Numbers of Experiment

a : $p < 0.01$ (between one group and just prior group)

b : $p < 0.01$ (between 1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ group and 3% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ group at same temperature)

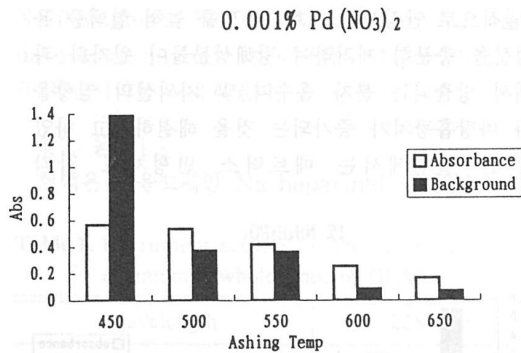


Fig. 4. Relationship of ashing temperature and cadmium peak or background absorption in existence of 0.001% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ in blood

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 를 사용하였으며 매트릭스에 의한 방해성분을 줄이기 위하여 회화온도를 높여 분석하였다.

2. 매트릭스 변형제로 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 을 사용시 회화온도의 변화가 흡광도에 미치는 영향

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 을 가하면 공존하는 염화물이 암모니아성 염화물 등의 휘발되기 쉬운 물질로 변환되어 분석성분과 공존물질간의 휘발을 선택적으로 조절해 주기 때문에 많이 사용하고 있는 매트릭스 변형제 중의 하나이다.

본 실험에서 매트릭스 변형제로 사용한 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 농도는 1%와 3%였으며, 분석결과를 그림 2와 3 및 표 5에 나타냈다. 시료의 흡광치는 회화온도 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 650 $^{\circ}\text{C}$ 까지 증가시킬 때 유의하

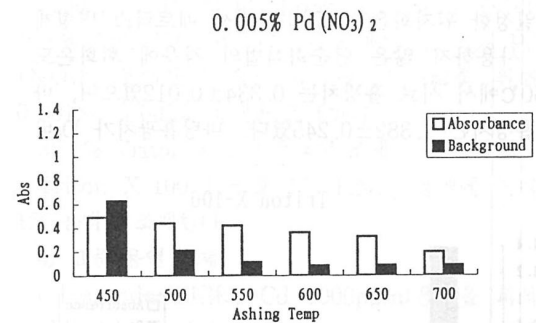


Fig. 5. Relationship of ashing temperature and cadmium peak or background absorption in existence of 0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ in blood

게 변화하였으나 회화온도에 따른 일률성은 없었다. 1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 경우 3% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 보다 시료의 흡광치가 현저히 높았다. 바탕흡광치는 회화온도가 증가할수록 감소하였으나, 600 $^{\circ}\text{C}$ 까지 D_2 바탕보정 장치의 한계값인 0.8의 범위를 넘었다.

매트릭스 변형제로 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 사용할 경우 기저선(baseline)이 불안정하였으며, 종종 시료의 피크가 기저선 이하로 처지는 현상이 관찰되었다. 분석중에 튜브내에 회화된 탄소찌꺼기가 많이 잔류하였으며 3% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 경우엔 이 현상이 더욱 심화되었다.

3. 매트릭스 변형제로 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 를 사용시 회화온도의 변화가 흡광도에 미치는 영향

매트릭스 변형제로 Pd 를 사용하면 분석성분과 Pd 간에 결합이 형성되어 상당히 높은 회화온도에서

도 Cd이 열적으로 안정됨으로써 회화온도와 원자화 온도를 보다 높일 수 있으므로 매트릭스 성분이 쉽게 제거되어 원자화시의 화학적 방해 및 바탕흡광치를 감소시킬 수 있다.

본 실험에서 사용한 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도는 0.001%와 0.005%였으며, 분석결과를 그림 4와 5 및 표 6에 나타냈다. 0.001%의 경우 회화온도 450℃에서 시료의 흡광치와 바탕흡광치는 각각 0.566 ± 0.025 와 1.384 ± 0.202 였다. 회화온도를 500℃로 증가시키면 시료의 흡광치는 0.535 ± 0.008 로 9%정도 감소하였으며, 바탕흡광치는 현저히 감소하였다. 회화온도 550℃부터는 온도가 증가할수록 시료의 흡광치가 현저히 감소하는 현상이 나타났다.

0.005%의 경우 회화온도 450℃에서 시료의 흡광치와 바탕흡광치는 각각 0.489 ± 0.022 와 0.627 ± 0.052 였으며, 0.001%와 비교하여 시료의 흡광치와 바탕흡광치가 유의하게 낮았다. 회화온도를 500℃로 증가시킬 경우 시료의 흡광치는 0.439 ± 0.029 로 10%정도 감소하였으며, 바탕흡광치는 현저히 감소하였다. 회화온도 600℃부터는 온도가 증가할수록 시료의 흡광치가 현저히 감소하였다.

0.001%와 0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 의 경우 모두 1% triton X-100에 의한 단순회석과 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 경우보다 시료의 흡광치는 높게 유지되었고 바탕흡광치는 낮게 나타났으며, 다른 방법보다 시료의 피크가 안정되고 재현성 있게 나타났다. 그러나 0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 의 경우 흑연로 및 튜브에 탄소찌꺼기가 많이 잔류되어 로 및 튜브를 자주 청소해야 하는 번

거로움이 있었다.

4. 각 분석방법별 최적 회화온도에서의 분석결과 비교

각 분석방법별 최적 회화온도에서의 분석결과를 그림 4와 표 7에 나타냈다. 1% Triton X-100으로 단순회석한 경우 회화온도 500℃에서 시료의 흡광치와 바탕흡광치는 각각 0.178 ± 0.008 과 0.711 ± 0.223 ; 1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 경우에 회화온도 650℃에서 0.255 ± 0.024 와 0.473 ± 0.029 ; 3% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 경우에 회화온도 650℃에서 0.155 ± 0.010 과 0.796 ± 0.020 ; 0.001% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 의 경우에 회화온도 500℃에서 0.535 ± 0.008 과 0.373 ± 0.023 ; 0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 의 경우에 회화온도

Table 7. Analytical results in optimum temperature

Method	Ashing Temp (℃)	N	Absorbance Mean \pm SD	Background Mean \pm SD
1% TritonX-100	500	25	0.178 ± 0.008	0.711 ± 0.223
1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	650	17	0.255 ± 0.024	0.473 ± 0.029
3% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	650	9	0.155 ± 0.010	0.796 ± 0.020
0.001% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	500	24	0.535 ± 0.008	0.373 ± 0.023
0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	500	12	0.439 ± 0.029	0.210 ± 0.016

Table 6. Effect of ashing temperature on the absorbance of cadmium in matrix modifier method with 0.001% and 0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

Ashing Temp (℃)	0.001% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$			0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$		
	N	Absorbance	Background	N	Absorbance	Background
450	2	0.566 ± 0.025	1.384 ± 0.202	9	0.489 ± 0.022 b	0.627 ± 0.052 b
500	24	0.535 ± 0.008 a	0.373 ± 0.023 a	12	0.439 ± 0.029 ab	0.210 ± 0.016 ab
550	17	0.419 ± 0.014 a	0.361 ± 0.253	9	0.419 ± 0.011 b	0.112 ± 0.006 ab
600	33	0.254 ± 0.017 a	0.084 ± 0.024 a	20	0.358 ± 0.013 ab	0.082 ± 0.011 ab
650	19	0.166 ± 0.007 a	0.068 ± 0.015 a	22	0.323 ± 0.007 ab	0.083 ± 0.006 b
700	--	--	--	22	0.195 ± 0.008 a	0.083 ± 0.008

N : Numbers of Experiment

a : $p < 0.01$ (between one group and just prior group)

b : $p < 0.01$ (between 0.001% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ group and 0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ group at same temperature)

Optimum Temperature

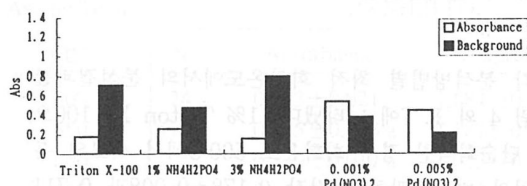


Fig. 6. Relationship of optimum ashing temperature and cadmium peak or background absorption in blood

500℃에서 0.439 ± 0.029 와 0.210 ± 0.016 이었다. 매트릭스 변형제로 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 를 사용한 경우에 다른 분석방법보다 시료의 흡광치는 높았으며, 바탕흡광치는 현저히 낮았다.

5. 표준혈액을 이용한 비교 검토

이상의 분석방법의 정확성을 평가하기 위하여 표준혈액 [노르웨이의 Nycomed Pharma사의 Seronorm™ (Trace Elements Whole Blood, Lot No. 203056 Level 2, 205053 Level 3)]을 각 분석방법의 최적 회화온도 조건 (1% Triton X-100, 500℃; 1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 650℃; 3% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 600℃; 0.001% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, 500℃; 0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, 650℃)에서 분석한 결과를 보고된 참고값과 비교하였다.

표준혈액의 분석결과를 그림 6과 표 8에 나타냈다. 1% Triton X-100으로 단순회석한 경우 분석값은

Analysis of standard blood

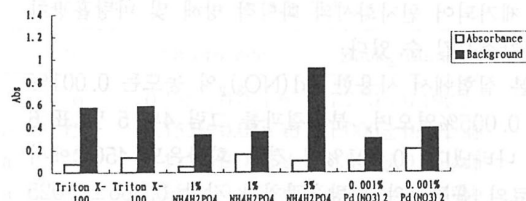


Fig. 7. Relationship of ashing temperature and cadmium peak or background absorption of standard samples

$6.21 \mu\text{g/l}$ 와 $12.32 \mu\text{g/l}$ 로 각각 참고값($6.5 \mu\text{g/l}$ 와 $12.4 \mu\text{g/l}$)의 95.5%와 99.4%; 1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 경우 분석값이 $4.19 \mu\text{g/l}$ 와 $11.90 \mu\text{g/l}$ 로 64.5 %와 96.0%; 3% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 경우 분석값은 6.53으로 100.4%; 0.001% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 의 경우 분석값이 $6.80 \mu\text{g/l}$ 와 $13.3 \mu\text{g/l}$ 로 각각 104.6%와 107.3%였다. 모든 분석결과가 참고값의 95.5% - 107.3%(CV 2.5이하)로 비교적 정확하였다.

고 찰

카드뮴은 비교적 휘발성 원소인 관계로 GFAAS를 이용한 분석시 회화온도를 일정 온도이상 높일 수 없기 때문에 시료에 함유된 유기성분의 제거가 불완전하여 원자화 단계까지도 이들 성분이 잔존하므로 넓고 높은 바탕선이 나타나게 된다. 이와 같은

Table 8. Analytical results of standard samples

Method	Ashing Tem (℃)	N	Experimental Results			Reference Value(B) ($\mu\text{g/l}$)	(A)/(B) × 100 (%)
			Abs Mean ± SD	Background Mean ± SD	Conc.(A) ($\mu\text{g/l}$)		
1% Triton X-100	500	22	0.077 ± 0.025	0.573 ± 0.310	6.21	6.5	95.5
		15	0.135 ± 0.010	0.583 ± 0.422	12.32	12.4	99.4
1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	650	16	0.053 ± 0.003	0.328 ± 0.013	4.19	6.5	64.5
		17	0.162 ± 0.004	0.352 ± 0.009	11.90	12.4	96.0
3% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	650	3	0.103 ± 0.007	0.915 ± 0.025	6.53	6.5	100.4
0.001% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	500	15	0.102 ± 0.003	0.294 ± 0.005	6.80	6.5	104.6
		12	0.205 ± 0.003	0.383 ± 0.009	13.30	12.4	107.0

※ N : Numbers of Experiment

분광학적인 방해의 경우는 기기 자체에 부착된 자동 바탕보정장치(D₂ Arc 또는 Zeeman background correction)나 피크높이 측정방법으로 대부분 보정시킬 수 있다(Fernandez, 1975). 여기서 피크높이 측정방법은 바탕선에서 보정되지 않은 작은 변화에도 큰 영향을 받지않기 때문에 주로 이용되고 있으며(Slavin, 1983) D₂ 바탕보정장치의 보정한계치는 0.8 Abs이다(Standard Method, 1992). 또한 화학적인 방해의 제거와 회화과정에서의 분석성분의 손실을 최소화시키기 위해 다음과 같은 두가지 특별한 방법이 사용되고 있다.

첫째는 다량의 방해물질로부터 분석성분만을 분리하는 경우(킬레이션-추출, 산분해에 의한 유기물질의 파괴)와 둘째로는 카드뮴의 휘발을 최소로 하면서 회화온도를 높혀 방해성분을 효율적으로 제거시킬 수 있는 매트릭스 변형제의 첨가법이 사용되고 있는데, 대다수의 분석자들은 후자의 방법을 선호한다(D'Haese 등, 1991).

Manning과 Slavin(1978)은 platform tube에 매트릭스 변형제로서 NH₄NO₃를, Subramanin 등(1981)은 pyrolytic coated tube에 매트릭스 변형제로 (NH₄)₂HPO₄를, Pruzkowaska 등(1983)은 platform tube에 NH₄H₂PO₄, Mg(NO₃)₂ 및 HNO₃의 혼합변형제를 사용하여 방해를 감소시킬 수 있다고 보고하였다.

매트릭스 변형제로서 Pt, Pd에 대해 관심이 증대되고 있는데, 1981년 Weibust등은 Ni, Cu이외에 15개 금속을 사용하여 텔루트를 분석하였는데, 이중에 Pt와 Pd가 가장 효과가 있다고 하였다. Micheal(1987)은 Pd를 사용함으로써 분석성분과 Pd간에 결합이 형성되어 상당히 높은 회화온도에서도 Pb가 열적으로 안정됨으로써 회화온도와 원자화온도를 보다 높일 수 있으므로 매트릭스 성분이 쉽게 제거되어 원자화시의 화학적 방해 및 바탕흡광도를 감소시킬 수 있다고 보고하였다. 지금까지 많은 연구에서 매트릭스 변형제로 주로 사용한 것은 Pd의 경우에 Pd(Cl)₂였다. 이 경우에 Cl이온이 할로젠 킬레이트를 형성해 간섭효과를 나타내므로 오히려 역효과를 일으킬 수 있기 때문에 본 실험에서는 NO₃기가 붙은 Pd(NO₃)₂를 사용하였다.

Pd와 함께 많이 사용되고 있는 매트릭스 변형제 NH₄H₂PO₄를 가하면 공존하는 염화물이 암모니아

성 염화물 등의 휘발되기 쉬운 물질로 변환됨으로써 분석성분과 공존물질간의 휘발을 선택적으로 조절해 준다(Girl 등, 1983). Hinderberger 등(1981)은 NH₄H₂PO₄를 변형제로 사용하여 카드뮴의 회화온도를 300℃에서 600℃까지 온도상승이 가능하다고 보고한 바 있다.

현재 우리나라에서는 산업안전보건법의 특수건강진단 검사항목인 혈중 카드뮴 분석에 대한 공정시험법이 명시되어 있지 않아 여러 분석기관에서 매우 다양한 방법으로 혈중 카드뮴을 분석하고 있다. 본 논문에서는 보다 합리적인 혈중 카드뮴 분석방법을 연구하기 위하여, 1% triton X-100을 사용한 단순 회석법, 매트릭스 변형제의 첨가, 변형제의 농도 변화 및 회화온도 변화등 다양한 조건하에서의 분석결과값을 비교하여 최적 분석조건을 검색하였다.

1% Triton X-100으로 10배 단순회석한 시료의 경우에는 회화온도 450℃에서 바탕흡광치가 1.382±0.245로 D2 바탕보정법의 한계값인 0.8을 초과하기 때문에 회화온도를 500℃로 높여 분석한 결과 시료의 흡광치가 약 50%정도 감소되므로 휘발에 의해 시료의 손실이 초래되는 것으로 관찰되었다. 따라서 단순회석법의 경우에는 회화온도를 400℃이하에서 분석하여야 하며 바탕흡광치를 낮게 하기 위해서는 시료의 주입량을 감소시키는 방법이나 시료의 회석배율을 높이는 방법이 선택되어야 할 것으로 생각된다.

매트릭스 변형제로 1%와 3% NH₄H₂PO₄를 사용하여 분석하였을 때 시료의 피크가 기저선이하로 치지는 현상이 나타나고 흡광치가 비교적 낮았으며, 바탕흡광치는 회화온도 600℃에서 각각 1.013±0.271과 0.864±0.061로 상당히 높은 값을 나타냈다. 또한 분석중에 튜브내에 회화된 탄소찌꺼기가 많이 잔류하였으며, 3% NH₄H₂-PO₄경우에 이 현상이 더욱 심화되었다. 따라서 혈중 카드뮴을 분석할 때 매트릭스 변형제로 NH₄H₂PO₄의 사용은 재고되어야 할 것이다.

0.001%와 0.005% Pd(NO₃)₂를 매트릭스 변형제로 사용하여 분석한 경우에는 비교적 시료의 흡광치가 높게 나타났으며 바탕흡광치는 낮게 유지되었다. 다른 방법보다 시료의 피크가 안정되고 재현성 있게 나타났기 때문에 혈중 카드뮴의 분석에 있어 Pd(NO₃)₂를 매트릭스 변형제로 사용하는 방법이 가

장 권장할 만하다. 그러나 0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 의 경우 흑연로에 탄소찌꺼기가 많이 잔류되어 흑연로 및 튜브를 자주 청소해야 하는 번거로움이 있었으며, 회화온도를 550℃이상으로 분석하였을 때는 흡광치가 현저히 감소되어 휘발에 의한 시료의 손실이 우려된다.

혈중 중금속을 흑연로 원자흡수분광법으로 분석할 때 수반되는 높은 바탕흡광값과 회화온도를 높임으로써 초래되는 휘발에 의한 시료의 손실을 방지하기 위해 선택되는 매트릭스 변형제 첨가방법은 graphite tube 수명을 단축시키고 단순회석의 경우보다 자주로를 청소해 주어야 하는 번거로움을 갖고 있으며, 변형제의 가격이 고가이기 때문에 고가의 실험을 해야하는 경제적인 문제가 있다(이석기 등, 1994). 본 실험에서도 단순회석의 경우에는 흑연로 및 튜브의 탄소찌꺼기를 제거하기 위한 조작(cleaning)을 자주 하지 않아도 되었으나 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 와 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 를 변형제로 사용한 경우(특히 0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$)에는 튜브에 남아 있는 탄소찌꺼기를 제거하기 위한 조작을 자주 해주어야 하였다. 따라서 매트릭스 변형제를 사용할 경우에는 흑연로 및 튜브에 잔존해 있는 탄소찌꺼기에 의해 흡광치가 올라갈 수 있으므로 세심한 주의가 요구된다.

카드뮴을 산업재료로 사용하고 있는 사업장 근로자들에게 있어 카드뮴에 대한 폭로 정도를 평가하는 지표로 이용되고 있는 혈중 카드뮴을 정확하고 재현성있게 정량하는 것은 근로자의 건강을 보호하는 측면에서 매우 중요하다고 할 수 있다. 보다 정확하고 재현성있는 전혈중 카드뮴 분석방법을 제안하고자 시행된 본 연구에서는 triton X-100을 사용한 단순회석법, 매트릭스 변형제 첨가, 변형제의 농도변화, 회화온도의 변화 등 다양한 분석 조건하에서 혈중 카드뮴을 분석하였으며 분석결과를 종합하여 다음과 같은 사항을 제안하고자 한다.

먼저, 현재 여러 특수건강검진기관에서 선호하고 있는 단순회석법의 경우에는 시료의 휘발에 의한 손실을 방지하기 위해서 회화온도를 400℃이하로 하여야 하며, 이 경우 높은 바탕흡광 문제를 해결하기 위하여 회석배율의 증가 또는, 시료주입량을 줄이는 방법으로 실험해야 할 것이다.

그리고, 바탕흡광치를 감소시키기 위해 회화온도를 높일 경우 단순회석법에서 나타나는 휘발에 의한

시료의 손실을 방지하기 위해 첨가하는 매트릭스 변형제로는 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 보다 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 를 선택하여 분석하면 보다 양호한 분석결과를 얻을 수 있을 것으로 사료되며, 0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 의 경우 흑연로 및 튜브가 탄소찌꺼기로 심하게 오염되기 때문에 0.001% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 의 사용이 권장할 만하다.

결 론

본 실험에서는 산업원료로 널리 이용되고 있으며 근로자 특수검진 항목에 포함되어 있는 혈중 카드뮴을 보다 정확하고 재현성있게 분석하는 방법을 제시하고자 흑연로 원자흡수분광법을 이용하여 분석하였다. 단순회석법, 매트릭스 변형제 첨가, 변형제의 농도 변화, 회화온도 변화 등 다양한 조건하에서 전혈중 카드뮴을 분석하였으며, 최적조건에서 표준혈액(노르웨이의 Nycomed Pharma사의 Sero-norm™(Trace Elements Whole Blood, Lot No. 203056 Level 2, 205053 Level 3))을 분석하여 기준값과 비교함으로써 분석의 정확성을 평가하였다.

실험 결과는 다음과 같다.

1. 1% Triton X-100으로 10배 단순회석한 경우에 회화온도 450℃에서 바탕흡광치가 D_2 법으로 보정할 수 있는 한계치인 0.8을 상회하였으며, 회화온도 500℃에서는 시료의 흡광치가 회화온도 450℃에서의 흡광치보다 약 50%정도 감소되었다.

2. 매트릭스 변형제로 1% 및 3% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 사용한 경우에 회화온도 500℃에서 650℃까지 휘발에 의한 시료의 손실은 관찰되지 않았지만 시료의 흡광치는 단순회석법 및 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 변형제의 경우보다 낮았다. 바탕흡광치는 회화온도 600℃에서도 D_2 법으로 보정할 수 있는 한계치인 0.8을 상회하였다.

3. 매트릭스 변형제로 0.001% 및 0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 를 사용한 경우에 시료의 흡광치는 다른 방법의 흡광치보다 높게 나타났으며, 바탕흡광치는 상당히 낮았다. 또한 다른 방법보다 시료의 피크가 안정되고 재현성 있게 나타났다. 그러나 0.001% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 의 경우에는 회화온도가 500℃, 0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 의 경우에는 550℃이상에서 회화온도가 증가할수록 시료의 흡광치가 현저히 감소되었다.

4. 각 분석방법의 최적 회화온도 조건에서 2개의

표준혈액(No. 203056 Level 2, 205053 Level 3)을 분석한 결과값은 보고된 기준값의 95.5% - 107.3% (CV는 2.5이하)였다.

이상의 결과에서 1% Triton X-100으로 10배 단 순화시킨 시료의 경우에는 450℃에서도 휘발에 의한 시료의 손실이 의심되기 때문에 회화온도를 400℃이하로 유지하면서 분석하여야 하며, 이 경우 바탕흡광치를 낮게 하기 위해서는 시료의 주입량을 감소시키거나 시료의 회석배율을 높이는 방법이 선택되어야 할 것이다.

매트릭스 변형제로 1%와 3% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 사용하여 분석하였을 때, 시료의 피크가 기저선이하로 치지는 현상이 나타나고, 낮은 시료 흡광치와 높은 바탕흡광치를 나타냈다. 따라서 혈중 카드뮴을 분석할 때 매트릭스 변형제로 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 사용은 재고되어야 할 것이다.

본 실험에서 이용된 분석방법중에서 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 를 매트릭스 변형제로 사용하여 분석한 경우에 가장 안정되고 재현성있는 흡광치를 나타냈다. 0.001%와 0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 를 매트릭스 변형제로 사용하여 분석한 경우에는 비교적 시료의 흡광치가 높게 나타났고 바탕흡광치는 낮게 유지되었다. 그러나 회화온도를 550℃이상으로 분석할 경우에는 흡광치가 현저히 감소되어 휘발에 의한 시료의 손실이 우려되며, 0.005% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 의 경우 흑연로 및 튜브가 탄소 찌꺼기로 심하게 오염되기 때문에 0.001% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 의 사용이 권장할 만하다.

참 고 문 헌

- J. Angerer, K.H. Schaller: Analyses of Hazardous Substances in Biological Materials, 2nd, ed., VCH; 1, 1992: 79-82
- 노문사: 산업안전·보건법규집[94 개정판], 1994.
- R.T. Daher: Trace Metals (Lead and Cadmium Exposure Screening), *Anal. Chem.*; 67(12), 1995.
- 조규상: 산업보건학, 1991: 310-315. 예방의학과 공중보건편집위원회: 예방의학과 공중보건, 계축문화사, 1989: 3-11, 234-235
- C. Zenz: Principles and Practical applications, *Occup. Med.* 2nd. ed., *Year Book Med. Pub.*, 1988: 527.
- 박가식: 부산지역 건강 성인의 혈중 중금속 농도, *인체의학*; 10(2), 1989: 187-200.
- 이석기, 김풍작, 정창용: SR바탕보정장치와 D2 바탕보정장치가 부착된 GFAAS를 이용한 혈액 중 카드뮴 분석, *대한산업위생학회지*, 1995, 9.
- Peter M. Eller, Ph.D.: NIOSH Manual of Anal. Methods. 3th ed; 1, 1984: 8005-1~8005-5, 8310-1~8310-6.
- 연유용, 안규동, 이병국: 카드뮴에 폭로되지 않은 일부 한국인의 혈중, 요중 카드뮴 농도, *The Kor.J. of Occup. Med.*; 4(1), 1992.
- 유광식, 권진기: 흑연로 원자 흡수분광법에 의한 혈중 납 분석시 매트릭스 변형제의 역할, *J. of Anal. Science*; 5(4), 1992.
- 이영환, 정문호: 금속과 사람, 신광출판사, 1990.
- 유광식, 김창복, 권진기: 흑연로 원자흡수분광법에 의한 혈중 카드뮴 분석시 매트릭스 개선제의 역할, *J. of Anal. Science*; 8(1), 1995.
- K.S. Subramanian, J.C. Meranger, J.E. MacKeen: Graphite furnace atomic absorption spectrometry with matrix modification for determination of cadmium and lead in human urine, *Anal. Chem.*; 55, 1983: 1064-1067.
- 이광목: 카드뮴의 위생기준(영국), *한국의 산업의학*; 17(3), 1978.
- F. Claeys-Thoreau: Determination of Low Levels of Cadmium and Lead in Biological Fluids with Simple Dilution by Atomic Absorption Spectrometry using Zeeman Effect Background Correction and the L'vov Platform, *Atomic Spectro.*; 3(6), 1982: 188-191.
- D.L. Tsalsv, Z.L. Zaprianov: Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice, Analytical Aspects and Health Significance, CRC press, Boca Raton, FL; 1, 1983: 477-480.
- E. Pruszkowska, G.R. Carnrick, W. Slavin: Direct determination of cadmium in urine with use of a stabilized temperature platform furnace and Zeeman background correction, *Clin. Chem.*; 29, 1983: 477-480.
- 이석기, 김풍작: SR바탕보정법과 D2바탕보정법에 의한 혈액중 Pb 분석, *J. of anal. Science*; 7(4), 1994.
- 노동부: 노동부 고시 제92-9호, 근로자 건강진단 실시 기준, 노동부, 1992.
- 노동부: 노동부 고시 제92-18호, 작업환경측정에 관한 정도관리 규정, 노동부, 1992.
- F.J. Fernandez: Micromethod for Lead Determination in Whole Blood by Atomic Absorption, with Use of the Graphite Furnace, *Clin. Chem.*; 21, 1975: 558.
- W. Slavin, G.R. Carnrick, D.C. Manning, E. Pruszkowska: Recent experiences with the stabilized temperature platform furnace and Zeeman background correction, *At Spectrosc.*; 4, 1983: 69-86.

APHA, AWWA, WEF: Standard Method for the examination of water and wastewater, 18th Ed., 1992.

P.C.D'Haese, L.V.Lamberts, L.Liang, Frank L.Van de Vyver, M.E. De Broe: Elimination of Matrix and Spectral Interferences in the Measurement of Lead and Cadmium in Urine and Blood by Electronthermal Atomic Absorption Spectrometry With Deuterium Background Correction, *Clin.Chem.*; 37 (9), 1991: 1583-1589.

D.C.Manning, W.Slavin: Determination of lead in a chloride matrix with the graphite furnace, *Anal. Chem.*; 50, 1978: 1234-1238.

K.S. Subramanian, J.C. Meranger: *Clin. Chem.*; 27, 1981: 1866.

E.Pruszkowska, GR. Carnrick, W. Slavin: Blood lead determination with the platform furnace technique, *At. Spectrosc.*; 4, 1983: 59-61.

G.Weibust, F.J.Langmyhr, *Anal, Chem. Acta.*; 128 (23), 1981.

K.Michael: Selenium Determination in Blood using Zeeman Background Correction And Palladium Ascorbic Acid Chemical Modification, *Varian Instrument at work*. AA-70, 1987.

S.C. Gird, C.K. Shields: *Analyst*; 108(244), 1983.

E.J. Hinderberger et al.: *Spectrochim. Acta.*; 2(1), 1981.