

## On-line 분리관을 이용한 물 중의 Cr(VI), Total Cr의 분리와 DRC-ICP/MS를 이용한 검출

신현정 · 서정기\*<sup>†</sup> · 이상학

경북대학교 센서공학과, 화학과, \*한국표준과학연구원 물질량표준부 무기분석그룹

### Rapid On-line Column Separation and Determination of Cr(VI) and Total Cr in Water by DRC-ICP/MS

Hyunjung Shin, Jungkee Suh\*<sup>†</sup> and Sanghak Lee

Department of Sensor Engineering Graduate School, Department of Chemistry,  
Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*Division of Chemical Metrology and materials Evaluation, Korea Research Institute  
of Standards and Science, P.O. Box 102 Yusong, Teajon 305-600, Korea

Ionic chromium species(CrVI and CrIII) were separated from the solution for the analysis by flow injection through a cation exchange resin (Dowex 50W-X8-400) column. The objective of the study was to devise a rapid and simple approach for the determination and speciation of species. The experimental device employs a low pressure flow system with 10-position switching valve and on line cation exchange column directly linked to a Meinhard nebulizer with ICP/MS detection. An inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP/MS) equipped with dynamic reaction cell (DRC) was used as a detector for the determination of chromium species. The potentially interfering effects of  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{CH}^+$  and  $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  at the chromium masses of  $m/z$ 52 and 53 were reduced by approximately three orders of magnitude by using 0.4 mL/min  $\text{NH}_3$  as reaction cell gas in the DRC.

**Key words :** chromium species, cation exchange resin, DRC, ICP-MS, 10-position switching valve

#### 1. 서 론

크롬은 두 가지 다른 산화상태인 Cr(III)와 Cr(VI)로 일반적으로 존재하며 이들 물질의 독성은 생명체 내에서 산화상태에 따라 다르게 나타나므로, 환경시료와 생체시료에서 Cr을 산화상태에 따라 정량하는 것이 중요한 관심사가 되고 있다.<sup>1)</sup> 특히, 크롬산, chromate, 또는 dichromate의 상태로 존재하는 Cr(VI)의 경우 산화력이 강하고 인체내의 세포막을 투과하는 힘이 크므로 살갓과 호흡기 계통에 강한 파괴력을 지니고 있으며 크롬제련소나 크롬광산에 일하는 인부들에게 주로 이러한 증상이 확인되고 있다.<sup>2)</sup> 반면, Cr(III)은 아직까지 특이한 독성이 밝혀지지 않았다.<sup>3)</sup> 크롬에 의한 환경오염은 대부분이 철강, 가죽, 페인트 등의 산업 활동에

의해 발생된다. 부식 방지를 위해 크롬을 냉각수에 첨가하기도 한다. 결과적으로 크롬은 폐수중에서 발생하게 된다. 환경과 생태계에서의 크롬의 분석에 대한 중요성이 점점 증가되고 있는 이유는 이러한 크롬의 독성 때문이다.

서로 다른 산화상태의 크롬을 분석하기 위해 여러 가지의 분석방법이 이용되고 있다. 이들의 대부분의 방법은 액체크로마토그래피(liquid chromatography, LC)나 모세관 전기영동분석법(capillary electrophoresis, CE)를 이용하여 분리한 다음 photometric detection,<sup>4)</sup> inductively coupled plasmaatomic emission spectrometry(ICP-AES),<sup>5)</sup> inductively coupled plasma-mass spectrometry(ICP-MS)<sup>6-10)</sup>을 이용해 검출하는 방법이다. 그러나, 이들의 대부분의 방법은 실제시료를

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

분석함에 있어서 충분한 검출한계를 얻을 수 없었다. 대부분의 자연수중에 존재하는 Cr의 양은 low-ng/g수준이다. 이러한 미량수준의 농도는 고 분해능 유도결합 플라즈마 질량분석기(high resolution-ICP-MS)의 경우 Cr의 분석이 성공적으로 잘 이루어지고 있다.<sup>11,12)</sup> 그러나 대부분의 Quadrupole ICP-MS를 이용하여 실제 시료 중의 Cr을 분석하는 경우에는 충분한 검출한계 값을 얻지 못하고 있다.<sup>13-15)</sup> 일반적으로 환경시료 중의 크롬의 함량은 그 농도가 매우 낮은 편이며 ICP-MS에 의한 분석에서는 대부분 바탕값이 매우 높아지는 문제점이 발생한다. 특히  $^{52}\text{Cr}$ 의 경우는  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ ,  $^{36}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$ ,  $^{36}\text{S}^{16}\text{O}$ ,  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{CH}$ 에 의해서 간섭이 일어나게 된다. 이러한 ICP-MS에서의 간섭을 줄이기 위한 유효한 방법으로 dynamic reaction cell(DRC) 및 collision cell을 사용하는 기술이 개발되었다.<sup>16-24)</sup> 그 후 Sloth와 Larsen은 액체 크로마토그래피(LC)와 DRC-ICP-MS를 이용하여 Se을 포함하는 화학종을 분석하였다.<sup>22)</sup> Chang과 Jiang등은 LC와 DRC-ICP-MS를 이용하여 Cr(III)와 Cr(VI)을 분석하였다.<sup>24)</sup> 그러나 LC를 사용할 경우 이동상으로 사용된 유기용매나 buffer에 의한 pH의 조절등 여러 가지 복잡한 요인들이 많다.

본 논문에서는 매우 간단하고 신속하게 물 중의 Cr(III)이온을 분석할 수 있는 방법을 연구하였다. 분석장치는 양이온교환수지 분리관을 통과한 시료가 10-position valve에 의해 DRC-ICPMS에 직접 주입이 되도록 하였다. ICP-MS에서 의한 Cr의 검출시 잠재적

이 간섭이온인  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{CH}^+$  and  $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  등의 이온이 반응셀 기체인  $\text{NH}_3$ 에 의해 최적화된 조건에서 제거할 수 있음을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

본 실험에 사용된 HCl과,  $\text{HNO}_3$ 의 경우는 (주)동우반도체(Iksan, Korea)에서 구입한 전자급 시약을 sub-boiling distillation장치를 사용하여 정제한 것을 사용하였다. Cr(III)용액의 제조는 고 순도 시약  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, > 99.9%)의 무게를 76.957 g을 정확히 단 후, 정제한 질산 145 mL을 탈이온수 100 mL와 함께 서서히 첨가하면서 녹였다. 반응이 일어날 때 생긴 열을 냉각시킨 다음 전체의 무게가 1 kg이 되도록 탈이온수를 첨가하여 10,000 mg/kg(10% $\text{HNO}_3$ ) Cr(III) 저장용 표준용액을 제조하였다. 한편, Cr(VI)용액의 제조는 고 순도 시약  $(\text{NH}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Aldrich, > 99.9%)의 무게를 24.3606 g을 정확히 단 후, 정제한 질산 145 mL을 탈이온수 100 mL와 함께 서서히 첨가하면서 녹였다. 반응이 일어날 때 생긴 열을 냉각시킨 다음 전체의 무게가 1 kg이 되도록 탈이온수를 첨가하여 10,000 mg/kg(10% $\text{HNO}_3$ ) Cr(VI) 저장용 표준용액을 제조하였다. 분리관은 Dowex 50W-X8-400 양이온교환수지(hydrogen form, 200-400 mesh, Aldrich Chemical, MILWAKEE, USA)가 사용되었다.

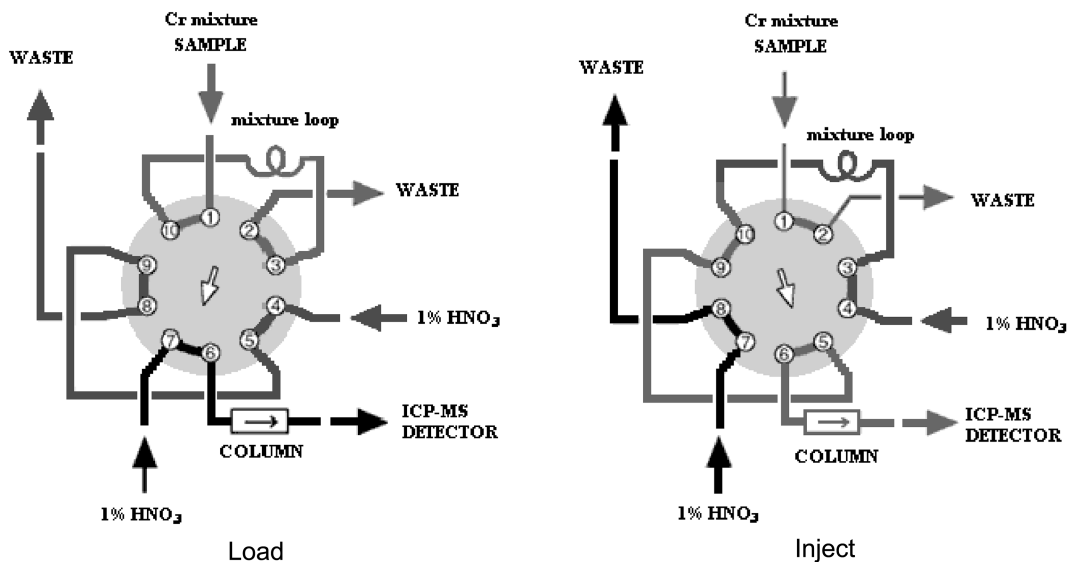


Fig. 1. Diagram of on-line column device for the separation of Cr(III) from total Cr mixtures.

## 2.2. 연속흐름주입(flow injection)장치 및 조건

Cr(III)와 Cr(VI)가 혼합된 시료에서 Cr(VI)를 분리할 수 있도록 제작된 이온교환수지가 충전된 분리관과 10-position valve(VICI E 36 valves, Valco Instruments Co. Inc.)의 Load/Injection위치에서 시료의 흐름 방향을 Fig. 1에 나타내었다. 이때 사용된 양이온교환수지가 충전된 분리관의 크기는 내경 0.5 cm 길이 5 cm이다. 밸브가 Load 위치에 있을 때 시료는 길이 0.3 m, 내경 0.75 mm의 PTFE재질의 혼합코일에 채워지게 되고 분리관은 1%의 HNO<sub>3</sub>에 의해 씻어지게 된다. 일정 시간후 밸브의 위치를 Injection 위치로 바꾸게 될 경우 혼합코일에 채워진 일정량의 시료가 1% HNO<sub>3</sub> 용액에 의해 ICP-MS로 주입된다. 시료의 유량은 연동식 펌프 속도로 1.8 rpm을 유지하였고, resin은 분리관에 채우기 전 진한 염산으로 세척한 후 분리관에 채웠다. 분리관은 사용하기 전 1%의 질산을 통과시킨 후 18.2 MΩ에서 정제한 탈 이온수를 통과시켜 세척한 후 사용하였다.

## 2.3. DRC-ICP/MS장치 및 조건

본 실험에서 Cr의 검출에 사용된 기기는 Elan 6100 DRC-ICP-MS(PerkinElmer SCIEX, Thornhill, ON, Canada)를 이용하였다. 시료의 주입은 cyclonic spray chamber와 연결된 Meinhard type의 분무기를 사용하

Table 1. Equipment and operating conditions

ICP-MS instrument	PerkinElmer SCIEX Elan 6100DRC
<i>Plasma conditions</i>	
Rf power	1300 W
Plasma gas flow	15 L/min.
Auxiliary gas flow	1.025 L/min.
Nebulizer gas flow	1.058 L/min.
<i>DRC parameters</i>	
NH <sub>4</sub> reaction gas flow	0.4 mL/min
Quadrupole rod offset	0.0 V
Cell path voltage	-13.0 V
Cell rod offset	-9.0 V
Rejection parameter a	0.0
Rejection parameter q	0.3 V
Autolens	On
<i>Mass spectrometer settings</i>	
Dwell time	100 ms
Sweeps	60
Readings	1
Replicates	5
Isotopes monitored	<sup>52</sup> Cr

였다. 실험 조건은 Cr의 세기가 최대가 될 수 있도록 실험 조건을 선택 하였다. 간섭이온인 Cl 이온과 S이온이 없는 Cr 10 ng/g(in 1% HNO<sub>3</sub>)농도의 감도가 최대가 되도록 실험하는 반면, 1%(v/v) HCl과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 각각 1% 농도의 용액을 주입할 때 생성되는 52 m/z에서의 바탕값이 최저가 되는 조건에서 실험하였다. 기기의 감도는 매일 조금씩 변화되었다. 최적조건과 데이터 기록에 대한 상세한 내용은 Table 1에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 이온교환수지에서의 Cr(III)와 Cr(VI)의 분리

양이온 교환수지(Dowex50W-X8-400)에서는 Cr(III)의 경우는 분리관에 머물게 되지만 Cr(VI)의 경우는 분리관에 머물지 않고 유출된다. 따라서 분리관을 통과한 시료에서 검출되는 것은 Cr(VI)이다. 이를 확인하기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 먼저 Cr(III)과 Cr(VI)용액을 각각 약 10 ng/g(1% HNO<sub>3</sub>)수준으로 만들고 이들을 1:1로 혼합하였다. 이들 혼합용액을 분리관을 통과 시켜서 ICP-MS로 검출한 결과와 분리관을 통과하지 않고 검출한 결과를 비교하였다. 이때의 측정결과를 Table 2에 요약해서 나타내었다.

먼저 바탕용액(3% HNO<sub>3</sub>)의 ICP-MS검출기에서의 이온의 세기는 분리관을 통과시킬 경우와 통과시키지 않을 경우 모두 약 48±0.3 cps이다. Cr(III)용액만을 사용할 경우 분리관을 통과할 경우의 ICP-MS검출기에서의 이온의 세기는 거의 바탕값에 가깝다. 따라서 Cr(III)은 분리관을 통과하지 않고 모두 머물게 됨을 확인할 수 있었다. 반면, Cr(VI)용액만을 사용할 경우 분리관을 통과한 ICP-MS검출기에서의 이온의 세기는 분리관을 통과하지 않은 시료의 이온의 세기와 동일한 값

Table 2. Elution data of Cr(III) and Cr(VI) from cation exchange resin

Sample	Pulse intensity of ICP-MS detection, cps	
	Without passing through column	with passing through column
Blank(1% HNO <sub>3</sub> )	48±0.3	48±0.3
*Cr(III)	12,163±115.0	68±0.23
*Cr(VI)	10,248±98	10,256±102
Mixture of Cr(III) and Cr(VI), (1:1)	8,913±85	4467±38.0

\*: The concentration of Cr was about 10 ng/g.

을 얻을 수 있었다. 따라서 Cr(VI)는 분리관에 머물지 않고 유출되게 된다. 한편, Cr(III)와 Cr(VI)를 1:1로 혼합한 용액의 경우 분리관을 통과했을 경우에 관찰되는 ICP/MS 검출기에서의 이온의 세기는 분리관을 통과하지 않았을 때의 이온의 세기의 정확히 1/2이다. 따라서 본 실험을 통해서 양이온 교환수지(Dowex50W-X8-400)에서 Cr(VI)이온만이 용리되며 Cr(III)이온은 용리되지 않음을 확인할 수 있었다.

다음은 시료의 pH에 따른 이온교환수지에서의 Cr(III)의 머무름 특성을 조사하기 위해 다음과 같이 실험하였다. 약 100 ng/g 농도의 Cr(III)용액을 만든 후

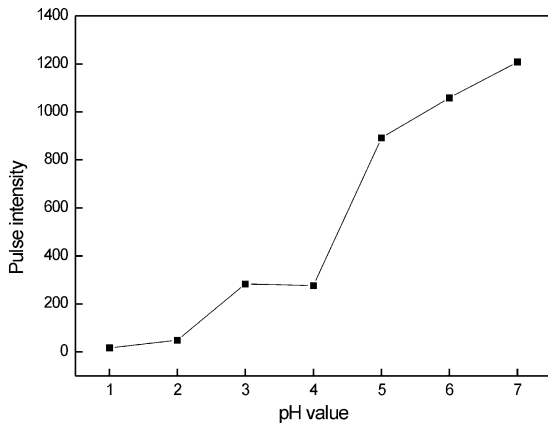


Fig. 2. Effect of pH on elution of Cr(III) from cation exchange column.

pH1~pH7 범위의 시료를 제조하였다. 이때 낮은 pH의 시료는 HNO<sub>3</sub>만을 사용하여 조절하였으며, 높은 pH는 phosphate buffer(Chelex100으로 정제)를 사용하여 pH를 조절하였다. 분리관을 통과시킨 각각의 시료를 ICP/MS로 검출하여 이온의 세기를 도기한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과로부터 pH가 2이하일 경우에 Cr(III)이온이 분리관으로부터 용리되지 않았지만 pH 2이상의 경우 Cr(III)이 용리되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 모든 실험은 pH<1이하에서 수행하였다.

### 3.2. 연속흐름 주입(flow injection)분석결과

산의 농도와 pH(1% HNO<sub>3</sub>, pH<1)를 조절한 Cr(III)용액과 Cr(VI)용액을 1:1로 혼합한 시료를 Fig. 1에 도시한 연속흐름주입장치를 이용해 분리하였다. 먼저 교환수지분리관을 연결하고 Fig. 1의 Load와 Injection을 주기적으로 반복하였다. 이때 ICP/MS의 이온검출기에 나타난 신호가 Fig. 3(a)이다. 이때 나타난 신호는 분리관에 머물지 않고 용리되는 Cr(VI)이다. 한편, Fig. 1 장치에서 분리관을 떼어낸 상태에서 Load와 Injection을 주기적으로 반복하였으며, 이때 나타난 ICP/MS에서 검출된 신호값이 Fig. 3(b)이다. 이때의 신호는 Cr(III)와 Cr(VI)를 모두 합친 이온의 세기이며, 정확히 Fig. 3(a)이온세기의 2배이었다. 이상의 결과로부터 연속흐름주입법에 의한 Cr(VI)의 분리분석이 가능함을 확인할 수 있었다.

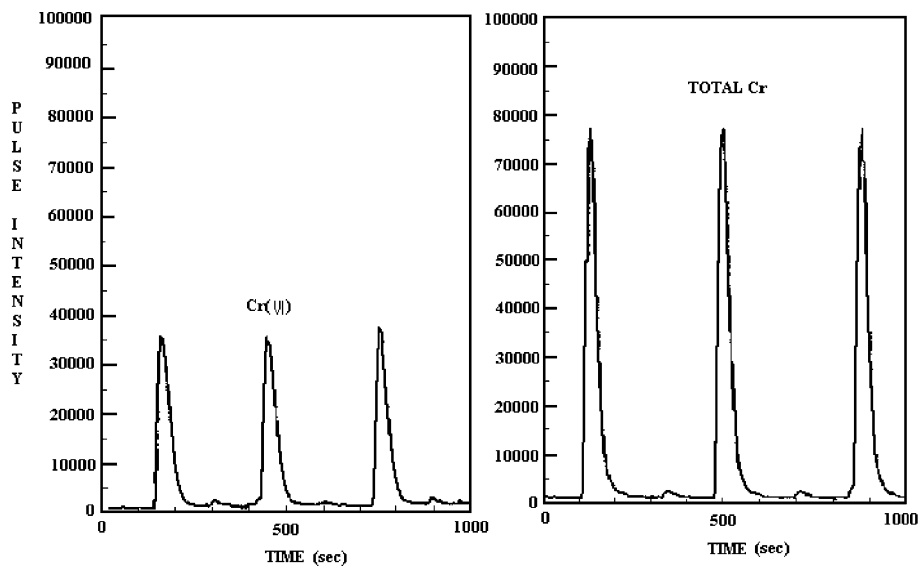


Fig. 3. Ion-time responses for processing a mixed Cr(III) and Cr(VI) solutions (about 100 ng/g).

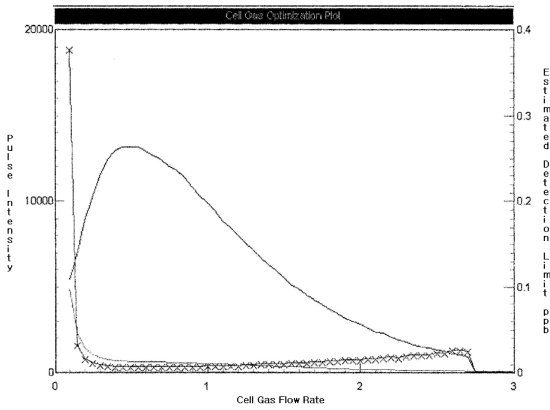


Fig. 4. DRC-ICP-MS signal intensity at  $m/z$  53 as a function of  $NH_3$  flow rate. Other parameter values are given in Table 1. [ — : sample line (10 ng/g Cr), - - : blank line (the mixture of 1% HCl and 1%  $H_2SO_4$ ), xxxx : Estimated detection limit line).

### 3.3. DRC-ICP/MS에서의 검출조건의 최적화와 간섭 이온의 제거

DRC-ICP/MS는 여러 가지의 요인에 의해 작동 조건이 결정되어진다. 반응 기체의 유속, rejection parameter  $q$ (Rpq), rejection parameter  $a$ (Rpa)의 값이  $^{52}Cr$ 의 분석에서 최적의 신호 대 잡음비(s/n ratio)가 되도록 조절하였다. 반응기체로서  $NH_3$  기체를 사용하여 실험하였다. 1%  $H_2SO_4$ 와 1%HCl를 혼합하여 바탕으로 사용하고,  $^{52}Cr$  10 ng/g을 사용하여 이들 반응기체의 유량에 따른 감도의 변화를 확인하여 Fig. 4에서 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이  $NH_3$  반응기체의 유량을 0.1에서 3.0 mL/min으로 증가시키에 따라 바탕값과 시료의 신호 세기는 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. 바탕값의 신호는 최저이고 시료의 신호가 최대인 반응 기체의 유량은 0.3~0.6 mL/min임을 확인할 수 있었다. 또한 검출한계값도 이 범위에서 낮게 나타나 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 반응기체의 유량을 0.4 mL/min을 최적조건으로 선택하였다. DRC에서 또한 다른 중요한 변수는 rejection parameter의  $a$ 와  $q$ 의 값이다. 이들 변수 값은 원하지 않는 반응 생성물들을 제거하는 역할을 한다. 설정한 Rpq값이  $H_2SO_4$ , HCl 각각 1%농도의 바탕용액과  $^{52}Cr$  10 ng/g 농도의 감도에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 Rpq의 값을 0.1에서 1.0 V로 증가시키에 따라 바탕값과 시료의 신호세기는 모두 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. 바

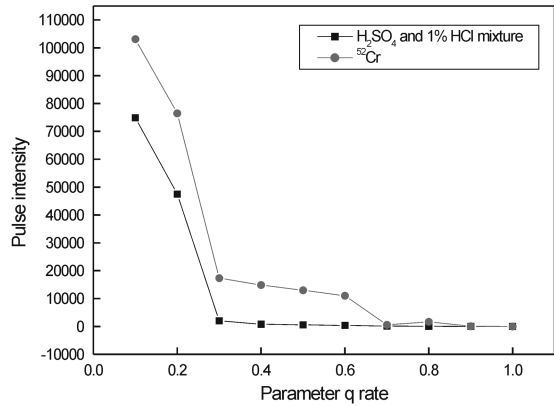


Fig. 5. Effect of rejection parameter  $RPq$  of DRC on the Cr signal and background signal at  $m/z$  52 (Sample : 20 ng/g Cr, Blank: the mixture of 1% HCl and 1%  $H_2SO_4$ ).

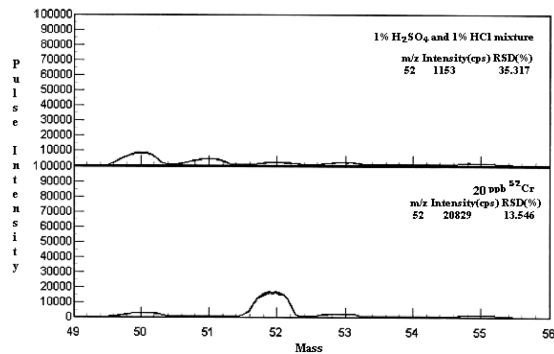


Fig. 6. Mass spectrum of  $m/z$  52 showing the signal response of blank (1% HCl and 1%  $H_2SO_4$  mixture) and sample (20 ng/g Cr).

탕값의 신호는 최저이고 시료의 신호가 최대인  $RPq$ 값은 0.3임을 확인할 수 있다. 따라서  $RPq=0.3V$ 을 최적 조건으로 사용하였다. DRC-ICP/MS의 최적화된 조건을 요약해서 Table 1에 나타내었다.

ICP-MS를 사용할 경우 여러 가지 분자이온의 간섭으로 인해 Cr의 측정에 방해받을 수 있다. 이러한 간섭이온을 제거하기 위해 반응기체  $NH_3$ 를 이용한 DRC를 이용하였다. 따라서 이들 방해 이온들이 충분히 제거될 수 있는 반응기체의 유량을 변화시켜 방해이온  $^{40}Ar^{12}C^+$ ,  $^{36}Cl^{16}OH^+$ ,  $^{36}S^{16}O$ ,  $^{40}Ar^{12}CH$ 의 세기를 줄일 수 있었다. 그 결과를 Fig. 6 나타내었으며  $NH_3$  반응기체의 유량이 0.4 mL/min일 때 이들 간섭이온들이 제거됨을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 혼합된 Cr(III)와 Cr(VI)를 복잡한 과정을 거치지 않고 On-line valve를 사용하여 직접 DRC-ICP-MS에서 분석할 수 있음을 설명하였다. 분리된 Cr은 DRC 장치에서 분자이온의 간섭 없이 측정할 수 있음을 확인하였다. 본 실험방법은 LC에서처럼 따로 유기용매나 buffer용액이 필요하지 않았으며, 1% HNO<sub>3</sub>용액에 녹아 있는 시료를 직접 분석할 수 있어 매우 신속하고 간단한 분석방법임을 확인하였다. 또한 Cr의 검출에서 기존의 ICP/MS에서 나타나는 분자이온의 간섭문제를 DRC-ICP/MS를 이용함으로써 해결할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. K. G. Stollenwerk and D. B. J. *Grove Environ Qual* **1985**, 14, 396.
2. National Research Council, "Medical and biological effects of environmental pollutants, Chromium", **1974**, National Academy of Science. Washington. D.C.
3. B. Venugopal and T. D. Lucky, "Metal toxicity in Mammals", **1977**, p250-253, Plenum Press, New York.
4. M. Bittner and J. A. C. Broekaert, *Anal. Chim. Acta*, **1988**, 364, 31.
5. Y. Y. Chan and W. T. Chan, *J. Chromatogr. A*, **1999**, 853, 141.
6. M. J. Tomlinson and J. A. Caruso, *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 322, 1.
7. W. H. Chen, S. Y. Lin, and C. Y. Liu, *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 410, 25.
8. N. Jakubowski, B. Jepkens, D. Stuewer, and H. Berndt, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1994**, 9, 193.
9. A. Tangen, W. Lund, B. Josselsson, and H. Borg, *J. Chromatogr. A*, **1998**, 826, 87.
10. C. M. Andrie, N. Jakubowski, and J. A. C. Broekaert, *Spectrochim. Acta, Part B*, **1997**, 52, 189.
11. M. Krachler, A. Alimonti, F. Petrucci, F. Forastiere, and S. Caroli, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1998**, 12, 701.
12. F. Vanhaecker, S. Saverwyns, G. Dewannemacker, L. Moens, and R. Dams, *Anal. Chem. Acta*, **2000**, 419, 55.
13. M. Pansarkallio and P. K. G. Manninen, *Aanal. Chim. Acta*, **1996**, 318, 335.
14. N. Violante, F. Petrucci, P. Dellefemmine, and S. Caroli, *Microchem. J.*, **1998**, 59, 269.
15. S. Matsuoka, Y. Tennichi, K. Takehara, and K. Yoshimura, *Analyst*, **1999**, 124, 787.
16. S. D. Tanner and V. I. Baranov, *At. Spectrosc.*, **1999**, 20, 45.
17. K. Neubauer and U. Vollkopf, *At. Spectrosc.*, **1999**, 20, 64.
18. V. I. Baranov and S. D. Tanner, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, 14, 1133.
19. J. A. McLean, B. W. Acon, A. Montaser, J. Singh, D. E. Pritchard, and S. R. Patierno, *Appl. Spectrosc.*, **2000**, 54, 659.
20. J. M. Marchantegayon, C. Thomas, I. Feldmann, and N. Jakubowski, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2000**, 15, 1093.
21. Scott D. Tanner, Vladimir I. Baranov, and Uwe Vollkopf, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2000**, 15, 1261.
22. Jens J. Sloth and Erik H. Larsen, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2000**, 15, 669.
23. Z. Y. Du and R. S. Houk, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2001**, 15, 383.
24. Y.-L. Chang and S.-J. Jiang, *Anal. At. Spectrom.*, **2001**, 16, in the press.