

이온 크로마토그래피법에 의한 강수 중 철, 구리, 아연의 정량

Determination of Iron, Copper, and Zinc in Rainwater by Ion Chromatography

이 용 근·이 계 형*·이 동 수

연세대학교 화학과
(원고접수 : 1991. 7. 25)

Yong-Keun Lee, Kye-Hyung Lee*, Dong Soo Lee

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received 25. July 1991)

Abstract

A method is developed for the simultaneous determination of dissolved iron, copper, and zinc in rainwater. The method involves 25-fold evaporative concentration, ion chromatographic separation and subsequent spectrophotometric detection after post-column reaction with 4-(2-pyridylazo) resorcinol.

Analytical sensitivities, being defined by the slopes of calibration curves, are 0.93, 0.54, and 0.11 Abs/ $\mu\text{g/ml}$ for iron, copper, zinc, respectively. Detection limits render around a few tenth of one ng/ml. Precisions evaluated by replicate analysis of real sample are better than 10% RSD. Due to the lack of certified standards for rainwater, the accuracy of the method could not be assessed directly. However, the results of this method agree well with those by inductively coupled plasma mass spectrometry.

Analytical results for a suite of Seoul rainwaters are presented herein.

1. 서 론

대기오염이 현대의 주요 환경 문제로 대두되면서 부터 강수화학분야의 연구 활동이 활발해지고 있다. 지금까지 수행된 이 분야의 연구는 주로 H^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 등 산성우와 관련된 것들이었다 (Jickells *et al.*, 1982; Galloway *et al.*, 1983; Cheam, 1989; Nguyen, 1989). 그러나, 최근에 와서 어떤 다른 화학종 못지않게 대기를 오염시키고 있는 Pb, Cu, Cd, Zn 등과 같은 미량중금속들이 주로 강수에 의해 대기권에서 제거되고 있고, 또 대기를 통해 대

양(Buat-Menard and Chesselet, 1979), 거대호수 (Nriagu, 1986), 극지방 등으로 유입되는 중금속량이 어떤 다른 경로보다도 높다는 사실이 알려지면서 부터 이들에 관한 연구활동도 증가추세에 있다 (Church *et al.*, 1984; Knap *et al.*, 1984; Tramontano *et al.*, 1987; Hasson *et al.*, 1988).

강수 중 중금속분석에는 사용이 간편하고 감도가 우수하며, 시료의 전처리 과정을 거치지 않고도 분석이 가능한 불꽃 및 비불꽃 원자흡광도법이 주로 이용되고 있다 (Church *et al.*, 1984; Knap *et al.*, 1984; Tramontano *et al.*, 1987). 그러나, 이 방법은 여러 원소를 동시에 정량할 수 없는 단점을 가지

*현주소 : 주식회사 중의계약 종합연구소 연구 1실

고 있다. 감도가 우수하면서 다원소동시분석도 가능하여 미량원소분석 분야에서 최근에 크게 각광받고 있는 유도결합 플라즈마 질량분석법(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)이 강수분석에도 유용할 것이 틀림없으나, 장비가 워낙 고가이어서 보통실험실에서 일반적으로 활용되기까지는 상당한 시일이 걸릴 것 같다(Date and Gray, 1989).

한편, 이온 크로마토그래피는 여러 원소를 신속하고 동시에 정량할 수 있는 장점을 가지고 있어서, 이제는 강수중 주요 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 등의 양이온과 음이온 정량에 가장 보편적으로 활용되는 방법이 되었으나 아직까지 중금속 정량에 응용된 보고는 없다.

이 연구에서는 이온 크로마토그래피를 이용한 강수 중 미량중금속 정량법 개발을 시도하였다. 여기서 개발된 방법의 응용성을 검토하기 위하여 여름철에 채취한 서울강수를 분석하여 그 결과도 함께 본 논문에 보고하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시약 및 기구

이동상의 제조에 사용한 pyridine-2,6-dicarboxylic acid(PDCA, Tokyo Kasei, Japan)와 sodium acetate trihydrate(J.T. Baker, U.S.A.) 그리고 발색용액의 제조에 사용한 4-(2-pyridylazo) resorcinol(Dotite, Japan)와 ammonium hydroxide(Junsei Chemical, Japan)는 모두 분석용 시약이다. 묽은 표준용액조제에는 1000 ppm 농도의 원자흡광용(Wako Chemical Co, Japan) 또는 원자발광용(Spex Chemical Co., U.S.A.) 표준용액을 사용하였다. 이동상이나 표준용액의 제작시 사용된 증류수는 비저항값이 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 HPLC용 초순수(Milli-Q)이고 이동상은 사용하기 전에 $0.45 \mu\text{m}$ 의 Millipore 거름종이를 사용하여 거른 후 He 가스를 통과시켜 용존기체를 제거한 것이다. 강수보관이나 시약조제에는 테프론 증류장치에서 재증류한 산들을 사용했다.

이온 크로마토그래프는 Dionex사의 Model 4000i System에 Japan Analytical Industry사의 3702AB형 UV-Visible Detector, Hitachi사의 D-2000형 Chromato-Integrator, 그리고 일본 정밀과학사의 NP-S-321D형 Concentration pump를 부착한 것이며, 유도결합 플라즈마 질량분석기는 기초과학연구원 센타 소장 VG Elemental사의 ICP-MS PQ2 PLUS

이며 각 기기의 측정조건은 Table 1, 2와 같다.

Table 1. Instrumental parameters and analytical conditions for ion chromatographic analysis.

Ion Chromatograph	Dionex 4000i
Sample Loop Volume	500 μl
Concentrator Column	HPIC-CG5 (4 mm ID \times 250 mm)
Separator Column	HPIC-CS5 (4 mm ID \times 50 mm)
Detector	UV Detector
Eluent	6 mM PDCA, 50 mM Acetic Acid, 33 mM Sodium Acetate
Eluent Flow Rate	1.0 ml/min
Mixing Device	Mixing Tee
Postcolumn Reagent	0.2 mM PAR, 1 M Acetic Acid, 3 M Ammonium Hydroxide
Reagent Flow Rate	0.35 ml/min
Detector Wavelength	520 nm

Table 2. ICP-MS measurement conditions.

Plasma power	1.3 kW
Reflected power	< 10 W
Coolant Ar gas	14.0 l/min
Plasma Ar gas	0.5 l/min
Carrier Ar gas	0.75 l/min
Sample uptake rate	0.35 ml/min
Position of sampling cone orifice	10 mm from the load coil
Sampling cone	Nickel-coated Nicone (aperture 1.0 mm)
Skimmer cone	Nickel-coated Nicone (aperture 0.7 mm)
Pressure in spectrometer	
1st stage	0.23 kPa
2nd stage	2.0×10^{-5} kPa
3rd stage	2.4×10^{-7} kPa
Dwell time	0.01 s channel ⁻¹
Number of sweeps	200 times
Analysis time	66 sec

2.2 강수시료

1990년 7월부터 9월 사이에 서울시 서대문구 신촌동에 위치한 연세대학교 건물 옥상(지상 25 m 6층 건물)에서 10 ℓ 들이 고순도 폴리에틸렌 용기(220 mm i.d. \times 200 mm deep)를 사용하여 강수를 포집하

였다. 채취과정에서 발생하는 시료의 오염을 최소화하기 위하여 매 시료채취 전에 20배로 묽힌 HCl에 24시간 이상 담근 후 Milli-Q수로 세척한 용기를 폴리에틸렌 필름으로 두겹 애워싼 1미터 높이의 스테인레스 기둥위에 실리콘 튜브를 사용하여 고정시켰다. 시료의 포집시간은 비가 내릴때부터 그칠때까지로 하되 비가 연일 내릴때는 24시간을 단위로 구분하였다. 포집된 강우를 1ℓ들이 세척된 폴리에틸렌 병에 옮기고 시료 1ℓ당 6 N HCl 4 ml를 첨가한 후 분석할 때까지 상온에서 보관하였다.

2.3 표준분석절차

강수시료 50 ml를 테플론 비이커에 옮기고, Pyrex 재질의 소형 후드내에서 시료용액이 끓지 않도록 가열하여 증발건조시킨 후 0.03 N HNO₃ 0.5% H₂O₂ 혼합용액 2 ml로 다시 용해시켰다. 농축된 시료 약 0.8 ml를 의료용 주사기를 사용하여 이온 크로마토그래프에 주입하고 농축펌프를 150초동안 작동시켜 중금속 이온들을 농축칼럼에 농축시킨다. 밸브를 작동시켜 이동상이 농축칼럼을 통과하도록 하여 이온들이 분리칼럼에서 분리되고 다시 Post-column 반응소에서 발생되어 광도계에 의해 검출되도록 하였다. 5가지 금속을 분리하는데 약 12분이 소요되며, 농축시간 150초를 포함하여 시료 하나를 처리하는데 약 15분이 소요되었다.

3. 결과 및 고찰

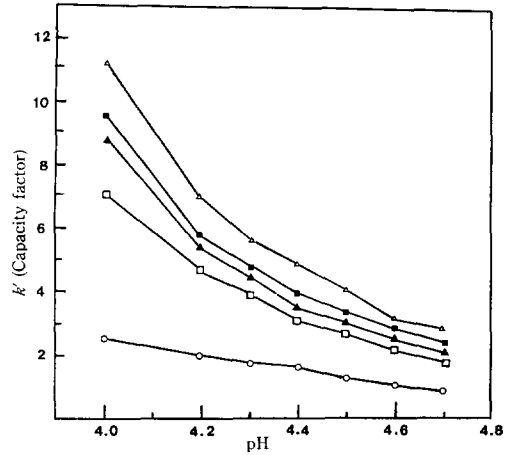
3.1 IC 측정 조건의 최적화

표준용액을 사용하여 Fe, Cu, Ni, Zn, Co 등 5개 금속의 분리 및 감도가 최대가 되도록 용리액의 pH, 발색시약의 유속, 검지기의 측정파장 등을 변화시키면서 분석조건을 최적화하였다.

먼저 용리액의 pH를 변화시키면서 각 금속의 머무름 정도와 각 금속간의 분리도를 조사하였는데, pH가 낮아질수록 머무름 정도 k'(capacity factor)는 커지는 반면(그림 1), 분리도 Rs는 증가하는데(표 3), 이후 실험과 시료분석에는 비교적 짧은 시간 내에 정량이 가능할 정도의 분리도를 나타내는 pH 4.3인 용리액을 사용하였다.

여기서 k'은 (t_r-t₀)/t₀로 정의되는데, t₀는 물피크가 나타나는 시간, t_r은 각 금속의 머무름 시간을 각각 나타낸다. 또 분리도 Rs는 2(t_r-t₀)/(t_{w2}-t_{w1})로 정의된다.

두번째로 발색시약의 유속을 변화시키면서 각 금속 착물의 흡광도를 측정하여 유속에 따른 각 이온



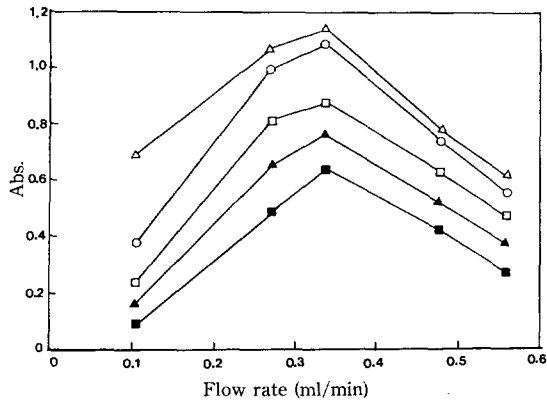
○; Fe(III), □; Cu(II), ▲; Ni(II), ■; Zn(II), △; Co(II)
 Fig. 1. Variation of capacity factor as a function of the eluent pH.

Table 3. Peak resolution as a function of eluent pH.

pH	Fe(III) -Cu(II)	Cu(II) -Ni(II)	Ni(II) -Zn(II)	Zn(II) -Co(II)
4.0	16.5	3.02	2.04	3.21
4.2	10.4	2.64	1.43	2.77
4.3	8.63	2.42	1.36	2.77
4.4	6.78	2.26	1.27	2.16
4.5	5.54	2.10	1.28	2.25
4.6	2.25	1.70	1.02	1.71
4.7	2.84	1.73	1.02	2.69

의 감도변화를 알아본 결과는 그림 2와 같다. 유속이 증가할수록 5개 금속 모두 흡광도가 다같이 증가하다가 0.35 ml/min 이상에서부터 다시 감소하므로, 이후의 실험에서는 0.35 ml/min을 유지하였다. 마지막으로 측정파장에 따른 각 금속 착물의 흡광도 변화를 추정하기 위하여 각 금속-PAR 착물의 몰흡광계수(ε)와 최대흡수파장(λ_{max})을 얻었는데(표 4), ε과 λ_{max}는 금속에 따라 다소 차이가 있다. 본 연구에서는 강수중에 상대적으로 낮은 농도로 존재하는 Cu와 Co의 감도를 높이기 위하여 510 nm 파장의 빛을 택하였다.

최적 조건에서 25배로 증발농축시킨 서울의 강수와 1 ppm 표준용액의 크로마토그램을 그림 3에 나타내었다. Fe, Cu, Zn의 피이크는 정량이 가능할 정도로 비교적 큰데 반해 Ni과 Co의 피이크는 정량이 불가능하였는데, 그중 Ni 피이크는 Zn 피이크에 일부 겹쳐 나타났다.



○; Fe(III), □; Cu(II), ▲; Ni(II), ■; Zn(II), △; Co(II)
Fig. 2. Variation of absorbance as a function of the flow rate of PAR solution.

Table 4. Absorption maxima of metal-PAR complexes.

Metal-PAR Complex	λ_{max} (nm)	ϵ (cm ⁻¹ ·mole ⁻¹ ·liter)
Fe(III)	500	2.54×10^4
Cu(II)	510	3.97×10^4
Ni(II)	495	7.01×10^4
Zn(II)	495	3.58×10^4
Co(II)	515	5.72×10^4

ϵ ; molar absorptivity

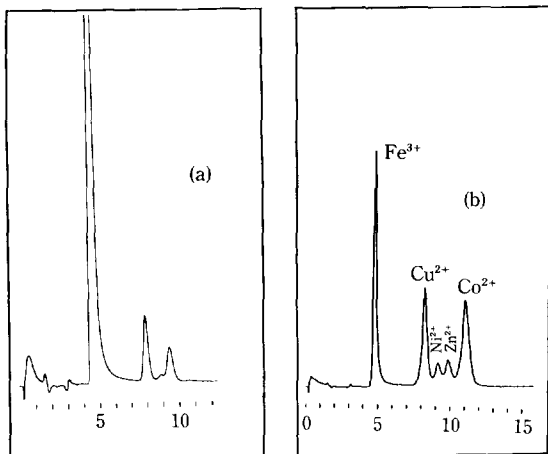


Fig. 3. Ion chromatograms for standard and Seoul rainwater.
 (a) Seoul rainwater, (b) mixed standard solution treated with H₂O₂ (each metal content : 1 ppm)

3.2 철의 산화상태 조절

철의 산화상태는 시료채취 즉시 분석하지 않을 경우 시료보관 및 전처리 중에 변하기 때문에 Fe(III)와 Fe(II)로 구별하여 정량하는 것은 무의미하다. 따라서 철은 총량을 정량해야 하는데 그러기 위해서는 Fe(III)로 산화시키든지 Fe(II)로 환원시키는 것이 각각 정량하여 합하는 방법보다 더욱 바람직하다. 먼저 환원제인 하이드록실아민을 가하여 Fe(II)로의 환원을 시도한 결과, 반응이 정량적으로 진행되지 않았다. 반면 과산화수소를 0.3%되게 가할 때 모든 Fe가 Fe(III)로 산화되므로 시료분석시 이 방법을 택하였다. Fe를 Fe(III) 상태로 정량하는 경우 피이크가 5가지 금속 중 가장 빨리 나오므로 분석시간이 짧아지는 장점은 있으나 Fe(III)는 감도가 Fe(II)에 비해 우수하여, Ni이나 Co같은 미량금속을 정량하기 위해 농축배율을 높이는 경우 직선범위를 벗어나는 단점도 가끔 발생한다.

3.3 감도와 검출한계

검량선의 기울기로 정의한 이 방법의 감도는 검출한계와 함께 표 5에 나타내었다. 여기서 검출한계는 baseline noise의 표준편차의 3배에 해당하는 농도로 정의되었다. 검출한계는 약 1~5 mg/ml로 비교적 낮은 값이나 Fe를 제외한 나머지 4가지 금속은 강수중에 이와 유사하거나 더욱 낮은 농도로 존재하므로 이들의 정량을 위해서는 시료의 사전농축이 필요하다. 본 실험에서와 같이 강수를 25배 농축하는 경우 농축으로 인한 바탕값의 증가는 거의 나타나지 않았으므로 검출한계도 Ni과 Co를 제외하고는 비례적으로 낮아진다. 단 Ni과 Co의 경우, 이들 피이크는 수배에서 수십배 큰 Zn 피이크에 인접해 있는 까닭에 실제의 검출한계는 표 5의 값보다 수배정도 높다. 표 5의 값은 모든 금속들이 같은 농도로 존재할 때 얻어진 값이다.

Table 5. Sensitivity and limit of detection.

Metal ion	Sensitivity (abs/ μ g/ml)	Limit of Detection (μ g/ml)
Fe(III)	1.03	1.2×10^{-3}
Cu(II)	0.420	3.0×10^{-3}
Ni(II)	0.125	5.2×10^{-3}
Zn(II)	0.096	1.3×10^{-2}
Co(II)	0.480	4.5×10^{-3}

3.4 정밀도와 정확도

표 6에는 7월 20일에 포집한 서울 강우를 2, 3, 절의 분석절차에 따라 8회 반복분석하여 얻은 Fe, Cu, Zn에 대한 평균값과 표준편차이다. 이들 3가지 금속들에 대하여는 약 7% 이내의 상대표준편차값을 나타내었으며, 한편 Ni과 Co의 농도는 정량이 불가능할 정도로 낮게 나타났다.

Table 6. Reproducibility of ion chromatographic analysis for Seoul rainwater.

(value : peak height)			
Run No.	Fe(III)	Cu(II)	Zn(II)
1	116981	6167	7151
2	122191	4412*	6869
3	121118	4481*	7215
4	107279	6224	7215
5	119160	6757	7201
6	136187	6393	8181
7	120680	6717	7530
8	132955	6806	7428
Average	122069	6511	7349
RSD (%)	±6.94	±3.99	±4.95

* : Rejected on the basis of Q-test.

본 방법의 정확도를 직접 평가하는 것은 표준강수 시료가 없는 관계로 불가능하였으나, 다음 절에서 보는 바와 같이 ICP-MS로 분석한 값과 비교적 잘 일치하는 것으로 미루어 정확도도 양호한 것으로 판단된다. 또, Zn의 경우 불꽃원자흡광도법으로 측정

Table 7. Zinc concentration in Seoul rainwater determined by the present method (IC) and flame AAS.

Run No.	Zn ($\mu\text{g/l}$)		
	IC	AAS	IC/AAS
1	60.3	70.0	0.86
2	57.0	52.0	1.10
3	61.0	62.0	0.98
4	61.6	58.0	1.06
5	60.9	60.0	1.02
6	72.4	72.0	1.01
7	64.8	72.0	0.90
8	63.6	70.0	0.91
Average	62.7	64.5	0.98
RSD (%)	±6.8	±10.9	±8.0

한 값과도 표 7에서 보는 바와 같이 10% 내외에서 일치하는 것으로 나타났다.

3.5 서울 강수분석

1990년 7월에서 9월 사이에 포집한 서울 강수를 본 방법으로 분석한 결과를 유도결합프라즈마 질량분석법(ICP-MS)의 결과와 함께 표 8에 표기하였다. ICP-MS로 이와같이 낮은 농도의 Fe를 정량하는 것은 산화알루미늄분자이온의 방해로 인해 불가능하였다.

Table 8. Analytical results for Seoul rainwater obtained by the present method (IC) and ICP-MS.

Date	(unit : $\mu\text{g/l}$)				
	Fe(III)		Cu(II)		Zn(II)
	IC	IC	ICP-MS	IC	ICP-MS
HNO ₃ BK	0.85	—	0.10	0.29	0.23
samp BK	1.47	0.54	0.28	0.43	0.47
'90/7/2	25.2	2.88	3.62	15.2	11.4
7/7	36.8	2.97	3.89	16.2	17.4
7/10	21.1	3.73	4.29	11.3	11.8
7/17	8.11	0.92	1.17	7.42	7.04
7/22	136	15.6	13.7	64.3	59.2
7/24	13.5	1.26	1.44	16.4	12.3
8/16	4.86	6.06	5.39	19.0	14.1
8/20	6.01	0.95	0.73	1.87	2.67
8/31	5.58	1.50	1.76	13.9	13.9
9/1	14.8	1.29	0.90	7.48	6.58
9/11	2.51	0.45	0.35	1.90	2.44

서울 강수 중 미량중금속 농도에 관한 보고된 자료가 없어서 과거자료와의 비교를 통한 오염정도의 추정이 불가능하나 이 값들은 대기오염이 적은 미국 동부연안이나 북서 대서양에 위치한 Bermuda섬의 강수중 년평균 농도보다 크게 높지는 않다.

4. 결 론

강수 중 주요 양이온과 음이온 분석에 주로 활용되고 있는 이온 크로마토그래피법은 시료를 수심배로 농축할 경우 수 ng/ml 수준의 낮은 농도로 존재하는 Fe, Cu, Zn 등 미량중금속 정량에도 이용될 수 있음을 알 수 있었다. 농도가 더욱 낮은 Ni, Co도 시그날이 보일 정도로 감도는 충분하였으나, 인접 피

이크와 겹쳐서 본 연구에서 정량이 불가능하였다. 그러나, 분리효율을 높이거나 방해피이크의 크기를 줄일 경우 이들의 정량도 가능할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- Buat-Menard P., R. Chesselet (1979) Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth & Planet. Sci. Lett.*, 42, 399 — 411.
- Church, T.M., T.M. Tramontano, J.R. Scudlark, T.D. Jickells, J.J. Tokos, A.H. Knap and J.N. Galloway (1984) The wet deposition of trace metals to the western Atlantic ocean at the Mid-Atlantic coast and on Bermuda. *Atmosph. Environ.*, 18, 2657 — 2664.
- Cheam, V. (1989) Determination of organic and inorganic acids in precipitation samples. *J. Chromatogr.*, 482, 381 — 392.
- Date, A.R. and A.L. Gray (1989) Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Blackie & Son Ltd., Glasgow, UK, 254 pp.
- Galloway, J.N., A.H. Knap and T.M. Church (1983) The composition of western Atlantic precipitation using shipboard collector. *J. Geophys. Resear.*, 88, 10859 — 10864.
- Hasson, H., A.P. Ekholm and H.B. Ross (1988) Rain-water analysis: A comparison between proton-induced X-ray emission and graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 527 — 531.
- Jickells, T.D., A.H. Knap, T.M. Church and J.N. Galloway (1982) The chemistry of western Atlantic precipitation at the Mid-Atlantic coast and on Bermuda. *J. Geophys. Resear.*, 87, 11013 — 11018.
- Knap, A.H., T.D. Jickells and T.M. Church (1984) Trace metals in Bermuda rainwater. *J. Geophys. Resear.*, 89, 1423 — 1428.
- Nguyen, V.D. (1989) Modification of a Dionex System 12 ion chromatograph for sequential determination of the main components in atmospheric precipitation. *J. Chromatogr.*, 482, 413 — 421.
- Nriagu-JO, (1986) What fraction of the total metal flux into lakes is retained in the sediments? *Water Air Soil Pollut.*, 31, 3-4, 999 — 1006.
- Tramontano, J.M., J.R. Scudlark and T.M. Church (1987) A method for the collection, handling, and analysis of trace metals in precipitation. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 749 — 753.