

한강수계에서의 크롬(III,VI) 종(species) 분포 및 분석방법 정립

정관조[†] · 김덕찬* · 박 현

서울특별시 상수도연구소 · *서울시립대학교 화학공학과

(2005년 3월 29일 접수, 2005년 5월 30일 채택)

New Analytical Method to Identify Chromium Species, Cr(III) and Cr(VI), and Characteristic Distribution of Chromium Species in the Han River

Gwan-Jo Jeong[†] · Dok-Chan Kim* · Hyeon Park

Waterworks Research Institute, Seoul Metropolitan Government · *Department of Chemical Engineering, The University of Seoul

ABSTRACT : An adequate method to identify chromium separation, Cr(III) and Cr(VI), in water samples were studied by using High Performance Liquid Chromatography(HPLC) coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer(ICP-MS) equipped with Dynamic Reaction Cell(DRC). The characteristic distribution of Cr(III) and Cr(VI) in the raw water taken at the six water intake stations in Seoul, was analyzed by the method developed by the authors.

The chromium species separated by HPLC was isocratically conducted by using tetrabutylammonium phosphate monobasic(1.0 mM TBAP), ethylenediaminetetraacetic acid(0.6 mM EDTA) and 2% v/v methanol as the mobile phase. 5% v/v methanol was used as flushing solvent. A reactive ammonia(NH₃) gas was used to eliminate the potential interference of ArC⁺. Several Parameters such as solvent ratio, pH, flow rate and sample injection volume were optimized for the successful separation and reproducibility.

Although it has been reported that the separation sensitivity of Cr(III) is superior to that of Cr(VI), the authors observed Cr(VI) was more sensitive than Cr(III) when ammonia(NH₃) gas was used as the reaction gas. It took less than 3 minutes to analyze chromium species with this method and the estimated detection limits were 0.061 µg/L for Cr(III) and 0.052 µg/L for Cr(VI).

According to the results from the analysis on chromium species in the raw water of the six intake stations, the concentrations of Cr(III) ranged from 0.048 to 0.064 µg/L(ave. 0.054 µg/L) while that of Cr(VI) ranged from 0.014 to 0.023 µg/L(ave. 0.019 µg/L). Recovery ratio was very high(90.1 ~ 94.1%). There were two or three times more Cr(III) than Cr(VI) in the raw water.

Key Words : Chromium, Speciation, DRC ICP-MS, HPLC

요약 : 본 연구에서는 HPLC와 DRC ICP-MS를 연결하여 수중의 Cr(III)와 Cr(VI) 측정을 위한 최적의 분석조건을 설정하고, 서울시 6개 취수장 원수에서의 Cr(III)와 Cr(VI)의 분포 특성을 조사하였다. 크롬 종(species) 분리를 위한 HPLC 이동상으로는 tetrabutylammonium phosphate monobasic(1.0 mM TBAP), ethylenediaminetetraacetic acid(0.6 mM EDTA) 그리고 2% v/v 메탄올을 사용하였으며, flushing solvent로는 5% v/v 메탄올을 사용하였다. 또한 크롬 종 분리 시 방해물질인 ArC⁺의 제거를 위한 반응가스로 암모니아(NH₃) 가스를 사용하였으며, Cr(III)와 Cr(VI)의 최적의 분리를 위해 이동상의 solvent ratio, pH, 유속 및 시료 주입량의 변화에 따른 시험을 실시하였다. 외국의 경우 Cr(III)가 Cr(VI)보다 분석 감도가 우수한 것으로 보고되고 있으나 본 연구 결과 반응가스(NH₃)를 사용할 경우, Cr(III)에 비해 Cr(VI)의 분석 감도가 더 우수한 것으로 나타났으며, 검출한계는 Cr(III)와 Cr(VI)에 대해 각각 0.061 µg/L, 0.052 µg/L로 분석시간은 3분 이내로 나타났다.

서울시 6개 취수장 원수에서의 Cr(III)는 0.048 ~ 0.064 µg/L(평균 0.054 µg/L), Cr(VI)는 0.014 ~ 0.023 µg/L(평균 0.019 µg/L)의 농도 범위로 검출되었다. 회수율은 90.1 ~ 94.1 % 범위로 우수하게 나타났으며, Cr(III)가 Cr(VI)에 비해 2 ~ 3배 정도 높은 농도로 나타났다.

주제어 : 크롬, 종 분리, DRC ICP-MS, HPLC

1. 서론

크롬(chromium)과 크롬 염(salts)은 페인트, 살균제, 촉매 제조, 크롬도금 및 부식제어 등에 사용되고 있다. 크롬은 지각 중에서 +2 ~ +6가의 산화 상태로 널리 존재하며 토양

과 암석 중에는 대부분 미량의 3가 형태로 존재한다. 지표수 중에는 거의 존재하지 않고 광산배수, 공장배수 등에서 혼입되어 존재한다. 지표수 중의 크롬은 통상 +3가와 +6가 두 가지 형태로 존재하며 함유하는 화합물의 분포는 산화·환원 전위, pH, 산화·환원 화합물의 존재 등에 의존한다. 수중에서 Cr(III)는 Cr³⁺로서 양이온으로 존재하고 필수 영양소지만, Cr(VI)은 크롬산이온(CrO₄²⁻)이나 중크롬산이온(Cr₂O₇²⁻)과 같은 음이온으로 존재하며 유독성이고 다량으로 섭취하면 구토, 설사, 갈증을 일으킨다. 그러므로 총

[†] Corresponding author

E-mail: jgjwater@yahoo.co.kr

Tel: 02-2049-1071

Fax: 02-2049-1013

크롬(total chromium)의 분석이 시료 중에 존재하는 크롬에 대해 항상 정확한 정보를 나타내 주는 것은 아니다. 따라서 Cr(III)와 Cr(VI) 종(species)을 분리함으로써 크롬의 영향에 대해 더 확실한 평가를 얻을 수 있을 것이다.¹⁾

외국의 경우 크롬 종 분리에 대해 초기에는 ion chromatography(IC) 또는 ion chromatography(IC)와 inductively coupled plasma atomic emission spectrometer(ICP-AES), atomic absorption spectrometer(AAS)를 결합한 IC-ICP-AES, IC-AAS 분석방법이 시도되어 왔다.²⁻⁴⁾ 그러나 이와 같은 분석방법은 재현성이 매우 낮고 µg/L 이하의 저농도 분석이 불가능했다. 따라서 최근에는 high performance liquid chromatography(HPLC), ion chromatography(IC)를 이용하여 Cr(III)와 Cr(VI)를 분리한 후 Cr에 대해 ng/L 수준까지 정량이 가능한 inductively coupled plasma mass spectrometer(ICP-MS)를 이용하여 검출하는 HPLC-ICP-MS, IC-ICP-MS 분석방법을 이용한 몇몇 연구사례가 보고되고 있다. 그러나 아직 초기단계의 수준으로 분석자마다 기기조건과 분석방법이 다르고 두 기기의 데이터 처리를 위한 호환성 있는 software가 개발되지 않은 상태에서 ICP-MS(intensity/counts vs. time/s)에서의 Cr(III)와 Cr(VI)의 분리만을 위한 체류시간(retention time, 머무름 시간)에 중점을 두고 연구를 실시했으며, 필요시에는 ICP-MS 결과를 저장하여 HPLC에서 peak 모양만 확인하는 단계의 연구에 불과했다. 따라서 같은 농도의 크롬 종을 분석하더라도 HPLC에서의 offset 및 full scale과 같은 기능을 가지고 분석물질의 peak size, peak sharp 및 broad 정도 등을 동시에 고려할 수 없었고 단지 체류시간만 고려하여 분석 조건을 설정하였기 때문에 Cr(III)와 Cr(VI)에 대한 최적의 분석조건을 설정할 수 없었다.⁵⁻⁸⁾

따라서 본 연구에서는 최근에 개발된 하나의 software로 이루어져 있는 HPLC-ICP-MS를 이용하여 크롬 종 분리 시 주요한 방해물질인 ArC⁺의 제거를 위해 반응가스로 암모니아(NH₃)를 사용하여 ArC⁺ 제거의 최적조건 설정과 이동상의 solvent ratio, pH, 유속 및 시료 주입량의 변화에 따라 HPLC에서의 offset 및 full scale과 같은 기능에 의해 체류시간 뿐만 아니라 peak size, peak sharp 및 broad 정도를 동시에 고려하여 수중에서의 크롬 종 분리의 분석조건을 설정하고, 서울시 6개 취수장 원수에서의 Cr(III)와 Cr(VI)의 분포 및 특성을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 분석기기

Table 1과 2에 크롬 종 분석을 위한 ICP-MS(PerkinElmer-SCIEX ELAN DRC II, Concord, ON, Canada)와 HPLC(PerkinElmer Series 200, Norwalk, CT, USA)의 분석조건을 나타내었다. ICP-MS 기기조건 설정 시 크롬에 대해 4종의 동위원소(isotope) 중 m/z 51.9405(abundance 83.789%)를 선택하였으며, 토치(torch) 위치 조절 knob)을 사용하여 토

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

Parameter	Setting/Type
Nebulizer	Meinhard® Type A Quartz
Spray Chamber	Quartz Cyclonic
Nebulizer Ar Gas Flow	1.01 L/min
Auxiliary Ar Gas Flow	1.2 L/min
Plasma Ar Gas Flow	16 L/min
Lens Voltage	5.75 V
ICP RF Power	1500 W
Monitored Ion m/z	⁵² Cr ⁺
Dwell Time	1,000 ms
Integration Time	180,000 ms(3 min)
RPq	0.7 N/A
Cell Gas(NH ₃) Flow	0.5 mL/min

Table 2. Conditions for isocratic method and parameters used for HPLC operation

Parameter	Setting
Mobile Phase	A. 95%, pH 6.8 0.6 mM EDTA(ethylenediamineteraacetic acid, disodium salt : dihydrate) 1.0 mM TBAP(tetrabutylammonium phosphate monobasic) B. 5%(2% v/v methanol)
Flow Rate	0.8 mL/min
Autosampler Flushing Solvent	5% v/v methanol
Run Time(pump, autosampler)	3 min
Column	3×3 TM CR C8
Sample Injection Volume	100 µL
Detection	PerkinElmer-SCIEX ELAN DRC II ICP-MS

치와 콘(cone) 사이를 최적화했다. 또한 nebulizer gas(Ar), auxiliary gas(Ar), plasma gas(Ar), lens voltage, cell gas (NH₃) 양 및 RPq(reaction parameter Q)를 조절하여 크롬 분석의 최적조건을 설정하였다. HPLC 기기조건은 이동상 A와 B의 혼합비율, pH, 유속 및 시료 주입량의 변화에 따라 체류시간 뿐만 아니라 peak size, peak sharp 및 broad 정도를 동시에 고려하면서 분석조건을 설정하였다.

2.2. 시약

분석에 사용된 모든 시약은 분석급 또는 그 이상을 사용하였으며 실험에 사용된 초차기구는 5% 질산(HNO₃, Aldrich, Milwaukee, WI, USA)에 하루 정도 담근 후 탈이온수(Elga, Bucks, UK)로 행구고 자연건조 후 사용하였다.

Ethylenediamineteraacetic acid(EDTA, disodium salt: dihydrate), tetrabutylammonium phosphate(TBAP, monobasic) 및 수산화암모늄은 Sigma(Steinheim, Germany)사 시약을 구매하여 사용하였다. 메탄올은 Burdick & Jackson(Muskegon, MI, USA)사 HPLC급 메탄올을 사용하였으며, 크롬 표준원액은 Aldrich(Milwaukee, WI, USA)사 1,007 mg/L Cr(III)와 1,009 mg/L Cr(VI)를 구매하여 사용하였다.

2.3. 이동상

이동상으로 EDTA와 TBAP를 탈이온수에 녹인 후 수산화암모늄을 이용하여 pH를 6.8로 조절한 이동상 A(0.6 mM EDTA + 1.0 mM TBAP)와 메탄올을 탈이온수로 희석하여 조제한 이동상 B(2% v/v 메탄올)를 사용하였다. flushing solvent로는 5% v/v 메탄올을 사용하였다.

2.4. 표준용액 및 시료

크롬 표준용액 조제는 Cr(III), Cr(VI) 표준원액(stock solution)을 이동상에 단계별로 희석하여 0.07, 0.14, 0.21, 0.28 및 0.35 µg/L 크롬혼합표준용액을 조제하였다. 분석 시료는 매트릭스(matrix)에 의한 영향을 최소화하기 위해 이동상과 시료의 비율을 3 : 1의 비율로 혼합하여 분석하였다.

2.5. 컬럼

컬럼은 길이가 3.3 cm이고 3 µm particles로 충전된 C₈ (PerkinElmer, Shelton, CT, USA) cartridge column를 사용하였다. 이 카트리지 컬럼은 역상 컬럼으로 컬럼 홀더(column holder)와 카트리지 컬럼 두 부분으로 구성되어 있다. 처음 구매된 컬럼은 100% 메탄올을 이용하여 0.8 mL/min 유속으로 2시간 정도 흘려주어 컬럼 내부를 세척해야 하며, 매 분석 시 마다 이동상(A : B, 95 : 5)을 0.8 mL/min의 유속으로 30 min 이상 흘려준 후 분석하였다. 사용 후에는 컬럼 내에 존재하는 염(salts)을 제거하기 위해 5% v/v 메탄올로

15 min 세척 후 보관하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 방해물질의 제거

ICP-MS를 이용한 분석에서 발견되는 주요한 spectral interference는 대부분 +2가 이온과 polyatomic 이온, 시료내의 매트릭스에 의한 것으로 알려져 있다. 크롬 측정의 경우 주요한 방해물질은 polyatomic 이온인 ArC⁺로 보고되고 있으며, 이 물질은 크롬 동위원소 중 83.789%를 차지하는 m/z 52의 형태를 이룬다.⁹⁾ 시료와 대기 중의 탄소 및 이동상으로 사용하는 메탄올 중의 탄소는 ICP-MS에서 사용하는 아르곤(Ar) 가스와 반응하여 방해물질인 ArC⁺를 형성하여 저농도에서 크롬의 정량을 제한한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 본 연구에서는 ICP-MS의 반응가스로 암모니아 가스를 사용하였다. 암모니아 가스는 ICP-MS내의 reaction cell에서 ArC⁺와 반응하여 아래 식 (1)과 같이 ArC⁺를 ArC로 환원하여 제거한다.¹⁰⁾

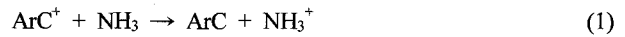


Fig. 1은 Cr(III)와 Cr(VI)를 혼합하여 조제한 크롬혼합표준용액 3 µg/L에 대해 반응가스(NH₃) 양에 따른 변화를 나타낸 것이다.

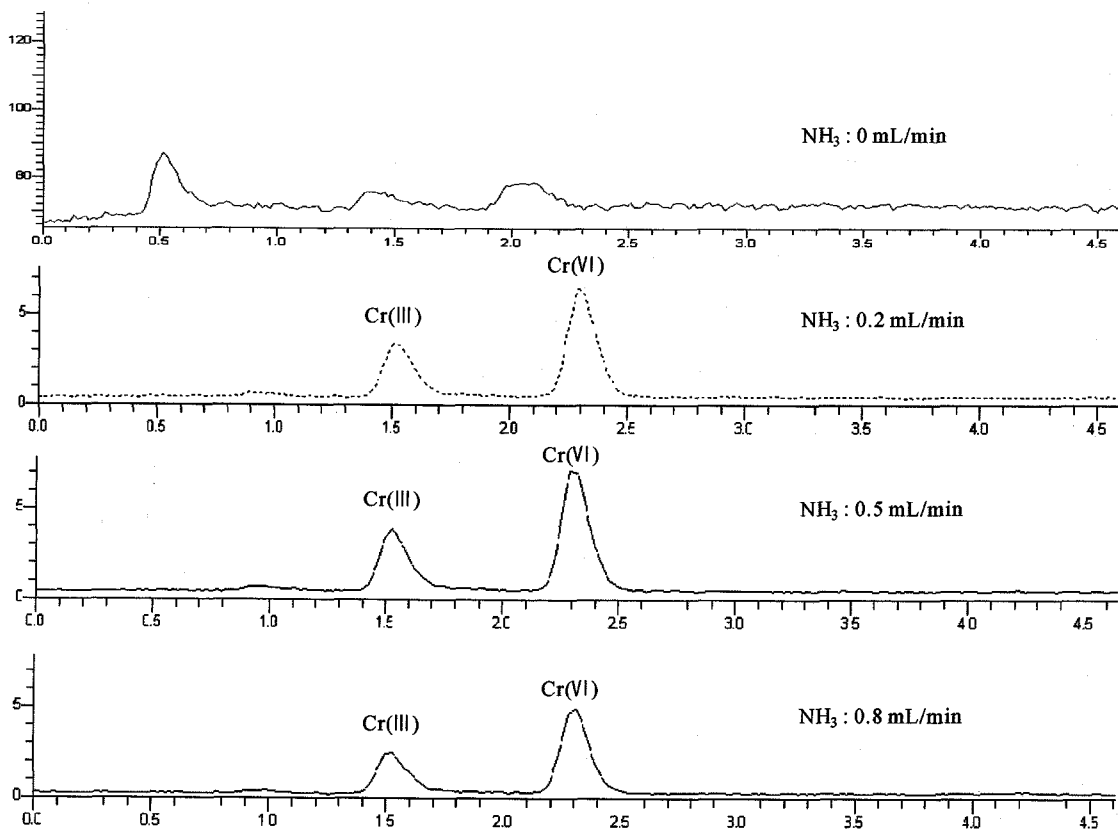


Fig. 1. Effect of reaction gas on chromium speciation(3 µg/L standard solution).

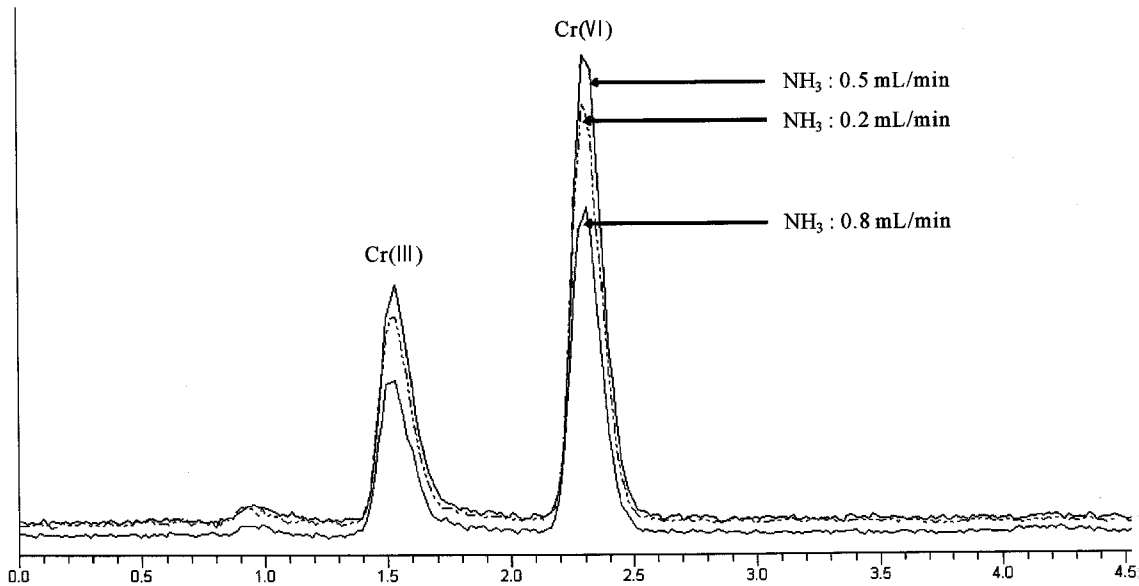


Fig. 2. Chromatograms of chromium speciation with different flow rate of reaction gas(3 $\mu\text{g/L}$ standard solution).

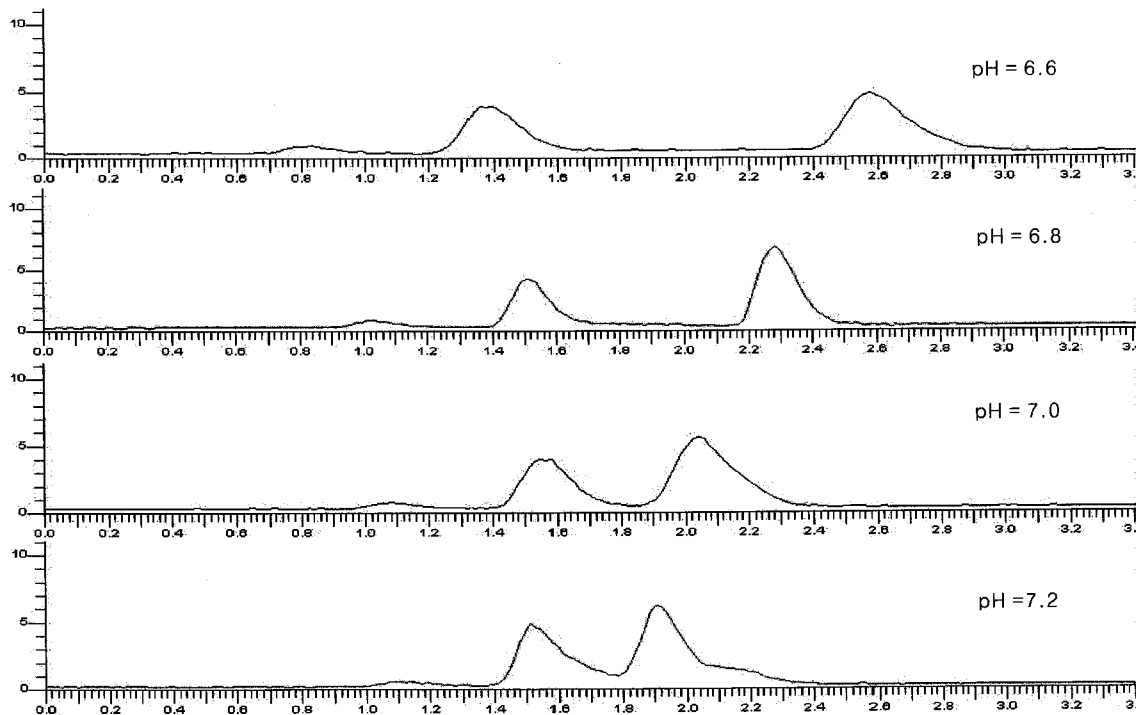


Fig. 3. Effect of pH on chromium speciation(0.6 mM EDTA and 1.0 mM TBAH, 3 $\mu\text{g/L}$ standard solution).

Fig. 2는 Fig. 1에서 보여준 각각의 크로마토그램을 동일한 scale로 겹친 크로마토그램이다. Fig. 1에서 보듯이 반응가스를 사용하지 않을 경우, 방해물질인 ArC^+ 의 영향으로 바탕값이 반응가스를 사용하는 경우보다 약 50배 정도 높게 나타나며 3 $\mu\text{g/L}$ 의 높은 농도에서도 크롬 종 분석이 불가능하였다. 그러나 반응가스인 암모니아의 양을 0.2~0.8 mL/min로 변화시켜 시험한 결과, 우수한 바탕값과 분리도를 나타냈으며 0.5 mL/min 유속으로 반응할 때 가장 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 0.5 mL/min 이하의 반응가스를 사용할 경우 방해물질인 ArC^+ 가 완전히 제거되지

않아 분석 감도가 낮게 나타났으며, 0.5 mL/min 이상의 반응가스 사용은 reaction cell에서 반응가스인 암모니아가 ArC^+ 뿐만 아니라 크롬과 반응하여 크롬 착화합물을 형성, peak가 오히려 작아지는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구는 반응가스 양을 0.5 mL/min로 시험을 실시하였다.

3.2. 이동상의 영향

이동상의 pH 변화에 따른 영향을 조사하기 위해 이동상 A를 염화암모늄을 사용하여 pH 6.6~7.2로 변화시켜 시험하였다. 이동상 B로는 2% v/v 메탄올을 사용하였고 flush-

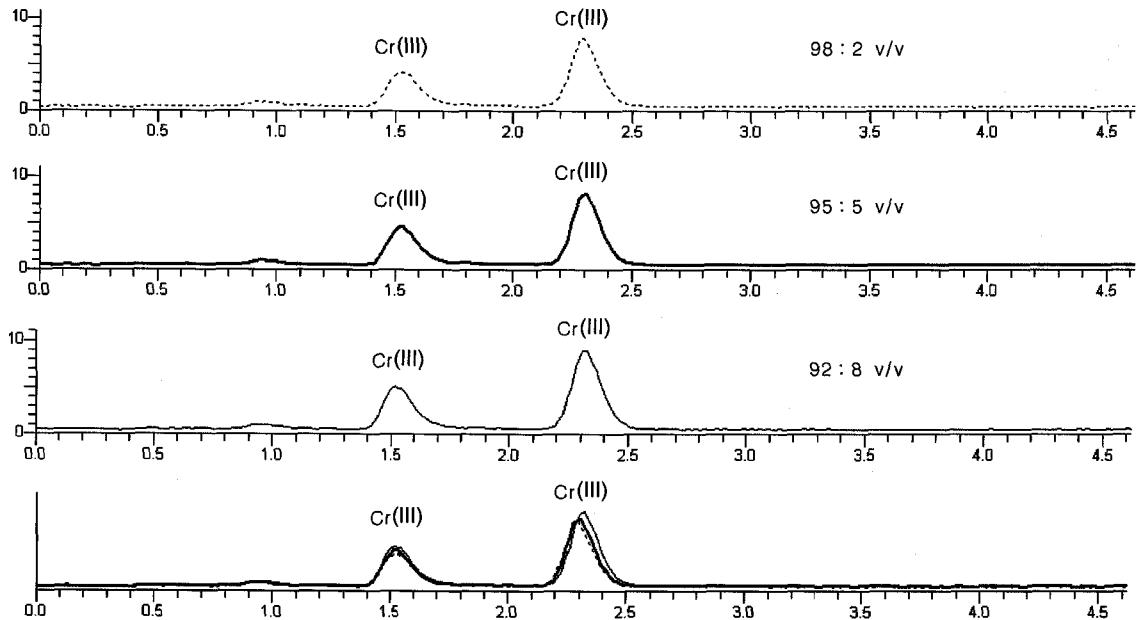


Fig. 4. Effect of methanol content on chromium speciation(3 μ g/L standard solution).

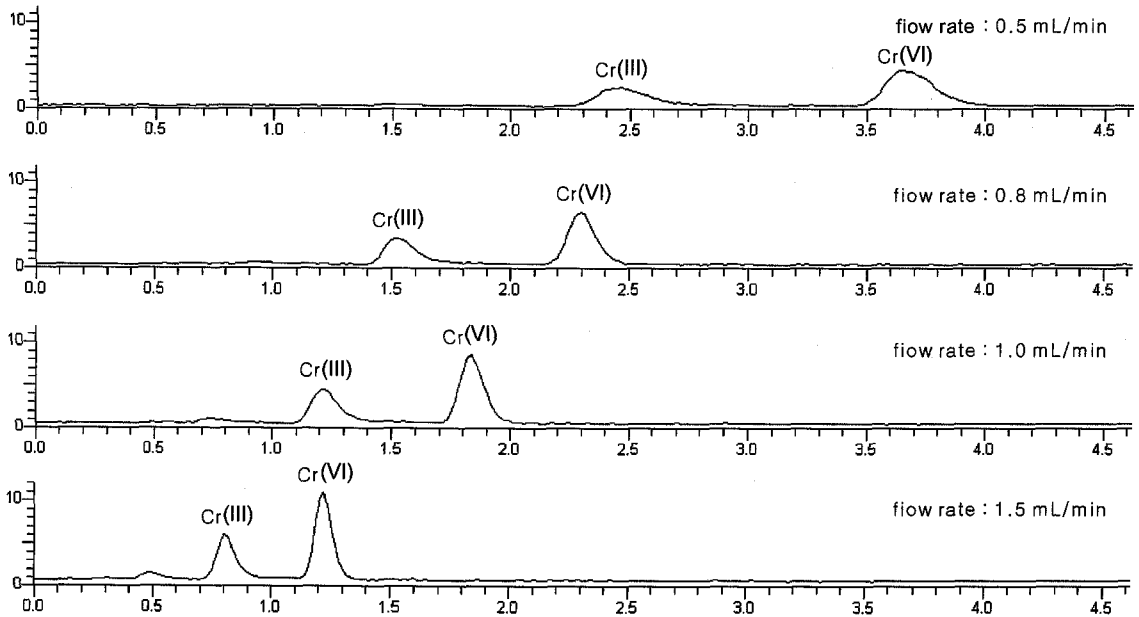


Fig. 5. Effect of flow rate of mobile phase on chromium speciation(3 μ g/L standard solution).

ing solvent는 5% v/v 메탄올을 사용하였다. 이동상의 pH 변화에 대한 영향을 시험한 결과, pH 6.8~7.0 범위에서 peak의 크기나 분리가 가장 적절하게 나타났다. pH 6.6 이하에서는 peak가 너무 broad하게 나타났으며, pH 7.0 이상에서는 peak의 분리도가 낮아지는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 pH 6.8로 시험하였다. Fig. 3에 이동상의 pH 변화에 따른 HPLC 크로마토그램을 나타내었다.

이동상으로 사용된 메탄올의 크롬 종 분리에 미치는 영향을 조사하기 위해, 이동상 A와 B의 혼합 비율을 98 : 2~92 : 8로 변화시켜 시험을 실시하였으며, Fig. 4에 시험결과를 나타내었다.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 이동상 B(2% 메탄올)의 양을 2~8% 변화 시 크롬 종의 컬럼에 머무름 시간에 거의 영향을 주지 않은 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 이동상 A와 B의 혼합비율을 95 : 5의 비율로 시험하였다.

이동상의 유속에 따른 크롬 종 분리의 최적 조건을 조사하기 위해 이동상의 유속을 0.5~1.5 mL/min로 변화시켜 시험하였다. Fig. 5에서 보듯이 이동상의 유속이 증가함에 따라 컬럼내의 머무름 시간이 짧아지고 peak의 모양도 sharp하게 나타났으나 바탕값이 높아지는 단점이 있었으며, 유속이 감소함에 따라 컬럼내의 머무름 시간이 증가하고 peak가 너무 broad하게 나타남을 알 수 있었다. 따라서 머

머무름 시간, peak의 모양 및 분리도를 고려할 때 유속이 0.8 mL/min일 때가 가장 적절한 분석조건으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 이동상의 유속을 0.8 mL/min로 시험을 실시하였다.

시료 주입량에 따른 분석조건을 설정하기 위해 크롬혼합 표준용액 3 µg/L에 대해 주입량을 각각 50, 100 µL로 달리하여 주입하였다. 물론 50 µL를 주입할 때, 100 µL 주

입량의 절반인 1.5 µg/L를 의미하나 검출한계와 분리도의 최적화를 위한 시험으로 실시하였다. 시료 주입량을 각각 50, 100 µL로 달리하여 주입한 결과, Fig. 6과 같이 두 경우 모두 종 분리에 영향을 주지 않았다. 그러므로 본 연구에서는 검출한계 및 분리도를 고려하여 시료 주입량을 100 µL로 주입하여 시험하였다.

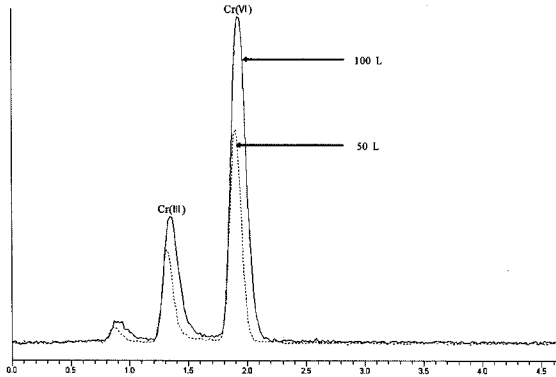


Fig. 6. Influence of injection volume(3 µg/L standard solution).

3.3. 시료 분석

위와 같은 조건으로 이동상을 바탕시료로 하여 바탕시험을 실시하였으며 그 결과는 아래 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 보듯이 이동상 및 시스템에서 크롬이온 종 분석에 영향을 주는 어떠한 peak도 나타나지 않았다.

Fig. 8과 9에 3 µg/L의 Cr(III)와 Cr(VI)를 혼합한 혼합표준용액을 분석한 한 후 Cr(III)와 Cr(VI)에 대해 각각 3 µg/L를 조제하여 peak 머무름 시간 및 재현성을 확인한 크로마토그램을 나타내었다. 그림에서 보듯이 Cr(III)와 Cr(VI) 모두 머무름 시간과 재현성이 일치함을 확인할 수 있었다.

크롬 표준용액 조제는 표준원액 1,007 µg/mL Cr(III), 1,009 µg/mL Cr(VI)을 사용하여 이동상에 단계별로 희석하여 0.07, 0.14, 0.21, 0.28 및 0.35 µg/L 크롬혼합표준용액

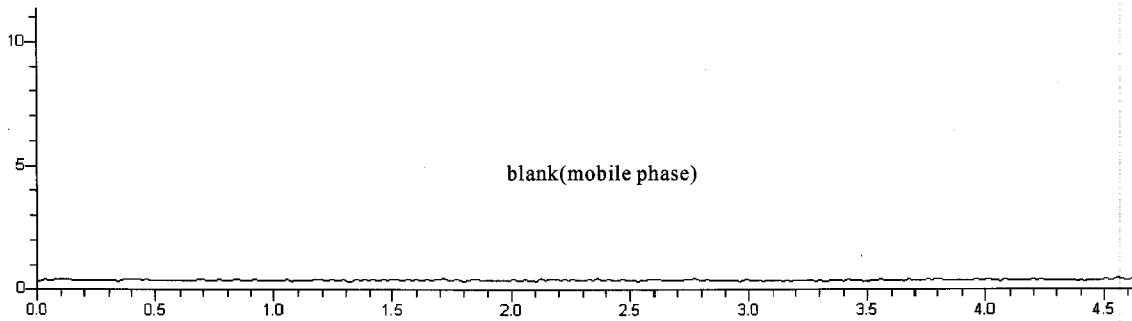


Fig. 7. Chromatogram of blank solution(mobile phase).

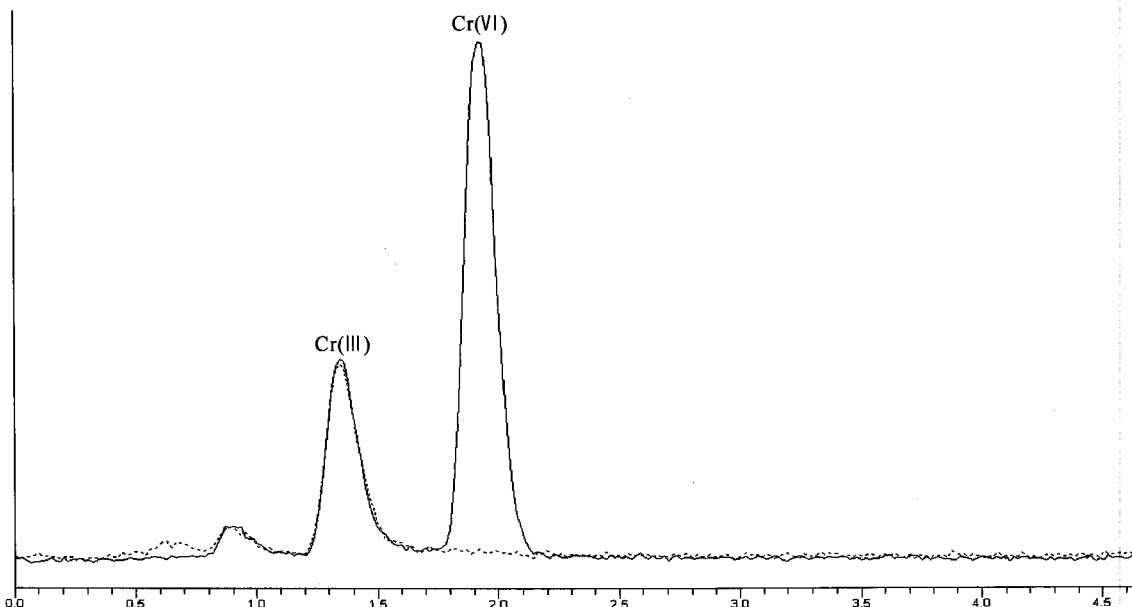


Fig. 8. Reproducibility test of Cr(III) with 3 µg/L standard solution.

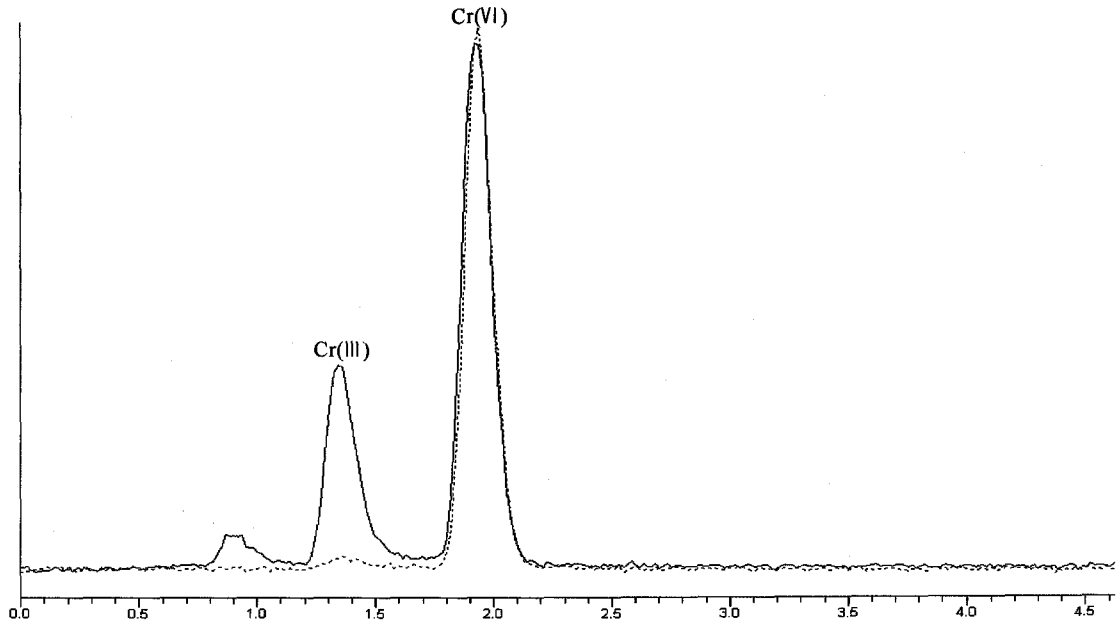


Fig. 9. Reproducibility test of Cr(VI) with 3 µg/L standard solution.

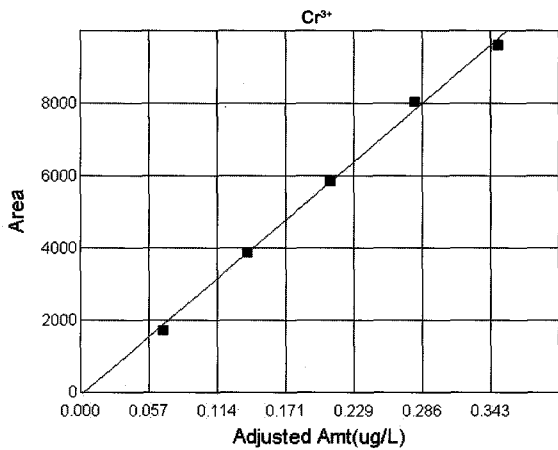


Fig. 10. Chromium calibration curve 「Cr(III)」.

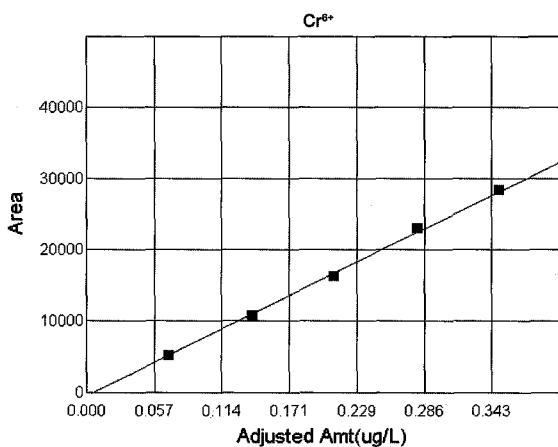


Fig. 11. Chromium calibration curve 「Cr(VI)」.

을 조제하였다. Cr(III)와 Cr(VI)를 혼합한 크롬혼합표준용액을 이용하여 작성한 Cr(III)와 Cr(VI)의 검정곡선을 Fig.

10과 Fig. 11에 나타내었다.

Fig. 10과 11에서 보듯이 검정곡선은 Cr(III)와 Cr(VI)에 대해 모두 $r^2 = 0.997$ 의 우수한 직선성을 나타냈으며, 검출한계는 Cr(III)에 대해 0.061 µg/L, Cr(VI)에 대해 0.052 µg/L 정도로 나타났다. 또한 외국의 경우 Cr(III)가 Cr(VI)보다 분석 감도가 우수한 것으로 보고되고 있으나 본 연구 결과 반응가스(NH₃)를 사용할 경우 Cr(III)에 비해 Cr(VI)의 분석 감도가 더 우수함을 알 수 있었다.^{11,12)}

분석 시료는 서울시 6개 취수장 원수 6점을 대상으로 매질에 의한 영향을 최소화하기 위해 이동상과 시료의 비율을 3:1로 혼합하여 분석하였다. 분석 전 ICP-MS만을 이용하여 총(totals) 크롬을 측정하였으며, 그 결과 0.066~0.089 µg/L의 총 크롬이 함유되어 있음을 확인하였다. 그러나 분석시료 대부분의 크롬 종별 농도는 본 연구에서 설정한 검출한계 이하로 검출이 불가능했다. 따라서 시료에 1 µg/L 크롬혼합표준용액을 각각 주입하여 분석하였으며 그 결과는 Table 4에 나타내었다.

Table 4와 같이 서울시 6개 취수장 원수에서의 Cr(III)는 0.048~0.064 µg/L(평균 0.054 µg/L), Cr(VI)는 0.014~0.023 µg/L(평균 0.019 µg/L)의 농도 범위로 Cr(III)가 Cr(VI)에 비해 2~3배 정도 높은 농도로 나타났으며 회수율은 90.1~94.1% 범위로 우수하게 나타났다. 또한 팔당, 구의 원수에서 Cr(III)는 0.086 µg/L, 0.089 µg/L, Cr(VI)는 0.059 µg/L, 0.064 µg/L의 농도로 다른 취수원수에 비해 높은 농도로 나타났다. 팔당 원수의 경우 취수장 위치가 최상류에 위치함에도 불구하고 다량의 유·무기물질로 오염이 심한 경안천에 근접하여 경안천에 함유된 미량의 크롬 종의 유입으로 다소 높게 나타나는 것으로 판단되며, 구의 원수의 경우 취수장 상류 지역에 위치한 왕숙천의 유입으로 크롬 종의 농도가 높게 나타나는 것으로 판단된다.

Table 3. MDL calculation by the results of spiking 1 µg/L standard solution 12 times repeatedly (µg/L)

Exp. times	Chromium	
	Cr(III)	Cr(VI)
1	0.98	0.98
2	1.01	1.02
3	1.02	0.98
4	0.98	1.01
5	1.03	1.03
6	1.04	1.04
7	0.99	1.03
8	0.97	1.01
9	1.01	1.02
10	1.03	1.03
11	0.98	1.02
12	0.97	1.03
Ave.	1.00	1.02
SD	0.023	0.019
MDL(µg/L)	0.061	0.052

MDL = s × t_(n-1, 1-α=0.99)

where

n = number of the determinations by replicate spike,

s = standard deviation(SD) of measured concentrations determined by n-times spikes,

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]}$$

x_i = exp. value of ith time, \bar{x} = average (Ave.)

t = Student's t value at n⁻¹ of the degree of freedom and 1-α(99 %) of the confidence level,

when n = 12 and α = 0.01, then t = 2.718, and

α = level of significance

Table 4. Results of chromium separation in raw water of intake stations in Seoul(µg/L)

Sites	Results	Cr			Recovery (%)
		Cr	Cr(III)	Cr(VI)	
Intake stations (Raw water)	Paldang	0.086	0.059	0.022	94.1
	Amsa	0.078	0.056	0.016	92.3
	Guui	0.089	0.064	0.019	93.2
	Jayang	0.074	0.049	0.019	91.8
	Pungnap	0.066	0.048	0.014	93.9
	Gangbuk	0.081	0.050	0.023	90.1
	Average	0.079	0.054	0.019	92.5

4. 결론

본 연구에서는 HPLC와 ICP-MS를 연결하여 수종의 Cr(III)와 Cr(VI)의 최적 분석조건 설정하고, 서울시 6개 취수장 원수에서의 Cr(III)와 Cr(VI)의 분포 특성을 조사하였다.

크롬 종 분리를 위한 HPLC 이동상으로는 tetrabutylammonium phosphate monobasic(1.0 mM TBAP), ethylenediamine-

tetraacetic acid(0.6 mM EDTA) 그리고 2% v/v 메탄올을 사용하였으며 flushing solvent는 5% v/v 메탄올을 사용하였다. 또한 크롬 종 분리 시 방해물질인 ArC⁺의 제거를 위한 반응가스로 암모니아 가스를 사용하였으며, Cr(III)와 Cr(VI)의 최적의 분리를 위해 이동상의 solvent ratio, pH, 유속 및 시료 주입량의 변화에 따른 시험을 실시하였다. 시험결과, 반응가스 양은 0.5 mL/min, pH 6.8, 이동상 A와 B의 혼합비율은 95 : 5, 유속은 0.8 mL/min 그리고 100 µL 시료 주입량이 가장 적절한 분석조건으로 나타났다. 외국의 경우 Cr(III)가 Cr(VI)보다 분석 감도가 우수한 것으로 보고되고 있으나 본 연구 결과 반응가스(NH₃)를 사용할 경우, Cr(III)에 비해 Cr(VI)의 분석 감도가 더 우수한 것으로 나타났다으며 검출한계는 Cr(III)와 Cr(VI)에 대해 각각 0.061 µg/L, 0.052 µg/L로 분석시간은 3분 이내로 나타났다.

서울시 6개 취수장 원수에서의 Cr(III)는 0.048~0.064 µg/L (평균 0.054 µg/L), Cr(VI)는 0.014~0.023 µg/L(평균 0.019 µg/L)의 농도 범위로 Cr(III)가 Cr(VI)에 비해 2~3배 정도 높은 농도로 나타났으며, 회수율은 90.1~94.1% 범위로 우수하게 나타났다. 또한 팔당, 구의 원수에서 Cr(III)는 0.086 µg/L, 0.089 µg/L, Cr(VI)는 0.059 µg/L, 0.064 µg/L의 농도로 다른 취수원수에 비해 높은 농도로 나타났으며 이것은 팔당, 구의취수장에 유입되는 다량의 유·무기물질로 오염이 심한 경안천과 왕숙천의 영향으로 판단된다.

참고문헌

- Andrle, C. M., Jakubowski, N., and Broekaert, J. A. C., "Speciation of chromium using reversed phase-high performance liquid chromatography coupled to different spectrometric detection methods," *Spectrochim. Acta*, **52B**, 189~200(1997).
- Teresa Siles Cordero, M., Vereda Alonso, E. I., Garcia de Torre, A., and Cano Pavon, J. M., "Development of a new system for the speciation of chromium in natural waters and human urine samples by combining ion exchange and ETC-AAS," *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 398~403(2004).
- Bobrowski, A., Bas, B., Dominik, J., Niewiara, E., Szalinska, E., Vignati, D., and Zarebski, J., "Chromium speciation study in polluted waters using catalytic adsorptive stripping voltammetry and tangential flow filtration," *Talanta*, **63**, 1003~1012(2004).
- Pobozy, E., Wojasinska, E., and Trojanowicz, M., "Ion chromatographic speciation of chromium with diphenylcarbazide-based spectrophotometric detection," *J. Chromatogr.*, **736**, 141~150(1996).
- Coedo, A. G., Dorado, T., Padilla, I., and Alguacil, F. J., "Speciation of chromium in steelmaking solid water by selective retention on ion-exchange media and deter-

- mination by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1564~1568(2000).
6. Zheng, J., Ohata, M., Takeda, A., Iijima, A., Kaneko, Y., Furuta, N., and Inaba, T., "Analytical strategy for the speciation of antimony and chromium with emphasis on the preservation of elemental species," *Anal. Sci.*, **17**, 145~148(2001).
 7. Zorob, G. K. and Caruso, J. A., "Speciation of chromium dyes by high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection," *J. Chromatogr., A.*, **773**, 157~162(1997).
 8. Chang, Y. L. and Jiang, S. J., "Determination of chromium species in water samples by liquid chromatography inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 858~861 (2001).
 9. Nam, S. H., Park, Y. I., Kim, J. J., Han, S. H., and Kim, W. H., "A study of the potential interference of ArC^+ on the direct determination of trivalent chromium and hexavalent chromium using ion chromatography coupled with ICP-MS," *Bull. Korea Chem. Soc.*, **25**(4), 447~450(2004).
 10. Tanner, S. D. and Baranov, V. I., "Theory, design, and operation of a dynamic reaction cell for ICP-MS," *At. Spectrosc.*, **20**(2), 45~52(1999).
 11. Gurleyuk, H. and Wallschlager, D., "Determination of chromium(III) and chromium(VI) using suppressed ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 926~930(2001).
 12. Pansar-Kallio, M. and Manninen, P. K. G., "Speciation of chromium in waste waters by coupled column ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry," *J. Chromatogr.*, **750**, 89~95(1996).