

Single Column Ion Chromatography에 의한 飲料水中 陰이온 및 陽이온의 檢出

教授 金 亨 錫
慶熙大學校 醫科大學 豫防醫學敎室

Drinking Water Analysis by Single Column Ion Chromatography

H.S. Kim
Medical College
Kyung Hee University

우리는 每日 生活하면서 음료수를 2~3 ℓ 씩 마시면서 살아가고 있다. 그러나 최근 음료수의 수질이 크게 문제시되어 수도물을 직접마시기를 꺼려하여 수도물을 끓여서 마시거나 정수기를 통과시킨 물을 마시거나 산에서 얻을 수 있는 藥水를 이용하거나 상품으로 판매되는 병에담긴물을 마신다. 이와같이 많은사람들이 음료수의 水質에관하여 커다란 관심을 갖고있는 실정므로 우리가 마시는 음료수의 수질관리는 대단히 重要的 問題를 갖고있다.

현재 우리나라에서 실시되고있는 수질검사는 보사부 공중위생과에서 제정한 음료수 수질검사지침을 따르거나 日本의 위생시험법, 미국의 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 등의 分析法에따라 실시하고있다. 우리가 마시는 물가운데는 수십~수백종의 성분들이 포함되어있으면서 어느成分은 우리人體에 有益한 效果를 주고 어느成分은 有害한 影響을 주고있다. 물중에 존재하는 成分을 살펴보면 양이온(Na^+ ,

K^+ , NH_4^+ , Ca^{++} , Mg^{++} 등), 음이온(Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , F^- , SO_4^{--} 등), 중금속(Pb , Zn , Cd , Hg 등), 미생물(일반세균, 대장균, 프랑크톤, 원생동물등), 유기물질(농약, trihalomethane, 기름, 합성세제등), 放射性物質등 여러종류가 共存하고있다. 이들成分가운데 양이온과 음이온은 수질검사에 있어서 필수적으로 실시하는 항목들이다.

이들 양이온과 음이온을 검출하는 方法으로는 比色法, spectrophotometer 법, 전극법 滴定法등 여러방법이 利用되고 있으나 이들의 分析時에는 試料의 前處理가 필요하며 여러종류의 시약이 所要되고 分析完了時까지 시간이 많이든다. 그러나 근래에는 ion chromatography 方法이 개발되어 신속하고 간편하게 양이온, 음이온을 분석하게되어 이에대한 내용을 간단히 소개하려고 한다.

1975년 미국의 Small, Stevens, Baumam등은 ion chromatography를 이용하여 음이온과 양이온의 分析法을 개발하였다. ion

chromatography는 흔히 실험실에서 이용되는 HPLC(High Performance Liquid Chromatograph)와 유사하나 차이점으로 column과 mobile phase(이동상)가 다르다. 원리로는 column에서 이온교환으로서 수용액의 혼합물중 이온화되는 成分을 분리하여 전도도검출기(conductivity detector)로 검출하는 방법이다. 실제로 물의 試料를 移動相인 溶液과함께 column을 통과시키면서 물 가운데 이온들을 각 成分別로 分離시켜 檢出器로 보내진다. 이과정중 column에서 이온의 各成分이 충전제와의 친화력(affinity)에 差異를 이용하여 分析이 可能하며 검출기에 出現하는 peak의 크기에따라서 농도를 측정하게 된다. ion chromatography의 重要部分은 column으로서 이곳에는 보통 이온교환수지로 충전되어있다. 수지는 Polymeric ion exchange resin으로 수지사이의 공간이 미세공간(micro-porous)과 대형공간(macro-porous)의 두종류로 분류한다. 이들 수지가 水溶液과 접촉하면 수용액중 많은양의 물을 수지가 흡수한다. 이같은 현상은 수지에 고도의극성기능기군(Polar functional group)을 갖고있기때문인데 이들 기능기군은 양이온분석시에는 sulfonate group이고 음이온분석시에는 quaternary ammonium group이다. 수지는 물을 흡수할때 팽창하고 탈수되면 원상태로 돌아간다.

Small 등에의하여 고안된 ion chromatography는 이온을교환분리하는 column과 이온을 억제하는 column이 연결된 두개의 column을 동시에 사용하여왔다. 이 suppressor column(억제칼럼)의 기능은 이동상과의 이온교환 반응에의한 배후전도도를 감소시키기 위함이며 한편 시료중 이온의 검출

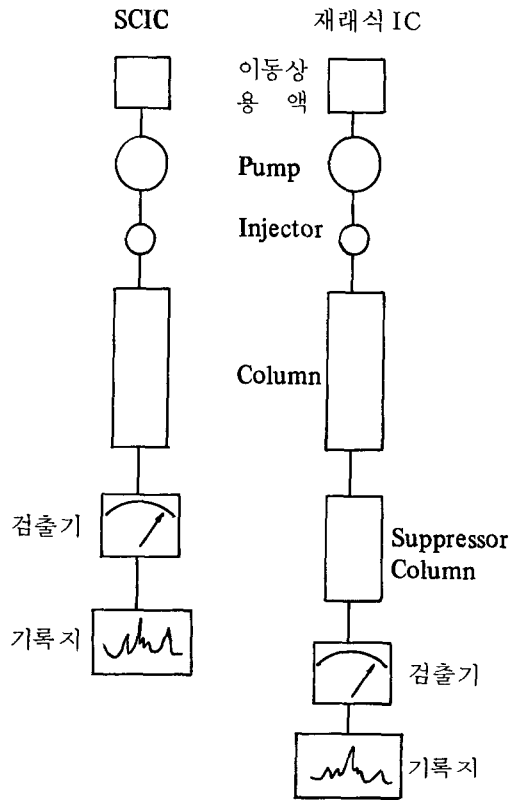
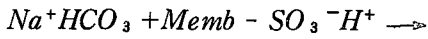


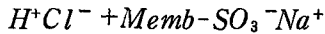
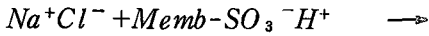
그림 1. 재래식 Ion Chromatography (IC)와 Single Column Ion Chromatography(SCIC)와의 기기장치

감도를 높이기 위함이다. 조금더 상세히 표현하여보면 음이온을 측정할때 이온교환능력이 낮은 음이온교환수지가 충전된 column에서 음이온이 분리되어진다. 이때 이동상으로는 $Na_2CO_3 - NaHCO_3$ 의 약 alkali 액을 사용한다. 분리 column의 바로다음에는 양이온교환 억제 column(cation exchange suppressor column)이 연결되어있는데 이곳에서 이동상은 탄산과 시료중 음이온 H^+ 염으로 전환되어진 후 검출기로 들어가게된다. 위의 내용을 화학식으로 표시하여보면 다음과 같다.

이동상 :



시료중 이온



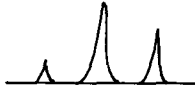
검출기에서는 탄산에 의한 background conductance (전도도)는 낮고 음이온의 conductance는 높아져서 음이온을 측정가능하게 한다. 과거에 사용되었던 기계에는 suppressor column이 high capacity의 양이온교환수지로 충전되어 있었으므로 정기적으로 再生할 필요가 있었다. 그러나 최근개발된 충전제는 sulfonated polymer의 membrane이어서 재생이 필요치않게 되었다.

미국의 Iowa주립대학에서는 suppressor Column을 사용하지않고 單一column으로 만 이온들을 분리하는 연구를 계속한결과 column의 충전제가 낮은 이온교환능력을 갖고 이동상의 액체농도를 낮추면 單一column으로 suppressor column이 필요없이 이온들을 분리시킬 수 있다고 발표하였다. 이것이 최근에 많이활용되고있는 Single Column

Ion Chromatography (SCIC)이다. 음이온을 분리분석하기 위하여 수지는 0.005meq./g ~ 0.10 meq./g의 교환용량 (exchange capacity)을 필수조건으로 하고있으며 이동상은 $1.0 \times 10^{-4} \sim 4.0 \times 10^{-4} M$ 용액의 b

enzoic acid, hydroxybenzoic acid, 또는 Phthalic acid의 Na나 K염이면 적절히 음이온을 분리시켰다. 이들 이동상은 매우희석되어있으므로 background conductivity가 거의없으므로 전도도검출기를 사용할 경우 아무런 문제가 없다. 그러므로 시료중의 음이온은 ppm의 낮은 농도에서도 검출이 가능하며 때로는 ppb 농도까지 측정할 수 있다. 양이온을 측정할경우 column의 충전제는 음이온과같

< 표 1 > 수질분석에서 Ion Chromatography와 재래식 분석방법과의 비교

분 석 방 법		
이온	재 래 식	Ion Chromatography
Cl^-	적정법, 전극법	
NO_3^-	전처리, 발색, Spectrophotometer 이용	
Fe	비색, AAS	
F^-	증류, 비색, 전극법	

이 낮은이온교환 능력을가진 cation exchange column 만을 사용하고 검출기는 전도도검출기나 UV검출기, RI 검출기등을 사용한다. 한편 양이온검출시 사용되는 이동상은 금속의 이온가 (價)에 따라 특유의 용액을 사용하는데 一價의 양이온일경우 이동상은 HNO_3 의 희석액이고 二價의 양이온일경우에는 ethylenediammonium염을 사용한다. 이들 이동상들은 試料中에있는 양이온보다도 전도도가 높으므로 시료의 chromatogram위에 peak는 반대쪽 (negative peak)으로 나타난다.

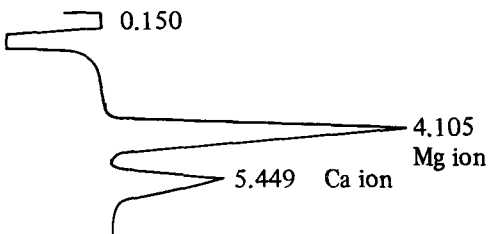
〈 표 2 〉 Suppressor IC 및 SCIC
와의 특성

	Suppressor IC	SCIC
이동상	이온농도가 높은 이동상(종류의 제한)	이온농도가 낮은 이동상(여러종류)
Column	Suppressor Column 필요	단일 Column
기기	특유의 Ion Chromatograph	보통 HPLC를 응용
감도	고감도 (ppb)	보통 (ppm~ppb)

이와같이 二價의 금속양이온들은 Single Column Ion Chromatography로 전도도검출기에 연결하므로써 잘 분리가된다. 이때 사용되는 이동상의 용매는 ethylenediammonium salt 이고 三價의 양이온을 검출시에는 ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA)나 sulfosalicylate로서 비교적 분리가 잘된다.

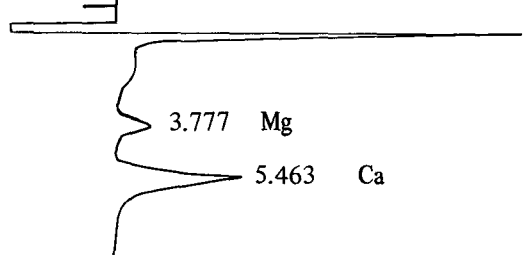
다음그림은 필자의 연구실에서 Ca과 Mg을 측정한 chromatogram으로 윗부분은 표준용액의 peak 이며 아랫쪽그림은 본대학 수도물중 Ca, Mg의 Peak이다.

CHART SPEED 0.5 CM/MIN
ATTEN: 4 ZERO: 5% 5 MIN/TICK



Chromatogram of the 100 ppm Ca and Mg Standard Solution Mixture (50 μl)

CHART SPEED 0.5 CM/MIN
ATTEN: 4 ZERO: 5% 5 MIN/TICK



Chromatogram of the University Tap Water (50 μl)

그림 2. Ca, Mg 표준액의 Chromatogram과 시료중 Ca, Mg의 Chromatogram

위와같은方法으로 一價의 양이온을 실험한 결과 그림3과같은 결과를 얻었다. 즉 Na^+ , NH_4^+ , 및 K^+ 의 각각 100ppm을 혼합하여 50μℓ를 SCIC에 注入하였다니 Na^+ 이 retention time 2.44분에서, NH_4^+ 이 3.08분에서, 그리고 K^+ 이 3.49분에서 각각의 peak를 출현시킴을 알 수 있었다.

음이온을 검출한 실험에서 4종류의 음이온인 Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , 및 SO_4^{2-} 각각 100ppm을 혼합하여 실험한결과 그림4와같은 chromatogram을 얻었다. 즉 Cl^- 의 Peak retention time은 4.28분이었고 NO_2^- 은

CHART SPEED 0.5 CM/MIN
ATTEN: 64 ZERO: 5% 5 MIN/TICK

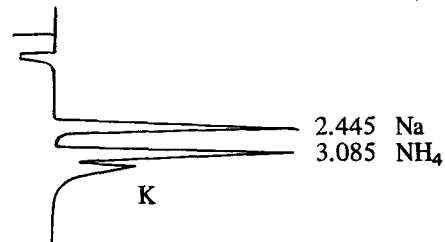


그림 3. Na^+ , K, NH_4^+ 각 100 ppm의 혼합용액 (시료량 50 μℓ)

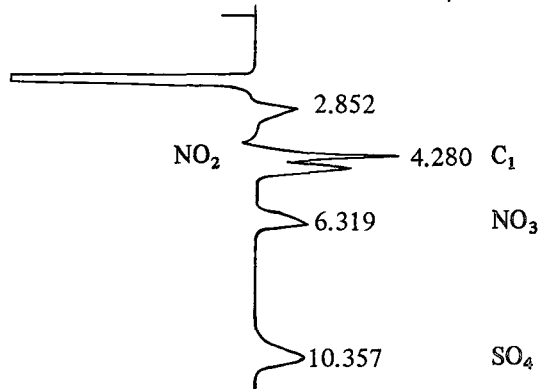
TITLE: ANION CHROMATOGRAPH

13: 39 31 MAR 87

CHANNEL NO: 1		SAMPLE: METALS		METHOD: CATION	
PEAK NO.	PEAK NAME	RESULT	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1	Na	86.0562	2.445	1314510	BB
2	NH ₄	9.1823	3.085	140259	BV
3	K	4.7616	3.495	72733	VB
TOTALS:		100.0000		1527500	

MULTIPLIER: 1.00000

CHART SPEED 0.5 CM/MIN
ATTEN: 4 ZERO: 5% 5 MIN/TICK



4.64분, NO₃은 6.31, 그리고 SO₄은 10.35분이였다. 이 표준액을 기준으로 수도물의 chromatogram을 얻어보니 그림 4와 같이 수도물중에 음이온들이 잘 분리되어 나오는것을 알 수 있다.

이와같이 SCIC방법을 이용하면 음이온, 양이온을 간편하고 정확히 측정되므로 앞으로는 이 방법이 널리 활용되리라고 전망된다.

SCIC에서는 이온의 종류에따라서 이에필요한 column과 이동상용매를 각각 바꾸어주

그림 4. 표준액 C₁, NO₂, NO₃, 및 SO₄ 각 100 ppm의 혼합액의 Chromatogram

TITLE: ANION IN WATER

12:22 21 MAR 87

CHANNEL NO: 1		SAMPLE: ANION		METHOD: ANION	
PEAK NO.	PEAK NAME	RESULT	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		9.5938	2.852	2813	BB
2		35.1250	4.280	10299	BV
3		19.0785	4.642	5594	VB
4		15.2894	6.319	4483	BB
5		20.9133	10.357	6132	BB
TOTALS:		100.0000		29321	

MULTIPLIER: 1.00000

CHART SPEED 0.5 CM/MIN
ATTEN: 4 ZERO: 5% 5 MIN/TICK

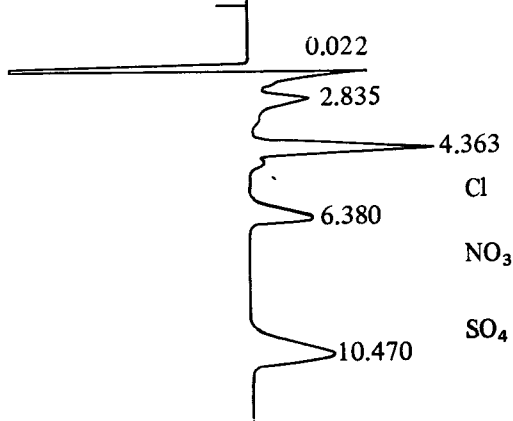


그림 5. 수도물중 음이온의 Chromatogram

어야 되므로 이들의 관계를 신속히 파악하기 위하여 다음 표를 준비하였다. 이표에서보는바와같이 음이온을 측정시 이동상의 용매는 salicylic acid 의 염이나 phthalic acid 를 사용하고 양이온 1價를 검출시 용매는 nitric acid 나 isonicotinic acid 를 사용하고 양이온 2價를 측정할 경우에는 Phenyl-enediamine 이나 ethylenediamine 을 사용한다. 음이온 검출시 용매의 PH는 비교적 높고 양이온검출시에는 PH가 비교적 낮다.

이상에서 기술한바와같이 SCIC는 水質分析에 有效하게 사용되어지고 있으나 단점도 있

TITLE: ANION IN WATER

12:06 21 MAR 87

CHANNEL NO: 1		SAMPLE: ANION		METHOD: ANION	
PEAK NO.	PEAK NAME	RESULT	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		53.5668	2.022	69122	BV
2		24.1524	2.835	31166	VB
3		9.1616	4.363	11822	BB
4		4.6095	6.380	5948	BB
5		8.5098	10.470	10981	BB
TOTALS:		100.0000		129039	

MULTIPLIER: 1.00000

<표 4> Ion Chromatography의 장단점

장 점	단 점
신속하고 간편하다. 신뢰도가 크다. 시료량이 적게 필요하다 (5 ml 정도) 동시에 여러이온이 측정된다. 경제적이다.	이동상용액의 매일조제 및 여과 표준액의 정확한 조제 실험후 Column의 관리

〈표 3〉 SCIC에서 Column 과 용매의 일람표

이 온	Column	용 매	pH	유속 ml/min	검출기
음 이 온	Ion-110	3.0 mM Sodium Salicy	8.2	0.75	UV
	"	2.5 mM Salicylate	8.0	0.8	전도도
	"	1.0 mM Salicylic Acid	3.3	1.5	"
	"	2.0 mM Sodium Salicylate	6.2	1.0	"
	302 IC	2.0 mM Phthalic Acid	4.9	2.0	"
양 이 온 1 가	Ion-200	10 mM Isonicotinic Acid	2.7	1.5	"
	400 IC	2.5 mM Nitric Acid	2.3	4.0	"
양 이 온 2 가	Ion-200	2.5 mM Phenylenedicamine	2.4	0.7	"
	400 IC	1.5 mM Ethylenediamine	4.0	1.0	"

다. 즉 매일 이동상인 용매를 조절하여야하고 또한 여과 및 gas를 배출시켜야하는 준비가 필요하다. 한편 표준액은 1주~1개월에 한번씩 조절하여야 되고 실험후에는 용매성분이 IC연결관에 침착되어 damp 및 Column에 손상을 주기도하므로 실험후에는 반드시 세척을 하여야하며 Column을 장기간 사용하지 않을 경우 특수한 관리를하는등 불편한점도 있다.

참 고 문 헌

1. "Analysis of Atmospheric Aerosols by Nonsuppressed Ion Chromatography" M.J. Willison and A.G. Clarke Anal Chem 56(6) 1037-1039 (1984).
2. "Optimization of Anion Separation by Nonsuppressed Ion Chromatography"

- D.R. Jenke and G.K. Pagenkopf *Anal Chem* 56(1) 85-88 (1984).
3. "Models for Prediction of Retention in Nonsuppressed Ion Chromatography" D.R. Jenke and G.K. Pagenkopf *Anal Chem* 56(1) 88-91 (1984).
 4. "Standardization of Transparent Analyte Response in Indirect Photometric Chromatography" D.R. Jenke *Anal Chem* 56(13) 2468-2470 (1984).
 5. "Postcolumn Fluorescence Detection of Nitrite, Nitrate, Thiosulphate and Iodide Anions in High-Performance Liquid Chromatography" S.H. Lee and L.R. Field *Anal Chem* 56(14) 2647-2653 (1984).
 6. "Modeling of Analyte Behavior in Indirect Photometric Chromatography" D.R. Jenke *Anal Chem* 56(14) 2674-2681 (1984).
 7. "High-Performance Liquid Chromatography of Inorganic and Organic Ions Using Low-Capacity Ion-Exchange Columns with Refractive Index Detection" P.R. Haddad and A.L. Heckenberg *J. Chrom* 252 (1982) 177-184.
 8. "Analysis of Anions by Ion Chromatography Using Ultraviolet Detection" R.A. Cochrane and D.E. Hillman *J. Chrom* 241 (1982) 392-394.
 9. "Design and Performance of a Modular Chromatography for Chromatography of Ions" R.L. Stevenson and K. Harrison *Amer Lab* 13(5) 76-81.
 10. "Application of Indirect Photometric Chromatography to Pharmaceutical Analysis" D.R. Jenke and N. Raghavan *J. Chrom. Sci.* 23, 75-80 (1985).
 11. "Rapid Cost-Effective Ion Chromatography" K. Harrison, W.C. Beckham Jr., T. Yates and C.D. Carr *Amer Lab* May 1985 p. 114-221.
 12. "Factors Affecting the Resolution and Detectability of Inorganic Anions by Non-Suppressed Ion Chromatography" J.A. Glatz and J.E. Girard *J. Chrom Sci* 20, 266-273 (1982).
 13. "Simultaneous Determination of Potassium Nitrate and Sodium Monofluorophosphate in Dentifrices by Single Column Ion Chromatography" S.S. Chen, H. Lulla, F.J. Sena and V. Reynoso *J. Chrom. Sci.* 23, 355-359 (1985).
 14. "Separation of orthophosphoric, phosphorous and hypophosphorous acids using single column ion chromatography with conductivity detection" D.S. Ryder *J. Chrom.* 354 (1986) 438-441.
 15. "Single column ion chromatography of selenite in soil extracts" U. Karlson and W.T. Frankenberger Jr. *Anal. Chem.* 58 (13), 2704-2708.(1986).
 16. "Determination of selenate by single column ion chromatography" U. Karlson and W.T. Frankenberger Jr. *J. Chrom.* 368 (1986), 153-161.
 17. Small, H., Stevens, T.S., and Baumann, W.D., *Anal. Chem.* 47, 801 (1975).
 18. Harrison, D. and Burge, D., Paper No. 310, Pittsburgh Conference (1979).
 19. Gjerde, D.T. and Fritz, J.S., *J. Chroma-*

- togr. 176, 199 (1979).
20. Stevenson, R.L. and Harrison, K., *Am. Lab.* 13(5), 76 (1981).
 21. Fritz, J.S., Gjerde, D.T., and Becker, R.M., *Anal. Chem.* 52, 1519 (1980).
 22. Haddad, P.R. and Heckenberg, A.L., *J. Chromatogr.* 252, 177 (1982).
 23. Bond, A.M., Heritage, I.D., Wallace, G.G., and MC Cormick, M.J., *Anal. Chem.* 54, 582 (1982).
 24. Lee, S.H. and Field, L.R., *Anal. Chem.* 56 (14), 2647-2653 (1984).
 25. Small, H. and miller, T.E. Jr., *Anal. Chem.* 54, 462 (1982).
 26. Jenke, D.R., *Anal. Chem.* 56 (14), 2674-2681 (1984).
 27. Jenke, D.R., *Anal. Chem.* 56 (13), 2468-2470 (1984).
 28. Perrone, P.A. and Gant, J.R., *Res. & Devel.*, 96 (September 1984).
 29. Lee, D.P., "Column watch: New polymeric ion-chromatography columns," *LC Magazine* 2, 828 (1984).
 30. Jupille, T.H., Burge, D.E., and Togami, D.W., *Res. & Devel.*, (Match 1984).