DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 32, No. 5, 1988
Printed in the Republic of Korea

역상 이온 크로마토그래피에서 무기음이온의 분리

趙祺秀† · 嚴泰允 · 金承洙 · 金濱斗*
한국 에너지 연구소
*충남대학교 이과대학 화학과
(1988. 3. 16 접수)

Separation of Inorganic Anions by Reversed-phase Ion Chromatography

Kih Soo Joe†, Tae Yoon Eom, Seung Soo Kim, and **Youn Doo Kim***
Korea Advanced Energy Research Institute Chungnam, Dae Jeon 302-353, Korea
**Department of Chemistry, Chungnam National University, Dae Jeon 302-764, Korea*
(Received March 16, 1988)

요 약. PRP-1 역상 충전제에 Cetylpyridinium Chloride를 흡착한 흡착분리관과 Tetrabutylammonium을 이온상호작용제로 사용하는 동적계에서 BF_4^-를 포함하는 무기음이온들의 크기 인자(k')를 측정하였다. 용리액의 농도, pH 변화에 따라 이들 이온들의 분리조건을 검토한 후 폐기물 시료중 붕소정량에 적용하였다.

ABSTRACT. Capacity factors (k') of some inorganic anions including BF_4^- were measured on cetylpyridinium coated column, and with dynamic system using tetrabutylammonium salicylate on PRP-1 reversed-phase column, respectively. After optimum separation condition was obtained this method was applied to the determination of boron in some different type samples.

서 론

Styrene divinyl benzene(S/DVB) 수지 또는 실리카 형태의 역상 분리관에서 전기전도도 검출, UV/VIS검출, 굴절율검출 및 전기화학적 검출방법으로 무기음이온들을 분리정량하는 데 이온크로마토그래피가 이용되어 왔다[1~8].

이들 분리방법은 역상에 이온쌍 형성제를 영구적으로 흡착시키거나 또는 동적계형태로 이용하고 있으며 대부분의 무기음이온들이 pH가 높은 용액에서 안정하므로 실리카보다 S/DVB수지의 역상이 더 바람직하다. 특히 이와 같은 시스템은 다공성 이온교환수지에 비하여 분리효율이 높을뿐 아니라 분리관 용량을 쉽게 변화시킬 수 있으므로 그 응용이 증대되고 있다[1,2].

Quarternary alkyl ammonium을 이온상호작용제로 사용하여 무기음이온들의 분리거동을 연구한 보고들이 있지만[1~8] BF^-_4에 대한 예는 없으며 또 음이온 교환수지에서 붕산을 흡착농축시킨후 BF_4^- 형태로 분리하여 붕소를 정량하는 방법도[9] 있으나 이 경우에는 탄산나트륨용리액에 대한 이온억제제를 사용하여 전기전도도 측정을 하여야 한다.

따라서 본연구에서는 붕소정량을 위해 전기전도도 측정법으로 이온크로마토그래피를 적용하였으며 PRP-1 역상분리관에 Cetylpyridinium Chloride(CPC)를 흡착시킨 경우와 Tetrabutyl ammonium을 이온상호 작용제로 사용하는 두 가지 방법으로 BF_4^-를 포함하는 주요 무기음이온들의 분리거동을 조사하였다. 두 경우 모두 낮은 이온교환용량에서 낮은 전기 전도도를 갖는 용리액을 사용하므로 이온억제제없이 (Single

column system) 전기전도도 검출법이 가능하였다. 붕소를 함유하는 시료에 과량의 HF를 가하여 BF_4^-로 만든 후 이온크로마토그래피를 하므로 그 방법이 매우 간편하고 정량한계도 낮아 미량의 붕소정량에 이 시스템을 적용하고자 한다.

실 험

기기 및 시약. 기기로는 Waters Associates의 M 6000 Solvent delivery pump 및 ILC-1 system, WESCAN 213 A conductivity detector, Waters Associates의 M 430 conductivity detector와 Spectra Physics의 SP 4270 integrator를 각각 사용하였다. 역상분리관으로는 Polystyrene divinyl benzene 수지계인 5 μm의 PRP-1(15×0.41cm, Hamiltonian)을 사용하였다.

실험에 사용한 증류수는 Milli-Q system을 통과한 3차 증류수였고 HPLC grade의 Acetonitrile(AN) (Fisher Co.), Cetylpyridinium Chloride (CPC) (Aldrich Co), Tetramethylammonium Hydroxide (Fisher Co), Tetrabutylammonium Hydroxide (Fisher Co) 및 Salicylic Acid (Fisher Co)를 각각 사용하였다. $NaBF_4$ 표준물 및 Boric Acid는 Aldrich Co.의 GR급을 각각 사용하였다.

실험. 흡착분리관을 만들기 위해 1l 정도의 5×10^{-4}M Cetylpyridinium 용액(20% AN)을 0.8 ml/min. 유속으로 역상분리관을 통과시킨 후 다시 300ml 정도의 5×10^{-4}M의 Tetramethylammonium Salicylate (TMA^+SAL^-) 용리액을 통과시켰다[2]. 용리액의 농도 및 pH변화에 따라 음이온들의 분리 조건을 조사하였다.

또 흡착분리관과는 별도로 PRP-1 역상분리관에서 Tetrabutylammonium Salicylate (TBA^+SAL^-)의 농도 및 pH변화에 따라 각 이온들의 머무름을 측정하므로써 동적계(dynamic system)에서 분리거동을 조사하였다. 용리액으로 사용한 TMA^+SAL^-와 TBA^+SAL^- 용액은 두 종류의 산 염기를 각각 pH적정을 하여 만들어졌다.

붕소 정량. 시료용액일정량(~30mg Boron)을 테프론 비커에 옮기고 열판위에서 서서히 가열하여 소량(~0.5ml)으로 농축시킨후 진한 HF를 충분히(~3 ml) 가하고 15분간 방치하여 H_3BO_3를 BF_4^-로 바꾸었다[10]. 용액을 냉각시킨 후 진한 NH_4OH(~6 ml)를 서서히 가하여 여분의 HF를 중화시켰다. 다시 이용액을 일정 부피로 희석한 후 이온크로마토그래피를 수행하여 BF_4^-를 정량하였다.

결과 및 고찰

Cetylpyridinium Chloride 흡착분리관. 5×10^{-4}M CPC 용액(20% AN)를 PRP-1 역상분리관에 흡착시켰으며 TMA^+SAL^- 용리액으로 음이온의 머무른 시간(retention time)을 측정하여 분리관의 교환능(ion exchange capacity)를 확인하였다. CPC는 구조가 Styrene/Divinyl Benzene 구조와 유사하며 또 PRP-1이 C_{18} 분리관보다 pH변화에 안정하므로 PRP-1을 흡착용 분리관으로 선택하였다[6]. CPC가 흡착된 분리관은 15l의 용리액을 통과시킬 때까지 안정한 것으로 나타났으며 실험에 사용한 전용리액의 전도도를 20~30μScm^{-1}으로 조절하였다. 또한 TMA^+SAL^-이 낮은 전기전도도를 유지할 뿐 아니라 Salicylate 역시 다른 음이온들의 머무름을 조절할 수 있으므로 전기전도도 검출법에서 용리액으로 사용하였다.

BF_4^-를 포함하는 주요음이온들의 크기 인자(k')를 TMA^+SAL^-의 농도변화에 따라 나타낸 결과(*Fig.* 1) BF_4^-가 대단히 큰 흡착력을 보이는데 이것은 BF_4^-가 큰 소수성(hydrophobicity)를 가지고 있기 때문으로 생각된다.

용리액의 농도 변화에 따른 k'들은 거의 같은 경향을 보였으나 7×10^{-4}M 근처에서 SO_4^{2-}와 I^-가 서로 교차되었다. 이것은 SO_4^{2-}가 용리액농도증가에 따라 다른 음이온들보다 용리액과의 정전기적 상호작용이 비극성고정상에 대한 친유성 상호작용보다 크기 때문이라는 보고[11]가 있지만 정량적인 설명은 되지 않고 있다.

BF_4^-만을 순수하게 분리하기 위해서는 용리액의 농도를 6×10^{-4}M 이상 유지하는 것이 바람직하며 이 농도에서 BF_4^-를 제외한 다른 이온들의 k'은 10이하 (effective capacity factor)로 되

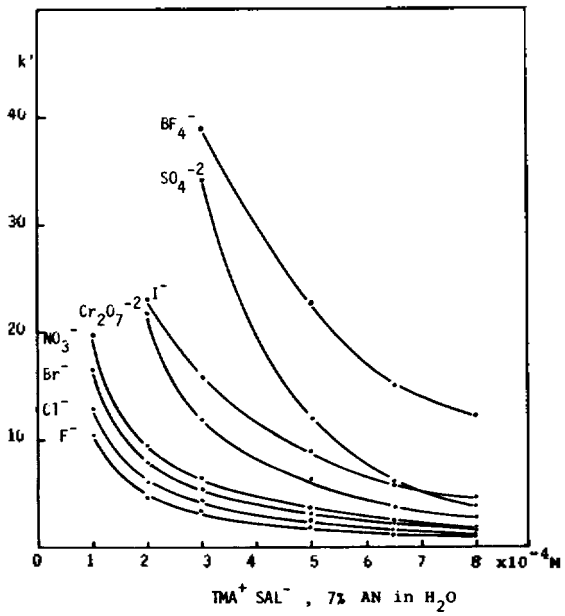

Fig. 1. Variation of capacity factors as a function of eluent concentration·column, 5 μm PRP-1 (15×0.41cm) coated with cetylpyridinium·eluent, TMA^+SAL^- pH5.75 in 7 % AN in H_2O·flow rate, 1.0 m*l*/min.·column temp., 22°C·sample, 20ul injected.

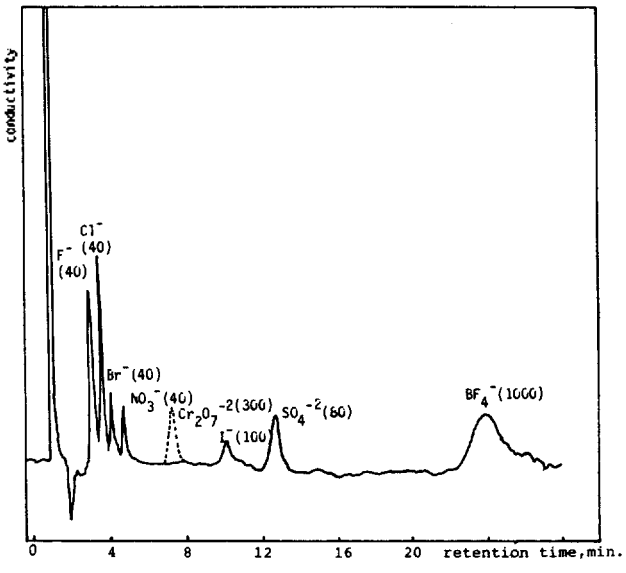

Fig. 2. Chromatogram of inorganic anions on coated column column, 5 μm PRP-1 (15×0.41cm) coated with cetylpyridinium·eluent, 5×10^{-4}M TMA^+SAL^- pH 5.8, 7 % AN in water·flow rate, 1.0m*l*/min.·detection, conductivity·sample injection, 20μl·numbers in bracket, ng injected.

고 있다. 그리고 용리액에 7 %의 AN을 가한 것은 소수성의 고정상(S/DVB)을 적셔주는 효과(wetting effect)로 분리 효율을 높여주는 것으로 설명되고 있다.[1]

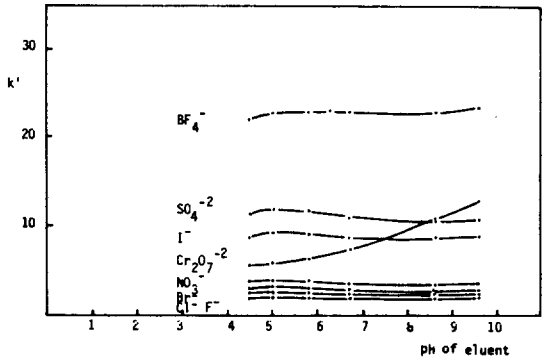

Fig. 3. Dependence of capacity factors on the pH of eluent·column, 5 μm PRP-1 (15×0.41cm) coated with cetylpyridinium eluent, 5×10^{-4}M TMA^+SAL^- in 7 % AN in H_2O·flow rate, 1.0m*l*/min.·column temp., 22°C.

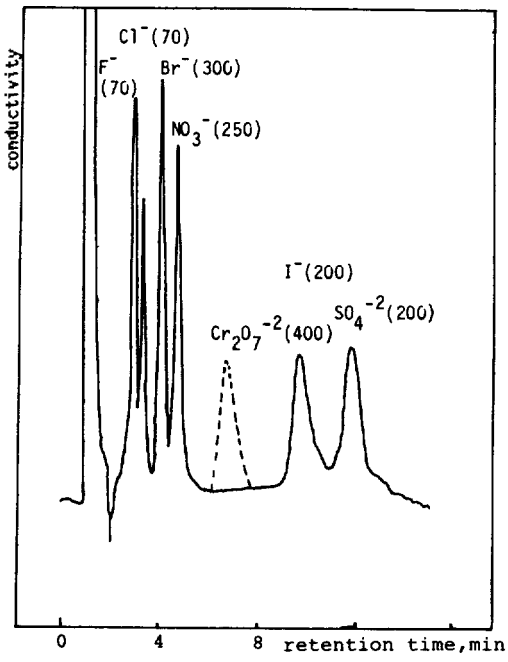

Fig. 4. Chromatogram of inorganic anions·column, 5 μm PRP-1 (15×0.41cm) coated with cetylpyridinium·eluent, 5×10^{-4}M TMA^+SAL^-, pH 4.5, 7 % AN in H_2O·flow rate, 1.0m*l*/min.·column temp., 22°C·detection, conductivity·sample injection, 20μl·numbers in bracket, ng injected.

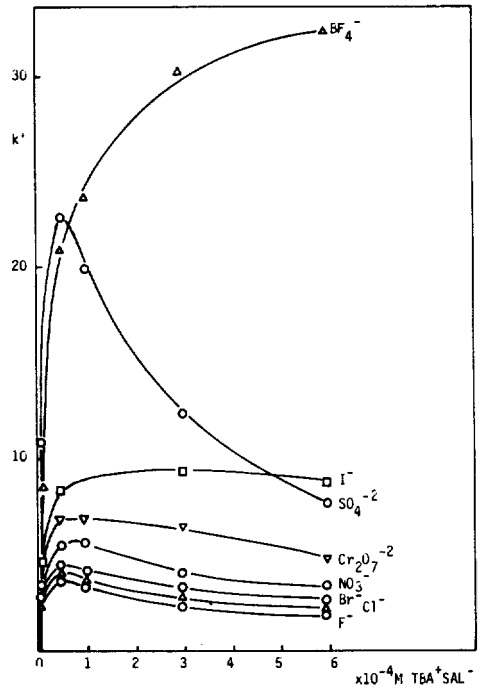

Fig. 5. Capacity factors as a function of TBA^+SAL^- concentration with ion interaction system·column, 5 μm PRP-1(15×0.41cm)·eluent, TBA^+SAL^-, 7 % AN in H_2O, pH 6.0.

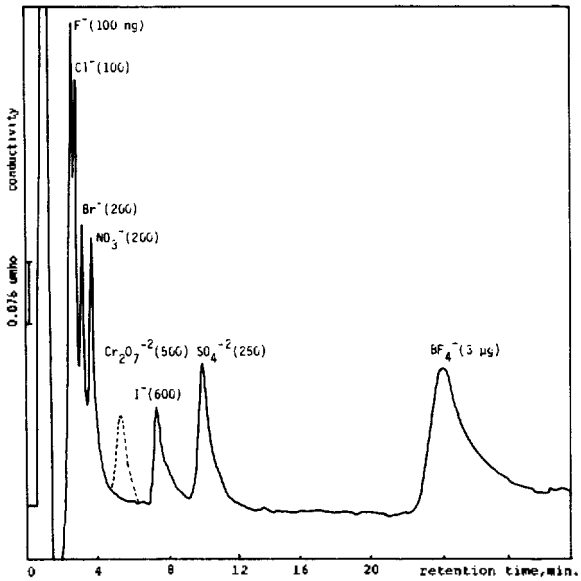

Fig. 6. Chromatogram of inorganic anions obtained from ion interaction system·column, 5 μm PRP-1 (15×0.41cm)·eluent, 3×10^{-4}M TBA^+SAL^-, 7 % AN, pH6.1·detection, conductivity·column temp., 22.3°C·sample injection, 20ul·flow rate, 1.0ml/min.

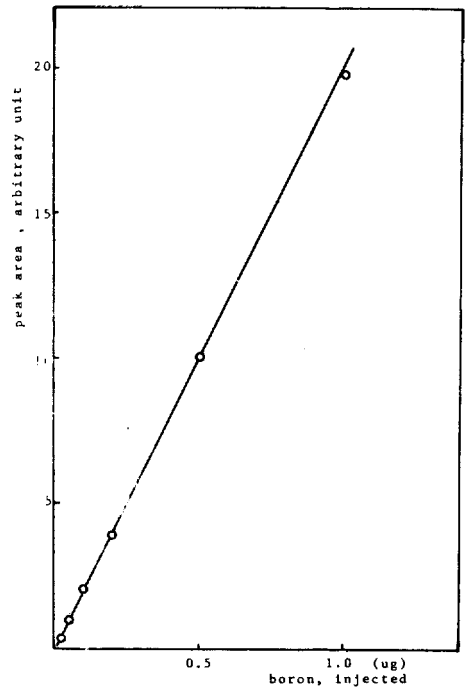

Fig. 7. Standard calibration curve for BF_4^- by ion chromatography.

Fig. 2에서는 5×10^{-4}M TMA^+SAL^- 용리액으로 음이온들을 분리한 예이며 첫번째 양의 피크를 k' 측정을 위한 기준 피크로 사용하였으며 다음 음의 피크는 시료 주입에 의한 용리액내의 여러 성분들의 평형이동에 의한 전도도 감소 때문으로 생각된다. 이 조건에서 30분 이내에 BF_4^-를 분리할 수 있었다. 그리고 $Cr_2O_7^{2-}$는 I^-와 산화환원 반응을 일으키므로 개별적으로 용리거동을 보았다. BF_4^-의 분리관효율(~0.2mm HETP)이 다른 이온들의 그것(예, SO_4^{2-}, 0.06mm HETP)보다 좋지 않은 것은 BF_4^-의 큰 소수성에 의해 CPC의 알킬그룹에 흡착되는 것으로 생각된다. TMA^+SAL^-용리액의 pH 변화에 대한 k'를 측정하였는데 (*Fig.* 3) 대부분의 이온들이 pH4.5에서 9.5까지 큰 변화가 없었으나 $Cr_2O_7^{2-}$만은 pH 증가에 따라 k'이 증가하였다. 이것은 pH가 증가할수록 다음과 같이 $Cr_2O_7^{2-}$이 CrO_4^{2-}로 변하며 또 CrO_4^{2-}가 $Cr_2O_7^{2-}$보다 머무름 및 전기전도도가 증가하기 때문이다.

$$Cr_2O_7^{2-}+H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-}+2H^+$$

Fig. 4에서는 pH 4.5 용리액에서 BF_4^-를 제외한 다른 음이온들이 거의 바탕선으로 분리되는 것을 보여주고 있다.

PRP-1 Reversed-Phase/Dynamic System

Tetrabutylammonium Salicylate (TBA^+SAL^-)를 이온상호작용제로 사용하여 무기음이온들의 분리거동을 보았다. *Fig.* 5에서 보는 바와 같이 BF_4^-가 큰 k'를 나타내고 있으며 다른 음이온들은 모두 0.5×10^{-4}M 근처에서 k'의 정점을 이루고 있다. 이와 같은 현상은 하전이중층(charged double layer)을 형성하는 이온교환반응 메카니즘으로 설명되고 있다[12].

용리액의 농도변화에 따른 SO_4^{2-}의 k'이 다른 이온들의 그것보다 변화가 큰 것은 앞의 흡착분리관에서와 같은 현상으로 생각된다.

TBA^+SAL^-의 pH를 9.0로 유지한 후 이동상의 농도변화에 따른 k'를 측정한 경우 *Fig.* 5와 같은 경향을 보였으나 $Cr_2O_7^{2-}$ (CrO_4^{2-})가 보다 큰 값을 보였고 다른 이온들은 k'이 1~2정도 낮게 나타났다. *Fig.* 6에 3×10^{-4}M의 TBA^+SAL^-에서 이들 음이온들의 분리크로마토 그램을 나타내었으며 머무름 시간이 짧은 F^-, Cl^-, Br^-, NO_3^-은 분리도가 좋지 않았다. 이 조건에서 I^-, SO_4^{2-}, BF_4^-의 분리관 효율은 각각 0.26, 0.14, 0.25mm HETP로써 앞의 흡착 분리관에서의 결과와 유사하게 나타났다(같은 시료양일 때). TBA^+SAL^- 농도를 6×10^{-4}M로 증가시켰을 때 SO_4^{2-}와 I^-의 용리순서가 교차되었으며 (I^-, ~8분, SO_4^{2-}, ~6분) BF_4^-의 경우 k'이 증가하였다.

또 pH 9.0의 2×10^{-4}M의 TBA^+SAL^-에서는 SO_4^{2-}와 $Cr_2O_7^{2-}$(CrO_4^{2-})가 거의 중첩되었으나 BF_4^-는 좋은 분리관효율(0.18mm HETP)을 나타내며 다른 이온들로부터 순수하게 분리되었다. 따라서 BF_4^-만을 분리하고자 할 때는 용리액의 농도를 $1\sim2\times10^{-4}$M 정도로 낮추는 것이 시간적으로 경제적이다. 따라서 붕소 정량법으로는 높은 농도($5\sim6\times10^{-4}$M TMA^+SAL^-)의 용리액을 사용하는 흡착분리관보다 이온교환능을 쉽게 변화시킬 수 있고 비교적 낮은 농도($1\sim2\times10^{-4}$M TBA^+SAL^-)의 용리액을 사용할 수 있는 동적계가 보다 좋을 것으로 생각되었다.

붕소정량

붕산(0.6~620mg)에 음이온(F^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-})이 0~100배 첨가된 합성용액으로부터 붕소의 회수율을 구한 결과 평균 96.1%였으며 그 상대표준편차가 각각 3.2%, 1.4%, 5.5%로 나타났다(*Table* 1). *Fig.* 7에 BF_4^-의 표준 검량곡선을 나타내었으며 붕소의 무게로 0.01~1.0μg까지 좋은 직선 관계를 보이고 있고 이 방법에서 정량한계는 15ng(noise의 2배)까지 낮출 수 있었다. *Fig.* 8에 시료분석 결과 얻어진 크로마토그램을 나타내었으며 1.5×10^{-4}M TBA^+SAL^- 용리액을 사용하고 2ml/min 유속에서 BF_4^-의 머무름이 15분 정도로 나타났다. 특히 이 시스템에서 HF 농도가 클 경우 분리관 내부재질을 손상시키거나 큰 F^-피크가 방해가 되므로 HF의 농도를 조절하여야 한다. 또한 용리액의 농도

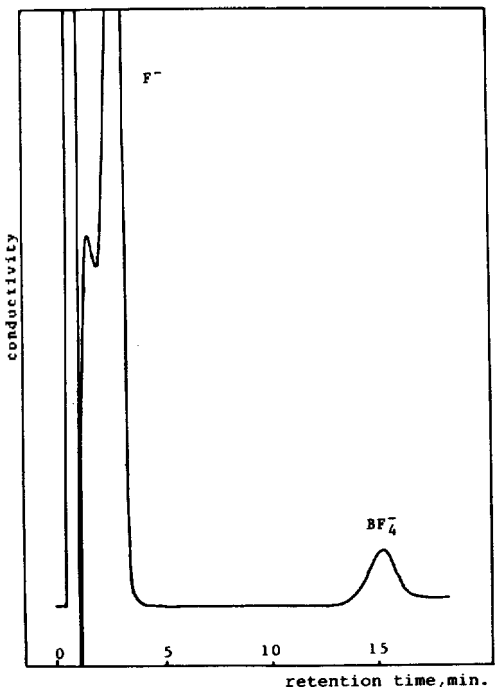

Fig. 8. Separation of BF_4^- in waste solution column, 5 um PRP-1 (15×0.41cm) eluent, 1.5×10^{-4}M TBA^+SAL^-, 7 % AN in H_2O, pH 5.8 flow rate, 2.0ml/min. detection, conductivity, sample injection, 100μl.

Table 1. Precisions and accuracies of boron determinations

boron injected, ng	anions added, times to boron (F^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{-2})	boron found, ng($\bar{X}$)	std. deviation (σ)	$\frac{\sigma}{\bar{X}}$X100
124(n=4)	0~100	118.5	3.8	3.2
1240(n=3)	—	1187	17	1.4
174(n=5)	—	169	9.3	5.5

average 3.4.

Table 2. Determinations of boron in samples

sample	concentration(ppm)	
	by ion chromatogr.	by ICP
S-1[a]	6.74	6.75
S-2[a]	1.96	1.75
S-3[b]	1.5	—
S-4[b]	1.5	—

[a] boron carbide, determined after fusion. [b] boric acid in solution.

및 pH에 따라 BF_4^- 피크 다음 음 또는 양의 피크(system peak)가 나타나므로 이 조건에서 약 1시간 기다린 후 다음 시료를 주입하는 것이 바람직하다. 고체 형태의 붕소탄화물(Boron carbide) 시료 및 붕산이 함유된 액체폐기물중 붕소를 분석한 결과 *Table* 2와 같이 나타났으며 고체 시료의 경우 시료를 탄산나트륨과 질산칼륨 매질에서 고온 용융한 후(~1000°C) 묽은 산으로 녹였다.

본 연구의 일부를 수행하는데 협조하여 준 카나다 CRNL 연구소의 R.M. Cassidy와 S. Elchuk께 감사드린다.

인 용 문 헌

1. Z. Iskandarani, D.J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **54**, 2427-2431 (1982).
2. R.M. Cassidy, S. Elchuk, *J. Chromatogr. Sci.*, **21**, 454~459 (1983).
3. R.M. Cassidy, S. Elchuk, *J. Chromatography*, **262**, 311~315 (1983).
4. Z. Iskandarani, D.J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **54**, 2601~2603 (1982).
5. Roger Neil Reeve, *J. Chromatography*, **177**, 393-397 (1979).
6. Jan Andrasko, *J. Chromatography*, **314**, 429-435 (1984).
7. Frank G.P. Mullins and Gordon F. Kirkbright, *Analyst*, **109**, 1217-1221 (1984).
8. P.R. Haddad and A.L. Heckenberg, *J. Chromatography*, **300**, 357-394 (1984).
9. C.S. Hill and R.P. Lash, *Anal. Chem.*, **52**, 24-27 (1980).
10. J. Gulens and Paul K. Leeson, *Anal. Chem.*, **52**, 2235-2237 (1980).
11. Purnendu K. Dasgupta, *Anal. Chem.*, **56**, 769-772 (1984).
12. Z. Iskandarani and D.J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **54**, 1065~1071 (1982).