

Ion Chromatography에 의한 飲料水중 陰이온 含量에 關한 研究

金 亨 錫

慶熙大學校 醫科大學 豫防醫學教室

Measurement of an Ion Concentration in Drinking Water by Ion Chromatography

Hyung-Suk Kim

*Department of Preventive Medicine, School of Medicine
Kyung Hee University, Seoul, Korea*

Abstract

According to the increase of population and development of industrialization air and water pollution problems are still keeping going to great nuisance to human activities. Specially man should drink 2 l clean water to maintain our health every day, but we afraid of drink the city tap water because of the contaminants like heavy metals, bacteria trihalomethane, etc.

In the analysis of the anions in potable water, we usually adapt the Standard methods for the Examination of Water and Wastewater. But this method is tedious and time consuming, so the Ion Chromatography method is now used in research of water quality.

Author worked with Ion Chromatography in measuring the anions in drinking water by attaching conductivity detector to normal High Performance Liquid Chromatograph. Low-capacity ion-exchange column and dilute eluents, 0.00M phthalic acid was used in this study. The concentration of chloride ion was 1.55 ppm~3.81ppm, nitrate ion was 5.45 ppm~ 18.27ppm, and sulfate ion was 19.64 ppm~ 28.86 ppm. The phosphate ion was detected only in Apt. tap water as 167.99 ppm whose amount was supposed to be used as a water pipe cleaner.

I. 序 論

人口의 增加와 産業의 發達로 인하여 環境汚染이 날로 심각하여 지고 있으며 大氣汚染 및 水質汚染도 해가갈수록 차츰 汚染物質의 濃度가 높아 가고 있다. 특히 우리가 매일 마시는 2 l 의 음료수 水質의 安全性問題는 國民의 커다란 관심의 課題가 되고 있다. 따라서 많은 사람들은 정수기를 사용하거나 商品化된 生水를 使用하고 있다. 현재 흔히 使用되는 음료수의 分析方法은 複雜하고 時間이 많이 소모되므로 최근에는 동시에 여러 成分이 檢出되는 ion chromatography를 많이 活用하고 있다.

1975년에 Small, Stevens, Bauman¹ 등은 陰이온과 陽이온을 ion exchange column 으로 分離한 이후 low-capacity ion-exchange column과 희석된 이동상을 利用하여 single-column ion-chromatography에 conductivity detector를 竝用하여 使用되어 왔다.²⁻¹⁰ single-column 法은 在來式 high-performance liquid chromatography(HPLC)에 연결하여 쉽게 利用할 수 있게 되었다.

著者は 몇 種類의 음료수 水質檢査를 實施함에 있어서 흔히 實驗室에서 使用되는 HPLC에 conductivity detector를 附着하여 陰이온을 測定한 結果를 報告하는 바이다.

II. 實驗方法

1) 시료

본 研究에 使用한 試料는 수도물, 아파트수도물(서울 청량리 MiJu Apt), 역삼투압식 淨水器(UPI 淨水器社), 및 이온교환수지정수기(Rain-soft 사제품) 통과수 등을 對象으로 하였다.

2) Ion Chromatography에 의한 分析

機械의 本體는 미국 Varian 社製品인 HPLC model 5000을 使用하였고 使用條件은 다음과 같다.

Column: 302 IC, Vydac社 製品

Eluent: 0.002 M Phthalic acid

Detector: conductivity detector, Milton Roy, U.S.A.

Flow Rate: 1 ml / min

Column Temp. : ambient

Sample Amount: 50 μ l

3) Anion 標準液

각 陰이온의 100 ppm 標準液은 다음과 같이 調劑하였다. 溶媒는 전기 전도도가 20 mega ohm 되는 Millipore water를 使用하였다.

PO₄: KH₂ PO 143.16 mg을 물에 溶解시켜 1 l 로 하였다.

F : NaF 42 mg을 물에 녹여 1 l로 하였다.

Cl : NaCl 58.5 mg을 물에 녹여 1 l로 하였다.

NO₂: NaNO₂ 69 mg을 물에 녹여 1 l로 하였다.

NO₃: NaNO₃ 85 mg을 물에 녹여 1 l로 하였다.

SO₄: Na₂ SO₄ 96 mg을 물에 녹여 1 l로 하였다.

Ⅲ. 實驗結果 및 考察

ion chromatography는 suppressor column인 low-capacity ion-exchange column 각 conductivity detector를 連結하여 무기 ion을 測定하는데 使用되어 왔다. 그러나 최근에는 무기이온 뿐만이 아니라 유기이온도 測定할 수 있게 되었고 single column ion chromatography (SCIC)는 suppressor column 없이 직접 detector에 連結시켜 使用할 수 있게 되었다.

한편 實驗室에서 흔히 使用하는 HPLC에 conductivity detector만을 連結하여 간편하고 값싸게 수중에 存在하는 陰이온을 檢出할 수 있게 되었다.

本 實驗에서 陰이온 PO₄, F, Cl, NO₂, NO₃, SO₄ 등 6種類의 100 ppm 溶液을 調劑한 후 각각의 50ul를 HPLC에 注入한 결과 이들의 retention time(RT)과 peak area(P.A.)는 Table 1과 같았다.

즉 PO₄의 RT는 2.291분, F의 R.T는 2.597분, Cl의 R.T는 6.861분, NO₂의 R.T는 8.259분, NO₃의 R.T는 10.004분, 그리고 SO₄의 R.T는 21.694분이었다.

本 大學校 수도물을 HPLC에 注入하였던 바 Fig. 1과 같이 Cl, NO₃ 및 SO₄가 檢出되었다.

Table 1. The Retention Time and Peak Area of the 100 ppm Anion Standard Solutions

Anion	R.T.	P.A.
PO ₄	2.291	31606
F	2.597	62029
Cl	6.861	25443
NO ₂	8.259	16831
NO ₃	10.004	12445
SO ₄	21.694	21573

R.T.: retention time

P.A.: peak area

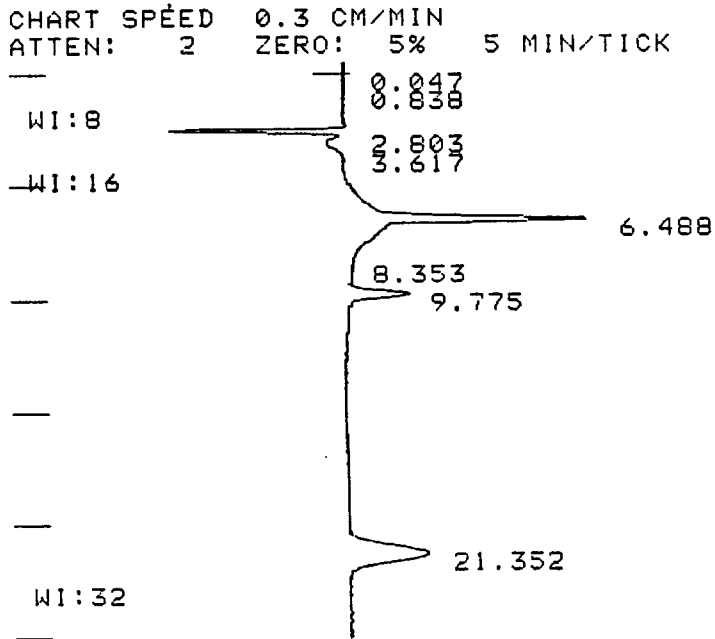
sample volume: 50ul

아파트 地域의 수도물을 HPLC에 注入하여 보니 Cl, NO₃, SO₄등은 學校 수도물과 비슷하나 PO₄成分이 크게 나타난 것이 特徵으로서 아마도 PO₄염인 淸관제가 存在함을 暗示하여 준다. 淨水器 가운데 驛三투압식 淨水器 통과수는 Fig 3과 같이 Cl 이온만이 檢出되었고 기타 다른 成分은 檢出되지 않았으며 ion 수지식 淨水器 통과수에서는 수도물과 비슷한 陰이온이 檢出되었다.

위에서 본 4가지 음료수들의 成分含量을 보면 다음과 같다.

PO₄가 檢出된 음료수는 APT의 수도물로서 167.99 ppm으로 檢出되었는데, 이것은 淸관제를 添加한 이유인 듯하고 學校 수도물에서 NO₃가 18.27 ppm이 檢出된 것은 地質에 의한 것으로 사료되고 SO₄는 19.64 ppm- 28.86 ppm이 檢出되었고 역삼투압정수기의 통과수에서는 Cl 만이 1.55 ppm이 檢出되었고 다른 陰이온이 檢出되지 않은 것으로 보아 淨水효과가 좋은 것으로 나타났다.

商法에 따라 음료수중 陰이온을 檢出하려면 上水試驗法, 公署工程試驗法, Standard Method for the Determination of Water and Wastewater 등의



TITLE: ANION IN WATER

18:59 23 MAR 89

CHANNEL NO: 1

SAMPLE: ANION

METHOD: ANION

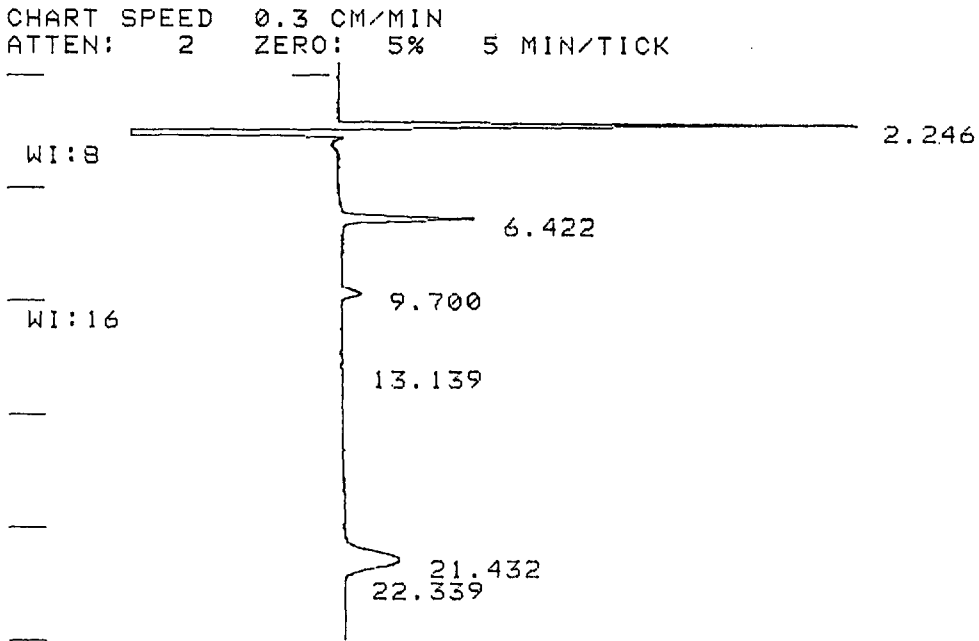
PEAK NO	PEAK NAME	RESULT	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1	unknown	16.7184	2.803	5222	BV
2	"	13.0110	3.617	4064	VV
3	"	3.7906	3.877	1184	VB
4	chloride	39.2701	6.488	12266	BV
5	nitrate	7.2803	9.775	2274	VB
6	sulfate	19.9296	21.352	6225	BB

TOTALS: 100.0000

31235

MULTIPLIER: 1.00000

Figure 1. Chromatogram of the Kyung Hee University Tap water for the detection of anions.(sample amount:50 ul)



TITLE: ANION IN WATER

15:19 23 MAR 89

CHANNEL NO: 1

SAMPLE: ANION

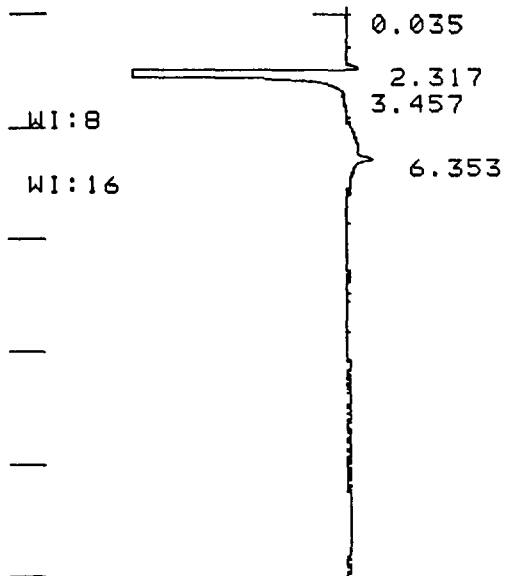
METHOD: ANION

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		53.9165	2.246	53098	BV
2		37.4099	2.818	36842	VV
3		0.4498	2.966	443	VB
4		3.1925	6.422	3144	BV
5		0.7301	9.700	719	BB
6		4.3013	21.432	4236	BV
TOTALS:		100.0000		98482	

MULTIPLIER: 1.00000

Figure 2. Chromatogram of the MIJU Apt. tap water for the detection of the anions.

CHART SPEED 0.3 CM/MIN
 ATTEN: 2 ZERO: 5% 5 MIN/TICK



TITLE: ANION IN WATER

16:39 23 MAR 89

CHANNEL NO: 1

SAMPLE: ANION

METHOD: ANION

PEAK NO...	PEAK NAME	RESULT	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		24.7062	2.317	49821	BV
2		75.0979	3.457	151438	VB
3		0.1959	6.353	395	BB

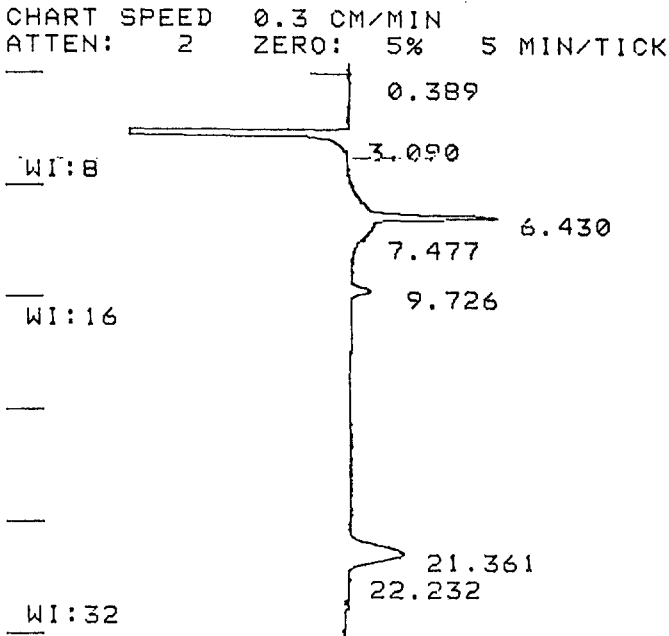
TOTALS:

100.0000

201654

MULTIPLIER: 1.00000

Figure 3. Chromatogram of the passed water through the reverse osmosis water purifying equipment.



TITLE: ANION IN WATER

17:32 23 MAR 89

CHANNEL NO: 1

SAMPLE: ANION

METHOD: ANION

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		51.6415	3.090	60924	BV
2		23.9068	3.413	28204	VV
3		14.2149	3.880	16770	VB
4		5.7351	6.430	6766	BV
5		0.1958	7.477	231	VV
6		0.5747	9.726	678	BB
7		3.7313	21.361	4402	BV

TOTALS: 100.0000

117975

MULTIPLIER: 1.00000

Figure 4. Chromatogram of the passed water through the ion exchange resin water purifying equipment.

Table 2. Anion Concentrations in the 4 Drinking Water

	School Tap Water		APT. Tap Water		R.O. Water		Ion Resin Water	
	R.T.	ppm	R.T.	ppm	R.T.	ppm	R.T.	ppm
PO ₄	(—)	(—)	2.246	167.99	(—)	(—)	(—)	(—)
Cl	6.488	38.81	6.422	12.35	6.353	1.55	6.430	26.59
NO ₃	9.775	18.27	9.700	5.73	(—)	(—)	9.726	5.45
SO ₄	21.352	28.86	21.432	19.64	(—)	(—)	21.361	20.41

方法에 따라 實驗하여 오는데 비하여 ion chromatograph 方法으로 測定하면 時間이 節約되고 試藥과 機構도 比較的 간단하다.

미국(EPA)에서 발표한 報告에 의하면 PO₄의 R.T이 9.0분으로 NO₂와 NO₃ 사이였으나 本 研究에서는 2.29분에서 앞당겨 peak가 出現한 것이 차이점이다.⁽⁴¹⁾ 이것은 사용한 column과 eluent가 다르기 때문이라고 생각한다.

Heckengerg과 Haddad에 의하면⁽⁴²⁾ UN 검출기를 이용하여 陰이온을 檢出시 시료의 容量을 0.1 ppm—0.05 ppm의 250ul- 1ml 만큼 多量을 사용하였으나 本 實驗에서는 10ppm을 50ul 容量으로 HPLC에 注入하였으므로 Heckenberg 등의 方法이 10배정도 感도가 좋다고 보겠다.

Marmion⁽⁴³⁾은 ion chromatography의 活用度에 대하여 技術한 가운데 이 裝置를 이용하면 環境, 産業保健, 臨床醫學, 食品系등에 많은 도움이 될 것을 강조하였고 Fritz⁽⁴⁴⁾도 ion chromatography의 有用性を 높이 評價하였다.

IV. 結 論

음료수중 陰이온을 檢出함에 있어서 흔히 使用되는 HPLC에 Conductivity Detector를 附着하고 low-capacity ion-exchange column을 使用하면 ion

chromatograph로 使用할 수 있으며 이 裝置를 利用하면 음료수중 陰이온을 간편하게 檢出할 수 있다.

本 實驗結果 아파트 수도물에서 PO₄ 含量이 167.99 ppm이 檢出되었고 Cl은 1.55ppm—38.81 ppm이 檢出되었고 NO₃는 5.45ppm—18.27 ppm, SO₄는 19.64ppm—28.86 ppm이 檢出되었다. 역삼투압방식의 淨水器 통과수에서는 Cl 이온만이 1.55ppm이 檢出되었고 기타 다른 陰이온은 檢出되지 않았다.

참고문헌

1. Small, H., Stevens, T.S., and Baumann, W.C.: Analytical Chemistry, 47,180 1975.
2. Girard, J.E. and Glatz, J.A.: Amrican Labarotory, 13.26, 1981.
3. Buchholz, A.E., Verplough, C.I. and Smith, J.L.: J. Chromatogr. Sci., 20, 177, 1982.
4. Okada, T. and Kuwamoto T.: Analytical Chemistry, 55, 1001, 1983.
5. Glatz, J.A. and Girard, J.E.: J. Chromatogr. Sci., 20, 266, 1982.
6. Mackie, H., Speaciale, S.J., Throop, L.J. and Yang, T.: J. Chromatogr., 242, 177, 1982.

7. Jupille, T. and Togami, D.: *Chromatographia*, 16, 312, 1982.
8. Dogan, S. and Haerdi, W.: *Chimia*, 35,339, 1981.
9. Cochrame, R.A. and Hillman, D.E.: *J. Chromatogr.*, 241, 392, 1982.
10. Haddad, P.R. and Heckenberg, A.L.: *J. Chromatogr.*, 252, 177, 1982.
11. US EPA: Test method, Technical Addition to Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, EPA-600 / 4-79-020, 1984.
12. Heckenberg, A.L. and Haddad, P.R.: Determination of inorganic anions at part per billion levels using single column ion chromatography without sample preconcentration. *J. of Chromatogr.*, 299, 301-305, 1984.
13. Marmion, D.M.: An overview of Ion Chromatography. *ASTM Standardization News*, Feb., 1983.