

단일 컬럼이온크로마토그래피에 의한 광천수중 음이온의 신속한 동시정량

金鍾勳* · 崔錫旭 · 鄭澤均
전주대학교 이공대학 화학과
(1995. 7. 7 접수)

Rapid Simultaneous Determination of Anions in Mineral Water by Single Column Ion Chromatography

Jong-Hun Kim*, Yong-Wook Choi and Taek-Kyun Chung
Department of Chemistry, Jeonju University, Jeonju 560-759, Korea
(Received July 7, 1995)

요 약. 단일컬럼 이온 크로마토그래피에서 F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 의 다섯 가지 음이온에 대한 최적 분리 조건과 분석 시간에 대하여 연구하였다. 프탈산 용리액에서 용리액의 농도를 2.0에서 3.5 mM까지, 용리액의 pH를 3.5에서 4.5까지 변화시킨 결과 2.0 mM pH 4.5가 가장 최적 조건임을 알 수 있었다. 용리액의 농도 및 pH가 증가할수록 용리강도는 증가하였고 음이온들은 F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 순으로 모두 10분 이내에 바닥선 분리되어 용리하였다. 또한 이 조건에서 다른 조건보다 검출기 감도가 비록 감소하였으나 시스템 봉우리가 분석에 영향을 미치지 않을 정도로 감소하였기 때문에 연속분석시 분석 시간을 약 40% 단축할 수 있었다. 이 조건하에서 다섯 가지 음이온의 검정 곡선은 모두 상관 계수가 0.999 이상이었으며 9종의 시판 생수를 분석하였다.

ABSTRACT. Analytical conditions for single column ion chromatographic determination of five anions such as F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , and SO_4^{2-} were optimized with respect to analysis time and separation efficiency. At the optimum condition of 2.0 mM phthalic acid at pH 4.5, five anions were effectively separated in 10 minutes so that analysis time could be reduced by 40% compared to other recommended conditions. Under this condition all the calibration curves of five anions were linear with a correlation coefficient > 0.999. Analytical results for nine commercial bottled waters were presented.

서 론

최근 낙동강 수질오염 사건 이후로 국민들은 수돗물을 불신하고 인근 야산 약수터의 약수 물과 시중에서 유통되고 있는 값비싼 생수를 음용하고 있다. 또한 정부는 공식적으로 95년 5월부터 생수 시판을 허용하고 있어서 외국의 생수도 국내에 수입될 것으로 판단된다.

이즈음 생수에 대한 보다 명확한 정의, 분석 방법의 확립, 표준화가 시급한 실정이다. 생수의 주요 양이온은 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 이고, 주요 음이온은 F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 이온이다.

그 동안에 이미 이온크로마토그래피(IC)에 의한 지표수,^{1,2} 음용수,³ 산업폐수중⁴의 이온 분석에 관한 논문이 여러 편 보고된 바 있다. 그러나 광천수(생수) 또는 온천수의 경우는 지하수로써 1g/L 이상의 많은 미네랄이 포함되어 있으므로 여기에 포함된 이온을 결정하기 위하여는 각기 다른 실험 과정과 크로마토그래피적 방법을 선택하여야 할 것으로 생각한다.⁵ 특히 광천수(생수)의 경우 대량 생산하고 공정장에서 시험 분석하여 품질 관리하여야 하기 때문에 그 중요성이 매우 크다 하겠다. 현재 실제 쓰이는 IC 방법으로는 이온 억제 시스템과 단일 컬럼 시스템이

있다. 전자는 용리액의 전도도를 줄이기 위해 이온 억제컬럼,⁶ hollow-fiber membrane,⁷ micromembrane suppressor⁸ 등을 전도도 검출기 전단에 삽입하여 사용하는 경우인데 극미량의 음이온 또는 양이온을 측정하는데 용이한 반면 기기 전체 가격이 고가이고 장치도 복잡하다. 후자는 낮은 당량 전도도를 가진 용리액을 사용하기 때문에 이온교환 컬럼 다음에 바로 검출기를 연결하는 방법으로 검출 능력은 다소 떨어지나 기기 장치가 간단하고 저렴한 가격으로 장치를 마련할 수 있는 장점이 있다.

단일컬럼 이온크로마토그래피(SCIC)에서 쓰이는 용리액으로는 μ -히드록시 벤조산, 프탈산, borate-gluconate 및 hydroxide-benzoate 등이 있으며,⁹ 용리액의 조성, pH 및 농도가 이온들의 분리 및 감도에 영향을 미친다.¹⁰ SCIC에서 가장 큰 단점 중의 하나는 불감 부피(dead volume)에 해당하는 주입 봉우리(injection peak) 이외에 시스템 봉우리(system peak)가 발생하는데,¹¹ 바로 후자가 이온의 분리도 및 분석 시간에 큰 영향을 끼친다. 시스템 봉우리는 이온 교환체의 형태, 용리액의 농도 및 pH, 시료의 주입 부피 및 농도에 따라 변하며 특정 조건에서 사라지기도 한다.^{11,12} 따라서 본 연구는 광천수 중의 중요 음이온인 F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 이온들을 SCIC를 이용하여 프탈산의 용리액으로 용리액의 농도 및 pH를 변화시켜 시스템 봉우리를 최소화함으로써 다섯 가지 음이온이 동시에 분석되는 최적 조건과 분석 시간을 단축시키는데 목적을 두었으며, 이를 유통되는 시판 생수 분석에 적용하였다.

실 험

본 실험에서 사용한 O-프탈산, NaCl, NaF, $NaNO_2$, $NaNO_3$, Na_2SO_4 , Tris-aminomethane 등은 GR급 시약(Junsei 및 Aldrich)을 사용하였다.

F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 의 표준 용액은 NaF, NaCl, $NaNO_2$, $NaNO_3$, Na_2SO_4 등을 각각 1000 ppm의 stock solution을 만들어 폴리에틸렌 병에 보관하고 이 용액을 필요시 여러 단계로 희석하여 표준 용액으로 사용하였다.

용리액은 O-프탈산을 여러 농도로 제조하여 Tris

완충 용액을 이용하여 pH를 조절한 후 용매 여과지(0.45 μ m)를 사용하여 여과하고 초음파 진동 장치를 10분 동안 가동하여 미세공기를 제거하여 용리시켰다.

표준 용액 및 시료는 Sep-Pak Cartridges(0.2 μ m)를 사용하여 여과한 다음 20 μ L 시료 고리틀 이용하여 주입하였다. 사용한 모든 물은 Best Life 정수기(International Water Club Inc.사, 미국)와 Milli-Q Labo(Millipore사, 미국)를 통과시켜 물의 비저항이 18 $M\Omega \cdot cm$ 가 되도록 한 물을 사용하였으며, pH meter는 Corning사 ion analyses 255를 사용하였다.

이온크로마토그래프는 전도도 검출기가 부착된 삼성 SLC system을, 컬럼은 Shodex I-524A(15 $cm \times 4.6 mm$ I.D.) 음이온 교환 컬럼을 사용하였다. 이때 용리액의 유속은 1.0 mL/min으로 고정하였으며, 압력은 150 psi이었고, 모든 실험은 실온에서 수행하였다.

결과 및 고찰

일반적으로 SCIC에 의한 이온의 분리에는 벤조산, O-프탈산, trimesic acid, pyromellitic acid같은 방향족 카복실산의 염이 광범위하게 사용된다.^{9,13} 이것은 이들이 매우 낮은 한계 당량이온 전도도 값을 가지며, 매우 묽은 용액에서 낮은 바탕전도도값을 나타내기 때문이다.

벤조산 음이온은 보통 용리시간이 극히 짧은 아세트산 음이온, 포름산 음이온 및 플루오르화 이온 등의 분리에 용리액으로 이용되며, 트리메직산 및 피로멜리틱산 음이온들은 MoO_4^{2-} 나 CrO_4^{2-} 와 같이 용리 시간이 상당히 길어지는 음이온의 용리액으로 사용된다. 프탈산 음이온은 일반적인 음이온들의 분리에 가장 적당한 용리액으로 알려져 있으며 또한 UV 검출기에 의한 간접 검출법에도 유용한 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 O-프탈산 용리액에 초점을 맞추어 F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 의 음이온들의 최적 분리 조건과 시스템 봉우리(system peak)의 영향을 최소화함으로써 연속 분석이 가능하도록 하였다.

Haddad¹⁴들에 의하면 프탈산 음이온의 농도를 1.00 mM에서 4.00 mM까지, pH는 4.0에서 6.0까지

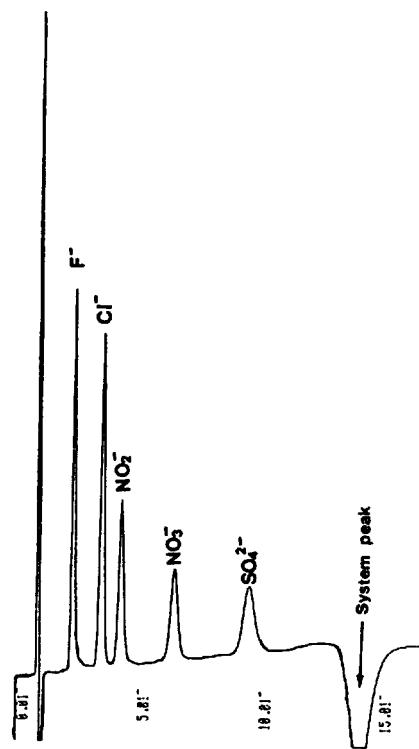


Fig. 1. Chromatogram of F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- and SO_4^{2-} ions at 2.5 mM phthalic acid pH 4.5.

변화시키면서 여러가지 음이온들의 용리시간을 조사하였는데 용리액의 농도가 진할수록, 용리액의 pH가 증가할수록 음이온들의 용리시간 뿐만 아니라 시스템 봉우리의 용리시간도 단축되었다. 그러나 이들은 프탈산 염을 용리액으로 사용하여 pH 4.0~6.0까지의 변화를 관찰한 반면 본 연구에서는 프탈산을 용리액으로 사용하여 pH 3.5~4.5까지의 변화를 관찰하였다. 한편 Okada들은 tartrate-borate 용리액에서 pH의 증가에 따라 시스템 봉우리가 증가하는 현상을 보여주었다.¹⁰ 예비 실험 결과를 토대로 본 연구에서는 용리액의 농도를 2.0 mM에서 3.0 mM, pH는 3.5에서 4.5까지 변화시키면서 음이온의 용리시간과 시스템 봉우리의 변화를 관찰하였다.

Fig. 1은 2.5 mM 프탈산에 Tris를 첨가하면서 pH 4.0으로 맞춘 용리액에서의 크로마토그램이다. F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 이온 순서로 모두 10분 이내 용리되었으며 분리도도 상당히 양호하였다. 그러나 약 13.5분에서 15분 사이에 용리되는 큰 음의

봉우리를 시스템 봉우리(system peak)라 하며 이것이 분석 시간에 큰 영향을 미친다. 따라서 이것을 최소화하거나 제거한다면 약 40%의 분석 시간 단축을 가져올 수 있다. 이 분석조건은 삼성전관 SLC (Samsung Liquid Chromatograph) 시스템의 카탈로그 중 응용부분에서 제시된 조건으로, 본 연구에서는 용리액의 pH와 농도를 변화시키면서 시스템 봉우리를 최소화시키는 조건을 찾았다.

용리액의 pH의 영향. 용리액의 pH에 따라 음이온들의 용리현상과 시스템 봉우리의 변화를 알아보기 위해 pH 3.5부터 pH 4.5까지 pH 0.1씩 변화시키면서 측정된 결과를 Fig. 2에서 4가지에 걸쳐 나타내었다. 우선 Fig. 2의 크로마토그램에서 볼 수 있는 것과 같이 pH 3.5에서는 Cl^- , NO_2^- 가 거의 분리가 이루어지지 않은 상태에 있으며 SO_4^{2-} 는 15분 이후에 용리되었고, 시스템 봉우리가 NO_3^- 바로 앞에 용리되면서 NO_3^- 를 정량하는데 크게 방해하게 된다. 또한 pH 3.7에서는 다섯가지 음이온의 봉우리가 모두 약 14분 이내에 용리되었으며 Cl^- , NO_2^- 의 분리도도 크게 향상된 것을 볼 수 있었으나 약 8분에서 10분까지에 걸쳐 음의 시스템 봉우리가 크게 나타났다. pH 4.2에서는 다섯가지 음이온의 봉우리가 모두 8분 이내에 용리되었으며 바닥선 분리도를 나타내고 있으며, 시스템 봉우리도 크기가 상당히 감소되어 약 17분대로 밀려나 있는 것을 볼 수 있다. 한편 용리액의 pH는 음이온 및 시스템 봉우리의 용리 뿐만 아니라 봉우리 감도에도 크게 영향을 미치고 있는데, pH가 증가할수록 용리강도는 증가하지만 봉우리 감도는 현저하게 감소하였다. 이러한 현상이 pH가 증가함에 따른 용리액의 바탕전도도 값에 의한 것인지를 알아보기 위해 pH에 따른 전도도 값의 변화를 Fig. 3에 도식적으로 나타내었다. pH를 3.5에서 8.0까지 Tris를 첨가하여 변화시키면서 용리액의 변화를 측정된 결과 pH가 증가할수록 용리액의 전도도 값은 점점 감소하여 pH 4.2에서 최저값을 나타내고 다시 pH 8.0까지 계속 증가하는 현상을 나타내었다. 이와 같은 경향은 약산을 용리액으로 사용하는 경우 공통적으로 나타나는 경향으로 tartrate 및 tartrate-borate를 용리액으로 사용한 Okada들의 실험에서도 본 연구와 거의 일치하는 경향을 나타내었다.¹⁰ 이들에 의하면 pH 4.0 부근에서 용리액의 당량 전도

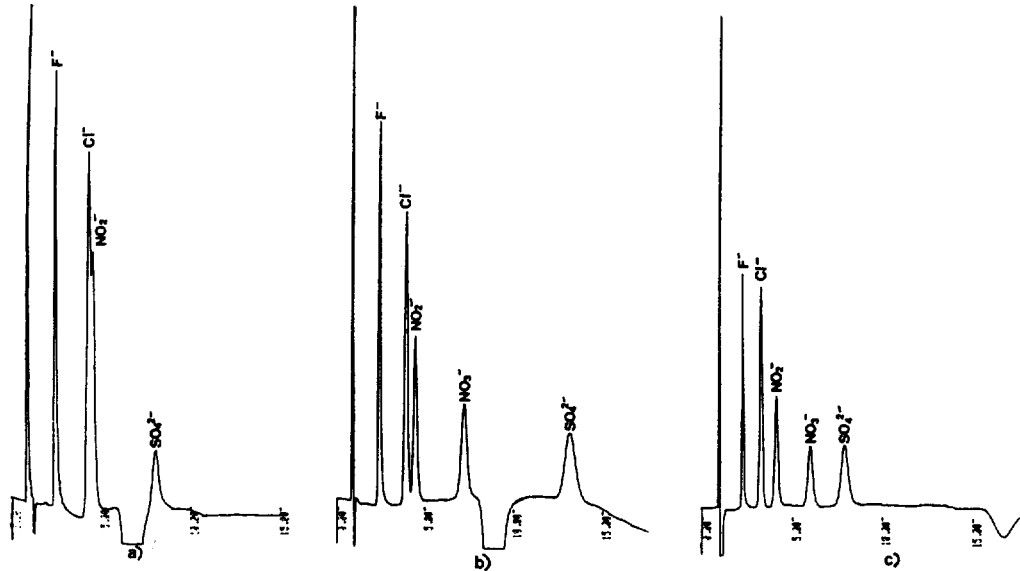


Fig. 2. Effect of pH on the chromatograms of F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ ions. Conditions: Column, Shodex I-524A; eluent, 2.5 mM phthalic acid sample concentration, 10 ppm; injection volume, 20 μL; flowrate, 1 mL/min; pH a) pH 3.5, b) pH 3.7, c) pH 4.2.

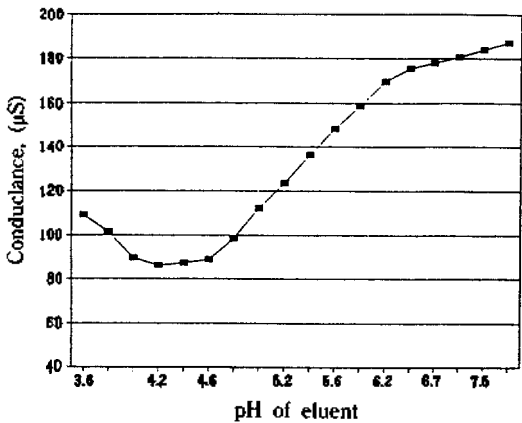


Fig. 3. Variation of conductance of 2.0 mM phthalic acid solution with pH.

도값이 최하의 값을 나타내는데 이보다 더 낮은 pH영역에서는 H⁺이 전도도에 기여한 것이고, 이보다 더 높은 pH영역에는 약산의 해리도가 증가함으로 인해 전도도값이 증가하는 것이라고 설명하였다. 따라서 본 연구에서도 pH 4.2 이전의 pH영역에서는 프탈산으로부터의 H⁺이 전도도에 크게 기여하였고, 이후의 pH영역에서는 프탈산의 해리에 의한 전도도값의 증가로 볼 수 있다. pH 4.2는 프탈산 1가

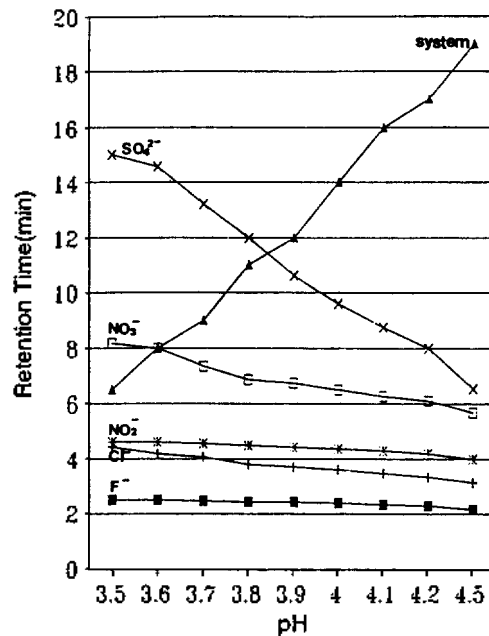


Fig. 4. Effect of pH on retention time of anions. Chromatographic conditions as in Fig.1 except that the pH of eluents were ranged from 3.5 to 4.5.

음이온의 농도가 최대이며, 프탈산과 프탈산 2가 음이온의 농도가 같아지는 pH이다. 한편 본 실험에

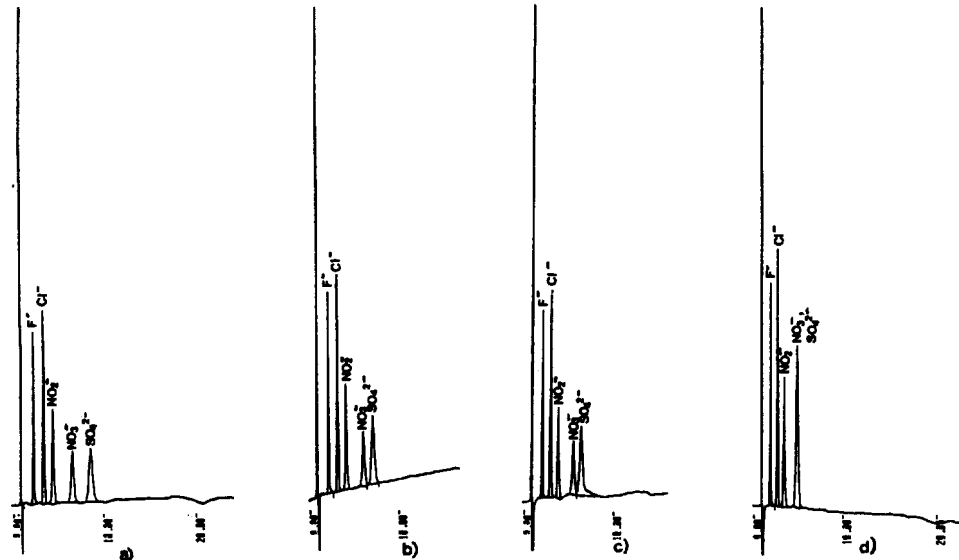


Fig. 5. Effect of eluent concentration on the Chromatograms of F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- and SO_4^{2-} ions. Chromatographic conditions as in Fig. 1 except that concentrations of phthalic acid eluent at pH 4.5 were a) 2.0 mM, b) 2.3 mM, c) 2.5 mM, d) 3.0 mM.

서의 pH영역인 3.5에서 4.5까지는 전도도가 계속 감소하는 경향을 나타내었으므로 pH가 증가함에 따라 봉우리 감도가 감소하는 것은 용리액의 바탕 전도도와는 무관한 것이라고 판단된다.

Fig. 4에서의 같이 2.5 mM 프탈산용리액 pH 3.5~4.5 사이의 여러 이온의 용리시간을 살펴보면 F^- , Cl^- , NO_2^- 이온은 용리시간이 작은 NO_3^- 이온의 용리시간은 8분에서 6분으로 감소하고, SO_4^{2-} 이온의 용리시간은 16분에서 6분으로 감소하나, 시스템 봉우리의 위치는 6분에서 20분으로 매우 크게 증가함을 알 수 있다.

따라서 pH가 증가할 수록 이온들의 용리시간이 짧으며 시스템 봉우리의 용리는 매우 늦게 나타남을 알 수 있다.

용리액의 농도 영향. 용리액인 프탈산의 농도 변화가 F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 이온과 시스템 봉우리의 위치에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 pH를 3.5, 4.0, 4.5로 고정하여 프탈산의 농도 변화를 2.0 mM에서 3.0 mM로 변화시켜 얻은 대표적 크로마토그램이 Fig. 5이고, 이것을 요약하여 도표화한 것이 Fig. 6이다.

Fig. 5의 a~d)는 각각 프탈산의 농도를 2.0, 2.3,

2.5, 3.0 mM에서 얻은 대표적 크로마토그램이다. Fig. 5a)에서는 5개 이온이 완전 분리되었으며, 시스템 봉우리의 위치도 20분대로 밀려났으며, 그 세기도 매우 약함을 알 수 있다. Fig. 5b)나 c)에서는 NO_3^- , SO_4^{2-} 봉우리가 매우 인접되어 용리되었으며, d)의 경우에는 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 가 완전히 겹쳐져 용리되었다. Fig. 6을 보면 일반적으로 프탈산의 농도가 증가함에 따라 용리시간이 단축됨을 알 수 있다.

따라서 프탈산의 pH와 농도가 증가할수록 용리시간이 매우 짧아짐을 알 수 있으나 pH 4.5 프탈산 농도 2~3 mM 이상에서는 분리에 영향을 미치지므로 Fig. 5(a)의 프탈산 농도 2.0 mM pH 4.5가 가장 빠르고 적합한 농도와 pH라 판단되었다. 또한 이 조건은 Fig. 1에서 제시된 분석조건에 비해 분석시간은 거의 유사하지만 시스템 봉우리가 20분대 이상으로 길어지면서 그 크기도 거의 알아볼 수 없을 정도로 작아졌다. 따라서 전에는 1회 음이온 분석시간이 15분 이상 소요되었던 것이 새로운 조건에서는 10분 이하로 단축됨으로써 분석시간이 약 40% 정도 단축되었다.

용리액의 농도와 pH에 따른 감도 변화. 봉우리의 감도와 면적이 용리액의 농도와 pH에 따라 어떻게

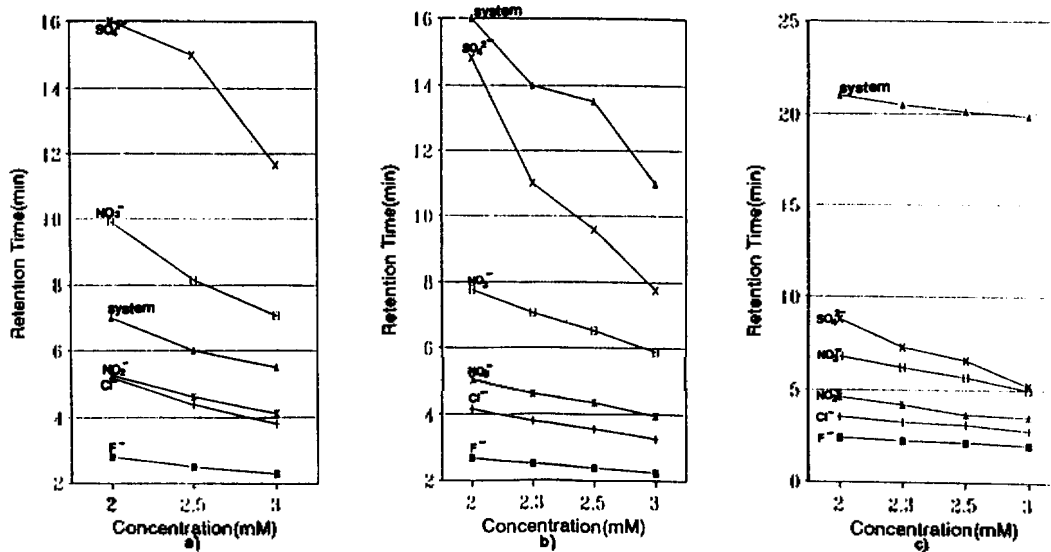


Fig. 6. Effect of eluent concentration on retention times of anions at various pH. Conditions as in Fig. 2 except that the pH of phthalic acid eluents were a) pH 3.5, b) pH 4.0, c) pH 4.5.

Table 1. Comparison of the area of anions for five anions in two different conditions

Anions	2.5 mM phthalic acid (pH 4.0)		2.0 mM phthalic acid (pH 4.5)		Area change rate (%)
	Area	RSD (%)	Area	RSD (%)	
F ⁻	161608	± 2.82%	101862	± 2.21	-37%
Cl ⁻	169646	± 2.76%	130018	± 2.28	-23%
NO ₂ ⁻	102828	± 3.91%	83136	± 5.41	-19%
NO ₃ ⁻	88090	± 2.60%	62876	± 4.93	-29%
SO ₄ ²⁻	74756	± 4.70%	87052	± 3.99	+16%

변하는가를 알아보기 위하여 2.5 mM 프탈산(pH 4.0), 2.0 mM 프탈산(pH 4.5)의 2종류의 프탈산 용액에 대하여 각각의 음이온에 대하여 10 ppm 표준 용액을 이용하여 구한 면적을 Table 1에 나타냈다.

Table 1을 보면, F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 이온의 봉우리 면적은 각각 37, 23, 19, 29% 감소하여, 감도면에서는 감소하는 경향을 나타냈으나 SO₄²⁻ 이온의 봉우리 면적은 16% 증가하는 현상을 나타냈다. 이것은 SO₄²⁻ 이온의 경우에는 용리 시간이 감소함에 따라 봉우리 꼬리끝기가 줄어들었기 때문이라 생각되며, 전반적으로 음이온의 면적이 감소된 이유는 pH가 증가함에 따라 전도도 검출기의 주요 전도도를 나타내는 이온인 수소이온 농도가 감소하기 때문에 상대적으로 검출기의 감도가 감소하였기 때문이라 사료된다. 한편 2.0 mM 프탈산 용

Table 2. Comparison of retention times of anions for five anions in two different conditions

Anions	2.5 mM phthalic acid (pH 4.0)	2.0 mM phthalic acid (pH 4.5)
F ⁻	2.2~2.3	2.4
Cl ⁻	3.5~3.6	3.5~3.6
NO ₂	4.3~4.4	4.8~4.9
NO ₃ ⁻	7.2~7.3	7.3~7.4
SO ₄ ²⁻	9.9~10.2	8.4~8.5
system peak	15(strong)	20(very weak)

리액(pH 4.5)으로 연속측정시 20분 이후에 나타나는 매우 약한 시스템 봉우리는 분석에 별로 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다. 또한 두 용리액의 차이에 의한 용리 시간의 차이를 Table 2에 나타냈다.

Table 2를 보면 각각의 용리액의 차이에 의한 각

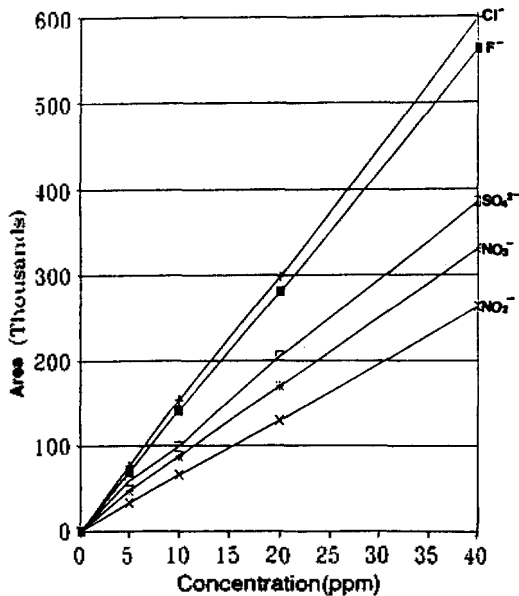


Fig. 7. Calibration curves of standard solutions for F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- and SO_4^{2-} anions. Conditions as in Fig. 2 except that eluent was 2.0 mM phthalic acid (pH 4.5).

음이온의 용리 시간의 차이에는 많은 변화가 없으나 SO_4^{2-} 이온의 용리 시간이 10분에서 8.5분 정도로 짧아졌고, 시스템 봉우리의 위치는 15분 정도에서 매우 강하게 나타나던 것이 20분 정도에서 매우 약하게 나타나 연속측정에 거의 영향을 미치지 않았다.

검정 곡선의 작성. 가장 빠르고 연속적으로 분석이 가능한 2.0 mM 프탈산(pH 4.5)의 농도에서 표준 혼합 용액 10 ppm으로 얻은 크로마토그램은 Fig. 5a)이고 이를 이용하여 F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 의 혼합 용액 5, 10, 20, 40 ppm에서 얻은 검정 곡선은 Fig. 7이다.

Fig. 5(a)에서 F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 이온들은 서로 간섭하지 않고 완전 분리가 가능했고, 용리시간 20분에서 매우 낮게 시스템 봉우리가 나타나서 연속적인 분석이 가능하다고 판단했다. 또한 Fig. 7에서는 각각의 이온에 대한 농도대 봉우리 면적의 상관계수값이 0.999로 매우 높고, 직선범위가 비교적 커서 1 ppm 이하에서부터 약 40 ppm 정도의 시료에 완전하게 적용시킬 수 있었다.

시판 생수에의 적용. 시중에 유통되고 있는 생수들 수거하여 pH 4.5, 2.0 mM 프탈산 용액으로 용

Table 3. Chemical analysis data of several anions in bottled water on the market unit: mg/L

Samples	F^-	Cl^-	NO_3^- (NO_3^- -N)	SO_4^{2-}
M-1	0.37	18.7	4.83(1.27)	3.78
M-2	0.59	1.73	0.02(0.001)	11.7
M-3	0.18	1.98	4.06(1.18)	6.89
M-4	0.30	1.67	ND(ND)	14.1
M-5	0.07	5.69	5.27(1.53)	10.7
M-6	0.14	2.75	10.5(3.05)	5.44
M-7	0.11	6.66	0.10(0.03)	18.4
M-8	0.96	2.87	3.55(1.03)	10.9
M-9	0.15	6.58	4.68(1.36)	2.04
Reference ^a	<1	<150	<10(NO_3^- -N)	<200

^astandard values for drinking water quality (mg/L).

리하여 분석한 결과는 Table 3과 같다. Table 3을 보면 F^- 이온의 농도 범위로서 0.07~0.96 ppm, Cl^- 이온은 1.67~18.74 ppm, NO_3^- 이온은 0.02~10.49 ppm, SO_4^{2-} 이온은 2.04~18.37 ppm의 범위를 나타냈고, NO_2^- 이온은 검출되지 않았으며 분석한 항목이 모두 음용수 기준치 이내에 들었다.

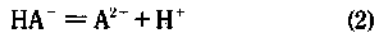
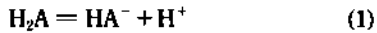
결론

종래의 생수(광천수)의 음이온 동시분석시 최적 조건의 용리액의 농도와 pH는 2.5 mM 프탈산과 pH 4.0이었으나 시간이 17분 이상 걸리는 단점이 있었다. 따라서 본 연구에서는 단일컬럼 이온크로마토그래피(SCIC)법을 이용하여 다섯가지 음이온의 최적 분석 조건과 시판 생수에 분석법을 적용한 결론은 다음과 같다.

1. pH 4.5, 2.0 mM 프탈산을 사용하는 경우 음이온의 분석 시간은 10분 정도 소요되어 분석 시간이 단축되었고 시스템 봉우리의 위치가 20분 정도에서 매우 작고 넓게 나타나 연속측정시 다음 시료에 거의 영향을 미치지 않았다. 또한 이때 표준 시료를 이용하여 구한 F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 이온의 농도대 면적의 상관계수값은 모두 0.999 이상이었다.

2. 프탈산의 농도와 pH에 따른 감도의 변화 폭은 변적으로 F^- , Cl^- , NO_2^- 및 NO_3^- 이온들은 각각 37, 23, 19 및 29% 감소했으나 SO_4^{2-} 이온만은 16%의 증가 현상을 나타냈으며 연속측정시 각 이온에 대한 RSD값은 2.21~5.41%의 범위를 나타내었다.

3. 프탈산의 농도와 pH가 증가할수록 음이온의 용리시간은 감소되었고 시스템 봉우리의 용리시간은 증가지만 크기는 감소되어 거의 사라지게 되므로 분석 시간이 단축된다. 이때의 평형은



(1)의 평형이 우선적이며 주화합종은 HA^- 이나 pH가 증가할수록 A^{2-} 의 화학종의 농도가 증가하며 시스템 봉우리의 크기도 점점 감소한다. 따라서 시스템 봉우리의 원인은 음이온의 이온교환 당시 극부적으로 발생한 프탈산이 이온 교환 수지 자체에 흡착되었던 것이 시스템 봉우리로 나타나는 것으로 판단된다.

4. 시판 생수중에서는 NO_2^- 이온은 검출되지 않았으며 F, Cl⁻, NO_3^- , SO_4^{2-} 이온농도 모두가 음용수 기준치 이내애 들었다.

본 연구는 1994년 전주대학교 환경문제연구소 연구지원비로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Schwabe, R.; Darimon, T.; Mohlmann, T.; Pabel, E.; Sonneborn, M. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*

1983, 14, 169.
 2. Butler, E. C. V.; Gershey, R. M. *Anal. Chim. Acta* 1984, 164, 153.
 3. Saigne, C.; Kirchner, S.; Legrand, M. *Anal. Chim. Acta* 1987, 193, 11.
 4. Mosco, J. A. *Anal. Chim. Acta* 1984, 56, 629.
 5. Cerk, T.; Gorenc, D.; Girenc, B. *Anal. Let.* 1993, 26, 2701.
 6. Snyder, L. R.; Kirkland, J. J. *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 2nd Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1979; Chap. 10.
 7. Haginaka, J.; Wakai, J.; Yasuda, H.; Nomura, T. *J. Chromatogr.* 1988, 447, 373.
 8. Skoog, O. A.; Leary, J. J. *Principles of Instrumental Analysis*, 4th Ed.; Saunders College: New York, 1992; Chap. 26.
 9. Nordhaus, R. S.; Henderson, I. K.; Anderson, J. M. Jr. *J. Chromatogr.* 1991, 546, 8.
 10. Okada, T.; Kuwamoto, T. *J. Chromatogr.* 1987, 403, 35.
 11. Haddad, P. R.; Jackson, P. E. *Ion Chromatography*; Elsevier Science: New York, 1990; Chap. 4.
 12. Papp, E.; Fehérvári, A. *J. Chromatogr.* 1988, 447, 315.
 13. Haddad, P. R.; Jackson, P. E. *Ion Chromatography*; Elsevier Science: New York, 1990; pp 84-90.
 14. Sosimenko, A. D.; Haddad, P. R. *J. Chromatogr.* 1991, 546, 37.