

## 모세관 전기영동법에 의한 굴뚝에서 포집된 NaOH 용액속의 염소이온의 측정

### Determination of Chloride Ion Captured into Strong NaOH Solution from Chimney by Capillary Electrophoresis

임인덕 · 성용익 · 김양선<sup>1)</sup> · 임홍빈  
단국대학교 화학과, <sup>1)</sup>세명대학교 교양학부  
(1998년 10월 21일 접수, 1999년 4월 12일 채택)

Indouk Yim, Yongik Sung, Yang Sun Kim<sup>1)</sup> and H.B. Lim  
*Dept. of Chemistry, Dankook University, <sup>1)</sup>College of general education, Semyoung University*  
(Received 21 October 1998; accepted 12 April 1999)

#### Abstract

Determination of chloride ion in concentrated NaOH solution by capillary electrophoresis has been studied. The analysis was performed by indirect UV absorption detection using chromate buffer at 254 nm. The matrix effect of the sample has been observed so that the sensitivity in strong NaOH solution has decreased up to 10% of that in distilled water. The pH effect of the sample on the sensitivity of CE peaks has been investigated. The method for increasing the sensitivity have been investigated and the optimum pH and concentration of the buffer were 7.5 and 10mM, respectively. A cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), was added to a buffer solution in order to reverse the electroosmotic flow (EOF) in the capillary. This results in a short analysis time and better peak shapes. Using this optimum condition, the determination of chloride ion in real environmental sample has been performed, which is captured in strong NaOH absorbent prepared for absorbing gas from chimney. The standard addition method has been applied for the quantitative analysis, and it was obtained the good reproducibility.

**Key words** : capillary electrophoresis, chloride ion, environmental sample

#### 1. 서 론

소각시설에서 발생하는 연소가스 중의 HCl이나 Cl<sub>2</sub>의 배출허용기준량은 60 ppm 이하이다(환경산업총합, 1996). 이 염화물은 0.1 M NaOH 수용액을 사용하여 포집되며, 이들에 대하여 제안되는 공정시험

방법은 IC(Ion Chromatography)를 사용하여 측정하거나 질산은을 사용하여 적정하는 방법이다(대기오염 소음진동 공정시험방법, 1992). IC를 사용하게 되면 정확도가 뛰어나고 잡도가 높은 반면 시료처리가 복잡하고 가격이 비싸며, 분석시 NaOH가 용리액으로 사용되기 때문에 소각로에서 포집되는 시료와 같은 과량의 NaOH 매트릭스속에 포함된 염소이

온의 분석에는 어려움이 있다. 질산은을 사용하여 적정을 하면 간단하기는 하지만 다른 할로겐 음이온의 영향을 피할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 다른 음이온도 동시에 분석할 수 있으며 분석속도도 빠른 Capillary electrophoresis (CE)를 이 시료에 적용하여 보고자 하였다.

모세관 전기영동법은 1980년 초에 Jorgenson과 Lukacs(1983)에 의하여 안지름 75  $\mu\text{m}$ 인 용융 실리카 모세관을 사용하고 이에 맞는 측정시스템이 사용되면서 크게 발전되었다. 특히 Jorgenson은 모세관의 내경과 전기장과 같은 파라미터로부터 이론적으로 CE의 분리능이나 열분산능을 정립시킴으로써 분석의 한 방법으로서 모세관 전기영동법의 위치를 확립시켰다. CE에서는 아주 작은 내경의 모세관을 사용하기 때문에 부피에 대한 표면적의 비가 커서 열이 모세관 벽을 통하여 효과적으로 발산되므로 기존의 전기영동법에서 문제가 되었던 대류의 영향을 거의 제거할 수 있었다. 따라서 band broadening은 단지 확산에 의해서만 영향을 받게 되므로 매우 높은 분리능을 가질 수 있었다. 또한 시료의 한 번 주입량은 nanoliter 단위이므로 매우 적은 양의 시료라 하더라도 분석할 수 있는 장점을 가졌다. CE는 HPLC나, GC, IC에 비하여 수용성 시료에 대하여 훨씬 간편하고 빠른 분석 특징으로 주로 단백질이나 효소와 같은 생화학 물질의 분리분석에 널리 사용되어 왔으나, 혼합물 속에서 각각의 화학적 상태 사이의 평형에 미치는 영향이 비교적 적음에 따라 금속의 산화 상태 분석이나 음이온 혼합물의 분리 분석과 같은 무기이온의 분리 분석을 위한 새로운 가능성으로 떠오르고 있다(Harakuwe *et al.*, 1998; Zlotorzynska *et al.*, 1998; Jung *et al.*, 1997; Timerbaev, 1997. Kaniansky *et al.*, 1994; Lan *et al.*, 1993).

CE를 사용하여 실제 환경시료에 있어서의 염소 이온의 분석을 한 실험은 여럿(Huggins *et al.*, 1993; Ma *et al.*, 1992; Hargadon *et al.*, 1992)이었으나, 대부분 음용수나 처리된 폐수에서의 같은 중성용액에서의 분석이었다. 이 경우에 염소이온은 상대적으로 빠른 이동도 때문에, buffer의 농도나 pH, 첨가제의 농도에 의한 영향이 다른 음이온에 비하여 적은 편이었다. 그러나 시료의 매트릭스가 0.5 M NaOH 수용액일 때에는 그 감도가 중성용액일 때에 비하여 10분의 1 이하로 감소함을 보여 주었다. 따라서 본

연구에서는 농도가 비교적 진한 NaOH 수용액에서의  $\text{Cl}^-$  이온의 분석을 위한 최적조건을 찾고자하였다. 우선 시료의 매트릭스가 달라짐에 따라  $\text{Cl}^-$ 의 CE 신호 세기의 변화를 살펴보았으며, 분석을 위한 최적 조건을 찾기 위하여, EOF의 방향을 변화시키기 위해 CTAB (cetyltrimethylammonium bromide)을 완충 용액에 첨가하였으며, running voltage 변화, buffer의 pH와 농도의 영향을 살펴보았다. 이렇게 조사한 최적 조건을 이용하여 실제 시료를 분석하였으며, 정량 분석은 표준 첨가법을 이용하였다.

## 2. 실험

### 2.1 기기 및 시약

본 실험에서는 직접 제작된 on column UV-detector CE 시스템을 사용하였다(Jung *et al.*, 1996). Fused silica capillary (60 cm  $\times$  75  $\mu\text{m}$  i.d., Polymicro Tech. Inc. U.S.A.)를 사용하였으며, 시료 주입에서 PMT (Hamamatsu, model IP8) detector까지의 거리는 42 cm였다. 음이온의 측정을 위하여 전압(0~30 kV DC, Spellman High Voltage Electronics Corp., NY, U.S.A.)을 -18 kV까지 걸어 주었고, UV 광원은 D<sub>2</sub> lamp (Hamamatsu, model L613)이며 254 nm의 필터 (Optical corp. of America, Model 4TFN, 254 nm center, 12 nm bandpath)를 사용하여 고정된 파장에서 측정하였다. 측정은 indirect mode로 수행되었다.

사용된 시약은 indirect mode의 측정을 위한 완충 용액으로는  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (Aldrich, A.C.S. reagent)를 5 mM, 10 mM, 20 mM을 만들고, 여기에  $\text{CrO}_3$  (Aldrich, 99.9%)를 첨가하여 pH 값을 7내지 8로 맞추어 사용하였으며, EOF의 방향을 바꾸어 주기 위하여 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, Aldrich Chemical Co.)을 완충 용액에 첨가하여 사용하였다. 시료로는 표준 용액  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 를 만들기 위해, potassium chloride, potassium sulfate, potassium nitrate (99%, Duksan Pharmaceutical, Korea)를 이용하여 녹여서 사용하였는데, 시료의 매트릭스로 NaOH (93.0%, Duksan Pharmaceutical, Korea)를 0.001 M에서 1 M까지 변화시키며 사용하였다. 시료의 pH를 변화시키기 위하여 glacial acetic acid (99.0%, trade SCI mark, Korea)를 첨가하였다. 실제 시료는 정엔지니어링 (Suwon, Korea)에서 제공한 시

료로서 다음과 같은 성분의 포집 용액을 사용하였다. 시료 채취 방법은 KNO<sub>3</sub> (101 g), 라우릴 황산나트륨 (1 g), NaOH (1M, 3.02l), KCl (0.1041 mol/32 ml), citric acid (250.6 g)을 녹여 20l를 만든 흡수액에 실제 gas를 글록에서 포집하였다. 포집된 용액은 시료에 대한 전처리 없이, CE 시스템의 최적 조건을 잡은 후 음이온 분석방법으로 분석되었다.

2.2 실험방법

염소이온은 UV나 가시광선영역에서 흡광도가 없으므로 indirect mode의 측정방법이 선택되었다. 음이온을 indirect로 측정하기 위하여 바탕 흡수 용액으로 chromate buffer를 사용하였다. 시료의 NaOH의 농도에 따라 CE에서의 Cl<sup>-</sup>의 측정결과를 살펴 보았다. 시료속의 Cl<sup>-</sup>를 측정하기 위한 최적조건을 찾기 위하여 완충 용액의 pH 및 농도에 따른 변화를 살펴보았으며, 또한 시료의 pH 영향을 살펴 보았다. 완충 용액에 첨가제를 가하여 EOF를 변화시키고, voltage를 변화시켜 최적의 분해능을 주는 running voltage 값을 찾았다. 본 실험에서는 실제로 사용되고 있는 시료의 매트릭스가 복잡하다 이런 복잡한 매트릭스에 적용하고, 매트릭스 영향을 최소화하기 위해 표준 첨가법을 이용하여 정량 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시료의 매트릭스의 변화에 따른 Cl<sup>-</sup> 피크의 변화

실제 실험조건이 되고 있는 진한 NaOH 용액에서의 염소이온의 electropherogram이 CE에서 주로 사용되는 중성용액에서의 경우와 어떠한 차이가 나는지를 살펴보기 위하여, Cl<sup>-</sup>의 농도를 1000 ppm으로 고정시키고 매트릭스를 초순수물과 0.1 M NaOH 용액, 그리고 이 용액에 acetic acid를 첨가하여 pH를 초순수물과 유사하게 (5.6) 맞추어준 용액을 만들어 비교 분석하였다. 그림 1에서 보여지는 바와 같이 0.1 M NaOH 용액에서는 염소이온의 CE 피크가 나타나는 시간도 늦어지고, 신호 세기도 3차 증류수를 사용하였을 때의 약 10% 정도로 감소하였다 Acetic acid를 사용하여 시료의 pH를 5.6으로 맞춘 경우에는 증류수의 경우와 비교하여 속도 차이가 나지 않았고, 신호 세기는 시료의 pH가 높을 때보다 약 3

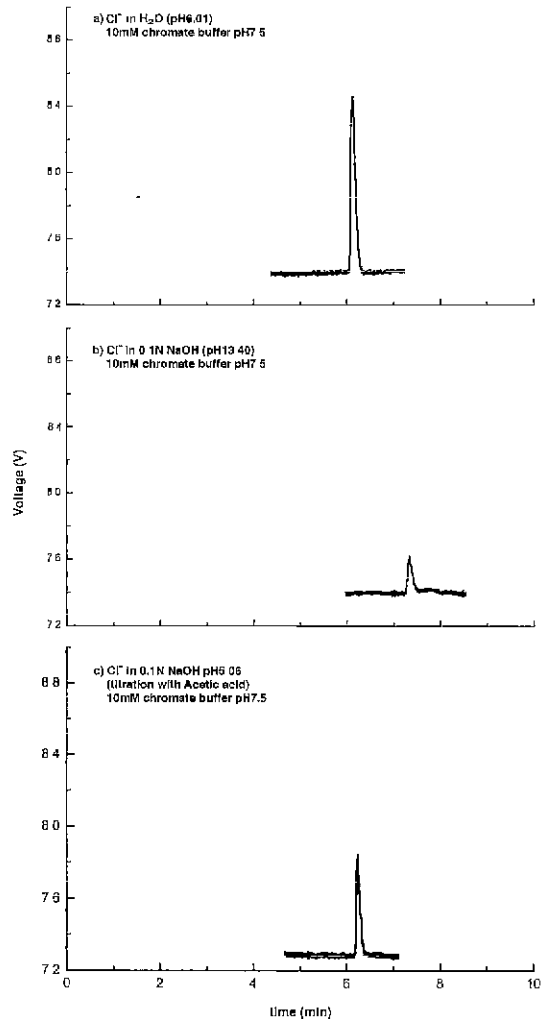


Fig. 1 Determination of chloride ion from different sample matrix. 1000 ppm of Chloride ion, a) in a triply distilled water at pH 6.01 b) in 0.1 M NaOH solution (pH 13.40), c) in 0.1 M NaOH solution which was titrated with acetic acid to be pH 5.6.

배 정도 증가하였으나, 3차 증류수에 비하면 30%에 해당되는 것으로 크게 향상된 것은 아니었다. 이것으로 염소이온의 이동도는 pH에 의하여 주로 영향을 받지만 신호 세기는 시료의 pH에 의한 영향보다는 매트릭스 성분의 영향이 더 클 수 있었다. 염소이온은 상대적으로 빠른 이동도 때문에 완충 용액의 pH나 농도, 첨가제의 농도에 의한 영향

을 적게 받는다고 알려졌으나 시료의 높은 pH는 시스템의 electroosmotic flow에 영향을 주어 이동도를 변화시키는 것으로 여겨진다(Jandik *et al.*, 1993). 진한 NaOH matrix에 의한 염소이온 신호 세기의 감소는 시료의 매트릭스 농도가 커짐에 따라 ionic strength가 변화하여 영향을 주기 때문이라고 생각된다(Harris, 1991).

NaOH의 농도변화에 의한  $Cl^-$  이온의 신호 세기의 변화를 살펴보기 위하여 NaOH의 농도를 변화시켜가며 CE 피크의 세기를 관찰하였다. 그림 2에서 보는 바와 같이 NaOH의 농도가 증가함에 따라 염소이온의 신호 세기가 지수 함수적으로 감소함을 알 수 있었다. 따라서 염소이온을 CE로 분석하는 경우에, NaOH 매트릭스에 따라 신호세기의 차이가 나므로 정량분석을 하기 위해서는 매트릭스의 영향을 보정해 줄 수 있는 표준 첨가법을 선택함이 적당하다고 생각된다. NaOH의 농도가 증가함에 따라 염소 이온의 피크의 크기가 지수 함수적으로 감소

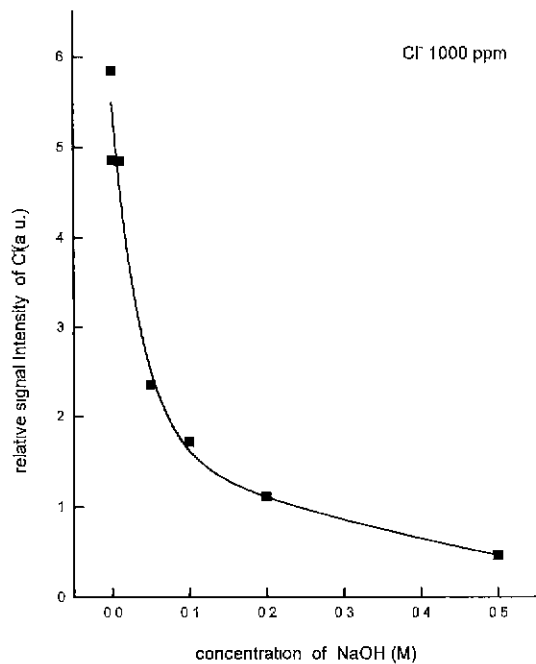


Fig. 2 Effect of NaOH concentration in a matrix on the response of the intensity of chloride ion; 10 mM chromate buffer, running voltage -15 kV.

하는 이유는 CE의 stacking effect로 설명될 수 있는데, 시료의 농도가 완충 용액에 비하여 높은 경우에 시료부분과 완충 용액의 전도도가 달라지면 그 부분에서의 전기장도 달라지기 때문에 성분이온의 이동속도가 차이가 나게 되므로 시료와 완충 용액의 경계면에서 분석하고자하는 성분이온의 농축효과를 얻게 되는데(Jandik, P., 1993). NaOH의 농도가 증가하면, 이러한 효과가 없어지기 때문이라 생각된다.

### 3.2 진한 NaOH 용액에서의 $Cl^-$ 이온의 분석을 위한 CE5201 시스템의 최적조건

분석을 위한 최적조건을 찾기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다.

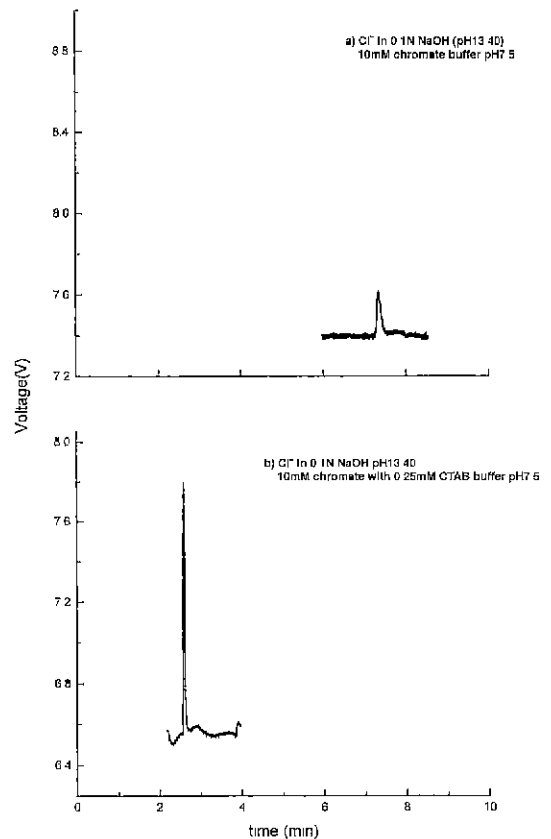


Fig. 3 Effect of a surfactant which change the direction of electroosmotic flow; 10 mM Chromate buffer, a) without CTAB, b) with 0.25 mM CTAB.

**EOF의 방향전환:** 0.25mM의 CTAB (cetyltrimethylammonium bromide)을 완충 용액에 넣어 EOF의 방향을 분석하고자 하는  $\text{Cl}^-$  이온의 방향과 일치시켜 주었다. 그림 3에서 보여지는 바와 같이 EOF의 방향이 이온의 방향과 일치함에 따라 염소이온의 검출이 6~8분에서 2~3분으로 현저하게 빨라졌으며 분해능이 증가된  $\text{Cl}^-$  신호를 얻을 수 있었다.

**Running Voltage의 영향:** 실제 시료 속에 공존할 가능성이 있는  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 를 분리하기 위한

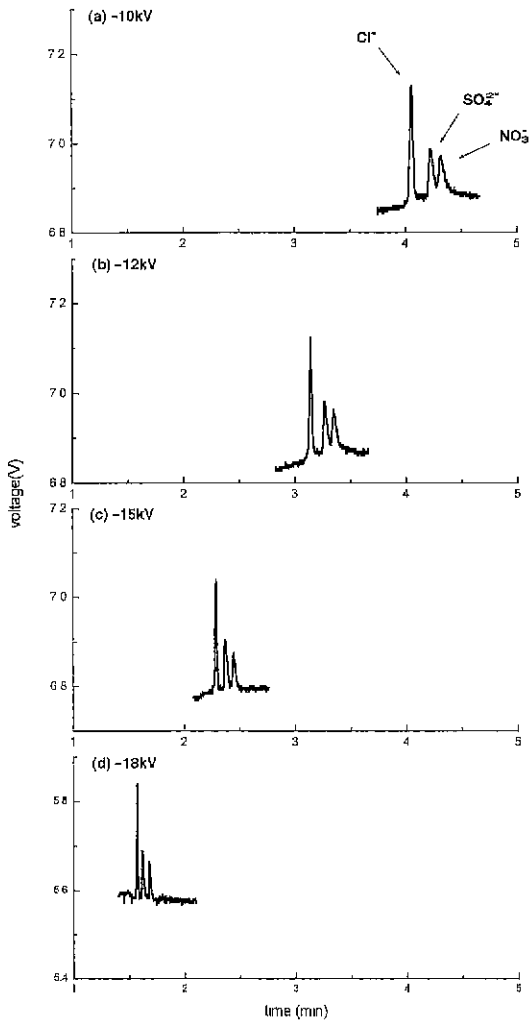


Fig. 4 Effect of running voltage on the separation of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ions: a) -10 kV b) -12 kV c) -15 kV d) -18 kV

최적의 CE voltage를 얻기 위하여 -10~-18 kV까지 voltage를 변화시켰다. 그림 4에서 보는 바와 같이 voltage가 높을수록 속도는 빨라지고 분리도는 좋아졌으나, 감도는 voltage가 낮을수록 좋아짐을 알 수 있었다. 이것은 시료의 이동속도가 낮아짐에 따라 UV 검출에서 측정시간이 길어짐에 따른 것으로 여겨진다. 따라서 -15 kV를 채택하여 실험을 수행하였다

**완충 용액의 pH와 농도의 영향:** Chromate Buffer의 pH를 7에서 8까지 조절하였더니 pH 7.5에서 바탕선이 가장 안정한 신호 세기가 얻어졌다. 완충 용액의 pH가 8.5 이상이 되면 피크를 볼 수 없었다. 완충 용액의 농도는 5 mM보다는 10 mM에서 최적 화됨을 알 수 있었다. 이 때 전류는 각각 18  $\mu\text{A}$ 와

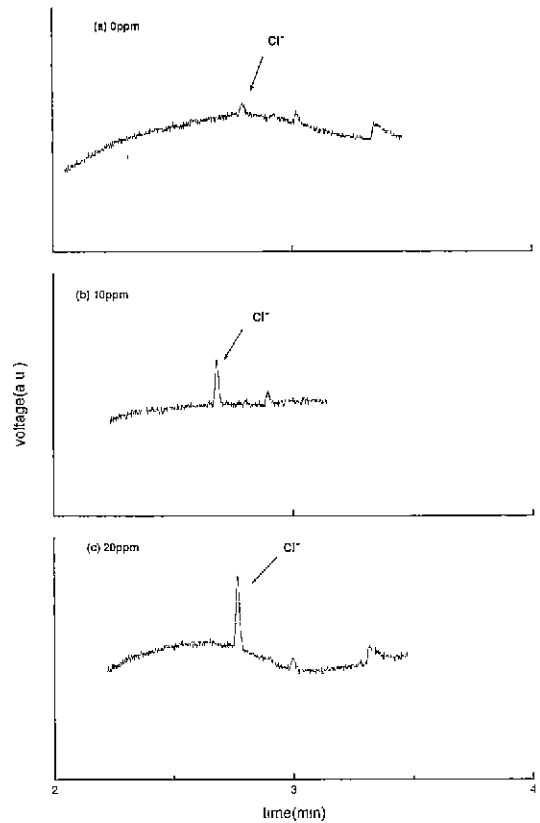


Fig. 5. Electropherograms of  $\text{Cl}^-$  ion as results of standard addition method when the concentration of the added  $\text{Cl}^-$  ion is at a) 0 ppm b) 10 ppm c) 20 ppm

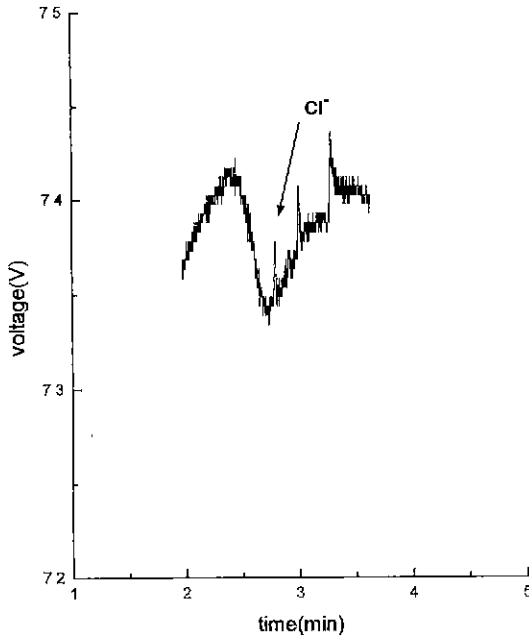


Fig. 6. Determination of chloride ion in real sample which is captured from chimney. The absorbent was a mixture of  $\text{KNO}_3$  (101 g), sodium lauryl sulphate (1 g), NaOH (1 M 3.02l), KCl (0.1041 mol/32 ml) and citric acid (250.6 g) into distilled water.

42  $\mu\text{A}$ 를 유지했다.

### 3.3 표준 첨가법에 의한 정량분석

공장 굴뚝에서 포집한 환경시료는  $\text{KNO}_3$  (101 g), 라우릴 황산나트륨 (1 g), NaOH (1 M, 3.02 l), KCl (0.1041 mol/32 ml), citric acid (250.6 g)를 증류수에 녹여 20 l로 만든 흡수액을 사용하여 굴뚝에서 포집한 것으로 표준첨가법으로 정량분석하였다. 표준첨가법은 실제 시료에 0 ppm, 10 ppm, 20 ppm의 표준용액을 electropherogram을 얻어서(그림 5) 첨가하여 검량선을 작성하였으며, 이 때, 이를 이용하여 그림 6에서 보여지는 실제 시료중의  $\text{Cl}^-$  이온의 신호 세기를 정량하였으며, 2.97 ppm의 측정값을 얻었다. 5번의 측정을 통하여 재현성을 확인할 수 있었다. 이 때, RSD는 2.85%였다.

## 4. 결 론

CE를 사용하여 진한 NaOH 용액에서의 염소이온의 분석시 매트릭스에 따라 감도의 차이가 현저하게 나타남을 볼 수 있었다. 따라서 비교적 높은 농도의 NaOH 용액을 사용하여 채취한 염소 이온을 CE 방법으로 분석하기 위해서 CTAB을 가하여 electroosmotic flow의 방향을 바꾸어 주고, -15 kV의 running voltage, pH 7.5와 10 mM의 완충 용액을 사용하였을 때 최적의  $\text{Cl}^-$  신호 세기를 얻을 수 있었다. 정량 분석법으로는 표준 첨가법이 바람직함을 알 수 있었다. 이를 사용하여 실제 굴뚝에서 포집된 염소이온 분석을 하였더니 2.97 ppm의 정량값을 얻었다. 실제 시료에 0 ppm, 10 ppm, 20 ppm의 표준용액을 첨가하여 검량선을 작성하였으며, 이 때, RSD는 2.85%였다. 본 실험에서 보여 준 바와 같이 CE는 진한 NaOH 용액을 포함하는 복잡한 매트릭스를 갖는 용액속의 Chloride 분석에 간단히 적용될 수 있었다. 염소이온과 다른 음이온이 분리되어 분석되므로써,  $\text{AgNO}_3$ 법이나 Ag 전극법과 같은 방법들의 단점인 할로젠 이온의 영향을 배제할 수 있었으며, 복잡한 매트릭스를 갖는 시료에 대하여 전처리 없이도 표준첨가법을 적용함으로써 정량 분석이 가능함을 보여 주었다. 특히, 음이온의 분석에 널리 사용되고 있는 IC와 비교하였을 때, 진한 NaOH 용액내의 음이온의 경우는 IC로는 불가능하나, CE로는 농도에 대한 간단한 보정만으로도 짧은 시간내에 분석이 가능함을 보여 주었다.

앞으로는 CE를 현재 IC나 전극법을 사용하여 분석하고 있는 실제 시료에 적용함으로써 환경분석에 있어서 CE의 활용가능성을 넓혀 보고자 한다.

## 참 고 문 헌

환경산업총람(1996) 환경관리연구소, 216.  
 동화기술 편집위원회(1992) 대기오염 소음 진동 공정시험 방법, 213.  
 Harakuwe, I., P.R. Haddad and R. Thomas (1998) Analysis of difficult samples by capillary zone electrophoresis I. Simultaneous separation of detrimental anions in concrete digested with concentrated nitric acid, J. of Chro., A 187

- Hargadon, K.A and B.R. McCord (1992) Explosive residue analysis by capillary electrophoresis and ion chromatography, *J. Chromatogr.* 602, 241
- Harris, D.C. (1991) *Quantitative Chemical Analysis*, W.H. Freeman and Company 107.
- Huggins, T.G. and J.D. Henion (1993) Capillary electrophoresis/mass spectrometry determination of inorganic ions using an ion spray-sheath flow interface, *Electrophoresis*, 14, 531.
- Jandik, P and Gunther Bonn (1993). "Capillary Electrophoresis of Small molecules and Ions", VCH, p.58.
- Jorgenson, J.W. and K.D. Lukacs (1983) *Capillary Zone Electrophoresis* Science 222, 266
- Jung, G.Y., T.H. Kim and H.B. Lim (1996) Separation of Morpholine, N-Methylmorpholine and N-methylmorpholine-N-oxide by Indirect UV Absorption Capillary Electrophoresis, *Anal. Sci.* 12 367.
- Jung, G.Y., Y.S. Kim and H.B. Lim (1997) Simultaneous Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) on Aqueous Solution by Capillary electrophoresis with on-column UV-VIS detection, *Analytical Science*. 13, 463
- Kantansky, D., I. Zelensky, A. Hybenova and F.I. Onuska (1994) determination of Chloride, nitrate, Sulfate, Nitrite Fluoride, and phosphate by on line coupled capillary isotachopheresis-capillary zone electrophoresis with conductivity detection, *Anal. Chem.* 66, 4258
- Lin, T.L., Y.H. Lee and Y.C. Chen (1993) Capillary electrophoretic analysis of inorganic cations Role of complexing agent and buffer pH, *J. of Chromatogr. A*, 654, 167.
- Ma, Y. and R. Zhang (1992) Optimization of Indirect Photometric detection of anions in high-performance capillary electrophoresis. *J. Chromatogr.*, 625, 431.
- Timerbaev, A.R. (1997) Analysis of inorganic pollutants by capillary electrophoresis, *Electrophoresis* 18, 185-195
- Zlotorzynska, E.D., E.P.C. Lai and A.R. Timerbaev (1998) Capillary electrophoresis : the state-of-the-art in metal speciation studies. *Anal. Chim. Acta.* 359.