

이온크로마토그래피를 이용한 Sodium bisulfite 수용액 중의 미량 요오드 정량

박양순* · 김도양 · 최광순 · 박순달 · 한선호
한국원자력연구소
(2000. 2. 24 접수)

Determination of Trace Iodide in Sodium Bisulfite Aqueous Solution by Ion Chromatography with UV Detection

Yang-Soon Park*, Do-Yang Kim, Kwang-Soon Choi, Soon-Dal Park and Sun-Ho Han
Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Taejeon 305-600, Korea
(Received February 24, 2000)

요 약: 모의사용후핵연료로부터 sodium bisulfite 수층에 회수된 요오드(I^-)를 이온크로마토그래피법을 이용해 정량할 때, 0.1 M sodium bisulfite와 1 mM 질산의 영향 없이 미량 요오드(1 ppm)를 정량하기 위한 방법을 검토하였다. AS4A-SC (DIONEX) 컬럼과 자외선검출기를 사용하였고 sodium bisulfite, 질산 및 요오드의 자외선 흡광도를 측정하여 요오드 정량에 적합한 흡수파장으로 230 nm를 선택하였고 용리액 농도는 0.1 M NaCl이 효율적이었다. 이 조건에서 0-1,000 ppb 범위의 검정곡선을 작성하였다. 이때 선형상관계수는 0.99993이었으며 검출한계는 5 ppb였다. 상대표준편차는 1.26%이었다.

Abstract: The iodide was recovered from a simulated spent fuel to the sodium bisulfite aqueous solution. It was discussed that the trace iodide (below 1 ppm) was determined without the matrix effect of 0.1 M sodium bisulfite and 1 mM HNO_3 in aqueous solution by ion chromatography with UV detection.

AS4A-SC (DIONEX) column and UV-absorption spectrophotometer were used. The UV-absorption spectra of sodium bisulfite, nitric acid and iodide were obtained, and then 230 nm was selected as an absorption wavelength for iodide determination. 0.1 M NaCl eluent was optimum condition. In this condition the calibration curve of iodide was obtained on the range of about 0-1,000 ppb. The linear coefficient was 0.99993 and the detection limit was 5 ppb. The relative standard deviation was 1.26%.

Key words: Iodide, Sodium bisulfite, Ion chromatography, UV detection

1. 서 론

미량의 무기음이온을 정량하는데 있어서 정확하고 편리함 때문에 이온크로마토그래피법이 널리 사용되고 있다. 특히 전도도검출기(conductivity detector)를

사용하는 방법이 일반적이다. 그러나 전도도검출기는 모든 음이온들에 감응하므로 과량의 음이온이 함유되어 있는 시료 중에서 미량의 다른 음이온을 정량할 때는 사용하기 어렵다. 이때 적용할 수 있는 방법 중의 하나는 pre-column¹⁻³이나 membrane⁴⁻⁸을 사용해 과량의 음이온을 제거하는 방법인데 분석성분이 오염되거나 손실될 우려가 있다. 또 다른 방법은 과량의 음이온에는 감도가 낮고 분석 음이온에는 상대적으로

* Corresponding author
Phone : +82-(0)42-868-8285 Fax : +82-(0)42-868-8148
E-mail : nyspark@nanum.kaeri.re.kr

감도가 좋은 검출기를 사용하는 방법이다. 이때 유용한 검출기 중의 하나가 자외선 흡수분광기(UV-absorption spectrophotometer)이다. Ito^{9,11}는 sodium chloride 용리액, sodium perchlorate 용리액을 사용해 chloride가 과량 함유되어 있는 바닷물 시료 중에서 다른 음이온들을 정량하였다.

또한 Haddad¹² 등은 sodium chloride 용리액과 sodium sulfate 용리액을 사용하여 10가지 음이온을 분리하였다. Han¹³ 등은 머무름시간이 짧은 음이온과 긴 음이온들을 동시에 분리 및 정량할 때 분리효율을 높이기 위해 sodium chloride 용리액을 단계적으로 용리(stepwise elution)하였고 감도를 높이기 위해 파장을 변화시켜 효과적으로 음이온들을 검출하였다.

사용후핵연료에는 여러 방사성 원소들이 포함되어 있고 그 중의 하나인 요오드를 회수하기 위해 산화 환원과정¹⁴⁻¹⁶을 거쳐 유기층으로 추출된 I₂를 sodium bisulfite 수용액을 사용해 요오드(I⁻)로 환원시켜 역추출한다. 본 연구에서는 모의사용후핵연료로부터 최종적으로 sodium bisulfite 수층에 회수된 요오드를 이온크로마토그래피법을 이용해 정량하고자 하였다. 이때 수용액 중에 과량으로 함유되어 있는 sodium bisulfite와 질산이 요오드 정량에 영향을 미치는지를 살펴보고 이온크로마토그래피의 효율적인 분석조건을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 기 기

이온크로마토그래프는 4500i 시스템(DIONEX)으로써 기울기펌프, 자외선 흡수 검출기(TSP UV 1000)로 구성되어 있으며, 분리컬럼으로 AS4A-SC (4 × 250 mm, 20 µeq/column, DIONEX), 보호컬럼으로 AG4A (4 × 50 mm, DIONEX)를 사용하였으며 시료주입용량(sample loop)은 50 µL였고, 용리액의 흐름속도는 1 mL/min.이었다. 데이터를 처리하기 위해 ACI(Advanced computer interface)와 personal computer를 이용하였다.

2.2. 시약 및 용리액

요오드 표준용액은 potassium iodide (99+%, Aldrich)를 사용해 1,000 ppm (mg/L)을 제조한 후 희석하여 사용하였다. 이때 매질은 sodium bisulfite (assay ≥ 58.5% SO₂, Aldrich)와 nitric acid (65%, Merck)를 사

용해 각각 0.1 M과 1 mM이 되도록 제조하였는데 sodium bisulfite는 산화방지제로서 I⁻가 I₂로 산화되어 휘발하는 것을 막으며¹⁷ nitric acid는 산화제이나 sodium bisulfite에 비해 1% 이하의 적은 양이기 때문에 I⁻는 산화되지 않고 표준용액으로서 농도를 유지하였다. 요오드 음이온은 빛과 열에 의해 산화되기 쉬우므로 빛을 차단하는 불투명 용기에 넣어 시원한 곳에 보관하였으며 ppb (µg/L) 단위의 미량요오드 표준용액은 실험당일 제조하여 사용하였다.

용리액은 sodium chloride (99.5%, Merck) 1 M을 제조한 후 적절한 농도로 조절하여 사용하였다. 모든 시약은 분석급을 사용하였으며, Millipore system을 통과한 물(18 MΩ)을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 이온크로마토그래프 조건 및 검출파장

Table 1에 요오드를 정량하기 위한 이온크로마토그래프의 조건이 나타나 있다. 요오드 정량에 NaCl 용리액과 자외선 검출기를 사용하는 보고들이 발표되었는데^{9,11} 요오드는 전도도검출기를 사용했을 경우에 감도가 낮은 반면에, 자외선 검출기에는 감도가 높아 검출한계를 상대적으로 매우 낮출 수 있다. Han¹¹은 요오드를 포함한 10가지 음이온 검출에 AS7(DIONEX) 컬럼을 사용했는데, AS7은 음이온교환 용량이 매우 커서 요오드만을 검출하려고 할 때 용리되는 시간이 불필요하게 길게 나타났다. 그러므로 Table 1에서와 같이 음이온교환 용량이 AS7과 비교해 1/5인 AS4A-SC(DIONEX)를 사용하였다. 용리액은 1 M NaCl을 제조하여 실험시 필요에 따라 농도를 조절하여 사용

Table 1. Chromatographic condition for determination of iodide in 0.1 M NaHSO₃ aqueous solution

Chromatographic system : Dionex Series 4500i
Separate column : Dionex IonPac AS4A-SC (4 × 250 mm, 20 µeq/column)
Guard column : Dionex IonPac AG4A (4 × 50 mm)
Eluent : 1 M NaCl/water
Flow rate : 1.0 mL/min.
Sample loop : 50 µL
Detector : UV absorption spectrophotometer (TSP UV 1000)

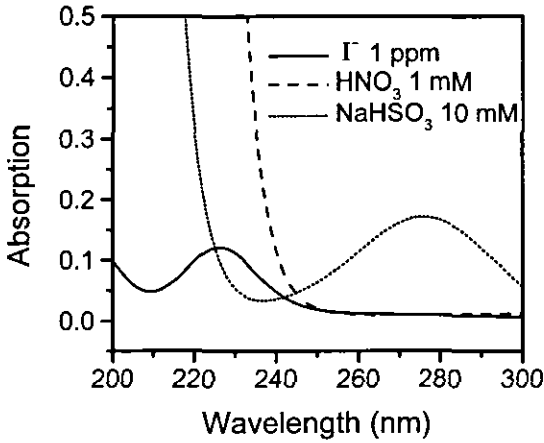


Fig. 1. UV-absorption spectra of iodide, sodium bisulfite and nitric acid.

하였다.

Fig. 1에 요오드 1 ppm의 UV-흡수스펙트럼(실선)을 나타냈다. 요오드 검출파장으로 230 nm를 선택하였는데 요오드 용액 중에 매질로 포함되어 있는 sodium bisulfite와 nitric acid의 UV-흡수스펙트럼들(점선)을 볼 때 요오드 검출파장 부근에서 흡수도가 높게 나타났지만 음이온 칼럼에서 이 성분들은 요오드와 분리되어 용리되므로 요오드의 흡수도를 측정하는데 큰 영향을 미치지 않았다.

3.2. 용리액 농도

용리액 농도를 변화시켜 50 ppb의 요오드 표준용액을 측정된 크로마토그램들을 Fig. 2에 나타냈다. 앞에 보이는 넓은 띠는 수용액에 과량으로 포함되어 있는 산 때문에 나타난다. 그중 앞에 보이는 피크는 0.1 M NaHSO₃에 의한 것이고 뒤에 보이는 피크는 1 mM HNO₃에 의한 것이다. 0.06 M NaCl 수용액을 용리액으로 사용했을 때 7.9분에서 요오드가 검출되었으며 0.1 M NaCl 용리액에서는 5.3분으로 머무름시간이 2.6 분 단축되는 현상을 보였으며 0.06 M NaCl 용리액을 사용했을 때 보다 피크의 세기(intensity)가 증가하여 검출감도가 증가하였다(Table 2). 그러나 0.14 M NaCl 용리액을 사용하면 요오드의 머무름시간이 단축되는 효과보다는 0.1 M NaHSO₃와 1 mM HNO₃ 피크의 꼬리끝기(tailing) 영향을 받아 요오드 정량에 상대적으로 덜 효율적이었다. 또한 0.06 M NaCl 용리액을 사용

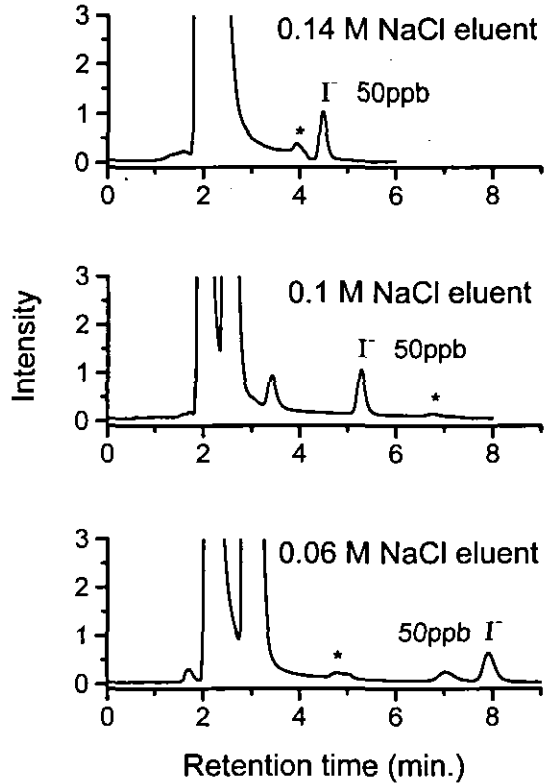


Fig. 2. Chromatograms of iodide (50 ppb) in the mixed acid solution on NaCl eluent concentration. Mixed acid : 0.1 M NaHSO₃ and 1 mM HNO₃ aqueous sloution, wavelength : 230 nm, other condition is same as in Table 1.

Table 2. Peak area, height and retention time of iodide (50 ppb) in the mixed acid solution of 0.1 M NaHSO₃ and 1 mM HNO₃ on NaCl eluent concentration

NaCl eluent concentration (M)	Area	Height	Retention time (min.)
0.06	10233	584	7.90
0.08	10846	745	6.03
0.10	10629	901	5.27
0.12	10179	860	4.93
0.14	10038	971	4.47
0.16	9727	1119	3.83

했을 때 요오드 바로 앞에서 피크가 규칙적으로 검출되는데 0.1 M NaCl 용리액을 사용했을 때 요오드 앞에 있는 피크의 머무름시간이 짧아지는 정도가 요오

드보다 커서 분리도가 더 좋았다. 이 불순물 성분으로 예상되는 SCN^- , CrO_4^{2-} 등을 첨가하여 보았으나 피크가 일치하지 않았다. 크로마토그램에 불규칙하게 나타나는 피크(* 표시)를 확인하기 위해 요오드가 없는 바탕용액(0.1 M $NaHSO_3$ 와 1 mM HNO_3 의 혼합 수용액)을 0.1 M NaCl의 용리액을 사용해 1시간 동안 측정했을 때 37분에서 미지피크가 검출되었다. 불규칙하게 검출되는 미지피크는 요오드보다 머무름시간이 길어서 첫 번째 시료를 주입하고 불순물이 완전히 용리되기 전에 새로운 시료를 주입하는 시간간격에 따라 불규칙하게 검출되었다. 이 불규칙하게 검출되는 피크의 면적이 100 ppb 요오드의 10% 정도이므로 수십 ppb의 미량 요오드를 정량할때 양의 오차를 발생하지 않기 위해 요오드 검출이 끝난 후 용리액의 농도를 높여서 불순물을 빨리 용리시킨 후 다음 시료를 주입하였다. 그러나 수백 ppb 이상의 요오드 검출시에는 불순물의 영향을 무시해도 무관하였다. 이 불순물 성분들은 질산이 아닌 0.1 M $NaHSO_3$ 용액에 의한 것이 확인되었다.

요오드의 머무름시간과 시료에 과량으로 혼합되어 있는 0.1 M $NaHSO_3$ 와 1 mM HNO_3 피크의 영향을 고려해볼 때 0.1 M NaCl 용리액을 사용하는 것이 가장 효율적이었다.

3.3. 표준검정곡선

0.1 M NaCl 용리액을 사용해 측정된 요오드의 검정곡선을 Fig. 3에 나타냈다. 증류수에 포함된 요오드 표준용액의 선형상관계수는 0.9998이었으며 0.1 M $NaHSO_3$ 와 1 mM HNO_3 가 혼합된 산용액에 포함된 요오드 표준용액의 선형상관계수는 0.99993으로 산이 무관하게 매우 좋은 결과를 보이고 있다. 산이 포함되어 있는 표준용액 내의 요오드를 측정할 때 면적이 산이 없을 때의 면적보다 약간 증가하는 경향이 있었다. 그러나 그 차이가 매우 적으므로 요오드 정량에 0.1 M $NaHSO_3$ 와 1 mM HNO_3 의 영향을 무시할 수 있었다. 즉, 검정곡선을 작성할 때 증류수 중의 요오드 표준용액을 사용하여도 가능하였다.

3.4. 재현성 및 시료 측정

위와 같은 조건에서 혼합산에 함유되어 있는 600 ppb의 요오드 표준용액을 10번 측정할 결과를 Table 3에 나타냈다. 피크면적으로 측정된 600 ppb 요오드의

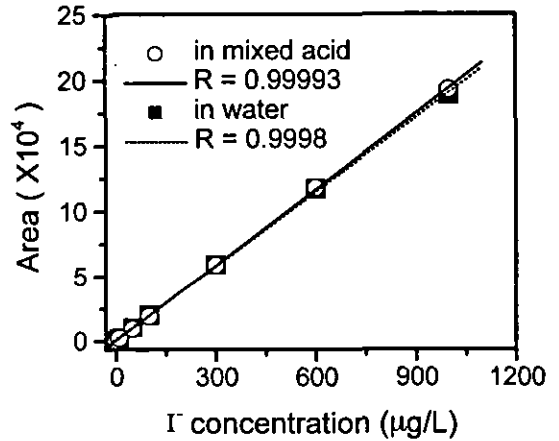


Fig. 3. Calibration curve of iodide in the mixed acid with 0.1 M NaCl eluent. Mixed acid : 0.1 M $NaHSO_3$ and 1 mM HNO_3 aqueous sloution, wavelength : 230 nm, other condition is same as in Table 1.

Table 3. Reproducibility of the determination of iodide in the mixed acid solution of 0.1 M $NaHSO_3$ and 1 mM HNO_3 with 0.1 M NaCl eluent

n	Area (Iodide 600 ppb)	Retention time (min.)
1	116582	5.10
2	115714	5.07
3	116962	5.10
4	118148	5.13
5	118501	5.13
6	117062	5.13
7	116698	5.17
8	117549	5.17
9	113220	5.13
10	116542	5.17
\bar{X}	116698	5.13
S	1468	0.024
RSD (%)	1.26	0.47

X = average, S = standard deviation
RSD=relative standard deviation

표준편차(S)는 1468이었고 상대표준편차(RSD)는 1.26%이었다. 또한 머무름 시간의 표준편차는 0.024이었고 상대표준편차는 0.47%이었다.

모의핵연료 중의 요오드 회수과정을 통해 얻은 시

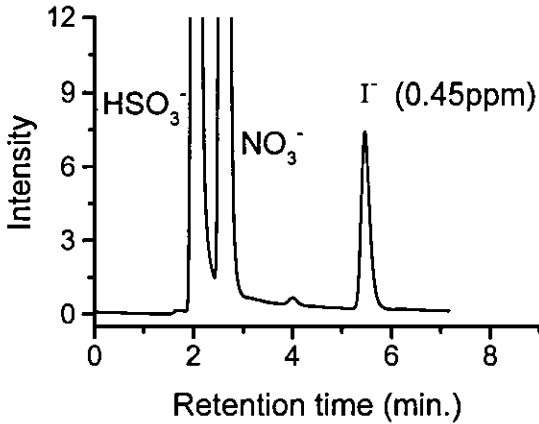


Fig. 4. Chromatogram of the sample by recovery procedure of iodide.

Eluent : 0.1 M NaCl, wavelength : 230 nm, other condition is same as in Table 1.

료를 주입하였을 때의 크로마토그램을 Fig. 4에 나타내었으며 0.45 ppm의 요오드가 검출되었다. 실험과정에 따라 NO_3^- 양의 변화가 있으나 요오드 정량에 영향을 미치지 않았다.

4. 결 론

자외선 영역에서 sodium bisulfite와 질산 및 요오드의 흡광도를 측정하여 요오드 정량에 적합한 흡수파장으로 230 nm를 선택하였고 용리시간을 줄이기 위해 음이온교환용량이 작은 AS4A-SC (DIONEX) 칼럼을 사용하였으며 용리액의 농도는 0.1 M NaCl을 사용하였다. 이 조건에서 0.1 M sodium bisulfite와 1 mM 질산의 영향없이 6분 이내에 요오드를 정량할 수 있었다. 이때 0-1,000 ppb 범위에서 검정곡선의 선형상관

계수는 0.99993이었으며 검출한계는 5 ppb이었다. 또한 상대표준편차는 1.26%이었다.

참고문헌

1. F. A. Buytenhuy, *J. Chromatogr.*, **218**, 57 (1981).
2. K. Oikawa, H. Sato, S. Sakazume and M. Fujii, *Bunseki Kagaku*, **31**, E251 (1982).
3. W. Buchberger and K. Winsauer, *J. Chromatogr.*, **482**, 401 (1989).
4. J. A. Cox and N. Tanaka, *Anal. Chem.*, **57**, 385 (1985).
5. J. M. Petteron, H. G. Johnsen and W. Lund, *Talanta*, **35**, 245 (1988).
6. W. R. Jones and P. Jandik, *J. Chromatogr. Sci.*, **27**, 449 (1989).
7. F. R. Nordmeyer and L. D. Hansen, *Anal. Chem.*, **54**, 2605 (1982).
8. J. A. Cox, E. Dabek-Zlotorzynskayya, R. Saari and N. Tanaka, *Analyst (London)*, **113**, 1401 (1988).
9. K. Ito, Y. Ariyoshi, F. Tanabiki and H. Sunahara, *Anal. Chem.*, **63**, 273-276 (1991).
10. K. Ito, *J. Chromatogr. A*, **830**, 211-217 (1999).
11. K. Ito, *Anal. Chem.*, **69**, 3628-3632 (1997).
12. Marheni, P. R. Haddad and A. R. Mctaggart, *J. Chromatogr.*, **546**, 221-228 (1991).
13. S. H. Han, Y. S. Park, S. D. Park, K. S. Joe and T. Y. Eom, *Analytical Science & Technology*, **12**(2), 99-104 (1999).
14. L. C. Bate and J. R. Stokely, ORNL/TM-7449 (1980).
15. T. Sakurai, A. Takahashi, N. Ishikawa and Y. Komaki, *Nuclear Technology*, **85**, 206-212 (1989).
16. N. Boukis and E. Henrich, *Radiochimica Acta*, **54**, 103-108 (1991).
17. J. C. Hung, *Thyroid*, **7**(2), 289-294 (1997).