

이온 크로마토그래피와 자외선 검출을 이용한 황산수용액 중의 요오드 음이온 정량

박양순*

한국원자력 연구소, 원자력화학연구팀
(2001. 5. 2 접수)

Determination of Iodide in Sulfuric Acid Aqueous Solution by the Ion Chromatography with UV Detection

Yang-Soon Park*

Nuclear Chemistry Research Team, Korea Atomic Energy Research Institute,
P.O.Box 105, Yusong, Taejeon 305-600, Korea
(Received May 2, 2001)

요 약 : 황산용액 매질에서 요오드 음이온을 흡착제에 흡착시킨 후 황산용액에 남아있는 요오드 음이온을 정량하기 위해 이온 크로마토그래피를 적용하였다. 산화제 작용을 하는 황산의 농도를 0.25 M, 0.5 M, 1 M로 변화시키고 요오드 음이온을 각각 첨가한 후 시간변화에 따라 요오드 음이온이 산화되는 정도를 측정하였다. 황산농도가 진할수록 요오드 음이온은 산화되어 휘발하므로 적게 검출되었다. 수산화나트륨 용액을 사용하여 황산매질을 중화하였다. 중화된 0.5 M Na₂SO₄ 매질 중 요오드 음이온의 농도범위가 0 - 20 mg/L인 구간에서 검정곡선의 직선성이 좋게 나타났다($r=0.99999$).

Abstract : Ion chromatography was applied to determine iodide remained in sulfuric acid aqueous solution after adsorption procedure. Iodide was determined in 0.25 M, 0.5 M and 1 M sulfuric acid solution on time variation. Because sulfuric acid in solution plays as an oxidizer, the concentration of iodide decreased with increasing concentration of sulfuric acid. Inreather, sulfuric acid was neutralized with sodium hydroxide. Good linearity($r=0.99999$) was obtained at the range of 0 - 20 mg/L I⁻ in 0.5 M sodium sulfate matrix.

Key words : iodide determination, sulfuric acid, ion chromatography, UV detection, adsorption

1. 서 론

불순물로부터 요오드 음이온만을 순수하게 분리 정제하는 방법으로 흡착방법을 많이 이용한다. 즉, 요오드 음이온을 흡착제에 흡착시킨 후 불순물들을 모두

씻어내고 요오드 음이온만을 탈착하는 방법이다. 구리와 백금으로 이루어진 흡착제를 사용할 경우 요오드 음이온이 흡착되는 정도는 질산이나 염산에 비해 황산이 더 효과적이다. 그러므로 흡착용액인 황산수용액이 흡착제를 통과한 후, 황산수용액에 남아있는 요오드 음이온을 측정함으로써 흡착제가 요오드 음이온을 흡착시키는 능력을 알 수 있다.

본 실험에서는 황산수용액 중의 요오드 음이온 정량을 위하여 이온 크로마토그래피 조건을 검토하였다.

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

시료에는 요오드 음이온과 비교하여 매우 과량의 황산 이온(SO_4^{2-})이 포함되어 있기 때문에 전기 전도도 검출기(conductivity detector)를 사용하는 방법은 불가능하며 더욱이 요오드 음이온은 전기 전도도 검출기에 감도가 낮다. 그러므로 과량의 황산이온 감도가 낮고 요오드 음이온에는 감도가 높은 흡수파장을 선택하여 측정할 수 있는 자외선 검출기가 유용하였다. 자외선 파장에 대해 흡수도가 낮은 염소이온(Cl^-) 용리액과 자외선 흡수분광기(UV-absorption spectrophotometer)를 사용하여 바닷물과 같이 과량의 염소이온이 포함되어 있는 용액 중 미량의 음이온을 검출한 다양한 연구들이 수행되었다¹⁻⁵. 또한 염소이온을 용리액으로 사용하여 0.1 M NaHSO_3 - 1 mM HNO_3 의 혼합용액 중에 있는 요오드 음이온을 빠른 시간에 효과적으로 분리, 검출한 연구도 발표되었다⁶. 본 실험에서는 시료용액 중에 과량으로 존재하는 황산이온의 매질간섭 영향을 줄이기 위해 같은 황산이온 용리액을 사용하였다. 시료 중의 황산이 산화제로 작용하여 요오드 음이온의 산화에 영향을 미치는 정도를 조사하였고 산화를 줄이기 위해 산을 염기로 중화시킨 후 요오드 음이온의 산화정도를 검토하였다. 그리고 중화된 염의 매질이 이온 크로마토그래피에서 요오드 음이온 검출에 어떤 영향을 미치는지를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 기기

이온 크로마토그래프는 기올기펄프, 자외선 흡수검출기(TSP UV 1000)로 구성된 4500i 시스템(Dionex)을 사용하였으며, AS4A-SC(4×250 mm, 20 $\mu\text{eq}/\text{column}$, Dionex) 분리칼럼과 AG4A(4×50 mm, Dionex) 보호칼럼을 사용하였으며 시료 주입용량(sample loop)은 50 μL 이었고, 용리액의 흐름속도는 1 mL/min. 이었다. 검출자료를 처리하기 위해 ACI(advanced computer interface)와 personal computer를 이용하였다.

2.2. 시약 및 용리액

요오드 음이온 표준용액은 potassium iodide (>99%, Aldrich)를 사용하여 1,000 mg/L 농도가 되게 조제한 후 희석하여 사용하였다. Sulfuric acid (98%, Avondale Laboratories)와 sodium sulfate (>99%, Merck)를 실험용액 내의 매질로 사용하였다. 시료 중의 sulfuric acid를

중화하기 위해 sodium hydroxide (>96%, Junsei)를 사용하였다. 요오드 음이온은 빛과 열에 의해 산화되기 쉬우므로 빛을 차단하는 불투명 용기에 넣어 냉장 보관하였는데 sulfuric acid 매질용액은 갈색 유리병을 사용하여 보관하였고 sodium sulfate 매질용액은 갈색 유리병 또는 갈색 HDPE(amber high density polyethylene) 병을 사용하여 보관하였다. 미량 요오드 음이온 표준용액($\mu\text{g}/\text{L}$)은 실험당일 조제하여 사용하였다.

용리액은 0.1 M sodium sulfate - 5 mM sodium phosphate buffer(pH 6.7)를 사용하였다. 모든 시약은 분석급을 사용하였으며, Millipore system을 통과한 고순도 증류수(18 M Ω)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이온 크로마토그래프 조건

Table 1에 요오드 음이온을 정량하기 위한 이온 크로마토그래프의 조건을 나타내었다. 분리칼럼은 요오드 음이온을 빠른 시간에 분리하기 위해 음이온 교환용량이 작은 AS4A-SC(20 $\mu\text{eq}/\text{column}$, Dionex)를 사용하였다. 용리액은 시료 중의 매질인 sulfate와 sulfuric acid의 영향을 고려하여 0.1 M sodium sulfate - 5 mM sodium phosphate buffer(pH 6.7)의 용액을 사용하였다.

Table 1. Chromatographic condition for the determination of iodide in sulfuric acid aqueous solution

System : Dionex series 4500i
Analytical column : AS4A-SC (4 X 250 mm, 20 $\mu\text{eq}/\text{column}$, Dionex)
Guard column : AG4A (4 X 50 mm, Dionex)
Eluant : 0.1 M Na_2SO_4 - 5 mM sodium phosphate buffer (pH 6.7)
Flow rate : 1.0 mL/min.
Sample loop : 50 μL
Detector : UV absorption spectrophotometer (226 nm)

검출기는 시료 중에 sulfate가 과량(0.25 M - 1 M)으로 함유되어 있으므로 sulfate 감도가 거의 없는 자외선 흡수분광기를 사용하였다. Fig. 1에 정량 하려고 하는 iodide와 시료 중에 매질로 존재하는 sulfuric acid, sodium sulfate 그리고 실험진행 중에 생성될 가

능성이 있는 NaHSO_4 의 자외선 흡수스펙트럼을 나타냈다. Iodide(1 mg/L)는 226 nm에서 최대 흡수피크를 나타내므로 226 nm를 요오드 검출파장으로 선택하였다. Sulfuric acid(1 M)와 sodium sulfate(1 M)는 200 nm보다 큰 파장의 전 구간에서 파장 흡수도가 매우 작은 것을 알 수 있었으며 sodium hydrogen sulfate(0.25 M) 역시 비교적 흡수도가 작게 나타났다.

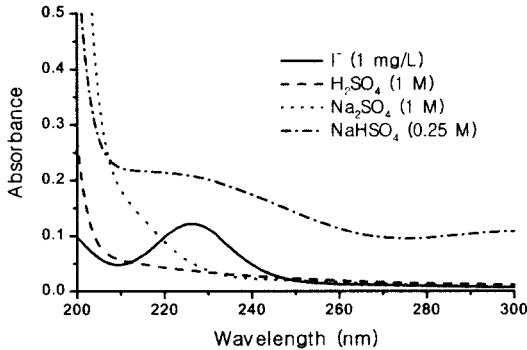


Fig 1. UV absorption spectra of iodide, sulfuric acid, sodium sulfate, and sodium hydrogen sulfate.

3.2. 황산에 의한 요오드 음이온의 감소

증류수 중에 존재하는 요오드 음이온은 온도가 상승하지 않도록 유지하고 갈색 병에 넣어 빛을 차단해 주면 매우 안정하였다. 그러나 Fig. 2에서 보는 바와 같이 시료매질로서 황산이 첨가되면 요오드 음이온(1 mg/L)이 산화되어 요오드 기체로 휘발하므로 요오드 음이온이 감소하였다.

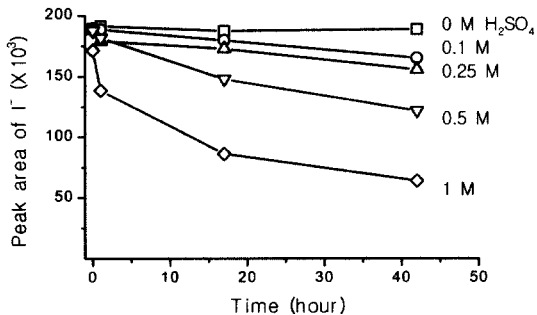


Fig 2. Decrease of $[\text{I}^-]$ (1 mg/L) with the time and the concentration of sulfuric acid.

여러 농도의 황산(0 - 1 M)에 요오드 음이온 1 mg/L를 첨가하여 시간에 따른 요오드 음이온 피크의

면적을 백분율로 환산하여 Table 2에 나타냈다. Table 2에서 보는 바와 같이 황산이 들어있지 않은 증류수 중의 요오드 음이온은 안정하여 42시간이 경과하여도 감소하지 않았다. 반면에 0.1 M sulfuric acid solution 중의 요오드 음이온은 조제 후 1시간까지는 감소하지 않았으나 17시간 후에는 약 5%가 감소하였고 42시간 후에는 약 13%가 감소하였다. 0.25 M 황산 중의 요오드 음이온은 1시간 후에 약 5%가 감소하였고 17시간 후에 약 9%, 42시간 후에 약 18%가 감소하였다. 0.5 M 황산에서는 1시간 후에 약 4%가 감소하는 현상이 나타났으며, 17시간 후에 약 22%, 42시간 후에 약 36% 감소를 보였고 1 M 황산에서는 요오드 음이온을 첨가하는 순간부터 감소하는 현상이 나타났고 5분 후에 약 9%, 1시간 후에 약 27%, 17시간 후에는 약 54% 감소하였다. 그러므로 황산수용액을 사용하여 요오드 음이온 측정실험을 할 경우에 0.1 M 정도의 묽은 황산 수용액을 사용해 수 시간 내에 실험-측정을 마치도록 하고 0.25 M 이상의 황산수용액을 사용할 경우 실험시간을 가능한 짧게 하여 실험이 끝난 후에는 염기시약으로 중화시키는 것이 요구되었다.

Table 2. Peak areas of iodide(1 mg/L) as a function of sulfuric acid concentrations and time variation

Time (hour)	Concentration of sulfuric acid				
	0 M	0.1 M	0.25 M	0.5 M	1 M
0.1	100	100	99	99	91
1	101	100	95	96	73
17	99	95	91	78	46
42	100	87	82	64	34

Chromatographic condition is same as in Table 1. The values are percentage normalized to the value for 0.1 hour in 0 M sulfuric acid

3.3. 중화에 의한 요오드 음이온의 안정화

0.5 M 황산을 수산화나트륨으로 중화시킨 후 시간에 따라 요오드 음이온(1 mg/L)을 측정할 결과를 Table 3에 나타냈다. 64시간이 경과하여도 요오드 음이온의 피크면적이 감소하지 않은 것으로 보아 중화염 매질에서 요오드 음이온이 매우 안정한 것을 확인할 수 있었다.

수용액 중에 sodium sulfate 매질농도가 증가되면

요오드 음이온의 피크가 넓어져 피크높이가 낮아지는 경향을 보였으나 피크 면적은 변하지 않았다(Table 4). 그러므로 피크면적을 측정하면 sodium sulfate 매질농도의 영향 없이 요오드 음이온을 정량할 수 있었다.

Table 3. Peak area of I⁻ in neutralized sulfate solution (0.5 M Na₂SO₄) on time variation

Time (hour)	I ⁻ (1 mg/L) in 0.5 M Na ₂ SO ₄		
	Retention time (min.)	Peak area (×10 ⁵)	Peak height (×10 ⁴)
0	5.17	1.92	1.30
16	5.33	1.91	1.25
40	5.70	1.94	1.28
64	5.35	1.91	1.31
\bar{X}	5.39	1.92 × 10 ⁵	1.28 × 10 ⁴
S	0.22	1,664	294
RSD(%)	4.15	0.87	2.29

\bar{X} : average, S : standard deviation
RSD(%) : relative standard deviation
Chromatographic condition is same as in Table 1.

Table 4. Retention time, peak area, and peak height of I⁻ on Na₂SO₄ matrix concentrations

Na ₂ SO ₄ concentration (M)	I ⁻ (1 mg/L)		
	Retention time (min.)	Peak area (×10 ⁵)	Peak height (×10 ⁴)
0	5.43	1.90	1.44
0.1	5.40	1.92	1.41
0.25	5.37	1.95	1.31
0.5	5.37	1.93	1.28
1	5.37	1.91	1.25
\bar{X}	5.39	1.92 × 10 ⁵	1.34 × 10 ⁴
S	0.027	1,847	830
RSD(%)	0.50	0.96	6.21

\bar{X} : average, S : standard deviation
RSD(%) : relative standard deviation
Chromatographic condition : same as in Table 1.

3.4. 중화염 중의 요오드 음이온의 검정곡선과 재현성

0.1 M Na₂SO₄ - 5 mM sodium phosphate buffer(pH 6.7) 혼합 용리액을 사용하여 요오드 음이온 표준용액 (0 - 20 mg/L)의 검정곡선을 측정하였다(Fig. 3). Fig.

3에서 보듯이와 같이 증류수 내에 존재하는 요오드 음이온 표준용액의 선형상관계수(relative linear coefficient)는 0.99999이었으며 0.5 M Na₂SO₄ 수용액 중에 포함되어 있는 요오드 음이온 표준용액의 선형상관계수 역시 0.99999로 0.5 M Na₂SO₄ 매질과 무관하게 측정하고자하는 농도범위에서 매우 좋은 직선성을 나타냈다. 또한 증류수 중의 요오드 음이온 측정 면적과 0.5 M sulfate 매질 중의 요오드 음이온 측정 면적이 거의 유사하였으므로 요오드 음이온을 정량하기 위한 검정곡선을 만들 때 염이 없는 증류수만을 사용할 수 있었다.

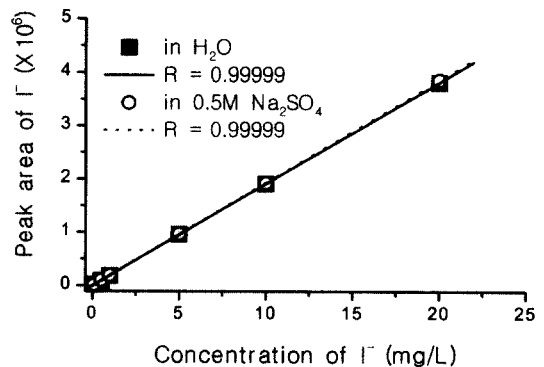


Fig 3. Calibration curve for I⁻ in H₂O and 0.5 M Na₂SO₄ matrix, respectively. Chromatographic condition : same as in Table 1.

Table 5. Reproducibility of peak area and peak height for I⁻ in 0.25 M Na₂SO₄ matrix

No.	I ⁻ (1 mg/L)		
	Retention time (min.)	Peak area (×10 ⁵)	Peak height (×10 ⁴)
1	5.10	1.98	1.40
2	5.07	1.98	1.42
3	5.10	1.98	1.51
4	5.10	1.97	1.51
5	5.10	1.98	1.49
6	5.10	1.98	1.46
7	5.10	1.98	1.43
8	5.13	1.96	1.49
9	5.10	1.98	1.42
10	5.10	1.98	1.41
\bar{X}	5.10	1.98 × 10 ⁵	1.45 × 10 ⁴
S	0.014	725	428
RSD(%)	0.28	0.37	2.95

\bar{X} : average, S : standard deviation
RSD(%) : relative standard deviation
Chromatographic condition : same as in Table 1.

Table 5에 이온 크로마토그래피에서 요오드 음이온 (1 mg/L) 검출의 재현성을 나타냈다. 이온 크로마토그래프를 안정시킨 후 약 10분 간격으로 요오드 음이온을 측정했을 때 머무름 시간의 상대표준편차(RSD)는 0.28%, 피크면적의 상대표준편차는 0.37%로 재현성이 매우 좋은 결과를 얻었다.

Fig. 4는 흡착실험이 끝난 0.25 M H₂SO₄ 용액을 진한 NaOH 용액으로 중화시킨 후에 이온 크로마토그래프로 측정된 결과이다. 앞에 보이는 넓은 띠는 흡착제가 황산에 녹아서 생긴 생성물에 의한 것으로 보이며 요오드 음이온(0.2 mg/L)은 이들의 영향 없이 5.5분에서 검출되었다.

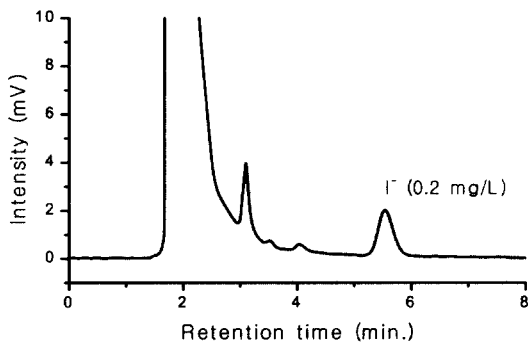


Fig 4. Chromatogram of iodide in sample solution. Chromatographic condition : same as in Table 1.

4. 결 론

이온 크로마토그래피를 이용하여 황산매질 중의 요오드 음이온을 정량하는 방법을 검토하였다. 용액시료

중의 황산농도가 진할수록 요오드 음이온이 빠르게 산화되어 감소하는 결과를 얻었다. 요오드 음이온의 산화를 막기 위해 NaOH를 사용하여 황산을 중화시켰다. 중화에 의해 생성된 과량의 Na₂SO₄는 요오드 음이온정량에 영향을 미치지 않았다.

중화된 0.5 M Na₂SO₄ 매질에서 요오드 음이온의 농도범위가 0 - 20 mg/L 구간에서 좋은 직선관계 ($r=0.99999$)를 나타내었다. 이때 검출한계는 5 ug/L 이었고, 상대표준편차(RSD)는 0.37 % 이었다(1 mg/L).

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. K.Ito, Y.Ariyoshi, F.Tanabiki, H.Sunahara, *Anal.Chem.*, **63**, 273-276 (1991).
2. K.Ito, *J.Chromatogr.A*, **830**, 211-217 (1999).
3. K.Ito, *Anal.Chem.*, **69**, 3628-3632 (1997).
4. Marheni, P.R.Haddad, A.R.Mctaggart, *J.Chromatogr.*, **546**, 221-228 (1991).
5. S.H.Han, Y.S.Park, S.D.Park, K.S.Joe and T.Y.Eom, *Analytical Science & Technology*, Vol.12, No.2, 99-104 (1999).
6. Y.S.Park, D.Y.Kim, K.S.Choi, S.D.Park and S.H.Han, *Analytical Science & Technology*, Vol.13, No.3, 304-308 (2000).