

후세척-이온크로마토그래피를 이용한 형석 광산 폐수 중 플루오라이드 정량

송경선* · 음철현 · 김상연

한국지질자원연구원 지질특성분석센터
(2006. 8. 22. 접수, 2006. 9. 22. 승인)

Determination of fluoride in fluorite mine wastewater by ion chromatography with post-wash technique

Kyung-Sun Song*, Chul-Hun Eum and Sang-Yeon Kim

Geochemical Analysis Center, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources,
30 Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

(Received August 22, 2006; Accepted September 22, 2006)

요약: 간단한 후세척의 이온 크로마토그래피를 이용하여 형석 광화대 지역의 광산 폐수에서 플루오라이드 이온을 빠르고 정확하게 정량하는 방법을 확립하였다. 시료중의 높은 농도의 황산 이온은 전치 컬럼(pre-column)에 머물러있고 머무름 시간이 적은 플루오라이드 이온은 제시된 이온 크로마토그래프 시스템과 스위칭 기술을 이용하여 분리 시스템에 주입되었다. 사전 농축(pre-concentration) 컬럼은 다량의 황산 이온을 보유할 수 있는 이온 교환 용량이 큰 분석용 컬럼(AS 9 HC)을 사용하였다. 분리용 컬럼은 플루오라이드 이온의 감도를 증가시키기 위하여 틱새 부피(void volume)와 시스템 압력을 감소시킬 수 있도록 보호 컬럼(AG 14)을 사용하였다. 첫 번째 전기전도도 검출기로는 플루오라이드 이온의 회수율을, 두 번째 전기전도도 검출기로는 제거되는 황산 이온 피크를 관찰함으로써 결정된 최적의 10-포트 주입기의 스위칭 시간은 4.3 분 이었다. 시료 주입량이 25 μL 일때, 500 mg L^{-1} 의 높은 황산 이온이 포함된 용액에서 플루오라이드 이온의 검출한계(S/N=3)는 2.4 $\mu\text{g/L}$ 였다.

Abstract: Simple post-wash method by ion chromatography (IC) was established for the rapid and precise determination of fluoride ion in wastewater from mine in fluorite mineralized area. High sulfate in sample was retained in a pre-column and less strongly held fluoride ion was transferred to the principal separation system using modified conventional IC with switching technique. An analytical column with high capacity (AS 9 HC) was used as a pre-column to retain the amount of high sulfate. A guard column (AG 14) as a separation column was used to increase the response of fluoride and reduce the system pressure. According to the recovery of fluoride ion with one detector and the observation of sulfate peak with another conductivity detector, the optimum switching time of 10-port chromatographic injector was 4.3 min. The limit of detection (S/N = 3) of fluoride in synthetic solution containing 500 mg L^{-1} sulfate was 2.4 $\mu\text{g/L}$, with 25 μL sample volume.

Key words: fluoride, fluorite mineralized area, ion chromatography, post-wash

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-3640 Fax : +82-(0)42-868-3393

E-mail: kssong@kigam.re.kr

1. 서 론

국내의 광산 및 폐광산 주변 환경과 관련된 유해물질의 유출로 인해 야기되는 환경오염의 심각성은 사회적 문제로 제시되고 있다. 금속 폐광산과 관련된 산성폐수에 의한 중금속 오염 실태 파악과 경제적인 처리를 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이들 시료들은 방류되었을 때 문제가 될 만한 다른 음이온들은 포함되어 있지 않기 때문에 금속 정화 노력에 초점을 맞추어 지고 있다.¹⁻⁵ 그러나 비금속 폐광산일 경우는 기반암 종류에 따라 음이온의 유해성이 대두되고 있는데, 특히 형석(CaF_2) 광상이 밀집되어 과거 수많은 광산으로 개발되었던 지역⁶의 폐광산 배수에 포함된 플루오라이드 이온의 양은 매립시설 침출수 배출 허용 기준⁷인(3 mgL^{-1})을 초과하므로 플루오라이드 이온에 의한 오염 실태 파악과 플루오라이드 이온 제거 과정이 동시에 요구된다.

이온 크로마토그래피(IC)는 다양한 수질 시료에 용해되어 있는 플루오라이드 이온을 포함한 음이온 물질을 분석하는데 널리 이용되고 있으나, 컬럼의 이온 교환 용량 때문에 바닷물이나 광산폐수와 같은 시료는 직접 주입하여 분석하는 데 어려움이 있다. 이와 같이 전해질 농도가 높은 용액에서 음이온을 정량할 때는 고용량 컬럼을 사용하면서 분석시간을 길게 해주거나,⁸ 컬럼으로 분리한 후에 자외선 분광법(UV spectroscopy)⁹이나 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS)¹⁰를 이용해서 검출한다. 그러나 이 방법들은 다량의 시료를 빠르게 처리하기에는 부적합하므로 실제 시료 분석에 적용되기에는 현실적인 어려움이 있다.

황산이온의 농도가 높은 자연 시료에서 황산이온을 제외한 음이온을 분석할 때는 일반적으로 바륨 이온을 이용하여 황산이온을 침전의 형태로 제거하는 방법을 이용하고 있다.¹¹ 미국 환경 보호국(EPA)에서는 상업적으로 통용되는 바륨 카트리지를 이용하여 물 시료에서 황산이온의 간섭을 줄일 것을 권장하고 있다.¹² 그러나, 분석해야 할 시료가 많은 경우에는 이러한 전처리는 번거로운 일일 뿐만 아니라 카트리지의 가격이 비싸서 경제적으로도 비효율적이다.

최근에 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)나 이온 크로마토그래피(IC)에서 트랩 컬럼(trap column)을 이용하여 머무름 시간이 작은 성분을 시스템 밖으로 미리 흘려 보내고 머무름 시간이 큰 성분을 나중에 정량하는 방법이 논의되고 있다.¹³⁻¹⁶ 이 경우 이용되는 통상적인 음이온 크로마토그래피에서는 시료 고리

(sample loop)를 사전 농축 컬럼(TAC-LP1 4×35 mm, Dionex)으로 대신 사용한다. 그러나, 폐광산 시료의 경우는 사전 농축 컬럼의 이온 교환 용량 부족으로 상당량의 황산 이온을 포함한 음이온 성분들이 용리액처럼 행동하기 때문에 정확한 분석 결과를 얻을 수 없다.

본 연구의 목적은 형석 광상이 밀집하여 수많은 광산으로 개발되었던 지역의 배수 유출로 인한 플루오라이드 이온의 영향을 확인하고 플루오라이드 이온 정화 시설의 효율을 파악하기 위해서, 다량의 폐광산 시료에서 플루오라이드 이온을 빠른 시간 안에 정확하게 분석할 수 있는 방법을 확립하는 것이다. 따라서 본문에서는 다량의 황산 이온의 간섭이 분석 컬럼에 유입되지 않고 플루오라이드 이온만 선택적으로 분석 시스템 안으로 유입됨과 동시에 유입된 플루오라이드 이온의 감도를 증가시켜 측정할 수 있는 최적의 조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 시료

이온 크로마토그래피 분석을 위한 용리액(eluent)은 Sigma-Aldrich사의 탄산수소나트륨(NaHCO_3)과 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 사용하여 조제하였고, 실험에 이용된 모든 용액은 Millipore Milli-Q를 2차 통과한 탈이온수로서 저항이 $18.2 \text{ M}\Omega$ 이상인 증류수로 제조되었다. 황산 이온이 포함된 합성 시료 조제를 위하여 Sigma-Aldrich사의 황산나트륨을 사용하였고, 플루오라이드 이온의 검정곡선을 위하여 Accustandard 표준 용액(1000 mg/L)을 구입해 희석해서 사용하였다. 실제 전주지역에 존재하는 폐광산 시료의 특징을 알아보기 위하여 플루오라이드 이온과 다른 음이온의 결과를 조사하였으며 그 대표적인 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 폐광산 시료에서는 플루오라이드 이온을 정량하는데 간섭이 될 만한 다른

Table 1. Concentrations of anions in the wastewaters from a Jeonju mine

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
F (mg/L)	1.61	2.23	16.3	23.2
Cl (mg/L)	5.13	3.30	3.23	2.77
NO_3 (mg/L)	7.34	5.23	1.60	0.63
PO_4 (mg/L)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
SO_4 (mg/L)	545	580	448	450

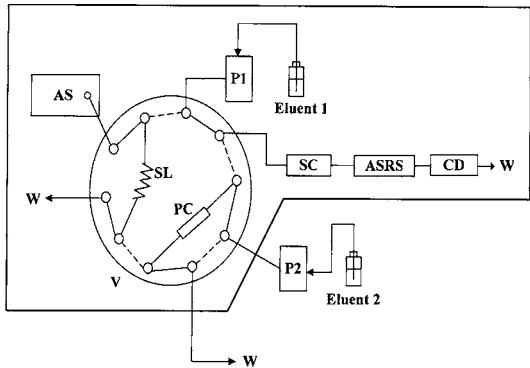


Fig. 1. Schematic diagram of the proposed IC system. AS, automated sampler; P1, peristaltic pump; P2, auxiliary pump; SL, sample loop; PC, pre-concentration column; SC, separation column; ASRS, suppressor; CD, conductivity detector; V, 10-port chromatographic injector; W, waste.

음이온은 존재하지 않고 황산 이온의 분포만 높음을 알 수 있었다. 위의 내용을 고려하여 본 실험에 사용되는 합성 시료는 황산 이온이 500 mg/L 포함된 용액을 기준으로 플루오라이드 이온의 양을 변화시켜 사용하였다.

2.2 분석기기 및 측정조건

본 실험에 사용된 이온 크로마토그래피는 미국 Dionex 사의 DC ICS 3000 모델로 작동 조건을 최적화하여 사용하였으며 상세한 기구 구성은 다음과 같다. 시료 주입은 Dionex 사의 오토샘플러, 검출기는 ICS-3000 전기전도도 검출기, 써프्रेस서(suppressor)는 ASRS-Ultra(4 mm), 그리고 실험에 이용된 컬럼으로는 AS(anion separation) 14, AS 9 HC(high capacity), 그리고 AG(anion guard) 14 이었다.

플루오라이드 이온 분석에 이용된 기기 시스템의 개략적인 그림은 Fig. 1에 나타내었다. 주입기(injector)에 시료가 주입되기 이전인 로드(load) 상태일 때의 시스템 유로 상태를 Fig. 1에서 실선으로 나타내었고 시료가 주입(injection)되는 상태는 점선으로 나타내었다. 전치 컬럼이 주입기에 연결되어 있는 점을 제외하고는 전치 컬럼 윗부분은 일반적인 음이온 분석에 이용되는 6-포트의 주입기를 가진 이온크로마토그래피 구성과 같으며, 실제 플루오라이드 이온 분석에 사용되는 시스템을 큰 실선으로 표시하였다. 용리액의 농도는 사용되는 컬럼과 피크의 분리 정도에 따라 결정하였으며 써프्रेस서의 작동 전류는 용리액의 농도에 따라 계산하여 사용하였다. 이 그림에서 보듯이 오토

샘플러와 검출기 사이에 연결된 10-포트 주입기는 6-포트 주입기 두 개의 역할을 하는 것으로 온라인으로 작동시켰다. 황산 농도를 전치 컬럼 밖으로 밀어내는 역할을 하는 보조 펌프로 사용된 펌프는 Perkin Elmer 사의 Series 200 LC 펌프를 사용하였다. 시료는 25 µL 주입하였고 분석 컬럼 내의 유속은 컬럼 사용법에 제시된 유속을 따라서 AS 9인 경우는 1 mL/min을 기준으로 하여 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전치 컬럼(pre-column)결정

사전 농축 후세척(post-wash)의 기술은 황산 이온이 플루오라이드 이온보다 컬럼내에 머무름 시간(retention time)이 긴 것을 이용한 것이다. 일반적으로 탄산이온을 용리액으로 사용하여 음이온을 정량할 때는 분석 시간을 고려하여 Dionex 사의 AS 4나 AS 14 컬럼을 주로 이용하지만¹¹ 시료에 따라서는 이온 교환 용량이 큰 AS 9 HC컬럼을 이용하기도⁸ 한다. AS 4나 AS 14 컬럼의 경우는, 광산 폐수와 같이 용해된 특정 음이온 성분이 많을 경우 컬럼의 이온 교환 용량 부족으로 인해 음이온 성분들이 용리액과 같이 행동하므로 이동상 피크(mobile peak)가 필연적으로 생기게 된다. 이동상 피크를 없애기 위해 희석을 할 경우는 그에 따른 검출한계의 증가를 피할 수가 없게 된다. AS 9 HC 컬럼의 경우는 이온 교환 용량이 증가되는

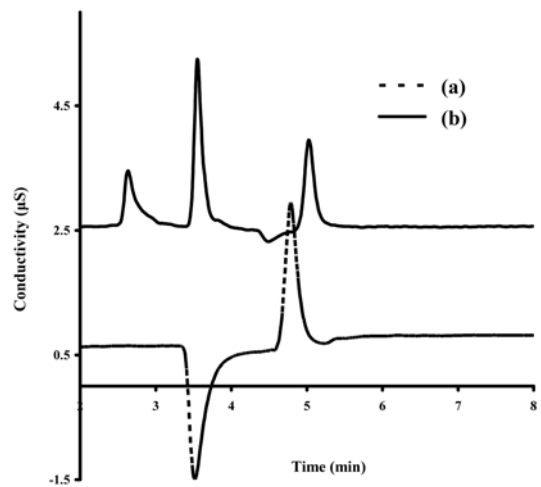


Fig. 2. Chromatograms of 1 mg/L fluoride spiked into synthetic solution containing 500 mg/L sulfate: (a) AS 14 column as a pre-column, (b) AS 9 HC column as a pre-column.

대신 분석 시간이 늘어나고 감도가 줄어드는 단점이 있다. 형석(fluorite) 광화대(mineralized area)에서 화강암과 석회암을 모암으로 하는 광산 주변의 폐수인 경우는 황산 이온이 높게는 500 mg/L 정도 포함되어 있는 경우도 있기 때문에 이동상 피크를 제거함과 동시에 검출한계의 증가를 없애는 것은 플루오라이드 이온 정량에 매우 중요한 요인이다. 상당한 양의 황산 이온이 용해되어있기 때문에 이동상 피크를 없애고 분석 시간의 단축을 위하여 전치 컬럼을 분석용 컬럼인 AS 14 컬럼으로, 용리액의 농도는 컬럼 사용법에 따라 3.5 mM Na₂CO₃/1.0 mM NaHCO₃로 사용하였으나 Fig. 2(a)에서 보듯이 이동상 피크가 제거되지 않았다. 이에 대한 대안으로 컬럼은 변화시키지 않고 2가 이온인 황산 이온의 감도를 낮추고 1가 이온의 플루오라이드 이온의 감도를 높이기 위해 Na₂CO₃ 용액만을 용리액으로 사용한 결과 플루오라이드 이온 근처의 이동상 피크를 제거할 수는 있으나, 분석용 컬럼에서 검출되는 플루오라이드 이온의 피크가 음의 피크(negative peak, water dip)와 매우 가까워져서 정확한 정량에 어려움이 있었다. Fig. 2(b)는 전치 컬럼을 AS 9 HC를 이용하여 용리액의 농도는 9.0 mM NaCO₃, 유속은 1 mL/min으로 실험한 경우로서 Fig. 2(a)의 경우보다 황산 이온이 컬럼에서 제거되는 시간이 길어지는 단점을 가지긴 하지만 보다 정확한 플루오라이드 이온의 정량을 가능하게 하였다.

3.2. 10-포트 밸브 주입기의 스위칭(switching) 시간과 플루오라이드 정량

전치 컬럼에서 분리된 플루오라이드 이온의 감도를 높이고 분석시스템에서 황산 이온을 빠르게 제거하는 조건을 결정하는 것은 분석의 또 다른 중요한 요인이 된다. 그러므로 틈새 부피(void volume)을 줄이기 위해 AS 14 보호 컬럼(guard column)을 분석용 컬럼으로 사용하였고, 1가 이온인 플루오라이드 이온의 감도를 높이기 위해 9.0 mM Na₂CO₃ 용액만을 용리액으로 사용하는 조건을 선택하였다.

황산 이온의 제거를 위하여 10-포트 밸브 주입기의 스위칭 시간은 전치 컬럼에서 플루오라이드 이온 성분의 머무름 시간을 추정하여 실험하였으며, 이는 시료를 전치 컬럼에서 분석용 컬럼을 거치지 않고 써프레스를 통과시켜 검출기로 얻어지는 플루오라이드 이온 머무름 시간으로 추정하였다. 이를 바탕으로 10-포트 밸브 주입기의 스위칭 시간은 황산 이온이 500 mg/L 포함된 용액 속에서 검출되는 1 mg/L의 플루오

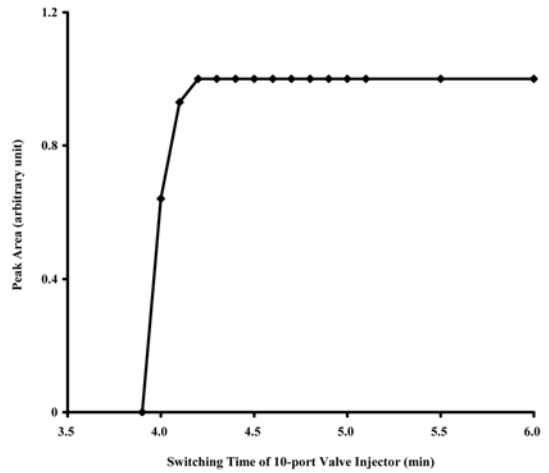


Fig. 3. Peak area as a function of the switching time of 10-port valve injector, 1 mg/L fluoride spiked into synthetic solution containing 500 mg/L sulfate.

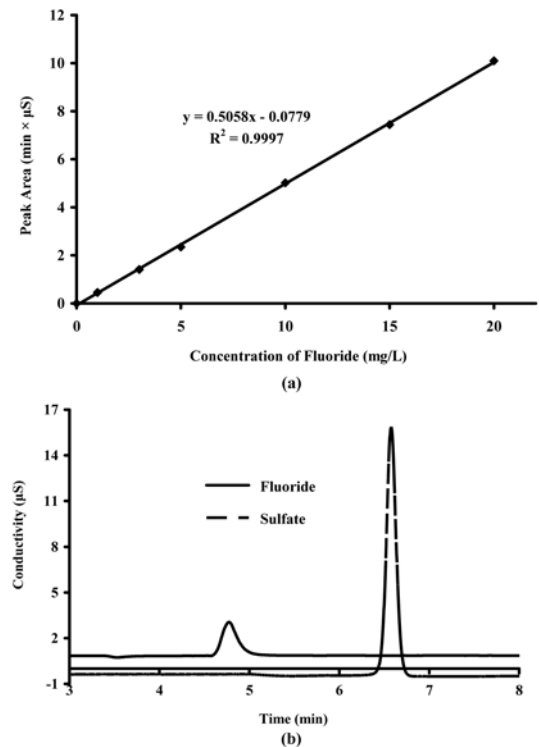


Fig. 4. (a) Calibration curve of fluoride in synthetic solution containing 500 mg/L sulfate; (b) Chromatogram of 1 mg/L fluoride spiked into synthetic solution containing 500 mg/L sulfate with switching time of 4.5 min and post-wash flow of 2.0 mL/min.

라이드 이온의 면적으로 추정하였으며 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 4.2분이 지난 다음

에는 스위칭 시간에 관계없이 플루오라이드 이온의 면적이 일정하게 측정됨을 알 수 있다.

황산 이온이 500 mg/L 포함된 용액에 들어있는 플루오라이드 이온 농도(1mg/L~20mg/L)에 따른 검정 곡선은 Fig. 4(a)에 나타내었으며, Fig. 4(a)에서 보듯이 직선 상관관계수 값(R^2)이 0.9997로 좋은 직선성을 보여주었다. 검출한계는 신호/잡음(S/N)을 3으로 할 때 2.4 μ g/L의 값으로, 이는 미국 환경 보호국 (EPA)의 음이온 분석 방법¹¹에서 전해질 농도가 높지 않은 시료를 상대로 제시된 검출한계보다 10배 이하의 값을 나타내는 것이다. 황산 이온 농도 500 mg/L와 플루오라이드 이온 농도 1 mg/L인 시료가 용해된 합성한 시료에서 스위칭 시간 4.5분 일 때의 이온 크로마토그램을 Fig. 4(b)에 나타내었다. 점선으로 표시된 곡선이 전치 컬럼에서 제거되는 황산 이온을 다른 전기전도도로 검출한 것으로, Fig. 4(b)에서 보듯이 컬럼내에서 황산 이온이 제거되는데 걸리는 시간은 7분 이내로 스위칭 기술을 쓰지 않을 때의 15분⁸보다 2배 이상 신속하게 분리되었다.

3.3 후세척 용액의 유속 결정

후세척 기술을 이용하여 황산 이온을 전치 컬럼에서 제거하는 방법으로는 후세척 용액의 농도를 변화시키거나 부피를 변화시키는 방법이 있다. 후세척 용액의 농도가 높아질 경우에는 황산 이온이 빨리 제거되기는 하지만 다음 시료 분석을 위해 바탕선(baseline)이 안정되는데 많은 시간이 필요하기 때문에

전치 컬럼의 분석 조건과 같은 용액으로 세척 용액의 속도를 증가시키는 방법을 택하였다. 황산 이온이 500 mg/L 포함된 합성 시료를 대상으로 10-포트 밸브 주입기의 스위칭 시간에 따라서 황산 이온이 전치 컬럼을 빠져나가는 시간을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 후세척 용액의 속도가 1.0 mL/min에서 1.5 mL/min일 때 황산 이온의 머무름 시간의 감소 정도는 1.5 mL/min에서 2.0 mL/min에서의 감소 정도보다 훨씬 큰 값을 보였다. AS 9 HC 컬럼 사용매뉴얼에 의하면 최대 유속이 3.0 mL/min이지만, 위의 경향을 관찰해 본다면 후세척 용액의 유속에 대한 황산 이온의 머무름 시간의 감소 정도는 유속이 2.0 mL/min 이상일 경우는 더 작은 값을 가질 것으로 예상할 수 있다. 그러므로, 본 실험에서는 황산 이온이 많이 포함된 광산 폐수 분석을 위한 후세척 용액의 부피를 2.0 mL/min로 결정하였다.

4. 결 론

황산 이온의 농도가 높은 폐광산 지역의 배출수에서 플루오라이드 이온의 신속하고 정확한 정량을 위한 분석 방법을 제시하였다. 본 실험 시스템은 보통의 이온크로마토그래피 시스템의 6-포트 밸브 주입기 대신에 10-포트 밸브 주입기, 황산 이온을 분석 시스템에서 제거하기 위한 보조 펌프와 이를 관찰하기 위한 두 번째 전기전도도가 포함되었다.

컬럼 용량 초과로 생기는 이동상의 피크를 없애기 위하여 이온 교환 용량이 큰 AS 9 HC 컬럼을 전치 컬럼으로 이용하였으며 이 때 수반되는 플루오라이드 이온 감도의 감소는 짧은 분리용 컬럼과 2가 용액만을 사용함으로써 보상하였다. 황산 이온의 제거를 위한 10-포트 밸브 주입기의 최적의 스위칭 시간은 4.3분으로, 후세척 유속은 2.0 mL/min으로 하여 황산 이온을 컬럼에서 7분 이내에 제거할 수 있었다. 황산 이온을 500 mg/L 포함하도록 합성한 시료에 용해된 플루오라이드 이온 농도(1 mg/L~20 mg/L)에 대한 검정 곡선의 직선 상관관계수 값은 0.9997으로 좋은 직선성을 보였고, 검출한계는 신호/잡음(S/N)을 3으로 할 때 2.4 μ g/L의 낮은 값으로 미국 환경 보호국 (EPA)이 제시한 검출한계보다 10배 이상의 낮은 값을 나타내었다.

전해질 농도가 높은 용액에서 특정 이온을 정량할 때는 희석에 의한 검출한계의 증가를 감수하거나 특정 발색시약 등을 사용하여 분리해야 하는 번거로움

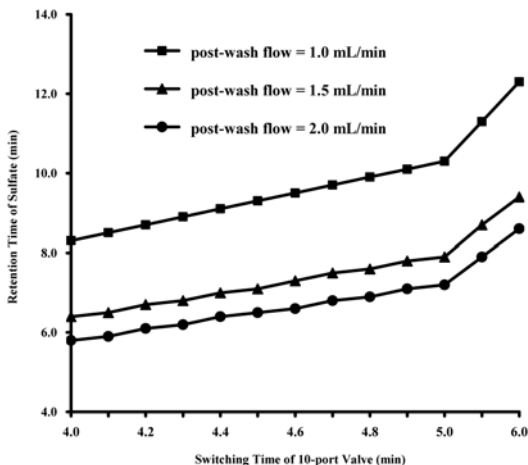


Fig. 5. Retention time of sulfate as a function of the switching time of 10-port valve for the analysis of synthetic solutions containing 500 mg/L sulfate.

이 있다. 본 실험 방법을 이용하면 일반적인 이온 크로마토그래피의 시스템을 크게 변화시키지 않고 황산 이온이 다량 포함된 광산 폐수에서 플루오라이드 이온을 시료를 희석하지 않고 신속하게 낮은 농도까지 정량 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 ‘지질물질 분석기술 인프라 선진화 및 국제표준화 연구’과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. P. Chang, J. Y. Kim, K. W. Kim, *Environ. Geochem. Health.*, **27**, 109-119 (2005).
2. K. K. Kim, K. W. Kim, J. Y. Kim, I. S. Kim, Y.W. Cheong, J. S. Min, *Environ Geol.*, **41**, 358-364(2001).
3. 배위섭, 정영욱, 심연식, 한국지구시스템공학회지, **40**(4), 284-290 (2003).
4. H. B. Jung, S. T. Yun, B. Mayer, S. O. Kim, S. S. Park, P. K. Lee, *Environ Geol.*, **48**, 437-449 (2005).
5. 임길재, 한국자원공학회지, **39**(2), 112-118 (2002).
6. 황 정, 한국지구과학회지, **23**(6), 486-493 (2002).
7. 환경부, 폐기물관리법 (2002).
8. EPA 300.1, “*Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography*”, U.S. Environmental Protection Agency (1997).
9. S. Carrozzino, F. Righini, *J. Chromatogr. A*, **706**, 277-280 (1995).
10. B. Divjak, M. Novic, W. Goessler, *J. Chromatogr. A*, **862**, 39-47 (1999).
11. R. W. Slingsby, C. A. Pohl, *J. Chromatogr. A*, **739**, 49-55 (1996).
12. EPA 300.0, “*Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography*”, U.S. Environmental Protection Agency (1993).
13. E. Pocerull, G. Sanchez, F. Borrull, R. N. Marce, *J. Chromatogr. A*, **696**, 31-39 (1995).
14. P. Kuban, H. Flowers, *Anal. Chim. Acta.*, **437**, 115-122 (2001).
15. K. Tian, P. K. Dasgupta, T. A. Anderson, *Anal. Chem.*, **75**, 701-706 (2003).
16. K. Tian, P. K. Dasgupta, T. A. Anderson, *Talanta*, **65**, 750-755 (2005).