

음이온류-이온크로마토그래피

(Anions-Ion Chromatography)

2025

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 음이온류 (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Br^- 및 SO_4^{2-})를 이온크로마토그래프를 이용하여 분석하는 방법으로, 시료를 0.2 μm 막 여과지에 통과시켜 고체 미립자를 제거한 후 음이온 교환 컬럼을 통과시켜 각 음이온들을 분리한 후 전기전도도 검출기로 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 각 이온들의 정량한계는 부록의 표 1과 같다.

1.3 간섭물질

1.3.1 머무름 시간이 같은 물질이 존재할 경우, 컬럼 교체, 시료 희석 또는 용리액 조성을 바꾸어 방해를 줄일 수 있다.

1.3.2 정제수, 유리 기구 및 기타 시료 주입 공정의 오염으로 바탕값이 올라가 분석 대상 물질에 대한 양(+)의 오차를 만들거나 검출한계가 높아질 수 있다.

1.3.3 0.20 μm 이상의 입자를 포함하는 시료 또는 시약을 사용할 경우 반드시 여과하여 이러한 입자에 의한 컬럼과 이동 시스템의 손상을 방지해야 한다.

2.0 용어 정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 억제기 (suppressor)를 부착할 수 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지($10\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 $3\ \text{mm} \sim 5\ \text{mm}$, 길이 $5\ \text{cm} \sim 30\ \text{cm}$ 이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지($10\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지($10\ \mu\text{m} \sim 12.5\ \mu\text{m}$) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수

지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL 이다.

3.1.4 억제기 (suppressor)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

3.2 건조기

100 $^{\circ}\text{C}$ ~ 105 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열할 수 있고 온도조절이 가능한 건조장치를 사용한다.

3.3 데시케이터

수분 함유에 따라 흡습제가 색 변화를 나타내거나 수분함량을 표시할 수 있는 데시케이터를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08) 10.9 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형(0.003 M NaHCO_3 ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소소듐 (sodium bicarbonate, NaHCO_3 , 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산소듐 (sodium carbonate, Na_2CO_3 , 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정확히 달아 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산소듐 (sodium borate, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정확히 달아 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1 000 mg/L)

각 음이온의 염을 105 °C에서 항량이 되도록 건조한 다음, 표 3에 기록된 양을 정확히 달아 각각 정제수에 녹이고 정확히 1 L로 한다. 이 용액은 플라스틱병에 넣어 냉장고에 보관할 경우 1 개월간 안정하다.

[주 1] 이온류 표준용액은 시판용 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준용액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1f 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계, 정량한계, 검정곡선, 검정곡선 검증, 정확도 및 정밀도의 측정과 내부정도관리 주기는 ES 04001.c 정도보증/정도관리에 따른다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

7.0 분석절차

7.1 분석방법

7.1.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 억제기 (suppressor) 재생액을 흘려보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.1.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 크로마토그램의 바탕선이 안정화되면 적당히 희석된 음이온의 표준용액을 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 머무름 시간을 확인한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 검정곡선 작성용 혼합표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상의 농도로 조제하고, 분석기기에 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 농도와 크로마토그램상의 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성한다.

7.2.2 여과한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 시료의 농도 (mg/L)를 산출한다.

[주 2] 용리액의 조성 및 농도는 기기 제조회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 3] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8.0 결과보고

작성한 검정곡선을 통해 음이온의 농도를 결정한다.

$$\text{음이온농도 (mg/L)} = (y-b)/a \times I \quad (\text{식 1})$$

여기서, y : 시료의 피크 높이 또는 면적

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 4110 B. "Ion Chromatography with chemical suppression of Eluent Conductivity", APHA, AWWA, WEF, (2017)

9.2 US EPA Method 300.0 A, "The Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography", US EPA, (1994)

9.3 US EPA Method 300.1, "Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography", US EPA, (1997)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	표 2에 따른다.
검정곡선	결정계수 (R^2) 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 20\%$
검정곡선 검증	측정값의 $\pm 20\%$ 이내
정밀도	25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 각 음이온의 정량한계 값

음이온	정량한계 (mg/L)
F^-	0.1
Br^-	0.03
NO_2^-	0.1
NO_3^-	0.1
Cl^-	0.1
PO_4^{3-}	0.1
SO_4^{2-}	0.5

표 3. 각 음이온의 표준원액(1 000 mg/L) 제조

음이온	표준시약	대용량(g) ¹
F^-	NaF	2.2100
Br^-	NaBr	1.2876
NO_2^-	NaNO ₂	1.4998 ²
NO_3^-	NaNO ₃	1.3707
Cl^-	NaCl	1.6485
PO_4^{3-}	KH ₂ PO ₄	1.4330
SO_4^{2-}	K ₂ SO ₄	1.8141

¹ 정확히 무게를 잰 후, 정제수에 녹여 1L로 한다.

² 건조기 대신 테시게이터에서 건조한다.