

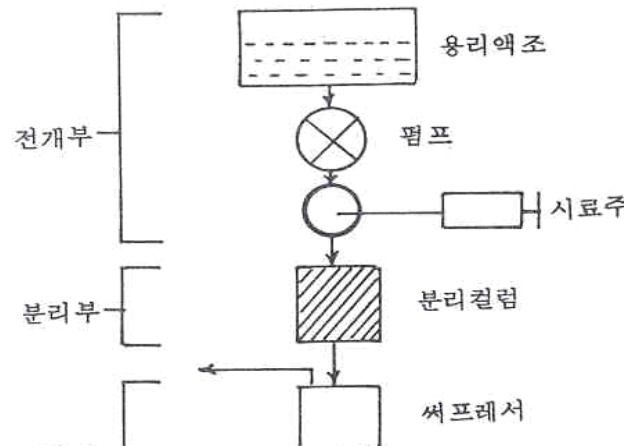
제 4 항 이온크로마토그래피법(Ion Chromatography)

1. 원리 및 적용범위

이 법은 액체시료를 이온교환컬럼에 고압으로 전개시켜 분리되는 각 성분의 크로마토그램을 작성하여 분석하는 고속액체 크로마토그래피의 일종으로서 액체시료 중 음이온 (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^- , Br^- 및 SO_4^{2-})의 정성 및 정량분석에 이용된다.

2. 장치

일반적으로 이온크로마토그래피의 기본구성은 그림 1과 같이 용리액조, 시료주입부, 이송펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 써프레스서(suppressor)를 부착한 것도 있다.



2.1 이송펌프

분리컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 $10 \mu m$ 의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개하여야 목적성분을 분리시킬 수 있으며 분석 시 필요한 유속을

얻을수 있다. 따라서 펌프는 $150 \sim 350 \text{ kg/cm}^2$ 압력에서 사용될 수 있어야 하며 작동 중 맥동(脈動)이 일어나서는 안된다.

2.2 시료의 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 $20 \sim 100 \mu L$ 이다.

2.3 분리컬럼

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

2.3.1 써프레스서(suppressor)형

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

2.3.2 비써프레스서형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지($10 \sim 15 \mu m$), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지($10 \sim 12.5 \mu m$) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지($6 \mu m$)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 내경 $4 \sim 6 \text{ mm}$, 길이 $5 \sim 10 \text{ cm}$ 이다.

2.4 제거장치(써프레스서)

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

2.5 검출기

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

3. 시료의 분석

3.1 시료의 전처리

시료 중에 입자상물질 등이 존재하면 분리컬럼의 수명을 단축시키기 때문에 0.45 μm 이하의 멤브레인 여과지 또는 유리섬유여지(GF/C)를 사용하여 여과한 다음 시료를 주입하여야 한다. 또한 특정 이온이 고농도로 존재할 경우 이온의 정량분석을 방해할 수 있다. 이 때에는 특수제작된 제거컬럼을 이용하거나 기타 적당한 방법을 이용하여 특정이온을 제거한 다음 시험한다.

3.2 시약의 준비

3.2.1 음이온 표준원액(1 mg/mL)

각 이온의 염을 105 $^{\circ}\text{C}$ 에서 항량이 되도록 건조한 후 다음 표에 기록된 양을 정확히 달아 각각 물에 녹이고 정확히 1 L로 한다. 이 액은 플라스틱 병에 넣어 냉장고에 보관할 경우 1 개월간 안정하다.

음이온	표준시약	대용량
Cl^-	NaCl	1.6485
Br^-	NaBr	1.2876
NO_3^-	NaNO_3	1.3707
NO_2^-	* NaNO_2	1.4998
PO_4^-	KH_2PO_4	1.4330
SO_4^{2-}	K_2SO_4	1.8141
F^-	NaF	2.2100

* 건조기 대신 데시케이터에서 건조

3.2.2 검량선 작성용 혼합표준액

각 이온의 표준원액을 물로 희석하여 사용 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합조제한다.

3.2.3 용리액^{주1)}

3.2.3.1 씨프레서형(0.003M NaHCO_3 - 0.0024M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 0.252 g과 탄산나트륨 0.2544 g을 물에 녹여 1 L로 한다.

3.2.3.2 비씨프레서형(0.0013M 글루콘산 - 0.0013M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

글루콘산 1.02 g과 붕산나트륨 1.0466 g을 물에 녹여 4 L로 한다.

3.2.4 씨프레서용 재생액(0.025N H_2SO_4)

황산 0.7 mL를 물에 넣어 1 L로 한다.

3.3 기기의 안정화 및 검량선 작성

이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1~3 mL/분 으로 고정시킨 다음 용리액 및 재생액을 흘려보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다. 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 적당히 희석된 음이온의 표준액을 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인하고 다음에 혼합표준액을 적어도 3 종류의 각기 다른 농도로 준비하여 각각의 크로마토그램을 작성한 결과로부터 각 농도에 대한 피크 높이 또는 면적을 그래프용지에 표시하여 직선성을 확인한다.

3.4 시료의 측정^{주2)}

여과한 시료를 이온크로마토그래피에 주입하여 검량선 작성시와 같은 기기조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검량선 으로부터 시료의 농도(mg/L)를 산출한다.

주 1) 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리 컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기에 대한 설명서를 참조한다.

2) 씨프레서형의 경우 시료중에 저급 유기산이 존재하면 불소이온의 정량분석에 방해한다.