

## 環境水의 水質自動모니터링 研究

- 이온크로마토그래피에 의한 環境水中의 主要 이온分析 -

沈淳輔<sup>1)</sup>, 李耀相<sup>2)</sup>

### 1. 序 論

最近 産業의 급속한 發達과 都市化 傾向 등으로 말미암아 生態系는 물론 人間의 生命마저 威脅하는 汚染原이 급증하고 있어 生態系 및 人類 健康에 커다란 威脅 要因이 되고 있다. 따라서 發生하는 汚染을 迅速하고 正確하게 分析하여 조속한 對策을 마련할수 있도록 하는것이 主要한 關心事가 되고 있으며, 河川水나 降水 및 관련環境水의 自動모니터링을 위한 效果的인 方法의 開發이 매우 重要하게 되었다.

現在 國內·外的으로 使用하는 自動모니터링 시스템에서 測定하는 項目으로는 溫度, pH, DO, 탁도, 電氣전도도, COD, T-N 및 T-P를 주로 測定하고 있으며 項目을 늘이려는 試圖가 進行되고 있다. 따라서 本 研究에서는 이온크로마토그래피를 利用한 分析方法으로 溶液中에 녹아있는 이온成分을 分析할수있는 自動모니터링 시스템을 開發하려하는 것이다.

크로마토그래피는 混合物의 各 成分이 정지상과 이동상에 대하여 서로 다른 分佈度를 갖기때문에 分離되는 原理에 立脚한 分離法으로 여러 分野에 利用되고 있다. 우리가 對象으로 하는 環境水의 主要한 이온성분은 陽이온 成分으로는  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  이고, 陰이온成分으로는  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  와  $SO_4^{2-}$  등이다.<sup>1)</sup> 이들 11개의 이온성분간의 이온 平衡은 거의 100%이며, 그렇기 때문에 이들의 同時分析이 매우 重要한 것이다. 음이온과 양이온의 同時分析을 위한 相異한 이온크로마토그래피(IC) 方法은 여러가지가 있다. 양이온은 EDTA와 같은 complexing agent를 使用하면 음이온으로 변하여 모든 이온들이 分離되어 양이온처럼 檢出된다.<sup>2) 3)</sup> 다른 方法은 양이온과 음이온 교환기를 갖고 있는 混合이온교환관(mixed-bed ion-exchange column)과 單一試料 주입기(single sample injection)

1 충북대학교 공과대학 토목공학과 교수

2 충북대학교 토목공학과 박사과정 수료

를 사용하여 일가와 이가의 양이온과 음이온을 동시에 분석하는데 이용된다.<sup>4)</sup> 양이온과 음이온 교환 칼럼을 UV나 전기 전도도 검출기와連結하여 series로 사용하는 이온크로마토그래피도 報告되었다.<sup>5) 6)</sup>

本 研究의 目的은 이온크로마토그래피를 利用하여 環境水中의 음이온과 양이온을 同時에 分析하는 簡單하고, 選擇的일 뿐만 아니라, 效果的이며 높은 感度を 가진 이온크로마토그래피 技法를 開發하는 것이다. 選擇性, 感度, 安全性 그리고 有用性에 근거한 음이온 分析을 위해서는 電氣傳導度검출기(conductimetric detector)를, 양이온 分析을 위해서는 자외선검출기(Ultraviolet detector)를 사용하여 음이온과 양이온의 同時 檢出을 實施하였다.

## 2. 시스템 構成

現在 國內·外的으로 使用하는 自動모니터링 시스템<sup>7)</sup>에서 測定하는 項目으로는 溫度, pH, DO, 濁度, 電氣傳導度, COD, T-N 및 T-P를 주로 측정하고 있으며, 여기에 이온측정용 自動모니터링시스템을 適用하여 양이온 ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ )과 음이온 ( $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ )들을 추가로 測定하려는 것이며, 이렇게 시스템을 構成하므로써 차후에 關心있는 기타 이온으로의 擴張이 可能하다. 그리고 여기서 얻어진 데이터는 전화선(Telephone line)이나 電波(Microwave)로 送信되어 中央統制局(Central Monitoring Station)에서 管理된다.

## 3. 實 驗

### 3.1. Chromatographic system

이온크로마토그래피 시스템은 1.0~1.2ml/min 으로 作動되는 非金屬 용리액 供給 펌프를 가진 Tosoh CCDP non-suppressor 이온 크로마토그래피를 使用하였으며, 電氣傳導度 검출기(Tosoh CM-8000 conductimetric detector)와 紫外線 검출기(Tosoh UV-8010S Ultraviolet detector)를 使用하였다. 機械調整, 데이터수집 및 處理를 위해서는 PC(Tosoh CM-8000 Chromatographic Data System)를 使用하였다.

### 3.2. 溶離液

溶離液은 물, 강산-물, 약산-물, 메탄올-물로 構成되어 있으며, 음이온과 양이온의 同時 分離를 위하여 서로 比較된다. 모든 용리액은 Line중에 連結되어 있는 Tosoh SD-8012탈기장치로 連續해서 脫氣하였다.

### 3.3. 컬럼

음이온과 양이온의 이온배제-CEC분리는 Polyacrylate Co-Polymer(粒子크기  $5\mu\text{m}$  :  $300\text{mm} \times 7.8\text{mm}$  I.D.)로 만들어진 弱酸性 양이온 교환수지 컬럼 ( $H^+$  형태)인 Tosoh TSK 겔 OA-PAK으로 행하였다. 電氣傳導度 檢出의 이온교환강화(제)와  $HCO_3^-$ 의 IEC분리는 Poly-styrene-divinylbenzene copolymer(粒徑  $5\mu\text{m}$  : 각각  $100\text{mm} \times 7.8\text{mm}$  I.D.)로 만들어진 强酸性 양이온 交換樹脂 컬럼 ( $H^+$  形態와  $Na^+$  形態)인 Tosoh TSK gel -SCX로 행하였다.<sup>8)</sup>

### 3.4. pH 및 電氣傳導度 測定

試料의 pH값은 유리전극이 있는 Toa Denpa IM-40S 이온메타로 測定했으며, 試料의 電氣傳導度 값은 TOA CM-30S conductivity meter로 測定하였다.

### 3.5. 試料 採取 및 前處理

試料는 日本 中部에 위치한 名古屋市 周邊에서 收集하였다. 試料는 특정지점에서 降水發生時에 採取 하였으며 모든 試料는  $0.45\mu\text{m}$  membrane filter로 濾過된 후에 이온크로마토 그래피分析을 했다.

## 4. 結果 및 考察

### 4.1. 溶離液의 選定

양이온 交換樹脂 컬럼은 상품명인 TSK gel OA-PAK인 것을 使用하였다. 컬럼은 弱酸性 양이온 交換樹脂로 채워져 있으며, 통상적으로 强酸(황산)이나 弱酸(인산)용액에 의하여 약하게 이온화된 有機酸의 이온배제 크로마토그래피 分離를 위하여 使用한다. 강산성 양이온 교환수지에 結合되어 있는 여러종류의 有機弱酸의 이온배제 크로마토그래피에 PK가 4인 succinic산과 benzoic산과 같은 弱酸 용액 使用의 效果는 Tanaka와 Fritz에 의해 報告되었다.<sup>9) 10)</sup>

이온배제 메카니즘에 의한 음이온의 連續 分離와 양이온 交換 메카니즘에 의한 양이온의 連續 分離를 이루기 위해서는 酸性도가 다른 여러 種類의 溶離液을 試驗 하여야 한다. 물과 强酸과 弱酸을 이용하여 강산 음이온( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ )과 약산 음이온( $PO_4^{3-}$ ,  $HCOO^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $HCO_3^-$ ) 그리고 1가( $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ )와 2가( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) 양이온의 分離를 實施하였다. 물을 용액으로 使用하면 이온 배제에 의한 强酸으로부터  $PO_4^{3-}$ 를 除外하고 약산 음이온 分離가 可能하다. 양이온의

分離는 그것들이 樹脂에 모두 固定되어 있으므로 不可能하다. 強酸(황산)이 용리액으로 사용되면 양이온 交換에 의하여 양이온만 分離할 수 있다. 음이온의 分離는 모든 음이온이 樹脂로 부터 완전히 排除되어 지지 않기 때문에 不可能하다. PK가 2-3인 弱酸 (타르타르산과 시트릭산과 EDTA)을 溶離液으로 사용되면 이온 배제와 양이온 交換에 의한 음이온과 양이온의 同時 分離가 可能하다.

檢出反應은 양이온에서 陰이고 음이온에서 陽이다. 양이온에 대한 檢出反應은 이 方法이 間接的인 電氣傳導度的 檢出에 따른 것이므로 陰이다. 음이온과 양이온 分析에서 分離時間, 溶離時間(time of eluent dip), 檢出感度和 용리액의 background 電氣傳導度を 考慮할 때 타르타르산을 용리액으로 사용하는 것이 最善이라는 結論에 到達하였다.

#### 4.2. 타르타르산 濃度の 影響

양이온과 음이온의 連續的인 分離와 檢出을 最適化하기 위하여 양이온과 음이온 維持體積( $V_R$ )에 대한 용리액으로서의 타르타르산 濃度の 效果를 觀察하였다. 음이온의 이온 排除 크로마토그래피 分離에서 溶離液으로 사용한 타르타르산의 濃도가 增加함에 따라 음이온의  $V_R$ 값은 增加하였으며 Peak resolution 역시 增加하였다. 양이온의 CEC分離에서 용리액으로 사용한 타르타르산의 濃도가 增加함에 따라 양이온의  $V_R$ 값은 현격하게 줄어들었으며 Peak resolution도 增加하였다.

溶離液 background conductivity는 용리액인 타르타르산 濃도가 增加함에 따라 增加하였다. ( $694 \mu S \text{ Cm}^{-1}$  at 6mM). 電氣傳導度 檢出 感度を 減少시킴으로서 溶離 전도도가 增加하기 때문에 타르타르산 용리액 濃度を 더욱 낮게 사용하는 것이 좋은 Peak resolution과 分離速度를 얻을 수 있다고 結論지을 수가 있었다. 以上の 結果로 부터 양이온과 음이온의 連續 이온-배제-CEC분리를 위한 타르타르산의 最適 濃度は 약 3-5mM이라는 結果를 얻을 수 있었다.

#### 4.3. 메탄올 濃度の 影響

음이온과 양이온의 理想的인 머무름을 設定하기 위하여 음이온과 양이온의  $V_R$  값에 대한 4mM 타르타르산 溶離液에 대한 메탄올 濃度を 觀察하였다. 음이온의  $V_R$ 값은 아세트 이온을 除外하고는 거의 變化가 없었다. 양이온에서의  $V_R$ 값은 일가 양이온에서 점차적으로 增加하였고, 이가 양이온은 점차적으로 減少하였다. 이러한 結果로 부터 용리액으로서 메탄올의 最適 濃度は 3mM 타르타르산-7.5% 메탄올-물(Fig.1A)의 溶離液으로 이온 배제-CEC를 이룰 수 있을 지라도 分離時間이 너무 길었다. 그래서 溶離液에서 타르타르산의 濃度を 3에서 5mM로 增加시켰고 流速을 1.0에서 1.2ml/min으로 增加시켰다.

電氣傳導度 檢出 反應이 음이온을 양으로 양이온을 음으로 나타낸 것처럼 검출기로 부터의 信號의 극성은 음이온의 이온-배제 크로마토그래피 分離後에 양이온의 CEC peak area를 쉽게 測定하기 위하여 陰에서 陽으로 自動적으로 變한다.

#### 4.4. 檢出 限界

Signal-to-noise比가 3인 음이온과 양이온의 檢出限界를 보면 溶離液으로 타르타르산을 使用하기 때문에 용리액 background 電氣傳導도가 상당히 높을( $536 \mu Scm^{-1}$ )지라도 이 값은 여러가지 關聯環境水에 適用하는데 理想的이다.

#### 4.5. 關聯 環境水에 대한 이온-排除-CEC와 이온-排除 크로마토 그래피의 應用

試料은 우리나라 中部地方에 위치한 淸州市 주변에서 收集하였다. 對象試料은 淸州市內를 貫通하여 흐르는 無心川 河川水, 降水, 地下水, 大清댐 호소수, 淸州工團 廢水 및 上水를 對象으로 하였다. 모든 試料은  $0.45 \mu m$  membrane filter로 濾過된 후에 이온크로마토그래피 分析을 實施했다.

溶離液은 음이온 분석용으로 물-5mM 타르타르산-7.5% 메탄올 混合液을 使用하였고, 양이온 分析用으로는 물-0.15mM Pyromellitic acid-22.5% 메탄올(pH6.25)을 使用하여, 음이온과 양이온의 同時 分離를 實施하였으며, 모든 용리액은 Line중에 連結되어 있는 Tosoh SD-8022脫氣裝置로 連續해서 脫氣하였다. 양이온 교환수지 컬럼은 商品名이 TSK gel QAE-SW와 TSK gel IC-Cation인 것을 使用하였다. 컬럼은 약산성 양이온 交換樹脂로 채워져 있으며, 通常적으로 強酸(황산)이나 弱酸(인산)용리액을 使用하여 약하게 이온화된 有機酸의 이온배제 크로마토그래피 分離를 實施하였다. 이온크로마토그래피 시스템에서는 溶離液을 1.2ml/min로 注入하면서 對象 環境水를 注入하고 이온-배제-CEC법으로 分析하면 30분만에 效果的인 음이온과 양이온의 同時分離와 檢出이 이루어졌다.

淸州地方에서 취한 環境水에 대한 음이온과 양이온의 同時分析結果는 대부분  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ 의 양이온과  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  등의 음이온을 包含하고 있었다. 分析結果中 降雨를 除外하고는 모든 結果의 選擇性和 感도가 良好하게 나타났으며, 이것은 용리액으로 使用한 5mM 타르타르산 - 7.5% 메탄올 - 물, 0.15mM Pyromellitic acid - 22.5% 메탄올 - 물 (pH6.25)이 매우 適切한 것임을 보여주고 있다.

위에서 言及한 試料에 대한 음이온과 양이온의 檢出結果를 보면, 음·양이온간의 相關關係를 살펴보면 이온밸런스(음이온/양이온)가 0.95에서 1.08로 關聯環境水에 대한 음이온과 양이온의 同時分析이 매우 效果的인 것으로 나타나고 있다. 그러나 Rain water는 이온밸런스가 낮게 나타나고 있는 것은 降雨發生時 大氣中の 많은 有

機物質이 降水에 溶解되므로 分析時에  $HCO_3^-$ 와 거의 동시에 檢出되므로 크로마토그램의 選擇性이 떨어지게 된다. 이에 따라 음이온과 양이온간의 이온벨런스를 計算할때에 필요한  $HCO_3^-$ 의 濃度 計算을 不可能하게 하므로 이온벨런스가 0.65로 낮게 나타난다고 說明할수 있다. 따라서 이 方法으로 우리의 環境水를 測定한다면 迅速하고 아주 正確한 結果를 얻을수 있는 方法으로 適用될수 있을 것이다.

또한 對象環境水에 대한 電氣傳導度 測定結果 工場廢水의 電氣傳導도가 높은 것은 이온크로마토 그래피 分析結果의  $NaCl$  濃도가 다른 試料에 비하여 약 3배정도 높게 나타나는 現狀을 잘 說明해 주고있다.

## 5. 結 論

本 研究에서는 水質自動모니터링에 이온크로마토그래피 시스템을 適用하는 것에 대한 여러가지 條件을 提示하였다. 이온크로마토그래피는 조작이 간단할 뿐만아니라 選擇性이 높고 感도가 뛰어나며 再現性이 좋은 分析시스템이라고 할수 있다.

電氣傳導度 測定法과 紫外線 測定法으로 이온-배제와 양이온-교환 기구에 의한 음이온과 양이온의 同時分離에 기초한 음이온과 양이온의 同時分析法을 開發하였다. 分離와 檢出은 음이온과 양이온에 대하여 選擇的이며 여러 關聯 環境水에 대하여 음이온과 양이온의 同時分析에 成功的으로 適用할수 있으므로 水環境 狀態를 評價할수 있는 좋은 分析方法임을 알수 있었다. 最適의 IC運營條件은 다음과 같다.

1) 모니터링 시스템 構成 : 既存의 모니터링 시스템에 附加 設置 하므로서 적은 費用으로 測定 項目을 훨씬 더 늘일수 있게 구축함.(Fig.1)

2) 測定對象이온 : 陽이온 ( $H^+$ ),  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$

陰이온  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$

3) 이온크로마토그래피 시스템에서 使用하는 最適의 溶離液 構成

C.D用 : 5mM 타르타르산 - 7.5% 메탄올 - 물

U.V用 : 0.15mM Pyromellitic acid-22.5%메탄올-물 (pH6.25)

4) 溶離液의 最適條件 : flow rate : 1.2 ml/min

detention time : 30min

## 參 考 文 獻

1. W. Stumm and J.J Morgan. Aquatic Chemistry, "An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Water", Wiley, New York, 2nd ed.,1981.

2. P. R.Hadad, P. E. Jackson, "Ion Chromatography, Principle and Application", Elsevier, 1990.
3. M. Yamamoto, H. Yamamoto, Y. Yamamoto, S. Matsushita, S. Baba and T. Ikushige. Anal. Chem., 56. 1984, pp832-840.
4. D.M. Brown and D.J.Pietrzyk, J. Chromatogr., 466 , pp300-309, 1989.
5. H. Small and T.E. Miller, "Analytical Chemistry", 54, pp462-471, 1982.
6. James G. Tartar, "Ionchromatography", Dekker, 1987.
7. 日本 環境廳水質保全局. 水質自動モニター 維持管理・データ処理マニュアル , 平成 4 年 3月
8. K. Tanaka and J.S. Fritz. "Ion-exclusion Chromatography of Non-ionic Substances with Conductivity Detection", Journal of Chromatography , pp.271-279, 1986.
9. K. Tanaka and J.S. Fritz. "Determination of Bicarbonate by Ion-exclusion Chromatography with Ion-exchange Enhancement of Conductivity Detection". Anal. Chem., pp.708-712, 1987.
10. K. Tanaka, T. Ishizuka and H. Sunahara. "Ion-exclusion Chromatography of the Ammonium Ion on an Anion-exchange Resin", Journal of Chromatography , pp.21-27, 1979.