

Ion Chromatography에 의한 地表水중의 亞窒酸性 및 窒酸性 窒素의 定量分析

水質保全科

嚴石源 · 朴聖培 · 吳秀暉

Determination of Nitrite and Nitrate Nitrogen in Surface Water by Ion Chromatography

Water Preservation Division

Seog-Won Uhm, Sung-Bae Park, Soo Kyoung Oh

Abstract

Ion Chromatographic system combining conductivity detector and UV detector, which is a modified ion chromatography, is shown to be a reliable method for the identification and quantitation of Nitrite and Nitrate nitrogen in surface water containing high contents of chloride.

1. 緒 論

우리나라의 環境保全法에서는 粒子狀物質外 54種의 物質을 環境汚染物質로 規定하고 있으며 이들 汚染物質에 對한 環境保全對策을 樹立하는데 있어서 가장 重要하면서도 基礎가 되는 것은 現在の 汚染實態를 正確히 把握하는 것이라 하겠다.

汚染物質의 分析方法은 環境廳에서 環境汚染公定試驗法을¹⁾ 告示하여 政府 傘下研究機關과 自家測定 代行業所에 從事하고 있는 實驗者들이 이에 따라 汚染物質을 分析하도록 하고 있으며, 日本의 衛生試驗法注解²⁾ 및 美國의 Standard Methods³⁾ 등을 參照되어지고 있다.

最近에 이르러서는 分析技術의 發達로 새로운 方法이 各國에서 公定試驗法으로 追加되고 있으며, 特히 機器分析法이 增加하는 편이다²⁻⁴⁾.

環境汚染公定試驗法에 의하면 $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 定量은 에브릴 · 노리스法, $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 定量은 混合酸性試驗法과 카드뮴 · 아말감環元法인 吸光光度法으로 測定하게 되어 있으나, 이러한 分析方法은 試料의 前處理過程과 여러 種類의 試藥이 必要하고 分析完了時까 30分以上的 많은 時間이 所要된다. 또한 Standard Methods에 採擇

되어 있는 傳導度檢出器를 利用한 Ion Chromatography 法 (I.C)은 halides(F^- , Cl^- , Br^-) 및 Oxides(SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^-)와 같은 여러가지 陰 ion을 同時に 迅速하게 分離定量할 수 있는 優秀한 分析方法이다. 그러나 ion들을 分離定量하는 過程에서 隣接한 ion(예, $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$)들이 相對的으로 수십倍以上의 濃度差가 있으며 分離가 어려워 定量分析의 不可能하다^{5,6)}.

河川과 湖沼와 같은 實在 環境試料에서 Cl^- 濃度は NO_2^- 濃度の 수십배에서 수천배이므로 微量의 NO_2^- 를 高濃度の Cl^- 와 同時に 分離定量하는 것은 어렵다.

이에 著者等은 I.C 定量分析이 可能的한 여러가지 無機陰 ion은 傳導度檢出器를 利用하여 定量分析하고, NO_2^- 와 NO_3^- 는 UV檢出器를 利用하여 鹽素 ion의 妨害없이 良好한 定量分析을 할 수 있었기에 그 結果를 報告한다.

2. 材料 및 分析方法

2.1. 分析原理

試料중의 陰ion들은 $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 의 eluent와 함께 ion交換容量이 적으면서도 강한 鹽基性 陰 ion exchanger를 通過하면서 ion의 相對的 親和度에 따라 서 分離가 이루어지고, 곧 바로 강한 陽ion exchanger

를 통과하면서 더 높은 傳導度 값을 갖게 되는 acid form으로 轉換되고, eluent는 더 낮은 傳導度 값을 가지면서, UV領域에서 더 낮은 吸光度를 갖는 carbonic acid(H_2CO_3)로 轉換된다.

Column에서 分離된 陰ion들은 傳導度 檢出器에서 傳導도가 測定된 後 UV檢出器에서 吸光度가 測定된다 이때 波長 215nm를 利用하므로 NO_2^- 와 NO_3^- 만이 選擇적으로 檢出된다.

2.2. 機器

Ion Chromatograph는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 Dionex社의 4000i Series를 使用했으며, 이때 Sample loop은 $50\mu l$ 를 利用하고, 傳導度檢出器와 UV檢出器를 値列로 連結하고 各各의 檢出器에 Spectra-Physics社의 SP4290 integrator를 連結하였다. 陰ion Separator column은 F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} 와 SO_4^{2-} 를 分離할 수 있는 Styrene divinylbenzene-exchange resin인 Dionex社의 AS4A column($4 \times 250mm$; P/N037041)을 利用하고, guard column은 길이가 50mm인 點탄이 separator와 다르며, separator column을有

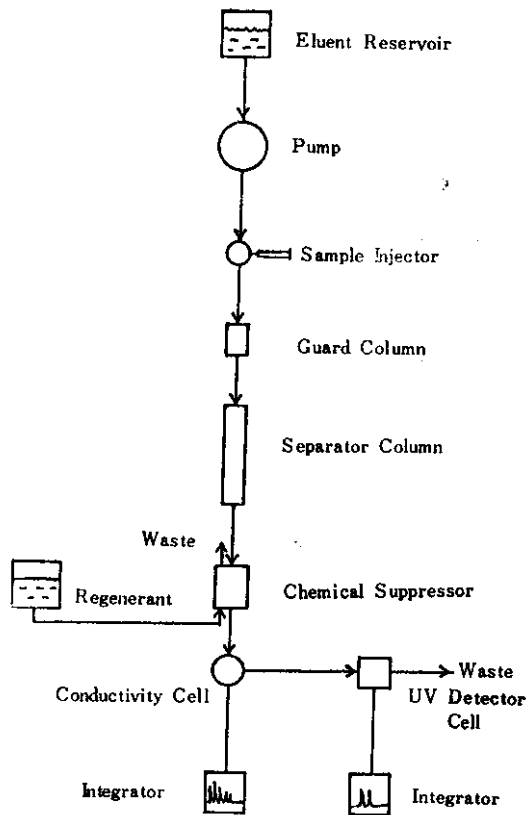


Fig. 1. Flow Diagram of Ion Chromatograph

機物이나 粒子들에 의해 汚染되는 것을 保護하기 위하여 Dionex社의 AG4A ($4 \times 50mm$; P/N037042)을 利用하였다.

Chemical suppressor는 分離된 陰ion과 eluent를 acid form으로 轉換시킬 수 있는 high-capacity cation-exchange resin인 Dionex社의 Anion Micromembrane suppressor (AMMS; P/N038019)을 利用하였다.

3. 試 藥

Deionized or distilled water는 各成分의 最小 檢出限界에서 干涉이 없고 column이 막히지 않도록 $0.2\mu m$ membrane filter로 濾過하여 使用하였다. 0.75 mM NaHCO_3 - $2.20\text{ mM Na}_2\text{CO}_3$ 의 eluent 溶液은 0.12 g NaHCO_3 와 $0.4665\text{ g Na}_2\text{CO}_3$ 를 取하여 $2,000\text{ ml}$ 에 溶解하고 $0.22\mu m$ membrane filter 濾過하여 使用하였다. $0.0025\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 의 再生試液은 conc. H_2SO_4 2.8 ml 取하여 $4,000\text{ ml}$ 로 만들어 使用하였다.

$1,000\text{ mg/l}$ 의 陰ion 標準溶液은 105°C 에서 一定하게 乾燥된 鹽을 Table 1에 指示된 量을 달아서 $1,000\text{ ml}$ 로 만들어 플라스틱容器에 保管하였다. 다만 $NaNO_2$ 는 黃酸데시케타에서 恒量한 다음 指示된 量을 달았다.

4. 分析方法

System equilibration은 電源을 넣고 모든 陰ion이 7分以內에 나오도록 eluent의 流速을 調節한後 檢出器의 full scale을 알맞게 測定하고, 즉 傳導度 檢出器는 $100\mu\text{S}$, UV檢出器는 0.5 AUFS 에 맞추고, $15\sim 20$ 分間 平衡을 이루도록 한 다음 檢出器의 offset을 zero로 하였다. 한편 suppressor의 再生試液의 流速을 보통 $2.5\sim 3.0\text{ ml/min}$ 로 維持되도록 하였다.

檢量線作成은 標準陰ion을 注入하고 나서 Column

Table 1. The Each Salt Quantity for Standards Anions.

Anion	Salt	Amount g/l
Cl^-	NaCl	1.6485
F^-	NaF	2.2100
NO_3^-	$NaNO_3$	1.3707
NO_2^-	$NaNO_2$	1.4998
HPO_4^{2-}	KH_2PO_4	1.4330
SO_4^{2-}	K_2SO_4	1.8141

에서 分離되어 溶出되는 ion의 正確한 retention time을 測定하고, retention time에 따라서 NO_2^- 와 NO_3^- 의 濃度を 各各 0.05mg/l~10.0mg/l로 段階的으로 integrator에 入力시키고 順序에 따라 標準溶液을 注入하였다.

試料의 分析은 試料를 0.22 μm membrane filter로 濾過한 後에 10ml syringe를 利用하여 50 μl 의 sample loop가 完全히 拭기도록 最小한 1.0ml 以上の 試料를 注入하였다. load에서 injection mode로 switch 한 後 마지막 SO_4^{2-} 의 peak가 나온 다음에 檢出器의 signal의 base line으로 떨어져 安定된 後에 다음 試料가 注入되었다.

5. 結果 및 考察

5.1. NO_2^- 와 NO_3^- 의 選擇的 檢出

無機ion들의 215nm 波長에서 吸光値는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 F^- , Cl^- , HPO_4^{2-} 와 SO_4^{2-} 는 10 mg/l의 濃度에서 吸光値가 낮으나, NO_2^- 와 NO_3^- 는

1mg/l의 낮은 濃度에서도 높은 吸光値를 보여주고 있다.

NO_2^- 와 NO_3^- 를 定量하기 위하여 傳導度檢出器와 UV檢出器를 함께 利用하여 얻은 ion chromatogram은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 傳導度檢出器는 column에서 分離가 不完全한 Cl^- 와 NO_2^- 의 定量이 不可能함을 보여주고 있으나, UV檢出機에서는 Cl^- 이 檢出되지 않으므로 NO_2^- 와 NO_3^- 만을 選擇的으로 定量할 수 있음을 보여주고 있다.

Retention time은 條件에 따라 變하지만 0.75mM NaHCO_3 -2.20mM Na_2CO_3 의 eluent와 陰ion 分析 column(AS4A)이 使用되면 溶出되는 順序는 F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} 의 順이다.

5.2. 鹽素 ion의 影響

傳導度檢出器를 利用한 I.C에서 Cl^- 이 NO_2^- 의 수십 배以上 含有된 경우 定量分析이 곤란하다⁶⁾. 이것을 解結하기 위하여 試料를 稀釋하면 分析效果를 높일 수 있으나^{3,5,7)}, 濃度가 낮은 NO_2^- 를 定量하고자 할 때는 檢出限界以下가 되므로 分析이 어렵다. Richard D.

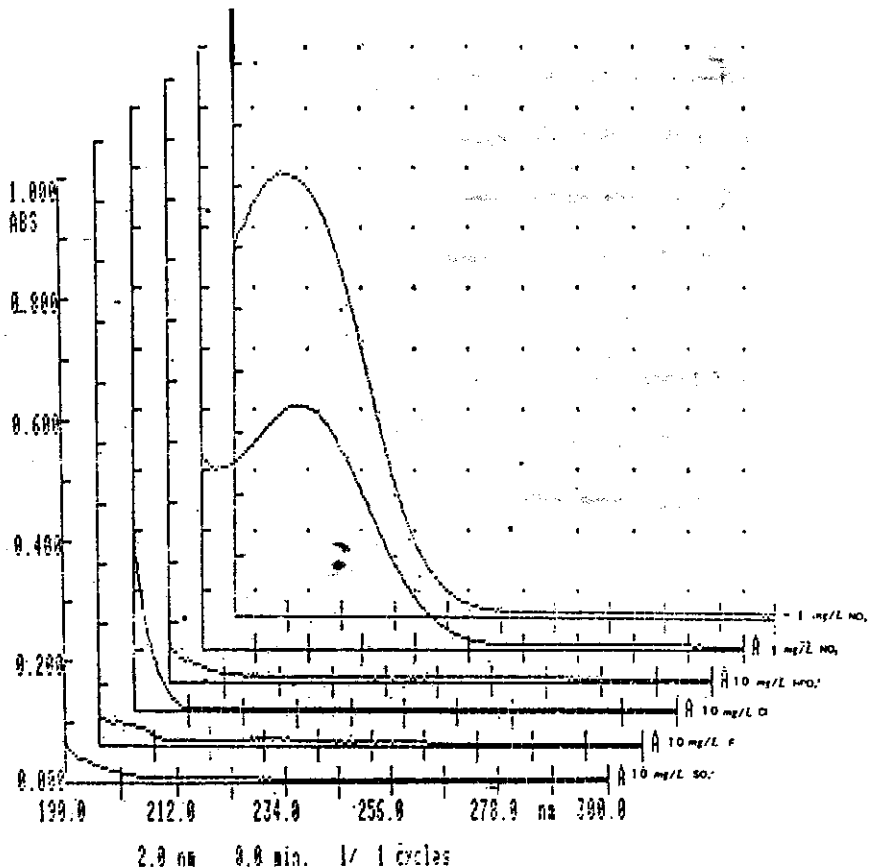


Fig. 2. Absorbance of Standards Anions according to the Wavelength Variation

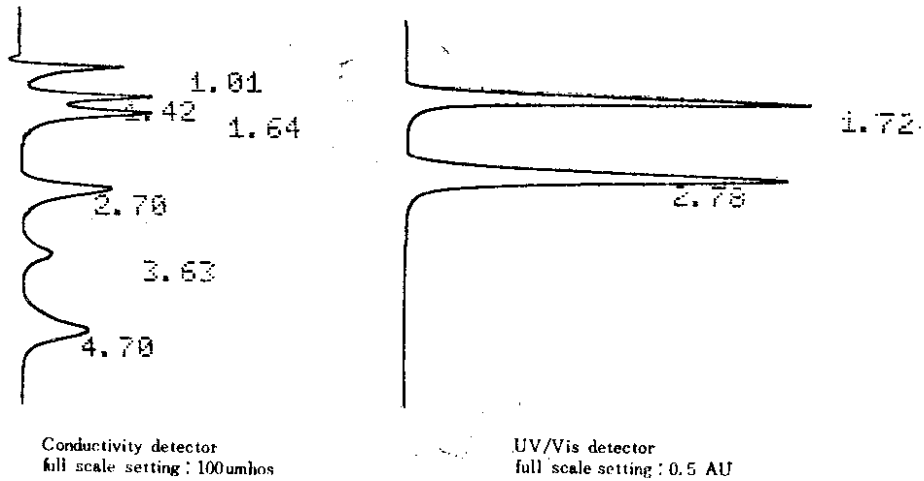


Fig. 3. Ion Chromatograms of Anions according to the Detection Mode

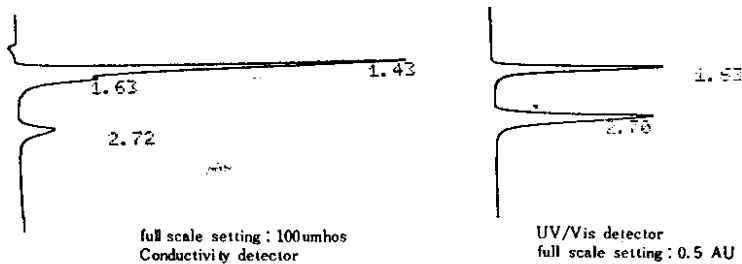


Fig. 4. Resolution of Nitrite according to Detection Mode in the High Ratio of Nitrite/Chloride.

Table 2. Comparison of Analysis Data for Nitrite and Nitrate according to Amounts of Chloride.

Anion	Amount Added (mg/l)	Amount recovered (mg/l) (according to Amount added of chloride)						
		0	20	40	80	100	160	200
NO ₂ -N	0.8	0.79	0.81	0.78	0.75	0.77	0.75	0.70
NO ₃ -N	0.8	0.79	0.79	0.78	0.76	0.78	0.78	0.77
NO ₂ -N	1.6	1.59	1.60	1.58	1.57	1.56	1.54	1.42
NO ₃ -N	1.6	1.55	1.56	1.55	1.56	1.55	1.55	1.54

Posner 等⁹⁾은 Cl⁻의 高濃度에서 NO₂⁻를 分析하기 위하여 Ag₂SO₄로 前處理하여 Cl⁻을 AgCl로 除去한 後 I.C로 定量하였으며, Williams¹⁰⁾은 195nm의 UV檢出器를 利用하여 NO₂⁻보다 100倍의 Cl⁻이 包含된 試料을 Cl⁻과 同時에 定量分析하였으나 著者等은 Cl⁻은 吸光值를 나타내지 않고, NO₂⁻와 NO₃⁻는 높은 吸光值를 나타내는 波長 215nm를 選擇함으로써 Fig. 4에 나타난 바와 같이 NO₂⁻와 NO₃⁻를 Cl⁻의 妨害를 전혀

받지 않고 選擇적으로 分離定量할 수 있었다.

Cl⁻濃度變化가 NO₂⁻와 NO₃⁻의 定量分析에 미치는 影響은 Table 2에 나타난 바와 같이 Cl⁻濃度가 增加하면서 回收率이 떨어지는 傾向을 보이고 있다.

Cl⁻濃度가 0~200mg/l의 溶液에 0.8mg/l의 NO₂⁻-N와 NO₃⁻-N를 添加한 結果 NO₂⁻-N가 平均 95.5%, NO₃⁻-N가 97.3%의 높은 回收率을 보였으며, 1.6 mg/l의 NO₂⁻-N와 NO₃⁻-N가 添加된 경우모두 平均

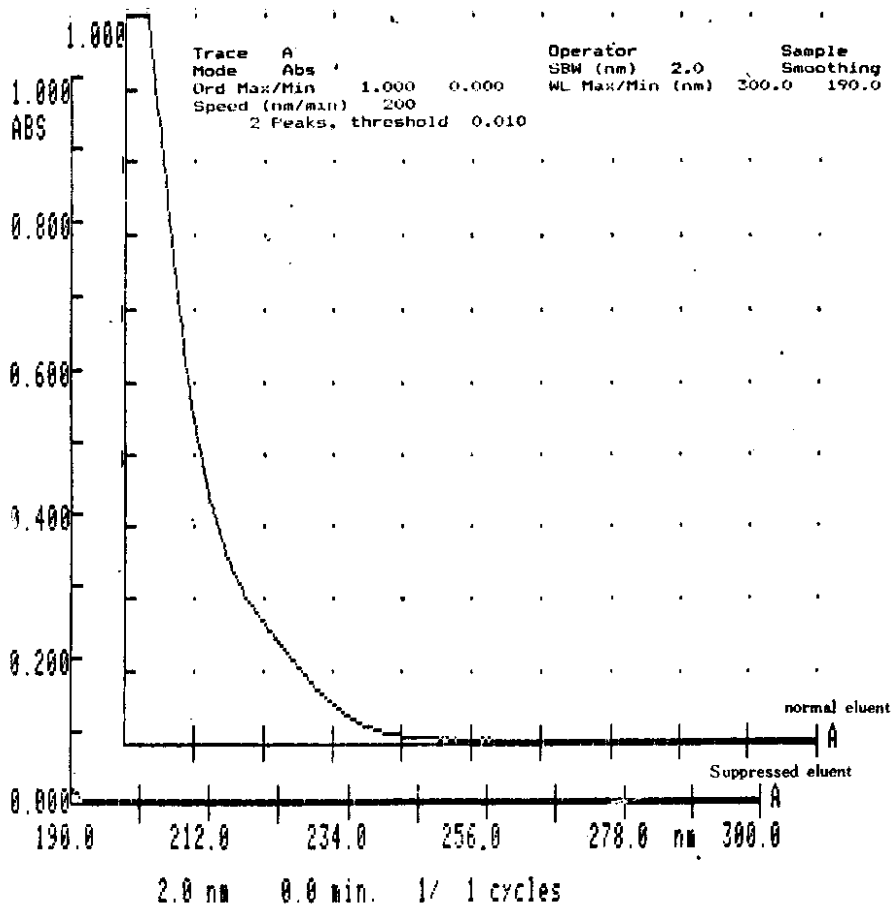


Fig. 5. Absorbance of the Normal Eluent and the Suppressed Eluent

97.0%의 높은回收率을 보여주고 있다. Cl^- 濃度の增加에 따라서 NO_2^- -N의回收率이減少되는現象은不分明하며 이에原因究明은 차후 더研究되어야 할 것으로 생각된다.

5.3. UV檢出器에서 suppressor의影響

Carbonate/bicarbonate의 eluent는 215nm 波長에서 吸光値는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 chemical suppressor을 通過前의 normal eluent는 상당히 높은 background 吸光値를 보이나 chemical suppressor을 通過하여 carbonic acid로 轉換된 suppressed eluent의 吸光値는 blank인 water의 吸光値와 같았다. 이와 같이 eluent의 吸光値가 water의 吸光値보다 높으면, Fig. 6의 chromatogram에서 보는 바와 같이 water dip이 發生하여 NO_2^- 의 定量分析에 妨害를 招來한다.

이와 같이 NO_2^- 의 定量을 妨害하는 water dip의 除去는 eluent를 UV領域에서 吸光値가 낮은 carbonic

acid의 形態로 轉換시킴으로서 可能했다.

5.4. 檢量線

NO_2^- 와 NO_3^- 의 濃度를 0.05mg/l~10.0mg/l로 段階的으로 注入하고 integrator를 利用하여 얻은 檢量線은 Table 3과 같다. 여기서 Y는 面積이고 X는 濃度를 나타낸다.

檢量線의 精密度를 알기 위하여 標準溶液의 濃度가 10.0mg/l NO_2^- 와 NO_3^- 를 注入하여 9.99mg/l NO_2^-

Table 3. Coefficients of Least Squares Fit to a Quadratic Equation by SP 4290 Integrator.

File entry	KA	KB	KC
1 Nitrite	-.165 ↑ +05	0.2036 ↑ +07	0.3761 ↑ +04
2 Nitrate	-.140 ↑ +05	0.2911 ↑ +07	0.1459 ↑ +05

$$Y = KAx^2 + KBx + KC$$

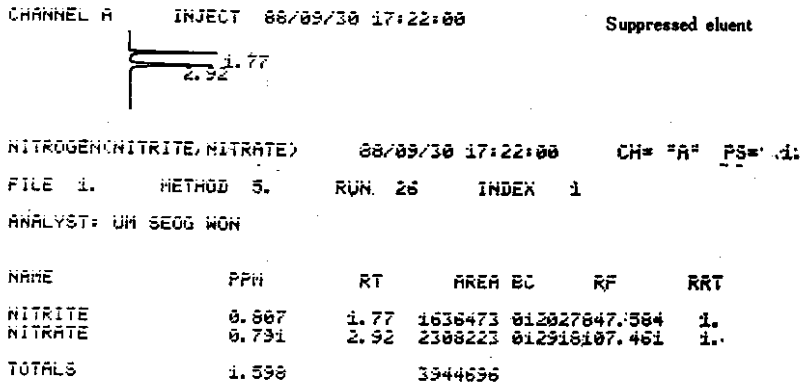
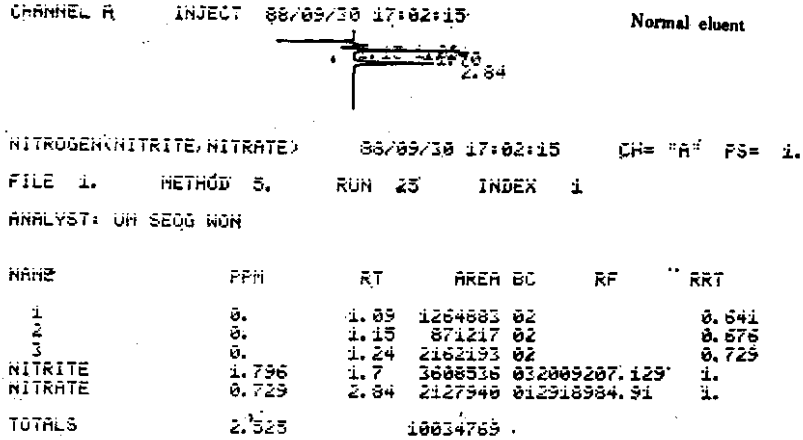


Fig. 6. Resolution of Nitrite at the Same Concentration according to the Normal Eluent and the Suppressed Eluent

Table 4. Single-Operator Precision for Determination of Nitrite and Nitrate

Anion	Replicate Analysis	Amount Added (mg/l)	Amount Recovered (mg/l)			Bias (mg/l)
			Range	Average	Std. Dev	
NO ₂ -N	11	0.8	0.68~0.81	0.75	0.037	-0.02
	16	1.6	1.40~1.61	1.536	0.069	-0.04
NO ₃ -N	11	0.8	0.76~0.79	0.77	0.011	0.00
	16	1.6	1.53~1.61	1.556	0.019	-0.01

N, 10.0mg/l NO₃-N를 얻었고, 0.1mg/l NO₂-N와 NO₃-N를 注入하여 0.096mg/l NO₂-N, 0.98mg/l NO₃-N를 얻었으며, 0.05mg/l NO₂-N와 NO₃-N를 注入하여 0.045mg/l NO₂-N와 0.052mg/l NO₃-N를 얻었다. 이와 같이 NO₂-와 NO₃-의 濃도가 0.05mg/l에서 10mg/l의 範圍에서 良好한 檢量線을 얻었다.

5.5. 再現性

Cl⁻濃도가 零에서 200mg/l 含有한 試料에 標準溶液

을 添加한 後 UV檢出器를 利用한 I.C로 反復하여 回收率을 實驗한 結果 Table 4에 나타난 바와 같이 0.8 mg/l NO₂-N는 範圍가 0.68mg/l~0.81mg/l이고, 平均이 0.75mg/l, 標準偏差가 0.037mg/l였으며, 平均 回收率이 93.8%을 보였다.

NO₃-N는 0.8mg/l NO₃-N 添加된 試料에서 範圍가 0.76mg/l~0.79mg/l, 平均 0.77mg/l 標準偏差가 0.011mg/l로서 平均 回收率이 96.4%를 나타냈다.

6. 結 論

傳導度檢出器를 利用한 ion Chromatograph 法이 NO₂-N에 대하여 수십배의 Cl⁻을 含有한 地表水에 있어서 NO₂-N의 定量이 不可能한 點을 補完하기 위하여 傳導度檢出器와 UV檢出器를 直列로 連結하여 測定하였다.

이 方法으로 測定한 結果 傳導度檢出器에서 F⁻, Cl⁻, NO₃-N, HPO₄⁻²와 SO₄⁻²가 定量되고, 微量의 NO₂-N와 NO₃-N는 波長 215nm의 UV檢出器에서 NO₂-N가 93.6%, NO₃-N가 96.3%의 回收率로 3分以內 定量分析할 수 있었다.

參 考 文 獻

1. 環境廳告示 第86-18號; 環境汚染公定試驗法(1986).
2. 日本藥學 ; 衛生試驗法·注解(1985).
3. APHA, AWWA, WPCF: Standard Methods for the Examination of Water and Wastwater, 16th edition (1985).
4. 日本下水道協會; 下水試驗方法(1985).
5. Carla To Breman, Susan R. Bachan, Mark E.

Peden: EPA Method 300.6; "Chloride Nitrate, Ortho phosphate and Sulfate in wet Deposition by chemically Suppressed ion chromatography" (1985).

6. 張載弘, 吳秀暎, 趙泰雄, 全亨一, 韓商運, 蔡伶周, 申蓮姬, 朴相賢, "漢江原水 및 支川水의 水質汚染度調查研究(第11報)," 서울保研報 제16권, 229-292 (1980).
7. 李吉哲, 金鍾澤, 李黃善, 申相哲, 崔英涉, 崔鎮英, 許成南, 洪美然; "地下水 水質現況에 關한 調查研究," 國立環境研究所報, 第7卷, 256-265 (1985).
8. James W. O'Dell, John D. Pfaff, Morris E. Gales and Gerald D. Mckee: The Determination of morganic Anions in Water by ion Chromatography-Method 300.0, EPA (1984)
9. Richard D. Posner and Alan Schoffman: Altering the Dynamic Range of I.C columns by Prior Chemical Treatment of the Samples," ion chromatographic Analysis of Environmental Pollutants, Vol 2, 51-58 (1986).
10. Dionex Corporation Sunnyvals California, "Hardbood of ion Chromatography," 147-150 (1986).