

이온크로마토그래피 (Ion Chromatography)

2021

1.0 원리 및 적용범위

이 방법은 이동상으로는 액체, 그리고 고정상으로는 이온교환수지를 사용하여 이동상에 녹는 혼합물을 고분리능 고정상이 충전된 분리관내로 통과시켜 시료성분의 용출상태를 전도도 검출기 또는 광학 검출기로 검출하여 그 농도를 정량하는 방법으로 일반적으로 강수 (비, 눈, 우박 등), 대기먼지, 하천수 등의 이온성분을 정성, 정량 분석하는데 이용한다.

2.0 개요

고성능 이온크로마토그래피에서는 저용량의 이온교환체가 충전되어 있는 분리관 중에서 강전해질의 용리액을 이용하여 용리액과 함께 목적 이온 성분을 순차적으로 이동시켜 분리 용출한 다음 써프레스 (Suppressor)에 통과시켜 용리액에 포함된 강전해질을 제거시킨다. 이어서 강전해질이 제거된 용리액과 함께 목적이온 성분을 전기 전도도셀에 도입하여 각각의 머무름시간에 해당하는 전기 전도도를 검출함으로써 각각의 이온 성분의 농도를 측정한다.

3.0 장치

3.1 장치의 개요

일반적으로 사용하는 이온크로마토그래프는 그림 1과 같이 용리액조, 송액펌프, 시료주입장치, 분리관, 써프레스, 검출기 및 기록계로 구성되며 분리관에서 검출기까지는 측정목적에 따라 다소 차이가 있다.

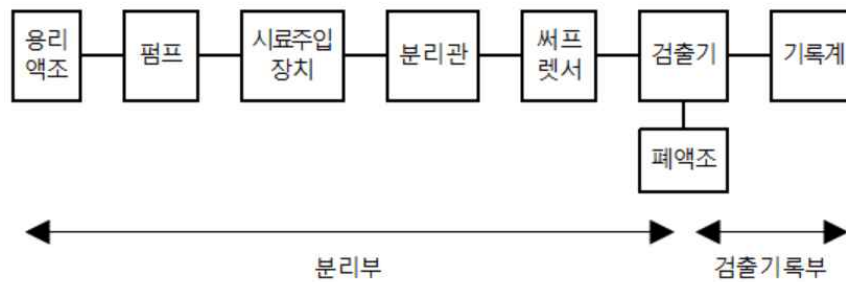


그림 1. 이온크로마토그래프의 구성 예

3.2 용리액조

이온 성분이 용출되지 않는 재질로써 용리액을 직접 공기와 접촉시키지 않는 밀폐된 것을 선택한다. 일반적으로 폴리에틸렌이나 경질 유리제를 사용한다.

3.3 송액펌프

송액펌프는 일반적으로 다음 조건을 만족시키는 것을 사용하여야 한다.

3.3.1 맥동이 적은 것

3.3.2 필요한 압력을 얻을 수 있는 것

3.3.3 유량조절이 가능할 것

3.3.4 용리액 교환이 가능할 것

3.4 시료주입장치

일정량의 시료를 밸브조작에 의해 분리관으로 주입하는 루프주입방식이 일반적이며 셉텀 (septum)방법, 셉텀레스 (septumless)방식 등이 사용되기도 한다.

3.5 분리관

이온교환체의 구조면에서는 표층피복형, 표층박막형, 전다공성 미립자형이 있으며, 기본 재질면에서는 폴리스타이렌계, 폴리아크릴레이트계 및 실리카계가 있다. 또 양이온 교환체는 표면에 설펜산기를 보유한다. 분리관의 재질은 내압성, 내부식성으로 용리액 및 시료액과 반응성이 적은 것을 선택하며 에폭시수지관 또는 유리관이 사용된다. 일부는 스테인레스관이 사용되지만 금속이온 분리용으로는 좋지 않다.

3.6 써프렛서

써프렛서란 용리액에 사용되는 전해질 성분을 제거하기 위하여 분리관 뒤에 직렬로 접속시킨 것으로써 전해질을 물 또는 저전도도의 용매로 바꿔줌으로써 전기 전도도 셀에서 목적 이온 성분과 전기 전도도만을 고감도로 검출할 수 있게 해주는 것이다. 써프렛서는 관형과 이온교환막형이 있으며, 관형은 음이온에는 스티롤계 강산형 (H^+) 수지가, 양이온에는 스티롤계 강염기형 (OH^-)의 수지가 충전된 것을 사용한다.

3.7 검출기

검출기는 분리관 용리액 중의 시료 성분의 유무와 양을 검출하는 부분으로 일반적으로 전도도 검출기를 많이 사용하고, 그 외 자외선, 가시선 흡수검출기 (UV, VIS 검출기), 전기화학적 검출기 등이 사용된다.

3.7.1 전기전도도 검출기

분리관에서 용출되는 각 이온 종을 직접 또는 써프렛서를 통과시킨 전기전도도계 셀 내의 고정된 전극 사이에 도입시키고 이때 흐르는 전류를 측정하는 것이다.

3.7.2 자외선 및 가시선 흡수 검출기

자외선흡수검출기 (UV 검출기)는 고성능 액체크로마토그래피 분야에서 가장 널리 사용되는 검출기이며, 최근에는 이온크로마토그래피에서도 전기 전도도 검출기와 병행하여 사용되기도 한다. 또한 가시선 흡수 검출기 (VIS 검출기)는 전이금속 성분의 발색 반응을 이용하는 경우에 사용된다.

3.7.3 전기화학적 검출기

정전위 전극반응을 이용하는 전기화학 검출기는 검출 감도가 높고 선택성이 있는 검출기로써 분석화학 분야에 널리 이용되는 검출기이며 전량검출기, 암페로 메트릭 검출기 등이 있다.

4.0 설치 및 조작

4.1 설치조건

4.1.1 실험실 온도 15 °C ~ 25 °C, 상대습도 30 % ~ 85 % 범위로 급격한 온도변화가 없어야 한다.

4.1.2 진동이 없고 직사광선을 피해야 한다.

4.1.3 부식성 가스 및 먼지 발생이 적고 환기가 잘 되어야 한다.

4.1.4 대형변압기, 고주파가열 등으로부터 전자유도를 받지 않아야 한다.

4.1.5 공급전원은 기기의 사양에 지정된 전압 전기용량 및 주파수로 전압변동은 10 % 이하이고 주파수 변동이 없어야 한다.

4.2 조작

4.2.1 분석조건 설정

각 분석 방법에 따라 다음의 항목을 소정의 값으로 조절한다.

4.2.1.1 용리액의 종류 및 유량

4.2.1.2 분리관의 종류

4.2.1.3 분리관의 온도

4.2.1.4 검출기의 감도

4.2.1.5 기록지 이동속도

4.2.2 바탕선의 안정도 확인

검출기 및 기록계를 소정의 작동 상태로 하였을 때 바탕선의 안전상태를 확인한다.

4.2.3 시료주입

시료주입량에 따라 적당한 부피의 미량주사기를 사용하여 시료주입구로부터 빠르게 주입한다.

4.2.4 크로마토그램의 기록

시료주입 직후 기록지에 시료주입점을 기입한다. 시료성분의 봉우리가 기록지 상에서 끊어지는 일이 없도록 하고 가능한 큰 봉우리를 그릴 수 있도록 성분에 따라 감도를 조절할 것.

4.2.5 크로마토그램의 정리

크로마토그램의 정리는 다음 사항을 정리 기재한다.

4.2.5.1 날짜

4.2.5.2 장치명

4.2.5.3 시료명 및 시료주입량 (μL 또는 mL)

4.2.5.4 용리액의 종류, 농도 및 유량 (L/min)

4.2.5.5 분리관의 채질, 반지름 (mm), 길이 (cm)

4.2.5.6 분리관의 충전물의 종류

4.2.5.7 분리관의 온도, 실온, 분리관 입구 압력 (kg/cm^2)

4.2.5.8 검출기의 종류 및 조작조건

4.2.5.9 기록계의 감도 (mv) 및 이동속도 (mm/min)

4.2.5.10 화학반응을 이용한 경우는 반응액 및 반응 시약의 종류 및 유량 (L/min), 용리액과 반응액의 혼합비와 반응조건

4.2.5.11 조작자명

4.2.5.12 기타 필요한 사항

5.0 정성분석

동일조건 하에서 측정한 미지성분의 머무름시간과 예측되는 물질의 봉우리의 머무름시간을 비교한다. 이 경우 어떤 봉우리가 꼭 하나의 성분에만 대응한다고는 볼 수 없으므로 고정상이나 용리액 종류를 변경하는 등 분리 조건을 바꾸어서 측정하든지 또는 다음의 방법을 이용해서 확인할 것.

5.1 다른 검출기의 사용

5.2 화학반응의 이용

5.3 질량분석법 또는 적외선 분광법 등의 이용

5.4 크로마토그램 바탕에 의한 방법

5.5 머무름 값

머무름 값의 종류로는 머무름시간 (retention time), 머무름부피 (retention volume), 머무름비(retention ratio), 머무름지표(retention indicator) 등이 있다. 머무름시간을 측정할 때는 3 회 측정하여 그 평균치를 구한다. 일반적으로 5 분 ~ 30 분 정도에서 측정하는 봉우리의 머무름시간을 반복 시험을 할 때 $\pm 3 \%$ 오차범위 이내이어야 한다.

5.6 다른 방법을 병용한 정성분석

다른 방법을 병용할 때는 반응관, 사용검출기, 분취방법, 기타 사용방법 등에 대한 설명 및 의견을 덧붙일 수가 있다.

6.0 정량분석

정량분석은 각 분석 방법에 규정하는 방법에 따라 시험하여 얻어진 크로마토그램(Chromatogram)의 재현성, 시료 성분의 양, 봉우리의 면적 또는 높이와의 관계를 검토하여 분석한다. 이때 정확한 정량결과를 알기 위해서는 크로마토그램의 각 곡선 봉우리는 대칭적이고 각각 완전히 분리되어야 한다.

6.1 곡선의 면적 또는 봉우리 높이 측정

6.1.1 봉우리의 높이 측정

ES 01201 기체크로마토그래피 10.1.1에 따른다.

6.1.2 곡선의 넓이 측정

ES 01201 기체크로마토그래피 10.1.2에 따른다.

6.2 정량법

얻어진 크로마토그램으로부터 봉우리 면적 또는 봉우리 높이와 성분량의 관계를 구하는 방법은 다음과 같다.

6.2.1 절대검정곡선법

ES 01201 기체크로마토그래피 10.2.1에 따른다.

6.2.2 넓이 백분율법

ES 01201 기체크로마토그래피 10.2.2에 따른다.

6.2.3 보정넓이 백분율법

ES 01201 기체크로마토그래피 10.2.3에 따른다.

6.2.4 상대검정곡선법

ES 01201 기체크로마토그래피 10.2.4에 따른다.

6.2.5 표준물첨가법

ES 01201 기체크로마토그래피 10.2.5에 따른다.

6.2.6 데이터 처리장치를 이용하는 방법

6.2.1, 6.2.2, 6.2.3, 6.2.4 6.2.5를 데이터 처리장치에서 이루어질 경우 장치에 표시되어진 기록 또는 지시치에 의한다. 데이터 처리장치는 봉우리 현상에 대하여 적절한 조건으로 선택하여야 한다.

6.3 정량치의 표시법

6.2에서 얻어진 정량치는 질량분율 %, 부피분율 %, mol/mol %, $\mu\text{mol/mol}$ 등으로 표시한다.

6.4 검출한계

검출한계는 ES 01001.a 정도보증/정도관리 4.0 검출한계 (detection limit)에 따른다.

6.5 정밀도의 판정

ES 01201 기체크로마토그래피 10.5에 따른다.

7.0 기재요령

이온크로마토그래피에 의하여 정량분석 할 때는 다음과 같은 사항을 기재하여야 한다.

7.1 분석성분 및 그 농도범위

7.2 시료채취방법 전처리 방법 및 보정방법

7.3 검출기의 종류 및 감도

특정 성분의 일정량을 주입했을 때의 크로마토그램의 봉우리의 크기 (높이 또는 면적)로 규정하고 그 실험방법도 명기한다.

7.4 분석조건

7.4.1 분리관 충전제의 종류 및 입도

7.4.2 분리관의 재질 내경 및 길이

7.4.3 칼럼조의 온도 (특히 필요한 경우)

7.4.4 용리액의 종류, 농도, 유량, 압력, 조성 및 그 변화율

7.4.5 시료량 및 시료 도입 방법

7.4.6 기록지의 이동속도

7.5 성분의 확인 방법

대표적인 크로마토그램 예의 명시 및 크로마토그램의 분석조건, 봉우리 성분명, 시간축 기록

7.6 정량법

7.6.1 봉우리의 측량 방법

7.6.2 정량방법의 종류 및 분석 횟수

7.6.3 피검 성분의 순물질 내부표준물질 (종류순도) 피검성분

순물질의 혼합물인 경우 조성농도범위 및 조성 방법

7.7 분석결과의 표시

7.7.1 수치의 취급, 표시 방법, 표시 단위의 마무리 방법

7.7.2 허용치, 반복 시의 정밀도, 재현정도 등을 명기한다.