

## 이온크로마토그래프를 이용한 수중의 퍼클로레이트 농축 및 분석

김학철

한국수자원공사 수자원연구원

### Analysis of Perchlorate in Water Using Ion Chromatograph with Preconcentration

Hak-Chul Kim

*Korea Water Resources Research Institutes, Kwater, Taejon, Korea, 305-390*

#### Abstract

This study included the development of analytical method for determining perchlorate in water sample. The analytical condition was referred in EPA 314.0 method which use Ion chromatography and the concentrator column was replaced by the guard column. Concentrating 10mL raw or treated water sample on to AG16 guard column made it possible to get the LOD(Limit of Detection) of 0.73  $\mu\text{g/L}$ . The total run time was 11 minutes and during run time next sample could be concentrated on AG16 guard column. Compared to the Concentration method which needed manual operation, the Direct Injection method could screen the many water samples. The LOD of the Direct Injection method was higher and the sensitivity was lower than that of the Concentration method. The RSDs(Relative Standard Deviations) were lower than 2.5 % for peak height and 0.7 % for retention time in pre-concentration methods. This method Showed good reproducibility and reliability and it was thought the deviations of recovery value could be reduced by considering column capacity and making water sample homogeneous. Matrix Elimination could be done using the pre-concentration method if perchlorate were in complex matrix of sample.

**Key words** : Ion Chromatograph, Perchlorate, Preconcentration, Concentrator

---

\*Corresponding author E-mail : kimhc711@kowaco.or.kr

## I. 서론

퍼클로레이트는 일반적으로 암모늄, 칼륨, 나트륨 염의 형태로 존재하는 음이온이다. 퍼클로레이트는 고체 로켓트원료의 중요한 성분이며 불꽃놀이용 화약, 그리고 비료 등에 사용된다<sup>1</sup>. 퍼클로레이트는 갑상선의 요오드 흡수를 방해하는 것으로 알려져 있다. 요오드는 갑상선 호르몬의 필수요소이기 때문에 퍼클로레이트는 갑상선의 기능을 방해할 수 있는 능력을 가지고 있다<sup>1</sup>.

퍼클로레이트는 물에 대한 용해성이 매우 크고 수중에서 매우 안전하기 때문에 음용수의 오염물질로서의 관심사가 되고 있다. 미국 내에서도 퍼클로레이트가 콜로라도 강, 중서부의 경작지의 상수원과 텍사스와 캘리포니아의 지하수에서 검출된 바 있다. 이러한 사실이 공중위생상 중요한 사안이 되고 퍼클로레이트는 음용수 오염물질로서 관심의 초점이 되고 있다.

퍼클로레이트 분석을 위하여 주로 사용하는 이온크로마토그래프는 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)의 일종으로 HPIC(High Performance Ion Chromatography)라고도 불리며 일반적인 음이온(불소이온, 염소이온, 아질산이온, 질산이온, 인산이온, 황산이온), Oxyhalides계 음이온, 일반적인 양이온(나트륨이온, 칼륨이온, 마그네슘이온, 칼슘이온)등을 전기전도도 검출기로 검출할 수 있는 유용한 방법이다. 이온 크로마토그래프의 써프레서는 일반적으로 용매의 전기전도도는 낮추고 분석대상 이온의 전기전도도는 높이는 기능을 한다.

지금까지 음용수 그리고 여러가지 시료 매질 중의 퍼클로레이트를 검출하는 신뢰성 있고 감도가 좋은 여러 가지 방법들이 개발되어져 왔다<sup>2</sup>. 1998년 3월 잠재적으로 유해한 음용수 유해물질의 리스트인 유해미국 환경청(Environmental Protection Agency, EPA)의 오염물질 후보목록(Contaminant

Candidate List)에 퍼클로레이트가 올랐다. 이것으로 인하여 이온크로마토그래프를 개발하고 판매하는 미국의 Dionex사는 퍼클로레이트에 대한 개선된 분석법을 개발하였다. 이 방법에서는 A11 column, 1000  $\mu$ l의 sample loop를 사용하며 100 mM의 hydroxide를 용매로 하고 써프레서로는 ASRS(Anion Self-Regenerating Suppressor)를 사용하였다. 이방법의 MDL값은 0.88  $\mu$ g/L로 보고되었다.

환경 및 산업폐수시료 중의 퍼클로레이트를 분석하기 위하여 Dionex사는 AS16이라는 이온교환 컬럼을 개발하였으며 이것은 이전의 AS11보다 향상된 감도를 보였다. EPA method 314.0은 AS16 컬럼을 기본으로 하며 DX-500 IC를 본체로 하고 1000  $\mu$ l의 sample loop, Ultra ASRS(Anion Self-Regenerating Suppressor)와 CD20 suppressed conductivity detector를 사용한다. 이때의 용매는 50mM NaOH이며 유속은 1.5ml/min 써프레서의 전류는 300 mA이었고 이때의 바탕선 값은 2-3  $\mu$ s였다. 이 방법에서 음용수중의 퍼클로레이트의 검출한계가 0.53  $\mu$ g/L였다<sup>3</sup>.

전기전도도 검출을 통한 이온크로마토그래프 방법은 미국의 EPA method 314.0에 따라 음용수와 폐수중의 퍼클로레이트를 측정하는데 사용될 수 있다. 이 방법은 약 1~5  $\mu$ g/L의 퍼클로레이트를 신뢰도를 가지고 분석할 수 있으나 원수나 폐수와 같이 매트릭스가 복잡한 시료의 경우 감도가 급격하게 떨어지는 경향을 보였다. EPA 314.0 방법은 증류수, 지하수, 표층수 그리고 정수 중의 퍼클로레이트를 이온크로마토그래프를 이용하여 분석하는 방법이다. 이 방법에서는 1ml의 시료가 이온크로마토그래프에 주입되고 퍼클로레이트는 펌프와 시료주입밸브, 가드컬럼, 분석컬럼, 써프레서, 전기전도도 검출기로 구성된 시스템을 이용하여 분석한다<sup>7</sup>.

근래의 연구에서는 좀 더 낮은 농도와

복잡한 매트릭스 중의 퍼클로레이트를 효과적으로 분석하기 위하여 EPA Method 314.0의 이온크로마토그래피-전기전도도 검출법 대신 이온크로마토그래피-질량분석기 방법을 사용하여 개선된 검출한계를 얻었다<sup>5</sup>. 전기전도도 검출기를 사용하는 경우 시료의 매트릭스 효과 때문에 결과값이 커지거나 작아지는 오차가 발생할 수 있으며 선택적이지 않은 전기전도도 검출기에 의해 같은 머무름시간을 갖는 물질이 같이 검출됨으로써 오차가 발생할 수 있다. EPA(Environmental Protection Agency)가 낮은 검출한계를 요구하기 때문에 50~100 ng/L의 검출한계를 갖는 이온크로마토그래피-질량분석법이 미량 또는 복잡한 매트릭스 중의 퍼클로레이트의 신뢰성있는 결과를 줄 수 있다<sup>5</sup>.

본 연구에서는 수중의 퍼클로레이트를 분석하기 위하여 큰 부피(800 $\mu$ l)의 시료를 컬럼에 직접 주입하는 EPA method 314.0의 Direct Injection 방법과 EPA method 314.0에 언급되어있지 않은 방법으로 가드 컬럼(Guard Column)을 농축컬럼(Concentrator Column)으로 사용하여 퍼클로레이트를 농축하는 새로운 분석법을 개발하였으며 이 분석법으로 시료 10 ml를 농축하였을 때 MDL 값은 0.73 $\mu$ g/L 이었고 재현성과 정확도가 양호한 값을 보임을 확인하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 실험재료

분석대상물질인 퍼클로레이트( $\text{ClO}_4^-$ )의 표준원액은 Exaxol사의 Perchlorate

Standard for Ion Chromatography(1000  $\mu$ g/ml)를 사용하였다. 시약을 조제하는데 필요한 증류수는 18.2 M $\Omega$ cm<sup>-1</sup>의 저항을 갖는 ELGA사의 PURELAB Ultra의 증류수를 사용하였다. 표준용액은 표준원액을 증류수로 10배씩 단계적으로 묽혀서 10 $\mu$ g/ml의 용액을 만들었고 이 표준용액은 4 $^{\circ}$ C에서 보관하면서 한 달에 한번 농도의 안정성을 확인하였다. 이것으로부터 4개의 (10, 20, 40, 80  $\mu$ g/L) 퍼클로레이트 표준용액을 조제하였다.

### 2. 실험방법

본 연구에서는 800  $\mu$ l의 sample loop를 사용하여 컬럼에 시료를 직접주입법(이하 Direct Injection Method)과 AG16 Guard Column을 농축컬럼으로 하여 10 ml의 시료를 농축하여 분석하는 농축법(이하 Pre-concentration method)으로 구분하여 분석하였다.

이온 크로마토그래프는 Dionex사의 DX-600(Sunnyvale, CA, USA)를 사용하였는데 이 시스템은 GP50 Gradient pump, CD25 Conductivity Detector, ASRS-ULTRA II(Anion Self-Regenerate Suppressor ULTRA II), EG40 Eluent Generator로 구성되었다. AS3500 Autosampler (Spectra SYSTEM)은 수질시료 800  $\mu$ l를 직접주입하는 direct injection법에서 사용하였고 농축법(Pre-concentration method)에서 필요한 농축펌프는 LC-10AT LC pump(Shimadzu, Japan)를 사용하였다. 직접주입법(Direct Injection method)과 농축법(Pre-concentration method)에서의 이온 크로마토그래피 조건은 Table 1에 나타내었다.

**Table 1. Chromatographical conditions of Direct Injection and Pre-concentration method**

Instrumental conditions	Direct Injection Method	Pre-concentration Method
Elution Mode/Eluent	Isocratic/50mM KOH	Isocratic/50mM KOH
Flowrate	1.5 ml/min	1.5 ml/min
Sample volume	800 $\mu$ l	10 ml
Pretreatment	None	Pre-concentration on AG16 column
Injection Mode	Direct Injection	Valve Switching after Pre-concentration
Suppression Current	186 mA	186 mA
Runtime	11 min	11 min

Pre-concentration method에서는 Figure 1과 같은 모식도를 갖는 농축장치를 통하여 시료중의 퍼클로레이트를 AG16 guard column에 농축하였다<sup>4</sup>. 이온 크로마토그래프의 펌프로 항상 1.5 ml/min로 흐르는 이동상은 밸브가 load mode일 때는 8 ways port의 7 → 6 → 2 → 3의 경로로 흐르게 된다. 이때 정량펌프를 이용하여 시

료 10ml를 8 ways port의 1 → 4 → 8 → 5로 흘려주며 농축과정이 끝나면 질소압을 이용하여 이동상의 경로를 7 → 8 → 4 → 3 의 injection mode로 바꾸어주어 이동상인 용매가 이미 10 ml의 수질시료가 농축되어있는 guard column에 유입되어 농축되어진 퍼클로레이트를 분리컬럼으로 이송한다.

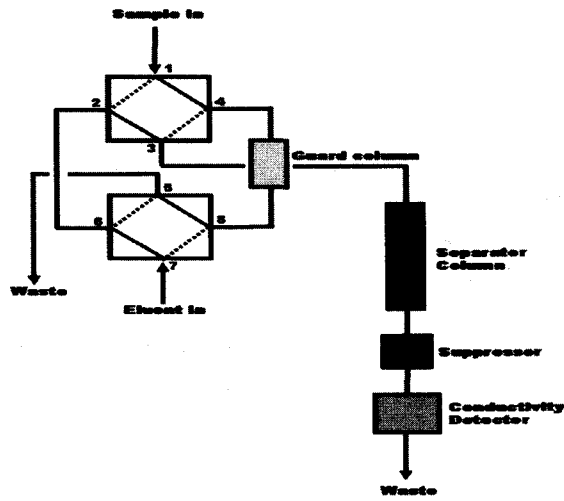


Figure 1. Schematic diagram of Ion Chromatograph for Pre-concentration

### III. 결과 및 고찰

#### 1. Direct injection method 와 Pre-concentration method의 비교

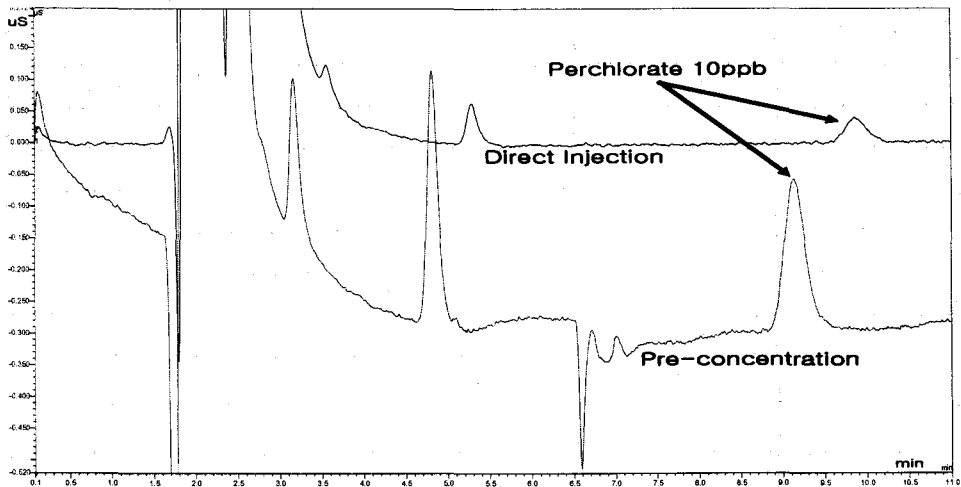


Figure 2. Chromatograms of Direct Injection and Pre-concentration method for 10  $\mu\text{g/L}$  Perchlorate standard

Figure 2에는 Direct injection Method 와 Pre-concentration method로부터 얻은 10  $\mu\text{g/L}$ 의 퍼클로레이트 표준용액의 크로마토그램을 비교하여 나타내었다. Direct injection method로부터 얻은 크로마토그램은 800  $\mu\text{l}$ 의 sample loop를 사용하여 시료를 직접주입하여 얻은 것이다. Pre-concentration method에서는 10  $\mu\text{g/L}$  퍼클로레이트 표준용액 10 ml의 를 AG16 가드컬럼에 농축한 후 분석하는 방법을 사용하였는데 크로마토그램과 같이 퍼클로레이트의 피크가 Direct injection 법보다 확연히 크게 검출되었다. 같은 농도의 퍼클로레이트에 대하여 10ml 를 농축하는 Pre-concentration method의 감도가 800 $\mu\text{l}$ 를 직접주입한 Direct Injection Method의 감도보다 약

10배 정도 크게 나타났으며 미량의 퍼클로레이트를 정량할 때에는 Pre-concentration method의 방법을 적용하는 것이 바람직함을 확인하였다. Direct Injection Method 조건은 퍼클로레이트가 수  $\mu\text{g/L}$  이거나 다수의 시료를 screening을 목적으로 적용할 수 있다.

## 2. Pre-concentration method에서의 퍼클로레이트의 검출한계(LOD) 및 재현성

Pre-concentration method 와 Direct Injection Method에서의 검출한계는 10  $\mu\text{g/L}$ 의 퍼클로레이트 표준용액을 7회 주입하여 얻은 시그널 값의 표준편차( $\sigma$ )를 구하고 이 표준편차의 3배( $3\sigma$ )에 해당하는 퍼클로레이트의 농도를 계산하여 구하였다.

Table 2. LOD and Reproducibility of Perchlorate

Number of Injections of 10 $\mu\text{g/L}$ Standard	Direct Injection Method		Pre-concentration Method	
	Peak Height	Retention time	Peak Height	Retention time
1st	0.029	9.367	0.403	9.433
2nd	0.028	9.392	0.407	9.434
3rd	0.029	9.417	0.431	9.509
4th	0.030	9.400	0.422	9.558
5th	0.029	9.400	0.411	9.567
6th	0.031	9.425	0.426	9.434
7th	0.029	9.409	0.416	9.425
Average	0.029	9.401	0.417	9.342
$\sigma$ (Std. Dev.)	0.001	0.018	0.010	0.063
Rel. Std. Dev.	3.260	0.200	2.450	0.680
$3\sigma$	0.0029		0.0300	
LOD in $\mu\text{g/L}$	2.40		0.73	

이 결과를 Table 2에 나타내었다. 농축 후에 얻은 표준용액의 퍼클로레이트의 피크높이의 상대표준편차는 3%이내이고 머무름시간의 상대표준편차는 1% 이내로 재현성의 측면에서 양호한 결과를 나타내었으며 피크높이의 표준편차로부터 얻은 검출한계는 0.73  $\mu\text{g/L}$ 로 수중의 1  $\mu\text{g/L}$ 이상의 퍼클로레이트 농도의 검출이 가능하였다. 반면 Direct Injection Method로부터 얻은 검출한계 값은 2.40  $\mu\text{g/L}$ 이어서 수동으로 조작하는 Pre-concentration method의 방법 대신 많은 수의 시료를 screening하는데 적합하다.

일반적으로 검출한계를 구하는 경우 검출한계의 약 3~5배에 해당하는 농도를 반복주입하여 3 $\sigma$ 값을 구하고 이것으로 시료

의 농도를 역산하는 방법을 사용한다. 본 연구에서 검출한계를 구할 때 적정값 보다 높은 10  $\mu\text{g/L}$ 의 농도를 반복주입하였기 때문에 실질적으로 얻어지는 검출한계는 0.73  $\mu\text{g/L}$ 보다 낮게되고 바탕선 noise의 3배에 해당하는 기기검출한계(Instrumental Detection Limit)는 검출한계보다 훨씬 낮을 것으로 사료된다.

### 3. Calibration

표준용액은 시료와 동일하게 농축하여 측정하였으며 0.010, 0.020, 0.040, 0.080 mg/L 농도의 표준액을 만들어 검량하였다. 추세선의 R<sup>2</sup>값은 0.9996으로 좋은 직선성을 나타내었다.

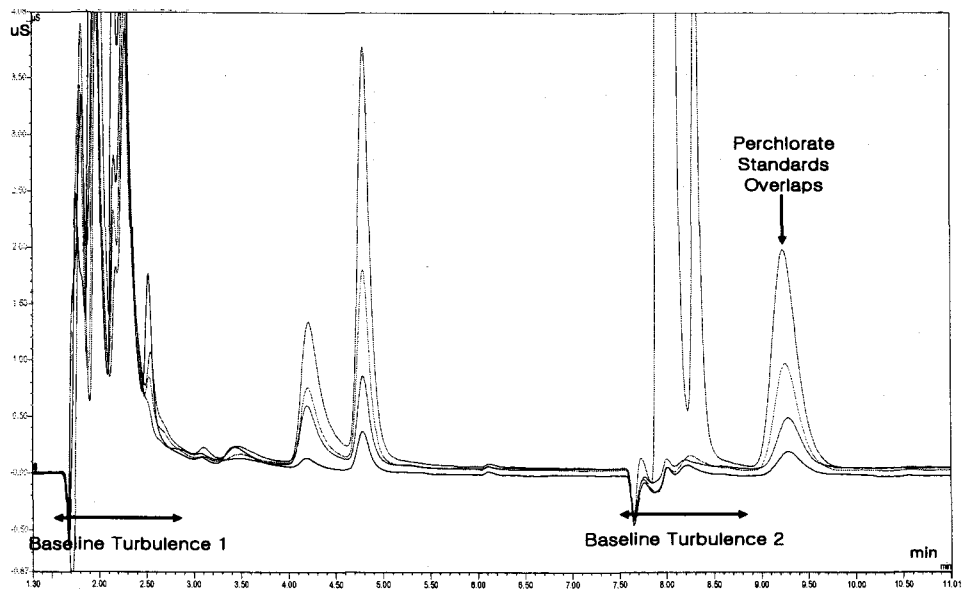


Figure 3. Overlaps of 4 Standards and two baseline turbulence regions in Pre-concentration method

Figure. 3은 4개의 표준용액을 농축 후 분리한 크로마토그램들을 비교한 것이다. 퍼클로레이트 피크높이가 농도에 비례함을 확인할 수 있다. 특히 그림 중 baseline turbulence 1,2라고 표시된 부분은 이동상이 유로의 변경으로 inject상태에서 load상태로(baseline turbulence 2), 또는 load상태에서 inject상태로(baseline turbulence 1) 전환될 때 생기는 것으로 이동상이 농축 컬럼을 지날 때(baseline turbulence 1)와 지나지 않을 때(baseline turbulence 2)의 물의 유입과 순간적인 압력차로 인한 바탕선의 변화에 기인한 것이다. baseline turbulence 1의 부분에서는 물의 유입과 압력차 외에도 AG16 컬럼에 농축되어진 음이온들이 용리됨으로 발생한다. baseline turbulence는 밸브의 전환 후에 생기는데

모두 water dip의 negative peak와 전기전도도 검출기에 검출되는 다른 음이온 또는 유로변화로 인한 압력차이에 의한 바탕선의 변화로 일어난다. 특이할 점은 baseline turbulence 1의 water dip이 baseline turbulence 2의 water dip보다 크기가 큰 것으로 보아 AG16컬럼의 dead volume이 Figure 1의 모식도 그림 중 2-6 사이의 연결라인의 dead volume보다 크다는 것을 확인할 수 있다.

#### 4. Standard spiking

Figure 4는 정수시료와 이 시료에 10  $\mu\text{g/L}$ 의 농도가 되도록 퍼클로레이트를 spike한 시료를 농축한 후 분리하여 얻은 크로마토그램들을 비교한 것이다.

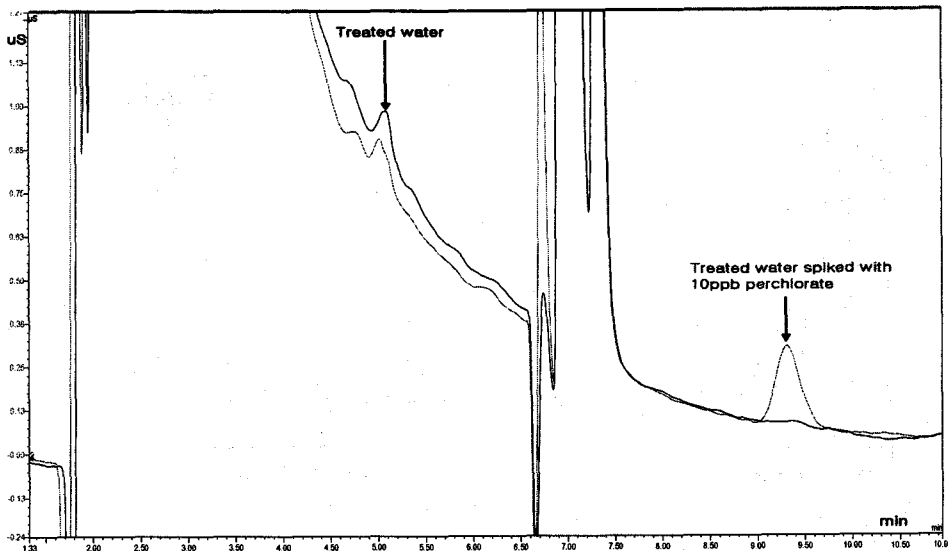


Figure 4. Treated Water and Treated Water Spiked with 10  $\mu\text{g/L}$  Perchlorate



정수시료에서는 퍼클로레이트가 검출되지 않았고 퍼클로레이트를 spike한 정수시료에서는 퍼클로레이트가 검출되었다. 10  $\mu\text{g/L}$ 를 spike한 여러 시료들을 분석해본 결과 퍼클로레이트의 회수율은 70-110%의 값을 나타내었다. 표준물질의 직성성은 양호하였지만 실제시료에 퍼클로레이트를 spike한 경우는 그 값에 어느정도의 편차가 보였는데 이와 같은 현상은 시료 내에 공존하고 있는 음이온들이 AG16 가드컬럼의 충전제에 퍼클로레이트와 경쟁적으로 흡착하기 때문이라고 판단된다. 다시 말하면 수질시료에 퍼클로레이트만 있는 경우와 다른 용존성의 이온들이 있는 경우 퍼클로레이트의 농축되는 정도의 재현성이 다른 용존이온에 의하여 영향을 받을 것으로 생각된다. 이러한 회수율의 변화는 시료의 농축량을 정함에 있어 충전제가 가지고 있는 capacity를 고려하거나 수질시료가 균질성을 갖도록 함으로써 개선될 수 있을 것으로 사료된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 수중에 존재하는 미량의 퍼클로레이트를 분석하는 방법으로 가드컬럼을 농축컬럼으로 사용하는 분석법을 개발하였다. 본 방법은 극미량의 퍼클로레이트 시료와 복잡한 매트릭스를 갖는 시료에도 적용할 수 있으며 농축과정은 퍼클로레이트의 농축이외에도 시료 매트릭스의 제거도 수반하므로 퍼클로레이트가 분리시 방해성분도 제거할 수 있다.

○ 본 연구에서 적용한 직접주입법(Direct Injection Method)과 농축법(Pre-concentration method)를 비교하였을 때 미량의 퍼클로레이트를 정량할 수 있는 농축법(Pre-concentration method)이 퍼클로레이트 분석에 적합하였고 직접주입법(Direct Injection Method)은 많은 수의 시료 중 퍼클로레이트를 screening하는 용도로 사용할 수 있다.

○ 본 연구에서 농축법의 검출한계와 재현성을 조사한 결과, 검출한계는 0.73  $\mu\text{g/L}$ 로 계산되었고 피크높이의 상대표준편차는 2.5% 이

내, 머무름시간의 상대표준편차는 약 0.7%이 내로 정량분석에 문제가 없음을 확인 하였다.

○ 표준용액의 검량선은  $R^2$ 값이 0.9996으로 양호한 직성성을 보였다. 본 연구의 농축법에서는 valve switching을 통한 유로의 변경으로 인하여 일시적인 압력변화 및 컬럼 내 물의 유입이 생기며 이들은 크로마토그램상의 바탕선의 변화현상을 초래한다.

○ 퍼클로레이트의 농도가 10  $\mu\text{g/L}$ 가 되도록 spike한 여러 실제시료들을 분석해본 결과 퍼클로레이트의 회수율은 70-110%의 값을 나타내었다. 이러한 회수율값의 편차에 대한 문제는 시료의 농축량을 정함에 있어 충전제가 가지고 있는 capacity를 고려하거나 수질시료가 균질성을 갖도록 함으로써 개선 될 수 있다.

#### 참고문헌

1. S.C. Weldelken, L.E. Vanatta, D.E. Coleman, D.J. Munch, *Journal of Chromatography A*, **1118**,94-99,(2006)
2. Sarah J. Stetson, Richard B. Wanty, Dennis R. Helsel, Stephen J. Kalkhoff, Donald L. Macalady, *Analytical Chimica Acta*, **567**, 108-111(2006)
3. He Huang, George A, Sorail, *Chemosphere*, **64**, 1150-1156(2006)
4. R. Slingsby, C. Pohl, C. Saini, *Analytical Chimica Acta*, **567**, 57-65(2006)
5. Johnson Mathew, Jay Gandhi, Joe Hedrick, *Journal of Chromatography A* **1085**, 54-59,(2005)
6. Yong-keun Lee, *Bull. Korean. Chem. Soc*, **15**, 1045-1049(1994)
7. Daniel P. Hautman and David J. Munch, US EPA, Determination of Perchlorate in Drinking Water Using Ion Chromatography, Method 314.0, Nov.(1999)
8. "Determination of Perchlorate by Ion Chromatography," State of California, Department of Health Services, Sanitation and Radiation Laboratories Branch, Rev. No. 0 (June 3, 1997)

9. "Analysis of Low Concentrations of Perchlorate in Drinking Water and Ground Water by Ion Chromatography." Application Note 121, Dionex Corporation, Sunnyvale, CA(1998)
10. "Perchlorate by Ion Chromatography, Modified EPA 300.0 Using IonPac AS11." Standard Operating Procedure, Montgomery Watson Laboratories (March 17, 1998)
11. Jackson, P.E.; Laikhtman, M.; and Rohrer, J.S. "Determination of Trace Level Perchlorate in Drinking Water and Ground Water by Ion Chromatography," *Journal of Chromatography A*, 850 (1999), 131-135
12. Okamoto, H.S.; Rishi, D.K.; Steeber, W.R.; Baumann, F.J.; and Perera, S.K. "Using Ion Chromatography to Detect Perchlorate," *Journal AWWA*, Vol. 91 (October 1999), 73-84
13. Inter-Agency Perchlorate Steering Committee, Analytical Subcommittee Report (1998). Report on the interlaboratory validation of IC methods for perchlorate
14. Glaser, J.A.; Foerst, D.L.; McKee, G.D.; Quave, S.A. and Budde, W.L. "Trace Analyses for Wastewater," *Environmental Science and Technology*, Vol. 15, Number 12, page 1426, December, 1981
15. "OSHA Safety and Health Standards, General Industry," (29CFR1910). Occupational Safety and Health Administration, OSHA 2206, (Revised, Jan. 1976). 10. ASTM Annual Book of Standards, Part II, Volume 11.01, D3370-82, "Standard Practice for Sampling Water," *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, PA, 1986
16. "Carcinogens-Working with Carcinogens," Publication No. 77-206, Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, Center for Disease control, National Institute of Occupational Safety and health, Atlanta, Georgia, August 1977
17. "Safety In Academic Chemistry laboratories," 3rd Edition, American Chemical Society Publication, Committee on Chemical Safety, Washington, D.C., 1979.
18. U.S. EPA Method 300.1. EPA Document number: EPA/600/R-98/118. NTIS number PB98-169196 INZ 14. "Anion Self-Regenerating Suppressor (ASRS) Quickstart Procedure", Document Number 031368-01, Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, March,1988.