

퍼클로레이트
-액체크로마토그래피-질량분석법
(Perchlorate-Liquid Chromatography-Mass Spectrometry)

2025

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 있는 퍼클로레이트를 측정하기 위한 것으로, 동위원소로 표지된 내부표준물질을 시료에 넣은 다음 액체크로마토그래피-질량분석기로 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.002 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료 중의 입자상 물질은 컬럼에 악영향을 미치므로 시료를 여과한다.

1.3.2 시료에 유기탄소나 용존염이 고농도로 존재할 경우, 크로마토그램의 바탕선이나 간섭피크가 높아질 수 있다. 필요한 경우 이온제거용으로 제작된 제거관이나 기타 적절한 방법을 사용하여 방해이온을 제거한다.

1.3.3 ^{34}S 동위원소를 포함한 황산이온으로부터 생성되는 $\text{H}^{34}\text{SO}_4^-$ (m/z 99)가 SIM 모드에서 퍼클로레이트 (m/z 99) 측정에 방해가 될 수 있으므로 과량의 방해이온이 존재하는 시료의 경우, 101 (m/z)을 정량이온으로 하여 측정하도록 한다.

2.0 용어 정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 액체크로마토그래프 (liquid chromatograph)

액체 크로마토그래프는 일반적으로 500 psi ~ 5 000 psi의 압력으로 일정하게 이동상을 흘려주어, 고정상인 입자들로 채워져 있는 관을 통하여 물질을 분리한 후 검출기를 사용하여 측정하는 기기이다. 일반적으로 머무름 시간과 피크 면적에 의해 정성 및 정량하며, 중요한 기본 구성으로 펌프, 시료 주입기, 컬럼 및 검출기로 되어있다(그림 1).

3.1.1 분석용 컬럼 (analytical column) 및 보호 컬럼 (guard column)

분석용 컬럼은 전용 음이온 분리 컬럼 또는 비극성 흡착제가 코팅된 역상 컬럼(ODS계통)을 사용하고, 길이 10 cm ~ 30 cm, 내경 4.6 mm, 충전제 크기 5 μ m, 분석용 컬럼과 보호 컬럼이 사용된다. 보호 컬럼은 길이가 5 cm ~ 10 cm 정도로 분석용 컬럼의 수명을 연장시키고, 분석용 컬럼과 같은 종류의 충전제를 사용하며 분석용 컬럼 앞에 설치한다.

3.1.2 액송 펌프

일정한 유속과 압력으로 용매를 밀어주는 장치로서 왕복식 펌프, 주사기형 또는 치환형펌프, 가압식 펌프가 있다. 펌프 내부는 용매와의 화학적인 상호 반응이 없어야 하고, 최소한 5 000 psi의 고압이 가능하며, 0.1 mL/분 ~ 10 mL/분 정도의 유속 조절이 가능해야 한다.

3.1.3 이동상

기기제조사와 분석 조건에 따라 적절히 제조한다.

(예) 200 mM 메틸아민용액, 0.5 % 아세트산, 20 % 아세토나이트릴 수용액

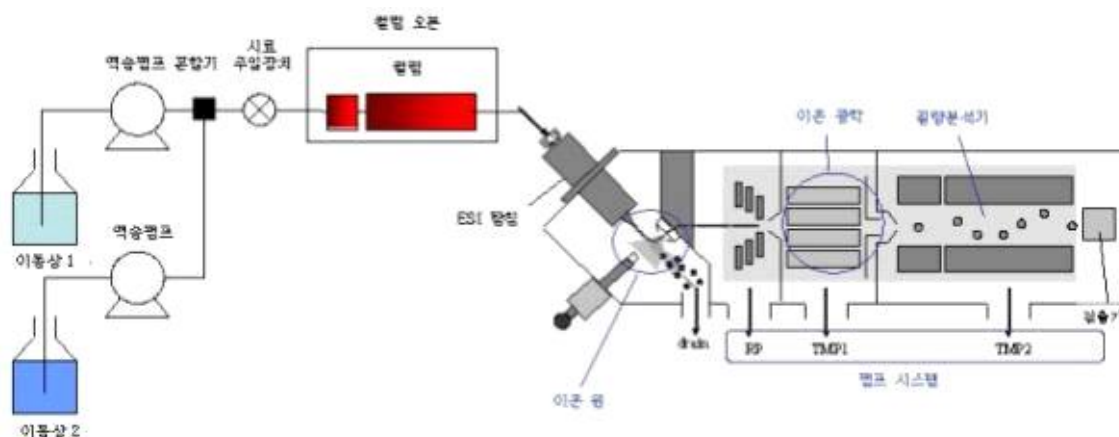


그림 1. 액체크로마토그래프-질량분석기 구성도

3.1.4 시료주입장치

미량주사기 또는 자동주입장치로 시료 5 mL(장치에 따라 부피를 달리할 수 있다)를 정확히 취한 후, 액체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

3.2 질량분석기

액체 크로마토그래프로부터 용리된 이온성 시료를 대기압하에서 고전압으로 증발시켜 모세관에 도입하고 앞쪽부터 다량의 전하를 분무시킨다. 이온화 후 분배가 일어나며, 이 분리된 시료를 이온화 시켜서 질량분석관을 통하여 이온을 질량대 전하비(m/z)에 따라서 물질을 정성, 정량한다.

3.2.1 질량분석기의 구성

3.2.1.1 이온화방식은 전기분무 이온화 (ESI, electrospray ionization)을 사용하며 분무전압 (spray voltage)은 -4.5 kV, 네블라이징 기체 유량 (nebulizing gas flow)은 1.5 L/min, 건조 기압 (drying gas pressure)은 0.1 MPa로 한다. 그리고 탈용매관 (desolvation line) 온도는 250 °C, 블록 히터 온도는 200 °C로 한다.

3.2.1.2 질량분석기는 사중극자형 (quadrupole) 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.1.3 선택하는 이온들은 표 2의 이온을 사용할 수 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메틸아민용액(200 mM)

메틸아민 (methylamine, CH_3NH_2 , 분자량 : 31.06, 40 %) 20 mL를 1 000 mL 부피 플라스크에 넣은 후, 정제수를 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 48시간 안정하다.

4.1.2 무수황산소듐

무수황산소듐 (sodium sulfate, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 염화소듐

염화소듐 (sodium chloride, NaCl , 분자량 : 58.44)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 중탄산소듐

중탄산소듐 (sodium bicarbonate, NaHCO_3 , 분자량 : 84.00)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1 000 mg/L)

고순도의 퍼클로레이트염 (sodium perchlorate anhydrous, NaClO_4 , 분자량 : 122.44)

0.123 g을 취하여 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 실온에 보관하고, 12개월 이내에 사용한다.

[주 1] 시판하는 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.1.1 표준용액

표준용액을 단계적으로 정제수로 희석하여 분석에 알맞은 농도로 제조한다. 1.0 mg/L 이하의 농도로 희석된 표준용액은 냉장 보관하고, 3개월 이내에 사용한다.

4.2.2 내부표준원액(1 000 mg/L)

내부표준물질은 산소 동위원소로 치환된 퍼클로레이트염 ($\text{NaCl}^{18}\text{O}_4$, 분자량 : 130.44, 순도 98 % 이상, ^{18}O 함량 90 % 이상) 0.0131 g을 취하여 정제수에 녹여 10 mL로 한다. 이 용액은 실온에 보관하고, 12개월 이내에 사용한다. ^{18}O 의 함량이 시약(제조사)에 따라 다를 수 있으며, 내부표준용액을 통해 시료에 추가되는 퍼클로레이트 ($\text{Cl}^{16}\text{O}_4^-$)가 정량한계의 1/3을 넘지 않도록 주의한다.

4.2.2.1 내부표준용액

내부표준원액을 단계적으로 정제수로 희석하여 분석에 알맞은 농도로 제조한다. 1.0 mg/L 이하의 농도로 희석된 표준용액은 냉장 보관하고, 3개월 이내에 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1f 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계, 정량한계, 검정곡선, 검정곡선 검증, 정확도 및 정밀도의 측정과 내부정도관리 주기는 ES 04001.c 정도보증/정도관리에 따른다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료는 공경이 0.45 μm 이하인 여지를 사용하여 여과하고, 과량의 바탕간섭물질(background interference)이 들어 있는 경우 분석의 방해를 받을 수 있으며, 방해이온 제거를 위하여 적절한 카트리지를 사용한다. 방해이온 제거 처리를 할 경우에는 그 전에 내부표준용액을 넣는다.

7.2 분석방법

7.2.1 주사기 또는 자동주입장치로 시료 0.9 mL를 정확히 취한 후 바이알에 옮기고, 내부표준용액(0.1 mg/L)을 정확히 0.1 mL 취하여 바이알 내의 시료에 첨가한다.

7.2.2 시료를 액체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.3 크로마토그램과 질량스펙트럼으로부터 분석성분의 피크면적과 내부표준물질의 피크면적을 측정하고 피크면적 비 (A_x/A_i)를 구한다.

7.2.4 시료의 피크면적 비가 검정곡선의 범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽혀서 다시 측정한다.

7.3 검정곡선 작성

7.3.1 5 mL 부피플라스크에 표준용액(1.0 mg/L) 0 mL, 0.01 mL ~ 0.25 mL를 단계적으로 취하여 넣고, 정제수로 표선까지 채운다. 분석자의 편의를 위하여 더 큰 부피플라스크를 사용할 수 있다. 검정곡선의 감응계수가 유지되는 범위 내에서 보다 고농도의 표준용액을 사용할 수 있다. 검정곡선용 표준용액도 7.2 분석방법에 따른다.

7.3.2 퍼클로레이트의 농도를 취하여 가로축 (x 축)에 퍼클로레이트의 피크 면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검

검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

피크면적 비 (A_s/A_i)를 검정곡선식의 y자리에 대입하여 x값을 계산하면 분석물질의 농도를 구할 수 있다.

$$\text{퍼클로레이트 (mg/L)} = (y-b)/a \quad (\text{식 1})$$

여기서, y : 시료의 피크면적 비

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 US EPA Methods 331.0, “Determination of Perchlorate in Drinking Water by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Mass Spectrometry (LC/ESI/MS)”, US EPA, (2005)

9.2 US EPA Methods 6850, “Perchlorate in Water, Soils and Solid Wastes Using High Performance Liquid Chromatography/Electrospray Ionization/Mass Spectrometry”, US EPA, (2007)

9.3 국립환경과학원, 수질오염공정시험 제정에 관한 연구-특정수질오염물질을 중심으로, (2009.3)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.002 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 25 % 이내
검정곡선 검증	측정값의 ± 25 % 이내
정밀도	25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 퍼클로레이트 및 산소동위원소 치환 퍼클로레이트의 질량스펙트럼 이온

물 질 명	분자량	제1선택이온 (m/z)	제2선택이온 (m/z)
퍼클로레이트 ($^{35}\text{ClO}_4$)	99	99	83
퍼클로레이트 ($^{37}\text{ClO}_4$)	101	101	85
퍼클로레이트염 ($^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_4$)	107	107	89

표 3. 액체크로마토그래프-질량분석법의 표준물질과 머무름 시간(예)

성 분 명	머무름 시간 (분)
퍼클로레이트 ($^{35}\text{ClO}_4$)	10.7
퍼클로레이트 ($^{37}\text{ClO}_4$)	10.7
퍼클로레이트염 ($^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_4$)	10.8

표 4. 액체크로마토그래프-질량분석법 분석조건(예)

항 목	조 건
컬럼	음이온 분리 컬럼 또는 비극성 흡착제가 코팅된 역상 컬럼 (3.0 x 150 mm, 3 μm)
보호 컬럼	C ₁₈ (2.0 x 50 mm, 3 μm)
이동상(유속)	200 mM 메틸아민 용액 (0.35 mL/분)
컬럼 온도	30.0 $^{\circ}\text{C}$
MS 조건	이온화 방식 : ESI (electrospray ionization)(-) 검출기 : 선택이온 검출법

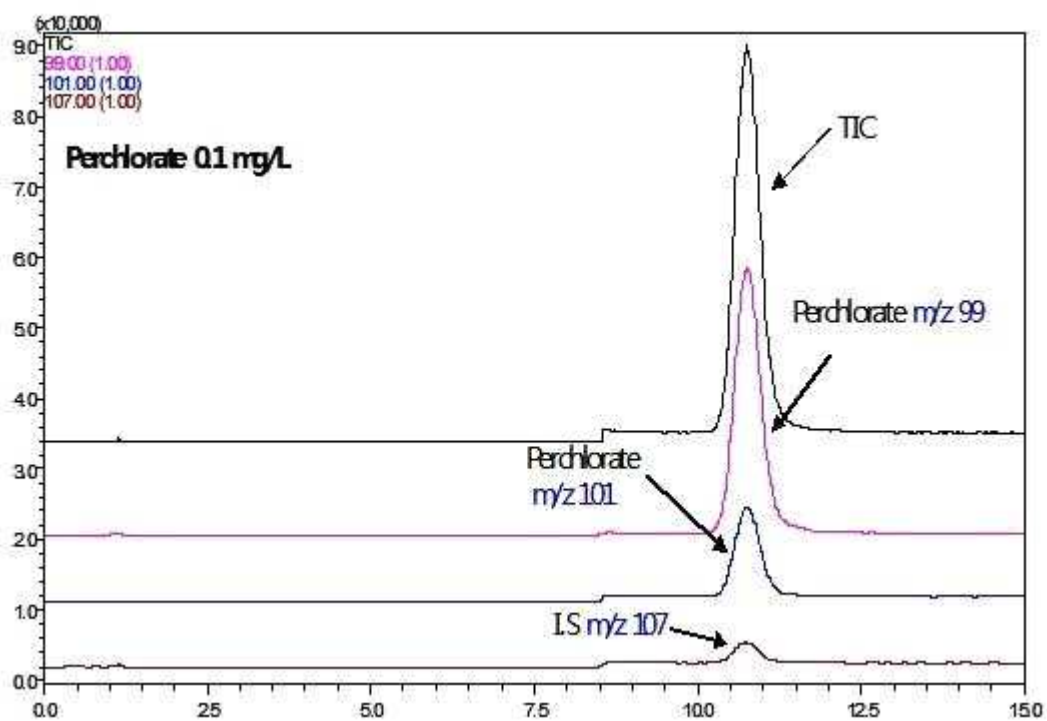


그림 2. 퍼클로레이트 표준물질의 LC-MS 크로마토그램

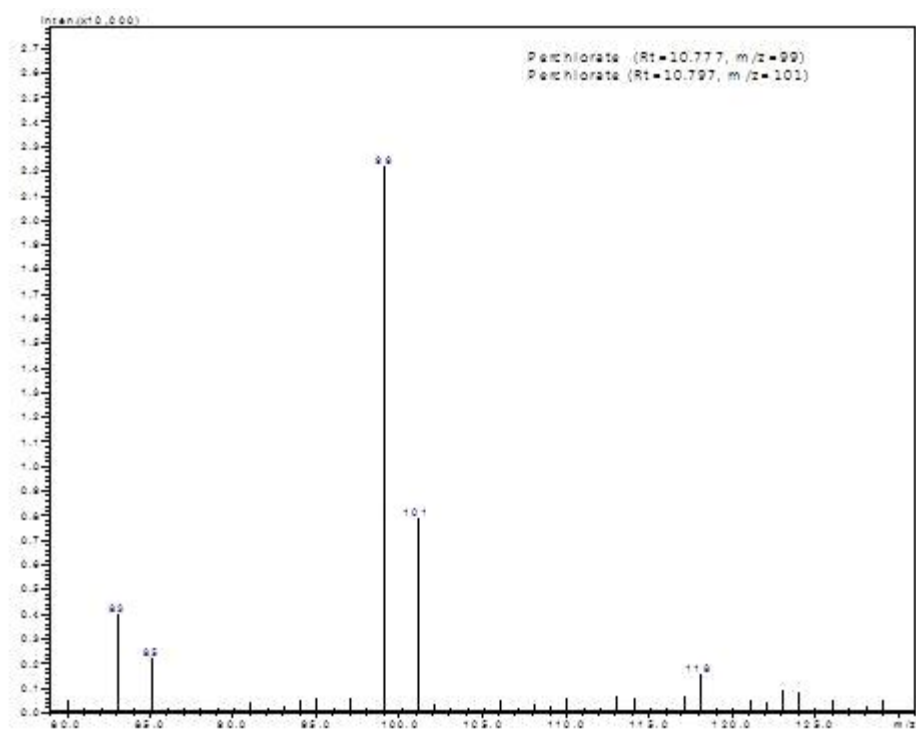


그림 3. 퍼클로레이트의 질량스펙트럼