

퍼클로레이트
-이온크로마토그래피
(Perchlorate-Ion Chromatography)

2025

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 퍼클로레이트를 측정하기 위한 것으로, 이온 교환 컬럼에 전개시켜 분리된 퍼클로레이트 이온의 전기전도도를 측정하여 정량한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 그리고 간접 물질의 영향을 제거할 수 있는 하·폐수 등에 적용 할 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 특정이온이 고농도로 존재할 경우 퍼클로레이트 이온의 정량분석을 방해할 수 있다. 염소이온, 황산이온, 탄산이온을 각 800 mg/L씩 첨가했을 때(전기전도도 약 6 mS/cm) 퍼클로레이트(0.025 mg/L 표준용액)의 회수율이 80 %로 보고되었으며 음이온이 이보다 높을 때는 회수율이 더욱 저하되므로, 시료를 희석하거나 고체 카트리지나 이에 상당한 방법을 이용하여 간섭물질을 제거한 다음 시험한다. 제거 방법은 기기 사용설명서를 참조한다.

1.3.3 퍼클로레이트 이온과 유사한 시간대에 검출되어 중첩될 우려가 있는 이온이

시료에 들어있는 경우, 컬럼의 용량이 크거나 분리능이 최대한 향상된 컬럼 또는 이종의 컬럼 등을 사용한다.

1.3.4 바탕 시료에 기타 이온이 고농도로 존재할 경우 과량의 이온이 컬럼에 잔존할 수 있으며, 이 영향으로 퍼클로레이트의 농도를 감소시키거나 머무름 시간을 변화시킬 수 있다. 자동 간섭물질 제거(카트리지), 농축 기술(농축 컬럼) 등을 통하여 간섭 영향을 제거해야 한다.

2.0 용어 정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 이온 크로마토그래프 (IC, ion chromatograph)

이온크로마토그래프의 구성은 용리액조, 시료주입부, 액송펌프, 분리 컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 억제기 (suppressor)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 액송 펌프

액송 펌프는 맥류가 극히 작고 일정한 유량으로 액송할 수 있어야 하며 일반적으로 비금속성이고, 부식되지 않으며 맥류가 적은 펌프를 사용한다. 펌프는 2 000 psi 이상의 압력에서 사용될 수 있어야 하며, 작동 중 맥동 (脈動)이 일어나서는 안 된다.

3.1.2 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 샘플 루프가 많이 이용되며, 시료주입량은 보통 0.05 mL ~ 1 mL이다. 주사기나 자동주입장치가 사용된다.

3.1.3 분리 컬럼

유리, 불소 수지, 에폭시 수지 등으로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것을 사용한다.

3.1.4 억제기 (suppressor)

분석목적에 적절한 억제기를 사용하는 경우도 있다. 억제기는 컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 검출기 및 기록계

전기전도도 검출기, 전기화학 검출기, 광학적 검출기 등이 있으며 분석에 적절한 검출기를 선택한다. 본시험에서는 전기전도도 검출기를 사용한다. 기록계는 컴퓨터, 적분기, 기록기 등으로 데이터 처리장치를 사용하여 크로마토그램을 기록한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 용리액

용리액의 조성은 용리순서 및 머무름 시간에 영향을 끼치고 이온교환체의 종류에 따라 상이하다. 일반적으로 염의 종류, 농도 및 pH 등을 변화시켜 조절하는데 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 및 컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

4.1.2 억제기 (suppressor) 재생용액

억제기 (suppressor)를 사용하는 경우 억제기의 종류에 따라 억제기 재생용액이 필요한 경우에는 사전에 준비해 둔다.

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.

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, 고농도의 바탕물질 (background interference)이 들어 있는 경우 분석의 방해를 받을 수 있으며, 방해이

온 제거를 위하여 적절한 카트리지를 사용한다.

7.2 분석방법

7.2.1 이온 크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속은 시스템에 적절한 0.25 mL/min ~ 2.0 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 억제기 재생 액을 흘려보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 안정될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리 액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 시료를 이온 크로마토그래프에 주입하여 퍼클로레이트의 머무름 시간에 해당하는 위치의 피크로부터 피크 면적을 구한다.

7.2.3 시료의 피크면적이 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 ~ 0.2 mL를 단계적으로 취하여 넣고 정제수로 표선까지 채운다. 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, 크로마토그램으로부터 퍼클로레이트의 피크 면적 (A_x)을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

퍼클로레이트 피크의 면적 (A_x)을 검정곡선식의 y자리에 대입하여 x값을 계산하면 분석물질의 농도를 구할 수 있다.

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

여기서, y : 시료의 피크 면적
 b : 검정곡선의 절편
 a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 US EPA Methods 314.0, “Determination of Perchlorate in Drinking Water by Ion Chromatography”, US EPA, (1999)

9.2 US EPA Method 314.1, “Determination of Perchlorate in Drinking Water Using Inline Column Concentration/Matrix Elimination Ion Chromatography With Suppressed Conductivity Detection”, US EPA, (2005)

9.3 US EPA Methods 314.2, “Determination of Perchlorate in Drinking Water Using Two-Dimensional Ion Chromatography with Suppressed Conductivity Detection”, US EPA, (2008)

9.4 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. 이온크로마토그래프 분석조건(예)

(예시 1)

항목	조건
분석기기	ProfIC 850 MCS 858 Professional sample processor (with Ultrafiltration)
분석용 컬럼	Metrosep Dual 4-100 (Metrohm, 4.6 x 100 mm)
보호 컬럼	Metrosep Dual 4 precolumn (Metrohm 4.6 x 5mm)
이동상	12 mM p-cyanophenol + 5.0 mM LiOH
억제기 (suppressor) 재생용액	100 mM 질산 / DI
유속	1.2 mL/min
주입 양	1 mL
컬럼온도	35.0 °C

(예시 2)

항목	조건
컬럼	IonPac AS16 Column (2×250 mm), IonPac AG16 Column (2×50 mm)
용리액	50 mM 수산화 포타슘
유속	0.35 mL/min
농축부피	0.3 mL
검출기	suppressed conductivity detector
억제기 (suppressor) 모드	external water mode

(예시 3)

항목	조건
<1차원>	
컬럼	IonPac AS20 Column (4×250 mm), IonPac AG20 Column (4×50 mm)
용리액	30 mM ~ 60 mM Potassium hydroxide
용리액 원 (eluent source)	ICS-3000 EG
유속	1.0 mL/min
시료주입장치 루프 (loop) 용량	2 mL
검출기	suppressed conductivity detector
억제기 (suppressor) 모드	external water mode
<2차원>	
컬럼	IonPac AS16 Column (2×250 mm), IonPac AG16 Column (2×50 mm)
용리액	65 mM 수산화 포타슘
용리액 원 (eluent source)	ICS-3000 EG
유속	0.25 mL/min
농축기(concentrator)	TAC-ULP1, 5×23 mm
농축부피	3.500 mL
검출기	suppressed conductivity detector
억제기 (suppressor) 모드	external water mode