

■ 서론

퍼클로레이트(Perchlorate, ClO₄⁻)는 주로 로켓연료에 사용되고 있으며, 그 외에 불꽃이나 발파제, 성냥, 에어백 등 광범위한 산업에 이용되고 있다. 이와 같이 퍼클로레이트는 산업적 이용을 위해 인공적으로 생산되기도 하지만 자연적으로 발생하기도 한다. 퍼클로레이트는 요오드가 갑상선에 흡수되는 것을 방해하여 갑상선 호르몬 생산을 저하시켜 갑상선 질병을 유발하는 화학물질로 잘 알려져 있다.^[1] 퍼클로레이트는 물에 대한 용해도가 매우 크고 물속에서 음이온 형태로 안정적으로 존재하여 수질오염 및 인간에게 유해한 영향을 줄 수 있기 때문에 철저한 관리가 필요한 물질이다.

국립환경과학원에서 고시한 '수질오염공정시험기준'은 물에 존재하는 퍼클로레이트 분석에 대해 LC를 이용한 질량 분석법을 제공하고 있다. 그 중 LC-MS/MS를 이용한 분석법(ES 04364.1c)은 0.002 mg/L (2 µg/L)의 정량한계를 요구하고 있다.^[2]

■ 분석방법

퍼클로레이트에 대한 기기 분석 조건 및 MRM 조건은 표 1과 표 2에 나타내었다.



Nexera™ X3 + LCMS™-8050

본 뉴스레터에서는 Shimadzu LCMS-8050를 이용한 물 중 퍼클로레이트 분석법을 소개하고자 한다.

분석 결과 퍼클로레이트의 정량한계는 0.2 µg/L였고 0.2 - 10 µg/L의 농도 범위에서 검정곡선 결정계수(R²)=0.999 이상의 직선성을 얻었다. 수돗물에 퍼클로레이트를 첨가해 시험한 결과, 정확도는 97.3 % 였으며, 6회 반복분석의 정밀도(%RSD)는 3.5 %로 확인되었다.

표 1. LC-MS/MS 분석 조건

| Liquid Chromatography | | Mass spectrometry | |
|-----------------------|--|------------------------|-------------|
| System | : Nexera X3 | System | : LCMS-8050 |
| Flow rate | : 0.4 mL/min | Ionization method | : ESI (-) |
| Mobile phase | : (A) 0.05 % Formic Acid in Water | Interface Voltage | : 3.5 kV |
| | : (B) Acetonitrile | Nebulizer gas flow | : 2 L/min |
| Isocratic | : A/B = 80/20 (vol/vol) | Dry gas flow | : 10 L/min |
| Analytical Column | : Shim-pack GIST C18 (4.6 x 150 mm., 5.0 µm) | Heating gas flow | : 10 L/min |
| Column Temp. | : 35 °C | Interface temp. | : 100 °C |
| Injection volume | : 2 µL | Desolvation Line temp. | : 100 °C |
| | | Heat block temp. | : 300 °C |

표 2. MRM (Multiple Reaction Monitoring) 조건

| MRM Condition | | | | | | |
|-----------------|----------|--------|--------|----------------|----------------------|----------------|
| Target compound | Polarity | Q1 m/z | Q3 m/z | Q1 Voltage (V) | Collision Energy (V) | Q3 Voltage (V) |
| Perchlorate | Negative | 99 | 83 | 11 | 28 | 17 |
| | | 99 | 67 | 23 | 37 | 27 |

■ 퍼클로레이트의 MRM 크로마토그램

표 1의 LC와 MS 조건에서 퍼클로레이트를 분석하였을 때 얻은 정량이온 및 정성이온의 MRM 크로마토그램은 그림 1과 같다.

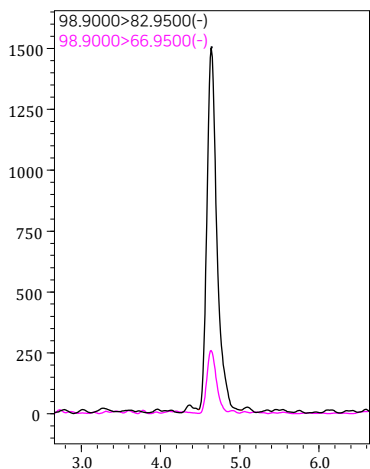


그림 1. 퍼클로레이트의 MRM 크로마토그램 (2 µg/L)

■ 정량한계 및 검정곡선

퍼클로레이트 표준물질을 정제수에 녹여 농도가 1 mg/L가 되도록 표준원액을 조제하고, 이를 정제수로 희석해 퍼클로레이트 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 µg/L가 되게 하여 검정곡선을 작성하였다.

퍼클로레이트 0.2 µg/L 농도에서 정량한계를 확인하였고, 퍼클로레이트 검정곡선의 결정계수(R²)는 0.999 이상으로 그림 2와 같이 우수한 직선성을 나타내었다.

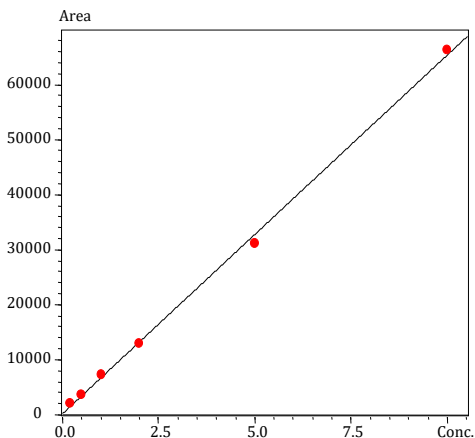


그림 2. 퍼클로레이트의 검정곡선 (0.2 - 10 µg/L)

■ 정확도 및 정밀도

정확도 및 정밀도를 확인하기 위해 수돗물에 퍼클로레이트의 농도가 1 µg/L이 되도록 첨가한 시료를 6회 반복 분석하였다. 이 농도는 '수질오염공정시험기준'에서 퍼클로레이트의 정량한계 목표값 보다 낮은 농도이며, 정확도와 정밀도를 표 3에 나타내었다.

표 3. 퍼클로레이트 분석 결과 (n=6)

| No. | Concentration (µg/L) |
|--------------|----------------------|
| 1 | 0.94 |
| 2 | 0.96 |
| 3 | 1.03 |
| 4 | 0.98 |
| 5 | 0.99 |
| 6 | 0.95 |
| Average | 0.97 |
| STDEV | 0.03 |
| %RSD | 3.5 |
| Accuracy (%) | 97.3 |

■ 결론

본 뉴스레터는 국립환경과학원에서 고시한 '수질오염공정시험기준' 시험법을 바탕으로 폐수, 지표수, 지하수 내 퍼클로레이트 분석에 적용되는 LC-MS/MS 시험법에 대해 Shimadzu LCMS-8050을 이용하여 정량한계, 검정곡선, 정확도 및 정밀도 등을 살펴보았다. 퍼클로레이트의 정량한계는 0.2 µg/L였고 0.2 - 10 µg/L의 농도 범위에서 검정곡선 결정계수(R²)=0.999 이상의 직선성을 얻었다. 수돗물에 퍼클로레이트 표준물질을 첨가해 시험한 결과, 정확도는 97.3 % 였으며, 6회 반복분석의 정밀도(%RSD)는 3.5 %로 확인되었다.

■ 참고문헌

- 1) Philip, N. S., Lu Yu., Scott T., McMurry., Todd, A. A., Perchlorate in water, soil, vegetation, and rodents collected from the Las Vegas Wash, Nevada, USA, Environ Pollution, 132(1), 2004, 121-127
- 2) 국립환경과학원고시 제2022-12호, 수질오염공정시험기준 (2022.2.21. 일부 개정)