

■ 서론

퍼클로레이트(perchlorate)는 자연적으로 발생할 수 있는 화합물이다. 무기물에서 발견될 수 있고, 대기 중 광화학반응으로도 생성 될 수 있는 것으로 알려져 있다. 화합물은 물에 잘 녹고 해리 후 안정한 퍼클로레이트 이온으로 존재한다. 오염된 식수와 같은 곳에서 다량의 퍼클로레이트를 섭취하면 갑상선 기능이 저하되어 건강 문제가 발생할 수 있다.

또한 퍼클로레이트는 보통의 정기적인 처리로는 수돗물에서 제거하기 어렵다. 일본에서는 퍼클로레이트가 2009년 수질기준에서 추가연구항목으로 지정되었다. 2011년에는 0.025 mg/L의 수질관리기준이 결정되었다.

■ 음이온 교환 컬럼을 사용한 분석 예

기준 농도의 10분의 1인 0.0025 mg/L 농도의 퍼클로레이트 표준용액을 표 1과 같은 음이온 교환 컬럼을 이용하여 분석하였다. 얻어진 MRM 크로마토그램을 그림 1에 나타내었고, 0.001 mg/L에서 0.025 mg/L 범위의 검량선을 그림 2에 나타내었다.

그림 3은 수돗물에 고농도로 존재하는 염화물 이온, 황산 이온, 질산 이온을 포함한 혼합 표준 용액을 분석한 MRM 크로마토그램이다.

이 그림은 퍼클로레이트가 이들 불순물 이온으로부터 충분히 분리되어 있음을 보여준다.

2018년 현재 미국 환경 보호국은 LC/ESI/MS 방법이 사용되는 과염소산염 분석을 위해 방법 331을 지정했다. 그러나 일본에서는 아직 구체적인 방법이 없다.

응용자료 No. C85 "non-suppressed 이온 크로마토그래피 질량분석에 의한 물 속 과염소산염 분석"에서 단일 사중극자 LC/MS 시스템을 이용한 과염소산염 분석 예를 이미 소개하였다. 이 응용자료에서는 삼중 사중극자 LC/MS/MS인 LCMS-8050와 역상 컬럼을 이용한 수돗물 중 과염소산염의 고감도 분석 소개한다

표 1 Analysis Conditions ①

Column	: Shim-pack™ IC-A3(S) (150 mm L. × 2.0 mm I.D., Shimadzu)
Mobile phases	: A) 25 mmol/L Ammonium acetate-water B) Acetonitrile A/B=80/20 (vol/vol)
Flow rate	: 0.3 mL/min
Column Temp.	: 40 °C
Injection volume	: 10 µL
Probe Voltage	: - 3.5 kV (ESI-Negative)
DL Temp.	: 100 °C
Heat Block Temp.	: 300 °C
Interface Temp.	: 100 °C
Nebulizing gas flow	: 2 L/min
Drying gas flow	: 10 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min
MRM transition	: m/z 99.10 > 82.95

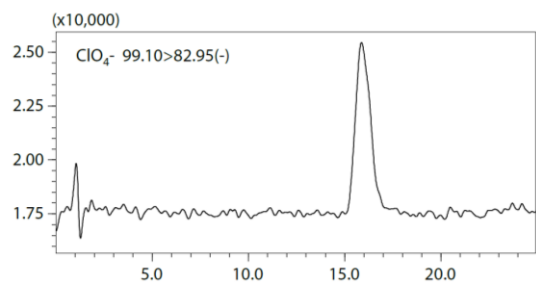


그림 1. 퍼클로레이트의 MRM 크로마토그램 (0.0025 mg/L 표준용액)

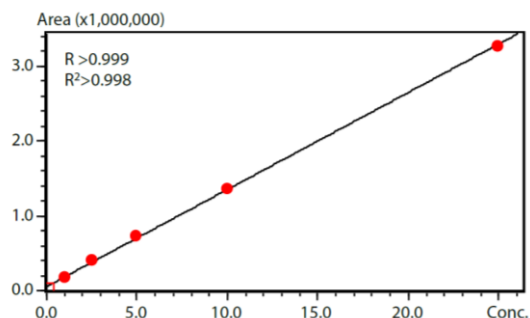


그림 2. 퍼클로레이트의 검량선 (0.001 to 0.025 mg/L)

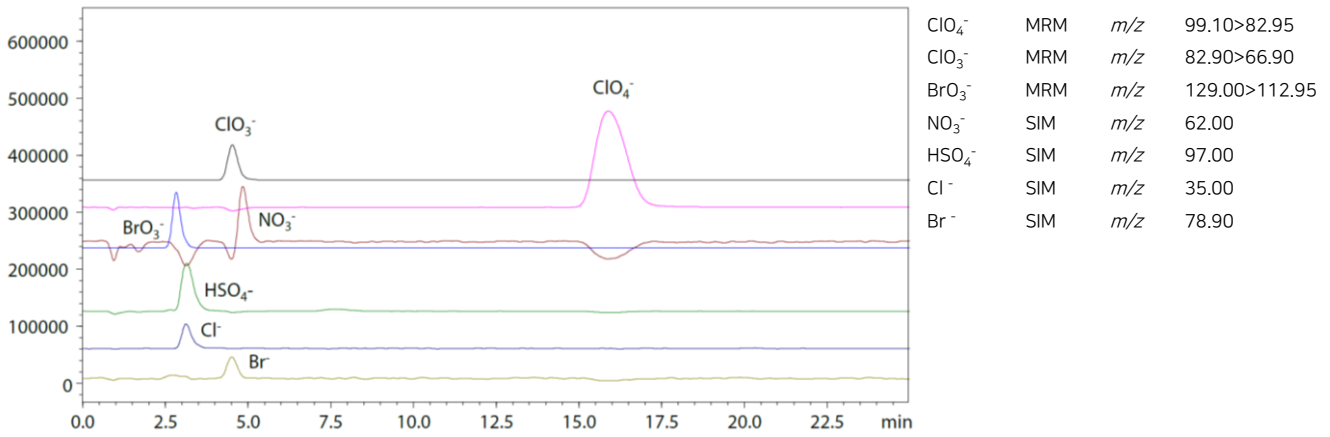


그림 3. 음이온의 혼합표준용액의 MRM과 SIM 크로마토그램 검량선 (스케일 조정)

■ 역상 컬럼을 사용한 분석 예

기준 농도의 10분의 1인 0.0025 mg/L 농도의 퍼클로레이트 표준용액을 표 2와 같은 역상 컬럼을 이용하여 분석하였다. 얻어진 MRM 크로마토그램을 그림 4에 나타내었고, 0.001 에서 0.050 mg/L 범위의 절대 검량선을 그림 5에 나타내었다. 퍼클로레이트 이온은 상대적으로 소수성이며 역상 컬럼을 사용하는 경우에도 상당한 머무름 시간(약 6.3분)을 보인다. 이에 반해 용액 내의 다른 음이온은 머무름 시간이 짧아 그림 6과 같이 퍼클로레이트 이온과의 분리가 충분하다.

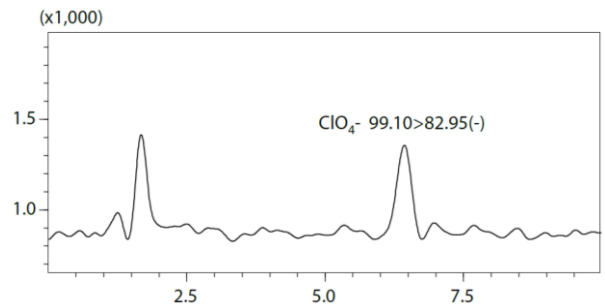


그림 4. 퍼클로레이트의 MRM 크로마토그램 (0.0025 mg/L 표준용액)

표 2 Analysis Conditions ②

Column	: CAPCELL PAK C18 MG III (150 mm L. × 3.0 mm I.D., SHISEIDO)
Mobile phases	: A) 0.05 % formic acid-water B) Acetonitrile A/B=80/20 (vol/vol)
Flow rate	: 0.3 mL/min
Column Temp.	: 35 °C
Injection volume	: 2 µL
Probe Voltage	: - 3.5 kV (ESI-Negative)
DL Temp.	: 100 °C
Heat Block Temp.	: 300 °C
Interface Temp.	: 100 °C
Nebulizing gas flow	: 2 L/min
Drying gas flow	: 10 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min
MRM transition	: Perchlorate m/z 99.10 > 82.95

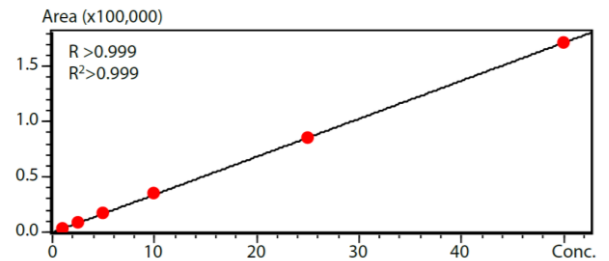


그림 5. 퍼클로레이트의 검량선 (0.001 to 0.050 mg/L)

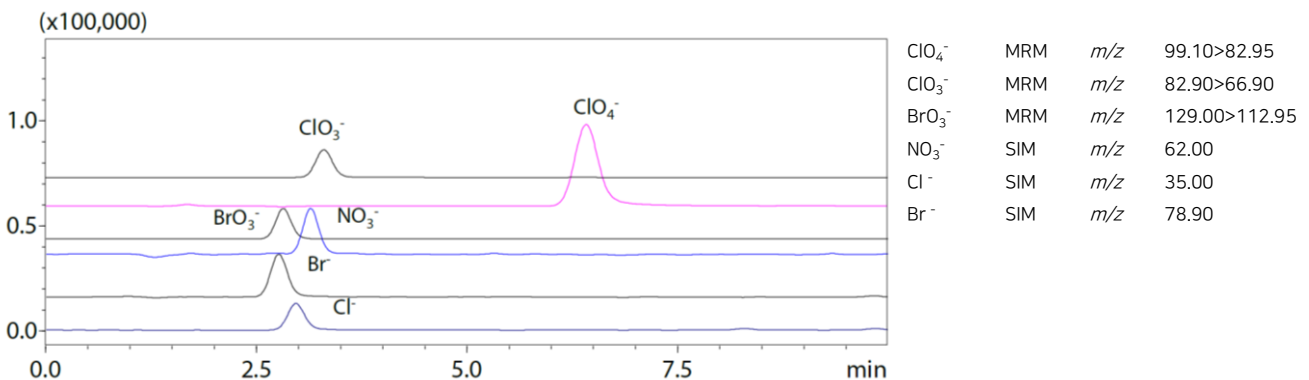


그림 6. 음이온의 혼합표준용액의 MRM과 SIM 크로마토그램 검량선 (스케일 조정)

■ 수돗물에서 첨가-회수 시험

수돗물(가나가와현)에 퍼클로레이트를 0.025mg/L 농도의 수질 기준과 기준의 10분의 1 인 0.0025mg/L 농도로 첨가했다. 분석 조건 ①과 ②를 각각 사용하여 첨가된 물을 분석하였다. 얻어진 퍼클로레이트의 MRM 크로마토그램을 그림 7 및 그림 8에 각각 나타내었다. 표 3은 수돗물에 첨가된 퍼클로레이트의 회수율과 반복성 결과를 요약한 것이다. 두 조건에 의한 분석은 양호한 결과를 나타냈다.

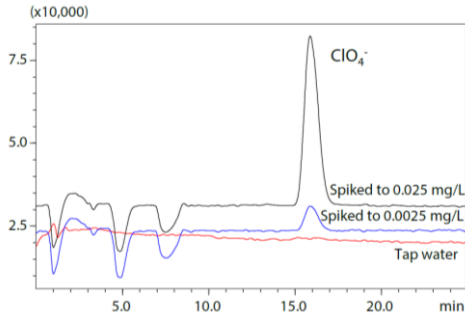


그림 7. 퍼클로레이트 첨가한 수돗물의 크로마토그램 (분석조건 ①)

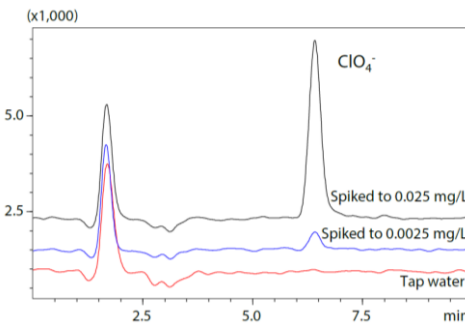


그림 8. 퍼클로레이트 첨가한 수돗물의 크로마토그램 (분석조건 ②)

표 3. 수돗물에서 첨가-회수 시험 결과 (n=6)

Analytical Conditions		Spiking Conc. 0.0025 mg/L	Spiking Conc. 0.025 mg/L
Ion exchange	Accuracy (%)	105.0	86.7
	Repeatability (%RSD)	2.40	1.69
Reversed phase	Accuracy (%)	98.7	103.9
	Repeatability (%RSD)	4.08	2.37