

# Application News

No. 01-00487-K

Suppressor Ion Chromatograph Prominence IC

## EPA Method 300.1에 따른 수돗물 중 무기 음이온 분석

Analysis of inorganic anions in tap water according to EPA Method 300.1 using Ion Chromatography

### 사용자 활용 포인트

- ◆ 서프레스서 이온 크로마토그래피는 EPA Method 300.1에 따라 수돗물 분석에 사용할 수 있다.
- ◆ Chloride, sulfate와 같은 10종의 음이온을 약 22분 내에 고감도 측정이 가능하다.
- ◆ ICDS™-40은 검출기의 폐액을 재사용하여 환경을 고려한 분석을 한다.

### ■ 서론

많은 국가에서 환경 및 음용수에 대한 기준을 가지고 있다. 미국 환경 보호국(EPA)은 Method 300.1(EPA Method 300.1)으로 이온 크로마토그래피를 이용한 물의 무기 음이온 분석 방법을 제공한다. 서프레스서 이온 크로마토그래피는 검출 전에 용리액의 나트륨 이온을 수소 이온으로 대체하여 감도를 향상시키도록 설계되었다. 그림 1은 전기투석 서프레스서가 장착된 음이온 분석 이온 크로마토그래피 시스템인 Shimadzu Prominence IC의 순서도를 보여준다.

이 뉴스레터에서는 Prominence IC를 사용하여 EPA Method 300.1에 따라 10종의 무기 음이온을 분석한 예를 소개한다.

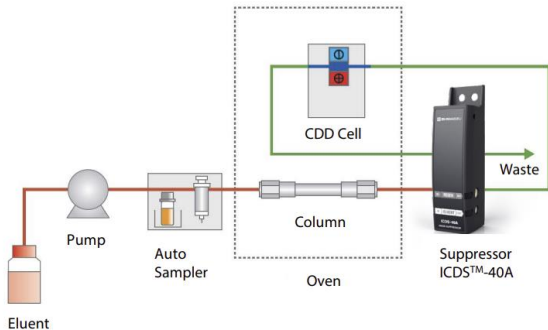


그림 1. 음이온 분석을 위한 이온 크로마토그래피 순서도

### ■ EPA Method 300.1

EPA Method 300.1에서는 총 10종의 음이온을 측정 대상으로 하고 있으며, 지정된 주입량의 차이에 따라 일반 음이온(Part A)과 소독 부산물(DBP) (Part B)로 구분된다.

Part A에는 7가지 일반적인 음이온으로 불소(F<sup>-</sup>), 염소(Cl<sup>-</sup>), 아질산(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 브롬(Br<sup>-</sup>), 질산(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 인산(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), 황산(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 이온을 포함한다.

Part B에는 소독 부산물(DBP)인 아염소산(ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 브롬산염(BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 브롬(Br<sup>-</sup>), 염소산염(ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>)을 포함한다. 그 중 브롬(Br<sup>-</sup>)은 일반 음이온으로써 중요성과 소독 부산물 전구체로서 중요한 역할 때문에 Part A와 Part B 모두 포함된다.

Surrogate 용액은 0.50 mg/mL 디클로로아세트산(DCA)을 사용하였다. 모든 시료에 DCA를 첨가하여 최종 농도 1 mg/L가 되도록 하였다. 보존액은 에틸렌디아민(EDA) 100 mg/mL을 사용하였다. Part B 분석을 위해 시료에 EDA가 50 mg/L가 되도록 첨가하여 분석하였다.

### ■ 분석 조건

표 1은 분석조건을 나타낸다.

표 1. 분석 조건

Column	Shodex SI-52 4E (250 mm × 4.0 mm I.D., 5 μm)
Guard column	Shodex SI-92G (10 mm × 4.6 mm I.D., 9 μm)
Mobile phase	5.4 mmol/L sodium carbonate
Flow rate	0.8 mL/min
Column temp.	45 °C
Injection volume	50 μL (Part A) 200 μL (Part B)
Vial	Shimadzu Vial, LC, 4 mL, Polypropylene*1
Detector	Conductivity

\*1 P/N: 228-31537-91

### ■ 표준 용액 및 방법 검출 한계 분석

EPA Method 300.1은 분석 방법 및 시스템 성능을 평가하기 위해 방법 검출 한계(MDL), 선형성, 회수율 및 재현성에 대한 사전 확인을 요구한다.

모든 표준 용액은 상용 표준 용액을 희석하여 준비하였다. DCA는 surrogate로 모든 표준용액에서 최종 농도가 1 mg/L가 되도록 사용되었다. 그리고 EDA는 Part B 분석 동안 최종농도 50 mg/L 되도록 첨가되었다.

그림 2는 Part A의 혼합표준액 50 μL를 주입한 크로마토그램 결과를 나타내었고, 그림 3은 Part B의 혼합표준액을 200 μL 주입한 크로마토그램 결과를 나타내었다.

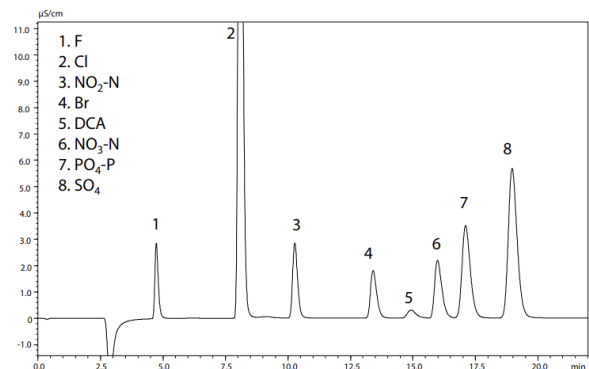


그림 2. 표준용액의 크로마토그램 (Part A)  
(1: 0.5 mg/L 2: 10 mg/L 3: 0.5 mg/L 4: 2 mg/L 5: 1 mg/L  
6: 0.5 mg/L 7: 2.5 mg/L 8: 5 mg/L)

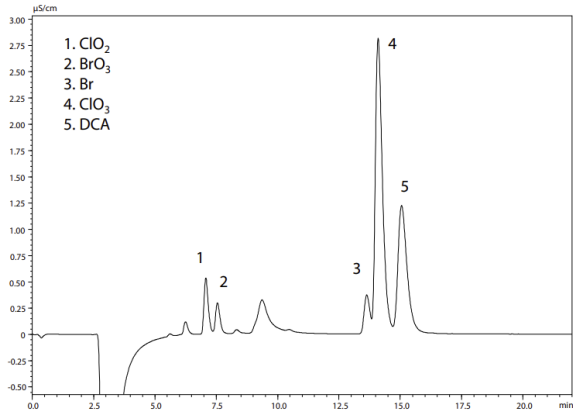


그림 3. 표준용액의 크로마토그램 (Part B)  
(1, 2, 3: 100 µg/L 4, 5: 1000 µg/L)

EPA Method 300.1에 기술된 절차에 따라 MDL 표준 용액을 조제하고 7회 연속 분석을 수행한 후, 표 2의 공식과 같이 (t) x (S) 으로 MDL을 계산하였다. 여기서 t는 99% 신뢰 수준에 대한 student's t value (7회 반복의 경우 t=3.14)이며, S는 7회 반복 분석의 표준 편차이다.

표 2. MDL 공식

$$MDL = (t) \times (s)$$

t = 99% 신뢰 수준에서 n-1 자유도에 대한 student's t value;  
t = 3.143 (n=7)  
s = 반복 분석의 표준 편차

표준 용액의 MDL 결과는 그림 4 (Part A)와 그림 5 (Part B)에 나타내었다. EPA Method 300.1에 설명된 검정곡선 범위, RRF, MDL 표준 농도 및 계산된 MDL은 표 3 (Part A) 및 표 4 (Part B)에 정리하였다.

RRF(Relative Response Factor)는 표준용액의 농도와 피크 면적의 관계를 나타내는 검정곡선의 기울기의 비율로 계산한다.

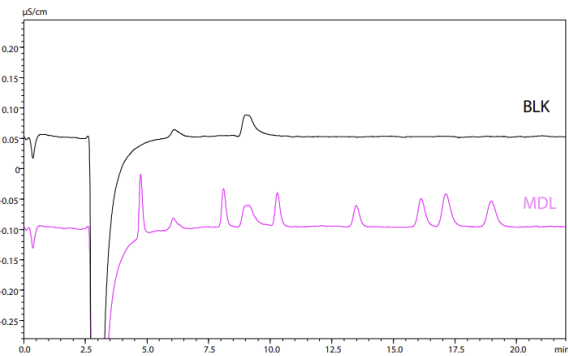


그림 4. MDL 표준용액 및 바탕시료 분석 결과 (Part A)

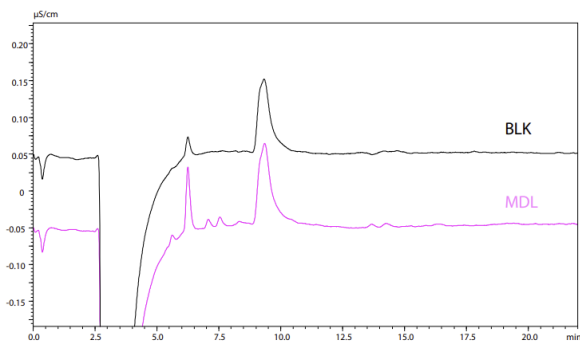


그림 5. MDL 표준용액 및 바탕시료 분석 결과 (Part B)

표 3. 검정곡선의 범위, RRF, MDL 표준용액 및 MDL (Part A)

음이온	머무를 시간 (분)	검정곡선		MDL 계산	
		검정곡선 범위 (mg/L)	RRF (%)	MDL 표준용액 (mg/L)	계산된 MDL (mg/L)
F	4.72	0.01 - 1	1.22	0.02	0.0008
Cl	8.11	0.2 - 20	6.10	0.02	0.0025
NO <sub>2</sub> -N	10.29	0.01 - 1	5.02	0.01	0.0012
Br	13.49	0.04 - 4	1.25	0.04	0.0009
DCA	14.97	---	---	---	---
NO <sub>3</sub> -N	16.11	0.01 - 1	2.73	0.01	0.0018
PO <sub>4</sub> -P	17.13	0.05 - 5	2.34	0.04	0.0048
SO <sub>4</sub>	18.98	0.1 - 10	2.04	0.04	0.0041

표 4. 검정곡선의 범위, RRF, MDL 표준용액 및 MDL (Part B)

음이온	머무를 시간 (분)	검정곡선		MDL 계산	
		검정곡선 범위 (µg/L)	RRF (%)	MDL 표준용액 (µg/L)	계산된 MDL (µg/L)
ClO <sub>2</sub>	7.07	2 - 200	2.18	2	0.530
BrO <sub>3</sub>	7.54	2 - 200	9.15	2	0.643
Br	13.67	2 - 200	8.03	2	0.980
ClO <sub>3</sub>	14.27	20 - 2000	7.61	2	1.33
DCA	15.05	---	---	---	---

### ■ 수돗물 시료 분석

EPA Method 300.1의 절차에 따라 수돗물을 분석하였다. 수돗물 시료 전처리는 Part A 및 Part B 모두, DCA 0.2 mL를 시료 100 mL에 첨가했다. Part B에는 EDA 0.05 mL를 추가로 보충하였다. 그림 6 (Part A) 및 그림 7 (Part B)에 크로마토그램을 각각 나타내었고, 수돗물 측정 결과는 표 5에 정리하였다.

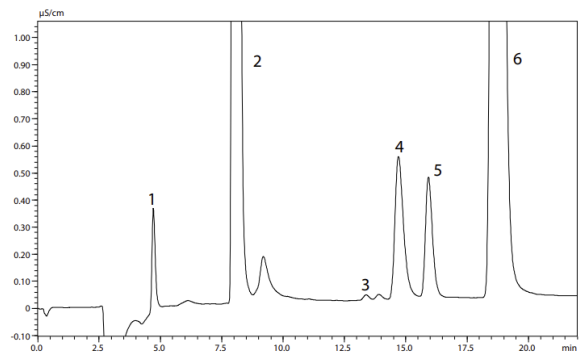


그림 6. 수돗물의 크로마토그램 (Part A)  
(Peak: 1. F, 2. Cl, 3. Br, 4. DCA, 5. NO<sub>3</sub>-N, 6. SO<sub>4</sub>)

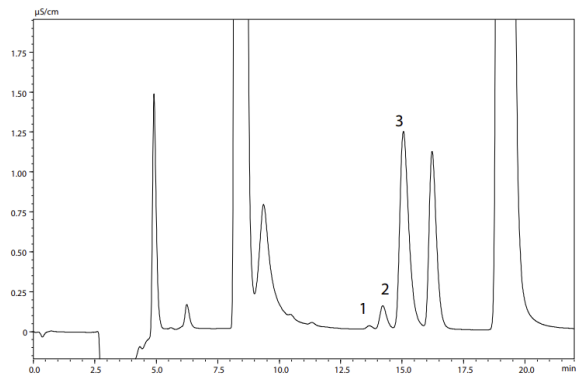


그림 7. 수돗물의 크로마토그램 (Part B)  
(Peak: 1. Br, 2. ClO<sub>3</sub>, 3. DCA)

표 5. 수돗물의 분석 결과와 회수율 결과

음이온 (Part A)	측정 농도 (mg/L)	반복 횟수	%RSD	회수율 시료 농도 (첨가한 농도) (mg/L)	반복 횟수	평균 농도 (mg/L)	평균 회수율 (%)	%RSD
F	0.0074	7	1.69	0.07	7	0.143	99.0	1.10
Cl	16.6	7	1.57	6.0	7	23.0	107.5	1.06
NO <sub>2</sub> -N	<MDL	7	---	0.03	7	0.033	109.6	1.28
Br	0.027	7	2.02	0.05	7	0.078	101.6	1.63
NO <sub>3</sub> -N	0.108	7	1.89	0.1	7	0.205	96.4	1.52
PO <sub>4</sub> -P	<MDL	7	---	0.15	7	0.150	99.7	2.56
SO <sub>4</sub>	11.6	7	1.28	4.0	7	15.3	91.2	0.90
DCA				1.0	7	1.06	106.1	1.58
음이온 (Part B)	측정 농도 (µg/L)	반복 횟수	%RSD	회수율 시료 농도 (첨가한 농도) (µg/L)	반복 횟수	평균 농도 (µg/L)	평균 회수율 (%)	%RSD
ClO <sub>2</sub>	<MDL	7	---	6	7	5.61	93.5	0.17
BrO <sub>3</sub>	<MDL	7	---	2	7	2.05	102.7	0.11
Br	26.1	7	1.53	6	7	31.6	92.2	0.23
ClO <sub>3</sub>	38.0	7	1.41	60	7	92.7	91.1	0.71
DCA				1000	7	999.6	99.7	1.44

■ 회수율 및 정확성

EPA Method 300.1의 성능과 정확성은 회수율 테스트를 통해 확인하였다. 회수율 테스트는 수돗물에 각 이온의 표준 용액을 첨가하여 평가하였다.

회수율은 EPA Method 300.1에 따라 표 6과 같은 공식으로 계산하였다. 표준 용액을 첨가한 시료 분석으로 얻은 회수율은 표 5에 요약되어 있다. 모든 성분에 대해 양호한 회수율이 얻어졌다.

표 6. 회수율 공식

$$R = \frac{C_F - C}{F} \times 100$$

R = 퍼센트 회수율  
 C<sub>F</sub> = 시료의 분석 농도  
 C = 시료의 바탕 농도  
 F = 시료에 첨가한 농도

■ 결론

이 뉴스레터에서는 서프레스 이온크로마토그래피 Shimadzu Prominence IC를 사용하여 EPA Method 300.1에 따라 무기 음이온 분석을 소개하였다.

MDL 및 방법 성능 기준은 방법의 요구 사항 내에서 양호하였다. 또한, 분석 시간이 단축되어 기존 방법에 비해 생산성을 높이고 용매 사용량을 줄일 수 있다.

<Reference>

1) EPA Method 300.1 Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography Revision 1.0

ICDS is a trademark of Shimadzu Corporation or its affiliated companies in Japan and/or other countries

01-00487-K



Shimadzu Corporation  
 www.shimadzu.com/an/  
 Shimadzu Scientific Korea  
 www.shimadzu.co.kr

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures. Not available in the USA, Canada, and China. This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.

The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. Company names, products/service names and logos used in this publication are trademarks and trade names of Shimadzu Corporation, its subsidiaries or its affiliates, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®". Third-party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®". Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.

The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.

Copyright © 2022 SHIMADZU group. All rights reserved.