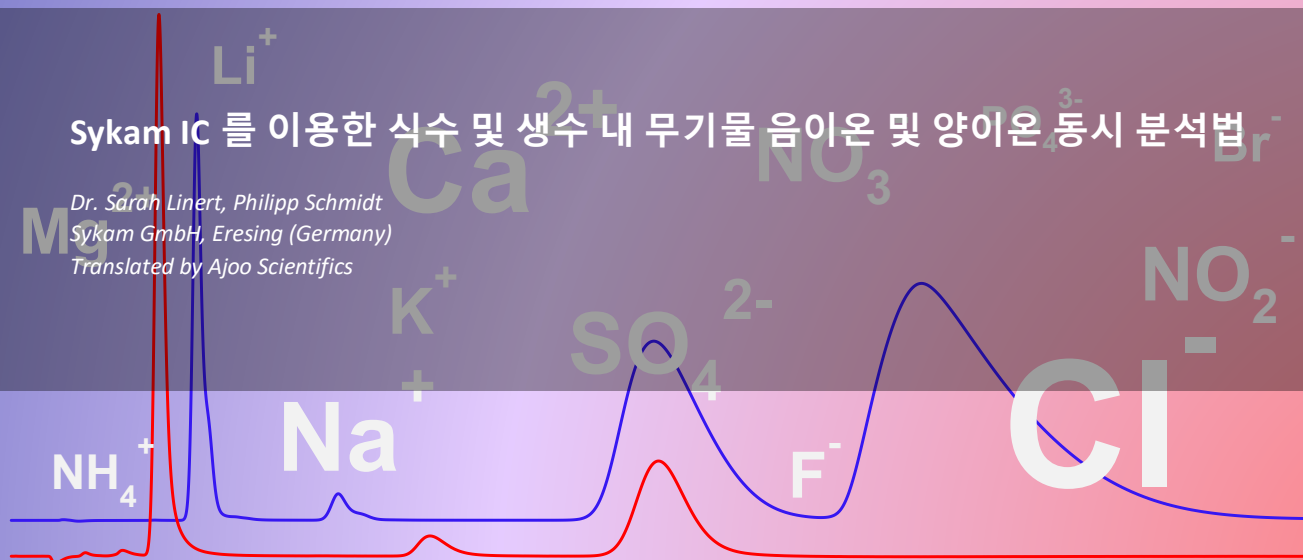


Sykam IC 를 이용한 식수 및 생수 내 무기물 음이온 및 양이온 동시 분석법

Dr. Sarah Linert, Philipp Schmidt
Sykam GmbH, Eresing (Germany)
Translated by Ajoo Scientifics



소개

꾸준한 인구의 증가와 산업 규모의 발전에 따라 인적 자원에 의한 오염은 환경에 지속적인 위험이 되고 있습니다. 이는 환경에도 치명적인 악영향을 주지만 인간의 생활에도 큰 영향을 줍니다. 따라서 환경을 보호하고 인간의 생활을 안전하게 지키기 위해서 많은 환경 규제와 모니터링 시스템은 전세계에 공통으로 적용되고 도입되었습니다. 환경과 인간 생활을 보호하기 위해 도입된 규제와 제한 중에서 특별히 중요한 몇 가지가 있는데, 대표적으로 1998 년 유럽 연합의 식수에 대한 규제인 Drinking Water Directive(DWD) 98/83/EC^[1] 와 미국이 제한한 the Safe Drinking Water Act (SDWA) 가 있습니다. 두 규제 모두 인간이 섭취하는 식수에 대한 품질과 안전을 다루고 있습니다. 식수에 대한 또다른 보호는 유럽 유럽 연합이 2000 년에 만든 Water Framework Directive (2000/60/EC)^[4] 이 있으며 이는 내부 표층수, 지하수, 기수 및 연산수 보호와 이를 통한 수중 생태계 강화에 목적을 둡니다. 미국에서는 Clean Water Act(CWA)가 있으며 이는 자연에 누출되는 오염을 줄이기 위해 신설되었습니다.^[5] 이러한 양은 EU DWD^[2]에서 제정한 Maximum Contaminant Levels (MCLs), 미국에서 제정한 U.S. National Primary and Secondary Drinking Water Standards (NPDWS/NSDWS).^[6] 에 의해 제한 됩니다. 미국과 유럽과 같이 다른 나라에서도 이와 비슷한 목적을 가진 여러가지 규제를 통해 자연을 보호하고 인간 생활 향상을 위해 노력합니다.

미국에서는 Fluoride, Nitrite 그리고 Nitrate 이온 함량이 National Primary Drinking Water Standards에 의해 제한되며 Chloride, Sulfate 이온의 경우 2 차 오염물로 분류돼 National Secondary Drinking Water Standards 에 의해 제한됩니다.^[6] 이와 비슷하게 유럽 연합에서는 이러한 무기물 음이온 함량은 Drinking Water Directive 을 통해 제한됩니다.^[2] 무기물 음이온과는 다르게 일반적인 양이온의 경우 미국에서는 일차 오염물로 지정되지 않았지만 유럽 연합의 경우 양이온 역시 규제하기 때문에 대부분의 물 공급자에 의해 모니터링 되며 보고됩니다. 또한 칼슘, 마그네슘은 물의 경도를 측정하기 위해 측정됩니다. 또한 양이온 중 가장 중요시 여기는 건 암모니아인데, 암모니아의 경우 물의 온도, pH 에 따라

그 형태가 변해 수중 생태계에 매우 안 좋은 물질로 변할 수 있기 때문에 특별히 관찰 대상이 됩니다.^[7]

생수의 모니터링 방법으로 가장 많이 쓰이는 것은 이온 크로마토그래피 분석(IC) 입니다. 이온 크로마토그래피를 통한 음이온 검출 방법은 수많은 국가와 ISO, ASTM, AWWA 그리고 U.S. EPA 등 국제 기구에 의해 검증되어 공식적인 분석 방법으로 채택되었습니다. IC 를 통한 식수 및 생수 내 음이온 분석은 전세계적으로 많이 지정됐는데, 대표적으로 EN ISO 10304-1^[8] (Technical Committee ISO/TC 147 “Water quality”), the EPA 300.1^[9] or the ASTM D4327.^[10] 가 있습니다. 또한 이온 크로마토그래피는 양이온 검출 분야에서도 다양하게 사용되는데, 대표적으로 알칼리 금속, 알칼리 지각 금속 그리고 암모니아를 동시에 검출할 수 있으며 대표적으로 ASTM D6919^[11] and EN ISO 14911.^[12] 등이 있습니다.

본 문서, Sykam 어플리케이션 노트 09(Sykam AN09)는 Sykam IC 와 Suppressed Conductivity Detection 을 이용해 식수 및 생수 내 무기물 음이온과 양이온의 동시 분석 방법에 대해 소개합니다.

본 문서에서 사용된 분석법(method)은 위에서 언급된 국제 혹은 국가 규제인 EPA 300.1, Revision 1.0^[9], EN ISO 10304-1:2009-07^[8] and ASTM D4327-17^[10]이 제시하는 조건을 만족하는 것이 검증됐으며 이에 따라 경제적인 통과 방법을 제시합니다.

모든 분석은 Sykam 이온 크로마토그래피 S153 Plus 가 사용됐으며 컬럼으로는 Sykam A07 (150 x 2.6 mm) 음이온 분리 컬럼과 Sykam C06 (100 x 4.6 mm) 양이온 분리 컬럼을 사용했으며 이를 통해 분석법과 분석 결과를 검증합니다.

장비

본 어플리케이션 노트는 Sykam IC 장비인 S153 Plus Dual 사용에 기반을 둔 문서입니다. 사용된 장비는 아래와 같습니다.

- S150+ Ion Chromatography Module including column oven, two-channel conductivity detectors and electrochemical anion and cation self-regenerating suppressor modules
- S1130 Quaternary Gradient Pump (PEEK) including 4-channel degasser
- S1130 Isocratic Pump (PEEK) including 1-channel degasser
- S5300 Automatic Sample Injector with S6165 injection valve (PEEK)
- S7150 Reagent Organizer with four eluent bottles (2 x 2000 mL, 2 x 1000 mL)
- Clarity advanced chromatography software for Windows (DataApex) or alternative data processing software.

S1130G Gradient 펌프 대신 S1130 Isocratic 을 사용하여도 무방합니다.

시약 및 표준품

분석에 사용되는 모든 이동상 제조에 필요한 시약과 표준품의 품질은 Analytical grade(ACS, p.a.) 혹은 그 이상이어야 합니다. 하기 제시된 시중에 유통되는 것들을 구매하시는 것을 추천드립니다. 혹은 하기 제품들 보다 더 나은 제품을 사용하시는 것도 무방합니다.

- Deionized water, Type I reagent grade, 0.1 μ S/cm conductivity (10 k Ω /cm resistivity) or better
- Sodium carbonate (Na_2CO_3 , anhydrous, for analysis, ACS, ISO, Reag. Ph Eur), Merck (1.06393)
- Sodium thiocyanate (NaSCN , ACS reagent, $\geq 98.0\%$), Sigma-Aldrich (251410)
- Methanesulfonic acid (CH_3SO_3 , $\geq 99.0\%$), Sigma-Aldrich (1003354630)
- Fluoride standard solution (traceable to SRM from NIST, NaF in H_2O , 1000 mg/L F, Certipur®), Merck (1.19814)
- Chloride standard solution (traceable to SRM from NIST, NaCl in H_2O , 1000 mg/L Cl, Certipur®), Merck (1.19897)
- Nitrite standard solution (traceable to SRM from NIST, NaNO_2 in H_2O , 1000 mg/L NO_2 , Certipur®), Merck (1.19899)
- Bromide standard solution (traceable to SRM from NIST, NaBr in H_2O , 1000 mg/L Br, Certipur®), Merck (1.19896)
- Nitrate standard solution (traceable to SRM from NIST, NaNO_3 in H_2O , 1000 mg/L NO_3 , Certipur®), Merck (1.19811)
- Phosphate standard solution (traceable to SRM from NIST, KH_2PO_4 in H_2O , 1000 mg/L PO_4 , Certipur®), Merck (1.19898)
- Sulfate standard solution (traceable to SRM from NIST, Na_2SO_4 in H_2O , 1000 mg/L SO_4 , Certipur®), Merck (1.19813)
- Lithium standard solution (traceable to SRM from NIST, LiNO_3 in 0.5 mol/L HNO_3 , 1000 mg/L Li, Certipur®), Merck (1.70223)
- Sodium standard solution (traceable to SRM from NIST, NaNO_3 in H_2O , 1000 mg/L Na, Certipur®), Merck (1.19507)
- Ammonium standard solution (traceable to SRM from NIST, NH_4Cl in H_2O , 1000 mg/L NH_4 , Certipur®), Merck (1.19812)
- Potassium standard solution (traceable to SRM from NIST, KNO_3 in 0.5 mol/L HNO_3 , 1000 mg/L K, Certipur®), Merck (1.70230)

- Magnesium standard solution (traceable to SRM from NIST, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ in 0.5 mol/L HNO_3 , 1000 mg/L Mg, Certipur®), Merck (1.19788)
- Calcium standard solution (traceable to SRM from NIST, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in 0.5 mol/L HNO_3 , 1000 mg/L Ca, Certipur®), Merck (1.19778)
- Sodium fluoride (NaF, for analysis EMSURE, Reag. Ph Eur), Merck (1.06449)
- Sodium chloride (NaCl, for analysis EMSURE, ACS, ISO, Reag. Ph Eur), Merck (1.06404)
- Sodium nitrite (NaNO_2 , for analysis EMSURE, ACS, Reag. Ph Eur), Merck (1.06549)
- Sodium bromide (NaBr, ACS reagent, $\geq 99.0\%$), Sigma-Aldrich (310506)
- Sodium nitrate (NaNO_3 , for analysis EMSURE, ACS, ISO, Reag. Ph Eur), Merck (1.06537)
- Potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4 , for analysis EMSURE, ISO), Merck (1.04873)
- Sodium sulfate (Na_2SO_4 , anhydrous, for analysis EMSURE, ACS, ISO, Reag. Ph Eur), Merck (1.06649)
- Lithium nitrate (LiNO_3 , anhydrous, extra pure, SLR), Fisher Chemical (10568620)
- Ammonium chloride (NH_4Cl , Suprapur®), Merck (1.01143)
- Potassium nitrate (KNO_3 , ACS reagent, $\geq 99.0\%$), Sigma-Aldrich (221295)
- Magnesium nitrate hexahydrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, ACS reagent, 99%), Sigma-Aldrich (237175)
- Calcium nitrate tetrahydrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, for analysis EMSURE, ACS, ISO, Reag. Ph Eur), Merck (1.02121)

분석 샘플

분석법 밸리데이션을 위해 아래 표와 같이 6 개의 시중 제품이 준비됐습니다(Table 1).

Table 1. List of analyzed samples.

No.	Name
1	Drinking Water (Milbertshofen, Munich)
2	Drinking Water (Hammlar)
3	Mineral Water 1
4	Mineral Water 2
5	River Water (Isar)
6	Stream Water (Egelseebach)

위 6 개의 샘플들은 모두 독일 남부 알프스 지역에서 수집됐으며 이들은 토양 지질이 다량의 석회를 함유하고 있습니다. 이중 두개의 식수 샘플은 뮌헨과 함라(Hammlar)라는 두 도시의 생수 공급 업체가 제공하는 수돗물이며 두개의 광천수 샘플은 천연 지하수원에서 물을 얻는 회사에서 상업적으로 판매 중입니다. 나머지 두 하천수 샘플(stream Water)의 경우

Asbach-Bäumenheim 근처 하천과 이사르 강(River Isar)에서 수집됐습니다. 모든 샘플은 1000 ml PE 병에 수집됐으며 섭씨 4 도씨에서 밀봉된 상태로 보관됐습니다.

크로마토그래피 조건

음이온 분석법 검증 조건

Columns:	Sykam A07 (150 x 2.6 mm), Analytical Column Sykam AGC-04 (20 x 2.6 mm), Guard Column
Eluent:	4.0 mM Na ₂ CO ₃ , 25 µM NaSCN
Flow Rate:	1.0 mL/min
Run Time:	25 min
Temperature:	35 °C
Injection Volume:	50 µL (full loop)
Detection:	Suppressed Conductivity, Electrochemical Self-Regenerating Anion Suppressor
Suppressor Current:	40 mA
Backpressure:	69 bar (1001 psi)
Base Conductivity:	19 µS/cm
Noise:	<3 nS/cm

양이온 분석법 검증 조건

Columns:	Sykam C06 (100 x 4.6 mm), Analytical Column Sykam CGC-06 (20 x 4.0 mm), Guard Column
Eluent:	5.0 mM Methanesulfonic acid
Flow Rate:	1.0 mL/min
Run Time:	25 min
Temperature:	35 °C
Injection Volume:	10 µL (full loop)
Detection:	Suppressed Conductivity, Electrochemical Self-Regenerating Cation Suppressor
Suppressor Current:	20 mA
Backpressure:	33 bar (479 psi)
Base Conductivity:	1.4 µS/cm
Noise:	<1 nS/cm

이곳에 언급된 모든 크로마토그래피 분석법 세팅은 사용된 Clarity 소프트웨어의 Method Setup 기능을 이용해 저장 및 수정할 수 있습니다. 재현성 있는 결과를 얻기 위해선 Full Loop injection 이 시행돼야 하며 음이온 양이온 동시 분석의 경우 각 채널의 샘플 루프가 병렬로 연결 돼있기 때문에 최소 300 ul 의 주입량이 필요합니다.

Preparation of Solutions and Reagents

표준원액(1000 mg/L)

음이온 7 종 표준원액(standard stock solution)은 각각 플루오르화, 염화, 아질산, 브로민, 질산, 인산, 황산 이온이며 양이온의 경우 리튬, 소듐(나트륨), 암모니아, 포타슘(칼륨), 칼슘, 마그네슘이 있으며 이들은 모두 시중의 신뢰 있는 기관 및 업체로부터 용액 형태의 표준용액을 구매하거나 염 형태의 제품을 구매해 직접 제조할 수 있습니다. 제조 후 모든 용액은 밀봉하여 4 도씨에서 보관해야 하며 4 도씨에서 최소 3 개월 이상 안정적입니다.

Table 2. Amounts of salts needed for preparation of 1000 mL of standard stock solutions (1000 mg/L).

Analyte	Compound	Amount (g)
Fluoride	Sodium fluoride (NaF)	2.210
Chloride	Sodium chloride (NaCl)	1.648
Nitrite	Sodium nitrite (NaNO ₂)	1.500
Bromide	Sodium bromide (NaBr)	1.288
Nitrate	Sodium nitrate (NaNO ₃)	1.371
Phosphate	Potassium dihydrogen phosphate (KH ₂ PO ₄)	1.433
Sulfate	Sodium sulfate (Na ₂ SO ₄)	1.479
Lithium	Lithium nitrate (LiNO ₃)	9.933
Sodium	Sodium nitrate (NaNO ₃)	3.697
Ammonium	Ammonium chloride (NH ₄ Cl)	2.965
Potassium	Potassium nitrate (KNO ₃)	2.586
Magnesium	Magnesium nitrate hexahydrate (Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O)	10.547
Calcium	Calcium nitrate tetrahydrate (Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O)	5.892

사용 표준 용액

1000 mg/L 이하의 모든 개별 혹은 혼합 표준 용액은 표준원액으로부터 제조돼야 하며 매일 새롭게 제조돼야 합니다. 일차 Method Detection Limit(MDL)을 검증하기 위해 준비해야 하는 200, 100, 50, 20 10, 5 µg/L 농도의 음이온 표준 용액은 10 mg/L 표준액으로 준비돼야 합니다. 양이온의 경우 각 50, 20 10, 5, 2, 1µg/L 농도의 표준 용액을 준비해야 하며 이들 역시 10 mg/L 의 단일 표준 용액으로부터 준비돼야 합니다.

ASTM D6919^[11] and EN ISO 14911,^[12]에서 언급된 것처럼, 낮은 pH 의 샘플은 분석을 방해할 수 있습니다. 예를 들어 높은 농도의 알칼리 지각 금속 Peak 의 splitting 을 유발할 수 있습니다. 대부분의 상업용 양이온 표준 용액 및 표준 원액은 0.5 mol/L 의 질산 용액을 매트릭스로 사용하며 이 용액의 pH 는 보통 1 정도로 매우 낮습니다. 따라서 본 문서와 분석에 사용된 모든 양이온 표준 용액 및 표준원액은 염형태의 물질을 초순수에 녹여 제조했습니다.

표 3(Table 3)은 MDLs 계산을 위해 준비된 표준 용액의 농도표입니다. 머무름 시간(Retention Time) 안정성과 피크 넓이 정밀성 확인을 위한 QCS(Quality Control Sample)의 농도도 기입돼 있습니다.

7 종 음이온의 각 직선 교정 곡선의 범위가 식수 및 생수 내의 예상되는 농도를 포함하기 위해서는 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 50 및 100 mg/L 농도의 표준 용액을 주입해야 합니다.

단 이때 Fluoride의 경우 뛰어난 감도 및 함량 범위 등의 이유로 0.02 – 20 mg/L 농도가 준비되었습니다.

이와 마찬가지로 6 종 양이온의 경우 동일한 농도 범위의 표준 용액을 준비했으며 예외로 리튬은 플루오르화 이온과 동일한 이유로 0.02 – 20 mg/L 농도를 준비했습니다.

준비된 모든 표준 용액은 1000 mg/L의 표준원액으로부터 희석하여 준비되었습니다.

Table 3. Concentrations of MDLs, QCS and 100% linearity standard.

Analyte	MDLs Calculation Standard Anions (µg/L)	QCS for Precision Anions (mg/L)	Maximum Standard Concentration Anions (mg/L)
Fluoride	75	2	20
Chloride	25	10	100
Nitrite	50	2	100
Bromide	100	2	100
Nitrate	75	20	100
Phosphate	350	2	100
Sulfate	200	30	100
Analyte	MDLs Calculation Standard Cations (µg/L)	QCS for Precision Cations (mg/L)	Maximum Standard Concentration Cations (mg/L)
Lithium	5	2	20
Sodium	5	15	100
Ammonium	10	5	100
Potassium	10	10	100
Magnesium	10	20	100
Calcium	10	40	100

크로마토그래피 시스템의 성능을 평가를 위해 준비한 ECS(External Control Samples)은 QCS와 동일한 농도로 준비되었습니다.

이동상

음이온 분석을 위한 이동상은 1.00 mol/L 농도의 이동상 농축액으로부터 제조합니다. 탄산 나트륨(sodium Carbonate)의 경우 500 ml 매스 플라스크에 400 ml 까지 채운 물에 53.0 g 을 용액이 투명해질 때까지 완전히 녹인 후 실내 온도와 평형을 이룰 때까지 방치한 뒤 500 ml 눈금에 맞춥니다. 티오시안 나트륨(Sodium Thiocyanate)의 경우 40 ml 초순수에 4.054 g 의 티오시안 나트륨을 완전히 녹인 후 50 ml 눈금에 맞춥니다.

본 문서에서 사용된 크로마토그래피 분리에 사용된 이동상은 다음과 같이 준비합니다.

음이온 (Sykam A07): 4.0 mM Na₂CO₃, 25 µM NaSCN – 8.0 mL 의 1.0 mol/L Na₂CO₃ 농축액과 50 µL 의 1.0 mol/L NaSCN 농축액을 2000 ml 매스 플라스크에 넣은 후 초순수로 2000 ml 눈금에 맞춥니다. 제조 후 용액을 완전히 섞어 투명한 액체 상태로 만든 뒤 0.45 µm PES 혹은 RC 재질의 멤브레인 필터로 여과합니다.

이후 이동상은 S7150 Reagent Organizer 등의 용액 보관고로 옮겨 준비합니다.

양이온 (Sykam C06): 5.0 mM methanesulfonic acid – 649.6 µL 의 메탄술폰산을 2000 mL 의 물에 녹입니다. 이후 완전히 섞은 뒤 0.45 µm PES 혹은 RC 재질의 멤브레인 필터로 여과합니다.

이후 이동상은 S7150 Reagent Organizer 등의 용액 보관고로 옮겨 준비합니다.

IC 시스템 준비

새로운 컬럼을 사용하는 경우 컬럼의 컨디셔닝이 권장됩니다. 컬럼의 컨디셔닝은 일반 유속의 30%로 시작해 30 분간 서서히 100%까지 유속을 올립니다. 예를 들어, Sykam A07 컬럼의 경우 0.3 ml/min 으로 시작해 10 분 뒤 0.6 ml/min 으로 다시 10 분 뒤 0.8 ml/min 으로 올린 뒤 마지막으로 10 분 뒤 유속을 1.0 ml/min 로 올려줍니다. 재현성 및 신뢰성 있는 결과를 얻기 위해서 시스템, 특히 서프레스를 사용하기 적합한 상태로 워밍업 해야합니다. 이를 위해선 정해진 유속을 설정한 뒤 컬럼 오븐과 서프레스를 작동시켜 충분히 기다립니다. 이후 베이스라인 노이즈가 각 채널 모두 5.0 nS/cm 이하여야 합니다. 이러한 워밍업 및 안정화는 시스템의 사용 빈도에 따라 다른데, 만약 시스템을 사용한 뒤 10 일이 지난 후 사용하는 것이라면 3 시간 정도의 안정화 시간이 권장됩니다. 만약 빠른 안정화가 필요하다면 서프레스의 전류값을 기본 값의 3 배로 설정한 뒤 2 시간을 안정화 합니다. 만약 시스템을 매일 사용한다면 시스템은 매우 빠른 속도로 안정화 됩니다.

샘플 준비

모든 샘플은 진공 조건 하에 10 분간 탈기 합니다. 연구실에서 각 샘플을 두가지로 나누는데, 초기 샘플과 실험실 복제 샘플로 나눕니다. 실험실 복제 샘플의 경우 실험실 내의 전처리 절차의 정밀도 제어를 위해 초기 샘플과 동일하게 전처리 합니다. 탈기가 끝난 샘플의 경우 0.45 µm PES or RC 재질의 시린지 필터로 여과합니다. 이때, 첫 1 ml 용액은 버린 후 이후 용액을 바이얼에 담습니다. 미생물 번식에 의한 샘플의 질산화 및 탈진소화를 방지하기 위해서 샘플은 수집 후 즉시 4 도씨에서 보관하며 채취 후 24 시간 이내에 분석돼야 합니다.

Results and Discussion

생수 및 식수 내 무기물 음이온 함량 분석을 위한 메소드 밸리데이션을 위해선 EPA method 300.1 (Revision 01),^[9] as well as ISO EN 10304-1:2009-07^[8] and ASTM D4327-17^[10]에서 제시하는 조건을 만족해야 합니다. 예를 들어 Quality Control Parameter 가 있습니다. 분석의 퍼포먼스 향상과 조건 최적화 및 비용 절약을 위해 컬럼과 그에 따른 분석 조건의 세부적인 변경이 있을 수 있습니다. 본 문서는 Sykam A07 과 Sykam SI53-AG+ Dual IC 를 이용한 분석법 밸리데이션을 위해 다음과 같은 항목들이 평가됩니다.

- Determination of Method Detection Limits MDL_5 and MDL_8 ^[13]
- Linearity (Linear Calibration Range, LCR)^[14]
- Precision, by repeated injection of a Quality Control Sample (QCS)
- Accuracy of calibration standards and instrument performance by injection of an External Control Sample (ECS),
- Laboratory performance, by injection of a Laboratory Reagent Blank (LRB) and Laboratory Fortified Blank (LFB),
- Analysis of duplicates
- Assessment of analyte recovery by injection of Laboratory Fortified Matrices (LFM) for each sample

추가로, 장비의 성능 평가를 위해 시작, 중간, 마지막에 교정 확인을 위한 표준품도 분석했습니다.

Sykam A07 컬럼은 Trimethylammonium functionalized PS-DVB 기반의 10 μ m 사이즈 레진을 사용한 고용량(High Capacity) 컬럼이며 Figure 1은 Sykam A07 컬럼을 이용한 low-mg/L 농도의 음이온 분리 크로마토그램입니다.

Column: Sykam A07 (150 x 2.6 mm) and Sykam AGC-04 (20 x 2.6 mm)
 Eluent: 4.0 mM Na_2CO_3 , 25 μ M NaSCN
 Flow Rate: 1.0 mL/min
 Inj. Vol.: 50 μ L
 Detection: Suppressed Conductivity, Electrochemical Self-Regenerating Anion Suppressor (40 mA)

Peaks:

1. Fluoride	4.0 mg/L
2. Chloride	20.0
3. Nitrite	20.0
4. Bromide	20.0
5. Nitrate	20.0
6. Phosphate	20.0
7. Sulfate	20.0

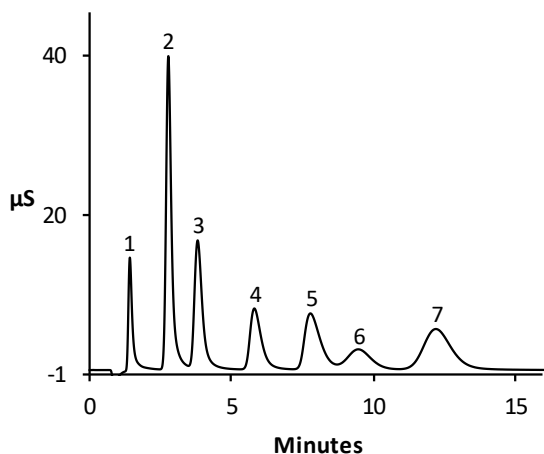


Figure 1. Separation of the 20% calibration standard for inorganic anions.

Table 4. Column performance parameters of Sykam A07 (20% calibration standard) and Sykam C06 (10% calibration standard) at the chromatographic conditions listed above.

Analyte	Retention time (min)	Resolution R	Peak Symmetry
Fluoride	1.43	—	2.07
Chloride	2.78	4.80	1.57
Nitrite	3.81	2.51	1.52
Bromide	5.82	3.33	1.60
Nitrate	7.79	2.30	1.64
Phosphate	9.48	1.32	1.20
Sulfate	12.21	1.64	1.25
Lithium	2.74	—	1.53
Sodium	3.53	2.68	1.62
Ammonium	4.32	2.05	1.43
Potassium	6.18	3.56	1.84
Magnesium	12.68	3.72	1.49
Calcium	18.88	1.91	1.81

마찬가지로, 식수 및 생수 내 양이온 분석을 위한 분석법 밸리데이션은 ASTM D6919^[11] and EN ISO 14911,^[12] 규제에서 제시하는 조건이 평가됐습니다. 모든 분석은 Sykam SI53-AG+ Dual IC 장비와 Sykam C06 컬럼으로 진행됐으며 음이온과 동일한 Quality Control parameter 가 메소드 밸리데이션을 위해 평가됐습니다.

Sykam C06 컬럼은 약한 양이온 교환 컬럼으로, 9 μ m DVB-DVB 레진에 weak carboxylic acid를 작용기로 사용합니다. Figure 2는 Sykam C06을 이용한 6종 양이온 분리 크로마토그램입니다.

Column: Sykam C06 (100 x 4.6 mm) and Sykam CGC-06 (20 x 4.0 mm)
 Eluent: 5.0 mM Methanesulfonic acid
 Flow Rate: 1.0 mL/min
 Inj. Vol.: 10 μ L
 Detection: Suppressed Conductivity, Electrochemical Self-Regenerating Cation Suppressor (20 mA)

Peaks:

1. Lithium	2.0 mg/L
2. Sodium	10.0
3. Ammonium	10.0
4. Potassium	10.0
5. Magnesium	10.0
6. Calcium	10.0

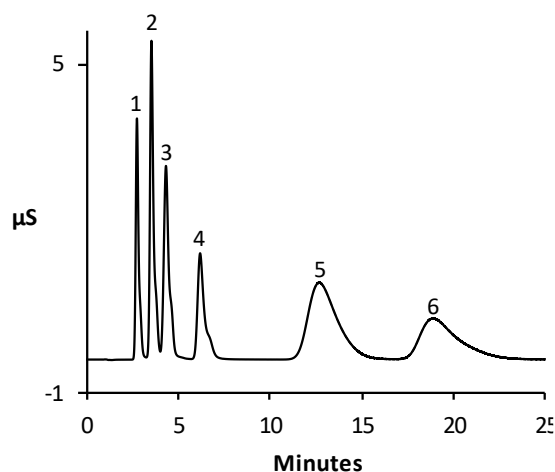


Figure 2. Separation of the 10% calibration standard for inorganic cations.

EN ISO 10304-1^[8] and EN ISO 14911.^[12]에 따라 음이온 및 양이온 모든 피크는 분리도(R)이 1.3 이상 이어야 하며 좋은 대칭성(symmetry)를 통해 적합한 적분이 가능해야 합니다.

방법 검출 한계 [Method Detection Limits MDL_s and MDL_b]

먼저, 샘플 주입을 통한 방법 검출 한계(MDL_s)가 평가되었습니다. 따라서 각 200, 100, 50, 20, 10 and 5 µg/L 농도의 6 종 음이온이 주입되었습니다. 동일한 방법으로 각 양이온은 50, 20, 10, 5, 2 and 1 µg/L 농도로 주입되었습니다. 각 이온에 대해 signal-to-noise 비율이 3 ~ 5 인 사이의 농도로 평가되었습니다. 이를 통해 얻어진 방법 검출 한계값에 5 를 곱해 MDL_s-Calculation standards (Table 3)의 최종 농도를 계산했습니다. 각 이온의 MDL_s 는 MDL_s-Calculation standards 를 7 회 반복 주입해 평가했으며 MDL_s = t x SD 로 계산됩니다. t 값은 99% 신뢰도의 Student's value 이며 n-1 에 대한 자유도의 표준 편차 값입니다. (t= 3.142613) SD 는 각 이온을 7 번 반복 주입했을 때 피크 넓이들의 표준 편차(Standard Deviation)입니다. 이를 통해 구한 방법 검출 한계는 테이블 5 와 6 에 각각 기록했습니다. MDL_s 와 다르게 MDL_b 의 경우, MDL_b 는 공시험체(blank) 주입을 통해 결정됩니다. 이는 실험실 용액 공시험액(LRB; Laboratory Reagent Blank)의 주입을 통해 평가되는데, LRB 를 주입했을 때 특정 이온이 검출되는 경우 해당 이온을 평가해야 합니다. 본 실험에서 7 회 반복 주입된 LRB 에서는 염소 이온이 평균 2.3 µg/L 검출됐으며 소듐의 경우 43.7 µg/L 이 평균적으로 검출되었습니다. 그 외의 이온들은 검출되지 않았습니다. 따라서, 염소 이온과 소듐의 경우 MDL_s 아닌 MDL_b 가 평가됐으며 MDL_b = X+ t x SD 이며 X 는 평균 LRB 값 입니다^[12] 해당방법으로 평가된 염소 이온 및 소듐의 MDL_b 는 각각 9.7 µg/L, 0.11 mg/L 입니다. 상당히 높은 소듐의 MDL_b 값은 병렬로 이어진 두 샘플 루프 라인에 미량의 음이온 이동상이 캐리오버 되면서 발생하는 것으로 설명됩니다. 만약 극미량의 소듐 분석이 필요하다면, 본 문서에서 사용된 S153 음이온 양이온

동시 분석기가 아닌 S152 Plus IC 양이온 단일 분석기 사용을 추천드립니다. The relatively high content of sodium in the LRB and

직선성 [Linearity (LCR)]

각 이온의 교정 곡선 범위를 평가하기 위해선 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 50 그리고 100% 농도의 혼합 표준 용액이 필요합니다. 음이온의 경우 플루오르화 이온은 20 mg/L 그 외 6 종 음이온은 100 mg/L 농도의 표준 용액이 사용되었습니다. 이와 비슷하게 양이온의 경우 리튬은 20 mg/L 농도, 그 외 5 종 양이온은 100 mg/L 표준 용액을 사용했습니다. 샘플과 fortified Sample 의 정량을 위해서, 각 이온의 교정 곡선은 직선 및 특정 농도로 제한했습니다. 따라서, 각 이온은 직선 범위 내에 들어오는 교정 레벨만 사용하여 교정 곡선을 작성하였습니다. Figure 3 는 각 이온의 교정 곡선과 플롯입니다. 직선 범위를 벗어 나는 교정점은 모두 제외됐으며 빨간색으로 표시했습니다. 예를 들어 플루오르화 이온과 리튬의 경우 0.02-20 mg/L 농도가 사용됐는데, 이는 이온의 높은 감도 문제도 있지만 일반적으로 이들은 식수 및 생수 내에 1.0 mg/L 이하의 미량의 농도만 들어있기 때문입니다. 브로민화 이온, 아질산 이온, 인산 그리고 황산 이온은 0.1-50 mg/L 농도 범위에서 직선성을 나타냈으며 나머지 이온들은 모두 0.1-100 mg/L 농도에서 직선성을 보였습니다. 주의할 점은, 암모니아의 경우 교정 곡선이 직선이 아닌 2 차 함수로 피팅 됐는데, EN ISO 14911^[12] and D6919^[11]를 따르면, 서프레스를 통한 분석 시 암모니아는 2 차 함수 피팅을 권장하고 있습니다. 단, 서프레스를 사용하지 않을 경우 여전히 직선 교정 곡선을 사용해야 합니다. 테이블 5, 6 은 교정 범위와 직선 및 2 차 함수의 상관 계수(r²)값입니다. 모든 직선형 교정의 상관계수는 0.999 이상이었고 이를 통해 매우 높은 정확성을 가짐을 알 수 있습니다. 암모니아의 경우 다른 직선형 교정보다 상대적으로 낮은 0.998 의 상관계수를 보이지만 여전히 ASTM D6919.^[11]를 참고했을 때, 높은 값을 알 수 있습니다.

Table 5. Linearity, MDL_s, retention time and peak area precision for the standard anions.

Analyte	Calibration range (mg/L)	Linearity (r ²)	Calculated MDL _s (µg/L)	Retention Time Precision (RSD, %)	Peak Area Precision (RSD, %)
Fluoride	0.02 – 20	1.0000	4.0	0.36	0.39
Chloride	0.1 – 100	0.9995	5.4*	0.21	0.23
Nitrite	0.1 – 100	1.0000	7.2	0.18	0.90
Bromide	0.1 – 50	0.9996	4.2	0.20	0.58
Nitrate	0.1 – 50	0.9996	15.4	0.15	1.71
Phosphate	0.1 – 50	0.9998	33.4	0.29	1.77
Sulfate	0.1 – 50	0.9997	44.4	0.04	0.47

* Value not valid, MDL_b is used instead

Table 6. Linearity, MDL_s, retention time and peak area precision for the standard cations.

Analyte	Calibration range (mg/L)	Linearity (r ²)	Calculated MDL _s (µg/L)	Retention Time Precision (RSD, %)	Peak Area Precision (RSD, %)
Lithium	0.02– 2	1.0000	5.4	0.21	0.53
Sodium	0.1 – 100	1.0000	3.4*	0.17	0.56
Ammonium	0.1 – 100	0.9981	6.1	0.13	0.45
Potassium	0.1 – 100	1.0000	10.0	0.10	0.50
Magnesium	0.1 – 100	1.0000	5.0	0.09	0.55
Calcium	0.1 – 100	0.9999	3.6	0.09	0.54

* Value not valid, MDL_b is used instead

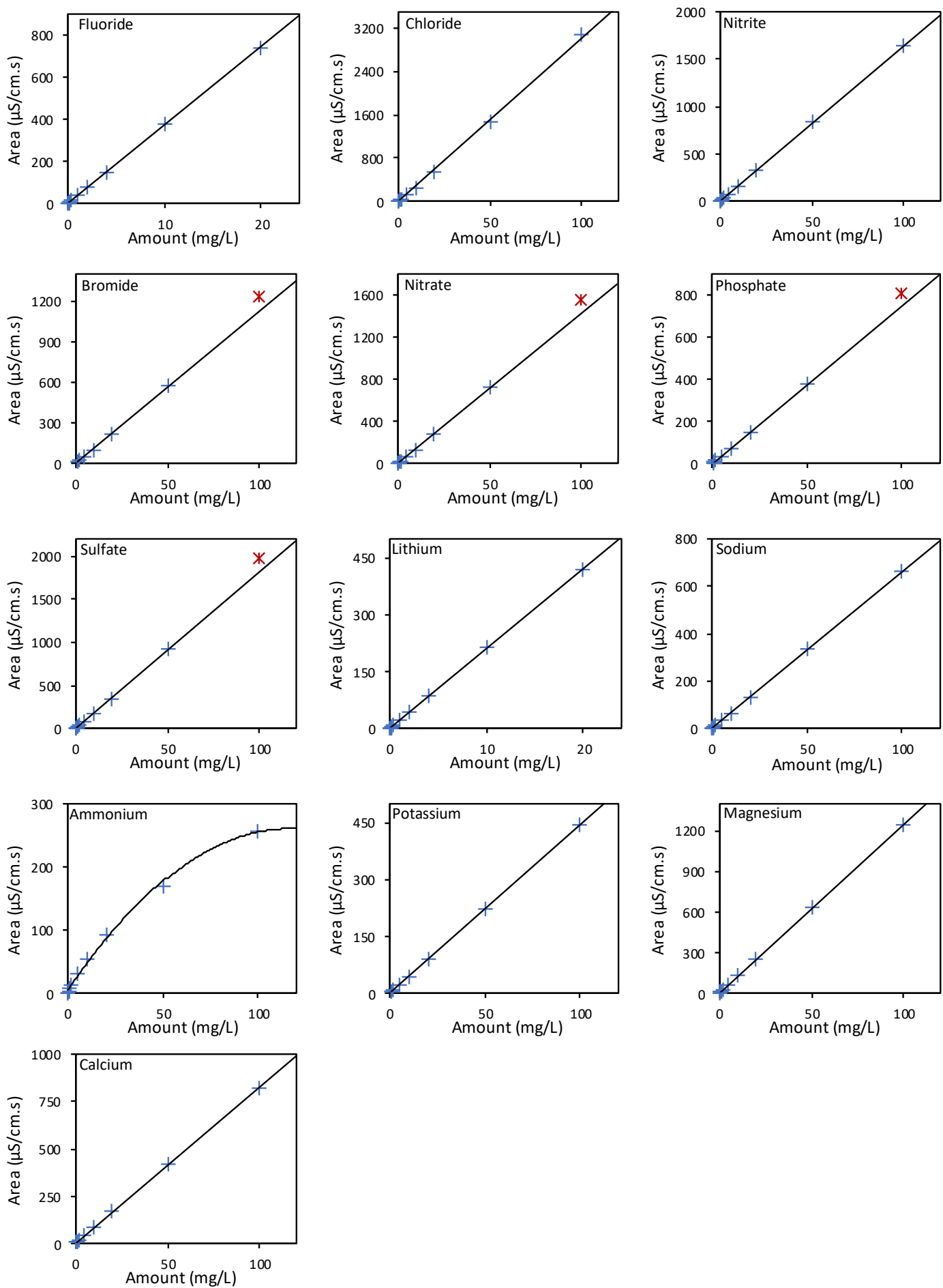


Figure 3. Calibration plots of the standard anions and cations indicating the LCR used for analysis of the samples.

정밀성 및 장비 성능 평가

[Precision (QCS) and Instrument Performance (ECS)]

머무름 시간(RT; Retention Time)과 피크 넓이 정밀성은 Quality Control Standard(QCS)의 7 회 반복 주입으로 결정됩니다. 이상적으로, QCS 내에 존재하는 단일 무기물 이온의 농도는 현장에서 검사하는 샘플 내 농도와 유사합니다. 이들의 농도는 테이블 3 에 기록돼 있습니다. 테이블 5 와 6 은 QCS 의 7 회 반복 주입 결과에서 각 피크의 머무름 시간과 넓이에 대한 상대표준편차(RSD; Relative Standard Deviation)가 기록돼 있습니다. 분석된 모든 이온 중 질산 이온과 인산 이온을 제외한 나머지 이온들의 경우 RSD 값이 1.0 % 이하였으며 질산 이온과 인산 이온의 경우 제한 범위 내인 2.0 % 이하였습니다. 이러한 높은 정밀성은 Sykam SI53-AG Dual+ IC system using the Sykam A07 and Sykam C06 columns 을 통해 얻었습니다. 샘플 분석 전에 어떠한 새 교정도 평가되지 않는다면, QCS 용액을 준비 및 분석하여 교정 표준액과 수용 가능한 장비의 성능을 평가할 수 있습니다. 이 경우, 새로운 교정이 진행됐으며 장비 성능 평가는 External Calibration Standard(ECS) 분석을 통해 평가됐습니다. ECS 는 1000 mg/L 농도의 단일 표준원액으로부터 준비되는데, 이때 사용된 표준원액은 이전에 사용된 표준원액이 아닌 또다른 표준원액을 사용해야 합니다. 하지만 QCS 는 ECS 와는 달리 기존에 사용했던 표준원액으로 준비해야 합니다. 용액이 장비 성능 평가를 위해 사용된다면, ECS 의 허용 범위는 QCS 값의 $\pm 15\%$ ^[9]입니다. 테이블 7 은 외부 표준 용액으로 준비한 ECS 용액과 QCS 간의 Relative Percent Difference (RPD) 값을 평가합니다. 표에서 볼 수 있듯 평가된 RPD 값은 모두 허용 범위인 $\pm 15\%$ 이내임을 알 수 있습니다.

Table 7. Relative Percent Differences (RPD) of QCS and ECS.

Analyte	RPD (%)
Fluoride	-1.4
Chloride	-3.5
Nitrite	-6.0
Bromide	-4.2
Nitrate	-6.4
Phosphate	-7.0
Sulfate	-2.8
Lithium	-0.5
Sodium	-1.8
Ammonium	-0.9
Potassium	-2.2
Magnesium	1.9
Calcium	-2.3

샘플 분석[Sample Analysis]

테이블 1 의 6 개의 샘플은 모두 여과 후 두 번 주입됐으며 각각 초기 샘플과 복제 샘플이 주입됐습니다. 샘플 내 음이온 및 양이온 농도는 모두 작성된 교정 곡선의 범위 내에 있기에 모든 샘플들은 회석 없이 분석이 진행됐습니다. 만약 샘플 내 특정 이온의 농도가 최소 보고 한계(MRL; Minimum Reporting Level)값보다 낮다면 이는 정확성을 보장할 수 없기 때문에 해당 값은 기록되지 않습니다. MRL 은 제일 낮은 농도로 정의되는데, 이는 해당 분석물(이온)이 정량될 수 있는 최소 농도값을

의미합니다. MRL 은 교정 농도의 최소 농도보다 같거나 높으며 MDL 값보다 높습니다.^[9] 테이블 8 은 MDLs 과 교정 범위를 기반으로 계산된 MRL 값이 기록돼 있습니다.

Table 8. Minimum Reporting Levels based on the LCR and MDL.

Analyte	MRL (mg/L)
Fluoride	0.02
Chloride	0.10
Nitrite	0.10
Bromide	0.10
Nitrate	0.10
Phosphate	0.10
Sulfate	0.10
Lithium	0.02
Sodium	0.20
Ammonium	0.10
Potassium	0.10
Magnesium	0.10
Calcium	0.10

음이온의 경우 6 가지 샘플 모두 아질산 이온과 인산 이온은 검출되지 않았으며 브로민화 이온의 경우 2, 4, 6 번 샘플에서 MRL 이하의 값이 검출됐습니다. 모든 샘플에서 낮은 농도의 플루오르화 이온이 검출됐으며 0.08-0.17 mg/L 범위로 검출됐습니다. 염화 이온의 경우 광범위한 농도로 검출됐는데, 0.82-25.0 mg/L 농도로 검출됐으며 이와 비슷하게 질산 이온의 경우 0.16-10.8 mg/L 농도로 검출됐습니다. 광천수 샘플 2 에서는 MRL 보다 낮은 농도의 질산 이온이 검출됐습니다. 황산 이온의 경우 8.3-35.8 mg/L 범위로 검출됐습니다.

양이온의 경우, 모든 샘플들은 MRL 이하의 리튬이 검출됐으며 이와 비슷하게 암모니아 역시 절반의 샘플에서 MRL 이하의 농도가 검출됐습니다. 포타슘의 경우 1.0-2.7 mg/L 농도의 저농도가 검출됐으며 마그네슘 및 칼슘은 각각 23.8-34.7 mg/L 및 43.6-89.3 mg/L로 매우 높은 농도로 검출됐습니다.

테이블 9 는 광천수 1, 2 에 대한 결과를 요약하는데, 각 값들은 샘플 공급자들이 직접 자사에서 분석해 제품 라벨에 표시한 값과의 비교입니다. 광천수 1 의 경우 공급자가 제시한 값과 비교적 잘 일치하는 값을 보이는데, 대부분의 음이온이 최대 2.4 %의 차이를 보였고 칼슘과 소듐의 경우 13% 정도의 차이를 보였습니다. 광천수 2 의 경우 대부분의 음이온 및 양이온의 차이가 -0.6-8.5% 범위를 보였지만 염화 이온의 경우 -22.4 %의 차이를 보였습니다. 라벨 표기를 따르면, 라벨 상 표시된 값은 2019 년에 측정된 값이며 이 때문에 이러한 값의 차이가 있음을 유추할 수 있습니다. 염화 이온을 제외한다면 대부분의 표기 값과 측정 값이 잘 일치함을 알 수 있습니다.

Column: Sykam A07 (150 x 2.6 mm) and Sykam AGC-04 (20 x 2.6 mm)
 Eluent: 4.0 mM Na₂CO₃, 25 µM NaSCN
 Flow Rate: 1.0 mL/min
 Inj. Vol.: 50 µL
 Detection: Suppressed Conductivity, Electrochemical Self-Regenerating Anion Suppressor (40 mA)

Peaks:		
1. Fluoride	0.08 mg/L	
2. Chloride	11.3	
3. Nitrate	10.8	
4. Sulfate	12.9	

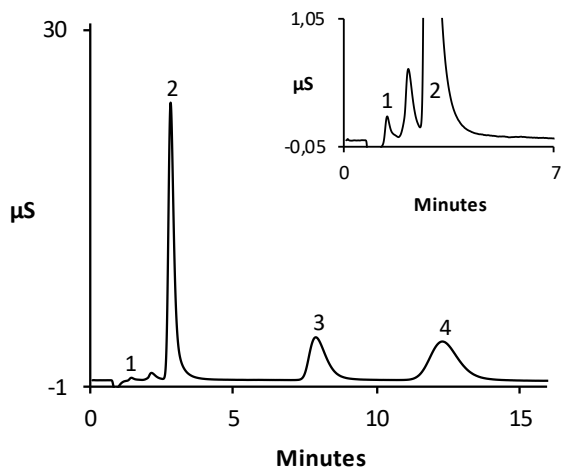


Figure 4. Determination of anions in drinking water (Milbertshofen, Munich).

Column: Sykam A07 (150 x 2.6 mm) and Sykam AGC-04 (20 x 2.6 mm)
 Eluent: 4.0 mM Na₂CO₃, 25 µM NaSCN
 Flow Rate: 1.0 mL/min
 Inj. Vol.: 50 µL
 Detection: Suppressed Conductivity, Electrochemical Self-Regenerating Anion Suppressor (40 mA)

Peaks:		
1. Fluoride	0.17 mg/L	
2. Chloride	16.3	
3. Bromide	0.03 (<MRL)	
4. Nitrate	0.09 (<MRL)	
5. Sulfate	28.8	

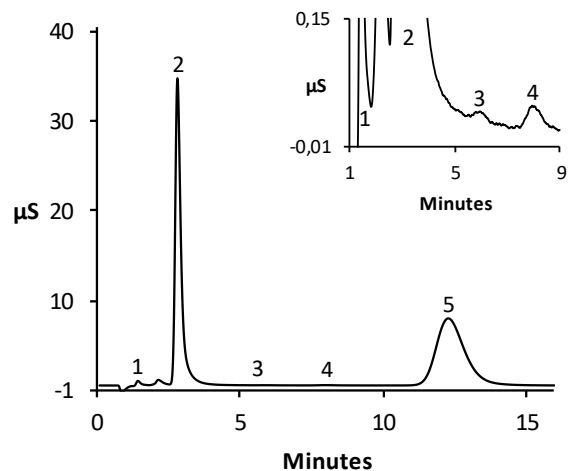


Figure 6. Determination of anions in mineral water 2.

Column: Sykam C06 (100 x 4.6 mm) and Sykam CGC-06 (20 x 4.0 mm)
 Eluent: 5.0 mM Methanesulfonic acid
 Flow Rate: 1.0 mL/min
 Inj. Vol.: 10 µL
 Detection: Suppressed Conductivity, Electrochemical Self-Regenerating Cation Suppressor (20 mA)

Peaks:		
1. Lithium	0.001 mg/L (<MRL)	
2. Sodium	6.1	
3. Ammonium	0.02 (<MRL)	
4. Potassium	1.4	
5. Magnesium	23.8	
6. Calcium	86.3	

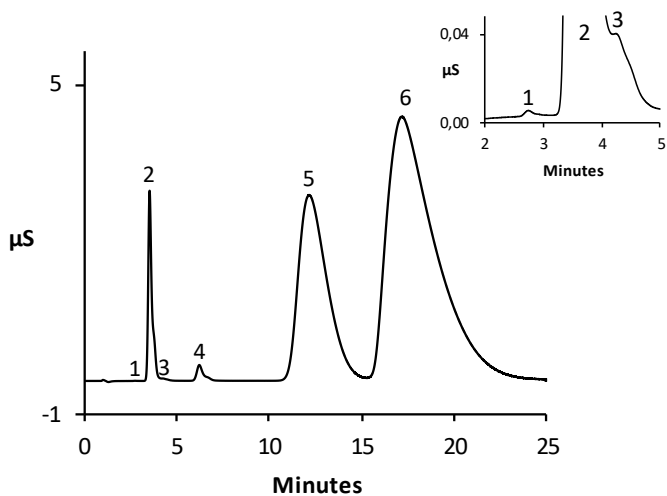


Figure 5. Determination of cations in drinking water (Milbertshofen, Munich).

Column: Sykam C06 (100 x 4.6 mm) and Sykam CGC-06 (20 x 4.0 mm)
 Eluent: 5.0 mM Methanesulfonic acid
 Flow Rate: 1.0 mL/min
 Inj. Vol.: 10 µL
 Detection: Suppressed Conductivity, Electrochemical Self-Regenerating Cation Suppressor (20 mA)

Peaks:		
1. Lithium	0.01 mg/L (<MRL)	
2. Sodium	14.0	
3. Potassium	1.2	
4. Magnesium	34.7	
5. Calcium	70.4	

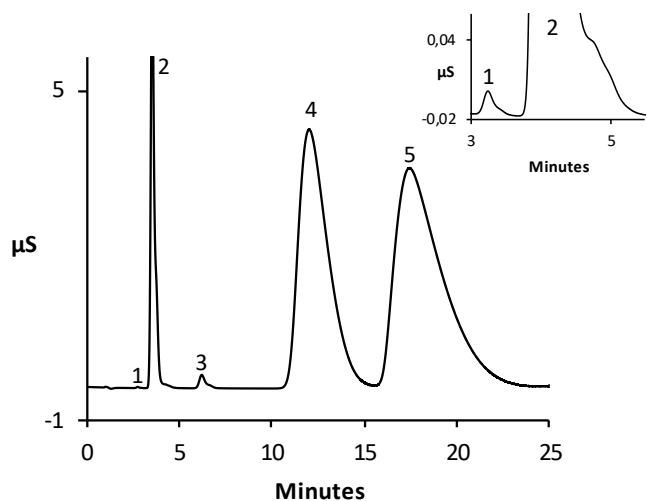


Figure 7. Determination of cations in mineral water 2.

Table 9. Analysis results during method validation (mg/L) and reported analysis results (mg/L) from suppliers of mineral waters.

Analyte	Mineral Water 1		Mineral Water 2	
	Method Validation	Supplier	Method Validation	Supplier
Fluoride	0.16	0.16	0.17	0.16
Chloride	0.82	<1.0	16.30	21
Nitrate	0.16	<0.3	<MRL	<0.3
Sulfate	8.30	8.1	28.84	28
Sodium	19.91	17.6	14.02	13.3
Potassium	1.25	1.2	1.15	1.1
Magnesium	24.05	21.2	34.72	32.0
Calcium	43.58	39.7	70.49	70.9

Table 10. Analysis results (mg/L) and RPD (%) of duplicate analyses of standard anions.

Analyte	Drinking Water Milbertshofen (Munich)	Drinking Water Hamlar	Mineral Water 1
Fluoride	0.08 (4.0)	0.11 (-0.9)	0.16 (-0.6)
Chloride	11.3 (0.0)	17.2 (0.2)	0.82 (2.7)
Nitrite	n.d.	n.d.	n.d.
Bromide	n.d.	<MRL	n.d.
Nitrate	10.8 (-0.2)	9.5 (0.2)	0.16 (11.2)
Phosphate	n.d.	n.d.	n.d.
Sulfate	12.9 (0.3)	31.4 (0.4)	8.3 (0.3)
Analyte	Mineral Water 2	River Water Isar	Stream Water Egelseebach
Fluoride	0.17 (0.6)	0.13 (-4.8)	0.11 (0.9)
Chloride	16.3 (-0.3)	7.9 (-0.9)	25.0 (2.6)
Nitrite	n.d.	n.d.	n.d.
Bromide	<MRL	n.d.	<MRL
Nitrate	<MRL	3.6 (-1.0)	5.7 (2.2)
Phosphate	n.d.	n.d.	n.d.
Sulfate	28.8 (-0.1)	26.8 (-1.2)	35.8 (2.9)

Table 11. Analysis results (mg/L) and RPD (%) of duplicate analyses of standard cations.

Analyte	Drinking Water Milbertshofen (Munich)	Drinking Water Hamlar	Mineral Water 1
Lithium	<MRL	<MRL	<MRL
Sodium	6.1 (0.1)	9.7 (0.1)	19.9 (-0.4)
Ammonium	<MRL	n.d.	n.d.
Potassium	1.3 (7.9)	2.0 (4.0)	1.2 (7.0)
Magnesium	23.8 (-0.2)	25.0 (0.3)	24.0 (-0.1)
Calcium	86.4 (-0.3)	88.4 (0.2)	43.6 (0.0)
Analyte	Mineral Water 2	River Water Isar	Stream Water Egelseebach
Lithium	<MRL	<MRL	<MRL
Sodium	14.0 (-0.1)	6.6 (0.2)	14.9 (-0.2)
Ammonium	n.d.	<MRL	<MRL
Potassium	1.2 (4.4)	1.0 (10.4)	2.7 (2.9)
Magnesium	34.7 (-0.1)	27.2 (0.4)	26.6 (-0.9)
Calcium	70.4 (-0.1)	65.6 (0.0)	89.3 (-1.0)

초반, 중반 그리고 마지막에 주입된 교정 확인 표준액은 샘플 주입 직전, 시퀀스 중반 그리고 시퀀스 마지막에 주입했습니다. 이 밸리데이션 동안 표준 용액 농도의 5% 용액이 사용되었습니다. EPA 300.1 에 따르면 이 표준액들의 오차 허용 범위는 $\pm 15\%$ 입니다. 밸리데이션 동안, 모든 교정 확인 표준 용액의 오차는 음이온 10.8%, 양이온 12.0% 이내였습니다. 대부분의 상황에서 음이온 양이온 모두 5% 이내의 오차를 보였습니다.

또한 실험의 재현성을 확보하기 위해 모든 샘플의 실험실 복제 샘플 역시 분석했으며 이 값들은 초기 샘플과 큰 차이가 없었고 이는 검증된 메소드의 완전성이 있음을 의미합니다. EPA 300.1 에 따르면 초기 샘플과 복제 샘플 사이의 RPD 값은 MRL 의 10 배 농도 범위는 20%, 10 배 농도-교정 최대 농도 범위는 10% 이내일 것을 제한합니다.^[9] 모든 복제 샘플의 결과값은 상기 제한 값 범위 내에 들어왔습니다. 동일한 밸리데이션 내의 두 샘플 사이의 우수한 일관성은 이 분석법이 식수 및 생수 내 무기물 음이온 및 양이온을 분석하는 분석 메소드로서 우수함을 뜻합니다. 테이블 10 및 11 은 초기 샘플과 복제 샘플의 평균값과 RPD 값이 기록했습니다.

평가를 위해, 각 이온의 피크 넓이는 직접적으로 비교 되었습니다

Fortified Water Samples 내 회수율

환경 분석을 위해 사용되는 분석 메소드의 성능은 Single-Operator 정밀성 혹은 다중실험실 정밀성 그리고 실험실 첨가 매트릭스(Laboratory Fortified Matrix)를 통해 평가 및 검정 됩니다. 표 13, 14 는 표준 무기물 이온이 첨가(spiked)된 식수 및 생수 분석을 통해 single-operator 데이터를 위한 회수율 평가 결과입니다. 샘플은 교정에 사용된 표준용액 제조에 사용된 표준원액을 통해 첨가됐으며 그 농도는 EPA 300.1 에서 지시한 농도와 비슷한 수준입니다. EPA 300.1 에서는 첨가되지 않은 샘플에 존재하는 각 이온의 농도와 동일한 농도가 첨가돼야 한다고 지정합니다. 추가로 첨가될 이온의 농도는 샘플 내 농도의 5 배를 넘지 않아야 하며, 샘플 내 이온의 농도보다 낮아서도 안 됩니다. 이는 첨가된 샘플 내 분석물 함량이 최대 교정 농도의 50%를 넘지 않는 것을 의미합니다. 만약 MRL 미만의 농도가 검출됐다면, 최소 MRL 농도의 5 배가 첨가돼야 합니다. 추가로, 실험실 공시험액(Laboratory Blank)에는 검정 기간 동안 각 샘플에서 검출된 각 이온의 최대 농도만큼 첨가하는데, 이 첨가된 용액을 실험실 첨가 공시험액(Laboratory Fortified Blank, LFB)라고 합니다. 테이블 12 는 각 검정의 LFB 용액의 회수율을 나타냅니다.

Table 12. Recovery Data of the Laboratory Fortified Blank (LFB).

Analyte	Amount added (mg/L)	Recovery (%)
Fluoride	0.5	98.0
Chloride	30	84.1
Nitrite	2	114.2
Bromide	2	98.6
Nitrate	15	92.3
Phosphate	5	99.3
Sulfate	40	93.8
Lithium	0.1	97.0
Sodium	20	103.9
Ammonium	0.5	105.6
Potassium	3	101.9
Magnesium	35	101.4
Calcium	45	101.3

Table 13. Recovery Data from fortified Drinking and Natural Water Samples for standard anions.

Analyte	Drinking Water Milbertshofen (Munich)		Drinking Water Hamlar		Mineral Water 1	
	Amount added (mg/L)	Recovery (%)	Amount added (mg/L)	Recovery (%)	Amount added (mg/L)	Recovery (%)
Fluoride	0.5	79.7	0.5	78.2	0.5	79.4
Chloride	15	97.7	20	99.7	1	75.2
Nitrite	2	120.9	2	124.5	2	87.5
Bromide	2	88.0	2	87.0	2	89.3
Nitrate	15	102.3	10	96.6	2	94.5
Phosphate	5	96.0	5	93.3	5	87.4
Sulfate	25	102.8	35	110.2*	10	96.8
Analyte	Mineral Water 2		River Water Isar		Stream Water Egelseebach	
	Amount added (mg/L)	Recovery (%)	Amount added (mg/L)	Recovery (%)	Amount added (mg/L)	Recovery (%)
Fluoride	0.5	78.9	0.5	79.1	0.5	78.0
Chloride	20	98.7	10	91.5	30	99.8
Nitrite	2	124.4	2	117.4	2	124.6
Bromide	2	87.2	2	87.1	2	85.6
Nitrate	2	90.8	4	87.7	6	94.8
Phosphate	5	84.7	5	89.3	5	91.3
Sulfate	30	108.7*	30	108.9*	40	112.0*

* Concentration of fortified sample is above the highest calibration level

Table 14. Recovery Data from fortified Drinking and Natural Water Samples for standard cations.

Analyte	Drinking Water Milbertshofen (Munich)		Drinking Water Hammlar		Mineral Water 1	
	Amount added (mg/L)	Recovery (%)	Amount added (mg/L)	Recovery (%)	Amount added (mg/L)	Recovery (%)
Lithium	0.1	96.0	0.1	95.0	0.1	93.2
Sodium	6	105.6	10	98.7	20	100.0
Ammonium	0.5	110.8	0.5	98.4	0.5	96.8
Potassium	2	107.1	2	94.7	2	106.7
Magnesium	25	104.1	25	97.2	25	97.3
Calcium	–	–	–	–	45	98.6
Analyte	Mineral Water 2		River Water Isar		Stream Water Egelseebach	
	Amount added (mg/L)	Recovery (%)	Amount added (mg/L)	Recovery (%)	Amount added (mg/L)	Recovery (%)
Lithium	0.1	95.5	0.1	94.0	0.1	95.1
Sodium	15	102.6	7	99.9	15	102.1
Ammonium	0.5	94.9	0.5	99.4	0.5	98.0
Potassium	2	111.2	2	100.5	3	109.1
Magnesium	35	100.7	20	99.0	30	101.2
Calcium	–	–	–	–	–	–

만약 첨가된 LFB의 농도 수준이 MRL의 10 배 이상이라면, EPA 300.1에서 제시하는 LFM, LFB의 회수율 허용 범위는 각 $\pm 25\%$, $\pm 15\%$ 입니다.^[9] 만약 MRL의 10 배 이하라면, 회수율 허용 범위는 $\pm 15\%$ 입니다. 첨가된 양이온의 LFB는 97.0 ~ 105.6 %의 우수한 회수율을 보였으며 음이온의 경우 92.3 ~ 99.3 %의 회수율을 보였습니다. 염화 이온 및 아질산 이온의 경우, 각 114.2%, 84.1%로 상대적으로 큰 오차가 있는데, 염화 이온의 회수율의 경우 허용 범위에서 0.9%를 초과했습니다. 이러한 이유는 아질산 이온과 염화 이온 두 물질이 매우 근접해서 용리되기 때문입니다. 주입된 샘플 내 높은 염화 이온과 동시에 낮은 아질산 이온의 농도가 동시에 존재하는 경우 두 피크가 병합돼 아질산의 과대평가 (overestimation)와 염소이온의 과소평가(underestimation)가 발생하여 영향을 줄 수 있습니다. 염화 이온의 경우 허용 범위에서 0.9%만 벗어났으며 이러한 문제는 추가적인 UV 검출기를 사용하여 아질산 검출을 하면 해결될 수 있습니다. 만약 UV 검출기를 사용할 수 없다면 컬럼을 변경하면 되는데, A07 보다 나은 분리능을 보이는 Sykam A02 혹은 A05 컬럼이 추천됩니다. 양이온의 LFM 회수율은 93.2 ~ 111.2 %로 매우 좋은 값이 나왔습니다. 음이온의 경우 허용 범위인 $\pm 25\%$ 내에 들어왔습니다. 역시, 아질산 이온의 과대평가와 염화 이온의 과소평가가 관측됐습니다. 황산 이온의 경우 첨가된 6 개 중 4 개의 샘플이 교정 범위를 벗어나는 농도를 보였습니다. 따라서 이 값들은 평가되지 않았습니다. 또한 첨가된 샘플에서도 특정 이온의 농도가 MRL 이하인 경우 역시 평가되지 않았습니다. 이는 분석법의 정확성을 올리기 위함입니다.

Column: Sykam A07 (150 x 2.6 mm) and Sykam AGC-04 (20 x 2.6 mm)
 Eluent: 4.0 mM Na₂CO₃, 25 μ M NaSCN
 Flow Rate: 1.0 mL/min
 Inj. Vol.: 50 μ L
 Detection: Suppressed Conductivity, Electrochemical Self-Regenerating Anion Suppressor (40 mA)

Peaks:

1. Fluoride	0.13	0.52 mg/L
2. Chloride	8.0	16.7
3. Nitrite	3.6	2.3
4. Bromide	-	1.7
5. Nitrate	3.6	6.9
6. Phosphate	-	4.5
7. Sulfate	27.0	(58.1)

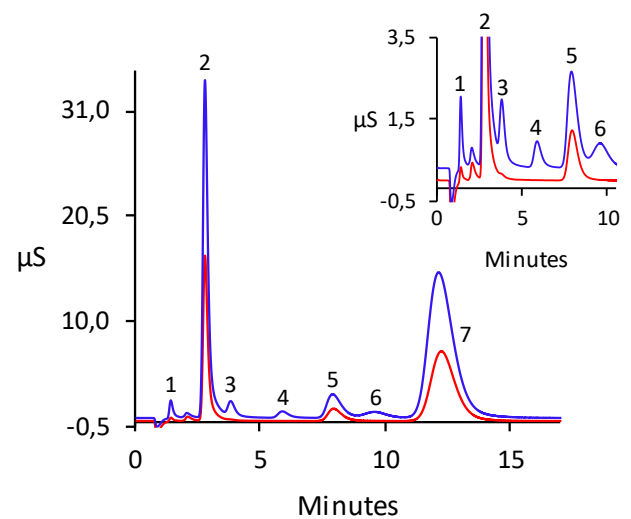


Figure 8. Determination of anions in spiked (blue) and unspiked (red) river water samples (Isar).

Column: Sykam C06 (100 x 4.6 mm) and Sykam CGC-06 (20 x 4.0 mm)
 Eluent: 5.0 mM Methaensulfonic acid
 Flow Rate: 1.0 mL/min
 Inj. Vol.: 10 µL
 Detection: Suppressed Conductivity, Electrochemical Self-Regenerating Cation Suppressor (20 mA)

Peaks:			
1. Lithium	0.001 (<MRL)	0.10 mg/L	
2. Sodium	6.7	13.4	
3. Ammonium	0.001 (<MRL)	0.50	
4. Potassium	1.0	3.0	
5. Magnesium	17.1	36.4	
6. Calcium	65.6	62.9	

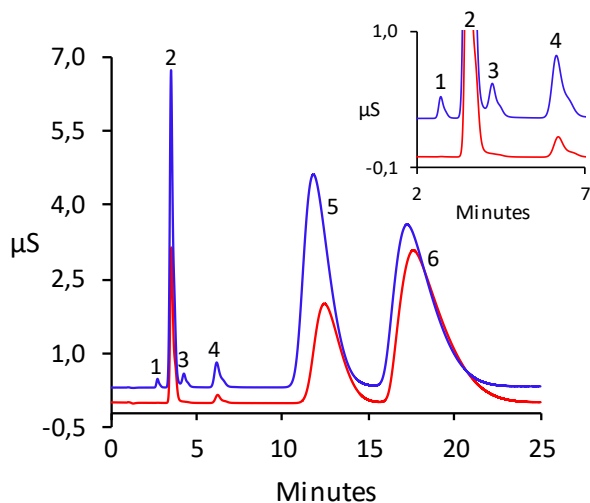


Figure 9. Determination of cations in spiked (blue) and unspiked (red) river water samples (Isar).

요약

Sykam A07 and C06 컬럼은 U.S. EPA Method 300.1, ASTM D4327 and EN ISO 10304-1 에서 제시한 무기물 음이온 분석법 및 ASTM D6919 and EN ISO 14911 에서 제시한 양이온 분석법을 수행할 수 있는 적합한 성능을 보여줍니다. 이는 본 문서에서 시행된 메소드 밸리데이션(Method Validation)과 그 밸리데이션을 위한 검출 한계, 분리능, 직선성 및 정밀성을 평가했습니다. 첨가된 공시험액에서 적합한 회수율을 얻었으며 특히 양이온 분석에 있어 매우 뛰어난 회수율을 얻었습니다. A07 및 C06 두 컬럼은 매우 높은 용량(Capacity)를 가지고 있어 100 배에 가까운 교정 범위를 보여 염소의 경우 100 mg/L 농도까지 교정이 가능해 샘플의 희석 없이 주입이 가능합니다. 또한 두 컬럼은 표준 무기물 음이온과 양이온에 있어 뛰어난 분리도를 보이며 이를 통해 복잡한 매트릭스와 농도차가 큰 두 물질이 있는 샘플 분석에 유용합니다. 다만, A07 의 경우 미량의 아질산 이온과 과량의 염소 이온이 동시에 존재하는 경우, UV 검출기 혹은 분리도가 더 뛰어난 Sykam A02 혹은 A05 컬럼 사용을 추천드립니다.

참조

- [1] *Official Journal of the European Communities*: Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
- [2] *Official Journal of the European Union*: Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16th December 2020 on the quality of water intended for human consumption (recast).
- [3] Safe Drinking Water Act (Title XIV of the Public Health Service Act, Chapter 373 of the 78th Congress).
- [4] *Official Journal of the European Communities*: Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.
- [5] U.S. Clean Water Act (33 U.S.C. §1251 et seq. (1972))
- [6] www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations (accessed January 18, 2023).
- [7] R.V. Thurston, R.C. Russo, *Environ. Sci. Technol.* **1981**, 15 (7), 837–840.
- [8] EN ISO 10304-1:2009: Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate.
- [9] Method 300.1 – Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography, Revision 1.0, National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OHIO 45268.
- [10] ASTM International: Designation D4327-17, Standard Test Method for Anions in Water by Suppressed Ion Chromatography.
- [11] ASTM International: Designation D6919-17, Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion Chromatography.
- [12] EN ISO 14911:1999: Determination of dissolved Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ using ion chromatography – Method for water and waste water
- [13] 40 CFR Appendix -B-to-Part-136 – Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit – Revision 2.
- [14] DIN 38402-51 – German standard methods for the examination of water, waste water and sludge – General information (group A) – Part 51: Calibration of analytical methods – Linear calibration (A 51).

www.sykam.com

Version 2.0

©2024 Sykam GmbH. All rights reserved. This information is presented as an example of the capabilities of the products of Sykam GmbH. It is not intended to encourage use of these products in any manners that might infringe the intellectual property rights of others. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local distributor for details.

