



Introduction to Sykam IC Suppressor

Sykam IC 서프레서 소개서



1. 서문

이온크로마토그래피, Ion Chromatography란 시료 내 존재하는 이온을 분석하는 장비입니다. 이온 교환 크로마토그래피, Ion-Exchange Chromatography 라고도 불리며 1940 년대에 소개되어 지금까지 널리 활용되고 있는 장비입니다.

액체 크로마토 그래피(LC)에 기반을 두고 있으며 현재도 HPLC와 IC는 서로 여러 가지를 공유하고 있습니다.

출시 초부터 많은 관심과 활용되어온 HPLC와는 다르게, 이온 크로마토그래피는 충분한 활용이 되지 못합니다.

이온크로마토그래피가 활용되지 못한 가장 큰 이유 중 하나는 시료 내 이온을 분리하기 위한 용리 이온의 자체적인 **높은 베이스라인 전도도**에 의해 상대적으로 감도가 떨어졌으며 이에 따라 활용가능한 범위가 매우 한정됐습니다.

하지만 1970년대 **서프레서와 서프레션 기술의 등장**으로 이온 크로마토그래피는 전성기를 맞이하며 오늘날과 같이 폭발적인 성장과 사랑을 받아오는 대표적인 액체 크로마토그래피 분석 장비가 되었습니다.

HPLC와 많은 부분을 공유하지만 반대로 HPLC와 가장 대비되는 기술인 서프레서와 이온 서프레션 기술은 지금의 이온크로마토그래피를 가능케 했고 앞으로도 핵심적인 기술로 작용할 것입니다.

Sykam GmbH에서 2022년 새롭게 출시한 **Sykam IC S 150 Plus**는 여러분에게 보다 강력하고 범용적인 서프레서를 제공합니다.

이제부터 여러분에게 **Sykam GmbH**이 제공하는 서프레서가 어떻게 작동하며 어떤 종류가 있으며 종류별로 어떤 장단점이 있는지 소개하겠습니다.

✓ Key Point

1. 이온 크로마토그래피
2. 서프레서와 이온 서프레션

2. 원리

서프레스의 원리에 앞서 먼저 간단하게 이온 크로마토그래피의 원리를 알아보겠습니다.

이온 크로마토그래피에서는 양전하 혹은 음전하로 하전된 표면을 가지는 고정상을 이용합니다.

대표적으로 Polyvinyl alcohol에 trimethyl- ammonium을 작용기로 결합시켜 표면 전하를 양전하로 만들거나

ethylvinylbenzene divinylbenzene(EVB/DVB)에 SO₃H를 작용기로 결합시켜 표면을 음전하로 만들 수 있습니다.

이렇게 특정한 전하로 하전된 고정상을 만든다면 이온 교환 원리를 통해 시료 내 특정 전하를 가지는 이온들은 고정상과 상호작용을 하게 됩니다.

이러한 상호작용은 이온 별로 다른 특성을 가지게 되며 이를 통해 분리 할 수 있게 됩니다.

분리된 이온은 전도도 검출(Conductivity Detection)을 통해 검출됩니다.

HPLC에서 흔히 사용되는 역상 컬럼의 경우 친수성 및 소수성 이동상을 이용해 고정상과 이동상 간의 상호 작용 정도를 조절해 분리한다면

이온크로마토그래피에선 고정상과 상호작용할 수 있는 이온을 용리제로 선택하게 되며 이를 용리 이온이라고 합니다.

하지만 서문에서 언급했듯이 이온 분리를 위해 사용되는 용리 이온에 의해 형성되는 높은 베이스라인 전도도(Baseline Conductivity, uS/cm)와 이에따른 높은 노이즈가 존재합니다.

이러한 상황 하에서 양이온 분석의 경우 큰 문제가 되지 않았습니다.

대부분의 용리 이온은 수소 이온(H⁺)가 이용 됐으며 주로 분석되는 양이온 금속 이온인 Na⁺, Li⁺, Mg²⁺, K⁺에 비해 5배에 달하는 높은 몰 전도도를 통해 상당히 우수한 감도를 통해 분석이 가능했습니다.

하지만 양이온과는 반대로 음이온의 경우 큰 문제가 존재했습니다.

음이온 분석의 경우 사용되는 용리 이온이 주로 분석되는 F⁻, Cl⁻, Br⁻ 등의 무기물 음이온과 비슷한 몰 전도도를 가지기에 높은 감도를 가지기 어려웠습니다.

이에 따라 음이온 분석에서 발생하는 높은 베이스라인 전도도와 노이즈를 해결할 수 없었기에 양이온 분석에 비해 활용도가 크게 떨어지게 됩니다.

✓ Key Point

1. 이온 교환을 통한 분리

2. 용리 이온에 의한 베이스라인 전도도

2. 원리

서프레스와 이온 서프레이션 기술(Suppressor, Ion Suppression Technic)은 음이온 분석이 가지고 있는 문제를 해결할 수 있는 강력한 기술로 등장합니다.

이온 서프레이션, Ion Suppression이란 단어를 한글로 직역하면 **이온 억제**입니다. 단어에서 느낄 수 있듯이 이동상 내 존재하는 용리 이온을 선택적으로 억제(제거)하는 기술을 의미합니다.

컬럼 내에서 분리가 끝났다면 용리 이온은 제 역할을 다 했으며 베이스라인 전도도와 노이즈를 유발하는 불순물로 작용하게 됩니다.

기존 음이온 분리에 사용되던 약산 물질인 Phtalate, Benzoate 등의 물질은 더 이상 사용하지 않고 탄산염(Carbonate, CO_3^{2-})와 수산화이온(OH^-)을 사용합니다.

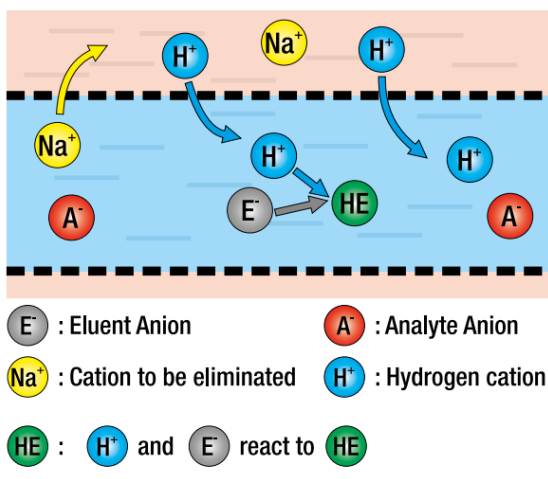
만약 용리 이온으로써 탄산염과 수산화 이온을 사용한다면 이들을 이동상 내에서 제거하는 방법은 Phtalate와 Benzoate에 비해 훨씬 더 쉽습니다.

바로 수소이온(H^+)을 공급하는 것인데요, 탄산염과 수산화 이온은 각각 수소이온과 만나면 중탄산 및 탄산(HCO_3^- , H_2CO_3)과 물(H_2O)을 형성합니다. 이들은 해리도가 낮은 물질들로 더 이상 물에 이온 형태로 해리되지 않습니다. 따라서 우리는 이동상 내의 용리 이온을 제거하는 효과를 얻게 됩니다.

우측 그림은 음이온 서프레스의 작동 원리를 나타냅니다.

양이온만 선택적으로 출입이 가능한 막(이온교환 막)을 통해 이동상 내 존재하는 양이온은 확산에 의해 밖으로 빠져나가며 반대로 이동상 밖에 존재하는 수소이온이 이동상 내로 투입돼 용리 이온(E^-)과 만나 염을 형성하게 됩니다.

이것이 이온 서프레이션의 핵심 기술이며 서프레이저 큰 종류는 일반적으로 수소이온을 어떻게 공급하는지로 분류됩니다.



✓ Key Point

1. 이온 교환막
2. 수소 이온 투입을 통한 염 형성

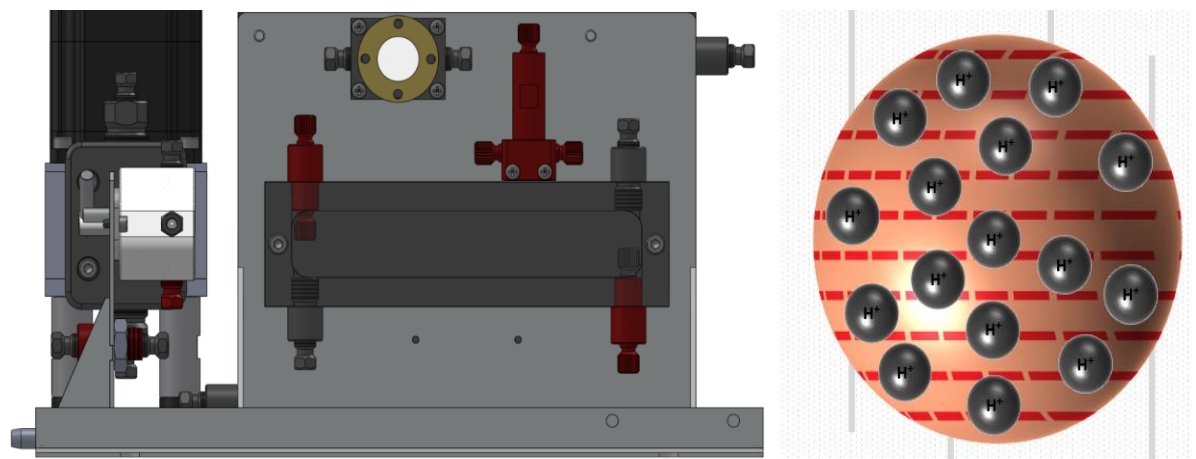
3. 종류

특수한 목적의 서프레스가 아닌, 통상적으로 이동상 내 이온 억제를 위해 존재하는 서프레스의 경우 그 목적이 동일하기에 구조적으로 비슷합니다. 하지만 시간이 지남에 따라 발전하는 기술을 토대로 서프레스 역시 많은 구조변화를 이뤄왔습니다.

Sykam GmbH에서 제공하는 서프레스는 크게 세가지 종류가 있습니다.

- ✓ Chemical Suppressor
- ✓ Organic Acids Suppressor
- ✓ Self-Regenerating ElectroChemical Suppressor

먼저 Chemical Suppressor와 Organic Suppressor는 동일한 모듈을 사용하며 사용되는 레진과 화학물질에 차이를 둡니다.



<좌 Chemical Suppressor 우 Suppressor resin>

Chemical Suppressor의 경우 표면이 음전하로 하전된 입자인 서프레스 레진을 이용합니다. 음전하로 하전된 서프레스 레진에 수소이온을 다량 포함하고있는 전해질 용액(Ion Transfer Solution)을 주입하여 수소 이온을 저장합니다. 이 저장된 수소 이온을 통해 서프레이션이 진행됩니다. 이때 수소이온의 농도는 차츰감소하기 때문에 외부에서 세척과 전해질 용액을 주기적으로 주입해줘야 합니다. 따라서 외부에서 재생 용액이 들어오기 때문에 Externally Regenerated Suppressor 라고도 합니다.

✓ **Key Point**

1. Chemical Suppressor
2. 서프레스 재생(Suppressor Regeneration)

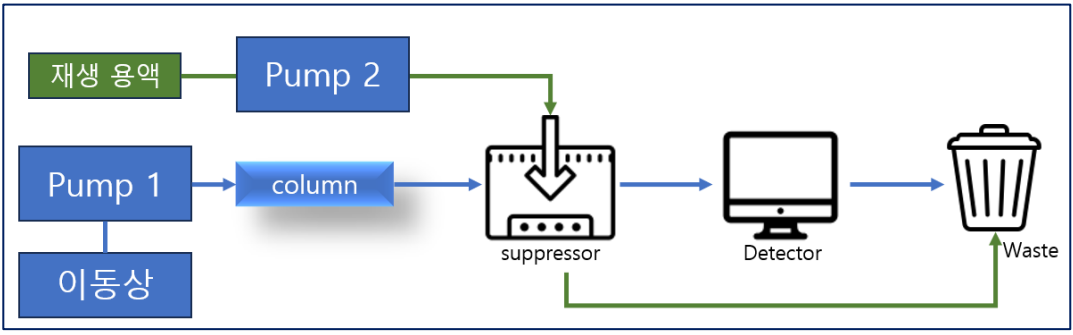
3. 종류

Self-Regenerating Electro Chemical Suppressor의 경우 2022년 Sykam GmbH에서 새롭게 선보인 IC 서프레서입니다.
이 서프레서가 장착된 이온크로마토그래피는 Plus라는 이름이 붙습니다.

기존 서프레서 가지고 있던 문제점을 해결함과 동시에 공급 가격을 낮추기 위해 개발되었으며 현재 공급되고 있는 대부분의 Sykam IC 시스템에 채택됩니다.

기존의 Suppressor에 비해 보다 컴팩트한 사이즈로 소형화에 성공했으며 더불어 더 강력한 서프레션 능력을 자랑합니다.

Sykam의 Self-Regenerating Suppressor 역시 작동 원리와 목적은 이동상 내 용리 이온의 억제이며 음이온 서프레션의 경우 동일하게 이동상 내에 수소이온을 공급하고 용리제를 제조하는데 첨가된 Na^+ , K^+ 등의 양이온을 제거하는데 있습니다.
하지만 Chemical Suppressor와는 다르게 수소이온을 자체적으로 제조해 공급합니다.



< 외부 재생 서프레서 흐름도 >

외부에서 재생되는 서프레서의 경우 지속적으로 재생 용액이 서프레서의 재생 채널에 흘러야 하므로 추가적인 펌프 혹은 가스 압력의 도움을 받아야 합니다.

펌프의 단가가 비싸다는 것, 재생 용액이 주기적으로 공급 혹은 교체돼야 한다는 단점을 해결한 것이

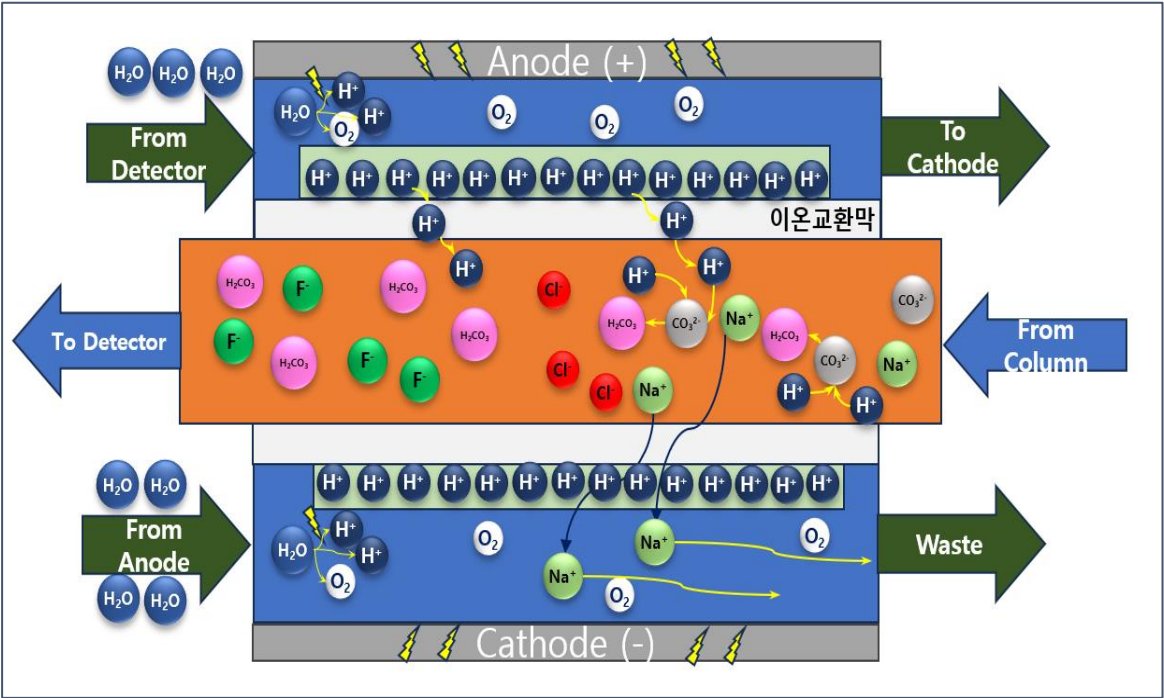
Self-Regenerating(Electro Chemical) Suppressor입니다.

✓ **Key Point**

- 1. 자체 재생 서프레서(Self-Regenerating Supp.)
- 2. Electro-Chemical Suppressor

4. 작동원리

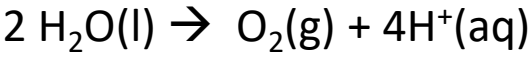
Self-Regenerating Electro Chemical Suppressor의 원리는 아래 그림을 통해 알 수 있습니다.



< Sykam Self-Regenerating Suppressor 의 모식도 >

Sykam Electro-Chemical Suppressor는 물의 전기분해 반응을 이용해 수소이온을 공급하게 됩니다.

물에 일정 전압을 가하게 되면 물 분자는 수소와 산소로 나뉘게 됩니다.



물의 전기반응에 의해 생성된 수소이온은 Chemical Suppressor에서도 사용되는 이온 교환 레진(서프레서 레진) 표면에 붙게되고, 이온 교환막을 통해 이동상으로 투입됩니다.

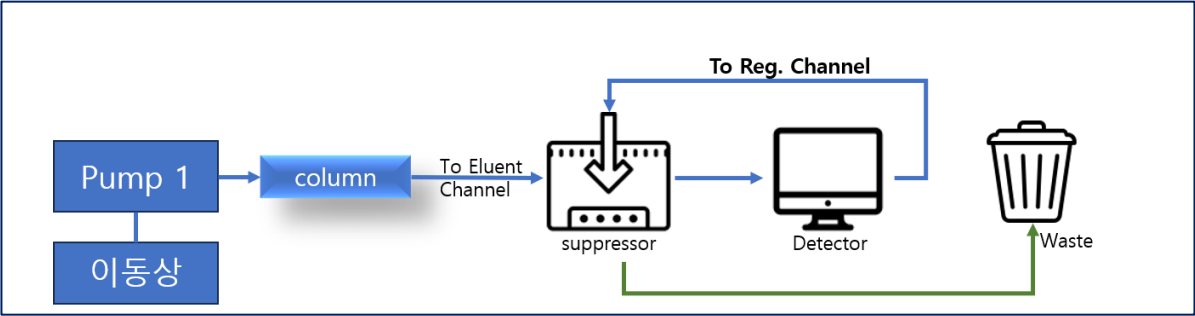
반대로 이동상 제조에 의해 생성되는 Na⁺, K⁺ 등의 이온은 전위차에 의한 전기적 인력으로 보다 더 효율적으로 이동상 채널에서 제거 됩니다.

✓ Key Point

1. 자체 재생 서프레서(Self-Regenerating Supp.)
2. 물의 전기분해

4. 작동원리

Self-Regenerating Suppressor의 자체 재생 원리는 다음과 같습니다.



< Self-Regenerating Suppressor 흐름도 >

기존의 방식이라면 이동상은 디텍터를 지난 뒤 바로 폐액통으로 이동합니다. 하지만 바로 버리는 것이 아니라 디텍터를 지난 이동상을 서프레스의 재생 용액으로 사용합니다. 대부분의 이동상은 비교적 낮은 농도(~ 10 mM)를 가지고 있기에 재생용액으로써 사용이 가능합니다.

따라서 디텍터를 지난 이동상은 서프레스의 재생 채널(Regeneration Channel)로 이동하며 재생 용액으로 사용된 후 비로소 폐액통으로 이동하게 됩니다.

이러한 자체 재생 서프레스의 경우 다음과 같은 장점이 있습니다.

- ✓ 주기적, 추가적인 서프레스 재생 과정이 불필요하다.
- ✓ 양이온 서프레스 제작이 가능하다.
- ✓ 서프레스 재생 정도를 조절할 수 있다.
- ✓ 서프레스 펌프가 존재하지 않아 펌프에 의한 노이즈로부터 자유롭다.
- ✓ 보다 강력한 서프레션이 가능하다.

또한 외부에서 재생 채널로 초순수를 주입하여 보다 뛰어난 이온 서프레션 기능을 가능케 할 수도 있습니다.

✓ Key Point

1. 이동상의 재사용
2. 물의 전기분해

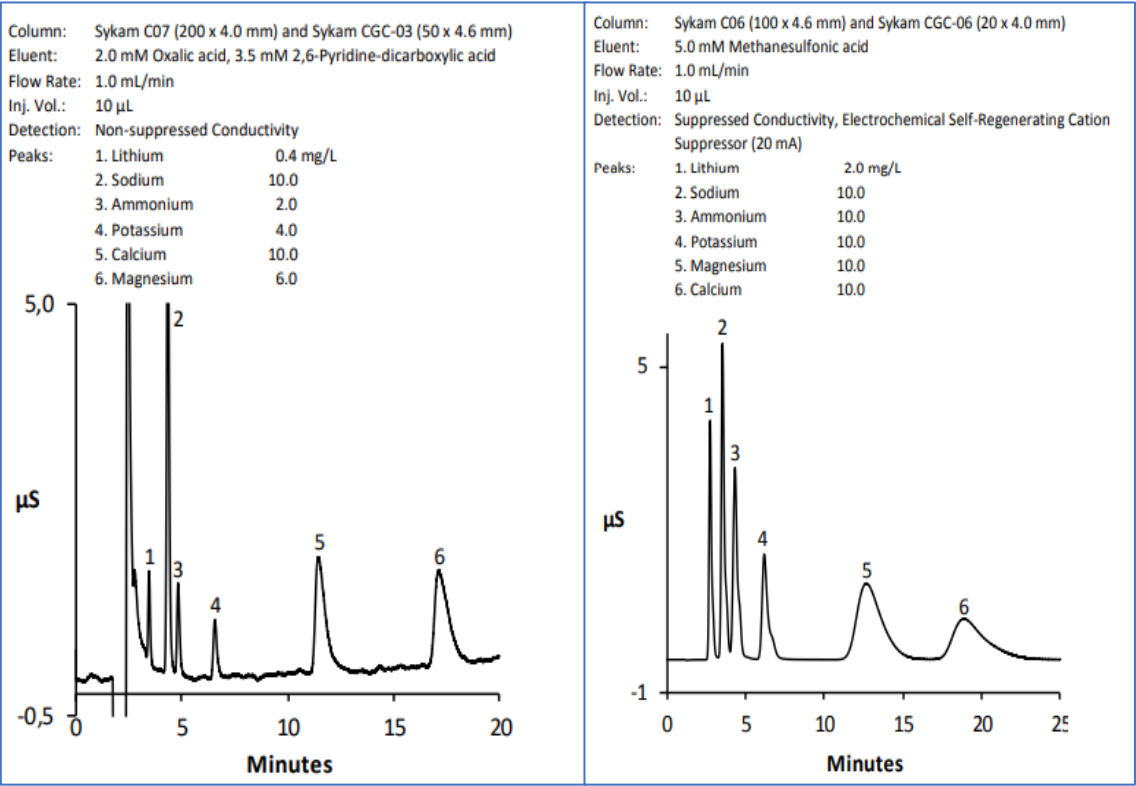
5. 비교

Sykam ElectroChemical Suppressor는 양이온, 음이온 가리지 않고 뛰어난 이온 서프레션을 제공합니다.

음이온 분석에 있어 기존 Chemical Suppressor가 가지고 있는 추가 펌프에 의한 노이즈에서 자유롭기 때문에 보다 뛰어난 베이스라인 안정성을 가집니다.

또한 ElectroChemical Suppressor는 Chemical Suppressor에 비해 상대적으로 큰 Void Volume을 가지기 때문에 Peak Broadening 및 Efficiency 감소 현상이 나타날 수 있습니다.

이러한 관점에서, Sykam Electro Chemical Suppressor는 여러분에게 만족할만한 성능과 결과를 제공합니다.



양이온 분석에 있어 동일한 고정상과 동일한 작용기를 가지는 두 컬럼을 이용해 왼쪽은 서프레서가 없는 Direct Conductivity, 오른쪽은 서프레서를 사용한 Suppressed Conductivity Detection 입니다.
왼쪽의 경우 베이스라인 전도도가 1.6 mS/cm, ASTM Noise가 0.0035 uS/cm 일때 오른쪽의 경우 베이스라인 전도도가 200nS/cm, ASTM Noise 1 nS/cm 를 얻었습니다.

이렇듯 매우 낮은 베이스라인 전도도와 노이즈는 여러분의 초 극미량 분석을 가능케 합니다.

✓ Key Point

- 1. 낮은 베이스라인 전도도, 노이즈

5. 비교

서프레스를 이용한 양이온 분석에 있어서 가장 중요한 것은 암모니아, 아민 류 등의 해리도가 낮은 염을 형성하는 양이온 분석과 마그네슘, 칼슘같은 지각 원소입니다.

먼저 양이온의 경우 서프레스 내부에서 용리제로 사용된 메탄술폰산(H+MSA-)의 메탄술폰산 이온(MSA-)과 결합해 Li-MSA, Na-MSA, NH4-MSA 등의 염을 형성합니다. 문제는 대부분의 물질들은 해리도가 매우 높아 다시 이온 형태로 돌아오지만 암모니아, 아민 류들은 해리도가 낮아 회수율에 문제가 생길 수 있습니다.

또한 마그네슘, 칼슘의 경우 서프레스 내부에서 머무르는 경향이 있기 때문에 이들의 회수율 또한 매우 중요합니다.

EN ISO 14911에 따르면, 서프레스를 통한 암모니아의 정량 및 정성은 Quadratic Calibration (2차 방정식)을 권장하고 있습니다.

| Analyte | Calibration Range (mg/L) | Linearity (r ²) | Calculated MDL _s (µg/L) 10 µL Injection Volume | Calculated MDL _s (µg/L) 100 µL Injection Volume | Retention Time Precision (RSD, %) | Peak Area Precision (RSD, %) |
|-----------|--------------------------|-----------------------------|---|--|-----------------------------------|------------------------------|
| Lithium | 0.02~2.0 | 0.9997 | 17.2 | 8.5 | 0.15 | 1.95 |
| Sodium | 0.25~50 | 0.9998 | 81.1 | 14.8 | 0.13 | 1.08 |
| Ammonium | 0.20~10 | 0.9997 | 148.0 | 44.8 | 0.10 | 1.68 |
| Potassium | 0.40~20 | 0.9998 | 389.5 | 79.7 | 0.12 | 2.23 |
| Magnesium | 0.30~30 | 0.9997 | 213.7 | 55.1 | 0.10 | 1.50 |
| Calcium | 1.0~50 | 0.9996 | 782.1 | 108.6 | 0.11 | 1.44 |

<Direct Conductivity Detection with Sykam C07 >

| 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_s is used instead

<Suppressed Conductivity Detection with Sykam C06 >

위 표는 Sykam C06, C07 컬럼을 통해 분석된 6종 무기물 양이온 분석에서 각 양이온들의 교정 곡선과 상관계수를 보여줍니다.

Sykam Electro-Chemical Suppressor를 사용했을때 보다 폭넓은 범위에서 높은 직선성을 얻을 수 있었으며 암모니아 역시 만족스러운 결과를 얻을 수 있습니다.

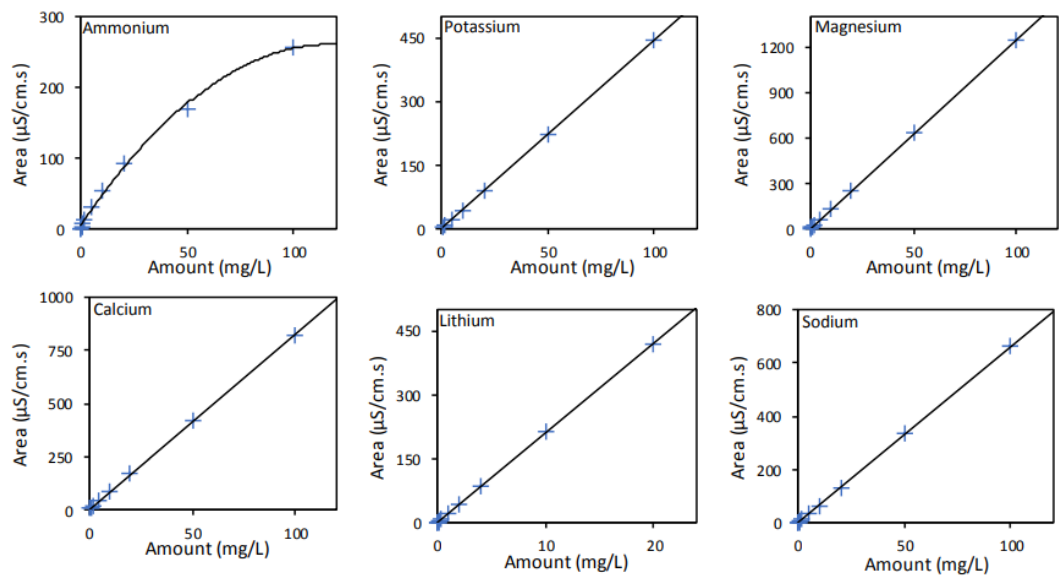
결정적으로 양이온 서프레스를 사용했을때 60 ~ 3000% 이상 MDLs 값의 차이를 보였습니다.

✓ Key Point

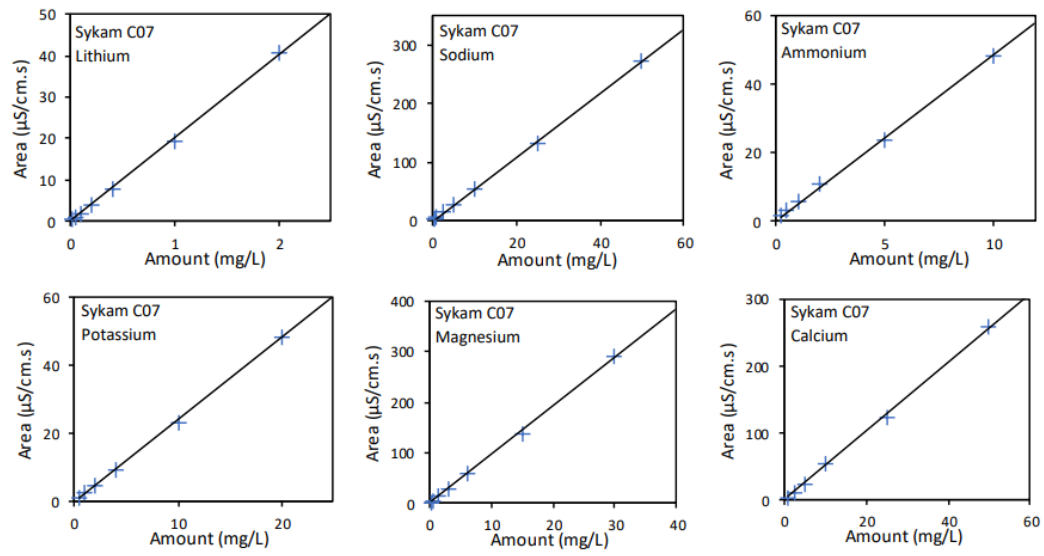
- 1. Calibration Curve
- 2. Method Detection Limit(MDLs)

5. 비교

아래 그래프는 각 상황, 물질 별 Calibration Curve입니다.



< Suppressed Conductivity detection with Sykam C06 >



< Direct Conductivity detection with Sykam C07 >

✓ Key Point

1. Calibration Curve
2. Method Detection Limit(MDLs)

5. 비교

이렇듯 Sykam Electro-Chemical Suppressor를 사용한다면 음이온, 양이온 검출에서 상당히 낮은 베이스라인 전도도와 검출 한계를 얻을 수 있음을 알아봤습니다.

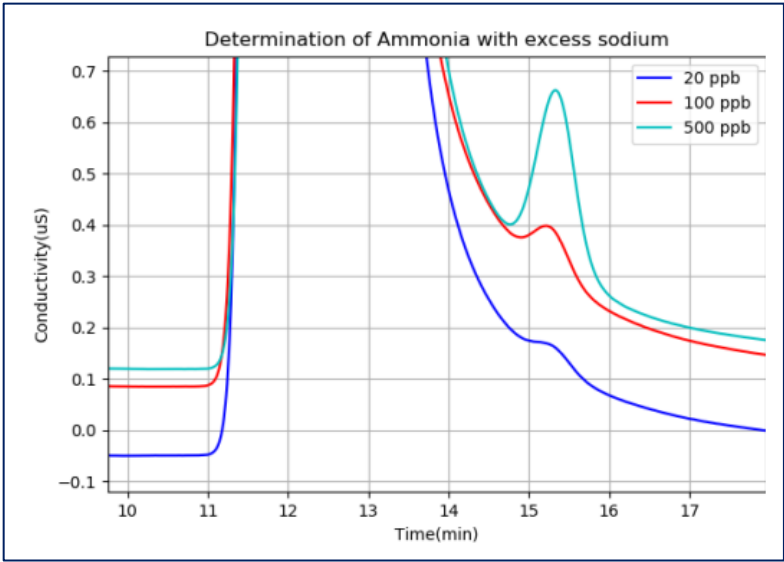
일반적으로, 양이온 분석에서 가장 중요한 것은 소듐(나트륨, Na+)과 암모니아(NH₄⁺)의 분리입니다.
이 둘은 이온 거동성이 서로 비슷해 가장 분리가 힘든 물질 중 하나입니다.

따라서 *EN ISO 10304-1*, *EN ISO 14911* 등 다양한 양이온 분석 공정서에서는 Na⁺/NH₄⁺의 분리도가 1.3 이상일 것을 지시하고 있습니다.

더 나아가 과량의 소듐과 미량의 암모니아 분석 역시 양이온 분석에서 중요합니다.
최소 Na⁺ : NH₄⁺ = 5000 : 1 비율의 농도 검출이 가능해야 하며 이 이상의 농도비는 Direct Conductivity Detection을 통해 분석하기엔 어려움이 있습니다.

Sykam ElectroChemical Suppressor와 Sykam C06 컬럼은 더 나아가 50000 : 1의 비율에서도 성공적으로 암모니아를 정성 및 정량할 수 있습니다.

아래 그래프는 1000 ppm의 Na⁺와 20, 100, 500 ppb의 NH₄⁺를 포함하는 샘플을 분석한 크로마토그래프입니다.



보다 더 자세한 내용은 저희 (주)아주과학의 이온 크로마토그래피 어플리케이션 노트를 확인해 주세요.

✓ Key Point

1. 서프레스어의 활용
2. 극미량 분석

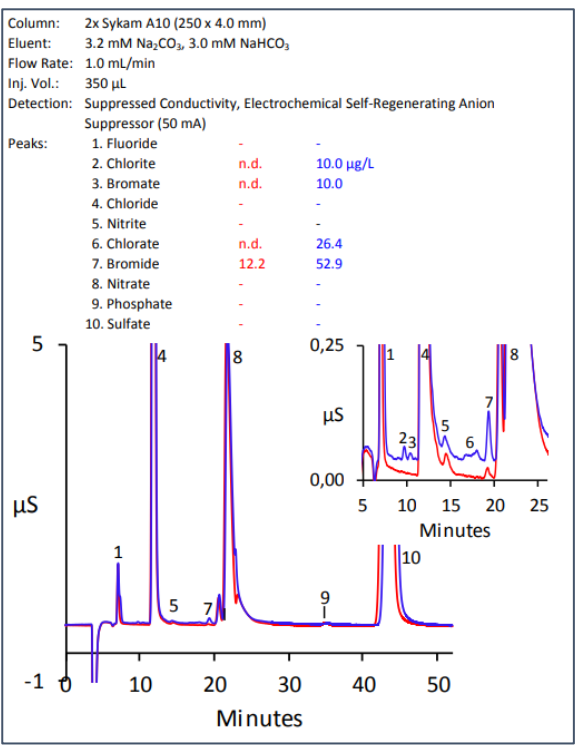
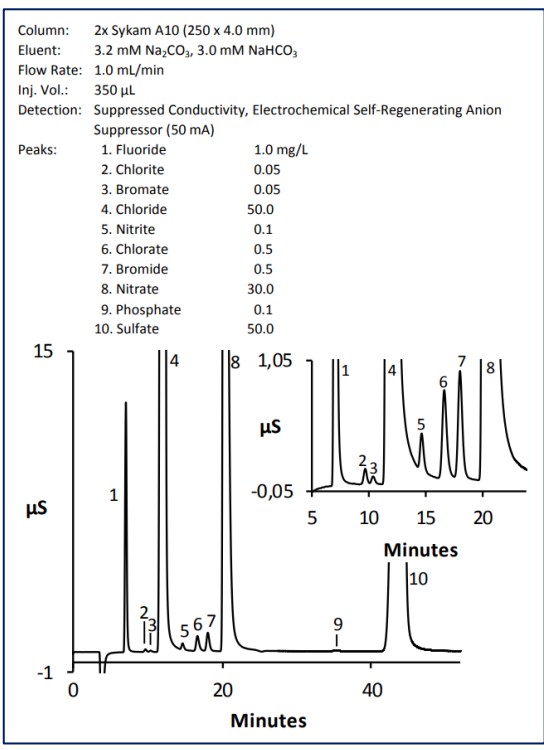
5. 비교

음이온 분석에서는 대표적으로 식수 및 수질 부산물 내 염소산 및 브롬산 검출이 어려운 영역 중 하나로 꼽힙니다.

EPA 300.0, 300.1 등에서 해당 물질들의 10 ppb 이하의 검출을 요구합니다.

아염소산(Chlorite), 염소산(Chlorate) 및 브롬산(bromate)의 경우 일반적인 음이온 분리 컬럼으로는 분리가 어렵기 때문에 뛰어난 성능의 컬럼과 뛰어난 성능의 서프레이서를 통해 즉각적인 이온 서프레이션과 안정적인 베이스라인이 요구됩니다.

Sykam ElectroChemical Suppressor와 Sykam A10 컬럼은 일련의 어려운 분석 조건을 만족하며 여러분에게 최상의 결과를 제공합니다.



| Analyte | Calibration range (µg/L) | Linearity (r ²) | Calculated MDL _s (µg/L) in H ₂ O | Calculated MDL _s (µg/L) in ADW |
|----------|--------------------------|-----------------------------|--|---|
| Chlorite | 2 – 50 | 0.9998 | 0.29 | 1.09 |
| Bromate | 2 – 50 | 0.9997 | 1.13 | 2.64 |
| Chlorate | 5 – 500 | 0.9999 | 1.99 | 2.59 |
| Bromide | 5 – 500 | 0.9998 | 1.48 | 2.98 |

| Analyte | MRL (µg/L) |
|----------|------------|
| Chlorite | 2.0 |
| Bromate | 2.0 |
| Chlorate | 5.0 |
| Bromide | 5.0 |

✓ Key Point

1. 염소산, 아염소산, 브롬산
2. Method Report Limit (MRL)

5. 결론

본 문서에서는 Sykam GmbH 사가 새롭게 선보이고 (주)아주과학에서 공급중인 Sykam Electro Chemical Suppressor와 이를 사용하는 Sykam S 150 Plus IC 에 대해서 알아보았습니다.

이온 크로마토그래피를 통해 주로 분석되는 몇가지의 공정서와 분석법을 통해 Sykam Electro Chemical Suppressor와 Sykam S 150 Plus IC가 가지는 뛰어난 퍼포먼스에 대해 알아보았습니다.

서프레서 뿐만 아니라 Sykam Anion A01 ~ A10, Cation C01 ~ C10, T01 등 여러분에게 다양한 컬럼 선택지를 제공해 여러분으로 하여금 다양한 분석을 만족스러운 결과로 이끌어 줄 수 있습니다.

문의사항 혹은 궁금하신 점 있으시면
언제든 저희 (주)아주과학 홈페이지를 찾아주시면 감사하겠습니다.

(주)아주과학 드림