

Sykam 전기 화학 서프레스와 이온 크로마토그래피를 통한 식수 및 생수 내 소독 부산물 이온의 정량 정성 방법

Dr. Sarah Linert, Philipp Schmidt
Sykam GmbH, Eresing (Germany)

서문

대부분의 국가에서 공공 급수 시스템의 식수 품질 관리는 매우 중요한 부분 중 하나입니다. 많은 물 공급 회사들은 이러한 품질 보증을 위해 잘 알려지고 검증된 방법으로 물의 표면을 소독(disinfection)하는데 이는 물 내에 장기적으로 발생할 수 있는 미생물 번식과 물에 의한 식재료 오염을 방지하기 위함입니다. 이러한 소독에 흔히 이용되던 것은 염소, 이산화염소, 클로라민 혹은 오존입니다.^[1,2]

물 처리를 위해 사용되는 화학적 소독법은 자연적으로 발생할 수 있는 무기 및 유기물과 반응해 소독 부산물(Disinfection byproducts; DBPs)를 형성할 수 있습니다. 이러한 소독 부산물들은 의도치 않은 방식으로 인체 건강에 영향을 줄 수 있습니다.^[2] 예를 들어 과거부터 현재까지 널리 사용된 염소소독(Chlorination)은 트리할로메탄, 할로아세트산 혹은 염소산을 형성할 수 있습니다.^[3] 또한 이산화 염소 혹은 클로라민은 소독부산물로 염소산염 및 아염소산염 등의 옥소할라이드를 형성할 수 있습니다.^[4] 식수의 소독 처리 과정에서 발생할 수 있는 맛 및 향의 변화를 방지하기 위해 많은 물 공급회사들은 오존을 다량으로 함유하는 공기를 소독제로 사용합니다. 강한 산화제로 알려져 있는 오존은 물 내에 자연적으로 존재할 수 있는 브로민 이온과 반응해 브로산(bromate)을 형성하는데, 형성된 브로산은 국제 암 연구 기관(IARC)에 의해 발암 물질이라는 것이 밝혀지고 규정되었습니다.^[5,6]

세계보건기구(WHO)는 브로산의 초과발암위해도를 식수 내 브로산 염의 농도가 20, 2, 0.2 µg/L 일 때 각각 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} 로 평가했습니다.^[7] 이에 따라 유럽위원회(EC) 및 미국 환경보호청(US EPA)은 식수 및 생수 내 소독부산물의 최대 오염 농도(maximum contaminant levels; MCL)를 지정했는데 유럽연합(EU Directive 98/83/EC)^[8]과 EPA 모두 브로산의 최대 함량을 10 µg/L 로 제한했으며^[9] 오존으로 소독된 생수와 샘물에는 3 µg/L 이하를 지정했습니다.^[10] 또한 EU는 이산화 염소로 소독된 경우 염소산과 아염소산은 각각 소독되지 않은 식수 경우 0.70 mg/L 소독된 식수의 경우 0.25 mg/L 를 넘지 않을 것을 지정했습니다.^[8] EPA는 아염소산의 DBPs MCL 을 1000 µg/L 이하일 것을 Stage 1 Rule 로 지정했습니다.^[9]

유럽 연합과 미국은 신설된 식수 내 브로산, 아염소산 및 염소산 등 소독 부산물함량 제한을 만족하기 위한 여러가지 분석 방법들을 제시했는데 대표적으로 사용되는 것은 이온 크로마토그래피법을 이용하는 미국 환경 보호청의 EPA 300.1 이 있습니다.^[11] EPA 300.1과 EN ISO 15061은 모두 억제 전도도 검출 방법을 이용해 소독 부산물 함량을 분석합니다.^[12] 추가적으로 매우 낮은 ppb 농도 단위의 브로산을 검출하기 위해 컬럼 후 유도체화법을 사용하는 EPA 317.0, 326.0, 321.8 가 있습니다.^[13]

기존 어플리케이션 노트 AN 12는 2개의 sykam A10(250x4.0 mm)컬럼을 연결해 브로산, 아염소산, 염소산을 각각 2.64, 1.09, 2.59 µg/L의 정량 한계를 얻었고 이는 EC 및 EPA 에서 지정한 각 물질의 최대 오염 농도 이하의 값이며 동시에 불화, 염화 이온 등의 보편적인 무기물 음이온을 분석할 수 있었습니다. 하지만 이 분석법은 두개의 컬럼을 사용하며 이에 따른 컬럼 오프의 공간 제약 때문에 양이온 동시 분석이 어렵다는 단점이 있었습니다. 본 어플리케이션 노트 AU15는 어플리케이션 노트 AN12과 동일하게 이온 크로마토그래피와 서프레스를 통한 식수 내 소독부산물 및 브로민 분석법을 다루지만 한 개의 A10 컬럼과 가드 컬럼을 이용해 동일하게 EC 및 EPA 의 제한 조건을 달성할 수 있음을 다룹니다. 이 분석법은 AN12의 분석법에 비해 조금 더 짧은 분석 시간을 가지며 동시에 양이온 분석 시스템을 구성할 수 있습니다. 본 분석법은 EPA 300.1, Revision 1.0 (Part B)^[11] as well as EN ISO 15061:2001-12^[12] and ASTM D6581-18^[14]에서 제시하는 조건을 만족하며 검증되었습니다.

장비

본 어플리케이션 노트 AU15 는 Sykam 이온 크로마토그래피 S151-AG+를 사용해 작성됐으며 동급의 분석기로 대체될 수 있습니다. 장비의 세부 항목은 아래와 같습니다.

- S150+ Ion Chromatography Module including column oven, single-channel conductivity detector and electrochemical self-regenerating anion suppressor module
- S1130 Quaternary Gradient Pump (PEEK) including 4-channel degasser
- S5300 Automatic Sample Injector with S6115 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)

S1130 Gradient 펌프는 S1130 Isocratic Pump 로 대체될 수 있으며 수동 주입 역시 가능 합니다. 또한 S153-AG+ 및 S155-A+로 대체될 수 있습니다.

Reagents and Standards

분석법 검정에 사용되는 모든 화학제품은 ACS 등급 혹은 그 이상의 제품이 사용돼야 합니다. 하기 나열된 상업 제품의 사용을 추천하며 높은 순도의 제품으로 대체될 수 있습니다.

- Deionized water, Type I reagent grade, 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ conductivity (10 $\text{k}\Omega/\text{cm}$ resistivity) or better
- Sodium carbonate (Na_2CO_3 , anhydrous, for analysis, ACS, ISO, Reag. Ph Eur), Merck (1.06393)
- Sodium bicarbonate (NaHCO_3 , for analysis, ACS, Reag. Ph Eur), Merck (1.06329)
- Ethylene diamine (ReagentPlus, puriss. p.a., $\geq 99.5\%$ (GC), Sigma-Aldrich (03550).
- Bromide standard solution 1000 mg/L (traceable to SRM from NIST NaBr in H_2O 1000 mg/L Br Certipur®), Merck (1.19896)
- Bromate standard solution 1000 mg/L in H_2O (traceable to SRM from NIST), Sigma-Aldrich (78476)
- Chlorite standard solution 1000 mg/L in H_2O , Sigma-Aldrich (ICS-006)
- Chlorate standard solution 1000mg/L in H_2O (traceable to SRM from NIST), Sigma-Aldrich (73166)

인공 식수 내의 다른 7 종 무기물 음이온 추가 분석을 위해 하기 제품들이 사용됐습니다.

- Fluoride standard solution 1000 mg/L (traceable to SRM from NIST NaF in H_2O 1000 mg/L F Certipur®), Merck (1.19814)
- Chloride standard solution 1000 mg/L (traceable to SRM from NIST NaCl in H_2O 1000 mg/L Cl Certipur®), Merck (1.19897)
- Nitrite standard solution 1000 mg/L (traceable to SRM from NIST NaNO_2 in H_2O 1000 mg/L NO_2 Certipur®), Merck (1.19899)

- Nitrate standard solution 1000 mg/L (traceable to SRM from NIST NaNO_3 in H_2O 1000 mg/L NO_3 Certipur®), Merck (1.19811)
- Phosphate standard solution 1000 mg/L (traceable to SRM from NIST KH_2PO_4 in H_2O 1000 mg/L PO_4 Certipur®), Merck (1.19898)
- Sulfate standard solution 1000 mg/L (traceable to SRM from NIST Na_2SO_4 in H_2O 1000 mg/L SO_4 Certipur®), Merck (1.19813)

만약 1000 mg/L 농도의 표준 용액이 소듐 혹은 포타슘 염 형태의 제품으로부터 준비돼야 한다면 HPLC 혹은 ACS 등급 이상의 제품 사용할 것을 추천합니다. 무수염 형태가 사용될 경우 반드시 진공 오븐 내에서 표준 용액을 제조해야 합니다. 결정 형태의 아염소산은 순도가 낮아 사용해선 안 됩니다.

- Sodium bromide (NaBr , ACS reagent, $\geq 99.0\%$), Sigma-Aldrich (310506)
- Sodium bromate (NaBrO_3 , for synthesis, $\geq 99.0\%$), Sigma-Aldrich (8.14368)
- Sodium chlorate (NaClO_3 , ACS reagent, $\geq 99.0\%$), Sigma-Aldrich (403016)
- 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 nitrate (NaNO_3 , for analysis EMSURE, ACS, ISO, Reag. Ph Eur), Merck (1.06537)
- 3Potassium 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)

Samples

분석법 검정을 위해 두 개의 지방 자치 단체 식수 샘플과 네 개의 상업 식수 제품이 사용됐습니다. (Table 1).

Ta521ble 1. List of samples analyzed.

No.	Name
1	Drinking Water (Milbertshofen, Munich)
2	Drinking Water (Penzberg)
3	Mineral Water 1
4	Mineral Water 2
5	Mineral Water 3
6	Mineral Water 4

일반적으로 지방 자치 단체의 식수 공급은 깊은 지하수 수원에서 물을 끌어 병에 담아 판매합니다. 어떠한 샘플도 염소 혹은 오존 등의 추가 소독이 이뤄지지 않았으며 따라서 소독 부산물 역시 검출되지 않았습니다. 또한 이 시험법에서 제시하는 여러가지 크로마토그래피 분석법적 파라미터는 하기에 설명했습니다. 두 식수 샘플은 1000 ml PE 병에 밀봉돼 4 °C에서 보관했습니다. 모든 샘플들은 실험실 복제 샘플(laboratory duplicate) 조건 하에 분석했습니다.

Chromatographic Conditions

Columns:	Sykam A10 (250 x 4.0 mm), Analytical Column Sykam AGC-06 (50 x 4.6 mm), Guard Column
Eluent:	1.6 mM Na ₂ CO ₃ , 1.5 mM NaHCO ₃
Flow Rate:	1.0 mL/min
Run Time:	46 min
Temperature:	35 °C
Injection Volume:	100 µL (full loop)
Detection:	Suppressed Conductivity, Electrochemical Self-Regenerating Anion Suppressor
Suppressor Current:	25 Ma
Backpressure:	50 bar (725 psi)
Base Conductivity:	13 µS/cm
Noise:	<2 nS/cm

Preparation of Solutions and Reagents

Anion Standard Stock Solutions (1000 mg/L)

브롬산, 아염소산, 염소산 그리고 브로민 표준 원액은 “Reagents and Standards”항목에서 언급된 상업 제품을 구매하는 것이 추천되며 만약 이를 구할 수 없다면 소듐 및 포타슘 염 형태의 무수화물을 이용해 준비할 수 있습니다. 만약 아염소산의 표준원액이 소듐 염 형태로 준비됐다면 표준 원액을 사용하기 전 반드시 적정 등의 방법으로 아염소산의 함량을 계산한 뒤 사용해야 합니다. 이는 언급된 바 소듐 형태의 염 및 결정은 순도가 80%이기 때문입니다. 표준 원액 제조를 위해 투여하는 물질의 양은 표 2에 기입돼 있습니다. 만약 특정 음이온만 분석해야 한다면 다른 이온의 표준 원액은 준비하지 않아도 됩니다. 제조된 표준 원액은 밀봉된 4 °C 조건에 최소 한달 이상 안정적입니다.

Table 2. Preparation of standard stock solutions (1000 mg/L).

Analyte	Compound	Amount (g)
Bromate	Sodium bromate (NaBrO ₃)	1.180
Chlorate	Sodium chlorate (NaClO ₃)	1.276
Bromide	Sodium bromide (NaBr)	1.288

에틸렌다이아민 (EDA) 보존 용액 (100 mg/mL EDA)

25 ml의 초순수에 2.8 ml의 에틸렌다이아민을 녹입니다. 이 보존 용액은 4 °C에서 보관되며 매달 새롭게 준비해야 합니다. 용액 내 부산물의 농도를 바꿀 수 있는 환원 반응을 방지하기 위해 모든 샘플과 표준용액은 50 mg/L의 EDA 보존 용액을 첨가해야 합니다. (예를 들어 100ml의 표준 용액에 EDA 용액 50 µL 첨가)2

인공 식수(Artificial Drinking Water; ADW)

직선성, 품질 관리 표준물(QCS), 외부 관리 표준물(ECS) 분석법 검출 한계 계산 표준품 들은 모두 인공 식수(ADW)을 이용해 준비돼야 합니다. 이는 염소산, 아염소산, 브롬산 등 소독 부산물들의 분석을 방해하는 다른 음이온들과 함께 분석하기 위함입니다. 아래 표 3(Table 3)을 참고해 시중에 유통되는 인공 식수와 최대한 비슷한 농도의 인공 식수를 제조합니다.

Table 3. Concentrations of the standard anions in artificial drinking water (ADW).

Analyte	ADW Composition (mg/L)
Fluoride	1.0
Chloride	50.0
Nitrite	0.1
Nitrate	30.0
Phosphate	0.1
Sulfate	50.0

상용 표준 용액(Working Standard Solutions)

모든 1000 ppm 농도 이하의 단일, 복합 음이온 상용 표준 용액은 표준 원액으로부터 매일 새롭게 준비해야 합니다. 먼저 분석법 검출 한계(Method Detection Limit; MDL)를 평가하기 위해 10 mg/L 농도의 단일 표준 용액을 이용해 1, 2, 5, 10 ,20 ,50 ,100 µg/L 농도의 아염소산, 염소산, 브롬산 그리고 브로민 표준 용액을 제조합니다. 먼저 물에 표준액을 녹인 후 마지막에 EDA 보존 용액을 첨가한 뒤 용량을 맞춥니다. 추가로, MDLs 평가를 위해 두 음이온을 혼합한 용액을 같은 방법으로 제조합니다. 표 4(Table 4)는 MDLs와 머무름 시간 안정성 및 피크 면적 정밀성 평가를 위한 QCS 용액들의 음이온 혼합 표준 용액의 농도 표입니다.

Table 4. Concentrations of the MDL₅ Calculation Standards and QCS Standard.

Analyte	MDL ₅ Calculation Standard (µg/L)	MDL ₅ Calculation Standard (µg/L) in Artificial Drinking Water	QCS for Precision (µg/L)
Chlorite	10	10	50
Bromate	15	20	50
Chlorate	20	20	500
Bromide	15	10	500

직선성 평가를 위한 8 가지 농도의 표준 용액 역시 ADW 에 희석했습니다. 아염소산, 브롬산의 경우 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 µg/L 농도로 준비했으며 염소산과 브로민은 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 µg/L 농도로 준비했습니다. 모든 용액은 10 mg/L 농도의 표준 원액으로 제조됐으며 인공 식수(ADW)로 50 ml 까지 정용하여 제조했습니다. 크로마토그래피 시스템의 성능 평가를 위해 외부 표준 물질(ECS)이 QCS 용액들과 동일한 농도로 준비했습니다. ECS 용액 제조를 위해선 QCS 용액 제조에 사용된 표준품이 아닌 다른 제조사의 표준품 혹은 화학물질을 사용해야 합니다. 제조는 표 2 를 참고해 제조하며 동일하게 정용은 ADW 로 합니다.

이동상

이동상 역시 1.00 ml/L 농도의 농축액으로부터 제조했습니다. 이를 제조하기 위해서 먼저 탄산염 농축액은 53.00 g 의 탄산나트륨(Na₂CO₃)을 500 ml 볼륨 플라스크에 넣은 후 400 ml 물을 넣어 충분히 섞어줍니다. 이후 용액이 충분히 투명하고 실온과 동일한 온도가 될 때까지 방치한 뒤 표시된 눈금선까지 물을 부은 뒤 한 번 더 섞어 마무리합니다. 중탄산염 농축액 역시 동일한 방법으로 42.00 g 을 녹여 준비합니다.

본 문서에서 언급된 크로마토그래피 조건 중 이동상 농도인 1.6mM Na₂CO₃ + 1.5 mM NaHCO₃ 를 준비하기 위해선 탄산염 농축액 3.2 mL 와 중탄산염 농축액 3.0 mL 를 2,000 mL 의 볼륨 플라스크를 이용해 2,000 mL 까지 희석한 뒤 0.45 µm RC 혹은 PES 재질의 멤브레인 필터로 여과해 준비합니다. 이 용액은 공기 중의 이산화 탄소를 지속적으로 흡수해 이동상의 순도와 농도에 영향을 줄 수 있으므로 S7150 혹은 동급의 가스 압력 장치를 통해 질소 혹은 아르곤 가스 주입을 추천합니다.

이온 크로마토그래피 시스템 준비

재현성 있는 결과를 얻기 위해 이온 크로마토그래피 시스템, 특히 전기화학 서프레스(ASRS)는 적합한 방법으로 충분히 안정화되어야 합니다. 특히, 서프레스 및 이온 크로마토그래피 시스템이 일주일 이상 가동되지 않았다면 먼저 컬럼을 유니온 커넥터(제품번호: S003063)으로 교체한 뒤 신선한 초순수를 0.3 ml/min 로 15~20 분간 흘려줍니다. 이후 펌프를 중단하고 30~50 분 정도 방치합니다. 이는 서프레스 내부 채널들의 수화(Hydration)를 위한 작업입니다. 서프레스가 수화 되는 동안 유니온 커넥터를 컬럼으로 교체하고 초순수를 이동상으로 교체한 뒤 충분히 퍼지합니다. 이후 컬럼 오븐을 가동합니다. 수화까지 충분히 기다렸다면 이제 펌프의 유속을 1.0 ml/min 으로 가동합니다. 서프레스의 빠른 안정화를 위해서 150 mA 의 높은 전류를 2 시간 정도 설정해 빠른 안정화를 할 수 있으며, 이상적인 방법은 분석 조건에 맞는 전류(1.0 mL/min, 25 mA)를 10 시간 이상 가동해 안정화를 하는 겁니다. 오후에 가동을 시작해 오버나잇을 통해 다음날 오전까지 가동하는 방법이 추천됩니다. 서프레스를 포함한 시스템이 충분히 안정화되었다면 베이스라인 노이즈(ASM Noise)는 2 nS/cm 이하여야 합니다. 분석이 끝나고 시스템 사용이 끝났으면 컬럼을 유니온 커넥터로, 이동상을 초순수로 교체한 뒤 시스템을 0.3 ml/min 의 유속으로 15 분간 세척한 뒤 종료합니다. 시스템이 며칠 이내로 다시 사용되면 수화 과정은 생략할 수 있습니다. 만약 시스템을 주기적으로 매일 사용한다면, 유속을 0.1 ml/min 으로 전류는 5 mA 로 설정해 펌프와 서프레스를 지속적으로 가동해 놓습니다. 이는 시스템이 분석과 분석 사이에 최대한 일정한 상태를 유지할 수 있게 도와줍니다. 오토샘플러의 주입 전 경우 세척 포트와 주입 포트에 각각 1 번씩 세척하도록 설정합니다. 보다 자세한 메소드 설정 방법은 유저 매뉴얼을 참고하며, 새로운 컬럼을 장착한 경우 0.3 ml/min 에서 천천히 1.0 ml/min 유속으로 올려 압력을 완충합니다.

샘플 준비(Sample Preparation)

분석할 샘플을 준비하고 개봉 즉시 보존 용액을 첨가해야 합니다. 이때 최종적인 에틸렌디아민 농도는 50 mg/L 로 동일해야 합니다. 분석될 모든 샘플은 RC 혹은 PES 등의 적합한 친수성 시린지 필터로 여과 후 샘플 바이알에 담습니다. 남은 샘플은 밀봉 후 섭씨 4 도씨에서 보관해야 하며 개봉 후 24 시간 이내에 분석해야 합니다.

결과 및 결론(Results and Discussion)

본 문서에서 제시하는 식수 및 지하수 내의 아염소산, 염소산, 브롬산 등의 소독 부산물 함량 분석법(method)의 분석법 검증을 위해서 모든 분석법적 검정은 EPA method 300.1 (Revision 01, Part B).^[1] 을 토대로 검정되었습니다. 또한 본 분석법은 조건은 ISO EN 15061:2001-12^[12] and ASTM D6581-18^[14]에서 제시하는 품질 관리 조건(quality control parameters)을 만족합니다. 분리도 등의 성능 향상이나 비용 절감을 위해 추가적인 컬럼 및 분석 조건 변경이 가능합니다. 본 분석법은 Sykam A10 및 AGC-06 음이온 분리 컬럼과 Sykam S151-AG+ 이온 크로마토그래피 시스템이 검정을 위해 사용됐으며 평가하는 품질 평가 항목은 아래와 같습니다.

- 분석법 검출 한계(Method detection limits MDLs^[15])
- 직선성 (Linear Calibration Range, LCR)^[16]
- 정밀성 (Precision, by repeated injection of a Quality Control Sample; QCS)
- 외부표준용액(ECS) 주입을 통한 검정 표준 용액 확인과 및 시스템 성능 확인
- 연구실 공시험체(Laboratory Reagent Blank; LRB)와 연구실 첨가 공시험체(Laboratory Fortified Blank; LFB)주입을 통한 연구실 성능 평가
- 연구실 복제 용액 분석
- 각 샘플의 연구실 첨가 바탕액(Laboratory Fortified Matrices; LFM) 주입을 통한 분석물 회수율 평가

장비의 성능 평가는 시퀀스 중 처음, 중간, 마지막에 검정 표준 용액 주입 및 평가를 통해 평가했습니다.

EU^[8] 및 US^[9]에서 지정한 최대 오염 농도인 10 µg/L 을 논의하기에 앞서, 본 분석법은 검출 한계가 그 이하 농도인 5 µg/L 를 달성하기 위해 최적화했습니다. 분석에 사용된 Sykam A10 및 AGC-06 컬럼은 9 µm 사이즈의 EVB-DVB 구형 공중합체에 친수성 약 음이온 교환기를 사용한 고정상을 사용하여 브롬산과 그 주변의 피크들 분리에 좋은 성능을 보입니다. 이는 샘플 내 존재하는, 특히 브롬산 피크와 비슷한 시간대에 용리되는 피크를 분리하기 위해 최적화된 컬럼입니다. ISO EN 15061:2001-12에서는 염소와 황산 이온이 각 50 mg/L 로 존재하는 용액 내에서 소독 부산물의 농도가 각각 교정 농도 범위의 최대 농도로 존재할 때(50, 500 µg/L) 분리도(Resolution; R)가 1.3 이상일 것을 제한하고 있습니다.^[12] 이러한 조건에 더해 높은 농도의 염소 및 황산 이온이 존재할 때 소독 부산물들의 회수율 역시 평가했습니다. 인공 식수 내의 각 피크의 분리도 및 대칭성(50 µg/L ClO₂⁻/BrO₃⁻, 500 µg/L ClO₃⁻/Br⁻)는 하기 표 5(Table 5)에 기입했습니다. 모든 피크의 머무름 시간은 기존의 어플리케이션

노트 AN12 대비 분리도는 큰 차이 없으며 머무름 시간이 당겨졌으며 피크 대칭성은 보다 향상했습니다.

Table 5. Column performance parameters of the Sykam A10 at the chromatographic conditions listed above and concentration levels of the Quality Control Sample in Artificial Drinking Water.

Analyte	Retention time (min)	Resolution R	Peak Symmetry
Fluoride	4.47	—	1.05
Chlorite	6.20	6.33	1.03
Bromate	6.66	1.35	1.20
Chloride	7.88	2.63	0.62
Nitrite	9.44	3.27	1.09
Chlorate	10.98	3.48	1.03
Bromide	11.71	1.49	1.11
Nitrate	13.43	3.27	1.31
Phosphate	32.81	18.92	1.01
Sulfate	39.04	4.01	0.90

그림 1(Figure 1)은 인공 식수(ADW)의 품질 관리 샘플 내의 소독 부산물과 무기물 음이온의 동시 분리된 크로마토그램입니다. 그림 2(Figure 2)는 MDLs 평가를 위해 각 초순수 및 인공 식수에 녹여 제조된 표준 용액의 분석 및 분리 크로마토그램입니다.

Column: Sykam A10 (250 x 4.0 mm) + AGC-06 (50 x 4.6 mm)
 Eluent: 1.6 mM Na₂CO₃, 1.5 mM NaHCO₃
 Flow Rate: 1.0 mL/min
 Inj. Vol.: 100 µL
 Detection: Suppressed Conductivity, Electrochemical Self-Regenerating Anion Suppressor (25 mA)

Peaks:		
1. Fluoride	1.0 mg/L	
2. Chlorite	0.05	
3. Bromate	0.05	
4. Chloride	50.0	
5. Nitrite	0.1	
6. Chlorate	0.5	
7. Bromide	0.5	
8. Nitrate	30.0	
9. System Peak		
10. Phosphate	0.1	
11. Sulfate	50.0	

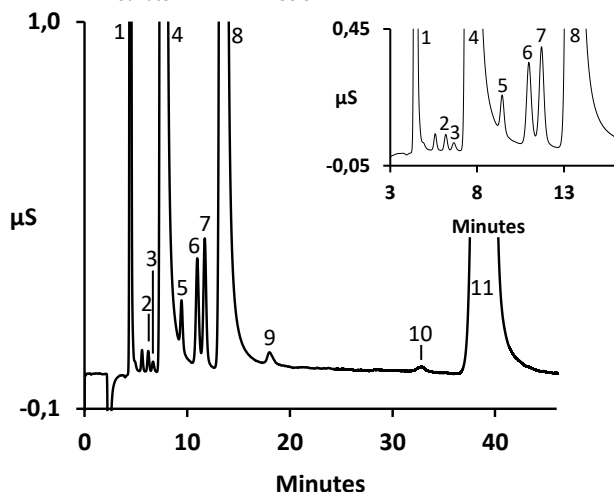


Figure 1. Separation of inorganic anions in the quality control standard in artificial drinking water on a Sykam A10.

분석법 검출 한계(Method Detection Limit; MDLs)

분석법 검정(Method Validation; MV)의 첫번째 항목인 분석법 검출 한계는 샘플 주입을 통한 분석법 검출 한계를 평가합니다. 평가 항목은 아염소산, 염소산, 브롬산, 브로민이 평가되었습니다. 이는 7 종 음이온 혼합 표준 용액의 주입을 통해 이뤄졌으며 농도는 각 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 µg/L 농도로 준비됐으며 각 농도는 초순수와 인공 식수에 녹여 농도별 두가지 용액을 준비했습니다. 이는 인공 식수 내 존재하는 음이온에 의한 영향을 평가하기 위해서 입니다. 각 이온은 Signal to Noise 비율이 3 ~ 5 사이인 농도로 평가되거나 추정되었습니다. 평가된 분석법 검출 한계(MDLs)에 5 를 곱하여 MDLs-Calculation Standard 의 최종 농도를 얻었습니다. 이는 표 4(Table 4)를 참고합니다. 각 이온의 MDLs 는 MDLs-Calculation Standard 용액을 각 7 번 반복주입해 계산했습니다.

MDLs 의 계산은 $MDLs = t \times SD$ 로 계산됐으며 t 는 n-1 자유도에서 99%의 신뢰도의 Student t 값($t=3.142613$)이며 SD 는 표준 편차(Standard Deviation)입니다. 예상대로 아염소산 및 브롬산의 검출 한계는 초순수에 희석했을 때가 인공 식수에 희석했을 때보다 명확히 더 낮았습니다. 이는 인공 식수 내에 존재하는 다른

음이온의 방해로 인한 현상으로 추정됩니다. 하지만 브로민의 경우 두 dd 습니다. 브롬산의 경우 검출 한계가 초순수에선 1.56 µg/L, 인공 식수에선 1.80 µg/L 으로 구해졌습니다. 모든 이온들의 MDLs 는 3 µg/L 범위 정도로 계산됐습니다. 기존 어플리케이션 노트 AN12 의 주입량인 350 µL 대비 훨씬 낮은 주입량인 100 µL 조건 때문에 본 분석법에서 평가된 검출한계가 비교적 높게 구해졌습니다. 전반적으로, 이러한 검출한계 차이는 초순수 내의 이온일 때가 인공 식수일 때보다 보다 큰 차이를 보였습니다. 놀라운 것은 인공 식수일 때는 염소산만 검출 한계가 증가했으며 다른 이온들의 경우 오히려 검출 한계가 낮아졌습니다.

또한 소독부산물들에 대하여, 모든 분석법 검출 한계 값은 EU drinking water directive^[8] 혹은 US EPA National Primary Drinking water regulations^[9]에서 제시하는 조건인 브롬산 10 µg/L 및 아염소산 0.25 mg/L 보다 더 낮은 검출 한계 값을 얻었으며 염소산의 경우 EPA 에서 따로 제한하지 않았습니다.^[17] 본 분석법에서 평가한 각 이온의 MDLs 값들은 표 5(Table 5)에 나열됐습니다. MDLs 와는 다르게 MDL_B 은 공시험체(Blank) 주입을 통해 평가되는데, 이는 실험실 공시험체(LRB) 주입이 특정 이온에 대해 유의미한 농도의 결과 값을 보이는 경우 사용되는데, 본 어플리케이션 노트에서 그런 결과를 보이는 이온은 없었기에 추가적으로 평가되지 않았습니다.^[15]

Column: Sykam A10 (250 x 4.0 mm) + AGC-06 (50 x 4.6 mm)
 Eluent: 1.6 mM Na₂CO₃, 1.5 mM NaHCO₃
 Flow Rate: 1.0 mL/min
 Inj. Vol.: 100 µL
 Detection: Suppressed Conductivity, Electrochemical Self-Regenerating Anion Suppressor (25 mA)

Peaks:

1. Fluoride		
2. Chlorite	10.0	10.0 µg/L
3. Bromate	15.0	20.0
4. Chloride		
5. Nitrite		
6. Chlorate	20.0	20.0
7. Bromide	15.0	10.0
8. Nitrate		
9. system Peak		
10. Phosphate		
11. Sulfate		

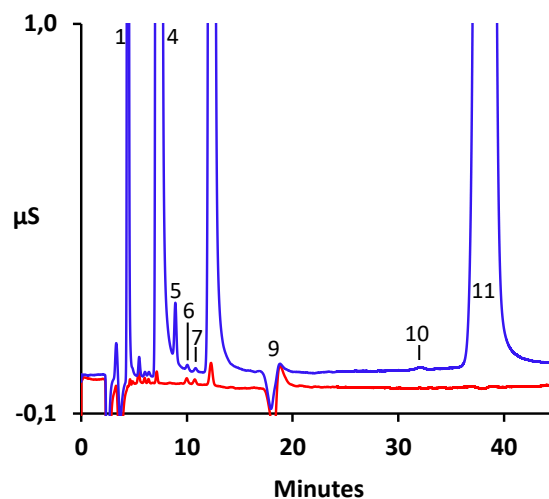


Figure 2. Separation of disinfection byproducts and bromide in the MDL₅-calculation standard diluted in deionized water (red) and artificial drinking water (blue)

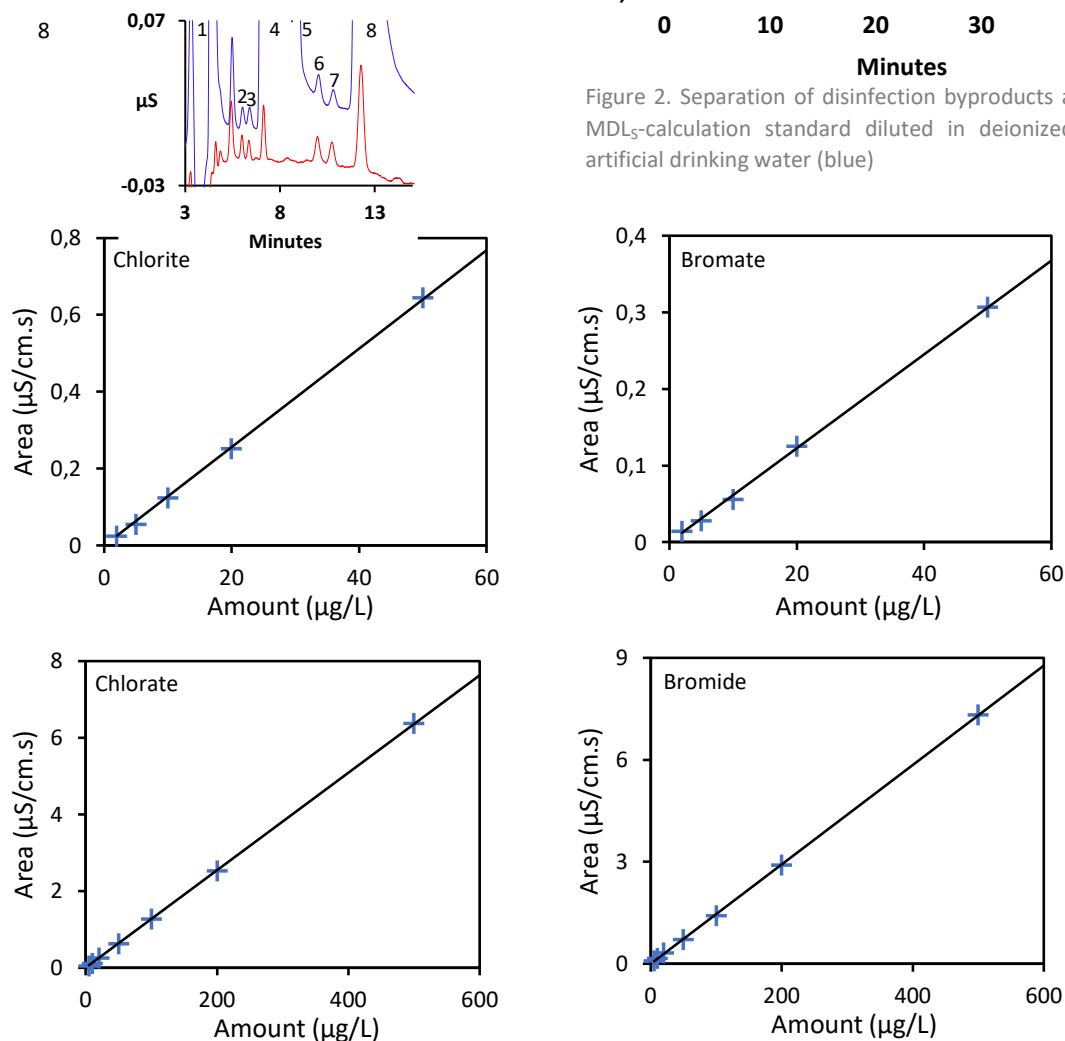


Figure 3. Calibration plots of the disinfection byproducts and bromide indicating the LCR used for calibration of the samples.

Table 5. Linearity, MDL₅ in deionized water as well as in artificial drinking water (ADW), retention time- and peak area precision.

Analyte	Calibration range (µg/L)	Linearity (r ²)	Calculated MDL ₅ (µg/L) in H ₂ O	Calculated MDL ₅ (µg/L) in ADW	Retention Time Precision (RSD, %)	Peak Area Precision (RSD, %)
Chlorite	2–50	0.9999	1.07	1.54	0.08	0.96
Bromate	2–50	0.9997	1.56	1.80	0.08	1.46
Chlorate	5–500	1.0000	2.57	1.90	0.07	0.30
Bromide	5–500	1.0000	3.25	2.66	0.07	0.48

직선성 (Linearity; LCR)

각 이온의 교정 범위와 그에 따른 직선성 평가를 위해선 해당 교정 농도 범위를 포함하는 8 가지 농도로 준비된 혼합 음이온 표준액을

주입했습니다(표 5). 아염소산, 브롬산 교정 용액은 각 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 µg/L 농도로 준비했으며 염소산과 브로민은 각 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 µg/L 농도로 준비했습니다. 마지막 가장 낮은 농도의 표준액은 계산되지 않았는데 이는 신뢰성 있는 적분이 불가능해 제외했습니다. 아염소산 및 브롬산의 0.5, 1 µg/L 농도의 경우 신호 대 잡음비가 너무 낮아 사용되지 않았으며 따라서 2-50 µg/L 농도의 5 포인트가 사용되었습니다. Figure 3, 4 는 Sykam A10 컬럼을 통해 분석한 7 개의 표준품 크로마토그램 오버레이입니다. 표 5(table 5)는 소독 부산물과 브로민 이온에 대한 교정 범위, 상관 계수(r^2) 등의 정보를 담은 표입니다. 모든 물질들의 상관 계수가 0.999 를 넘어 매우 정확한 결과임을 알 수 있습니다.

Column: Sykam A10 (250 x 4.0 mm) + AGC-06 (50 x 4.6 mm)
 Eluent: 1.6 mM Na₂CO₃, 1.5 mM NaHCO₃
 Flow Rate: 1.0 mL/min
 Inj. Vol.: 100 µL
 Detection: Suppressed Conductivity, Electrochemical Self-Regenerating Anion Suppressor (25 mA)

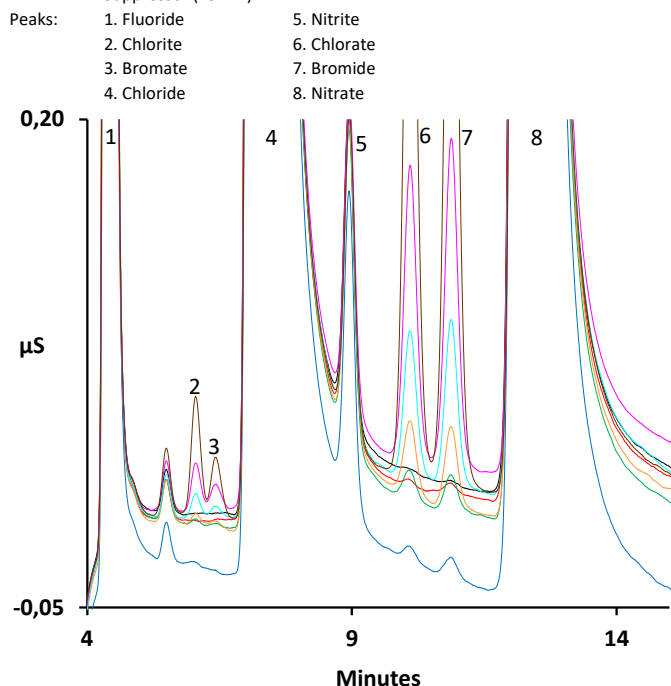


Figure 4. Chromatograms of the eight calibration solutions for linearity assessment.

정밀성 (QCS) 및 장비 성능 평가 (ECS)

각 피크의 머무름 시간과 면적 정밀성(precision)은 QCS 샘플의 7 번 반복 주입으로 평가했습니다. 이론적으로, QCS 샘플의 이온 농도는 필드 샘플들의 농도와 유사한 값을 채택합니다. 그러므로 인공 식수 분석을 위한 QCS 샘플의 이온 농도는 표 3 을 따릅니다. 아염소산 및 브롬산의 농도는 50 µg/L, 염소산과 브로민은 500 µg/L 농도가 QCS 샘플에 추가됐으며 이는 표 4 에 기입되었습니다. 표 5 는 7 회 반복 주입에 대한 머무름 시간과 면적의 RSD 값을 나타냅니다. 머무름 시간 RSD 는 1% 이하였으며 면적에 대한

RSD 는 2% 이하로 평가했습니다. 이는 기존의 AN12 보다 더 낮은 값입니다.

만약 샘플 분석 전에 새로운 교정 작업이 이뤄지지 않았다면 교정 표준 용액의 확인과 수용할 수 있는 장비의 성능은 QCS 샘플의 준비와 평가로 확인됩니다. 여기서는 새로운 교정 작업이 진행됐으며 장비 성능 평가는 외부 교정 표준액(External Calibration Standard; ECS)를 이용해 평가했습니다. ECS 용액은 다른 제조사의 1000 mg/L 단일 음이온 표준액을 통해 준비됐지만 QCS 의 기존 용액과 동일한 제품으로 제조했습니다. 장비의 성능을 평가하기 위해선 QCS 와 ECS 는 오차 범위가 15 % 이내여야 합니다. 표 6 은 ECS 의 상대차이백분률(Relative Percent Difference; RPD)를 나타냅니다. 평가된 RPD 값은 모두 4% 이하였으며 15% 범위 내로 확인했습니다. 다른 이온에 비해 AN 12 대비 아염소산의 RPD 가 약간 높는데 여전히 이 값은 낮은 값입니다.

Table 6. Relative Percent Differences (RPD) of QCS and ECS.

Analyte	RPD (%)
Chlorite	3.1
Bromate	0.7
Chlorate	1.4
Bromide	1.7

샘플 분석

두가지 식수 샘플과 네가지 생수 샘플 내의 소독 부산물과 브로민 평가를 위해 분석했습니다. 예상대로, 소독처리가 안 된 샘플이기에 아염소산, 브롬산, 염소산은 검출되지 않았습니다.

식수의 오존 처리 과정에서 브롬산의 전구체인 브로민만 검출됐지만 최소 보고 농도(MRL) 근처로 검출했습니다. MRL은 분석물을 정량할 수 있는 최소 농도를 의미하는데 이 값들은 모두 교정 최소 농도와 같거나 높았습니다. 표 7은 각 이온들의 교정 범위와 MRLs, MDLs에 대한 값을 나타냅니다. 모든 샘플에 대한 분석 결과는 표 8에 요약했습니다. 그림 5, 6은 용액 첨가 및 미첨가 샘플에 대한 크로마토그램입니다.

Table 7. Minimum Reporting Levels based on the LCR and MDL.

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

US EPA 300.1에서 요구한 대로 모든 샘플은 초기 샘플과 실험실 복제 샘플로 분석되었습니다. 실험실 복제 샘플에서 측정된 값은 각각의 초기 샘플과 매우 유사하여 검증된 방법의 완전성을 나타냅니다. 실험실 복제본의 상대차이백분률(RPD)는 초기 샘플과 비교하여 표 8에 나와 있습니다. RPD의 경우 샘플 내 소독 부산물은 존재하지 않고 브로민만 존재해 브로민만 평가했습니다.

EPA 300.1에 따르면 중복 분석에 필요한 RPD는 최대 10x MRL 농도의 경우 ±20%이고, 10x MRL에서 가장 높은 교정 수준까지의 농도의 경우 ±10%입니다.^[1] 모든 중복 분석 결과는 RPD가 2.0%를 넘지 않아 한도 내에 있는 것으로 나타났습니다.

Table 8. Analysis results (µg/L) and RPD (%) of laboratory duplicate analyses.

Analyte	Drinking Water Milbertshofen	Drinking Water Penzberg	Mineral Water 1
Chlorite	n.d.	n.d.	n.d.
Bromate	n.d.	n.d.	n.d.
Chlorate	n.d.	n.d.	n.d.
Bromide	7.6 (1.3)	7.9 (-1.4)	14.3 (-1.2)
Analyte	Mineral Water 2	Mineral Water 3	Mineral Water 4
Chlorite	n.d.	n.d.	n.d.
Bromate	n.d.	n.d.	n.d.
Chlorate	n.d.	n.d.	n.d.
Bromide	39.3 (-0.8)	58.6 (1.5)	9.3 (2.0)

초기, 중반, 최종 교정 확인 표준액 교정 범위의 최고 농도 용액이 사용됐으며 첫번째 샘플 주입 전과 각 10 회 주입 사이 그리고 시퀀스 마지막에 다시 주입돼 분석했습니다. 평가를 위해서 교정 확인 용액 분석 결과와 교정 용액 주입 분석 결과가 비교됐으며 EPA 300.1에서 규정한 편차 ±15% 이내임을 확인했습니다.^[1] 분석법 검증 동안 확인 표준액의 편차는 최대 7.9%였습니다.

첨가 샘플 내 분석물 회수율

환경 분석을 위한 메소드 성능 평가는 일반적으로 첨가 샘플(Laboratory Fortified Matrix, LFM)의 편향치 값과 단일 혹은 다중 정밀성 평가를 통해 이뤄집니다. 표 9와 11은 식수 및 생수 샘플에 첨가된 이온들의 회수율을 나타냅니다. 샘플은 10 mg/L 농도의 표준액을 용해 첨가했습니다. 샘플 내에서 소독 부산물이 검출되지 않았기 때문에 5x MRL 농도의 이온이 첨가했습니다. 브로민의 경우 EPA 300.1에 따라 검출된 농도의 5 배에 해당하는 양이 첨가했습니다. 추가로, 실험실 공시험체 역시 LFM에 사용된 이온들의 최고 농도가 각각 첨가했습니다. 표 9는 실험실 공시험체에 대한 회수율 표입니다. EPA 300.1에서 제한하는 회수율은 LFB의 첨가 농도가 10x MRL 보다 낮을 때 LFM, LFB 각각 ±25%, ±15%로 제한합니다.^[1] LFB 및 샘플의 회수율 데이터는 제한된 범위 내에 잘 들어왔습니다.

Table 9. Recovery data of the Laboratory Fortified Blank (LFB).

Analyte	LFB – Recovery	
	Amount added (µg/L)	Recovery (%)
Chlorite	10	114.8
Bromate	10	96.0
Chlorate	25	87.7
Bromide	60	103.0

컬럼 오버로딩이 분석물 회수율에 주는 영향

중증 식수는 높은 농도의 염소 혹은 황산 이온을 포함하는 경우가 있습니다. 이는 컬럼의 오버로딩을 야기할 수 있는데 컬럼 오버로딩은 소독 부산물 및 브로민의 분리 및 회수율에 영향을 줄 수 있습니다. 이를 평가하기 위해 염도를 높인 샘플의 분석이 이뤄졌습니다. 생수 2 번 샘플에 염소 및 황산 이온 각 50, 100, 150, 200, 250 mg/L 과 염소와 황산 이온을 동시에 50, 100, 150, 200 mg/L 농도로 첨가했습니다. 이러한 첨가 샘플들에 대해 소독 부산물과 브로민의 첨가 및 회수율 평가가 이뤄졌습니다. 아염소산과 브롬산의 경우 25 µg/L가 염소산과 브로민의 경우 50 µg/L가 첨가됐으며 표 10은 이 결과를 나타냅니다.

Column: Sykam A10 (250 x 4.0 mm) + AGC-06 (50 x 4.6 mm)
 Eluent: 1.6 mM Na₂CO₃, 1.5 mM NaHCO₃
 Flow Rate: 1.0 mL/min
 Inj. Vol.: 100 µL
 Detection: Suppressed Conductivity, Electrochemical Self-Regenerating Anion Suppressor (25 mA)

Peaks:

Peak	1. Fluoride	2. Chlorite	3. Bromate	4. Chloride	5. Chlorate	6. Bromide	7. Nitrate	8. System Peak	9. Sulfate
1. Fluoride	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2. Chlorite	n.d.	10.3 µg/L	-	-	-	-	-	-	-
3. Bromate	n.d.	8.83	-	-	-	-	-	-	-
4. Chloride	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5. Chlorate	n.d.	25.9	-	-	-	-	-	-	-
6. Bromide	7.57	33.3	-	-	-	-	-	-	-
7. Nitrate	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8. System Peak	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9. Sulfate	-	-	-	-	-	-	-	-	-

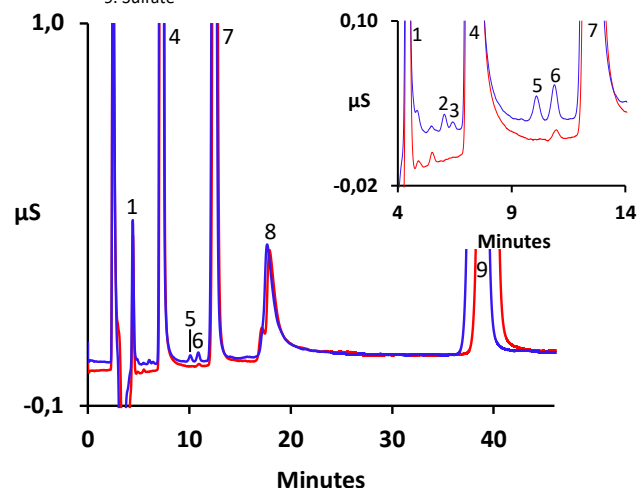


Figure 5. Determination of DBPs in drinking water from the municipal water supplier in Milbertshofen (Munich): unfortified sample (red) and fortified sample (blue).

Column: Sykam A10 (250 x 4.0 mm) + AGC-06 (50 x 4.6 mm)
 Eluent: 1.6 mM Na₂CO₃, 1.5 mM NaHCO₃
 Flow Rate: 1.0 mL/min
 Inj. Vol.: 100 µL
 Detection: Suppressed Conductivity, Electrochemical Self-Regenerating Anion Suppressor (25 mA)

Peaks:

Peak	1. Fluoride	2. Chlorite	3. Bromate	4. Chloride	5. Chlorate	6. Bromide	7. Nitrate	8. System Peak	9. Sulfate
1. Fluoride	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2. Chlorite	n.d.	8.93 µg/L	-	-	-	-	-	-	-
3. Bromate	n.d.	9.76	-	-	-	-	-	-	-
4. Chloride	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5. Chlorate	n.d.	25.2	-	-	-	-	-	-	-
6. Bromide	9.33	33.0	-	-	-	-	-	-	-
7. Nitrate	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8. System Peak	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9. Sulfate	-	-	-	-	-	-	-	-	-

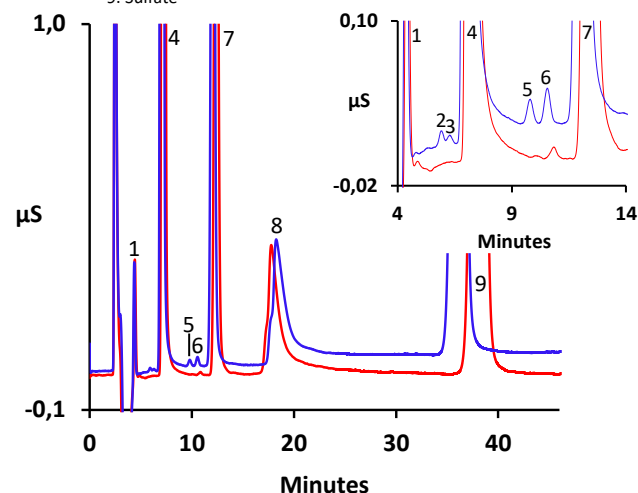


Figure 6. Determination of DBPs in bottled mineral water 4: unfortified sample (red) and fortified sample (blue).

Table 11. Recovery data from fortified drinking water and bottled mineral water samples using the Sykam A10 column.

Analyte	Drinking Water Milbertshofen		Drinking Water Penzberg		Mineral Water 1	
	Amount added (µg/L)	Recovery (%)	Amount added (µg/L)	Recovery (%)	Amount added (µg/L)	Recovery (%)
Chlorite	10	102.9	10	95.2	10	91.3
Bromate	10	88.3	10	91.5	10	85.3
Chlorate	25	103.6	25	91.9	25	114.7
Bromide	25	103.1	25	102.6	25	106.0
Analyte	Mineral Water 2		Mineral Water 3		Mineral Water 4	
	Amount added (µg/L)	Recovery (%)	Amount added (µg/L)	Recovery (%)	Amount added (µg/L)	Recovery (%)
Chlorite	10	102.3	10	107.9	10	89.3
Bromate	10	101.9	10	107.2	10	97.6
Chlorate	25	98.1	25	103.9	25	100.7
Bromide	40	100.6	60	114.9	25	94.7

브로민의 경우 회수율이 99 ~ 107%값이 나왔는데, 이는 높은 염소 및 황산 이온 존재 하에도 뛰어난 분석 결과를 얻을 수 있다는 것을 의미합니다. 다른 이온의 경우 황산만 첨가했을 때 93 ~ 105 %의 결과를 얻었습니다. 이는 높은 황산 이온 농도와 미량의 염소와 함께 분석되는 경우 소독 부산물의 정성 정량에 크게 문제되지

않음을 의미합니다. 하지만 염소 이온 농도의 증가는 소독 부산물의 뚜렷한 회수율 감소가 나타납니다. 이러한 감소는 특히 아염소산과 브롬산에서 나타나는데, 이는 이 두 이온이 염소 피크 이전에 용리 기 때문입니다. 반대로 염소 이후로 용리되는 염소산의 경우 비교적 덜 영향을 받았습니다. 50 ppm 농도의

염소가 첨가됐을 때, 브롬산의 회수율은 78% 로 허용 가능한 범위지만, 염소의 농도가 높아지면 높아질 수록 빠르게 회수율이 감소하고 결국 염소 피크에 묻혀 용리 되지 않았습니다. 추가로, 높은 황산 이온의 농도는 소독 부산물의 회수율에는 크게 영향주지 않았지만 염소 이온의 존재 하에 빠르게 아염소산과 브롬산의 회수율을 감소시켰습니다. 그러므로, 50 ppm 의 염소 및 황산 이온은 아염소산과 브롬산의 회수율을 각각 77.6 %, 38.6 %로 낮췄으며 농도가 증가할 수록 더 크게 영향을 줬습니다. 반대로 염소산과 브로민의 회수율은 황산 이온과 염소 이온이 동시에 과량 존재할 때만 회수율 감소에 영향을 줬습니다.

요약하자면, 샘플 내 아염소산과 브롬산은 오직 염소 농도가 50 mg/L 이하일 때만 신뢰성 있게 분석될 수 있으며 염소산과 브로민은 200 mg/L 이하일 때 희석 없이 신뢰성 있는 분석 결과를 얻을 수 있습니다.

Table 10. Recovery data from samples with high chloride and/or sulfate concentrations

Cl ⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	Recovery (%)			
		ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	ClO ₃ ⁻	Br ⁻
50	—	90.6	78.1	96.2	101.3
100	—	(82.0)*	(37.5)*	88.7	106.3
150	—	(60.8)*	—*	85.6	106.3
200	—	(43.1)*	—*	82.1	104.0
250	—	(25.0)*	—*	71.4	105.7
—	50	100.7	101.0	95.6	100.6
—	100	103.4	102.5	104.2	101.7
—	150	102.0	97.1	101.3	100.8
—	200	103.1	93.1	102.1	102.0
—	250	99.7	100.2	103.0	102.9
50	50	77.6	38.6	91.9	99.6
100	100	(60.2)*	—*	89.1	100.2
150	150	(43.1)*	—*	83.6	105.9
200	200	(29.6)*	—*	70.1	100.8

* Peaks are not resolved any more

기존의 어플리케이션 노트 AN12 의 경우 염소산과 브로민의 회수율이 본 분석법보다 좋았습니다. 하지만 종종 피크가 두개로 나뉘는 피크 스플리팅(Peak Splitting) 증상이 나타나 적분에 어려움을 겪었습니다. 하지만 본 분석법(AU15)의 경우 이러한 피크 스플리팅 현상이 나타나지 않았으며 이에 따라 높은 신뢰도와 정확도로 적분을 할 수 있었습니다. 반대로 아염소산과 브롬산은 AN12 대비 보다 낮은 염소 농도에도 회수율이 크게 영향을 받았습니다.

요약

Sykam A10 컬럼은 U. S. EPA 300.1^[11], ASTM D6581^[14], ISO EN 15061^[12]에 따라 식수 내 미량의 아염소산, 브롬산, 염소산 및 브로민의 정량 정성에 뛰어난 성능을 보였습니다. 이는 가이드라인에 따라 검출 한계, 분리도, 직선성 그리고 정밀성 등 모든 분석법 밸리데이션을 통해 보였습니다. 첨가 샘플 및 첨가 공시험체에서도 좋은 회수율을 얻었습니다. Sykam A10 컬럼은 50 mg/L 농도 이하의 염소 농도 하에 뛰어난 브롬산의 분석이 가능합니다. 이를 통한 브롬산의 검출 한계는 1.80 µg/L 였으며 이는 EU 및 US 의 식수 제한 수치인 10 µg/L 보다 낮은 농도입니다. 또한 아염소산 및 염소산의 경우 검출 한계가 각각 1.54 µg/L, 1.90 µg/L 로 제한된 농도보다 매우 낮은 검출 한계를 얻었습니다. 따라서, 본 문서에서 언급된 크로마토그래피 컨디션을 포함한 분석법은 지방 자치 단체의 식수 공급 및 생수 등 식수 내 소독부산물의 품질 관리 분석법으로 적합함을 알 수 있습니다.

품질 관리를 위한 모든 이온들의 검출 한계는 AN 12 와 비슷한 농도를 가졌지만 각각 한 개의 분리 컬럼과 가드 컬럼만을 사용해 동시에 양이온 분석 역시 가능하다는 장점이 있습니다. 양이온을 동시 분석하는 방법은 어플리케이션 노트 AN09 에 설명했습니다. 또한 AN 12 의 350 µL 주입량 대비 100 µL 의 낮은 주입량을 통해 보다 적은 샘플 소비로 분석을 할 수 있으며 이를 통해 높은 주입량에 의한 피크 퍼짐(Peak broadening)을 방지할 수 있습니다. 이러한 짧은 분석 시간 및 양이온 동시 분석의 가능성 때문에 이 새로운 분석법은 식수 및 생수 내 소독부산물 분석의 쉽고 빠른 분석을 가능하게 합니다. 다만 여전히 신뢰도 있는 아염소산과 브롬산의 회수율을 위해선 샘플 내 염소 농도가 50 mg/L 이상일 땐 기존의 AN 12 를 사용할 필요가 있습니다.

References

- [1] *Drinking Water Treatment*; EPA 810-F-99-013; U.S. Environmental Protection Agency, **1999**.
- [2] World Health Organization. *Disinfectants and Disinfection By-Products*; International Programme on Chemical Safety – Environmental Health Criteria 216; Geneva, Switzerland, **2000**.
- [3] N.A. Khan et al., *J. Clean. Prod.* **2020**, 273, 123159.
- [4] J.S. Benitez, *Phys Chem Earth* **2021**, 123, 102987.
- [5] S.D. Richardson et al., *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 3368-3377.
- [6] H.P. Wagner, B.V. Pepich, D.P. Hautman, D.J. Munch, *J. Chromatogr. A* **1999**, 850, 119-129.
- [7] World Health Organization. *Draft Guideline for Drinking Water Quality*; Third ed., **2003**.
- [8] European Parliament and Council Directive No. 98/83/EC, *Quality of Water Intended for Human Consumption*, **1998**.
- [9] *Fed. Regist.* **1998**, 63 (241), 69389.
- [10] European Parliament and Council Directive No. 2003/40/EC, European Parliament: Brussels, Belgium, **2003**.
- [11] Method 300.1 – Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography, Revision 1.0, Part B, National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OHIO 45268.
- [12] EN ISO 15061-12:2001: Water quality – Determination of dissolved bromate – Method by liquid chromatography of ions.
- [13] D.P. Hautman, D.J. Munch, C. Frebis, H.P. Wagner, B.V. Pepich, *J. Chromatogr. A* **2001**, 920, 221-229.
- [14] ASTM International: Designation D6581 – 18, Standard Test Methods for Bromate, Bromide, Chlorate and Chlorite in Drinking Water by Suppressed Ion Chromatography.
- [15] 40 CFR Appendix -B-to-Part-136 – Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit – Revision 2.
- [16] 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).
- [17] www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations (accessed January 23rd, 2023).

www.sykam.com

Version 1.0

©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.

SYKAM
CHROMATOGRAPHY