

IC/MS/MS와 EPA 314.1방법을 적용한 제련소 유출수중의 퍼클로레이트 분석

김학철[†] · 이상태

한국수자원공사 수자원연구원

Analysis of Perchlorate in Effluent of Two Refineries by Ion Chromatography-Mass Spectrometer Considering EPA Method 314.1

Hak-Chul Kim[†] and Sang-Tae Lee

Korea Water Resources Research Institutes, Kwater, Taejon 305-390, Korea

This study included the development of analytical method for determining perchlorate in effluent samples of two refineries. The two analytical conditions using Ion chromatography were referred in EPA 314.1 method in which the primary method used columns named AS16 and the confirmatory method used column named AS20. At first the results of the two samples were compared. The concentration of perchlorate for the effluent of Y refinery using AS16 coulumn and AS20 column were similar; 12.37 µg/L for AS16, 12.63 µg/L for AS20 respectively but there were a significant difference between the values of effluent of K refinery for two method; 48.85 µg/L for AS16, 10.29 µg/L for AS20. The difference could be attributed to the co-eluting ions that had about same retention time to perchlorate. For more accurate and reliable analysis the two samples were analyzed using Ion Chromatography-Mass Spectrometer (IC/MS/MS) on MRM (Multiful Reaction Monitoring) mode. The results of two samples using IC/MS/MS were similar to those for confirmatory method using AS20. The perchlorate concentration of effluent of Y refinery were 12.50 µg/L for IC/MS/MS and that of K refinery was 9.85 µg/L. In conclusion the result from the confirmatory method was well correspond to the data from IC/MS/MS. Theses results showed that the confirmatory method of EPA 314.1 was reponsible and the primary method could make false data due to co-elutiing ions other than perchlorate.

Key words : IC/MS/MS, Perchlorate, confirmatory, MRM(Multiple Reaction Monitoring)

1. 서 론

퍼클로레이트는 음이온이고 일반적으로 암모늄, 칼륨, 나트륨 염의 형태로 존재한다. 퍼클로레이트는 화약, 그리고 비료 등에 사용되며 고체 로켓트원료의 중요한 성분이다¹. 요오드는 갑상선 호르몬의 필수요소인데 퍼클로레이트는 갑상선의 요오드 흡수를 방해하는 것으로 알려져 있다. 퍼클로레이트는 갑상선의 기능을 방해할 수 있는 능력을 가지고 있다¹.

퍼클로레이트는 수중에서 매우 안정하며 물에 대한 용해성이 매우 커서 음용수의 오염물질로서의 관심사

가 되고 있다. 미국 내에서도 퍼클로레이트가 콜로라도 강, 중서부의 경작지의 상수원과 텍사스와 캘리포니아의 지하수에서 검출된 바 있다. 이러한 사실이 공중위생상 중요한 사안이 되고 퍼클로레이트는 음용수 오염물질로서 관심의 초점이 되고 있다².

퍼클로레이트 분석을 위하여 주로 사용하는 이온크로마토그래프는 HPLC(High Performance Liquid Chromatograph)의 일종으로 HPIC(High Performance Ion Chromatograph)라고도 불리며 일반적인 음이온(불소이온, 염소이온, 아질산이온, 질산이온, 인산이온, 황산이온), 옥시할라이드계 음이온, 일반적인 양이온(나트

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: peacedove@kwater.or.kr

륨이온, 칼륨이온, 마그네슘이온, 칼슘이온)등을 전기전도도 검출기로 검출할 수 있는 유용한 방법이다 이온 크로마토그래프의 써프레스는 일반적으로 용매의 전기전도도는 낮추고 분석대상 이온의 전기전도도는 높이는 기능을 한다.

지금까지 음용수 그리고 여러가지 시료매질 중의 퍼클로레이트를 검출하는 신뢰성 있고 감도가 좋은 여러가지 방법들이 개발되어져 왔다. 1998년 3월 잠재적으로 유해한 음용수 유해물질의 리스트인 유해미국환경청(Environmental Protection Agency, EPA)의 오염물질 후보목록(Contaminant Candidate List)에 퍼클로레이트가 올랐다. 이것으로 인하여 이온크로마토그래프를 개발하고 판매하는 미국의 다이오넥스사는 퍼클로레이트에 대한 개선된 분석법을 개발하였다. 다이오넥스의 이 방법에서는 A11 컬럼, 1000 μL 의 샘플루프를 사용하며 100 mM의 hydroxide를 용매로 하고 써프레스로는 ASRS(Anion Self-Regenerating Suppressor)를 사용하였다. 이 방법의 MDL값은 0.88 $\mu\text{g/L}$ 로 보고되었다².

환경시료 중의 퍼클로레이트를 분리하기 위하여 다이오넥스사는 AS16이라는 이온교환 컬럼을 개발하였으며 이것은 이전의 AS11보다 향상된 분리도를 보였다. EPA method 314.0은 AS16 컬럼을 기본으로하며 DX-500 IC를 본체로 하고 1000 μL 의 샘플루프, Ultra ASRS(Anion Self-Regenerating Suppressor)와 CD20 바탕값억제 전기전도도검출기를 사용한다. 이때의 용매는 50 mM NaOH이며 유속은 1.5 mL/min 써프레스의 전류는 300 mA이었고 이때의 바탕선 값은 2-3 $\mu\text{S/cm}$ 였다. 이 방법에서 음용수중의 퍼클로레이트의 검출한계가 0.53 $\mu\text{g/L}$ 였다³.

전기전도도 검출을 통한 이온크로마토그래프 방법은 미국의 EPA method 314.0에 따라 음용수 중의 퍼클로레이트를 측정하는데 사용될 수 있다. 이 방법은 약 1~5 $\mu\text{g/L}$ 의 퍼클로레이트를 신뢰도를 가지고 분석할 수 있으나 원수나 폐수와 같이 매질이 복잡한 시료의 경우 감도가 급격하게 떨어지는 경향을 보였다. EPA 314.0 방법은 증류수, 지하수, 표층수 그리고 정수 중의 퍼클로레이트를 이온크로마토그래프를 이용하여 분석하는 방법이다. 이 방법에서는 1 mL의 시료가 이온크로마토그래프에 주입되고 퍼클로레이트는 펌프와 시료주입밸브, 가드컬럼, 분석컬럼, 써프레스, 전기전도도 검출기로 구성된 시스템을 이용하여 분석한다⁴.

EPA 314.0에 이어 EPA 314.1과 314.2 방법이 소

개되었는데 314.1은 음용수중의 퍼클로레이트를 분석하는 방법으로 aromatic backbone의 AS16 column을 사용하는 기본분석법과 aliphatic backbone의 AS20 column을 사용하는 확인분석법을 소개하고 있다. EPA 314.1에서는 기본분석법으로 먼저 퍼클로레이트의 검출 여부를 보고 검출된 경우 확인분석법으로 확인한다⁶. 314.2 방법은 2-dimensional Ion chromatography 방법이다. 이 방법에서는 AS20에서 퍼클로레이트가 검출되는 시간대의 용리액을 밸브전환으로 농축컬럼에 농축시킨 후 이동상의 농도를 변화시켜 AS16 컬럼으로 재확인하는 방법을 소개하고 있다.

전기전도도 검출기를 사용하는 경우 시료의 매질 효과 때문에 결과 값이 커지거나 작아지는 오차가 발생할 수 있으며 선택적이지 않은 전기전도도 검출기에 의해 같은 머무름시간을 갖는 물질이 같이 검출됨으로써 오차가 발생할 수 있다. 근래의 연구에서는 좀 더 낮은 농도의 퍼클로레이트를 효과적으로 분석하기 위하여 EPA Method 314.0의 이온크로마토그래피-전기전도도 검출법대신 IC/MS를 사용하는 EPA 332.0 방법이 소개되면서 좀더 나아진 검출한계 값을 얻었다⁵. 또한 EPA Method 6860에는 IC/ESI/MS와 IC/ESI/MS/MS 방법으로 표층수, 지하수, 염수 그리고 토양 중의 퍼클로레이트를 분석하는 방법을 소개하고 있다. EPA Method 6860 방법에서는 IC/MS와 IC/MS/MS의 두가지 방법을 소개하고 있으며 IC/MS/MS에서는 첫 번째 질량분석기에서 퍼클로레이트를 통과시키고 그것이 collision cell에서 쪼개져서 결과적으로 생겨나는 fragment를 두 번째 질량분석기에서 검출하는 MRM방법을 소개하고 있으며 이 방법은 본 연구에서 사용한 방법과 동일하다. 그러나 이 방법으로 복잡한 매질을 갖는 폐수처리 슬러지와 같은 시료에 대한 적용은 아직까지는 유효하지 않다¹⁹.

본 연구에서 사용한 EPA 314.1방법의 적용시료의 범위는 원수, 정수, 증류수, 지하수처리수, 표층수이지만 제련소 유출수에 대하여 분석을 수행하였다²⁰. 제련소 유출수는 투명하며 시료 중 다른 이온 성분이 많지 않아 매질에 의한 방해효과가 없어서 퍼클로레이트를 분석하기 위하여 EPA 314.1 방법을 적용하는데 무리가 없었다. 본 실험에서는 EPA 314.1에 의거하여 2 mm 내경의 AG16과 AS16컬럼을 연결하여 기본분석법으로 퍼클로레이트를 검출하였고 4 mm 내경의 AG20과 AS20컬럼을 연결하여 확인분석법으로 퍼클로레이트의 검출 농도를 재확인하였다. 결과적으로 K 제

련소 유출수에 대해서 기본분석법과 확인분석법으로 얻은 퍼클로레이트의 농도의 차가 거의 4배에 가깝게 차이가 나기 때문에 좀더 정밀한 기기인 IC/MS/MS를 이용하여 MRM(Multiple Reaction Monitoring) 방식으로 최종 확인하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

분석대상물질인 퍼클로레이트(ClO_4^-)의 표준원액은 Exaxol사의 Perchlorate Standard for Ion Chromatography(1000 $\mu\text{g/mL}$)를 사용하였다. 시약을 조제하는데 필요한 증류수는 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ 의 저항을 갖는 ELGA사의 PURELAB Ultra의 증류수를 사용하였다. EPA method 314.1에서 기본분석법과 확인분석법에서는 3, 5, 10 $\mu\text{g/mL}$ 농도의 퍼클로레이트 표준용액을 조제하였고 시료는 2배 희석하였으며 EPA법에 따라 정량을 위해서 외부표준물질법을 사용하였다. IC/MS/MS 방법에서는 2, 5, 10, 20, 40 $\mu\text{g/L}$ 농도의 표준용액을 조제하여 측정하였고 시료는 10배 이하의 희석을 순차적으로 진행하여 500배 희석하여 측정하였다. IC/MS/MS방법을 사용하는 EPA6860 방법에서는 $\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-$ 의 동위원소를 포함하는 내부표준물질을 사용하였으나 본 연구에서는 시료의 전처리가 전혀 없이 주입하기 때문에 내부표준물질을 사용하지 않았다. 본 연구에서 사용된 컬럼에서는 퍼클로레이트가 반친수성(Hydrophobicity)를 갖기 때문에 가장 늦게 용리되며 다른 이온과의 겹침으로 인한 방해 효과는 없었다. 시료는 국내 제련소 중에 Y제련소와 K제련소의 유출수를 대상으로 하였다.

2.2. 실험방법

본 연구에서는 EPA 314.1 방법의 기본분석법과 확인분석법을 사용하였는데 이때는 이온크로마토그래프-전기전도도 법으로 측정하였고 정량은 외부표준물질법으로 수행하였고 퍼클로레이트 자체가 반친수성에 가깝기 때문에 정확한 정성과 정량을 위해서 이온크로마토그래프-질량분석기법으로 측정하였다.

이온크로마토그래프는 다이오넥스사의 ICS-3000(Sunnyvale, CA, USA)를 사용하였는데 이 시스템은 ICS-3000 DP50 Dual Pump(Isocratic, Gradient), ICS-3000 DC(Detector Compartment) Conductivity Detector, ASRS-300(4 mm), ICS-3000 EG(Eluent Generator)와 ICS-3000 AS(Autosampler)로 구성되었다. 이온크로마토그래프와 연결한 질량분석기는 Applied Biosystems MDS SCIEX API 3200 LC/MS/MS System이었다. 질량분석기는 이온크로마토그래프의 운용프로그램과 연결하여 사용되었다. Table 1에는 기본분석법과 확인분석법의 이온크로마토그래피 조건을 나타내었다. Table 2에는 본 연구에 사용된 IC/MS/MS의 퍼클로레이트 측정시 기기조건을 나타내고 있다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 측정된 두개의 제련소 유출수에서는 퍼클로레이트가 검출되었다. 그러나 k 제련소의 경우는 적용한 분석법에 따라 다른 분석치를 보였다. 본 연구에서는 EPA 314.1에 의거하여 AS16을 사용하는 기본분석법을 먼저 적용하였고 AS20을 사용하는 확인분석법을 적용하였다. 그 결과 Y제련소의 시료는 분석법간 큰 차이를 보이지 않았으나 K 제련소의 경우는 기본분석법의 값과 확인분석법에서의 분석치가 거의 4배 정

Table 1. Chromatographical conditions of primary, confirmatory and IC/MS/MS method in this study

Instrumental conditions	primary	confirmatory	IC/MS/MS
Elution Mode/Eluent	Isocratic/65 mM KOH	Isocratic/50 mM KOH	Isocratic/65 mM KOH
Guard Column	AG16(2 mm)	AG20(4 mm)	AG16(2 mm)
Separator Column	AS16(2 mm)	AS20(4 mm)	AS16(2 mm)
Flowrate of Eluent	0.3 mL/min	0.5 mL/min	0.3 mL/min
Sample volume	10 μL	200 μL	100 μL
Pretreatment	None	None	None
Suppressor	ASRS 300(2mm)	ASRS 300(4mm)	ASRS 300(2mm)
Suppression Current	49 mA	57 mA	49 mA
Suppression Mode	SRS(Self regeneration)	External Water	External Water
Runtime	20 min	20 min	20 min

Table 2. Mass conditions of IC/MS/MS method in this study

Instrumental conditions		IC/MS/MS
Scan Type		MRM(Multifl Reaction Monitoring)
Polarity		Negative
Ion Source		Turbo Spray
Perchlorate (m/z 99)	Q1 Mass(amu)	98.93
	Q2 Mass(amu)	82.80
	DP(Declustering Potential)	-40.00
	EP(Entrance Potential)	-10.00
	CE(Collision Energy)	-30.00
	CXP(Collision Cell Exit Potential)	-10.00
Perchlorate (m/z 101)	Q1 Mass(amu)	100.92
	Q3 Mass(amu)	84.90
	DP(Declustering Potential)	-40.00
	EP(Entrance Potential)	-10.00
	CE(Collision Energy)	-30.00
	CXP(Collision Cell Exit Potential)	-10.00
IC Consumption Gas Pressure		25 psi
Curtain Gas Pressure		14.5 psi
Nebulizer Gas Pressure		100 Psi
Source Exhaust Gas		14.5 psi

도 차이가 남을 확인 할수 있었다, Table 3은 두개의 제련소 시료의 적용방법에 따른 퍼클로레이트의 분석치를 나타내고 있다. Fig. 1에는 EPA 314.1의 기본분석법을 두개의 제련소에 적용하였을 때의 크로마토그램을 겹쳐 본 결과이다. 특이할 사항은 K 제련소의 크로마토그램에서 퍼클로레이트가 상대적으로 클 뿐 아니라 Y 제련소의 퍼클로레이트에 비하여 피크의 폭이 더 크게 나타났다는 점이다. 이것은 K 제련소의 경우 퍼클로레이트의 피크가 단일성분의 피크가 아니라 라는 간접적인 추론을 가능하게 한다. Fig. 2에는 EPA 314.1의 확인분석법을 두개의 제련소에 적용하였을 때의 크로마토그램을 겹쳐 본 결과이다. 기본분석법과는 반대로 오히려 K 제련소의 퍼클로레이트가 상대적으로 작게 나타났고 두 제련소의 퍼클로레이트의 피크 폭이 비슷한 결과를 보여 이 방법에서는 퍼클로레이트와

함께 용출되어 방해하는 성분이 없음을 확인할 수 있었다.

Table 3의 결과를 보면 K 제련소의 시료의 경우 AS16 컬럼을 사용하는 기본분석법에서 퍼클로레이트 농도가 AS20 컬럼을 사용하는 확인분석법의 결과와 큰 차이가 나타나는 것을 알 수 있었다. 반면 제련소 Y의 경우는 두 방법 간의 차이가 거의 없었다. 이 두가지 방법만을 비교하면, K 제련소 시료는 AS16 컬럼으로 분석하는 경우 퍼클로레이트가 갖는 머무름시간에 미치는 방해물질이 같이 용리되고 있다고 예상할 수가 있다. AS20을 사용하는 방법이 확인분석법이기 때문에 이 방법에서의 결과를 신뢰하여야 하지만 더욱 정확한 정성과 정량이 가능한 IC/MS/MS를 이용하는 방법을 선택하게 되었다.

IC/Cond.방법에 의한 퍼클로레이트의 검출한계는 2.4 ppb였고 재현성을 나타내는 상대표준편차는 3.3%, IC/MS/MS의 경우는 각각 0.007 ppb와 3.5%였다. IC/MS/MS의 MRM 모드는 퍼클로레이트의 분자량에 해당하는 99 또는 101의 m/z를 갖는 이온들을 Q₁이라는 사중극자에서 먼저 거르고, 걸러진 이온중에 산소원자가 하나 떨어져 나간 83과 85의 m/z를 갖는 이온 들만을 Q₃인 라는 사중극자에서 거르게 되어 정확하고 선택적인 정성과 정량이 가능하게 된다.

Table 3. Analytical results of perchlorate in effluent of Y and K refinery by primary and confirmatory method of EPA 314.1

Sample	Unit(mg/L)	
	primary method	confirmatory method
Effluent of Y refinery	12.37	12.63
Effluent of K refinery	48.85	10.29

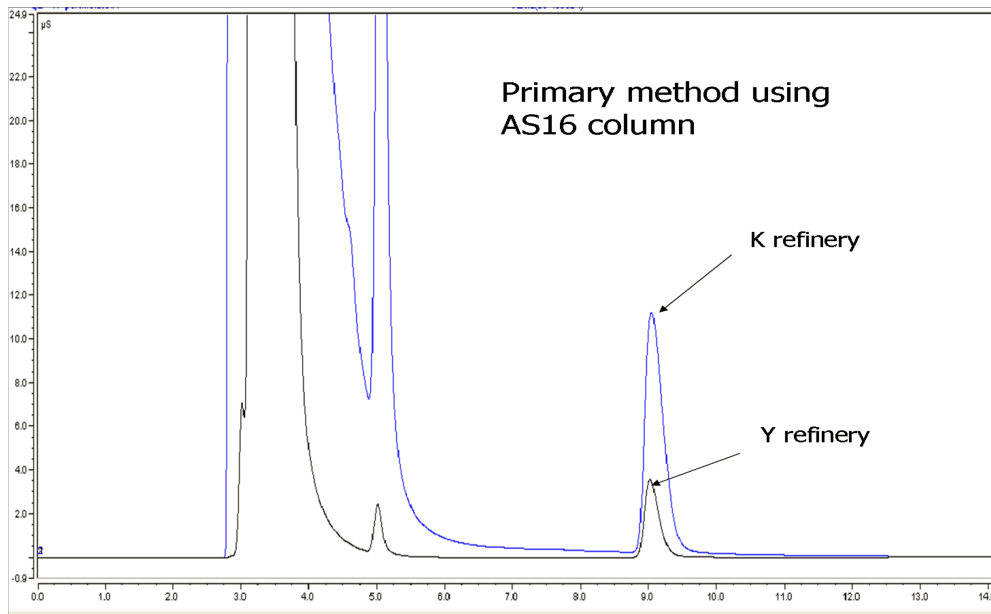


Fig. 1. Overlay of Y and K refinery effluent by primary method of EPA 314.1.

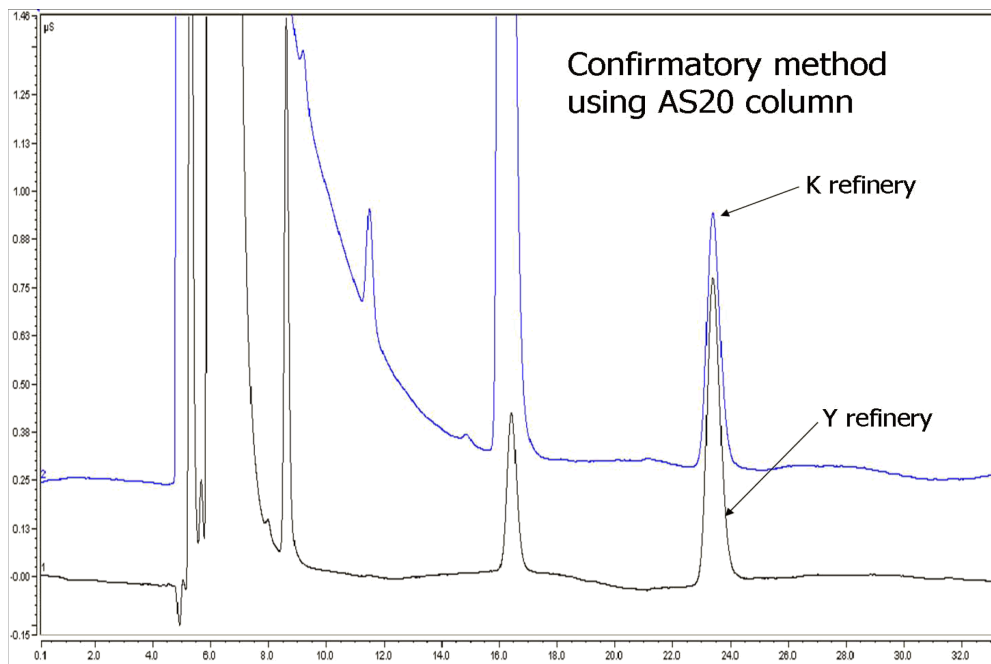


Fig. 2. Overlay of Y and K refinery effluents by confirmatory method of EPA 314.1

퍼클로레이트는 염소원자를 함유하고 있으며 염소원자는 Cl^{35} 와 Cl^{37} 의 두가지 동위원소를 가지고 있다. 자연계에서의 두 동위원소비는 75.78 : 24.22이므로 질량분석기를 검출기로 하여 측정하는 경우 같은 머무름 시간에 두개의 MRM 피이크를 볼수 있다.

Fig. 1은 퍼클로레이트를 MRM 모드에서 측정하였을 때 나타나는 두개의 피이크를 보여주고 있다. 퍼클로레이트는 99/83, 101/85의 두 개의 MRM 전이를 가질 수 있으며 각각의 MRM 전이에 의한 질량스펙트럼의 상대적인 크기는 염소이온의 동위원소 비율과 비슷하

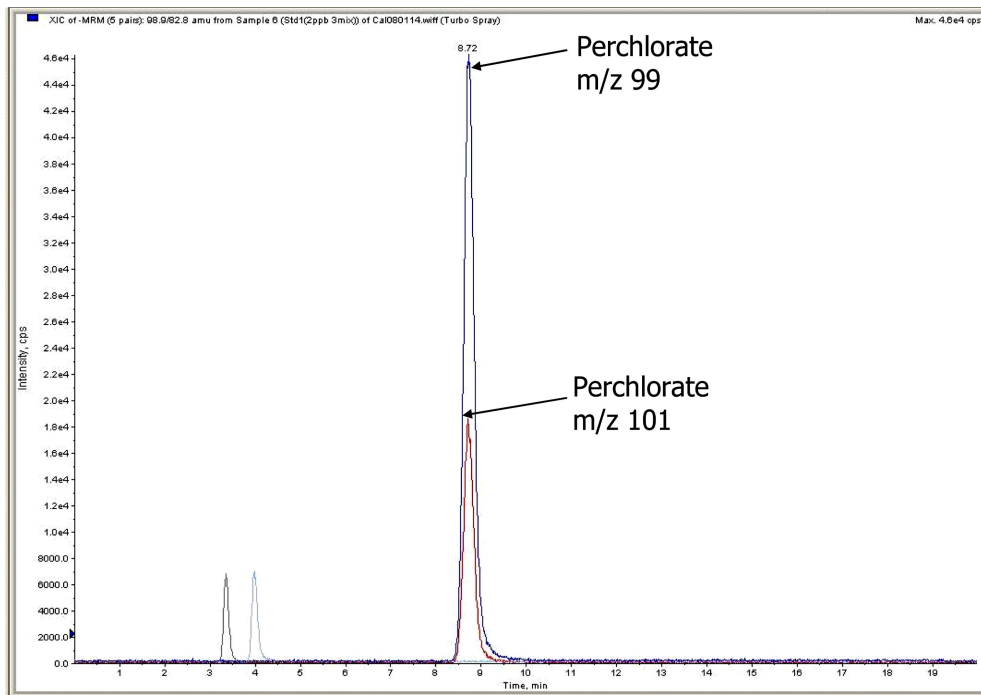


Fig. 3. XIC of Perchlorate.

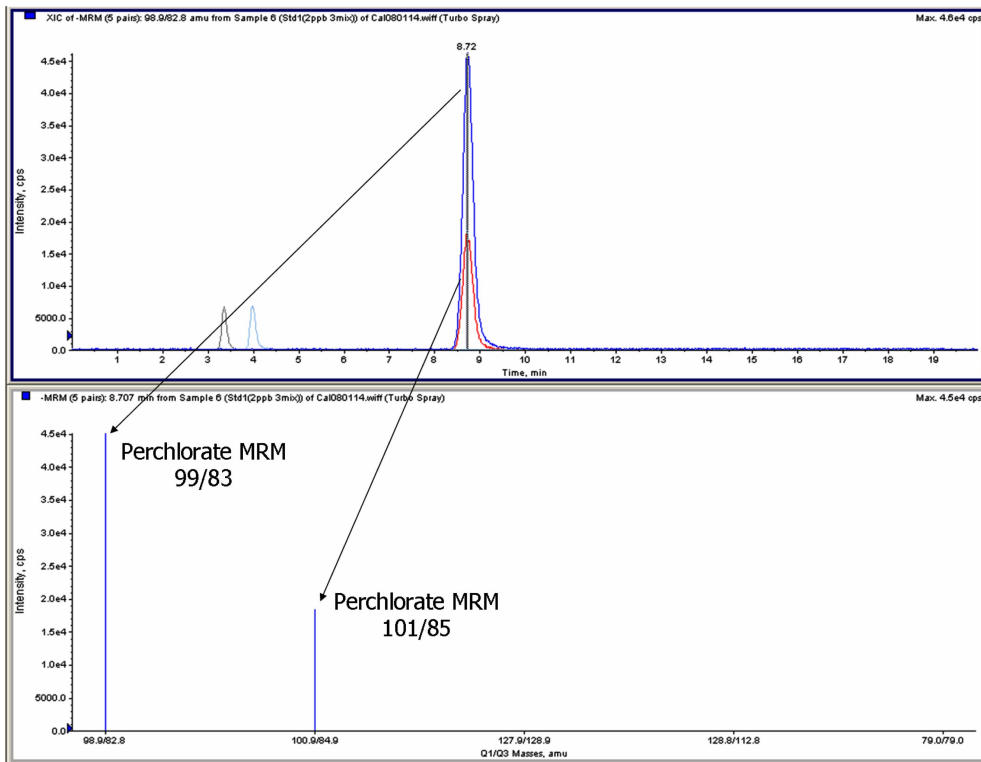


Fig. 4. XIC of two perchlorate MRMs and their corresponding mass spectrums.

게 나타남을 확인 할 수 있었다. Fig. 4는 퍼클로레이트의 XIC와 염소의 동위원소에 따른 두개의 MRM 전이의 질량스펙트럼을 나타낸 것이다. MRM 모드에서는 이미 추정되어지는 목적성분의 질량을 미리 입력하여 검출하기 때문에 다른 질량을 갖는 스펙트럼은 나타나지 않는다. 이러한 방법으로 특정한 질량대전하비(m/z)를 갖는 이온 만을 선택적으로 검출하는 경우 다른 검출기보다 질량분석기의 선택적 감도가 크게 나타나게 된다.

본 연구에서는 EPA 314.1의 기본분석법과 확인분석법에 따라 두 제련소 시료의 퍼클로레이트를 분석하였을 때 그 결과가 다르게 나타났기 때문에 두 방법에 비하여 훨씬 선택적인 검출이 가능하고 정확한 정성이 가능한 IC/MS/MS방법을 적용하게 되었다. IC/MS/MS로 측정하는 경우 퍼클로레이트는 99/83, 101/85 두개의 MRM 전이가 가능하지만 염소의 동위원소비가 큰 99/83의 MRM 전이로 퍼클로레이트를 정성 및 정량하였다. Fig. 5에는 Y 제련소와 K 제련소 시료에 대한 MRM 전이 99/83에 대한 XIC 크로마토그램을 나타내었다. Table 4에는 Y, K의 제련소 시료에 대하여 EPA 314.1의 기본분석법과 확인분석법의 두 가지방법 그리고 IC/MS/MS방법을 적용하였을 때의 검출농도를 전체

Table 4. Analytical results of perchlorate in effluent of Y and K refinery by primary and confirmatory method of EPA 314.1 and IC/MS/MS Unit(mg/L)

Sample	primary method	confirmatory method	IC/MS/MS
Effluent of Y refinery	12.37	12.63	12.50
Effluent of K refinery	48.85	10.29	9.85

적으로 나타내었다. Y 제련소의 시료중 퍼클로레이트의 검출농도는 세가지 방법 모두에서 비슷한 값을 보였지만 K 제련소시료는 EPA 314.1의 확인분석법과 IC/MS/MS 방법에서는 거의 일치하는 결과를 보였지만 EPA 314.1의 기본분석법에서는 타 방법보다 훨씬 큰 농도의 값을 보였다. IC/MS/MS는 정확한 정성과 더불어 정량이 가능한 방법이기 때문에 이 방법으로 부터의 결과를 기준으로 EPA 314.1에 다른 방법의 결과를 평가하게 되었다.

결론적으로 Y 제련소의 시료의 경우는 EPA 314.1의 기본분석법과 확인분석법 그리고 IC/MS/MS방법에서 모두 비슷한 퍼클로레이트 농도값이 얻어졌지만 K 제련소의 시료의 경우는 EPA 314.1의 기본분석법에 따른 분석의 결과가 EPA 314.1의 확인분석법 그리고 IC/MS/MS방법의 결과보다 4-5배 정도의 큰 값을 얻게

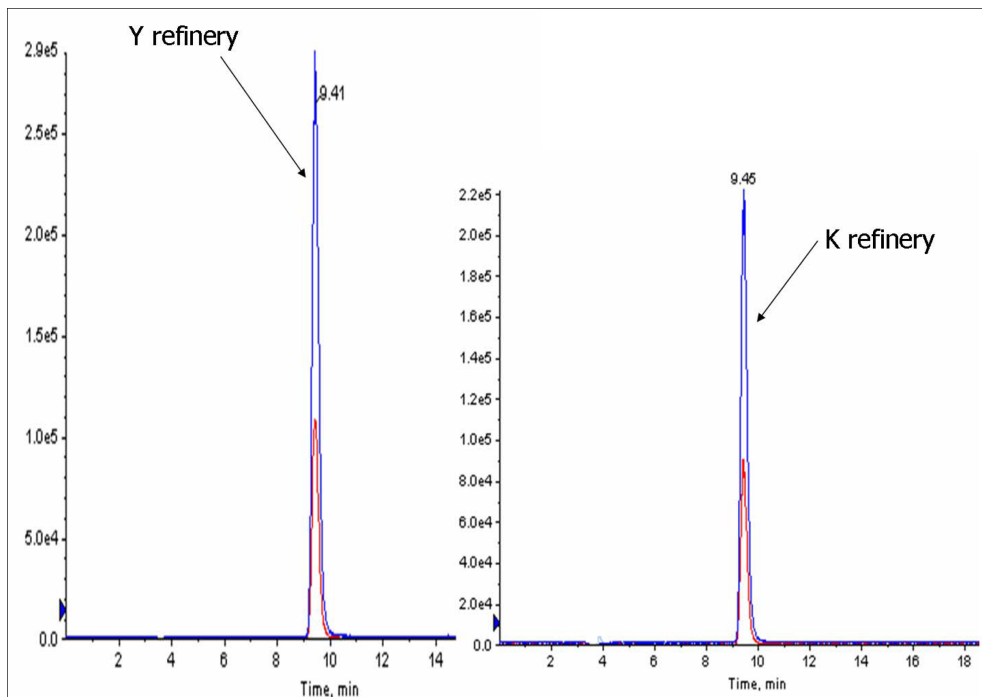


Fig. 5. XIC of MRM transition of Y and K refinery.

되었다. 크로마토그램상의 피이크의 모양과 IC/MS/MS의 정확한 결과를 고려하였을 때 K 제련소의 퍼클로레이트를 EPA 314.1의 기본분석법 만으로 측정 한다면 큰 오차를 가져오게 되며 분석의 신뢰도를 높이기 위해서는 한 가지 실험조건으로만 분석결과를 내는 것 보다는 그 실험결과와 신뢰성을 입증하는 확인분석법을 수행하는 것이 중요함을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 Y 와 K 제련소의 유출수 중의 퍼클로레이트를 분석하기 위하여 EPA 314.1의 기본분석법과 확인분석법 그리고 IC/MS/MS방법을 적용하였다. 그 결과 EPA 314.1의 기본분석법으로 K 제련소시료 중의 퍼클로레이트를 분석하였을 때 잘못된 결과를 얻게 되는 것을 확인하였다. 이온크로마토그래피-전기전도도 방법은 이온크로마토그래피-질량분석기 방법보다 실험이 용이하고 분석에 소모되는 비용이 적지만 퍼클로레이트의 정성이 오직 성분들의 머무름시간만으로 결정되기 때문에 잘못된 결과를 얻을 수 있다는 것을 본 실험을 통하여 입증하게 되었다. 본 연구에서 퍼클로레이트 분석을 위하여 적용한 IC/MS/MS방법은 절대적인 정성이 가능하며 ppt단위의 정량이 가능한 이온 분석에 있어서 강력한 분석방법으로 인정되어진다. K 제련소 시료를 EPA 314.1의 기본분석법으로 분석하였을 때의 잘못된 결과를 유발하는 동시간대에 용리되는 미지성분에 대한 정성과 정량분석은 그 시료에 대하여 향후이온크로마토그래피-질량분석기에서 TIC(Total Ion Chromatogram)을 얻어 연구한다면 가능할 것으로 판단된다. 결론적으로 크로마토그래프와 선택성이 없는 범용검출기를 사용하는 경우 머무름 시간만으로 시료의 정성이 이루어지기 때문에 잘못된 결과를 얻을 가능성이 크며 이와 같은 분석법을 보충하는 확인분석법의 적용 또는 질량분석기와 같은 검출기를 연결하여 크로마토그래프에 의한 성분들의 분리에 선택적 정성방법의 적용이 바람직하다.

참고문헌

1. S.C. Weldelken, L.E. Vanatta, D.E. Coleman, D.J. Munch, *Journal of Chromatography A*, **2006**, 1118, 94-99.
2. Sarah J. Stetson, Richard B. Wanty, Dennis R. Helsel,

Stephen J. Kalkhoff, Donald L. Macalady, *Analytical Chimica Acta*, **2006**, 567, 108-111.

3. He Huang, George A, Sorail, *Chemosphere*, **2006**, 64, 1150-1156.
4. Daniel P. Hautman and David J. Munch, US EPA, Determination of Perchlorate in Drinking Water Using Ion Chromatography, Method 314.0, Nov. 1999.
5. Johnson Mathew, Jay Gandhi, Joe Hedrick, *Journal of Chromatography A*, **2005**, 1085, 54-59.
6. EPA Method 314.1 Rev 1.0 - Determination of Perchlorate in Drinking Water Using Inline Column Concentration/Matrix Elimination Ion Chromatography with Suppressed Conductivity Detection.
7. Yong-keun Lee, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **1994**, 15, 1045-1049.
8. "Determination of Perchlorate by Ion Chromatography." State of California, Department of Health Services, Sanitation and Radiation Laboratories Branch, Rev. No. 1, June 3, 1997.
9. "Analysis of Low Concentrations of Perchlorate in Drinking Water and Ground Water by Ion Chromatography." Application Note 121, Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, 1998.
10. "Perchlorate by Ion Chromatography, Modified EPA 300.0 Using IonPac AS11." Standard Operating Procedure, Montgomery Watson Laboratories, March 17, 1998.
11. Jackson, P.E., Laikhtman, M., and Rohrer, J.S. "Determination of Trace Level Perchlorate in Drinking Water and Ground Water by Ion Chromatography," *Journal of Chromatography A*, **1999**, 850, 131-135.
12. Okamoto, H.S., Rishi, D.K., Steeber, W.R., Baumann, F.J., and Perera, S.K., "Using Ion Chromatography to Detect Perchlorate," *Journal AWWA*, **1999**, 91, 73-84.
13. Inter-Agency Perchlorate Steering Committee, Analytical Subcommittee Report (1998). Report on the interlaboratory validation of IC methods for perchlorate.
14. Glaser, J.A., Foerst, D.L., McKee, G.D., Quave, S.A., and Budde, W.L., "Trace Analyses for Wastewater," *Environmental Science and Technology*, **1981**, 15, 1426.
15. "OSHA Safety and Health Standards, General Industry," (29CFR1910). Occupational Safety and health Administration, OSHA 2206, (Revised, Jan. 1976). 10. ASTM Annual Book of Standards, Part II, Volume 11.01, D3370-82, "Standard Practice for Sampling Water," *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, PA, 1986.
16. "Carcinogens-Working with Carcinogens," Publication No. 77-206, Department of Health, Education, and

- Welfare, Public Health Service, Center for Disease control, National Institute of Occupational Safety and health, Atlanta, Georgia, August, 1977.
17. "Safety In Academic Chemistry laboratories," 3rd Edition, American Chemical Society Publication, Committee on Chemical Safety, Washington, D.C., 1979.
 18. U.S. EPA Method 300.1. EPA Document number: EPA/600/R-98/118. NTIS number PB98-169196 INZ.
 14. "Anion Self-Regenerating Suppressor (ASRS) Quickstart Procedure", Document Number 031368-01, 다이오넥스 Corporation, Sunnyvale, CA, March, 1988.
 19. EPA Method 6860, "Perchlorate in Water", Soils and Solid and Solid Waste Using Ion Chromatography/Electrospray Ionization/Mass Spectrometry(IC/ESI/MS or IC/ESI/MS/MS).
 20. EPA Method 314.1, "Determination of Perchlorate in Drinking Water by Inline Concentration/Matrix Elimination Ion Chromatography with Suppressed Conductivity Detection".