

**유기인화합물-기체크로마토그래피-질량분석법**

2018

(Organophosphorus pesticides-gas chromatography-mass spectrometry)

**1.0 개요****1.1 목적**

이 시험기준은 토양 중 유기인화합물(이피엔, 파라티온, 메틸디메톤, 다이아지논 및 펜토에이트)의 측정방법으로서, 유기인화합물을 기체크로마토그래프로 분리한 다음 질량검출기로 분석하는 방법이다.

**1.2 적용범위**

**1.2.1** 이 시험기준은 토양 중 유기인화합물(이피엔, 파라티온, 메틸디메톤, 다이아지논 및 펜토에이트)의 분석에 적용한다.

**1.2.2** 이 시험기준은 기체크로마토그래프로 분리한 다음 질량분석기로 측정하는 방법으로 정량한계는 각 항목별 0.05 mg/kg이다.

**1.3 간섭 물질**

**1.3.1** 해당 매질 또는 추출 용매 안에 함유하고 있는 불순물이 분석을 방해할 수 있다. 이 경우 바탕시료나 시약바탕시료를 분석하여 확인할 수 있다. 방해물질이 존재하면 용매를 증류하거나 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 제거한다. 고순도의 시약이나 용매를 사용하면 방해물질을 최소화할 수 있다.

**1.3.2** 초자류는 사용 전에 아세톤, 분석 용매 순으로 각각 3 회 세정한 후 건조시킨 것을 사용하여 오염을 최소화할 수 있다.

## 2.0 용어정의

“내용 없음”

## 3.0 분석기기 및 기구

### 3.1 기체크로마토그래프

**3.1.1** 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1  $\mu\text{m}$  ~ 0.50  $\mu\text{m}$ , 길이 15~60 m의 cross-linked methylsilicon 또는 cross-linked 5 % phenylmethylsilicon 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

**3.1.2** 운반기체는 부피백분을 99.999 % 이상의 질소(또는 헬륨)를 사용하며 유량은 0.5 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 200  $^{\circ}\text{C}$  ~ 250  $^{\circ}\text{C}$ , 컬럼온도는 40  $^{\circ}\text{C}$  ~ 280  $^{\circ}\text{C}$ 로 사용한다.

### 3.2 질량분석기(mass spectrometer)

**3.2.1** 이온화방식은 전자충격법(EI, electron impact)을 사용하며 이온화에너지는 35 eV ~ 70 eV을 사용한다.

**3.2.2** 질량분석기는 자기장형(magnetic sector), 사중극자형(quadrupole) 및 이온트랩형(ion trap) 등의 성능을 가진 것을 사용한다.

**3.2.3** 정량분석에는 선택이온검출법(SIM, selected ion monitoring)을 이용하는 것이 바람직하다. 선택하는 이온들은 표 3의 이온을 사용할 수 있다.

### 3.3 농축장치

구테르나다니쉬(K.D.) 농축기 또는 회전증발농축기를 사용한다.

### 3.4 정제용 컬럼

실리카겔 컬럼이나 플로리실 컬럼 또는 활성탄 컬럼을 선택하여 사용한다.

## 4.0 시약 및 표준용액

ES 07501.1a 유기인화합물-기체크로마토그래피 4.0 시약 및 표준용액에 따른다.

## 5.0 시료채취 및 관리

ES 07130.c 시료의 채취 및 조제에 따른다.

## 6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

ES 07501.1a 유기인화합물-기체크로마토그래피 6.0 정도보증/정도관리에 따른다.

## 7.0 분석절차

### 7.1 전처리

ES 07501.1a 유기인화합물-기체크로마토그래피 7.1 시료전처리에 따른다.

### 7.2 검정곡선의 작성

ES 07501.1a 유기인화합물-기체크로마토그래피 7.2 검정곡선의 작성에 따른다.

### 7.3 측정법

7.3.1 추출물 1  $\mu\text{L}$  ~ 3  $\mu\text{L}$ 를 취하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.3.2 크로마토그램으로부터 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간(retention

time)에 해당하는 봉우리로부터 면적을 측정한다.

## 8.0 결과보고

시료용액의 농도로부터 아래의 식을 사용하여 토양시료 중 유기인화합물의 농도를 계산할 수 있다. 결과는 각 성분별 농도를 합산하여 유기인화합물의 농도로 표시한다.

$$\text{토양 중 유기인화합물의 농도(mg/kg)} = \sum \frac{C_1}{W_d} \times V \quad (\text{식 1})$$

여기서,  $C_1$  : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 각 항목별 농도(mg/L)

$V$  : 시험용액의 부피(여기서는 0.01 L)

$W_d$  : 수분 보정한 토양시료의 건조중량(kg)

## 9.0 참고문헌

9.1 US EPA Method 614, 1982, The Determination Of Organophosphorus Pesticides In Industrial And Municipal Wastewater.

9.2 US EPA Method 505, 1989, Analysis Of Organohalide Pesticides And Commercial Polychlorinated Biphenyl (PCB) Products In Water By Microextraction And Gas Chromatography.

9.3 US EPA Method 507, 1989, Determination Of Nitrogen And Phosphorus Containing Pesticides In Water By Gas Chromatography With A Nitrogen Phosphorus Detector.

9.4 US EPA Method 8141A, 1994, Organophosphorus Compounds By Gas Chromatography: Capillary Column Technique.

9.5 Standard Method 6410, 2000, Extractable base/neutrals and acids.

9.6 KS I ISO 0031, 2017, 가스크로마토그래프의 분석을 위한 통칙.

9.7 KS I ISO 10382, 2005, 토양의 질 - 유기 염소계 농약과 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 측정 - 전자 포획 검출기 장착 가스 크로마토그래프 방법.

9.8 환경부, 2007, 폐기물공정시험방법-유기인.

9.9 환경부, 2008, 토양오염공정시험기준-유기인.

## 10.0 부록

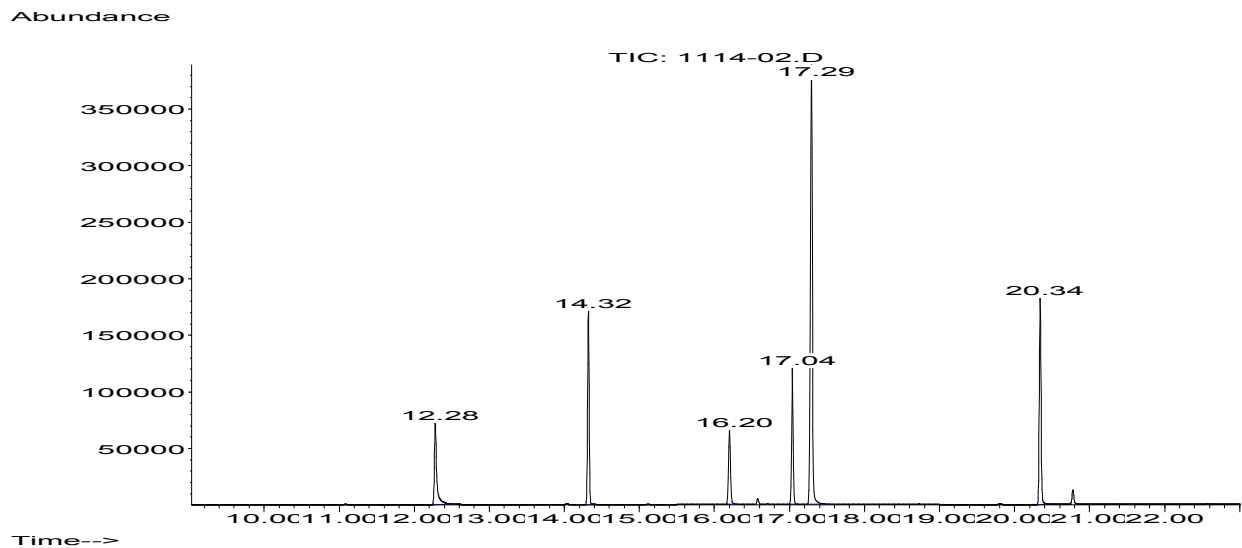
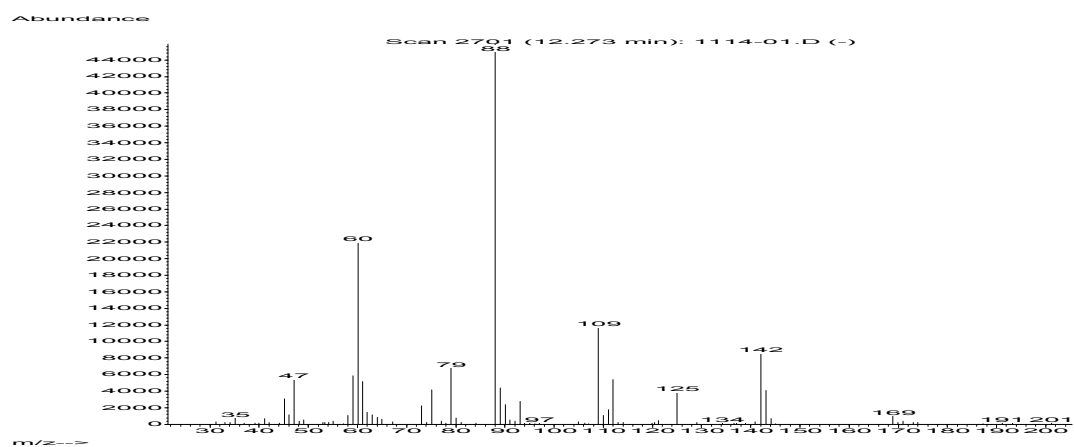


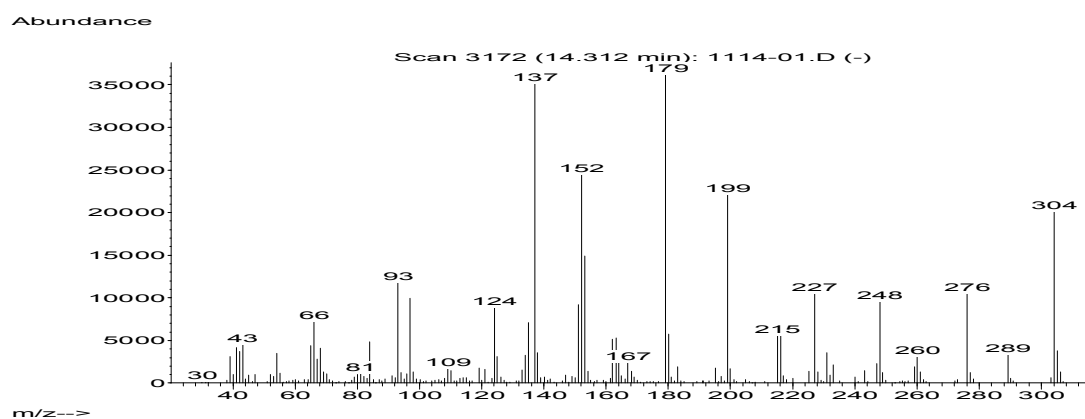
그림 1. 유기인화합물 표준물질의 GC-MS 크로마토그램

실험조건 표 1 참고, 각 혼합표준용액 10 mg/L 사용 (Methyl demeton: 12.28min, Diazinon: 14.32min, Parathion: 16.20min, Phenthoate: 17.04min, Pyrene-d10(ISTD): 17.29min, EPN: 20.34min)

## 메틸디메톤



## 다이아지논



## 파라치온

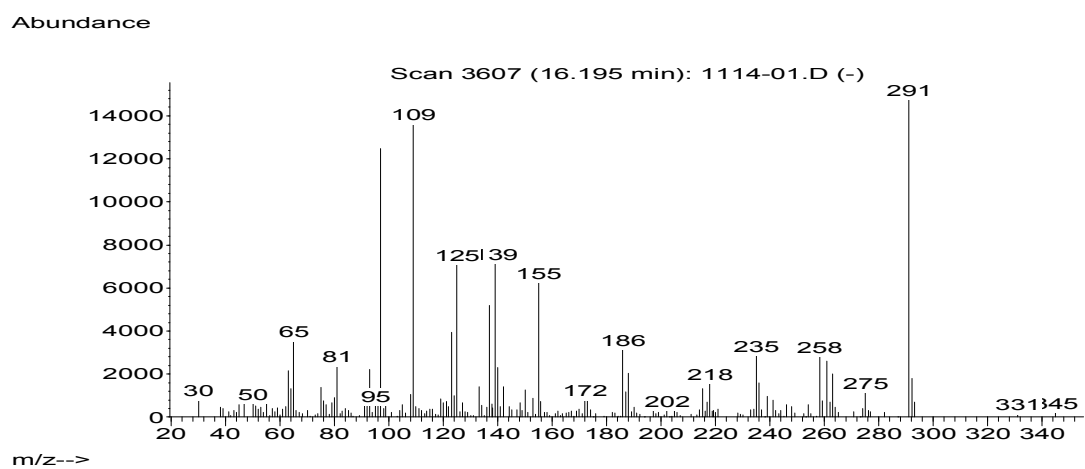
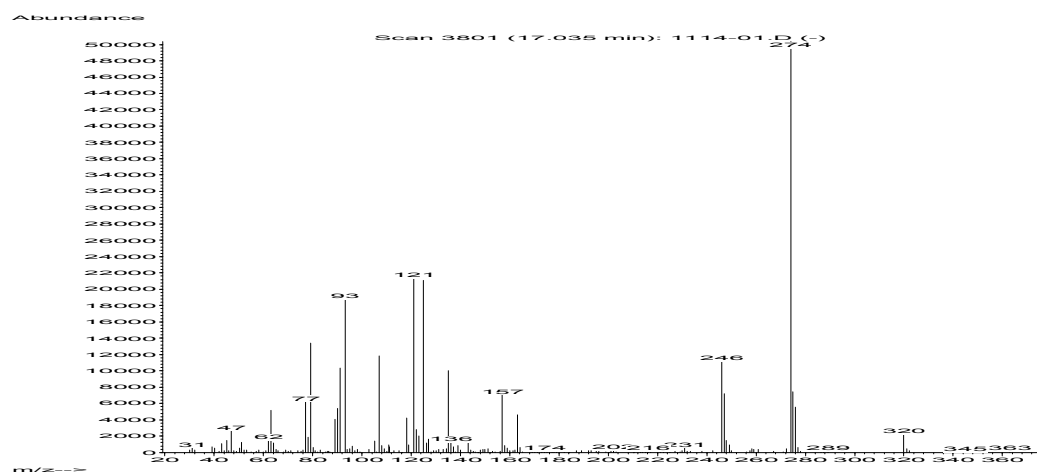


그림 2. 유기인화합물의 질량스펙트럼(계속)

## 펜토에이트



## EPN

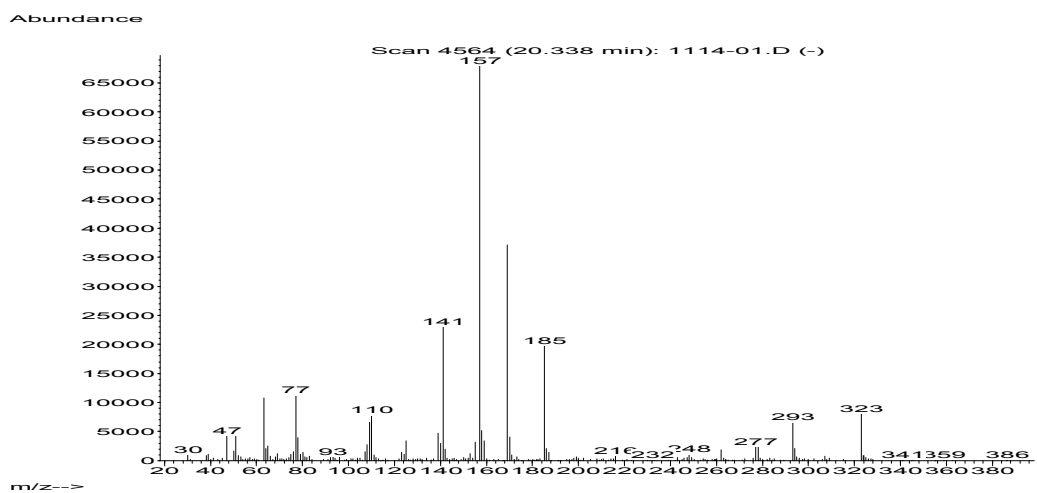


그림 2. 유기인화합물의 질량스펙트럼

표 1. 유기인화합물의 기체크로마토그래피 기기분석 조건 예

| 항 목       | 조 건                                                                                         |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| 컬럼        | Ultra-2 (Cross-linked 5 % phenylmethylsilicon,<br>30 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.33 $\mu$ m 필름두께) |
| 운반기체 (유속) | 헬륨 (1.0 mL/min)                                                                             |
| 분획비       | 1/10                                                                                        |
| 주입구온도     | 300 $^{\circ}$ C                                                                            |
| 검출기 온도    | 280 $^{\circ}$ C                                                                            |
| 오븐온도      | 초기온도 초기시간 승온속도 최종온도 최종시간                                                                    |
|           | ( $^{\circ}$ C) (min) ( $^{\circ}$ C/min) ( $^{\circ}$ C) (min)                             |
|           | 50 3 10 300 5                                                                               |

표 2. 유기인화합물의 선택이온

| 물질명   | 분자량   | 제1선택이온, m/z | 제2선택이온, m/z |
|-------|-------|-------------|-------------|
| 이피엔   | 323.3 | 157         | 169, 323    |
| 다이아지논 | 304.4 | 179         | 137, 304    |
| 펜토에이트 | 320.4 | 274         | 125, 246    |
| 파라치온  | 291.3 | 291         | 109, 97     |
| 메틸디메톤 | 230.3 | 88          | 109, 142    |

표 3. 정도관리 목표 값

| 정도관리 항목 | 정도관리 목표                                         |
|---------|-------------------------------------------------|
| 정량한계    | 각 항목별 0.05 mg/kg                                |
| 검정곡선    | 결정계수( $R^2$ ) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 20 % |
| 정밀도     | 상대표준편차가 30 % 이내                                 |
| 정확도     | 70 % ~ 130 %                                    |