

휘발성유기화합물-퍼지·트랩

2018

기체크로마토그래피-질량분석법
(Volatile organic compounds-purge·trap Gas
chromatography-mass spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 토양 중 휘발성유기화합물들을 동시 측정하는 방법으로, 시료 중에 휘발성 유기화합물을 불활성기체로 퍼지시켜 기상으로 추출한 다음 트랩관으로 흡착·농축하고, 가열·탈착시켜 모세관컬럼을 사용한 기체크로마토그래피-질량분석기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 토양 중에 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 에틸벤젠(ethylbenzene), 크실렌(xylene), 트리클로로에틸렌(TCE, trichloroethylene), 테트라클로로에틸렌(PC E, tetrachloroethylene), 1,2-디클로로에탄(1,2-DCA, 1,2-dichloroethane) 등의 휘발성유기화합물의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준에 의한 휘발성유기화합물의 각 항목별 정량한계는 0.1 mg/kg이다.

1.2.3 이 시험기준에 의해 분리되지 않는 m, p-크실렌 이성질체들은 합하여 정량한다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 퍼지 기체나 트랩 연결관 등의 오염이나 실험실 공기 속에 기화된 용매가 오염원이 될 수 있다. 따라서 바탕시료를 사용하여 이를 점검하여야한다.

1.3.2 테프론 재질이 아닌 튜브, 봉합제 및 유속조절제의 사용을 피해야 한다.

1.3.3 높은 농도의 시료와 낮은 농도의 시료를 연속하여 분석할 때에 오염이 될 수 있으므로 시료 분석 사이에 정제수로 세척하여야 한다. 높은 농도의 시료를 분석한 후에는 바탕시료를 분석하는 것이 좋다.

1.3.4 많은 양의 수용성 물질, 부유물질, 고비점 또는 휘발성 물질을 함유하는 시료를 분석한 후에는 퍼지 장치들을 세척하여 105 °C 오븐 안에서 건조시킨 후 사용하여야 한다.

2.0 용어정의

2.1 상대원심력(R.C.F., relative centrifugal force)

상대원심력 (RCF, relative centrifugal force)의 계산방법은 아래와 같다.

$$RCF = 0.00001118 \times r \times n^2 \quad (\text{식 1})$$

여기서, r : 원심분리기 로타의 반지름(cm)

n : 회전속도(rpm)

3.0 분석기기 및 기구

3.1 퍼지-트랩장치

3.1.1 퍼지부, 트랩관, 탈착부 및 냉각응축부(cryofocus) 등으로 구성된다.

3.1.2 퍼지부는 5 mL ~ 25 mL의 시료를 주입할 수 있는 스파저(sparger)와 시료를 일정 온도로 가열할 수 있는 가열장치가 있어야 한다.

3.1.3 트랩관은 길이 5 cm ~ 30 cm, 안지름 2 mm이상의 스테인리스강관에 휘발성 유기화합물을 흡착·농축할 수 있는 충전제가 충전된 것 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것이어야 한다.

3.1.4 탈착부는 트랩관에 포집된 휘발성 유기화합물을 가열·탈착할 수 있는 가열장치 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것이어야 한다.

3.1.5 냉각응축부는 안지름 0.20 mm ~ 0.53 mm의 모세관을 -50 °C ~ -150 °C 정도로 냉각이 가능하고, 또한 약 200 °C 정도로 가열이 가능한 장치 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것이어야 한다. 경우에 따라 냉각·응축과정은 생략해도 좋다.

3.1.6 일반적으로 트랩은 2,6-다이페닐렌다이옥사이드폴리머(Tenax-GC)/실리카겔/활성탄 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것으로 충전하여 사용하거나 상업적으로 제조하여 판매하는 것을 사용한다.

3.1.7 퍼지-트랩장치의 분석조건은 표 1과 같이 설정할 수 있다.

3.2 기체크로마토그래프

3.2.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.2 μm ~ 0.50 μm, 길이 15 m ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.2.2 운반기체는 부피백분율 99.999 %이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 120 °C ~ 250 °C, 컬럼온도는 30 °C ~ 250 °C로 사용한다.

3.2.3 기체 크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.3 질량분석기(mass spectrometer)

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

3.3.2 질량분석기는 자기장형(magnetic sector), 사중극자형(quadrupole) 및 이온트랩형(ion trap) 등을 사용한다.

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

3.4 원심분리기

4 ℃ 이하에서 원심분리가 가능한 것으로 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

시약용 정제수를 사용하거나, 정제수를 15 분간 끓인 후 90 ℃를 유지하면서 불활성기체로 1 시간 동안 퍼지하여 휘발성유기화합물을 제거하고 병 구멍이 작은 유리병에 넣은 다음 마개를 한다. 바탕시험 할 때 표준물질의 봉우리 부근에 불순물 봉우리가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 메틸알코올

메틸알코올(methanol, CH₃OH, 32.04)은 바탕시험 할 때 표준물질의 봉우리 부근에 불순물피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 무수황산나트륨

무수황산나트륨(sodium sulfate, Na₂SO₄, 142.04)은 순도 98 % 이상의 시약용을 사용하며 사용하기 전에 400 ℃에서 4 시간 이상 구워서 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 혼합표준원액(1,000 mg/L)

벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 1,2-디클로로에탄은 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용하는 것이 좋다.

4.2.1.1 25 mL 부피플라스크에 메틸알코올 20 mL를 넣고 휘발성유기화합물 표준물질 약 25 mg을 실린지로 메틸알코올 가운데에 주입한 후 정확하게 무게 증가량을 잰 후 메틸알코올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.1.2 각각의 표준물질의 첨가량을 구하여 표준원액의 농도(mg/L)를 구한다.

4.2.2 혼합표준용액(200 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 혼합표준원액(1,000 mg/L) 5 mL를 정확하게 취하여 메틸알코올로 표선까지 채워 제조한다.

4.2.3 내부표준용액(10,000 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 메틸알코올 20 mL를 넣고 플루오르벤젠 표준물질 약 250 mg을 실린지로 메틸알코올 가운데에 주입한 후 정확하게 무게 증가량을 잰 후 메틸알코올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구하여 제조하거나, 시판용 표준물질을 구입하여 사용한다.

4.2.4 대체표준원액(1,000 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 메틸알코올 20 mL를 넣고 a,a,a-trifluorotoluene 표준물질 약 25 mg을 실린지로 메틸알코올 가운데에 주입한 후 정확하게 무게 증가량을 잰 후 메틸알코올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구하여 제조하거나, 시판용 표준물질을 구입하여 사용한다.

4.2.5 대체표준용액(200 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 대체표준원액(1,000 mg/L) 5 mL를 정확하게 취하여 메틸알코올로 표선까지 채워 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 ES 07130.c 시료의 채취 및 조제에 따른다.

5.2 시험관에 채취된 시료를 즉시 실험할 수 없는 경우에는 0~4 °C 냉암소에서 보관하고 채취 후 14 일 이내에 분석해야한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계(MDL, method detection limit) 및 정량한계(LOQ, limit of quantification)는 ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따라 산정한다. 각 휘발성유기화합물이 없는 것으로 확인된 토양에 표 4의 정량한계 부근의 농도가 되도록 각 휘발성유기화합물 표준용액을 첨가한 시료 7 개를 준비하여 각 시료를 7.0항의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 4에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 시약바탕시료의 분석

ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1 개의 시약바탕시료(reagent blank)를 분석한다. 시약바탕시료는 7.0항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따른다.

6.3.2 7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 5 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.3 시료분석을 연속으로 수행할 경우에는 일주일에 1 회 검정곡선을 작성하고, 그 기간 중 검정곡선을 검증하기 위하여 매일 1 개의 표준용액(검정곡선 작성 중간농도)을 측정하여 검정인자(CF, calibration factor)를 구한다. 이 값이 초기 검정곡선 작성 시 구하여진 검정인자와 비교했을 때 편차백분율이 ± 20 % 이내일 때는 원래의 검정곡선을 이용하여 시료중의 농도를 정량하며, 편차백분율이 ± 20 % 이상일 때는 새로운 검정곡선을 작성하여야 한다. 이때 편차 백분율은 다음과 같이 구한다.

$$\text{편차백분율(\%)} = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

$$\text{여기서, } R_1 : \text{초기검정곡선의 CF} = \frac{\text{개별성분의 높이 또는 면적}}{\text{개별성분 주입량(ng)}} \quad (\text{식 2})$$

$$R_2 : \text{초기검정곡선 확인용 CF} = \frac{\text{개별성분의 높이 또는 면적}}{\text{개별성분 주입량(ng)}} \quad (\text{식 3})$$

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)는 ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따라 산정한다. 동일한 매질의 인증표준시료 또는 표 4 정량한계의 1 배 ~ 10 배의 같은 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하여 7.0항의 절차에 따라 분석하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정밀도는 측정값의 상대표준편차(% RSD)로 산출하며 그 값이 30 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 70 % ~ 130 % 이내이어야 한다.

6.5 회수율

정확한 분석을 위해 필요한 경우, 회수율 시험을 실시할 수 있다. 회수율은 오염이 안된 토양시료 5 g에 대체표준용액인 a,a,a-trifluorotoluene 표준용액 0.75 mL와 내부표준용액 15 μ L를 넣은 다음, 시료의 전처리에 따라 조작하여 회수율을 산정한다. 이 경우 a,a,a-trifluorotoluene에 대한 검정곡선은 10 mL 부피플라스크에 a,a,a-trifluorotoluene 표준원액을 0.5 mg/L ~ 20 mg/L가 되도록 단계적으로 조제하고, 여기에 각각 내부표준액 15 μ L를 넣어 흔들어 섞는다. 그리고 미량주사기를 사용하여 10 μ L씩을 기체크로마토그래프에 주입하고, 크로마토그램을 작성하여 내부표준물질에 대한 a,a,a-trifluorotoluene의 면적비와 양에 대한 검정곡선을 작성한다.

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1 회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다.

6.6.2 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 시약바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

6.6.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 4와 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 토양시료가 실험실에 도착하면 즉시 메틸알코올이 들어 있는 시험관 전체 무게를 정확히 재어 전체무게에서 미리 측정하여 놓은 메틸알코올이 담긴 시험관의 무게를 뺀 값으로부터 수분이 함유된 토양의 무게를 구한 후, 이어서 시험관에 내부표준용액 100 μ g(10,000 μ g/mL $\times$ 10 μ L)을 넣고 무수황산나트륨을 토양시료의 양만큼 넣어 수분을

제거한다.

7.1.2 메틸알코올에 담긴 토양시료를 2 분간 세게 흔들어 섞은 후 정치한다.

7.1.3 상층 액이 따로 원심분리가 필요 없는 경우 약 2 mL를 취하여 적정용기에 넣고 분석 전까지 0 °C ~ 4 °C 냉암소에서 보관한다. 그러나 상층 액이 혼탁하거나 이물질이 혼입되어 원심분리가 필요한 경우 메틸알코올에 담긴 토양시료를 2 분간 세게 흔들어 섞고 상대원심력이 150 이상인 조건에서 3 분 이상 원심분리한 후, 약 2 mL의 상층 액을 취하여 적정용기에 넣고 분석 전까지 0 °C ~ 4 °C 냉암소에서 보관한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 메틸알코올 약 8 mL를 넣은 10 mL 부피플라스크에 혼합표준액 0.025 mL ~ 1.0 mL를 미량주사기로 단계적으로 취하여 넣고, 메틸알코올을 넣어 표선까지 채운다. 이어서 이들 혼합표준액에 각각 내부표준액 10 µL를 넣은 후 3 회 흔들어 섞는다. 단, 정량한계 이상 농도를 5 개 이상 포함하여야 한다.

7.2.2 이하 7.3 측정법에 따라 분석한다.

7.2.3 내부표준법을 사용하여 휘발성유기화합물의 농도(C_x)를 가로축(x 축)에, 크로마토그램으로부터 휘발성유기화합물의 봉우리 면적(A_x)과 내부표준물질의 봉우리 면적(A_i)과의 비(A_x/A_i)를 세로축(y 축)으로 하여 검정곡선을 작성한다.

[비고 1] 봉우리의 면적 대신 봉우리의 높이를 사용할 수 있으나 봉우리 면적을 사용하는 것이 바람직하다.

7.3 측정법

7.3.1 기밀주사기나 자동주입기로 정제수 5 mL를 정확히 취하여 스파저에 주입한 다음, 메틸알코올 추출물의 온도를 실온과 같게 한 다음, 일정량(10 µL)을 미량주사기로 취하여 스파저에 주입한다.

7.3.2 일정 온도에서 휘발성유기화합물을 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음 가열 탈착시

켜 기체크로마토그래프로 주입한다.

7.3.3 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름 시간에 해당하는 위치의 봉우리들로부터 봉우리 면적을 구한다.

7.3.4 내부표준법을 사용하여 크로마토그램으로부터 각 분석성분 및 내부표준물질의 봉우리 면적을 측정하여 휘발성유기화합물의 봉우리 면적(A_x)과 내부표준물질의 봉우리 면적(A_i)과의 비(A_x/A_i)를 구한다.

[비고 2] 시료의 봉우리 면적이 검정곡선의 상한치를 초과할 경우에는 검정곡선의 범위에 들어올 수 있도록 하여 측정한다.

8.0 결과보고

각 봉우리의 면적(A_x)에 대한 내부표준물질에 대한 면적비(A_x/A_i)를 구한 다음 검정곡선식의 $y(i)$ 값에 대입하여 $x(i)$ 값을 계산하면 스파저 용액 중 분석물질의 양(ng)을 계산할 수 있다. 용액의 농도로부터 아래의 식을 사용하여 토양시료 중에 각 휘발성유기화합물의 농도를 계산할 수 있다.

$$\text{토양 중 휘발성유기화합물의 농도(mg/kg)} = \frac{A_s \times V_f \times f}{W_d \times V_i} \quad (\text{식 4})$$

여기서, A_s : 검정곡선에서 얻어진 검출량(ng)

V_f : 메틸알코올 양(mL)

f : 희석배수(검량곡선의 범위를 벗어날 경우)

W_d : 수분보정한 토양시료의 건조중량(g)

V_i : 검액의 주입량(μL)

9.0 참고문헌

9.1 US EPA Method 8021B, 1996, Aromatic And Halogenated Volatiles By Gas Chromatography Using Photoionization And/Or Electrolytic Conductivity Detectors.

9.2 US EPA Method 8260B, 1996, Volatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).

9.3 US EPA Method 8260C, 2006, Volatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).

9.4 KS I ISO 0031, 2017, 가스 크로마토그래프의 분석을 위한 통칙.

9.5 KS I ISO 22155, 2016, 토양의 질 - 가스 크로마토그래프 방법을 이용한 휘발성 방향족 및 할로젠화 탄화수소와 에테르 화합물의 정량적 측정 방법 - 헤드스페이스 방법.

9.6 KS I ISO 15009, 2009, 토양의 질 - 가스크로마토그래프를 이용한 휘발성 방향족 탄화수소, 나프탈렌, 휘발성 할로젠화 탄화수소 화합물 정량 - 열탈착 퍼지엔트랩.

9.7 환경부, 2008, 토양오염공정시험기준-트리클로로에틸렌 · 테트라클로로에틸렌.

9.8 환경부, 2008, 토양오염공정시험기준-벤젠 · 톨루엔 · 에틸벤젠 · 크실렌(BTEX).

10.0 부록

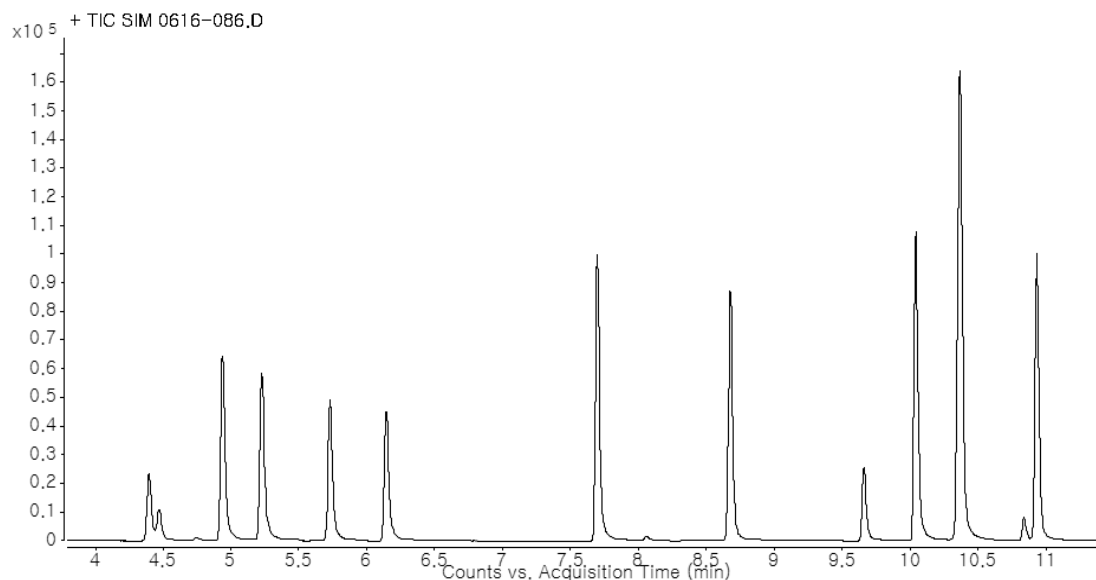


그림 1. 토양 중 휘발성유기화합물 혼합표준용액(10 mg/L)의 크로마토그램

(1,2-dichloroethane: 4.39 min, benzene: 4.93 min, fluorobenzene(ISTD): 5.22 min, trichloroethylene: 5.73 min, toluene: 7.69 min, tetrachloroethylene: 8.67 min, ethylbenzene: 10.03 min, m,p-xylene: 10.36 min, o-xylene: 10.93 min, 기기조건 표 1 참고)

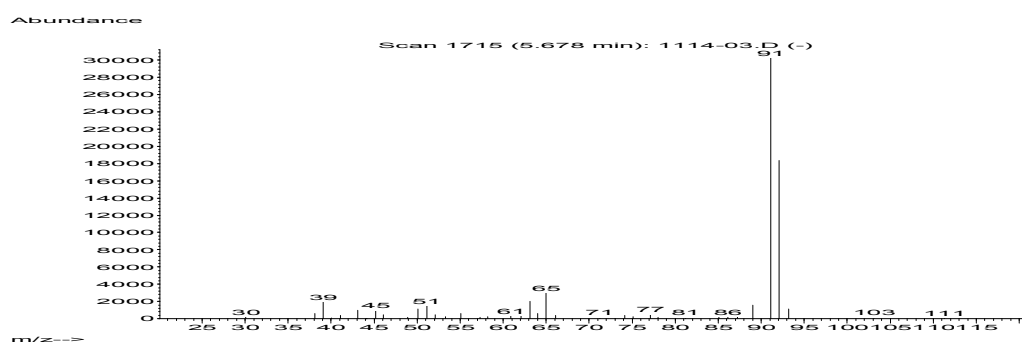
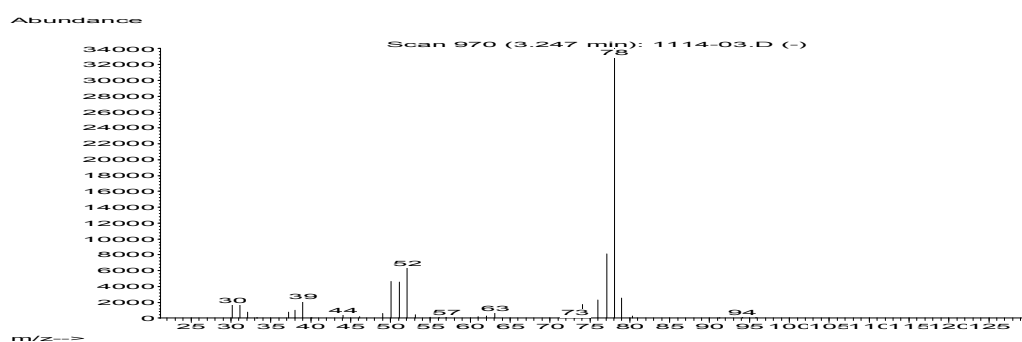
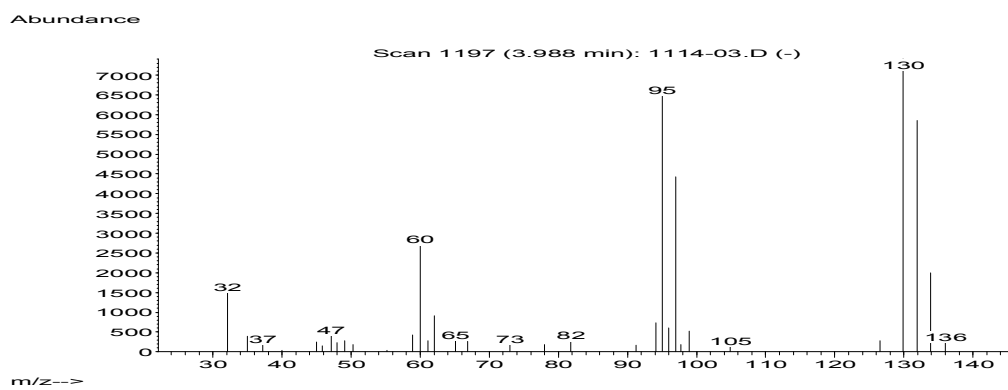
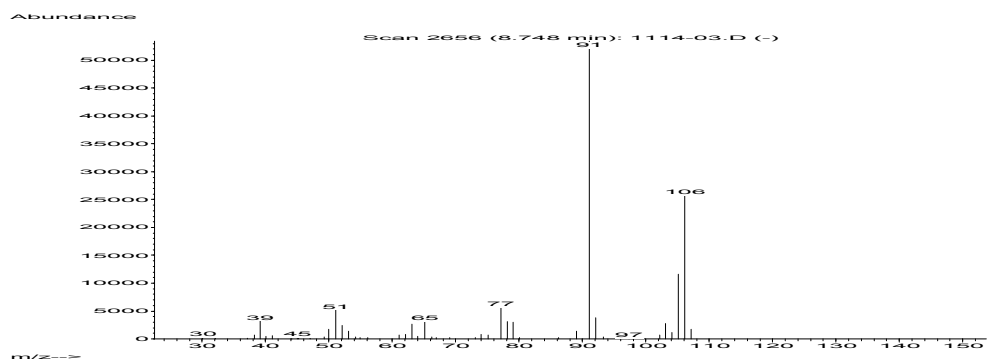
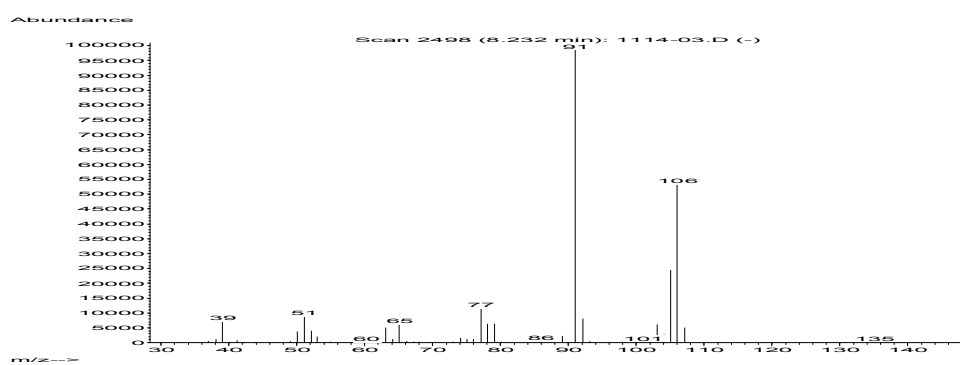
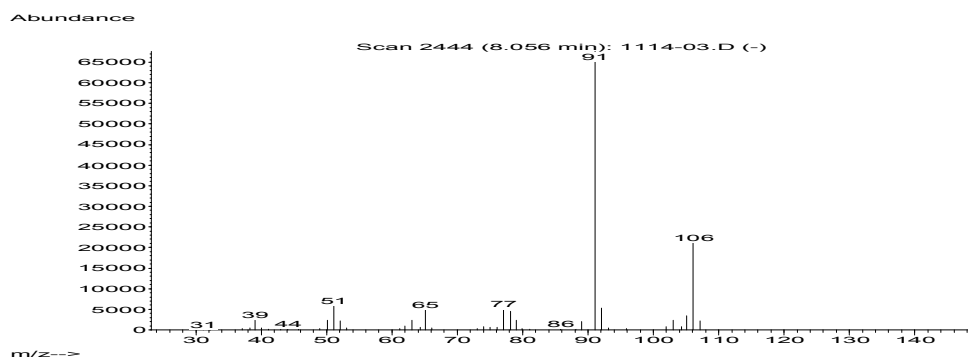


그림 2. 벤젠, 톨루엔의 질량스펙트럼



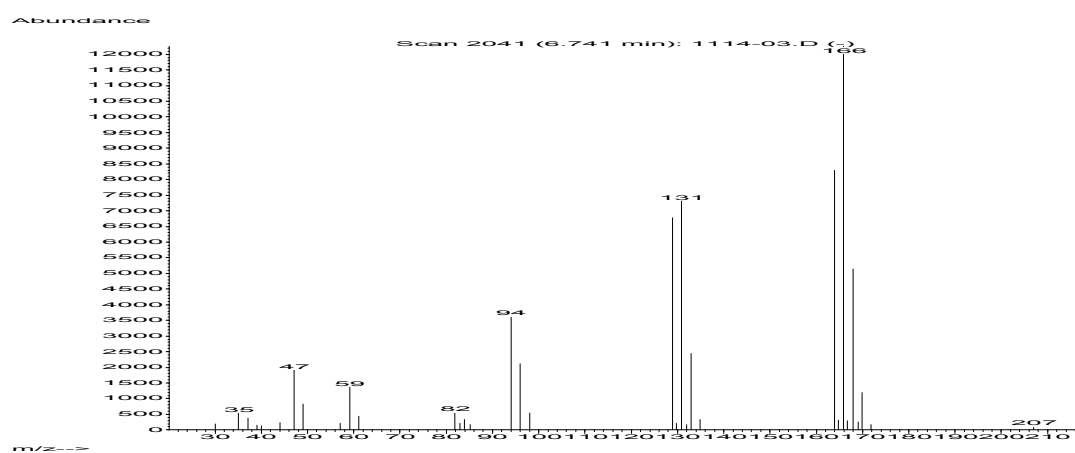
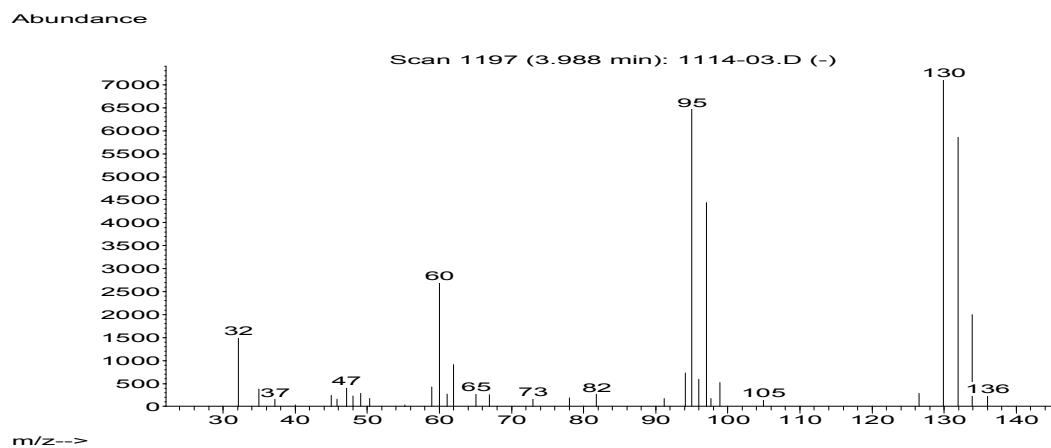


그림 3. 에틸벤젠, m,p-크실렌, o-크실렌의 질량스펙트럼

그림 4. 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌의 질량스펙트럼

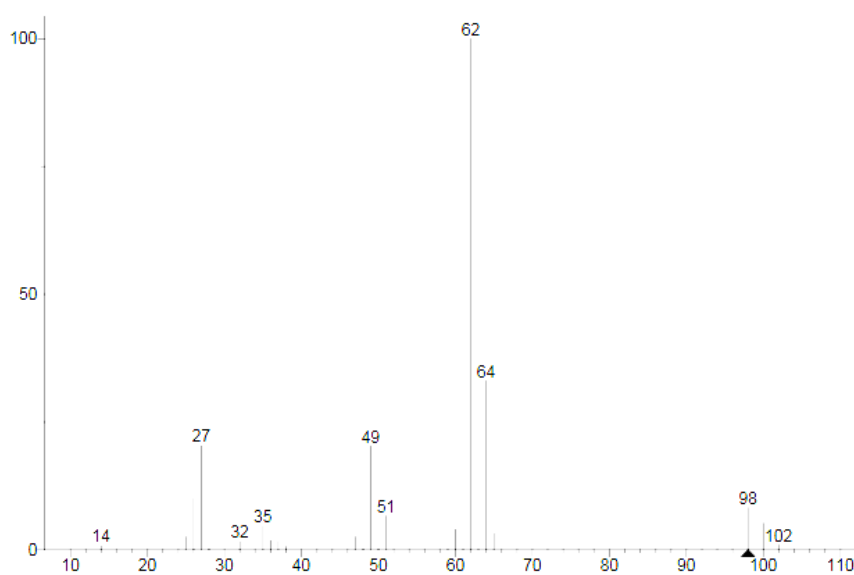


그림 5. 1,2-디클로로에탄의 질량스펙트럼

표 1. 휘발성유기화합물의 퍼지-트랩 분석 조건의 예

항목	조건
퍼지유속 (퍼지기체)	40 mL/min(He)
탈착유속(탈착기체)	20 mL/min(He)
전퍼	0.75 min
퍼지시간	11 min
건조퍼지시간	5 min
크라이오제닉	-150 °C
탈착온도(시간)	220 °C(1 min)
주입시간(온도)	0.7 min(200 °C)
재생 시간(온도)	10 min(225 °C)

표 2. 휘발성유기화합물의 기체크로마토그래피 기기분석 조건의 예

항 목	조 건				
컬럼	Ultra-2(Cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 25 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.33 μ m 필름두께)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분획비	1/10				
주입구온도	200 °C				
전달선 온도	250 °C				
오븐온도	초기온도	초기시간	승온속도	온도	시간
	(°C)	(min)	(°C/min)	(°C)	(min)
	35	7	5.0	50	0
			10.0	150	0

표 3. 휘발성유기화합물의 질량스펙트럼 특성 이온들

물 질 명	분자량	제1선택이온(m/z)	제2선택이온(m/z)
벤젠	78	78	77
톨루엔	92	91	92
에틸벤젠	106	91	106, 77
<i>o</i> - 크실렌	106	106	91, 77
<i>m</i> - 크실렌	106	106	91, 77
<i>p</i> - 크실렌	106	106	91, 77
트리클로로에틸렌	130	95	130, 132
테트라클로로에틸렌	164	166	129, 168
1,2-디클로로에탄	98	62	64, 98, 49

표 4. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	각 항목별 0.1 mg/kg
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 20 %
정밀도	상대표준편차가 30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %

표 5. 시료 중 휘발성유기물질 농도에 따른 메틸알코올 추출액의 주입량

농도범위 ($\mu\text{g/kg}$)	메틸알코올 추출액 주입량(μL)
500~10,000	100
1,000~20,000	50
5,000~100,000	10
25,000~500,000	50배 희석 후 100