

트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌,
-퍼지-트랩 기체크로마토그래피
(TCE, PCE - purge-trap gas chromatography)

2013

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 토양 중 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌의 측정방법으로 시료 중의 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌을 메틸알코올로 추출하여 얻어진 시료용액을 기체크로마토그래프(전자포착검출기)에 부착된 퍼지-트랩에 주입하여 이들 물질을 각각 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 토양 중 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준에 따라 시험할 경우 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌의 정량한계는 각 항목별로 0.1 mg/kg 이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 해당 매질 또는 추출 용매에는 분석성분의 머무름 시간에서 봉우리가 나타나는 간섭물질이 있을 수 있다. 간섭물질이 발견되면 증류하거나 정제 컬럼에 의해 제거한다.

1.3.2 시료에 혼합표준액 일정량을 첨가하여 크로마토그램을 작성하고 미지의 다른 성분과 봉우리의 중복여부를 확인한다. 만일 봉우리가 중복될 경우 극성이 다르고 분리가 양호한 컬럼을 선택하여 시험한다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 퍼지-트랩장치

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

3.1.1 퍼지부

5 mL ~ 25 mL의 시료를 주입할 수 있는 스파저(sparger)와 시료를 일정온도로 가온할 수 있는 가온장치를 사용한다.

3.1.2 트랩관

길이 5 cm ~ 30 cm 이상, 내경 2 mm 이상의 스테인리스강관에 휘발성유기화합물을 흡착·농축할 수 있는 충전제가 충전된 것 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.1.3 트랩의 종류

Tenax, Carbopack, OV-1/Tenax/SiLicageL/CharcoaL 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.1.4 탈착부

트랩관에 포집된 휘발성 유기화합물을 가열·탈착할 수 있는 가열장치 또는 이와 동등이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.1.5 냉각응축부

부착되는 안지름 0.20 mm ~ 0.53 mm의 모세관컬럼을 -50 °C ~ -150 °C 정도로 냉각 가능하고, 또한 200 °C로 가열 가능한 장치 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것으로 경우에 따라 냉각 응축과정은 생략해도 좋다.

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

3.2 기체크로마토그래프

3.2.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μ m ~ 0.50 μ m, 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 헬륨(또는 질소)으로서 유량은 0.5 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 °C ~ 250 °C, 컬럼온도는 30 °C ~ 250 °C로 사용한다.

3.2.3 전자포착검출기

전자포착검출기(ECD, electron capture detector)는 방사성동위원소(^{63}Ni , ^3H 등)로부터 방출되는 β 선이 운반기체를 전리하여 미소전류를 흘려보낼 때 시료 중의 할로젠이나 산소와 같이 전자포획력이 강한 화합물에 의하여 전자가 포획되어 전류가 감소하는 것을 이용하는 방법으로 유기할로젠화합물, 니트로화합물 및 유기금속화합물을 선택적으로 검출할 수 있다.

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

3.3 원심분리기

4 °C 이하에서 원심분리가 가능한 것으로 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

ES 07600.1a 휘발성유기화합물-퍼지-트랩 기체크로마토그래피-질량분석법 4.0 시약 및 표준용액에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 07600.1a 휘발성유기화합물-퍼지-트랩 기체크로마토그래피-질량분석법 5.0 시료채취 및 관리에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

ES 07600.1a 휘발성유기화합물-퍼지-트랩 기체크로마토그래피-질량분석법 6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 07600.1a 휘발성유기화합물-퍼지-트랩 기체크로마토그래피-질량분석법 7.1 전처리에 따른다.

7.2 검정곡선의 작성

ES 07600.1a 휘발성유기화합물-퍼지-트랩 기체크로마토그래피-질량분석법 7.2 검정곡선의 작성에 따른다.

7.3 측정법

7.3.1 기밀주사기나 자동주입기로 정제수 5 mL를 정확히 취하여 스파저에 주입한 다음, 메틸알코올 추출물의 온도를 실온과 같게 한 다음 일정량(2 μ L)을 미량주사기로 취하여 스파저에 주입한다.

7.3.2 일정 온도에서 휘발성유기화합물을 퍼지시켜 트랩에서 채취한 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 피크 면적(A_x)과 내부표준물질의 봉우리 면적(A_i)과의 비(A_x/A_i)를 구한다.

[비고 1] 시료의 봉우리 높이 또는 면적이 검정곡선의 상한치를 초과할 경우에는 시료 일정량을 취하여 적당한 농도로 정확히 희석한 다음 이 용액을 가지고 실험한다.

8.0 결과보고

각 봉우리의 면적(A_x)에 대한 내부표준물질에 대한 면적비(A_x/A_i)를 구한다음 검정곡선식의 $y(i)$ 값에 대입하여 $x(i)$ 값을 계산하면 스파저 용액 중 분석물질의 농도 (ng)를 계산 할 수 있다. 용액의 농도로부터 아래의 식을 사용하여 토양시료 중에 각 성분의 농도를 계산할 수 있다.

$$\text{토양 중 각 성분의 농도(mg/kg)} = \frac{A_s \times V_f \times f}{W_d \times V_i} \quad (\text{식 1})$$

여기서, A_s : 검정곡선에서 얻어진 검출량(ng)

V_f : 메틸알코올 양(mL)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

W_d : 수분보정한 토양시료의 건조중량(g)

V_i : 검액의 주입량(μ L)

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, 2002, 가스크로마토그래프의 분석을 위한 통칙.

9.5 KS I ISO 22155, 2006, 토양의 질 - 가스크로마토그래프 방법을 이용한 휘발성 방향족 및 할로젠화 탄화수소와 에테르 화합물의 정량적 측정 방법 - 헤드스페이스 방법.

9.6 KS I ISO 15009, 2004, 토양의 질 - 가스크로마토그래프를 이용한 휘발성 방향족 탄화수소, 나프탈렌, 휘발성 할로젠 족 탄화수소 화합물 정량 - 열 탈착 퍼지 트랩.

9.7 환경부, 2008, 토양오염공정시험기준-트리클로로에틸렌 · 테트라클로로에틸렌.

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

10.0 부록

표 1. 휘발성유기화합물의 퍼지-트랩의 분석 조건의 예

항목	조건
퍼지유속 (퍼지기체)	40 mL/min(He)
탈착유속(탈착기체)	20 mL/min(He)
전퍼지	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. 휘발성유기물질의 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) 질소(1.0 mL/min)				
운반기체(유속)	1/10				
분획비	200 °C				
주입구온도	250 °C				
전달선 온도	초기온도	초기시간	승온속도	온도	시간
오븐온도	(°C)	(min)	(°C/min)	(°C)	(min)
	35	7	5.0	50	0
			10.0	150	0

표 3. 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 4. 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	50 배 희석 후 100