휘발성 저급염소화 탄화수소류-헤드스페이스-기체크로마토그래피-질량분석법

2021

(Vulgar Chlorine Hydrocarbons-Headspace
-Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 폐기물 중에 존재하는 휘발성 저급염소화 탄화수소류를 측정하는 방법으로, 시료 중 트리클로로에틸렌 및 테트라클로로에틸렌을 헤드스페이스/기체크로마토그래피-질량분석기로 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 폐기물 중에 트리클로로에틸렌 (C_2HCl_3) 및 테트라클로로에틸렌 (C_2Cl_4) 등의 휘발성 저급염소화 탄화수소류의 분석에 적용할 수 있으며, 각 성분별 정량한계는 0.005 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 용매, 시약, 유리기구류 및 실험도구에 간섭 물질이 존재할 수 있으므로 사용 전에 점검하여야 한다.

1.3.2 실험실 공기 중에 기화된 용매로 인해 오염이 발생할 수 있으므로, 바탕시

료를 사용하여 점검하여야 한다.

1.3.3 다이클로로메탄은 보관이나 운반 중에 격막 (septum)을 통해 확산되기 때문에 시료에 영향을 미칠 수 있고, 공기로부터 직접 오염되거나 옷에 흡착하였다가 오염될 수 있으므로 바탕시료를 사용하여 점검하여야 한다.

2.0 “내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 µm ~ 1.0 µm, 길이 15 m ~ 60 m의 100 %-메틸폴리실록산 (100 %-methyl-polysiloxane) 또는 5 %-페닐메틸폴리실록산 (5 %-phenylmethylpolysiloxane)이 코팅된 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 헬륨으로 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ℃ ~ 250 ℃, 컬럼온도는 35 ℃ ~ 250 ℃, 검출기온도는 250 ℃ ~ 280 ℃로 사용한다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 이온화방식은 전자충격 (EI, electron impact)을 사용하여 이온화 에너지는 35 eV ~ 70 eV을 사용한다.

3.2.2 질량분석기는 자기장형 (magnetic sector), 사중극자형 (quardrupole) 및 이온트랩형 (ion trap) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring) 또는 scan mode을 이용한다. 선택하는 이온들은 ES 06602.2 부록 표 4의 이온을 사용할 수

있다.

3.3 헤드스페이스 (headspace)

3.3.1 바이알은 약 22 mL의 유리제로서 가열하여도 밀폐성이 높은 것을 사용한다. 사용 전에 메탄올로 세정하고 충분히 건조한 후 사용한다.

3.3.2 격막 (septum)은 한쪽 면이 두께 0.05 mm 이상의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)의 재질로 코팅된 실리콘 마개를 사용한다.

3.3.3 시료보온부는 온도를 약 (40 ~ 90) ℃ ± 0.5 ℃ 범위 내에서 1 시간 정도 일정하게 보온 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.3.4 시료주입용 장치

3.3.4.1 압력조절방식은 시료주입량을 조절할 수 있어야하고, 주사기 바늘은 시료와 반응성을 최소화하기 위해 백금-이리듐 (Pt-Ir) 재질 또는 이와 동등한 재질을 사용한다. 연결부는 비활성화된 모세관을 사용한다.

3.3.4.2 시료주입용 루프 (sampling loop)는 기체크로마토그래프-질량분석기에 접속할 수 있는 것으로 스테인레스강 또는 이것과 동등 이상의 재질인 것을 사용한다.

3.3.4.3 기밀주사기는 부피가 0.1 mL ~5 mL의 것으로 기체크로마토그래프에 접속할 수 있는 것 또는 자동 주입기로 스테인레스강 또는 이것과 동등 이상의 재질을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 아스코빈산

아스코빈산 (ascorbic acid, $C_6H_8O_6$, 분자량 : 176.12)은 순도 98 % 이상의 분석용 시약을 사용한다.

4.1.3 염산 (1 + 1)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.50, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)을 정제수와 같은 부피로 혼합하여 제조한다. 바탕시험 할 때 분석물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액

4.2.1.1 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌 고순도의 시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.1.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 휘발성 저급염소화 탄화수소를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.1.3 각각의 표준물질의 첨가량을 구하여 표준원액의 농도 (mg/L)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고 (4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4 주일 이내에 사용한다.

4.2.2 혼합표준용액

10 mL 부피플라스크에 메탄올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 제조한 각각의 표준원액 일정액을 정확히 취하여 넣고 메탄올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 바이알에 공기층이 남지 않도록 넣은 다음 밀봉하고 매 분석 시 제조하여 사용한다. 필요 시 이 용액을 단계적으로 희석하여 사용한다.

4.2.3 내부표준원액

4.2.3.1 내부표준물질 제조용 표준시약은 플루오로벤젠 (fluorobenzene) 또는 1,2-다이클로로벤젠-d_4 고순도시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.3.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 내부표준물질 고순도시약을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.3.3 내부표준물질의 첨가량을 구하여 내부표준원액의 농도 (mg/L)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고 (4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.4 내부표준용액

10 mL 부피플라스크에 메탄올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 제조한 내부표준원액 일정액을 정확히 취하여 넣고 메탄올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 바이알에 공기층이 남지 않도록 넣은 다음 밀봉하고 매 분석 시 제조하여 사용한다. 필요 시 이 용액을 단계적으로 희석하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 06130.c '시료의 채취', ES 06150.c '시료의 준비'에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 근처의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 7 개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 추출하여, 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1 개의 바탕시료를 측정한다. 바탕시료는 정제수를 사용하여 실험절차와 동일하게 측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3 개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정 계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 2 배 ~ 10 배가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 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. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.5.2 검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석 절차

7.1 전처리

ES 06602.1 '휘발성 저급염소화 탄화수소류-기체크로마토그래피' 7.1에 따른다.

7.2 분석방법

7.2.1 절대검정곡선법

7.2.1.1 채취한 시료 10 mL를 22 mL의 헤드스페이스용 바이알에 옮긴다.

7.2.1.2 이 용액을 흔들어 섞은 후 일정한 온도의 항온조에서 일정시간동안 가열한다.

7.2.1.3 상부 기상의 일정량을 채취하여 기체크로마토그래프-질량분석기로 분석한다.

7.2.1.4 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름 시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 구한다.

7.2.2 상대검정곡선법

7.2.2.1 채취한 시료 10 mL를 22 mL의 헤드스페이스용 바이알에 옮기고, 내부표준용액 (10 mg/L)을 일정량 취하여 헤드스페이스용 바이알 내의 시료에 첨가한다.

7.2.2.2 이 용액을 흔들어 섞은 후, 일정한 온도의 항온조에서 일정시간 동안 가열한다.

7.2.2.3 상부 기상의 일정량을 채취하여 기체크로마토그래프-질량분석기로 분석한다.

7.2.2.4 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름 시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 측정하여 휘발성 저급염소화 탄화수소류의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 구한다. 두 개의 내부표준물질 중에 분석성분과 머무름 시간이 가까운 것으로 선택한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 절대검정곡선법

7.3.1.1 정제수 10 mL를 정확히 취하여 헤드스페이스용 바이알에 주입한 다음, 휘발성 저급염소화 탄화수소 혼합표준용액 (10 mg/L)을 3 개 농도 이상으로 단계적으로 취하여 첨가한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양과 개수를 달리 할 수 있다. 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석하여 재분석하여야 한다.

7.3.1.2 일정 온도와 시간 하에 가열된 시료에서 기화된 휘발성 저급염소화 탄화수소류를 기체크로마토그래프-질량분석기로 주입한다.

7.3.1.3 휘발성 저급염소화 탄화수소의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 각 휘발성 저급염소화 탄화수소류에 해당하는 피크면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 상대검정곡선법

7.3.2.1 정제수 10 mL를 정확히 취한 후, 휘발성 저급염소화 탄화수소 혼합표준용액 (10 mg/L 등)을 3 개 농도 이상 단계적으로 취하여 넣고, 내부표준용액을 일정량 취하여 시료에 첨가한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양과 개수를 달리할 수 있다.

7.3.2.2 일정 온도와 시간에서 휘발성 저급염소화 탄화수소류를 가열시켜 기화된 휘발성 저급염소화 탄화수소 기체크로마토그래프-질량분석기로 주입한다.

7.3.2.3 휘발성 저급염소화 탄화수소류의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 크로마토그램으로부터 휘발성 저급염소화 탄화수소류의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 절대검정곡선법을 사용할 때에는 각 물질별 피크의 면적 (A_x)을 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

8.2 상대검정곡선법을 사용할 때에는 각 분석물질별로 내부표준물질에 대한 면적비 (A_x/A_i)를 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

8.3 최종 용액 중에 분석 물질의 농도로부터 다음의 식을 사용하여 시료 중에 휘발성 저급염소화 탄화수소류의 농도를 계산한다.

$$\text{휘발성 저급염소화 탄화수소류 농도 (mg/L)} = C \times f \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 농도 (mg/L)

f: 희석 배수

9.0 참고자료

9.1 수질오염공정시험기준 ES 04603.2b, “휘발성유기화합물-헤드스페이스/기체크로마토그래피-질량분석법”, 국립환경과학원, (2014)

9.2 EPA Method 5021A, “Volatile Organic Compounds(VOCs) in Various Sample Matrices using Equilibrium Headspace Analysis”, EPA, (2014).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 휘발성 저급염소화 탄화수소류의 헤드스페이스 장치 실험조건 (예)

항목	조건
모델	Tekmar HT3 Headspace System
가열온도	65 ℃
가열시간	20 min
탈착온도	260 ℃ min
탈착시간	2 min