

수질오염공정시험기준
(지하수)
유기인계농약-
기체크로마토그래피-질량분석법
(Organophosphorus Pesticides-
Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

ES 04747.2a

2025

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 지하수 중에 유기인계농약류의 측정방법으로서, 지하수 중에 다이아지논, 파라티온을 디클로로메탄으로 추출하여 농축한 후 기체크로마토그래프로 분리한 다음 질량분석기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지하수 중 다이아지논 (diazinon), 파라티온 (parathion)의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준은 기체크로마토그래프로 분리한 다음 질량분석기로 측정하는 방법이다.

1.2.3 이 시험기준에 염지하수 중에 각 유기인계농약류의 정량한계는 0.5 µg/L이다.

1.3 간섭물질

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

1.3.2 유리기구류는 세정제, 수돗물, 정제수 그리고 아세톤으로 차례로 닦아준 후 400 °C에서 15 분 ~ 30 분 동안 가열한 후 식혀 알루미늄박 (箔)으로 덮어 깨끗한 곳에 보관하여 사용한다.

1.3.3 매트릭스로부터 추출되어 나오는 방해물질이 있을 수 있는데 이는 시료마다 다르다. 만약 방해가 심하면 추가적으로 플로리실과 같은 고체상 정제과정이 필요하다.

2.0 용어 정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 µm ~ 0.5 µm, 길이 15 m ~ 60 m의 cross-linked methylsilicone (DB-1, HP-1 등) 또는 cross-linked 5 % phenylmethylsilicone (DB-5, HP-5 등) 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨 (또는 질소)을 사용하며 유량은 0.5 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 200 °C ~ 250 °C, 컬럼온도는 40 °C ~ 280 °C로 사용한다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

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

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

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

3.3 농축기

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 염화소듐

염화소듐 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.45) 50 g을 정제수 500 mL에 녹이고, 추출용매 10 mL를 넣고 흔들어 혼합한 다음 추출용매 5 μ L 취하여 기체크로마토그래프에 주입할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 헥세인

헥세인 (hexane, C₆H₁₄, 분자량 : 86.17) 100 mL를 약 1 mL ~ 5 mL로 농축한 것을 5 μ L 취하여 기체크로마토그래프에 주입할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 아세톤

아세톤 (acetone, CH₃COCH₃, 분자량 : 58.08) 100 mL를 약 1 mL ~ 5 mL로 농축한 것을 5 μ L 취하여 기체크로마토그래프에 주입할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 디클로로메탄

디클로로메탄 (methylene chloride, CH₂Cl₂, 분자량 : 84.93) 100 mL를 약 1 mL ~ 5 mL로 농축한 것을 5 μ L 취하여 기체크로마토그래프에 주입할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.5 추출용매(디클로로메탄 함유 헥세인)

디클로로메탄과 헥세인을 15 : 85의 비율로 혼합하여 사용한다.

4.1.6 무수황산소듐

무수황산소듐 (anhydrous sodium sulfate, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04) 100 g에 추출용매 50 mL를 넣고 흔들어 섞은 다음 여과하여 무수황산소듐을 분리한다. 분리한 무수황산소듐에 다시 추출용매 25 mL를 넣고 흔들어 섞은 다음 여과하여 분리한 무수황산소듐을 바람에 말린다. 2번째 분리하여 얻은 추출용매 5 μL 취하여 기체크로마토그래프에 주입할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 농약표준원액(1 000 mg/L)

잔류농약시험용 다이아지논, 파라티온 각 50 mg을 정확히 취하여 각각의 50 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤을 넣어 50 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 유기인계농약을 각각 1 mg씩 함유한다.

4.2.2 농약혼합표준용액(5 mg/L)

100 mL 부피플라스크에 각각의 농약표준원액인 다이아지논, 파라티온 0.5 mL를 넣고 아세톤을 넣어 100 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 다이아지논, 파라티온 5 μg 을 각각 함유한다.

4.3 내부표준용액

4.3.1 내부표준원액(1 000 mg/L)

트리페닐포스페이트 (TPP, triphenylphosphate) 50 mg을 정확히 취하여 50 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤을 넣어 50 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 TPP 1 mg을 함유한다.

4.3.2 내부표준용액(10 mg/L)

100 mL 부피플라스크에 내부표준원액인 TPP 1 mL를 넣고 아세톤을 넣어 100 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 TPP 10 µg을 함유한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취는 유리병을 사용하며 채취 전에 시료로서 세척하지 말아야 한다.

5.2 모든 시료는 시료채취 후 추출하기 전까지 4 °C 냉장소에서 보관하고, 7 일 이내에 추출하며 40 일 이내에 분석한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계, 정량한계, 검정곡선, 검정곡선 검증, 정밀도 및 정확도의 측정과 내부정도관리 주기는 ES 04001.c 정도보증/정도관리에 따른다.

6.2 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 500 mL를 1 L 분별깔때기에 취하고, 염화소듐 약 5 g을 넣어 녹인다.

7.1.2 추출용매 30 mL를 넣어 2 분간 강하게 흔들어 섞은 다음 가만히 두었다가 물 층을 다른 분별깔때기 (B)에 취한다.

7.1.3 분별깔때기 (B)에 추출용매 30 mL를 넣어 같은 방법으로 추출한다.

7.1.4 7.1.2와 7.1.3의 추출물을 합하여 정제수 10 mL씩 2 회 세척한다.

7.1.5 무수황산소듐을 이용하여 7.1.4의 정제수로 세척한 추출물 중의 수분을 제거한다.

7.1.6 7.1.5의 액을 농축기로 5 mL까지 농축하여 내부표준용액 (10 mg/L)을 정확히 50 μ L를 취하여 시료에 첨가한 후, 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 농약혼합표준용액(5 mg/L) 0 μ L, 50 μ L, 100 μ L, 300 μ L, 500 μ L, 1 000 μ L를 단계적으로 취하여 넣고 내부표준용액(10 mg/L)을 정확히 50 μ L를 취하여 5 mL 플라스크에 넣고 각각 아세톤으로 전량 5 mL로 한다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0 mg/L, 0.05 mg/L, 0.1 mg/L, 0.3 mg/L, 0.5 mg/L, 1.0 mg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.

[주 1] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석해서 재분석하여야 한다.

[주 2] 다이아지논의 경우 7.2.1에서 계산된 농도는 0.05 mg/L, 0.10 mg/L, 0.30 mg/L, 0.50 mg/L, 1.0 mg/L에 해당된다.

7.2.2 각 분석화합물의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 각 분석화합물의 피크 면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크 면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

[주 3] 피크의 면적 대신 피크의 높이를 사용할 수 있으나 피크 면적을 사용하는 것이 바람직하다.

7.3 측정법

7.3.1 추출물 2 μ L를 취하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.3.2 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름 시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적을 구한다.

7.3.3 크로마토그램으로부터 각 분석성분 및 내부표준물질의 피크 면적을 측정하여 농약류의 피크 면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크 면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

각 분석물질별로 내부표준물질에 대한 면적 비 (A_x/A_i)를 구한 다음 검정곡선식의 y (i)값에 대입하여 x (i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (C_s , mg/L)를 구할 수 있다.

$$C_s \text{ (mg/L)} = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \times \frac{1}{c} \quad (\text{식 1})$$

여기서, A_x/A_i : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

c : 농축배수

C_s : 분석물질의 농도(mg/L)

8.2 결과보고

행정사항과 관련된 항목별 시험결과의 표시는 표 5의 표시한계 및 결과표시에 따른다.

9.0 참고자료

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

9.2 EPA Method 622, The Determination Of Organophosphorus Pesticides In Industrial And Municipal Wastewater, US EPA, (1982)

9.3 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed, Part 6410B. "Extractable base/neutrals and acids in water by LLE GC/MS", APHA, AWWA, WEF, (2005)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.5 µg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 25 \%$
정밀도	25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %
현장이중시료	상대편차백분율 $\pm 25 \%$ 이내

표 2. 유기인계농약의 기체크로마토그래프 실험조건(예)

항 목	조 건				
컬럼	Ultra-2 (cross-linked 5 % phenylmethylsilicone, 30 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.33 µm 필름두께) 또는 이와 동등한 컬럼				
운반기체 (유속)	헬륨 (1.0 mL/min)				
분획비	1/10				
주입구 온도	300 °C				
인터페이스 온도	280 °C				
오븐온도	초기온도 (°C)	초기시간 (min)	승온속도 (°C/min)	최종온도 (°C)	시간 (min)
	50	3	10	300	5

표 3. 유기인계농약의 선택이온

물질명	분자량	제1선택이온 (m/z)	제2선택이온 (m/z)
다이아지논	304	304	179
파라티온	291	291	109, 97

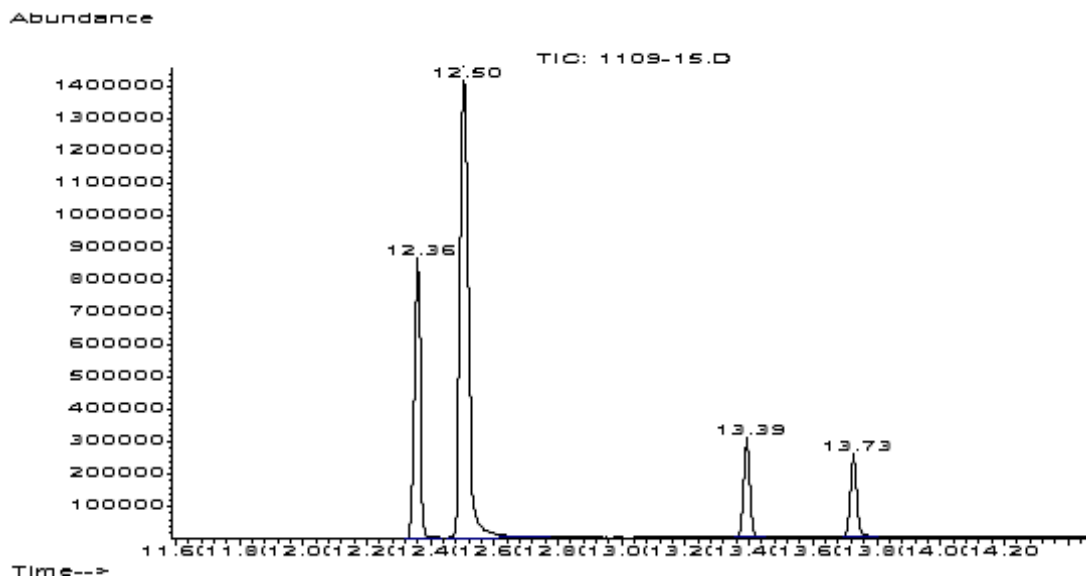
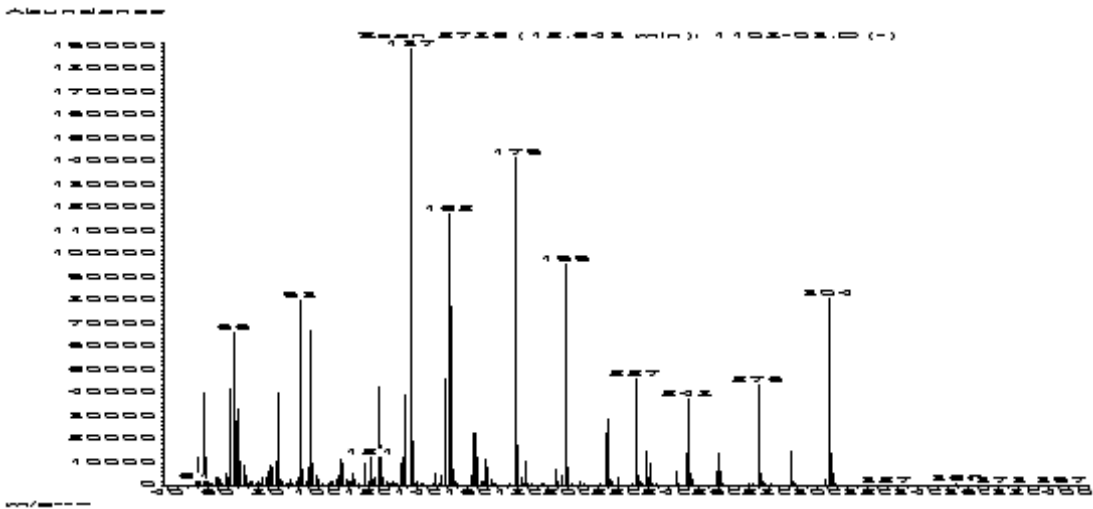


그림 1. 유기인계농약 표준물질의 GC-MS 크로마토그램(예)

표 4. 유기인계농약 표준물질의 머무름 시간(예)

물질명	머무름 시간 (min)
다이아지논	12.36
파라티온	13.73

다이아지논 (12.36 min)



파라치온 (13.73 min)

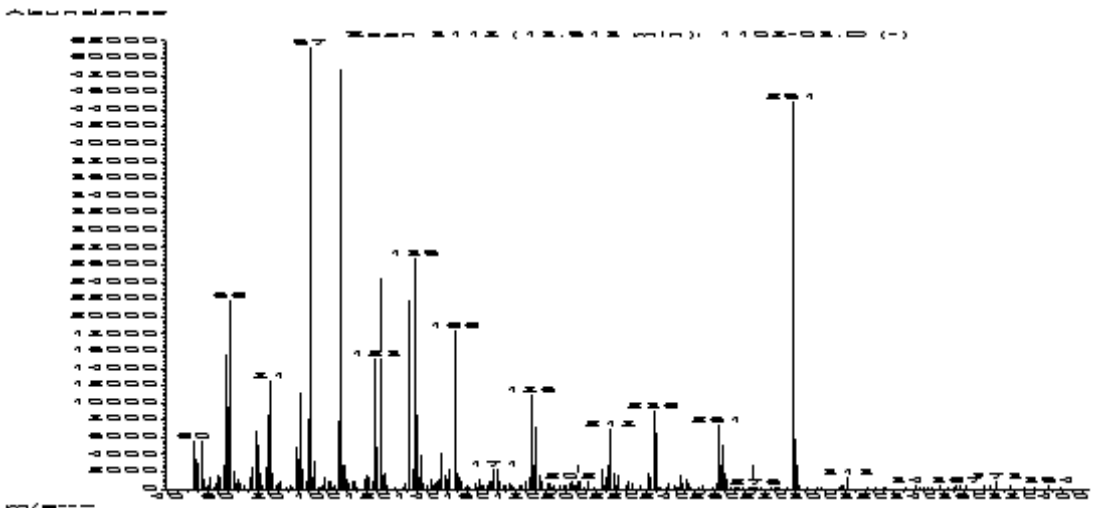


그림 2. 유기인계농약의 질량스펙트럼

표 5. 유기인계농약의 표시한계 및 결과표시

NO	성 분 명	수질기준	시험결과 표시한계	시험결과 표시자릿수
1	다이아지논	0.02 mg/L 이하	0.0005 mg/L	0.0000
2	파라티온	0.06 mg/L 이하	0.0005 mg/L	0.0000