

다이에틸헥실프탈레이트-
용매추출/기체크로마토그래피-질량분석법
(Di-(2-Ethylhexyl)Phthalate-Liquid Extraction/Gas
Chromatography-Mass Spectrometry)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 다이에틸헥실프탈레이트를 측정하는 방법으로 시료를 중성에서 헥산으로 추출하여 농축한 후, 기체크로마토그래피-질량분석기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용 할 수 있으며 정량한계는 0.0025 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 프탈레이트는 플라스틱, 특히 폴리염화비닐 (PVC)을 부드럽게 하기 위해 사용하는 화학성분으로 각종 플라스틱 제품, 목재 가공 및 향수의 용매, 가정용 바닥재 등에 이르기까지 광범위한 용도로 사용되므로 실험실에서 사용하는 플라스틱 기구 및 기기, 실험실 공기 속에 기화된 성분이 오염원이 될 수 있다. 따라서 바탕시료를 사용하여 이를 점검하여야한다.

1.3.2 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질이 아닌 플라스틱의 사용을 피해야 한다.

1.3.3 시료병을 포함한 모든 유리기구는 세정제, 수돗물, 정제수 그리고 아세톤과 메탄올의 비율 1 : 1로 차례로 닦아준 후 마지막으로 고순도 메탄올로 마무리를 하여, 300 °C에서 1일 ~ 2일 동안 가열한 후 오븐을 끈 상태에서 식혀 보관하고, 시료를 측정할 때는 다시 헥산으로 세척하여 사용한다.

1.3.4 고순도 (HPLC용)의 시약이나 용매를 사용하면 방해물질을 최소화할 수 있다.

1.3.5 시료나 시약을 보관, 운반, 주입할 때 격막 (septum)이나 기체크로마토그래프의 라이너로 인한 오염 영향이 없는지 확인이 필요하다.

1.3.6 시료에서 추출되어 나오는 방해물질이 있을 수 있는데 이는 시료마다 다르다. 만약 방해가 심하면 추가적으로 플로리실 컬럼과 같은 고체상 정제과정이 필요하다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.53 mm, 필름두께 0.25 μ m ~ 3.0 μ m, 길이 20 m ~ 100 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관 컬럼이나 동등한 분리능을 가진 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 %이상의 질소 또는 헬륨으로서 유량은 0.5 mL/min ~ 5 mL/min, 시료주입구 온도는 280 °C, 컬럼온도는 50 °C ~ 325 °C로 사용한다.

3.1.3 미량주사기는 1 μ L ~ 25 μ L 부피의 기체크로마토그래프용을 사용한다.

3.1.4 주입구의 격막은 얇은 디스크 형태의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE,

polytetrafluoroethylene) 격막을 사용하거나 폴리테트라플루오로에틸렌을 얇게 입힌 실리콘 고무 격막을 사용한다.

3.2 질량분석기

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) 또는 이온트랩형 (ion trap) 등의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.3 정량분석에는 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring) 또는 질량 크로마토그래피 (MC, mass chromatography)를 이용한다. 선택 이온들은 표 3의 이온을 사용할 수 있다.

3.3 원심분리기

원심분리기는 2,500 rpm이상 가능한 것을 사용한다.

3.4 플로리실 컬럼

플로리실은 입경 150 μm ~ 250 μm , 400 $^{\circ}\text{C}$ 16시간 건조 후 데시케이터에서 30분간 방치하여 냉각한 것 10 g을 비커에 넣고 크로마토그래프용 헥산 20 mL ~ 30 mL를 넣어 유리막대로 저으면서 기포를 제거한다. 또는 시판용 플로리실 카트리지 제품을 사용할 수 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH , 분자량 : 32.04)은 바탕시험할 때 분석물질의 피크부근

에 불순물피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 아세톤

아세톤 (acetone, CH_3COCH_3 , 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 노말헥산

노말헥산 (n-hexane, C_6H_{14} , 분자량 : 86.17)은 기체크로마토그래프용 시약등급의 노말헥산을 사용하며 바탕시험할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 염화나트륨

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl , 분자량 : 58.44)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용하거나 오븐에서 $500\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 8시간 정도 가열한 후 사용한다.

4.1.5 무수황산나트륨

무수황산나트륨 (sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04)은 바탕시험할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용하거나 오븐에서 $500\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 8시간 정도 가열한 후 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

4.2.1.1 다이에틸헥실프탈레이트 (Di-(2-ethylhexyl)phthalate, $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$, 분자량 : 390.54)는 고순도(99 %이상)의 시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 또한 증명서가 첨부된 시판의 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.1.2 25 mL 부피플라스크를 저울에 놓고 0.0000 g으로 한 다음, 다이에틸헥실

프탈레이트 약 25 mg을 넣고 무게를 잰다. 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 정확한 원액의 농도를 계산하여 라벨에 써넣는다.

4.2.1.3 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 냉장고에 보존하고, 제조 후 6개월 이내에 사용한다. 사용 전에 증발 또는 변질여부를 확인한다.

4.2.2 표준용액(10.0 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 표준원액 0.25 mL를 넣고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운다. 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 용액을 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 -18 °C에 보존하고, 3개월 간격으로 농도를 확인한다.

4.2.3 내부표준용액

4.2.3.1 내부표준원액(1,000 mg/L)

25 mL 부피플라스크를 저울에 놓고 0.0000 g으로 한 다음, 다이에틸헥실프탈레이트-d₄ 또는 플루오란센-d₁₀(fluoranthene-d₁₀) 25 mg 무게를 재어 넣는다. 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 정확한 원액의 농도를 계산하여 라벨에 써넣는다. 또한 증명서가 첨부된 시판의 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.3.2 내부표준용액(10.0 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 표준원액 0.25 mL를 넣고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운다. 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 이 용액은 밀봉하여, 햇빛을 차단하고 냉장고(4 °C 이하)에서 보존한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 근처의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 7개를 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 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·분석하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

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

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5배 ~ 50배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 측정값은 검정곡선 작성 시의 값과 30 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 5배의 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(RSD)로 산출하며 측정한 결과 25 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1회 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 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 200 mL를 취하여 250 mL 분별깔때기에 넣는다. 내부표준법을 사용할 때에는 이 단계에서 내부표준용액(10.0 mg/L)을 일정량 넣는다.

7.1.2 염화나트륨 10 g을 넣고 흔들어 녹인 다음 노말헥산 10 mL를 넣고 10분간 흔들어 추출한다.

7.1.3 두 층이 분리되면 아래 물 층은 버리고 위의 헥산 층을 시험관에 취한 다음

무수황산나트륨을 첨가하여 수분을 제거한다.

7.1.4 두 층이 잘 분리되지 않으면 에멀전 층을 포함하여 헥산층을 취한 다음 원심분리하여 헥산층을 분리하고 시험관에 취한 다음 무수황산나트륨을 2 g을 가하여 수분을 제거한다.

7.1.5 추출액을 0.5 mL ~ 1 mL까지 농축하며, 필요시 농축을 더 할 수 있다. 검정곡선법을 사용할 때에는 최종 농축부피를 정확히 측정하여야 한다.

7.2 정제

7.2.1 방해물질을 함유하지 않은 시료일 경우에는 정제과정을 생략 가능하며 필요시 다음과 같은 정제 작업을 선택하여 수행할 수 있다.

7.2.2 추가적으로 정제작업이 필요한 시료는 2 mL까지만 농축한다. 3.4에서 준비된 플로리실을 이용하여 안지름 10 mm, 길이 300 mm의 유리관 하부에 다공성 유리거르개와 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 콕을 부착한 크로마토그래프용 컬럼을 준비한다. 노말헥산 10 mL로 컬럼의 내부를 씻어준 다음 노말헥산을 다공성 유리층이 잠기도록 붓는다. 유리관 안에 크로마토그래프용 노말헥산과 함께 10 g의 플로리실을 넣고 가볍게 두드린다. 안정화 되면 그 위에 무수황산나트륨을 1 cm 두께로 넣어준다.

7.2.3 농축액을 플로리실 컬럼의 상부에 조용히 옮기고 콕을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 한 다음 크로마토그래프용 노말헥산 2 mL씩으로 플라스크 및 컬럼의 내벽을 수회 씻어서 넣고 컬럼의 상부에 크로마토그래프용 헥산 40 mL를 넣어 분별깔때기를 연결하여 컬럼과 분별깔때기의 콕을 열고 2 mL/min의 속도로 유출시킨다.

7.2.4 에틸에테르·노말헥산용액(20 %) 100 mL를 컬럼에 조용히 통과시켜 용출액을 받는다. 용출액을 0.5 mL ~ 1 mL까지 농축한다.

7.3 분석방법

7.3.1 전처리에서 추출, 농축한 시험액 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로

마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.3.2 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적을 구한다.

7.4 검정곡선의 작성

7.4.1 정제수 200 mL를 취하여 250 mL 분별깔때기에 넣은 후 표준용액(10.0 mg/L)을 0.01 mL ~ 1 mL 까지 단계적으로 취하여 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 내부표준법을 사용할 때는 내부표준용액(10.0 mg/L)을 일정량 넣는다.

7.4.2 이하 추출 및 분석방법은 7.1.2 ~ 7.2 에 따른다.

7.4.3 검정곡선법을 사용할 때에는 표준용액의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 각 표준용액에 해당하는 피크 면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.4.4 내부표준법을 사용할 때에는 표준용액의 농도 (Cx)를 가로축 (x 축)에, 각 표준용액에 해당하는 피크 면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크면적 (Ai)과의 비 (Ax/Ai)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

각 분석물질별 피크의 면적 (A_x)을 구한 다음 검정곡선식의 $y(i)$ 값에 대입하여 $x(i)$ 값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 (mg/L)} = \frac{A_x - b}{a} \quad (\text{식 1})$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

8.2 내부표준법

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

$$\text{농도 (mg/L)} = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \quad (\text{식 3})$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기
 b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 EPA Method 606, Phthalate Ester

9.2 EPA Method 625, Base/Neutrals and Acids

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0025 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 25 % 이내
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 디에틸헥실프탈레이트의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-5MS(cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 30 m 길이 × 0.25 mm 안지름 × 0.25 µm 필름두께)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분획비	5 : 1				
주입구 온도	280 °C				
검출기 온도	310 °C				
오븐 온도	초기온도	초기시간	승온속도	온도	시간
	(°C)	(min.)	(°C/min.)	(°C)	(min.)
	50.0	0.0	10.0	290	0

표 3. 디에틸헥실프탈레이트의 질량스펙트럼 이온

물질명	분자량	제1선택이온(m/z)	제2선택이온(m/z)
디에틸헥실프탈레이트	390.54	149	167

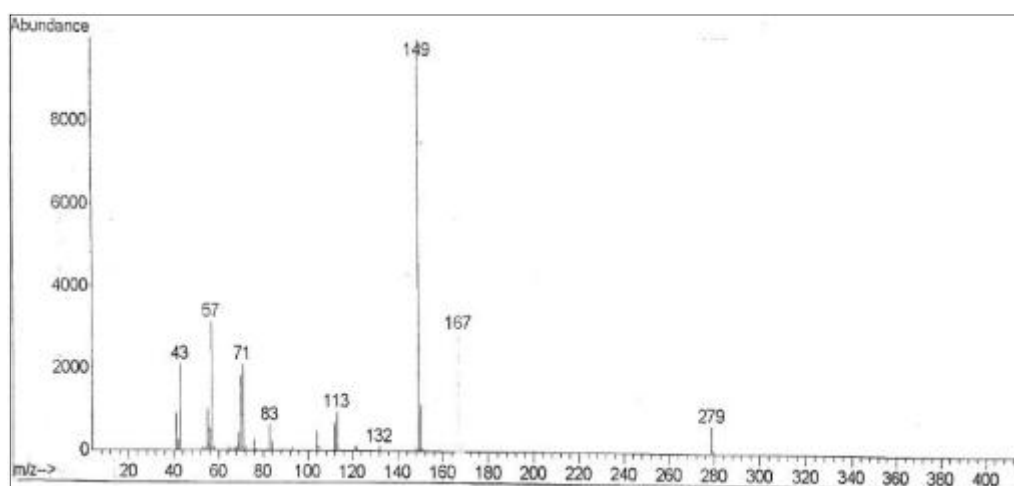


그림 1. 디에틸헥실프탈레이트의 질량스펙트럼(예)