

1,4-다이옥산-헤드스페이스/ 기체크로마토그래피-질량분석법

2014

(1,4-Dioxane-Headspace/Gas chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 지표수 중에 다이옥산을 측정하는 방법으로, 시료 중의 1,4-다이옥산을 일정온도에서 가열하여 평형상태에 있는 기상의 일정량을 기체크로마토그래프로 분리하여 질량분석기로 검출하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 지표수 중에 1,4-다이옥산 (1,4-Dioxane)의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험방법에 의해 지표수 중에 다이옥산의 정량한계는 0.001 mg/L이다.

1.3 간섭 물질

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

1.3.2 실험실 공기 속에 기화된 용매로 오염이 될 수 있으므로 바탕시료를 사용하여 점검하여야 한다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

2.1 헤드스페이스 방법 (headspace method)

바이알에 일정 시료를 넣고 캡으로 완전히 밀폐시킨 후 시료의 온도를 일정 온도 및 일정 시간동안 가온할 때 휘발성유기화합물들이 기화되어 평형상태에 이르게 되고 이 기체의 일부를 측정 장비로 주입하여 분석하는 방법이다.

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 ~ 0.50 μm , 길이 15 m ~ 60 m의 cross-linked methylsilicon 또는 cross-linked 5 % phenylmethylsilicon 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, 유량은 0.5 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 $^{\circ}\text{C}$ ~ 250 $^{\circ}\text{C}$, 컬럼온도는 30 $^{\circ}\text{C}$ ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 로 사용한다.

3.1.3 기체크로마토그래프의 조건은 표 1과 같이 수행할 수 있다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

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) 및 이온 트랩형 (ion trap) 등의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.3 정량분석에는 선택이온검출법 (SIM, Selected Ion Monitoring)을 이용하는 것이 바람직하다. 선택하는 이온들은 표 2의 이온을 사용할 수 있다.

3.3 헤드스페이스 장치 (head space)

3.3.1 바이알은 10 mL ~ 40 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 알루미늄 캡

밀폐성이 높은 것을 사용한다.

3.3.4 시료 보온부는 온도를 약 $(40 \sim 90) \pm 0.5$ °C 범위 내에서 1 시간 정도 일정하게 보온 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.3.5 헤드스페이스의 조건은 표 3과 같이 수행할 수 있다.

3.4 시료채취용 장치

3.4.1 압력조절방식

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

3.4.2 시료채취용 루피 (Sampling Loop)

기체크로마토그래피-질량분석기에 접속할 수 있는 것으로 스테인레스제 또는 이것과 동등 이상의 재질인 것을 사용한다.

3.5 기밀주사기

기밀주사기는 부피가 0.1~5 mL의 것으로 기체크로마토그래프에 접속할 수 있는 것 또는 자동 주입기로 스테인레스제 또는 이것과 동등 이상의 재질인 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1.1 정제수

시약용 정제수를 사용하거나, 정제수를 15 분간 끓인 후 90℃를 유지하면서 불활성가스로 1시간 퍼지하여 휘발성 유기물질을 제거하고 병구멍이 작은 유리병에 넣은 다음 마개를 한다. 바탕 시험할 때 표준물질의 피크 부근에 간섭이 없는 것을 사용한다.

4.1.2 다이클로로메탄 (methylene chloride, CH_2Cl_2 , 84.93)

바탕 시험할 때 표준물질의 봉우리 부근에 불순물 봉우리가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 메탄올 (methanol, CH_3OH , 32.04)

바탕 시험할 때 표준물질의 봉우리 부근에 불순물 봉우리가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl , 53.49)

4.1.5 무수황산나트륨 (sodium sulfate, Na_2SO_4 , 142.04)

4.1.6 염화나트륨 (sodium chloride, NaCl , 58.44)

4.1.7 염산 (hydrochloric acid, HCl , 36.46)

4.2 표준용액

4.2.1 1,4-다이옥산 표준원액 (1,000 mg/L)

1,4-다이옥산 25.0 mg을 취하여 메탄올에 녹여 25 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산 1 mg을 함유한다. 시판되는 표준원액 (1,000 mg/L)을 사용해도 좋다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

4.2.2 1,4-다이옥산 표준용액 (1.0 mg/L)

1,4-다이옥산 표준원액 25.0 μL 를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 25.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산 0.001 mg을 함유한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

4.2.3 1,4-다이옥산 표준용액 (0.1 mg/L)

1,4-다이옥산 표준용액 (1.0 mg/L) 2.5 mL를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 25.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산 0.0001 mg을 함유한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

4.3 내부표준용액

고순도의 1-클로로-2-브로모피로판(1-chloro-2-bromopropane, $\text{C}_3\text{H}_6\text{BrCl}$, 분자량 : 157.44)과 1,4-다이옥산- d_8 (1,4-dioxane- d_8 , $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}_2$, 분자량 : 96.15)을 사용하여 아래와 같이 제조한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다.

4.3.1 1,4-다이옥산- d_8 내부표준원액 (1,000 mg/L)

1,4-다이옥산- d_8 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.3.1.1 1,4-다이옥산- d_8 표준원액 (1,000 mg/L)

1,4-다이옥산- d_8 25.0 mg을 취하여 메탄올에 녹여 25 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산- d_8 1 mg을 함유한다. 시판되는 표준원액 (1,000 mg/L)을 사용해도 좋다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

4.3.1.2 1,4-다이옥산- d_8 표준용액 (10.0 mg/L)

1,4-다이옥산- d_8 표준원액 250.0 μL 를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 25.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산- d_8 0.010 mg을 함유한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

4.3.2 1-클로로-2-브로모피로판 내부표준원액 (1,000 mg/L)

1-클로로-2-브로모피로판 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.3.2.1 1-클로로-2-브로모피로판 표준원액 (1,000 mg/L)

1-클로로-2-브로모피로판 25.0 mg을 취하여 메탄올에 녹여 25 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1-클로로-2-브로모피로판 1 mg을 함유한다. 시판되는 표준원액 (1,000 mg/L)을 사용해도 좋다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

4.3.2.2 1-클로로-2-브로모피로판 표준용액 (10.0 mg/L)

1-클로로-2-브로모피로판 표준원액 250.0 μ L를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 25.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1-클로로-2-브로모피로판 0.010 mg을 함유한다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료는 유리병에 공간이 없도록 약 40 mL를 채취하고 공기가 들어가지 않도록 주의하여 밀봉한다. 모든 시료를 중복으로 채취한다.

5.2 시료 1 L 당 염화암모늄 10 mg과 염산 (1+1) 또는 황산 (1+5)을 2 ~ 3 방울을 가하여 pH 2로 조절하고 4 $^{\circ}$ C 냉암소에서 보관한다.

5.3 모든 시료는 채취 후 14 일 이내에 분석해야한다.

5.4 시료에 염산을 가하였을 때에 거품이 생기면 그 시료는 버리고 산을 가하지 않은 채로 두 개의 시료를 채취한다. 이 시료에는 산을 가하지 않았음을 표시해야 하고 24 시간 안에 분석해야 한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (Method Detection Limit) 및 정량한계 (Minimum quantitation limit)는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 계산한다. 정제수에 0.001 mg/L가 되도록 분석물질을 첨가한 7 개의 시료를 준비하여 각 시료를 7.0항의 실험절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14 를 곱한 값을 방법검출한계로, 10 을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 0.001 mg/L 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (Method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0항의 실험절차와 동일하게 추출·측정하며 측정값은 0.0003 mg/L 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정량범위 내의 5 개의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 결정계수의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 정량범위를 0.001 mg/L ~ 0.10 mg/L로 한다. 그러나 측정값이 이 농도범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽혀서 다시 분석한다.

6.3.3 검정곡선을 검증하기 위하여 감응계수를 비교할 때에는 검정곡선의 중간 농도에서 한 농도를 선택하여 감응계수 (RF)를 구하여 그 값의 변화가 20 % 이내에 서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

$$RF = \frac{A_s \times C_{is}}{A_{is} \times C_s}$$

여기서, A_s : 측정할 분석물질의 면적
 A_{is} : 내부표준물질의 면적
 C_{is} : 내부표준물질의 농도
 C_s : 측정할 분석물질의 농도

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (Precision) 및 정확도 (Accuracy)의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계 농도의 10 배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하여, 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 인증시료를 정확히 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

$$\text{정확도} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 \% = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100 \%$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
 C_C : 인증 농도
 C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
 C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
 C_A : 첨가농도

6.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate)는 동일한 시료채취 장소에서 동일한 조건으로 중복

채취한 시료로서 한 조사팀이 하루에 20 개 이하를 채취할 경우에는 1 개를 그리고 그 이상을 채취할 때에는 시료 20 개당 1 개를 추가로 취한다. 동일한 조건의 두 시료간의 측정값의 차이 ($C_2 - C_1$)에 대한 평균값 ($\bar{x}$)의 상대 백분율 ($\% B$)로 나타내며 25 % 이하이어야 한다.

$$\% B = \frac{C_2 - C_1}{\bar{x}} \times 100 \%$$

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소, 컬럼 교체 시와 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

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

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 정제수 5 mL (경우에 따라 시료의 양을 증가시킬 수 있다.)를 정확히 취하여 헤드스페이스용 바이알에 주입한 다음, 1,4-다이옥산 표준용액 (1.0 mg/L) 0, 50, 125, 250, 500 μ L를 그리고 1,4-다이옥산 표준용액 (0.10 mg/L) 50, 200 μ L를 단계적으로 취하여 넣고 내부표준용액 (1.0 mg/L)을 정확히 100 μ L를 취하여 시료에 첨가한다 (제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 시료 중의 농도로 계산하면 0, 0.001, 0.004, 0.010, 0.025, 0.050, 0.10 mg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의

양과 개수를 달리 할 수 있다).

[주 1] 내부표준물질은 1,4-다이옥산-d8과 1-클로로-2-브로모피로판 중에 선택하여 사용한다. 내부표준물질로서는 1,4-다이옥산-d8이 더 좋다.

[주 2] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 묽혀서 재분석하여야 한다.

7.2.2 일정 온도와 시간에서 시료를 가열시켜 기체크로마토그래피로 주입한다.

7.2.3 1,4-다이옥산의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 크로마토그램으로부터 1,4-다이옥산의 피크 면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (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 시료 5 mL (경우에 따라 부피를 변경할 수 있다)를 정확히 취하여 헤드스페이스용 바이알에 옮기고, 내부표준용액 (1.0 mg/L)을 정확히 100 μ L를 취하여 헤드스페이스용 바이알 내의 시료에 첨가한다.

7.3.2 일정 온도 및 시간에서 (검정곡선 작성 때와 동일하게) 가열하여 상부기체의 일부분을 기체크로마토그래프로 주입한다.

7.3.3 기체크로마토그래피-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적을 측정하여 1,4-다이옥산의 피크 면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 구한다.

8.0 결과보고

1,4-다이옥산과 내부표준물질에 대한 면적 비 (A_x/A_i)를 구한다음 검정곡선식의 $y(i)$ 값에 대입하여 $x(i)$ 값을 계산하면 분석물질의 농도 (C_s , mg/L)를 구할 수 있다.

$$C_s = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \text{ (mg/L)}$$

여기서, a =검정곡선의 기울기
 b =검정곡선의 절편 값

9.0 참고문헌

9.1 US EPA Method 5021, “volatile organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis”. EPA, (2003)

9.2 먹는물감시항목시험방법, “휘발성유기화합물, 제 1법”, 환경부, (2001, 1)

9.3 먹는물공정시험방법, “2-3-2. 휘발성유기화합물 (VOCs)”, 환경부, (2002, 6)

9.4 수질오염공정시험방법, “제 36항 휘발성저급탄화수소류”, 환경부,

10.0 부록

표 1. 1,4-다이옥산의 기체크로마토그래피 실험조건 예

항 목	조 건					
칼럼	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)					
분할비	1/10					
주입구온도	200 $^{\circ}$ C					
연결관 온도	280 $^{\circ}$ C					
오븐온도	초기온도	초기시간	승온속도	온도	시간	
	($^{\circ}$ C)	(min)	($^{\circ}$ C/min)	($^{\circ}$ C)	(min)	
	36	7	20.0	200	0	

표 2. 1,4-다이옥산의 선택이온들

물 질 명	분자량	제1 선택이온, m/z	제2 선택이온, m/z
1,4-다이옥산	88	88	58, 43
1-클로로-2-브로모피로판	79	77	79, 41
1,4-다이옥산-d ₈	96	96	64, 46

표 3. 1,4-다이옥산의 헤드스페이스의 실험조건 예

항목	조건
가열온도	85 °C
가열시간	20 min
주입 양	2 µL
주입시간(온도)	0.7 min(200 °C)

표 4. 1,4-다이옥산의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.001 mg/L
검정곡선	결정계수(R ²) ≥ 0.98 또는 결정계수의 상대표준편차가 ±20 % 이내
정밀도	상대편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %
현장이중시료	상대편차가 ± 25 % 이내

표 5. 기체크로마토그래피-질량분석법의 표준물질과 머무름 시간

성 분 명	머무름 시간(분)
1,4-dioxane-d ₈	8.22
1,4-dioxane	8.26

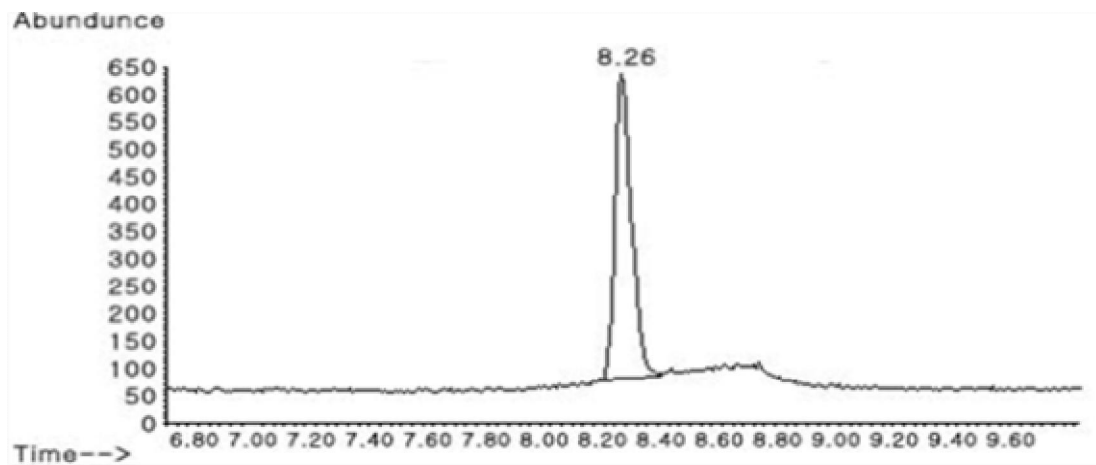


그림 1. 1,4-다이옥산의 기체크로마토그래피-질량분석기 크로마토그램 (50 $\mu\text{g/L}$)

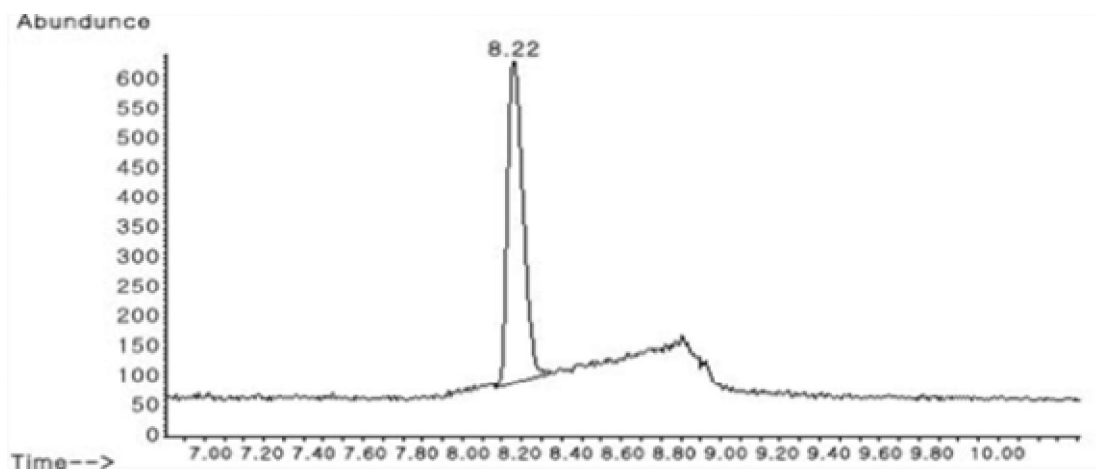


그림 2. 1,4-다이옥산-d8의 기체크로마토그래피-질량분석기 크로마토그램 (50 $\mu\text{g/L}$)

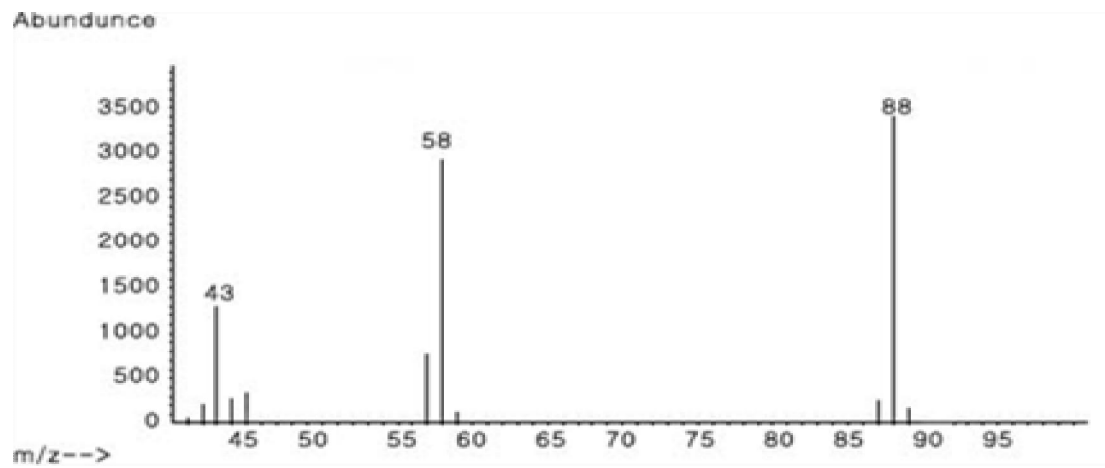


그림 3. 1,4-다이옥산의 질량스펙트럼

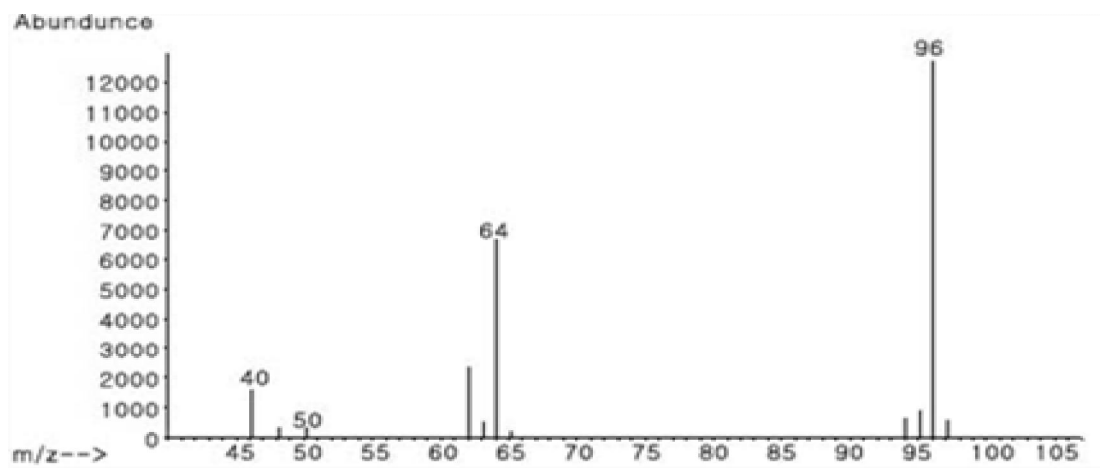


그림 4. 1,4-다이옥산-d8의 질량스펙트럼