

1,4-다이옥산-고상추출/

2014

기체크로마토그래피-질량분석법

(1,4-Dioxane-Solid phase extraction/Gas chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 지표수 중에 다이옥산을 측정하는 방법으로, 시료 중의 다이옥산을 스틸렌디비닐벤젠공중합체 고상분리관과 활성탄 고상분리관을 차례로 통과시켜 흡착시킨 후 아세톤으로 용출시켜 기체크로마토그래피-질량분석기로 분석한다.

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 0.003 mg/L이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 추출 용매에는 분석성분의 머무름 시간에서 피크가 나타나는 간섭물질이 있을 수 있다. 추출 용매 안에 간섭물질이 발견되면 증류하거나 컬럼 크로마토그래피에 의해 제거한다.

1.3.2 이 시험방법으로 끓는점이 높거나 극성 유기화합물들이 함께 추출되므로 이들 중에는 분석을 간섭하는 물질이 있을 수 있다.

2.0 용어정의

“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 ~ 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 부피백분을 99.999 %이상의 헬륨으로서 (또는 질소) 유량은 0.5 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 200 $^{\circ}\text{C}$ ~ 250 $^{\circ}\text{C}$, 컬럼온도는 40 $^{\circ}\text{C}$ ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 로 사용한다.

3.1.3 기체크로마토그래프의 조건은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 이온화방식은 전자충격법 (EI, electron impact)을 사용하며 이온화 에너지는 35 eV ~ 70 eV를 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 3의 이온을 사용할 수 있다.

3.3 고상분리관

스티렌디비닐벤젠공중합체 고상분리관 및 활성탄 고상분리관 또는 이와 동등이상의 성능을 지닌 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

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

4.1.2 메탄올 (methanol, CH_3OH , 32.04)

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

4.1.3 아세톤 (acetone, CH_3OCH_3 , 58.08)

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

4.1.4 SDB 흡착제

스티렌디비닐벤젠 (poly(styrene divinyl benzene))의 공중합체를 사용한다.

4.1.5 AC-2 흡착제

활성탄 (activated carbon)의 한 종류를 사용한다.

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-다

이옥산 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 (10.0 mg/L)

1,4-다이옥산 표준원액 250 μ L를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 25.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산 0.001 mg을 함유한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

4.3 내부표준용액

고순도의 1-클로로-2-브로모피로판(1-chloro-2-bromopropane, C_3H_6BrCl , 분자량 : 157.44)과 1,4-다이옥산- d_8 (1,4-dioxane- d_8 , $C_4D_8O_2$, 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, 4 주일 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 μ L를 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 200 mL를 채취하고 공기가 들어가지 않도록 주의하여 밀봉한다.

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 °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 0.003 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 0.003 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 0.001 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 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 정량범위를 0.001 ~ 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.

$$RF = \frac{As \times C_{is}}{A_{is} \times Cs}$$

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 3과 같다.

7.0 분석절차

7.1 시료전처리

7.1.1 시료와 표준용액을 상온으로 한다.

7.1.2 스틸렌디비닐벤젠공중합체 고상분리관과 활성탄 고상분리관을 직렬로 연결한다.

7.1.3 스틸렌디비닐벤젠공중합체 고상분리관 쪽으로 아세톤 10 mL와 정제수 10 mL를 순차적으로 가압 또는 흡인 주입한다.

7.1.4 시료 100 mL에 내부표준용액 (10 mg/L) 100 μ L를 첨가한 후 스틸렌디비닐벤젠공중합체 고상분리관 안으로 분당 10 mL의 유속으로 흐르게 한 후, 활성탄 고상분리관을 분리한다.

7.1.5 활성탄 고상분리관에 정제수 10 mL를 흘려보낸 후, 질소가스를 20 분 이상 불어 넣는다.

7.1.6 활성탄 고상분리관을 반대방향으로 한 다음, 아세톤 2 mL를 천천히 흘려서 유출액을 시험관에 받는다.

7.1.7 시험관의 유출액에 질소가스를 서서히 불어넣어 정확히 1 mL까지 농축하고 이를 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 정제수 100 mL에 1,4-다이옥산 표준용액 (10 mg/L) 0, 30, 100, 250, 500, 1000 μ L를 단계적으로 취하여 넣고 내부표준용액 (10 mg/L)을 정확히 100 μ L를 취하여 시료에 첨가한다 (제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 시료 중의 농도로 계산하면 0, 0.003, 0.010, 0.025, 0.050, 0.10 mg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다).

[주 1] 내부표준물질은 1,4-다이옥산- d_8 과 1-클로로-2-브로모피로판 중에 선택하여 사용한다. 내부표준물질로서는 1,4-다이옥산- d_8 이 더 좋다.

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

7.2.2 시험방법은 7.1.2 ~ 7.1.8에 따른다.

7.2.3 크로마토그램으로부터 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 전처리에서 얻은 시험용액 일정량을 기체크로마토그래피-질량분석기에 주입

하고, 기체크로마토그래피-질량크로마토그램을 실시하여 작성한 검정곡선으로부터 시험용액 중의 1,4-다이옥산의 양을 구하여 시료 중의 농도를 측정한다.

7.3.2 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 1,4-다이옥산 및 내부표준 물질의 머무름 시간에 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 508.1, "Determination of chlorinated pesticides, herbicides, and organohalides in water using liquid-solid extraction and electron capture gas chromatography", EPA, (1994)

9.2 US EPA Method 525, "Determination Of Organic Compounds In Drinking Water By Liquid-Solid Extraction And Capillary Column Gas chromatography/Mass Spectrometry", EPA, (1998)

9.3 일본환경수질분석법 4.3.2, 제3법

10.0 부록

표 1. 1,4-다이옥산과 1,4-다이옥산-d8의 머무름 시간

물질명	머무름 시간 (min)
1,4-다이옥산-d8	5.50
1,4-다이옥산	5.51

표 2. 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 ($^{\circ}$ C)	초기시간 (min)	승온속도 ($^{\circ}$ C/min)	온도 ($^{\circ}$ C)	시간 (min)
	36	7	20.0	200	0

표 3. 1,4-다이옥산의 선택이온들

물 질 명	분자량	제1 선택이온, m/z	제2 선택이온, m/z
1,4-다이옥산	88	88	58, 43
1,4-다이옥산-d ₈	96	96	64, 46

표 4. 1,4-다이옥산의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.003 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) $\geq$ 0.98 또는 결정계수의 상대표준편차가 ± 20 % 이내
정밀도	상대편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %
현장이증서료	상대편차가 ± 25 % 이내

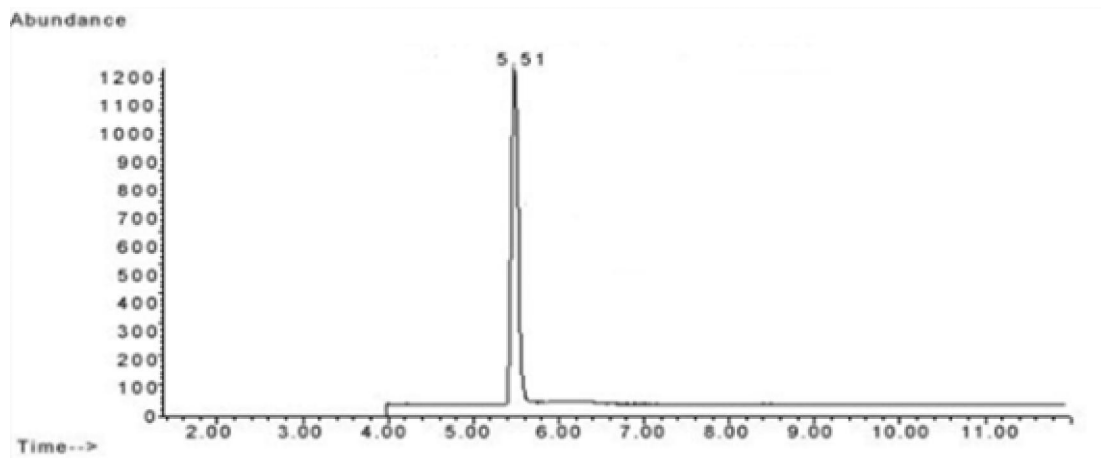


그림 1. 1,4-다이옥산의 기체크로마토그래피-질량분석기 크로마토그램 (50 $\mu\text{g/L}$)

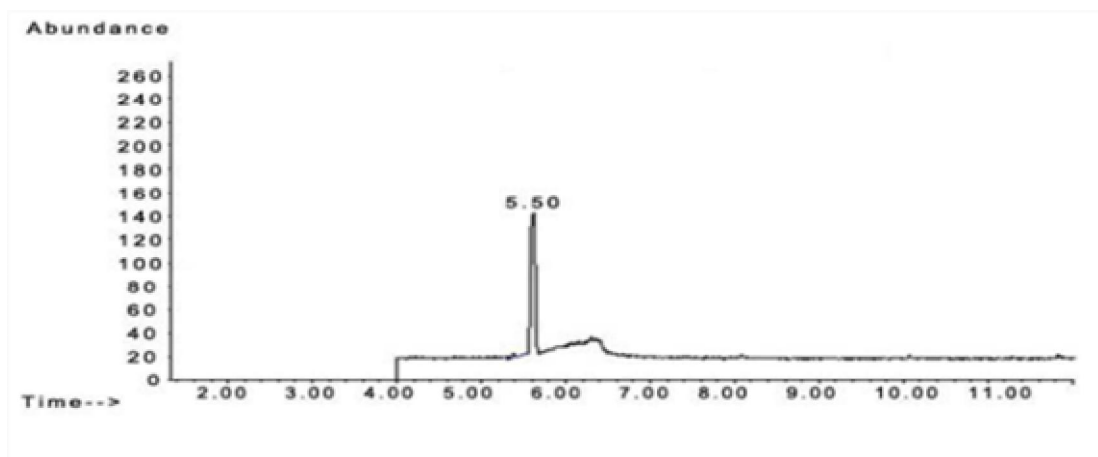


그림 2. 1,4-다이옥산-d8의 기체크로마토그래피-질량분석기 크로마토그램 (5 $\mu\text{g/L}$)

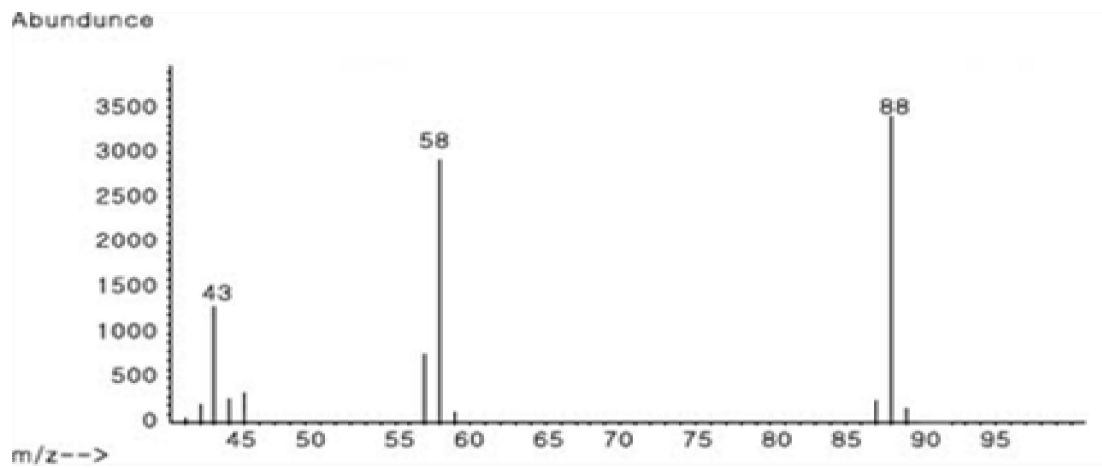


그림 3. 1,4-다이옥산의 질량스펙트럼

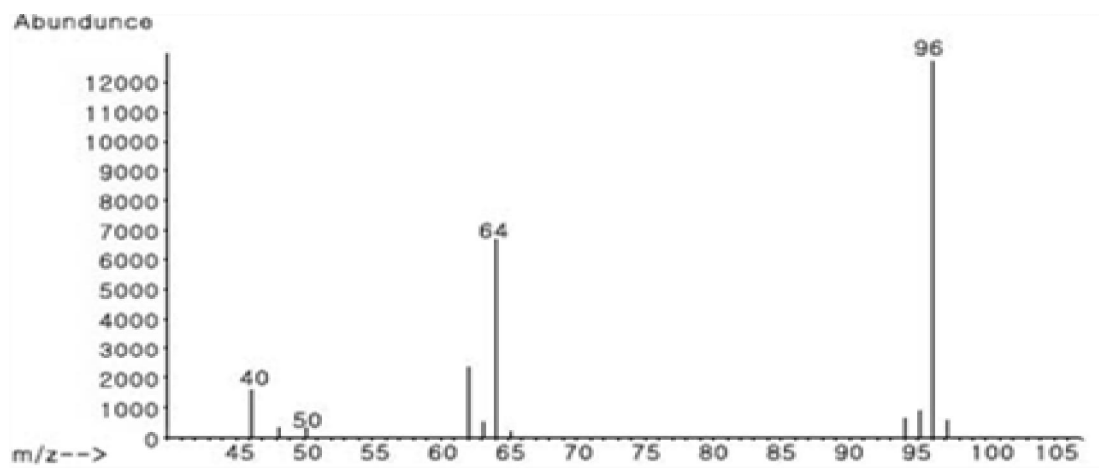


그림 4. 1,4-다이옥산-d8의 질량스펙트럼