

1,4-다이옥산-
용매추출/기체크로마토그래피-질량분석법
(1,4-Dioxane-Liquid Extraction/Gas Chromatography/Mass
Spectrometry)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 1,4-다이옥산을 측정하기 위한 것으로 다이클로로메탄을 이용하여 1,4-다이옥산을 추출한 다음 실온상태에서 농축하여 기체크로마토그래피-질량분석기로 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 폐수 또는 1,4-다이옥산의 농도가 비교적 높은 지표수, 지하수 등에 적용하며 정량한계는 0.01 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 추출에 사용되는 다이클로로메탄, 표준용액 제조에 사용되는 메탄올은 수십 배 농축 후에도 1,4-다이옥산 피크가 나타나지 않는지 확인하여야 한다.

1.3.2 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질이 아닌 튜브, 봉합제 및 유속조절제의 사용을 피하고, 분별깔때기는 마개 및 잠금 꼭지에 그리스 사용되지 않은 것을 사용하며 방법바탕시료를 사용하여 오염여부를 점검하여야 한다.

1.3.3 이 시험기준으로 1,4-다이옥산과 함께 추출되는 극성유기화합물이 분석에 간섭을 일으킬 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 ~ 0.53 mm, 필름두께 0.1 μ m ~ 1.5 μ m, 길이 25 m ~ 75 m에 5 % 페닐-95 % 다이메틸폴리실록산([5 %-phenyl]-95 %-methylpolysiloxane)이 코팅된 모세관 컬럼 내지는 동등한 분리성능을 가진 컬럼으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 99.999 % 이상의 헬륨으로 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료주입부 온도는 200 $^{\circ}$ C ~ 250 $^{\circ}$ C, 컬럼온도는 표준물질이 최적조건으로 분리되도록 승온 조작한다.

3.1.3 시료주입장치는 일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 미량주사기나 자동주입장치가 사용된다.

3.2 질량분석기

3.2.1 질량분석기는 사중극자형 (quadrupole) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.2 이온화방식은 전자충격 (EI, electron impact)을 사용하고 이온화에너지는 70 eV으로 고정한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법(SIM, selected ion monitoring)을 사용하고, 이온

질량수 (m/z)는 표 2를 참고한다.

3.2.4 연결관의 온도는 200 ~ 300 °C로 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 다이클로로메탄

다이클로로메탄 (dichloromethane, CH_2Cl_2 , 분자량 : 84.94)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH , 분자량 : 32.04)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 무수황산나트륨

무수황산나트륨 (anhydrous sodiumsulphate, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 염화나트륨

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl , 분자량 : 58.44)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.5 정제수

시약급 정제수를 사용하거나 정제수를 15분간 끓인 후 90 °C를 유지하면서 불활성 기체로 1시간동안 탈기하여 휘발성 유기물질을 제거하고 입구가 작은 유리병에 넣은 다음 마개를 한다. 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

고순도의 1,4-다이옥산 (1,4-dioxane, $C_4H_8O_2$, 분자량 : 88.10) 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. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다.

4.2.2 표준용액

1,4-다이옥산 표준원액을 단계적으로 메탄올로 희석하여 분석에 알맞은 농도로 제조한다. 검정곡선 작성 시 제조한다.

4.2.3 내부표준원액

고순도의 1-클로로-2-브로모프로판(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.

4.2.3.1 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.

4.2.3.2 1-클로로-2-브로모프로판 내부표준원액(1,000 mg/L)

1-클로로-2-브로모프로판 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.

4.2.4 내부표준용액

내부표준용액을 단계적으로 메탄올로 희석하여 분석에 알맞은 농도로 제조한다. 검정곡선 작성 시 제조한다.

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 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준 물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7.0 분석 절차와 동일하게 측정하여 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

6.2.1 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.2.2 고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 4개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수의 상대표준 편차가 25 % 이하이어야 하며 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증 실시하는 것이 바람직하다. 검정곡선의 중간 농도 값을 갖는 표준용액을 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 검정곡선 작성 시의 값과 차이가 25 % 이하 이어야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도와 정밀도는 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 구한다.

6.4.2 정확도는 4회 이상 측정한 평균값과 인증된 농도 또는 제조한 농도에 대한 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 시료와 표준용액을 냉장고에서 꺼내어 상온으로 한다.

7.1.2 시료 10 mL를 50 mL 분별깔때기에 넣는다.

7.1.3 내부표준용액(1,4-다이옥산- d_8 10ml/L) 20 μ L를 넣은 다음 염화나트륨 2 g을 넣어 녹인다. 하천수나 폐수 중에 트라이클로로에탄류가 존재하는 경우 1,4-다이옥산- d_8 의 정량이온인 96과 일치하여 정량 및 정성에 방해가 되면 1-클로로-2-브로모프로판을 내부표준용액으로 사용한다.

7.1.4 다이클로로메탄 20 mL를 넣은 후 약 1분 ~ 2분간 격렬하게 흔들어 추출한다.

7.1.5 정치 후 두 층이 분리되면 물 층을 버리고 다이클로로메탄 층은 그대로 둔다.

7.1.6 분별깔때기의 다이클로로메탄 층에 시료 10 mL와 내부표준용액(1,4-다이옥산- d_8) 20 μ L를 추가로 넣은 다음 염화나트륨 2 g을 넣어 녹인 후 약 1분 ~ 2분간 격렬하게 흔들어 추출한다.

7.1.7 정치 후 두 층이 분리되면 다이클로로메탄 층을 취한다.

7.1.8 다이클로로메탄 층에 무수황산나트륨 약 1 g을 가하여 수분을 제거한 다음, 질소가스를 조용히 불어넣어 1 mL까지 농축하여 이를 시험용액으로 한다. 시료의 농도가 높을 경우 농축을 덜하거나 안 할 수 있다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리에서 얻은 시험용액 일정량을 주사기 또는 자동주입기로 정확히 취하여 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.2 크로마토그램과 질량스펙트럼으로부터 분석성분의 피크면적과 내부표준물질의 피크면적을 측정하고 피크면적 비 (A_x/A_i)를 구한다.

7.2.3 시험용액의 피크면적 비가 검정곡선의 범위를 벗어날 경우에는 시험용액을

회석하여 다시 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 100 mL 부피플라스크에 표준용액(10.0 mg/L) 0.1 mL ~ 2.5 mL를 단계적으로 취하여 넣고 정제수로 표선까지 채운다. 검정곡선의 감응계수가 유지되는 범위 내에서 보다 고농도의 표준용액을 사용할 수 있다. 검정곡선용 표준용액을 7.1 전처리 조작과 같이 추출, 농축한 다음 7.2 에 따른다.

7.3.2 1,4-다이옥산의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 1,4-다이옥산의 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

피크면적 비 (A_x/A_i)를 검정곡선식의 y 자리에 대입하여 x 값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

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

여기서, a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 환경부, 먹는물 수질 감시항목 운영지침, (2008).

9.2 국립환경과학원, 수질오염공정시험 제정에 관한 연구-특정수질오염물질을 중심으로, (2009.3).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 25 % 이내
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 1,4-다이옥산의 질량스펙트럼 이온

물 질 명	분자량	제1 선택이온(m/z)	제2 선택이온(m/z)
1,4-다이옥산	88	88	58, 43
1-클로로-2-브로모프로판	157	77	79, 41
1,4-다이옥산-d ₈	96	96	64, 46

표 3. 기체크로마토그래프-질량분석법의 표준물질과 머무름 시간(예)

성 분 명	머무름 시간(분)
1,4-dioxane-d ₈	11.5
1,4-dioxane	11.6
1-chloro-2-bromopropane	12.8

표 4. 기체크로마토그래프-질량분석기 분석조건(예)

항 목	조 건
컬럼	VOCOL(60 m × 0.25 mm ID, 1.5 μm)
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)
주입구 온도	250 °C
분할 비(Split Ratio)	10 : 1
오븐 온도	40 °C(2 min) → 15 °C/min → 250 °C(5 min)
이온화전압 (ionization voltage)	EI 70 eV
검출기	선택이온 검출법 각 물질별 이온질량수 입력

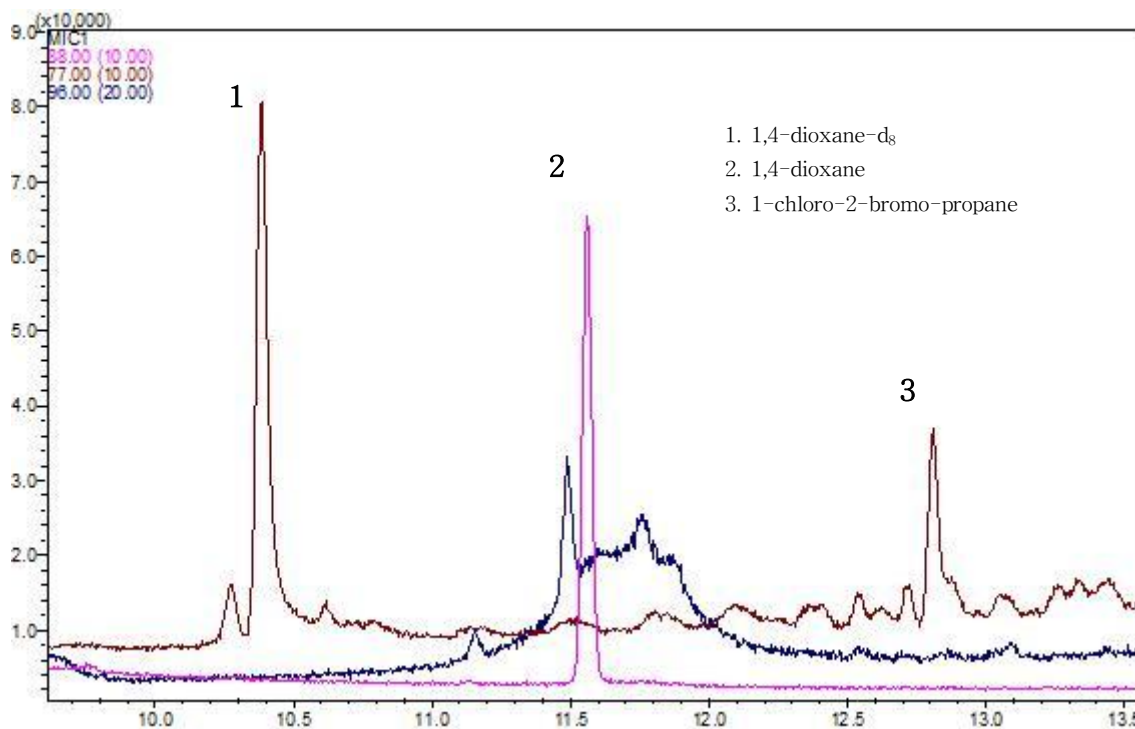


그림 1. 표준물질의 GC-MS 크로마토그램

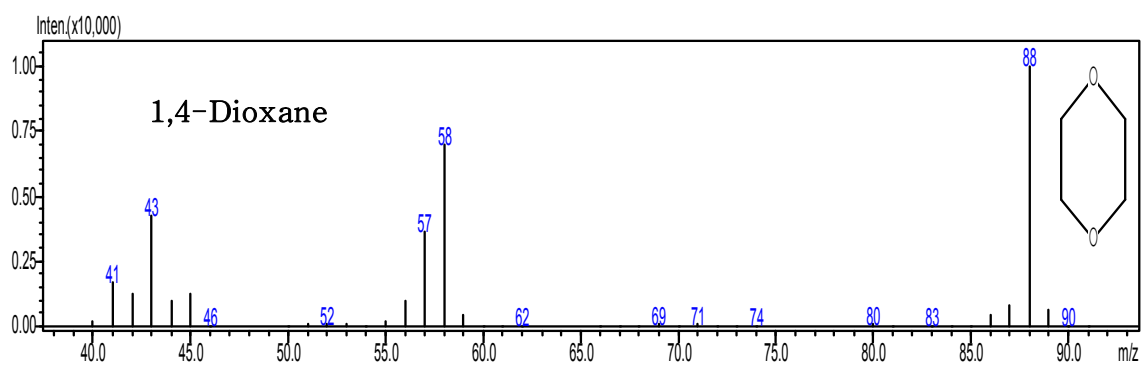
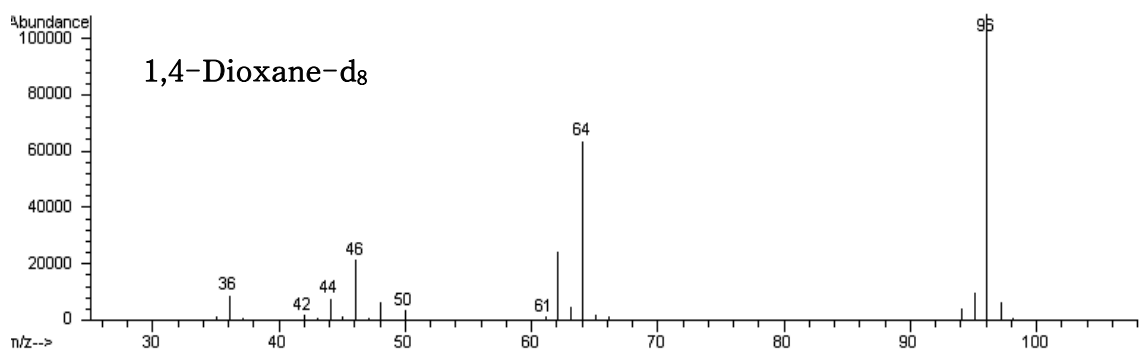
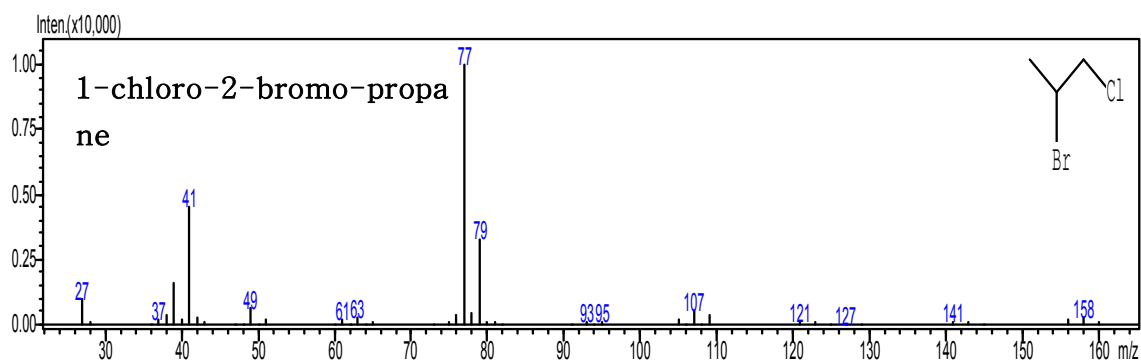


그림 2. 1,4-다이옥산의 질량스펙트럼



1,4-dioxane-d₈

그림 3. 내부표준물질의 질량스펙트럼