

염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름
-헤드스페이스/기체크로마토그래피-질량분석법
(Bromoform, Vinyl Chloride, Acrylonitrile
-Headspace-Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름을 동시에 측정하기 위한 것으로 헤드스페이스 바이알에 시료와 염화나트륨을 넣어 혼합하고 밀폐된 상태에서 약 60 ℃로 가열한 다음 상부 기체 일정량을 기체크로마토그래피-질량분석기에 주입하여 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 폐수 또는 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름의 농도가 비교적 높은 지표수, 지하수 등에 적용하며, 각 화합물의 정량한계는 0.005 mg/L이다.

1.3 간섭물질

실험실 공기 중에 기화된 용매로 인해 오염이 발생할 수 있으며 용매, 시약, 유리기구류 및 실험도구에 분석성분이 존재할 수 있으므로 방법바탕시료를 사용하여 오염 여부를 점검하여야 한다.

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 μ m ~ 1.5 μ m, 길이 15 m ~ 60 m의 100 %-메틸폴리실록산(100 %-methyl-polysiloxane) 또는 5 %-페닐-메틸폴리실록산 ([5 %-phenyl]-methylpolysiloxane)이 코팅된(Rtx-1, Rtx-5 및 Rtx-624) 등의 동등한 분리성능을 가진 모세관 컬럼 (capillary column)으로 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 150 $^{\circ}$ C ~ 250 $^{\circ}$ C, 컬럼온도는 표준물질이 최적조건으로 분리되도록 승온(30 $^{\circ}$ C ~ 250 $^{\circ}$ C)조작 한다.

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, 이온질량수 (m/z)는 표 2를 참고한다.

3.2.4 연결관의 온도는 280 $^{\circ}$ C로 한다.

3.3 헤드스페이스

바이알에 일정 시료를 넣고 뚜껑으로 완전히 밀폐시킨 후 시료를 적절히 가열할 때 휘발성 유기물질이 기화되어 평형상태에 이르게 되고 이 기체의 일부를 기체크로마토그래프로 주입한다.

3.3.1 바이알

10 mL ~ 100 mL의 유리제로서 가열하여도 밀폐성이 높은 것을 사용한다. 사용 전에 메탄올로 세정하고 충분히 건조한 후 사용한다.

3.3.2 격막

격막 (septum)은 한쪽 면이 두께 0.05 mm 이상의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)의 재질로 코팅된 실리콘 마개를 사용한다.

3.3.3 알루미늄 뚜껑

3.3.4 시료 보온부

온도를 약 $((60 \sim 90) \pm 0.5) ^\circ\text{C}$ 범위 내에서 30분 ~ 1시간 정도 일정하게 보온 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.3.5 시료주입용 장치

시료주입량을 조절할 수 있어야하고 기밀성이 있으며, 주사기 바늘은 시료와 반응성을 최소화하기 위해 백금-이리듐(Pt-Ir) 재질 또는 이와 동등한 재질을 사용한다.

3.3.5.1 압력조절방식

연결부는 비활성화 된 모세관 컬럼을 사용하며 $150 ^\circ\text{C} \sim 250 ^\circ\text{C}$ 로 유지가능해야 한다.

3.3.5.2 시료주입용 루프 (sampling loop)

기체크로마토그래프-질량분석기에 접속할 수 있는 것으로 스테인레스강 또는 이것과 동등 이상의 재질인 것을 사용한다.

3.3.5.3 시료주입용 트랩 (sampling trap)

시료주입용 트랩을 사용할 경우에는 기체크로마토그래프-질량분석기에 접속할 수 있는 것으로 스테인레스강 재질로 되어있으며, 휘발성 유기물질을 흡착·농축할 수 있는 충전제가 충전된 것 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다. 트랩의 종류는 분석대상 물질에 대한 흡착효율이 뛰어난 트랩을 선정하여 사용한다. 트랩의 종류는 2,6-다이페닐렌다이옥사이드폴리머 (tenax, 2,6-diphenylene dioxide polymer), 실리카겔 (silica gel), 활성탄 (coconut charcoal), 카보트랩 (carbo traps) 등이 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

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

4.1.2 염화나트륨

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

4.1.3 정제수

시약급 정제수를 사용하거나 정제수를 15분간 끓인 후 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 를 유지하면서 불활성 기체로 1시간 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 혼합표준원액(1,000 mg/L)

고순도의 염화비닐 (vinyl chloride, C_2H_3Cl , 분자량 : 62.50), 아크릴로니트릴 (acrylonitrile, C_3H_3N , 분자량 : 53.06), 브로모포름(bromofom, $CHBr_3$, 분자량 : 252.75) 각 0.100 g씩 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 혼합표준용액

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

4.2.3 혼합내부표준원액

고순도의 플루오로벤젠 (fluorobenzene, C_6H_5F , 분자량 : 96.10), 클로로벤젠- d_5 (chlorobenzene- d_5 , C_6ClD_5 , 분자량 : 117.59), 1,4-다이클로로벤젠- d_4 (1,4-dichlorobenzene- d_4 , $C_6Cl_2D_4$, 분자량 : 151.03) 각 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다.

4.2.4 혼합내부표준용액

혼합내부표준원액을 단계적으로 메탄올로 희석하여 내부표준용액을 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 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7.0 분석절차와 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 상대표준편차가 25 % 이하이어야 하며 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 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 7.0과 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 측정된 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

“내용 없음”

7.2 분석방법

7.2.1 시료 10 mL를 정확히 취한 후 22 mL의 헤드스페이스용 바이알에 옮기고, 염화나트륨 3 g을 첨가한 후, 혼합내부표준용액(2.0 mg/L)을 정확히 10 μ L를 취하여 헤드스페이스용 바이알 내의 시료에 첨가한다.

7.2.2 이 용액을 흔들어 섞은 후, 약 60 $^{\circ}$ C로 고정된 온도의 항온조에서 30분간 가열한다.

7.2.3 상부 기체를 일정량 취하여 기체크로마토그래프/질량분석기에 주입한다.

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

7.2.5 시료의 피크면적 비가 검정곡선의 범위를 벗어날 경우에는 시료를 희석하여 다시 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 헤드스페이스용 바이알에 정제수 10 mL를 정확히 취한 후 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름이 들어있는 5.0 mg/L 표준용액 10 μ L, 10.0 mg/L 표준용액 10 μ L, 50.0 mg/L 표준용액 10 μ L를 정확히 취하여 넣는다. 검정곡선의 감응계수가 유지되는 범위 내에서 보다 고농도의 표준용액을 사용할 수 있다. 검정곡선용 표준용액도 7.2에 따른다.

7.3.2 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 각 화합물의 피크 면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다. 염화비닐과 아크릴로니트릴 정량을 위하여 플루오로벤젠이나 클로로벤젠 피크를 사용하고, 브로모포름 정량을 위해 1,4-다이클로로벤젠- d_4 피크를 사용한다.

8.0 결과보고

피크면적 비 (A_x/A_i)를 검정곡선식의 y자리에 대입하여 x값을 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 수질감시항목 운영지침, (2008).

9.2 환경부, 수질오염공정시험기준, 제 38항 휘발성 탄화수소, (2008).

9.3 US EPA, Method 5021, "Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices using Equilibrium Headspace Analysis", (2003).

9.4 US EPA, Method 8260B, "Volatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS)" (1996).

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

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 25 % 이내
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 질량스펙트럼 이온들

물 질 명	분자량	제1선택이온 (m/z)	제2선택이온 (m/z)
플루오르벤젠	96	96	77
클로로벤젠-d ₅	117	117	
1,4-다이클로로벤젠-d ₄	150	152	115, 150
아크릴로니트릴	53	53	52, 51
염화비닐	62	62	64
브로모포름	250	173	171, 175, 254

표 3. 헤드스페이스-기체크로마토그래프-질량분석법의 표준물질과 머무름 시간(예)

성 분 명	머무름 시간 (분)
염화비닐 (75-01-4)	4.1
아크릴로니트릴 (107-13-1)	6.6
플루오르벤젠 (fluorobenzene)	8.7
클로로벤젠 (chlorobenzene-D ₅)	11.7
브로모포름 (75-25-2)	12.7
1,4-다이클로로벤젠 (1,4-dichlorobenzene-D ₄)	14.5

표 4. 기체크로마토그래프-질량분석기 분석 조건(예)

항 목	조 건
컬럼	Rtx-624(60 길이 × 0.25 mm 안지름, 1.4 µm 필름두께)
운반기체(유속)	헬륨(2.0 mL/분)
분획비	10 : 1
주입구온도	200 °C
오븐온도	35 °C(1 분) → 10 °C/분 → 230 °C(5 분)
이온화전압 (ionization voltage)	EI 70 eV
검출기	선택이온 검출법 각 물질별 이온질량수 입력

표 5. 헤드스페이스 장치 전처리 조건(예)

항 목	조 건
가열온도	60 °C
가열시간	30 min
밸브 오븐 온도	150 °C
트랜스퍼 라인 온도	150 °C
루프 충전 시간	2 min
루프 주입 시간	2 min

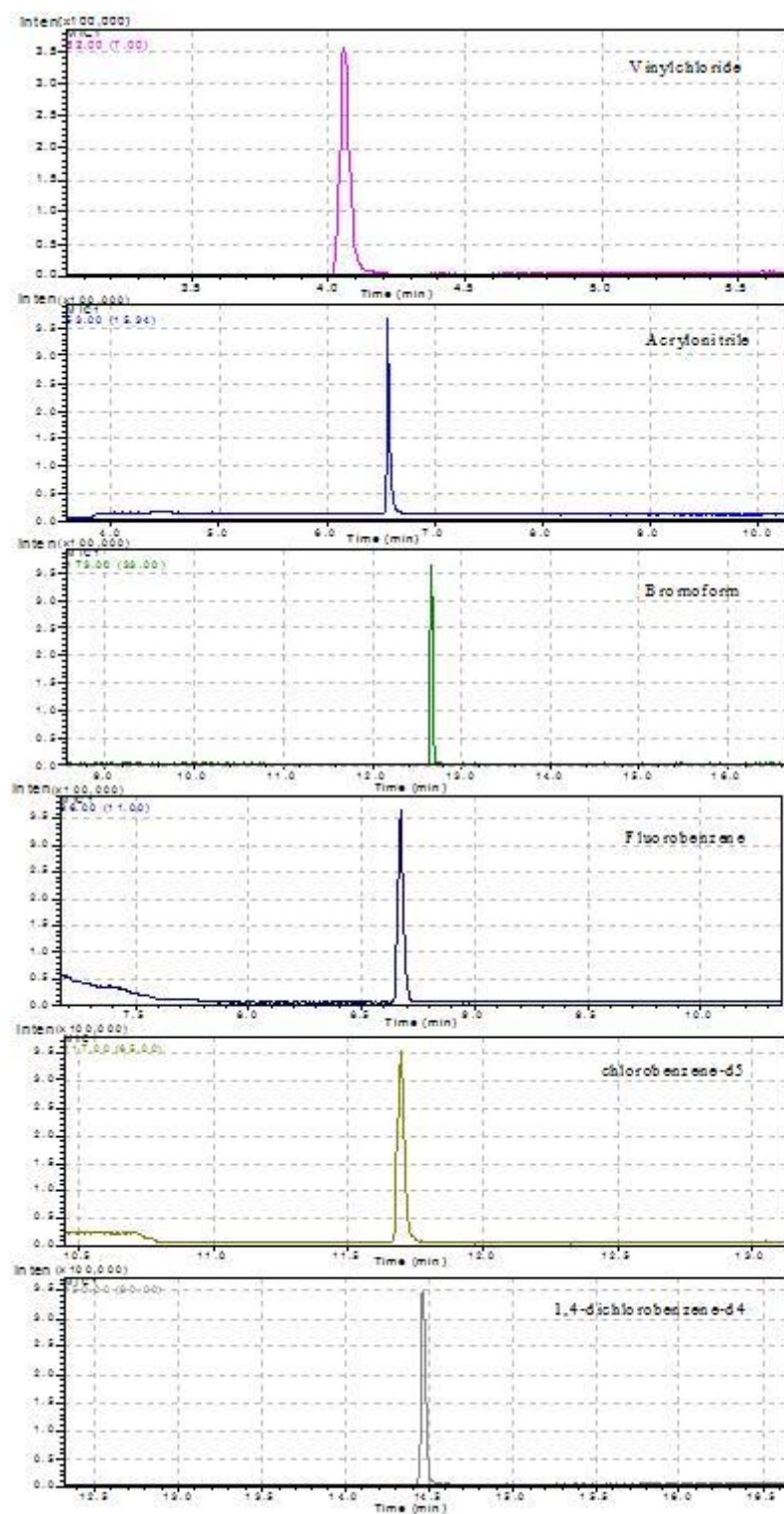


그림 1. 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름, 플루오르벤젠, 클로로벤젠-d₅, 1,4-다이클로로벤젠-d₄의 기체크로마토그래프-질량분석기 크로마토그램

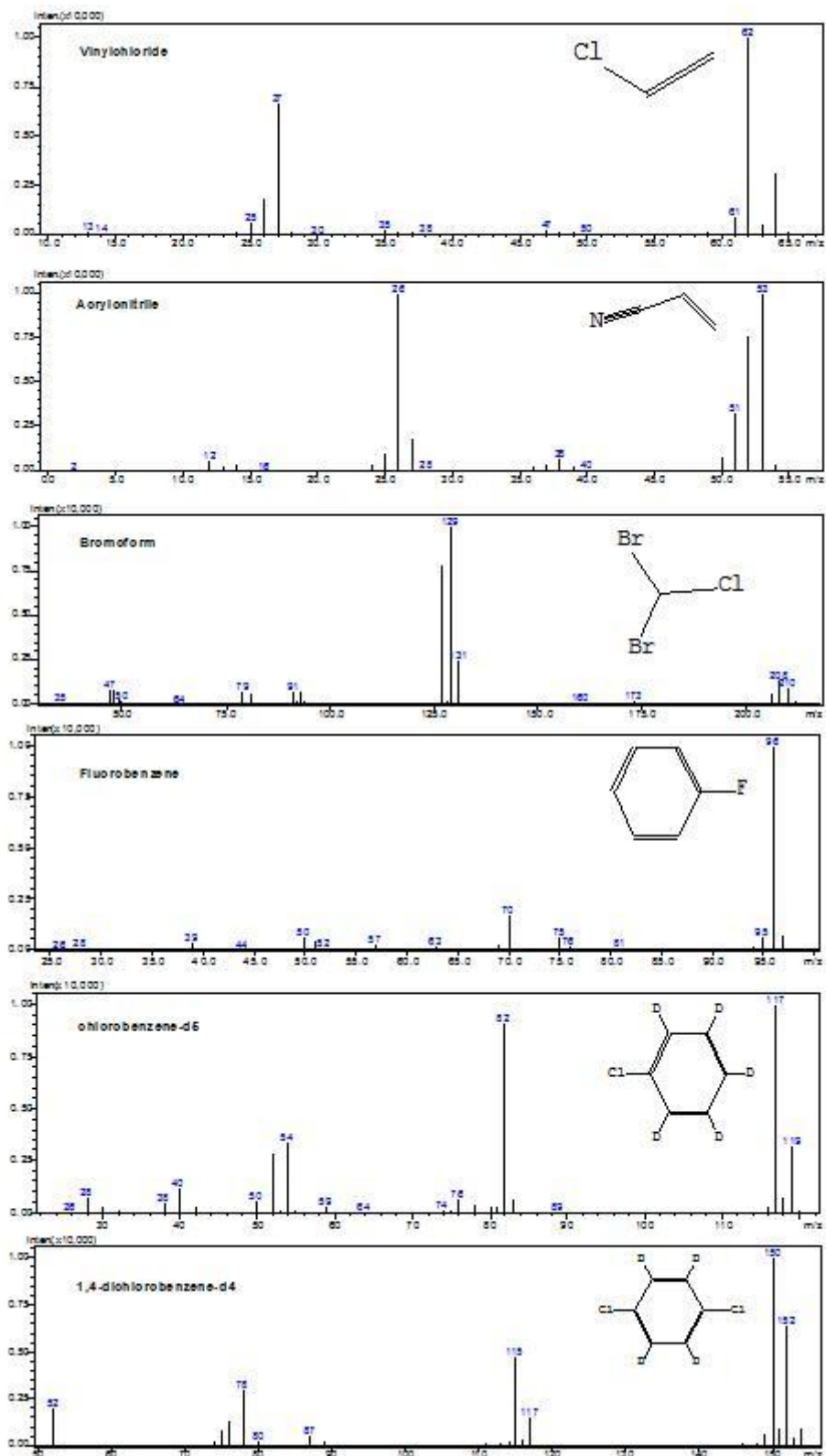


그림 2. 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름, 플루오르벤젠, 클로로벤젠-d₅, 1,4-다이클로로벤젠-d₄의 질량스펙트럼