

휘발성유기화합물-
퍼지 · 트랩/기체크로마토그래피-질량분석법
(Volatile Organic Compounds-Purge · Trap
-Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

2022

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 휘발성유기화합물의 성분을 측정하기 위한 것으로, ES 04603.0의 표 1에서 나타낸 성분에 대해 분석이 가능하며, 시료 중 휘발성유기화합물을 불활성기체로 퍼지시켜 기상으로 추출한 다음 트랩 관으로 흡착 · 농축하고, 가열 · 탈착시켜 모세관 컬럼을 사용한 기체크로마토그래프-질량분석기로 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 매우 혼탁한 시료를 제외한 지표수 등에 적용할 수 있으며, 각 성분별 정량한계는 0.001 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 유리스파저, 그 연결부위나 트랩 연결관 등의 오염이나 실험실 공기 속에 기화된 용매가 오염원이 될 수 있다. 따라서 바탕시료를 사용하여 이를 점검하여야 한다.

1.3.2 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질이 아닌 튜브, 봉합제 및 유속조절제의 사용을 피해야 한다.

1.3.3 다이클로로메탄은 보관이나 운반 중에 격막 (septum)을 통해 확산되기 때문에 시료에 영향을 미칠 수 있고, 공기로부터 직접 오염되거나 옷에 흡착하였다가 오염될 수 있으므로 바탕시료를 사용하여 점검하여야 한다.

1.3.4 높은 농도의 시료와 낮은 농도의 시료를 연속하여 분석할 때에 오염이 될 수 있으므로 시료 분석 사이에 정제수 세척 과정을 두어야 한다. 높은 농도의 시료를 분석한 후에는 바탕시료를 분석하는 것이 좋다.

1.3.5 많은 양의 수용성 물질, 부유물질, 고끓는점 또는 휘발성 물질을 함유하는 시료를 분석한 후에는 퍼지장치들을 세척해야 한다.

1.3.6 높은 순도의 메탄올에도 아세톤이나 다이클로로메탄 등의 유기용매가 존재할 수 있으므로 이를 사용하여 표준용액을 제조할 때에도 용매 내 잔존량을 조사하여야 한다.

2.0 “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 ~ 1.0 μ m, 길이 15 m ~ 105 m의 100 %-메틸폴리실록산 (100 %-methylpolysiloxane) 또는 5 %-페닐메틸폴리실록산 ([5 %-phenyl]methylpolysiloxane)이 코팅된 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 헬륨으로 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료도입부 온도는 150 $^{\circ}$ C ~ 250 $^{\circ}$ C, 컬럼온도는 35 $^{\circ}$ C ~ 250 $^{\circ}$ C, 검출기온도는 250 $^{\circ}$ C ~ 280 $^{\circ}$ C로 사용한다.

3.2 질량분석기(mass spectrometer)

3.2.1 이온화방식은 전자충격 (EI, electron impact)을 사용하여 이온화에너지는 35 eV ~ 70 eV을 사용한다.

3.2.2 질량분석기는 자기장형 (magnetic sector), 사중극자형 (quadrupole) 및 이온트랩형 (ion trap) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring) 또는 Scan mode을 이용한다. 선택이온들은 부록 표 4의 이온을 사용할 수 있다.

3.3 퍼지 · 트랩 장치 (purge · trap concentrator)

3.3.1 퍼지부는 5 mL ~ 25 mL의 시료를 주입할 수 있는 스파저 (sparger) 및 시료를 일정 온도로 가열할 수 있는 가열장치 (선택사항)로 구성되어 있다.

3.3.2 트랩관은 길이 5 cm ~ 30 cm 이상, 안지름 2 mm 이상의 스테인리스강관에 휘발성유기화합물을 흡착 · 농축할 수 있는 충전재가 충전된 것 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것으로 구성되어 있다.

3.3.3 탈착부는 트랩관에 농축된 휘발성유기화합물을 가열 · 탈착할 수 있는 가열장치를 포함하고 있다.

3.3.4 냉각 응축부는 연결되어 있는 안지름 0.20 mm ~ 0.53 mm의 모세관 컬럼을 -50 °C ~ -150 °C 정도로 냉각 가능하고, 또한 200 °C로 가열 가능한 장치 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것으로 이루어져 있으며, 경우에 따라 냉각 응축과정은 생략해도 좋다.

3.4 분석기구

3.4.1 미량주사기는 1 µL, 5 µL, 10 µL, 25 µL, 100 µL 부피의 액체용 주사기를 주로 사용한다.

3.4.2 기밀주사기는 주로 시료를 스파저에 주입할 때 사용하며 5 mL ~ 25 mL 부피의 액체용 주사기를 주로 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

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

4.1.2 아스코빈산

아스코빈산 (ascorbic acid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 분자량 : 176.12)은 순도 98 % 이상의 분석용 시약을 사용한다.

4.1.3 염산(1 + 1)

염산 (hydrochloric acid, HCl , 분자량 : 36.50, 함량 : 36.5 % ~ 38.0 %)을 정제수와 같은 부피로 혼합하여 제조한다. 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액

4.2.1.1 ES 04603.0의 표 1의 휘발성유기화합물은 고순도시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.1.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 휘발성 탄화수소 (순도 > 98 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로

메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.1.3 각각의 표준물질의 첨가량을 구하여 표준원액의 농도 (mg/L)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고 (4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.2 혼합표준용액

10 mL 부피플라스크에 메탄올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 제조한 각각의 표준원액(1 000 mg/L) 일정액을 정확히 취하여 넣고 메탄올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하고 매 분석 시 제조하여 사용한다. 필요시 이 용액을 단계적으로 희석하여 사용한다.

4.2.3 내부표준원액

4.2.3.1 내부표준물질 제조용 표준시약은 플루오로벤젠 (fluorobenzene) 또는 1,2-다이클로로벤젠-d₄ 고순도시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.3.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 내부표준물질 고순도시약을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.3.3 내부표준물질의 첨가량을 구하여 내부표준원액의 농도 (mg/L)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.4 혼합내부표준용액

10 mL 부피플라스크에 메탄올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 제조한 각각의 내부표준원액 일정액을 정확히 취하여 넣고 메탄올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉

하고 매 분석 시 제조하여 사용한다. 필요시 이 용액을 단계적으로 희석하여 사용한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001.b에 따라 시료군마다 1 개의 바탕시료를 측정한다. 바탕시료는 정제수를 사용하여 실험절차와 동일하게 측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3 개 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 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간 농도 값을 갖는 표준용액의 농도를 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 측정된 농도 값과 표준용액의

농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001.b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 2 배 ~ 10 배가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

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

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1 회 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 “내용 없음”

7.2 분석방법

7.2.1 검정곡선법

7.2.1.1 기밀주사기 또는 자동주입기로 시료 5 mL ~ 25 mL (장치에 따라 부피를 달리할 수 있다)를 정확히 취하여 바이알 또는 스파저 내에 주입한다.

7.2.1.2 일정 온도에서 일정시간동안 휘발성 탄화수소를 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음, 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.1.3 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 구한다.

7.2.2 내부표준법

7.2.2.1 주사기 및 바이알에 시료 5 mL ~ 25 mL를 정확히 취한 후, 내부표준용액 (10 mg/L)을 일정량 첨가한다.

7.2.2.2 일정 온도에서 일정 시간동안 휘발성유기화합물을 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음, 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.2.3 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 측정하여 휘발성유기화합물의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 구한다. 두 개의 내부표준물질 중에 분석성분과 머무름시간이 가까운 것으로 선택한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선법

7.3.1.1 기밀주사기 또는 바이알에 정제수 5 mL ~ 25 mL를 정확히 취한 후, 휘발성유기화합물 혼합표준용액 (10 mg/L)를 단계적으로 취하여 첨가한다.

7.3.1.2 일정 온도에서 일정시간동안 휘발성유기화합물을 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프-질량분석기로 주입한다.

7.3.1.3 휘발성 탄화수소의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 각 휘발성유기화합물에 해당하는 피크면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 내부표준법

7.3.2.1 기밀주사기 또는 바이알에 정제수 5 mL ~ 25 mL를 정확히 취한 후, 휘발성유기화합물 혼합표준용액 (10 mg/L)를 단계적으로 취하여 넣고, 혼합내부표준용액 (10 mg/L)을 일정량 취하여 시료에 첨가한다.

7.3.2.2 일정 온도에서 휘발성 탄화수소를 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프-질량분석기로 주입한다.

7.3.2.3 휘발성유기화합물의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 크로마토그램으로부터 휘발성유기화합물의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다. 두 개의 내부표준물질 중에 분석성분과 머무름시간이 가까운 것으로 선택한다.

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.

$$\text{농도 (mg/L)} = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \quad (\text{식 2})$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 Standard Method 6200B, “Purge and Trap Capillary-Column Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Method”, 21th edition, (2005).

9.2 먹는물공정시험기준 ES 05601.1a, “휘발성유기화합물-퍼지·트랩-기체크로마토그래프-질량분석법”, 환경부, (2010).

9.3 EPA Method 624-Purgeables, “Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater”, EPA, (1991).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.001 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 25 \%$
정밀도	상대편차가 $\pm 25 \%$ 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 휘발성유기화합물의 기체크로마토그래프-질량분석기 실험조건 (예)

항 목	조 건				
컬럼	Ultra-2(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)				
분획비	1/10				
주입구온도	200 °C				
전달선 온도	250 °C				
오븐온도	초기온도 (°C)	초기시간 (min)	승온속도 (°C/min)	최종온도 (°C)	시간 (min)
	35	7	5.0	50	0
			10.0	150	0

표 3. 휘발성유기화합물의 퍼지·트랩 장치 실험조건(예)

항목	조 건
퍼지 속도(퍼지기체)	40 mL/min(He)
탈착 속도(탈착기체)	20 mL/min(He)
수분제거부 준비온도	100 °C
퍼지 시간	11 min
건조퍼지 시간	5 min
수분제거부 탈착온도	35 °C
냉각응축온도	-150 °C
탈착온도(시간)	220 °C (1 min)
주입 시간(온도)	0.7 min (200 °C)
재생 시간(온도)	10 min (225 °C)

표 4. 휘발성유기화합물의 질량스펙트럼 이온

물 질 명	분자량	제1선택이온 (m/z)	제2선택이온 (m/z)
플루오로벤젠	96	96	77
1,2-다이클로로벤젠- d_4	150	152	115, 150
다이클로로메탄	84	84	86, 49
벤젠	78	78	77
톨루엔	92	91	92
에틸벤젠	106	91	106, 77
<i>o</i> - 자일렌	106	106	91, 77
<i>m</i> - 자일렌	106	106	91, 77
<i>p</i> - 자일렌	106	106	91, 77
클로로폼	118	83	47, 85
1,1,1-트리클로로에탄	132	97	99, 61
1,2-다이클로로에탄	98	62	98, 49
트리클로로에틸렌	130	95	130, 132
테트라클로로에틸렌	164	166	129, 168
1,1-다이클로로에틸렌	96	61	96, 98
사염화탄소	152	117	119, 121

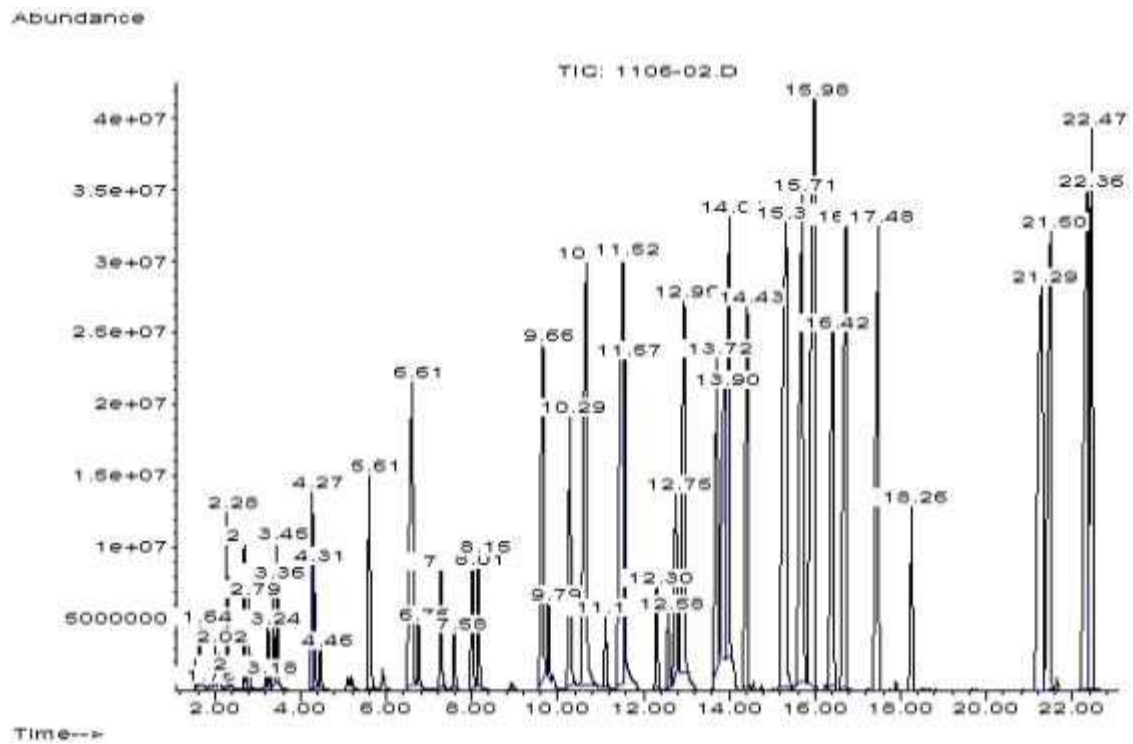
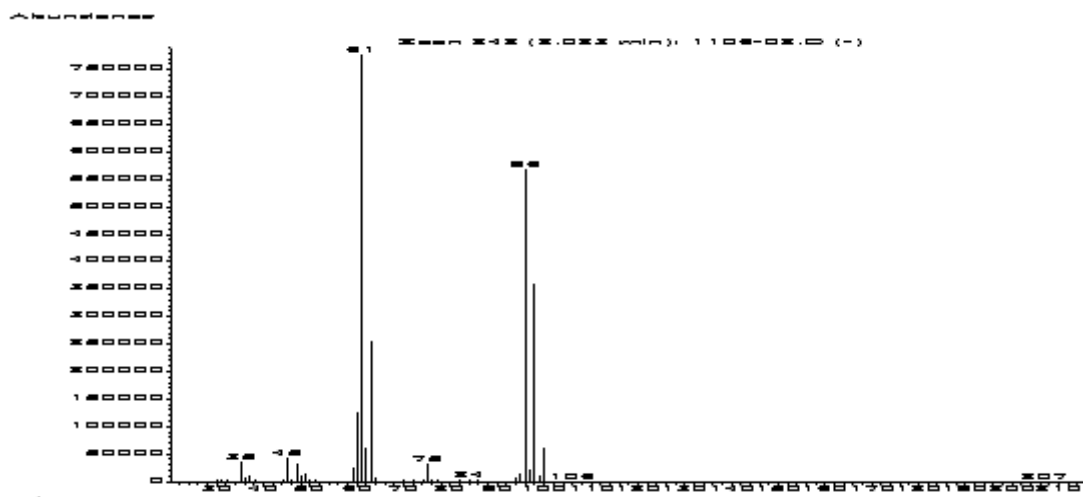


그림 1. 휘발성유기화합물 표준물질의 GC-MS 크로마토그램 (예)

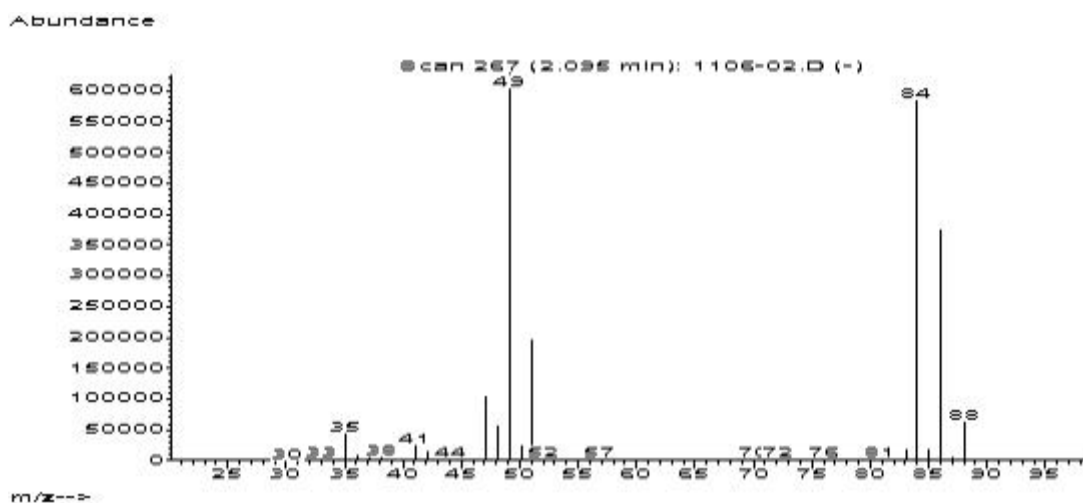
표 5. 휘발성유기화합물 표준물질의 머무름 시간 (예)

물질명	머무름시간 (분)	물질명	머무름시간 (분)
1,1-다이클로로에틸렌	2.02	트리클로로에틸렌	4.27
다이클로로메탄	2.09	톨루엔	6.61
클로로폼	2.79	테트라클로로에틸렌	8.15
1,1,1-트리클로로에탄	3.18	에틸벤젠	10.29
1,2-다이클로로에탄	3.24	<i>m,p</i> -자일렌	10.67
벤젠	3.45	<i>o</i> -자일렌	11.57
사염화탄소	3.45		

1,1-다이클로로에틸렌 (2.02 min)



다이클로로메탄 (2.09 min)



클로로폼 (2.79 min)

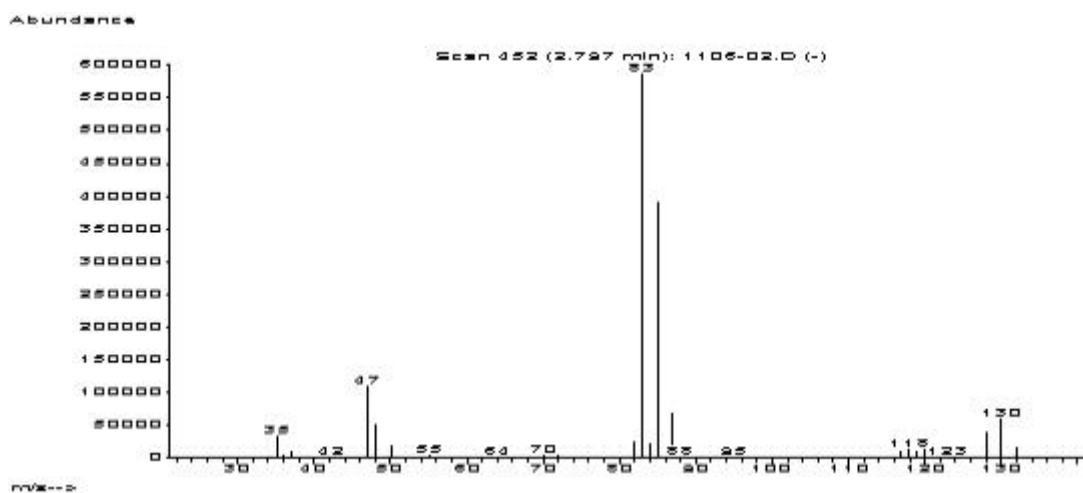
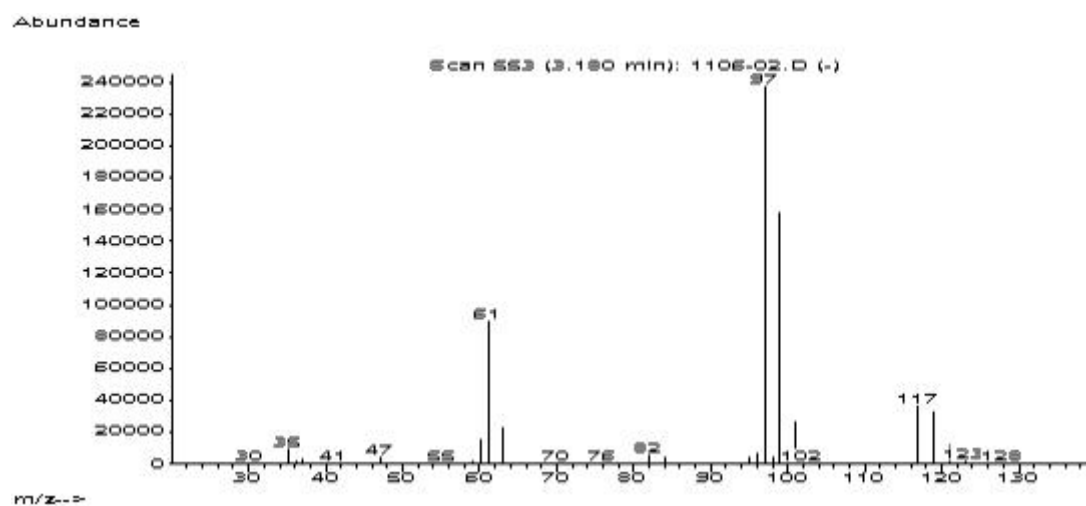
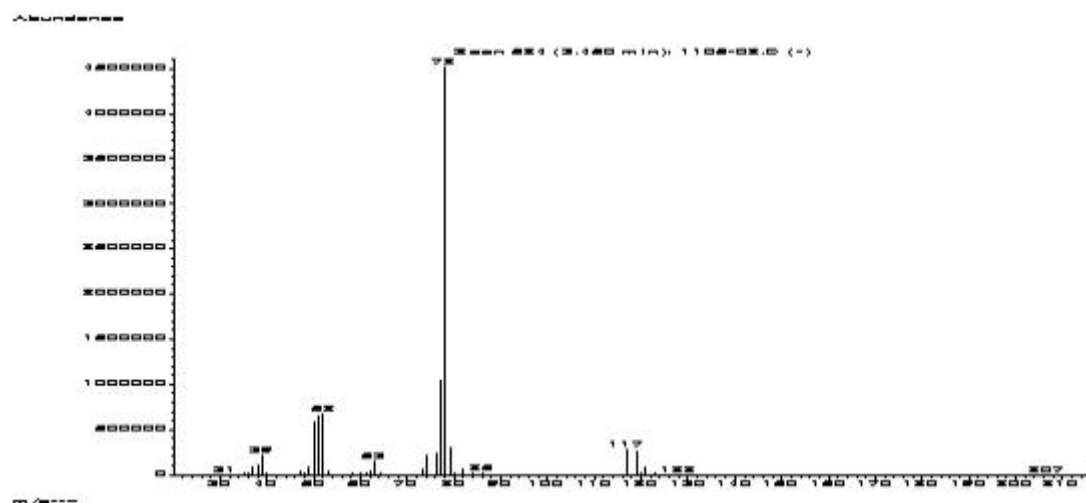


그림 2. 휘발성유기화합물의 질량스펙트럼

1,1,1-트리클로로에탄 (3.18 min)



벤젠 (3.45 min)



사염화탄소 (3.45 min)

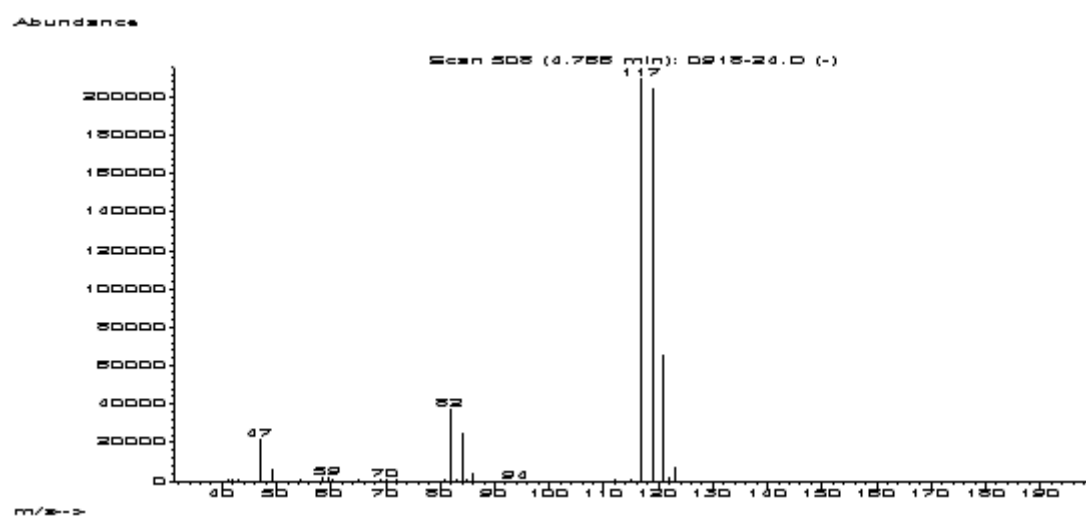
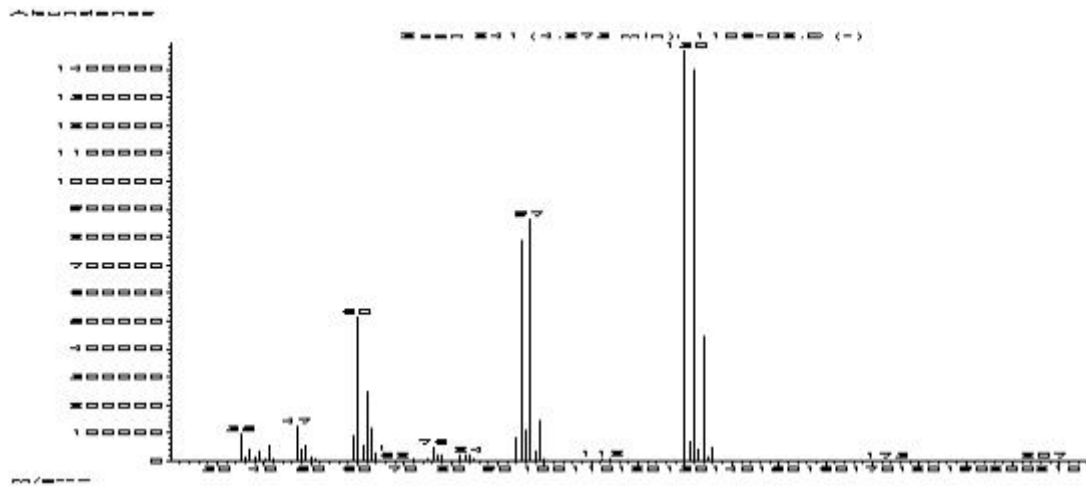
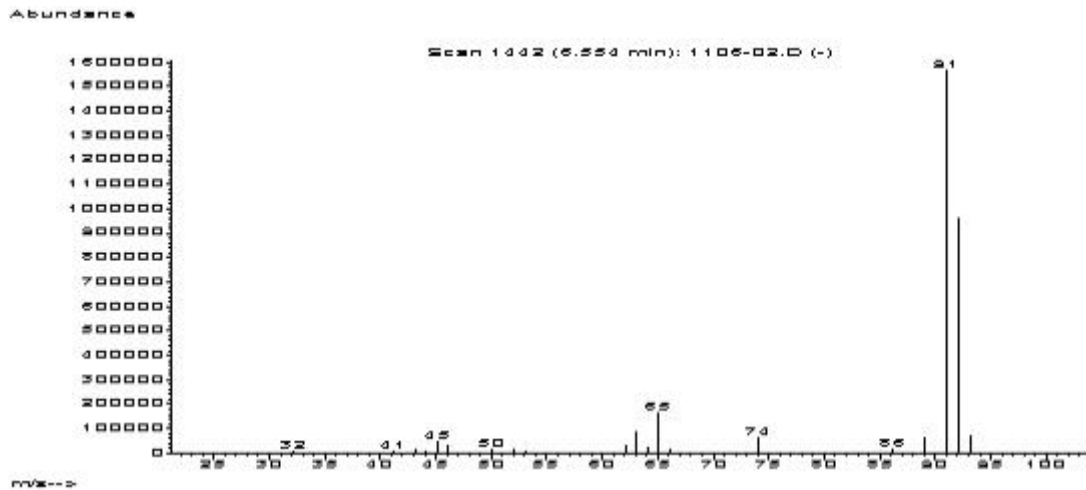


그림 2. 계속

트리클로로에틸렌 (4.27 min)



톨루엔 (6.54 min)



테트라클로로에틸렌 (8.15 min)

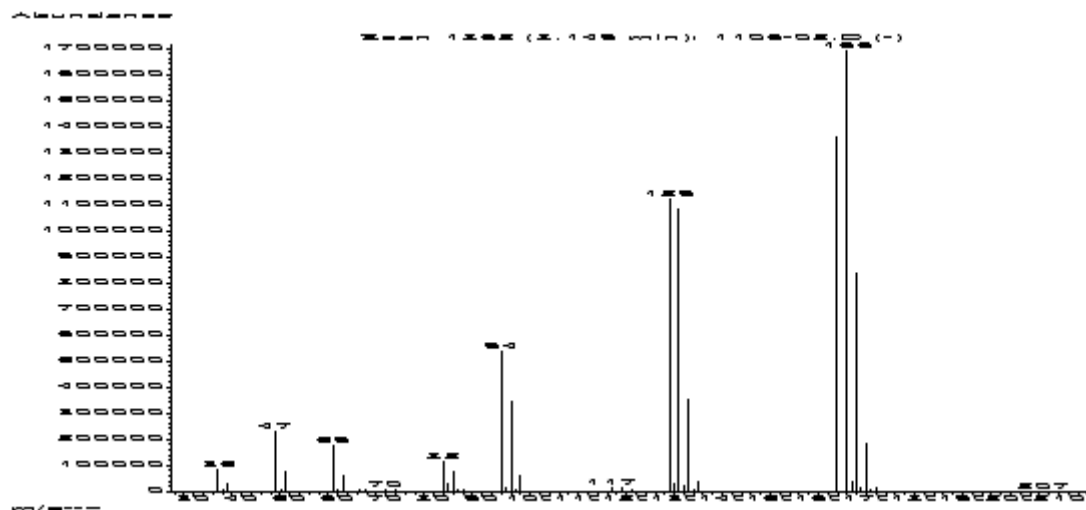


그림 2. 계속

에틸벤젠 (10.29 min)

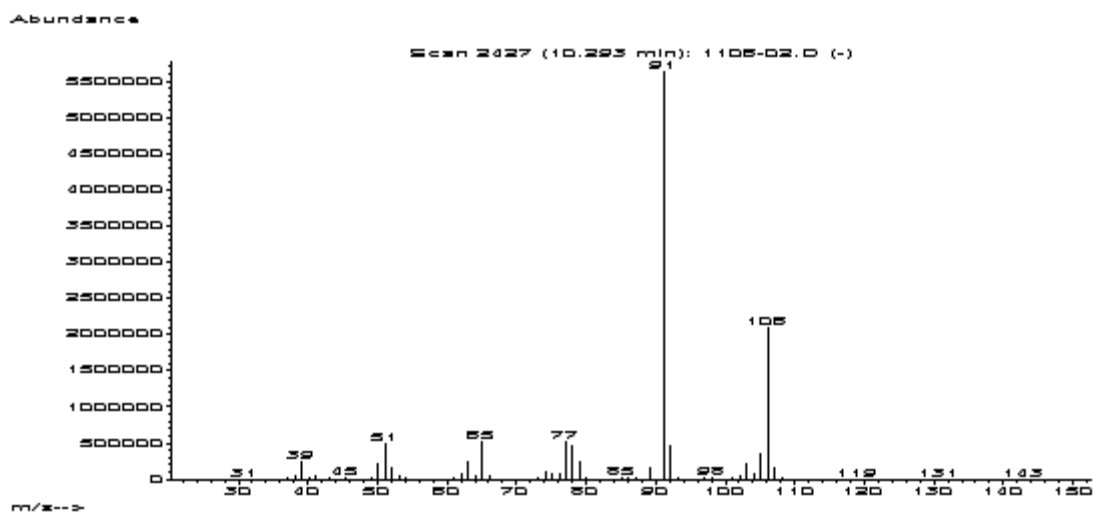
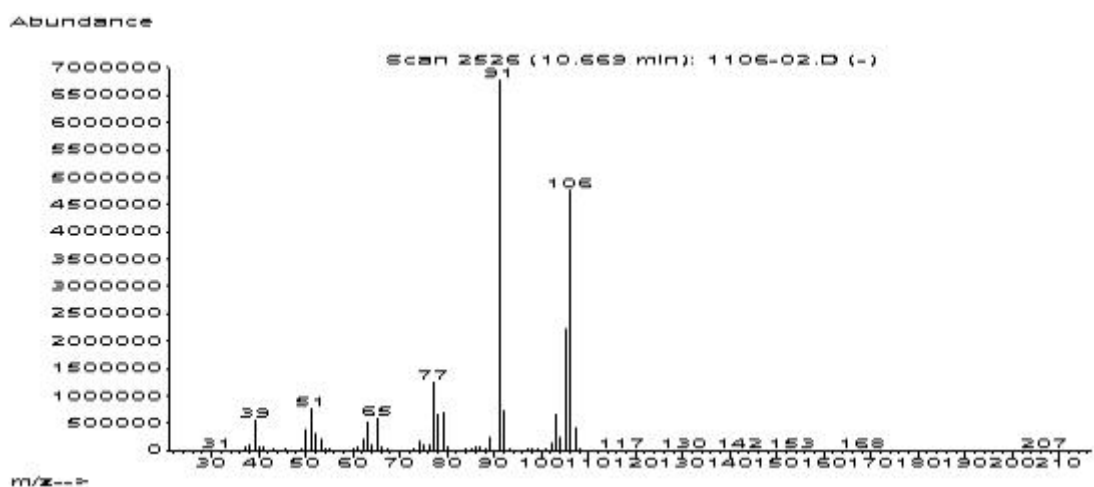
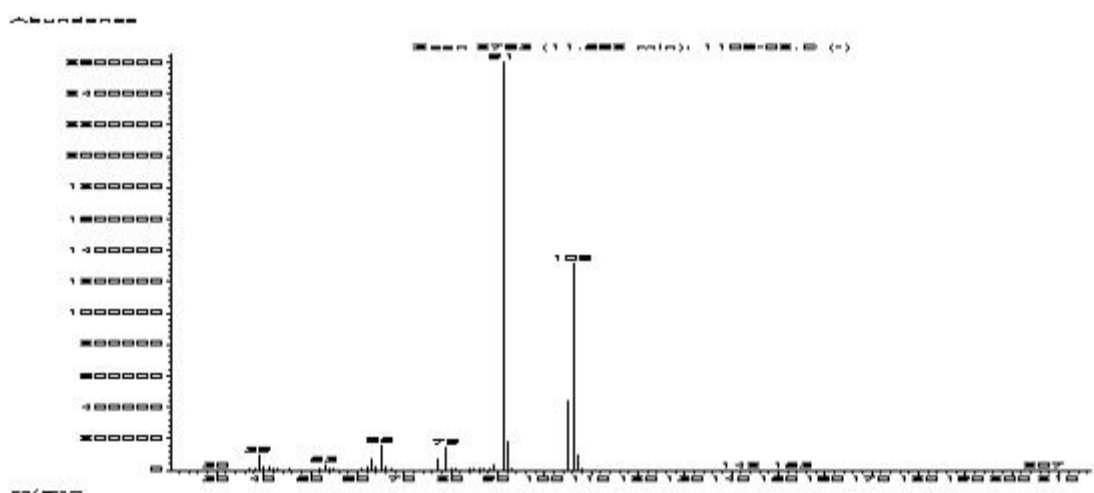
*m,p*-자일렌 (10.67 min)*o*-자일렌 (11.57 min)

그림 2. 계속