

휘발성유기화합물-
용매추출/기체크로마토그래피-질량분석법
(Volatile Organic Compounds-Liquid Extraction/
-Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

2022

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 휘발성유기화합물 성분을 측정하기 위한 것으로, ES 04603.0의 표 1의 성분에 대해 분석이 가능하며, 시료를 헥산으로 추출하여 기체크로마토그래프-질량분석기를 이용하여 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 각 성분별 정량한계는 0.002 mg/L이다.

1.3 “내용 없음”

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 %-페

닐메틸폴리실록산 (5 %-phenylmethyl-polysiloxane)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 °C ~ 250 °C, 컬럼온도는 35 °C ~ 250 °C, 검출기온도는 250 °C ~ 280 °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 mode를 이용한다. 선택이온들은 부록 표 4의 이온을 사용할 수 있다.

3.3 분석기구

3.3.1 부피플라스크는 50 mL 부피의 유리마개가 달린 것을 사용한다.

3.3.2 미량주사기는 1 µL, 5 µL, 10 µL, 25 µL, 100 µL 부피의 액체용 주사기를 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 헥산

헥산은 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 휘발성유기화합물을 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 메탄올으로 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 °C 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- d_4 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 °C 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 밀봉하고 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 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 근처의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 추출하여, 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정된 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 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 측정된 농도값과 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 전처리

채취한 시료 40 mL를 50 mL 공전 부피실린더에 조용히 옮기고 기체크로마토그래프용 헥산 10 mL를 넣어 밀봉한 다음 10 초 ~ 20 초간 세게 흔들여 섞고 정치한다.

7.2 분석방법

7.2.1 검정곡선법

7.2.1.1 전처리한 용액이 분리되면 상부 헥산층의 일부를 미량주사기를 사용하여 정확히 1 μ L ~ 2 μ L 취하여 직접 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

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

7.2.2 내부표준법

7.2.2.1 전처리한 용액 5 mL에 내부표준용액 (1.0 mg/L)을 정확하게 일정량을 첨가하고, 혼합한 후 헥산층의 일부를 미량주사기를 사용하여 정확히 1 μ L ~ 2 μ L

취하여 직접 기체크로마토그래프에 주입한다.

7.2.2.2 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 헥산 5 mL를 정확히 취하여 10 mL 부피플라스크에 주입한 다음, 휘발성유기화합물 혼합표준용액 (1.0 mg/L)을 단계적으로 취하여 3 개 농도 이상으로 첨가한 후 헥산으로 표선을 맞춘다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양과 개수를 달리 할 수 있다.

7.3.1.2 준비한 표준용액을 기체크로마토그래프-질량분석기로 주입하여 분석한 크로마토그램으로부터 각 분석성분의 머무름시간을 확인하고 피크면적을 측정하여 농도를 구한다.

7.3.1.3 휘발성유기화합물의 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 헥산 5 mL를 정확히 취하여 10 mL 부피플라스크에 주입한 다음, 휘발성유기화합물 혼합표준용액 (1.0 mg/L)을 단계적으로 취하여 3 개 농도 이상으로 넣고, 내부표준용액 (1.0 mg/L)을 정확히 일정량 취하여 시료에 첨가한 후, 헥산으로 표선을 맞춘다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양과 개수를 달리 할 수 있다.

7.3.2.2 준비한 표준용액을 기체크로마토그래프-질량분석기로 주입하여 분석한 크로마토그램으로부터 각 분석성분의 머무름시간을 확인하고 피크면적을 측정하여 농

도를 구한다.

7.3.2.3 휘발성유기화합물의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 크로마토그램으로부터 휘발성 탄화수소의 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 EPA Method 551.1 “Chlorinated Compounds in Water Using GC-ECD”, EPA, (1995)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.002 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 25 \%$
정밀도	상대편차가 $\pm 25 \%$ 이내
정확도	75 % ~ 125 %