

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

2022

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 휘발성 탄화수소 성분을 측정하기 위한 것으로, ES 04603.0의 표 1의 성분에 대해 분석이 가능하며, 채수한 시료를 헥산으로 추출하여 기체크로마토그래프를 이용하여 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 매우 혼탁한 시료를 제외한 지표수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 각 성분별 정량한계는 0.002 mg/L이다. 단, 트리클로로에틸렌은 0.008 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 용매, 시약, 유리기구류 및 다른 실험도구로부터 간섭 물질이 존재할 수 있으므로 사용 전에 점검하여야 한다.

1.3.2 실험실 공기 속에 기화된 용매로 오염이 될 수 있으므로 바탕시료를 사용하여 점검하여야 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 ~ 60 m의 100 %-메틸폴리실록산 (100 %-methyl-polysiloxane) 또는 5 %-페닐메틸폴리실록산 (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 질소로 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.

3.1.3 검출기는 전자포획검출기 (ECD)를 선택하여 측정한다.

3.2 분석기구

3.2.1 부피플라스크는 50 mL 부피의 유리마개가 달린 것을 사용한다.

3.2.2 미량주사기는 1 μ L, 5 μ L, 10 μ L, 25 μ L, 100 μ L 부피의 액체용 주사기를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올 (methanol, CH₃OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 아스코빈산

아스코빈산 (ascorbic acid, $C_6H_8O_6$, 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 %)을 정제수와 같은 부피로 혼합하여 제조한다. 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 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 고순도의 시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용하는 것이 좋다.

4.2.1.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 휘발성유기화합물 (순도 > 98 % 이상 사용)을 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 °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 고순도시약 (순도 > 98 % 이상 사용)를 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 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 3.14 를 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 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 흔들어 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 기체크로마토그래피에 주입한다.

7.2.1.2 크로마토그램으로부터 각 분석성분의 머무름시간을 확인하고 각 분석성분의 피크면적을 측정하여 농도를 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 기체크로마토그래프부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 측정하여 휘발성 유기화합물의 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, 휘발성 유기화합물 혼합표준용액 (1.0 mg/L)을 단계적으로 취하여 3개 농도 이상으로 첨가한 후 헥산으로 표선을 맞춘다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양과 개수를 달리 할 수 있다.

7.3.1.2 준비한 표준용액을 기체크로마토그래프로 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, 휘발성

유기화합물 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 기체크로마토그래프로 주입하여 분석한 크로마토그램으로부터 각 분석성분의 머무름시간을 확인하고 피크면적을 측정하여 농도를 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 (단, 트리클로로에틸렌은 0.008 mg/L)
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 25 \%$
정밀도	상대편차가 $\pm 25 \%$ 이내
정확도	75 % ~ 125 %