

에피클로로하이드린-
용매추출/기체크로마토그래피-질량분석법
(Epichlorohydrin-Liquid Extraction/Gas Chromatography-Mass
Spectrometry)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 에피클로로하이드린을 측정하는 방법으로 시료를 중성에서 다이클로로메탄으로 추출하여 농축한 후, 기체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용 할 수 있으며 정량한계는 0.003 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질이 아닌 플라스틱 재질의 사용을 피해야 한다.

1.3.2 시료병을 포함한 모든 유리기구에는 세정제, 수돗물, 정제수 그리고 아세톤과 메탄올의 비율 1 : 1로 차례로 닦아준 후 마지막으로 고순도 메탄올로 마무리를 하여, 300 ℃에서 1일 ~ 2일 동안 가열한 후 오븐을 끈 상태에서 식혀 보관하고, 시료를 측정할 때는 다시 다이클로로메탄으로 세척하여 사용한다.

1.3.3 고순도 (HPLC용)의 시약이나 용매를 사용하면 방해물질을 최소화할 수 있다.

1.3.4 시료나 시약을 보관, 운반, 주입할 때 격막 (septum)이나 기체크로마토그래프의 라이너로 인한 오염 영향이 없는지 확인이 필요하다.

1.3.5 시료에서 추출되어 나오는 방해물질이 있을 수 있는데 이는 시료마다 다르다. 만약 방해가 심하면 추가적으로 플로리실 컬럼과 같은 고체상 정제과정이 필요하다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.25 mm, 필름두께 0.25 μ m, 길이 30 m의 DB-5의 모세관 컬럼이나 동등한 분리능을 가진 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 헬륨으로 (또는 질소) 유량은 0.5 mL/min ~ 5 mL/min, 시료주입구 온도는 230 $^{\circ}$ C, 컬럼온도는 40 $^{\circ}$ C ~ 240 $^{\circ}$ C로 사용한다.

3.1.3 미량주사기는 1 μ L ~ 25 μ L 부피의 기체크로마토그래프용을 사용한다.

3.1.4 주입구의 격막은 얇은 디스크 형태의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 격막을 사용하거나 폴리테트라플루오로에틸렌을 얇게 입힌 실리콘 고무 격막을 사용한다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

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

것을 사용한다.

3.2.2 이온화방식은 전자충격법 (EI, electron impact)을 사용하며 이온화 에너지는 35 eV ~ 70 eV을 사용한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)을 사용하고, 이온 질량수 (m/z)는 표 3을 참고한다.

3.3 원심분리기

원심분리기는 2,500 rpm(1,720 g) 이상 가능한 것을 사용한다.

3.4 플로리실 컬럼

플로리실은 입경 150 μm ~ 250 μm , 400 $^{\circ}\text{C}$ 에 16시간 건조 후 데시케이터에서 30분간 방치하여 냉각한 것 10 g을 비커에 넣고 크로마토그래프용 헥산 20 mL ~ 30 mL를 넣어 유리막대로 저으면서 기포를 제거한다. 또는 시판용 플로리실 카트리지 제품을 사용할 수 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올(methanol, CH_3OH , 분자량 : 32.04)은 바탕시험할 때 분석물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 아세톤

아세톤(acetone, CH_3COCH_3 , 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 분석물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 다이클로로메탄

다이클로로메탄(dichloromethane, CH_2Cl_2 , 분자량 : 84.93)은 기체크로마토그래프용 시약등급 이상을 사용하며 바탕시험할 때 분석물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 염화나트륨

염화나트륨(sodium chloride, NaCl , 분자량 : 58.44)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용하거나 오븐에서 $500\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 8시간 정도 가열한 후 사용한다.

4.1.5 무수황산나트륨

무수황산나트륨(sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04)은 바탕시험할 때 분석물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용하거나 오븐에서 $500\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 8시간 정도 가열한 후 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액 (1,000 mg/L)

4.2.1.1 에피클로로하이드린(epichlorhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$, 분자량 : 92.52)는 고순도(99 % 이상)의 시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 또한 증명서가 첨부된 시판의 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.1.2 100 mL 부피플라스크를 저울에 놓고 0.0000 g으로 한 다음 에피클로로하이드린을 약 100 mg을 넣고 무게를 잰다. 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 정확한 원액의 농도를 계산하여 라벨에 써넣는다.

4.2.1.3 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 냉장고에 보존하고, 제조 후 6개월 이내에 사용한다. 사용 전에 증발 또는 변질여부를 확인한다.

4.2.2 표준용액 (5.0 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 표준원액 0.125 mL를 넣고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운다. 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 용액을 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 -18 °C에 보존하고, 3개월 간격으로 농도를 확인한다.

4.2.3 내부표준원액

고순도의 플루오로벤젠(Fluorobenzene, 분자량 : 96.10)을 사용하여 아래와 같이 제조한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다..

4.2.3.1 플루오로벤젠 내부표준원액 (1,000 mg/L)

플루오로벤젠 0.100 g을 취하여 다이클로로메탄에 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 (10 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 표준원액 0.250 mL를 넣고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운다. 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 용액을 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 -18 °C에 보존하고, 3개월 간격으로 농도를 확인한다.

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. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

수질오염공정시험 기준 ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·분석하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 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 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5배 ~ 50배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 측정값은 검정곡선 작성 시의 값과 30 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 수질오염공정시험기준 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 5배의 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 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 시료 500 mL를 취하여 1 L 분액깔때기에 넣는다.

7.1.2 시료의 pH를 확인 후 산성일 때 10 N NaOH를 넣어 시료의 pH를 중성 또는 염기성으로 맞춘 후 다이클로로메탄 50 mL를 넣고 5분간 흔들어 추출 후 정제시켜 물층과 다이클로로메탄층이 분리되도록 기다린다.

7.1.3 두 층이 분리되면 아래 다이클로로메탄층을 여과지를 사용하여 깔데기에 걸러 시험관에 모은다 (이때 전처리한 무수황산나트륨을 첨가하여 수분을 제거한다).

7.1.4 두 층이 잘 분리되지 않으면 에멀전 층을 포함하여 다이클로로메탄층을 취

한 다음 원심 분리하여 다이클로로메탄층을 분리하고 무수황산나트륨을 2 g을 가하여 수분을 제거하며 시험관에 모은다.

7.1.5 추출액을 0.5 mL ~ 1 mL까지 증발농축기를 이용하여 농축하며, 필요시 농축을 더 할 수 있다.

7.1.6 기기 분석 전 내부표준용액을 기기 감도에 맞추어 일정량 넣어 준 후 기기 분석을 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리에서 추출, 농축한 시험액 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.2.2 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 분석성분 및 내부표준물질의 머무름 시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적을 구한다.

7.4 검정곡선의 작성

7.4.1 표준용액 (5.0 mg/L)을 0.5 mL, 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL를 단계적으로 취하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 기체크로마토그래프용 다이클로로메탄을 넣어 표선을 채운 다음 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 각 성분의 양과 피크의 높이 또는 면적과의 관계식을 작성한다. 내부표준법을 사용할 때는 내부표준용액 (10 mg/L)을 2 mL를 취하여 10 mL 부피플라스크에 넣는다. 이와 같이 제조하였을 때, 검정곡선용 표준용액의 농도는 0.25 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 2.5 mg/L, 5 mg/L 이며, 내부표준용액의 농도는 2 mg/L이다.

7.4.2 검정곡선법을 사용할 때에는 표준용액의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 각 표준용액에 해당하는 피크 면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.4.3 내부표준법을 사용할 때에는 표준용액의 농도 (C_x)를 가로축 (x 축)에, 각 표준용액에 해당하는 피크 면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비

(A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

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_x : 분석물질의 면적

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

8.2 내부표준법

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

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

여기서, A_x/A_i : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 US EPA, Method 625, "Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater" - "Base/Neutrals and Acids"(1984).

9.2 US EPA, Method 8270D, "Semi-volatile Organic Compounds By Gas

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.003 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 25 % 이내
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 에피클로로하이드린의 기체크로마토그래프 기기분석 조건 예

항목	조 건				
컬럼	cross-linked 6 % cyanopropylphenol / 94 % dimethyl polysiloxene, 60 m 길이 × 0.32 mm 안지름 × 0.18 μm 필름 두께				
운반기체(유속)	헬륨(1.5 mL/min)				
분할비	비분할(Splitless)				
주입구 온도	220 °C				
검출기 온도	220 °C				
오븐 온도	초기온도 (°C)	초기시간 (min.)	승온속도 (°C/min.)	최종온도 (°C)	최종시간 (min.)
	35.0	2.0	20.0	230	3

표 3. 에피클로로하이드린의 질량스펙트럼 이온

물질명	분자량	제1선택이온(m/z)	제2선택이온(m/z)
에피클로로하이드린	92.52	57	27
플로오로벤젠	96.10	96	70

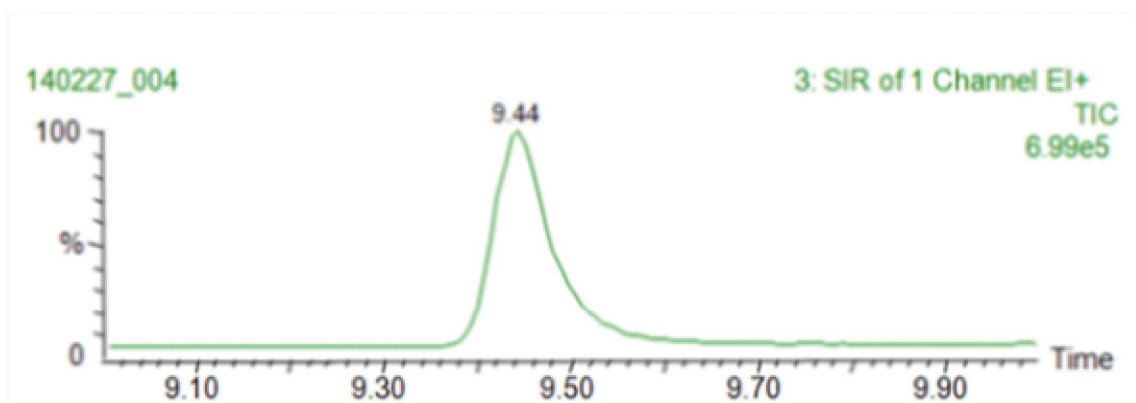


그림 1. 에피클로로하이드린의 크로마토그램

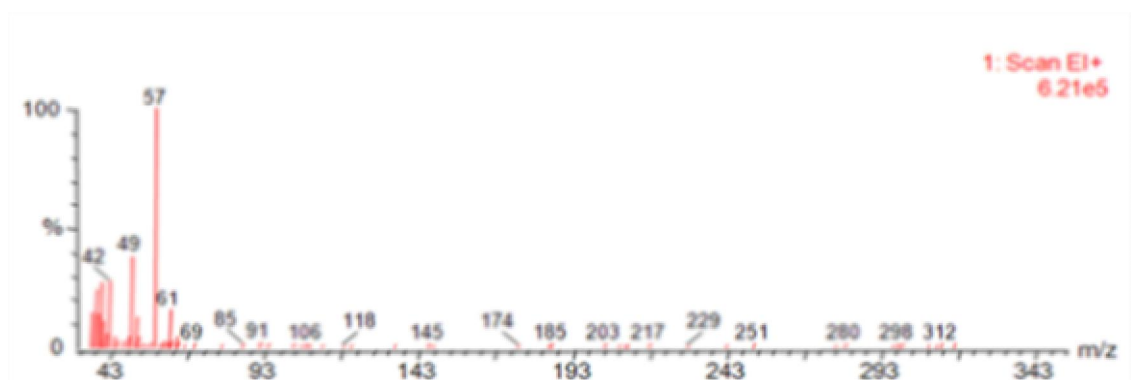


그림 2. 에피클로로하이드린의 질량스펙트럼

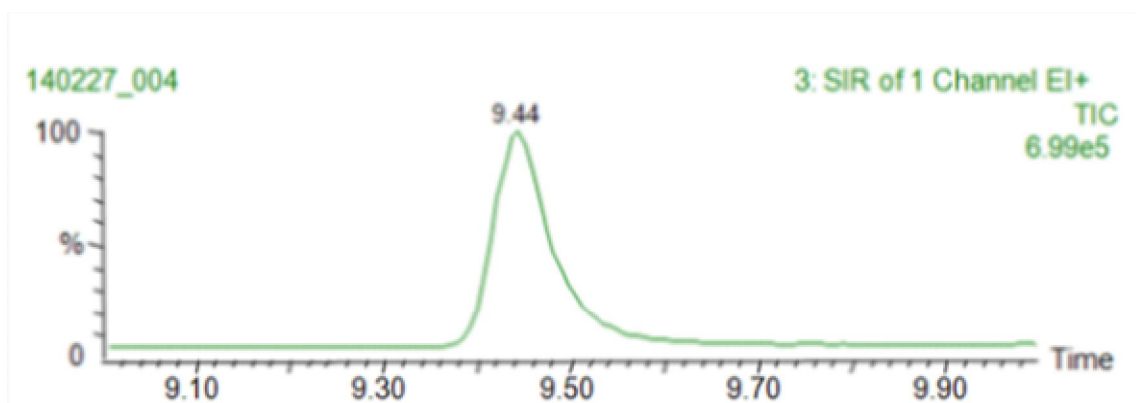


그림 3. 플루오로벤젠의 크로마토그램

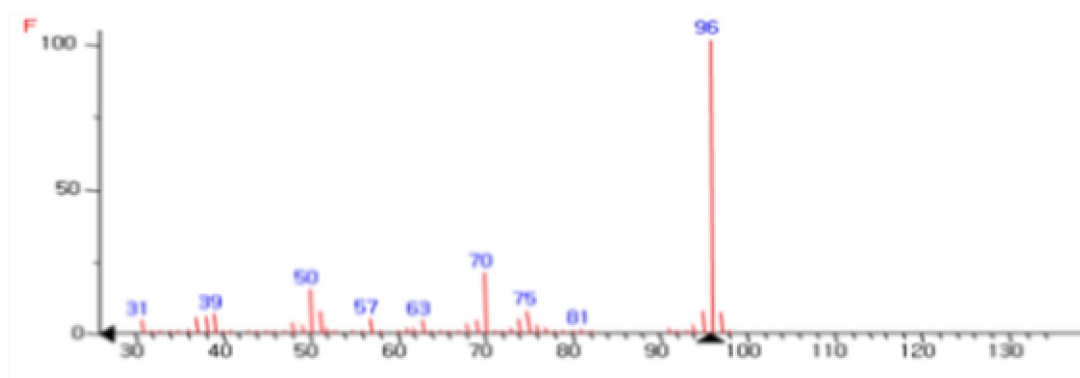


그림 4. 플루오로벤젠의 질량스펙트럼