

펜타클로로페놀-용매추출/기체크로마토그래피-

2016

질량분석법

(Pentachlorophenol-Liquid Extraction/Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 펜타클로로페놀의 수산화기 (-OH기)를 아세트산무수물로 아실기 (RCO-)로 유도체화하여 극성과 휘발성은 낮추고 안정성을 증가시켜 추출 및 농축한 후, 기체크로마토그래피-질량분석기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용하며, 정량한계는 0.001 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료 중에 잔류염소가 존재하면 정량을 방해하므로 시료채취 즉시 염소이온 2.5 mg/L 당 티오황산나트륨 용액 (1 N) 1 mL을 첨가한다.

1.3.2 용매, 시약, 유리기구류 및 다른 실험도구로부터 간섭 물질이 존재할 수 있으므로 사용 전에 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 ~ 0.53 mm, 필름두께 0.25 μ m ~ 3.0 μ m, 길이 20 m ~ 100 m의 cross-linked methylsilicon 또는 cross-linked 5 % phenylmethylsilicon 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석물질의 분리가 양호한 것을 택하여 사용한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 질소 또는 헬륨으로서 유량은 0.5 mL/min ~ 6 mL/min, 시료주입구 온도는 260 $^{\circ}$ C, 컬럼 온도는 100 $^{\circ}$ C ~ 300 $^{\circ}$ C로 사용한다.

3.1.3 미량주사기는 1 μ L ~ 25 μ L 부피의 기체크로마토그래피용을 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 질량수는 표 3을 참고한다.

3.3 농축장치

구테르나데니쉬농축기 또는 회전증발농축기를 사용하거나 이와 동등 이상의 성능을

가진 것을 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 불순물피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 무수황산나트륨

무수황산나트륨 (sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 아세트산무수물

아세트산무수물 (acetic anhydride)은 99.0 % 이상의 순도인 것을 사용한다.

4.1.4 탄산칼륨용액 (4.3 M)

탄산칼륨 (potassium carbonate, K_2CO_3 , 분자량 : 138.21) 150 g을 정제수 250 mL에 녹여 사용한다.

4.1.5 티오황산나트륨용액 (1 N)

티오황산나트륨 (sodium thiosulfate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 분자량 : 158.11) 79 g을 정제수 1 L에 녹여 사용한다.

4.1.6 헥산

헥산 (hexane, C_6H_{14} , 분자량 : 86.18)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크 부근에 불

순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 펜타클로로페놀 표준원액 (1,000 mg/L)

4.2.1.1 펜타클로로페놀 (pentachlorophenol, C_6HCl_5O , 분자량 : 266.38)은 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 펜타클로로페놀 표준물질 25 mg을 취하여 메탄올에 녹여 25 mL로 한다. 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 냉장고에 보관하고, 제조 후 6개월 이내에 사용한다.

4.2.2 펜타클로로페놀 표준용액 (1 mg/L)

펜타클로로페놀 표준원액 0.1 mL을 취하고 메탄올을 첨가하여 10 mL로 하여 마개로 밀봉하고 조심히 흔들어서 혼합한다. 이 표준용액의 농도는 10 mg/L이다. 표준용액 (10 mg/L) 1 mL을 취하여 메탄올로 10 mL로 하여 위와 동일하게 혼합한다. 용액을 바이알에 옮기고 밀봉하여 냉장 보관하고, 3개월 간격으로 농도를 확인한다.

4.2.3 내부표준원액 (1,000 mg/L)

내부표준물질로 권장하는 물질은 페난트렌- d_{10} (phenanthrene- d_{10} , $C_{14}H_{10}$, 분자량 : 188.29) 또는 펜타클로로페놀- $^{13}C_6$ (pentachlorophenol- $^{13}C_6$, $^{13}C_6Cl_5OH$, 분자량 : 272.29)로 고순도 (99% 이상) 10 mg을 메탄올에 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)

내부표준원액 (1,000 mg/L) 0.1 mL를 취하고 메탄올을 첨가하여 10 mL로 한다. 이 용액을 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여

냉장 보관하고 4주일 이내에 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 부근의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 7개의 시료를 준비하고 각 시료를 7.0 항의 실험절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 표준편차에 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 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 , response factor)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수 또는 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성 하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증

을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5배 ~ 50배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 선택한 표준용액의 측정값은 검정곡선 작성할 때 해당 값과 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs} \quad (\text{식 1})$$

여기서, As : 측정할 분석물질의 면적

Ais : 내부표준물질의 면적

Cis : 내부표준물질의 농도

Cs : 측정할 분석물질의 농도

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 1배 ~ 5배의 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하고, 7.0 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 인증시료를 정확히 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

$$\text{정확도} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 \% = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100 \% \quad (\text{식 2})$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

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 1회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소, 컬럼 교체 시와 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.5.2 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 시약바탕시료를 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 유도체화

7.1.1.1 시료 500 mL를 취하여 1 L 분액깔때기에 넣는다.

7.1.1.2 시료에 내부표준용액인 페난트렌- d_{10} (10 mg/L) 또는 펜타클로로페놀- $^{13}C_6$ (10 mg/L)을 0.1 mL 주입한다.

7.1.1.3 이 용액에 탄산칼륨용액을 첨가하여 pH를 7.0 ~ 7.5로 맞춘다.

7.1.1.4 아세트산무수물 (99.0 %)을 6 mL을 첨가한 후 마개를 하여 30초 동안 세게 흔들어 섞은 후 분액깔때기의 코크를 열어 반응 중 발생하는 가스를 제거해 준다.

7.1.2 추출

7.1.2.1 반응액에 헥산 40 mL를 주입하고 교반한다. 교반액의 층분리가 일어나도록 정치한 후, 상부의 헥산층을 둥근바닥플라스크에 분리하여 놓고 이 방법을 2회 더 반복하여 총 3회 추출한다. 추출한 헥산층을 무수황산나트륨에 통과시켜 수분을 제거한다.

7.1.2.2 무수황산나트륨에 통과시켜 수분이 제거된 추출액을 구데르나데니쉬농축기, 회전증발농축기 또는 질소농축기로 1 mL가 되도록 농축하고 분석용 바이알에 옮긴 후 기기분석을 실시한다.

7.2 분석방법

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

7.2.2 크로마토그램과 질량스펙트럼으로부터 분석성분의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)을 측정하고 피크면적 비 (A_x/A_i)를 구한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 500 mL 부피플라스크에 표준용액 (10 mg/L) 0.01 mL ~ 0.20 mL 를 단계적으로 취하여 넣고 정제수로 표선까지 채운다. 검정곡선의 감응계수가 유지되는 범위 내에서 보다 고농도의 표준용액을 사용할 수 있다. 검정곡선용 표준용액을 7.1 전처리 조작과 같이 유도체화, 추출, 농축한 다음 7.2 에 따른다.

7.3.2 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

분석물질과 내부표준물질에 대한 면적 비 (A_x/A_i)를 구할 경우 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_x/A_i : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 NCASI Method CP-86.07, 2007, Chlorinated phenolics in water by in situ acetylation and GC/MS determination.

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.001 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 25 % 이내
정밀도	상대편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 펜타클로로페놀의 기체크로마토그래프 기기분석 조건 예

항목	조 건				
컬럼	Cross-linked 5% phenylmethylsilicon,				
운반기체(유속)	길이 30 m × 안지름 0.25 mm × 필름두께 0.25 μ m				
분획비	헬륨 (1.0 mL/min)				
주입구 온도	2 : 1				
검출기 온도	260 $^{\circ}$ C				
오븐 온도	초기온도	초기시간	승온속도	최종온도	최종시간
	($^{\circ}$ C)	(min)	($^{\circ}$ C/min)	($^{\circ}$ C)	(min)
	100	1.0	10.0	300	23

표 3. 유도체화 된 펜타클로로페놀 및 내부표준물질의 질량스펙트럼 이온

물질명	분자량	제1선택이온(m/z)	제2선택이온(m/z)
펜타클로로페놀	308.38	266	264, 308
페난트렌-d ₁₀	188.29	188	189, 94
펜타클로로페놀- ¹³ C ₆	272.29	274	314

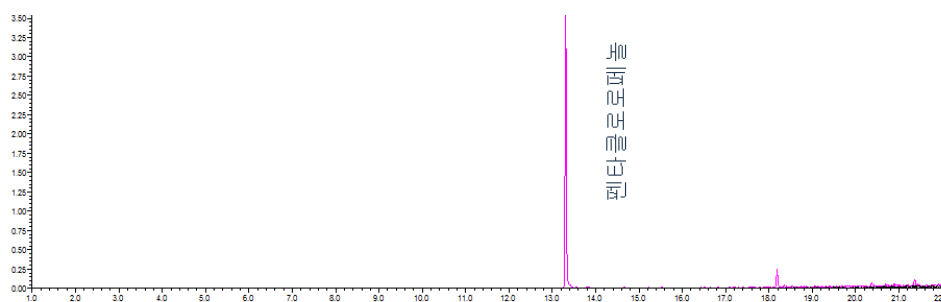


그림 1. 펜타클로로페놀의 크로마토그램 (0.002 mg/L)

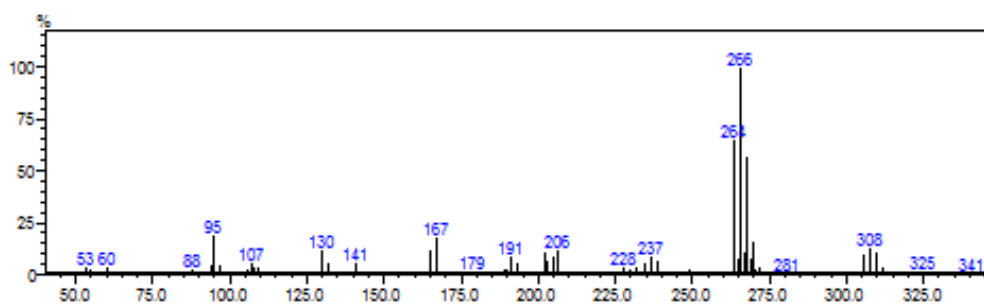


그림 2. 펜타클로로페놀의 질량스펙트럼

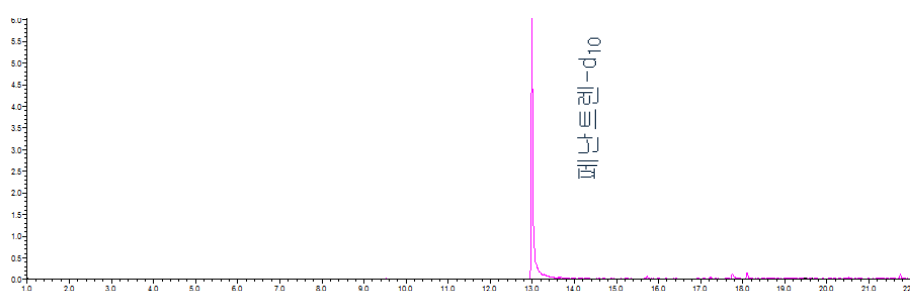


그림 3. 내부표준물질 페난트렌-d₁₀의 크로마토그램 (0.002 mg/L)

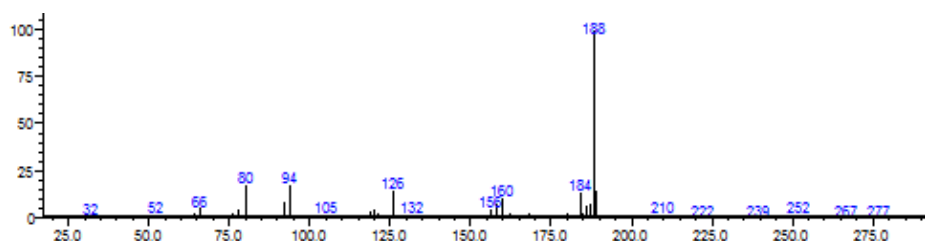


그림 4. 내부표준물질 페난트렌-d₁₀의 질량스펙트럼