

퇴적물

~~휘발성유기화합물-헤드스페이스-기체크로마토그래프~~

2025

질량분석법

(Volatile organic compounds (VOCs)-Headspace-Gas
chromatograph-Mass spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

퇴적물 중의 휘발성유기화합물을 분석하는 방법의 하나로서, 수분이 있는 퇴적물을 헤드스페이스용 바이알에 넣고 예열, 혼합, 안정화한 다음 상부 기체를 농축하여 기체크로마토그래프-질량분석기로 분석한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천, 호소 등 담수 퇴적물 시료 중 휘발성유기화합물인 사염화탄소 (carbon tetrachloride), 1,2-디클로로에탄 (1,2-dichloroethane), 테트라클로로에틸렌 (tetrachloroethylene), 다이클로로메테인 (dichloromethane), 벤젠 (benzene), 클로로포름 (chloroform), 트리클로로에틸렌 (trichloroethylene), 톨루엔 (toluene), 1,1,1-트리클로로에탄 (1,1,1-trichloroethane), 에틸벤젠 (ethylbenzene), 자일렌(xylene) 분석에 적용한다.

1.2.2 이 방법의 정량한계는 각 화합물별로 2.0 µg/kg(건조중량) 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 용매, 시약, 유리기구류 및 실험도구에 휘발성유기화합물이 존재할 수 있으므로 사용 전에 바탕시료 분석 등 오염 여부를 점검하여야 한다.

1.3.2 실험실 공기 중에 기화된 용매로 인해 오염이 발생할 수 있고, 다이클로로메테인은 보관이나 운반 중에 격막 (septum)을 통해 확산되어 시료에 영향을 주며, 공기로부터 직접 오염되거나 옷에 흡착되었다가 오염시킬 수 있으므로 바탕시료를 사용하여 오염여부를 점검하여야 한다.

1.3.3 높은 농도의 시료와 낮은 농도의 시료를 연속하여 분석할 때에 오염영향 (memory effect)을 받을 수 있으므로 시료 분석 사이에 정제수로 세척하거나 바탕시료를 분석하는 것이 좋다.

2.0 용어 정의

2.1 표준원액 및 혼합표준원액

표준원액은 순수 표준물질 (pure reference materials)을 일정 용매에 용해시켜 조제하거나 시판되는 표준원액을 구입하여 사용가능하다. 혼합표준원액은 분석물질들을 일정 용매에 용해시키거나, 시판되는 혼합표준원액을 구입하여 사용가능하다.

2.2 표준용액 및 혼합표준용액

표준용액은 표준원액을 일정 용매로 희석하여 조제하며, 혼합표준용액은 분석물질들의 표준원액을 혼합, 희석한 용액으로 검정곡선 작성을 위해 조제한다.

2.3 검정곡선용 혼합표준용액

검정곡선용 혼합표준용액 (calibration standard mixture solution)은 혼합표준용액을 사용하여 각각의 분석물질들이 일정 농도가 되도록 희석하여 만들며 동일 농도의 내부표준물질을 함유하도록 조제한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분석기기

3.1.1 기체크로마토그래프

3.1.1.1 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 %-methylpolysiloxane) 또는 5 %-페닐메틸폴리실록산([5 %-phenyl]-methylpolysiloxane) 등이 코팅된 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 분석물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

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

3.1.2 질량분석기

3.1.2.1 이온화방식은 전자충격 (EI, electron impact)을 사용하여 이온화에너지는 35 eV ~ 70 eV를 주로 사용한다.

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

3.1.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring) 또는 scan mode를 이용한다. 각 물질별 선택 이온은 표 4를 참조할 수 있다.

3.1.3 헤드스페이스 (headspace)

3.1.3.1 바이알은 유리제로서 가열하여도 팽창성이 최소화되고 밀폐성이 높은 것을 사용한다. 사용 전에 메틸알코올로 세정하고 충분히 건조한 후 사용한다.

3.1.3.2 격막 (septum)은 한쪽 면이 두께 0.05 mm 이상의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)의 재질로 코팅된 실리콘 마개를 사용한다.

3.2.3.3 시료보온부는 온도를 약 (40 ~ 90) $^{\circ}$ C $\pm$ 0.5 $^{\circ}$ C 범위 내에서 1 시간 정도 일정하게 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.1.4 시료주입용 장치

휘발성유기물질을 흡착·농축할 수 있는 충전제가 충전된 것 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.1.4.1 압력조절방식은 주입량을 조절할 수 있어야 하고, 주사기 바늘은 시료와 반응성을 최소화하기 위해 백금-이리듐 (Pt-Ir) 재질 또는 이와 동등한 재질을 사용한다. 연결부는 비활성화된 모세관을 사용한다.

3.1.4.2 시료주입용 루프 (sampling loop)는 기체크로마토그래프-질량분석기에 접속할 수 있는 것으로 스테인레스강 또는 동등 이상의 재질을 사용한다.

3.1.4.3 기밀주사기는 부피가 0.1 mL ~ 5 mL의 것으로 기체크로마토그래프에 접속할 수 있는 것 또는 자동 주입기로 스테인레스강 또는 동등 이상의 재질인 것을 사용한다.

3.1.5 분석용 저울

0.0001 g까지 정확하게 달 수 있는 저울을 사용한다.

3.2 분석기구

3.2.1 미량주사기

1 μ L ~ 500 μ L 용량의 미량주사기 (microsyringe)를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메틸알코올

메틸알코올 (methanol, CH₃OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험을 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 황산수소소듐 용액(20 %)

황산수소소듐 (sodium bisulfate, NaHSO_4 , 분자량 : 120.06) 1 g을 정제수에 녹여 5 mL로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(200 mg/L)

다이클로로메테인 (dichloromethane), 클로로포름 (chloroform), 1,1,1-트리클로로에탄 (1,1,1-trichloroethane), 1,2-디클로로에탄 (1,2-dichloroethane), 사염화탄소 (carbon tetrachloride), 벤젠 (benzene), 트리클로로에틸렌 (trichloroethylene, TCE), 톨루엔 (toluene), 테트라클로로에틸렌 (tetrachloroethylene, PCE), 에틸벤젠 (ethylbenzene), 자일렌 (xylene)을 각각 또는 함께 포함하고 있는 표준원액을 조제하거나 국제적으로 잘 알려진 제조회사로부터 구입하여 사용한다.

4.2.2 혼합표준용액(20 mg/L)

10 mL 부피플라스크에 메틸알코올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 조제한 표준원액 (200 mg/L) 일정액을 정확히 취하여 넣고 메틸알코올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 공기층이 남지 않도록 밀봉하고 매 분석 시 조제하여 사용한다. 필요 시 이 용액을 단계적으로 희석하여 사용한다.

4.2 내부표준용액

4.3.1 내부표준원액(1 000 mg/L)

4.3.1.1 내부표준물질은 고순도(98 % 이상)의 플루오로벤젠 (fluorobenzene)을 사용하여 아래와 같이 조제하거나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있다.

4.3.1.2 25 mL 부피플라스크에 메틸알코올 20 mL를 넣고 내부표준물질을 일정량

주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 칭량한다. 마지막으로 메틸알코올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.3.1.3 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보관하고, 4 주 이내에 사용한다.

4.3.2 내부표준용액(10 mg/L)

10 mL 부피플라스크에 메틸알코올 약 5 mL를 첨가한 후, 상기에 조제한 내부표준원액 일정액을 정확히 취하여 넣고 메틸알코올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 공기층이 남지 않도록 밀봉하고 매 분석 시 조제하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 준비

ES 04160.1 퇴적물 채취 및 분석용 시료조제에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 정밀도 및 정확도의 측정방법과 검정곡선 작성 및 검증, 내부정도관리 주기는 ES 04001 정도보증/정도관리에 따른다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

6.3 방법검출한계 및 정량한계

6.3.1 황산수소소듐 용액에 휘발성유기화합물이 없는 것으로 확인된 퇴적물을 첨가하여 정량한계 근처의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 7개 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 추출하여 표준편차를 구한다.

6.3.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.4 방법바탕시료의 측정

6.4.1 방법바탕시료는 분석물질을 포함하고 있지 않은 퇴적물과 황산수소소듐 용액을 사용하여 7.0의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

7.0 분석 절차

7.1 전처리

시료와 황산수소소듐 용액이 함께 담긴 헤드스페이스용 바이알에 일정량의 내부표준 물질을 첨가한 후 전용 캡으로 기밀하게 밀봉하여 무게를 측정, 기록한 후 헤드스페이스 장치에 부착하여 적정 조건으로 예열, 혼합, 안정화시켜 분석물질을 기화시킨다 (표 2). ES 04851.1에 따라 습시료의 함수율을 따로 측정하고 농도 계산 시 반영한다.

7.2 검정곡선 작성

7.2.1 내부표준법

7.2.1.1 황산수소소듐 용액 5 mL를 넣은 헤드스페이스용 바이알에 방법바탕시험용 시료 (예 : 퇴적물 시료를 60 °C 오븐에서 48 시간 이상 가열한 것)를 약 5 g 달아서 넣는다. 표준용액을 단계별로 첨가하여 시료 매질에서의 농도가 2 µg/kg ~ 10 µg/kg 또는 10 µg/kg ~ 100 µg/kg의 범위가 되도록 준비한 후 내부표준물질 절대량 50 ng을 시료 매질에 첨가한다.

7.2.1.2 헤드스페이스 장치로 일정한 온도와 시간에서 휘발성유기화합물이 함유된 바이알을 가열시켜 전처리한 후 휘발성유기화합물을 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입하여 분석한다.

7.2.1.3 휘발성유기화합물의 양 (C_x (ng))을 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.

8.0 결과보고

8.1 계산

내부표준물질 면적에 대한 각 분석물질의 면적비 (A_x/A_i , $y(i)$)를 구한 뒤에 검정곡선 식($y(i)=ax(i)+b$)의 $y(i)$ 값에 대입하여 $x(i)$ 값을 계산하면 헤드스페이스 중 분석물질의 양(ng)이 계산된다.

$$C = \frac{A}{W \times (1 - S/100)} \quad (\text{식 1})$$

여기서, C : 퇴적물 중 휘발성유기화합물의 농도(건조 중량, $\mu\text{g}/\text{kg}$)

A : 검정곡선에서 얻어진 분석물질의 양 (ng)

W : 분석시료 습중량 (g)

S : 습시료 함수율 (%)

8.2 결과 보고

8.2.1 시료 분석결과 실측농도는 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 표기하며, 정량한계와 같은 자릿수 또는 물환경 측정망 운영계획에 규정된 자릿수까지 보고한다.

8.2.2 정량한계는 각 물질의 정량한계를 따르며 정량한계 미만은 불검출 (N.D.)로 표시하고 정량한계 값을 같이 제시한다.

9.0 참고자료

9.1 하천호소퇴적물 모니터링 시범사업(I), 국립환경과학원, 2008

9.2 하천호소퇴적물 모니터링 시범사업(II), 국립환경과학원, 2009

9.3 하천호소퇴적물 모니터링 시범사업(III), 국립환경과학원, 2010

9.4 하천 · 호수 등 퇴적물측정망 운영계획, 환경부, 2025

9.5 US EPA Method 5021. “Volatile organic compounds in soils and other solid matrices using equilibrium headspace analysis”, EPA, (2014)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표	
	항목	정량한계
2 µg/kg ~ 10 µg/kg (10 ng ~ 50 ng) 검정곡선	다이클로로메테인	2.0
	클로로포름	
	1,2-디클로로에탄	
	1,1,1-트리클로로에탄	
	사염화탄소	
	벤젠	
	트리클로로에틸렌	
	톨루엔	
	테트라클로로에틸렌	
	에틸벤젠	
정량한계 (µg/kg)	<i>m,p</i> -자일렌	2.0
	<i>o</i> -자일렌	
	다이클로로메테인	
	클로로포름	
	1,2-디클로로에탄	
	1,1,1-트리클로로에탄	
	사염화탄소	
	벤젠	
	트리클로로에틸렌	
	톨루엔	
10 µg/kg ~ 100 µg/kg (50 ng ~ 500 ng) 검정곡선	테트라클로로에틸렌	2.0
	에틸벤젠	
	<i>m,p</i> -자일렌	
	<i>o</i> -자일렌	
	다이클로로메테인	
	클로로포름	
	1,2-디클로로에탄	
	1,1,1-트리클로로에탄	
	사염화탄소	
	벤젠	
방법바탕시료 측정값		방법검출한계 이하
검정곡선	검정곡선의 결정계수 (R^2) $\geq$ 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 $\leq$ 25 %	
검정곡선 검증	검정곡선 작성 시 값과 차이가 25 % 이하	
정확도	75 % ~ 135 %	
정밀도	30 % 이내	

표 2. 휘발성유기화합물 분석을 위한 헤드스페이스 장치 실험조건(예)

항목	조건
오븐 온도	80 °C
루프 (loop) 온도	90 °C
전달선 (Transfer line) 온도	100 °C
바이알 평형시간 (equilibration time)	30 min
주입 시간 (Injection duration)	1 min
기체크로마토그래프 주기 (GC cycle time)	30 min

표 3. 휘발성유기화합물 분석을 위한 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항 목	조 건
컬럼	DB-624 (6 % cyanopropylphenyl/94 % dimethylpolysiloxan 60 m 길이 × 0.25 mm 내경 × 1.4 µm 필름두께)
운반기체 (유속)	헬륨 (1.0 mL/min)
분획비	분할 (Split, 1 : 2)
주입구 온도	220 °C
전달선 온도	250 °C
오븐 온도	초기 온도 (°C) 초기 시간 (min) 승온 속도 (°C/min) 온도 (°C) 승온 속도 (°C/min) 온도 (°C) 시간 (min) 승온 속도 (°C/min) 최종 온도 (°C) 최종 시간 (min)
	35 3 3 100 5 150 0.33 20 220 5

표 4. 각 물질별 선택이온(예)

물질명	정량이온 (m/z)	정성이온 (m/z)
Fluorobenzene	96	77
Dichloromethane	84	89, 49
Chloroform	83	47, 85
1,1,1-Trichloroethane	97	99, 61
1,2-Dichloroethane	62	49
Carbon tetrachloride	117	119, 121
Benzene	78	77
Trichloroethylene	130	132, 95
Toluene	91	92
Tetrachloroethylene	166	164, 168, 129
Ethylbenzene	91	106, 77
<i>m,p</i> -Xylene	91	106, 77
<i>o</i> -Xylene	91	106, 77

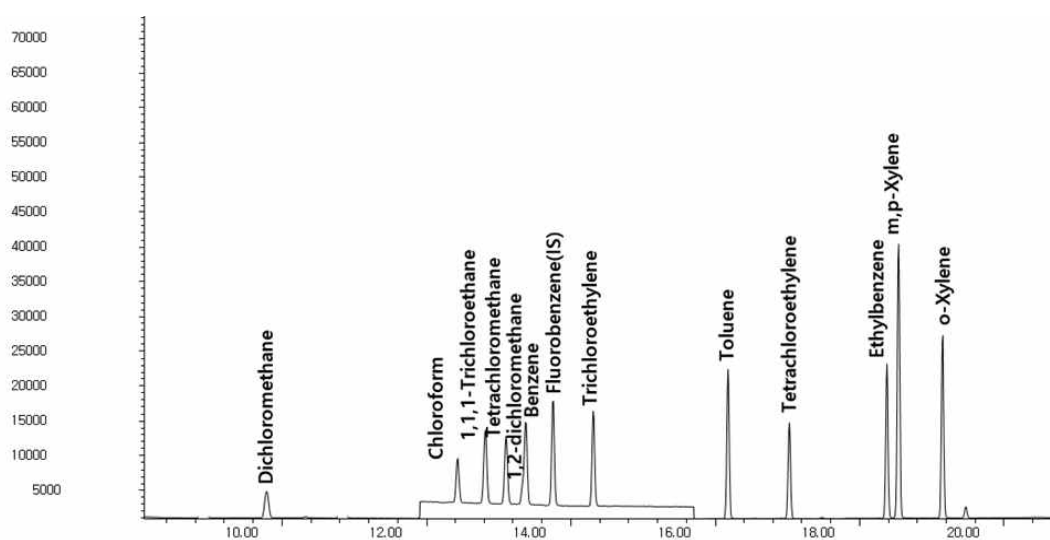


그림 1. 퇴적물 중 휘발성유기화합물질 크로마토그램