

염소소독부산물-기체크로마토그래피-

2024

질량분석법

(Chlorine Disinfection By-products-GasChromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물 중에 반 (semi)휘발성인 염소소독부산물의 측정방법으로서, 먹는물 중 클로랄하이드레이트, 디브로모아세토니트릴, 디클로로아세토니트릴, 트리클로로아세토니트릴, 1,2-디브로모-3-클로로프로판을 메틸삼차-부틸에테르로 추출하여 농축한 후 기체크로마토그래프로 분리한 다음 질량분석기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 먹는물 중에 염소소독부산물인 클로랄하이드레이트 (chloral hydrate), 디브로모아세토니트릴 (dibromoacetonitrile), 디클로로아세토니트릴 (dichloroacetonitrile), 트리클로로아세토니트릴 (trichloroacetonitrile), 1,2-디브로모-3-클로로프로판 (1,2-dibromo-3-chloropropane)의 분석에 적용한다. 1,2-디브로모-3-클로로프로판은 휘발성 유기화합물의 분석법에 따라 분석할 수 있다.

1.2.2 이 시험기준은 기체크로마토그래프로 분리한 다음 질량분석기로 측정하는 방법이다.

1.2.3 이 시험기준에 의한 먹는물 중에 각 소독부산물의 정량한계는 0.0005 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 추출 용매 안에 함유하고 있는 불순물이 분석을 방해할 수 있다. 이 경우 바탕 시료나 시약바탕시료를 분석하여 확인할 수 있다. 방해물질이 존재하면 용매를 증류하거나 컬럼 크로마토그래프를 이용하여 제거한다.

1.3.2 메틸삼차-부틸에테르 용매는 종종 클로로포름, 트리클로로에틸렌, 사염화탄소를 함유한다. 이 때 불순물은 증류하여 제거할 수 있다.

1.3.3 용매추출법을 사용할 때에는 폭넓은 영역의 끓는점을 갖는 극성 및 비극성 유기 물질이 함께 추출되어 분석물질을 간섭한다. 특히 시료 중에 분석물질이 낮은 농도로 있는 경우에는 용매를 시료 전처리와 같은 배수로 농축하여 확인하여야 한다.

2.0 용어정의

2.1 염소소독부산물

물 중에 용해되어 있는 부식질을 포함한 유기물질들과 염소소독제가 반응하여 생성하는 물질들을 염소소독부산물이라 하고 그 중에는 트리할로메탄, 할로아세토니트릴, 할로아세틱에시드류 등이 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μ m ~ 0.50 μ m, 길이 15 m ~ 60 m의 cross-linked methylsilicone(DB-1, HP-1 등) 또는 cross-linked 5 % phenylmethylsilicone(DB-5, HP-5 등) 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨 또는 질소로서 유량은 0.5 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 200 $^{\circ}$ C ~ 250 $^{\circ}$ C, 컬럼온도는 40 $^{\circ}$ C ~ 280 $^{\circ}$ C로 승온 조작하여 사용한다.

3.1.3 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 이온화방식은 전자충격법 (EI, electron impact)을 사용하며 이온화에너지는 35 eV ~ 70 eV를 사용한다.

3.2.2 질량분석기는 자기장형 (magnetic sector), 사중극자형 (quadrupole) 및 이온트랩형 (ion trap) 등의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.3 정량분석에는 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)을 이용하는 것이 바람직하다. 선택하는 이온들은 표 3의 이온을 사용할 수 있다.

3.3 농축기

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

시약용 정제수를 사용하거나, 물을 15분간 끓인 후 90 °C를 유지하면서 불활성기체로 1시간 퍼지 (purge)하여 휘발성유기물질을 제거하고 입구가 작은 유리병에 넣은 다음 마개를 한다. 바탕시험 할 때 분석화합물의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 메틸삼차-부틸에테르

메틸삼차-부틸에테르 (MTBE, tert-butyl methyl ether, $C_4H_9OCH_3$, 분자량 : 88.15)는 바탕시험 할 때 분석화합물의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH , 분자량 : 32.04)은 바탕시험 할 때 분석화합물의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 아세톤

아세톤 (acetone, CH_3COCH_3 , 분자량 : 58.08)은 바탕시험 할 때 분석화합물의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.5 염화암모늄

염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl , 분자량 : 53.49)은 바탕시험 할 때 분석화합물의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.6 염화나트륨

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl , 분자량 : 58.44)은 바탕시험 할 때 분석화합물의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.7 무수황산나트륨

무수황산나트륨 (anhydrous sodium sulfate, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04)은 순도 98 % 이상의 시약용을 사용하며 사용하기 전에 300 °C에서 하룻밤 건조시키거나 400 °C에서 4시간 건조시켜서 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 소독부산물 혼합표준원액(1 000 mg/L)

클로랄하이드레이트, 디브로모아세토니트릴, 디클로로아세토니트릴, 트리클로로아세토니트릴, 1,2-디브로모-3-클로로프로판(DBCP)은 시판하는 표준용액, 또는 순도 99 % 이상의 시약을 사용하여 표준용액을 조제하여 사용한다. 사용하는 용매는 아세톤 또는 메탄올을 사용하나 클로랄하이드레이트는 메탄올을 사용한다.

4.2.1.1 25 mL 부피플라스크에 염소소독부산물 표준물질 25.0 mg을 정확하게 무게를 채어 넣고 소량의 메탄올로 용해시킨 후 메탄올로 표선까지 채운다.

4.2.1.2 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)에서 보존하고, 4주 이내에 사용한다.

4.2.2 소독부산물 혼합표준용액(10.0 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 소독부산물 혼합표준원액(1 000 mg/L) 0.250 mL를 넣고 아세톤으로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고에 보존하고, 4주 이내에 사용한다.

4.3 내부표준용액

4.3.1 내부표준용액 1(10.0 mg/L)

브로모플루오로벤젠 (bromofluorobenzene, BFB) 25.0 mg을 취하여 아세톤 25.0 mL에 녹인다. 이 용액 250 µL를 아세톤 25.0 mL에 녹인다.

4.3.2 내부표준용액 2(10.0 mg/L)

데카플루오로비페닐 (decafluorobiphenyl) 25.0 mg을 취하여 아세톤 25.0 mL에 녹인다. 이 용액 250 µL를 아세톤 25.0 mL에 녹인다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취는 최소 200 mL의 갈색 유리용기와 PTFE 재질의 마개를 사용하고, 시료가 잔류염소를 함유하고 있다면 시료 1 L 기준으로 염화암모늄(100 g/L) 1 mL에 준하여 첨가한다. 또한 트리클로로아세토니트릴의 손실을 방지하기 위해 염산을 넣어 pH 4.5 ~ 5가 되도록 조정한다.

[주 1] 티오황산나트륨이나 아스코르빈산은 디할로아세토니트릴과 클로로피크린의 분해

를 일으킬 수 있어 이들을 분석할 때에 사용하는 것은 적합하지 않다.

5.2 시료는 시료용기 내 공간이 없도록 채취한다.

5.3 모든 시료는 시료채취 후 추출하기 전까지 1 °C ~ 5 °C 냉암소에서 보관하며 14일 이내에 추출한다. 추출액은 -10 °C에서 보관하며 14일 이내 분석한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (MDL, method detection limit) 및 정량한계 (LOQ, limit of quantitation)는 ES 05001 정도보증/정도관리에 따라 계산한다. 정제수에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7.0항의 분석절차와 동일하게 분석하여, 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정된 방법검출한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 05001 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료 (method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0항의 분석절차와 동일하게 전처리 · 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 05001 정도보증/정도관리에 따른다. 정량범위 내 5개의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 정량범위를 0.0005 mg/L ~ 0.050 mg/L로 한다. 그러나 측정값이 이 농도범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽혀서 다시 분석한다.

6.3.3 검정곡선을 검증하기 위하여 감응계수를 비교할 때에는 검정곡선의 중간 농도의 감응계수를 구하여 그 값이 전과 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 ES 05001 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하고, 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과 값 (C_M) 과 인증 값 (C_C)과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 상대백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

6.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate sample)는 동일한 시료채취 장소에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 한 조사팀이 하루에 20개 이하를 채취할 경우에는 1개를 그리고 그 이상을 채취할 때에는 시료 20개당 1개를 추가로 취한다. 동일한 조건의 두 시료간의 측정값의 편차는 25 % 이하이어야 한다.

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 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.

6.6.2 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 시약바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

6.6.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 200 mL를 취하여 250 mL 분별깔때기에 넣은 후 내부표준용액 100 μ L를 넣는다.

7.1.2 시료에 염화나트륨 50 g을 넣고 흔들어 녹인 후 메틸삼차-부틸에테르 25 mL를 넣은 다음 4분간 격렬하게 흔들어 추출한다.

7.1.3 두 층이 분리되면 아래 물 층은 버리고 0.5 mL까지 농축시킨다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 정제수 200 mL를 취하여 250 mL 분별깔때기에 넣은 후 소독부산물 혼합표준용액 (10.0 mg/L) 0, 10, 40, 100, 200, 500, 1 000 μ L를 단계적으로 취하여 넣고 내부표준용액 (10.0 mg/L)을 정확히 100 μ L를 취하여 첨가한다. 조제한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0, 0.0005, 0.002, 0.005, 0.010, 0.025, 0.050 mg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.

[주 2] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석해서 재분석하여야 한다.

7.2.2 이하 추출은 7.1.2 ~ 7.1.3에 따른다.

7.2.3 소독부산물의 농도 (C_x)를 취하여 가로축(x 축)에, 소독부산물의 피크 면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_I)과의 비 (A_x/A_I)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을

작성 한다.

[주 3] 피크의 면적 대신 피크의 높이를 사용할 수 있으나 피크 면적을 사용하는 것이 바람직하다.

7.3 측정법

7.3.1 추출물 2 μL를 취하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.3.2 크로마토그램으로부터 각 분석성분 및 내부표준물질의 피크 면적을 측정하여 휘발성유기화합물의 피크 면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

각 분석물질별로 내부표준물질에 대한 면적 비 (A_x/A_i)를 구한 다음 검정곡선식의 $y(i)$ 값에 대입하여 $x(i)$ 값을 계산하면 분석물질의 농도 (C_s , mg/L)를 구할 수 있다.

$$C_s(mg/L) = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \quad (\text{식 1})$$

여기서, A_x/A_i : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

C_s : 분석물질의 농도(mg/L)

8.2 결과보고

행정사항과 관련된 항목별 시험결과의 표시는 ES 05003의 먹는물 수질기준의 표시한 계 및 결과표시에 따른다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 551.1, “Determination Of Chlorination Disinfection By-products, Chlorinated Solvents, And Halogenated Pesticides/Herbicides In Drinking Water By Liquid-Liquid Extraction And Gas Chromatography With Electron-Capture Detection”, EPA, (1995)

9.2 Standard Method, 6231, “1,2-Dibromoethane (EDB) and 1,2-dibromo-3-chloropropane (DBCP)”, (2017)

9.3 먹는물수질공정시험기준 ES 05551, “염소소독부산물”, 국립환경과학원, (2018)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목		정도관리 목표
정량한계		0.0005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) $\geq$ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq$ 25 %	
정밀도		상대표준편차 $\pm$ 25 % 이내
정확도		75 % ~ 125 %
현장이중시료		상대편차백분율 $\pm$ 25 % 이내

표 2. 염소소독부산물의 기체크로마토그래프 실험조건(예)

항 목	조 건					
컬럼	Ultra-2 (cross-linked 5 % phenylmethylsilicone, 30 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.33 µm 필름두께) 또는 이와 동등한 컬럼					
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)					
분획비	1/10					
주입구 온도	200 °C					
인터페이스 온도	280 °C					
오븐온도	초기온도	초기시간	승온속도	최종온도	시간	
	(°C)	(min)	(°C/min)	(°C)	(min)	
	40	7	10	300	3	

표 3. 소독부산물별 선택이온

소독부산물 종류	분자량	선택이온, m/z
클로랄하이드레이트	165.40	82, 84, 111
디브로모아세토니트릴	201.05	118, 120, 199
디클로로아세토니트릴	112.05	74, 82, 84
트리클로로아세토니트릴	147.55	108, 110, 82
1,2-디브로모-3-클로로프로판	236.58	157, 155, 75
브로모클로로아세토니트릴	157.55	74, 76, 155
디브로모에틸렌	187.86	107, 109, 81

클로랄하이드레이트(4.06 min)

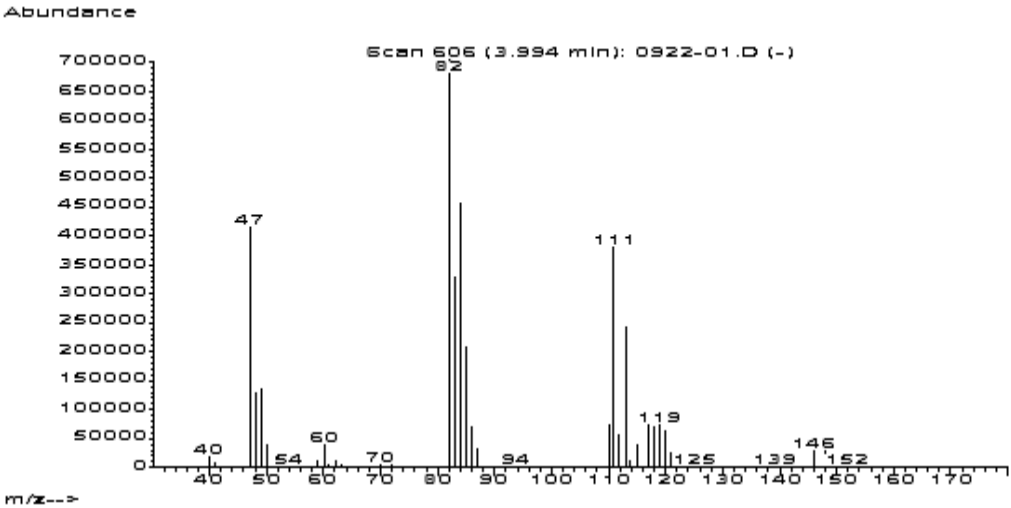
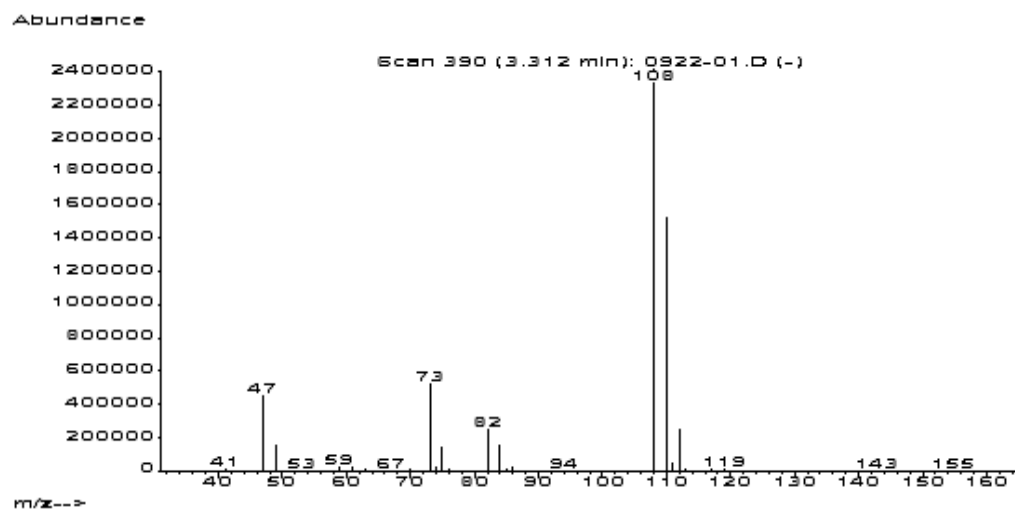


그림 1. 염소소독부산물의 질량스펙트럼

트리클로로아세트니트릴(4.29 min)



디브로모에틸렌(4.77 min)

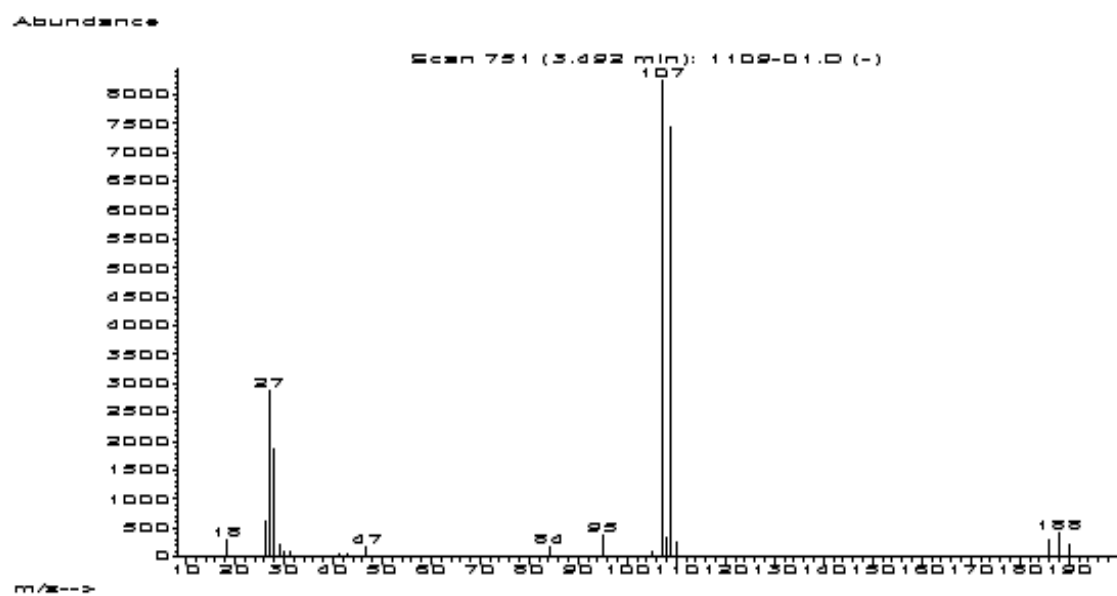
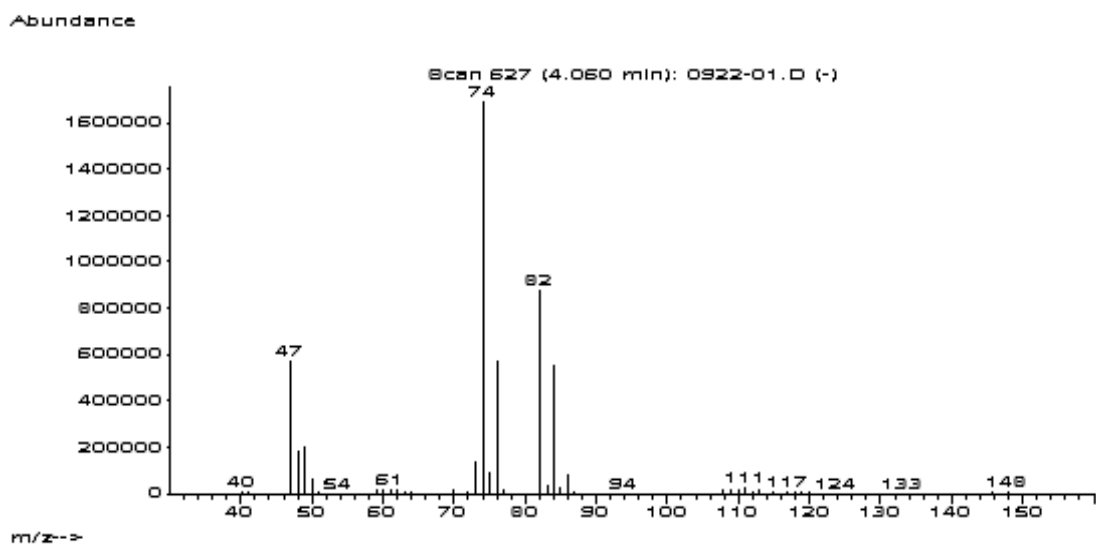


그림 1. 계속

디클로로아세트니트릴(5.20 min)



브로모클로로아세트니트릴(8.76 min)

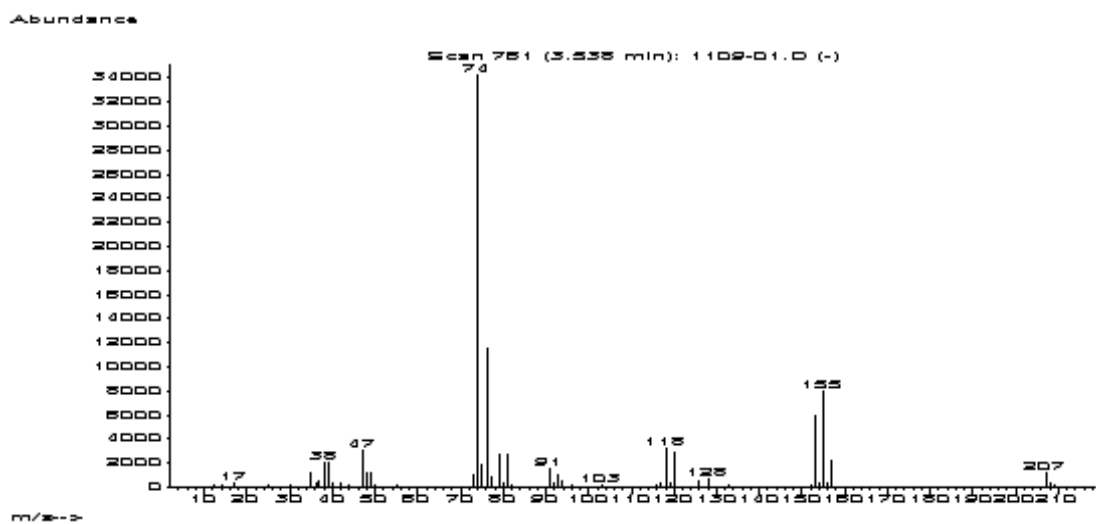
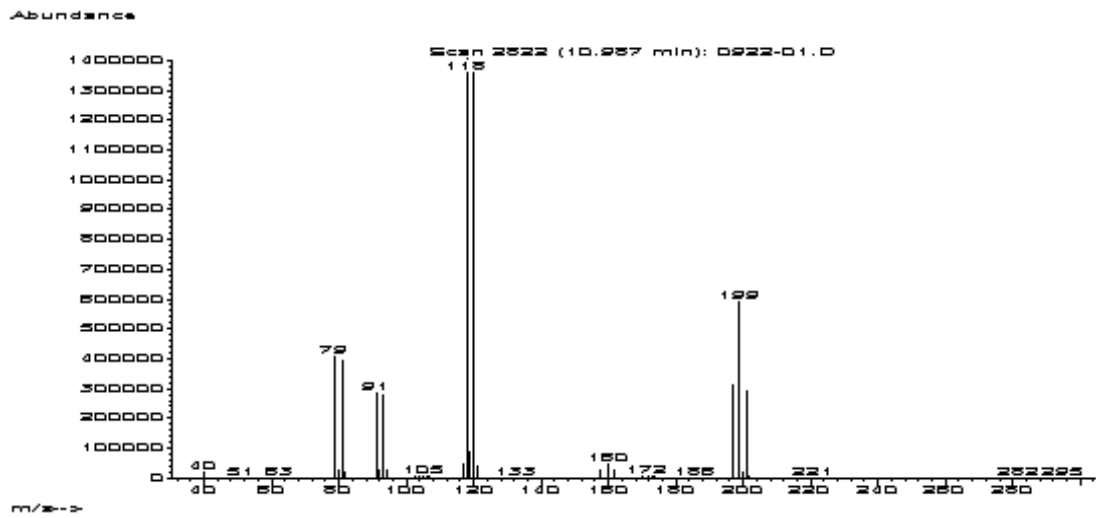


그림 1. 계속

디브로모아세트니트(9.37 min)



1,2-디브로모-3-클로로프로판(13.42 min)

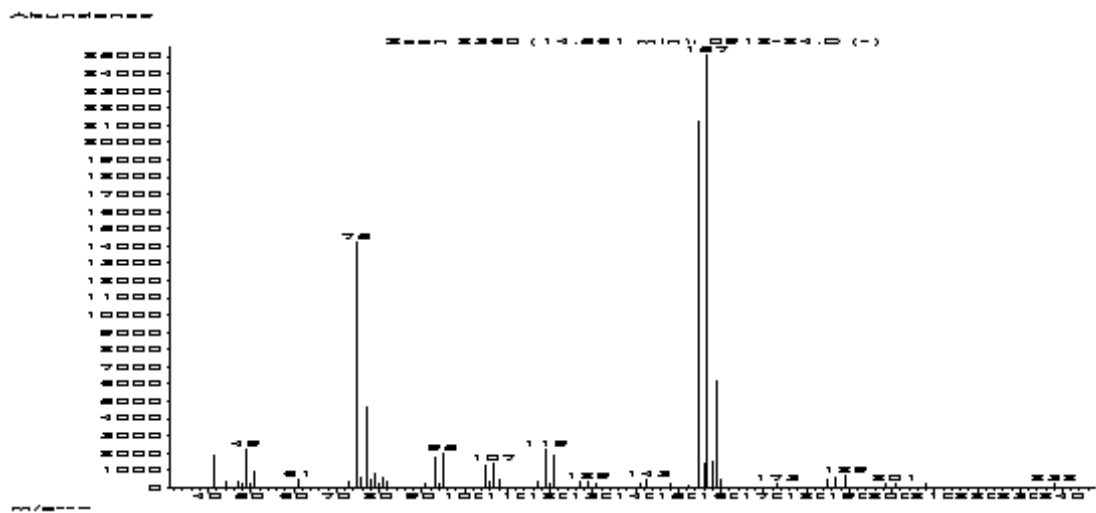


그림 1. 계속