

할로아세틱에시드류-기체크로마토그래피

2024

(Haloacetic Acids-Gas Chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물 중에 할로아세틱에시드류의 측정방법으로서, 먹는물 시료를 pH 2 이하가 되도록 황산으로 조정한 후 할로아세틱에시드류를 메틸삼차-부틸에테르로 추출하여 산성조건 하에 메탄올로 유도체화 시킨 후 기체크로마토그래프로 분리한 다음 전자포획검출기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 먹는물 중에 할로아세틱에시드류인 디클로로아세틱에시드 (dichloroacetic acid), 트리클로로아세틱에시드 (trichloroacetic acid) 및 디브로모아세틱에시드 (dibromoacetic acid)의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준은 기체크로마토그래프로 분리한 다음 전자포획검출기로 분석하는 방법이다.

1.2.3 이 시험기준에 의한 먹는물 중의 각 할로아세틱에시드류의 정량한계는 0.001 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 유리기구류는 세정제, 수돗물, 정제수 그리고 아세톤으로 차례로 닦아준 후 400 °C 에서 1시간 동안 가열한 후 식혀 알루미늄박(箔)으로 덮어 깨끗한 곳에 보관하여 사용한다.

1.3.2 고순도의 시약이나 용매를 사용하면 방해물질을 최소화할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1.1 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 부피백분을 99.999 % 이상의 헬륨(또는 질소)을 사용하며 유량은 0.5 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 200 $^{\circ}$ C ~ 250 $^{\circ}$ C, 컬럼 온도는 40 $^{\circ}$ C ~ 280 $^{\circ}$ C로 사용한다.

3.1.3 전자포획검출기

전자포획검출기 (ECD, electron capture detector)는 방사선 동위원소(^{63}Ni , ^3H 등)로 부터 방출되는 β 선이 운반기체를 전리하여 미소전류를 흘려보낼 때 시료 중의 할로젠이나 산소와 같이 전자포착력이 강한 화합물에 의하여 전자가 포착되어 전류가 감소하는 것을 이용하는 방법으로 유기할로젠화합물, 니트로화합물 및 유기금속화합물을 선택적으로 검출할 수 있다.

3.1.4 기체크로마토그래프의 조건은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

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, $C_4H_{10}O$, 분자량 : 74.12)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 무수황산나트륨

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

4.1.6 탄산수소나트륨포화용액

정제수에 탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO_3 , 분자량 : 84.01)을 가하여 포화 용액으로 만들어 사용한다.

4.1.7 염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl , 분자량 : 53.49)

4.1.8 황산·메탄올용액(10 %)(유도체시약)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08) 5 mL를 메탄올 45 mL에 녹인다.

4.1.9 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08)

4.2 표준용액

4.2.1 할로아세틱에시드 및 산성농약 표준용액

4.2.1.1 표준원액(1 000 mg/L)

4.2.1.1.1 디클로로아세틱에시드, 트리클로로아세틱에시드, 디브로모아세틱에시드는 시판하는 표준용액, 또는 순도 99 % 이상의 시약을 사용하여 표준용액을 조제하여 사용한다.

4.2.1.1.2 조제하여 사용할 때에는 25 mL 부피플라스크에 메틸삼차-부틸에테르 (MTBE) 5.0 mL를 넣고 각각의 표준물질 25.0 mg을 정확하게 무게를 측정하여 넣은 다음 메틸삼차-부틸에테르(MTBE)로 표선까지 채운다.

4.2.1.1.3 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 °C 이하)에서 보존하고, 2개월 이내에 사용한다.

4.2.1.2 표준용액(10.0 mg/L)

할로아세틱에시드 표준원액(1 000 mg/L) 250 μL 를 25 mL 부피플라스크에 넣고 메틸삼차-부틸에테르(MTBE)로 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

4.3.1.1 내부표준원액(1 000 mg/L)

4.3.1.1.1 1,2,3-트리클로로프로판 (1,2,3-TCP)은 시판하는 표준용액, 또는 순도 99 % 이상의 시약을 사용하여 표준용액을 조제하여 사용한다.

4.3.1.1.2 조제하여 사용할 때에는 25 mL 부피플라스크에 메틸삼차-부틸에테르(MTBE) 5.0 mL를 넣고 1,2,3-트리클로로프로판 25.0 mg을 정확하게 무게를 재어 넣은 다음 메틸삼차-부틸에테르(MTBE)로 표선까지 채운다.

4.3.1.1.3 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 °C 이하)에서 보존하고, 2개월 이내에 사용한다.

4.3.1.2 내부표준용액(10.0 mg/L)

내부표준원액(1 000 mg/L) 250 µL를 25 mL 부피플라스크에 넣고 메틸삼차-부틸에테르(MTBE)로 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.

4.3.2 내부표준용액 2

4.3.2.1 내부표준원액(1 000 mg/L)

4.3.2.1.1 2-브로모부타노익에시드는 시판하는 표준용액, 또는 순도 99 % 이상의 시약을 사용하여 표준용액을 조제하여 사용한다.

4.3.2.1.2 조제하여 사용할 때에는 25 mL 부피플라스크에 2-브로모부타노익에시드

25.0 mg을 정확하게 무게를 재어 넣은 다음 메틸삼차-부틸에테르(MTBE)로 표선까지 채운다.

4.3.2.1.3 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 °C 이하)에서 보존하고, 2개월 이내에 사용한다.

4.3.2.2 내부표준용액(10.0 mg/L)

2-브로모부타노익에시드 내부표준원액 250 µL를 25 mL 부피플라스크에 넣고 메틸삼차-부틸에테르(MTBE)로 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.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취는 최소 50 mL의 갈색 유리병과 PTFE 재질의 마개를 사용하고, 시료가 잔류염소를 함유하고 있다면 시료 1 L 기준으로 염화암모늄(100 g/L) 1 mL에 준하여 첨가한다.

5.2 시료는 시료용기 내 공간이 없도록 채취한다.

5.3 모든 시료는 시료채취 후 추출하기 전까지 1 °C ~ 5 °C 냉암소에서 보관한다.

5.4 모든 시료는 채취 후 14일 이내에 추출하고 추출물을 1 °C ~ 5 °C에서 보관 할 때에는 7일 이내에, -10 °C에서 보관 할 때에는 14일 이내에 분석해야 한다.

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 정량한계 부근의

농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7.0항의 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 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 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내 이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 정량범위를 0.001 mg/L ~ 0.020 mg/L로 검정곡선을 작성 한다. 그러나 측정값이 이 농도범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽혀서 다시 분석한다.

6.3.3 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간 농도에서 한 농도를 선택하여 감응계수 (RF)를 구하여 그 값의 변화가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 및 정확도의 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 값과 인증 값과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도와 차이에 대한 첨가농도의 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 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 조건에서 중복 채취한 두 시료간의 측정값 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 40 mL를 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 마개가 부착된 100 mL 분별

갈때기에 취하고 내부표준용액(10 mg/L) 50 μ L를 넣는다.

7.1.2 시료 용액에 황산 2 mL를 넣어 pH를 0.5 이하로 조절하고 황산구리 2 g을 넣고 녹을 때까지 흔든다.

7.1.3 무수황산나트륨 18 g을 넣어 녹인다.

7.1.4 메틸삼차-부틸에테르 4 mL를 넣은 후 약 3 분간 격렬히 흔들어 준 다음 층이 분리 되면 메틸삼차-부틸에테르 층을 취한다.

7.1.5 메틸삼차-부틸에테르 층에 황산·메탄올용액 1 mL를 넣어 50 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 반응시킨다.

7.1.6 반응이 끝나면 탄산수소나트륨포화용액 4 mL를 서서히 넣어 중화시킨다.

7.1.7 원심분리기에서 두 층을 분리한 다음 용매층을 1 mL 분취하여 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 정제수 40 mL를 취하여 100 mL 분별갈때기에 넣은 후 할로아세틱에시드 표준용액(10.0 mg/L) 0, 4, 8, 20, 40, 80 μ L를 단계적으로 취하여 넣고 내부표준용액(10.0 mg/L)을 정확히 50 μ L를 취하여 시료에 첨가한다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0, 0.001, 0.002, 0.005, 0.010, 0.020 mg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.

[주 1] 시료분석결과 이 검정곡선의 농도범위를 벗어나면 시료를 묽혀서 재분석하여야 한다.

7.2.2 이하 추출방법은 7.1.2 ~ 7.1.7에 따른다.

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

[주 2] 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 분석성분의 피크 면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크 면적 (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.

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

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 552.2, 1995, Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection

9.2 US EPA Method 552.3, 2003, Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection

9.3 Standard Method 6251, 2005, Disinfection by-product: Haloacetic acids and trichlorophenol

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목		정도관리 목표
정량한계		0.001 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 25 \%$	
정밀도		상대표준편차 $\pm 25 \%$ 이내
정확도		75 % ~ 125 %
현장 이중시료		상대편차백분율 $\pm 25 \%$ 이내