

휘발성유기화합물-마이크로용매추출-

2025

기체크로마토그래피-질량분석법
(Volatile Organic Compounds-Micro Liquid Extraction-
Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 휘발성유기화합물을 측정하는 방법으로, 시료 중의 휘발성유기화합물을 최소 부피의 헥산으로 추출하여 기체크로마토그래피-질량분석기로 분석한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 디클로로메탄 (dichloromethane), 벤젠 (benzene), 톨루엔 (toluene), 에틸벤젠 (ethylbenzene), 크실렌 (xylene), 총트리할로메탄 (THMs; 클로로포름, 브로모디클로로메탄, 디브로모클로로메탄, 브로모폼), 1,1,1-트리클로로에탄 (1,1,1-trichloroethane), 트리클로로에틸렌 (TCE, trichloroethylene), 테트라클로로에틸렌 (tetrachloroethylene), 1,1-디클로로에틸렌 (1,1-dichloroethylene), 사염화탄소 (tetrachlorocarbon) 등의 휘발성유기화합물의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준에 의해 먹는물, 샘물 및 염지하수 시료 중에 폭넓은 끓는점과 극성을 갖는 휘발성 유기화합물들의 분석에 적용할 수 있으며 정량한계는 0.001 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 추출 용매에는 분석성분의 머무름 시간에서 피크가 나타나는 간섭물질이 있을 수 있다. 추출 용매 안에 간섭물질이 발견되면 증류하거나 컬럼 크로마토그래프에 의해

제거한다.

1.3.2 이 시험으로 끓는점이 높거나 극성 유기화합물들이 함께 추출되므로 이들 중에는 분석을 간섭하는 물질이 있을 수 있다.

1.3.3 디클로로메탄과 같이 머무름 시간이 짧은 화합물은 용매의 피크와 겹쳐 분석을 방해할 수 있다.

1.3.4 플루오르화탄소나 디클로로메탄과 같은 휘발성유기물은 보관이나 운반 중에 격막(septum)을 통해 시료 안으로 확산되어 시료를 오염시킬 수 있으므로 현장 바탕시료로서 이를 점검하여야 한다.

1.3.5 시료에 혼합표준액 일정량을 첨가하여 크로마토그램을 작성하고 미지의 다른 성분과 피크의 중복여부를 확인한다. 만일 피크가 중복될 경우 극성이 다르고 분리가 양호한 컬럼을 택하여 시험한다.

2.0 용어 정의

2.1 마이크로용매 추출

마이크로용매 추출법이란 일반 용매추출과 같이 용해도가 높은 용매를 사용하여 분배 원리에 의해 추출하는 방법으로, 사용하는 추출용매의 부피를 최소화하여 농축을 하지 않아도 되도록 하는 방법이다. 휘발성유기화합물은 용매를 농축할 때 분석물질이 손실되므로 농축할 수 없다.

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 methylsilicon(DB-1, HP-1 등) 또는 cross-linked 5 % phenylmethylsilicon(DB-5, HP-5 등) 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관

으로 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 150 °C ~ 250 °C, 컬럼 온도는 30 °C ~ 250 °C로 사용한다.

3.1.3 기체크로마토그래프의 조건은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 이온화방식은 전자충격법 (EI, electron impact)을 사용하며 이온화 에너지는 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.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

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

4.1.2 염산(1 + 1)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46)과 정제수를 같은 부피로 혼합하여 조제한

다. 바탕시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 메탄올

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

4.1.4 염화나트륨

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl , 분자량 : 58.45)은 순도 98 % 이상의 것을 사용한다.

4.1.5 헥산

헥산 (hexane, C_6H_{14} , 분자량 : 86.17)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.6 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.

4.1.7 티오황산나트륨

티오황산나트륨 · 5수화물 (sodium thiosulfate pentahydrate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 248.18)은 순도 98 % 이상의 분석용 시약을 사용한다.

4.1.8 아스코르빈산

아스코르빈산 (ascorbic acid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 분자량 : 176.12)은 순도 98 % 이상의 분석용 시약을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준용액

4.2.1.1 휘발성유기화합물 혼합표준원액 (1 000 mg/L)

디클로로메탄, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, *o*-크실렌, *m*-크실렌, *p*-크실렌, 클로로포름, 브로모디클로로메탄, 디브로모클로로메탄, 브로모폼, 1,1,1-트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 1,1-디클로로에틸렌, 사염화탄소는 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 조제하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

4.2.1.1.1 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 휘발성유기화합물 표준물질 약 25 mg을 주사기로 메탄올 가운데에 주입한 후 정확하게 무게 증가량을 잰 후 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.1.1.2 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 이하)에서 보존하고, 4 주 이내에 사용한다.

4.2.1.2 휘발성유기화합물 혼합표준용액 (10.0 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 디클로로메탄, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, *o*-크실렌, *m*-크실렌, *p*-크실렌, 클로로포름, 브로모디클로로메탄, 디브로모클로로메탄, 브로모폼, 1,1,1-트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 1,1-디클로로에틸렌, 사염화탄소는 각각 250 µg에 해당하는 표준원액을 넣고 메탄올로 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, 조제 후 4 주 이내에 사용한다.

4.3 내부표준용액

4.3.1 내부표준원액 (1 000 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 플루오로벤젠 또는 1,2-다이클로로벤젠- d_4 표준물질 약 25 mg을 주사기로 메탄올 가운데에 주입한 후 정확하게 무게 증가량을 잰 후 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.3.2 내부표준용액 (10.0 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 플루오로벤젠 또는 1,2-다이클로로벤젠- d_4 표준원액 (1 000 mg/L) 250 μ L를 넣고 메탄올로 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, 조제 후 4주 이내에 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 기포가 생기지 아니하도록 조심스럽게 시료를 채취하고 pH가 약 2 이하가 되도록 즉시 염산을 넣고 시료를 가득 채운 후 공기가 들어가지 않도록 주의하여 밀봉한다. 잔류염소 제거를 위한 시약은 잔류염소 4 mg/L 이하인 시료 1 L 기준으로, 아스코르빈산 (ascorbic acid) 200 g/L를 3 mL 또는 티오황산나트륨 (sodium thiosulfate) 80 g/L를 1 mL에 준하여 첨가하고 동일한 방법으로 pH 조절과 시료채취를 진행한다. 모든 시료를 중복으로 채취한다.

[주 1] 잔류염소가 함유되어 있는 경우에는 잔류염소를 완전히 제거한 후에 pH를 조절한다.

5.2 시료는 1 $^{\circ}$ C ~ 5 $^{\circ}$ C 냉암소에서 보관한다.

5.3 모든 시료는 채취 후 14일 이내에 분석해야 한다.

5.4 시료에 염산을 가하였을 때에 거품이 생기면 그 시료는 버리고 산을 가하지 않은 채로 두 개의 시료를 채취하고 24시간 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 7개의 시료를 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 추출·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

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

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 정량범위를 0.001 mg/L ~ 0.05 mg/L로 한다. 그러나 측정값이 이 농도범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽혀서 다시 분석한다.

6.3.3 검정곡선을 검증하기 위하여 감응계수를 비교할 때에는 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 (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 결과값과 인증값과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도와의 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 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 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 200 mL를 취하여 250 mL 분별깔때기에 넣은 후 내부표준용액 (10 mg/L) 100 μ L를 넣는다.

7.1.2 시료에 염화나트륨 5 g을 넣고 흔들어 녹인 후 헥산 2 mL를 넣은 다음 4분간 흔들어 추출한다.

7.1.3 두 층이 분리되면 아래 물 층은 버리고 위의 헥산 층을 시험관에 취한 다음 무수 황산나트륨을 약 0.5 g 가하여 수분을 제거한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 정제수 200 mL를 취하여 250 mL 분별깔때기에 넣은 후 휘발성유기화합물 혼합 표준용액(10.0 mg/L) 0 μ L, 20 μ L, 40 μ L, 100 μ L, 200 μ L, 300 μ L, 500 μ L를 단계적으로 취하여 넣고 내부표준용액(10.0 mg/L)을 정확히 100 μ L를 취하여 시료에 첨가한다. 조제한 검정곡선용 표준용액의 농도는 시료 중의 농도로 계산하면 0 mg/L, 0.001 mg/L, 0.002 mg/L, 0.005 mg/L, 0.010 mg/L, 0.015 mg/L, 0.025 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 추출방법은 7.1.2 ~ 7.1.3에 따른다.

7.2.3 크로마토그램으로부터 휘발성유기화합물의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 크로마토그램으로부터 휘발성유기화합물의 피크 면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크 면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다. 두 개의 내부표준물질을 사용할 때에는 그 중에 머무름 시간이 가까운 것으로 선택한다.

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

7.3 측정법

7.3.1 추출물 2 μ L를 취하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.3.2 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름 시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적을 측정하여 휘발성유기화합물의 피크 면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크 면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 구한다. 두 개의 내부표준물질 중에 머무름 시간이 가까운 것으로 선택한다.

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 내부표준물질에 대한 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 504.1, “1,2-Dibromomethane, 1,2-dibromo-3- chloropropane, and 1,2,3-trichloropropane in water by microextraction and gas chromatography”, EPA, (1993)

9.2 일본환경수질분석법 4.3.2, 제3법

9.3 수질오염공정시험기준 ES 04603.5, “휘발성유기화합물-용매추출/기체크로마토그래피-질량분석법”, 국립환경과학원, (2022)

10.0 부록

표 1. 휘발성유기화합물의 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 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %
현장 이중시료	상대편차백분율 $\pm 25 \%$ 이내

표 2. 휘발성유기화합물의 기체크로마토그래피 실험조건(예)

항 목	조 건					
컬럼	Ultra-2 (cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 25 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.33 μ m 필름두께) 또는 이와 동등한 컬럼					
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)					
분획비	1/10					
주입구 온도	200 $^{\circ}$ C					
인터페이스 온도	250 $^{\circ}$ C					
오븐 온도	초기온도	초기시간	승온속도	최종온도	시간	
	($^{\circ}$ C)	(min)	($^{\circ}$ C/min)	($^{\circ}$ C)	(min)	
	35	7	5.0	50	0	
			10.0	150	0	

표 3. 휘발성유기화합물의 질량 특성이온들

물 질 명	분자량	제1선택이온(m/z)	제2선택이온(m/z)
플루오로벤젠	96	96	77
1,2-다이클로로벤젠- d_4	150	152	115, 150
디클로로메탄	84	84	86, 49
벤젠	78	78	77
톨루엔	92	91	92
에틸벤젠	106	91	106, 77
<i>o</i> - 크실렌	106	106	91, 77
<i>m</i> - 크실렌	106	106	91, 77
<i>p</i> - 크실렌	106	106	91, 77
클로로포름	118	83	47, 85
브로모디클로로메탄	162	83	85, 127
디브로모클로로메탄	206	129	127, 131
브로모폼	250	173	171, 175
1,1,1-트리클로로에탄	132	97	99, 61
트리클로로에틸렌	130	95	130, 132
테트라클로로에틸렌	164	166	129, 168
1,1-디클로로에틸렌	96	61	96, 98
사염화탄소	152	117	119, 121
1,2-디브로모-3-클로로프로판	237	157	155, 75