먹는물수질공정시험기준 ES 05501.3a

유기인계농약-고상추출-기체크로마토그래피-질량분석법

2024

(Organophosphorus Pesticides-Solid Phase Extraction(SPE)-Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 유기인계농약류의 측정방법으로서, 먹는물 중에 다이아지논, 파라티온, 페니트로티온을 고상카트리지에 통과시켜 흡착시킨 후 에틸아세테이트로 용출시켜 추출하여 농축한 후 기체크로마토그래프로 분리한 다음 질량분석기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 먹는물, 샘물 중에 유기인계농약류인 다이아지논(diazinon), 파라티온 (parathion), 페니트로티온 (fenitrothion)의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준은 기체크로마토그래프로 분리한 다음 질량분석기로 측정하는 방법이다.

1.2.3 이 시험기준에 의한 먹는물, 샘물 중에 각 유기인계농약류의 정량한계는 0.0005 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 추출 용매 안에 함유하고 있는 불순물이 분석을 방해할 수 있다. 이 경우 바탕시료나 시약바탕시료를 분석하여 확인할 수 있다. 방해물질이 존재하면 용매를 증류하거나

컬럼 크로마토그래프를 이용하여 제거한다. 고순도의 시약이나 용매를 사용하면 방해물질을 최소화할 수 있다.

1.3.2 유리기구류는 세정제, 수돗물, 정제수 그리고 아세톤으로 차례로 닦아준 후 400 ℃에서 15 분 ~ 30 분 동안 가열한 후 식혀 알루미늄박(箔)으로 덮어 깨끗한 곳에 보관하여 사용한다.

1.3.3 매트릭스로부터 추출되어 나오는 방해물질이 있을 수 있는데 이는 시료마다 다르다. 만약 방해가 심하면 추가적으로 플로리실과 같은 고체상 정제과정이 필요하다.

2.0 "내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μm ~ 0.50 μm, 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 질소)을 사용하며 유량은 0.5 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 200 ℃ ~ 250 ℃, 컬럼온도는 40 ℃ ~ 280 ℃로 사용한다.

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

3.4 고상카트리지

C_{18} 카트리지 또는 이와 동등 이상의 성능을 지닌 것을 사용한다.

3.5 고상추출장치

일반적으로 고상추출에 사용하는 매뉴얼 타입의 매니폴드 (manifold)를 사용하거나, 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

시약용 정제수를 사용하거나, 순수제조장치로 정제된 물을 사용한다. 단, 바탕시험 할 때 분석화합물의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04) 100 mL를 약 1 mL ~ 5 mL로 농축한 것을 2 μL 취하여 기체크로마토그래프에 주입할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 아세톤 (acetone, CH_3COCH_3, 분자량 : 58.08)

아세톤 (acetone, CH_3COCH_3, 분자량 : 58.08) 100 mL를 약 1 mL ~ 5 mL로 농축한 것을 2 µL 취하여 기체크로마토그래프에 주입할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 에틸아세테이트 (ethyl acetate, $C_4H_8O_2$, 분자량 : 55.11)

에틸아세테이트 (ethyl acetate, $C_4H_8O_2$, 분자량 : 55.11) 100 mL를 약 1 mL ~ 5 mL로 농축한 것을 2 µL 취하여 기체크로마토그래프에 주입할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.5 무수황산나트륨

무수황산나트륨 (anhydrous sodium sulfate, Na_2SO_4, 분자량 : 142.04) 100 g에 추출용매 50 mL를 넣고 흔들어 섞은 다음 여과하여 무수황산나트륨을 분리한다. 분리한 무수황산나트륨에 다시 추출용매 25 mL를 넣고 흔들어 섞은 다음 여과하여 분리한 무수황산나트륨을 바람에 말린다. 2 번째 분리하여 얻은 추출용매 2 µL 취하여 기체크로마토그래프에 주입할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 농약표준원액 (1000 mg/L)

잔류농약시험용 다이아지논, 페니트로티온, 파라티온 각 50 mg을 정확히 취하여 각각의 50 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤을 넣어 50 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 유기인계농약을 각각 1 mg씩 함유한다. 시판되는 농약표준원액을 사용할 수 있다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

4.2.2 농약혼합표준용액 (10 mg/L)

100 mL 부피플라스크에 각각의 다이아지논, 페니트로티온 및 파라티온 농약 표준원액 1 mL를 넣고 아세톤을 넣어 100 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 다이아지논, 페니트로티온 및 파라티온 10 µg을 함유한다.

4.3 내부표준용액

4.3.1 내부표준원액 (1000 mg/L)

트리페닐포스페이트 (TPP, triphenylphosphate) 100 mg을 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤을 넣어 100 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 TPP 1 mg을 함유한다.시판되는 내부표준원액을 사용할 수 있다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

4.3.2 내부표준용액 (10 mg/L)

100 mL 부피플라스크에 내부표준원액인 TPP 1 mL를 넣고 아세톤을 넣어 100 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 TPP 10 μg을 함유한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취는 유리병을 사용하며 채취 전에 시료로서 세척하지 말아야 한다.

5.2 시료가 잔류염소를 함유하고 있다면 잔류염소 4 mg/L 이하인 시료 1 L 기준으로 티오황산나트륨 (80 g/L) 1 mL에 준하여 첨가한다.

5.3 모든 시료는 시료채취 후 추출하기 전까지 1 ℃ ~ 5 ℃ 냉암소에서 보관하고 7 일 이내에 추출하고 40 일 이내에 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 0.0005 mg/L가 되도록 첨가한 7 개의 첨가시료를 준비하고 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 05001 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 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 5 개의 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 검정곡선을 작성할 때에는 정량범위를 0.0005 mg/L ~ 0.01 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 구하고 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 10 배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하고, 7.0 분석절차와 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 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 20 개 이하를 채취할 경우에는 1 개를 그리고 그 이상을 채취할 때에는 시료 20 개당 1 개를 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 1 회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소, 컬럼의 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 시료와 표준용액을 냉장고에서 꺼내어 상온으로 한다.

7.1.2 고상카트리지를 고상추출장치에 연결한다.

7.1.3 5 mL 메탄올을 1 분간 정치하여 카트리지를 적신 후 통과시킨다.

7.1.4 에틸아세테이트 5 mL, 정제수 5 mL 순으로 각 1 분간 정치하여 카트리지를 적신 후 통과시킨다.

7.1.5 시료 500 mL에 내부표준용액 (10 mg/L) 50 µL를 첨가한다, 20 mL/min 이하의 속도로 카트리지를 통과시킨 후, 5 분간 진공으로 말린다.

7.1.6 에틸아세테이트 5 mL로 용기를 세척한 후, 진공으로 말린 고상카트리지에 내려 유출액을 시험관에 받는다.

7.1.7 에틸아세테이트 3 mL 씩 3 회로 고상카트리지에 내려 7.1.6과 같은 시험관에 받는다.

7.1.8 7.1.6과 7.1.7을 통한 유출액은 무수황산나트륨을 통과시켜 둥근바닥플라스크에 수집한다.

7.1.9 농축기를 사용하여 전량 농축한다.

7.1.10 아세톤 5 mL을 플라스크에 넣어 용매를 아세톤으로 치환하여 이를 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 농약 혼합표준용액 (10 mg/L)을 정제수 500 mL에 0.0005 mg/L ~ 0.01 mg/L까지 단계적으로 첨가하고, 내부표준용액 (10 mg/L)을 50 µL 첨가하여 7.1.2 ~ 7.1.9의 방법으로 분석한다.

[주 1] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석해서 재분석하여야 한다.

7.2.2 분석성분의 농도 (Cx)를 취하여 가로축 (x축)에, 분석성분의 피크 면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크 면적 (Ai)과의 비 (Ax/Ai)를 세로축 (y축)에 취하여 검정곡선을 작

성한다.

[주 2] 피크의 면적 대신 피크의 높이를 사용할 수 있으나 피크 면적을 사용하는 것이 바람직하다.

7.3 측정법

7.3.1 추출액 1 μL ~ 3 μL를 취하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.3.2 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름 시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적을 구한다.

7.3.3 크로마토그램으로부터 각 분석성분 및 내부표준물질의 피크 면적을 측정하여 농약류의 피크 면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크 면적 (Ai)과의 비 (Ax/Ai)를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

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

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

여기서, Ax/Ai : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

Cs : 분석물질의 농도 (mg/L)

8.2 결과보고

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

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 3535A, “Solid-Phase Extraction (SPE)” (2007)

9.2 US EPA Method 525.2 “Determination of Organic Compounds in Drinking Water Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Sectrometry” (1995)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %
현장이중시료	상대편차백분율 ± 25 % 이내

표 2. 유기인계농약의 기체크로마토그래피 실험조건 (예)

항 목	조 건				
컬럼	HP-5 (cross-linked 5 % phenylmethylsilicone, 30 m 길이 x 0.32 mm 안지름 x 0.25 μm 필름두께)				
운반기체(유속)	질소 (1.5 mL/min) 또는 이와 동등한 컬럼				
분획비	5 : 1				
주입구 온도	250 ℃				
검출기 온도	290 ℃				
오븐온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min)	승온속도 (℃/min)	최종온도 (℃)	시간 (min)
	70	2	15	200	-
			10	250	3
			10	280	5

표 3. 유기인계농약의 선택이온

물질명	분자량	제1선택이온 (m/z)	제2선택이온 (m/z)
다이아지논	304	304	179
페니트로티온	277	277	109, 125
파라티온	291	291	109, 97