사염화탄소-기체크로마토그래프-질량분석법 2011

(Tetrachloromethane-Gas Chromatograph-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 옥외살충제 중의 휘발성 유기화합물 중 사염화탄소의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료 적당량을 헥산으로 희석하여 직접 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입하여 옥외살충제에 사염화탄소을 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 옥외살충제 중의 사염화탄소에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.001 %이다.

1.3 간섭물질

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

1.3.2 이 시험기준은 제품 중에 있는 끓는점이 높거나 극성 유기화합물들이 함께 희석되므로 이들 중에는 분석을 간섭하는 물질이 있을 수 있다.

1.3.3 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 용어정의

2.1 옥외 살충제

옥외살충제는 농작물이나 사람 또는 가축에 해를 입히는 곤충을 방제하려고 사용하는 약을

말하며 농업용 살충제라고도 한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.50 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 250 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 250 ℃로 사용한다.

3.1.3 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 질량분석기(mass spectrometer)

3.2.1 이온화방식은 전자충격법(EI, electron impact)을 사용하며 이온화 에너지는 35 ~ 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 노말헥산

노말헥산(*n*-hexane, C_6H_{14}, 86.17)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.
[주 1] 노말헥산 대신 노말펜탄을 사용할 수 있다.

4.1.2 정제수

사용 전에 각 시험방법으로 바탕시험을 하고 사용 적합여부를 확인한다. 정제가 필요한 경우에는 물 1 ~ 3 L를 삼각플라스크에 넣고, 이것을 세게 가열하여 액량이 약 1/3이 될 때까지 끓인 후 주변으로부터 오염이 없는 장소에서 자연 냉각시킨다.(가열정도가 약할 때에는 휘발성 유기 화합물을 충분히 제거할 수 없다).

4.1.3 메틸알코올

메틸알코올(methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 무수황산나트륨

무수황산나트륨(sodium sulfate, Na_2SO_4, 분자량 : 142.04)은 순도 98 % 이상의 시약용을 사용하며 사용하기 전에 400 ℃에서 4시간 건조시켜서 사용한다.

4.2 사염화탄소 표준용액

4.2.1 사염화탄소 표준원액(5.0 %)

4.2.1.1 50 mL 부피플라스크에 헥산 약 30 mL를 넣은 후 마개를 닫고 질량을 측정한다. 사염화탄소(순도 99 % 이상의 특급시약) 약 2.5 g을 신속히 넣은 후 마개를 닫고 정확하게 질량을 측정하여 질량 증가량을 잰 후 헥산으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 시판하는 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.1.2 사염화탄소 표준물질의 첨가량으로부터 표준원액의 정확한 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 -18 ℃에서 보관하면 6개월간 안정한 상태를 유지한다.

4.2.2 사염화탄소 표준용액(200.0 mg/L)

100 mL 부피플라스크에 헥산 약 50 mL를 넣은 후 사염화탄소 표준원액(5.0 %) 0.4 mL를 신속히 넣은 후 헥산으로 표선까지 채워 조제한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고에 보존하고, 제조 후 1개월 이내에 사용한다.

4.3 내부표준용액

4.3.1 플루오로벤젠 내부표준원액(2.0 %)

50 mL 부피플라스크에 메틸알코올 약 40 mL를 넣은 후 마개를 닫아 질량을 측정한다. 여기에 내부표준용액으로 플루오로벤젠 표준물질 약 1 mL를 신속히 넣은 후 마개를 닫아 질량을 측정하여 정확하게 질량 증가량을 잰 후 메틸알코올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 -18 ℃에서 보관하면 6개월간 안정한 상태를 유지한다.

4.3.2 플루오로벤젠 내부표준용액(200 mg/L)

50 mL 부피플라스크에 메틸알코올 25 mL를 넣고 내부표준원액(2.0 %) 0.5 mL를 정확히 부피플라스크 안에 넣고 메틸알코올로 표선까지 채운 후 마개를 닫고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고에 보존하고, 제조 후 3개월 이내에 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 옥외살충제는 분석하기 직전에 용기를 제거하고 시료를 채취하는 것이 바람직하나 미리 시료를 채취하여야 할 경우에는 40 mL 휘발성유기화합물(VOC) 바이알에 상부공간이 없도록 기포가 생기지 않게 채취하여 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, polytetrafluoroethylene)으로 피복된 격막이 내장되어 있는 뚜껑이나 동일 격막의 알루미늄 캡으로 밀봉한다.

5.2 4 ℃ 이하의 어두운 곳에서 얼지 않게 보관하고, 될 수 있는 한 빨리 분석한다.
[주 2] 시료 채취 및 시료의 보관과정에서 휘발성 유기화합물은 휘산·휘발 등에 의해서 농도가 변하므로 주의가 필요하다. 시료 중에 휘발성 유기화합물의 농도가 낮을 때에는 시료를 어두운 곳에 보관할 경우에도 휘발성 유기화합물의 안정성은 물질에 따라서 다르지만 급격히 저하하는 것도 있다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 09501 정도보증/정도관리에 따라 계산한다. 사염화탄소가 없는 것으로 확인된 옥외살충제에 사염화탄소 표준용액을 표 1의 정량한계가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하여 7.0 분석절차와 동일하게 추출하여, 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸

다. 측정한 정량한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 09501 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 사염화탄소가 없는 것으로 확인된 소독제 또는 훈증제를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 4개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 15 % 이내 이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수의 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 15 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 09501 정도보증/정도관리에 따른다. 사염화탄소가 없는 것으로 확인된 옥외살충제에 기준농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 인증표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 ~ 120 % 이내이어야 한다.

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

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계, 정량한계, 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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.5.2 검정곡선 검증 은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 100 mL 부피플라스크에 노말헥산(또는 노말펜탄) 약 50 mL와 내부표준용액(1,000 mg/L) 100.0 µL를 넣은 다음 균질화 시킨 시료 약 0.020 g을 정확히 무게를 재어 부피플라스크의 용액 안에 넣고 즉시 노말헥산(또는 노말펜탄)으로 눈금까지 채운 다음 마개를 하여 흔들어 섞는다.

7.1.2 시료 중에 수분이 있을 경우에는 무수황산나트륨 2 g 정도를 부피플라스크 안에 넣고 흔들어 섞은 다음 7.3 측정법에 따라 측정한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 노말헥산(또는 노말펜탄) 약 5.0 mL와 내부표준용액(100 mg/L) 100.0 µL를 미리 넣은 10 mL 부피플라스크에 사염화탄소 표준용액(200 mg/L) 0, 20, 50, 100, 200 µL를 단계별로 넣고, 노말헥산(또는 노말펜탄)으로 눈금까지 채운 다음 마개를 하여 부드럽게 흔들어 섞는다.(제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0, 0.4, 1.0, 2.0(기준농도), 4.0 mg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다)
[주 3] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 묽혀서 재분석하여야 한다.

7.2.2 이 용액 1 ~ 5 µL씩을 미량주사기에 정확히 취하여 기체크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 기록한다. 사염화탄소의 머무름시간에 해당하는 크로마토그램의 피크의 면적을 측정한다.

7.2.3 크로마토그램으로부터 사염화탄소의 농도(C_x)를 취하여 가로축(x 축)에, 크로마토그램으로부터 사염화탄소의 피크 면적(A_x)과 내부표준물질의 피크면적(A_i)과의 비(A_x/A_i)를 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.
[주 4] 피크의 면적 대신 피크의 높이를 사용할 수 있으나 피크 면적을 사용하는 것이 바람직하다.
[주 5] 사염화탄소는 휘발성이 높기 때문에 시료의 분취 및 기타 시험조작은 목적성분이 휘발되지 않도록 빠른 시간 내에 행한다.

7.3 측정법

7.3.1 시료용액 1 ~ 5 μL를 기체크로마토그래프에 직접 주입하여 사염화탄소에 대한 크로마토그램을 작성한다.

7.3.2 작성된 크로마토그램상의 피크에 대하여 표준물질의 머무름시간과 정성 이온간의 비를 토대로 사염화탄소를 정성 분석한다.

7.3.3 크로마토그램에서 사염화탄소 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적을 구한다음 사염화탄소의 피크 면적(A_x)과 내부표준물질의 피크면적(A_i)과의 비(A_x/A_i)를 구한다.

8.0 결과보고

최종 용액 중에 사염화탄소 측정값으로부터 다음의 식을 사용하여 시료 중에 사염화탄소의 농도를 계산한다.

$$\text{시료 중 사염화탄소 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times V_0 \times 10^{-4} \qquad \text{(식 1)}$$

여기에서, C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 사염화탄소 농도(mg/L)
C_0 : 검정곡선에서 얻어진 바탕시험용액의 사염화탄소 농도(mg/L)
V_0 : 시료용액의 부피(여기서는 100 mL)
W_d : 시료의 무게(여기서는 0.02 g)

9.0 참고자료

9.1 KS I 3212, 2007, 공업용수 및 공장폐수 중의 휘발성 유기화합물 시험방법.

9.2 ASTM D 5830, 1995 (reapproved 2001), Standard Test Method for Solvents Analysis in Hazardous Waste Using Gas Chromatography.

9.3 US EPA Method 8260B, 1996, Volatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).

9.4 US EPA Method 8260C, 2006, Volatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).

9.5 KS M 1664, 2008, 산업용 사염화 탄소.

9.6 ASTM D 6420, 1999 (reapproved 2004), Standard Test Method for Determination of Gaseous Organic Compounds by Direct Interface Gas Chromatography-Mass Spectrometry.

9.7 US EPA Method 8021B, 1996, Aromatic And Halogenated Volatiles By Gas Chromatography Using Photoionization And/Or Electrolytic Conductivity Detectors.

9.8 환경부, 폐기물공정시험방법 (2007.10), 4장-16항, 할로겐화 유기물질.

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

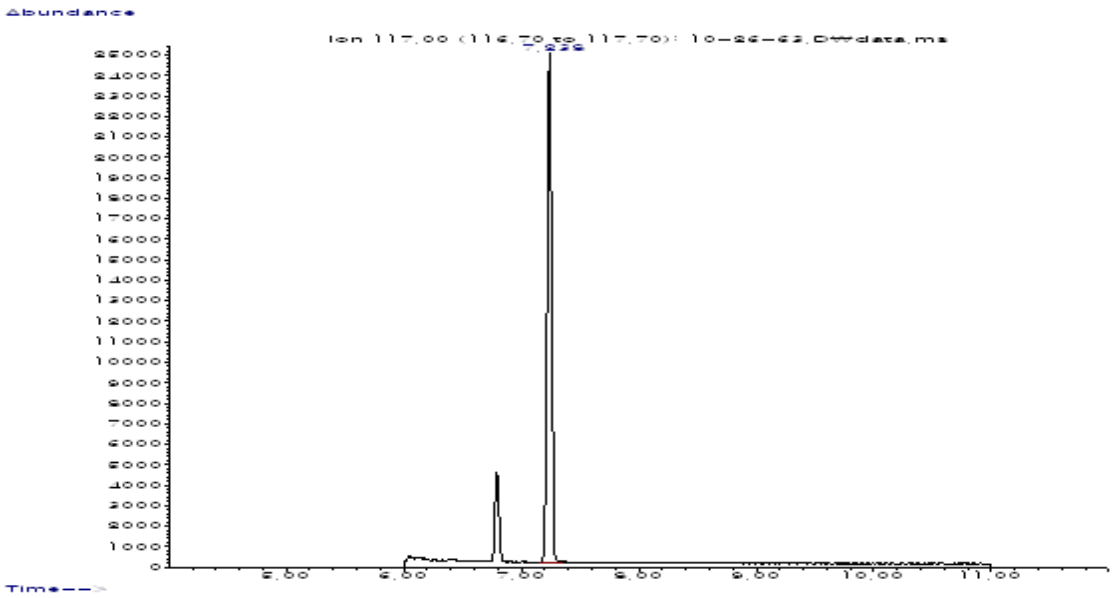
정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.001 %
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 ≤15 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 ~ 120 %

표 2. 사염화탄소의 기체크로마토그래프 실험조건(예)

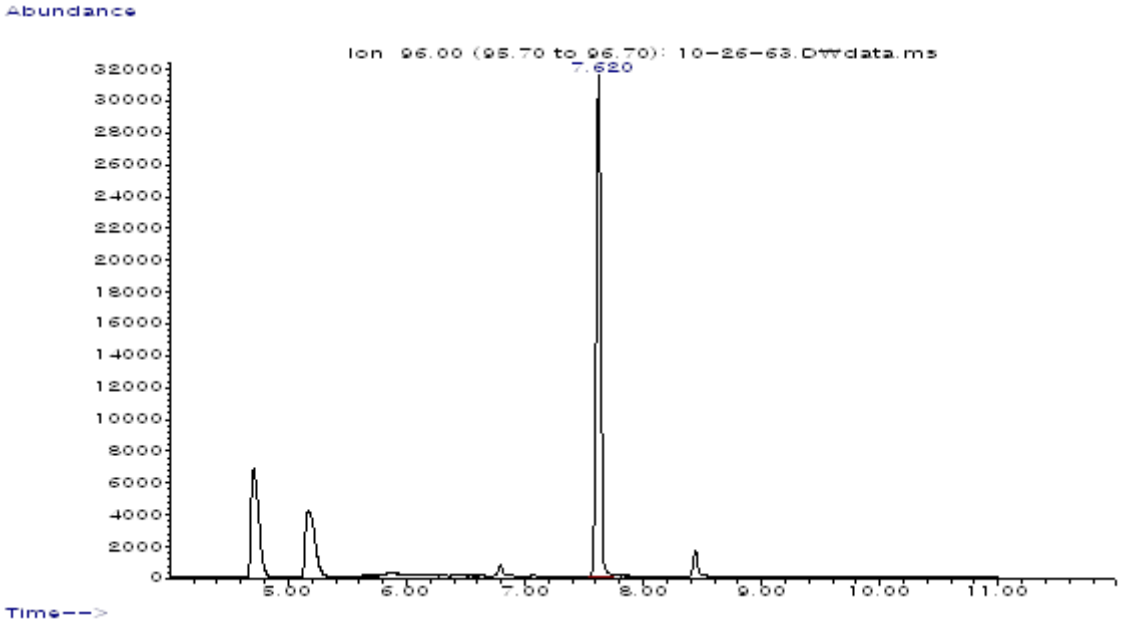
항 목	조 건				
컬럼	DB-5(Cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 30 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.33 μm 필름두께)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분획 비	1/10				
주입구온도	200 ℃				
전달선 온도	250 ℃				
오븐온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min)	승온속도 (℃/min)	온도 (℃)	시간 (min)
	40	7	5.0	60	0
			10.0	200	5

표 3. 분석물질의 질량 특성이온들

No	물 질 명	분자량	정량이온	선택이온
1	플루오로벤젠	96	96	70, 75
2	사염화탄소	154	117	119, 82

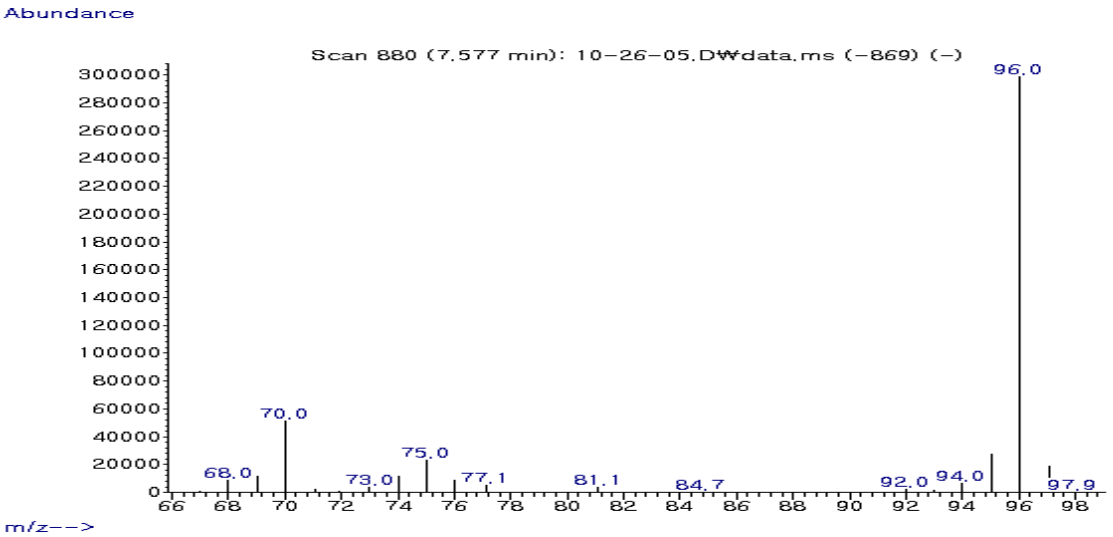


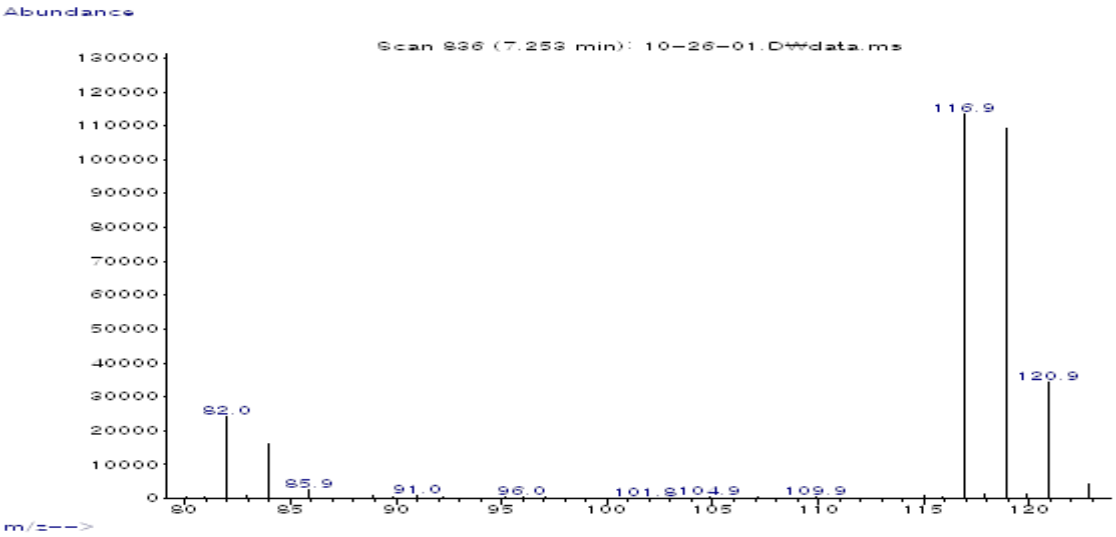
(a) 사염화탄소



(b) 플루오로벤젠(내부표준물질)

그림 1. 사염화탄소 및 플루오로벤젠의 크로마토그램


Abundance
Scan 880 (7.577 min): 10-26-05.D₩data.ms (-869) (-)
96.0
70.0
75.0
68.0
73.0
77.1
81.1
84.7
92.0
94.0
97.9
m/z-->
그림 2. 플루오로벤젠의 질량스펙트럼


Abundance
Scan 836 (7.253 min): 10-26-01.D₩data.ms
116.9
120.9
82.0
85.9
91.0
96.0
101.8
104.9
109.9
m/z-->
그림 3. 사염화탄소의 질량스펙트럼