유해화학물질공정시험기준 ES 08403

휘발성유기화합물-헤드스페이스-기체크로마토그래프-질량분석법

2011

(Volatile Organic Compounds-Headspace-Gas Chromatograph-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 각종 훈증제(fumigant) 중 브롬화메틸(methyl bromide), 옥외살충제 중 사염화탄소(carbon tetrachloride), 가정용 세정제 및 에어로졸 중의 트리클로로에틸렌(trichloroethylene) 및 테트라클로로에틸렌(tetrachloroethylene) 등 휘발성유기화합물의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료 중의 휘발성유기화합물을 일정온도에서 가열하여 평형상태에 있는 기상의 일정량을 기체크로마토그래프로 분리하여 질량분석기로 검출하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 검역용 소독제를 제외한 각종 훈증제 중의 브롬화메틸, 옥외살충제 중 사염화탄소, 가정용 세정제 및 에어로졸 중의 트리클로로에틸렌에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.001 %이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 용매, 시약, 유리기구류 및 다른 실험도구로부터 간섭 물질이 존재할 수 있으므로 사용 전에 점검하여야 한다.

1.3.2 실험실 공기 속에 기화된 용매로 오염이 될 수 있으므로 바탕시료를 사용하여 점검하여야한다.

2.0 용어정의

2.1 훈증(fumigation)

밀폐시킨 공간에 휘발성 또는 분무제의 살충제를 살포하고 일정시간 경과시킨 후 환기시키는 살균소독법이다. 비닐하우스, 선박 등 공간이 좁고 밀폐가 쉬운 곳에 적합하며 효과가 크다.

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 cross-linked methylsilicon(DB-1, HP-1 등) 또는 cross-linked 5 % phenylmethylsilicon(DB-5, HP-5 등) 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨 또는 질소를 사용하고, 운반기체의 유속은 0.2 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 250 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 250 ℃로 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 이온화에너지는 35 ~ 70 eV을 사용한다.

3.2.2 질량분석기는 자기장형(magnetic sector), 사중극자형(quardrupole) 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 헤드스페이스 장치

3.3.1 바이알은 10 ~ 40 mL의 유리제로서 가열하여도 밀폐성이 높은 것을 사용한다. 사용 전에 메틸알코올로 세정하고 충분히 건조한 후 사용한다.

3.3.2 격막(septum)은 한쪽 면이 두께 0.05 mm 이상의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, polytetrafluoroethylene)의 재질로 코팅된 실리콘 마개를 사용한다.

3.3.3 알루미늄 캡은 밀폐성이 높은 것을 사용한다.

3.3.4 시료 보온부는 온도를 약 40 ~ 95 ± 0.5 ℃ 범위 내에서 1 시간 정도 일정하게 보온 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.3.5 헤드스페이스의 조건은 표 4와 같이 수행할 수 있다.

3.4 시료채취용 장치

3.4.1 압력조절방식

시료주입량을 조절할 수 있어야하고, 주사기 바늘은 시료와 반응성을 최소화하기 위해 백금-이리듐(Pt-Ir) 재질 또는 이와 동등의 재질을 사용한다. 연결부는 비활성화된 모세관을 사용한다.

3.4.2 시료채취용 루프(sampling loop)

기체크로마토그래프-질량분석기에 접속할 수 있는 것으로 스테인레스강 또는 이것과 동등 이상의 재질인 것을 사용한다.

3.5 기밀주사기

기밀주사기는 부피가 0.1 ~ 5 mL의 것으로 기체크로마토그래프에 접속할 수 있는 것 또는 자동 주입기로 스테인레스강 또는 이것과 동등 이상의 재질인 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 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).

4.1.2 메틸알코올

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

4.1.3 염화나트륨

염화나트륨(sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)은 순도 98 % 이상의 시약용을 사용하며 사용하기 전에 400 ℃에서 4시간 건조시켜서 사용한다.

4.1.4 염산(hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46)

4.2 표준용액

4.2.1 브롬화메틸 표준원액(1,000 mg/L)

4.2.1.1 25 mL 부피플라스크에 메틸알코올 약 15 mL를 넣은 후 마개를 닫고 질량을 측정한다. 브롬화메틸(순도 99 % 이상의 특급시약) 약 25.0 mg을 신속히 넣은 후 마개를 닫고 정확하게 질량을 측정하여 질량 증가량을 잰 후 메틸알코올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 시판하는 표준용액을 사용할 수 있다.
[주 1] 부피를 잴 때에는 부피피펫이나 마이크로피펫을 사용한다.

4.2.1.2 브롬화메틸 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 브롬화메틸 표준용액(100.0 mg/L)

10 mL 부피플라스크에 정제수 약 5 mL를 넣은 후 마개를 닫고 질량을 측정한다. 브롬화메틸 표준용액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 신속히 넣은 후 정제수로 표선까지 채워 조제한다. 이 용액은 1개월간 사용할 수 있다.
[주 2] 정제수를 가할 때 용액이 탁해지면 메틸알코올을 사용하여 표준용액을 조제한다.

4.2.3 사염화탄소 표준원액(1000 mg/L)

4.2.3.1 25 mL 부피플라스크에 메틸알코올 약 15 mL를 넣은 후 마개를 닫고 질량을 측정한다. 사염화탄소(순도 99 % 이상의 특급시약) 약 25.0 mg을 신속히 넣은 후 마개를 닫고 정확하게 질량을 측정하여 질량 증가량을 잰 후 메틸알코올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 시판하는 표준용액을 사용할 수 있다.
[주 3] 부피를 잴 때에는 부피피펫이나 마이크로피펫을 사용한다.

4.2.3.2 사염화탄소 표준물질의 첨가량으로부터 표준원액의 정확한 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하

여 -18 ℃에서 보관하면 6개월간 안정한 상태를 유지한다.

4.2.4 사염화탄소 표준용액(100.0 mg/L)

10 mL 부피플라스크에 정제수 약 5 mL를 넣은 후 사염화탄소 표준용액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 신속히 넣은 후 정제수로 표선까지 채워 조제한다. 이 용액은 1개월간 사용할 수 있다.
[주 4] 정제수를 가할 때 용액이 탁해지면 메틸알코올을 사용하여 표준용액을 조제한다.

4.2.5 트리클로로에틸렌 표준원액(1000 mg/L)

4.2.5.1 25 mL 부피플라스크에 메틸알코올 약 15 mL를 넣은 후 마개를 닫고 질량을 측정한다. 트리클로로에틸렌(순도 99 % 이상의 특급시약) 약 25.0 mg을 신속히 넣은 후 마개를 닫고 정확하게 질량을 측정하여 질량 증가량을 잰 후 메틸알코올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 시판하는 표준용액을 사용할 수 있다.
[주 5] 부피를 잴 때에는 부피피펫이나 마이크로피펫을 사용한다.

4.2.5.2 트리클로로에틸렌 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.

4.2.6 트리클로로에틸렌 표준용액(100.0 mg/L)

10 mL 부피플라스크에 정제수 약 5 mL를 넣은 후 트리클로로에틸렌 표준용액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 신속히 넣은 후 정제수로 표선까지 채워 조제한다. 이 용액은 1개월간 사용할 수 있다.
[주 6] 정제수를 가할 때 용액이 탁해지면 메틸알코올을 사용하여 표준용액을 조제한다.

4.2.7 테트라클로로에틸렌 표준원액(1,000 mg/L)

4.2.7.1 25 mL 부피플라스크에 메틸알코올 약 15 mL를 넣은 후 마개를 닫고 질량을 측정한다. 테트라클로로에틸렌(순도 99 % 이상의 특급시약) 약 25.0 mg을 신속히 넣은 후 마개를 닫고 정확하게 질량을 측정하여 질량 증가량을 잰 후 메틸알코올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 시판하는 표준용액을 사용할 수 있다.
[주 7] 부피를 잴 때에는 부피피펫이나 마이크로피펫을 사용한다.

4.2.7.2 테트라클로로에틸렌 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.

4.2.8 테트라클로로에틸렌 표준용액(100.0 mg/L)

10 mL 부피플라스크에 정제수 약 5 mL를 넣은 후 테트라클로로에틸렌 표준용액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 신속히 넣은 후 정제수로 표선까지 채워 조제한다. 이 용액은 1개월간 사용할 수 있다.
[주 8] 정제수를 가할 때 용액이 탁해지면 메틸알코올을 사용하여 표준용액을 조제한다.

4.2.9 휘발성유기화합물 혼합표준용액(100 mg/L)

10 mL 부피플라스크에 정제수 약 4 mL를 넣은 후 각 휘발성유기화합물 표준용액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 신속히 넣은 후 정제수로 표선까지 채워 조제한다. 이 용액은 1개월간 사용할 수 있다.

4.10 내부표준용액

4.10.1 플루오로벤젠 내부표준원액(1,000 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 메틸알코올 약 15 mL를 넣은 후 마개를 닫아 질량을 측정한다. 여기에 플루오로벤젠(99 % 이상) 25.0 mg을 신속히 넣은 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.

4.10.2 플루오로벤젠 내부표준용액(100 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 정제수 15 mL를 넣고 내부표준원액(1,000 mg/L) 2.5 mL를 정확히 부피플라스크 안에 넣고 정제수로 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 1개월 이내에 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 훈증제, 옥외살충제 또는 가정용 세정제 및 에어로졸은 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 9] 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 안정성이 급격히 저하하는 것도 있

다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

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

6.1.2 표준편차에 3.14 를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 09501 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 분석성분이 없는 것으로 확인된 유사 매질을 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 정밀도 및 정확도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 09501 정도보증/정도관리에 따른다. 분석성분이 없는 것으로 확인된 유사 매질에 정량한계 농도의 기준값이 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 나타

내며 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 mL의 부피플라스크에 정제수 약 70 mL와 균질화 한 시료 약 0.2 g(사염화탄소와 브롬화메틸을 분석할 경우 시료 0.02 g)을 정확히 무게를 재어 부피플라스크의 용액 안에 넣고 즉시 정제수(시료가 수용성이 아닌 경우 메틸알코올을 첨가할 수 있다)로 눈금까지 채운 다음 마개를 하여 흔들어 섞는다.

7.1.2 전처리한 시료는 7.3 측정법에 따라 측정한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 분석성분이 검출한계 이하이고 분석 시료와 유사한 매질의 바탕시료를 7.1의 전처리 과정과 동일하게 준비한 용액 5.0 mL를 정확히 취하여 헤드스페이스용 바이알에 주입한 다음, 내부표준용액(100.0 mg/L)을 정확히 100 µL를 취하여 시료에 첨가하고, 혼합 또는 개별 표준용액(100.0 mg/L) 0, 10, 50, 100, 200 µL를 단계별로 넣은 후 마개를 닫는다. (제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0, 0.20, 1.0, 2.0(기준농도), 4.0 mg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양과 개수를 달리 할 수 있다).
[주 10] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 묽혀서 재분석하여야 한다.

7.2.2 일정 온도와 시간에서 시료를 가열시켜 기체크로마토그래프로 주입한다.

7.2.3 분석성분의 농도(C*x*)를 취하여 가로축(x 축)에, 크로마토그램으로부터 분석성분의 피크 면적(A_x)과 내부표준물질의 피크면적(A_i)과의 비(A_x/A_i)를 세로축(*y* 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

[주 11] 피크의 면적 대신 피크의 높이를 사용할 수 있으나 피크 면적을 사용하는 것이 바람직하다.

7.3 측정법

7.3.1 시료7.1 전처리에서 조제한 시료 5.0 mL를 정확히 취하여 헤드스페이스용 바이알에 옮기고, 내부표준용액(100 mg/L)을 정확히 100 μL를 취하여 헤드스페이스용 바이알 내의 시료에 첨가한다.

7.3.2 일정 온도 및 시간에서(검정곡선 작성 때와 동일하게) 가열하여 상부기체의 일부분을 기체크로마토그래프로 주입한다.

7.3.3 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적을 측정하여 분석성분의 피크 면적(A_x)과 내부표준물질의 피크면적(A_i)과의 비(A_x/A_i)를 구한다.

8.0 결과보고

최종 용액 중에 각 분석성분의 측정값으로부터 다음의 식을 사용하여 시료 중에 각 분석성분의 농도를 계산한다.

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

여기서, C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 각 분석성분의 농도(mg/L)

C_0 : 검정곡선에서 얻어진 바탕시험용액의 각 분석성분의 농도(mg/L)

V_0 : 시료용액의 부피(여기서는 100 mL)

W_d : 시료의 무게

(여기서 트리클로로에틸렌 및 테트라클로로에틸렌 시료의 경우 약 0.2 g, 사염화탄소 및 브롬화메틸의 경우 0.02 g)

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 5021, volatile organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis.(2003)

9.2 US EPA Method 8260, Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS).(1996)

9.3 환경부, 먹는물감시항목시험방법, 휘발성유기화합물, 제 1법(2001)

9.4 환경부, 먹는물공정시험방법, 2-3-2. 휘발성유기화합물(VOCs)(2002)

9.5 환경부, 수질오염공정시험방법, 제 36항 휘발성저급탄화수소류

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

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

표 2. 휘발성유기화합물의 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 (℃) 40 / 초기시간 (min) 7 / 승온속도 (℃/min) 5.0 / 온도 (℃) 60 / 시간 (min) 0 승온속도 (℃/min) 10.0 / 온도 (℃) 200 / 시간 (min) 5

표 3. 휘발성유기화합물의 질량 특성이온들

No	물 질 명	분자량	정량이온	선택이온
1	플루오로벤젠	96	96	70, 75
2	트리클로로에틸렌	130	130	132, 95
3	테트라클로로에틸렌	164	166	164, 129
4	사염화탄소	154	117	119, 82
5	브롬화메틸	95	96	94, 81

표 4. 휘발성유기화합물의 헤드스페이스의 실험조건(예)

항목	조건
가열온도	80 ℃
가열시간	30 min
주입 양	10 μL
주입시간(온도)	0.7 min(200 ℃)

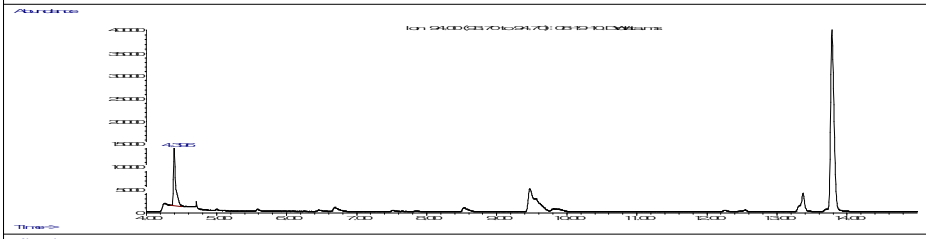
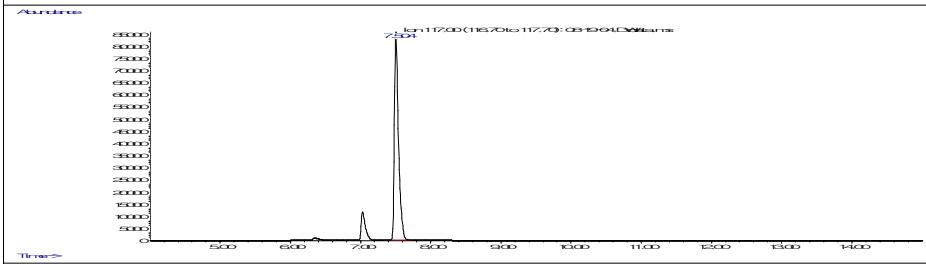
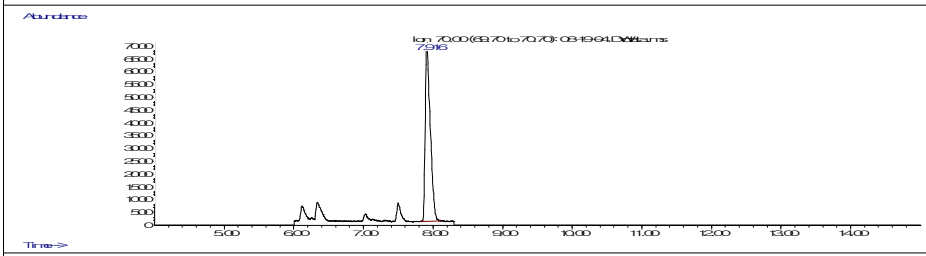
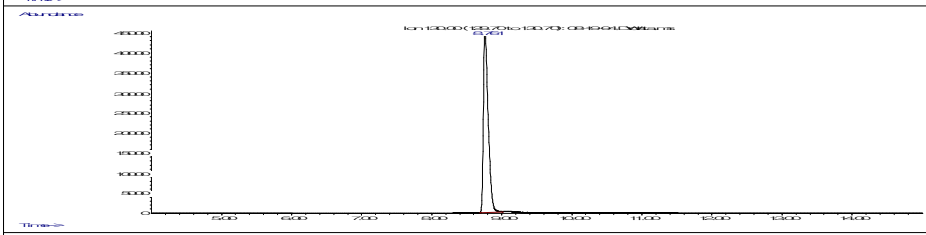
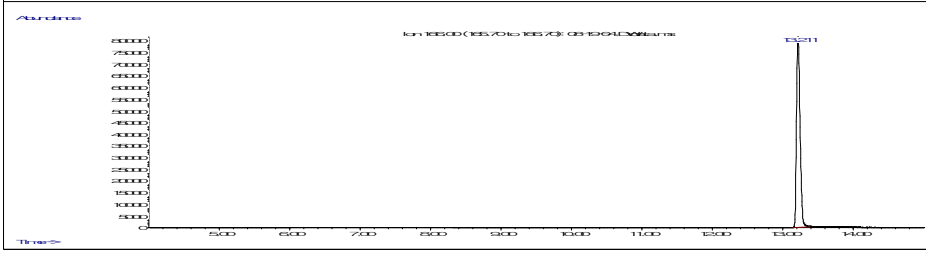
크로마토그램	분석물질
	브롬화메틸
	사염화탄소
	플루오로벤젠(내부표준물질)
	트리클로로에틸렌
	테트라클로로에틸렌

그림 1. 휘발성유기화합물의 크로마토그램