

잔류성유기오염물질 공정시험기준

ES 10305.1

환경대기 시료 중

헥사클로로부타디엔(HCBD) 시험기준 -

2020

GC/MS

(Official Method of Hexachlorobutadiene in Ambient Air by
GC-MS)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 환경대기 중 비의도적 잔류성유기오염물질 (UPOPs, unintentionally produced persistent organic pollutants)인 헥사클로로부타디엔 (HCBD, hexachlorobutadiene)을 시험·검사함에 있어, 시료채취·추출·정제, 기기분석 등 제반 절차의 정확과 통일을 기하는 데 있다.

1.2 적용범위

1.2.1 환경대기 시료 중 헥사클로로부타디엔은 기체크로마토그래프/질량분석기 (GC/MS, gas chromatograph/mass spectrometer)로 분석하는 방법에 적용한다.

1.2.2 헥사클로로부타디엔의 회수율은 50 % ~ 130 %범위를 만족하고, 방법검출한계는 표준상태 (0 °C, 1 기압)에서 헥사클로로부타디엔 10 pg/m³을 각각 만족하여야 한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 분석결과에 오류를 가져올 수 있는 주요 오염원으로는 용매, 시약, 유리 기구 및 그 외 분석과정 중에 사용하는 모든 기구 등 이다. 이들은 크로마토그램상의 바탕선을 상승시키는 등 시료분석과정에 영향을 줄 수 있으며, 분석 자료의 질을 저하시킬 수 있다.

1.3.2 잘못 세척된 유리 기구류는 분석과정 중 시료를 오염시킬 수 있으며 유리표면에 분석물질이 흡착될 경우 손실의 우려가 있으므로 유리 기구류는 적절한 세척이 매우 중요하다. 유리 기구류는 마지막 사용 용매로 한번 행구어 준 후 바로 세제로 씻는다. 세제 용액에 유리 기구를 넣고 30 분간 초음파 세척한다. 세제로 세척한 후, 뜨거운 물, 수돗물, 정제수 순으로 행군다. 열에 안정한 물질의 경우 증류수 세척만으로는 잘 제거되지 않기 때문에 다시 아세톤, 노말-헥세인, 다이클로로메테인의 용매 순으로 각각 3 회 행군 후 105 °C 오븐에서 1 시간 이상 건조하여 사용한다.

1.3.3 모든 시약은 순도 및 불순물의 종류와 함량을 고려하여 엄선하고, 일반적으로 잔류농약분석급 이상의 시약이나 용매를 사용한다. 필요한 경우 용매나 시약은 증류 및 정제하여 불순물들의 방해로 인한 문제를 최소화하도록 한다.

1.3.4 실험실에서는 실험실 정제수 바탕시료 (laboratory reagent blank)의 측정을 통해 정제수, 시약 또는 용매 등의 오염 영향 유무와 수준을 평가해야 한다.

1.3.5 분석에 사용되는 모든 물질은 오염원으로 인한 간섭이 없음을 시료 분석 이전과 시료군마다 (최대 20 개) 확인하여야 한다.

1.3.6 방법바탕시료 (method blank sample)는 실제시료의 매질과 가능하면 같아야 하고, 검출하고자 하는 물질의 농도는 방법검출한계 값 이하로 검출되어야 한다.

1.3.7 고농도의 시료 측정 후, 바로 다음 시료 측정 시 고농도의 시료에 의한 오염 영향 (carryover)으로 잘못된 결과를 얻을 수 있다. 따라서 고농도의 시료 측정 후, 마지막에 사용된 유기용매를 2 번 ~ 3 번 측정한 후 다음 시료를 분석한다.

2.0 용어정의

2.1 표준원액 (stock standard solution) 및 혼합표준원액

표준원액은 분석대상물질, 대체표준물질 및 대체표준물질의 고농도 용액으로, 고상 또는 액상의 순수 표준물질 (pure reference materials)을 일정 용매에 용해시켜 제조하

거나 시판되는 표준원액을 구입하여 사용가능하다. 혼합표준원액은 여러 분석대상물질의 표준물질들을 일정 용매에 용해시키거나, 시판되는 혼합표준원액을 구입하여 사용가능하다.

2.2 표준용액 (primary dilution standard solution) 및 혼합표준용액

표준용액은 표준원액을 일정 용매로 희석하여 제조하며, 혼합표준용액은 분석대상물질들의 표준원액을 혼합하여 희석·제조하거나 또는 혼합표준원액을 희석하여 사용한다.

2.3 내부표준용액 (internal standard solution) 및 혼합내부표준용액

내부표준용액은 내부표준물질 표준원액을 일정 용매로 희석하여 제조한다. 혼합내부표준용액은 분석 시 사용되는 내부표준물질의 표준원액을 혼합하여 희석·제조하거나 또는 내부표준물질의 혼합표준원액을 희석하여 사용한다.

2.4 동위원소 치환 내부표준물질

D, ^{13}C -, ^{37}Cl - 등의 동위원소로 치환된 물질로 만들어진 표준물질로, 상대검정곡선법 또는 동위원소희석법에 의한 분석방법의 내부표준물질로 주로 사용된다.

2.4.1 시료채취용 내부표준물질

시료채취용 내부표준물질은 분석하고자 하는 물질과 유사한 화학적 구조나 화학적 성질을 가지며 시료 매질 중에서는 발견되지 않는 유기화합물로 시료채취방법의 신뢰성을 알기 위해 시료채취 직전에 첨가하여 사용한다.

2.4.2 정제용 내부표준물질

정제용 내부표준물질은 분석하고자 하는 물질과 유사한 화학적 구조나 화학적 성질을 가지며 시료 매질 중에서는 발견되지 않는 유기화합물로, 분석방법의 신뢰성을 알아보기 위해 시료 처리 시 추출이나 정제단계에 첨가하여 사용한다.

2.4.3 실린지 첨가용 내부표준물질

실린지 첨가용 내부표준물질은 분석하고자 하는 물질과 유사한 화학적 구조나 화학적 성질을 가지며 시료 매질 중에서는 발견되지 않는 유기화합물로, 분석방법의 재현성 및 정확성을 알아보기 위해 시료전처리 후 기기분석 이전에 첨가하여 사용한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 추출장치

3.1.1 속슬레 추출장치

속슬레 추출장치 (soxhlet extraction device)는 유리재 여과조 (thimble), 냉각장치, 추출 플라스크 및 가열장치 등으로 구성되어야 한다.

3.1.2 액체-액체 추출장치

액체-액체 추출장치 (liquid-liquid extraction device)는 수직 진탕기와 분별깔때기로 이루어져 있으며, 수직 진탕기는 여러 개의 분별깔때기를 한꺼번에 수직으로 진탕할 수 있는 것으로 진탕속도 및 시간 조절이 가능한 것을 사용한다.

3.2 농축장치

3.2.1 회전증발 농축기

회전증발 농축기는 증류플라스크, 농축수기, 물중탕기 ($\pm 2^{\circ}\text{C}$ 이내로 조절 가능한 것), 냉각장치 등으로 구성되어야 한다. 농축하고자 하는 용매의 특성 (끓는점)을 고려하여 물중탕기의 온도를 설정한다. 농축하는 동안 냉각수 순환장치를 이용하여 냉각수를 흘려주며, 냉각수 순환장치가 없는 경우 수돗물을 계속해서 흘려보내준다. 시료의 농축에 앞서 농축기와 수기 연결부분은 아세톤 및 노말-헥세인으로 3 회 이상 세척하여 교차오염 등을 방지한다.

3.2.2 질소 농축기

질소 농축기는 질소가스가 연결될 수 있는 미세관과 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoro ethylene)으로 코팅된 바늘, 기체의 유량조절이 가능한 유량계, 시료용기를 고정할 수 있는 장치로 구성되어야 한다. 시료의 농축에 앞서 농축기의 바늘부분은 아세톤 및 노말-헥세인으로 3 회 이상 세척하여 교차오염 등을 방지하고, 농축 시 질소가스의 빠른 유속에 의해 시료가 시료용기 외부로 유출되지 않게 항상 주의한다.

3.3 정제용 컬럼

3.3.1 활성 실리카겔 컬럼

0.063 mm ~ 0.200 mm (70 mesh ~ 230 mesh)의 실리카겔을 130 ℃에서 18 시간 이상 건조 후, 데시케이터 안에서 약 30 분간 방치하여 냉각한 후 바로 사용한다. 안지름 15 mm, 길이 300 mm의 정제용 컬럼의 하단에 유리섬유를 채운 후, 무수황산나트륨 2 g, 활성화된 실리카겔 5 g, 무수황산나트륨 2 g을 순차적으로 노말-헥세인과 함께 습식으로 충전하여 사용한다.

3.3.2 플로리실 컬럼

60 mesh ~ 100 mesh의 것을 200 ℃에서 18시간 이상 건조 후, 데시케이터 안에서 약 30분간 방치하여 냉각하여 바로 사용한다.

3.4 분석용 저울

0.0001 g까지 정확하게 칭량할 수 있는 저울을 사용한다.

3.5 미량 주사기

1 μ L ~ 500 μ L 용량의 미량 주사기 (microsyringe)를 사용한다.

3.6 기체크로마토그래프/저분해능 질량분석기

3.6.1 기체크로마토그래프

기체크로마토그래프 (GC, gas chromatograph)는 모세관 컬럼 (capillary column)으로 분할 (split) 혹은 비분할 (splitless)이 가능하고 또한 컬럼 내 (on-column) 주입이 가능하며 일정온도의 유지 및 승온 조작을 통해 온도 설정이 가능한 것을 사용한다.

3.6.2 모세관 컬럼

헥사클로로부타디엔의 크로마토그램상 용출순위를 판명할 수 있는 비극성 컬럼의 사용을 원칙으로 한다. 단, 다른 컬럼을 사용하는 경우에는 그 분리효율을 입증할 수 있는 자료를 시료분석결과와 함께 제시하여야 한다.

3.6.3 질량분석기

질량분석기 (mass spectrometer)는 70 eV의 전자에너지를 이용하여 1초 미만의 스캔 사이클 타임 (scan cycle time)으로 35 amu ~ 500 amu 까지 질량 스캐닝 (mass scanning)이 가능한 전자 충격 이온화 방식 (EI)의 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수 : 노말-헥세인으로 세정한 증류수를 사용한다.

4.1.2 아세톤 (acetone, C_3H_6O , 분자량 : 58.08) : 잔류농약 분석급 이상을 사용한다.

4.1.3 데칸 (decane, $C_{10}H_{22}$, 분자량 : 142.29) : 잔류농약 분석급 이상을 사용한다.

4.1.4 톨루엔 (toluene, C_7H_8 , 분자량 : 92.14) : 잔류농약 분석급 이상을 사용한다.

4.1.5 노말-헥세인 (n-hexane, C_6H_{14} , 분자량 : 86.17) : 잔류농약 분석급 이상을 사용한다.

4.1.6 다이클로로메테인 (dichloromethane, CH_2Cl_2 분자량 : 84.9) : 잔류농약 분석급 이상을 사용한다.

4.1.7 무수황산나트륨 (sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04) : 유해 중금속 분석급 이상을 사용한다.

4.1.8 노난 (nonane, C_9H_{20} , 분자량 : 128.3) : 잔류농약 분석급 이상의 노말-노난 또는 노난을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준용액 및 혼합표준용액

표준물질은 분석물질이 함유된 순수한 물질로써, 표준원액 또는 표준용액은 용매에 녹아 고농도로 제조된 것을 구입하여 사용한다. 분석대상물질이 모두 혼합되어 있는 혼합표준용액을 구입하여 사용하거나, 개별항목의 표준용액을 혼합하여 사용한다.

4.2.2 내부표준용액 및 혼합내부표준용액

정제용 내부표준물질은 ^{13}C 로 치환된 헥사클로로부타디엔의 표준용액과 실린지 첨가용 내부표준물질은 ^{13}C 로 치환된 펜타클로로벤젠 또는 이와 동등한 표준용액을 사용한다.

정제용 및 실린지 첨가용 내부표준물질은 실험 직전에 작업 농도범위 (working range)에 맞게 용매로 혼합·희석하여 필요한 양의 혼합내부표준용액을 만들어 사용한다.

4.2.3 검정곡선 표준용액

검정곡선 표준용액은 분석물질에 대한 기기의 감응도 평가를 위하여 변질과 오염이 없는 표준용액 및 내부표준용액을 혼합 및 희석하여 농도별로 제조하며, 분석대상물질에 대한 기기의 감응도 평가를 위한 검정곡선 작성에 이용한다.

상대검정곡선법 (또는 내부표준법, internal standard method)에 의한 검정곡선 표준용액 (calibration standard solution)은 농도별로 조제한 혼합표준용액에 혼합내부표준용액이 일정 농도가 되도록 혼합한 용액으로 5 개 이상의 농도 (CS1 ~ CS5)로 조제한 다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 10100.a 환경대기의 시료채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계 확인

방법검출한계 및 정량한계는 ES 10001.a 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 측정한 방법검출한계는 시험기준에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

대기시료채취 재료인 석영섬유여과지, 폴리우레탄폼, 활성탄 수지펠트를 세정하여 대기시료 분석용 바탕시료로 사용한다. 방법바탕시료는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다. 시료군마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다.

6.3 정확도 및 정밀도 확인

6.3.1 정확도 및 정밀도는 ES 10001.a 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정확도는 인증표준물질을 4 회 이상 분석하거나 또는 바탕시료에 표준물질을 첨가한 4 개 이상의 첨가시료를 분석하여 첨가된 양에 대한 측정값들의 평균 %회수율로부터 도출하며, 정밀도는 그 측정평균값과 표준편차로부터 계산된 상대표준편차로부터 산출한다.

6.4 검정곡선의 검증

6.4.1 검정곡선은 정량범위 내 5 개의 농도 (CS1 ~ CS5)로 시료군마다 작성하고, 결정계수 또는 식 (1)에 따라 상대감응계수 (RRF, relative response factor)를 구한다.

$$\text{상대감응계수 (RRF)} = \frac{A_n \times C_{IS}}{A_{IS} \times C_n} \quad (\text{식 1})$$

여기서, A_n : 표준물질의 피크 면적[주 1]

A_{IS} : 표준물질에 첨가된 정제용 내부표준물질[주 2]의 피크 면적

C_{IS} : 표준물질에 첨가된 정제용 내부표준물질의 농도

C_n : 표준물질의 농도

[주 1] 크로마토그램의 피크 높이 등을 사용할 수도 있다.

[주 2] 정제용 내부표준물질을 사용하지 않을 경우 실린지 첨가용 내부표준물질 혹은 시료채취용 내부표준물질을 적용하여 계산한다.

6.4.2 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.99 이상 또는 상대감응계수의 표준편차가 20 % 이하이어야 하며, 검정곡선 각 농도의 정확도는 ± 20 (80 % ~ 120 %) 이내에 있어야 한다. 허용범위를 벗어나면 재작성 하도록 한다.

6.4.3 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 분석 종료 후, 검정곡선의 중간농도 (CS3)에 해당하는 표준용액을 비교 측정한다. 선택한 표준용액의 측정값은 검정곡선 작성 시 해당값과 20 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여 분석해야 한다.

6.5 기체크로마토그래프/질량분석기 정도관리

6.5.1 기체크로마토그래프/저분해능 질량분석기의 질량조정은 주로 PFTBA (perfluorotributhylamine)를 사용하며 사용하는 기종에 따라 기준값을 만족하여야 한다. (예, m/z 69 (100 %), m/z 219 (> 50 %), m/z 502 (> 3 %) 등).

6.5.2 기체크로마토그래프의 주입구는 항상 청결하게 유지되어야 하며 기체가 새는 것을 방지해야 한다. 따라서 격막은 너무 느슨하게 조여 쥐서는 안 되며, 반대로 너무 강하게 조여 주사기를 주입시키기 어렵다. 격막의 교체 시기는 컬럼 교체 시 혹은 라이너 교체 시 항상 같이 갈아 주는 것이 바람직하다. 라이너의 경우 시료분석이 20개 ~ 30개 정도 (1 batch) 분석 후에는 교체하는 것이 바람직하다. 이때 교체 후에는 노말-메틸-노말 - (트 리 메 틸 시 릴) 트 리 플 루 오 로 아 세 트 아 미 드 (N-methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide) 등으로 10 μ L ~ 15 μ L 정도 주입하여 라이너의 유리내벽을 비활성화 시켜 주거나 비활성 처리된 라이너를 사용한다.

6.5.3 표준물질들의 분해, 주입구 오염, 컬럼과 크로마토그래프 시스템의 활성 저하 등이 기기의 감도를 변화시킬 수 있다. 격막 (septum), 트랩, 주사기, 필라멘트 등을 교환했을 경우, 반드시 검정곡선을 다시 작성할 필요는 없지만, 컬럼의 교환, 질량분석기 이온원의 세척, 전자증배관 검출기 (electron multiplier detector)의 교환, 주입구 교환 등이 이루어졌을 때는 기기의 감도에 영향을 줄 수 있으므로 반드시 검정곡선을 다시 작성해야 한다.

6.6 실험실 내부정도관리

잔류성유기오염물질을 시험·검사하는 실험실에서는 방법검출한계, 정밀도 및 정확도를 연 1 회 이상 실시하는 것을 원칙으로 하며, 분석 장비의 주요부품 수리·교체, 분석자 변경 등 내부정도관리가 필요한 경우 수시로 실시하고 그 결과를 정도관리기록부에 보관하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 추출

7.1.1 흡착제 (PUF, 흡착 수지 또는 ACF)와 석영섬유 여과지를 함께 유리재 여과조에 삽입하고 회수율을 확인하기 위하여 정제용 내부표준물질[주 3] 일정량을 주입 후 다이클로로메테인[주 4] 500 mL로 24 시간 속슬레 추출한다. 이때 내부표준물질의 첨가조작은 실험자의 안전을 위하여 글러브박스 (glove box) 안에서 하는 것을 원칙으로 한다.

[주 3] 시험과정의 단계별 회수율을 확인하기 위해 정제용 내부표준물질은 추출단계 또는 정제단계에서 추가할 수 있다.

[주 4] 추출 용매로 노말-헥세인을 사용할 수 있다.

7.1.2 시료로부터 추출된 용액은 무수황산나트륨으로 탈수하고 회전증발 농축기를 이용하여 1 mL 정도로 농축한다.

7.1.3 추출된 시료는 노말-헥세인 2 mL로 용매를 전환하여 5 mL ~ 15 mL 시험관에 옮기고, 질소 농축기로 약 1 mL가 되게 농축한다. 농축 시 노란을 소량 넣으면 헥사클로로부타디엔의 휘발을 줄일 수 있으므로 회수율을 높이기 위해서 농축할 시료에 노란을 소량 주입한다.

7.2 정제

7.2.1 실리카겔 정제

7.2.1.1 지름 15 mm, 길이 300 mm의 정제용 컬럼에 활성실리카겔 5 g, 무수황산나트륨 2 g을 순차적으로 충전한다. 이때 충전 부분이 다소 변색된 경우는 사용하지 않는다.

7.2.1.2 농축된 시료를 컬럼 기벽에 묻지 않고, 상단의 무수황산나트륨이 흩어지지 않도록 조심스럽게 주입 한 후, 노말-헥세인 용액 100 mL[주 5]로 매초 1 방울 속도로 용출시킨다. 이때 충전 부분이 많이 착색되었을 경우는 다시 정제한다.

[주 5] 정제과정에서 사용하는 용매의 종류 및 양은 표준물질 등으로 분획 실험하여 미리 정한 것으로 한다.

7.2.1.3 용출액을 농축기로 약 5 mL로 농축한 다음 질소가스를 붙여넣어 약 1 mL로 농축하여 플로리실 정제용 시료[주 6]로 한다.

[주 6] 실리카겔 정제만으로도 충분히 정제가 되는 경우, 플로리실 정제를 생략할 수 있다.

7.2.2 플로리실 정제

7.2.2.1 지름 15 mm, 길이 300 mm의 정제용 컬럼에 활성플로리실 5 g, 무수황산나트륨 2 g을 순차적으로 충전한다. 이때 충전부분이 다소 변색된 경우는 사용하지 않는다.

7.2.2.2 농축된 시료를 컬럼 기벽에 묻지않고, 상단의 무수황산나트륨이 흩어지지 않도록 조심스럽게 주입한 후 노말-헥세인 100 mL로 매초 1방울 속도로 용출시킨다.

7.2.2.3 용출액을 농축기로 약 1 mL로 농축한 다음 질소 가스로 약 100 μ L로 농축한 후, 비극성 용매[주 7]을 넣어 용매를 전환하여 최종 분석용액으로 사용한다.

[주 7] 이때 노난이나 데칸을 주로 사용한다.

7.2.3 실린지 첨가용 내부표준물질의 첨가

모든 정제 및 농축과정을 거친 시료를 질소 농축기로 농축시키고, 실린지 첨가용 내부표준물질을 첨가한 후 노난으로 최종 시료 양을 시료의 종류와 예상되는 농도에 따라 0.1 mL ~ 1 mL로 조절한다.

7.3 기기분석

분석은 기체크로마토그래프/질량분석기의 전자충격 이온화 방식 (EI)을 사용하며, 정성분석은 분석 물질별 2 개 선택이온을 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring) 과 선택이온 머무름 시간으로 확인하고, 정량분석은 각 선택이온과 내부표준물질의 면적비를 계산한 상대검정곡선법으로 한다.

7.3.1 기체크로마토그래프 분석조건

화합물의 분리가 잘되고 감도가 최적화되도록 기체크로마토그래프의 조건을 결정하고 이 최적의 조건을 사용하여 분석에 사용되는 모든 시료 (검정곡선 표준용액, 마탕시료, 실제시료)에 대해 동일하게 사용한다.

7.3.2 질량분석기 분석조건

7.3.2.1 질량설정

질량분석기는 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)으로 각 동족체마다 2개의 선택이온 (selected ion), 즉 base의 질량 이온 및 높은 감도를 나타내는 질량을 모니터한다.

7.3.2.2 머무름 시간 확인 및 선택이온검출 그룹 조건

분석하고자 하는 목적에 따라 검정곡선을 작성하며, 표준물질이나 시료를 분석하여 각 대상물질의 머무름 시간을 확인한 다음 이를 토대로 선택이온검출법에 사용할 그룹의 수와 각 선택한 이온의 검출시간 등을 설정한다.

7.3.2.3 질량 조정

질량분석기의 질량 조정 (mass tuning)은 주로 PFTBA (perfluorotributylamine)를 사용하며 사용하는 기종에 따라 기준되는 값을 만족하여야 한다 (예, m/z 69 (100 %), m/z 219 (> 50 %), m/z 502 (> 3 %) 등).

7.3.3 검정곡선 작성

7.3.3.1 상대검정곡선법을 이용한 검정곡선의 작성을 위해 시료와 동일한 양의 내부표준물질이 첨가된 검정곡선 작성용 표준용액을 제조한다. 내부표준물질의 농도는 분석대상 성분의 피크 면적 (또는 피크 높이)과 비슷한 수준이 되도록 한다.

7.3.3.2 시료와 검정곡선 작성용 표준용액에 대해 분석대상물질과 내부표준물질의 피크 면적 (또는 피크 높이)을 각각 구한다.

7.3.3.3 표준용액의 분석대상물질 농도 (C_n)와 내부표준물질 농도 (C_{IS})의 비를 가로축 (x 축)에, 표준용액의 분석대상물질 피크 면적 (A_n)과 내부표준물질 피크면적 (A_{IS})의 비 (A_n/A_{IS})를 세로축 (y 축)에 취하여 그림 1과 같이 검정곡선을 작성한다.

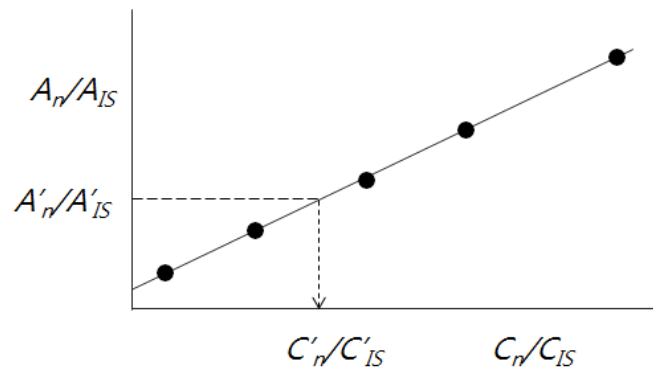


그림 1. 상대검정곡선법에 의한 검정곡선 작성

7.4 시료분석

7.4.1 7.2.1과 7.2.2의 방법에 따라 분석기기의 조건을 설정한다.

7.4.2 바탕시료에 표준물질을 첨가하여 7.1에 따라 수행한 추출 및 정제 효율성 실험을 통해 얻어진 각 시료 매질별 최적 전처리 조건에 따라 실제시료를 처리한다. 이때 각 시료에 내부표준물질을 일정 농도로 첨가하고, 바탕시료와 동일한 실험과정을 통해 처리된 시료를 기체크로마토그래프에 주입한다.

7.5 시료 분석결과

7.5.1 정성분석

7.5.1.1 분석하기 위해 질량수 및 질량형태를 구분하고 선택한 각 분석물질별 두 개의 m/z 이온이 정해진 머무름 시간에서 나타나야 한다.

7.5.1.2 시료 추출물에서 각 분석물질들을 검출하기 위하여 기체크로마토그래프의 피크에 대한 신호 대 잡음 비 (S/N)는 2.5 보다 커야 한다.

7.5.2 정량분석

7.5.2.1 상대검정곡선법에 의한 정량은 시료를 분석하여 얻은 분석대상물질 피크면적 (A'_n)과 내부표준물질 피크면적 (A'_{IS})의 비 (A'_n/A'_{IS})를 구한 후, 검정곡선에 대입하여

분석대상물질 농도 (C'_n)와 내부표준물질 농도 (C'_{IS})와의 비 (C'_n/C'_{IS})를 구한다.

7.5.2.2 분석대상물질 농도 (C'_n)와 내부표준물질 농도 (C'_{IS})와의 비 (C'_n/C'_{IS})에 첨가한 내부표준물질 농도 (C'_{IS})를 곱하여 상대검정곡선법에 의한 시료 중의 분석대상물질 농도 (C'_n)을 구한다.

7.5.2.3 상대검정곡선법에 의한 시료 중의 분석대상물질 농도 (C'_n), 최종 시료의 부피 및 시료량 등으로부터 시료 중의 분석대상물질의 농도 (C)를 산출한다.

$$C = \frac{C'_n \times V_F}{1000 \times V} \quad (\text{식 } 2)$$

여기서, C : 시료 중 분석대상물질의 농도 (pg/Sm^3)

C'_n : 내부표준법에 의한 분석대상물질의 농도 (ng/mL)

V_F : 최종 시료의 부피 (mL)

V : 시료량 (Sm^3)

7.5.2.4 만약 시료 중 분석대상물질의 농도가 검정곡선의 정량 범위를 넘어갈 경우, 시료를 희석하여 정량 범위 내에 들어오도록 다시 분석해야 한다. 또한 내부표준물질의 피크 면적이 시료군 평균보다 50 % 이상 차이를 보이면 다시 분석해야 한다.

7.5.3 내부표준물질의 회수율

7.5.3.1 내부표준물질의 회수율은 정제용 내부표준물질의 정량 이온과 실린지 첨가용 내부표준물질의 정량 이온의 비로부터 구한다.

7.5.3.2 검정곡선 자료를 이용하여 정제용 내부표준물질의 평균 상대감응계수 (RRF_{IS-avg})를 식 (3)과 같이 계산한다.

$$RRF_{IS} = \frac{A_{IS}}{A_{RS}} \times \frac{C_{RS}}{C_{IS}}, \quad RRF_{IS-avg} = \frac{\sum_{i=1}^n}{n} \quad (\text{식 } 3)$$

여기서, A_{IS} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 정제용 내부표준물질의

정량 이온 피크 면적

A_{RS} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 실린지 첨가용 내부표준물질의

정량 이온 피크 면적

C_{IS} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 정제용 내부표준물질의 농도

C_{RS} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 실린지 첨가용 내부표준물질의 농도

7.5.3.3 계산된 $RRF_{IS-avg.}$ 값과 시료분석 자료를 이용하여 식 (4)과 같이 내부표준물질의 회수율을 계산한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{A'_{IS}}{A'_{RS}} \times \frac{1}{RRF_{IS-ave.}} \times \frac{C'_{RS}}{C'_{IS}} \times 100 \quad (\text{식 } 4)$$

여기서, A'_{IS} : 시료에 첨가된 정제용 내부표준물질의 정량 이온 피크 면적

A'_{RS} : 시료에 첨가된 실린지 첨가용 내부표준물질의 정량 이온 피크 면적

C'_{IS} : 시료에 첨가된 정제용 내부표준물질의 농도

C'_{RS} : 시료에 첨가된 실린지 첨가용 내부표준물질의 농도

$RRF_{IS-avg.}$: 검정곡선의 정제용 내부표준물질의 평균 상대감응계수

7.5.3.4 내부표준물질에 대한 회수율은 50 % ~ 130 %의 범위를 만족하여야 하며, 시료 분석결과에 대한 신뢰성 검토를 위해 시료 분석결과와 함께 제시한다.

8.0 결과보고

8.1 분석결과 보고

시료의 측정·분석 후, 결과 보고 시에는 다음과 같은 목록을 보고하여야 한다.

8.1.1 시료채취 관련자료

시료목록, 시료번호, 시료채취 일자 및 기상사항, 시료채취 장소, 시료채취 유량, 시료 채취 방법, 시료채취량, 시료채취 과정, 시료보관 방법 등을 보고한다.

8.1.2 분석방법 자료

분석일자, 시료량, 추출과정, 정제과정, 농축과정, 농축량, 분석기기 및 조건, 사용한 표준물질 등에 대한 자료를 보고한다.

8.1.3 분석결과 자료

8.1.3.1 검정곡선 작성, 표준물질 및 방법바탕시료의 크로마토그램을 분석시료의 크로마토그램과 함께 보고한다.

8.1.3.2 방법검출한계, 정량한계 및 산출근거를 보고한다.

8.1.3.3 분석결과 농도 및 내부표준물질의 회수율을 보고한다.

8.2 결과보고 양식

8.2.1 시료 분석결과는 표준상태 (0 °C, 1 기압)에서의 pg/Sm³으로 표기한다.

8.2.2 분석결과는 각 이성질체별 결과와 총합을 함께 제시하되, 모든 결과에 대한 수치의 표시 자릿수는 소수 셋째자리로 한다. 단, 표시자릿수 이하 다음 자리의 수치가 5 이상이면 끊어 올리고, 5 미만이면 끊어버린다.

8.2.3 모든 농도결과는 방법검출한계를 적용하여 나타내고 방법검출한계 미만은 N.D.로 표시하고 방법검출한계 값을 같이 제시한다.

8.2.4 결과보고 양식은 부록에 제시한 양식에 따른다.

9.0 참고문헌

9.1 환경부, 신규 잔류성유기오염물질(POPs)의 스톡홀름협약 이행기반 구축연구 (II), 2016.

9.2 국립환경과학원, 잔류성유기오염물질 공정시험기준 개정에 관한 연구(I), 2017.

9.3 US EPA-560/6-76-015, Sampling and analysis of selected toxic substances, Task IB : Hexachlorobutadiene, 1976.

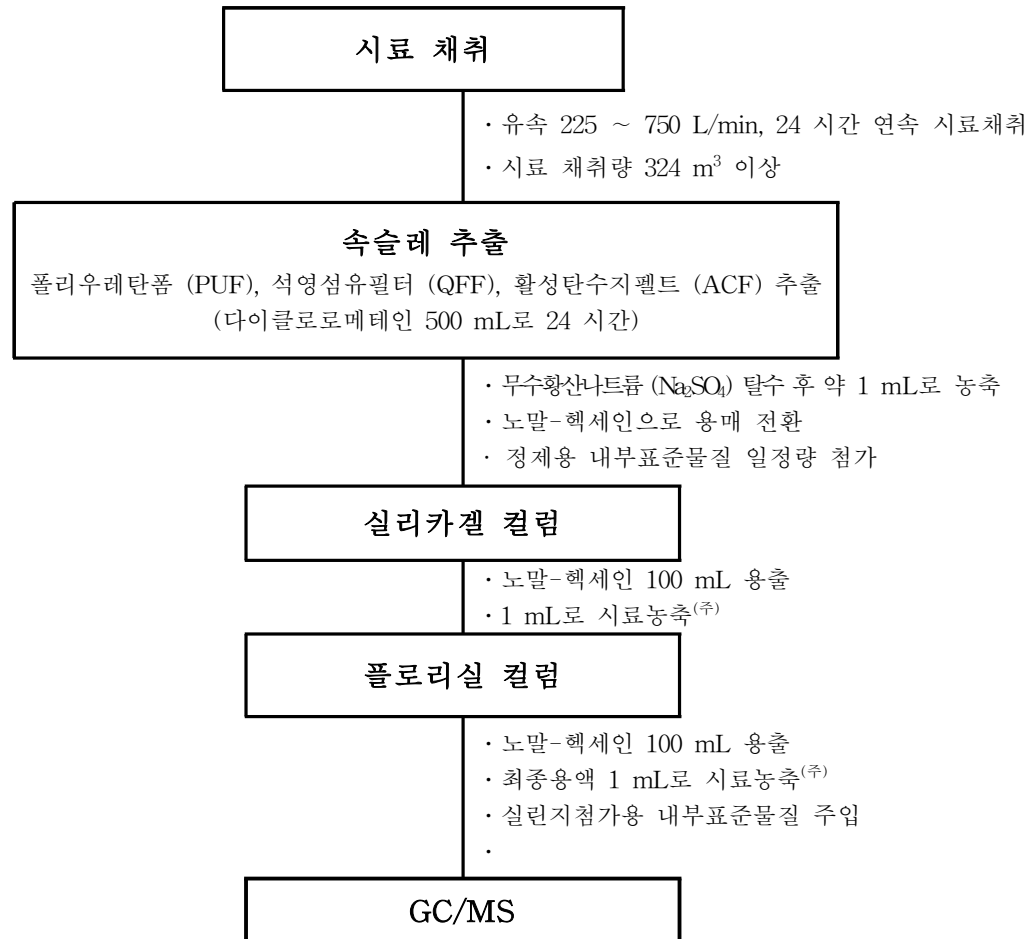
9.4 NIOSH Method 2543, Hexachlorobutadiene, 1994.

9.5 US EPA Method 625, SEMI-VOLATILE ORGANICS by GC/MS, 2002.

9.6 Lei Wang, Pengju Bie, Jianbo Zhang, Estimates of unintentional production and emission of hexachlorobutadiene from 1992 to 2016 in China, Environmental Pollution 238, 204-212, 2018.

9.7 UNEP, Technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with hexachlorobutadiene, 2017.

10.0 부록



^(주) 시료농축 시 HCBd의 회수율을 높이기 위해 소량의 nonane 첨가

그림 2. 환경대기 시료 중 HCBd 전처리 흐름도.

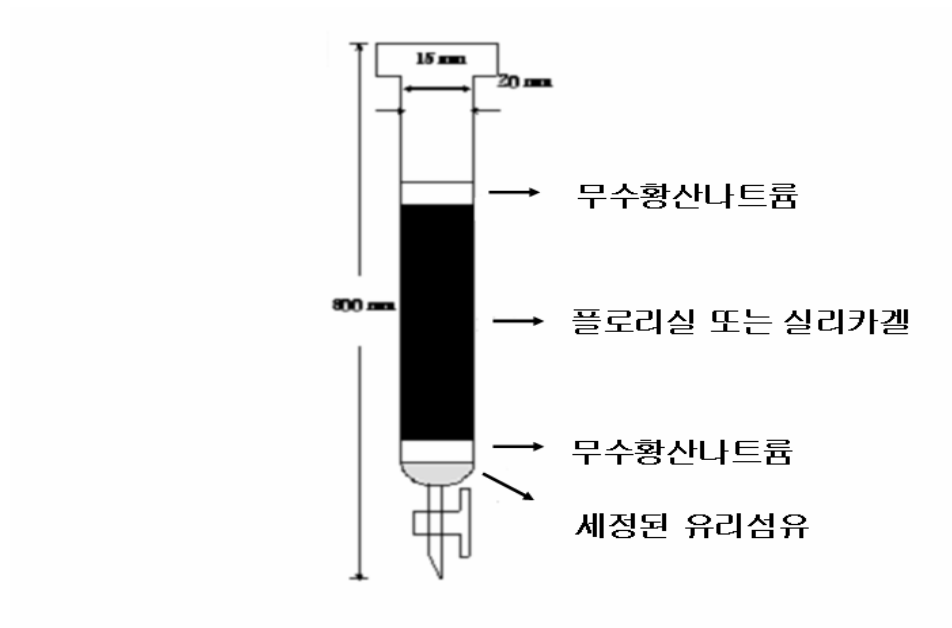


그림 3. 정제용 컬럼 장치

표 1. 헥사클로로부타디엔 측정·분석을 위한 동위원소 치환 내부표준물질

시료채취용 내부표준물질	정제용 내부표준물질	실린지 첨가용 내부표준물질
—	$^{13}\text{C}_4$ -Hexachloro-1,3-butadiene	$^{13}\text{C}_6$ -Pentachlorobenzene

표 2. 헥사클로로부타디엔 분석을 위한 검정곡선 표준용액

(Unit : ng/ml)

	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
Hexachloro-1,3-butadiene	5	10	20	50	100
$^{13}\text{C}_4$ -Hexachloro-1,3-butadiene	50	50	50	50	50
$^{13}\text{C}_6$ -Pentachlorobenzene	50	50	50	50	50

표 3. 헥사클로로부타디엔 분석을 위한 질량이온

구분		정량이온	확인이온
1	Hexachloro-1,3-butadiene	224.9	226.9 / 259.8
	$^{13}\text{C}_4$ -Hexachloro-1,3-butadiene	228.8	230.8 / 263.6
2	$^{13}\text{C}_6$ -Pentachlorobenzene	255.9	257.8

표 4. 헥사클로로부타딘엔 분석을 위한 GC/MS 분석조건(예)

항목	GC	항목	MS
Column	DB-5MS, Capillary column (60 m * 250 µm ID * 0.25 µm film thickness)	Ionizing Mode	EI / SIM
Oven Temp.	120 °C(4.5 min) → 20 °C/min → 210 °C(0 min) → 50 °C/min → 240°C(0min)	Chamber Temp.	230 °C
Injection Temp.	250°C	Interface Temp.	230 °C
Injection Mode	Spiltless	Ionizing Energy	70 eV
Carrier Gas	He (99.9999%)		
Flow Rate.	1.2 mL/min		

표 5. 시료 채취결과보고 양식

항목	형식 및 단위
시료번호	
시료채취일자	년 월 일
기상사항	온도, 풍향 등
시료채취장소	
시료채취방법	
시료채취유량	L/min
시료채취시간	h
시료채취량	m ³
시료보관방법	
기타 특이사항	

표 6. 시료 분석결과보고 양식

항목		형식 및 단위
시료 번호		
시료 분석일자		년 월 일
시료 조제방법		
시료 추출방법		
시료 채집		m ³
정제방법		
내부표준물질 사용량		ng
	정제용	ng
	실린지 첨가용	ng
기기분석조건	GC	
	MS	
분석결과	회수율	%
	농도	실측농도 및 환산농도

< 붙임 >

1. 분석크로마토그램
2. 농도 및 회수율 결과 표(방법검출한계 등 산출근거 함께 제시)