폐기물공정시험방법 ES 06501.1b

유기인-기체크로마토그래피 2021

(Organophosphorus Pesticides-Gas Chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 폐기물 중에 유기인 화합물 중 이피엔, 파라티온, 메틸디메톤, 다이아지논 및 펜토에이트의 측정방법으로서, 유기인화합물을 기체크로마토그래프로 분리한 다음 질소인 검출기 또는 불꽃광도 검출기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 폐기물 중에 유기인 화합물 중 이피엔, 파라티온, 메틸디메톤, 다이아지논 및 펜토에이트의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준은 기체크로마토그래프로 분리한 다음 질소인 검출기 또는 불꽃광도 검출기로 측정하는 방법이다.

1.2.3 이 방법에 의한 정량한계는 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르나 각 성분 당 0.0005 mg/L 이다.

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 크로마토그래피를 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 알루미늄박으로 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 또는 cross-linked 5 % phenylmethylsilicone 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 실험한다.

3.1.2 운반기체는 부피백분율 99.999 %이상의 헬륨 (또는 질소)을 사용하며 유량은 0.5mL/min ~ 4 mL/min, 시료 도입부 온도는 200 ℃ ~ 250 ℃, 컬럼온도는 40 ℃ ~ 280 ℃로 사용한다.

3.1.3 질소인 검출기 또는 불꽃광도 검출기

질소인 검출기 (nitrogen phosphorus detector, NPD) 또는 불꽃광도 검출기 (flame photometric detector, FPD)는 질소나 인이 불꽃 또는 열에서 생성된 이온이 루비듐염과 반응하여 전자를 전달하여 이때 흐르는 전자가 포착되어 전류의 흐름으로 바꾸어 측정하는 방법으로 유기인 화합물 및 유기질소화합물을 선택적으로 검출할 수 있다.

[비고 1] 검출기는 불꽃광도검출기 대신에 알칼리열 이온화 검출기 또는 전자 포획

형 검출기를 사용할 수 있다.

3.1.4 기체크로마토그래프의 조건은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 구테루나 다니쉬 농축기

3.3 정제용 컬럼

다음 중 한 종류를 선택하여 사용한다.

3.3.1 실리카겔 컬럼

3.3.1.1 크로마토그래프용 실리카겔 1.0 g을 노말헥산 10 mL를 넣어 혼합한다.

3.3.1.2 관의 밑바닥에 헥산 전개액으로 습윤시킨 탈지면 또는 유리섬유를 깔고 그 위에 혼합물을 흘려 넣는다. 소량의 헥산 전개액으로 관의 내벽을 씻어 주고 하부의 콕을 열어 헥산 전개액을 유출시킨다.

3.3.1.3 혼합물이 침착하여 안정화되고 헥산 전개액의 액면이 혼합물의 상단에 이르면 콕을 닫는다.(그림 2).

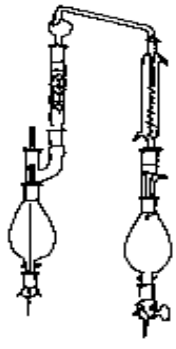


그림 1. 구데르나다니쉬 농축기

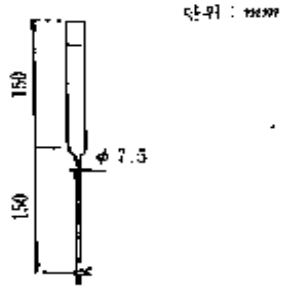


그림 2. 실리카겔 컬럼

3.3.2 플로리실 컬럼

3.3.2.1 안지름 10 mm, 길이 300 mm의 유리관 하부에 콕을 부착한 것으로 밑바

닥에 탈지면 또는 유리섬유를 깔고 크로마토그래프용 노말헥산 10 mL로 관의 내부를 씻어준 다음 헥산이 탈지면 또는 유리섬유의 위까지 잠기도록 한다.

3.3.2.2 플로리실 (입경 147 μm ~ 246 μm, 130 ℃ 3시간 건조 후 데시케이터에서 30분간 방치하여 냉각한 것) 3 g을 비커에 넣고 크로마토그래프용 노말헥산 10 mL를 넣어 유리막대로 저으면서 기포를 제거한 다음 크로마토그래프용 노말헥산과 함께 유리관에 충전한다.

3.3.2.3 플로리실층이 안정화되면 그 위에 크로마토그래프용 무수황산나트륨 1 g을 넣고 소량의 크로마토그래프용 헥산으로 관의 내벽을 씻어준 다음 하부의 콕을 열어 헥산이 무수황산나트륨의 상단에 이를 때까지 유출시킨다.

3.3.3 활성탄 컬럼

3.3.3.1 안지름 15 mm, 길이 300 mm의 유리관 하부에 콕을 부착한 것으로 바닥에 탈지면 또는 유리섬유를 끼우거나 유리 여과판으로 된 관에 다르코 G-60 (Darco G-60) 미결정 셀루로오스 분말 (1 + 10) 5 g을 비커에 넣고 크로마토그래프용 아세톤으로 잘 섞어서 충전한다.

3.3.3.2 콕을 열어 충전제 상단까지 아세톤을 유출시키고 크로마토그래프용 무수황산나트륨 3 g을 넣는다. 아세톤 약 10 mL로 크로마토그래프용 컬럼 내벽에 묻은 무수황산나트륨을 씻어 아래로 떨어뜨리고 콕을 열어 아세톤이 무수황산나트륨의 상단에 이를 때까지 유출시킨다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 염화나트륨

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.45)은 바탕시험할 때 분석물질의 피크 부분에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 메틸오렌지용액 (0.1 W/V %)

메틸오렌지 (methyl orange, $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, 분자량 : 327.33) 0.1 g을 정제수 100 mL에 녹인다.

4.1.3 염산 (1 + 1)

정제수 50 mL에 염산 (hydrochloric acid, HCL, 분자량 : 36.46) 50 mL를 희석시킨다.

4.1.4 노말헥산

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

4.1.5 무수황산나트륨

무수황산나트륨 (sodium sulfate, Na_2SO_4, 분자량 : 142.04)은 순도 98 % 이상의 시약용을 사용하며 사용하기 전에 300 ℃에서 하루 밤 구워서 사용한다.

4.1.6 다이클로로메탄

다이클로로메탄 (methylene chloride, CH_2Cl_2, 분자량 : 84.93)은 바탕시험할 때 분석화합물의 피크 부분에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.7 다이클로로메탄과 헥산의 혼합액 (15 : 85)

헥산 (hexane, C_6H_{14}, 분자량 : 86.17) 150 mL와 다이클로로메탄 (methylene chloride, CH_2Cl_2, 분자량 : 84.93) 850 mL를 섞어 사용한다.

4.1.8 아세톤

아세톤 (acetone, CH_3OCH_3, 분자량 : 58.08)은 바탕시험 할 때 분석화합물의 피크

부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.9 실리카겔

실리카겔 (silicagel, $SiO_2 \cdot nH_2O$)은 크로마토그래피용 35 mesh ~ 60 mesh의 것 (그레이드 15)을 사용한다.

4.1.10 플로리실

플로리실 (florisil)은 크로마토그래피용 60 mesh ~ 100 mesh의 것 (그레이드 15)을 사용한다.

4.1.11 활성탄

활성탄 (charcoal)은 크로마토그래피용으로서 26 mesh의 체를 통과한 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 혼합 표준원액 (1 000 mg/L)

잔류농약실험용 이피엔 ($C_{14}H_{14}NO_4PS$), 파라티온 ($C_{10}H_{14}NO_5PS$), 메틸디메톤 ($C_6H_{15}O_3PS_2$), 다이아지논 ($C_{12}H_{21}N_2O_3PS$), 펜토에이트 ($C_{10}H_{19}O_6PS_2$) 각 50 mg을 정확히 취하여 각각 50 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤을 넣어 50 mL로 한다. (이 용액 1 mL는 유기인이 각각 1 mg을 함유한다.)

4.2.2 혼합표준용액 (10.0 mg/L)

100 mL 부피플라스크에 미량주사기를 사용하여 혼합 표준원액 1.0 mL를 넣고 아세톤을 넣어 100 mL로 한다. (이 용액 1 mL는 유기인이 각각 10.0 μg을 함유한다.)

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취는 유리병을 사용하며 채취 전에 시료로서 세척하지 말아야 한다.

5.2 모든 시료는 시료채취 후 추출하기 전까지 4 ℃ 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 및 정량한계는 ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 계산한다. 유기인 화합물이 없는 것으로 확인된 액상 폐기물에 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7 개의 첨가시료를 준비하여 7.0 분석절차와 동일하게 추출하여, 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 06001 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 유기인 화합물이 없는 것으로 확인된 액상 폐기물을 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내의 4개의 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 15 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선을 검증하기 위하여 감응계수를 구하고 이 값이 초기 검정곡선 작성 시 구하여진 감응계수와 비교했을 때 상대표준편차가 ± 15 % 이내일 때는 원래

의 검정곡선을 이용하여 시료 중의 농도를 정량하며, 상대표준편차가 ± 15 % 이상일 때는 새로운 검정곡선을 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 06001 정도보증/정도관리에 따른다. 유기인화합물이 없는 것으로 확인된 액상 폐기물에 정량한계 농도의 10 배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 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, 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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.5.2 검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 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 추출

7.1.1.1 액상 폐기물 시료 또는 용출용액 적당량을 1 L 분별깔때기에 취하여 염화나트륨 5 g을 넣어 녹인 다음 지시약으로 메틸오렌지용액 (0.1 W/V %)을 사용하고 염산 (1 + 1)을 넣어 pH 3 ~ pH 4로 조절한다.

7.1.1.2 크로마토그래프용 노말헥산 50 mL를 넣어 약 3분간 세게 흔들어 섞고 분리하여 수층을 다른 분별깔때기에 옮긴다. 수층에 다시 크로마토그래프용 노말헥산 25 mL 씩을 넣어 추출조작을 2 회 이상 반복하고 헥산층을 250 mL 분별깔때기에 합한다.

7.1.1.3 헥산층을 크로마토그래프용 증류수 20 mL씩으로 2 회 이상 씻어주고 소량의 크로마토그래프용 무수황산나트륨으로 탈수한 다음 탈지면 또는 건조여과지로 여과하여 농축기의 플라스크에 옮긴다.

7.1.1.4 분별깔때기와 무수황산나트륨을 소량의 크로마토그래프용 노말헥산으로 씻은 다음 위에서 사용한 여과장치로 여과하여 농축기의 플라스크에 합한다. 농축기를 40 ℃ 이하 감압상태에서 작동하여 헥산층의 대부분을 증발시키고 실온에서 조심하여 공기 (또는 질소)를 송기하여 잔류 헥산층을 모두 증발시킨다.
[주 1] 헥산으로 추출할 경우 메틸디메톤의 추출율이 낮아질 수도 있다. 이때에는 헥산 대신 다이클로로메탄과 헥산의 혼합액 (15 : 85)을 사용한다.

7.1.2 정제

7.1.2.1 추출조작에서 얻은 잔류물을 유기인 정제용 컬럼용출용액 (이하 용출용액이라 함, 여기서는 7.1.1 추출조작에서 사용한 노말헥산 또는 다이클로로메탄과 헥산의 혼합액을 말함) 2 mL를 넣어 녹인다.

7.1.2.2 이 용액을 피펫으로 흡입하여 조심히 컬럼의 상부에 넣고 용출용액 2 mL로 농축기의 플라스크를 씻어서 같은 방법으로 컬럼의 상부에 넣는다. 컬럼하부의 콕을 열고 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이를 때까지 유출시켜 10 mL 부피실린더에 받는다.

7.1.2.3 용출용액 70 mL를 컬럼에 조심하여 넣어 콕을 열고 매초 한 방울의 속도로 유출시켜 수집기의 액량이 5 mL가 되면 버리고 다른 100 mL 부피실린더에 유출용액 70 mL를 받는다.

7.1.2.4 유출용액을 농축기에 옮기고 추출조작에서와 같은 방법으로 농축하여 용출용액을 모두 증발시킨다. 잔류물에 크로마토그래프용 아세톤 10 mL를 정확히 넣어 녹이고 시료용액으로 한다. 내부표준물질(Pyrene-d_{10} 등을 사용할 수 있음)을 사용할 때에는 잔류물에 크로마토그래프용 아세톤 8 mL를 정확히 넣고 녹이고 내부표준용액 (5.0 mg/L)을 정확히 2.0 mL를 취하여 부피플라스크에 첨가한 다음 시료용액으로 한다.

[주 2] 방해물질을 함유하지 않은 시료일 경우에는 정제조작을 생략하고 추출조작에서 얻어진 잔류물을 유기인 정제용컬럼 용출용액 일정량으로 녹여서 시료용액으로 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 추출물 1 μL ~ 3 μL를 취하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.2.2 크로마토그램으로부터 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간(retention time)에 해당하는 피크로부터 면적을 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 혼합표준용액 (10.0 mg/L) 0 mL ~ 5.0 mL를 단계적으로 취하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 크로마토그래프용 아세톤을 넣어 표선까지 채운다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3 개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

[주 3] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 묽혀서 재분석하여야 한다.

7.3.2 용액 1 μL ~ 3 μL를 취하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.3.3 절대검정곡선법을 사용할 때에는 각 유기인의 양 (mg/L)을 가로축 (x 축)

에, 각 화합물에 해당하는 피크 면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

[주 4] 피크의 면적 대신 피크의 높이를 사용할 수 있으나 피크 면적을 사용하는 것이 바람직하다.

8.0 결과보고

8.1 절대검정곡선법을 사용할 때에는 각 분석물질별 피크의 면적 (Ax)을 구한다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 최종 용액 농도 (C_s)를 구할 수 있다.

8.2 최종 용액 중에 유기인의 농도 (C_s)로부터 다음의 식을 사용하여 폐기물 중에 유기인의 농도를 계산한다. 결과는 각 성분별 농도를 합산하여 유기인으로 표시한다.

8.3 농도계산

$$\text{폐기물 중 유기인의 농도 } (mg/L) = \sum \frac{C_s}{V_o} \times V_f \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C_s : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 각 성분별 유기인 농도 (mg/L)

V_f : 전처리한 용액의 최종 부피 (여기서는 0.01 L)

V_0 : 전처리에 사용된 시료의 부피 (L)

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 614, 1982, The determination of organophosphorus pesticides in industrial and municipal wastewater.

9.2 US EPA Method 505, 1989, Analysis of organohalide pesticides and commercial polychlorinated biphenyl (pcb) products in water by microextraction and gas chromatography.

9.3 US EPA Method 507, 1989, Determination of nitrogen and phosphorus

containing pesticides in water by gas chromatography with a nitrogen phosphorus detector.

9.4 US EPA Method 508, 1989, Determination of chlorinated pesticides in water by gas chromatography with an electron capture detector.

9.5 US EPA Method 8141A, 1994, Organophosphorus compounds by gas chromatograghy: capillary column technique.

9.6 Standard Method 6410, 2000, Extractable base/neutrals and acids.

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 ≤ 15 %
정밀도	상대표준편차 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 유기인계 농약류의 기체크로마토그래프 실험조건 (예)

항 목	조 건				
컬럼	Ultra-2 (cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 30 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.25 μm 필름두께)				
운반기체 (유속)	헬륨 (1.0 mL/min)				
분획비	1/10				
주입구온도	300 ℃				
검출기 온도	280 ℃				
오븐온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min)	승온속도 (℃/min)	최종온도 (℃)	최종시간 (min)
	50	3	10	300	5