

폐기물공정시험방법중개정안

폐기물공정시험방법중 제4장 제14항 폴리네이티드비페닐(PCBs)나, 및 제16항 할로젠화 유기물질을 다음과 같이 개정한다.

제14항 폴리네이티드비페닐(PCBs)

1. 가스크로마토그래피법

1.1 측정원리

폐유 등의 액상폐기물을 알칼리 분해하고, 실리카겔 칼럼을 통과시켜 정제한 다음 가스크로마토그래프에 주입하여 크로마토그램에 나타난 피크 패턴에 따라 PCBs를 확인하고 정량하는 방법이다. 유효측정농도는 0.05 mg/L 이상이며, 그 미만은 불검출 된 것으로 간주한다.

1.2 기구 및 기기

(가) 가스크로마토그래프

(1) 주입부 라이너 : 시료를 직접 주입하기에 적합한 것으로 하부에 석영섬유 또는 유리섬유를 약 1 cm 채운 것 또는 이와 동등한 성능을 가진 것

(2) 칼럼 : 길이 30 m 이상, 안지름 0.25~0.53 mm의 DB-1, DB-5, DB-608 캐필러리 칼럼 또는 이와 동등 이상의 분리능을 가진 것

(3) 검출기 : 전자포획 검출기(Electron Capture Detector, ECD) 또는 이와 동등 이상의 검출 성능을 가진 것

(4) 운반가스 : 순도 99.999 %이상의 질소 또는 헬륨

(5) 운반가스유속 : 1~5 mL/min

(6) 온도

가) 주입부 온도 : 250~300℃

나) 칼럼온도 : 150~300℃

다) 검출기온도 : 270~320℃

(나) 농축기

구테르나다니쉬(KD)농축기 또는 회전증발농축기

(다) 정제칼럼 : 안지름 10 mm, 길이 300 mm인 것으로 상부에 분액갈때기를 고정시킬 수 있는 내열제(Pyrex) 유리이어야 하며, 갈럼 측은 테프론 재질이어야 함.

1.3. 시약

(가) 수산화칼륨 : 잔류농약 분석 및 PCBs 분석용 또는 그 이상의 것

(나) 에탄올 : 잔류농약 분석 및 PCBs 분석용 또는 그 이상의 것

(다) 노말헥산^{*)} : 잔류농약 분석 및 PCBs 분석용 또는 그 이상의 것으로 용매 사용 전 바탕시험을 행하여 용매의 오염도를 체크하여야 한다.

(라) 무수황산나트륨 : 잔류농약 분석 및 PCBs 분석용 또는 그 이상의 것

(마) 헥산세정수 : 이온교환수를 직접 노말헥산으로 세정한 후 사용함.

(바) 실리카겔 : 실리카겔(0.063~0.200 mm)을 130℃에서 18시간 가열 활성화 한 후 데시케이터내에 일정 시간(약 30분) 방냉한 후 사용함.

(사) 가스크로마토그래프 정량용 표준용액 : PCBs 표준제품 (Kaneclor (KC) 또는 Aroclor (Aro))을 구입하여 100~1,000 ppm을 제조한 뒤 이를 KC-300(Aro-1242), KC-400 (Aro-1248), KC-500(Aro-1254)

및 KC-600(Aro-1260)의 각 표준용액을 균등하게 희석·혼합하여 2 mg/L가 되도록 조제하여 냉암소에 보관한다.

주1) 용매의 바탕 시험 : 사용용매의 100배 농축액을 1~2 L 취하여 실제 측정 조건하에서 가스크로마토그래프에 주입하고, 크로마토그램 상에 PCBs의 머무름시간(Retention time)에 방해 피크가 있는지 확인한다.

(아) 황산 : 96 %이상 특급시약

1.4 시료의 채취 및 저장

(가) 사용 중인 기기 내에 있는 경우^{주2)}

(1) 비상사태의 돌발 위험이 있으므로 반드시 시설 담당자의 도움을 받아 시료 채취를 하도록 한다.

(2) 준비된 시료용기의 내부를 채취하고자 하는 절연유로 3회 정도 완전히 닦아낸 다음 시료를 채취한다.

주2) 이 때 다른 오염물질이 시료용기로 들어가지 않도록 주의할 것.

(나) 용기에 보관되어 있는 경우

(1) 잘 섞은 후 균일하게 시료를 채취한다.

(2) 두 층으로 분리되어 있어 섞기 어려운 경우에는 각 층의 양에 비례하여 채취한다.

(3) 큰 저장용기에 들어있는 경우에 채취병을 사용하여 상, 중, 하, 저층 등을 구별하여 층별 비례채취법에 따라 채취한다.

(다) 시료용기의 표시 : 제2장 일반시험방법 제1항 시료채취방법 3(다)에 따른다.

(라) 시료저장 : 제2장 일반시험방법 제1항 시료채취방법 7에 따른다.

1.5 시료의 전처리

(가) 알칼리 분해 및 황산처리

전기절연유와 같은 유분이 많은 폐유 시료의 경우 가능한 한도 내에서 소량의 채취가 필요하므로 약 0.1~1 mL(또는 g) 정도의 시료^{주3)}를 200 mL 분해 플라스크에 취한 다음 1M-수산화칼륨/에탄올 용액 50 mL를 첨가하여 환류냉각기를 부착하고 수욕상에서 1시간 정도 알칼리분해를 시킨다. 알칼리분해 후 분해 플라스크내의 온도를 50℃까지 방냉한 후 준비된 분액깔때기에 분해액을 넣은 후 노말핵산 50 mL를 가하여 진동교반하여 추출 작업을 한다. 하층의 용액을 다른 분액깔때기에 넣어 앞서 한 조작과 마찬가지로 노말핵산 50 mL를 가하여 진동교반 후 분해액은 버리고 전자의 노말핵산추출액과 후자의 추출액을 함께 담는다. 이후 분액깔때기에 100 mL의 핵산세정수를 첨가하여 진동교반하고 핵산층이 충분히 분리될 때까지 정치시켜 둔다.^{주4)} 이와 같은 세정 작업을 2회에 걸쳐서 한다. 이후 물층(핵산세정수층)을 제거하고^{주5)} 수 mL의 황산을 분액깔때기에 첨가하여 잔여 유기물이 제거될 때까지 수회에 걸쳐서 황산처리^{주6)}를 한다. 황산에 의한 처리가 끝나면 황산층을 버리고 잔여 황산분을 제거하기 위하여 100 mL의 핵산세정수를 넣어 진동교반하고 핵산층이 충분히 분리될 때까지 정치시켜 둔다. 이와 같은 세정과정을 반복한 후 리트머스 종이를 이용하여 중성을 확인한다. 노말핵산층은 무수황산나트륨을 통과시켜 탈수작업을 행하고 KD농축기나 회전증발농축기를 이용하여 3~5 mL까지 농축한다. 농축액은 실리카겔 칼럼을 통과시킨다.

주3) 사용 시료의 밀도를 제시한다.

주4) 이때 에멀전이 발생할 경우에는 수 mL의 1M-수산화칼륨을 첨가한 후 조용히 흔들어서 정치시켜두면 제거할 수 있다.

주5) 단, 알칼리분해 추출과정 중 유기물질이 효과적으로 제거되지 않은 경우에는 황산처리를 할 수 있다.

주6) 황산처리의 완료여부는 처리 후 황산의 색깔이 무색투명해 질 때까지 반복하며, 이때 사용된 황산의 양과 회수를 기록한다.

(나) 실리카겔 칼럼 정제

안지름 10 mm, 길이 300 mm의 유리관 하부에 콕을 부착한 것으로 밑바닥에 탈지면 또는 유리섬유를 깔고 무수황산나트륨을 약 1 g 넣은 다음 노말헥산을 넣어 위까지 잠기도록 한다. 130°C 오븐에서 18시간 가열 활성화 후 데시케이터 내에서 30분가량 방냉한 실리카겔 4 g에 노말헥산 10 mL를 넣어 기포가 생기지 않도록 주의하여 칼럼의 상부로부터 충전한다. 노말헥산을 10 mL가량 흘려보내 실리카겔 층을 안정화시킨 후 무수황산나트륨 1 g을 넣어 실리카겔층의 위를 덮는다. 다시 노말헥산 소량을 피펫으로 취하여 칼럼의 내벽을 씻고 콕을 열어 헥산층이 무수황산나트륨의 상단에 이를 때까지 유출시킨다. 추출단계에서 농축된 농축액을 피펫을 이용하여 실리카겔TM이 충전된 칼럼에 주의하여 넣고, 하단의 콕을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 조절한다. 소량의 노말헥산으로 칼럼의 내벽을 씻어 준 다음 콕을 열어 액면을 조절하고, 칼럼의 상부에 노말헥산 200 mL를 넣은 분액깔때기를 연결하여 칼럼과 분액깔때기의 콕을 열고 매초 한방울의 속도로 유출시킨다. 유출이 완료되면 KD농축기나 회전증발농축기를 이용하여 3~5 mL까지 농축한 다음 최종 농축량을 1 mL로 하여 가스크로마토그래프에 1~2 μL 주입하여 분석한다.

주7) 단, 실리카겔 칼럼에 의한 정제가 부적절한 경우에는 다층실리카겔 칼럼 정제를 할 수 있다. 또한, 실리카겔 칼럼 정제와 동등이상의 정제효율(카트리지 용출 조건, 재현성, 회수율 등 포함)이 확인되고, 정제에 방해가 주는 피크가 없는 것이 확인되는 경우에는 시판되는 실리카 카트리지를 사용하여 정제할 수 있다.

(다) 플로리실 칼럼 정제

안지름 10 mm, 길이 300 mm의 유리관 하부에 콕을 부착한 것으로 밑바닥에 탈지면 또는 유리섬유를 깔고 무수황산나트륨을 약 1 g 넣은 다음 노말헥산을 넣어 위까지 잠기도록 한다. 190°C 오븐에서 24시간 가열 활성화 후 데시케이터내에서 30분가량 방냉한 플로리실 5 g에 노

말헥산 10 mL을 넣어 기포가 생기지 않도록 주의하여 칼럼의 상부로부터 충전한다. 노말헥산을 10 mL가량 흘려보내 플로리실 층을 안정화시킨 뒤 무수황산나트륨 1 g을 넣어 플로리실 층의 위를 덮는다. 다시 노말헥산 소량을 피펫으로 취하여 칼럼의 내벽을 씻고 콕을 열어 헥산층이 무수황산나트륨의 상단에 이를 때까지 유출시킨다. 추출단계에서 농축된 농축액을 피펫을 이용하여 플로리실이 충전된 칼럼에 주의하여 넣고, 하단의 콕을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 조절한다. 15% 에틸에테르/노말헥산 용액을 제조하여 소량으로 칼럼 내벽을 씻어 준 다음 콕을 열어 액면을 조절하고, 칼럼의 상부에 크로마토그래프용 15% 에틸에테르/노말헥산 용액 250 mL를 넣은 분액깔때기를 연결하여 칼럼과 분액깔때기의 콕을 열고 매초 한방울의 속도로 유출시킨다. 유출이 완료되면 KD농축기나 회전증발농축기를 이용하여 3~5 mL까지 농축한 다음 최종 농축량을 1 mL로 하여 가스크로마토그래프에 1~2 μL 주입하여 분석한다.

1.6 시험방법

(가) 표준용액 조제

PCBs의 표준품은 시판되고 있는 PCBs 표준제품(Kaneclor 또는 Aroclor)을 구입하여 노말헥산으로 용해하여 100~1,000 ppm으로 제조한 후 KC-300(Aro-1242), KC-400(Aro-1248), KC-500(Aro-1254) 및 KC-600(Aro-1260)의 각 표준용액을 균등하게 혼합하여 2 mg/L가 되도록 조제하여 정량용 표준용액으로 사용한다.

(나) 확인시험

전처리에서 얻어진 시료용액 1~5 μL를 마이크로시린지를 사용하여 가스크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성한다. 같은 조건에서 작성된 각 PCBs 표준용액(Aro 1242, 1248, 1254, 1260)의 크로마토그램 피크

패턴과 비교하여, 가장 비슷한 패턴의 PCBs를 확인한다.

(다) 정량시험

시료용액과 유사한 피크 패턴을 나타내는 PCBs 혼합 표준용액의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크 면적 또는 높이의 합을 측정하여, 미리 정한 표준용액의 검량선으로부터 시료용액 중의 PCBs 농도(mg/L)를 산출한다.

(1) 시료용액 중 1종류의 PCBs 제품이 포함되어 있는 경우: 피크 패턴이 확인된 PCBs 표준용액으로 3개 농도 범위 이상의 정량용 표준용액을 조제하여 검량선을 작성한 다음, 시료 중의 PCBs 농도(mg/L)를 구한다.^{주8, 주9)}

주8) 정량(Index) 피크는 PCBs를 함유하지 않은 시료와 동일한 매질에 표준물질을 주입해서 검출된 크로마토그램 중 가장 큰 피크의 25% 이상의 감도를 나타내는 피크와 IUPAC No. 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194로 한다.

주9) 시료의 크로마토그램 확인 과정 중 GC/MS의 확인이 필요하다고 판단되는 경우에는 GC/MS로 PCBs 피크인지의 여부를 확인 할 수 있다(Aro 1242 등).

(2) 시료용액 중 1종류 이상의 PCBs 제품이 포함되어 있는 경우: 먼저 시료 중에 포함된 PCBs와 일치하는 PCBs의 피크 패턴을 확인한다. 두 종류 이상의 PCBs 제품이 포함된 경우 각 제품만이 포함하고 있는 PCBs 피크를 선정(Index peak)하여 농도를 구한다.^{주8)} 계산된 농도의 비를 구한 다음, 피크 패턴이 확인된 PCBs의 3개 농도 범위 이상의 정량용 혼합 표준용액을 조제하여 검량선을 작성한 다음, 혼합 표준용액으로부터 시료 중의 PCBs 양을 구하고 농도(mg/L)를 구한다.^{주8, 주9)}

o 검량선 작성

시료용액 중의 PCBs 피크 패턴을 확인한 다음 해당 PCBs의 3개 농도 범위 이상의 표준용액을 조제한 후 크로마토그램을 구한다. PCBs 표준용액의 크로마토그램 중 PCBs 피크의 농도와 면적의 관계를 구한다. 작성된 검량선을 이용하여 농도(mg/L)^{주10, 주11, 주12)}를 구한다.

$$\text{농도} = \frac{AsD}{CF \sum ViWs}$$

As = 시료 중 PCBs의 면적(또는 높이)

D = 시료 최종 농축량(L)

CF = 표준물질 검량선에서 계산된 평균보정계수 (As/μg)

= 시료 중 PCBs의 면적(As) / 주입된 표준물질의 양(μg)

Vi = 주입 시료량(μL)

Ws = 사용된 시료량(mL)

주10) 시료용액 중에 검출된 농도가 검량농도 범위 내에 있도록 검량선을 작성한다.

주11) 시료의 밀도를 측정하여 제시한다.

주12) 검량선 상관계수(R₂)는 0.98 이상으로 한다. 그러나, 시료분석을 연속으로 수행할 경우에는 일주일에 1회 3개 농도 범위 이상의 검량선을 작성하고, 그 기간 중에는 매일 한 개의 표준용액(검량선 작성의 중간 농도)을 가스 크로마토그래프에 주입하여, 초기 검량선과 편차 백분율이 ±5% 이내일 때는 원래의 검량선을 이용하여 시료용액 중의 농도를 정량하며, 편차 백분율이 ±5% 이상일 때는 새로운 검량선을 작성하여야 한다.

(라) 방법검출한계

본 분석의 방법검출한계(MDL)은 PCBs를 함유하지 않은 시료와 동일한 매질에 PCBs 표준용액 0.05 mg/L를 주입하여 시료와 동일한 순서로 전처리하여 피크/잡음(S/N)의 비가 2.5:1이 되는 농도로 세 번 반복한 실험 결과의 평균값으로 한다.

(마) 회수율

액상시료 중 PCBs를 분석하기 위해 해당시료를 알칼리분해 추출 후 10염화비페닐(IUPAC No.PCBs -209)^{주13)}

200 ng/mL을 주입하여 회수율을 제시한다. 회수율의 범위는 75~120%을 만족하여야 하며, 다음과 같이 계

산한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{\text{검출된 농도}}{\text{주입한 농도}} \times 100$$

주13) 알칼리분해 과정 중 10염화비페닐이 분해되므로 알칼리분해 후 주입한다.

(바) 바탕시험

PCBs을 포함하고 있지 않은 표준물질(PCBs free oil)을 구입하여, 시료의 전처리 과정과 동일한 순서로 시료를 분석하여 크로마토그램을 제시하며, 시료 20개당 1개의 바탕시료 및 1개의 반복측정 시료(duplicate)를 포함하여야 한다.

2. 가스크로마토그래피/질량분석법

2.1 측정원리

PCBs를 가스크로마토그래프/질량분석계로 분석하여 크로마토그램에 나타난 피크 패턴에 의하여 PCBs를 정량하는 방법이다. 유효측정범위는 1 mg/L 이상이며, 그 미만은 불검출 된 것으로 간주한다.

2.2 장치

(가) 가스크로마토그래프

- (1) 주입부 라이너 : 시료를 직접 주입하기에 적합한 것으로 하부에 석영섬유 또는 유리섬유를 약 1 cm 채운 것 또는 이와 동등한 성능을 가진 것
- (2) 칼럼 : 길이 30 m 이상, 안지름 0.25~0.53 mm 의 DB-1, DB-5, DB-608 캐필러리 칼럼 또는 이와 동등 이상의 분리능을 가진 것
- (3) 검출기 : 질량분석기(Mass Spectroscope, MS) 또는 이와 동등 이상의 방법

- (4) 운반가스 : 순도 99.999 % 이상의 질소 또는 헬륨
- (5) 운반가스유속 : 1~5 mL/min
- (6) 온도
 - 가) 주입부 온도 : 250~300℃
 - 나) 칼럼온도 : 150~300℃
 - 다) 검출기온도 : 270~320℃

(나) 질량분석계(Mass Spectrometer, MS)

- (1) 질량분리장치 : 자기장형(Magnetic sector), 사중극자형(Quadrupole) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것
- (2) 이온화방식 : 전자충격법(Electron impact ionization mode) 또는 이와 동등 이상의 방법
- (3) 이온화에너지 : 35~70 eV
- (4) 검출방법 : 질량분석법(Mass Spectrometry, MS) 또는 이와 동등 이상의 방법
- (5) 각 물질별 선택이온(m/z) : <표 1 참조>

(다) 농축기

구테르나다니쉬(KD)농축기 또는 회전증발농축기

(라) 정제칼럼 : 안지름 10 mm, 길이 300 mm인 것으로 상부에 분액깔때기를 고정시킬 수 있는 내열제(Pyrex) 유리이어야 하며, 칼럼 콕은 테프론 재질이어야 함.

2.3 시약

- (가) 수산화칼륨 : 잔류농약 분석 및 PCBs 분석용 또는 그 이상의 것
- (나) 에탄올 : 잔류농약 분석 및 PCBs 분석용 또는 그 이상의 것
- (다) 노말헥산²⁰⁾ : 잔류농약 분석 및 PCBs 분석용 또는 그 이상의 것으로 용매 사용 전 바탕시험을 행하여 용매의 오염도를 체크하여야 한다.

(라) 무수황산나트륨 : 잔류농약 분석 및 PCBs 분석용 또는 그 이상의 것

(마) 헥산세정수 : 이온교환수를 직접 노말헥산으로 세정한 후 사용함.

(바) 실리카겔 : 실리카겔(0.063-0.200 mm)을 130℃에서 18시간 가열 활성화 한 후 데시케이터내에 일정 시간(약 30분) 방냉한 후 사용함.

(사) 가스크로마토그래프 정량용 표준용액 : PCBs 표준제품 (Kaneclor (KC) 또는 Aroclor (Aro))을 구입하여 100~1,000 ppm을 제조한 뒤 이를 KC-300(Aro-1242), KC-400(Aro-1248), KC-500(Aro-1254) 및 KC-600(Aro-1260)의 각 표준용액을 균등하게 희석·혼합하여 2mg/L가 되도록 조제하여 냉암소에 보관한다.

주1) 용매의 바탕시험 : 사용용매의 100배 농축액을 1~2μL 취하여 실제 측정 조건하에서 가스크로마토그래프에 주입하고, 크로마토그램 상에 PCBs의 머무름시간

〈표 1. 분석대상물질의 확인 및 정량이온〉

| 내부표준물질 | 정량이온 | 확인이온 |
|---------|-------|--------------|
| 염화비페닐 | 188.0 | 190.0, 152.0 |
| 2염화비페닐 | 222.0 | 224.0, 152.0 |
| 3염화비페닐 | 256.0 | 258.0, 186.0 |
| 4염화비페닐 | 289.9 | 291.9, 293.9 |
| 5염화비페닐 | 323.9 | 325.9, 327.9 |
| 6염화비페닐 | 359.8 | 361.8, 357.8 |
| 7염화비페닐 | 393.8 | 395.8, 397.8 |
| 8염화비페닐 | 427.8 | 429.8, 431.8 |
| 9염화비페닐 | 461.7 | 463.7, 465.7 |
| 10염화비페닐 | 497.7 | 499.7, 495.7 |

〈표 2. ¹³C로 치환된 정제용 내부표준물질 PCBs〉

| 내부표준물질 | 정량이온 | 확인이온 |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| 염화비페닐 (4-Chloro [¹³ C ₁₂] biphenyl) | 200.1 | 202.1 |
| 2염화비페닐 (4,4'-DiChloro [¹³ C ₁₂] biphenyl) | 234.0 | 236.0 |
| 3염화비페닐 (2,4',5-TriChloro [¹³ C ₁₂] biphenyl) | 268.0 | 270.0 |
| 4염화비페닐 (2,2',5,5'-TetraChloro [¹³ C ₁₂] biphenyl) | 302.0 | 304.0 |
| 5염화비페닐 (2,3',4,4',5-PentaChloro [¹³ C ₁₂] biphenyl) | 335.9 | 337.9 |
| 6염화비페닐 (2,2',4,4',5,5'-HexaChloro [¹³ C ₁₂] biphenyl) | 371.9 | 373.9 |
| 7염화비페닐 (2,2',3,4,4',5,5'-HeptaChloro [¹³ C ₁₂] biphenyl) | 405.8 | 407.8 |
| 8염화비페닐 (2,2',3,3',4,4',5,5'-OctaChloro [¹³ C ₁₂] biphenyl) | 439.8 | 441.8 |
| 9염화비페닐 (2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonaChloro [¹³ C ₁₂] biphenyl) | 473.8 | 475.8 |
| 10염화비페닐 (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DecaChloro [¹³ C ₁₂] biphenyl) | 509.7 | 511.7 |

(Retention time)에 방해 피크가 있는지 확인한다.

(아) 정제용 내부표준용액은 각 염화물별로 한 종류 이상 사용한다. <표 2 참조>

(자) 황산: 96 % 이상 특급시약

2.4 시료의 채취 및 저장

1.4항에 준한다.

2.5 시료의 전처리

1.5항에 준한다.

2.6 시험방법

1.6항에 준한다.

제16항 할로겐화 유기물질

1. 가스크로마토그래피/질량분석법

1.1 측정원리

폐유기용제 등의 시료 적당량을 희석용 용매로 희석한 후, 가스크로마토그래프/질량분석계에 직접 주입하여 시료 중 할로겐화 유기물질류<표 1>를 분석하는 방법이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 각 화합물에 대하여 10 mg/kg 이상으로 한다.

1.2 기구 및 기기

(가) 가스크로마토그래프

(1) 주입부 라이너 : 시료를 직접 주입하기에 적합한 것으로 하부에 석영섬유 또는 유리섬유를 약 1cm 채운 것 또는 이와 동등한 성능을 가진 것

(2) 칼럼 : 길이 30 m 이상, 안지름 0.25~0.53 mm의 VOCOL, DB-624, Rtx-502.2, DB-5, Rtx-5, SPB-5

캐필러리칼럼 또는 이와 동등 이상의 분리능을 가진 것

(3) 운반가스 : 순도 99.99 % 이상의 질소 또는 헬륨

(4) 운반가스유속 : 0.5~4 mL/min

(5) 온도

가) 주입부온도 : 200~225℃

나) 칼럼온도 : 10~220℃

다) 검출기온도 : 100~270℃

(나) 질량분석계(Mass Spectrometer, MS)

(1) 질량분리장치 : 자기장형(Magnetic sector), 사중극자형(Quadrupole) 또는 이와 동등이상의 성능을 가진 것

(2) 이온화방식 : 전자충격법(Electron impact ionization mode) 또는 이와 동등 이상의 방법

(3) 이온화에너지 : 35~70 eV

(4) 검출방법 : 질량분석법(Mass Spectrometry, MS) 또는 이와 동등이상의 방법

(5) 각 물질별 선택이온(m/z) : <표 1> 참조

(다) 희석용 용매 : 잔류농약분석용 또는 이와 동등 이상의 것으로 에탄올, 아세톤, 헥사데칸을 사용한다.

(라) 내부표준용액은 브로모클로로메탄, 플루오로벤젠, 1,4 디플루오로벤젠을 사용한다. 최종 농도가 표 준용액의 농도와 동일하게 조제한다.

1.3 시료의 채취 및 저장

유리용기에 상부공간이 없도록 채취하여 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)으로 피복된 격막이 내장되어 있는 뚜껑이나 동일 격막의 알루미늄캡으로 밀봉하여 4℃이하의 어두운 곳에서 보관하고, 희석한 시료는 즉시 분석하는 것을 원칙으로 한다.

1.4 시료의 전처리

시료 약 0.5 g을 정확히 달아 50 mL의 용량플라스크에 넣고, 즉시 희석용 용매로 눈금까지 채운다음 마개를 하여 흔들어 섞는다.

이 용액에 내부표준용액 1,000 μ L을 넣고 다시 희석용 용매로 20배 희석 한다.

(원칙적으로 에탄올을 사용하고, 에탄올이 함유된 시료는 노말헥산으로 한다)

1.5 시험방법

시료용액 1~2 μ L를 가스크로마토그래프/질량분석계에 직접 주입한다.

분석대상 할로젠화 유기물질에 대한 총이온크로마토그램(Total Ion Chromatogram, TIC)을 작성한 다음, 각 물질별 1차 및 2차 선택이온에 대한 질량크로마토그램을 작성한다.

작성된 질량크로마토그램상의 피크에 대하여 표준물질의 머무름시간 및 토막이온(Fragment ions)의 상대적 강도비를 토대로 분석대상물질을 정성 분석한다.

정성 분석된 각각의 물질에 대하여 1차 또는 2차 선택이온의 질량크로마토그램의 피크 면적 또는 높이를 측정하고, 미리 작성한 검량선으로부터 시료용액 중의 각각의 양을 구하여 시료 중의 농도(mg/kg)를 산출한다.

o 검량선의 작성

할로젠화 유기물질 표준용액을 단계별로 희석하여 3개 농도범위 이상의 정량용 표준용액을 조제한다.

조제된 표준용액을 시료용액과 같은 방법으로 가스크로마토그래프/질량분석계로 분석하여, 1차 또는 2차 선택이온의 질량별 크로마토그램을 기록한다.

각 질량별 크로마토그램으로부터 해당되는 피크의 면적 또는 높이를 측정하고, 각각 표준용액 농도와와의 관계선을 작성한다.

2. 가스크로마토그래피법

2.1 측정원리

폐유기용제 등의 시료 적당량을 희석용 용매로 희석한 후, 가스크로마토그래프에 직접 주입하여 폐유기용제 중 할로젠화 유기화합물<표 2>을 분석하는 방법이다.

이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 각 화합물에 대하여 10 mg/kg 이상으로 한다.

2.2 기구 및 기기

(가) 가스크로마토그래프

(1) 주입부 라이너 : 시료를 직접 주입하기에 적합한 것으로 하부에 석영섬유 또는 유리섬유를 약 1cm 채운 것 또는 이와 동등한 성능을 가진 것

(2) 칼럼 : 길이 30 m 이상, 안지름 0.25~0.53 mm의 VOCOL, DB-624, Rtx-502.2, DB-5, Rtx-5, SPB-5 캐필러리칼럼 또는 이와 동등 이상의 분리능을 가진 것

(3) 검출기 : 불꽃이온화 검출기(Flame Ionization Detector, FID)

(4) 운반가스 : 순도 99.99 % 이상의 질소 또는 헬륨

(5) 운반가스유속 : 0.5~1 mL/min

(6) 온도

가) 주입부온도 : 200~250 $^{\circ}$ C

나) 칼럼온도 : 40~275 $^{\circ}$ C

다) 검출기온도 : 250~310 $^{\circ}$ C

(나) 희석용 용매 : 잔류농약분석용 또는 이와 동등 이상의 것

2.3 시료의 채취 및 저장

유리용기에 상부공간이 없도록 채취하여 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)으로 피복된 격막이 내장되어 있는 뚜껑이나 동일 격막의 알루미늄캡으로 밀봉하여 4 $^{\circ}$ C이하의 어두운 곳에서 보관하고, 희석한 시료는 즉시

분석하는 것을 원칙으로 한다.

시료 약 0.5 g을 정확히 달아 50 mL의 용량플라스크에 넣고, 즉시 희석용 용매로 눈금까지 채운 다음 마개를 하여 흔들어 섞는다. 이 용액에 내부표준용액 1,000 μ L을

2.4 시료의 전처리

〈표 1〉 분석대상물질의 선택이온

| No | 물 질 명 | 이성질체 | 정량이온 | 선택이온 |
|----|-----------------------------|-------------------|------|-------------|
| 1 | 디클로로메탄 | - | 84 | 86,49 |
| 2 | 트리클로로메탄 | - | 83 | 47,85 |
| 3 | 테트라클로로메탄 | - | 117 | 82 |
| 4 | 디클로로디플루오로메탄 | - | 85 | 87 |
| 5 | 트리클로로플루오로메탄 | - | 151 | 101,153 |
| 6 | 디클로로에탄 | 1,1-디클로로에탄 | 63 | 65,83 |
| | | 1,2-디클로로에탄 | 62 | 98 |
| 7 | 디클로로에탄 | 1,1,1-트리클로로에탄 | 97 | 99,61 |
| | | 1,1,2-트리클로로에탄 | 83 | 97,85 |
| 8 | 트리클로로트리플루오로에탄 | - | 83 | 67,103 |
| 9 | 트리클로로에틸렌 | - | 95 | 97,130,132 |
| 10 | 테트라클로로에틸렌 | - | 164 | 129,131,166 |
| 11 | 클로로벤젠 | - | 112 | 77,114 |
| 12 | 디클로로벤젠 | 1,2-디클로로벤젠 | 146 | 111,148 |
| | | 1,3-디클로로벤젠 | 146 | 111,148 |
| | | 1,4-디클로로벤젠 | 146 | 111,148 |
| 13 | 클로로페놀 | 2-클로로페놀 | 128 | 64,130 |
| | | 3-클로로페놀 | 128 | 65,130 |
| | | 4-클로로페놀 | 128 | 65,130 |
| 14 | 디클로로페놀 | 2,3-디클로로페놀 | 162 | 63,164 |
| | | 2,4-디클로로페놀 | 162 | 63,164 |
| | | 2,5-디클로로페놀 | 162 | 63,164 |
| | | 2,6-디클로로페놀 | 162 | 63,164 |
| | | 3,4-디클로로페놀 | 162 | 63,164 |
| | | 3,5-디클로로페놀 | 162 | 63,164,95 |
| 15 | 1,1-디클로로에틸렌 | - | 96 | 61,63 |
| 16 | 1,3-디클로로프로펜 | cis-1,3-디클로로프로펜 | 75 | 77,39 |
| | | trans-1,3-디클로로프로펜 | 75 | 77,39 |
| 17 | 1,1,2-트리클로로-1, 2,2-트리플루오로에탄 | - | 101 | 103,151 |

넣고 다시 희석용 용매로 20배희석한다.(원칙적으로 에탄올을 사용하고, 에탄올이 함유된 시료는 노말헥산으로 한다)

2.5 시험방법

시료용액 1~2 L를 가스크로마토그래프에 직접 주입

〈표 1〉 분석대상물질의 머무름시간

| No | 물 질 명 | 이성질체 | 머무름시간(min) | |
|----|-----------------------------|-------------------|------------|--------|
| | | | a) | b) |
| 1 | 디클로로메탄 | - | 10.796 | 10.710 |
| 2 | 트리클로로메탄 | - | 14.569 | 11.768 |
| 3 | 테트라클로로메탄 | - | 16.397 | 13.161 |
| 4 | 디클로로디플루오로메탄 | - | 8.304 | 7.884 |
| 5 | 트리클로로플루오로메탄 | - | 9.111 | 8.463 |
| 6 | 디클로로에탄 | 1,1-디클로로에탄 | 12.533 | 9.445 |
| | | 1,2-디클로로에탄 | 16.866 | 13.228 |
| 7 | 디클로로에탄 | 1,1,1-트리클로로에탄 | 15.656 | 12.500 |
| | | 1,1,2-트리클로로에탄 | 23.369 | 17.626 |
| 8 | 트리클로로트리플루오로에탄 | - | - | 12.341 |
| 9 | 트리클로로에틸렌 | - | 18.596 | 13.698 |
| 10 | 테트라클로로에틸렌 | - | 24.248 | 18.232 |
| 11 | 클로로벤젠 | - | 26.739 | 19.826 |
| 12 | 디클로로벤젠 | 1,2-디클로로벤젠 | 37.288 | 26.332 |
| | | 1,3-디클로로벤젠 | - | 25.512 |
| | | 1,4-디클로로벤젠 | - | 25.809 |
| 13 | 클로로페놀 | 2-클로로페놀 | 34.132 | 34.815 |
| | | 3-클로로페놀 | - | 36.679 |
| | | 4-클로로페놀 | - | 36.677 |
| 14 | 디클로로페놀 | 2,3-디클로로페놀 | - | 34.817 |
| | | 2,4-디클로로페놀 | - | 30.950 |
| | | 2,5-디클로로페놀 | - | 34.817 |
| | | 2,6-디클로로페놀 | - | 35.201 |
| | | 3,4-디클로로페놀 | - | 37.790 |
| | | 3,5-디클로로페놀 | - | 36.995 |
| 15 | 1,1-디클로로에틸렌 | - | - | 6.873 |
| 16 | 1,3-디클로로프로펜 | cis-1,3-디클로로프로펜 | - | 16.473 |
| | | trans-1,3-디클로로프로펜 | - | 17.529 |
| 17 | 1,1,2-트리클로로-1, 2,2-트리플루오로에탄 | - | - | 9.053 |

한다. 분석대상 유기물질류에 대한 크로마토그 램을 작 성하여, 각 머무름시간에 해당하는 위치의 피크로부터 피크 면적 또는 높이를 측정하고, 미리 작성한 검량선으 로부터 시료용액 중의 각각의 양을 구하여 시료 중의 농 도(mg/kg)를 산출한다.

○ 검량선의 작성

분석대상 할로겐화 유기물질 표준용액을 단계별로 희 석하여 3개 농도범위 이상의 정량용 표준용액을 조제한 다. 조제된 표준용액을 시료용액과 같은 방법으로 가스 크로마토그래프로 분석하여 크로마토그램을 기록한다. 각 크로마토그램으로부터 해당되는 피크의 면적 또는 높이 를 측정하고 각각 표준용액 농도와와의 관계선을 작성한다.

비고 1) 주입부 라이너는 오염 정도에 따라 자주 교체 하도록 한다.

2) 시료용액의 주입량은 칼럼 및 가스크로마토그래프

의 수분에 대한 반응도에 따라 달라질 수 있다.

3) 시료용액의 피크 높이 또는 면적이 검량선의 상한 치를 초과할 경우에는 시료용액 일정량을 적절 히 희석 한 다음, 이 용액을 가지고 실험한다.

4) 가스크로마토그래피법에서, 분석대상물질의 종류 에 따라 불꽃이온화 검출기 대신 전자포획 검출기 (Electron Capture Detector, ECD)를 사용할 수 있다.

※머무름시간이 언급된 것은 개별 물질의 머무름시간 이 중복되지 않으므로 혼합용액으로 제조한 것임.

a) VOCOL(60 m×0.53 mm×3 μm)

60°C(10min)→150°C(5°C/min, 10min)→210°C(10 °C/min,10min)

b) DB-624(60 m×0.32 mm×1.8 μm)

60°C(10min)→150°C(5°C/min, 10min)→210°C(10 °C/min,10min) ◀



「토양환경기사」 판매안내

• 정 가 : 22,000원 • 지은이 : 송영헌 著

* 연합회 회원은 10% 할인해 드립니다. * 구입문의 : 02)852-2291

* 오는 12월 첫 시험 있습니다.

환경기술인들이 인정한 방류수질 측정키트

COD20, COD150, 암모니아성질소, 아질산성질소, 질산성질소, 인산성인

*100회용 55,000원 *구입문의 : (02) 852-2291 김병수 사원