

Agilent 5977C GC/MSD를 이용한 할로겐화 유기물질(Halogenated Compounds) 29종 분석법 최적화

저자

강성훈, 김병호
한국애질런트테크놀로지스(주)

개요

유기용제는 어떤 물질을 녹일 수 있는 액체상태의 유기화학물질을 총칭하는 것으로 휘발성이 강하고 지방 등을 잘 녹이는 것이 특징인 화학물질입니다. 우리나라에서는 이런 유기용제의 인체 및 생태계 영향을 최소화하기 위해 폐기물 관리법에서 지정폐기물로 관리하고 있으며, 비의도적 발생을 줄이고자 할로겐화 유기물질 17종을 설정하여 폐기물공정시험기준 ES 06601.1로 관리하고 있습니다.

이에 본 응용 자료에서는 Agilent 8890 GC와 5977C MSD를 이용하여 폐기물공정시험 기준에 포함된 17종의 할로겐화 유기물질과 그와 유사한 분자구조를 가진 12종의 할로겐화 유기물질 총 29종에 대한 분석조건 최적화를 진행하였으며, 설정된 조건을 이용하여 검량직선성, 검출한계, 정밀성 및 정확성 테스트를 진행하였습니다. 분석결과 할로겐화 유기물질 29종에 대한 검량직선성 R^2 은 0.99 이상, 검출한계는 0.0031-0.0135 $\mu\text{g/mL}$ 로 산출되었습니다. 정밀성 및 정확성 테스트에서는 % RSD 1.0-4.5%, 정확도 85.7-95.9%로 산출되어 폐기물공정시험기준 ES 06601.1의 정도관리 기준을 충분히 만족하였습니다.

서론

폐유기용제란 유기용제가 다방면에서 사용된 이후 재사용이 어려워져 폐기해야 하는 용제류를 의미합니다. 이러한 폐유기용제는 독성, 인화성, 발화성 등으로 인체 및 생태계에 유해한 영향을 끼치며, 이를 최소화하기 위해 폐기물 관리법의 지정폐기물로 관리하고 있습니다. 폐유기용제의 종류는 다양하지만, 지정폐기물과 관련한 폐기물관리법에서는 할로겐족 폐유기용제와 그 밖의 폐유기용제로 구분하여 관리하고 있습니다. 그 중에서도 할로겐족 원소인 염소(Cl), 브롬(Br) 등을 포함하는 유기용제는 소각할 경우 다이옥신과 같은 높은 독성의 유기염소계 화합물이 생성되기 때문에 고온소각을 하고, 비의도적 발생을 줄이고자 할로겐화 유기물질 17종은 5% 이하의 함유량 기준을 두고 있습니다.

이런 유기용제는 국내 폐기물공정시험기준 ES 06601.1, ES 06601.2의 할로겐화 유기물질-가스 크로마토그래피, 가스 크로마토그래피-질량분석법으로 분석 및 관리하고 있으며, 다른 외국의 경우 미국 EPA 8260B(고형폐기물 중 휘발성유기화합물 측정방법, GC/MS), EPA 8015C(비할로겐족유기물질, GC/MS), EPA 5021a의 헤드스페이스법, 또한 일본 JIS K 0125 폐유기용제 중 휘발성 유기화합물 분석법 등의 유기용제 분석방법을 통하여 관리하고 있습니다. 이에 본 응용 자료에서는 Agilent 8890 GC와 5977C MSD를 이용하여 폐기물공정시험기준에 포함된 17종의 할로겐화 유기물질과 그와 유사한 분자구조를 가진 12종의 할로겐화 유기물질 총 29종에 대한 분석조건 최적화를 진행하였으며, 분석법 확인을 위한 검량직선성(R^2), 검출한계(LOD), 정밀성 및 정확성 테스트를 진행하였습니다. 본 분석에 사용된 할로겐화 유기물질 29종을 아래의 표 1에 표시하였습니다.

표 1. 할로겐화 유기물질 29종 혼합물.

1	Dichlorodifluoromethane
2	Trichloromonofluoromethane
3	1,1-dichloroethylene
4	Trichlorotrifluoroethane
5	1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane
6	Dichloromethane
7	1,1-dichloroethane
8	Trichloromethane
9	1,1,1-trichloroethane
10	1,2-dichloroethane
11	Tetrachloridemethane
12	Ttrichloroethylene
13	Cis-1,3-Dichloropropene
14	Trans-1,3-Dichloropropene
15	1,1,2-Trichloroethane
16	Tetrachloroethylene
17	Chlorobenzene
18	2-Chlorophenol
19	1,4-Dichlorobenzene
20	1,3-Dichlorobenzene
21	1,2-Dichlorobenzene
22	2,5-Dichlorophenol
23	2,4-Dichlorophenol
24	4-Chlorophenol
25	3-Chlorophenol
26	2,3-Dichlorophenol
27	2,6-Dichlorophenol
28	3,5-Dichlorophenol
29	3,4-Dichlorophenol

실험

시약 및 표준물질

본 실험에서 사용된 모든 시약은 잔류농약시험용(J. T Baker, U.S.A)으로 사용하였습니다. 실험에 사용된 표준물질은 Accustandard Inc.의 S-6936-R2-10X를 사용하였으며, 검량선 작성용 표준물질은 메탄올(Methanol)로 희석하여 0.1-2.0µg/mL의 농도범위로 조제하였습니다.

사용기기 및 조건

할로겐화 유기물질 29종의 정량분석을 위하여 Agilent 8890 GC와 Agilent 5977C MSD 장비를 사용하였으며, 각 이성체의 정확한 분리를 위하여 DB-5 MS UI(60m X 0.32mm X 1µm) 컬럼을 사용하였습니다. 할로겐화 유기물질은 EI(Electron Ionization) 이온화기법에 의해 이온화되었으며, 각 화합물 당 2개 이상의 이온을 선정하여 높은 감도를 가진 이온을 정량이온으로 사용하고, 나머지 이온들을 정성이온으로 사용하여 분석하였습니다. 할로겐화 유기물질 분석에 사용된 자세한 기기조건은 아래의 표 2와 3에 표시하였습니다.

표 2. Agilent 8890 GC 분석조건.

파라미터	값
주입구	280°C(분할비 10:1)
라이너	Agilent 5190-2295 (870µL, Split, Ultra inert)
주입량	1µL
컬럼	DB-5 MS UI(60m X 0.32mm X 1µm)
유량	1.2mL/min(Constant Flow, He)
오븐	Rate (°C/min)
	Value (°C)
	Hold time (min)
	8 35 10
	8 150 2
	8 250 0
	40 300 1
	Post run: 300°C(3min)

표 3. Agilent 5977C MSD 분석조건.

파라미터	값
장비	Agilent 5977C SQ MSD
이온소스	Electron Impact (EI, Extractor lens 9mm)
이온화 에너지	70eV
이온소스 온도	280°C
사중극자 온도	150°C
분석모드	SIM(Selected Ion Monitoring)

결과

할로겐화 유기물질 29종 SIM 크로마토그램

할로겐화 유기물질 29종에 대한 SIM 크로마토그램을 그림 1에 표시하였습니다.

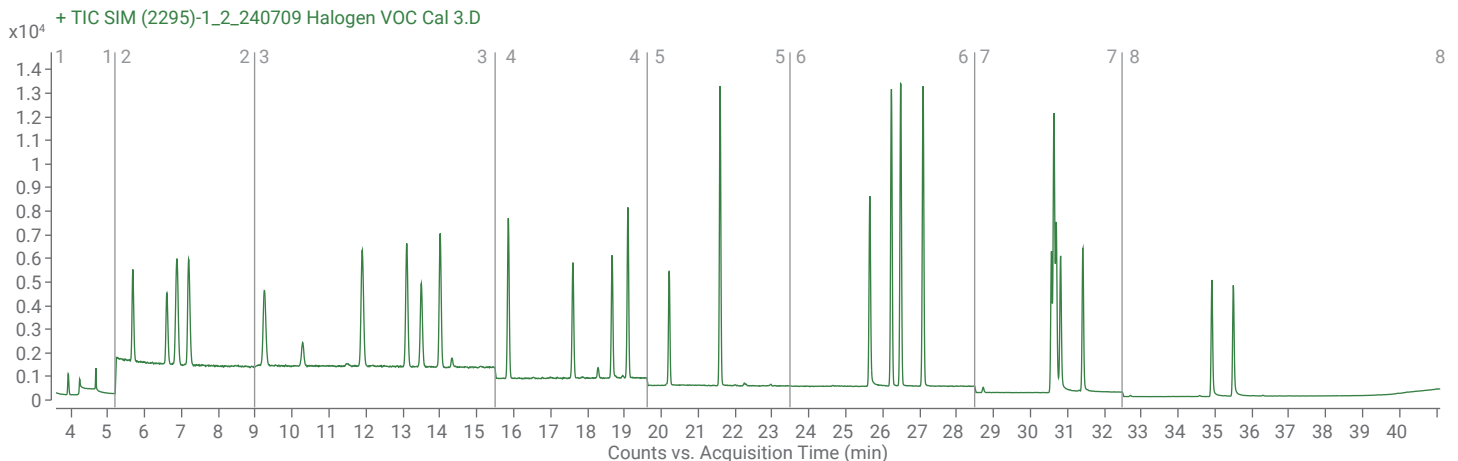


그림 1. 할로겐화 유기물질 29종의 SIM 크로마토그램(1.0µg/mL).

설정된 분석조건으로 할로겐화 유기물질 29종의 모든 분석물질이 정량 가능한 수준으로 분리가 되었으며, 특히 30분 이후에 검출되는 Chlorophenol 및 Dichlorophenol 이성체 8종 또한 정량 가능한 수준으로 분리된 것을 확인하였습니다. Chlorophenol 및 Dichlorophenol 이성체 8종에 대한 EIC 크로마토그램을 그림 2에 표시하였습니다.

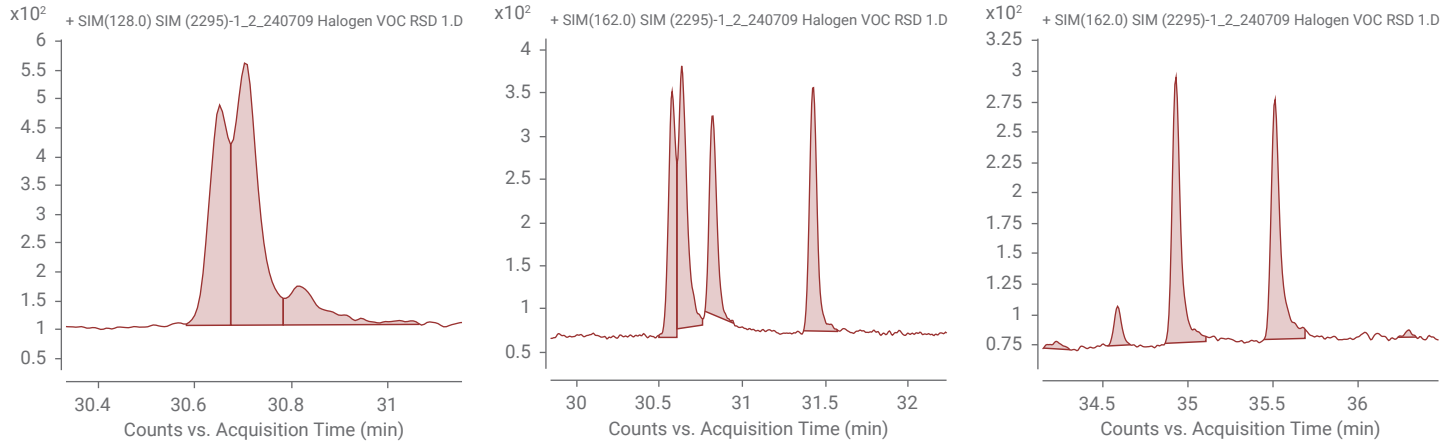


그림 2. Chlorophenol 및 Dichlorophenol 이성체 8종의 EIC 크로마토그램.

이온소스 렌즈에 따른 분리도 및 감도 확인

할로겐화 유기물질 29종 분석을 위하여 기존에 사용하던 3mm 이온소스 렌즈의 사이즈를 9mm로 변경하였습니다. GC/MSD의 소스 렌즈 사이즈는 분석 성능에 큰 영향을 미칩니다. 일반적으로 소스 렌즈 사이즈가 커질수록 이온소스 챔버 내에서의 흐름이 개선되어 분석 정밀도와 재현성을 높이는 데 도움이 됩니다. 이온소스의 렌즈 사이즈를 변경함으로써 많은 이온을 질량분석기 내부에 포함할 수 있기 때문에 할로겐화 유기물질처럼 복잡한 다중 성분의 분석 시 유리한 것을 확인하였습니다. 특히, 정밀도 테스트를 통하여 큰 사이즈의 이온소스 렌즈를 사용했을 때, 피크 분리도 및 감도가 높아지는 것을 확인할 수 있었습니다. 렌즈 사이즈에 따른 할로겐화 유기물질 29종의 피크 분리도 및 감도에 대한 비교 크로마토그램을 그림 3에 표시하였습니다.

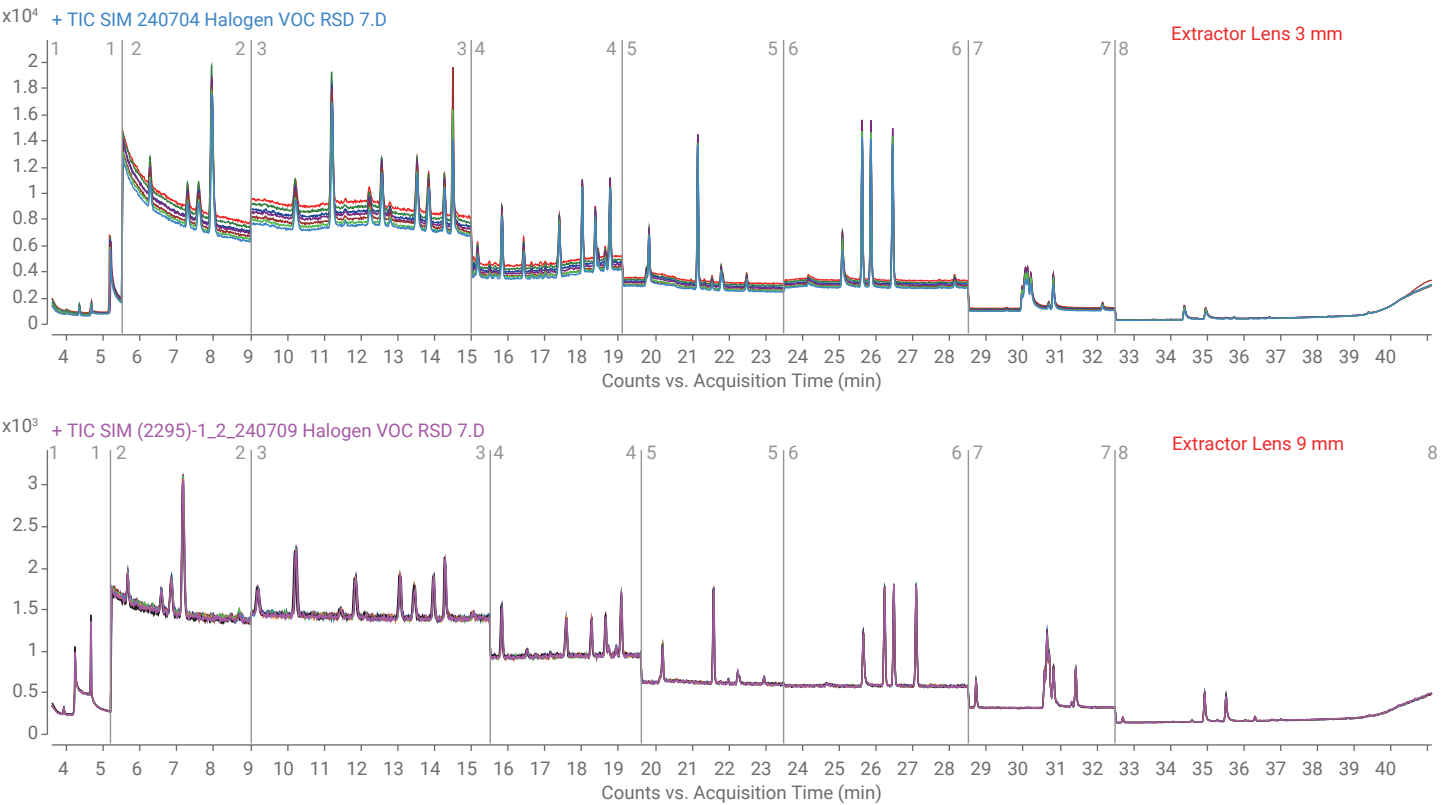


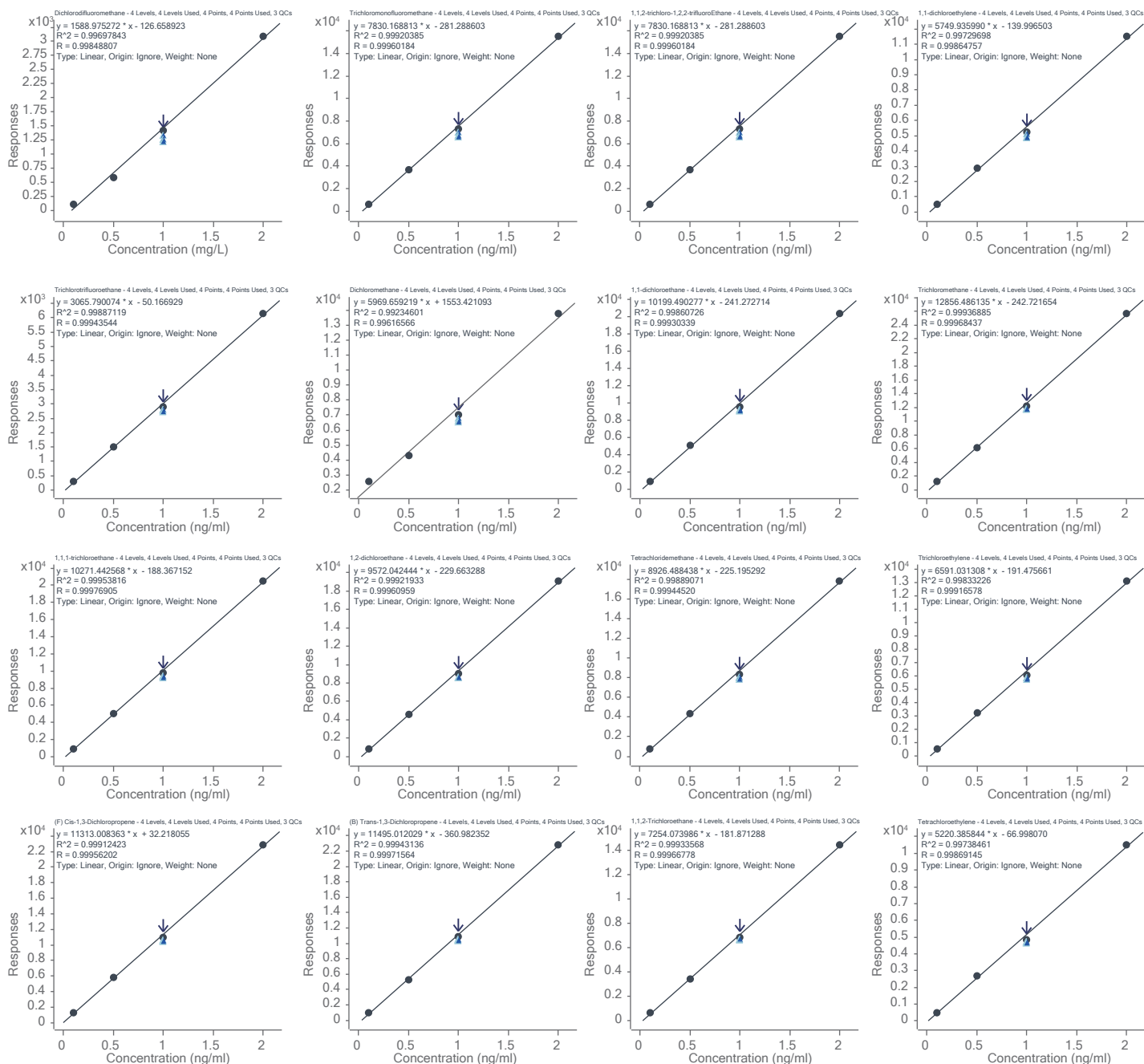
그림 3. 이온 소스 렌즈 사이즈에 따른 할로겐화 유기물질 29종의 분리도 및 감도.

검량직선성(R^2)

할로겐화 유기물질 29종에 대한 검량선은 메탄올(Methanol)로 희석하여 총 4 포인트(0.1-2.0µg/mL)로 작성하였습니다. 할로겐화 유기물질 29종의 모든 이성체는 작성된 4 포인트의 검량선 범위에서 선형반응을 나타내었으며, 29종의 모든 이성체에 대한 검량직선성(R^2)은 0.99 이상임을 확인하였습니다. 할로겐화 유기물질 29종의 모든 분석물질에 대한 검량직선성(R^2)을 표 4 및 그림 4에 표시하였습니다.

표 4. 할로겐화 유기물질 29종에 대한 검량직선성(R^2).

명칭	직선성(R^2)	명칭	직선성(R^2)
Dichlorodifluoromethane	0.9970	Tetrachloroethylene	0.9974
Trichloromonofluoromethane	0.9992	Chlorobenzene	0.9990
1,1-dichloroethylene	0.9992	2-Chlorophenol	0.9988
Trichlorotrifluoroethane	0.9973	1,4-Dichlorobenzene	0.9993
1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane	0.9989	1,3-Dichlorobenzene	0.9995
Dichloromethane	0.9923	1,2-Dichlorobenzene	0.9995
1,1-dichloroethane	0.9986	2,5-Dichlorophenol	0.9994
Trichloromethane	0.9994	2,4-Dichlorophenol	0.9978
1,1,1-trichloroethane	0.9995	4-Chlorophenol	0.9923
1,2-dichloroethane	0.9992	3-Chlorophenol	0.9988
Tetrachloridemethane	0.9989	2,3-Dichlorophenol	0.9984
Ttrichloroethylene	0.9983	2,6-Dichlorophenol	0.9979
Cis-1,3-Dichloropropene	0.9991	3,5-Dichlorophenol	0.9986
Trans-1,3-Dichloropropene	0.9994	3,4-Dichlorophenol	0.9983
1,1,2-Trichloroethane	0.9993		



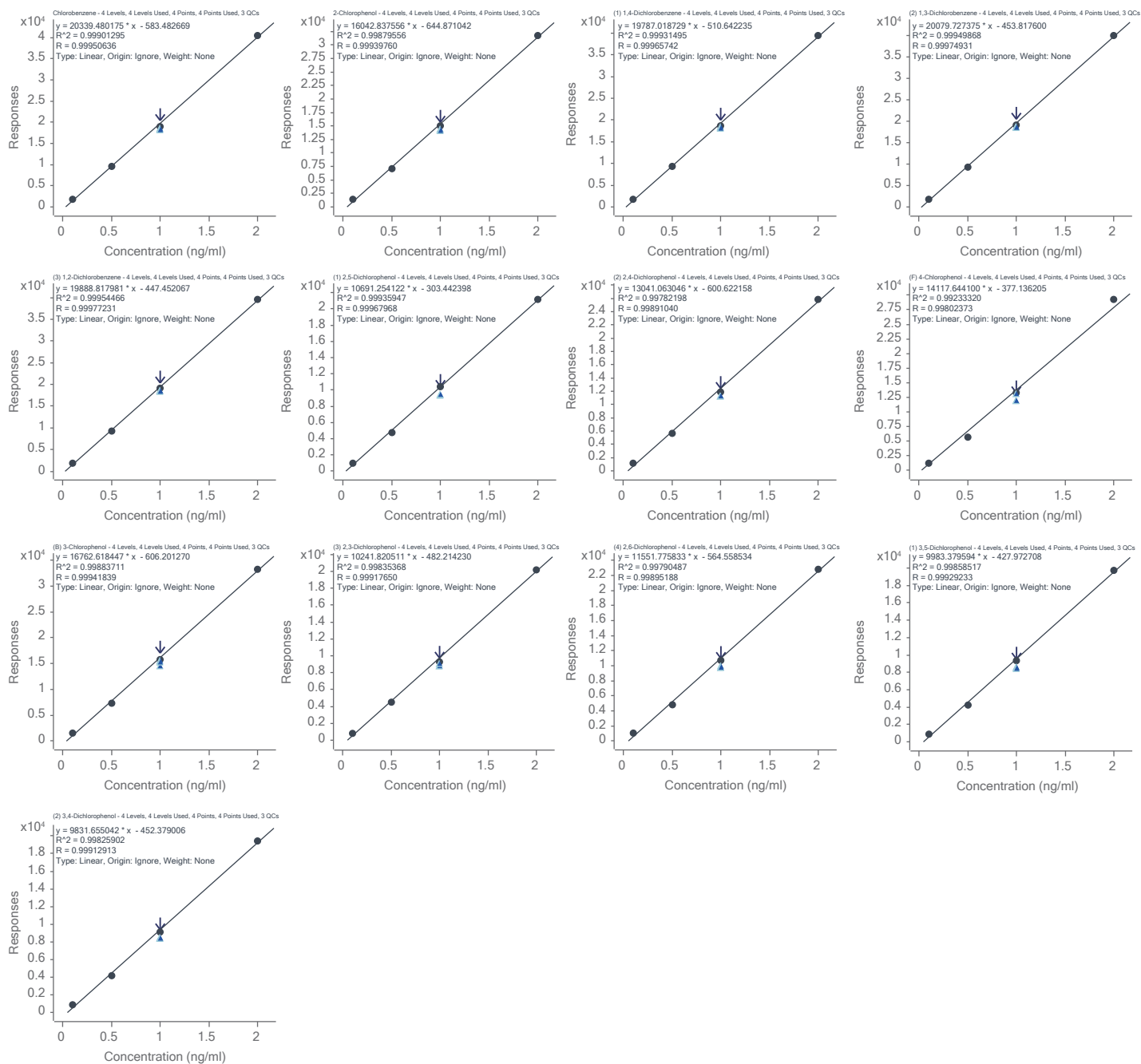


그림 4. 할로겐화 유기물질 29종에 대한 각 검량선.

할로겐화 유기물질 29종의 평균농도, 검출한계(LOD) 및 정밀도

할로겐화 유기물질 29종에 대한 8회 반복 분석 평균농도($\mu\text{g/mL}$), 검출한계(LOD) 및 정밀도(% RSD)에 대한 결과를 표 5에 표시하였습니다. 검출한계(LOD) 및 정밀도(% RSD)는 검량선 레벨1에 해당하는 농도($0.1\mu\text{g/mL}$)의 표준용액을 8회 반복 분석하여 얻은 결과값을 MassHunter Quantitative analysis 소프트웨어를 이용하여 산출하였습니다. 산출결과, 검출한계(LOD)는 $0.0031\text{--}0.0135\mu\text{g/mL}$ 로 산출되었으며, 정밀도(% RSD)는 1.0-4.5%로 높은 % RSD를 확인하였습니다.

표 5. 할로겐화 유기물질 29종에 대한 검출한계(LOD), % RSD 산출결과.

성분	시료 농도 ($\mu\text{g/mL}$)								평균농도 ($\mu\text{g/mL}$)	% RSD	LOD ($\mu\text{g/mL}$)
	MDL-1	MDL-2	MDL-3	MDL-4	MDL-5	MDL-6	MDL-7	MDL-8			
Dichlorodifluoromethane	0.157	0.153	0.159	0.146	0.150	0.147	0.156	0.148	0.152	2.1	0.0063
Trichloromonofluoromethane	0.115	0.116	0.113	0.118	0.115	0.113	0.110	0.118	0.115	3.5	0.0104
1,1-dichloroethylene	0.115	0.116	0.113	0.118	0.115	0.113	0.110	0.118	0.115	3.5	0.0104
Trichlorotrifluoroethane	0.101	0.103	0.106	0.101	0.100	0.090	0.097	0.095	0.099	4.5	0.0135
1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane	0.090	0.096	0.091	0.105	0.091	0.090	0.099	0.107	0.096	4.2	0.0127
Dichloromethane	0.180	0.154	0.163	0.163	0.177	0.162	0.167	0.160	0.166	2.0	0.0061
1,1-dichloroethane	0.122	0.107	0.116	0.110	0.111	0.117	0.104	0.111	0.112	4.1	0.0124
Trichloromethane	0.115	0.112	0.112	0.111	0.110	0.110	0.116	0.110	0.112	2.6	0.0079
1,1,1-trichloroethane	0.106	0.107	0.108	0.106	0.105	0.105	0.105	0.111	0.107	1.8	0.0054
1,2-dichloroethane	0.108	0.112	0.114	0.113	0.107	0.110	0.111	0.112	0.111	2.7	0.0081
Tetrachloridemethane	0.110	0.107	0.105	0.110	0.110	0.104	0.110	0.106	0.108	3.2	0.0095
Ttrichloroethylene	0.111	0.113	0.113	0.110	0.110	0.109	0.112	0.113	0.111	2.0	0.0061
Cis-1,3-Dichloropropene	0.111	0.106	0.105	0.108	0.106	0.104	0.108	0.106	0.107	2.0	0.0061
Trans-1,3-Dichloropropene	0.116	0.123	0.118	0.117	0.118	0.116	0.118	0.115	0.118	2.8	0.0085
1,1,2-Trichloroethane	0.121	0.120	0.115	0.118	0.114	0.116	0.118	0.120	0.118	2.9	0.0088
Tetrachloroethylene	0.111	0.119	0.104	0.113	0.129	0.133	0.124	0.122	0.119	3.0	0.0090
Chlorobenzene	0.115	0.116	0.116	0.114	0.116	0.112	0.114	0.114	0.115	1.7	0.0052
2-Chlorophenol	0.131	0.126	0.130	0.129	0.130	0.130	0.130	0.129	0.130	1.5	0.0046
1,4-Dichlorobenzene	0.119	0.118	0.117	0.116	0.116	0.115	0.116	0.115	0.117	1.3	0.0040
1,3-Dichlorobenzene	0.116	0.114	0.114	0.114	0.116	0.116	0.115	0.113	0.115	1.0	0.0031
1,2-Dichlorobenzene	0.118	0.118	0.116	0.117	0.119	0.117	0.117	0.115	0.117	1.2	0.0036
2,5-Dichlorophenol	0.109	0.103	0.103	0.102	0.101	0.101	0.101	0.105	0.103	2.8	0.0085
2,4-Dichlorophenol	0.132	0.138	0.137	0.134	0.129	0.132	0.127	0.129	0.132	4.4	0.0133
4-Chlorophenol	0.101	0.098	0.098	0.097	0.096	0.096	0.091	0.098	0.097	2.5	0.0074
3-Chlorophenol	0.131	0.127	0.130	0.130	0.128	0.128	0.128	0.127	0.129	1.9	0.0055
2,3-Dichlorophenol	0.119	0.141	0.132	0.141	0.114	0.139	0.128	0.125	0.130	2.6	0.0079
2,6-Dichlorophenol	0.129	0.132	0.128	0.127	0.129	0.128	0.124	0.127	0.128	2.6	0.0079
3,5-Dichlorophenol	0.122	0.121	0.122	0.118	0.121	0.120	0.118	0.118	0.120	2.4	0.0073
3,4-Dichlorophenol	0.125	0.121	0.123	0.123	0.123	0.120	0.121	0.121	0.122	2.2	0.0065

할로겐화 유기물질 29종의 정확도 테스트

할로겐화 유기물질 29종에 대한 정확도 테스트로 회수율 측정을 진행하였습니다. 산출된 회수율은 검량선 레벨 3과 같은 농도 (1.0µg/mL)를 3회 반복 분석하여 산출하였습니다. 할로겐화 유기물질 29종에 대한 각 3회 반복 분석의 평균 회수율은 85.7-95.9%로 확인하였습니다. 폐기물공정시험기준 ES 06601.1에 고시되어 있는 정확도 범위가 75-125% 인 것을 감안하면 공정시험기준을 충분히 만족하는 값으로 확인하였습니다. 할로겐화 유기물질 29종의 각 평균 회수율을 그림 6에 표시하였습니다.

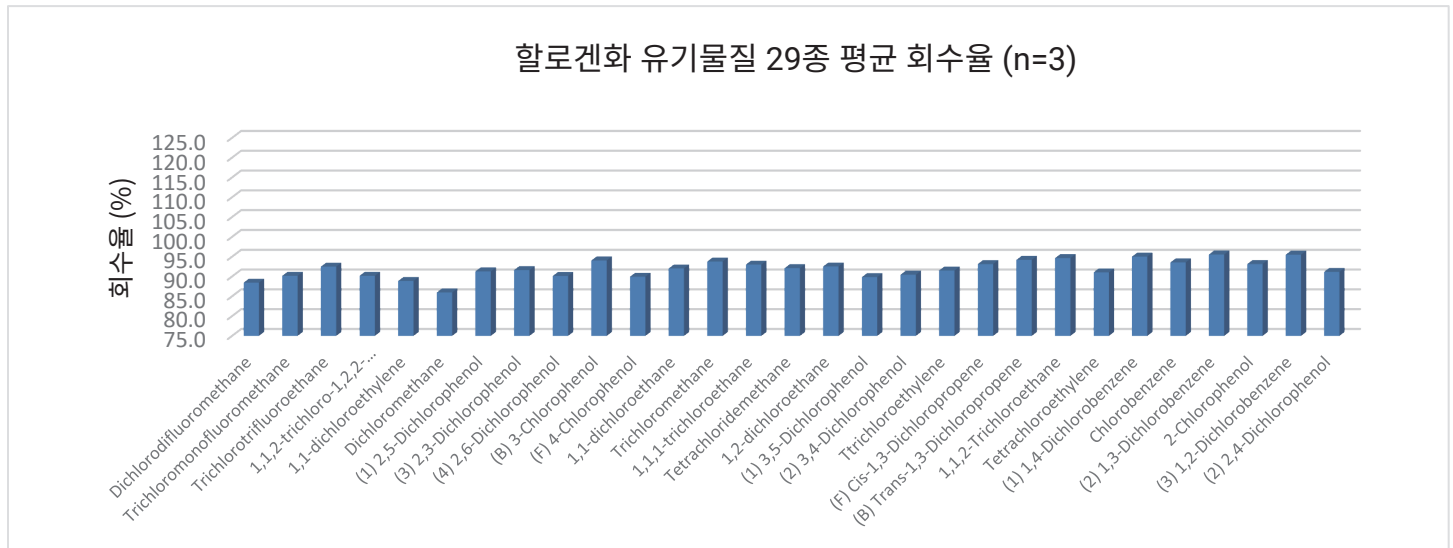


그림 5. 할로겐화 유기물질 29종 각 평균 회수율(%).

결론 및 고찰

- Agilent 8890 GC와 Agilent 5977C MSD를 이용하여 폐기물공정시험기준에 포함된 17종의 할로겐화 유기물질과 그와 유사한 분자구조를 가진 12종의 할로겐화 유기물질 총 29종에 대한 분석조건을 설정하였습니다.
- 메탄올(Methanol)로 희석한 4포인트 범위(0.1-2.0µg/mL)의 검량선에서 할로겐화 유기물질 29종에 대한 검량직선성 R^2 은 0.99 이상으로 확인하였습니다.
- 0.1µg/mL의 표준용액을 8회 반복 분석하여 검출한계 및 정밀도 테스트를 진행하였으며, 1.0µg/mL의 표준용액을 3회 반복 분석하여 정확도 테스트를 진행하였습니다.
- 각 물질별 검출한계는 0.0031-0.0135µg/mL로 산출되었으며, 정밀도(% RSD)는 1.0-4.5%로 산출되었습니다.
- 정확도는 각 물질별 3회 반복 분석의 평균 회수율 85.7-95.9%로 확인하였습니다.
- 설정된 분석법을 이용한 모든 테스트에서 폐기물공정시험기준 ES 06601.1에 고시되어 있는 정도관리 기준을 충분히 만족하여 할로겐화 유기물질 분석에 적용이 가능한 것으로 확인하였습니다.

참고 문헌

1. 국립환경과학원 제2023-17호. 폐기물공정시험기준, ES 06601.1, 2014.
2. US EPA Method 8260C, 2006, Volatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).

www.agilent.com

DE 004139

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2025
2025년 03월 25일, 한국에서 인쇄
5994-8143KO

한국에질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
DF타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com

