

ASTM D7065-06을 이용한 옥틸페놀 분석

- GC/MS Application



Abstract

옥틸페놀은 수질오염물질로서 알킬페놀류의 내분비계장애물질 (Endocrine disrupting compounds, EDCs)로 분류되어 있다. 내분비계장애물질이란 내분비 기관 안에서 호르몬의 생리 작용을 교란시키는 화합물로, 최근 이슈가 되고있는 여성 불임 증가와 남성 정자 수 감소의 원인이며 우리에게서는 흔히 환경 호르몬으로 알려져 있다. 따라서 알킬페놀류는 국내에서 유해화학물질관리법, 공중위생관리법, 식품위생법에 의해 관리되고 있으며, 세척제에는 사용할 수 없는 성분으로 규정되어있다.

이번 분석법은 ASTM D7065-06과 수질오염시험기준 ES 04614.1를 활용한 자료로 전처리는 액액추출, 농축, 정제의 단계로 진행되었으며, 기기분석은 Chromazen GC/MS를 사용하여 수질 중 존재하는 옥틸페놀의 분석을 진행하였다.

분석결과 옥틸페놀의 정량한계는 0.5062 ug/L, 정확도는 98.68%, 정밀도는 0.05 가 나왔으며 이것은 수질오염시험기준 ES 04614.1의 정도 관리 목표값으로 제시된 값을 만족하는 것을 확인하였다.

Instruments and Software

ChroZen GC/MS System

Item	Description	Part No.
Oven	ChroZen GC Mainframe Assembly for Mass Spectrometer	6701012500
Inlet	Capillary Inlet Assembly for ChroZen GC	6701012550
Detector	ChroZen MS for ChroZenGC incl. built-in turbomolecular pump - Single Quadropole - EI source (UEIS:Ultimate Efficiency Ion Source) - Turbo pump(240 L/sec) - Include fore pump and spares kit - Higher Sensitivity (S/N for OFN 2500:1)	6901012110
Install. Option	Start-up kit (Without GC Capillary Column)	1601011110
YCM Liquid Autosampler	ChroZen PAL LSI system for liquid injection consisting of: 1 pc base 850 X/Y unit with PAL Control Board 1 pc head 1 pc Safety guard 1 pc power and cables 1 pc Liquid Syringe Tool 1 pc Standard Wash Module 2 pc Smart Liquid Syringe 10uL, Gauge 26S, conical, metal plunger 1 pc Trayplate 3 pc Sample Racks for 54 vials of 2 mL	6501011590
	Mounting Kit for ChroZen GC	PAL3-Kit-YI6700
CDS	YL-Clarity software for single instrument of YL GC	5301011020
	MS module of YL-Clarity(Library 별도)	5301011180
	Autosampler control of YL-Clarity	5301011040
	Library(NIST/EPA/NIH 2017 edition)-306,622 spectra	NIST17-MS-LIB
Column	YL 5ms (30m x 0.25mm i.d. x 0.25um)	1256120170
ACC	ChroZen PAL System Vial 2CV, 1.5mL Clear Glass with Label, designed for the YL PAL Autosampler. 12x32mm, 1st Class Hydrolytic Glass, fits ND9 Screw Caps, Pk of 100 Pcs	Vial-1.5-ND9-CG-100
	ChroZen PAL System Screw Cap 2CV, designed for the YL PAL Autosampler. ND9, Magnetic, Gold, Silicone/PTFE Septa 1.0mm, Pk of 100 pcs	Cap-ND9-St-SP10-100

Reagents and Standards

① 메탄올 (methanol, CH₃OH)

- 기체크로마토그래피 질량분석기에 주입하였을 때 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

② 다이클로로메탄 (methylene chloride)

- 기체크로마토그래피 질량분석기에 주입하였을 때 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다

③ 무수황산나트륨 (anhydrous sodium sulfate, Na₂SO₄)

④ 9 M 황산 (Sulfuric acid, H₂SO₄)

- 조제 시에 천천히 넣어 식히면서 사용한다.

⑤ Octylphenol 표준용액

- 고순도 옥틸페놀 시약을 사용하며 크로마토그래피용 메탄올로 정확한 농도로 조제한다.

⑥ 4-n-Nonylphenol 대체표준용액

- 고순도 4-n-Nonylphenol 시약을 사용하고 크로마토그래피용 메탄올을 이용하여 정확한 농도로 조제한다.

⑦ phenanthrene-d10 내부표준용액

- 고순도 phenanthrene-d10 시약을 사용하여 크로마토그래피용 메탄올을 이용하여 정확한 농도로 조제한다.

Preparation of Standard Solution

① Octylphenol 표준용액

품질보증서가 첨부된 시판된 표준용액을 사용한다.

표준용액의 희석은 메탄올을 이용하여 희석하며 검량선작성을 위한 농도의 범위는 0.5 ~ 10.0 mg/L 로 제조하였다.

② 4-n-Nonylphenol 대체표준용액 (Surrogate, SS)

품질보증서가 첨부된 시판된 표준용액을 사용한다.

4-n-Nonylphenol은 대체표준용액으로 모든 바탕시료, 표준물질, 시료에 주입되어 각 시료에 대한 시험방법의 효율을 확인하기 위해 사용된다. 대체표준물질은 전처리 전에 첨가하여 전처리부터 추출과 분석에 이르기까지 전반적인 과정을 확인할 수 있다.

③ phenanthrene-d10 내부표준용액

(Internal Standard, IS)

품질보증서가 첨부된 시판된 표준용액을 사용한다.

phenanthrene-d10은 내부표준용액으로 분석하기 직전에 바탕시료, 표준시료, 시료에 첨가한다. 내부표준용액은 분석하고자 하는 대상 물질과 유사한 크로마토그래피 특징을

가져야 하며, phenanthrene-d10은 옥틸페놀과 유사한 특징을 가지고 있다. 정량 시 내부표준물질법에 의해 phenanthrene-d10의 감응과 비교하여 모든 분석물질의 감응을 측정한다.



Fig 1. Chrozen GC/MS

Preparation of Water Samples

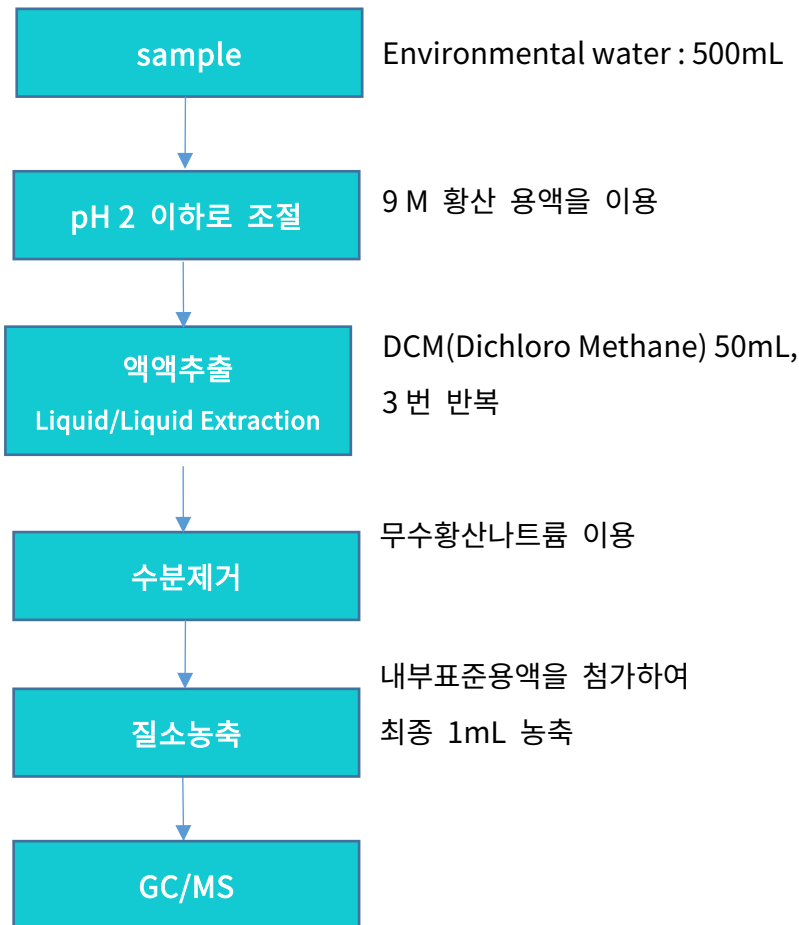


Table 1. Preparation of Water

수질 시료 전처리는 시료의 상태에 따라 시료량을 다르게 하여 Table 1.에 따라 전처리를 한다.

전처리를 시작하기 전에 대체표준물질인 4-n-Nonylphenol 을 첨가하고 pH를 2 이하의 산성 상태로 만든다. 추출용매인 DCM을 넣어 액액 추출로 층분리를 한 다음, DCM층을 무수황산나트륨을 이용하여 수분을 제거한 후 모은다. 이 과정을 3번 반복한 다음 모아진 DCM층을 최종 1mL이 되도록 질소농축을 한다. 농축된 시료는 실리카겔을 이용하여 정제한 다음, 정제된 시료를 다시 최종 1mL이 되도록 농축을 한다. 이렇게 농축된 시료를 GC vial에 담아 분석을 한다.

GC/MS의 조건은 Table 2.에 명시하였으며, 옥틸페놀은 SIM (Selected Ion Monitoring) Mode 로 분석하였다.

GC conditions	MS conditions
Column: YL 5ms (30m x 0.25mm I.D. x 0.25 μ m)	Ion source: 200°C Transfer Line: 250°C
Inlet: splitless, 1 μ L Injection	Detection: SIM mode
Oven temperature program : 50°C, 2min, 10°C/min to 160°C, 5°C/min to 200°C, 2min, 30°C/min to 320°C, 3min,	

Table 2. GC/MS Conditions

	Compound	Molecular Weight	Selected Ions, m/z
1	Octylphenol	206	135, 107
2	4-n-Nonylphenol (SS)	220	107, 220
3	Phenanthrene-d10 (IS)	188	188, 187

Table 3. GC/MS Chromatographic Conditions

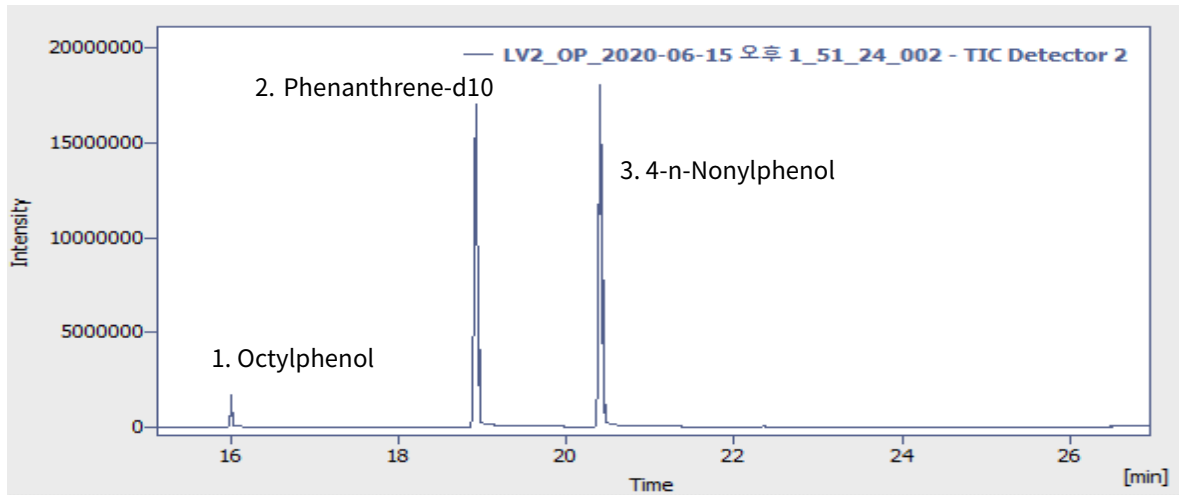


Fig 2. Chromatogram

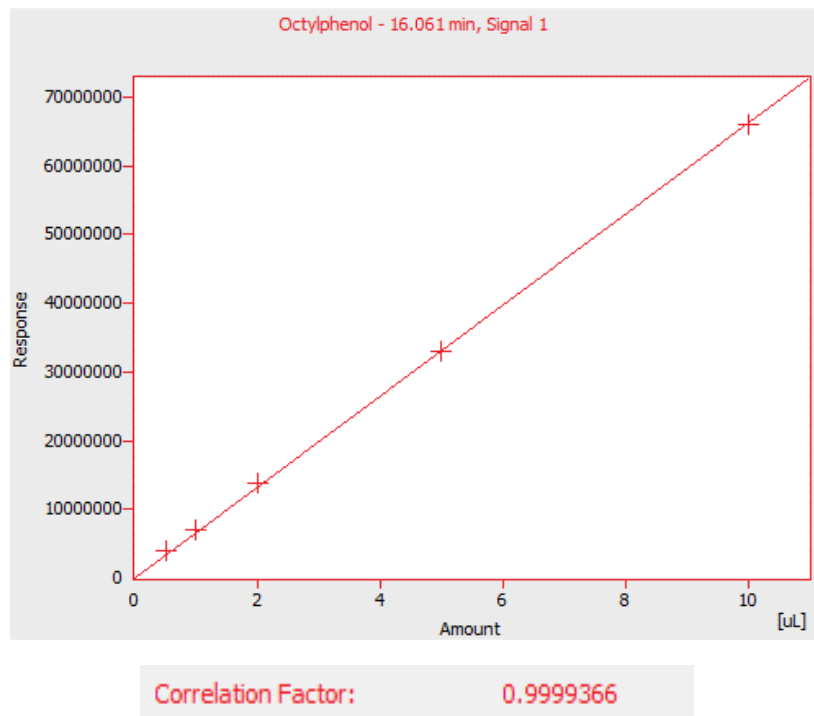


Fig 3. Verification of Calibration Curve

R.T (min)	방법검출한계 (µg /L)	정량한계 (µg /L)	Accuracy (%)	Precision
16.061	0.1589	0.5062	98.68	0.05

Table 4. Validity of Test Method

Result

시험 결과의 유효성을 검토하기 위하여 직선성, 정확도, 정밀도(RSD%), 방법검출한계(MDL)를 확인하였다. [Fig 2] [Table 4]

내부표준용액(Phenanthrene-d10)을 이용한 내부표준법으로 검량선을 작성하였고, [Fig3] 결과는 국립환경과학원에서 배포한 ‘환경시험, 검사 QA/QC 핸드북’에 따라 데이터를 산출하였다

수질 시료의 분석은 지표수를 사용하였으며 내부표준용액과 대체표준용액을 첨가하여 분석하였다. [Fig4]

매트릭스가 복잡한 시료이기 때문에 Scan Mode(붉은색)에서의 분석결과에 정량이 어려운 그래프가 나온 반면 SIM Mode(파란색)에서의 분석결과에 베이스라인이 안정된 그래프의 모습인 것을 확인할 수 있었다. 첨가된 표준용액의 회수율은 90~110%로 만족한 결과가 나오는 것으로 확인되었다.

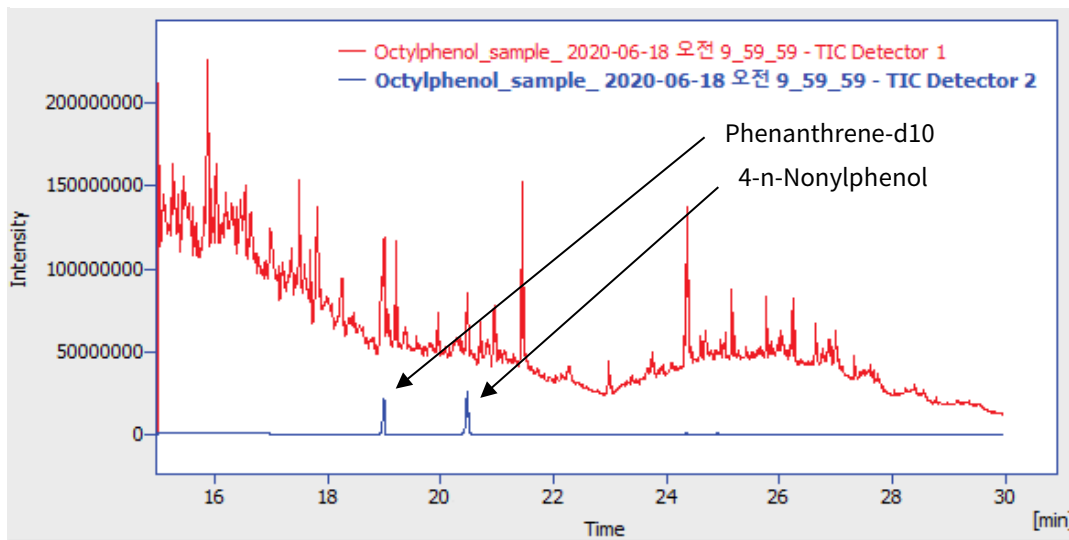


Fig 4. Sample Chromatogram

Conclusion

이번 연구에서는 영인크로매스의 Chrozen GC/MS를 이용하여 수질 중 옥틸페놀을 분석하였다. ASTM D7065-06과 수질오염시험기준 ES 04614.1 를 참고하여 분석하였으며, 분석 결과는 국립환경과학원의 ‘환경시험, 검사 QA/QC 핸드북’ 따라 데이터를 산정하였다. 산정된 데이터 모두 높은 신뢰성을 가진 분석 결과임을 확인하였다.

Reference

- EPA Method 8270E_ Semivolatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry
- ASTM D7065-06_ Standard Test Method for Determination of Nonylphenol, Bisphenol A, p-tert-Octylphenol, Nonylphenol Monoethoxylate and Nonylphenol Diethoxylate in Environmental Waters by Gas Chromatography Mass Spectrometry
- 수질오염시험기준 ES 04614.1_옥틸페놀 기체크로마토그래피-질량분석법
- 환경시험 검사 QA/QC 핸드북_국립환경과학원(2011)



14042, 경기도 안양시 동안구 안양천동로 60

TEL: 031-428-8700

FAX: 031-428-8787

E-mail: mkt@youngincm.com

Homepage: www.youngincm.com