

Application News

No. 07-2507-ENK

GCMS-QP2020 NX Gas Chromatography Mass Spectrometer

액-액 추출 및 GC-MS를 이용한 물 소독 부산물 8종 정량 분석

Quantification of 8 Disinfection Byproducts from Water by Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry

■ 서론

소독 부산물(Disinfection Byproducts, DBPs)은 수처리 과정에서 물을 소독하는 동안 생성되는 화학적 부산물이다. 염소와 클로라민과 같은 소독제는 수중 미생물을 제거하기 위해 널리 사용되고 있으나, 아미노산을 비롯한 자연계에 존재하는 불안정한 유기 화합물과 반응하여 다양한 DBPs를 형성한다. 이러한 DBPs에 대한 만성적 노출은 암 발생 위험 증가, 간 손상 및 신경계 기능 저하와 같은 부정적인 영향을 유발할 수 있는 것으로 보고되고 있다. 따라서 수중 DBPs의 정확한 검출 및 정량 분석은 공중보건 보호를 위해 매우 중요하다.

미국 환경보호청(US Environmental Protection Agency, US EPA)은 음용수 종 특정 DBPs의 정량 분석을 위한 시험법으로 EPA Method 551.1을 제시하고 있으며, 해당 시험법에서는 전자포획검출기(Electron Capture Detector, ECD)가 장착된 가스크로마토그래피(GC/ECD)를 이용하여 분석한다^[1]. 그러나 GC/ECD는 분석 성분에 대한 선택성이 제한적이기 때문에 가스크로마토그래피-질량분석기(GC/MS)를 이용한 분석이 요구된다. DBPs 측정을 위한 분석법은 GC/ECD에 기반하고 있으나, GC/MS는 알려진 화합물과 미지 화합물을 동시에 정량 및 정성 분석 할 수 있다는 점에서 중요한 장점을 갖고 있으며, 복잡한 수질 시료에 대해 보다 포괄적인 데이터를 제공할 수 있다. 또한, GC/MS는 더 넓은 농도의 정량 범위를 갖으며, 우수한 감도와 선택성, 화합물 구조 정보를 제공하므로 소독부산물 및 기타 수중 오염물질에 대한 정밀 분석에 이상적인 분석 기법이다.

본 뉴스레터에서는 액-액 추출(Liquid-Liquid Extraction)을 시료 전처리 방법으로 적용한 후, Shimadzu GCMS-QP2020 NX를 이용하여 8종의 DBPs(그림 1)를 분석하고, 해당 장비의 성능을 평가하였다.

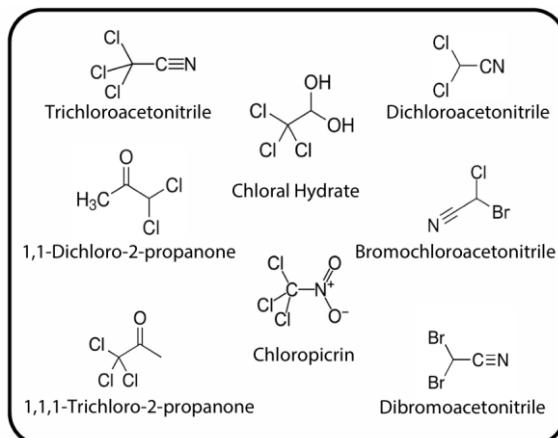


그림 1. 8종의 DBPs 구조

■ 시료 및 장비

8종 DBPs 혼합 표준용액, 내부표준물질(Internal Standard, IS)인 p-브로모플루오로벤젠(p-bromofluorobenzene), 그리고 대체표준물질(Surrogate Standard, SS)인 데카플루오로비페닐(decafluorobiphenyl)은 Accustandard에서 구입하였다 (Cat No. : M-551.1B, M-551.1-IS, M-551.1-SS). 추출 용매로는 터트-부틸메틸에테르($\geq 99.5\%$, Methyl tert-Butyl Ether, MTBE)를 사용하였으며, 시료 전처리에 사용된 무기염류인 제이인산나트륨(sodium phosphate dibasic, Na₂HPO₄), 인산이수소칼륨(potassium phosphate monobasic, KH₂PO₄), 염화나트륨(sodium chloride, NaCl)은 모두 분석용 시약을 사용하였다. 시험법 성능 평가에는 수돗물을 사용하여 분석하였으며, 무첨가(unspiked) 시료에서 대상 물질을 정량 분석하였다. 분석 장비는 Shimadzu GCMS-QP2020 NX를 이용하였다(그림 2).



그림 2. GCMS-QP2020 NX

■ 샘플 준비

검정 곡선

표준물질 및 대체표준물질의 표준용액은 MTBE를 사용하여 500 ppb 농도로 조제하였다. 이 표준용액으로부터 5-200 ppb 범위의 6 포인트 검정 곡선 표준용액을 준비하였으며, 각 용액에는 1 ppm 농도의 내부표준물질을 첨가하였다. 시료 추출 과정의 효율을 검증하기 위해 검정 곡선 중 레벨 4에 대체표준물질(166 ppb)을 첨가하여 레벨 4에서 측정된 대체표준물질의 피크 면적을 시료에서 관측된 피크 면적과 비교하였으며, 그 차이를 회수율 보정에 사용하였다.

수질 시료 및 회수율 시료의 전처리

분석에 앞서 EPA 551.1에 명시된 바와 같이, 분액깔때기에 50 mL의 수질 시료를 넣고 인산 완충제 1 g (Na₂HPO₄ 1 %, KH₂PO₄ 99 %)을 첨가하여 pH를 4.8-5.5 범위로 유지한다. 이후 모든 염이 완전히 용해될 때까지 분액깔때기를 흔들어 준 후, 10 ppm의 대체표준물질 50 μ L를 첨가한다. 그 다음 MTBE 3 mL를 넣고 2분간 강하게 흔들어 추출한다.

이후 염화나트륨 10 g을 용액에 첨가하고 분액깔때기를 10분간 섞어준다. 혼합물의 상분리가 원활히 이루어지도록 20분간 정치하여, MTBE로 이루어진 상부의 유기층과 하부의 수층의 분리가 뚜렷이 되도록 한다. 층 분리가 완료된 후, 하부 수층을 조심스럽게 제거하고 상부 유기층을 피펫을 사용하여 5 mL 바이알에 옮긴다. 이후 유기층 990 μL 를 취하여 바이알에 옮기고 100 ppm의 내부표준물질 10 μL 를 첨가한 후 혼합한다.

회수율 시험은 인산 완충제 1 g을 첨가한 후, 50 mL의 물에 대상 분석물질 5 ppb와 대체표준물질 10 ppb를 첨가하여 앞에서 언급한 동일한 추출 과정에 따라 진행한다. 또한, 분석 시료의 추출은 위에서 기술된 것과 동일한 절차에 따라 수행한다.

■ 분석 조건

획립된 분석 조건은 표 1에 자세히 나타냈다. 분석에 앞서 기기와 컬럼을 모두 안정화 하였으며, GCMS-QP2020 NX의 High Sensitivity 모드의 자동 투닝을 사용하였다. 대상 분석물질, 대체표준물질 및 내부표준물질의 농도를 각각 500 ppb로 준비하여, Scan 모드에서 머무름 시간을 확인하였다.

표 1. GC-MS 분석 조건

GC Inlet parameters	
Analytical column	: SH-I-5Si MS (30 m x 0.25 mm I.D., df=0.25 μm) (P/N:221-75951-30)
Injector temp.	: 240 $^{\circ}\text{C}$
Injection mode	: Splitless
Injection volume	: 1 μL
Flow control mode	: Linear Velocity (39.4 cm/s)
Column flow	: 1.2 mL/min
Purge flow	: 1.0 mL/min
Column Oven Program	
Rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
-	35
40	220
	Hold Time (min)
	16
	4.37
MS parameter	
Ion source temp.	: 290 $^{\circ}\text{C}$
Interface temp.	: 290 $^{\circ}\text{C}$
Solvent cut time	: 2.5 min
Detector voltage	: 0.6 kV (relative to tune result)
Event time	: 0.3 s (scan), 0.05 s (SIM)
Scan range	: 35.0 – 600.0 m/z

대상 분석물질, 내부표준물질 및 대체표준물질에 해당하는 피크는 NIST GC/MS 라이브러리를 이용하여 정성하였다. 각 분석물질에 대해 정량이온(Quantifier ion)과 확인이온(Qualifier ion)을 선정하고, 이에 따라 화합물 테이블을 작성하였으며, 이를 기반으로 GCMSsolution 소프트웨어 내의 "Creation of Automatic Scan/SIM Table (COAST)" 기능을 사용하여 Scan/SIM 분석조건을 생성하였다. GCMS-QP2020 NX의 초고속 스캔 성능(20,000 u/s)은 분석 성능의 저하 없이 Scan과 SIM을 동시에 측정할 수 있다.

생성된 Scan/SIM 분석 조건은 시료의 정량 분석에 이용하였으며, 내부표준법을 적용한 데이터와 검정 곡선은 다수의 데이터를 동시에 처리할 수 있는 LabSolutions Insight 소프트웨어를 사용하여 처리하였다. 또한, 이에 따라 무첨가 시료와 5 ppb 농도로 첨가한 시료를 적용하여 정량 분석하였다.

■ 결과 및 고찰

대상 분석물질에 대해 6 포인트의 검정 곡선을 측정하였다. 모든 분석물질에 대해서 상관계수(r^2)가 0.99 이상인 우수한 직선성을 나타났으며, 정확도는 80~120 % 범위 내에 있었다. 또한 5 ppb 표준용액에서 모든 분석물질에 대해 신호대잡음비(S/N)가 10 이상으로 확인되었다(표 2).

표 2. 분석 대상물질의 S/N 및 검정 곡선의 직선성(r^2)

Name	RT (min)	Target m/z	S/N (5 ppb)	Linearity coefficient (r^2)
Trichloroacetonitrile	3.25	108	513	0.9989
Chloral Hydrate	3.91	82	53	0.998
Dichloroacetonitrile	4.24	74	26	0.9965
1,1-Dichloro-2-propanone	4.35	63	13	0.9989
Chloropicrin	5.72	117	56	0.9988
Bromochloroacetonitrile	8.03	74	16	0.9983
1,1,1-Trichloro-2-propanone	8.72	125	49	0.9984
Dibromoacetonitrile	16.7	118	24	0.9979

시료에 첨가된 대체표준물질의 피크 면적은 표준용액 레벨 4의 면적과 유사하여, 추출 과정의 효율성이 확인되었다. 또한 5 ppb 회수율 시료에서도 모든 화합물에 대해 70~120 % 범위의 허용 가능한 회수율을 나타내었다. Chloral hydrate이 다른 대상 물질들(92~116 %)에 비해 상대적으로 낮은 회수율(70 %)이 나타난 것은 추출 과정 중 분석물질의 안정성이 낮은 것으로 판단된다. 회수율 결과는 표 3에 나타내었다.

표 3. 회수율 결과

Name	Sample	Conc. (ppb)		% Recovery
		Spiked	Result	
Trichloroacetonitrile	-	5	4.6	92
Chloral Hydrate	-	5	3.5	70
Dichloroacetonitrile	-	5	5.7	114
1,1-Dichloro-2-propanone	-	5	4.9	98
Chloropicrin	-	5	5.5	110
Bromochloroacetonitrile	-	5	5.8	116
1,1,1-Trichloro-2-propanone	-	5	5.6	112
Dibromoacetonitrile	-	5	5.8	116
Decafluorobiphenyl (SS)	11.3	10	9.2	92

내부표준물질과 대체표준물질의 크로마토그램은 그림 3에 나타내었으며, 대상 분석물질의 크로마토그램과 해당 검정 곡선은 그림 4에 나타냈다.

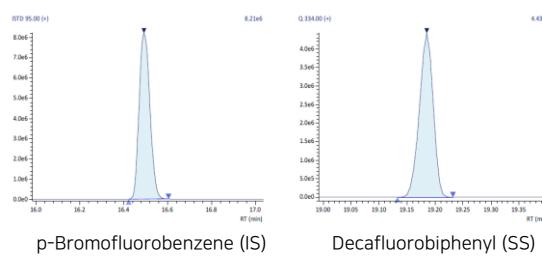


그림 3. 내부표준물질 및 대체표준물질의 크로마토그램 (80 ppb)

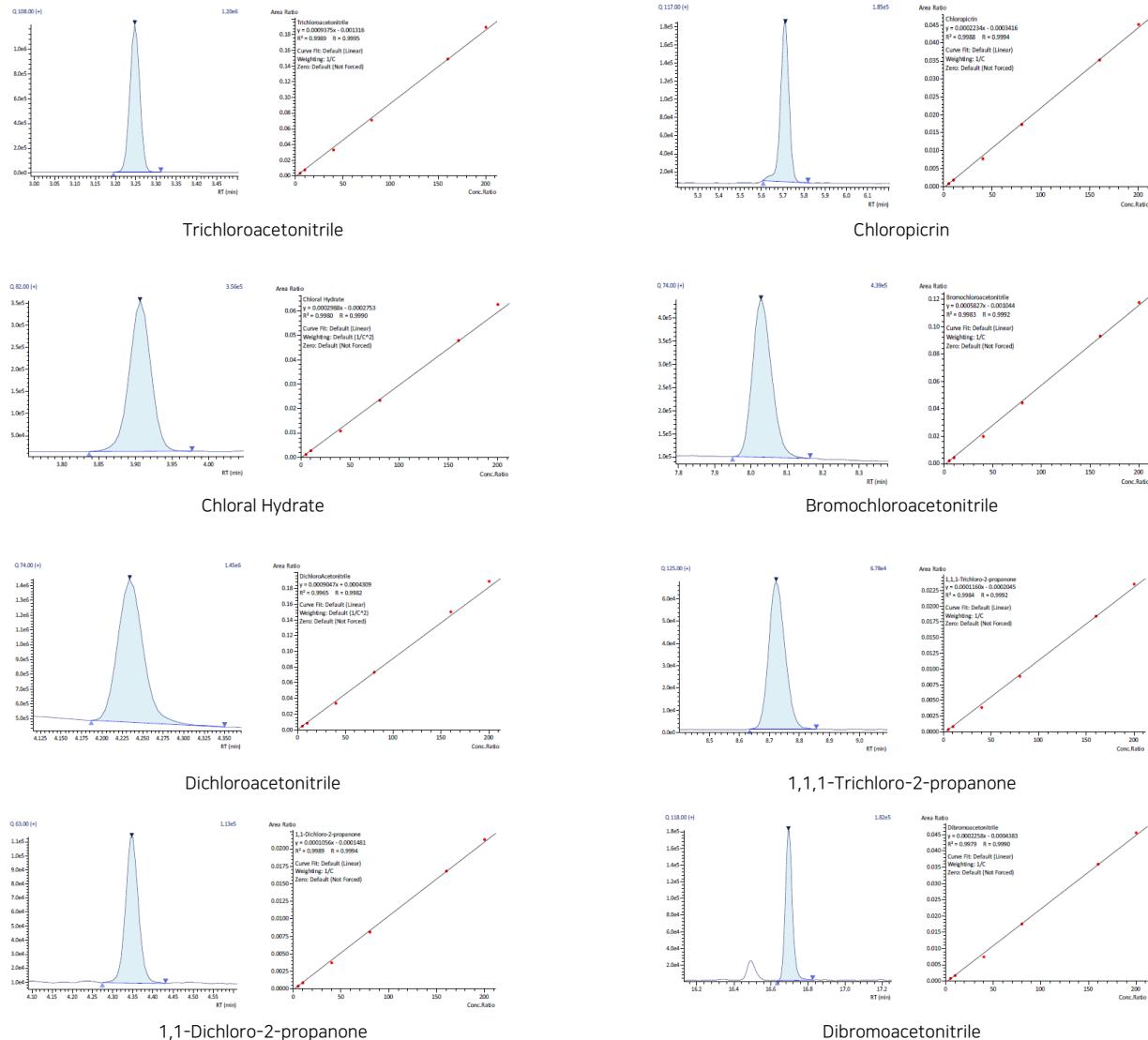


그림 4. 대상 분석물질의 크로마토그램 및 검정 곡선 (80 ppb)

■ 결론

- ◆ EPA 551.1 시료 전처리 프로토콜을 기반으로 Shimadzu GCMS-QP2020 NX를 이용하여 8종의 할로겐화 소독부산물(DBPs)에 대한 고감도 GC/MS 분석법을 개발하였다.
- ◆ 모든 분석물질에 대해 검정 곡선의 직선성과 5.0 ppb 농도 수준에서의 회수율은 우수한 결과를 나타냈다. 이것을 통해 액-액 추출 전처리법과 GC/MS 기법을 이용하여 수돗물 중 해당 DBPs를 저농도 수준에서 분석하는 데 적합함을 확인하였다.

■ 참고 문헌

1. EPA METHOD 551.1 :Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-551.1.pdf> (accessed 28-10-2025)

GCMSSolution, LabSolutions Insight는 일본 및/또는 기타 국가에서 Shimadzu Corporation 또는 그 계열사의 상표입니다.

07-2507-ENK



Shimadzu Corporation
www.shimadzu.com/an/

Shimadzu Scientific Korea
www.shimadzu.co.kr

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures. Not available in the USA, Canada, and China.
This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.

The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. Company names, products/service names and logos used in this publication are trademarks and trade names of Shimadzu Corporation, its subsidiaries or its affiliates, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®". Third-party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®". Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.

The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.

Copyright © 2025 SHIMADZU group. All rights reserved.