

Application News

No. 04-AD-0303-ENK

GCMS-QPTM2020 NX HS-20 NX (Loop Model)

HS-20NX-GCMS QP2020NX를 이용한 표층수 및 수돗물 중 1,4-dioxane 분석

1,4-Dioxane Analysis on Surface Water and Tap Water
by Static Headspace and GCMS

■ 서론

1,4-다이옥산(1,4-dioxane)은 특정 화학 제조 공정에서 부산물로 생성되어 비누, 세제 등 다양한 소비재 및 산업용 제품에 잔류할 수 있는 물질이다. 해당 제품이 사용 후 하수로 배출되면서 환경 중으로 유입될 가능성이 있으며, 오염된 환경에 지속적으로 노출될 경우 간 독성이나 발암성 등 인체에 유해한 영향을 유발할 수 있는 것으로 보고되고 있다. 따라서 수 환경 중 1,4-다이옥산에 대한 체계적인 관리와 지속적인 모니터링이 필요하다.

본 뉴스레터에서는 정적 헤드스페이스(static headspace)와 GC/MS를 결합한 분석법을 적용하여 표층수 및 수돗물 중 1,4-다이옥산을 정량 분석하고자 하였다. 기존 Shimadzu Application Data Sheet No.108을 참고하여 분석 조건을 최적화하였으며, 해당 방법의 고감도 분석 성능과 우수한 재현성을 평가하였다.

■ 장비 및 분석조건

분석조건

본 연구에는 HS-20 NX (Loop Model)와 GCMS-QP2020 NX가 사용되었다. 헤드스페이스 자동주입기 HS-20NX는 GC 장비와의 짧은 Transfer line을 적용하여 분석 성분의 손실을 최소화하여 높은 감도를 확보할 수 있는 특징을 갖고 있다. 또한 GCMS-QP2020 NX는 초 미량 분석에 적합한 특허 이온 소스 기술이 적용된 장비이다.

표준용액 및 시료 준비

1,4-다이옥산 표준물질과 염화 나트륨(Sodium chloride, NaCl)은 Merck 제품을 사용하였으며, 희석용 용매로는 Milli-Q 등급의 초순수를 사용하였다. 헤드스페이스 분석 시 감도 향상을 위해 salting-out 효과를 유도하고자 염화 나트륨을 첨가하였다. 검량선 작성을 위해 1,4-다이옥산 표준용액을 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 µg/L 농도로 조제하였으며, 각 표준용액 2 mL를 염화 나트륨 0.7 g이 담긴 20 mL 헤드스페이스 바이알에 분주 후 밀봉하여 분석하였다.

실제 시료로는 수돗물과 표층수인 하천수를 사용하였으며, 표준용액과 동일한 방법으로 전처리 후 분석을 수행하였다.



그림 1. HS-20 NX + GCMS-QP2020 NX

표 1. 기기분석 조건

Headspace Autosampler Parameter (HS-20 NX, Loop Model)	
Oven Temp.	70 °C
Sample Line Temp.	150 °C
Transfer Line Temp.	150 °C
Shaking Level	5
Multi Injection Count	1
Pressurizing Gas	Nitrogen
Pressurizing Gas Pressure	57 kPa
Equilibrating Time	30.0 min
Pressurizing Time	1.0 min
Pressure Equilib. Time	0.1 min
Load Time	0.5 min
Load Equilib. Time	0.1 min
Injection time	1.0 min
Needle Flush Time	1.0 min
GC Cycle Time	27.0 min
Sample Loop Volume	1 mL
GC Parameter (GCMS - QP2020NX)	
Carrier Gas	Helium
Injection Mode	Split mode, split ratio 5
Flow Control Mode	Linear Velocity, 62.5 cm/s
Purge Flow	3 mL/min
Column	SH-I-624 Sil MS (30 m x 0.32 mm I.D. x 1.8 µm df) [P/N: 227-36077-01]
Column Oven Temperature Program	40 °C (Hold time: 2 min) → rate: 20 °C/min to 230 °C (hold time: 5 min)
MS Parameter	
Ion Source Temp.	200 °C
Interface Temp.	230 °C
Solvent Cut Time	2 min
Acq. Mode	SIM
SIM Ion for 1,4 Dioxane	88, 58 m/z

■ 결과

감도, 반복성 및 직선성

그림 2는 1,4-다이옥산에 대해 1, 2, 5, 10, 20, 50 및 100 µg/L의 7개 농도 수준에서 작성한 외부표준 검량선을 나타내었다. 검량선의 결정계수(R^2)는 0.999로 본 분석법이 우수한 직선성을 확보하고 있음을 확인할 수 있었다.

기기 검출한계(Instrument detection limit, IDL)는 0.1 µg/L로 계산되었으며, 해당 농도에서의 신호 대 잡음비(S/N)는 3 이상으로 확인되었다(그림 3a). 최저 검량 농도인 1 µg/L의 크로마토그램은 그림 3b에 제시하였으며, 표 2에 나타난 바와 같이 1 µg/L 농도에서 검출된 피크의 S/N은 모두 10 이상을 나타냈다. 또한 1 µg/L 농도에서의 피크 면적 반복성 평가 결과($n=5$), 상대표준편차(%RSD)는 4.2 %로 양호한 재현성을 보였다(표 2).

표 2. 1 µg/L 농도의 1,4-dioxane에 대한 area count 반복성 및 S/N비

Compound		1	2	3	4	5	% RSD
1,4-dioxane	Area count	2793	2543	2814	2679	2627	4.2
	S/N	40	31	34	35	31	-

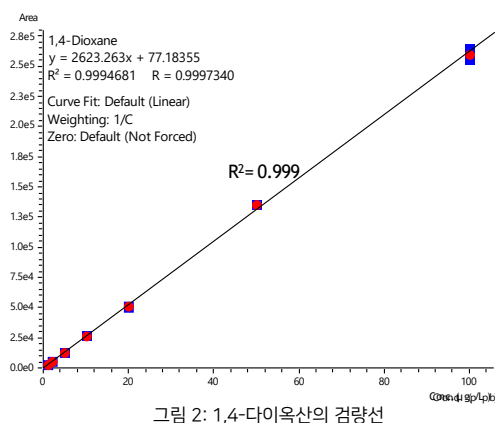


그림 2: 1,4-다이옥산의 검량선

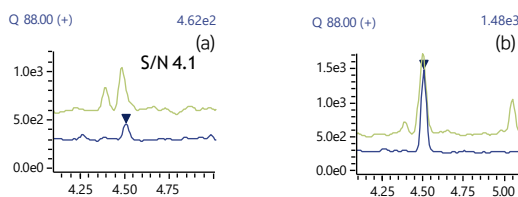


그림 3: 1,4-다이옥산의 SIM 크로마토그램 (a) 0.1 µg/L 및 (b) 1 µg/L.

정량 및 회수율 시험

수돗물과 하천수 시료를 분석한 결과, 두 시료 모두에서 1,4-다이옥산은 검출되지 않았다. 이에 따라 해당 시료를 이용하여 최종 농도 1, 10 및 100 µg/L 수준에서 회수율 시험을 수행하였으며, 모든 농도 조건에서 100 - 120 %의 양호한 회수율을 확인하였다. 회수율 시험 결과는 표 3에 요약하였다.

표 3. 수돗물과 하천수 시료의 분석 결과와 회수율 결과

Sample	Conc	Result	% Recovery
Unspiked		N.D.*	
Tap water	1 µg/L spiked	1.150	115
	10 µg/L spiked	10.854	109
	100 µg/L spiked	112.664	113
Unspiked		N.D.*	
River water	1 µg/L spiked	1.146	115
	10 µg/L spiked	10.769	108
	100 µg/L spiked	109.319	109

*Not Detected

■ 결론

HS-20NX 자동 시료 주입기와 GCMS-QP2020NX를 이용하여 수돗물 및 강물 중 1,4-다이옥산 분석을 위한 정적 헤드스페이스-GC/MS 분석법을 최적화하였다. 기기 검출한계 (IDL)는 0.1 µg/L로 설정되었으며, 해당 농도에서 신호 대 잡음비(S/N)는 3 이상을 나타냈다. 전 농도 구간에서 1,4-다이옥산의 피크 면적 값을 기반으로 검량선을 작성한 결과, 우수한 선형성($R^2 > 0.999$)을 확인하였다. 또한 실제 시료에 적용한 회수율 평가 결과, 회수율은 100-120% 범위로 나타나 본 분석법의 양호한 분석 성능을 입증하였다.

■ Acknowledgement

We would like to express our sincere appreciation to Leong En Kai, student from Nanyang Technological University, Chemistry and Biological Chemistry Department, for his valuable contribution to this project during his internship program in Shimadzu (Asia Pacific).

■ References

- United States Environmental Protection Agency, UNREASONABLE RISK DETERMINATION, accessed 18 December 2023
<https://www.epa.gov/system/files/documents/2023-07/Draft%20Revised%20Risk%20Determination%2014-Dioxane-2023.pdf>
- Shimadzu Application Data Sheet No. 108, Fast Analysis of Volatile organic Compounds (VOCs) in Water Using headspace-GC/MS, accessed 18 December 2023
https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/applications/application_note/12399/jpo_216006.pdf