

Purge & Trap GC/MS를 이용한 한강수계 및 서울시 수돗물의 1,4-Dioxane 분포특성

(A study on distribution character of 1,4-dioxane in tributaries to the Han river and tap water of Seoul by using purge & trap-GC/MS)

김상은, 하현주, 박현, 유명진*

Kim, Sang-eun Ha Hyun-Ju, Park Hyeon, Yu myong-jin*,

서울특별시 상수도연구소, 서울시립대학교*

I. 서론

1,4-다이옥산은 2004년 환경부 발표에서 대구, 경남 등 영남지역의 낙동강 수계 원수와 정수 등에서 불검출에서 240.2 $\mu\text{g/L}$ 까지 검출되어 사회적 이슈가 되었으며 최근에는 수돗물에 대한 감시항목으로 선정되기도 하였다.¹⁾

1,4-다이옥산은 유기염소용제의 안정제나 접착제, 실란트, 화장품, 의약품, 표면코팅제의 용매로 사용된다. 1,4-다이옥산의 물리화학적 성질은 무색이고 가연성 액체이며 녹는점은 11.8 $^{\circ}\text{C}$, 끓는점은 101 $^{\circ}\text{C}$ 로서 물과 유사하고 물에 용해가 잘되고 빛에 안정적이며 산소와 반응하여 과산화물을 형성하고 분자량은 88, 분자식은 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 로서 고리형 에테르(cyclic ether)화합물이다.²⁾

1,4-다이옥산의 동물노출실험에서는 장기간, 고농도로 유입되면 신장, 간, 복막, 피부 등에서 종양이 검출되었고, 사람에 대한 1,4-다이옥산의 접촉에 대한 연구에서는 데이터나 샘플수가 부족해서 발암성에 대한 관련성을 밝히기에는 어렵지만 1,4-다이옥산을 취급한 노동자에게서 암 발생율이 증가했음을 보였으며 국제암협회(IARC)는 발암가능성을 2B 그룹으로, 미국환경청은 발암가능물질 B2로 등록된 상태이다.¹⁾

일본에서 지표수에 대한 1,4-다이옥산의 조사결과 1996년에는 불검출 ~ 9.02 $\mu\text{g/L}$, 1997년에는 불검출 ~ 42.8 $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 검출되었다.³⁾ 상수처리에 사용되는 원수에서는 1,4-다이옥산이 불검출 ~ 9.1 $\mu\text{g/L}$ 가 검출된 바 있었고⁴⁾ 1,4-다이옥산과 1,1,1-trichloroethane의 농도 사이에는 관련성이 높은 것으로 나타났다.⁴⁾

1,4-다이옥산은 물에서 제거하기가 어렵고 분해가 되지 않지만 처리를 하기 위

해서 생물활성탄 여과공정에서 50 % 가량 저감할 수 있는 것으로 나타났고⁵⁾ UV/과산화수소 처리공정에서 Formaldehyde, Acetaldehyde, Glyoxal과 같은 알데하이드류, Formic, Methoxy acetic, Glycolic과 같은 유기산, 1,2-ethanediol과 같은 화합물로 분해된다.⁶⁾

미국에서는 수중의 1,4-다이옥산 관리를 위해서 각 주에서는 자체적인 농도 권고기준을 설정하고 있다. 미국 각 주의 농도 권장수준은 California가 3 $\mu\text{g/L}$ 로 가장 낮고 Florida이 5 $\mu\text{g/L}$, Michigan가 85 $\mu\text{g/L}$ 정도로 다양하다. 일본은 수돗물 내 권고기준을 50 $\mu\text{g/L}$ 로 설정하여 관리를 하고 있다.

물 중의 1,4-다이옥산의 분석은 전처리방법에 따라 액액추출, 고상추출, Purge & Trap 등의 방법을 통해서 GC/MS로 분석하는 방법을 이용하고 있다. 국내에서 분석한 사례를 살펴보면 한국과학기술연구원 생체대사연구센터에서는 MTBE나, n-Hexane의 유기용매로 추출하는 액액추출-GC/MS 방법을 통해서 0.05 $\mu\text{g/L}$ 까지 검출하였고⁸⁾, EPA는 Method 8260법인 Purge & Trap-GC/MS 법으로 분석할 경우 검출한계 12 $\mu\text{g/L}$ ⁹⁾, 1624법에서는 50 $\mu\text{g/L}$ 의 검출한계를 얻을 수 있다고 하였다¹⁰⁾.

본 연구에서는 1,4-다이옥산의 분석에 영향을 미치는 Purge & Trap 장치에서 퍼지시간과 트랩의 흡착온도에 따른 분석 조건을 고찰하고, Purge & Trap-GC/MS 법을 이용하여 1,4-다이옥산을 미량농도까지 검출할 수 있는 방법을 정립하였다. 또한 한강수계와 상수도계통에 대한 조사를 위해서 한강수계 지류천 8지점과 상수원수 2지점, 취수장 6지점의 취수원수와 정수장에서 정수처리를 거친 정수 12지점, 상수도 관망을 통과한 수돗물과 물탱크를 통과한 수돗물에 대하여 2월에서 6월까지 5개월에 걸쳐 시료를 채수하여 1,4-다이옥산의 분포실태를 조사하였다.

II. 연구방법

1. 분석방법 정립

(1) 기구 및 시약

본 연구에서 1,4-다이옥산의 검출을 위해서 사용한 기구는 Purge & Trap 장치로서 Teledyne Tekmar사의 Velocity XPT Purge and Trap Sample Concentrator,

GC/MS는 Agilent 6890N GC/5973i MSD를 사용하였다.

본 연구에서 사용한 1,4-다이옥산은 메탄올에 용해되어 있는 Supelco사의 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 을 사용하였고, 내부표준물질 1,4-다이옥산- d_8 은 Aldrich사의 니트를 사용하였다. 표준용액 제조시 사용하였던 메탄올은 J.T.Baker사의 HPLC급을 사용하였고, 증류수는 Carbon cartridge filter, Organic cartridge filter, Reverse osmosis cartridge filter와 UV 처리를 거친 3차 증류수를 사용하였다.

(2) 표준용액

1,4-다이옥산의 표준물질은 2000 mg/L의 표준원액을 메탄올로 희석하여 1차 표준용액을 2 mg/L, 20 mg/L으로 만든 후에 증류수로 희석하여 0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 에서 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 범위의 작업표준용액을 제조하였다.

내부표준물질 1,4-다이옥산- d_8 을 메탄올로 5000 mg/L으로 표준용액을 만든 후에 다시 메탄올로 100 mg/L 으로 희석하여 퍼지스파저에 시료가 주입될 때 동시에 주입될 수 있도록 오토 샘플러에 설치하였다.

(3) 기기조건

GC/MS의 운전조건은 Table 1. 와 같이 컬럼 오븐의 조건은 초기 35 $^{\circ}\text{C}$ 에서 230 $^{\circ}\text{C}$ 까지 분당 20 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온하였고, 주입구의 온도는 250 $^{\circ}\text{C}$, 운반기체는 헬륨을 사용하였다. 1,4-다이옥산과 내부표준물질을 Scan모드로 분석한 후 정량을 위해 Sim모드로 전환하여 분석하였다.

Table 1. GC/MS operation condition for 1,4-dioxane

GC		MS	
Variable	Value	Variable	Value
Oven	35 $^{\circ}\text{C}$ (initial temp.) -> 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -> 230 $^{\circ}\text{C}$ (final temp.)	Solvent delay	3min
Inlet temp	250 $^{\circ}\text{C}$	Acquisition Mode	SIM
split ratio	5:1	EI	70eV
Column	HP-5MS, 0.25mm \times 30m \times 0.25 μm	Quad. Temp.	150 $^{\circ}\text{C}$
Carrier gas	He	Source Temp.	230 $^{\circ}\text{C}$

(4) 검정곡선, 재현성 및 검출한계

1,4-다이옥산 표준용액을 물시료 100 mL중에 0.3 에서 20 $\mu\text{g/L}$ 이 되도록 주입하고 5단계로 만들고 이중 40 mL를 분취한 후에 Purge & Trap 장치에 주입한 후 GC/MS로 측정하여 얻어진 크로마토그램으로 검정곡선을 작성하였고, 재현성 및 검출한계는 1.1 $\mu\text{g/L}$ 의 시료를 8회 분석하여 상대표준편차 및 검출한계를 조사하였다.

2. 실태조사

(1) 시료채수 지점 및 조사기간

본 연구의 조사지점은 Fig. 1.과 같이 한강의 잠실 수중보 상류에서 팔당댐 하류 지점 사이 상수원보호구역으로 유입되는 8개의 지류천 즉 왕숙천, 홍릉천, 덕소천, 월문천, 도심천, 궁촌천, 산곡천, 덕풍천과 광암, 강북, 암사, 구의 자양, 풍납 취수원수 6지점, 상수원은 북한강의 양수리와 남한강의 양평 2지점을 선정하였다. 지류천의 시료채수 지점은 한강 본류와 합류되기 직전의 지점에서 채수하였다. 상수도계통의 분포특성을 파악하기 위해서 서울시 6개 정수장의 12개 공장의 정수를 채수하였고 정수장 수계별로 직수와 탱크 수는 매번 조사지점을 변경하여 채수하였다. 채수는 2005년 2월에서 6월까지 5차례에 걸쳐 매월 초에 채수하여 분석하였다.

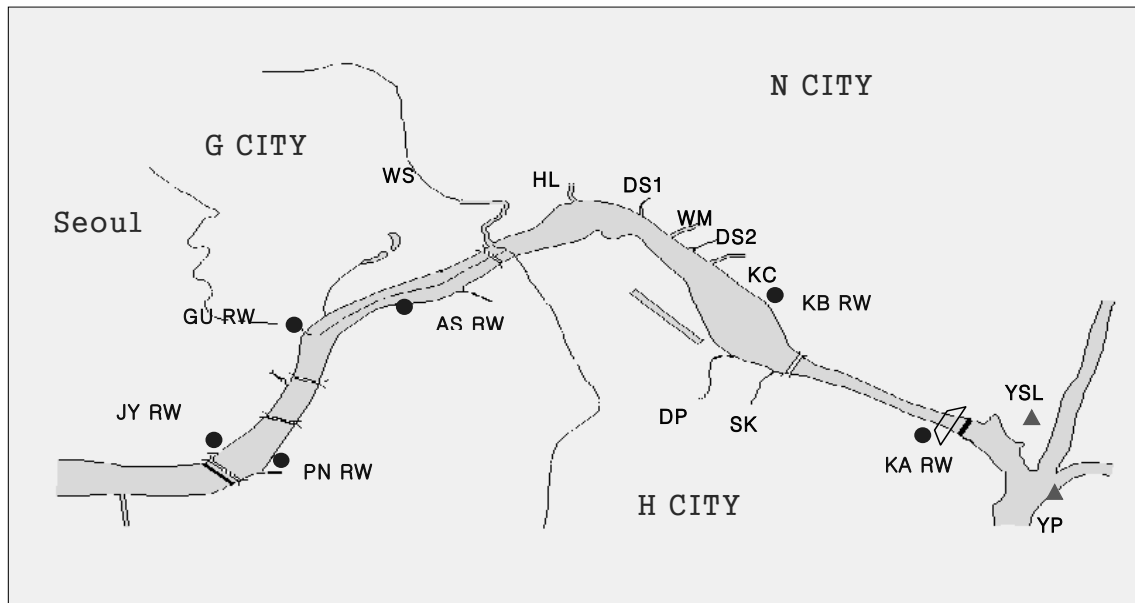


Fig. 2 The sampling site around the Han river(WS: wangsuk, HL:Hongleung, DS1:Duckso, WM:Wallmoon, DS2:Dosim, KC:Kungchon, SK: Sangok, DP:Duckpung, JY:Jayang, PN:Pungnap, GU:Guui, AS:Amsa, KB:Kangbuk, KA:Kangam, YSL:Yangsulee, YP:Yangpyung)

(2) 시료채수 및 보관

시료는 1 L 갈색병에 채수하였고 잔류염소가 있는 경우 10 mg의 염화암모늄을 첨가하였고 염산(1+1)을 넣어 pH를 4.5 ~ 5.0이 되도록 현장에서 조정하였다. 채수한 시료는 4 °C로 냉장 보관하였고 분석할 때 시료에서 40 mL를 분취하여 오토샘플러에 장착하여 퍼지스파저로 시료와 내부표준물질이 들어가도록 하였다.

III. 결과 및 토의

1. 전처리 조건 설정

오토샘플러에 장착된 시료는 퍼지스파저로 시료 25 mL와 내부표준물질은 0.04 분동안 16 μ L가 동시에 들어가고 헬륨을 이용하여 퍼지된 기체는 트랩에 흡착되어 모아진후 다시 탈착하여 GC/MS에 주입된다. 시료를 기체크로마토그래피에 주입하여 분석하기 전에 전처리 조건을 정립하기 위해서 퍼지하는 시간과, 퍼지하는 동안 휘발되는 1,4-다이옥산이 흡착되는 트랩의 온도 조건에 따른 분석효율을 실험하였다.

Fig. 2와 같이 퍼지시간을 10분, 15분, 20분으로 각각 나누어 1,4-다이옥산이 검출되는 Response 값을 비교하였다. Purge 시간이 20분일 경우 10분보다 50 %가량 Response값이 높게 나왔으며, 퍼지시간을 많이 할 수록 Response값이 높게 나

을 것으로 예상되었으며, 분석시간을 고려하여 20분으로 퍼지시간을 설정하였다.

퍼지하는 동안 트랩의 흡착온도를 설정하기 위해서 Fig. 3.과 같이 트랩의 온도를 0 °C, 40 °C, 80 °C, 120 °C로 나누어 실험한 결과 흡착온도가 40 °C일 경우 가장 높은 Response 값을 보여 트랩의 흡착온도를 40 °C로 설정하였다. 탈착시간은 최대 2분으로 설정하였고 기타 퍼지와 트랩 장치의 기기조건은 Table 2.와 같았다.

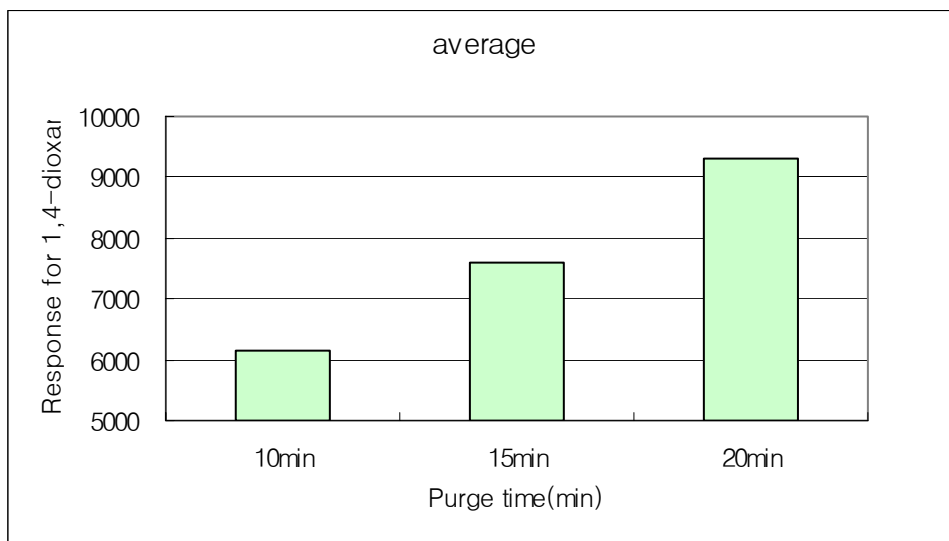


Fig. 3. The response for 1,4-dioxane by purge time

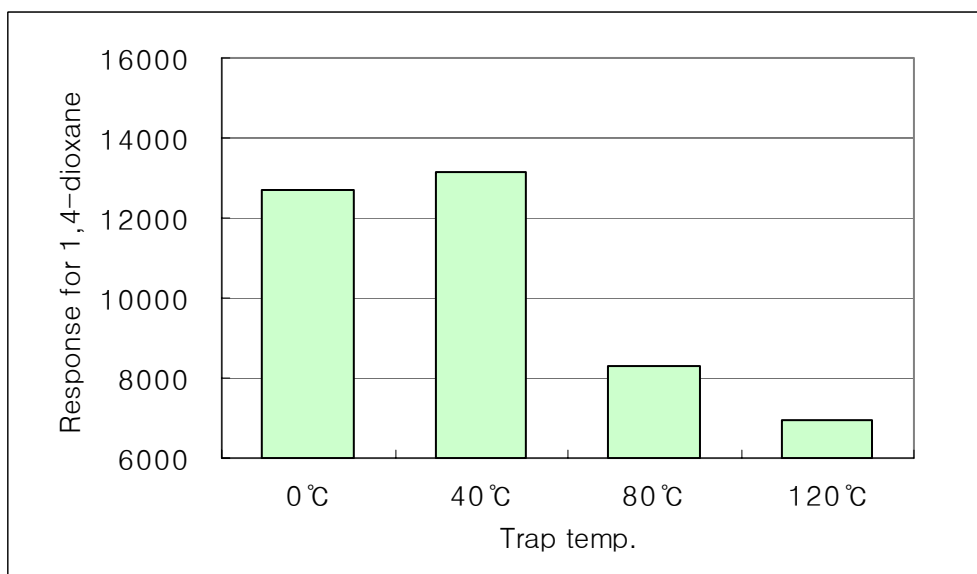


Fig. 4. The response for 1,4-dioxane by Trap temp.

Table 2. Purge & Trap operation condition for 1,4-dioxane

Variable	Value	Variable	Value
Pressurize Time	0.55 min	Dry Purge Flow	200 mL/min
Fill I.S. Time	0.04 min	GC Start	Start of Desorb
Sample Transfer Time	0.70 min	Desorb Preheat Temp	245 °C
Pre-Purge Time	0.50 min	Desorb Drain	On
Pre-Purge Flow	40 mL/min	Desorb Time	2.00 min
Sample Heater	Off	Desorb Temp.	250
Purge Time	20.00 min	Desorb Flow	200
Purge Temp	40°C	Bake Time	2.00 min
Purge Flow	40mL/min	Bake Temp.	260 °C
Purge Rinse Time	0.70 min	Dry Purge Time	1.00 min
Purge Line Time	0.70 min	Dry Purge Temp	40 °C

2. 크로마토그램 및 질량스펙트럼

1,4-다이옥산과 내부표준물질 1,4-다이옥산-d₈의 Total Ion Chromatogram Fig. 4, 5와 같았다. 1,4-다이옥산은 4.25분에 검출되었고 내부표준물질은 4.69분에서 검출되었으며, Table 3과 같이 정량을 위해서 선택된 정량이온(m/z)과 확인이온은 1,4-다이옥산이 88, 57, 58 이었고 1,4-다이옥산-d₈은 96, 46, 64이었다.

Table 3. The quantitative and confirmative ion for 1,4-dioxane and 1,4-dioxane-d₈

Compound	Quantative Ion	Confirmative Ion
1,4-dioxane	88	57, 58
1,4-dioxane-d ₈	96	46, 64

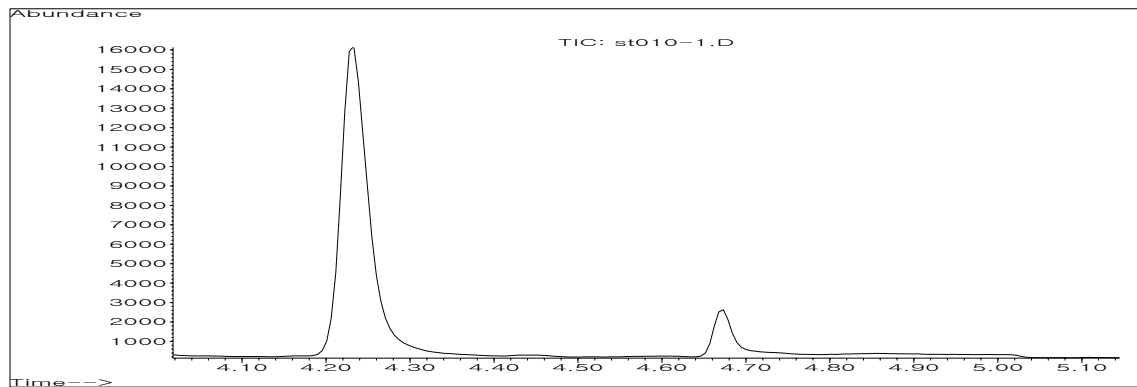


Fig. 5. The total ion chromatogram for 1,4-dioxane and 1,4-dioxane-d₈

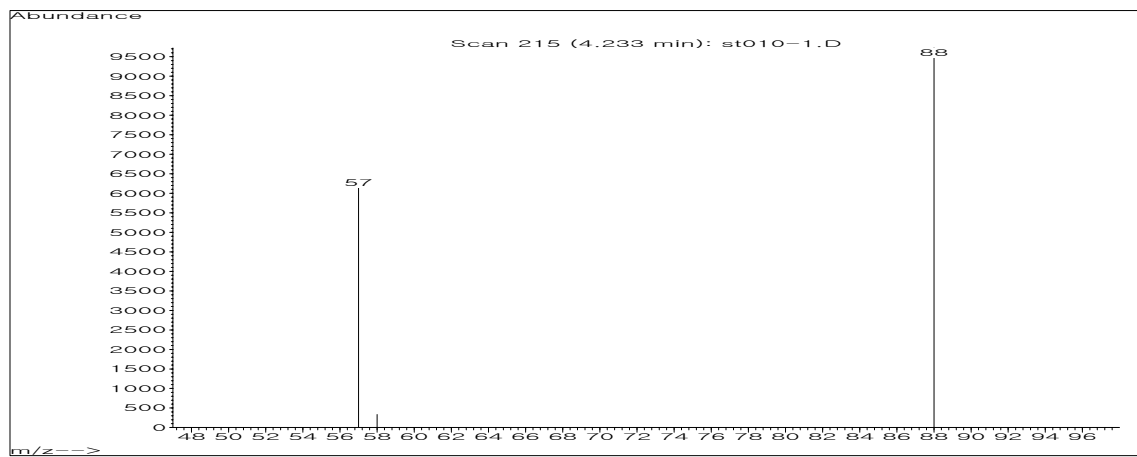


Fig. 6 The mass spectrum for 1,4-dioxane

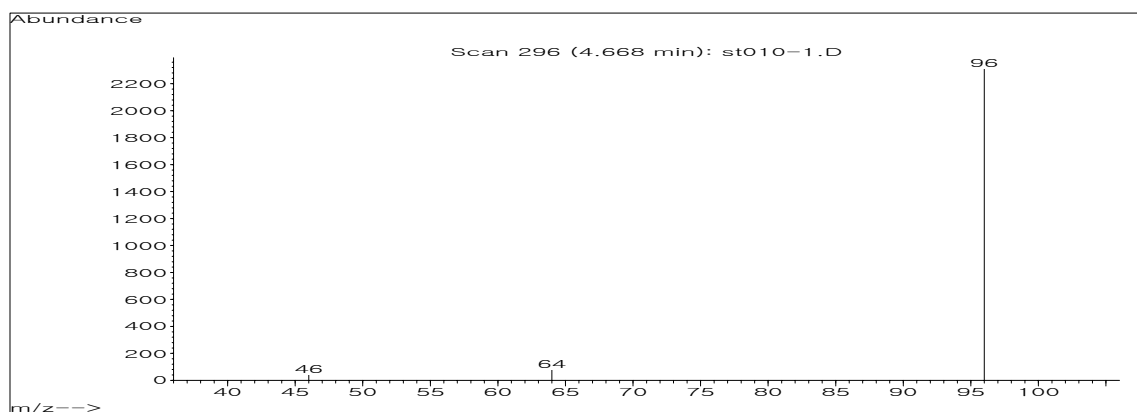


Fig. 7 The mass spectrum for 1,4-Dioxane-d₈

3. 검정곡선

증류수에 0.3, 1, 2, 10, 20 $\mu\text{g/L}$ 범위의 농도가 되도록 5개를 만들어 검정곡선을 만든 결과 Fig. 7과 같이 얻을 수 있었고, 검정곡선은 0.99이상의 양호한 직선성을 얻을 수 있었다.

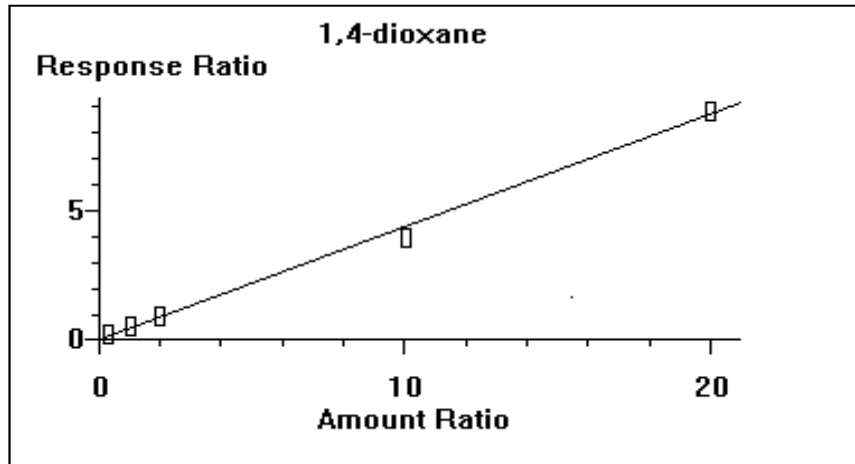


Fig. 8. The Calibration Curve of 1,4-dioxane

4. 정밀도 및 검출한계

정밀도는 Table 4와 같이 8.8 %, 정확도는 109.9%로서 양호하게 나타났고 검출한계는 표준용액 1.1 $\mu\text{g/L}$ 를 8등분하여 측정하고, 이때 얻어진 표준편차에 t 분포의 상위 1 %에 해당하는 백분위수로서 측정회수가 8인 경우 2.998($t_{7,0.01}$)를 곱하여 계산한 결과 0.32 $\mu\text{g/L}$ 를 얻었다.

Table 4. The Method detection level data of 1,4-dioxane in 25mL of water

Target value ($\mu\text{g/L}$)	Value($\mu\text{g/L}$)		Precision (RSD,%)	MDL($\mu\text{g/L}$) (s \times t)
	Average	Standard deviation		
1.1	1.209	0.107	8.816	0.32

5. 실태조사결과

한강유입지천은 팔당댐하류와 잠실수중보 상류에 위치하고 상수원보호구역으로 유입되는 지류천 8지점과 상수원 북한강, 남한강을 대표하는 양수리, 양평 2지점에서 시료를 채수하고 14일 이내에 1,4-다이옥산의 분석을 하였다. 총 50점의 시료에 대해서 분석한 결과 Table 5와 같이 모두 0.32 $\mu\text{g/L}$ 미만으로 불검출 되었다.

상수도계통에 대한 조사를 위해서 취수장 6지점의 취수원수와 정수장에서 정수처리를 거친 정수 12지점, 상수도 관망을 통과한 수돗물과 물탱크를 통과한 수돗물에 대하여 2월에서 6월까지 5개월에 걸쳐 5번 시료를 채수하였다. 취수원수는 총 30점, 정수는 총 60점, 직수는 총 5점 탱크수는 총 5점 모두 100점에 대하여 분석한 결과 Table 6과 같이 모두 0.32 $\mu\text{g/L}$ 미만으로 불검출되었다.

Table 5. The concentration results for 1,4-dioxane in tributaries and raw water around the Han river

Classification	Sampling site	Concentration results($\mu\text{g/L}$)				
		February	March	April	May	June
Tributaries water	Wangsuk	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Hongleung	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Duckso	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Dosim	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Wallmun	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Kungchon	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Sangok	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Duckpung	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
Raw water	Yangsuri	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Yangpyung	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32

Table 6. The concentration results for 1,4-dioxane in water supplies

Classification	Sampling site	Concentration results($\mu\text{g/L}$)				
		February	March	April	May	June
Intake water	Kwangam	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Kangbuk	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Amsa	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Guui	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Jayang	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Pungnab	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
Finished water	Kwangam	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Kangbuk	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Amsa #1	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Amsa #2	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Guui #3	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Guui #4	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Dukdo #1	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Dukdo #2	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Dukdo #3	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	Youngdeungpo#1	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
Youngdeungpo#2	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	
Youngdeungpo#3	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	
Tap water	direct	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32
	tank	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32	< 0.32

IV. 결론

전처리 조건을 정립하기 위해서 퍼지하는 시간과, 퍼지하는 동안 휘발되는 1,4-다이옥산이 흡착되는 트랩의 온도에 따른 분석효율을 실험한 결과 퍼지시간은 20분과 퍼지하는 동안 트랩의 온도는 40 °C가 실험한 다른 조건보다 분석효율이 우수한 것으로 나타났다. 정밀도를 나타내는 상대표준편차 값은 8.8 %로 나타나 분석의 재현성이 양호한 것으로 판단되며, 검출한계는 0.32 $\mu\text{g/L}$ 로서 물중의 1,4-다이옥산에 대하여 미량 농도까지 검출이 가능하였다.

물중의 1,4-다이옥산에 대한 분석방법을 정립한 후 한강수계로 유입하는 지천과 취수원수, 정수 및 수도꼭지 수에 대해 150점의 시료를 검사한 결과, 모두 0.32 $\mu\text{g/L}$ 미만으로 불검출되어 조사기간 중 한강수계 및 서울시 수돗물에 대해서는 1,4-다이옥산의 오염이 없는 것으로 나타났다.

국문요약

본 연구에서는 1,4-다이옥산의 전처리 장비인 Purge & Trap 장치에서 퍼지시간과 트랩의 흡착온도에 따른 분석효율을 고찰하여, 1,4-다이옥산을 미량농도까지 검출할 수 있는 방법을 정립하고, 한강수계와 상수도계통에 대한 1,4-다이옥산의 분포실태 조사를 위해서 한강수계 지류천 8지점과 상수원수 2지점, 취수장 6지점과 정수장에서 정수처리를 거친 정수 12지점, 상수도 관망을 통과한 수돗물과 물탱크를 통과한 수돗물에 대하여 2월에서 6월까지 5개월에 걸쳐 시료를 채수하여 1,4-다이옥산을 분석하였다.

퍼지시간을 10분, 15분, 20분, 퍼지하는 동안 1,4-다이옥산이 흡착되는 트랩의 온도 조건을 0℃, 40℃, 80℃, 120℃로 나누어 실험한 결과 퍼지시간은 20분, 트랩의 흡착온도는 40℃가 다른 조건보다 분석효율이 우수한 것으로 나타났다. 정밀도를 나타내는 상대표준편차 값은 8.8 %로 나타나 분석의 재현성이 양호한 것으로 나타났고 이때 검출한계는 0.32 µg/L로서 물중의 1,4-다이옥산에 대하여 미량 농도까지 검출이 가능하였다.

물중의 1,4-다이옥산에 대한 분석방법을 정립한 후, 한강수계로 유입하는 지천과 취수원수, 정수 및 수도꼭지 수 150점의 시료를 검사한 결과, 모두 0.32 µg/L 미만으로 불검출되어 조사기간 중 한강수계 및 서울시 수돗물에 대해서는 1,4-다이옥산의 오염이 없는 것으로 나타났다.

영문요약

The purposes of this study were to get the better quantitative analysis condition of 1,4-dioxane in water by purge & trap instrument and to examine the concentrations of 1,4-dioxane in the branch stream to the Han river, water treatment unit processes and the water supply systems. It was showed that the highest abundance value for 1,4-dioxane is at 20 minute of purge time and 40 °C of the trap adsorb temperature than any other conditions of purge & trap instrument.

The value of relative standard deviation showed 8.8 % and then it was concluded that the precision of analysis for 1,4-dioxane is satisfactory. It was possible to analyse ppt level due to the method detection limit of 0.32 µg/L.

The result of examination showed that 1,4-dioxane was not detected at the 150 samples of the branch stream to the Han river, raw water, finished water and tab water. It could be concluded that sampling sites were not polluted by 1,4-dioxane during examination period

참고문헌

1. 환경부, 2003년도 수돗물의 미량유해물질 함유실태 조사결과, 2004
2. WHO, 2004, 1,4-Dioxane in drinking-water Background document for Preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality, Geneva, WHO Health Organization
3. Ministry of the Environment(Planning and Coordination Bureau) : Outline of 1998 study results on designated chemicals, 1999, 26-37
4. Magara, Y. Sudo, R. Nakamuro, K. Yuasa, A. Abe, A. Sato, C.Sekine, H. Oosawa, E. Terasawa, K. Kawachi, Comprehensive approaches to the management of surfactants and related chemicals in water sources and drinking water treatment processes. Environmental Research in Japan, 1998, No. 1 8.1-8.33
5. Abe, A Distribution of 1,4-Dioxane in relation to possible sources in the water environment Sci. Total Environ. 1999, 227, 41-47
6. Inamori, Y. Removal Character of trace chemical contaminants in landfill leachate by biological treatment. J. J. Water Treat. Bio. 1999 19-52
7. Stefan, M. I. And Bolton, I.R. Mechanism of the degradation of 1,4-dioxane in dilute aqueous solution using the UV/hydrogen peroxide process. Environ. Sci. Technol. 1988, 32, 1588-1596
8. 홍지은, 표희수, 박송자, 기체크로마토그래프/ 질량분석계에 의한 물시료 중 1,4-Dioxane의 분석 및 위해성 평가, J. ENVIRON. TOXICOL. Vol. 18, No 3, 219-224(2003)
9. US EPA Method 8260B, Volatile Organic by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, 1996
10. US EPA, Method 1624, Volatile Organic Compounds Isotope dilution GC/MS, 1991

