

석유계총탄화수소-기체크로마토그래피 (TPH-gas chromatography)

2018

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 토양 중에 끓는점이 높은(150 °C ~ 500 °C) 유류에 속하는 제트유·등유·경유·병커C유·윤활유·원유 등의 측정에 적용한다. 시료중의 제트유·등유·경유·병커C유·윤활유·원유 등을 디클로로메탄으로 추출하여 정제한 후 기체크로마토그래피에 따라 짝수의 노말알칸($C_8 \sim C_{40}$) 표준물질의 총면적과 시료 봉우리의 총면적을 비교하여 석유계총탄화수소를 정량한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 토양 중에 석유계총탄화수소의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준에 따라 시험할 경우 정량한계는 석유계총탄화수소로 50 mg/kg이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 해당 매질 또는 추출 용매에는 분석성분의 머무름 시간에서 피크가 나타나는 간섭물질이 있을 수 있다. 간섭물질이 발견되면 증류하거나 정제 컬럼에 의해 제거한다.

1.3.2 비극성과 약한 극성 화합물(즉 할로젠화 탄화수소)과 극성 화합물의 함량이 많을 경우 분석을 간섭할 수 있다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μ m ~ 0.50 μ m, 길이 15 m ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 부피백분율 99.999 %이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 $^{\circ}$ C ~ 250 $^{\circ}$ C, 컬럼온도는 30 $^{\circ}$ C ~ 250 $^{\circ}$ C로 사용한다.

3.1.3 기체 크로마토그래프 분석은 표 1과 같이 수행할 수 있다.

3.1.4 불꽃이온화검출기

불꽃이온화검출기(FID, flame ionization detector)는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

3.2 속슬레추출장치

속슬레 추출장치(soxhlet extraction device)는 유리재 여과조(thimble), 냉각장치, 추출 플라스크 및 가열장치 등으로 구성되어 있다.

3.3 초음파추출기

끝이 티타늄으로 되어 있는 원추형(horn) 모양의 최소 375 와트의 진동 능력을 가진 것을 사용한다.

3.4 농축장치

구테르나다니쉬(K.D.) 농축기 또는 회전증발농축기를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메틸알코올

메틸알코올(methanol, CH_3OH , 32.04)은 바탕시험 할 때 분석화합물의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 무수황산나트륨

무수황산나트륨(sodium sulfate, Na_2SO_4 , 142.04)은 순도 98 % 이상의 시약용을 사용하며 사용하기 전에 400 °C에서 4 시간 이상 구워서 사용한다.

4.1.3 디클로로메탄

디클로로메탄(methylene chloride, CH_2Cl_2 , 84.93) 100 mL를 약 1 mL ~ 5 mL로 농축한 것을 5 μL 취하여 기체크로마토그래피에 주입할 때 표준물질의 봉우리 부근에 불순물 봉우리가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 실리카겔

크로마토그래프용으로 35 메쉬 ~ 60 메쉬의 것으로 활성화시키지 않은 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 노말알칸표준원액($\text{C}_8 \sim \text{C}_{40}$)

노말알칸 표준원액(짝수번의 노말알칸으로 각 성분별 0.5 mg $\text{C}_8\text{H}_{18} \sim \text{C}_{40}\text{H}_{82}/\text{mL}$)을 미

리 희석하여 판매되는 표준원액을 사용한다.

4.3 대체표준물질

4.3.1 ortho-terphenyl(2,000 µg/mL) 및 nonatriacotane(C₃₉, 3,000 µg/mL) 표준원액

미리 희석하여 판매하는 표준원액을 사용하거나 각 물질별 표준원액을 다음과 같이 조제한다.

4.3.1.1 10 mL 부피플라스크에 디클로로메탄 9.8 mL를 넣고, 마개를 연 상태에서 부피플라스크의 표면에 묻은 모든 디클로로메탄이 마를 때까지 약 10 분간 방치한 다음 0.1 mg 단위까지 무게를 단다.

4.3.1.2 각각의 부피플라스크에 100 µL 미량주사기로 ortho-terphenyl 및 nonatriacotane(C₃₉)의 농도가 2,000 µg/mL 및 3,000 µg/mL에 해당하는 표준물질 일정량을 취하여 플라스크의 내벽에 닿지 않도록 조심하면서 디클로로메탄에 직접 2 방울 ~ 3 방울 넣는다.

4.3.1.3 다시 0.1 mg 단위까지 무게를 달고 디클로로메탄으로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 섞는다.

4.3.1.4 각각의 표준물질의 첨가량을 구하여 표준원액의 농도(µg/mL)를 구한다.

4.3.2 ortho-terphenyl(50 µg/mL) 및 nonatriacotane(C₃₉, 100 µg/mL) 표준용액

10 mL 부피플라스크에 각각 0.5 mg, 1 mg에 상당하는 ortho-terphenyl과 nonatriacotane(C₃₉) 표준원액을 각각 미량주사기로 취하여 넣고 디클로로메탄으로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 흔들어서 혼합한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 ES 07130.c 시료의 채취 및 조제에 따른다.

5.2 채취한 시료를 즉시 실험할 수 없을 경우 0 °C ~ 4 °C 냉암소에서 보존하고 14 일 이내에 추출하여야 하며, 시료채취일로부터 40 일 이내에 분석하여야 한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계(MDL, method detection limit) 및 정량한계(LOQ, limit of quantification)는 ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따라 산정한다. 석유계총탄화수소가 없는 것으로 확인된 토양에 표 2의 정량한계 부근의 농도가 되도록 석유계총탄화수소 표준용액을 첨가한 시료 7 개를 준비하여 각 시료를 7.0항의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정된 정량한계는 표 2에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 시약바탕시료의 분석

ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1 개의 시약바탕시료(reagent blank)를 분석한다. 시약바탕시료는 7.0항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따른다.

6.3.2 7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 5 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.3 시료분석을 연속으로 수행할 경우에는 일주일에 1 회 검정곡선을 작성하고, 그

기간 중 검정곡선을 검증하기 위하여 매일 1 개의 표준용액(검정곡선 작성 중간농도)을 측정하여 검정인자(CF, calibration factor)를 구한다. 이 값이 초기 검정곡선 작성 시 구하여진 검정인자와 비교했을 때 편차백분율이 $\pm 20\%$ 이내일 때는 원래의 검정곡선을 이용하여 시료중의 농도를 정량하며, 편차백분율이 $\pm 20\%$ 이상일 때는 새로운 검정곡선을 작성하여야 한다. 이때 편차 백분율은 다음과 같이 구한다.

$$\text{편차백분율}(\%) = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

$$\text{여기서, } R_1 : \text{초기검정곡선의 평균 CF} = \frac{\text{노말알칸의 총면적}}{\text{노말알칸의 총주입량}(\text{ng})} \quad (\text{식 2})$$

$$R_2 : \text{초기검정곡선 확인용 CF} = \frac{\text{노말알칸의 면적}}{\text{노말알칸의 주입량}(\text{ng})} \quad (\text{식 3})$$

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)는 ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따라 산정한다. 동일한 매질의 인증표준시료 또는 표 2 정량한계의 1 배 ~ 10 배의 같은 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하여 7.0항의 절차에 따라 분석하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정밀도는 측정값의 상대표준편차(% RSD)로 산출하며 그 값이 30 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 70 % ~ 130 % 이내이어야 한다.

6.5 회수율

정확한 분석을 위해 필요한 경우, 회수율 시험을 실시할 수 있다. 회수율은 오염이 안된 토양시료 10 g에 ortho-terphenyl 및 nonatriacontane(C_{39}) 표준액을 2 mL씩 넣은 다음 시료의 전처리에 따라 조작하여 회수율을 산정한다. 이 경우 이들 물질에 대한 검정곡선은 ortho-terphenyl과 nonatriacontane(C_{39})의 표준원액을 10 $\mu\text{g/mL}$ ~ 200 $\mu\text{g/mL}$ 이 되도록 단계적으로 조제하고, 미량주사기를 사용하여 2 μL 씩을 가스크로마토

그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 이들 성분의 양과 봉우리의 높이 또는 면적과의 검정곡선을 작성한다.

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1 회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다.

6.6.2 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 시약바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

6.6.3 시료의 분석은 오염이 안된 시료에서 오염이 심한 시료순으로 분석을 하며, 유종에 따라서는 제트유, 등유, 경유, 오일류 등의 순으로 분석을 한다. 그리고 시료 분석과정에서 시스템 및 고농도시료로부터의 오염여부를 확인하기 위하여 시료 20개마다 바탕시료를 하나씩 추가한다. 이때 바탕시료는 시료추출에 사용한 용매로 한다.

6.6.4 머무름시간(retention time)의 결정은 매주 1 회 검정곡선작성시 또는 GC의 조건이 달라질 경우 즉, 컬럼과 가스의 교체, 기기의 고장수리 등의 경우 반드시 머무름시간에 대한 결정시험을 실시하여야 한다. 우선 GC의 상태가 최적상태임을 확인한다. 그리고 각각의 검정곡선작성용 표준액을 주입한 후 C₈과 C₄₀ 봉우리의 절대 머무름시간에 대한 표준편차를 구한다. 각 물질에 대한 머무름시간은 절대머무름시간에 대한 표준편차의 ± 3 배로 한다. 만일 표준편차가 0일 경우는 절대머무름시간에 대해 ± 0.05 분을 머무름시간으로 한다.

6.6.5 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 2와 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 추출

7.1.1.1 속슬레추출법

7.1.1.1.1 석유계총탄화수소의 오염정도에 따라 토양시료 10 g ~ 25 g을 비커에 넣고 분말형태로 유지되도록 무수황산나트륨을 적당량 넣어 잘 흔들어 섞은 다음, 원통형 추출용기에 넣는다. 이때 함수율이 높은 시료는 물이 흐르지 않도록 무수황산나트륨을 충분량 첨가하여 분말형태가 유지되도록 한다.

7.1.1.1.2 1 개 ~ 2 개의 비등석을 넣은 500 mL 둥근바닥플라스크에 디클로로메탄 300 mL를 넣고, 이 둥근바닥플라스크를 추출장치에 부착시켜 시간당 4 사이클 ~ 6 사이클을 유지하면서 18 시간 ~ 24 시간 동안 추출한 후 방냉한다.

7.1.1.1.3 추출물을 크로마토그래프용 무수황산나트륨 10 g을 충전시킨 분리관을 통과시켜 탈수시킨다.

7.1.1.1.4 유출액을 K.D. 농축기 또는 회전증발농축기로 2 mL가 될 때까지 농축한다.

7.1.1.2 초음파추출법

7.1.1.2.1 석유계총탄화수소의 오염정도에 따라 토양시료 10 g ~ 25 g을 비커에 넣고 시료가 분말형태로 유지되도록 무수황산나트륨을 적당량 넣어 잘 흔들어 섞고 디클로로메탄 100 mL를 넣는다. 이때 함수율이 높은 시료는 물이 흐르지 않도록 무수황산나트륨을 충분량 첨가하여 분말형태가 유지되도록 한다.

7.1.1.2.2 초음파추출기의 원주형 팁을 용매 상부층으로부터 1.3 cm 내리되 토양층에는 닿지 않도록 한다. 이때 초음파추출기의 출력을 최대로 하고, 듀티사이클(duty cycle)은 50 %에 맞추고 펄스모드는 1 초에 고정한 다음 3 분간 초음파로 추출한다.

7.1.1.2.3 이와 같은 추출조작을 2 회 이상 반복하여 얻어진 추출물을 여과지(5B)를 깔 부흐너 깔때기로 진공여과하거나 원심분리한 다음, 소량의 디클로로메탄으로 씻어낸다.

7.1.1.2.4 추출여과용액과 세척여과용액을 합하여 크로마토그래프용 무수황산나트륨 10 g을 충전시킨 분리관을 통과시켜 탈수시킨다.

7.1.1.2.5 유출액을 K.D. 농축기 또는 회전증발농축기로 2 mL가 될 때까지 농축한다.

7.1.2 정제

시료 중 방해물질의 제거를 위하여 농축된 추출물에 실리카겔 0.3 g을 넣고, 약 5 분간 진탕하고 정치시킨 후 상층액 2 mL를 바이알에 옮겨 시료용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 노말알칸표준원액($C_8 \sim C_{40}$)을 디클로로메탄에 녹여 각각의 노말알칸의 농도가 10 mg/L ~ 200 mg/L이 되도록 단계적으로 조제하여 표준액으로 한다. 이때 총 노말알칸의 농도는 170 mg/L ~ 3,400 mg/L이 되도록 하되, 제시된 농도범위에서 5개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하여야 한다.

7.2.2 미량주사기를 사용하여 조제된 각각의 표준용액 2 μ L을 기체크로마토그래프에 주입하여 크로마토그램을 작성하고 석유계총탄화수소의 양과 봉우리의 총면적과의 관계선을 작성한다. 검정곡선의 작성은 $C_8 \sim C_{40}$ 사이의 봉우리를 대상으로 모든 피크의 면적을 합산한 값으로 한다.

7.3 측정법

7.3.1 시료용액 일정량(2 μ L)을 미량주사기로 기체크로마토그래프에 주입하여 크로마토그램을 기록한다.

7.3.2 노말알칸 표준액($C_8 \sim C_{40}$)의 머무름시간(retention time)에 해당하는 봉우리의 범위를 구분하고, 모든 봉우리의 면적을 합산한다.

[비고 1] 바탕시료에 대한 바탕선 보정은 하지 않는다. 그러나 이때 바탕시험용액의 농도는 항상 정량한계 이하이어야 한다.

[비고 2] 시료의 봉우리 면적이 검정곡선의 상한치를 초과할 경우에는 시료 일정량을 취하여 적당한 농도로 정확히 희석한 다음 이 용액을 가지고 실험한다.

[비고 3] 총면적은 바탕선(C₈)~바탕선(C₄₀) 적분방법을 이용하여 계산한다.

8.0 결과보고

아래의 식을 사용하여 토양시료 중에 석유계총탄화수소의 농도를 계산할 수 있다.

$$\text{토양 중 석유계총탄화수소의 농도(mg/kg)} = \frac{A_s \times V_f \times D}{W_d \times V_i} \quad (\text{식 4})$$

여기서, A_s: 검정곡선에서 얻어진 석유계총탄화수소의 양(ng)

V_f: 최종액량(mL)

D: 희석배수

W_d: 수분보정한 토양시료의 건조중량(g)

V_i: 검액의 주입량(μL)

9.0 참고문헌

9.1 KS I ISO 16703, 2005, 토양의 질 - 가스크로마토그래프를 이용한 C₁₀~C₄₀ 범위의 탄화수소 함량 측정.

9.2 환경부, 2008, 토양오염공정시험기준-석유계총탄화수소.

10.0 부록

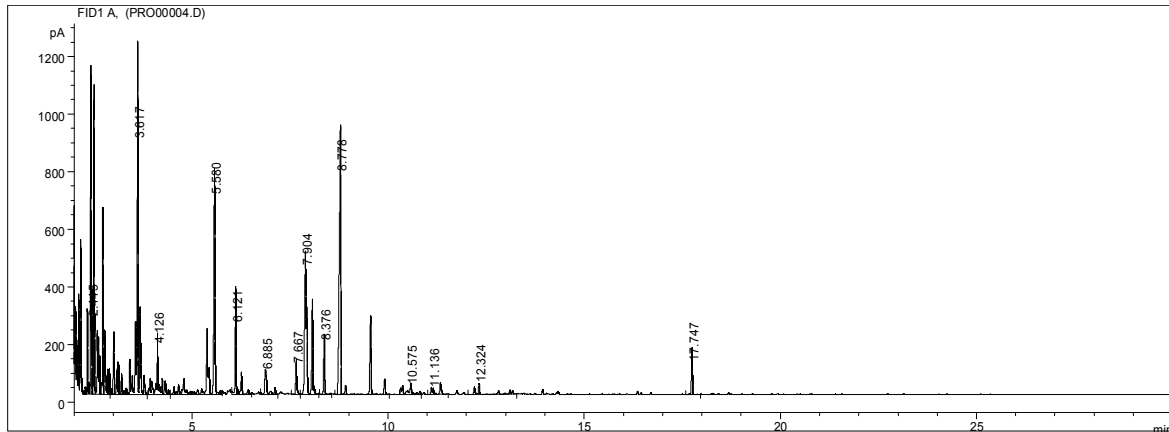


그림 1. 가솔린의 크로마토그램(기기조건 표 1 참고)

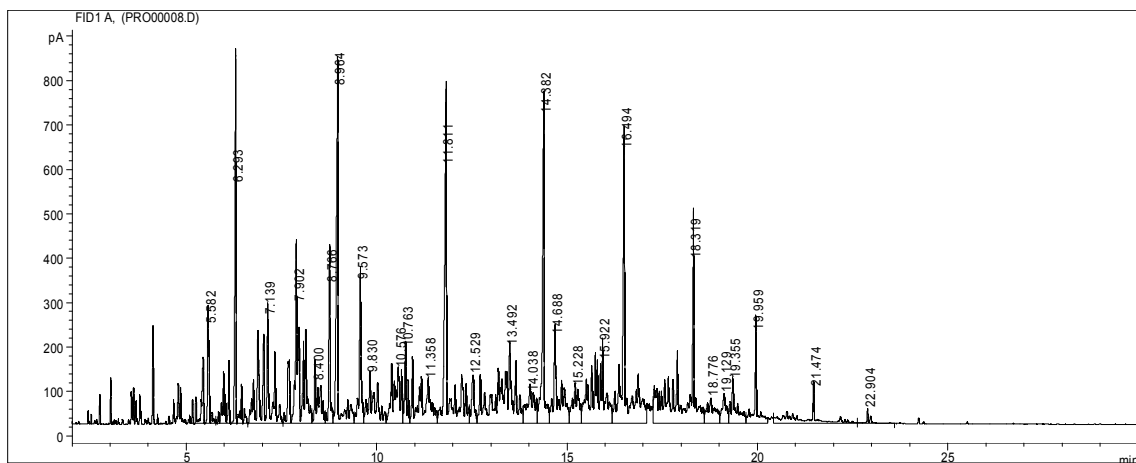


그림 2. 등유의 크로마토그램(기기조건 표 1 참고)

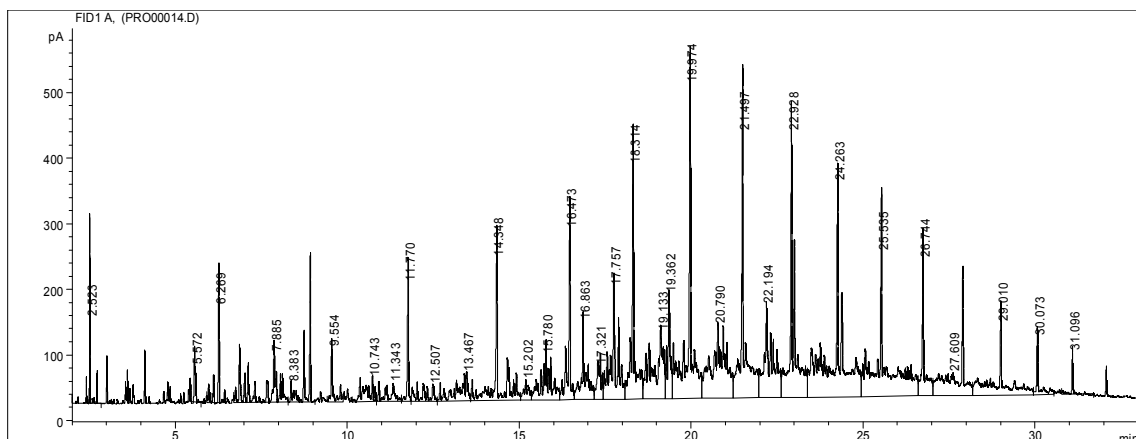


그림 3. 경유의 크로마토그램(기기조건 표 1 참고)

표 1. 석유계충탄화수소의 기체크로마토그래피 기기분석 조건의 예

항 목	조 건				
컬럼	Ultra-2(Cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 30 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.33 μ m 필름두께				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분획 비	1/10				
주입구온도	300 °C				
전달선 온도	320 °C				
오븐온도	초기온도	초기시간	승온속도	최종온도	최종시간
	(°C)	(min)	(°C/min)	(°C)	(min)
	50	2	8.0	320	10

표 2. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	50 mg/kg
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 20 %
정밀도	상대표준편차가 30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %