

페놀류-기체크로마토그래피

2018

(Phenols-gas chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 토양 중 페놀 및 펜타클로로페놀을 아세톤/노말헥산(1:1)으로 추출하여 기체크로마토그래프로 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 토양 중 페놀 및 펜타클로로페놀의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준에 따라 시험할 경우 불꽃이온화검출기에 검출되는 정량한계는 페놀이 0.02 mg/kg, 펜타클로로페놀이 0.1 mg/kg 이다.

1.3 간섭 물질

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

1.3.2 이 시험기준으로 끓는점이 높거나 극성 유기화합물들이 함께 추출되므로 이들 중에는 분석을 간섭하는 물질이 있을 수 있다.

1.3.3 디클로로메탄과 같이 머무름 시간이 짧은 화합물은 용매의 봉우리와 겹쳐 분석을 방해할 수 있다.

1.3.4 시료에 혼합표준액 일정량을 첨가하여 크로마토그램을 작성하고 미지의 다른 성

분과 봉우리의 중복여부를 확인한다. 만일 봉우리가 중복될 경우 극성이 다르고 분리가 양호한 컬럼을 선택하여 시험한다.

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 μm ~ 0.50 μm , 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 부피백분을 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 $^{\circ}\text{C}$ ~ 320 $^{\circ}\text{C}$, 컬럼온도는 60 $^{\circ}\text{C}$ ~ 310 $^{\circ}\text{C}$ 로 사용한다.

3.1.3 기체크로마토그래프 분석은 표 1과 같이 수행할 수 있다.

3.2 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.

3.3 농축장치

구테르나다니쉬(K.D.) 농축기 또는 회전증발농축기를 사용한다.

3.4 정제 컬럼

3.5 수욕조

3.6 속슬레추출장치

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 무수황산나트륨

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

4.1.2 아세톤

아세톤(acetone, CH_3OCH_3 , 58.08)은 바탕시험 할 때 분석화합물의 봉우리 부근에 불순물 봉우리가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 노말헥산

노말헥산(n-hexane, C_6H_{14} , 86.17)은 바탕시험 할 때 표준물질의 봉우리 부근에 불순물 봉우리가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 아세톤/노말헥산(1:1)

아세톤(acetone, CH_3OCH_3 , 58.08) 500 mL와 노말헥산(n-hexane, C_6H_{14} , 86.17) 500 mL를 섞어 사용한다.

4.1.5 메틸알코올

메틸알코올(methanol, CH_3OH , 32.04)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물

봉우리가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

시판용 표준용액을 사용하거나 각 물질별 표준원액을 다음과 같이 조제한다.

4.2.1 페놀 표준원액(1,000 mg/L)

페놀(C_6H_5OH , 98.0 % 이상) 100 mg을 정확히 취하여 100 mL 갈색 부피플라스크에 넣고 메틸알코올로 표선까지 채운다.

4.2.2 페놀 표준용액(10.0 mg/L)

페놀표준원액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 갈색 부피플라스크에 넣고 메틸알코올로 표선까지 채운다.

4.2.3 펜타클로로페놀 표준원액(1,000 mg/L)

펜타클로로페놀(C_6Cl_5OH , 98.0 % 이상) 100 mg을 정확히 취하여 100 mL 갈색 부피플라스크에 넣고 메틸알코올로 표선까지 채운다.

4.2.4 펜타클로로페놀 표준용액(10.0 mg/L)

펜타클로로페놀표준원액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 갈색 부피플라스크에 넣고 메틸알코올로 표선까지 채운다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 07130.c 시료의 채취 및 조제에 따른다.

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. 페놀 및 펜타클로로페놀이 없는 것으로 확인된 토양에 표 2의 정량한계 부근의 농도가 되도록 페놀 및 펜타클로로페놀 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. 측정한 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 3 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 ± 20 % 이내일 때는 원래의 검정곡선을 이용하여 시료중의 농도를 정량하며, 편차백분율이 ± 20 % 이상일 때는 새로운 검정곡선을 작성하여야 한다. 이때 편차 백분율은 다음과 같이 구한다.

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

$$\text{여기서, } R_1 : \text{초기검정곡선의 CF} = \frac{\text{개별성분의 높이 또는 면적}}{\text{개별성분 주입량(ng)}} \quad (\text{식 2})$$

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

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 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 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.

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

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 속슬레추출법

7.1.1.1 습윤토양시료 10 g과 무수황산나트륨 10 g을 잘 혼합하여 원통형 추출용기에 잘 혼합하여 넣고 수분이 많은 시료의 경우 시료추출동안 물이 흐르지 않도록 무수황산나트륨을 충분히 첨가한다.

7.1.1.2 아세톤/노말헥산(1:1) 300 mL를 1 개 ~ 2 개의 비등석을 넣은 500 mL 둥근바닥플라스크에 넣고 플라스크를 추출장치에 부착한 후 시간당 4 싸이클 ~ 6 싸이클을 유지하면서 약 16 시간 ~ 24 시간 추출한다. 추출이 완료된 후 방치하여 냉각한다.

7.1.2 농축

7.1.2.1 추출물을 무수황산나트륨을 10 cm 높이로 깐 컬럼을 통과시키고 수분을 제거한다.

7.1.2.2 추출여액을 K. D. 농축기에 넣고 추출플라스크와 무수황산나트륨컬럼을 아세톤/노말헥산(1:1) 100 mL ~ 125 mL로 씻어 K. D. 농축기에 합한 다음 정확히 2.0 mL를 취하여 부피플라스크에 첨가한다.

7.1.2.3 플라스크에 1 개 ~ 2 개의 비등석을 넣고 three-ball 스나이드컬럼을 부착하고 컬럼 위에서 1 mL의 디클로로메탄을 첨가하여 스나이드컬럼을 미리 적신다.

7.1.2.4 수욕조(60 °C ~ 65 °C)에 K. D. 장치를 설치하고 농축관이 열수에 일부 닿도록 한다. 장치는 수직으로 놓고 물의 온도는 10 분 ~ 20 분 안에 농축될 수 있도록 조절한다.

7.1.2.5 최종액량이 1 mL ~ 2 mL가 되도록 농축한 후 K. D. 장치를 분리하고 냉각하여 10 mL 부피플라스크에 넣는다.

7.1.2.6 농축관을 메틸알코올로 세척하여 부피플라스크에 합친 후 표선까지 메틸알코올로 채워 시험용액으로 한다. 곧바로 분석하지 못할 경우 0 °C ~ 4 °C에서 보관하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 페놀, 펜타클로로페놀의 표준용액(10.0 mg/L) 0.5 mL ~ 5.0 mL를 단계적으로 취하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 메틸알코올을 넣어 표선까지 채운다. 단, 정량한계 이상 농도를 3 개 이상 포함하여야 한다.

7.2.2 표준용액 1 μ L ~ 3 μ L를 취하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.2.3 페놀류의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 면적(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

[비고 1] 봉우리의 면적 대신 봉우리의 높이를 사용할 수 있으나 봉우리 면적을 사용하는 것이 바람직하다.

7.3 측정법

7.3.1 시험용액 1 μ L ~ 3 μ L를 취하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.3.2 크로마토그램으로부터 검정곡선에서 측정한 페놀 및 펜타클로로페놀의 머무름시간(retention time)에 해당하는 봉우리로부터 면적을 측정한다.

[주 1] 주입구, 라이너 등은 페놀류와 반응하지 않는 재질을 사용하여야 하며 주기적으로 점검하여 적절한 감도가 유지되도록 한다. 라이너는 시료 및 기기의 감도를 고려하여 주기적으로 교체하는 것이 바람직하며 라이너 교체시 격막(septum)을 항상 같이 교체하는 것이 바람직하다.

8.0 결과보고

각 봉우리의 면적(Ax)을 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 시료용액 중 분석물질의 농도(mg/L)를 계산 할 수 있다. 시료용액의 농도로부터 아래의 식을

사용하여 토양시료 중에 페놀류의 농도를 계산할 수 있다. 결과는 각 성분별 농도를 합산하여 페놀류의 농도로 표시한다.

$$\text{토양 중 페놀류의 농도(mg/kg)} = \sum \frac{C_1}{W_d} \times V \quad (\text{식 4})$$

여기서, C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 각 항목별 농도(mg/L)

V : 시험용액의 부피(여기서는 0.01 L)

W_d : 수분 보정한 토양시료의 건조중량(kg)

9.0 참고문헌

9.1 US EPA Method 8041A, 2007, Phenols by gas chromatography.

9.2 KS I ISO 0031, 2017, 가스크로마토그래프의 분석을 위한 통칙.

9.3 KS I ISO 14154, 2016, 토양의 질 - 클로로페놀류의 측정 방법 - 전자 포획 검출기를 이용한 가스크로마토그래프 방법.

9.4 환경부, 2007, 폐기물공정시험방법-휘발성 저급염소화 탄화수소류.

9.5 환경부, 2008, 토양오염공정시험기준-페놀류.

10.0 부록

표 1. 페놀류의 기체크로마토그래피 기기분석 조건의 예

항 목	조 건				
컬럼	Ultra-2 (Cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 30m 길이 x 0.2mm 내경 x 0.33 μ m 필름두께)				
운반기체(유속)	헬륨 (1.0 mL/min)				
분획비	1/10				
주입구온도	300 °C				
전달선 온도	300 °C				
오븐온도	초기온도	초기시간	승온속도	최종온도	최종시간
	(°C)	(min)	(°C/min)	(°C)	(min)
	70	2	10.0	300	10

표 2. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.02 mg/L(페놀), 0.1 mg/L(펜타클로로페놀)
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 20 %
정밀도	상대표준편차가 $\pm$ 30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %