

트라이메틸아민 - 고체상 미량추출 -

2022

기체크로마토그래피 (trimethylamine - SPME - capillary GC method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 대기 환경 중에 존재하는 트라이메틸아민의 농도를 분석하기 위한 시험기준이다. 흡수법과 산성여과지 방법을 시료채취 방법으로 하고, SPME - 기체크로마토그래프 (이하 GC)로 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준으로 분석 가능한 농도 범위는 0.7 ppb ~ 6.6 ppb 농도의 대기 중 트라이메틸아민을 분석하는 데 적합하다. 시료채취는 지정악취물질로서 부지경계선에서 채취한다.

1.3 간섭물질

불꽃이온화검출기를 사용하는 경우에는 농축 과정에서 탄화수소의 영향이 매우 크므로 질소인검출기 (NPD, nitrogen phosphorus detector)를 사용하여야 한다.

2.0 용어 정의

2.1 고체상 미량추출 (SPME, solid phase microextraction)

일정한 두께로 흡착 코팅한 파이버와 일반적인 주사기를 변형한 모양으로 되어 있다.

SPME 파이버 (fiber)는 carboxen/polydimethyl -siloxane (CAR/PDMS)이 75 μm ~ 85 μm 으로 입혀진 파이버를 사용한다.

3.0 분석기기 및 기구

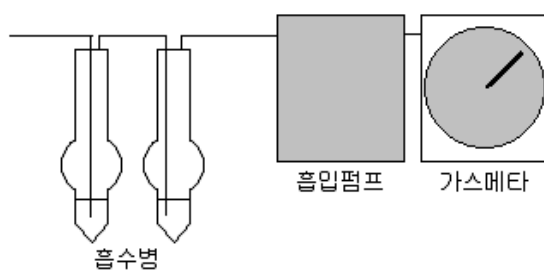
3.1 시료채취장치

3.1.1 흡수병 시료채취장치

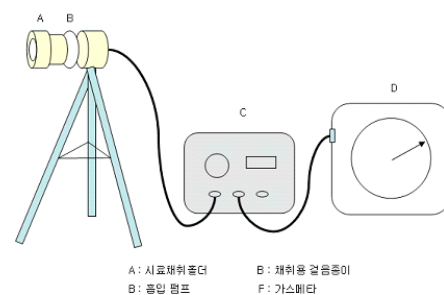
경질유리 재질로 여과구가 장치되어 있는 흡수액 량 20 mL의 흡수병을 2 개를 직렬로 연결한다. 흡입 펌프는 유량 1 L/min ~ 10 L/min으로 유속 안정성은 5 % 이내를 유지할 수 있어야 한다. 유량계는 적산유량계나 순간 유량계를 사용한다.

3.1.2 산성여과지 시료채취장치

산성여과지 시료채취장치는 직경 47 mm, 구멍 크기 0.3 μm 원형의 여과지를 끼울 수 있는 지지대와 시료를 흡입할 수 있는 유량 2 L/min ~ 10 L/min 범위의 흡인 펌프, 2 L/min ~ 15 L/min의 유량을 측정할 수 있는 유량계가 있어야 한다. 흡인 유량의 안정성은 시료채취 동안 5 % 이내의 유속을 유지할 수 있어야 한다.



임핀저 시료채취장치



산성여과지 시료채취장치

그림 1. 트라이메틸아민 시료채취장치

3.2 분석기기

3.2.1 고체상 미량추출 - 기체크로마토그래프

고체상 미량추출 분석법은 헤드스페이스 바이알 안에서 시료의 알카리 상태에서 바이알 상단부에 발생된 트라이메틸아민 기체 (head space gas)를 고체상 미량추출 장치 (SPME) 파이버 (fiber)에 흡착시킨 후 기체크로마토그래프에 주입하며 분석하는 방법이다.

3.2.2 초음파 세척기

시료 추출용으로 사용한다.

3.2.3 헤드스페이스 바이알 (head space vial)

마개는 실리콘 (silicone) 재질에 시료 접촉부에는 불소수지 재질 (PTFE) 격막이 있어야 한다. 시료의 누출방지를 위하여 알루미늄 외부 뚜껑으로 시료 용기를 밀봉한다.

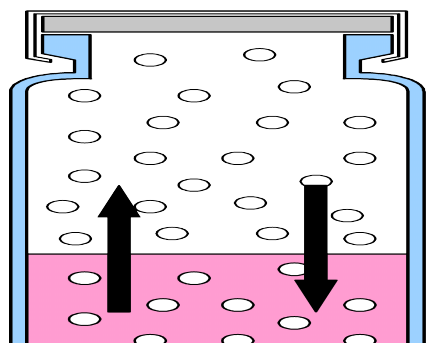


그림 2 헤드스페이스 바이알의 구조

3.2.4 고체상 미량 추출 (SPME)

SPME 주입장치는 그림 3과 같이 구성되어 있고, 일정한 두께로 흡착 코팅한 파이버와 일반적인 주사기를 변형한 모양으로 되어 있다. SPME 파이버는 carboxen/polydimethyl - siloxane (CAR/PDMS)이 75 μm ~ 85 μm 으로 입혀진 파이버를 사용한다. 파이버는 사용 전에 기체크로마토그래프 주입구에서 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 가열처리 한 후 사용한다.

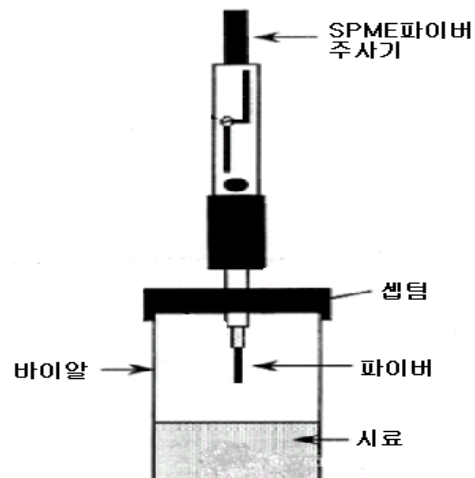


그림 3. SPME에 의한 농축장치

3.2.5 기체크로마토그래프

헤드스페이스에서 농축된 시료를 기체크로마토그래프로 분석하며, 기체크로마토그래프는 불꽃이온화검출기 (FID) 또는 질소인검출기 (NPD) 또는 질량분석기 (MS)를 갖고 있는 것이어야 한다.

4.0 시약 및 표준물질

4.1 시약

4.1.1 분해시약

수산화포타슘 (KOH) 500 g 을 정제수에 용해시켜 1 L로 만든다.

4.2 표준용액

4.2.1 고농도 표준용액 조제 방법

트라이메틸아민 표준용액의 정확한 농도 정량을 위해 트라이메틸아민 원액 (표준물질, 20 % ~ 40 %) 일정량을 물로 10 배 ~ 20 배 희석시킨다. 이 중에서 10 mL를 취하여

여기에 지시약 (메틸레드 및 브로모크레졸그린)을 넣은 후, 0.1 M 염산으로 적정하여 원액 중의 트라이메틸아민의 농도를 산출한다. 소급성이 명시된 표준물질을 구매하여 사용할 수 있다. 산출농도는 아래 식을 사용한다.

$$\text{산출식}(\mu\text{g/L}) = \frac{V_a \times N \times f \times M \times D}{V} \times 10^6 \quad (\text{식 1})$$

여기서, V_{Cl} : 적정에 소비된 0.1 M HCl의 부피 (mL)

N : 0.1 M HCl (mol/L)

f : 0.1 M HCl의 농도계수 (factor)

V : 적정에 사용하기 위해 희석된 트라이메틸아민 용액의 부피 (mL)

M : 트라이메틸아민의 분자량 (g/mol)

D : 희석배율

4.2.2 저농도 표준용액 조제 방법

저농도 분석용 표준용액은 고농도 표준용액을 단계별로 희석하여 사용한다. 농도를 정량한 원액을 1 M 염산으로 희석하여 1 차 표준용액 (예: 1 904 mg/L)을 조제하고, 다시 1 M 염산으로 희석하여 2 차 표준용액 (예: 1 952 $\mu\text{g/L}$)을 조제한다. 검정곡선 작성을 위한 표준용액은 트라이메틸아민 2 차 표준용액을 3 차 정제수에 일정한 비율로 희석하여 조제한다. 조제한 표준용액은 조제 후 1 개월을 경과하면 사용하지 않는다.

4.3 에틸알코올

기체크로마토그래프에 주입할 때 트라이메틸아민의 머무름 시간에서 불순물 봉우리가 나타나지 않는 것이어야 한다.

4.4 지시약

브로모크레졸 그린 0.1 % 에틸알코올 용액 (브로모크레졸그린 100 mg을 에틸알코올 100 mL에 녹임)과 메틸레드 0.1 % 에틸알코올 용액 (메틸레드 100 mg을 에틸알코올 100 mL에 녹임)을 부피비 5 : 1로 혼합한다.

4.4.1 산성여과지

채취용 산성여과지는 직경 47 mm, 구멍 크기 0.3 μm 의 원형 유리섬유여과지 또는 실리카 섬유여과지를 전기로 내에서 500 $^{\circ}\text{C}$ 로 1 시간 가열한 후 실리카겔 건조 용기에서 방치하여 냉각하고 여과지를 한 장씩 페트리접시에 옮기고 1 N 황산 1 mL를 함침 시킨 후 실리카겔 건조 용기나 진공 건조 용기 안에서 하루 동안 보존한다. 이 산성여과지는 사용할 때마다 교체한다.

4.4.2 흡수액

정제수 359 mL를 플라스크에 넣고, 진한 황산 1 mL를 피펫으로 소량씩 떨어뜨려 혼합한다.

4.4.3 흡수병 시료 흡수액

시료채취 후 2 개의 흡수병 속의 흡수액을 합쳐 부피플라스크에 옮기고, 다시 흡수병의 내부를 흡수액으로 세정하여 세정액을 더하여 부피를 정확히 250 mL로 분석용 시료로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

시료채취지점은 배출구에서 측정하지 않는 한 배출구의 영향을 받지 않는 곳에서 측정하고 측정 지점과 배출구가 관계된 상황을 기록지에 기록한다. 강한 풍속, 나쁜 기상상태 및 입자상의 영향을 방지하기 위해 보호막 (shelter)을 설치한다. 시료채취 방법은 산성여과지나 산성 용액 흡수법과 시료채취법을 사용한다.

5.1 산성 용액 흡수법

이 방법은 흡수병 속의 흡수액에 기체가 채취되는 것을 이용하는 방법으로 흡착관, 흡입 펌프 및 유량계로 구성된다. 흡수병은 부피 20 mL의 흡수액을 넣을 수 있는 경질 유리 재질로 여과구가 장치되어 있는 것을 사용하고, 흡수병 안에 흡수액을 넣어 2 개를 직렬로 연결시킨다. 시료채취는 시료채취장치의 흡수병 속에 흡수액 약 20 mL를 넣어 2 개를 직렬로 연결하여 10 L/min의 유량으로 5 분 이내 시료를 흡입하여 채취한 후 시료용액을 합하여 전량이 40 mL로 맞춘 후 분석용 시료 용액으로 한다.

5.2 산성여과지를 이용한 시료채취법

흡입 펌프는 산성여과지를 지지대에 설치한 상태에서 10 L/min 이상의 유량으로 대기를 흡입할 수 있는 능력을 가진 것으로서 시료채취 동안 5 % 이내의 안정한 유속을 유지하여야 한다. 유량계는 1 L/min ~ 10 L/min의 범위 안에서 유량을 측정할 수 있는 것이어야 한다. 시료채취는 10 L/min의 유량으로 5 분 이내에 시료를 산성여과지에 채취 되도록 한다.

6.0 정도관리/정도보증 (QA/QC)

6.1 분석기기의 설치 조건

6.1.1 설치 장소

설치 장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식 기체나 먼지가 적고, 실온 5 °C ~ 35 °C, 상대습도 85 % 이하로서 직사광선이 쏘이지 않는 곳으로 한다.

6.1.2 전기 관계

전기 관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

6.1.2.1 공급전원은 지정된 전력 용량 및 주파수이어야 하고, 전원 변동은 지정 전압의 10 % 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

6.1.2.2 전자기유도는 대형 변압기, 고주파 가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다.

6.1.2.3 접지저항 10 Ω 이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

6.2 분석 전 준비

6.2.1 장치의 고정 설치 여부 확인

6.2.1.1 기체크로마토그래프를 설치하고 기체류의 배관을 한 다음, 기체의 누출이 없는가를 확인한다. 이때 가스 실린더는 화기가 없는 실외의 그늘진 곳에 넘어지지 않도록 고정하여 설치한다.

6.2.1.2 기체크로마토그래프에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

6.2.2 시료의 준비

분석하는 시료를 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

6.3 분석결과와 기재

6.3.1 일반사항

6.3.1.1 시료채취일

6.3.1.2 시료채취자 명

6.3.1.3 시료채취 장소

6.3.2 분석조건

6.3.2.1 전처리 장비 : 전처리 방식, 온도 설정, 유로 구성 등

6.3.2.2 시료주입장치 : 시료주입장치의 종류와 특성을 명기한다.

6.3.2.3 시료 및 표준물질 주입량과 주입방법

6.3.2.4 기체크로마토그래프 분석조건을 명기. 오븐의 조건, 유속, 유량, 검출기의 종류, 분할 (split) 조건 등

6.3.2.5 검출기 조건 및 검출 방식

6.3.3 분석결과

6.3.3.1 성분의 확인 방법 : 표준물질 및 시료의 크로마토그램에서 각 봉우리의 머무름 시간과 분리도를 나타낸다.

6.3.3.2 표준물질 및 시료의 정량 결과를 나타낸다. 표준물질 및 시료의 분석 크로마토그램에서의 봉우리의 적분량 결과와 표준물질의 검정곡선 결과를 나타낸다.

6.3.3.3 시료의 분석결과 검정곡선에 따른 시료의 분석농도의 결과를 나타낸다.

6.3.3.4 정량법 : 표준물질의 종류, 순도와 혼합물일 경우에는 농도 범위 및 조제방법을 명기한다.

6.4 내부정도관리 방법

6.4.1 방법검출한계 측정

방법검출한계 (MDL)는 검출한계에 근접한 수준의 트라이메틸아민 표준물질을 저농축 장치나 헤드스페이스 장치를 이용하여 7 번 반복 측정한다. 그리고 이 농도값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.14¹⁾를 곱한다. 이와 같은 방식으로 구한 트라이메틸아민의 방법검출한계는 0.5 ppb 이하 이어야 한다.

6.4.2 정밀도 및 검정곡선 작성

트라이메틸아민표준용액을 기체크로마토그래프에 주입하고 동일한 시간, 동일한 조건에서 3 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분 넓이와 봉우리 (peak)의 머무름 시간 (RT)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정·분석의 정밀도는 3 회 반복 분석의 표준편차로서 구한다. 이 값은 10 µg/L의 농도에서 상대표준편차 (RSD %) 10 % 이내로 한다. 검정곡선의 결정계수는 트라이메틸아민 표준물질 2 µg/L ~ 20 µg/L 범위에서 $R^2 = 0.98$ 이상 이어야 한다.

[1] 7 회 반복분석에 대한 99 % 신뢰구간에서의 자유도 값

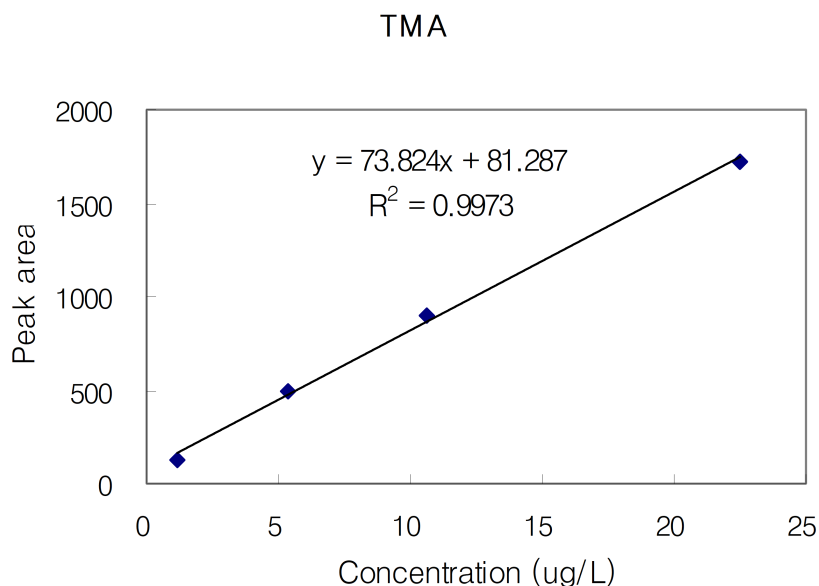


그림 4. 고체상 미량추출 - 기체크로마토
그래피 (GC/NPD)에 의한 트라이메틸아민의 검정곡선 (예)

6.4.3 시료채취용 펌프의 유량 보정

트라이메틸아민의 정확한 농도를 측정하기 위해서는 현장에서 정확한 시료의 양이 필요하다. 그렇기 때문에 정확한 시료채취를 위해서는 시료채취용 펌프의 유량을 1 차 유량계로 교정하여야 한다. 1 차 유량계도 교정기관에서 주기적 교정을 받아 사용한다. 펌프의 유량 교정은 시료를 채취 측정 지점으로 이동하기 전 오염물질이 없는 곳에서 실시한다. 흡입 펌프는 유량 1 L/min ~ 10 L/min으로 시료가 채취되는 일정 시간 동안 유속 안정성은 5 % 이내를 유지 할 수 있어야 한다.

6.4.4 표준용액 조제 관리

트라이메틸아민의 수용액 (20 % ~ 40 %)에서부터 3 단계에 거쳐 저농도 표준용액으로 조제한다. 표준용액은 다음의 식을 사용하여 % 농도에서 고농도, 저농도 순으로 희석하여 조제된다.

$$C_{s0} = \frac{V_a \times N \times f \times M \times D}{V} \times 10^6 \quad (\text{식 2})$$

$$C_{s1} = C_{s0} \times \frac{V_1}{V_1 + V_{Cl1}} \quad (\text{식 3})$$

$$C_{s2} = C_{s1} \times \frac{V_2}{V_2 + V_{Cl2}} \quad (\text{식 4})$$

여기서, V_{Cl} : 적정에 소비된 0.1 M HCl의 부피 (mL)

N : 0.1 M HCl (mol/L)

f : 0.1 M HCl의 역가 (factor)

V : 적정에 사용하기 위해 희석된 트라이메틸아민 용액의 부피 (mL)

M : 트라이메틸아민의 분자량 (g/mol)

D : 희석배율

V_1 : 1차 표준용액 조제를 위해 원액으로부터 취한 양 (mL)

V_{Cl1} : 1차 표준용액 조제를 위한 희석용 1 M HCl의 양 (mL)

V_2 : 2차 표준용액 조제를 위해 1차 표준용액으로부터 취한 양 (mL)

V_{Cl2} : 2차 표준용액 조제를 위한 희석용 1 M HCl의 양 (mL)

희석을 통한 표준용액 조제 시 가장 중요하게 관리하여야 하는 항목이 주사기로 용액을 취하는 항목이다. 주사기로 용액을 취할 때, 주사기 자체의 오차뿐만 아니라 부피 측정의 오차가 함께 발생하기 때문에 더욱 신중한 관리가 필요하다.

6.4.5 정도관리 주기

내부정도관리 주기는 연 1 회 이상 분석하는 것을 원칙으로 하며 분석기기의 주요 부품 교체, 수리 및 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

6.4.6 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기본자료 (raw data)의 측정결과는 정도관리철에 같이 보관하여야 한다.

7.0 분석 절차

7.1 전처리

7.1.1 산성용액 흡수법

바이알에 50 % 수산화포타슘 (KOH) 수용액 5 mL를 주사기로 주입하고 불소수지 (PTFE/silicone) 재질의 고무마개가 있는 마개로 밀봉한 후, 채취 시료 4 mL를 주사기로 주입한다. 시료와 수산화포타슘 수용액이 담긴 바이알을 초음파 세척기에 넣고 20 분간 반응시킨 후, 바이알 상층부 기체층으로 트라이메틸아민이 용출되면 이를 SPME 파이버에 흡착·농축시킨 후 기체크로마토그래프로 주입 분석한다.

7.1.2 산성여과지 흡수법

바이알에 산성여과지를 2 등분 ~ 4 등분으로 잘라 넣고, 50 % 수산화포타슘 (KOH) 수용액 9 mL를 주사기로 주입한 후, 불소수지/실리콘 (PTFE/silicone) 재질의 고무마개가 있는 마개로 밀봉한다. 바이알에 5 mL 순수를 주입한 후 초음파 세척기에 넣고 20 분간 반응시킨 후 바이알 상층부 기체층으로 트라이메틸아민이 용출되면 이를 SPME 파이버에 흡착·농축시킨 후 기체크로마토그래프로 주입 분석한다.

7.2 분석법

7.2.1 분석 원리

헤드스페이스 바이알 안의 시료 용액 상단부의 공간을 헤드스페이스 (head space)라 한다. 바이알 안의 시료 용액 중 트라이메틸아민 성분은 산성 흡수 용액에 고정되어 있다가 알카리의 분해 시약을 주입하면 시료 상단부의 공간으로 휘발하게 된다. 바이알 상부의 기체상이 평형상태를 유지하면 상부의 기체상 헤드스페이스 시료를 SPME 파이버에 흡착·농축시킨 후 기체크로마토그래프로 주입 분석한다.

7.2.2 기체크로마토그래프 분석

시료의 주입은 헤드스페이스 바이알의 상층부에 있는 기체층에서 시료를 SPME 파이버를 사용하여 흡착하여 기체크로마토그래프로 주입 분석할 수 있다. 밀폐된 바이알에 있는 시료 위의 상층부 (head space)에 SPME 파이버를 15 분간 노출시킨다. 트라이메

틸아민이 파이버에 흡착·농축 되면 시료가 농축된 SPME 파이버를 바이알에서 꺼내고, 이를 250 ℃로 가열된 기체크로마토그래프 주입구에서 주입한다. 이때 기체크로마토그래프 주입구에서 3 분간 탈착시켜 기체크로마토그래프 분석을 하고 트라이메틸아민 표준물질의 분석결과 재현성을 확인한 후 사용하여야 한다.

표 2. 헤드스페이스 (SPME) - 기체크로마토그래프 분석조건 (예)

분석기기	구성 요소	분석조건
GC-NPD	컬럼	아민 컬럼 ¹
	컬럼 이동상 유속	5.0 mL/min
	오븐 조건	140 ℃ (12 분)
	시료주입구 온도	250 ℃ (split ratio 5:1)
	NPD 검출기 온도	320 ℃
SPME	SPME 파이버	85 µm Carboxen/PDMS
	흡착 시간	15 분
	탈착 시간	3 분

¹ : CP 7594 (25 m × 0.53 mm × 20 µm) 혹은 같은 종류의 아민 컬럼

7.2.3 검정곡선의 작성

표준용액을 시료의 농도 범위 (예: 2 µg/L ~ 20 µg/L)에 맞게 희석하여 헤드스페이스 바이알에 주입하여 “7.2.2”의 시료 분석방법과 동일하게 분석한다. 준비된 표준용액을 분석하여 트라이메틸아민의 넓이를 구하고 이를 이용하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 농도 계산

표준용액의 검정곡선에서 시료의 넓이 값에 농도 (µg/L)를 구하고 다음 식에 의해 대기 중 트라이메틸아민의 농도를 구한다.

$$C = \frac{m}{V_s} \times \frac{24.46}{M} \times \frac{1}{1000} \quad (\text{식 5})$$

여기서, C : 대기 중 트라이메틸아민의 농도 (ppm : $\mu\text{mol/mol}$)
 m : 검량 선에 의해 계산된 트라이메틸아민의 양 (ng)
 V_s : 표준상태 (25 °C, 1 기압)로 환산한 대기시료의 양 (L)
 M : 트라이메틸아민의 분자량 (g/mol)

$$V_s = Q \times t \times \frac{298}{273 + T} \times \frac{P}{760} \quad (\text{식 6})$$

여기서, V_s : 표준상태로 환산한 대기시료의 양 (L)
 Q : 채취한 대기시료의 흡입속도 (L/min)
 t : 대기시료의 채취시간 (분)
 T : 시료채취 시 온도 (°C)
 P : 시료채취 시 압력 (mmHg)

$$m = C_x \times V_x \quad (\text{식 7})$$

여기서, m : 검정곡선에 의해 계산된 트라이메틸아민의 양 (ng)
 C_x : 검정곡선에 의해 계산된 트라이메틸아민의 농도 ($\mu\text{g/L}$)
 V_x : 시료흡수액의 전체부피 (mL)

8.2 결과의 표시

트라이메틸아민의 분석결과는 ppm 단위로 소수점 넷째 자리까지 유효자리수를 계산하고, 결과 표시는 소수점 셋째 자리로 표시한다.

8.3 기록 사항

채취 시료마다 채취 장소, 채취일, 채취 시작 및 종료 시간, 기타 성적에 참고가 될 만한 기상요소 (일기, 온도, 습도, 풍향, 풍속 등) 및 시료채취자의 성명을 기록해 놓는다. 또한, 별지 제 2 호 서식 지정악취물질 시료채취기록표를 작성한다.

9.0 참고자료

- 9.1 우진춘, 측정 및 분석 결과의 불확도(I)-국제 규범(GUM)에 맞는 불확도 산출 및 표현, 한국분석과학회지, 13(2), pp. 19A-26A, (2000).
- 9.2 안지원, 김기현, 헤드스페이스-SPME 방법을 이용한 트라이메틸아민의 분석방법 연구, 한국대기환경학회지, 제24권, 제3호, 357-366, (2008).
- 9.3 안지원, 송희남, 임문순, 김재민, 이지원, GC/NPD를 이용한 Trimethylamine 검량특성에 대한 연구, 한국환경분석과학회지, 제10권, 제2호, 105-113, (2007).
- 9.4 M. Visan and W.J. Parker, An evaluation of solid phase microextraction for analysis of odorant emissions from stored biosolids cake, Water Research, Volume 38, Issue 17, 3800-3808, (2004).
- 9.5 A.Bene, A.Hayman, E.Reynard, J.L.Luisier and J.C.Villettaz, Study of the volatile compounds useful for the characterization of fresh and frozen-thawed cultured gilthead sea bream fish by solid-phase microextraction gas chromatography - mass spectrometry, Food Chemistry, Volume 115, Issue 4, 1473-1478, (2009).
- 10.0 “내용 없음”