

트라이메틸아민 - 저온 농축 - 충전컬럼 -

2022

기체크로마토그래피

(trimethylamine - cold trap - packed column - GC method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 대기 환경 중에 존재하는 트라이메틸아민의 농도를 분석하기 위한 시험 기준이다. 흡수법과 산성여과지 방법을 시료채취 방법으로 하고, 저온 농축 - 충전컬럼 - 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

트라이메틸아민과 공존하는 탄화수소들의 분리가 충분하지 않으면 불꽃이온화검출기를 사용할 경우에는 같이 검출되어 양의 간섭을 할 수 있다. 특히, 저농도의 트라이메틸아민인 경우는 주의하여야 한다.

2.0 용어 정의

2.1 열탈착 (thermal desorption)

고온과 불활성기체를 이용하여 시료가 농축된 흡착제로 탈착시켜 기체크로마토그래프로 전달하는 과정이다.

2.2 저온농축관의 안정화 (conditioning)

농축관을 사용하기 전에 열탈착장치에 의해 불활성기체가 흐르는 상태에서 보통 $230\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 순도 99.999 % 이상의 불활성기체를 50 mL/min으로 2 시간 ~ 3 시간 동안 안정화시킨 후 사용한다. 시료채취 이전에 농축관의 안정화 여부를 사전 분석을 통하여 반드시 확인해야 한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료채취장치

3.1.1 흡수병 시료채취장치

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

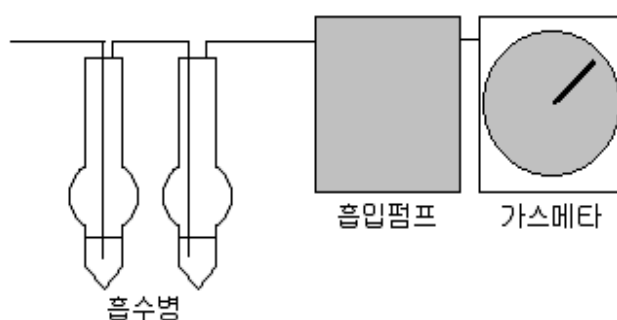


그림 1. 트라이메틸아민 시료채취장치

3.2 분석기기

3.2.1 저온농축장치

알카리 분해병과 저온농축관으로 구성된다. 알카리 분해병은 아래 콕 부분에서 휘발 기체를 불러 넣을 수 있는 구조이어야 한다. 저온농축관은 그림 2와 같이 구성되어 있고 다음의 조건을 구비하여야 한다. 저온농축관은 내경이 5 mm 정도인 경질유리제를 사용해야 한다. 내부를 10 % 수산화포타슘 용액으로 씻고 물로 세척하여 건조한 후 다음 목적 성분의 분석에 사용하는 것과 동종의 기체크로마토그래프 충전제 또는 이와 동등 이상의 성능을 갖는 것을 충전한다. 시료 농축관은 수분에 의해 단시간에 응축할 경우에는 분해 병의 바로 뒤에 수산화 포타슘을 충전한 탈수관을 연결한다. 시료 농축관은 시료의 저온 농축과 열탈착 시 온도의 보존을 위해 보온장치와 가열장치를 하여야 한다. 다음은 보온장치의 예를 나타냈다.

[보온 장치의 예]

외부를 알루미늄 포일로 싸고 그 위를 유리섬유 테이프로 절연한 후, 온도 측정용 열전대를 부착한다. 유리 섬유관이 입혀진 니크롬선을 같은 간격으로 테이프 위에 감고, 그 위를 다시 유리섬유 테이프로 고정시킨 것을 사용한다.

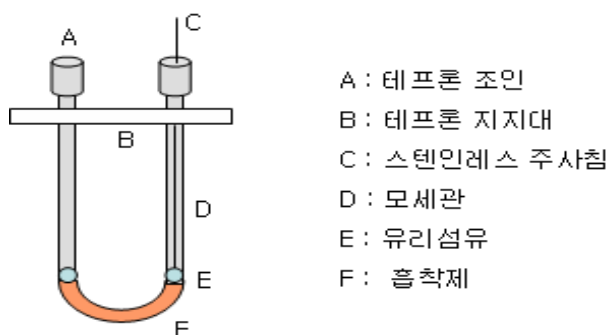


그림 2. 시료농축관

3.2.2 기체크로마토그래프

그림 3과 같이 구성되어 있고 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 기체크로마토그래프는 불꽃이온화검출기 (FID) 혹은 질소인검출기 (NPD)를 갖고 있는 것이어야 한다. 컬럼은 유리제로 내경 3 mm, 길이 3 mm ~ 5 mm의 것으로 내면을 10 % 수산화포타슘 용액으로 씻고 물로 씻은 다음 건조한다.

충전제는 입경 60 mesh ~ 80 mesh의 고체 지지체에 다이글리세롤을 15 %, 테트라에틸렌펜타민을 15 %, 수산화포타슘 2 %를 피복한 것 또는 이와 동등 이상의 성능을

가진 것이어야 한다.

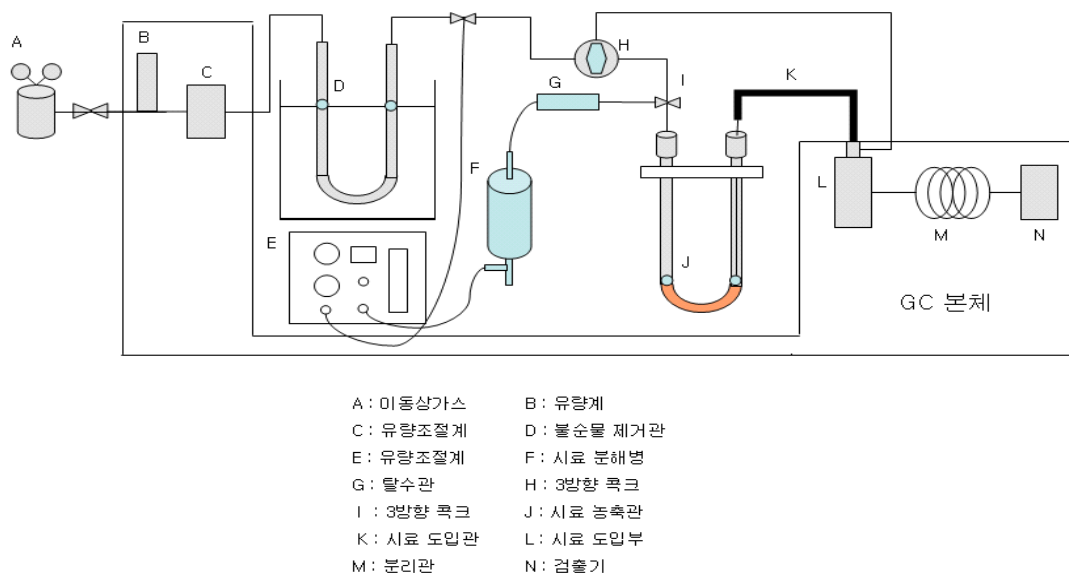


그림 3. 시료 분석 농축 장치

4.0 시약 및 표준물질

4.1 분해 시약

수산화포타슘 (KOH) 500 g을 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 원액중의 트라이메틸아민의 농도를 산출한다. 소급성이 명시된 표준물질을 구매하여 사용할 수 있다. 산출농도는 아래 식을 사용한다. 이 중에서 10 mL를 취하여 여기에 지시약 (메틸레드 및 브로모크레졸그린)을 넣은 후, 0.1 M 염산으로 적정하여 원액 중의 트라이메틸아민의 농도를 산출한다. 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 0.1M 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. 농도가 정량된 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. 조제된 표준용액은 조제 후 1 개월을 경과하면 사용하지 않는다.

4.3 에틸알코올

기체크로마토그래프에 주입할 때 트라이메틸아민의 머무름 시간 (RT)에서 불순물 봉우리를 나타내지 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 흡수액

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

4.4.2 흡수병 시료 흡수액

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

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취

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

5.1.1 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 유리재질로 여과구가 장치되어 있는 것을 사용하고, 흡수병 안에 흡수액을 넣어 2 개를 직렬로 연결시킨다.

시료채취는 시료채취장치의 흡수병 속에 흡수액 20 mL를 넣어 2 개를 직렬로 연결하여 10 L/min의 유량으로 5 분 이내 시료 가스를 흡입하여 채취되도록 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 직사광선에 영향을 받지 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 가스통은 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 분석결과의 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, 컬럼 종류 및 제원, 오븐의 조건, 유속, 유량, 검출기의 종류, 분할 (split) 조건

6.3.2.5 검출기 조건 및 검출 방식

6.3.3 분석결과

6.3.3.1 성분의 확인 방법 : 표준시약 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 검정곡선결과를 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 조제 방법을 명기한다.

6.4 내부정도관리 방법

6.4.1 방법검출한계 측정

방법검출한계 (MDL)는 검출한계를 결정하기 위해서는 검출한계에 다다를 것으로 생각되

는 트라이메틸아민 표준물질을 저온농축장치나 헤드스페이스 장치를 이용하여 7 번 반복 측정 후 이 농도값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.14¹⁾를 곱한다. 트라이메틸아민의 방법검출한계는 0.5 ppb 이하 이어야 한다.

6.4.2 정밀도 및 검정곡선 작성

트라이메틸아민 표준용액을 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 구하고 이 값은 5 µg/L의 농도에서 상대표준편차 (RSD %) 10 % 이내로 한다. 검정곡선의 결정계수는 트라이메틸아민 표준물질 1 µg/L ~ 20 µg/L 범위에서 $R^2 = 0.98$ 이상 이어야 한다.

6.4.3 정도관리 주기

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

6.4.4 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 분석 원리

시료 흡수액을 50 % 수산화포타슘 용액이 든 분해병에 넣어 분해병으로부터 발생된 트라이메틸아민을 액체 산소로 냉각한 시료 농축관에 농축하고 기체크로마토그래프에 주입하여 정량한다.

[1] 7 회 반복분석에 대한 99 % 신뢰구간에서의 자유도 값

7.1.1 채취 시료의 분석

7.1.1.1 채취 시료의 분해 및 농축

분해병에 50 % 수산화포타슘 용액을 넣은 후 분해병의 뚜껑을 닫고 밑에서 질소를 30 분간 퍼지하여 수산화포타슘 용액이나 분해병에 있는 탄화수소류를 제거한다. 분석용 시료를 농도에 따라 1 mL ~ 10 mL를 수산화포타슘 용액이 들어있는 분해병에 넣고 질소를 100 mL/min ~ 300 mL/min 정도로 10 분 ~ 15 분간 퍼지한다. 분해병으로 부터 퍼지된 트라이메틸아민을 액체 산소로 냉각한 시료 농축관에 저온 농축 한다. 그 후 액체 산소로 냉각한 시료 농축관을 기체크로마토그래프에 연결한 다음 시료 농축관에 이동상 기체를 흘려보내고 유량과 검출기의 응답이 안정화되는 것을 확인한다. 유량과 검출기 응답이 안정화되면, 액체 산소를 빼고 시료 농축관을 70 °C 까지 약 2 분간 가열탈착하여 트라이메틸아민을 컬럼으로 주입하여 분석한다. 트라이메틸아민과 공존하는 유기 화합물들간의 분리도 향상을 위하여 컬럼의 선단에서 다시 한번 농축하는 2 단 농축 방법도 사용할 수 있다.

7.1.1.2 기체크로마토그래프 분석

시료 성분의 분리를 위하여 컬럼은 유리제로 내경 3 mm, 길이 3 mm ~ 5 mm 것으로 내면을 10 % 수산화포타슘 용액으로 씻고 물로 씻은 다음 건조한 컬럼에 입경 60 mesh ~ 80 mesh의 백색 구조토 고체 지지체에 다이글리세롤을 15 %, 테트라에틸렌 펜타민을 15 %, 수산화포타슘 2 %를 피복한 것 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 충전제를 충전한 컬럼을 사용한다. 그리고 대용량 컬럼을 사용할 수 도 있다. 대용량 컬럼의 경우 UA-carbowax KOH treated (30 m × 0.53 mm × 1 μm)과 분리능이 동등하거나 우수한 것을 사용한다. 검출기로는 불꽃이온화검출기 (FID) 혹은 질소인검출기 (NPD)를 사용한다.

표 1. 저온 농축 - 기체크로마토그래프 (GC/FID) 분석조건 (예)

KOH ⁺ 시료		
KOH (mL)	10 mL	
시료	2 mL	
퍼지		
헬륨	150 mL/min, 20 분간	
저온 농축		
냉매	액체 질소	
1차 농축	루프 (0.8 mm I.D.)	150 mL/min, 20 분
2차 농축	온 컬럼	5 mL/min, 2 분
열탈착		
온도	100 ℃, 끓는물	
기체크로마토그래프		
기체크로마토그래프	Younglin M600D	
컬럼	UA-CarboWax (treated KOH) (30 m× 0.53 mm I.D.× 1 μm film, Frontier lab)	
운반가스	He, 5 mL/min	
주입구 온도	200 ℃	
오븐 온도	35 ℃ (4 분) → 20 ℃/min → 200 ℃ (5 분)	
검출기		
FID	온도	230 ℃
	수소	30 mL/min
	공기	300 mL/min
	메이크업 기체 (헬륨)	20 mL/min

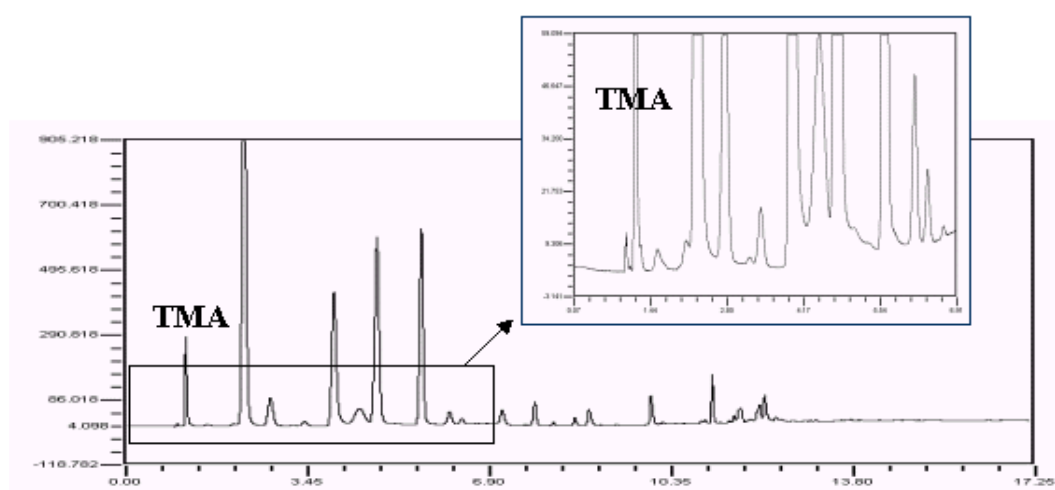


그림 4. 황산 흡수액 - 저온 농축 - 기체크로마토그래프 (GC/FID)를 이용한 현장 시료의 트라이메틸아민 분석 (예)

7.2 검정곡선의 작성

표준용액을 시료의 농도 범위 (예: $1 \mu\text{g/L} \sim 20 \mu\text{g/L}$)에 맞게 희석하여 분해병에 주입하여 “7.1.1.2”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 ($\mu\text{g/L}$)를 구하고 다음 식에 의해 대기 중 트라이메틸아민의 농도를 구한다.

$$C = \frac{m}{V_s} \times \frac{24.46}{M} \times \frac{1}{1000} \quad (\text{식 2})$$

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

$$V_s = Q \times t \times \frac{298}{273 + T} \times \frac{P}{760} \quad (\text{식 3})$$

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

$$m = C_x \times V_x \quad (\text{식 4})$$

여기서, m : 검정곡선에 의해 계산된 트라이메틸아민의 양 (ng)
 C_x : 검정곡선에 의해 계산된 트라이메틸아민의 농도 ($\mu\text{g/L}$)
 V_x : 흡수액의 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, 채취 일, 채취 시작 및 종료 시간, 기타 성적에 참고가 될 만한 기상요소 (일기, 온도, 습도, 풍향, 풍속 등) 및 시료채취자의 성명을 기록해 놓는다. 또한, 별지 제2호 서식 지정악취물질 시료채취기록표를 작성한다.

9.0 참고자료

9.1 김만구, 박수미, 정탁교, 장미옥, 이철원, 이민도, 한진석, “헤드스페이스-GC/FID를 이용한 대기중 트라이메틸아민 분석법 개발”, 한국냄새환경학회지, 제5권, 제4호, 226-236, (2006).

9.2 허귀석, 유연미, 김용두, “SPME-capillary/GC-NPD에 의한 공기 중 극미량 트라이메틸아민 악취측정법 개발”, 한국냄새환경학회지, 제3권, 제2호, 99-108, (2004).

9.3 김만구, 박정진, 최상웅, 박상진, 김경섭, “오징어 가공공장에서 발생하는 냄새물질 분석”, 한국냄새환경학회지, 제3권, 제 2호, 115-120, (2004).

10.0 “내용 없음”