

알데하이드 - DNPH 카트리지 -

2022

기체크로마토그래피 (aldehyde - DNPH - GC method)

1.0 개요

1.1 목적

대기 중 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 뷰틸알데하이드, *n*-발레르알데하이드, *i*-발레르알데하이드를 위시한 악취성 알데하이드 물질의 분석을 하기 위한 시험방법이다. DNPH 카트리지 채취기 또는 기타 채취 방식을 이용해서 시료를 채취하고 기체크로마토그래프 분석 방식을 적용하여 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 악취물질 중 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 뷰틸알데하이드, *n*-발레르알데하이드, *i*-발레르알데하이드에 대한 농도를 동시에 측정하기 위한 방법이다. 이 방법은 알데하이드 물질을 2,4-다이나이트로페닐하이드라진 (DNPH라 함) 유도체로 형성하여 기체크로마토그래프 (GC)로 분석한다.

1.3 간섭물질

고온 및 수분이 높은 경우, 카트리지의 회수율에 영향을 미치므로 채취 단계의 적절한 관리가 필요하다.

2.0 용어 정의

2.1 DNPH 유도체

카르보닐 화합물과 2,4-다이나이트로페닐하이드라진 (DNPH)를 반응시켜 DNPH 유도체를 형성하는데, 그림 1에는 알데하이드와 케톤을 포함하는 유기 카르보닐 화합물과 DNPH가 반응하여 DNPH 유도체를 생성하는 반응식을 나타내었다.

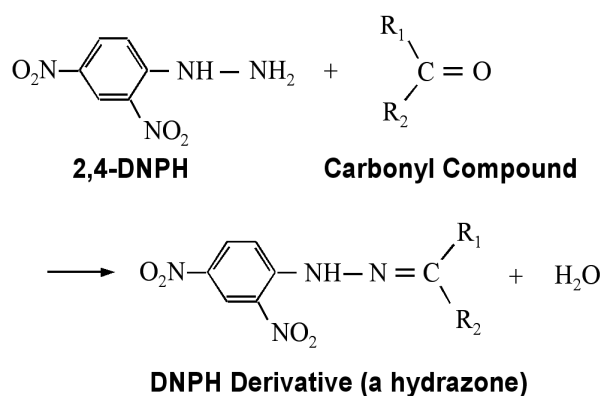


그림 1. DNPH 유도체 반응식

2.2 컬럼 (column)

본 시험기준에서는 컬럼을 사용하고, 저온농축 온도 및 열탈착장치의 구성에 따라서 내경 및 필름 두께를 선택하여 규정물질의 항목별 검출 분리능이 1 이상 ($R \geq 1$) 되는 것을 사용한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료채취장치

3.1.1 DNPH 유도화 카트리지

폴리프로필렌 튜브에 DNPH-실리카를 충전한 카트리지로써 상용화된 카트리는 아래 조건에 준하거나 그 이상의 성능을 갖추어야 한다.

이때 카트리의 DNPH 충전량은 사전 예비 실험을 통하여 고농도 시료의 경우 돌파 (breakthrough)가 일어나지 않도록 충분한 양을 충전한 카트리를 사용하여야 한다. DNPH는 알데하이드 뿐만 아니라 아세톤과 같은 케톤류 화합물과도 쉽게 반응하므로

시료 중 카르보닐 화합물의 총량이 사용한 카트리지의 허용 범위를 초과하지 않도록 시료채취 유량과 시간을 적절히 조절하여야 한다.

표 1. 시료채취용 DNPH 카트리지의 조건

조 건	시료 중 카르보닐 화합물의 허용 총량			
	75 µg 이하	225 µg 이하	640 µg 이하	6 400 µg 이하
입자 크기	(150~250) µm	좌동	좌동	좌동
카트리지 당 DNPH 충전 량	1 mg	3 mg	8.6 mg	86 mg
베드 (Bed) 무게	약 350 mg	좌동	약 1 g	약 10 g
바탕 오염도	0.1 µg 이하	좌동	좌동	좌동

3.1.2 오존 스크러버

약 1.5 g의 아이오딘화포타슘 (KI)을 충전한 오존 스크러버를 DNPH 카트리지 전단에 설치한다. 공기 시료 중에는 오존이 항상 존재하므로 반드시 오존 제거용으로 사용하여야 한다. 한번 사용 후 새로이 충전한 스크러버를 사용하여야 한다.

3.1.3 시료 흡입 펌프

시료의 흡입 펌프는 시료의 흡착과 오염의 방지를 위하여 격막 펌프 (불소수지 재질)로 구성한다. 측정 유량을 정확히 채취할 수 있도록 1 L/min ~ 10 L/min 범위 내의 유량조절장치를 부착한 것을 사용한다.

3.1.4 유량계

측정 재현성 5 % 미만의 전자식 정밀 유량계를 사용한다.

3.1.5 온·습도계

시료채취 시간 동안의 주변 대기의 온도와 습도를 정확히 측정할 수 있어야 한다.

3.1.6 시료 추출 장치

스탠드, 클램프, 마이크로 피펫 (1 mL), 피펫 팁 (1 mL), 스포이드, 갈색 바이알 (5 mL), 농축 바이알 (10 mL), Luer type 주사기 (10 mL), 디스펜서 (10 mL)

3.1.7 농축관

구테르나다니쉬 농축관 또는 증발 장치

3.1.8 테들라 백

취기 성분이 흡착, 투과 또는 상호반응에 의해 변질되지 않는 것으로서 재질은 폴리테트라플로로에틸렌 (PTFE), 폴리비닐플로라이드 (PVF) 등 불소수지 재질과 폴리에스테르 (polyester) 재질이거나 더 안정적인 재질로 만들어진 내용적이 3 L ~ 20 L 정도의 것으로 한다.

3.1.9 강 양이온 교환수지

강 양이온 교환 수지관은 미반응의 2,4-DNPH를 포착하기 위해 사용한다. DNPH카트리지에서 아세토니트릴을 써서 용출시킨 용액 중에 미반응의 과잉의 2,4-DNPH가 들어 있는 상태에서 시료를 기체크로마토그래프 분석기기에 주입하면, 알칼리 질소인검출기 (NPD)의 열화가 심하며 또한, 크로마토그램에서의 영향이 크기 때문에 용출액 중의 과잉의 2,4-DNPH를 제거한다. 강 양이온 교환수지는 입경 40 μm ~ 100 μm 의 다공성 친수성 바이닐 폴리머 또는 이것과 등등 이상의 성능을 지닌 것을 사용한다.

3.2 분석기기

3.2.1 기체크로마토그래프 (GC) 분석기기

기체크로마토그래프는 모세관 컬럼을 사용하며 검출기로는 불꽃이온화검출기 (FID), 질소인검출기 (NPD) 또는 질량분석기 (MS)를 사용한다.

4.0 시약 및 표준물질

4.1 표준물질

표준물질로는 DNPH 유도화된 알데하이드 (혹은 케톤)이 아세토나이트릴에 용해된 표준물질을 사용한다. 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 뷰틸알데하이드, *n*-발레르알데하이드 및 *i*-발레르알데하이드의 2,4-다이나이트로페닐하이드라진 유도체화물 단일 물질 또는 일정 농도로 희석된 혼합 표준용액을 준비한다. 내부 표준물질은 에틸아세테이트를 용매로 한 0.1 mg/mL의 다이페닐아민 용액을 사용한다.

4.2 용매

4.2.1 아세토나이트릴 (acetonitrile) : 시료 추출 용매, 액체크로마토그래프 등급

4.2.2 에틸아세테이트 (ethylacetate)

기체크로마토그래프에 주입 (1 μ L를 주입한다)하였을 때 알데하이드 화합물이 유도체화된 2,4-다이나이트로페닐하이드라진의 머무름 시간에서 봉우리 (peak)를 나타내지 않는 것 이어야 한다.

5.0 시료채취 및 관리

시료의 채취는 현장에서 DNPH 카트리지를 사용하여 채취하거나 시료주머니를 사용하여 채취할 수 있다.

5.1 시료채취 방법

5.1.1 시료주머니를 사용할 경우 시료채취는 5 분 이내에 이루어지도록 한다. 채취한 시료는 DNPH 카트리지에 1 L/min ~ 2 L/min의 유량으로 채취한다.

5.1.2 현장에서 DNPH 카트리지로 채취할 때에는 시료 가스를 유속 약 1 L/min ~

2 L/min으로 5 분 이내에 이루어지도록 한다.

5.1.3 알데하이드 시료채취 시 공기 중 오존에 의한 방해물을 제거하기 위해 내경 1.0 cm × 길이 4 cm의 폴리프로필렌 튜브에 아이오딘화포타슘 (KI) 결정을 채운 오존 스크리버를 그림 2와 같이 DNPH 카트리지 앞에 연결하여 시료를 채취한다.

5.1.4 채취한 시료는 알루미늄 포일로 포장하여 외부 공기와 차단할 수 있는 비닐봉지 (예시: 지퍼백)에 이중으로 밀봉하여 저온, 차광, 밀봉 상태로 보관 (10 ℃ 이하)하여 운반하며 용매로 추출하기 전까지 냉장 (4 ℃ 이하) 보관한다. 시료가 저장되는 냉장고는 실험에 사용되는 시약이나 기타 오염물질의 영향이 없는 곳이어야 한다.

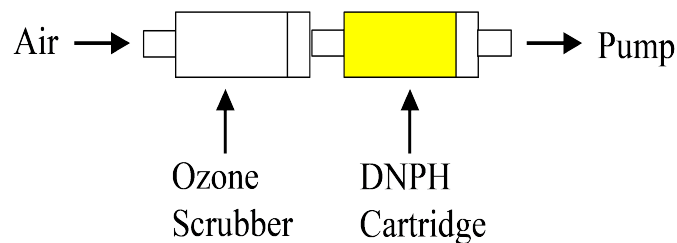


그림 2. DNPH 카트리지 시료채취 방법

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 ℃ ~ 35 ℃, 상대습도 85 % 이하로서 직사광선이 쏘이지 않는 곳으로 한다.

6.1.2 전기 관계

전기 관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

6.1.2.1 공급 전원은 지정된 전력 용량 및 주파수이어야 하고, 전원 변동은 지정 전압의

10 % 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

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

6.1.2.3 접지 저항 10 Ω 이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

6.2 분석 전 준비

6.2.1 장치의 고정 설치 여부 확인

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

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

6.2.2 컬럼의 부착 및 압력 확인

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 조제된 컬럼을 장치에 부착한 후, 펌프를 작동시켜 압력이 정상범위에 속하는지 확인한다.

6.2.3 시료의 준비

분석하는 시료를 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

6.3 분석 결과의 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, 유속, 유량, 검출기의 종류

6.3.2.5 검출기 조건 및 검출 방식

6.3.3 분석 결과의 기재

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 봉우리 적분량 결과와 표준물질의 검정곡선 결과를 나타낸다.

6.3.3.3 시료의 분석결과 검정곡선에 따른 시료의 분석농도의 결과를 나타낸다.

6.3.4 정량법

표준물질의 종류, 순도와 혼합물일 경우에는 농도범위 및 조제방법을 명기한다.

6.4 내부정도관리 방법

6.4.1 방법검출한계 측정

방법검출한계 (MDL)는 알데하이드류 표준용액을 분석하며 i-발레르알데하이드로서 1 ppb 이하 이어야 한다. 검출한계를 결정하기 위해서는 검출한계에 다다를 것으로 생각되는 표준용액의 농도를 7 번 반복 측정 한 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.14를 곱한다.

6.4.2 현장바탕시료 (field blank)의 평가

현장바탕시료는 실제 공기에 노출하지 않는다는 점 이외에는 시료의 운송과 저장 및 분석과정에서 시료와 항상 동일하게 취급한다.

6.4.3 정밀도 평가 및 검정곡선 작성

동일한 시간 동안 동일한 조건에서 3 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분 면적과 봉우리 (peak)의 머무름 시간 (RT)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정 · 분석의 정밀도는 3 회 반복 분석의 표준편차로서 구한다. 이 값은 표준용액 0.1 mg/L의 농도에서 10 % 이내로 한다. 검정곡선의 결정계수는 0.01 mg/L ~ 2.0 mg/L 범위에서 $R^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

6.4.4 정도관리 주기

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

6.4.5 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 DNPH 유도체화 기체크로마토그래프 (GC) 분석법

7.1.1 시료 추출방법

7.1.1.1 추출에 사용하는 모든 유리 기구는 아세토나이트릴로 세척한 후 60 °C 이상에서 건조한다.

7.1.1.2 스탠드에 10 mL 주사기 (luer type)를 고정시키고, 눈금이 매겨진 시험관 (혹은 표선이 있는 부피플라스크)를 바닥에 고정시킨다.

7.1.1.3 채취한 DNPH 카트리지 하단에 강 양이온 교환수지를 연결한 후 DNPH 카트리지 상단에 주사기를 연결한다.

7.1.1.4 디스펜서 (10 mL 부피)를 이용해 주사기에 아세토나이트릴을 3 mL ~ 5 mL 범위의 일정량을 주입한다. 이때 추출 용액 주입량은 채취한 시료량에 따라 조절할 수 있다.

7.1.1.5 주입한 아세토나이트릴 용매로 약 1 분 동안 DNPH 유도체를 추출하여 눈금이 있는 시험관 (혹은 부피플라스크)에 받는다.

7.1.1.6 추출한 용액에 아세토나이트릴을 조금 더 첨가하여 정확히 5 mL가 되도록 맞춘다.

표 2. 분석 가능한 알데하이드 성분

번호	대상 물질	화학식
1	Formaldehyde	CH_2O
2	Acetaldehyde	CH_3CHO
3	Acrolein	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
4	Acetone	CH_3COCH_3
5	Propionaldehyde	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$
6	Crotonaldehyde	$\text{CH}_3\text{CHCHCHO}$
7	Butyraldehyde	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
8	Benzaldehyde	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$
9	<i>iso</i> -Valeraldehyde	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$
10	<i>n</i> -Valeraldehyde	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$
11	<i>o</i> -Tolualdehyde	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$
12	<i>m</i> -Tolualdehyde	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$
	<i>p</i> -Tolualdehyde	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$
13	Hexaldehyde	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$
14	2,5-Dimethylbenzaldehyde	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$

7.1.1.7 시험관 (혹은 부피 플라스크)의 DNPH 유도체 추출물 일정량을 피펫을 이용해 갈색 바이알에 옮긴다.

7.1.1.8 바탕 시료는 시료채취에 사용하지 않은 새로운 DNPH 카트리지에 대하여 위와 같이 추출한다.

7.1.1.9 갈색 바이알에 옮긴 시료는 밀봉하여 냉장 보관하며, 추출된 시료는 특별한 사유가 없는 한 2 주일 이내에 분석한다.

7.1.2 표준용액의 조제

각 알데하이드-2,4-DNPH 유도체의 농도는 0.1 mg/mL의 것을 사용한다.

7.1.2.1 검정곡선 작성용 표준용액

검정곡선의 작성은 0.1 mg/mL 농도인 알데하이드 - 하이드라진 표준용액을 단계적으로 희석하여 알데하이드-2,4-DNPH유도체 용액 1mL 마다 미리 조제한 내부 표준용액 80 μ L를 주입한 것을 분석 용액으로 하여 이 중 1 μ L를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.1.2.2 희석 배율은 시료의 농도 예상 범위에 따라 변경할 수 있다.

7.1.3 기체크로마토그래프 분석방법

7.1.3.1 기체크로마토그래프용 시료 1 μ L ~ 2 μ L 정도를 주사기 (micro syringe)를 사용하여 시료 주입기에 주입한다.

7.1.3.2 상기의 조작에 의하여 정량 한계에 달하지 아니하는 경우에는 시료를 농축기로 사용하여 1 mL 까지 농축하여 기체크로마토그래프 분석을 행한다. (농축 시에 기벽에 결정이 나타날 수가 있으므로 주의하여야 한다.) 만일 흡수액의 바탕 분석 결과 목적화합물의 머무름 시간에 봉우리가 검출되었을 경우에는 이를 제하고 정량한다.

7.1.3.3 기체크로마토그래프는 검출기로서 불꽃이온화검출기 (FID), 질소인검출기 (NPD), 질량분석기 (MS)를 사용한다.

7.1.3.4 컬럼은 DB-5와 분리능이 동등하거나 우수한 것을 사용한다.

7.1.3.5 시료 주입기의 온도는 섭씨 250 $^{\circ}$ C 정도로 유지한다.

7.1.3.6 컬럼의 온도는 200 $^{\circ}$ C에서 220 $^{\circ}$ C까지 승온하여 분석한다.

7.1.3.7 운반 가스는 헬륨 혹은 질소를 사용하고 그 유속은 1.5 mL/min으로 한다.

7.1.3.8 기기 분석조건과 크로마토그램을 표 3과 그림 3에 나타내었다.

표 3. 기기 분석조건 (예)

구 분	조 건
컬럼	HP-5 (Cross linked 5% PhMe Silicone, 0.2 mm × 0.33 μm, 25 m)
주입구 온도	250 °C
검출기 온도	250 °C
온분 온도 조건	100 °C (1 분) → 20 °C/min → 160 °C (40 분) → 3 °C/min → 200 °C
시료주입량	1 μL

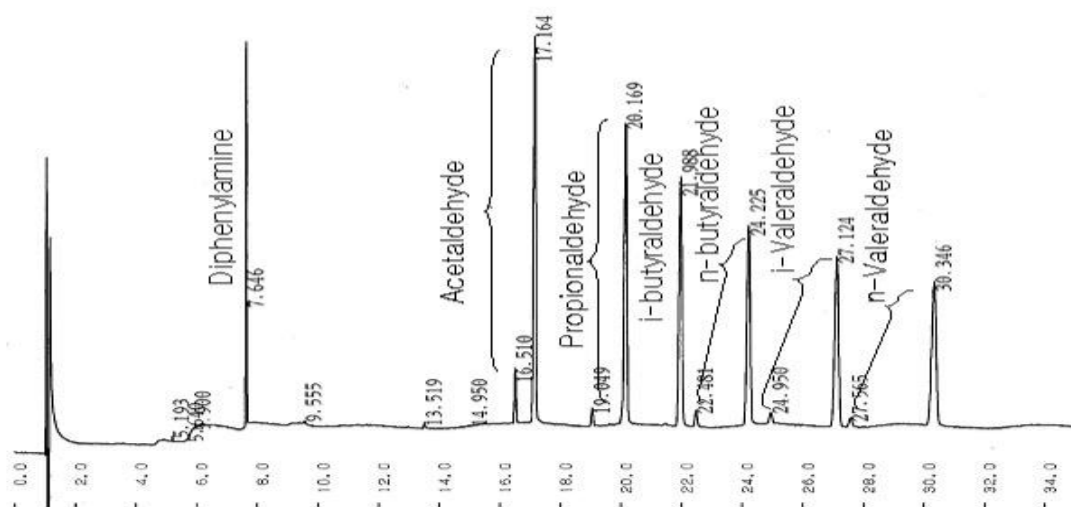


그림 3. Aldehyde-DNPH 유도체의 크로마토그램 (예)

7.1.4 검정곡선의 작성

검정곡선은 가로축에 알데하이드류의 주입량 (M_x)과 다이페닐아민의 주입량 (M_s)의 비 (M_x/M_s)를 세로축에는 분석하여 얻은 알데하이드류-2,4-DNPH의 봉우리 면적 (A_x)과 다이페닐아민의 봉우리 면적 (A_s)의 비 (A_x/A_s)로 설정한다. 양자간의 직선 관계가 성립하는 범위에서 관계선을 구한다. 알데하이드류-2,4-DNPH에는 입체 이성체가 존재하며 이들이 크로마토그램상에서 분리되어 나타나므로, 각각의 입체 이성체의 머무름 시간을 확인하고 그 모든 봉우리 면적을 합한 것을 알데하이드류-2,4-DNPH의 면적으로 한다. 알데하이드류-2,4-DNPH에 해당하는 알데하이드의 양은 아래 식에 따라 계산한다.

$$Aldehyde \text{ 량} = \frac{Aldehyde \text{ 분자량}}{Aldehyde \text{ DNPH 분자량}} \times \text{주입한 } Aldehyde \text{ DNPH 무게} \quad (\text{식 } 1)$$

8.0 결과보고

8.1 농도 계산

아래 산출식에 따라 분석한 알데하이드의 농도 (표준상태 ; 25 °C, 1 기압)를 계산한다.

$$C = \frac{24.46 \times (A_a - A_b)}{M_w \times V \times \frac{298}{273+t} \times \frac{P}{760}} \times \frac{1}{1\,000} \quad (\text{식 } 2)$$

여기서, C : 대기 중 알데하이드 농도 (ppm : $\mu\text{mol/mol}$)

A_a : 시료 중 알데하이드량 (ng)

A_b : 바탕시료 중 알데하이드량 (ng)

V : 시료흡입량 (L)

t : 시료채취 시 온도 (°C)

M_w : 알데하이드 분자량 (g)

P : 시료채취 시의 대기압 (mmHg)

8.2 유효 숫자의 표기

알데하이드의 분석결과는 ppm 단위로 다음 표 4에 따라 표시한다.

표 4. 결과의 표시

(단위 : ppm)

물질명	결과 표시	유효자리 수	수치맺음 법
아세트알데하이드	0.00	0.000	
프로피온알데하이드	0.00	0.000	
뷰틸알데하이드	0.000	0.0000	KS Q 5002에 따름
<i>n</i> -발레르알데하이드	0.000	0.0000	
<i>i</i> -발레르알데하이드	0.000	0.0000	

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 전선주, 허귀석, “캐니스터와 Tedlar bag 시료채집법을 이용한 대기중의 휘발성유기 황화합물의 측정”, 한국대기환경학회지, 제15권, 제4호, 417-428, (1999).
- 9.2 우진춘, “측정 및 분석 결과의 불확도(I)-국제규범(GUM)에 맞는 불확도 산출 및 표현”, 한국분석과학회지, 제13권, 제2호, 19A-26A, (2000).
- 9.3 Pal R. and Kim K.-H., Experimental choices for the determination of carbonyl compounds in air. Journal of Separation Science 30, 3108-3118, (2007).
- 9.4 Pal R. and Kim K.-H., Influences of sampling volume and sample concentration on the analysis of atmospheric carbonyls by 2,4-dinitrophenylhydrazine cartridge. Anal. Chim. Acta 610, 289-296. (2008).
- 9.5 Ho D.-X., Kim K.-H., Evaluation of ternary mobile phases for the analysis of

carbonyl compounds derivatives using high-performance liquid chromatography. The Scientific World. In Press Star., (2011).

9.6 Ho D.-X., Kim K.-H., Effect of HPLC binary mobile phase composition on the analysis of carbonyls. Environ. Monitoring & Assessment. In Press Star., (2011).

10.0 “내용 없음”