

스타이렌 - 고체상 미량추출 -
기체크로마토그래피
(styrene - SPME - GC method)

2022

1.0 개요

1.1 목적

스타이렌은 악취방지법에 지정악취물질로 정하고 있으며 이 방법은 대기 환경 중에 존재하는 스타이렌의 농도를 분석하기 위한 시험기준이다.

1.2 적용범위

스타이렌은 지정악취물질로서 시료는 부지경계선에서 채취한다. 시료주머니를 이용하여 시료를 채취하고 고체상 미량추출 (SPME) - 기체크로마토그래프로 분석한다.

1.3 “내용 없음”

2.0 용어 정의

2.1 모세관 컬럼 (capillary column)

본 시험방법에서는 모세관 컬럼을 사용하고, 저온 농축온도 및 열탈착장치의 구성에 따라서 내경 및 필름 두께를 선택하여 규정 물질의 항목별 검출 분리능이 1 이상 ($R \geq 1$) 되는 것을 사용한다. 시판중인 모세관 컬럼은 가능한 목적 성분의 시험성적서가 첨부된 것을 사용하는 것이 좋다.

2.2 고체상 미량추출 (SPME)

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

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료채취장치

3.1.1 시료주머니를 이용한 시료채취장치

3.1.1.1 시료 흡입 펌프

흡입 유량이 1 L/min ~ 10 L/min으로 취기 흡착성이 낮은 격막 펌프 (불소수지 재질)로 된 것을 사용한다.

3.1.1.2 시료주머니

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

3.2 분석기기

3.2.1 모세관 컬럼 (capillary column)

비극성으로 유리, 실리카 재질로 된 관의 내벽에 정지상이 결합된 모세관 컬럼을 사용한다. 길이는 충분한 분해능을 갖기 위해 일반적으로 30 m ~ 60 m 길이의 내경은 0.25 mm ~ 0.53 mm 인 것을 사용할 수 있다.

3.2.2 검출기 (detector)

스타이렌의 분석검출기는 불꽃이온화검출기 (FID), 질량분석기 (MS)를 사용한다. 질량분석기의 조건은 스캔 모드 (scan mode)에서 ppb 수준의 대상 물질에 대한 확인과 분석이 가능하며, 선택 이온 모드에서는 이보다 높은 감도로도 분석이 가능하다.

3.2.3 운반가스 (carrier gas)

기체크로마토그래프의 이동상으로 기체크로마토그래프로 주입한 시료를 모세관 컬럼과 질량분석기로 옮겨주는 역할을 한다. 이를 위해, 비활성의 건조하고 순수한 (99.999 % 이상) 질소 혹은 헬륨을 사용한다.

3.2.4 고체상 미량추출 (SPME)

SPME 장치는 일정한 두께로 흡착 코팅한 파이버와 일반적인 주사기를 변형한 모양으로 구성한다. SPME 파이버는 carboxen/polydimethylsiloxane (CAR/PDMS)이 (75 ~ 85) μm 으로 피복한 파이버를 사용한다. 파이버는 사용 전에 기체크로마토그래프 주입구에서 250 °C에서 1 시간 가열하여 안정화한 후 사용한다.

4.0 시약 및 표준물질

4.1 시약

4.1.1 고순도 질소 혹은 헬륨 99.999 % 가스

4.2 표준물질

4.2.1 스타이렌 표준물질

표준물질은 소급성을 명시한 가스상 ppm 농도의 인증 표준물질을 구입하여 ppb 농도 수준으로 희석하여 사용한다. ppm 농도를 ppb 농도로 희석장치 (diluter)를 사용하여 조제한다. 최초 농도가 ppb 농도의 표준물질을 사용할 수도 있다.

5.0 시료채취 및 관리

시료채취지점은 배출구에서 측정하지 않는 한 배출구의 영향을 받지 않는 곳에서 측정한다. 측정 지점과 배출구의 관계나 참고 사항에 대한 내용을 기록지에 기록한다. 강한 풍속, 나쁜 기상상태 및 입자의 영향을 방지하기 위해 보호막 (shelter)을 설치한다.

5.1 시료주머니를 이용한 시료채취 방법

시료주머니에 격막 펌프로 시료 가스를 1 L/min ~ 10 L/min의 유량으로 5 분 이내 시료채취가 이루어지도록 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 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 모세관 컬럼의 부착 및 기체 누출시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 조제된 모세관 컬럼을 장치에 부착한 후, 운반가스의 압력을 사용 압력 이상으로 올려준다. 이때, 모세관 컬럼 등의 접속부에 누출시험을 하며 누출 유무를 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. 모세관 컬럼의 종류 및 제원, 오븐의 조건, 유속, 유량, 검출기의 종류, 분할 (split) 조건

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 봉우리의 적분 결과와 표준물질의 검정곡선을 나타낸다.

6.3.3.3 시료의 측정결과 검정곡선에 따른 시료의 측정농도의 결과를 나타낸다.

6.3.4 정량법

표준물질의 종류 및 순도를 명기하고, 혼합물일 경우에는 농도 범위 및 조제방법을 명기한다.

6.4 내부정도관리 방법

6.4.1 방법검출한계 측정

방법검출한계 (MDL)는 스타이렌의 검출한계를 결정하기 위해서는 검출한계에 다다를 것으로 생각되는 농도를 7 번 반복 측정한다. 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.14를 곱한다. 스타이렌의 방법검출한계는 1 ppb 이하 이어야 한다.

6.4.2 정밀도 평가 및 검정곡선 작성

분석 정밀도는 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 50 ppb의 농도에서 10 % 이내로 한다. 검정곡선의 결정계수는 대기 중 농도 10 ppb ~ 100 ppb 범위에서 $R^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

6.4.3 SPME 장치의 표준물질 주입방법

ppb 수준의 스타이렌 표준물질을 시료주머니에 채우고 “7.1.2 채취 시료의 농축”, “7.1.3 기체크로마토그래프 분석”에 따라 주입 분석한다.

6.4.4 내부정도관리 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 고체상 미량추출 - 기체크로마토그래프

7.1.1 측정 원리

이 방법은 시료주머니에 채취한 스타이렌을 SPME를 이용하여 농축하고, 모세관 컬럼에 주입하는 방식으로 공기 중 스타이렌을 분석하는 방법이다. 고체상 미량추출법은 용매를 사용하지 않는 추출 방법이다. 용융 실리카 파이버 (fused silica fiber)에 코팅한 고분자 물질에 분석 성분을 흡착 농축한 후, 기체크로마토그래프에서 탈착하여 목적 성분을 분리, 분석한다.

7.1.2 채취 시료의 농축

조제 표준물질 및 분석용 시료를 담은 시료주머니에 설치한 고무마개 (septum)을 통해 SPME의 바늘 (needle)을 주입한다. 그리고 SPME 파이버를 정해진 시간 (예: 15 분) 동안 시료에 노출시켜 시료주머니 내의 시료를 흡착·농축시킨다. SPME의 시료 노출 시간이 평형 상태에 도달하지 않는 경우에는 시료 농축의 재현성을 사전 검토한 후에 사용하도록 한다.

7.1.3 기체크로마토그래프 분석

시료가 농축된 SPME 파이버를 시료채취 주머니에서 꺼내고, 이를 250 °C로 가열된 기체크로마토그래프 주입구에서 주입한다. 주입구에서 3 분간 탈착시켜 기체크로마토그래프 (GC/FID 또는 GC/MS) 분석이 이루어지게 한다.

표 1. 기체크로마토그래프/질량분석기 분석조건 (예)

GC/MSD	
컬럼	SPB-1,- 624, VOCOL (60 m × 0.32 mm × 1 μm)
컬럼 유량	1 mL/min ~ 2 mL/min
오븐 온도	40 °C (4 분) → 10 °C/min → 250 °C
MS 온도 (Ion Source)	190 °C
이송관 온도 (Transfer Line)	200 °C
질량범위	(35 ~ 350) amu
분석모드	EI (Electron ionization) mode

7.1.4 검정곡선의 작성

정도관리 “6.4.3” 표준물질 주입방법에 따라 표준물질 (예: 1 ppm)를 시료의 농도 범위 (예: 1 ppb ~ 100 ppb)에 맞게 희석하여 농도별 표준물질을 조제한다.

농도별 표준물질을 시료주머니에 담아서 SPME 파이버에 일정 시간 동안 노출시켜 시료와 동일한 조건에서 분석한다. 각 측정 대상 물질에 따라 흡착관에 채취된 양을 질량 (ng)으로 환산한 후 봉우리 넓이에 대한 검정곡선을 구한다.

8.0 결과보고

8.1 농도 계산

검정곡선에서 스타이렌 면적값의 농도 (ng)를 구하고 다음 식에 의해 대기 중 (표준상태 : 25 °C, 1 기압) 스타이렌의 농도를 구한다.

$$C = \frac{m}{V_s} \times \frac{24.46}{M} \times \frac{1}{1\,000} \quad (\text{식 1})$$

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

m : 검정곡선에 의해 계산된 스타이렌의 양 (ng)

V_s : 표준상태로 환산한 대기시료의 양 (L)

M : 스타이렌의 분자량 (g/mole)

$$V_s = Q \times t \times \frac{298}{273 + T} \times \frac{P}{760} \quad (\text{식 2})$$

여기서, V_s : 표준상태로 환산한 대기시료의 양 (L)

Q : 시료농축시 시료의 흡입속도 (L/min)

t : 채취된 시료의 농축시간 (분)

T : 시료농축 시 온도 ($^{\circ}\text{C}$)

P : 시료농축 시 압력 (mmHg)

8.2 결과의 표시

스타이렌 분석결과는 ppm 단위로 소수점 셋째 자리까지 유효자리수를 계산하고, 결과 표시는 소수점 둘째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 Lord, H., and Pawliszyn, J., Evolution of solid-phase microextraction technology, J. Chromatogr. A. Vol. 885, 153-193, (2000).

9.2 Martos, P. A, and Pawliszyn, J., Calibration of Solid Phase Microextraction for Air Analyses Based on Physical Chemical Properties of the Coating, Anal. Chem. Vol. 69, 206-215, (1997).

9.3 P. J. Baugh, Gas Chromatography(a practical approach), oxford univ press 5, 13, 84, 100, (1993).

9.4 C. L. Arthur and J. Pawliszyn, Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, Anal. Chem, 62, 2145-2148, (1990).

10.0 “내용 없음”