

카르보닐류 - 고효율 막 채취장치 -
 액체크로마토그래피 - 연속측정방법
 (carbonyl - high efficiency membrane sampling equipment -
 HPLC method - on-line monitoring method)

2022

1.0 개요

1.1 목적

대기 중에 존재하는 지정악취물질 중 카르보닐화합물들을 고효율 막 채취 방식을 적용하여, 연속 측정을 실시하는 데 활용한다.

1.2 적용범위

1.2.1 적용 대상

분석대상 물질은 5 개의 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 뷰틸알데하이드, *n*-발레르알데하이드, *i*-발레르알데하이드를 중심으로 적용한다. 그러나 그 외에도 폼알데하이드 (formaldehyde), 아크로레인 (acrolein), 아세톤 (acetone) 등의 기타 카르보닐류의 화합물에 확장 적용할 수 있다.

1.2.2 적용원리

카르보닐화합물의 연속측정은 확산 스크러버를 통해 시료를 흡수액으로 채취하고 고성능 액체크로마토그래피 (HPLC) 시스템에 주입하여 분석하는 과정을 통해 이루어진다. 흡수액으로서 2,4-다이나이트로페닐하이드라진 (2,4-dinitrophenylhydrazine, $C_6H_6N_4O_4$, 이하 2,4-DNPH)용액을 사용한다. 흡수액으로 채취하는 과정은 연속적으로 이루어지며 일정 시간 간격으로 액체크로마토그래피에 주입된다. 주입한 시료는 액체크로마토그래프에서 분리가 이루어진 후, 정량분석을 한다.

2.0 용어 정의

2.1 DNPH 유도체

카르보닐화합물과 2,4-다이나이트로페닐하이드라진 (DNPH)를 반응시켜 DNPH 유도체를 형성하여, 액체크로마토그래프의 자외선 (UV)검출기 (360 nm)에 분석이 용이한 상태로 조사 대상 물질을 변형시켜 주는 것을 의미한다. 그림 1에는 알데하이드와 케톤을 포함하는 유기 카르보닐화합물과 DNPH가 반응하여 DNPH 유도체를 생성하는 반응식을 나타내었다.

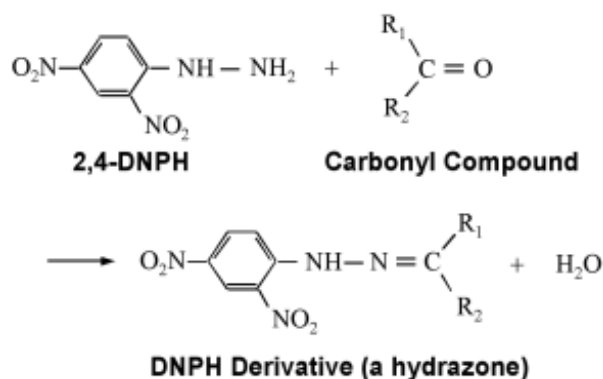


그림 1. DNPH 유도체 반응식

2.2 컬럼 (column)

본 시험방법에서는 컬럼을 사용하고, 규정 물질의 항목별 검출 분리능이 1 이상 ($R \geq 1$)인 것을 사용한다.

3.0 분석기기 및 기구

장치는 시료채취장치와 액체크로마토그래프시스템으로 이루어져 있다. 시료채취장치는 측정 대상 공기를 흡입하여 흡수액에 채취한다. 채취 시료를 주기적으로 액체 크로마토그래프에 주입하고, 주입된 시료는 자동적으로 분리 및 정량한다.

3.1 확산 스크러버

확산 스크러버는 ①공기가 흐르는 공기통로, ②흡수액이 흐르는 흡수액 통로, ③이 두 통로를 분리하는 반투막으로 구분할 수 있다. 반투막은 소수성 재질로 이루어져 있으며 (10 ~ 30) 미크론 (micron) 정도의 미세공을 가지고 있다. 반투막의 미세공을 통해 공기 통로로부터 채취하고자 하는 성분이 흡수액 통로로 확산 채취된다 (그림 2). 흡수액은 확산 스크러버로 주입되어 일정 시간을 확산 스크러버 내에서 머무른 뒤 빠져나간다. 이 머무름 시간 동안 카르보닐화합물의 채취가 일어나며 확산 스크러버를 빠져나간 뒤 주입 루프를 통과한다. 주입 루프에 채워져 있는 흡수액 시료는 일정 시간 간격으로 액체크로마토그래프로 주입이 이루어진다.

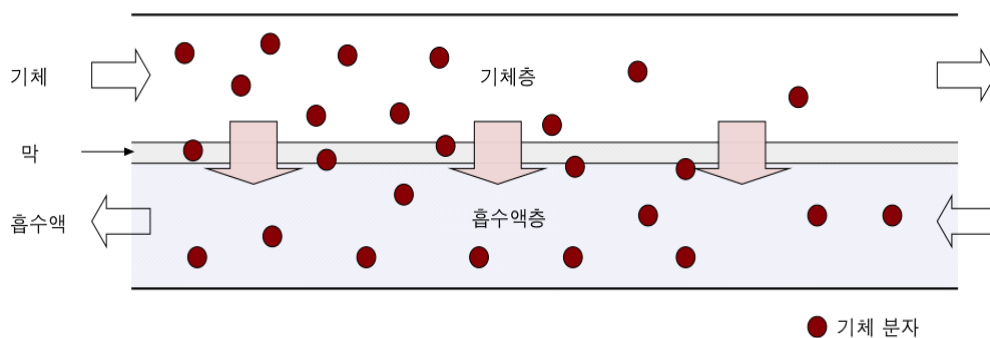
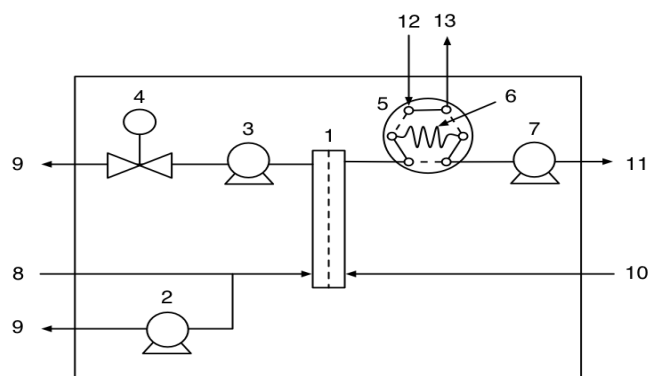


그림 2. 확산 스크러버의 채취 원리

3.2 시료채취장치 (고효율 막 채취장치)

시료채취장치의 구성은 그림 3과 같다.



1: 확산 스크러버, 2: 전단 공기 흡입 펌프, 3: 후단 공기 펌프, 4: 공기 유속 조절기, 5: 시료 주입기, 6: 주입 루프, 7: 흡수액 펌프, 8: 공기 흡입구, 9: 공기 배출구, 10: 흡수액 입구, 11: 흡수액 배출구, 12: 용리액 입구 (액체크로마토그래프 시스템), 13: 용리액 출구 (액체크로마토그래프 시스템)

그림 3. 시료채취장치

3.2.1 전단 공기 흡입 펌프에 의해 측정하고자 하는 장소의 공기를 채취 장치까지 이송한다. 측정 장소와 채취 장치의 거리가 5 m 이내인 경우에는 사용하지 않는 것이 좋다.

3.2.2 전단 공기 흡입 펌프에 의해 이송한 공기는 다시 후단 공기 흡입 펌프에 의해 확산 스크러버 내로 이송한다. 확산 스크러버 내에서 채취 과정을 거친 공기는 장치 외부로 배출된다. 공기 흡입 펌프는 펌프에 의한 오염 및 기억 효과를 피하기 위해 확산 스크러버의 후단에 설치한다. 공기 펌프의 후단에는 공기의 유량을 조절하기 위해 유량조절장치를 부착해주어야 한다.

3.2.3 흡수액은 이송 펌프에 의해 확산 스크러버로 이송한다. 흡수액 이송 펌프는 연동 펌프 또는 주사기 펌프를 사용하며 유량 조절이 가능해야 한다. 확산 스크러버에서 채취 과정을 거친 흡수액은 확산 스크러버를 빠져나온 뒤 시료 주입기의 시료 주입 루프를 채운 뒤 배출된다. 루프의 흡수액 시료는 시료 주입기를 거쳐 일정 시간 간격으로 액체크로마토그래프에 주입한다.

3.2.4 공기 이송부는 독립적으로 작동할 수 있어야 한다. 공기 이송부의 작동을 중지시키고 흡수액 이송부 만을 작동시킴으로서 시료를 채취하지 않은 흡수액을 크로마토그래프에 주입할 수 있어야 한다. 이를 통해, 흡수액에 포함된 분석 성분들의 바탕 값을 확인할 수 있다.

3.2.5 크로마토그래프로의 시료 주입은 주기적으로 실시하며 다음 중 한 가지 방식으로 이루어져야 한다. 첫 번째는 시료채취장치가 시료 주입기를 동작시켜 시료를 주입한 뒤 크로마토그래프에 시료 주입신호를 보내는 방식이다. 크로마토그래프 시스템은 신호에 따라 전도율 검출기로부터 분석 결과 수집을 시작한다.

두 번째는 크로마토그래프 시료채취장치로 시료 주입 신호를 보내고 시료채취장치가 시료 주입기를 동작시키는 방식이다. 크로마토그래프는 신호를 보냄과 동시에 데이터 수집을 시작한다. 어떠한 방식이든 시료채취장치는 그 방식에 따른 시료 주입을 위해 적절한 장치와 구성을 가지고 있어야 한다.

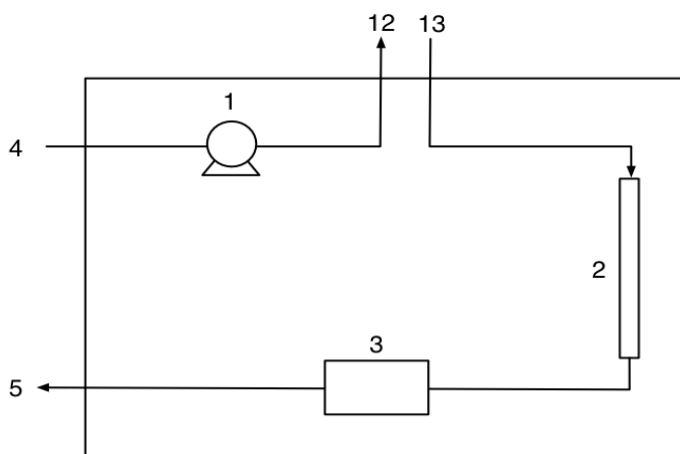
3.3 액체크로마토그래프 시스템 구성

액체크로마토그래프 시스템은 그림 4와 같이 구성되며 다음의 조건을 만족시켜야 한다.

3.3.1 9 종의 알데하이드 - 2,4-다이나이트로페닐하이드라진을 분리해 낼 수 있어야 한다.

3.3.2 주기적인 시료 주입과 데이터 수집을 위한 장치를 구비하고 있어야 한다.

3.3.3 액체크로마토그래프의 검출기의 신호 데이터 수집과 각 성분 봉우리의 검출 및 정량은 자동적으로 이루어지고 저장할 수 있어야 한다.



1: 용리액 펌프, 2: 컬럼, 3: UV-Vis 검출기, 4: 용리액 입구, 5: 용리액 배출구,
12: 시료 주입기 입구 (시료채취장치), 13: 시료 주입기 출구 (시료채취장치)

그림 4. 액체크로마토그래프 분석기기

4.0 시약 및 표준물질

시약 및 표준물질은 다음의 방법에 따라 조제한 것을 사용한다.

4.1 흡수액

흡수액은 아세토나이트릴 (acetonitrile, C_2H_3N)에 인산 (phosphoric acid, H_3PO_4)을 녹여 3 %의 농도로 만든 후 다시 2,4-DNPH를 녹여 그 농도가 60 ppm이 되도록 한다. 사용하는 2,4-DNPH는 용매로 아세토나이트릴을 사용하여 한번 이상 재결정한 것을 사용한다. 조제한 흡수액은 갈색병에 보관하며, 사용 전에는 저온에서 보관한다.

4.2 표준용액 (알데하이드 - 2,4-다이나이트로페닐하이드라진)

시판 중인 알데하이드-2,4-DNPH 표준용액을 사용하거나 4.1에 의해 조제한 흡수액에 9 종의 알데하이드를 사용해 1 000 ppm의 혼합 표준용액을 조제한다. 시판 중인 혼합 표준용액을 사용할 것을 권장한다. 표준용액의 순도는 99 % 이상이어야 한다. 표준용액을 아세토나이트릴을 사용하여 적당한 농도로 희석하여 사용한다. 흡수액과 마찬가지로 저온에서 갈색병에 보관한다.

4.3 용리액

용리액은 아세토나이트릴과 정제수 (3 차 정제수)를 60 : 40의 부피비로 혼합하여 조제한다. 사용하는 컬럼에 따라 다른 조성의 용리액을 사용해도 무방하다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 흡수액 유량

확산 스크러버 내 흡수액의 흐름통로 부피는 100 μ L ~ 200 μ L의 범위 내에서 결정할 것을 권장한다. 흡수액 통로의 부피는 흡수액 유량과 더불어 흡수액의 확산 스크러버 내에서의 머무름 시간을 결정하는 요소이다. 측정 대상 기체 시료의 농도는 머무름 시간 동안의 평균값에 해당한다. 그 부피가 증가할수록 머무름 시간이 길어져 농축도가 증가하는 반면 시료 기체의 농도 변화에 대한 반응 시간이 길어진다. 따라서 농축 시간과 반응 시간을 고려하여 통로의 부피를 결정한다.

5.2 흡입 시료 유량

측정 지점으로부터 시료채취장치로 공기를 이송하는 전단 공기 흡입 펌프의 공기 흡입 유량은 측정 지점과 시료채취장치와의 거리에 따라 유동적이다. 그러나 10 L/min을 넘지 않도록 한다. 측정 지점과 시료채취장치와의 거리가 5 m 이하인 경우, 전단 공기 흡입 펌프는 사용하지 않는 것이 좋다.

5.2.1 시료채취 유량

확산 스크러버를 통과하는 공기 유량은 0.5 L/min ~ 1.0 L/min의 범위 내에서 결정한다.

공기 조절장치를 통해 결정 유량은 항상 일정하게 유지해주어야 한다. 유량의 결정은 분석 시료 기체의 흡수율을 고려하여 결정하여야 한다 (5.1 참고). 공기 유량을 높일 경우 시료의 농축도가 증가하여 최소 검출 농도가 증가하지만 흡수율은 감소하게 된다. 공기 유량은 채취하는 모든 성분에 대해 흡수율이 0.95 이상이 되도록 결정한다.

5.2.2 흡수액의 유량

50 $\mu\text{L}/\text{min}$ ~ 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ 의 범위 내에서 결정한다. 흡수액의 유량은 실제 채취 시간을 결정하는 요소 중에 하나로서 감소할수록 흡수액의 확산 스크러버 내에서의 머무름 시간이 길어져 농축도가 증가한다. 그러나 유량이 낮아질수록 유량의 오차가 커지고 시료의 흡수 과정에서의 재현성이 감소하므로 이 점을 고려하여 결정한다.

표 1. 카르보닐류의 권장 채취 조건

항 목	권 장 값
흡수액 통로 부피	150 μL
시료채취유량	0.5 L/min
흡수액 유량	50 $\mu\text{L}/\text{min}$

5.3 크로마토그래프 분석조건

5.3.1 컬럼은 각 성분 봉우리의 분리도를 고려하여 결정한다.

5.3.2 용리액의 농도 및 유량은 사용하는 컬럼에 따라 각 성분 봉우리의 분리도와 모든 성분을 분리하는데 소요 시간을 고려하여 결정한다.

5.3.3 UV 검출기의 검출 파장은 360 nm으로 한다.

5.3.4 시료 주입 루프의 부피는 20 μL ~ 60 μL 의 범위에서 결정한다. 주입 루프의 부피를 증가시키면 검출력은 좋아진다. 그러나 각 성분들의 봉우리들의 분리도가 떨어질 수 있으므로 충분한 분리도를 유지하는 범위 내에서 결정해 주어야 한다.

표 2. 액체크로마토그래프의 분석조건 (예)

항 목	값
컬럼	C18, 250 mm × 4.6 mm
용리액	아세트니트릴 : 물 = 60 : 40
용리액 유량	1.0 mL/min
주입 루프 부피	40 μ L
UV 검출기 파장	360 nm

6.0 정도관리/정도보증 (QA/QC)

6.1 확산 스크러버의 흡수율의 검량

확산 스크러버는 각 성분에 따라 다른 흡수율을 가지고 있으므로 주어진 채취 조건에서 각 성분에 대해 흡수율을 확인하여야 한다. 다음의 과정을 거쳐 흡수율을 결정한다. 사용하는 모든 조건은 시료채취 조건과 동일해야 한다.

6.1.1 각 성분의 표준물질은 투과관 (permeation tube)법 혹은 이와 동등 또는 그 이상의 정밀도를 가지는 방법을 사용하여 생성한다.

6.1.2 동일하게 제작한 확산 스크러버 두 개 (A, B)를 직렬로 연결한 다음 각 스크러버에 흡수액을 주입하여 흡수액 통로를 완전히 채운 뒤 밀폐한다.

6.1.3 직렬로 연결시켜 준 두 확산 스크러버에 표준물질을 주입한다. 표준물질의 유량과 주입 시간은 시료채취 조건의 시료채취 유량과 흡수액의 머무름 시간으로 한다. 표준물질은 첫 번째 확산 스크러버 (A)를 통과한 뒤 두 번째 확산 스크러버 (B)를 거쳐 빠져 나간다.

6.1.4 각 흡수 스크러버로부터 흡수액을 회수한 다음 크로마토그래프 시스템으로 표준물질 성분에 해당하는 봉우리의 넓이 (I_A , I_B)를 구한다.

6.1.5 두 확산 스크러버의 순서를 바꾸어 연결한 뒤 표준물질을 흘린다. 이번에는 표준

물질이 확산 스크리버 B를 먼저 통과한 뒤 확산 스크리버 A를 거쳐 빠져나간다. 흡수액을 회수하여 표준물질 성분의 봉우리 넓이 (I_A' , I_B')를 구한다.

6.1.6 다음의 식으로 흡수율을 계산한다.

$$A = 1 - (I_B / I_B') \quad (\text{식 1})$$

여기서, A : 흡수율 (0.0 ~ 1.0)

I_B : 확산 스크리버 B의 첫 번째 연결 구성 (스크리버 A → 스크리버 B)에서 채취한 표준물질 성분의 봉우리의 넓이 (mV · 분)

I_B' : 확산 스크리버 B의 두 번째 연결 구성 (스크리버 B → 스크리버 A)에서 채취한 표준물질 성분의 봉우리의 넓이 (mV · 분)

6.1.7 각 성분의 흡수율은 표준물질의 농도가 10 ppb 일 때 0.9 이상이어야 한다.

6.2 액체크로마토그래프의 검량

6.2.1 조제한 혼합 표준용액을 묽혀 4 가지 이상의 표준용액을 농도별로 조제한다. 표준용액의 농도 범위는 실제 측정하는 분석 기체 시료의 농도를 고려하여 결정한다. 권장하는 채취 조건을 사용할 경우 0 ppb ~ 0.5 ppb의 범위에서 4 가지 이상의 농도의 표준용액을 조제할 것을 권장한다.

6.2.2 조제된 표준용액을 고성능 크로마토그래프 시스템에 주입한다. 시료의 주입은 시료채취장비의 시료 주입기를 이용하거나 크로마토그래프 시스템에 별도로 설치한 주입기를 이용한다. 별도의 시료 주입기를 사용할 경우 시료채취장비의 시료 주입기와 같은 부피의 시료 루프를 사용해야 한다.

6.2.3 조제한 모든 표준용액에 대해 각 성분의 봉우리의 넓이를 구한 뒤 검정곡선을 작성한다.

6.2.4 검정곡선의 결정계수는 측정 범위에서 $R^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

6.3 방법검출한계 및 재현성

6.3.1 방법검출한계 농도

표준물질을 동일한 채취 및 분석조건을 사용하여 7 회 반복 측정한다. 표준물질의 조제 및 농도는 6.2.1에 준한다. 최소검출한계는 반복 측정값들의 표준편차를 구하고 이 값에 3 배를 함으로서 얻어진다. 모든 성분의 최소검출한계는 후각 감지 농도 이하이어야 한다. 단, 뷰틸알데하이드와 발레르알데하이드의 경우 0.5 ppb 이하이면 된다.

6.3.2 재현성

재현성은 6.3.1에서 얻은 측정값들의 상대 표준편차로 평가한다. 모든 성분에 대해 결정된 채취 및 분석조건에서 5 % 미만의 상대 표준편차를 가져야 한다.

7.0 분석 절차

7.1 장치 구성

장치는 시료채취장치와 액체크로마토그래프 시스템으로 이루어져 있다. 시료채취장치는 시료 가스를 흡입하여 흡수액으로 채취하며 채취 시료를 주기적으로 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프 시스템은 주입한 시료를 자동적으로 분리 및 정량한다.

7.2 측정 과정

7.2.1 시료채취장비

7.2.1.1 흡수액의 양이 충분한지 확인하고 조제일을 확인한다. 흡수액은 조제일이 냉장 보관 시 1 개월, 실온 보관 시 1 주 이내인 것을 사용해야 한다.

7.2.1.2 흡수액의 배출구가 적절히 배출 용기에 연결되어 있는지 확인한다.

7.2.1.3 시료채취장비를 작동시키고 공기의 흐름 속도와 흡수액의 흐름 속도가 설정된 값을 유지하는지 확인한다.

7.2.1.4 장기간 동안 사용하지 않았을 경우는 충분한 양의 흡수액을 흘려 확산 스크러버를 충분히 세척해야 한다.

7.2.1.5 장비의 작동을 중지할 경우 반드시 확산스크러버 내의 흡수액을 모두 빼내야 한다.

7.2.2 액체크로마토그래프 분석

7.2.2.1 용리액의 양과 조제일을 확인한다. 용리액은 한 달 이내에 조제한 것을 사용한다.

7.2.2.2 용리액의 배출구가 적절히 배출 용기에 연결되어 있는지 확인한다.

7.2.2.3 액체크로마토그래프 장비를 작동시키고 각 구성 부품 간의 연결 부위에 용리액의 누출이 없는지 확인한다. 또한 용리액의 압력이 적절한 수준을 유지하는지 확인 한다.

7.2.2.4 바탕선이 안정화할 때까지 기다린다.

7.2.2.5 시료채취 장비의 공기 이송부를 끄고 흡수액만을 주입하여 각 성분의 바탕값을 확인한다.

7.2.2.6 시료채취 장비의 공기 이송부를 다시 켜고 시료채취 및 분석을 시작한다.

8.0 결과보고

8.1 분석 성분의 농도 결정

크로마토그래프 시스템으로 측정한 각 성분의 농도로부터 다음 식을 사용하여 시료의 농도를 구한다.

$$\begin{aligned}
 C_A &= \frac{V_A}{V_{air}} \\
 &= \frac{m_A \cdot (R \cdot T/P)}{F_{air} \cdot t_{res}} \\
 &= \frac{[C'_A \cdot E_A \cdot V_{scr}/FW_A] \cdot (R \cdot T/P)}{F_{air} \cdot (V_{scr}/F_{abs})} \\
 &= \frac{[C'_A \cdot E_A/FW_A] \cdot (R \cdot T/P)}{F_{air}/F_{abs}}
 \end{aligned}
 \tag{식 2}$$

여기서, C_A : 성분 A의 기체 농도 (ppbv)
 C'_A : 성분 A의 흡수액 중 농도 (크로마토그래프로 구한) (ppb)
 E_A : 성분 A의 흡수율
 V_A : 대기 중의 성분 A의 부피 (nL = 10^{-9} L)
 V_{air} : 채취된 대기의 부피 (L)
 t_{res} : 흡수액이 확산 스크리버 내에서 머무르는 시간, 즉 채취 시간 (분)
 m_A : 성분 A의 몰수 (nmol = 10^{-9} mol)
 V_{scr} : 확산 스크리버의 흡수액 흐름 통로 부피 (mL)
 FW_A : 성분 A의 분자량 (g/mol)
 F_{air} : 확산 스크리버로 주입되는 공기 유량 (L/min)
 F_{abs} : 확산 스크리버로 주입되는 흡수액 유량 (mL/min)
 R : 기체 상수 (0.0821 atm · L/mol · K)
 T : 기온 (K = °C + 273)
 P : 기압 (atm)

8.2 결과의 표시

본 시험의 유효자리수는 ES 09305.1b, ES 09305.2b의 알데하이드 측정기준에 준하여 보고한다.

표 3. 결과의 표시

(단위 : ppb)

물질명	결과 표시	유효자리 수	수치맺음 법
아세트알데하이드	0.00	0.000	
프로피온알데하이드	0.00	0.000	
부틸알데하이드	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

매 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.

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”