

폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)
-기체크로마토그래피
(Polychlorinated Biphenyls-Gas Chromatography)

2021

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 폐기물 중에 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)을 분석하는 방법으로, 시료 중의 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)을 헥산으로 추출하여 실리카겔 컬럼 등을 통과시켜 정제한 다음 기체크로마토그래프에 주입하여 크로마토그램에 나타난 피크 패턴에 따라 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)를 확인하고 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 액상폐기물, 고상폐기물 및 비함침성 고상 폐기물 중에 폴리클로리네이티드비페닐류 (PCBs)의 검사에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준은 나타난 피크의 패턴에 따라 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)를 확인하고 정량하는 방법이다.

1.2.3 용출용액의 경우 각 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)의 정량한계는 0.0005 mg/L이며, 액상 폐기물의 정량한계는 0.05 mg/L이다.

1.2.4 비함침성 고상 폐기물의 정량한계는 시료채취방법에 따라 표면 채취법은 0.05 $\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$ 으로 하고, 부재 채취법은 0.005 mg/kg이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 알칼리 분해를 하여도 헥산 층에 유분이 존재할 경우에는 실리카겔 컬럼으로 정제조작을 하기 전에 플로리실 컬럼을 통과시켜 유분을 분리한다.

1.3.2 유리기구류는 세정제, 뜨거운 수돗물 그리고 정제수 순으로 닦아준 후 400℃에서 15 분 ~ 30 분 동안 가열한 후 식혀 알루미늄박으로 덮어 깨끗한 곳에 보관하여 사용한다.

1.3.3 고순도의 시약이나 용매를 사용하여 방해물질을 최소화하여야 한다.

1.3.4 전자포획검출기로 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)을 측정할 때 프탈레이트가 방해할 수 있는데 이는 플라스틱 용기를 사용하지 않음으로서 최소화 할 수 있다.

1.3.5 실리카겔 컬럼 정제는 산, 염화페놀, 폴리클로로페녹시페놀 등의 극성화합물을 제거하기 위하여 수행하며, 사용 전에 정제하고 활성화시켜야 한다.

2.0 용어정의

2.1 폴리클로리네이티드비페닐 동질체 (PCB congener)

폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)는 비페닐 구조에 염소가 치환하여 총 209 종류의 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)가 존재한다. 각각의 이성질체를 동질체 (congener)라고 부른다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.53 mm, 필름두께 0.1 μ m ~ 5.0 μ m, 길이 30 m ~ 100 m의 DB-1, DB-5 및 DB-608 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 실험한다.

3.1.2 운반기체는 부피백분율 99.999 %이상의 질소로서 유량은 0.5 mL/min ~ 3 mL/min, 시료 도입부 온도는 250 °C ~ 300 °C, 컬럼온도는 50 °C ~ 320 °C, 검출기온도는 270 °C ~ 320 °C로 사용한다.

3.1.3 검출기는 전자포획검출기 (ECD, electron capture detector) 또는 이와 동등 이상의 검출성능을 가진 것을 사용한다.

3.1.4 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 정제 컬럼

3.2.1 플로리실 컬럼

3.2.1.1 플로리실 컬럼 정제는 헥산 층에 유분이 존재할 경우에 실리카겔 컬럼으로 정제하기 전 유분을 제거하기 위하여 사용한다.

3.2.1.2 플로리실을 활성화하려면, 플로리실 5 g을 190 °C 오븐에서 24 시간 가열 활성화 후 데시케이터 내에서 30 분가량 방치하여 냉각한 후 사용한다. (보관 할 경우에는 데시케이터 내에서 보관하며 빠른 시일 내에 사용한다.)

3.2.1.3 플로리실 컬럼은 다음과 같이 만든다.

3.2.1.3.1 안지름 10 mm, 길이 300 mm의 하부에 콕 (테프론 재질의 콕)을 부착한 내열제 유리관을 사용한다.

3.2.1.3.2 밑바닥에 탈지면 또는 유리섬유를 깔고 무수황산나트륨을 약 1 g넣은 다음 노말헥산을 넣어 위까지 잠기도록 한다. 활성화된 플로리실 5 g에 노말헥산 10 mL를 넣어 기포가 생기지 않도록 주의하여 컬럼의 상부로부터 충전한다.

3.2.1.3.3 노말헥산을 10 mL가량 흘려보내고 플로리실 층을 안정화시킨 후 무수황산나트륨 1 g을 넣어 플로리실 층의 위를 덮는다. 다시 노말헥산 소량을 피펫으로 취하여 컬럼의 내벽을 씻고 콕을 열어 헥산층이 무수황산나트륨의 상단 약 1

cm에 이를 때까지 유출시킨다. (단, 플로리실 컬럼 정제를 하기 위한 것이므로 조작 후 바로 사용한다.)

3.2.2 실리카겔 컬럼

3.2.2.1 실리카겔 컬럼 정제는 산, 염화페놀, 폴리클로로페녹시페놀 등의 극성화합물을 제거하기 위하여 수행하며, 사용 전에 정제하고 활성화시켜야 한다.

3.2.2.2 실리카겔을 활성화하려면, 실리카겔 4 g을 130 °C 오븐에서 18 시간 가열 (활성화) 후 데시케이터 내에서 30 분가량 방치하여 냉각한 후 사용한다. (보관 할 경우에는 데시케이터 내에서 보관하며 빠른 시일 내에 사용한다.)

3.2.2.3 실리카겔 컬럼은 다음과 같이 만든다.

3.2.2.3.1 안지름 10 mm, 길이 300 mm의 하부에 콕 (테프론 재질의 콕)을 부착한 내열제 유리관을 사용한다.

3.2.2.3.2 밑바닥에 탈지면 또는 유리섬유를 깔고 노말헥산을 넣어 위까지 잠기도록 한다.

3.2.2.3.3 활성화된 실리카겔 4 g에 노말헥산 10 mL를 넣어 기포가 생기지 않도록 주의하여 컬럼의 상부로부터 충전한다. 노말헥산을 10 mL가량 흘려보내고 실리카겔 층을 안정화시킨 후 무수황산나트륨 1 g을 넣어 실리카겔 층의 위를 덮는다.

3.2.2.3.4 다시 노말헥산 소량을 피펫으로 취하여 컬럼의 내벽을 씻고 콕을 열어 헥산층이 무수황산나트륨의 상단 약 1 cm에 이를 때까지 유출시킨다. 단, 실리카겔 컬럼 정제를 하기 위한 것이므로 조작 후 바로 사용하며 다층실리카겔 컬럼으로 정제할 수 있다.

3.2.2.4 실리카겔 컬럼으로 다음과 같이 용출실험을 수행한다.

3.2.2.4.1 노말헥산을 사용하여 10 mg/L로 조제한 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 표준용액 1 mL를 실리카겔이 충전된 컬럼에 주의하여 넣고, 콕을 열어 액

면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 조절한다.

3.2.2.4.2 소량의 노말헥산으로 컬럼의 내벽을 씻어 준 다음 콧을 열어 액면을 조절하고, 컬럼의 상부에 크로마토그래프용 노말헥산 200 mL를 넣은 분별깔때기를 연결하여 컬럼과 분별깔때기의 콧을 열고 매초 한 방울의 속도로 유출시킨다.

3.2.2.4.3 유출용액을 10 mL 단위로 실험관에 분취한 다음, 각각 1 μ L ~ 5 μ L씩을 기체크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)의 유출 시점과 종료 시점을 확인한다.

3.3 농축장치

구데르나다니쉬 (KD)농축기 또는 회전증발농축기를 사용한다.

3.4 기타

3.4.1 부피실린더는 부피 50 mL의 마개 있는 것을 사용한다.

3.4.2 미량주사기는 1 μ L ~ 10 μ L부피의 액체용을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 아세톤

아세톤 (acetone, CH_3COCH_3 , 분자량 : 58.08)은 바탕시험 할 때 분석화합물의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 노말헥산

헥산 (hexane, C_6H_{14} , 분자량 : 86.17)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 무수황산나트륨

무수황산나트륨 (sodium sulfate, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04)은 순도 98 % 이상의 시약을 사용하며 사용하기 전에 300 °C에서 24 시간 가열한 다음 데시케이터 안에서 식힌다.

4.1.4 실리카겔

실리카겔 (63 mesh ~ 200 mesh)을 크로마토그래프용 노말헥산으로 씻은 다음 여과하여 비커에 넣고 층의 두께를 10 mm 이하로 하여 130 °C에서 18 시간 건조한 다음 데시케이터 안에서 30 분간 식힌다.

4.1.5 플로리실

플로리실 100 g(60 mesh ~ 100 mesh)을 190 °C, 24시간 가열 활성화하여 크로마토그래프용 노말헥산 50 mL를 흔들어 섞고 여과한다. 잔사에 크로마토그래프용 노말헥산 25 mL를 섞고 여과하여 풍건한다.

4.1.6 수산화칼륨/에틸알코올용액 (1 M)

수산화칼륨 (potassium hydroxide, KOH, 분자량 : 56.11) 56.11 g을 소량의 정제수에 녹이고 에틸알코올 (95.0 V/V %)을 넣어 1 000 mL로 하여 흔들어 섞고 마개를 하여 2 일 ~ 3 일간 방치한다. 상층액을 여과하여 알칼리성에서 사용할 수 있는 유리마개병에 넣어 보관한다.

4.1.7 헥산세정수

정제수를 헥산 (hexane, C_6H_{14} , 분자량 : 86.17)으로 포화시킨 후 사용한다.

4.1.8 황산

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08)을 사용하여 바탕시험결과 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.9 에틸에테르 (ethyl ether, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, 분자량 : 74.12)

수산화나트륨용액 (0.4 %)과 물로 차례로 씻어 준 다음 무수황산나트륨으로 탈수하고 증류하여 사용한다.

4.1.10 에틸에테르/노말헥산용액 (15 V/V %)

정제한 에틸에테르 (ethyl ether, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, 분자량 : 74.12) 150 mL와 헥산 (hexane, C_6H_{14} , 분자량 : 86.17) 850 mL를 혼합하여 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 폴리클로리네이티드비페닐 표준원액 (1 000 mg/L)

시판되고 있는 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 표준제품 (Aroclor)을 구입하여 0.1 g을 정확하게 달아 노말헥산에 녹여 정확히 100 mL로 한다. 시판되고 있는 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 표준원액을 사용할 수도 있다. 이 용액은 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 보관하면 1 년간 유효하고, $4\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 보관하면 최소 6 개월간 안정한 상태를 유지한다.

4.2.2 폴리클로리네이티드비페닐 표준용액 (10.0 mg/L)

폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 표준원액 Aro-1242, Aro-1248, Aro-1254 및 Aro-1260 1 000 mg/L을 균등하게 혼합하여 10 mg/L가 되도록 조제하여 정량용 표준용액으로 사용한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 어두운 곳에 $(4 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 보관하고, 제조 후 3 개월 이내에 사용한다.

4.3 내부표준용액

4.3.1 10염화비페닐 표준원액 (1 000 mg/L)

시판되고 있는 10염화비페닐 표준제품 (decachlorinated biphenyl)을 구입하여 0.020 g을 정확하게 달아 노말헥산에 녹여 정확히 20 mL로 한다. 시판되고 있는 10염화비페닐 (decachlorinated biphenyl) 표준원액을 사용할 수도 있다. 이 용액은 -18 °C에서 보관하면 1 년간 유효하고, 4 °C에서 보관하면 최소 6 개월간 안정한 상태를 유지한다.

4.3.2 10염화비페닐 표준용액 (10.0 mg/L)

10염화비페닐 표준원액 (1 000 mg/L) 100 μ L를 10 mL 부피플라스크에 넣은 다음 노말헥산으로 표선까지 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 어두운 곳에 (4 $\pm$ 2) °C에서 보관하고, 제조 후 3 개월 이내에 사용한다.

4.3.3 4염화메타자일렌 (tetrachloro-m-xylene, C₈H₆Cl₄) 표준원액 (1 000 mg/L)

시판되고 있는 4염화메타자일렌 표준제품을 구입하여 0.020 g을 정확하게 달아 노말헥산에 녹여 정확히 20 mL로 한다. 시판되고 있는 4염화메타자일렌 표준원액을 사용할 수도 있다. 이 용액은 -18 °C에서 보관하면 1 년간 유효하고, 4 °C에서 보관하면 최소 6 개월간 안정한 상태를 유지한다.

4.3.4 4염화메타자일렌 표준용액 (2.0 mg/L)

4염화메타자일렌 표준원액 (1 000 mg/L) 200 μ L를 100 mL 부피플라스크에 넣은 다음 노말헥산으로 표선까지 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 어두운 곳에 (4 $\pm$ 2) °C에서 보관하고, 제조 후 3 개월 이내에 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 액상폐기물 및 고상폐기물

5.1.1 사용 중인 기기 내에 있는 경우

5.1.1.1 비상사태의 돌발 위험이 있으므로 반드시 시설 담당자의 도움을 받아 시료 채취를 하도록 한다.

5.1.1.2 준비된 시료용기의 내부를 채취하고자 하는 절연유로 3 회 정도 완전히 닦아낸 다음 시료를 채취한다.

[주 1] 이 때 다른 오염물질이 시료용기로 들어가지 않도록 주의해야 한다.

5.1.2 용기에 보관되어 있는 경우

5.1.2.1 잘 섞은 후 균일하게 시료를 채취한다.

5.1.2.2 두 층으로 분리되어 있어 섞기 어려운 경우에는 각 층의 양에 비례하여 채취한다.

5.1.2.3 큰 저장용기에 들어있는 경우에 채취병을 사용하여 상, 중, 하, 저층 등을 구별하여 층별 비례채취법에 따라 채취한다.

5.2 비함침성 고상폐기물

5.2.1 시료채취도구

시료채취도구에 사항은 ES 06130.c 시료의 채취 중 2.2에 따른다.

5.2.2 시료채취용기

5.2.2.1 채취용기는 청결, 견고, 밀봉이 가능한 것으로 시료를 변질시키거나 흡착하지 않는 것이어야 하며 기밀하고 누수나 흡습성이 없는 갈색 경질의 유리병을 원칙으로 하나, 시료의 특성과 크기 등의 형태에 따라 알루미늄박 등을 사용할 수 있다.

5.2.2.2 유리용기에 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)으로 피복된 격막이 내장되어 있는 뚜껑이나 동일 격막의 알루미늄 캡으로 밀봉한다.

5.2.3 시료채취방법

5.2.3.1 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)의 오염가능성이 있거나, 처리시설 내부에서 시료를 채취하는 경우, 채취자의 안전을 위하여 보호 마스크, 시료채취용 장갑 등을 착용하고 시료를 채취하도록 한다.

5.2.3.2 채취 대상 고상 폐기물을 함침성과 비함침성 폐기물로 구분하고, 비함침성 폐기물은 다시 평면형 부재 (규소강판, 플라스틱 등)와 비평면 부재 (동선 등)로 나눠 잘 섞은 후 균일하게 채취한다.

5.2.4 시료채취량

5.2.4.1 시료채취량은 비평면형 비함침성 폐기물은 폐기물 종류별로 100 g 이상씩 채취한다.

5.2.4.2 평면형 비함침성 폐기물은 종류별로 면적이 500 cm² 이상이 되도록 채취한다.

5.2.5 시료의 보관

채취된 시료는 수분, 온도, 직사광선, 유기물 등의 영향이 없는 장소로서, 0 ℃ ~ 4 ℃ 이하의 냉암소에 보관하여야 하며, 가급적 빠른 시일 내 (4주 이내 권고)에 분석 하여야 한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 계산한다. 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)을 함유하지 않은 시료와 동일한 매질에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7 개를 준비하고 7.0 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 분석시료 수가 20 개 이하일 때에는 시료군마다 1 개를 그 이상일 때에는 20 개마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)을 포함하고 있지 않은 표준물질 (PCBs free oil)을 구입하여, 전처리 과정과 동일한 순서로 시료를 분석하여 크로마토그램을 제시하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위내 3 개 이상의 농도로 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 15 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성 하도록 한다.

6.3.2 검정곡선을 검증하기 위하여 감응계수를 구하고 이 값이 초기 검정곡선 작성 시 구하여진 감응계수와 비교했을 때 상대표준편차가 ± 15 %이내일 때는 원래의 검정곡선을 이용하여 시료 중의 농도를 정량하며, 상대표준편차가 ± 15 %이상일 때는 새로운 검정곡선을 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 06001 정도보증/정도관리에 따른다. 노말핵산에 정량한계 농도의 10 배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 120 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이

내이어야 한다.

6.5 회수율

6.5.1 알카리 분해 추출을 거친 시료에 10염화비페닐 (decachlorinated biphenyl) 50 ng ~ 100 ng (범위 내의 일정량)을 주입하여 회수율을 계산한다. 회수율 계산은 주입농도에 대한 검출농도의 백분율로 계산한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{\text{검출된 농도}}{\text{주입한 농도}} \times 100$$

6.5.2 회수율 범위는 75 % ~ 120 %을 만족하여야 하며, 만족하지 못할 경우 다시 실험하여야 한다.

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1 회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소 및 측정장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.6.2 검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

6.6.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 용출시험의 경우

7.1.1.1 용출용액 (고상폐기물 대상) 적당량을 분별깔때기에 넣고 크로마토그래프용 아세톤 50 mL 와 크로마토그래프용 노말헥산 50 mL를 넣어 5 분 ~ 10 분간 세계 흔들어 섞고 정치하여 수층을 다른 분별깔때기에 옮긴다.

7.1.1.2 수층에 크로마토그래프용 노말헥산 50 mL를 넣어 5 분 ~ 10 분간 세계 흔들어 섞고 정치하여 헥산 층을 분리한다.

7.1.1.3 전체 헥산층을 합하여 크로마토그래프용 무수황산나트륨을 통과시켜 탈수한 후, 농축장치의 플라스크에 옮기고 물증탕에서 약 5 mL가 될 때까지 농축한다.

[주 2] 추출조작에서 얻어진 농축액이 유분을 다량 함유할 경우에는 7.1.2 액상 폐기물의 전처리에 따라 알칼리 분해할 수 있다.

[주 3] 알칼리 분해를 하여도 헥산층에 유분이 존재할 경우에는 실리카겔 컬럼으로 정제하기 전에 7.2.2.1 플로리실 컬럼 정제에 따라 유분을 제거한다.

7.1.2 액상 폐기물의 경우

7.1.2.1 알칼리 분해

7.1.2.1.1 전기절연유와 같은 유분이 많은 폐유 시료의 경우 가능한 한도 내에서 소량의 채취가 필요하므로 약 0.1 mL ~ 1 mL (또는 g) 정도의 시료를 200 mL 분해 플라스크에 취한 다음 수산화칼륨/에틸알코올용액 (1 M) 50 mL를 첨가하여 환류냉각기를 부착하고 수욕상에서 1 시간 정도 알칼리분해를 시킨다.

[주 4] 사용 시료의 밀도를 제시한다.

7.1.2.1.2 알칼리분해 후 분해 플라스크내의 온도를 50 ℃까지 방치하여 냉각한 후 준비된 분별깔때기에 분해액을 넣은 후, 내부표준물질 50 ng ~ 100 ng (범위 내의 일정량)을 주입한 다음 노말헥산 50 mL를 가하여 진동 교반하여 추출 작업을 한다. 하층의 용액을 다른 분별깔때기에 넣어 앞서 한 조작과 마찬가지로 노말헥산 50 mL를 가하여 진동교반 후 헥산층이 충분히 분리될 때까지 정치시킨 다음 분해액은 버리고 전자의 노말헥산 추출물과 후자의 추출물을 함께 담는다.

[주 5] 알칼리분해 과정 중 10염화비페닐이 분해되므로 알칼리분해 후 주입한다.

7.1.2.1.3 분별깔때기에 100 mL의 헥산세정수를 첨가하여 진동교반하고 헥산층이 충분히 분리될 때까지 정치시켜 둔다. 이와 같은 세정 작업을 2 회에 걸쳐서 한다.

[주 6] 이때 에멀전이 발생할 경우에는 수 mL의 수산화칼륨 (1 M)을 첨가한 후 약하게 흔들어서 정치시켜두면 제거할 수 있다.

7.1.2.2 황산처리

7.1.2.2.1 전처리에서 분리한 물층 (헥산세정수층)을 제거하고 수 mL의 황산을 헥산층에 첨가하여 잔여 유기물이 제거될 때까지 수회에 걸쳐서 황산처리를 한다.

[주 7] 알칼리분해 추출과정 중 제거되지 않은 유기물질은 황산처리 하여 제거한다.

[주 8] 황산처리의 완료여부는 처리 후 황산의 색깔이 무색투명해 질 때까지 반복하며, 이때 사용된 황산의 양과 회수를 기록한다.

7.1.2.2.2 황산에 의한 처리가 끝나면 황산층을 버리고 잔여 황산분을 제거하기 위하여 100 mL의 헥산세정수를 넣어 진동교반하고 헥산층이 충분히 분리될 때까지 정치시켜 둔다. 이와 같은 세정과정을 반복한 후 수층을 리트머스 종이를 이용하여 중성을 확인한다.

7.1.2.2.3 노말헥산층은 무수황산나트륨을 통과시켜 탈수작업을 행하고 농축장치를 이용하여 3 mL ~ 5 mL까지 농축한다. 농축액은 실리카겔 컬럼을 통과시킨다.

7.1.3 비함침성 고상폐기물 경우

7.1.3.1 시료준비 및 추출

7.1.3.1.1 평면형 부재

7.1.3.1.1.1 헥산으로 세척한 유리섬유 또는 거즈, 10 cm × 10 cm 넓이를 가진 격자 틀 등을 미리 준비한다.

7.1.3.1.1.2 채취한 시료의 표면을 헥산을 적신 유리섬유 등으로 10 cm × 10 cm

에 해당하는 면적을 3 회 이상 깨끗이 닦아주고, 닦아낸 유리섬유 등은 알루미늄 호일 등에 잘 보관한다.

7.1.3.1.1.3 7.1.3.1.1.2의 방법으로 면적이 500 cm^2 이상이 되도록 시료를 채취한다.

7.1.3.1.1.4 보관한 유리섬유 등을 모아 미리 용매로 세척한 원통여과지에 넣어 16시간 이상 속슬래 추출하고 추출한 용액을 1 mL까지 농축하여 시료로 사용한다.

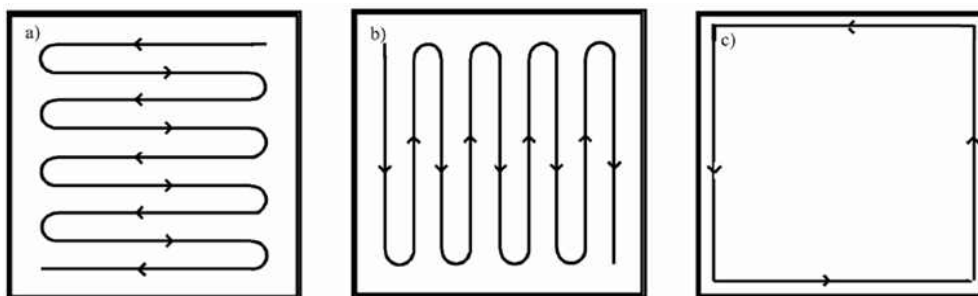


그림 1. 평면형 부재의 시료 준비

7.1.3.1.2 비평면형 부재

7.1.3.1.2.1 헥산으로 세척한 금속 절단용 가위를 미리 준비한다.

7.1.3.1.2.2 시료를 가로세로 1 cm 이하로 가위로 자른다.

7.1.3.1.2.3 시료 100 g을 500 mL 삼각플라스크에 넣고 노말헥산 100 mL을 주입하여 30분간 초음파 추출을 한다.

7.1.3.1.2.4 추출물을 여과하고 플라스크 내용물을 20 mL 헥산으로 3 회 세정하여 여과한다.

7.1.3.1.2.5 여과용액을 1 mL까지 농축하여 전처리 시료로 사용한다.

7.1.3.2 알칼리 분해

7.1.2.1에 따라 실험한다.

7.1.3.3 황산처리

7.1.2.2에 따라 실험한다.

7.2 실리카겔 컬럼 정제방법

7.2.1 용출시험의 경우

7.2.1.1 추출조작에서 얻어진 농축액을 실리카겔 컬럼의 상부에 조심하여 옮기고, 콧을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 한 다음, 소량의 크로마토그래프용 노말헥산으로 플라스크 및 컬럼의 내벽을 수회 씻어서 넣는다.

7.2.1.2 컬럼의 상부에 크로마토그래프용 노말헥산 200 mL를 넣은 분별깔때기를 연결하여 컬럼과 분별깔때기의 콧을 열고 매초 한 방울의 속도로 유출시킨다.

7.2.1.3 유출용액은 실리카겔 컬럼 용출실험에서 얻어진 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)의 유출범위량까지 받아 농축장치의 플라스크에 옮기고, 물중탕에서 액량이 5 mL 이하가 될 때까지 농축한다. 식힌 다음 크로마토그래프용 노말헥산으로 정확히 5 mL로 하여 시료용액으로 한다.

7.2.2 액상 폐기물의 경우

7.2.2.1 플로리실 컬럼 정제

7.2.2.1.1 추출단계에서 농축된 농축액을 피펫을 이용하여 플로리실이 충전된 컬럼에 주의하여 넣고, 하단의 콧을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 조절한다.

7.2.2.1.2 에틸에테르/노말헥산용액 (15 %)을 제조하여 소량으로 컬럼 내벽을 씻어 준 다음 콧을 열어 액면을 조절하고, 컬럼의 상부에 크로마토그래프용 에틸에테

르/노말헥산용액 (15 %) 190 mL를 넣은 분별깔때기를 연결하여 컬럼과 분별깔때기의 콕을 열고 매초 한 방울의 속도로 유출시킨다. 정제과정에서 분획실험을 통해 방해물질이 함께 유출되는 것이 확인되는 경우는 에틸에테르/노말헥산용액 (15 %) 용액 액량을 증감하여 사용할 수 있다.

7.2.2.1.3 유출이 완료되면 농축장치를 이용하여 3 mL ~ 5 mL까지 농축한 다음 최종 농축액을 1 mL로 하여 기체크로마토그래프에 1 μ L ~ 5 μ L 주입하여 분석한다.

7.2.2.2 실리카겔 컬럼 정제

7.2.2.2.1 추출단계에서 농축된 농축액을 피펫을 이용하여 실리카겔이 충전된 컬럼에 주의하여 넣고, 하단의 콕을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 조절한다.

7.2.2.2.2 소량의 노말헥산으로 컬럼의 내벽을 씻어 준 다음 콕을 열어 액면을 조절하고, 컬럼의 상부에 노말헥산 150 mL를 넣은 분별깔때기를 연결하여 컬럼과 분별깔때기의 콕을 열고 매초 한방울의 속도로 유출시킨다. 정제과정에서 분획실험을 통해 방해물질이 함께 유출되는 것이 확인되는 경우는 노말헥산 용액 액량을 증감하여 사용할 수 있다.

7.2.2.2.3 유출이 완료되면 농축장치를 이용하여 3 mL ~ 5 mL까지 농축한 다음 최종 농축액을 1 mL로 하여 기체크로마토그래프에 1 μ L ~ 5 μ L 주입하여 분석한다. (단, 유분이 미량 있다고 판단되면 실리카겔 컬럼 정제를 하기 전에 플로리실 컬럼 정제를 한다.)

[주 9] 실리카겔 컬럼에 의한 정제가 부적절한 경우에는 다층실리카겔 컬럼 정제를 할 수 있다. 또한, 실리카겔 컬럼 정제와 동등이상의 정제효율 (카트리지 용출조건, 재현성, 회수율 등 포함)이 확인되고, 정제에 방해를 주는 피크가 없는 것이 확인되는 경우에는 시판되는 실리카 카트리지를 사용하여 정제할 수 있다.

7.2.3 비함침성 고상폐기물 경우

7.2.3.1 플로리실 컬럼 정제

7.2.2.1에 따라 정제한다.

7.2.3.2 실리카겔 컬럼 정제

7.2.2.2에 따라 정제한다.

7.3 확인시험법

7.3.1 전처리에서 얻어진 시료용액 1 μL ~ 5 μL 를 미량주사기를 사용하여 기체 크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 시료 중의 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)의 피크 패턴을 확인한다.

7.3.2 같은 조건에서 작성된 각 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 표준용액 (Aroclor 1242, 1248, 1254, 1260)의 크로마토그램 피크패턴과 시료 중의 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 피크 패턴을 비교한다.

7.3.3 피크 패턴 비교결과, 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)가 포함되어 있지 않을 경우 “불검출”로 결과를 표기한다.

7.3.4 피크 패턴 비교결과, 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)이 포함되어 있을 경우 단품일 경우와 혼합품일 경우로 나누어 정량한다.

7.3.4.1 시료의 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 패턴이 단일 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 제품으로 확인한 경우, 검정곡선용 표준용액은 확인한 단일 표준품을 사용하여 세 단계 농도 이상의 표준용액을 조제한 후 검정곡선을 작성한 후 정량한다.

7.3.4.2 시료의 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 패턴이 두 종류 이상의 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 제품이 있는 경우, 각 제품만이 포함하고 있는 특정 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 피크를 선정 (Index peak)하여, 시료 중의 각 제품 간 혼합비를 정수비로 계산한다. 계산된 혼합비에 따라 3 개 농도 이상의 표준용액을 조제한 후 검정곡선을 작성한 후 정량한다.

[주 10] 시료의 크로마토그램 확인 과정 중 기체크로마토그래피-질량분석법의 확인이 필요하다고 판단되는 경우에는 기체크로마토그래피-질량분석법으로 폴리클로리네이티드비페닐(PCBs) 피크인지의 여부를 확인 할 수 있다. (Arochlor 1242 등)

7.4 분석방법

7.4.1 추출물 1 μL ~ 5 μL 를 취하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.4.2 크로마토그램으로부터 검정곡선에서 측정된 정량피크 (index peak)의 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 및 내부표준물질의 머무름시간 (retention time)에 해당하는 피크로부터 면적을 측정한다.

[주 11] 정량피크 (index peak)는 검정곡선에서 사용한 피크를 사용한다.

[주 12] 액상 폐기물 등의 경우, 시료의 밀도를 측정하여 제시한다.

7.5 검정곡선의 작성

7.5.1 시료용액 중의 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 피크 패턴에 따라, 단품의 경우와 혼합품의 경우로 나누어, 3 개 농도 이상의 표준용액을 조제한 후 검정곡선을 작성한 후 정량한다.

[주 13] 정량피크 (index peak)는 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)을 함유하지 않은 시료와 동일한 매질에 표준물질을 주입해서 검출된 크로마토그램 중 가장 큰 피크의 25 %이상의 감도를 나타내는 피크와 IUPAC No. 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194로 한다.

7.5.2 검정곡선용 표준용액 (10.0 mg/L)과 내부표준용액 (4염화메타자일렌 10.0 mg/L 및 10염화비페닐 10.0 mg/L) 0 mL ~ 2 mL를 단계적으로 취하여 10 mL 용기에 넣고, 헥산을 넣어 표선까지 채운다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3 개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

[주 14] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 묻혀서 재분석하여야 한다.

7.5.3 용액 1 μL ~ 5 μL 를 취하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.5.4 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 표준용액의 크로마토그램 중 폴리클로리

네이티드비페닐 (PCBs) 피크의 농도와 면적의 관계를 구한 후 검정곡선을 작성하여 시료의 농도를 구한다.

[주 15] 피크의 면적 대신 피크의 높이를 사용할 수 있으나 피크 면적을 사용하는 것이 바람직하다.

[주 16] 4염화메타자일렌은 실린지 첨가용 내부표준물질로 시료의 정확한 최종 농축액량을 계산하는데 사용할 수 있다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선 보정계수의 산정

8.1.1 표준용액에 대해 검정곡선 보정계수 (calibration factor, CF)을 구한다.

$$CF = \frac{\text{표준물질중 PCBs 피크의 면적 (또는 높이)}}{\text{주입된 표준물질의 총량 (ng)}} \quad (\text{식 1})$$

8.1.2 농도별 표준용액에 대한 평균보정계수 (Mean calibration factor, CF)를 구한다.

8.2 농도계산

8.2.1 시료의 크로마토그램에서 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 정량용 index 피크 면적의 합을 구하여 아래의 식을 이용하여 시료 중의 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 농도 (mg/L)을 구한다.

$$\text{폐기물 중 PCBs의 농도 (mg/L)} = \frac{A_s D}{CF V_i W_s} \quad (\text{식 2})$$

여기서, A_s = 시료 중 PCBs의 면적 (또는 높이)

D = 시료 최종 농축량 (μL)

CF = 표준물질 검정곡선에서 계산된 평균보정계수 (As/ng)

V_i = 기체크로마토그래프에 주입된 시료량 (μL)

W_s = 사용된 시료량 (mL)

$$D \text{ (시료 최종 농축량)} = 1\,000\ \mu\text{L} \times \frac{C_i}{C_s} \quad (\text{식 } 3)$$

여기서, D : 시료 최종 농축량 (μL)

C_s : 시료에서 검출된 4염화메타자일렌의 농도 (mg/L)

C_i : 시료에 주입한 4염화메타자일렌의 농도 (mg/L)

단 4염화메타자일렌을 이용하여 시료의 최종부피를 구하지 않는 경우에는 시료의 최종 농축량을 1 000 μL 로 한다.

8.2.2 비함침성 고상폐기물 경우 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 농도 (mg/L)를 구하고 시험에 사용된 비함침성 고상폐기물의 양으로부터 최종 농도 ($\text{ug}/100\ \text{cm}^2$, mg/kg)를 구한다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 604, 1991, Phenols.

9.2 US EPA Method 505, 1989, Analysis Of Organohalide Pesticides And Commercial Polychlorinated Biphenyl (PCB) Products In Water By Micro-extraction And Gas Chromatography.

9.3 US EPA Method 508, 1989, Determination Of Chlorinated Pesticides In Water By Gas Chromatography With An Electron Capture Detector.

9.4 Standard Methods 6420 C, 1995, Liquid-Liquid Extraction Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Method.

9.5 US EPA Method 4020, 1996, Screening For Polychlorinated Biphenyl By Immunoassay.

9.6 US EPA Method 8082, 2000, Polychlorinated biphenyls by gas

chromatograohy

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	용출용액 : 0.0005 mg/L 액 상 : 0.05 mg/L 비함침성 : 0.05 $\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$ (표면채취법) 0.005 mg/kg (부재 채취법)
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 15\%$
정밀도	상대표준편차 $\pm 25\%$ 이내
정확도	75% ~ 120%

표 2. 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs)의 기체크로마토그래프 실험조건 (예)

항 목	조 건
컬럼	Ultra-2 (cross-linked 5 % phenylmethylsilicone, 30 m 길이 x 0.2 mm 내경 x 0.33 μm 필름두께)
운반기체 (유속)	헬륨 (1.0 mL/min)
분획비	1/10
주입구온도	280 $^{\circ}\text{C}$
전달선 온도	280 $^{\circ}\text{C}$
오븐온도	초기온도 초기시간 승온속도 온도 승온속도 최종온도 최종시간 ($^{\circ}\text{C}$) (min) ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ($^{\circ}\text{C}$) ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ($^{\circ}\text{C}$) (min) 70 2 30.0 170 5.0 300 10