실내공기질공정시험기준 ES 02601.1e

실내 및 건축자재에서 방출되는 폼알데하이드 측정방법-2,4 DNPH 카트리지와 액체크로마토그래프법

2023

(Determination of formaldehyde in indoor and emitted from building materials by 2,4-DNPH cartridge and high performance liquid chromatograph)

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험기준은 실내 공기 및 건축자재에서 방출되는 폼알데하이드 농도 측정방법을 규정한다.

1.1.2 폼알데하이드를 2,4 DNPH로 코팅된 카트리지를 이용하여 공기로부터 채취하고 자외선 흡수법에 의한 고성능 액체 크로마토그래프에 의해 분석하여 실내 공기 및 건축자재에서 방출되는 폼알데하이드의 농도를 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 실내 공기 및 건축자재에서 방출되는 폼알데하이드의 농도를 측정하는 주 시험방법으로 사용된다.

1.2.2 실내 및 건축자재 중 $\mu g/m^3$ 에서 mg/m^3 의 농도 범위에 있는 폼알데하이드 측정에 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

오존은 카트리지 내에서 DNPH 및 그 유도체와 반응하여 농도를 감소시키는 방해물질로 작용한다. 시료에 오존이 존재하면 폼알데하이드 유도체의 머무름 시간보다 더 짧은 머무름 시간을 가진 새로운 화합물의 출현으로 분석에 방해가 된다. 따라서 오존에 의한 간섭작용을 최소화하기 위해서는 DNPH 카트리지의 앞부분에 오존 스크러버(ozone scrubber)를 직렬로 연결하여 사용한다.

2.0 용어정의

2.1 폼알데하이드(formaldehyde)

이 시험기준에서는 실내 및 건축자재에서 방출된 폼알데하이드로 정의

2.2 고성능 액체 크로마토그래프(HPLC)

컬럼에 충전물질을 사용하고 펌프로 가압한 용리액이 컬럼으로 흐르게 되어 있는 장치를 사용하는 액체 크로마토그래프

2.3 DNPH(2,4-dinitrophenylhydrazine) 카트리지

2,4-다이나이트로페닐하이드라진(DNPH, 2,4-dinitrophenylhydrazine)으로 코팅된 실리카겔로 채워지거나 상용화된 제품

2.4 오존 스크러버

고순도의 요오드칼륨(KI)으로 충진되어 DNPH와 반응하는 오존을 제거해 준다.

2.5 방법검출한계(MDL, method detection limit)

예상되는 검출한계 부근의 농도를 7 번 반복 측정 분석 후 이 농도값의 표준편차에 3.14를 곱한 값

2.6 머무름 시간(RT, retention Time)

크로마토그램에서 각 성분의 피크에 해당되는 시간을 머무름 시간

2.7 재현성 (reproducibility)

다른 조건(다른 조작자, 다른 장치, 다른 실험실 및 또는 다른 시간)하에서 같은 시험 방법을 적용하여 얻은 같은 시험 재료의 2 회 이상 시험 결과

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분석기기의 구성

이동상의 저장 용기를 가지고 있는 것, 고압 펌프 분사 밸브[25 µL 또는 편리한 루프(loop) 용량을 지닌 자동 시료채취기], C18 역상(RP) 컬럼(예를 들면 250 mm × 4.6 mm 안지름에 5 µm 입자 크기), 360 nm의 UV 검출기나 360 nm에서 작동되는 다이오드 배열 검출기 그리고 데이터 처리 시스템 또는 스트립형 차트 기록기(strip chart recorder)로 구성되어져 있다. DNPH-폼알데하이드 유도체는 360 nm에서 사용되는 UV 흡수 검출기가 장착된 고성능 액체 크로마토그래프 (HPLC)를 사용해서 측정한다. 시료 내에 폼알데하이드는 표준 시료에 의해 그 머무름 시간과 피크 높이 또는 피크 면적을 비교하여 분석하고 정량화 한다.

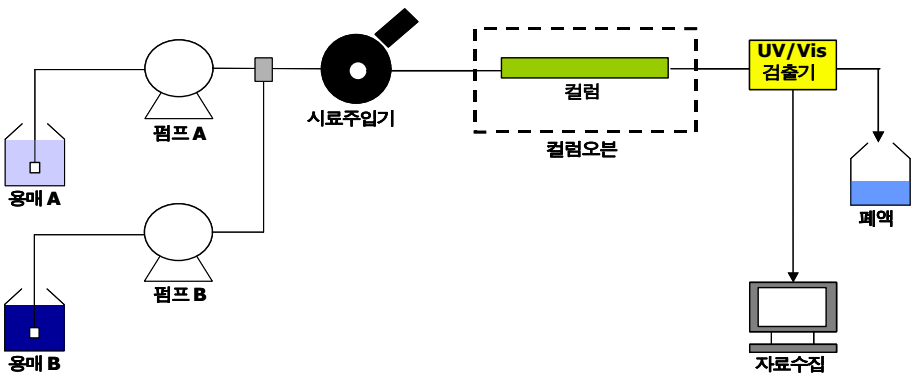


그림 1. 폼알데하이드 분석 시스템 구성의 예

3.2 분석기구

3.2.1 시료채취 카트리지

4.2에 명시된 DNPH로 코팅된 실리카겔로 채워지거나 상용화된 제품을 사용한다.

3.2.2 공기 시료채취 펌프

유량 0.1 L/min ~ 1.5 L/min 범위에서 일정하고 정확한 유량으로 시료채취가 가능하여야 하며 휴대할 수 있어야 한다.

3.2.3 유량 제어 장치

질량 유량계와 질량 유량 제어기 또는 시료채취 카트리지를 통과하는 0.50 L/min에서 1.20 L/min의 공기 유량을 측정하고 제어할 수 있는 장치이다.

3.2.4 유량 보정 장치

비누막유량계(soap-bubble meter), 습식유량계(wet test meter), 건식유량계(dry test meter) 등이 있다.

3.2.5 카트리지 용기

도포된 카트리지를 운반할 폴리프로필렌 나사 캡이 있는 붕규산염(borosilicate) 유리 배양 튜브와 그 밖의 빛을 차단할 수 있는 적당한 용기이다.

3.2.6 폴리에틸렌 장갑

실리카겔 카트리지를 취급하기 위한 폴리에틸렌 장갑이다.

3.2.7 운반용기

마찰뚜껑(friction-top)의 금속통 또는 그 밖의 적당한 용기, 폴리에틸렌으로 된 충격방지용 충전이나 다른 적당한 용기, 카트리지 용기를 유지시키는 통을 사용한다. 가능하

다면 시료채취 후에 DNPH 카트리지를 보관하기 위한 상용화된 전처리 코팅된 DNPH 카트리지를 담고 있는 열 차단 호일로 된 플라스틱 통을 사용하는 것이 좋다.

3.2.8 코팅 카트리지 지지대

4 곳의 지지대가 알루미늄판으로 구성된 주사기 받침대가 알루미늄판으로 구성된 주사기 받침대, 10 mL 주사기의 지름보다 약간 큰 구경의 원형구멍, 판의 중앙으로부터 대칭되게 뚫은 45 개의 카트리지를 세척하고, 코팅 처리나 용리 등의 초기화 처리가 가능하도록 한 것이다.

3.2.9 카트지리 건조용 다기관

가스 연결관과 복수의 표준 주사기 연결 장치와 같은 지지대이다.
단, 3.2.8과 3.2.9에서 설명한 기기는 사용자가 DNPH로 코팅된 카트리지를 직접 만들 경우에만 필요로 한다.

3.2.10 HPLC 분사 주입기

적어도 4 배의 루프 유량을 지닌 것이어야 한다.

3.2.11 주입기

10 mL 용량, DNPH-도포된 카트리지 준비에 사용된다.

3.2.12 주입기 피팅용 플러그

카트리지 시료채취 시스템에 연결하기 위해서, 그리고 준비된 카트리지의 캡을 위한 것이다.

3.2.13 피펫

0 mL에서 10 mL 범위의 반복 작업이 가능한 것이다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 2,4-다이나이트로페닐하이드라진 (2,4-dinitrophenylhydrazine)

사용 전 UV급의 아세토나이트릴로 적어도 2 회 재결정된 것이어야 한다.

4.1.2 아세토나이트릴 (acetonitrile)

UV급으로 사용 전 각각의 용매를 검사해야 한다.

4.1.3 과염소산 (perchloric acid)

60 % 질량 성분으로 p = 1.51 kg/L 이다.

4.1.4 염산 (hydrochloric acid)

36.5 %에서 38 % 질량 성분으로 p = 1.19 kg/L 이다.

4.1.5 폼알데하이드 (formaldehyde)

37 % 질량성분의 용액이다.

4.1.6 알데히드와 케톤 (aldehydes and ketones)

고순도, DNPH 유도체 표준물질의 조제에 사용한다.

4.1.7 에탄올 또는 메탄올 (ethanol or methanol)

HPLC급 이여야 한다.

4.1.8 나이트로젠 (nitrogen)

고순도의 최상의 원료여야 한다.

4.1.9 활성탄(charcoal)

과립상태의 최상의 원료여야 한다.

4.1.10 헬륨(helium)

고순도의 최상 원료여야 한다.

4.2 카트리지 준비

4.2.1 2,4-다이나이트로페닐하이드라진의 정제

DNPH는 UV처리 아세토나이트릴로 다단계 재결정화함으로써 정제되어야 한다. 재결정화는 40 °C ~ 60 °C에서 최대 결정을 위한 용매의 느린 증발에 의해 가능하다. DNPH 내의 카르보닐 화합물의 오염 정도는 HPLC에 의해 사용하기 전에 측정되어야 하고 카트리지마다 또는 각각의 화합물마다 0.15 µg보다 낮아야 한다.
아세토나이트릴 200 mL에 DNPH를 비등점이상으로 대략 1 시간 정도 끓여 DNPH 과포화 용액을 만든다. 1 시간 후 열판 위에 있는 커버드 비커에 상층액을 옮긴 후 점차적으로 60 °C에서 40 °C로 냉각시킨다. 용매의 부피율이 95 %로 될 때까지 40 °C에서 용해를 유지한다. 용액을 따라 버리고 아세토나이트릴 용량의 3 배로 남아있는 결정체를 2 회 세척한다. 결정체를 다른 깨끗한 비커에 옮기고 아세토나이트릴 200 mL를 첨가하여 가열하고 재차 용액이 증발하여 체적 대비 95 %가 될 때까지 40 °C에서 60 °C 상태에서 천천히 결정체가 커지도록 둔다. 앞서 설명된 것처럼 씻는 과정을 반복한다. 2 회째 세척과정에서 정제된 것을 취하여 아세토나이트릴로 10 배로 희석하여 100 mL DNPH 용액마다 1 mL의 과염소산 (3.8 mol/L)에 의해 산성화 시킨다. “7.0 분석절차”에 따라 HPLC로 분석한다. 이 과정은 배기용 후드와 폭발 보호물 뒤에서 처리한다. 단, 산은 DNPH의 카르보닐 화합물 반응의 촉매로 필요하다. 염산, 황산, 인산, 과염소산 같은 가장 강력한 무기질산은 만족스러운 결과를 나타낸다. 보기 드문 경우이지만 염산과 황산은 문제를 일으킬 수도 있다.
조건에 맞는 불순물의 정도는 재결정화된 DNPH 시약에 대하여 폼알데하이드 농도

0.025 µg/mL 이하 또는 질량 대비 DNPH 0.02 %이다. 불순물의 정도가 시료채취 적용에 적합하지 않다면 재결정화를 반복한다. 모든 유리 시약병에 제련된 결정을 옮기고 아세토나이트릴 200 mL를 첨가하여 마개를 막고 가만히 흔들며 하룻밤 유지한다. “7.0 분석절차”에서 기술한 대로 HPLC로써 상층액을 분석한다. 불순물의 정도가 만족치 못하다면 용액을 피펫으로 버린다. 그 후에 결정을 정제할 아세토나이트릴 25 mL를 추가한다. HPLC 분석에 의해 확인된 상층액에 만족할 만한 낮은 불순물 정도에 이르기까지 아세토나이트릴 20 mL를 넣어서 세척을 반복한다.
불순물의 정도가 적당하다면, 다른 아세토나이트릴 25 mL를 첨가하여 마개를 막고 시약병을 흔든 후 따로 비치해 둔다. 정제된 결정 위의 포화 용액이 DNPH시약이다. 매일 포화 용액을 최소한으로 유지하는 것이 정제된 시약의 낭비를 최소화할 것이고, 더욱 확실한 고순도를 요구하는 상황에서 불순정도를 감소시키기 위한 결정체의 재정제를 필요로 하게 된다. 분석에 사용되는 포화 DNPH 시약은 깨끗한 피펫을 사용하여 옮겨야 한다. 시약병에서 보관용 용액을 붓지 않는다.

4.2.2 DNPH-폼알데하이드 유도체의 준비

포화 용액을 얻기 위해 재결정화 된 DNPH에 염산 (2 mol/L)을 첨가한다. 이 용액에 폼알데하이드를 추가하여 DNPH의 과잉상태를 만들고 DNPH-폼알데하이드 침전물은 걸러 낸다. 염산 (2 mol/L)과 물로 씻어 내고 공기 중에서 건조시킨다.
DNPH-폼알데하이드 유도체의 순도를 용융 온도 (165 °C ~ 166 °C)나 HPLC분석에 의해 점검한다. 불순도가 맞지 않으면 에탄올에서 유도체를 재결정화 한다. 순도체크를 반복하고 순도 (99 %)를 만족시킬 때까지 필요에 의해 재결정화를 반복한다.
DNPH-폼알데하이드 유도체는 4 °C에서 냉장 보관하고, 빛으로부터 보호해야하며, 적어도 6 개월에 1 번씩은 안정화해야 한다. 질소나 아르곤에서는 유도체가 더 오래 저장된다.
표준물질로 적당한 폼알데하이드 DNPH 유도체는 상품화되어 있으며, 순결정체나 아세토나이트릴 용액의 혼합물 형태로 되어 있다.

4.2.3 DNPH-코팅된 실리카겔 카트리지의 준비

이 절차는 대기 중에서 매우 낮은 알데하이드의 바탕 농도에서 시행되어야 한다. 유리용기나 플라스틱 용기는 이온이 제거된 물이나 알데하이드가 없는 아세토나이트릴로 깨끗하게 세정되어야 한다. 실험실 공기와 시약의 접촉은 최소화되어야 하며, 카트리

지를 취급할 때 폴리에틸렌 장갑을 사용하여야 한다.

4.2.4 DNPH 코팅 용액

피펫으로 1 000 mL 부피 플라스크 속에 포화 상태의 DNPH 용액 30 mL를 넣는다. 그리고 500 mL 아세토나이트릴을 추가하고, 농축 염산(HCl) 1.0 mL로 산성화 한다. 산성화 시킨 용액을 DNPH-코팅된 실리카겔 카트리지를 통하여 완전히 여과시키고 실험실 공기에 의하여 오염되는 것을 최소화 한다. 용액을 흔들어 섞고 나서 아세토나이트릴로 용량을 맞춘다. 플라스크 마개를 막고 용액이 균일화 될 때까지 여러 번 섞어준다. 0 mL ~ 10 mL 내의 용량을 갖는 디스펜서 장치의 시약병에 산화 용액을 옮겨 담는다.
폐기하기 위해 디스펜서를 준비하고 10 mL에서 20 mL로 서서히 투여한다. 시료 유리통에 등분해서 투여하고, “7.0 분석절차”에 의해 HPLC로써 산화 용액의 불순 정도를 체크한다. 불순 정도는 폼알데하이드 농도 0.025 µg/mL 이하여야 한다.

4.2.5 실리카겔 카트리지의 코팅

카트리지 패키지를 열고 10 mL의 주입기의 짧은 끝부분을 연결하고 주입기 지지대에 설치한다. 피펫을 반복적으로 사용하면서 아세토나이트릴 10 mL를 각 주입기에 넣어 중력에 의해 배출되는 용액은 그대로 놓아둔다. 주입기와 실리카 카트리지 사이에 발생한 공기방울은 주입기의 아세토나이트릴로 교체하여 제거한다.
카트리지에 7 mL의 시약을 넣기 위해 산화 DNPH가 코팅된 용액을 채우며 반복된 디스펜서를 준비한다. 카트리지 밖으로 유출이 정지할 때까지 중력에 의해 시약이 배출되는 것은 그냥 둔다. 깨끗한 휴지로 각 카트리지 겉의 흐른 용액을 닦아 낸다.
건조한 다기관(manifold)을 조립한다. 이것은 각 배출구에 미리 준비된 DNPH코팅된 카드리지를 채운다. (예를 들면 스크러버 또는 보호용 카트리지, 이 보호용 카트리지는 니트로젠 가스 공급 시 나타나는 폼알데하이드의 흔적을 지우는 데 사용된다. 이것은 아래의 지침에 따라 몇 개의 새 카트리지를 건조하고 안정적인 순도를 보장할 수 있는 몇 개의 연구용으로 준비할 수 있다).
스크러버 카트리지의 긴 쪽에 카트리지 연결관을 끼운다 (바깥지름이 6.4 mm ~ 25 mm로 양쪽 단이 벌어진 TFE-플루오로카본 튜브로 안지름이 바깥지름보다 약간 작은 카트리지).
주입기로부터 카트리지를 제거하고 이미 스크러버 카트리지가 부착된 카트리지 접속

부의 열린 끝부분에 카트리지의 짧은 끝부분을 연결한다.
대략 300 mL/min ~ 400 mL/min으로 각 카트리지를 통해 질소를 통과시킨다. 외부 표면과 카트리지의 끝부분의 바깥쪽을 파스퇴르 피펫을 사용해서 아세토나이트릴로 세척한다. 15 분 후에 질소 흐름을 멈추게 하고 카트리지 외부를 닦고 건조된 카트리지를 빼낸다. 표준 폴리프로필렌 뚜껑으로 양쪽을 막고 폴리프로필렌 나사 마개로 막은 봉규산염 유리 배양 튜브 내에 카트리지를 놓는다.
각각의 유리로 만든 카트리지 용기에 시리얼 번호와 로트 번호를 부착하고 준비된 것을 사용할 때까지 냉장 보관한다. 이러한 시료 카트리지는 빛이 없는 4 °C의 보관 장소에서 적어도 6 개월 정도는 안정성을 유지한다.

4.3 DNPH-폼알데하이드 유도체 표준용액

아세토나이트릴에 정확한 중량으로 용해함으로써 DNPH-폼알데하이드 유도체의 표준용액을 준비한다. 표준용액을 혼합하여 작업의 보정을 준비한다. 표준물질 혼합용액에서 DNPH-폼알데하이드 유도체의 농도는 실제 시료에서 기대되는 농도의 범위에서 나타내도록 조정되어야 한다. 대략적으로 100 mg/L의 각각의 표준용액은 100 mL의 아세토나이트릴에 10 mg의 고체 유도체를 용해시켜 준비한다. 각각의 표준 용액은 주요 농도를 재는 0.5 µg/mL ~ 20 µg/mL의 고체 유도체 농도를 포함하는 표준 눈금을 준비하는 데 사용된다.
아세토나이트릴을 용매로하여 액체 형태로 상용화되어 있는 DNPH-폼알데하이드 유도체 표준물질을 아세토나이트릴을 이용하여 시험하고자 하는 농도로 희석하여 사용하여도 된다.
모든 표준물질 용액은 냉장 보관하고 빛으로부터 보호하는 차광 용기에 보관하며, 사용 전에 실내온도와 같은 온도를 유지한다. 4 주 후에는 교체한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료 채취

시료채취 전 냉장 보관했던 카트리지는 용기에서 꺼내어 실온이 될 때까지 따뜻하게 둔다. 카트리지가 실온이 되면 폴리글러브를 낀 손으로 카트리지의 마개를 제거하고 시료채취장치에 그림 2와 같이 카트리지를 연결한다. 유리튜브(glass-tube)로 제작된

카트리지의 경우에는 카트리지의 양 끝을 깬 후 시료채취장치에 연결한다. 시료채취는 0.5 L/min ~ 1.2 L/min의 유량으로 30 분간 연속 2 회 채취한다. 단, 건축자재 방출시험 공기 시료채취 시 채취유량은 공급공기 유량의 80 % 이하여야하며, 0.1 L/min ~ 1.2 L/min의 유량으로 채취한다. 채취 시간은 현장여건 및 장치의 특성에 따라 조정이 가능하다. 시료채취 시 알루미늄 호일 등을 이용하여 DNPH 카트리지가 빛에 노출되는 것을 차단한다.

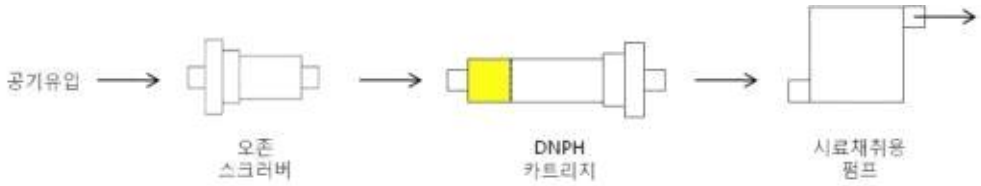


그림 2. DNPH 카트리지와 오존 스크러버를 이용한 시료채취장치

5.2 시료의 보관 및 이동

시료 채취가 종료된 직후에 폴리글러브를 낀 손으로 시료채취 장치에서 카트리지를 제거하고, 카트리지 자체의 플러그를 사용하여 마개를 막고 밀봉한다. 밀봉한 카트리지는 기밀성이 유지되는 차광용기에 보관한다. 채취된 시료 카트리지는 분석 시까지 냉장 보관한다. 냉장보관에서 분석까지의 기간은 30 일을 넘어서는 안 된다. 시료의 분석을 위해 실험실로 옮기는 동안에 냉장되지 않는 기간의 지속기간은 2 일미만으로 유지되어야 한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

일반적인 QA/QC는 측정법에 따른 분석기기 설치 조건, 시료채취 과정, 분석과 관련하여 이루어져야한다.

6.1 분석기기의 설치 조건

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식 기체나 먼지가 적고, 실온 5 ℃ ~ 35 ℃, 상대습도 85 % 이하로서 직사광선이 쪼이지 않는 곳으로 한다. 분석기기에 공급되는 전원은 지정된 전력부피 및 주파수이어

야 하고, 전원변동은 지정전압의 10 % 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다. 또한 대형변압기, 고주파가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 하며 접지저항 10 Ω 이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

6.2 시료의 채취

매 시료채취 전후 펌프 보정을 실시하고, 공기가 새어나오는지 점검한다. DNPH 카트리지의 파과용량을 파악하고, 현장 바탕시료와 현장 이중시료를 준비하여 시험과정의 바탕값과 정밀도를 평가한다.

6.2.1 DNPH 카트리지 파과 용량 평가

DNPH 카트리지의 파과용량은 시료채취 시 DNPH 카트리지를 2 개로 직렬연결하여 0.5 L/min ~ 1.2 L/min의 유량으로 30 분간 채취하여 앞쪽과 뒤쪽의 DNPH 카트리지를 분석하여 파과용량을 평가한다. 뒤쪽의 카트리지에 채취된 폼알데하이드의 양이 전체 채취된 양의 5 %를 넘으면 파과가 일어난 것으로 본다.

6.2.2 시료채취용 펌프의 유량보정

시료채취용 펌프의 유량은 1 차 유량계로 보정되어야 한다. 펌프의 유량보정은 시료채취 전 시료채취용 카트리지의 종류와 동일한 카트리지를 펌프에 장착하고 적절한 유량이 나오도록 1 차 유량계를 이용하여 보정한다. 펌프의 유량보정은 시료를 채취하기 전에 바로 측정 장소에서 하는 것이 가장 바람직하고 그렇지 않을 경우, 측정지점으로 이동하기 전 오염물질이 없는 곳에서 보정되어야 한다.

6.2.2.1 비누막 유량계 설치

300 cm^3 ~ 1 000 cm^3의 용량을 가진 정확한 뷰렛(또는 그와 비슷한 것)을 선택한다. 튜브를 뷰렛의 바닥에 부착한 다음 뒤집어서 수직 위치로 스탠드에 단단히 고정시킨다. 혹은 상용화된 장치를 사용할 수 있다. 그림 3과 같이 연결 튜브가 장착된 시료채취펌프, 현장에서 사용하는 것과 동일한 종류의 DNPH 카트리지와 오존 스크러버를 설치한다. 비커 혹은 페트리 접시에 물과 거품 형성에 필요한 세제의 최소량을 함께 채운다.

비누막 유량계를 연결한 다음 시스템에 누수가 있는지 확인한다. 축적된 세제를 제거하고 뷰렛 내부를 젖은 상태로 유지하기 위하여 시험 직전에 물로 뷰렛을 철저하게 헹구는 것이 좋다.

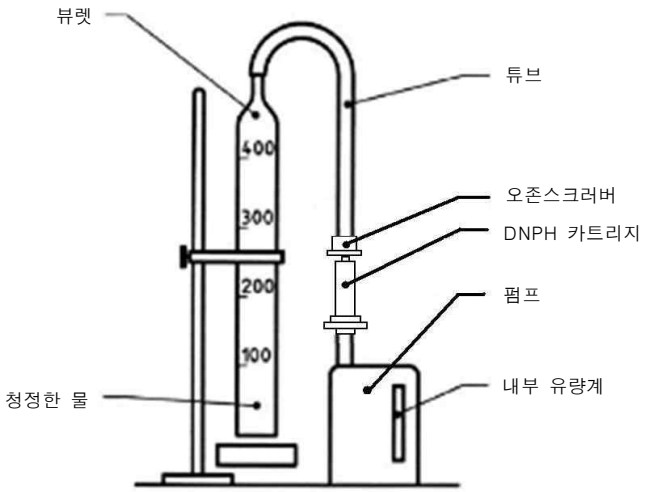


그림 3. 유량보정장치의 구성

6.2.2.2 펌프의 유량보정 절차

6.2.2.2.1 펌프의 스위치를 켜고 내부 유량계에 따라서 유량을 조절한다.

6.2.2.2.2 물과 세제가 담긴 비커 혹은 페트리접시를 비누막 유량계의 바닥에 놓아 뷰렛의 전체 길이를 통과할 거품을 생성한다.

6.2.2.2.3 스톱워치로 거품이 튜브의 맨 끝 눈금 사이의 튜브를 가로지르는데 걸리는 시간을 정확하게 측정한다.

6.2.2.2.4 시간의 재현성이 좋게 될 때까지 마지막 2 단계를 최소 3 번 반복한다.

6.2.2.2.5 실제 부피 유량 qe(cm^3/min)을 계산한다.

$$q_e = \frac{V}{t} \qquad (식\ 1)$$

여기서, V : 뷰렛의 부피 (cm^3)

t : 거품이 튜브를 가로지르는데 걸리는 평균시간 (min)

6.2.2.2.6 하는 유량이 5 % 이내에 도달할 때까지 계산을 반복한다.

6.3 현장바탕시료 (field blank)

각 시료군마다 적어도 하나의 현장바탕시료를 분석하여야 한다. 하루에 20 개 이하의 시료를 채취할 경우에는 1 개를, 그 이상의 시료를 채취할 경우에는 시료 20 개당 1 개를 추가 한다. 동일 군이나 동일 시간의 시료의 수는 주어진 공기를 시료 채취한 현장바탕시료 수를 결정하기 위하여 기록되어야 한다. 현장바탕시료는 카트리지를 통하여 공기를 채취하지 않는 것을 제외하고는 동등한 것으로 간주한다.

6.4 현장 이중시료 (field duplicate)

시험과정의 정밀도는 현장 이중시료를 이용하여 평가한다. 현장 이중시료는 동일 위치에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 독립적으로 분석하여 비교한다. 현장 이중시료는 필요시 하루에 20 개 이하의 시료를 채취할 경우에는 1 개를, 그 이상의 시료를 채취할 때에는 시료 20 개당 1 개를 추가로 채취하며, 동일한 조건에서 측정한 두 시료의 측정값 차를 두 시료 측정값의 평균값으로 나누어 두 측정값의 상대적인 차이 (RPD, relative percentage difference)를 구한다. 두 측정값의 차이는 20 %가 넘지 않아야 한다. 단, 현장 이중시료는 신축공동주택 및 다중이용시설에만 적용된다.

$$\textit{두 측정값의 상대적인 차이(\%)} = \frac{C_2 - C_1}{\bar{x}} \times 100\ \% \qquad (식\ 2)$$

여기서, C_1 : 1차 채취시료의 측정값

C_2 : 2차 채취시료의 측정값

$\bar{x}$: 두 채취시료의 평균값

6.5 시료의 분석

6.5.1 재현성 평가 및 관리

분석기기의 재현성은 표준물질을 반복 분석하여 머무름 시간(RT)과 피크 면적(area) 감응 계수(RF)에 대하여 상대표준편차(RSD %)를 구하여 평가한다. 최소 연 1회 평가하며 각각 1 %와 5 % 미만으로 유지하여야 한다. 만약 범위에서 벗어 날 경우 컬럼 유량과 컬럼 상태를 점검한다.

6.5.2 정확도 평가 및 관리

표준물질을 측정값과 일치하는 정도를 계산하는 것으로 정확한 농도를 알고 있는 기준값과 농도를 실제 분석한 측정값을 비교 하며 기준 값은 분석자가 시료 농도의 범위 내에서 선택한다. 이때 정확도는 정밀도 평가와 동시에 평가하고 최소 연 1 회 측정하며 분석 정확도의 범위는 80 % ~ 120 % 내에 있어야 한다.

6.5.3 방법검출한계의 적절성 관리

방법검출한계를 결정하기 위해서는 방법검출한계에 이를 것으로 생각되는 대상물질의 농도를 7 회 반복 측정한 후, 이 농도값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.14(7 회 반복분석에 대한 99 % 신뢰구간에서의 자유도 값)를 곱한다. 방법검출한계는 최소 연 1 회 측정하며 분석자는 방법검출한계를 숙지하고 있어야 한다.

6.5.4 분석용 시약 관리

카보닐화합물의 바탕농도를 평가하기 위하여 시료의 추출에 사용되는 아세토나이트릴을 검사하여 오염여부를 확인한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료를 채취한 카트지리에 5 mL의 아세토나이트릴을 통과시켜 카르보닐 DNPH 유도

체와 반응하지 않은 DNPH를 카트리지에서 탈착시킨다. 카트리지를 통과한 추출 용액은 5 mL 부피플라스크를 이용하여 받는다. 최종적으로 아세토나이트릴을 이용하여 5 mL 용량으로 맞춘다.

[주 1] 건조한 카트리지는 1 mL 보다 약간 더 큰 아세토나이트릴 정체량을 가진다. 카트리지 필터와 주입기 어댑터의 끝단 사이에 공기가 가두어져 있기 때문에 주입기의 아세토나이트릴이 카트리지 속에서 완전하게 배출되기 전에 추출액의 흐름이 차단될 수도 있다. 이 경우에 긴 파스퇴르 피펫을 이용하여 주입기 내의 아세토나이트릴을 함유한 정체된 공기를 뽑아낸다.

추출된 용액 중 분석에 필요한 분량을 분취하고 백업으로서 최초 분취량의 분석 결과가 완전하고 유용하다고 인정될 때까지 두 번째 분취량을 냉장고에 저장한다.

두 개의 흡착층을 가진 DNPH 유리튜브의 경우, 앞단과 뒷단의 흡착층을 분리하여 각각 별도의 4 mL 유리 바이알에 넣고 3 mL의 아세토나이트릴을 첨가하고 30 분간 종종 흔들어주며 탈착시킨다.

7.2 측정법

7.2.1 검정곡선(calibration curve)의 작성

DNPH-유도체화 폼알데하이드 표준용액을 아세토나이트릴로 희석하여 5 개 이상 농도단계의 표준시료를 제조하며, 이 때 표준시료의 농도는 미지시료의 농도가 가능한 검정곡선 범위 안에 포함될 수 있는 범위로 설정한다. 준비는 표준시료를 분석하여 폼알데하이드의 면적을 구하여 이를 이용하여 검정곡선을 작성한다. 주입된 분석 물질 질량과 상응하는 피크 면적 간의 관계식을 결정하는 것이 검정곡선이다. 단, 검정곡선 작성 시 표준용액의 농도는 DNPH-유도체화 폼알데하이드 농도를 사용한다. 직선 범위에 걸친 곡선의 기울기가 분석한 DNPH-유도체화 폼알데하이드의 감응계수이다. 검정곡선은 시료를 분석할 때마다 작성하며 결정계수(R^2)는 0.98 이상 되어야 한다.

$$A_{st} = b_{st} \times c_{st} + C_A \qquad \text{(식 3)}$$

여기서,

A_{st} : 표준물질의 크로마토그램에서 분석 물질 피크 면적
b_{st} : 검정곡선의 기울기
c_{st} : 표준물질 중의 분석 물질의 농도
C_A : 검정곡선의 세로축 절편, 만일 검정곡선이 원점을 지나면 C_A는 0으로 간주한다.

7.2.2 분석조건의 설정

각 분석방법에 규정된 방법에 의하여 퍼지가스의 유량, 이동상의 종류, 컬럼의 종류, 감도, 기록지 이송속도의 항목을 소정의 값으로 조절한다.

표 1. 폼알데하이드의 고성능 액체 크로마토그래프 (HPLC) 분석조건의 예

운전인자	조건
유량	1.0 mL/min
이동상	60 % 아세토나이트릴/40 % 물 (체적비), 균등체
컬럼	C18 컬럼 (안지름 4.6 mm × 250 mm) 또는 이와 동등이상의 것, 온도제어는 필요치 않음
검출기	자외선 (UV), 파장 360 nm
머무름 시간	1 개의 C18 컬럼인 경우 7 분, 2 개의 C18 컬럼은 13 분

7.2.3 바탕선의 안정도 확인

검출기 및 기록계를 소정의 작동상태로 하여, 바탕선의 안정 상태를 확인한다.

7.2.4 시료의 도입

분석하고자 하는 시료를 주입량에 따라 주사기법이나 밸브법을 이용하여 각각의 방법에 적정하게 주입한다.

7.2.5 크로마토그램의 기록

시료 주입 직후 크로마토그램에 시료주입점을 기록한다. 시료의 피크가 기록계의 기록지에 진동이 없이, 또한 가능한 큰 피크를 그리도록 성분에 따른 감도를 조절한다.
[주 2] 분석한 결과가 HPLC 시스템의 검출 상한을 넘을 경우에는 시료를 희석하거나, 시료 주입량을 줄여서 분석하여야 한다.

8.0 결과보고

8.1 농도 계산

시료에서 추출한 DNPH-폼알데하이드 유도체의 분석농도는 DNPH-폼알데하이드 유도체와 크로마토그램의 피크면적 검정곡선에 크로마토그램의 피크면적을 대입하여 산출한다. 식 4에 따라 산출된 DNPH-폼알데하이드 유도체의 분석농도 (C_A)를 이용하여 실내공기 중 폼알데하이드 농도로 한다.

$$C_A = \frac{(A_s V_s - A_b V_b)}{V_{(25℃,\ 1atm)}} \times 1\ 000 \qquad \text{(식 4)}$$

여기서, C_A : 실내 공기 중 DNPH-폼알데하이드 유도체의 농도 (μg/m^3)

A_s : 시료 중 DNPH-폼알데하이드 유도체의 분석농도 (μg/mL)

A_b : 바탕시료 중 DNPH-폼알데하이드 유도체의 분석농도 (μg/mL)

V_s : 시료 카트리지에서 추출된 용액의 총 부피 (mL)

V_b : 바탕시료 카트리지에서 추출된 용액의 총 부피 (mL)

$V_{(25°C,\ 1atm)}$: 환산된 총 실내 공기 채취 부피 (L)

채취한 공기는 다음 식에 따라 25 °C, 1 기압 조건으로 보정하여 그 값을 환산하여 사용한다.

$$V_{(25℃,\ 1atm)} = V \times \frac{T_{(25°C)}}{T_2} \times \frac{P_2}{P_{(1atm)}} \qquad \text{(식 5)}$$

여기서, $V_{(25°C,\ 1atm)}$: 25 °C, 1 기압일 때 기체의 부피 (L)

$T_{(25°C)}$: 25 °C의 절대온도 (°K) (298 °K = (273+25) °C)

$P_{(1atm)}$: 1 기압 (atm)

V : 실제로 채취한 기체의 부피 (L)

T_2 : 기체를 채취할 때의 절대온도 (°K) (°K = 273+ °C)

P_2 : 기체를 채취할 때의 기압 (atm)

[주 3] 760 mmHg 25 °C에서 폼알데하이드 1 ppm = 1.228 mg/m^3, 1 mg/m^3 = 0.814

ppm

8.2 결과보고 양식

8.2.1 결과는 날짜, 장치명, 시료명 시료주입량 (μL 또는 mL), 이동상의 종류 및 혼합비, 컬럼의 종류, 검출기의 종류 및 조작조건, 기록계의 감도 (mV), 방법검출한계, 조작자명 등 기타 시험에 필요한 사항들을 정리 기재한다.

8.2.2 측정결과의 표기

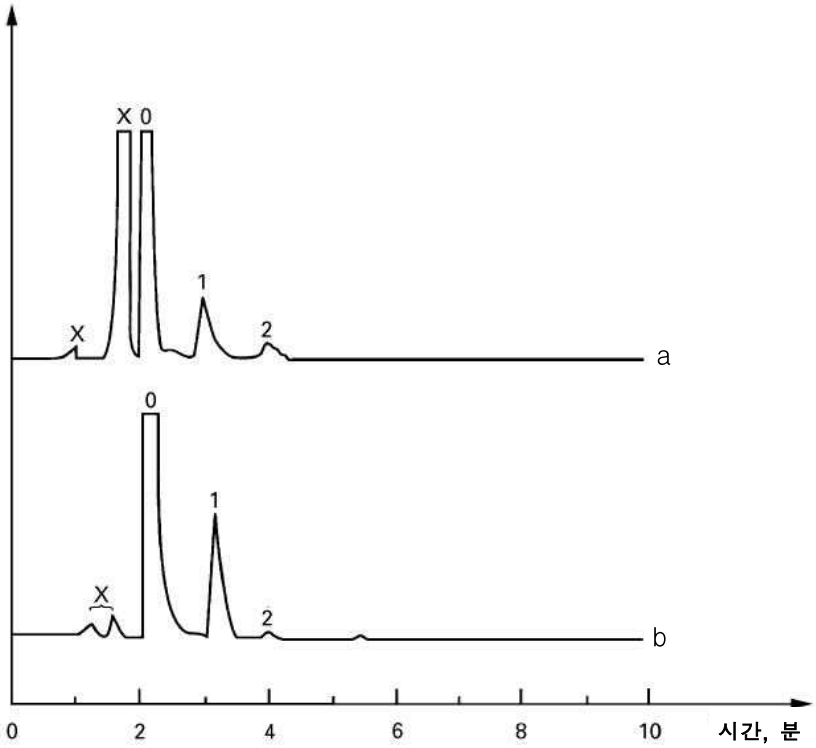
실내 공기 중 농도는 소수점 둘째자리까지 계산하고 소수점 첫째자리까지 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 KS I ISO 16000-3, “실내공기-제3부 : 실내공기와 시험챔버공기 중 폼알데하이드와 그 외의 카보닐화합물측정—액티브채취방법”, 산업표준심의회, (2014)

10.0 부록

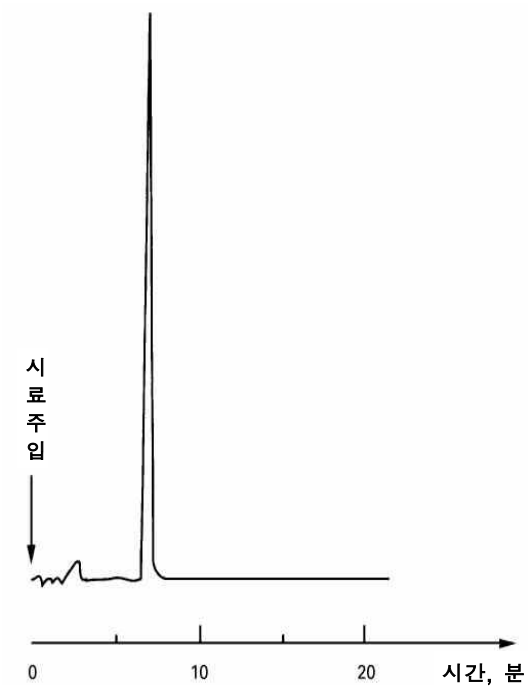
10.1 폼알데하이드 분석 시 오존의 간섭



X : unknown
0 : DNPH
1 : DNPH-formaldehyde 유도체
2 : DNPH-acetaldehyde 유도체

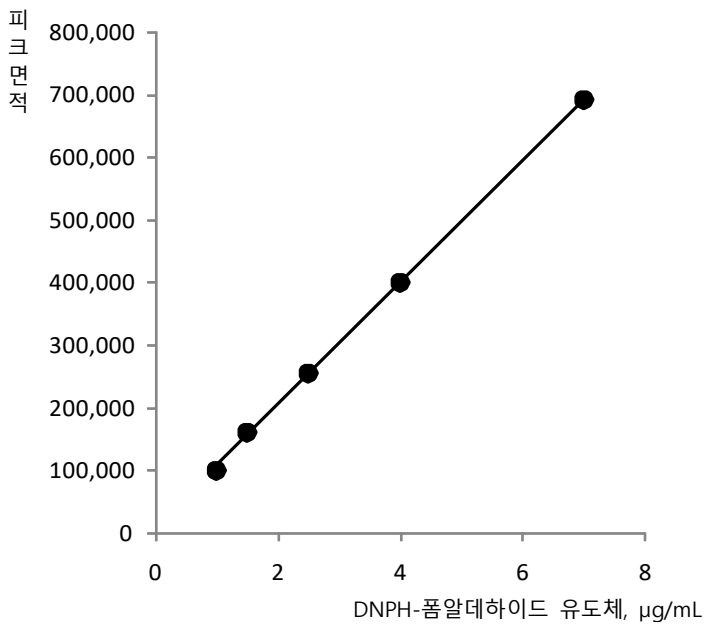
a : 오존이 있을 때
b : 오존이 없을 때

10.2 DNPH-폼알데하이드 유도체 표준용액의 HPLC 크로마토그램 예



[HPLC 분석조건]
컬럼 : 역상 C18
이동상 : 60 % 아세토나이트릴/40 % 물
검출기 : UV, 360 nm
유량 : 1 mL/min
머무름시간 : 약 7 분
시료주입량 : 25 µL

10.3 DNPH-폼알데하이드 유도체 표준용액의 검정곡선 예



상관계수 (correlation coefficient) : 0.998

10.4 DNPH-폼알데하이드 유도체의 질량으로부터 공기 중 폼알데하이드 농도 계산

다음 식에 의하여 각각의 시료를 사용하여 분석 총 질량(DNPH 유도체)을 계산한다.

$$m_d = m_s - m_b \quad \text{(식 6)}$$

여기서, m_d= 카트리지로부터 빼낸 DNPH-폼알데하이드 유도체의 보정된 질량 (μg)

m_s = 시료 카트리지의 보정되지 않은 질량 (μg)

$$= A_s(C_{std}/A_{std})V_s d_s \quad \text{(식 7)}$$

m_b= 바탕 카트리지의 분석된 질량 (μg)

$$= A_b(C_{std}/A_{std})V_b d_b \quad \text{(식 8)}$$

여기서, A_s= 시료 카트리지로부터 추출된 용액의 피크 면적

A_b= 바탕 카트리지로부터 추출된 용액의 피크 면적

A_{std}= 표준 물질의 추출된 용액의 피크 면적

C_{std}= 일별 보정 표준 물질의 분석 농도 (μg/mL)

V_s= 시료 카트리지에서 추출된 용액의 총 부피 (mL)

V_b= 바탕 카트리지에서 추출된 용액의 총 부피 (mL)

d_s= 시료 카트리지 추출액의 희석 배수

= 1 : 시료가 재희석되지 않은 경우

= V_d/V_a: 시료가 선형 범위 내에서 검출될 수 있도록 재희석된 경우

여기서, V_d= 재희석된 용량 (mL)

V_a= 재희석에 쓰인 용량 (mL)

d_b= 바탕 카트리지 추출액의 희석 배수 = 1.0

다음 식에 의하여 원래 시료에서 폼알데하이드의 농도를 산출한다.

$$C_A = m_d \times \frac{M_c}{M_{der}} \times \frac{1\ 000}{V_{(25°C,\ 1atm)}} \quad \text{(식 9)}$$

여기서, C_A = 원래 시료의 폼알데하이드 농도 (μg/m^3)

$V_{(25℃,\ 1atm)}$ = 환산된 총 실내 공기 채취 부피 (L)

M_c = 폼알데하이드의 분자량 (30)

M_{der} = DNPH-폼알데하이드 유도체 분자량 (210)

채취한 공기는 다음 식에 따라 25 ℃, 1 기압 조건으로 보정하여 그 값을 환산하여 사용한다.