

석유계총탄화수소
용매추출/기체크로마토그래피
(Total Petroleum Hydrocarbon-Liquid Extraction/Gas
Chromatography)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 비등점이 높은($150^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$) 유류에 속하는 석유계총탄화수소(제트유, 등유, 경유, 병커C, 윤활유, 원유 등)를 다이클로로메탄으로 추출하여 기체크로마토그래프에 따라 확인 및 정량하는 방법으로 크로마토그램에 나타난 피크의 패턴에 따라 유류 성분을 확인하고 탄소수가 짝수인 노말알칸($\text{C}_8 \sim \text{C}_{40}$) 표준물질과 시료의 크로마토그램 총면적을 비교하여 정량한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용 할 수 있으며, 정량한계는 0.2 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 산업폐수 등 매우 혼탁한 시료나 오염이 많이 된 하천, 호소 수를 분석할 경우 주사기 및 주입구 등 분석 장비로부터 오염될 수 있으므로 순수한 용매로서 점검해야한다.

1.3.2 시료와 접촉하는 기구의 재질은 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene), 스테인레스강 또는 유리이어야 한다. 폴리염화비닐 (PVC)이나 폴리에틸렌 재질과 접촉해서는 안 된다.

1.3.3 실리카겔 컬럼 정제는 폐수 등 방해성분이 다량으로 포함된 시료에서 이들을 제거하기 위하여 수행하며, 시판용 실리카 카트리지를 사용할 수 있다.

1.3.4 시료의 운반, 보관 및 분석 중 공기 속에 기화된 용매로 오염이 될 수 있으므로 바탕시료를 사용하여 점검하여야 한다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μ m ~ 3.0 μ m, 길이 15 m ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 %이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 mL/min ~ 5 mL/min, 시료 주입부 온도는 280 $^{\circ}$ C ~ 320 $^{\circ}$ C, 컬럼온도는 40 $^{\circ}$ C ~ 320 $^{\circ}$ C로 사용한다.

3.1.3 검출기로 불꽃이온화검출기 (FID, flame ionization detector)로 280 $^{\circ}$ C ~ 320 $^{\circ}$ C로 사용한다.

3.2 농축장치

구데르나다니쉬 (K.D.) 농축기 또는 회전증발농축기를 사용하거나 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 다이클로로메탄

바탕시험할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 실리카겔

크로마토그램용 실리카겔로서 35 mesh ~ 60 mesh의 활성화 하지 않은 것을 사용한다. 또는 시판용 실리카 카트리지 제품을 사용할 수 있다.

4.2 표준용액

4.2.1 노말알칸 표준원액

각 성분별 노말알칸 탄화수소 적당량을 정확히 취하여 다이클로로메탄에 녹여 탄화수소 표준원액을 조제한다.

4.2.2 혼합표준용액(500 mg/L)

4.2.1의 표준원액을 일정비율로 혼합하여 혼합표준용액(짝수번의 노말알칸으로 각 성분별 0.5 mg C₈H₁₈ ~ C₄₀H₈₂/mL)을 제조한다. 또는, 증명서가 첨부된 시판 혼합표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 근처의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 추출하여, 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·분석하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5배 ~ 50배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 측정값은 검정곡선 작성 시의 값과 20 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계의 1 ~ 5배의 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(RSD)로 산출하며 측정한 결과 25 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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

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

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 채취한 시료 500 mL를 1 L 분별깔때기에 옮기고 다이클로로메탄 30 mL를 분별깔때기에 넣은 다음 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개를 하여 2분간 진탕 추출 한다.

7.1.2 두 층이 분리될 때까지 방치한 후 250 mL 비커에 다이클로로메탄 층을 옮긴 다음 물 층에 다이클로로메탄을 30 mL 넣어 추출과정을 2회 반복하여 추출액을 250 mL 비커에 합한다.

7.1.3 추출액을 10 cm 무수황산나트륨 컬럼을 통과시켜 수분을 제거한 후 비커 내벽을 씻은 다이클로로메탄을 합하여 회전증발농축기 또는 구테르나데니쉬형 농축기로 1 mL 이하로 휘발시킨다. 잔류물에 크로마토그래프용 다이클로로메탄 1 mL를

정확히 넣어 녹이고 시료용액으로 한다.

7.2 정제

필요시 시료 중의 방해물질 제거를 위하여 농축된 추출액에 실리카겔 0.3 g을 넣고, 약 5분간 진탕하고 정치시킨 후 상층액을 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질 뚜껑의 갈색 바이알에 옮겨 시료로 한다.

7.3 분석방법

전처리에서 얻어진 시료용액 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 같은 조건에서 작성된 각 석유계총탄화수소 표준용액의 크로마토그램과 비교한다.

7.4 검정곡선의 작성

7.4.1 혼합표준용액 0.1 mL ~ 2 mL를 단계적으로 취하여 10 mL 부피플라스크에 넣고, 다이클로로메탄으로 표선을 채운 다음 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 각 성분의 양과 피크의 높이 또는 면적과의 관계식을 작성한다.

7.4.2 노말알칸 표준용액($C_8 \sim C_{40}$)의 머무름 시간 (retention time)에 해당하는 피크의 범위를 구분하고, 해당 피크의 면적을 합산하여 미리 작성한 검정곡선식으로부터 노말알칸의 양 (ng)을 구한 후 석유계총탄화수소의 농도 (mg/L)을 산출한다.

8.0 결과보고

8.1 각 시료 별 크로마토그램으로부터 각 물질에 해당되는 피크의 높이 또는 면적을 측정한 후 다음의 식을 사용하여 농도 (mg/L)를 계산한다.

$$\text{농도 (mg/L)} = \frac{A_s \times V_f}{W_d \times V_i} \quad (\text{식 1})$$

여기서, A_s : 검정곡선에서 얻어진 석유계총탄화수소의 양 (ng)

V_f : 최종액량 (mL)

W_d : 시료의 량 (mL)

V_i : 시료의 주입량 (μL)

8.2 석유계총탄화수소의 결과는 각 성분별 농도를 합산하여 표시한다.

9.0 참고자료

9.1 EPA method 418.1, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes "Petroleum Hydrocarbons, Total Recoverable-Method(Spectrophotometric, Infrared)", (1979)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.2 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 20 % 이내
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 총탄화수소류의 기체크로마토그래프 실험조건(예)

항 목	조 건				
컬럼	Ultra-2(cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 25 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.33 μm 필름두께)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분획비	1/10				
주입구온도	300 °C				
검출기온도	320 °C				
오븐온도	초기온도	초기시간	승온속도	온도	시간
	(°C)	(min)	(°C/min)	(°C)	(min)
	50	2	8.0	320	10