

폴리클로리네이티드비페닐
용매추출/기체크로마토그래피
(Polychlorinated Biphenyls-Gas Chromatography)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 폴리클로리네이티드비페닐 (polychlorinated biphenyls, PCBs)을 측정하는 방법으로, 채수한 시료를 헥산으로 추출하여 필요시 알칼리 분해한 다음 다시 헥산으로 추출하고 실리카겔 또는 플로리실 컬럼을 통과시켜 정제한다. 이 액을 농축시켜 기체크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 나타난 피크 패턴에 따라 PCB를 확인하고 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용 할 수 있으며, 정량한계는 0.0005 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 기구류는 사용 전에 아세톤, 분석 용매 순으로 각각 3회 세정한 후 건조시킨 것을 사용하여 오염을 최소화할 수 있다.

1.3.2 고순도의 시약이나 용매를 사용하여 방해물질을 최소화하여야 한다.

1.3.3 전자포획검출기 (ECD)를 사용하여 PCB를 측정할 때 프탈레이트가 방해할 수 있는데 이는 플라스틱 용기를 사용하지 않음으로서 최소화 할 수 있다.

1.3.4 실리카겔 컬럼 정제는 산, 염화페놀, 폴리클로로페녹시페놀 등의 극성화합물을 제거하기 위하여 수행하며, 사용 전에 정제하고 활성화시켜야 하거나 시판용 실리카 카트리지를 이용할 수 있다.

1.3.5 플로리실 컬럼 정제는 시료에 유분의 관찰 또는 분석 후 시료 크로마토그램의 방해성분이 유분의 영향으로 판단될 경우에 수행하며 시판용 플로리실 카트리지를 이용할 수 있다.

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 30 m ~ 100 m의 DB-1, DB-5 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 질소로서 유량은 0.5 mL/min ~ 3 mL/min, 시료도입부 온도는 250 $^{\circ}$ C ~ 300 $^{\circ}$ C, 컬럼온도는 50 $^{\circ}$ C ~ 320 $^{\circ}$ C, 검출기온도는 270 $^{\circ}$ C ~ 320 $^{\circ}$ C로 사용한다.

3.1.3 검출기는 전자포획검출기 (ECD, electron capture detector)를 사용한다.

3.1.4 기체 크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 농축장치

구테르나다니쉬 (K.D.) 농축기, 또는 회전증발농축기를 사용한다. 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 노말헥산

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

4.1.2 무수황산나트륨

무수황산나트륨 (sodium sulfate, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04)은 순도 98 % 이상의 시약을 사용하며 필요시 사용하기 전에 400 °C에서 4시간 이상 구워서 사용한다.

4.1.3 수산화칼륨 · 에틸알코올용액(1 M)

수산화칼륨 (potassium hydroxide, KOH, 분자량 : 56.11) 70 g을 소량의 정제수에 녹이고 에틸알코올(> 95.0 %)을 넣어 1 L로 하여 흔들어 섞는다.

4.1.4 실리카겔 (silicagel, $SiO_2 \cdot nH_2O$)

크로마토그램용 0.063 mm ~ 0.200 mm(70 mesh ~ 230 mesh)의 것을 사용한다. 실리카겔을 크로마토그래프용 노말헥산으로 씻은 다음 여과하여 비커에 넣고 층의 두께를 10 mm 이하로 하여 130 °C에서 4시간 건조한 다음 데시케이터 안에서 30분간 식힌다. 또는 시판용 실리카 카트리지 제품을 사용할 수 있다.

4.1.5 플로리실 (florisil, $MgSiO_3$)

플로리실은 입경 147 μm ~ 246 μm , 130 °C 3시간 건조 후 데시케이터에서 30분간 방치하여 냉각한 것 20 g을 비커에 넣고 크로마토그래프용 헥산 30 mL를 넣어 유리막대로 저으면서 기포를 제거한다. 또는 시판용 플로리실 카트리지 제품을 사용할 수 있다.

4.1.6 헥산세정수

직접 노말헥산으로 세정한 정제수를 사용하며 바탕시험 할 때 분석물질이 검출되지 않아야 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 PCBs 표준원액(1,000 mg/L)

시판되고 있는 PCBs 표준제품(예: Aroclor-1242, 1248, 1254, 1260)을 구입하여 0.1 g을 정확하게 달아 노말헥산에 녹여 정확히 100 mL로 한다. 시판되고 있는 PCBs 표준원액을 사용할 수도 있다.

4.2.1.1 PCBs 혼합표준용액

PCBs 표준원액 Aro-1242, Aro-1248, Aro-1254 및 Aro-1260 1,000 mg/L을 시료 분석 후 얻어진 피크 패턴을 확인하여 적절한 비로 혼합하여 1.0 mL가 되게 10 mL 부피플라스크에 취하여 넣고 노말헥산에 녹여 표선까지 채운다.

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 전처리·분석하여, 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로

나타낸다. 측정된 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하이어야 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 1배 ~ 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 측정된 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 시료 1 L를 분별깔때기에 넣고 크로마토그래프용 헥산 50 mL를 넣어 5분 ~ 10분간 흔들어 섞고 정치하여 수층을 다른 분별깔때기에 옮긴다. 수층에 크로마토그래프용 헥산 50 mL를 넣어 5분 ~ 10분간 흔들어 섞고 정치하여 헥산층을 분리한다.

7.1.2 전체 헥산층을 합하여 농축기의 플라스크에 옮기고 물중탕에서 약 5 mL가 될 때까지 농축한다.

7.1.3 이하의 과정은 알칼리 분해가 필요한 시료에 대해 실시할 수 있다. 추출조작에서 얻어진 농축액을 200 mL 플라스크에 옮기고 수산화칼륨-에틸알코올용액(1 M) 50 mL를 넣어 환류냉각기를 부착하고 물중탕에서 1시간 정도 끓인 다음 50 ℃까지 방치하여 냉각한다. 크로마토그래프용 헥산 50 mL를 넣고 섞어서 실온까지 방치하여 냉각하고 분별깔때기에 옮긴다.

7.1.4 플라스크는 헥산 20 mL로 씻어서 분별깔때기에 합하고 정제수 25 mL를 넣어 수초간 세게 흔들어 섞고 정치한다. 수층을 분리하여 다른 분별깔때기에 넣고 크로마토그래프용 헥산 50 mL를 넣어 흔들어 섞은 다음 헥산층을 분리하여 앞의

hexan층에 합한다. hexan층에 정제수 100 mL씩을 넣어 3회 반복 세게 흔들어 섞어서
씻어주고 hexan층을 분리한다.

7.1.5 hexan층을 크로마토그래프용 무수황산나트륨 10 g을 충전시킨 분리관에 유출
시켜 유출액을 농축기의 플라스크에 넣고 물중탕에서 약 5 mL가 될 때까지 농축한
다. 농축액은 실온에서 조용히 공기(또는 질소)를 송기하여 잔류 hexan 층을 휘발시
킨다. 잔류물에 크로마토그래프용 hexan을 넣어 정확히 1 mL를 맞추고 시험 용액으
로 한다.

7.2 정제

방해물질을 함유하지 않은 시료일 경우에는 정제과정을 생략할 수 있으며, 필요한
경우 다음의 정제 작업을 선택하여 수행할 수 있다.

7.2.1 실리카겔

7.2.1.1 안지름 10 mm, 길이 300 mm의 유리관 하부에 콕을 부착한 것으로 밑바
닥에 탈지면 또는 유리섬유를 깔고 크로마토그래프용 hexan을 넣어 위까지 잠기도록
한다. 크로마토그래프용 실리카겔 4 g을 크로마토그래프용 hexan 10 mL를 넣어 유
리막대로 저으면서 기포를 제거하고 관의 상부로부터 충전한다.

7.2.1.2 크로마토그래프용 hexan을 넣어 관의 내벽을 씻고 실리카겔층을 안정화 시
킨 다음 크로마토그래프용 무수황산나트륨 1 g을 넣어 실리카겔 층의 위를 덮는다.
다시 크로마토그래프용 hexan 소량으로 피펫을 사용하여 관의 내벽을 씻고 콕을 열
어 hexan층이 무수황산나트륨의 상단에 이를 때까지 유하시킨다.

7.2.1.3 hexan추출 또는 알칼리 분해조작에서 얻어진 농축액을 실리카겔 컬럼의 상
부에 조용히 옮기고 콕을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 한 다음
크로마토그래프용 hexan 2 mL씩으로 플라스크 및 컬럼의 내벽을 수회 씻어서 넣고
컬럼의 상부에 크로마토그래프용 hexan 200 mL를 넣어 분별깔때기를 연결하여 컬럼
과 분별깔때기의 콕을 열고 매초 한 방울의 속도로 유출시킨다.

7.2.1.4 유출액은 실리카겔 컬럼 용출실험에서 얻어진 PCB의 유출 범위량까지 받

아 농축기의 플라스크에 옮기고 수욕상에서 액량이 5 mL이하가 될 때까지 농축한다. 방치하여 냉각한 다음 크로마토그래프용 헥산을 정확히 1 mL로 하여 시료용액으로 한다.

[주 1] 실리카겔 컬럼 용출실험은 다음과 같이 수행한다. PCB(Aroclor-1242와 Aroclor-1260) 표준용액을 컬럼에 조용히 넣고 콕을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 조절한다. 크로마토그래프용 헥산 2 mL로 컬럼의 내벽을 씻어준 다음 콕을 열어 액면을 조절하고 컬럼의 상부에 크로마토그래프용 헥산 300 mL를 넣은 분별깔때기를 연결하여 컬럼과 분별깔때기의 콕을 열고 매초 한 방울의 속도로 유출시킨다. 유출액을 10 mL 단위로 시험관에 분취하여 각각 순서에 따라 일정량을 기체크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 PCB의 유출시점과 종료점을 확인한다.

7.2.2 플로리실

7.2.2.1 알칼리 분해를 하여도 헥산층에 유분이 존재할 경우에는 다음과 같이 플로리실 컬럼을 통과시켜 유분을 분리한다. 안지름 20 mm, 길이 400 mm의 유리관 하부에 콕을 부착한 것으로 밑바닥에 탈지면 또는 유리섬유를 깔고 PCB 분석용 플로리실 20 g을 크로마토그래프용 헥산에 침적시켜 충전하고 상부에 크로마토그래프용 무수황산나트륨을 넣고 소량의 헥산으로 안정화시킨다.

7.2.2.2 알칼리 분해하여 얻은 헥산 농축액을 플로리실 컬럼의 상부에 조용히 옮기고 콕을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 한 다음 크로마토그래프용 헥산 2 mL씩으로 플라스크 및 컬럼의 내벽을 수회 씻어서 넣고 컬럼의 상부에 크로마토그래프용 헥산 250 mL를 넣어 분별깔때기를 연결하여 컬럼과 분별깔때기의 콕을 열고 매초 2방울의 속도로 유출시킨다.

7.2.2.3 유출액은 플로리실 컬럼 용출실험에서 얻어진 PCB의 유출 범위량까지 받아 농축기의 플라스크에 옮기고 물중탕에서 액량이 5 mL이하가 될 때까지 농축한다. 방치하여 냉각한 다음 크로마토그래프용 헥산을 정확히 1 mL로 하여 시료용액으로 한다.

[주 2] 플로리실 컬럼 용출실험은 7.2.1.4의 방법과 동일하게 수행하여 PCB의 유출시점과 종료점을 확인한다.

7.3 확인시험

7.3.1 전처리에서 얻어진 시료용액 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 같은 조건에서 작성된 각 PCB 표준액의 크로마토그램과 비교한다.

7.3.2 크로마토그램상에 나타난 피크 패턴이 서로 비슷하면 시료 중에 PCB가 함유되어 있음을 알 수 있는데 이때에는 2종류 이상의 다른 컬럼을 사용하여 다시 크로마토그램을 작성하고 재확인한다.

7.4 검정곡선의 작성

7.4.1 확인시험에서 가장 분리능이 좋은 컬럼을 사용하여 시료용액에 대한 크로마토그램을 작성하고 PCB 표준용액과 같은 위치에 상당하는 전체 봉우리의 높이 또는 면적의 합을 측정하여 미리 작성한 검정곡선식으로부터 PCB의 양 (ng)을 구한 후, 농도(mg/L)를 산출한다.

7.4.2 확인시험에서 나타난 시료용액의 크로마토그램과 비슷한 형태의 PCB 표준액(0.001 mg PCB/mL) 또는 PCB 혼합표준용액을 기체크로마토그래프의 검출감도에 따라 단계적으로 취하여 크로마토그래프용 헥산을 넣어 적당한 농도로 희석한 다음 시료와 같은 조건에서 크로마토그램을 작성하고 전체 피크 높이 또는 면적의 합과 PCB양과의 관계선을 작성한다.

7.4.3 시료분석결과 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석하여 재분석하여야 한다.

8.0 결과보고

시료의 크로마토그램으로부터 물질에 해당되는 피크의 높이 또는 면적을 측정 한 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 PCBs의 양 (ng)

V_f : 최종액량 (mL)

W_d : 시료의 량 (mL)

V_i : 시료의 주입량 (μL)

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods 6420 C, "Liquid-Liquid Extraction Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Method", (1995)

9.2 EPA Method 4020, "Screening For Polychlorinated Biphenyl By Immunoassay", (1996)

9.3 KS M ISO 0031, "기체크로마토그래프의 분석을 위한 통칙", 한국표준협회, (2002)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 20 % 이내
정밀도	상대표준편차가 20 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. PCBs의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항 목	조 건
컬럼	Ultra-2(cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 30 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.33 μ m 필름두께)
운반기체(유속)	질소(1.0 mL/min)
분획비	1/10
주입구온도	280 $^{\circ}$ C
검출기 온도	290 $^{\circ}$ C
오븐온도	초기온도 초기시간 승온속도 온도 승온속도 최종온도 최종시간 ($^{\circ}$ C) (min) ($^{\circ}$ C/min) ($^{\circ}$ C) ($^{\circ}$ C/min) ($^{\circ}$ C) (min) 70 2 30.0 170 5.0 280 10

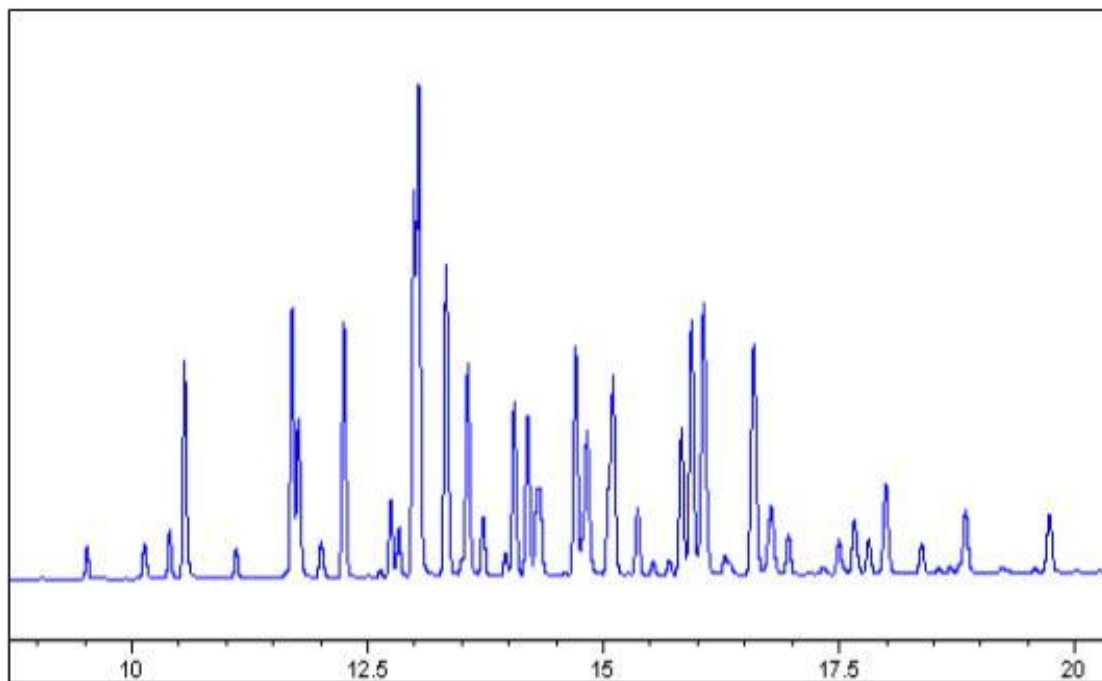


그림 1. PCBs(Aroclor-1242) 크로마토그램(예)

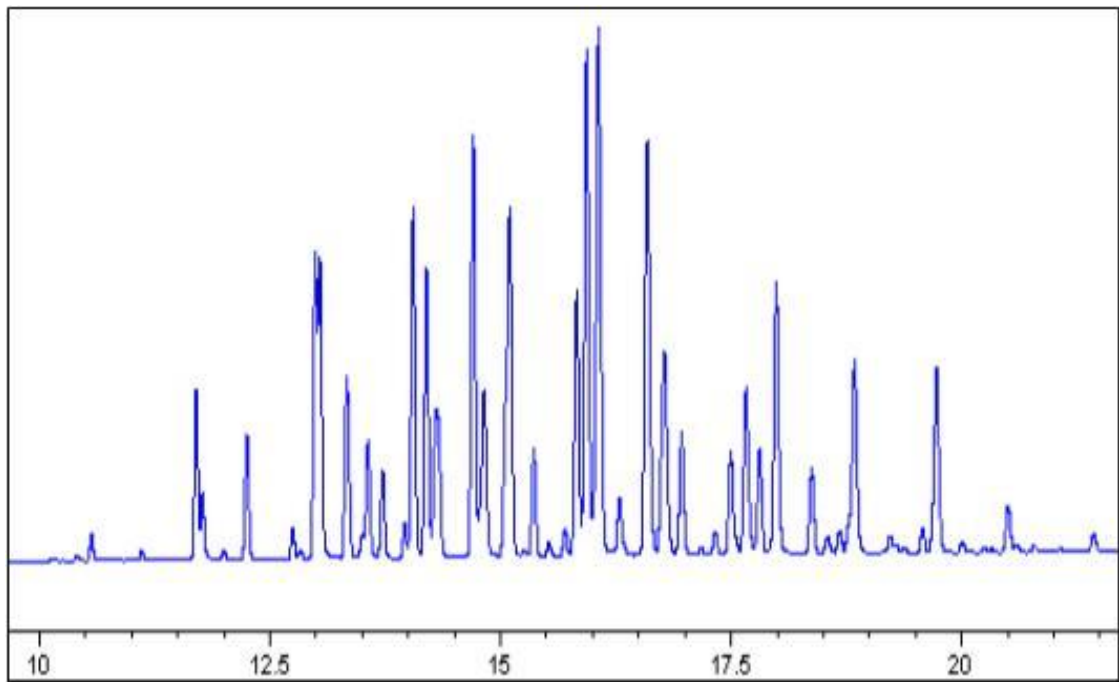
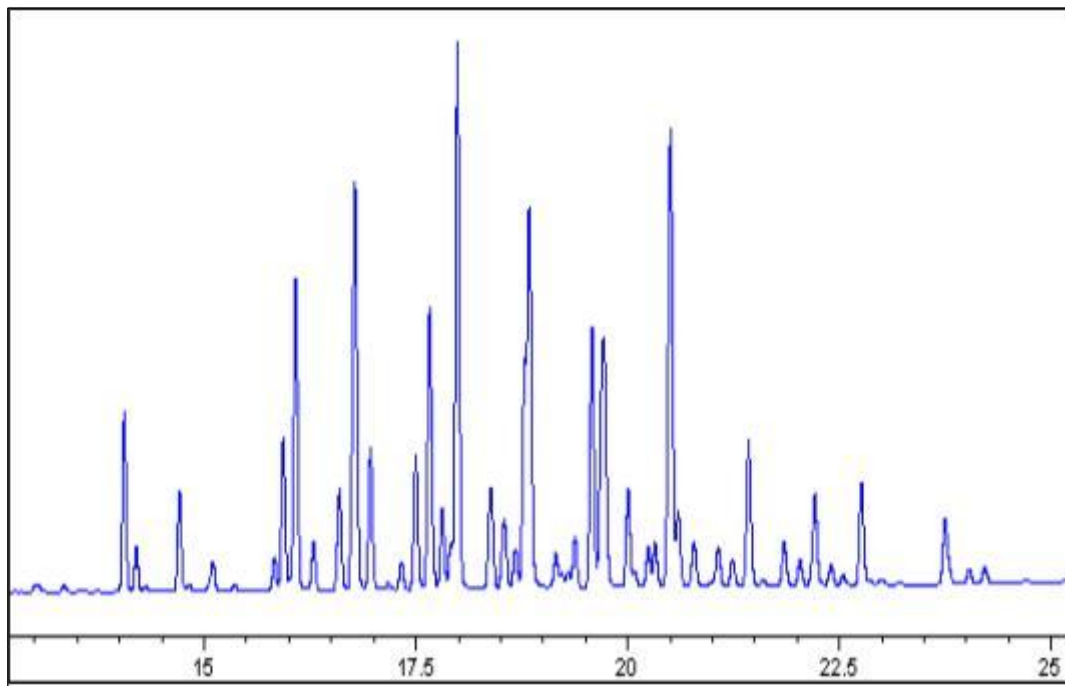


그림 2. PCBs(Aroclor-1248) 크로마토그램(예)



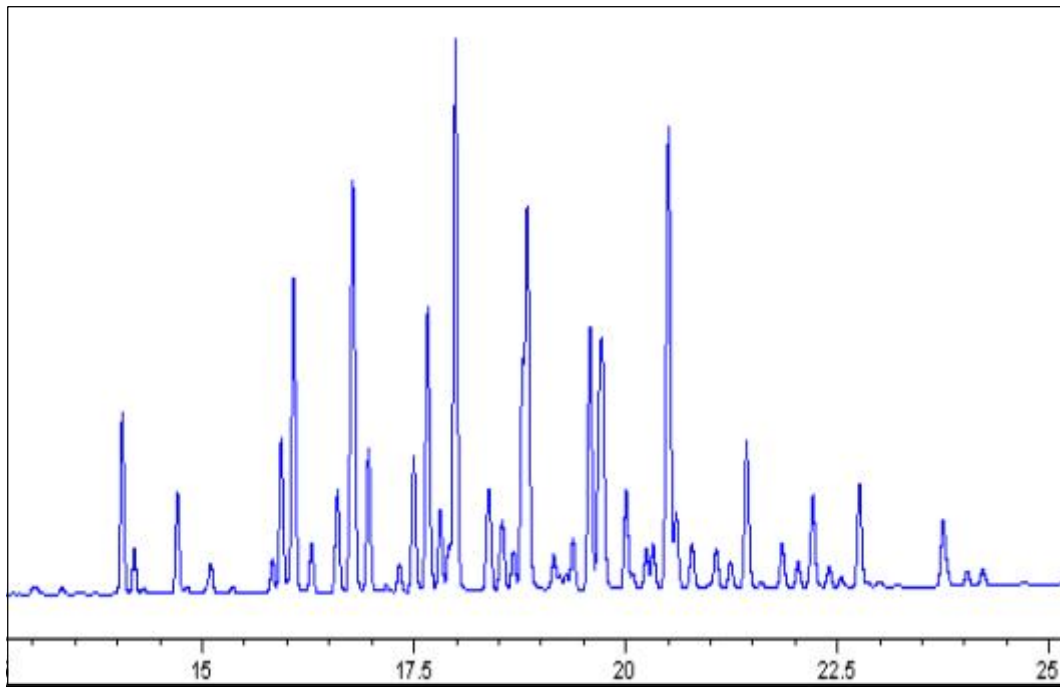


그림 3. PCBs(Aroclor-1254) 크로마토그램(예)

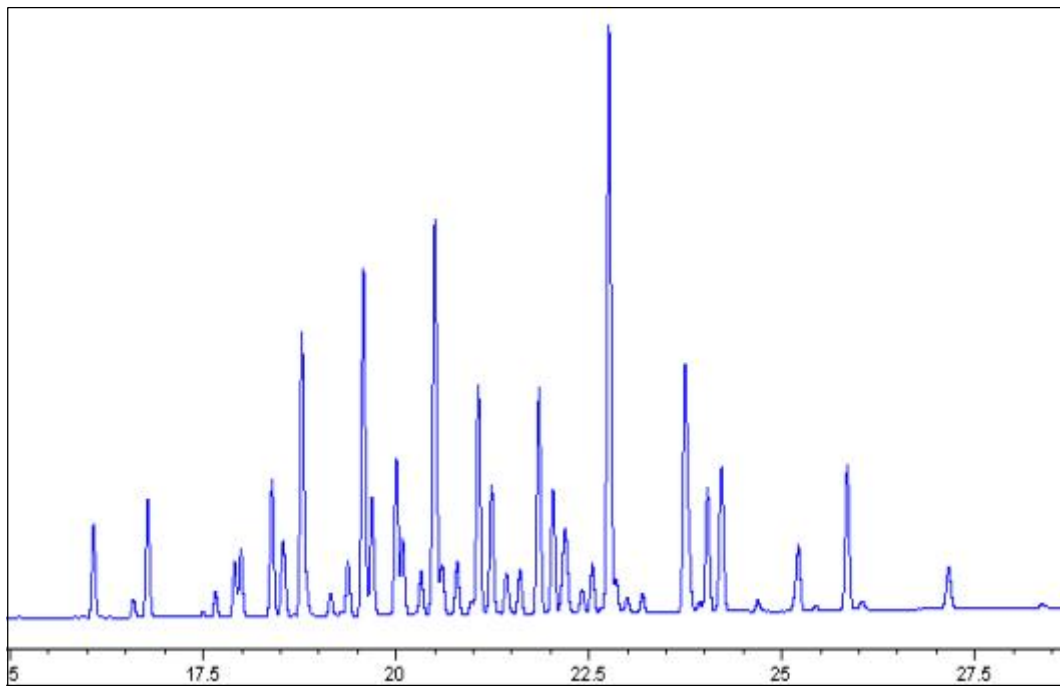


그림 4. PCBs(Aroclor-1260) 크로마토그램(예)

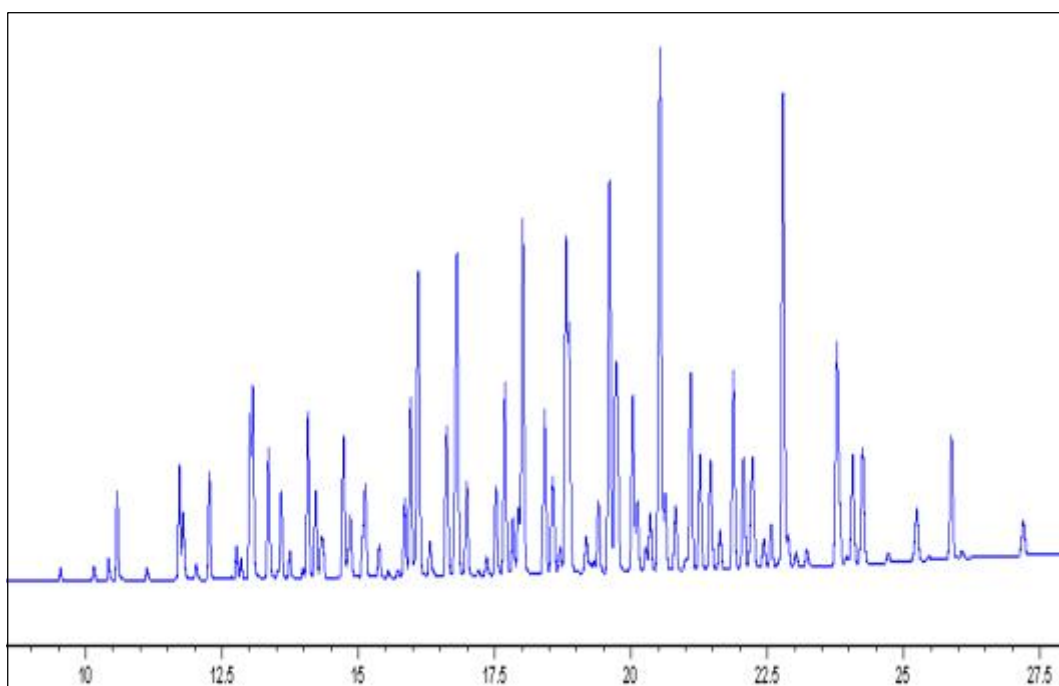


그림 5. PCBs(Aroclor-1242:1248:1254:1260) 크로마토그램(예)