

폼알데하이드-기체크로마토그래피

2014

(Formaldehyde-Gas chromatography)

1.0 개요**1.1 목적**

이 시험방법은 지표수 중 폼알데하이드의 측정방법으로서, 시료에 황산을 사용하여 pH 2-3로 조절한 후 펜타플루오로벤질하이드록실아민으로 유도체화한 것을 헥산으로 추출하여 기체크로마토그래프로 분리한 다음 질량분석기나 전자포획검출기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 지표수 중에 폼알데하이드의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험방법은 기체크로마토그래프로 분리한 다음 질량분석기나 전자포획검출기로 측정하는 방법이다.

1.2.3 이 방법에 의한 지표수 중에 폼알데하이드의 정량한계는 0.010 mg/L이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 초자류는 세정제, 수돗물, 정제수 그리고 아세톤으로 차례로 닦아준 후 400℃에서 15 ~ 30 분 동안 가열한 후 식혀 알루미늄포일로 덮어 깨끗한 곳에 보관하여 사용한다.

1.3.2 펜타플루오로벤질하이드록실아민 시약에 폼알데하이드가 확인되면 시약을 정제하여 사용하여야 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 ~ 0.50 μ m, 길이 15 m ~ 60 m의 cross-linked methylsilicon 또는 cross-linked 5 % phenylmethylsilicon 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 부피백분율 99.999 %이상의 헬륨으로서 (또는 질소) 유량은 0.5 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 $^{\circ}$ C ~ 300 $^{\circ}$ C, 컬럼온도는 40 $^{\circ}$ C ~ 310 $^{\circ}$ C로 승온조작하여 사용한다.

3.1.3 기체크로마토그래프의 조건은 표 1과 같이 수행할 수 있다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 이온화방식은 전자충격법 (EI, electron impact)을 사용하며 이온화에너지는 35 eV ~ 70 eV을 사용한다.

3.2.2 질량분석기는 자기장형 (magnetic sector), 사중극자형 (quadrupole) 및 이온 트랩형 (ion trap) 등의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.3 정량분석에는 선택이온검출법 (SIM, Selected Ion Monitoring)을 이용하는 것이 바람직하다. 선택하는 이온들은 표 2의 이온을 사용할 수 있다.

3.3 전자포획검출기

전자포획검출기 (ECD, electron capture detector)는 방사선 동위원소(^{63}Ni , ^3H 등)로부터 방출되는 β 선이 운반기체를 전리하여 미소전류를 흘려보낼 때 시료 중의 할로젠이나 산소와 같이 전자포획력이 강한 화합물에 의하여 전자가 포착되어 전류가 감소하는 것을 이용하여 검출하는 검출기로 유기할로젠화합물, 니트로화합물 및 유기금속화합물을 선택적으로 검출할 수 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

바탕 시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 n-헥산 (n-hexane, C_6H_{14} , 86.18)

바탕 시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 피탈산수소칼륨 (potassium hydrogen phthalate, $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$, 204.22)

4.1.4 펜타플루오로벤질하이드록실아민용액

펜타플루오로벤질하이드록실아민 (o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine hydrochloride, PFBHA, $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_5\text{NO} \cdot \text{HCl}$, 분자량 : 249.57) 0.225 g을 취해 정제수 15 mL에 녹인다.

4.1.5 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 98.08) (98 %)

4.1.6 황산용액 (0.2 N)

진한황산 1 mL를 정제수 180 mL에 넣는다.

4.1.7 추출용매

내부표준용액(5,000 mg/L) 100 μ L를 취해 헥산 100 mL에 넣는다.

4.1.8 염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl , 53.49)

4.1.9 파라로졸산용액 Pararosolic acid, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$, 290.32)

파라로졸산 (Pararosolic acid, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$, 분자량 : 290.32) 1 g을 에탄올(95 %) 50 mL에 용해하여, 물을 더해 100 mL로 만든다.

4.1.10 아황산나트륨용액 (0.1M)

아황산나트륨 (Sodium sulfite, Na_2SO_3 , 분자량 : 126.04) 1.26 g을 물에 용해시켜 100 mL로 만든다. 이는 사용할 때 제조한다.

4.2 표준용액

4.2.1 폼알데하이드 표준원액 (1,000 mg/L)

시판되는 표준원액 (1 mg/mL)을 사용하거나, 포르말린(36.0 % ~ 38.0 %) 3mL를 취해 물로 희석하여 1L로 만든 후 표정하여 정확한 농도를 결정한다.

4.2.1.1 표준원액 제조 시 농도결정

4.2.1.1.1 200 mL 삼각플라스크에 0.1M 아황산나트륨용액 25 mL를 취하고 지시약으로 로졸산용액 3 방울을 더해, 염산 (1+11)로 용액의 색이 무색이 될 때까지 넣는다.

4.2.1.1.2 이 폼알데하이드 용액 25 mL를 더해 0.1 M 염산으로 적정하여, 용액의 색이 다시 무색이 되었을 때를 종말점으로 한다. 다음 식에 따라 이 용액중의 함유된 폼알데하이드의 농도(mg/mL)를 산출한다.

$$\text{폼알데하이드 표준액(mg/mL)} = a \times f \times \frac{1}{25} \times 3.003 \quad (\text{식 1})$$

여기서, a : 적정에 요구되는 0.1 M 염산의 양 (mL)

f : 0.1 M 염산의 농도계수(factor)

3.003 : 0.1 M 염산 1 mL의 폼알데하이드상당량 (mg)

4.2.2 폼알데하이드 표준용액 (10.0 mg/L)

폼알데하이드 표준원액(1,000 mg/L) 1 mL를 100 mL 부피플라스크에 취하고 메탄올로 표선까지 채운다. 이 용액 1 mL는 폼알데하이드 0.01 mg을 함유한다.

4.3 내부표준용액

4.3.1 내부표준원액 (1,000 mg/L)

1,2-디브로모피로판 (1,2-dibromopropane, $C_3H_6Br_2$, 분자량 : 201.86) 50.0 mg을 취하여 헥산 50 mL에 녹인다. 이 용액 1 mL는 1,2-디브로모피로판 1.0 mg을 함유한다.

4.3.2 내부표준용액 (100.0 mg/L)

1,2-디브로모피로판 표준원액 (1,000 mg/L) 10.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 취하고 헥산으로 표선까지 채운다. 이 용액 1 mL는 1,2-디브로모피로판 0.1 mg을 함유한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료 채취시 물과의 접촉면이 테플론으로 처리된 마개 또는 격막을 가진 유리병을 미리 질산 및 정제수로 씻은 다음 아세톤으로 세정하고, 130 °C에서 2시간 정도 가열하고 식힌 후 사용한다. 시료는 유리병에 기포가 생기지 않도록 채취하고, 잔류염소를 제거하기 위하여 시료 40ml마다 20 mg의 염화암모늄을 첨가한다.

5.2 모든 시료는 채취 후 추출하기 전까지 4 °C 냉암소에서 보관하고, 채취 후 7

일 이내에 추출하고 15일 이내에 분석해야한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (Method Detection Limit) 및 정량한계 (Minimum quantitation limit)는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 계산한다. 정제수에 표준용액을 0.010 mg/L가 되도록 첨가한 7 개의 첨가시료를 준비하여 7.0항의 실험절차와 동일하게 추출하여, 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14 를 곱한 값을 방법검출한계로, 10 을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 0.003 mg/L 이하의 값이어야 하고, 정량한계는 0.010 mg/L 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (Method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0항의 실험절차와 동일하게 전처리 · 측정하며 측정값은 0.003 mg/L 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 046001 정도보증/정도관리에 따른다. 정량범위 내의 5 개의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 결정계수의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 검정곡선을 작성할 때에는 정량범위를 0.010 ~ 1.0 mg/L로 한다. 그러나 측정값이 이 농도범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽혀서 다시 분석한다.

6.3.3 검정곡선을 검증하기 위하여 감응계수를 비교할 때에는 검정곡선의 중간 농

도에서 한 농도를 선택하여 감응계수 (RF)를 구하여 그 값의 변화가 20 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

$$RF = \frac{A_s \times C_{is}}{A_{is} \times C_s}$$

여기서, A_s : 측정할 분석물질의 면적

A_{is} : 내부표준물질의 면적

C_{is} : 내부표준물질의 농도

C_s : 측정할 분석물질의 농도

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (Precision) 및 정확도 (Accuracy)의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계 농도의 10 배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하여, 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

$$\text{정확도} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 \% = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100 \%$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

$$\text{정밀도} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \% \quad (s=\text{표준편차}, \quad \bar{x} = \text{평균})$$

6.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate)는 동일한 시료채취 장소에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 한 조사팀이 하루에 20 개 이하를 채취할 경우에는 1 개를 그리고 그 이상을 채취할 때에는 시료 20 개당 1 개를 추가로 취한다. 동일한 조건의 두 시료간의 측정값의 차이 ($C_2 - C_1$)에 대한 평균값 ($\bar{x}$)의 상대 백분율 ($\% B$)로 나타내며 25 % 이하이어야 한다.

$$\% B = \frac{C_2 - C_1}{\bar{x}} \times 100 \%$$

6.7 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 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, 컬럼 교체 시와 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

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

6.6.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 3과 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 20 mL를 50 mL 분별깔때기에 취한다음 내부표준용액 (100.0 mg/L)을 정확히 50 μ L를 취하여 시료에 첨가한다.

7.1.2 피탈산수소칼륨 200 mg을 넣고 흔들어 녹인다.

7.1.3 펜타플루오로벤질하이드록실아민용액 1 mL를 넣은 후 50℃에서 60분간 유도체반응을 시킨 후 상온에서 10분간 방치한다.

7.1.4 황산 0.05 mL (2~4방울)을 첨가한 후 흔들어 준다.

7.1.5 추출용매 4 mL를 넣은 후 약 5분간 격렬히 흔들어 준 다음 층이 분리되면 3mL의 0.2N의 황산이 담겨있는 바이알에 용매 층을 옮겨 담는다.

7.1.6 30초간 흔들어 준 후 층 분리가 되면 용매 층을 취하여 0.5 mL로 농축한 다음 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성 및 검증

7.2.1 정제수 20 mL를 취하여 50 mL 삼각플라스크에 넣은 후 폼알데하이드 표준용액 (100.0 mg/L) 0, 50, 100, 200 μ L를 시료에 첨가한 다음 각각의 시료에 내부표준용액 (100.0 mg/L)을 정확히 50 μ L를 취하여 첨가한다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 시료 중의 농도로 계산하면 0, 0.010, 0.050, 0.25, 0.50, 1.0 mg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.

7.2.2 이하 추출은 7.1.2 ~ 7.1.4에 따른다.

7.2.3 폼알데하이드의 농도(C_S)를 취하여 가로축(x 축)에, 폼알데하이드의 피크 면적 (A_X)과 내부표준물질의 피크 면적(A_i)과의 비(A_X/A_i)를 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 전처리에서 얻은 시험용액 2 μ L를 취하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.3.2 크로마토그램으로부터 폼알데하이드 및 내부표준물질의 피크 면적을 측정하

여 피크 면적(A_x)과 내부표준물질의 피크 면적(A_i)과의 비(A_x/A_i)를 구한다.

8.0 결과보고

폼알데하이드와 내부표준물질에 대한 면적 비 (A_x/A_i)를 구한다음 검정곡선식의 $y(i)$ 값에 대입하여 $x(i)$ 값을 계산하면 분석물질의 농도 (C_s , mg/L)를 구할 수 있다.

$$C_s = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \text{ (mg/L)}$$

여기서, A_x/A_i : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편값

C_s : 분석물질의 농도 (mg/L)

9.0 참고문헌

9.1 US EPA Method 554, "Determination of carbonyl compounds in drinking water by DNPH derivatization and high performance liquid chromatography", EPA, (1990)

9.2 US EPA Method 8315, "Determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC)", EPA, (1994)

9.3 US EPA Method 8315A, "Determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC)". EPA, (1996)

9.4 US EPA Method 556.1, "Determination of carbonyl compounds in drinking water by fast gas chromatography", EPA, (1999)

10.0 부록

표 1. 폼알데하이드의 기체크로마토그래피 실험조건

항 목	조 건
컬럼	Cross-linked 5% phenylmethylsilicon, 30m 길이 x 0.2mm 안지름 x 0.33 μ m 필름두께
운반기체 (유속)	헬륨 (1.0 mL/min)
분할비	1/10
주입구온도	280 °C
검출기 온도	280 °C
오븐온도	초기온도 초기시간 승온속도 최종온도 최종시간 (°C) (min) (°C/min) (°C) (min)
	80 1 10 280 1

표 2. 폼알데하이드의 선택이온들

물질명	분자량	제1선택이온, m/z	제2선택이온, m/z
폼알데하이드	252	181	195, 161
1,2-디브로모피로판	202	123	121, 41

표 3. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 $\leq 20\%$
정밀도	상대편차가 $\pm 20\%$ 이내
정확도	75 % ~ 125 %
현장이증시료	상대편차가 $\pm 25\%$ 이내

표 4. 폼알데하이드의 머무름 시간

성 분 명	머무름 시간(분)
폼알데하이드	8.17
1,2-디브로모피로판	5.29

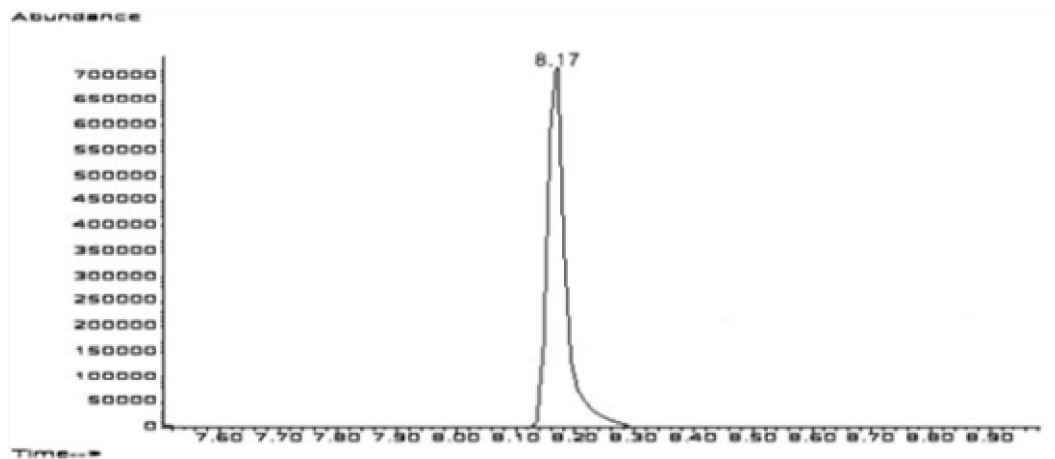


그림 1. 폼알데하이드 펜타플루오로벤질 히드라진의
기체크로마토그래피-질량분석기 크로마토그램 (250 $\mu\text{g/L}$)

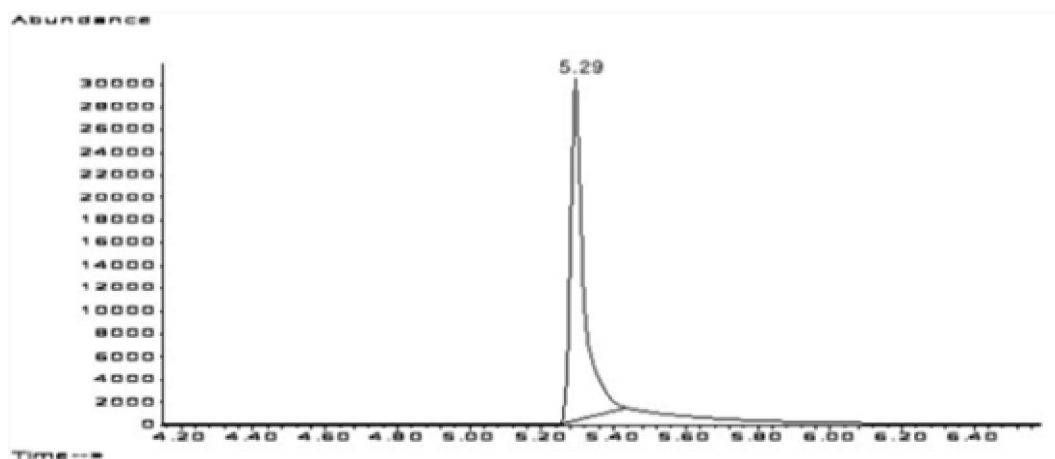


그림 2. 1,2-디브로모피로판의 기체크로마토그래피-질량분석기 크로마토그램 (50 $\mu\text{g/L}$)

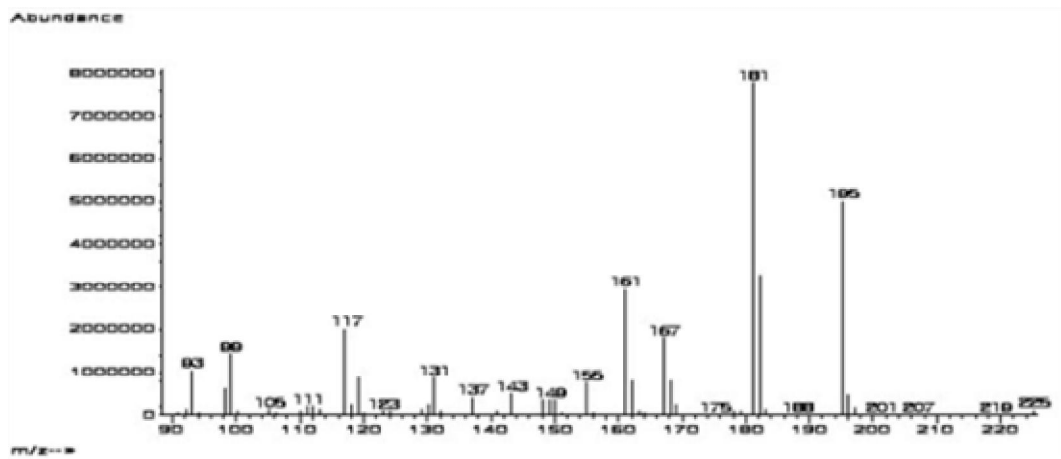


그림 3. 폼알데하이드 펜타플루오로벤질 히드라진의 질량스펙트럼

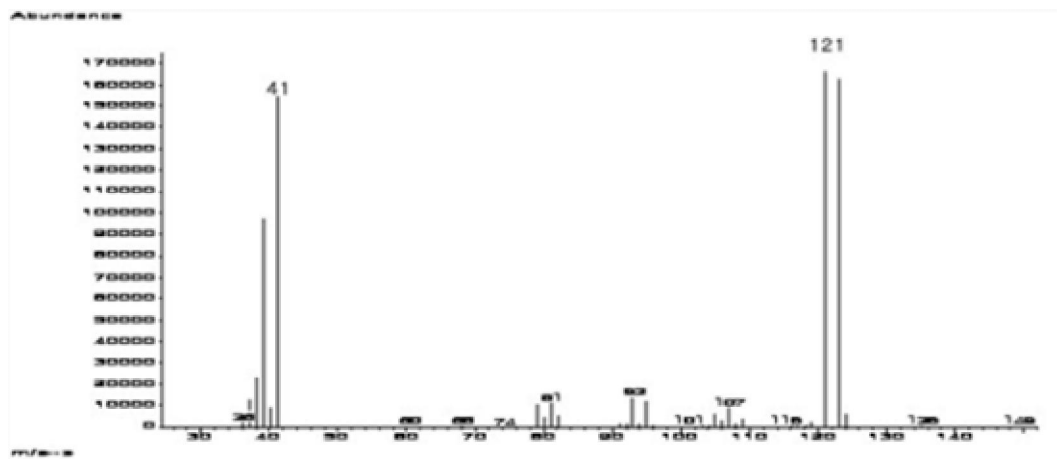


그림 4. 1,2-디브로모피로판의 질량스펙트럼