

폼알데하이드
-헤드스페이스/기체크로마토그래피-질량분석법
(Formaldehyde-Headspace/Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 폼알데하이드를 측정하기 위한 방법으로서, 헤드스페이스 바이알에 시료와 PFBHA (o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride : 유도체화 시약)을 넣어 밀폐된 상태에서 혼합하고 약 80 °C로 40분간 가열한 다음 상부 기체 일정량을 기체크로마토그래피-질량분석기에 주입하여 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 폐수 또는 폼알데하이드의 농도가 비교적 높은 지표수, 지하수 등에 적용하며, 화합물의 정량한계는 0.010 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

실험실 공기 중에 기화된 용매로 인해 오염이 발생할 수 있으며 용매, 시약, 유리기구류 및 실험도구에 분석성분이 존재할 수 있으므로 방법마탕시료를 사용하여 오염 여부를 점검하여야 한다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.32 mm, 필름두께 1.8 μm , 길이 60 m의 Rtx-624와 동등한 분리성능을 가진 모세관 컬럼 (capillary column)으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 99.999 % 이상의 헬륨으로 (또는 질소) 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료 주입부 온도는 200 $^{\circ}\text{C}$, 컬럼온도는 표준물질이 최적조건으로 분리 되도록 승온(40 $^{\circ}\text{C}$ ~ 210 $^{\circ}\text{C}$) 조작하여 사용한다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 질량분석기는 사중극자형 (quadrupole) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.2 이온화방식은 전자충격 (EI, electron impact)을 사용하고 이온화에너지는 70 eV으로 고정한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)을 사용하고, 이온질량수 (m/z)는 표 4를 참고한다.

3.2.4 연결관의 온도는 220 $^{\circ}\text{C}$ 로 한다.

3.3 헤드스페이스 장치 (headspace system)

바이알에 일정량의 시료를 넣고 뚜껑으로 완전히 밀폐시킨 후 시료를 적절히 가열할 때 휘발성 유기물질이 기화되어 평형상태에 이르게 되고 이 기체의 일부를 기체 크로마토그래피로 주입한다.

3.3.1 바이알

10 mL ~ 100 mL의 유리재로서 가열하여도 밀폐성이 높은 것을 사용한다. 사용 전에 메탄올로 세정하고 충분히 건조한 후 사용한다.

3.3.2 격막

격막 (septum)은 한쪽 면이 두께 0.05 mm 이상의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)의 재질로 코팅된 실리콘 마개를 사용한다.

3.3.3 알루미늄 뚜껑

3.3.4 시료 보온부

온도를 약 $((60 \sim 80) \pm 0.5) ^\circ\text{C}$ 범위 내에서 30분 ~ 1시간 정도 일정하게 보온 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.3.5 시료주입용 장치

시료주입량을 조절할 수 있어야 하고 기밀성이 있으며, 주사기 바늘은 시료와 반응성을 최소화하기 위해 백금-이리듐 (Pt-Ir) 재질 또는 이와 동등한 재질을 사용한다.

3.3.5.1 압력조절방식

연결부는 비활성화된 모세관 컬럼을 사용하며 $150 ^\circ\text{C} \sim 250 ^\circ\text{C}$ 로 유지 가능해야 한다.

3.3.5.2 시료주입용 루프 (sampling loop)

기체크로마토그래프-질량분석기에 접속할 수 있는 것으로 스테인레스강 또는 이와 동등 이상의 재질인 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH , 분자량 : 32.04)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 염화나트륨

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl , 분자량 : 58.44)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 정제수

시약급 정제수를 사용하거나 정제수를 15분간 끓인 후 90 °C를 유지하면서 불활성 기체로 1시간 탈기하여 휘발성 유기물질을 제거하고 입구가 작은 유리병에 넣은 다음 마개를 한다. 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 PFBHA·HCl (유도체화 시약)

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) 100 mg을 정확히 달아 4.1.3의 정제수 100 mL에 전량 녹여 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 폼알데하이드 표준원액 (1,000 mg/L)

시판되는 표준원액 (1 mg/mL)을 사용하거나, 포르말린(36.0 % ~ 38.0 %) 3 mL를 취해 물로 희석하여 1 L로 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 3방울을 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 폼알데하이드 상당량 (mg)

4.2.2 폼알데하이드 표준용액

표준원액을 단계적으로 메탄올로 희석하여 5 mg/L, 10 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L의 표준용액을 제조한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

4.2.3 내부표준원액 (1,000 mg/L)

고순도의 브로모플루오로벤젠(p-bromofluorobenzene, C_6H_4BrF , 분자량 : 175.00) 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다.

4.2.4 내부표준용액 (10 mg/L)

내부표준원액 100 μ L를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 10.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 브로모플루오로벤젠 10 μ g을 함유한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

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 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준 물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

6.2.1 시료군마다 1개의 방법바탕시료 (method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.2.2 고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 교차오염 (carryover contamination)의 여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 4개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수의 상대표준편차가 25 % 이하이어야 하며 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검정곡선의 중간 농도 값을 갖는 표준용액을 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 검정곡선 작성 시의 값과 차이가 25 % 이하이어야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도 관리에 따른다. 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하여 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 구한다.

6.4.2 정확도는 4회 이상 측정한 평균값과 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증 표준물질을 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.

$$\text{정확도} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 \% = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100 \% \quad (\text{식 2})$$

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 산출하며 측정한 결과 25 % 이내이어야 한다.

$$\text{정밀도} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \% \quad (s=\text{표준편차}, \bar{x}=\text{평균}) \quad (\text{식 3})$$

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

"내용 없음"

7.2 분석방법

7.2.1 시료 10 mL를 정확히 취한 후 20 mL의 헤드스페이스용 바이알에 옮기고, 염화나트륨 3 g을 첨가한 후, 내부표준용액 (10.0 mg/L)을 정확히 20 μ L를 취하여 첨가한 후 PFBHA (유도체화 시약) 1 mL를 주입한다.

7.2.2 이 용액을 흔들어 섞은 후, headspace auto sampler tray로 옮긴 후 약 80 $^{\circ}$ C로 고정된 온도에서 40분간 가열한다.

7.2.3 평형상태에 도달한 헤드스페이스용 바이알의 내부에 압력을 가해 상부 기체를 일정량 취하여 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.4 크로마토그램과 질량스펙트럼으로부터 분석성분의 피크면적과 내부표준물질의 피크면적을 측정하고 피크면적 비 (A_x/A_i)를 구한다.

7.2.5 시료의 피크면적 비가 검정곡선의 범위를 벗어날 경우에는 시료를 희석하여 다시 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 헤드스페이스용 바이알에 정제수 10 mL를 정확히 취한 후 포알데하이드가 들어있는 5.0 mg/L 표준용액 10 μ L, 10.0 mg/L 표준용액 10 μ L, 20.0 mg/L 표준

용액 10 µL, 50.0 mg/L 표준용액 10 µL, 100.0 mg/L 표준용액 10 µL를 정확히 취하여 넣는다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 시료 중의 농도로 계산하면 5 µg/L, 10 µg/L, 20 µg/L, 50 µg/L, 100 µg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 검정곡선용 표준용액은 7.2항의 분석절차에 따라 준비하여 사용한다.

7.3.2 폼알데하이드의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 각 화합물의 피크 면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

피크면적 비 (A_x/A_i)를 검정곡선식의 y자리에 대입하여 x값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도}(mg/L) = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \quad (\text{식 } 4)$$

여기서, A_x/A_i : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 US EPA, Method 5021A, “Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices using Equilibrium Headspace Analysis”, (2003).

9.2 Journal of health Science, 47(1) 21, Analysis of aldehydes in Water by headspace-GC/MS, (2001).

9.3 US EPA, Method 8260C, “Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS)”, (2006).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.010 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 25 \%$
정밀도	상대편차가 $\pm 25 \%$ 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 폼알데하이드의 기체크로마토그래프 기기분석 조건 예

항목	조 건				
컬럼	cross-linked 6 % cyanopropylphenol / 94 % dimethyl polysiloxane, 60 m 길이 $\times$ 0.32 mm 안지름 $\times$ 1.8 μ m 필름두께				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	200 $^{\circ}$ C				
연결관 온도	220 $^{\circ}$ C				
오븐 온도	초기온도	초기시간	승온속도	최종온도	최종시간
	($^{\circ}$ C)	(min.)	($^{\circ}$ C/min.)	($^{\circ}$ C)	(min.)
	40.0	2.0	10.0	210	5.0

표 3. 폼알데하이드의 헤드스페이스 장치 실험조건 예

항목	조건
Needle temperature	120 $^{\circ}$ C
Pressurization time	1 min
Transfer line temperature	180 $^{\circ}$ C
Pressure of helium	30 psi
Thermostatic temperature	80 $^{\circ}$ C
Thermostatic time	40 min
Injection time	0.08 min

표 4. 폼알데하이드의 질량스펙트럼 이온

물질명	분자량	제1선택이온(m/z)	제2선택이온(m/z)
폼알데하이드	252	181	195
브로모플루오로벤젠	174	174	95

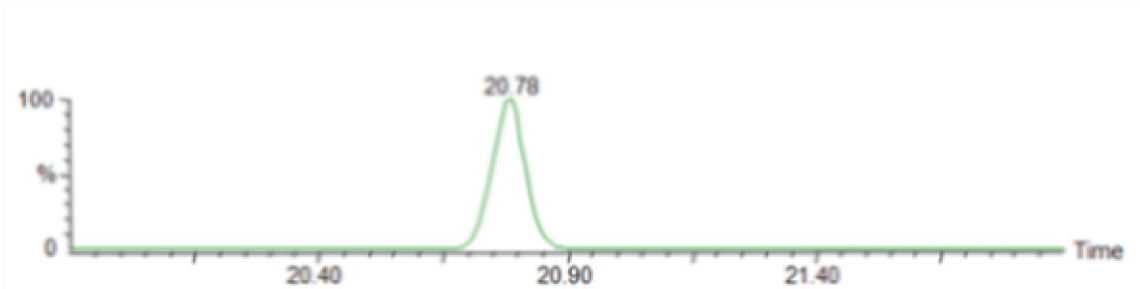


그림 1. 유도체화된 폼알데하이드의 크로마토그램

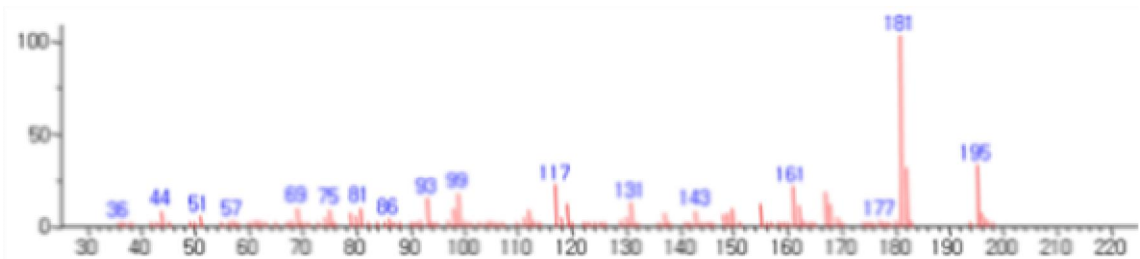


그림 2. 유도체화된 폼알데하이드의 질량스펙트럼

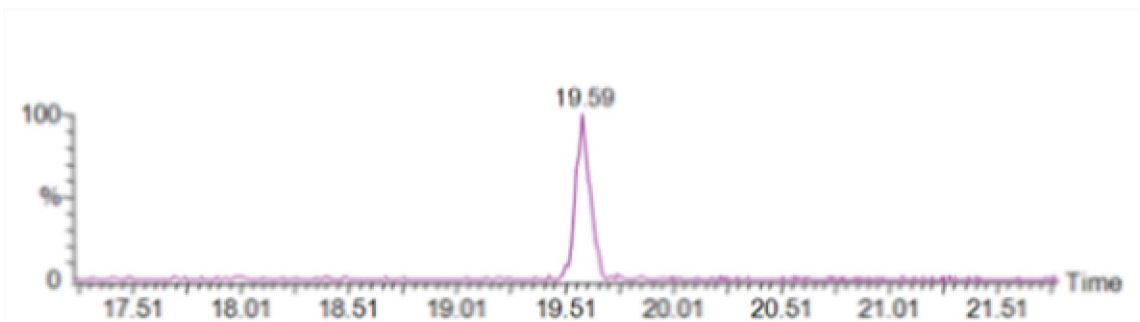


그림 3. 내부표준물질 브로모플루오로벤젠의 크로마토그램

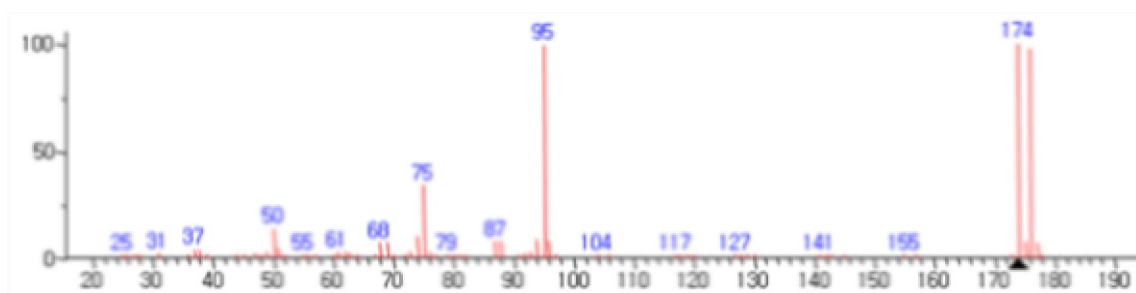


그림 4. 내부표준물질 브로모플루오로벤젠의 질량스펙트럼