

포름알데히드(폼알데하이드)-연속흐름법

2025

(Formaldehyde-Continuous Flow Analysis(CFA))

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 포름알데히드를 측정하는 방법으로서 아세틸아세톤과 암모늄아세테이트 시약을 넣어 포름알데히드와 반응하여 생성된 노란색의 복합체를 흡광도 410 nm 또는 기기에서 정해진 파장에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중 포름알데히드의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준은 포름알데히드 0.01 mg/L ~ 0.50 mg/L 정량범위에 적절하며, 시료 중에는 0.01 mg/L의 정량한계를 갖는다.

[주 1] 정량범위는 기기에 따라 다를 수 있으므로 제조사의 적용범위를 따른다.

1.3 간섭물질

1.3.1 이 시험기준은 염소이온의 농도가 5 000 mg/L 이상의 경우에는 염소이온의 방해 받을 수 있다.

1.3.2 이 시험기준은 아세트알데히드의 농도가 80 mg/L 이상의 경우에는 아세트알데히드의 방해를 받을 수 있다.

2.0 용어 정의

2.1 바탕선 들뜸 보정 시료

시간에 따라 기기의 바탕선이 들뜨는 것을 보정하는 시료이며, 정제수를 사용한다. 초기에 보정 시료로 기준점을 설정한 후 시료 7 개 ~ 10 개 당 한 개 이상 보정시료를 분석하여 바탕선의 들뜸을 보정한다.

2.2 분할흐름분석기

분할흐름분석기 (SFA, segmented flow analyzer)란 연속흐름분석기 (continuous flow analyzer)의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석하기 위하여 사용한다. 본체의 구성은 시료와 시약을 주입할 수 있는 펌프와 튜브, 시료와 시약을 반응시키는 반응기 및 검출기로 구성되어 있으며, 용액의 흐름 사이에 일정한 간격으로 공기방울을 주입하여 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 상호 오염을 방지하도록 구성되어 있다.

2.3 흐름주입분석기

흐름주입분석기 (FIA, flow injection analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석하기 위하여 사용한다. 기본적인 본체의 구성은 분할흐름 분석기와 같으나 용액의 흐름 사이에 공기방울을 주입하지 않는 것이 차이점이다. 공기방울 미 주입에 따라 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 상호 오염의 우려가 있으나 분석시간이 빠르고 기계장치가 단순해지는 장점이 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자동분석기 (autoanalyzer)

3.1.1 시료자동주입기 (autosampler)

시료를 보관할 수 있는 용기와 트레이, 세척수 모듈, 시료 채취를 위한 장치 (sampling probe)로 구성되어 있으며, 프로그램에 의해 시료주입 및 세척시간의 조절이 가능한 것을 사용한다.

3.1.2 용매이송펌프

시료와 시약의 연속적인 정량주입이 가능하여야 한다. 이때 사용되는 용매 이송용 튜브는 시료 및 시약과 반응하지 않는 재질(타이콘 또는 테플론 등)을 사용하여야 하며, 일정시간 사용 후 용매의 정량 이송이 어려워지면 교체하여야 한다.

3.1.3 반응기

연속으로 주입된 시료와 시약이 완전 혼합되어 반응할 수 있는 구조를 가져야 하며, 충분한 반응시간이 확보되어야 한다. 그림 1 또는 각 자동분석기에서 요구되는 규격 같이 구성할 수 있다.

3.2 검출기 및 기록계

3.2.1 검출기

10 mm ~ 50 mm 흐름셀 (flow cell)과 410 nm 또는 별도의 정해진 파장에서 흡광도를 측정할 수 있는 흡광광도계를 사용한다. 단, 자동분석기에서 요구되는 규격이 상기한 규격과 상이할 경우 자동분석기에서 요구되는 규격을 따른다.

3.2.2 기록계

검출기로부터 나온 신호들의 기록, 저장 및 보존이 가능한 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

시약의 종류 및 제조방법은 자동분석기에서 요구하는 규격에 따른다.

4.1.1 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46)

발색에 영향이 없는 것을 사용한다.

4.1.2 로졸산용액

파라로졸산 (pararosolic acid, $C_{19}H_{14}O_3$, 분자량 : 290.32) 1 g을 에탄올(95 %) 50 mL에 용해하여, 물을 더해 100 mL로 만든다.

4.1.3 아황산나트륨용액 (0.1 M)

아황산나트륨 (sodium sulfite, Na_2SO_3 , 분자량 : 126.04) 1.26 g을 물로 녹여 100 mL 부피플라스크에 넣고 표선까지 채운다. 이는 사용할 때 조제한다.

4.2 표준용액

4.2.1 포름알데히드 표준원액 (1 000 mg/L)

시판되는 표준원액 (1 000 mg/L)을 사용하거나, 포르말린 (formalin, CH_2O , 분자량 30.03, 36.0 % ~ 38.0 %) 3 mL를 취해 정제수로 희석하여 1 L로 만든 후 표정하여 정확한 농도를 결정한다.

4.2.1.1 표정

4.2.1.1.1 200 mL 삼각플라스크에 0.1 M 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 포름알데히드 용액 25 mL를 더해 0.1 M 염산으로 적정하여, 용액의 색이 다시 무색이 되었을 때를 종말점으로 한다. 다음 식에 따라 이 용액 중에 함유된 포름알데히드의 농도(mg/mL)를 산출한다.

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

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 포름알데히드 상당량 (mg)

4.2.2 포름알데히드 표준용액 (100 mg/L)

포름알데히드 표준원액 (1 000 mg/L) 10 mL를 100 mL 부피플라스크에 취하고 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액 1 mL는 포름알데히드 0.1 mg을 함유한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취 시 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 함유하고 있다면 시료 1 L 기준으로 염화암모늄 (100 g/L) 1 mL에 준하여 첨가한다. 생물학적으로 분해의 우려가 있는 경우, 시료 100 mL 당 황산구리·5수화물 약 50 mg을 첨가한다.

5.2 모든 시료는 채취 후 분석하기 전까지 1 °C ~ 5 °C 냉장소에서 보관하고, 7일 이내에 분석해야 한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (MDL, method detection limit) 및 정량한계 (LOQ, limit of quantitation)는 ES 05001 정도보증/정도관리에 따라 계산한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7.0항의 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 산출한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 05001 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료 (method blank)를

측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 05001 정도보증/정도관리에 따른다. 정량범위 내의 5개의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위해서는 정량범위를 0.01 mg/L ~ 0.50 mg/L로 설정하여 검정곡선을 작성하여 결정계수 (R^2)를 구한다.

6.3.3 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위해서는 검정곡선의 중간 농도의 한 농도에서 감응계수를 구하여 그 값이 전과 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision)의 측정은 ES 05001 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 10배 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하고 7.0항의 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값과 인증값과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도와의 차이에 대한 첨가농도의 상대백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

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

6.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate sample)는 동일한 장소에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 한 조사팀이 하루에 20개 이하를 채취할 경우에는 1개를 그리고 그 이상을 채취할 때에는 시료 20개당 1개를 추가로 취한다. 동일한 조건의 두 시료간의 측정값의 편차는 25 % 이하이어야 한다.

6.6 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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

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

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료가 탁한 경우, 시료 중의 부유물질을 제거하기 위해 필요하다면 유리섬유 여과지 (GF/C) 또는 공극 크기 (pore size) 0.45 μm 의 여과지로 여과를 실시한다.

7.2 측정법 ^[1]

7.2.1 각 기기의 전원 장치 및 기기의 동작 상태를 확인하고, 시료 및 시약 공급라인이 올바르게 연결 되었는지를 확인한다.

7.2.2 분석에 사용할 조건 등을 작성한다.

[1] 가동순서, 바탕선 안정화 등의 절차가 기기에 따라 다를 수 있으므로 각 기기 제조사가 제공하는 절차에 따른다.

7.2.3 시료 및 시약 공급라인에 정제수를 연결하여, 자동분석기에 정제수를 흘리면서 정제수가 각 공급라인에 정상적으로 유입되는지 여부를 관찰하고 이상이 없으면 약 30분간 바탕선을 안정화 시킨다.

7.2.4 바탕선이 안정화 되면 조제된 시약들을 각 시약 공급라인에 올바르게 연결하고 자동분석기로 흘려주어 시약에 의한 바탕선을 안정화 시킨다.

7.2.5 바탕선 측정시료, 포름알데히드 표준 용액, 시료 및 바탕선 들뜸 보정시료 등을 자동 분석기에 순서대로 설치하고 7.2.2에서 작성한 조건에 따라 분석을 실시한다.

7.2.6 분석이 완료되면 모든 시약 및 시료 공급 라인을 정제수로 20분 간 세척 한 후 다시 공기를 유입시켜 라인 내에 정제수를 제거한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 포름알데히드 표준용액(100 mg/L) 0 μ L, 10 μ L, 20 μ L, 50 μ L, 100 μ L, 500 μ L를 단계적으로 부피플라스크에 넣고, 희석용액으로 표준을 맞추어 정확히 100 mL로 한다. 제조한 검정 곡선용 표준용액의 농도는 0 mg/L, 0.01 mg/L, 0.02 mg/L, 0.05 mg/L, 0.10 mg/L, 0.50 mg/L에 해당된다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.
[주 2] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석해서 재분석하여야 한다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준용액을 7.2 측정법에 따라 자동분석기로 분석한다.

7.3.3 각 표준용액의 피크의 높이를 측정하고 각각 표준용액 농도와의 관계선을 작성한다.

[주 3] 검정곡선은 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 작성할 수 있다.

7.3.4 시료의 피크 높이를 측정하여 7.3.3에서 작성된 관계식으로부터 포름알데히드의 농도를 계산한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

검정곡선은 농도에 대한 피크 높이로 작성한다. 측정된 시료의 피크 높이를 검정곡선식에 대입하여 시료 중 포름알데히드의 농도(mg/L)를 계산한다.

$$\text{포름알데히드(mg/L)} = (y-b)/a \times I \quad (\text{식 1})$$

여기서, y : 시료의 피크 높이
 b : 검정곡선의 절편
 a : 검정곡선의 기울기
 I : 시료의 희석배수

[주 4] 시료의 농도는 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 계산할 수 있다.

8.2 결과보고

행정사항과 관련된 항목별 시험결과의 표시는 ES 05003의 먹는물 수질기준의 표시한계 및 결과표시에 따른다.

9.0 참고자료

9.1 Belman, S., "The fluorimetric determination of formaldehyde" Analytica chimica ACTA, 29(1963), age 120-126

9.2 ISO 14184-1, "Textiles - Determination of formaldehyde - Part 1: Free and hydrolysed formaldehyde (water extraction method)", (2011)

10.0 부록

표 1. 정도 관리 목표 값

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

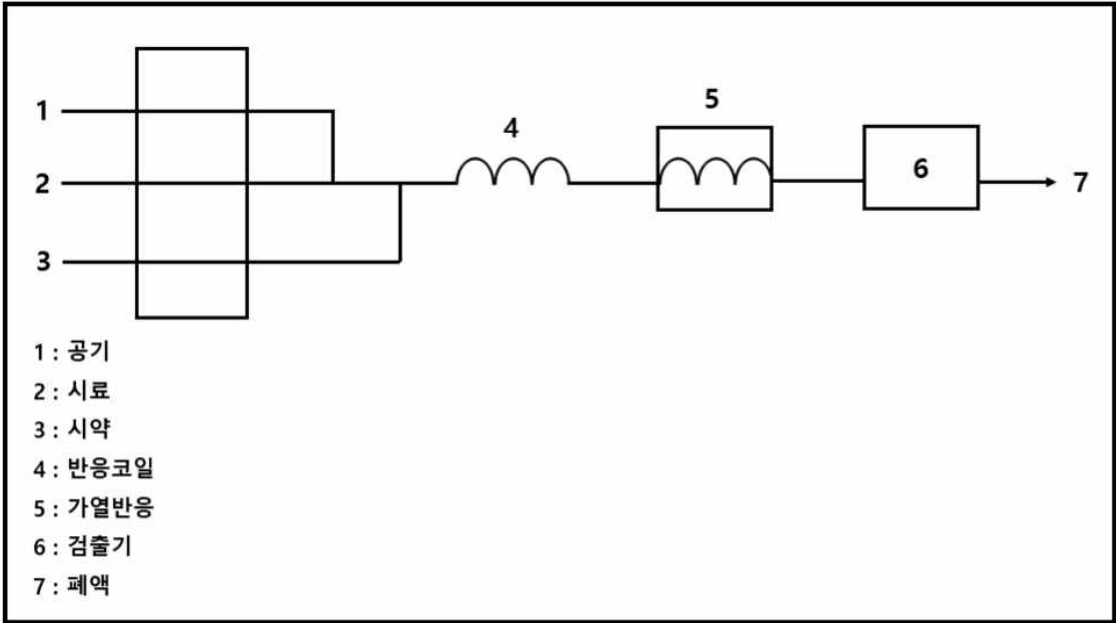


그림 1. 포름알데히드 분석장치의 구성도(예 SFA)