

배출가스 중 다이에틸헥실프탈레이트

2021

- 기체크로마토그래피

(Di(2-Ethylhexyl) Phthalate in Flue Gas

- Gas Chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 용제의 증발 또는 화학반응에 의해 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 다이에틸헥실프탈레이트 (Di(2-Ethylhexyl) Phthalate, DEHP 또는 DOP) 농도를 측정하기 위한 시험방법이다. 배출가스 중 다이에틸헥실프탈레이트의 시료채취 및 분석에 대한 과정을 포함하고 있다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 배출가스 중의 다이에틸헥실프탈레이트를 여과지, 흡착수지, 흡수액을 사용하여 채취한 다음 기체크로마토그래프/질량분석기를 이용하여 분석하는 방법이다.

1.2.2 이 시험기준은 배출가스 시료채취량이 1 Sm^3 이상 일 경우, 1.0 ng/Sm^3 이상의 측정범위를 가지며, 방법검출한계는 0.3 ng/Sm^3 이다.

1.3 간섭물질

시료채취과정과 측정과정 중에 실제 배출가스 중의 불순물, 용매, 시약, 초자류, 시료채취장치의 오염에 따라 오차가 발생하며 측정 및 분석과정 중의 동일한 분석절차의 바탕시료 점검을 통하여 불순물에 대한 확인이 필요하다.

2.0 용어정의

2.1 시료채취용, 정제용 내부표준물질

시료채취와 추출, 분석 전에 각 시료, 바탕시료, 매체시료 (matrix-spiked)에 더해지는 화학적으로 반응성이 없는 물질로서 시료 매질 중에서는 발견되지 않은 유기화합물. 시료채취용 내부표준물질은 시료채취 및 추출 전에 일정량을 주입하여 시료채취, 전처리 과정에서의 신뢰성 평가에 사용되는 내부표준물질이며 또한 정제용 내부표준물질은 시료채취, 추출과정에서의 회수율 평가 및 상대감응계수를 이용한 시료의 정량에 사용되는 내부표준물질이다.

2.2 실린지 첨가용 내부표준물질

분석자가 알고 있는 양을 시료 최종 추출용액에 첨가하여 정량과정에서의 회수율을 검증하는 내부표준물질이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프/질량분석기

3.1.1 주입구

시료를 기화하여 주입할 수 있는 주입부 (injector)를 갖고 있어야 하며 승온조작이 가능한 기능과 주입된 시료의 분할 (split)과 비분할 (splitless) 기능을 갖고 있어야 한다. 내경 0.25 mm ~ 0.53 mm의 컬럼을 연결할 수 있어야 한다.

3.1.2 본체

기체크로마토그래프의 본체는 분리관이 내부에 연결되어 내부온도 조절이 가능한 구조를 갖고 있어야 한다. 온도의 조절 범위는 실온 ~ 350 °C까지 승온조절이 가능하여야 한다.

3.1.3 컬럼

비극성 컬럼으로 관의 내벽에 정지상이 결합된 컬럼을 사용하며, 컬럼의 길이는 충분한 분해능을 갖기 위해 일반적으로 길이 30 m ~ 60 m, 내경은 0.25 mm ~ 0.32 mm, 정지상 필름의 두께가 0.25 μ m ~ 5 μ m 인 것을 사용하나 분석대상물질에 따라 별도 규격제품을 사용할 수 있다.

3.1.4 질량분석기

전반적인 저농도 수준에서 구조 확인 분석이 가능하며, 선택이온 모드에서는 이보다 높은 감도로 분석이 가능하다. 질량감도가 800 amu 이상, 전 질량 검색 0.5 초 ~ 0.8 초, 검색질량범위 (scan range) 30 amu ~ 350 amu로 분석이 가능하여야 한다.

3.2 가속용매 추출장치 (ASE, accelerated solvent extractor)

추출된 시료를 밀봉용기에서 유기용제류로 가열 가압하여 추출할 수 있는 장치로서 추출 시 온도 200 $^{\circ}$ C, 추출조작 시 누출이 있어서는 안 된다. 유기용제의 이송압력은 3 000 psi (20 MPa), 추출시료를 받는 용기는 40 mL, 60 mL 부피의 바이알로 구성된다.

3.3 속슬레 추출기

여과지와 흡착제를 동시에 추출할 수 있어야 하며 대략 1 L 크기의 플라스크, 원통형 여과지 (thimble), 냉각장치 및 가열맨틀 등으로 구성되어야 한다.

3.4 초음파 추출장치

여과지 및 흡착제를 추출할 수 있는 초음파 조사기로써 추출 효율이 검증된 장치로 구성되어야 한다.

3.5 K-D 농축기 (Kuderna-Danish concentrator)

시료의 농축을 위해 K-D 농축기를 사용한다. K-D 농축기는 3 구 스나이더관과 500 mL 증류 플라스크, 눈금이 있는 10 mL의 농축수기, 수욕조 (± 2 $^{\circ}$ C 이내로 조절이 가

능한 것) 또는 가열맨틀, 냉각장치 등으로 구성되어야 한다.

3.6 회전증발농축기 (rotary evaporator)

추출, 정제 시료를 농축하며, 시료증발을 위한 감압장치와 가열장치, 300 mL 수기, 감압장치, 냉각장치로 구성한다.

3.7 정제용 컬럼

직경 1.5 cm × 길이 30 cm인 유리재 컬럼을 사용한다.

3.8 질소농축장치

추출 정제된 시료의 농축액을 1 mL 이하로 농축할 수 있는 부피의 농축관과 질소농축장치 (필요시 가열장치 포함)로 구성한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 입자상 여과지

대기오염공정시험기준에서 규정하고 있는 원통형 여과지 중 유리섬유 재질의 것을 사용한다. 사용에 앞서 850 °C에서 2 시간 강열시킨 후, 아세톤 및 톨루엔으로 각각 30 분간 초음파세정을 한 다음 진공 건조시킨다. 현장으로 이동하기 전에는 깨끗한 보관함에 여과지를 따로 보관한다.

4.2 가스상 시료채취용 물질

4.2.1 흡착 수지

가스상 다이에틸헥실프탈레이트를 채취하기 위한 흡착 수지는 스타이렌/다이바이닐벤젠 계열의 다공성 고분자 수지를 사용한다.^[1]

[1] 흡착수지는 XAD-2 수지 (amberlite사) 또는 동등 이상 성능의 다공성 고분자 수

4.2.1.1 사용 전에 아세톤 + 정제수 (1 + 1), 아세톤 (2 회), 헥세인 (2 회)을 이용하여 각각 순서대로 각각 30 분씩 초음파세정 후 30 °C 이하의 진공건조기에서 충분히 건조시켜 (용매 냄새가 나지 않을 때까지) 데시케이터 안에서 보관한다.

4.2.1.2 흡착제가 포함된 유리 카트리지를 헥세인으로 세척한 포일로 싸고 라벨을 붙이고 테플론 테이프로 단단하게 포장한다. 한 개의 유리 카트리지를 바탕시료로 하여 분석하고 그 농도가 각각의 분석대상 물질에 대하여 10 ng/카트리지 이하인 것을 사용한다.

4.2.2 알루미늄포일 등

알루미늄포일 등은 필터 및 기타 오염될 수 있는 부분을 포장하기 위하여 사용한다. 기타 현장에서 필요한 핀셋, 수술용 장갑, 기록 등에 필요한 물품 등을 준비한다.

4.3 시약류

4.3.1 정제수

노말-헥세인으로 세정한 정제수를 사용한다.

4.3.2 노말-헥세인

노말-헥세인 (n-hexane, C₆H₁₄, 분자량: 86.17)은 잔류농약 분석급 이상을 사용하며 바탕시험할 때 표준물질의 봉우리 부근에 불순물 봉우리가 없는 것을 확인한다.

4.3.3 아세톤

아세톤 (acetone, CH₃COCH₃, 분자량: 58.08)은 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.3.4 메탄올

지를 사용할 수 있다.

메탄올 (methanol, CH_3OH , 분자량: 32.04)은 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.3.5 다이클로로메테인

다이클로로메테인 (dichloromethane, CH_2Cl_2 , 분자량 : 84.93)은 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.3.6 톨루엔

톨루엔 (toluene, C_7H_8 , 분자량 : 92.14)은 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.3.7 황산

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08)은 유해중금속분석급 이상의 것을 사용한다.

4.3.8 무수황산소듐

무수황산소듐 (sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04)은 정밀분석용 (ultra fine grade) 이상의 시약을 사용한다.

4.3.9 플로리실

플로리실 (florisil)은 사용하기 전에 200 °C에서 약 18 시간 건조하여 활성화한 것을 사용하며, 정제용 컬럼 ($\phi 15 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$)은 하단에 유리섬유를 채운 후, 무수황산소듐 2 g, 활성화된 플로리실 10 g, 무수황산소듐 2 g을 순차적으로 노말-헥세인과 함께 습식으로 충전하여 사용한다.

4.3.10 표준용액

소급성 (traceability)이 인증된 표준용액을 사용한다. 표준물질에는 목적 성분 및 분석에 사용되는 모든 내부표준물질이 일정농도로 포함되어야 한다. 표준물질 원액과 혼합용액은 테플론 마개가 있는 병에 넣어 $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$ 에 보관한다. 모든 표준용액은 빛으로부터 보호한다. 시료, 시료추출액, 표준물질은 분리해서 보관하여야 한다. 원액 표준

용액은 12 개월 후나 정도관리 시료와 비교하였을 때 오차율이 커진다면 교체하여야 하며, 회석하여 사용한 표준용액은 6 개월 동안 사용가능하다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취장치

이 방법에 사용되는 시료채취장치는 먼지채취부, 가스흡수부, 가스흡착부, 배출가스 유속 및 유량측정부, 진공펌프 및 흡입가스 유량측정부 등으로 구성되며, 각 장치의 모든 연결 부위는 갈아 맞춘 볼조인트로서 진공용 윤활유를 사용하지 않고 짐계와 진공압으로 밀착되게 하여야 한다. 구성은 그림 1과 같다.

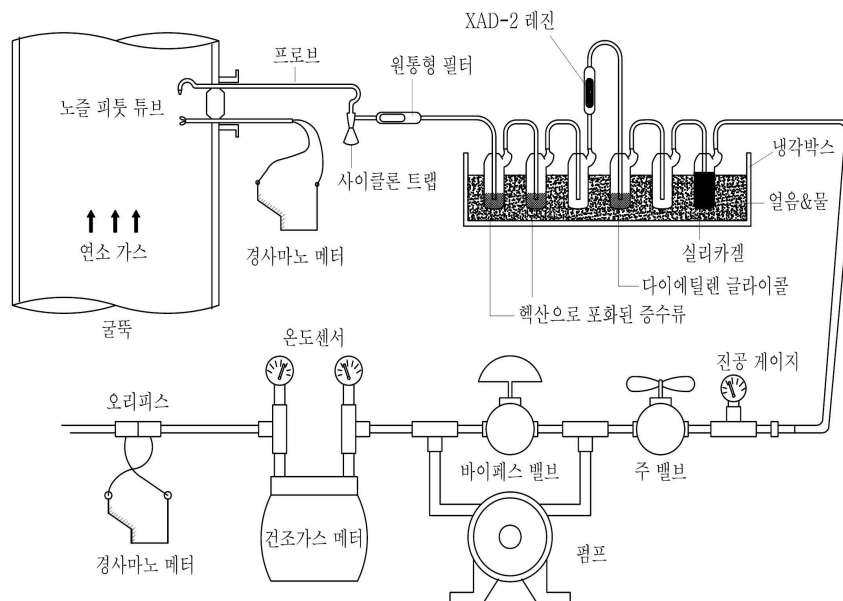


그림 1. 시료채취 구성도

5.1.1 먼지채취부

먼지채취부는 흡입관, 여과지홀더, 냉각장치로 구성된다.

5.1.1.1 흡입관

흡입노즐 및 흡입관은 대기오염공정시험기준 ES 01301.1 3.1, 3.2에 따르며, 석영 또는 경질유리 재질로 직경 4 mm 이상의 것을 사용하여야 하고 구성은 그림 2와 같다.

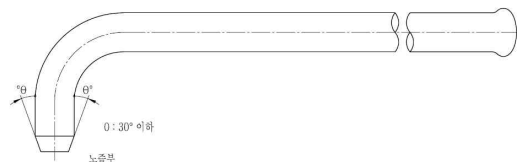


그림 2. 흡입관

5.1.1.2 여과지홀더

여과지홀더는 원통형 여과지를 지지해 주는 석영 또는 경질유리 재질로 하며, 여과지 탈착이 쉬워야 하고 여과지를 끼운 곳에서 공기가 새지 않아야 하며 구성은 그림 3과 같다.

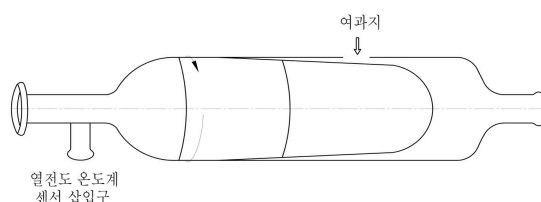


그림 3. 여과지홀더

5.1.1.3 냉각장치

냉각장치는 흡입관을 냉각시켜 주는 스테인리스강 재질의 장치로서 배출가스의 온도가 500 ℃를 초과하는 경우에 사용하며, 모양은 그림 4와 같다.

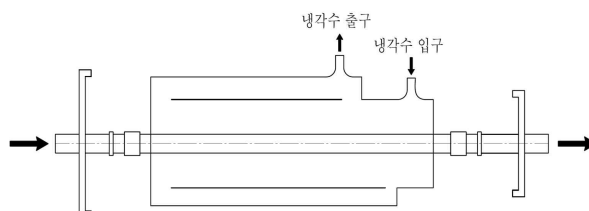


그림 4. 냉각장치

5.1.2 가스흡수부

여과지홀더 다음에 설치되는 가스흡수부(I)는 3 개의 임핀저로 구성되며 흡착관 다음의 가스흡수부(II)는 2 개의 임핀저로 구성된다.

5.1.2.1 가스흡수부(I)

일렬로 연결된 3 개의 임핀저로 구성되며, 냉각을 위해 이들을 얼음을 채운 상자 내에 넣는다. 첫 번째 및 두 번째 임핀저에는 정제수를 각각 150 mL 및 300 mL 정도 채우고 세 번째에는 공병을 놓는다.

5.1.2.2 가스흡수부(II)

흡착관 다음에 위치하며 2 개의 임핀저로 구성된다. 첫 번째 임핀저에는 흡수액으로서 다이에틸렌글라이콜 100 mL를 넣고 두 번째에는 공병을 놓는다.

5.1.3 가스흡착부

앰버라이트 (amberlite) 재질의 XAD-2 수지를 충전한 흡착관을 가스흡수부(I)과 가스흡수부(II) 사이에 위치시키며 구성은 그림 5와 같다.

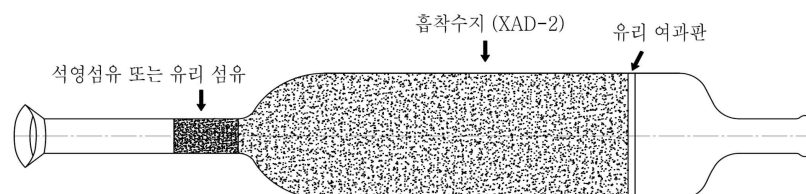


그림 5. 흡착관

흡착관은 오염을 막기 위해 청정한 장소에서 충전하여 사용한다. 흡착관에는 15 g ~ 30 g (시료채취가스 1 Sm³당 5 g에 해당하는 양)의 XAD-2 수지를 넣고 유리 또는 석영섬유로 채운다. 사용 전 양끝을 밀봉하여 직사광선을 피할 수 있는 곳에 보관한다.

5.1.4 배출가스 유속 및 유량 측정부

배출가스의 유속, 유량 및 공기 밀도 등을 측정하기 위한 장치로 피토후관계수가 정해진 S형 피토후관과 피토후 마노미터로 구성된다. 시료를 채취하는 동안 배출가스 유속을 계속적으로 측정하기 위하여 흡입노즐 끝과 S형 피토후관의 끝이 동일 위치에 있도록 설치한다. 자세한 구성방법은 대기오염공정시험기준 ES 01301.1 3.0 분석기기 및 기구와 5.6 시료채취절차에 따른다.

5.1.5 진공펌프 및 흡입가스 유량 측정부

진공펌프, 진공 게이지, 온도계, 건식가스미터 등으로 구성되며 진공펌프의 흡입유량을 조절하여 등속흡입유량을 유지하고 총 흡입가스량, 가스미터 온도 및 진공게이지압을 측정할 수 있어야 한다.

5.2 시료채취 방법

배출가스시료는 먼지시료의 채취방법과 같이 배출가스 유속과 같은 속도로 시료가스를 흡입 (이하 등속흡입이라 한다) 한다. 이를 위해 배출가스의 유속, 온도, 압력, 수분량, 조성 등을 측정하고 즉시 등속흡입유량을 계산한다. 이 경우 흡입펌프의 흡입능력 (최대 흡입량)이 정해져 있으므로 노즐의 내경을 적절히 선택하여, 필요한 등속흡입유량을 결정한다. 자세한 시료채취방법은 대기오염공정시험기준 ES 01301.1 5.6 시료채취절차를 따른다. 등속흡입유량이 결정되면 다음과 같이 시료를 채취한다.

5.2.1 시료채취 전에 반드시 채취장비의 누출시험을 실시하여야 한다. 누출시험은 흡입노즐의 입구를 막고 흡입펌프를 작동시켜, 가스미터의 지침이 정지하고 있으면 된다. 누출시험이 끝나면 시료채취용 내부표준물질 (정제용 표준물질과 실린지 첨가용 표준물질로 사용하지 않는 물질) 일정량을 흡착관 또는 임편저에 가한다. 여과지홀더 및 흡착관은 알루미늄포일 등으로 미리 차광시켜 둔다.

5.2.2 측정공에서 흡입노즐의 방향을 배출가스의 흐름과 역방향으로 해서 측정점까지 삽입하고, 흡입펌프의 작동과 더불어 흡입노즐의 흡입면을 배출가스의 흐름에 맞추어 등속흡입한다.

5.2.3 흡입노즐에서 흡입하는 가스의 유속은 측정점의 배출가스유속에 대해 상대오차 $\pm 5\%$ 의 범위 내로 한다. 처음에는 등속흡입 되어도 나중에는 먼지가 채취되어 여과지의 저항이 늘어나 흡입유량이 저하되므로, 지속적으로 흡입유량을 조사해서 등속흡입이 되도록 조절한다.

5.2.4 먼지채취부가 120 ℃를 초과하는 경우는 연결관 사용 등 적절한 방법을 사용하여 120 ℃ 이하로 유지하여야 한다. 또한, 배출가스온도가 높을 경우 (500 ℃ 이상)는 냉각장치 등을 사용하여 먼지채취부 온도를 120 ℃ 이하로 유지하여야 한다.

5.2.5 배출가스 처리장치의 제거성능을 측정하고자 하는 경우는 원칙적으로 같은 시간에 실시해야 한다. 또한, 처리장치에 주기성이 있으면 적어도 한 주기보다 긴 시간에 걸쳐 측정한다.

5.2.6 덕트 내의 압력이 부압인 경우에는 흡입장치를 덕트 밖으로 빼낸 후에 흡입펌프를 정지시킨다. 이는 채취된 먼지, 흡입액 등의 손실을 줄이기 위함이다.

5.2.7 배출가스시료를 채취하는 동안에 각 흡수병은 얼음 등으로 냉각시킨다. XAD-2 수지 채취관부는 30 ℃ 이하로 유지하여야 한다.

5.2.8 시료채취 과정에서 과도한 수분으로 여과지의 교체가 필요한 경우, 흡입펌프의 작동을 중지하고 여과지를 교체한 후 시료채취를 시작하여야 한다. 이를 대비하여 여과지는 1 회 시료채취 시 2 개 ~ 3 개를 준비한다.

5.2.9 배출가스시료채취 다음에는 시료채취장치의 흡입관 및 연결관, 임핀저 등을 메탄올, 톨루엔 등으로 세정한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

각 실험실의 정량하한과 비슷한 농도의 분석대상 표준물질을 첨가한 시료를 7 개 준

비하여 각 시료를 7.0의 분석절차와 동일하게 전처리 및 분석한다. 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값이고 정량한계 (MQL, minimum quantitation limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출한다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.2 정밀도

동일한 시간 동안 동일한 조건에서 3 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 봉우리의 머무름시간 (RT, retention time)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정·분석의 정밀도는 3 회 반복 분석의 표준편차로서 구하고 이 값은 2.0 ng/μL 의 농도에서 10 % 이내이어야 한다.

6.3 정확도

정확도는 시료채취용 내부표준물질 및 정제용 내부표준물질의 회수율로 나타내며, 시료분석결과에 대한 신뢰성 검토를 위해 시료분석결과와 함께 제시되어야 한다. 시료채취 및 정제용 내부표준물질 각 물질에 대한 회수율은 50 % ~ 150 %의 범위를 만족하여야 하며, 범위를 벗어나면 재시험하여야 한다. 회수율은 검정곡선에 포함된 내부표준물질에 의하여 산정된 RRF 값과 시료 분석 자료를 이용하여 다음과 같이 계산한다.

$$\text{회수율 (\%)} = \frac{A_n}{A_l} \times \frac{1}{RRF} \times \frac{C_l}{C_n} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

여기서, A_n : 정제용 내부표준물질 정량이온의 봉우리 면적

A_l : 실린지 첨가용 내부표준물질 정량이온의 봉우리 면적

C_l : 실린지 첨가용 내부표준물질의 농도

C_n : 정제용 내부표준물질의 농도

RRF : 상대감응계수

6.4 검정곡선의 작성 및 검증

검정곡선은 정량범위 내의 바탕시료를 제외한 3 개 농도 이상으로 작성하고, 결정계수

(R^2 , 상관계수의 제곱값)는 0.99 이상이어야 한다. 검정곡선의 상대감응계수 (RRF, relative response factor)의 상대표준편차 (RSD)는 $\pm 20\%$ 이내로 하며 그 허용범위를 벗어나면 재작성한다. 분석 종료 후 검정곡선의 중간농도 수준의 표준용액을 비교 측정하여 당초 중간농도 검정곡선 상대감응계수의 상대표준편차가 $\pm 20\%$ 를 벗어나면 재시험한다.

6.5 내부정도관리 주기

방법검출한계 및 정밀도·정확도의 측정은 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1 회를 실시하도록 한다. 분석자의 교체, 분석장비의 교체, 시험방법 변경 등이 발생한 경우에도 수시로 실시한다.

7.0 분석절차

7.1 시료의 전처리

7.1.1 추출

시료의 분석까지 24 시간 이상 걸리면 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하 냉장 보관하도록 한다. 모든 시료는 시료채취 후 1 주일 이내에 추출하여야 하고 가속용매 추출장치를 사용할 수도 있다. 배출가스 시료는 입자상과 가스상을 구별하지 않으므로 각 채취부는 다음과 같이 추출한다. 각 추출액을 혼합하여 소량의 무수황산소뿜으로 탈수한다. 이를 $0.05\text{ mL} \sim 1\text{ mL}$ 가 되도록 농축하여 실린지 첨가용 내부표준물질 첨가하여 분석용 시료로 사용하거나 필요시 농축 0.5 mL 이하로 농축하여 추가적인 정제를 실시한다.

7.1.1.1 흡입관

흡입관 및 연결관 등은 아세톤 및 노말-헥세인으로 세정하고, 여과지홀더 다음의 임핀저 세정액과 합한다.

7.1.1.2 원통형 여과지

원통형 여과지는 2 mol/L 염산을 사용하여 시료 1 g 당 20 mmol-H^+ 이상으로 염산처리

한 다음 수분을 풍건하여 제거하고 수분이 잔존할 경우 잔존수분을 메탄올로 제거한다. 이때 제거된 잔존수분 및 메탄올은 가스흡수부(Ⅰ) 임핀저 시료와 혼합하여 액-액 추출하며, 수분이 제거된 여과지는 50 % 다이클로로메테인/노말-헥세인 용액으로 16 시간 이상 속슬레 추출한다. 이 경우 속슬레 추출 대신에 초음파로 30 분씩 3 회 추출용매를 바꿔가면서 추출하여도 좋다.

7.1.1.3 가스흡수부(Ⅰ)의 임핀저

가스흡수부(Ⅰ)에 사용된 임핀저들은 아세톤 및 노말-헥세인 등으로 세정하고, 흡수액과 세정액을 분별깔때기에 넣어 용액 1 L에 대하여 노말-헥세인 용액 100 mL로 2 회 추출한다.

7.1.1.4 흡착관 (XAD-2 수지)

50 % 다이클로로메테인/노말-헥세인 용액으로 16 시간 이상 속슬레 추출한다. 이 경우 속슬레 추출 대신에 초음파로 30 분씩 3 회 추출용매를 바꿔가면서 추출하여도 좋다. 흡착관 (XAD-2)이 수분을 함유한 경우 추출효율이 떨어질 수 있으므로, 메탄올 및 무수황산소듐 등을 이용하여 충분히 수분을 제거해 주어야 한다.

7.1.1.5 가스흡수부(Ⅱ)의 임핀저

가스흡수부(Ⅱ)에 사용된 임핀저는 아세톤과 노말-헥세인으로 세정하고 세정액과 흡수액 (다이에틸렌글라이콜)을 분별깔때기에 옮겨, 같은 양의 정제수를 가하여 1 L에 대하여 노말-헥세인 용액으로 50 mL로 각 30 분간 2 회 추출한다.

7.1.2 정제용 내부표준물질 주입

정제에 앞서 추출된 용매에 정제용 내부표준물질을 첨가한다. 정제용 내부표준물질은 회수율을 산정함과 동시에 상대감응계수법을 이용한 시료의 정량에 사용된다. 정제용 표준물질로 Di(2-Ethylhexyl) Phthalate-d₄를 1 µg 사용한다.

7.1.3 정제

추가적인 정제가 필요시 플로리실 컬럼을 이용하여 정제한다. 내경 1 cm, 길이 30 cm의 정제용 컬럼에 5 % 함수 플로리실 2 g을 그 위에 무수황산소듐을 약 1 g을 충전한 컬럼을 사용한다. 첫 번째 용출로서는 노말-헥세인 50 mL를 방해물질을 제거하고, 두 번째 용출로서 아세트나이트릴/노말-헥세인 (0.5 : 100) 100 mL를 사용하여 용출한다. 이때 용출 경향은 플로리실에 따라 민감하게 변화하므로 실험에 앞서 용출 확인 실험을 거친 뒤 회수율이 안정적인 범위에서 방해물질 제거 효율이 가장 높은 용출방법으로 실험을 수행하도록 한다. 이렇게 정제한 시료는 다시 회전증발농축기와 질소농축장치를 사용하여 시료의 예상되는 농도 수준에 따라 부피가 0.05 mL ~ 1 mL가 되도록 농축하고 실린지 첨가용 내부표준물질을 첨가 분석시료로 사용한다.

7.1.4 실린지 첨가용 내부표준물질 주입

실린지 첨가용 내부표준물질은 시료채취용, 정제용 내부표준물질과 다른 물질로써 하나 이상을 주입한다. 분석대상물질의 화학적 성질 차이, 기기분석조건, 분석시간 등으로 인하여 분석대상물질별 기기적 상대감도 차이가 클 경우에는 다수의 실린지 첨가용 내부표준물질을 사용하여 각각의 내부표준물질별 감도가 유사한 물질별로 회수율을 산정할 수 있다.

표 1. 시료채취용 및 실린지 첨가용 내부표준물질 주입량 (예시)

구분		총주입량 (μg)
시료채취용 내부표준물질	D ₁₀ -플루오렌 (fluorene)	1
실린지 첨가용 내부표준물질	D ₁₀ -피렌 (pyrene)	1

7.2 시료의 분석

7.2.1 기기분석

7.2.1.1 분석은 기체크로마토그래프/질량분석기의 전자충격 이온화방식 방법을 사용하며, 정성 분석은 각 동족체의 2개 이온을 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)과 선택이온 머무름시간으로 하고 정량분석은 그 선택이온의 면적비 및 내부표준물질의 농도를 계산한 상대감응계수 (RRF)법으로 한다.

7.2.1.2 시료와 바탕시료의 분석에 앞서 질량분석기의 교정 (tuning)을 실시한다. 기본

분석 허용범위를 얻지 못한다면 이온화원 (ion source), 필터 등을 세척하고 다시 교정을 한다. 교정결과 정상임이 확인된 후 최소 3 개 이상의 표준용액을 사용하여 검정곡선을 작성한다.

7.2.1.3 검정곡선 작성 후 12 시간 이내는 시료를 분석할 수 있으며 초기 검량물질 중 중간농도의 표준용액을 12 시간마다 그 상대감응계수 (RRF, relative response factors) 를 측정하여 그 값의 범위가 $\pm 30\%$ 이내일 경우 시료의 분석을 계속하도록 한다.

7.2.1.4 시료의 분석은 1.0 μL ~ 2.0 μL 를 주입하여 분석한다. 만일 최고농도의 표준 물질을 주입 했을 때 질량분석기에 포화 된다면 검량 농도를 조절한다.

7.2.1.5 각 검량 단계에서 대상물질과 내부표준물질에 대한 상대 머무름시간은 각 물질에 대한 평균 상대 머무름시간의 ± 0.06 내에 있어야 한다. 검량 단계에서 각 내부표준 물질에 대한 머무름시간 이동은 각 내부표준물질에 대한 평균 머무름시간 (RT)과 비교 하여 ± 20 초 이내에 있어야 한다.

7.2.1.6 초기 표준물질 (중간농도)이 지속적인 표준물질로서 같은 농도이고 두 가지 모두 지속적인 검량농도의 허용범위 (30 %) 안에 든다면 12 시간 내에 지속적인 표준물질을 분석할 필요는 없다. 지속적인 검량 범위에 들지 않았을 때 분석했던 시료 또는 바탕 시료는 재분석해야한다. 만약 범위에 들지 않는다면 다음의 교정 작업을 해야 한다.

7.2.1.6.1 기체크로마토그래프 또는 질량분석기 운전 조건을 점검하고 맞춘다.

7.2.1.6.2 기기의 상태를 판단하여 다음 사항을 선택하여 조치한다. 시료주입부 (injector liner)를 세척하거나 교체한다. 컬럼 오염이 의심될 경우에는 기기 제조사의 지시사항에 따라 컬럼에 일정 시간 동안 가스를 흘리거나 오븐온도를 올려 컬럼을 가열한다. 이러한 일련의 과정 후에도 계속적으로 이상적인 봉우리들이 검출되거나 시그널이 높다면 컬럼 전단의 일정 길이를 잘라 내거나 컬럼을 교체한다. 질량분석기의 오염 또는 이상의 경우 분해능 (resolution)이나 질량범위를 조절하거나 제조사의 클리닝 순서에 따라 질량분석기 클리닝을 실시한다.

7.2.1.7 방법바탕시료 (method blank)는 시료분석에 사용될 모든 시약, 표준물질, 내부 표준물질, 분석기기, 전처리장치, 초자 그리고 용매를 이용하여 분석과정의 모든 단계를

수행한다. 전체 추출, 농축 및 분석과정을 통해 각 20 개 이하의 시료를 분석한다. 실험실은 또한 내부표준물질이 더해지지 않은 것을 제외한 시약바탕시료를 분석한다. 깨끗하고 사용하지 않은 여과지와 유리 카트리지를 일체를 추출하고 분석한다. 모든 바탕시료는 기기성능 점검과 최초 검량 또는 지속적인 검량의 기술적 허용 범위에 드는 기체크로마토그래프/질량분석기 시스템에서 분석한다. 바탕시료에서 내부표준물질 각각에 대한 회수율 (%)은 허용 범위에 들어야 한다. 바탕시료에 대한 내부표준물질의 각각에 대해 면적 반응 변화는 가장 최근에 지속적인 검량 분석의 내부표준물질과 비교하여 -50 % ~ +100 % 이내여야 한다. 내부표준물질 각각에 대한 머무름시간은 바탕시료와 가장 최근의 중간 표준농도 측정분석 사이에서 ± 20 초 이내이어야 한다.

표 2. 다이에틸헥실프탈레이트에 대한 GC/MS 분석조건의 예

	GC/MS
컬럼	DB-5MS (60 m, 0.32 mm, 0.25 μ m)
컬럼 유속	1 mL/min
오븐 온도	50 $^{\circ}$ C (2 min) \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 270 $^{\circ}$ C (15 min)
검출기 온도	250 $^{\circ}$ C
정량이온 / 확인이온(DEHP)	149 / 167, 279
정량이온 (DEHP-d ₄)	153

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

8.1.1 시료채취량

이 시험방법에서 얻어진 데이터를 가지고 표준상태에서의 건조배출가스량 ($V_{m(std)}$)은 면적시험방법을 참고하여 계산한다.

8.1.2 농도계산

분석은 내부표준물질을 이용한 내부표준분석법으로 상대감응계수 (RRF)법에 의해 정량한다. 시료를 분석하기 전에 3단계 이상의 검정곡선 작성용 표준용액을 분석하여 각 선택이온에 대한 크로마토그램을 작성하여 각 표준물질의 면적과 이에 대응하는 내부

표준물질의 봉우리 면적으로부터 상대감응계수 (RRF)를 구한다. 아래 식에 의해 상대감응계수 (RRF)를 얻을 수 있다.

$$RRF = \frac{A_n}{A_l} \times \frac{C_l}{C_n} \quad (\text{식 2})$$

여기서, A_n : 표준물질 선택이온의 봉우리 면적

A_l : 표준물질에 첨가된 내부표준물질의 봉우리 면적

C_l : 표준물질에 첨가된 내부표준물질의 농도

C_n : 표준물질의 농도

위의 식에 의해 농도별 상대감응계수 (RRF)값을 구한 다음, 평균상대감응계수 ($RRF_{avg.}$)와 상대표준편차 (RSD)를 계산한다.

$$RRF_{avg.} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (\text{식 3})$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - RRF_{avg.})^2}{n-1}} \quad (\text{식 4})$$

$$RSD = \frac{SD}{RRF_{avg.}} \times 100 \quad (\text{식 5})$$

여기서, $RRF_{avg.}$: 평균상대감응계수

RRF_i : 각 검정곡선 표준용액 농도별 상대감응계수

SD : 상대감응계수의 상대편차

RSD : 상대감응계수의 상대표준편차

n : 내부표준물질 개수

농도별 상대감응계수 값에 대한 상대표준편차가 $\pm 30\%$ 이내인 경우는 평균상대감응계수를 사용하여 시료를 정량하고, $\pm 30\%$ 를 초과하면 모든 검정곡선 표준용액을 다시 분석하여 새로운 평균상대감응계수를 구하여야 한다.

계산된 평균상대감응계수를 이용한 농도계산 방법은 다음 식과 같다.

$$C = \frac{A_s}{A_i} \times \frac{I_i}{RRF} \times \frac{1}{V_{m(std)}} \quad (\text{식 6})$$

여기서, C : 시료 중 농도 (ng/Sm³)

A_s : 시료에 함유된 목적 성분의 선택이온의 봉우리 면적

A_i : A_s 에 대응하는 시료에 첨가된 내부표준물질 선택이온의 봉우리 면적

I_i : 시료에 첨가된 내부표준물질의 양 (ng)

RRF : 상대감응계수

$V_{m(std)}$: 표준상태 (0 °C, 1 760 mmHg)에서의 시료량 (Sm³)

8.2 결과의 표시

측정결과는 ng/Sm³ 단위로 소수점 둘째 자리까지 계산하고, 결과 표시는 소수점 첫째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 국립환경과학원, 내분비계장애물질 측정분석방법, (2002)

9.2 국립환경과학원, 대기환경 중 다이옥신류 및 프탈레이트류 등 내분비계 장애물질 잔류실태조사(VIII), (2007)

10.0 부록

표 3. 시험기준 요약표

배출가스 중 디에틸헥실프탈레이트 - 기체크로마토그래피 Di(2-Ethylhexyl) Phthalate in Flue Gas - Gas Chromatography	
분자식 및 특징: $C_6H_4(CO_2C_8H_{17})_2$, 무색의 지용성 액체	
정량범위:	1.0 ng/Sm ³ (최소 시료채취량 : 1 Sm ³)
간섭물질:	불순물, 용매, 시약, 초자류, 시료채취장치의 오염에 따라 오차 발생
시료채취	
방법:	반자동식 측정법
흡입가스량:	원형여과지일 때 포집면적 1 cm ² 당 1 mg 정도, 원통형여과지일 때는 전체포집량이 5 mg 이상 (단, 동 채취량을 얻기 곤란한 경우에는 흡입가스량을 400 L 이상 또는 흡입 시간을 40 분 이상으로 함)
먼지채취부 온도:	120 °C 이하로 유지
흡착수지 채취관부온도:	30 °C 이하로 유지
보관:	4 °C 이하 냉장 보관 1주일
측정	
방법:	기체크로마토그래프법
물질:	Di(2-Ethylhexyl) Phthalate ($C_6H_4(CO_2C_8H_{17})_2$)
컬럼:	DB-5MS (60 m, 0.32 mm, 0.25 µm)
컬럼유속:	1 mL/min
오븐온도:	50 °C (2 min) → 5 °C/min → 270 °C (15 min)
검출기온도:	250 °C
정량이온/확인이온	149/
(DEHP):	167,279
정량이온	
(DEHP-d ₄):	153
검출기:	질량분석기(MS)
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	0.3 ng/Sm ³
정밀도:	10 % 이내
정확도:	75 % ~ 125 % 범위 내
검정곡선:	결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하