

# 환경대기 중 벤조(a)피렌 시험방법 - 가스크로마토그래피법

2016

## 1.0 개요

### 1.1 목적

이 시험방법은 환경대기중의 벤조(a)피렌 농도를 측정하기 위한 시험방법이다. 가스크로마토그래피법을 주시험방법으로 한다.

### 1.2 적용범위

이 방법은 환경대기중에서 포집한 먼지중의 여러가지 다환방향족 탄화수소 (PAH)를 분리하여 분리된 PAH 중에서 벤조(a)피렌의 농도를 구하는 방법이다.

## 2.0 용어정의

## 3.0 분석기기 및 기구

### 3.1 시료채취장치

#### 3.1.1 시료채취용 샘플러

PTFE 멤브레인 필터 (Pore Size 2  $\mu$ m, 직경 37 mm)를 카세트 필터홀더에 장착시킬 수 있는 샘플러 (ZEFLOUR, Membrane, Pleasanton, CA 또는 이와 동등한 것)을 사용한다.

[주 1] 햇빛이 비치는 곳에서 샘플링을 할 때는 시료가 분해되는 것을 방지하기 위해 카세트를 호일-랩으로 싸다.

[주 2] 무게를 달기전에 실온에서 24 시간 동안 방치하고 필터를 꺼내 무게를 단다.  
흡착튜브는 Sampling후에 쓰이는 플라스틱캡을 갖춘 것 흡착제는 XAD- 2resin (앞 : 100 mg, 뒤 : 50 mg) (Supelco ORBO 43 또는 이와 동등한 것)을 사용한다.

### 3.1.2 2 L/min의 유속으로 8 시간 이상 작동 가능한 Sampling 펌프

### 3.1.3 알미늄 호일

### 3.1.4 20 mL Vial(재질 : 유리, PTFE Cap)

### 3.1.5 냉매

### 3.1.6 핀셋

### 3.1.7 필터 (PTFE 또는 나이론제, 0.45 $\mu$ m)

### 3.1.8 5 mL 피펫

### 3.1.9 주사시 또는 마이크로 피펫 (1 ~ 100 $\mu$ L)

### 3.1.10 초음파세척기

### 3.1.11 가스크로마토그래피 (FID), 캐필러리칼럼 및 인테그레이터

### 3.1.12 메스플라스크 (10 mL, 100 mL)

## 4.0 시약 및 표준용액

### 4.1 필터추출용매

아세트니트릴, 벤젠, 싸이크로헥산, 메치렌클로라이드 또는 기타 적당한 용매

#### 4.2 톨루엔

#### 4.3 증류수, 이온교환수

#### 4.4 PAH 표준물질 (PAH를 함유하는 적당한 표준품)

#### 4.5 교정 용액 0.25 mg/mL

GC (FID), HPLC (형광검출기)에 의해 각 PAH 표준품의 순도와 비점을 점검하는데 사용된다.

[주 3] 각 PAH 25 mg을 달아서 100 mL에 메스플라스크에 넣고 톨루엔으로 표선을 맞춘다. 이 용액은 빛이 차단되고 냉장고에 보관하면 6 개월간 안정하다.

#### 4.6 헬륨

#### 4.7 수소

#### 4.8 공기

### 5.0 시료채취 및 관리

시료채취 위치 선정은 ES 01115 (시료채취방법)의 2.2의 규정에 따른다.

#### 5.1 시료 채취

5.1.1 표준 샘플러를 이용하여 각각의 시료채취용 샘플러를 교정한다.

5.1.2 2 L/min 유속으로 시료채취량이 200 ~ 1,000 L 되도록 시료채취 펌프를 작동한다.

5.1.3 시료채취 후 즉시 20 mL 바이올에 핀셋으로 조심스럽게 필터를 옮겨 넣고 침전물이 흐트러지지 않도록 끝부분에 필터를 고정시킨다. 바이올의 뚜껑을 막고 알미늄호

일로 그것을 쓴다.

이 단계에서 주의할 점은 빛에 의한 분해 및 승화로 인한 분석상의 손실을 피할 필요가 있다.

5.1.4 흡착튜브에 뚜껑을 하고 알루미늄호일로 쓴다.

5.1.5 자루에 넣은 격리된 용기에 넣고 실험실로 옮긴다.

## 6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

### 6.1 교정 및 회수 · 탈착효율

#### 6.1.1 교정

적어도 5 개 표준용액으로 매일 교정한다.

6.1.1.1 10 mL 메스플라스크에 톨루엔으로 교정용표준용액을 만든다.

(예) 5 µg/mL, 1 µg/mL, 0.2 µg/mL, 0.05 µg/mL, 0.005 µg/mL

6.1.1.2 시료와 표준용액을 군데군데 배치한다.

6.1.1.3 교정그래프를 준비한다. (시료의 각 PAH의 µg에 대한 피이크 면적)

#### 6.1.2 회수 및 탈착효율

6.1.2.1 필터로 부터의 회수 (R)와 흡착튜브로 부터의 탈착효율 (DE)을 사용, 사용된 필터와 흡착튜브에 대해 최소 1 회 측정한다.

##### 6.1.2.1.1 필터

마이크로시린지 또는 마이크로피펫을 사용하여 교정용 표준용액으로 각 5 단계 농도수준에서 4 개 필터를 Spike 한다.

필터는 어두운 한밤에 건조시켜 분석한다. R에 대한 량의 그래프는 준비한다.

※ 이 단계는 흡착성이 높은 입자상물질 매트릭스에는 사용되지 않는다.

#### 6.1.2.1.2 흡착튜브

사용되지 않은 전면 흡착제 부분을 시험관에 옮긴다. 5 개 농도수준에 공시험을 더한 것의 4 배한 것에 대하여 DE를 측정하기 위해 총 24 개 시험관을 준비한다. 마이크로 시린지 또는 마이크로 피펫을 사용하여 흡착제에 직접 교정용 표준용액을 첨가한 다음 시험관 뚜껑을 막고 하루밤 방치한다. DE에 대한 량의 그래프를 준비한다.

6.1.2.2 각 시료준의 2 단계 수준에서 R과 DE를 2 회 반복하여 점검한다. 만약 DE 그래프의  $\pm 5$  %범위에 들지 않으며 R과 DE 그래프의 측정을 다시한다.

6.1.3 각 시료중양치를 얻기 위하여 최소 3 개의 공시험을 행한다.

## 7.0 분석절차

### 7.1 시료준비

7.1.1 실험실에서 시료를 냉각시킨다.

7.1.2 아래사항을 고려하여 적당한 용매를 결정한다.

7.1.2.1 무게달기 전에 시료필터를 실온에서 24 시간 방치한다.

7.1.2.2 필터무게를 달고 각 포집된 총 무게를 측정한다.

7.1.2.3 7.1.3의 내용을 참조하여 시료필터를 추출하는데, 첫 번째는 아세트 니트릴로 추출하고 두번째는 벤젠, 세번째는 싸이크로헥산, 네번째는 메치렌크로라이드로 추출한다. 만약 적당하다면 번갈아하는 용매를 사용한다. PAH는 필터에 포집된 입자상물질에 의해 흡착 및 내부 이송될 수 있으므로 각 시료매트릭스로 부터 PAH의 회수를 최대화 시키는 용매를 결정할 필요가 있다. 예를들면, 메치렌크로라이드와 벤젠 : 에탄올 (4:1

V/V)은 디젤배기 입자에 포함되어 있는 PAH의 추출에 추천된다.

7.1.2.4 PAH 추출을 행한다. 포집된 시료의 량에 PAH의 총량을 정규화 한다.

7.1.2.5 PAH의 회수를 가장 높게하는 용매를 선택하며 시료필터를 추출하는 데는 선택된 용매를 사용한다.

### 7.1.3 필터의 추출

7.1.3.1 필터를 넣은 각 Vial에 선택된 용매 5 mL를 넣는다.

7.1.3.2 Vial의 뚜껑을 막고 초음파용기에서 15 ~ 20 분간 추출한다.

[주 4] 흡착성이 높은 입자상물질의 량이 많을 때는 Soxhlet추출을 할 수도 있다.

### 7.1.4 흡착제로부터의 PAH의 탈착

7.1.4.1 흡착제 전면 (더 넓은 면)의 앞부분에 있는 각 흡착튜브에 선이 나 있으며 자국이 있는 선에서 튜브를 부순다.

7.1.4.2 글라스울 플라스크를 떼내고 앞면 흡착제를 시험관에 옮기며 뒷면 흡착제를 두 번째 시험관에 옮긴다.

7.1.4.3 각 시험관에 톨루엔 5 mL를 가하고 뚜껑을 한다.

7.1.4.4 30 분간 방치하고 가끔 흔들어 준다.

7.1.5 0.45  $\mu$ m 멤브레인 필터로 모든 시료추출물을 걸러준다.

## 7.2 측정

7.2.1 가스크로마토그래피의 측정조건은 다음과 같이 한다.

- 검출기 : FID
- 시료주입량 : 4  $\mu$ L (10 : 1 Split)

- 칼럼 : 30 m × 0.3 mm ID, fused Silica Capillary 1 μm DB-5
- 인젝터온도 : 200 °C
- 검출기온도 : 250 °C
- 온도프로그램 : 130 °C → 290 °C (4 °C/min 승온)
- 운반가스 : He 1 mL/min
- Make up 가스 : He 20 mL/min
- 교정 : 톨루엔에 의한 외부표준법

7.2.2 시료를 주입하고 온도프로그램을 시작한다.

7.2.3 피이크 면적을 측정한다.

[주 5] 이때의 Retention time은 표 1과 같다.

[주 6] 만약 피이크 면적이 교정범위 이상이면 적당한 용매로 희석하여 다시 분석하며 계산할 때 희석인자로 보정한다.

[주 7] 시료에 간섭물질이 많으면 시료세정이 필요하다.

싸이크로헥산과 니트로메탄 사이의 액체-액체 분배가 광범위하게 사용된다.

표 1. PAH의 retention time (예)

COMPUND	RETENTION TIME (min)
1. NAPHTHALENE	not available
2. ACENAPHTHALENE	7.66
3. ACENAPHTHENE	8.37
4. FLUORENE	10.5
5. PHENANTHRENE	15.0
6. ANTHRACENE	15.3
7. FLUORANTHENE	21.4
8 PYRENE	22.6
9. BENZ[a]ANTHRACENE	29.4
10. CHRYSENE	29.6
11. BENZO[e]PYRENE	36.4
12. BENZO[b]FLUORANTHENE	35.1
13. BENZO[k]FLUORANTHENE	35.2
14. BENZO[a]PYRENE	36.6
15. DIBEN[a,h]ANTHRACENE	43.9
16. BENZO[ghi]PERYLENE	45.6
17. INDEN[1, 2, 3 -cd]PYRENE	43.6

※ 실제 retention time은 칼럼과 age에 따라 변화될 수 있다.

### 7.3 농도의 계산

다음 식에 의하여 공기중의 각 PAH농도를 구한다.

$$C(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{W - B + W_f + W_b + B_f - B_b \cdot 10^3}{V} \quad (\text{식 1})$$

여기서 W : 시료필터에서의 각 PAH의 량 ( $\mu\text{g}$ )

$W_f$  : 앞면 흡착제에서의 각 PAH의 량 ( $\mu\text{g}$ )

$W_b$  : 뒷면 흡착제에서의 각 PAH의 량 ( $\mu\text{g}$ )

B : 공 필터에서의 각 PAH의 량 ( $\mu\text{g}$ )

$B_f$  : 앞면 흡착제에서의 각 PAH의 량 ( $\mu\text{g}$ )

$B_b$  : 뒷면 흡착제에서의 각 PAH의 량 ( $\mu\text{g}$ )

V : 실제로 채취된 공기량 (L)

[주 8]  $W_f$ 와  $W_b$ 는 시료채취동안에 휘발되었을 경우 처음부터 입자상 물질이 필터외에 포집된 분해물을 포함한다. 이것은 많은 PAH (예 : fluoranthene, naphthalene, fluorene, anthracene, phenanthrene)의 중요한 분획물일 수도 있다.

## 8.0 결과보고

## 9.0 참고자료

## 10.0 부록