

# 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 썬다.

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

**5.1.4** 흡착튜브에 뚜껑을 하고 알루미늄호일로 썬다.

**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 싸이クロhex산, 네번째는 메치렌크로라이드로 추출한다. 만약 적당하다면 번갈아하는 용매를 사용한다. PAH는 필터에 포집된 입자상물질에 의해 흡착 및 내부 이송될 수 있으므로 각 시료매트릭스로 부터 PAH의 회수를 최대화시키는 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 (μg)

W<sub>f</sub> : 앞면 흡착제에서의 각 PAH의 량 (μg)

W<sub>b</sub> : 뒷면 흡착제에서의 각 PAH의 량 (μg)

B : 공 필터에서의 각 PAH의 량 (μg)

B<sub>f</sub> : 앞면 흡착제에서의 각 PAH의 량 (μg)

B<sub>b</sub> : 뒷면 흡착제에서의 각 PAH의 량 (μg)

V : 실제로 채취된 공기량 (L)

[주 8] W<sub>f</sub>와 W<sub>b</sub>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