

환경대기 중 다환방향족탄화수소류(PAHs) -  
기체크로마토그래피/질량분석법  
(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air -  
Gas Chromatography/Mass Spectrometry)

2021

## 1.0 개요

### 1.1 목적

다환방향족탄화수소류 (PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons)는 일부 물질의 높은 발암성 또는 유전자 변형성 때문에 대기오염물질 중 관심을 받고 있는 물질로서 특히 벤조(a)피렌은 높은 발암성을 가지는 것으로 알려져 있다. 시료 채취방법으로는 입자상/가스상을 석영필터와 PUF (polyurethane foam)나 흡착수지 (resin)를 사용하며 분석 방법으로는 높은 감도를 가지고 있는 기체크로마토그래피/질량분석법을 사용한다.

### 1.2 적용범위

측정대상의 화합물은 일반적인 탄화수소류와 달리 질소, 황, 산소 등 다른 원소를 포함한 다환방향족탄화수소류 (이하 “PAHs”라 한다) 환 (ring) 구조의 물질들도 포함적으로 의미한다. PAHs는 대기 중 비휘발성물질 또는 휘발성물질들로 존재한다. 비휘발성 (증기압  $<10^{-8}$  mmHg) PAHs는 필터 상에 포집하고 증기 상태로 존재하는 PAHs는 PUF (polyurethane foam), 흡착수지를 사용하여 채취한다. 이 방법으로 측정되는 유해대기측정망의 다환방향족 탄화수소류는 표 1과 같다. 이 시험방법은 일반대기 중의 PAHs에 대한 시료에 적용하며 측정 방법상 0.01 ng ~ 1 ng 범위이다.

표 1. PAHs의 종류

No.	명칭	CAS No.	화학식	분자량
1	아세나프텐 (acenaphthene)	83-32-9	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154.21
2	아세나프틸렌 (acenaphthylene)	208-96-8	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152.19
3	안트라센 (anthracene)	120-12-7	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.23
4	벤즈(a)안트라센 (benz(a)anthracene)	56-55-3	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.29
5	벤조(b)플로란센 (benzo(b)fluoranthene)	205-99-2	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.31
6	벤조(k)플로란센 (benzo(k)fluoranthene)	207-08-9	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.31
7	벤조(g,h,i)퍼릴렌 (benzo(g,h,i)perylene)	191-24-2	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.33
8	벤조(a)피렌 (benzo(a)pyrene)	50-32-8	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.31
9	벤조(e)피렌 (benzo(e)pyrene)	192-97-2	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.31
10	크라이센 (chrysene)	218-01-9	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.29
11	다이벤즈안트라센 (dibenz(a,h)anthracene)	53-70-3	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278.35
12	플루오란텐 (fluoranthene)	206-44-0	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.25
13	플루오렌 (fluorene)	86-73-7	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166.22
14	인덴노피렌 (indeno(1,2,3-c,d)pyrene)	193-39-5	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.33
15	나프탈렌 (naphthalene)	91-20-3	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128.17
16	페난트렌 (phenanthrene)	85-01-8	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.23
17	피렌 (pyrene)	129-00-0	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.25
18	코로넨 (coronene)	191-07-1	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	300.35
19	퍼릴렌 (perylene)	198-55-0	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.31

### 1.3 간섭물질

PAHs는 넓은 범위의 증기압을 가지며 대략  $10^{-8}$  kPa 이상의 증기압을 갖는 PAH는 환경대기 중에서 기체와 입자상으로 존재한다. 따라서 총 PAHs의 대기 중 농도를 정확한 측정을 위해서는 여과지와 흡착제의 동시 채취가 필요하다.

시료채취과정과 측정 과정 중에 실제 대기 중의 불순물, 용매, 시약, 초자류, 시료채취 기기의 오염에 따라 오차가 발생하며 측정 및 분석과정 중의 동일한 분석 절차의 바탕시료 점검을 통하여 불순물에 대한 확인이 필요하다.

## 2.0 용어정의

## 2.1 머무름시간 (RT, retention time)

크로마토그래피용 컬럼에서 특정화합물질이 빠져나오는 시간. 측정 운반기체의 유속에 의해 화학물질이 기체 흐름에 주입되어서 검출기에 나타날 때까지 시간

## 2.2 다환방향족탄화수소 (PAHs)

두 개 또는 그 이상의 방향족 고리가 결합된 탄화수소류

## 2.3 대체표준물질 (surrogate)

추출과 분석 전에 각 시료, 바탕시료, 매체시료 (matrix-spiked)에 더해지는 화학적으로 반응성이 없는 환경 시료 중에 없는 물질

## 2.4 내부표준물질 (IS, internal standard)

알고 있는 양을 시료 추출액에 첨가하여 농도측정 보정에 사용되는 물질로 내부표준물질은 반드시 분석목적 물질이 아니어야 한다.

## 3.0 분석기기 및 기구

### 3.1 기체크로마토그래프(질량)

#### 3.1.1 주입구 (injector)

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

#### 3.1.2 본체

기체크로마토그래프의 본체는 분리관이 내부에 연결되어 내부온도 조절이 가능한

구조를 갖고 있어야 한다. 온도의 조절범위는 실온 ~ 350 °C 까지 승온조절이 가능하여야 한다.

### 3.1.3 모세관 컬럼 (capillary column)

비극성 모세관 컬럼으로 DB-5 등 관의 내벽에 정지상이 결합된 모세관 컬럼을 사용하며, 모세관 컬럼의 길이는 충분한 분해능을 갖기 위해 일반적으로 30 m ~ 60 m 길이의 내경은 0.25 mm ~ 0.32 mm, 정지상 필름의 두께가 0.25 µm ~ 5 µm 인 것을 사용하나 분석 대상물질에 따라 별도 규격제품을 사용할 수 있다.

### 3.1.4 질량검출기 (mass spectrometer)

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, 검색질량범위는 (scan range) 30 amu ~ 300 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 °C, 추출조작 시 누출이 있어서는 안 된다. 유기용제의 이송압력은 3000 PSI (20 MPa), 추출시료를 받는 용기는 40 mL, 60 mL 용량의 바이알로 구성된다.

## 3.3 속슬레 (soxhlet) 추출장치

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

## 3.4 고용량 공기시료채취기 (high volume air sampler)

입자상물질 채취용 여과지와 기체상물질 채취용 폴리우레탄폼 (PUF)을 장착하고, 표준상태 (0 °C, 1기압)에서 225 L/min ~ 750 L/min로 환경대기 중 공기를 흡입할

수 있어야 하며, 24 시간 동안 324 m<sup>3</sup> 보다 큰 전체유량을 얻을 수 있어야 한다.

### 3.5 K-D농축기 (Kuderna-Danish concentrator)

시료의 농축을 위해 구데르나다니쉬 농축기를 사용한다. K-D 농축기는 3구 스나이더관과 500 mL 증류 플라스크, 표선이 있는 10 mL의 농축수기, 수욕조 ( $\pm 2$  °C 이내로 조절이 가능한 것) 또는 가열맨틀, 냉각장치 등으로 구성되어야 한다.

### 3.6 회전증발농축기 (rotary evaporator)

추출, 정제 시료의 농축을 하며 시료 증발을 위한 감압장치와 가열장치. 300 mL 수기, 감압장치, 냉각장치로 구성한다.

### 3.7 정제용 컬럼

직경 1 cm × 길이 10 cm, 스텐드 (10.0 부록 그림 2)

### 3.8 질소농축장치

추출 정제된 시료의 농축액을 추가로 농축하기 위하여 1 mL 이하 용량의 농축관과 질소 증발장치 (필요시 가열장치 포함)로 구성한다.

## 4.0 시약 및 표준용액

### 4.1 입자상 여과지

입자상물질을 채취하기 위하여 산 처리된 석영섬유 여과지 (QFF, quartz fiber filter)는 알루미늄 결합체가 아닌 석영섬유필터를 원재료로 한 것으로서 시료채취 장치의 형상에 따라 적절한 것을 사용하며, 사용 전에 여과지를 600 °C에서 6 시간 이상 가열하여 불순물을 제거한다. 사용 전 전처리한 여과지 중의 한 장을 공 시료로 하여 분석하고 그 농도가 각각의 분석대상 물질에 대하여 10 ng/필터 이하인 것을 사용한다. 현장으로 이동하기 전에 확인용으로 PUF 유리 카트리지 일체와 결합

하기 전에는 깨끗한 보관함에 여과지를 따로 보관한다.

## 4.2 가스상 채취용 물질

가스상 PAHs를 채취하기 위하여 폴리우레탄폼(PUF, polyurethane foam) 또는 흡착 수지를 사용한다. 가스상 채취용 물질을 사용할 때 아래의 과정에 따라 전처리를 하여야 한다.

### 4.2.1 폴리우레탄폼(PUF, polyurethane foam)

4.2.1.1 폴리우레탄폼은 밀도  $0.016 \text{ g/cm}^3$  이상이며 크기는 직경 6 cm ~ 10 cm, 두께는 5 cm 이상의 것을 사용한다. PUF의 전처리를 위하여 사용되는 속슬레 추출장치에 200 mL ~ 250 mL의 다이클로로메테인로 2 시간 순환 세척한다.

4.2.1.2 순환 세척한 용매를 깨끗한 초자에 옮겨 보관하고 필요하다면 나중 분석에서 초자류의 바탕시료 분석에 사용한다.

4.2.1.3 세척된 속슬레 추출장치에 아세톤을 넣어 14 시간 ~ 24 시간 추출 (4주기/시간)한다. (카트리지의 재활용 시 5 % 디에틸에테르를 헥세인에 넣은 것을 가지고 세척)

4.2.1.4 세척이 끝난 PUF는 수분흡입기와 연결된 진공오븐 (vacuum oven)에서 건조시키고 상온에서 냄새가 나지 않을 정도 (2 시간 ~ 4 시간)로 건조시킨다.

4.2.1.5 PUF가 포함된 유리 카트리지 (glass cartridge)를 헥세인으로 세척한 호일로 싸고 라벨을 붙여 테프론 테이프로 단단하게 포장한다.

4.2.1.6 유리 카트리지를 공 시료로 하여 분석하고 그 농도가 각각의 분석대상물질에 대하여 10 ng/카트리지 이하인 것을 사용한다.

### 4.2.2 흡착 수지

4.2.2.1 흡착 수지는 스타이렌/다이비닐벤젠 계열의 다공성 고분자 수지를 사용하

며, 사용 전에 흡착 수지의 성상에 맞게 세정 및 충분히 건조 후 데시케이터에 보관하여 사용한다.

**4.2.2.2** 속슬레 추출장치의 세척은 위와 동일한 방법으로 세척한다.

**4.2.2.3** 흡착 수지 60 g을 속슬레 장치에 넣고 다이클로로메테인을 사용하여 4 주기/시간 간격으로 16 시간 동안 세척 한다. 세척 후 새로운 용매로 갈아준 후 한 번 더 4 주기/시간 속도로 16 시간 동안 세척한다.

**4.2.2.4** 속슬레로부터 흡착 수지를 빼내어 실온에서 진공건조휘발 (vacuum drying under nitrogen gas atmosphere)를 사용하여 2 시간 ~ 4 시간동안 용매 냄새가 나지 않을 때까지 건조시킨다.

**4.2.2.5** 유리 카트리지를 헥세인으로 세척하고 약 55 g의 흡착 수지를 2인치 정도의 깊이로 유리카트리지에 넣는다.

**4.2.2.6** 흡착제가 포함된 유리 카트리지를 헥세인으로 세척한 호일로 싸고 라벨을 붙이고 테프론 테이프로 단단하게 포장한다. 한 개의 유리 카트리지를 공 시료로 하여 분석하고 그 농도가 각각의 분석대상 물질에 대하여 10 ng/카트리지 이하인 것을 사용한다.

**[주 1]** 흡착 수지는 XAD-2 수지 (Amberlite사) 또는 동등 이상 성능의 다공성 고분자 수지를 사용할 수 있으며, 항목별 환경대기시료 중 시험기준의 회수율 기준을 만족하여야 한다.

### **4.2.3 알루미늄 호일 등**

헥세인으로 세척된 알루미늄 호일은 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** 10 % 에테르 (ether)/헥세인 (n-hexane) 잔류농약용

**4.3.2** 헥세인 (hexane) : 고순도, 최상급 (GC 용)

**4.3.3** 다이클로로메테인 (methylene chloride) : 고순도, 최상급 (GC 용)

**4.3.4** 무수황산소듐 (sodium sulfate, anhydrous) : 입상, 얇은 접시에서 400 °C에서 4 시간 가열한 후 다이클로로메테인으로 정제

**4.3.5** 디에틸에테르 (diethyl ether) : 고순도, 최상급 (GC 용), PUF용 추출용매

**4.3.6** 펜테인(pentane) : 고순도, 최상급 (GC 용)

**4.3.7** 실리카겔 (silicagel) : 고순도, 70 메쉬 ~ 230 메쉬 (mesh)

**4.3.8** 정제용 대체표준물질 (laboratory surrogate standard)

대체표준물질은 화학적으로 환경시료에 검출되지 않는 물질로서 속슬레의 추출영향, 시료처리과정 오차 등을 확인하며 추출이나 공정 앞에 각 시료, 공 시료에 첨가한다.

**4.3.9** 표준용액

여러 종의 PAHs가 혼합된 상태의 제조된 농도의 혼합표준액을 사용하며 소급성이 인증된 표준용액을 사용한다. 표준물질의 원액과 혼합용액은 테프론 마개가 있는 병에 넣어 4 °C ( $\pm 2$  °C)에 보관한다. 모든 표준물질은 빛으로부터 보호한다. 시료, 시료추출액, 표준물질은 분리해서 보관하여야 한다. 원액 표준용액은 12 개월 후나 정도관리 시료와 비교 하였을 때 오차율이 커진다면 교체하여야 하며, 희석하여 사용한 표준물질은 6 개월 동안 사용가능하다.

## 5.0 시료채취 및 관리

### 5.1 일반사항



**5.1.1** 환경대기시료는 폴리우레탄폼 (PUF) 2 개를 장착할 수 있는 유리재질 또는 금속재질의 지지대 (지지 고정을 위한 통)의 시료카트리지를 석영섬유필터의 후단에 직렬로 연결시킨 고용량 공기시료채취기로 채취한다.

**5.1.2** 채취기는 공기의 흐름을 막는 물체로부터 적어도 2 m 이상 떨어진 공기의 흐름에 장애가 없는 지역에 설치하여야 하며, 채취기의 배출관 (exhaust hose)은 채취된 공기가 다시 시료 상단으로 재순환되는 것을 방지하기 위하여 반드시 풍하측 바람방향(downwind)으로 놓아야 한다.

**5.1.3** 환경대기 시료는 시험 목적에 따라 225 L/min ~ 750 L/min 유속으로 24 시간이상 채취하며, 비 또는 눈이 내리는 날씨는 가급적 피한다.

## 5.2 시료 채취 장치

### 5.2.1 시료채취장치의 구성

환경대기시료 채취 장치 (ambient air sampler)는 입자상물질과 기체상 물질을 동시에 채취할 수 있도록 여과지 장착이 가능한 입자상물질 채취부, 기체상물질의 채취가 가능하도록 하는 흡착제의 장착부, 펌프, 유량계 또는 유량 측정부, 주요 장치를 강우 등으로 부터 보호할 수 있는 것으로 하여 구성되어있는 고용량 공기시료채취기 (high volume air sampler)를 사용한다 (10.0 부록 그림 3, 4 참조). 고용량 공기시료채취기는 입자상물질 채취용 여과지와 기체상물질 채취용 폴리우레탄폼 (PUF)을 장착하고, 표준상태 (0 ℃, 1기압)에서 225 L/min ~ 750 L/min로 환경대기 중 공기를 흡입할 수 있어야 하며, 24 시간 동안 324 m<sup>3</sup>보다 큰 전체유량을 얻을 수 있어야 한다.

### 5.2.2 시료채취장치의 재질

시료채취장치의 재질은 다환방향족탄화수소류의 모니터링에 부합하도록 유기화합물 질로부터 영향을 받지 않는 재질로서 플라스틱류 및 그와 유사한 재질의 사용은 피하고, 금속 또는 유리재질로 구성되도록 한다.

## 5.3 시료채취 및 관리

### 5.3.1 시료채취장치 조립

**5.3.1.1** 세척된 시료도입부의 아래쪽 챔버를 떼어낸다. 일회용의 깨끗한 나이론이나 면장갑을 착용하고 운반함에서 깨끗한 유리 흡착제 케이스 (PUF용)를 꺼낸다. 테프론 마개가 있으면 제거하여 시료채취 후 다시 사용할 수 있도록 운반함에 넣어 둔다.

**5.3.1.2** 아래쪽 챔버에 가스상 흡착제 케이스를 넣고 챔버를 다시 부착한다.

**5.3.1.3** 헥세인으로 깨끗이 행군 테프론으로 끝이 감긴 집게를 사용하여 조심스럽게 깨끗이 전처리된 섬유 여과지를 여과지 홀더에 놓고 테프론 재질의 링 또는 접합부가 테프론 처리된 케이스를 덮고, 클램프로 잠근다. 모든 연결부분은 꼭 조여지게 조립되어야 한다. 시료채취 지점으로 이동하는 동안 카트리지로 반 휘발성 물질들이 후반 확산하는 것을 방지하기 위해 시료 카트리지의 볼 (ball) 조인트 위에 알루미늄 호일 조각을 놓는다.

[주 1] 이동 중 카트리지가 오염에 노출될 수 있다.

**5.3.1.4** 시료채취기를 가지러 가는 동안 카트리지는 운반 가방에 놓는다.

### 5.3.2 시료채취

**5.3.2.1** 시료채취기에서 모듈을 제거하고 시료와 닿는 모든 부분을 실험과정의 같은 시약등급의 헥세인으로 닦는다. 시료를 채취하기 전에 모듈에서 헥세인을 증발시킨다.

**5.3.2.2** 시료 채취기의 종류에 따라 예열이 필요한 시료 채취기는 시료 카트리지가 없는 상태에서 시료 채취펌프를 작동하여 약 5 분 정도 예열 작동한다.

**5.3.2.3** 시료채취기를 작동시켜, 여과지와 흡착제가 채워진 유량 설정용 카트리지를 장착한 후, 225 L/min ~ 750 L/min의 범위에서 원하는 유량으로 조절한다. 한

변 유량이 적절히 맞춰지면 부주의하게 설정 값이 바뀌지 않도록 주의한다.

**5.3.2.4** 시료채취기 작동을 멈춘 후, 유량 설정용 카트리지를 제거하고 다시 시료 카트리지를 장착하면 시료채취 준비가 끝난다.

**5.3.2.5** 시료채취기의 유량계를 보며 유량밸브를 조절하며 영점 값을 점검한다. 대기온도, 기압계 압력, 시료채취기 일련번호, 여과지번호, PUF 카트리지 번호를 현장 데이터 기록지에 기록한다.

**5.3.2.6** 전압조절계와 유량조절 밸브를 설정 값에 놓고 전원을 켜다. 시작시간을 기록한다. 필요하다면 유량조절 밸브를 맞춘다.

**5.3.2.7** 유속과 총량이 자동으로 조절되지 않는 시료채취기의 경우 4 시간 ~ 6 시간 간격으로 표준상태 (0 °C, 760 mmHg)에서의 시료채취량을 환산하기 위하여 기온, 기압, 동압(magnehelic gage, mmHg), 시간, 습도 등을 기록하여야 한다.

**5.3.2.8** 유속과 총 유량이 자동으로 조절 및 기록되는 시료채취기의 경우 5.3.2.5 ~ 5.3.2.7을 생략할 수 있다.

### **5.3.3 시료회수**

**5.3.3.1** 시료채취가 끝나면 전원을 끈다. 조심스럽게 여과지와 흡착 카트리지가 있는 시료채취기 도입부를 제거한다. 깨끗한 지역으로 운반하는 동안 카트리지를 보호하기 위해 여과지 위에 보호판을 덮는다. 시료 카트리지 일체의 바닥주위에 알루미늄 호일을 놓는다.

**5.3.3.2** 시료채취유량이 초기 값과 10 % 이상 차이가 있을 때는 원인을 알아보고 시료로 쓸 것인지 결정한다.

**5.3.3.3** 깨끗한 회수지역으로 시료 카트리지 일체를 옮긴다.

**5.3.3.4** 흰 면장갑을 끼고 아래쪽 모듈챔버에서 PUF 유리 카트리지를 원래 포장했던 곳에 넣고 알루미늄 호일로 포장한다.

**5.3.3.5** 조심스럽게 테프론으로 끝은 찢 집게를 사용하여 석영여과지를 제거한다. 여과지를 시료가 안쪽으로 가도록 반으로 접어 PUF 유리 카트리지와 같이 넣는다.

**5.3.3.6** 합쳐진 시료를 헥세인으로 세척한 알루미늄 호일로 싸고 테프론 마개로 막고 원래 알루미늄 운반함에 넣는다. 시료 라벨을 만들어 운반함에 넣는다.

**5.3.3.7** 운반함은 냉장 보관하거나 채취된 분석대상물질이 광분해 되는 것을 막기 위해 가능한 자외선으로부터 보호해야 한다. 시료채취와 분석 시간의 차이가 24 시간이 넘으면 4 °C에서 냉장보관 한다. 냉장 보관 시 기타 다른 유기용제류 등 불순물의 오염에 주의한다.

**5.3.3.8** 현장시료 채취조건과 같이 현장 바탕시료 여과지/PUF 카트리지는 1 개 이상 실험실로 회수한다.

**5.3.3.9** 시료는 냉장 보관 운반저장하며 시료는 4 °C에서 7 일 이내 추출하고 추출액은 40 일 이내 분석한다.

#### **5.3.4 시료채취 과정의 QA/QC**

**5.3.4.1** 시료채취기는 1 년마다 1 회 이상 교정하여야 한다.

**5.3.4.2** 시료채취 유량의 정확성을 기하기 위하여 6 시간 간격으로 대기 온도, 기압, 시료채취기 압력게이지 등의 값을 확인하고 기록한다. 단, 자동 기록장치가 부착된 경우에는 6시간 간격의 확인 기록을 생략할 수 있다.

**5.3.4.3** 시료채취 과정 중 흡입펌프에 전원공급용 브러쉬 (motor brush)를 사용하는 장비의 경우 마모에 의한 중단을 방지하기 위하여 교환 일시를 채취기에 표시하고, 마모상태를 주기적으로 확인한다.

## **6.0 정도관리**

### **6.1 분석기기의 설치조건**

### 6.1.1 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식 기체나 먼지가 적고, 실온 5 °C ~ 35 °C, 상대습도 85 % 이하로서 직사광선이 쏘이지 않는 곳으로 한다.

### 6.1.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

**6.1.2.1** 공급전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압의 10 % 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

**6.1.2.2** 전자기유도는 대형변압기, 고주파 가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다.

**6.1.2.3** 접지저항 10 Ω 이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

## 6.2 분석 전 준비

### 6.2.1 장치의 고정설치 여부 확인

**6.2.1.1** 장치를 설치하고 기체류의 배관을 한 다음, 기체의 누출이 없는가를 확인한다. 이때 가스통은 화기가 없는 실외의 그늘진 곳에 넘어지지 않도록 고정하여 설치한다.

**6.2.1.2** 장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

### 6.2.2 컬럼의 부착 및 기체 누출시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 제조된 컬럼을 장치에 부착한 후, 운반기체의

압력을 사용압력 이상으로 올리고, 컬럼 등의 접속부에 누출시험<sup>[1]</sup>을 하며 누출이 없음을 확인한다.

### 6.2.3 시료의 준비

분석하는 시료를 분석 방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

## 6.3 분석결과와 기재

### 6.3.1 일반사항

#### 6.3.1.1 시료채취일

#### 6.3.1.2 시료채취자명

#### 6.3.1.3 시료채취장소

### 6.3.2 분석조건

#### 6.3.2.1 전처리장비 : 전처리 방식, 온도설정, 유로구성 등

#### 6.3.2.2 시료주입장치 : 시료주입장치의 종류와 특성을 명기한다.

#### 6.3.2.3 시료 및 표준용액 주입량, 및 주입방법

#### 6.3.2.4 GC 분석조건을 명기. 컬럼 종류 및 제원, 오븐의 조건, 유속, 유량, 검출기의 종류, split 조건

#### 6.3.2.5 검출기 조건 및 검출방식

### 6.3.3 분석결과

---

[1] 열전도도 방식과 같은 누출감지기를 사용한다.

**6.3.3.1** 성분의 확인방법 : 표준용액 및 시료의 크로마토그램에서 각 피크의 머무름시간과 분리도를 나타낸다.

**6.3.3.2** 표준용액 및 시료의 정량결과를 나타낸다. 표준용액 및 시료의 분석 크로마토그램에서의 피크 적분량 결과와 표준용액의 검정곡선 결과를 나타낸다.

**6.3.3.3** 시료의 측정결과 검정곡선에 따른 시료의 측정농도의 결과를 나타낸다.

#### **6.3.4 정량법**

표준물질의 종류, 순도와 혼합물일 경우에는 농도범위 및 제조방법을 명기한다.

### **6.4 내부 정도보증/정도관리 방법**

#### **6.4.1 방법검출한계측정**

방법검출한계 (MDL, method detection limit)를 결정하기 위해서는 검출한계에 다다를 것으로 생각되는 농도를 7 번 반복 측정한 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.14[2]를 곱한다. 벤조(a)피렌 값으로 검출한계는 0.2 ng 이하이어야 한다.

#### **6.4.2 분석정밀도 및 직선성**

동일한 시간 동안 동일한 조건에서 3 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 피크 (peak)의 머무름시간 (RT: retention time)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정·분석의 정밀도는 3 회 반복 분석의 표준편차로서 구하고 이 값은 2.0 ng/μL의 농도에서 10 % 이내로 한다. 직선성은 대기 중 농도 표준용액 1 ng ~ 10 pg 범위에서  $r^2 = 0.98$  이상이어야 한다.

#### **6.4.3 정도관리 주기**

내부정도관리주기는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석 장비의 주요

---

[2] 7 회 반복분석에 대한 99% 신뢰구간에서의 자유도 값

부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

#### 6.4.4 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정 결과 산출된 측정 결과와 측정 시 얻어진 기본 자료는 정도관리 철에 같이 보관하여야 한다.

## 7.0 분석절차

### 7.1 시료의 추출

#### 7.1.1 정제용 대체표준물질 주입

추출에 앞서 추출용매에 대체표준물질을 첨가한다. 대체표준물질 회수는 허용한계 내에서 측정농도가 낮아지는지를 결정함으로서 허용을 평가한다. 1 µg의 최종농도를 얻기 위해서 속슬레 추출에 앞서 PUF 카트리지에 대체표준물질을 50 µg/mL를 20 µg 정도 첨가한다. 대체표준물질의 첨가는 기체크로마토그래피 (질량분석기)분석으로 속슬레 추출 영향, 시료처리 공정 오차 등을 확인한다.

표 2. 정제용 대체표준물질 주입량

정제용 대체표준물질 (laboratory surrogate standard)	총주입량(µg)
D <sub>10</sub> -fluorene	1
D <sub>10</sub> -pyrene	1

#### 7.1.2 속슬레 추출

시료의 분석이 24 시간 이상 걸리면 4 °C 이하 냉장 보관하도록 한다. 형광등에 시료의 노출을 최소화한다. 모든 시료는 시료채취 후 일주일 이내에 추출하여야 하고 다음의 방법에 따라 추출한다. 또한 가속용매 추출장치를 사용할 수도 있다

##### 7.1.2.1 속슬레 장치를 사용하기 전에 10 % 다이에틸에테르-헥세인을 700 mL ~



750 mL를 속슬레 장치에 넣고 2 시간 환류시킨다. 장치를 식히고 분리하여 10 % 디에틸에테르-헥세인을 깨끗한 유리병에 옮긴다. 나중에 바탕으로 분석한다. 가속용매추출장치(ASE)를 사용하여 여과지와 수지를 추출할 수도 있다

**7.1.2.2** 속슬레 장치에 필터와 흡착제를 넣는다.

**7.1.2.3** 추출에 앞서 추출용매에 적절한 실험실 대체표준물질을 첨가한다.

**7.1.2.4** PUF를 흡착제로 사용하였을 경우에는 10 % 디에틸에테르-헥세인 용매, 흡착수지를 흡착제로 사용하였을 경우에는 디클로로메테인 용매를 각각 700 mL ~ 750 mL 넣고 3 주기/시간의 속도로 환류시킨다. 냉각 후 장치를 분리한다.

**7.1.2.5** 약 10 g의 무수황산소듐이 들어있는 건조 컬럼을 통해 속슬레 추출액을 통과시켜 건조된 추출액을 모은다.

**7.1.2.6** 10 % 디에틸에테르-헥세인 100 mL ~ 125 mL로 추출플라스크와 건조 컬럼을 행구고 전량 앞의 추출용매와 합친다.

**7.1.2.7** 500 mL 증발 플라스크에 10 mL 농축관을 붙여 K-D농축기를 설치한다 (10.0 부록 그림 1). 회전증발 농축기를 사용하여 시료를 농축할 수 있다.

**7.1.2.8** 두 개의 비등석 (10/40 mesh)을 넣고 K-D 플라스크에 3구 스나이더 (3-ball macro-snyder) 컬럼을 붙이고, 60 °C ~ 65 °C 항온조를 사용하여 추출액을 농축한다. K-D 농축기를 농축관 일부만 뜨거운 물에 담기기 위해서 뜨거운 항온조 (~ 50 °C)에 놓고, 플라스크의 둥근 표면이 뜨거운 증기에 잠기게 한다. 장치의 수직적 위치와 1 시간 안에 농축이 완료될 정도의 물 온도를 맞춘다. 증류의 적절한 속도에서 컬럼의 불이 활발하게 딱딱 소리를 내며 부딪칠 것이나, 챔버는 농축된 용매로 넘치지 않을 것이다. 외견상 액의 용량이 대략 5 mL가 되었을 때, K-D 장치를 항온조에서 꺼내고 적어도 5 분 동안 물을 빼고 냉각시킨다.

**7.1.2.9** 스나이더 컬럼을 제거하고 플라스크와 농축관 연결부분을 5 mL 사이클로헥세인으로 행군다. 이 작업에는 1 mL 주사기 적당하다.

7.1.2.10 개방형 스나이더 (micro-snyder)를 장착한 보정된 1 mL K-D 농축관을 30 °C ~ 35 °C 따뜻한 항온조에 놓고, 추출액 위에 깨끗하고 건조한 질소를 부드럽게 흘려 용매의 용량을 1 mL 아래로 증발시킨다.

7.1.2.11 작업하는 동안에 헥세인으로 여러 번 농축관 안쪽 벽을 행귀 내려야 한다.

7.1.2.12 농축액이 건조해지면 않도록 증발 동안 관의 용매 높이는 항온조 물의 높이보다 항상 아래를 유지해야 한다.

7.1.2.13 정제 후 헥세인으로 최종 용량을 1 mL로 맞춘다. 라벨이 된 테프론 나선형 마개 뚜껑에 추출액을 옮겨서  $4 \pm 2$  °C에서 보관한다.

## 7.2 시료의 분석

### 7.2.1 내부표준물질 주입

기기분석 전에 내부표준물질을 추출액에 넣는다. 기체크로마토그래피 (질량분석기) 분석에 앞서 각 5 개의 검정 표준물질의 각 1 mL에 최종농도가 0.5 ng/μL가 되도록 내부표준물질 (10 μL)을 넣는다. 이를 위해 50 ng/μL의 최종농도를 만들기 위해 10 mL 부피플라스크에 2000 ng/μL 내부표준물질 혼합용액을 250 μL 넣고 희석하여 1:40 희석액을 준비한다. PAHs 분석에서 희석된 내부표준물질은 대상물질과 분석적으로 경향이 비슷한 것이 선택된다. PAHs 분석에 다음의 내부표준물질이 적용된다.

표 3. 내부표준물질 주입량

내부표준물질	총주입량(μg)
D <sub>8</sub> -나프탈렌 (D8-naphthalene)	0.5
D <sub>10</sub> -아세나프텐(acenaphthene )	0.5
D <sub>10</sub> -페난트렌(phenanthrene)	0.5
D <sub>12</sub> -크라이센(chrysene)	0.5
D <sub>12</sub> -퍼릴렌(perylene)	0.5

### 7.2.2 기기분석

**7.2.2.1** 시료와 바탕시료의 분석에 앞서 질량분석기를 교정 (tuning)을 실시한다. 기본분석 허용범위를 얻지 못한다면 이온소스 (ion source), 필터 (filter)등을 세척하고 다시 교정 한다. 교정 결과 정상임이 확인된 후 표준물질을 사용하여 최소 3 개 이상의 검정곡선을 측정한다.

**7.2.2.2** 검정곡선 측정 후 12 시간 이내는 시료를 분석할 수 있으며 초기 검량물질 중 중간농도의 표준물질을 12 시간마다 그 반응 값 (response factor)를 측정하여 확인 후 이상이 없을 때 시료의 측정을 계속한다.

**7.2.2.3** 시료의 분석은 1  $\mu\text{L}$  ~ 2.0  $\mu\text{L}$ 를 주입하여 분석한다. 만일 최고농도의 표준물질을 주입했을 때 질량분석기에 포화 된다면 검량농도를 조절한다.

**7.2.2.4** 전체 이온 검색방법 (SCAN mode)을 선택하였을 때 질량스펙트럼의 이차 이온 (secondary ion)은 시료에 일차이온 (primary quantitation ion)에 방해물질이 있을 때 적용한다. 시료 중의 불순물이 많아 정성분석에 어려움이 있을 때는 선택 적 이온 분석 방법 (SIM)을 선택하여 분석할 수 있다.

**7.2.2.5** 각 검량 단계에서 대상물질과 대체물질에 대한 상대 머무름시간은 각 물질에 대한 평균 상대 머무름시간의  $\pm 0.06$  상대 머무름시간 단위 내에 있어야 한다. 검량 단계에서 각 내부표준물질에 대한 머무름시간 이동은 각 내부표준물질에 대한 평균 머무름시간 (RT)과 비교하여  $\pm 20$  초 이내에 있어야 한다.

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

**7.2.2.6.1** 기체크로마토그래피 또는 질량분석기 운전 조건을 점검하고 맞춘다.

**7.2.2.6.2** 시료주입부 (injector liner)를 세척하거나 교체한다.

- 제조사의 지시사항을 따라 컬럼에 용매를 흘린다.
- 컬럼을 약간 (대략 0.33 cm) 잘라 낸다.

- 컬럼을 교체한다.
- 더 크거나 더 작은 분해 (resolution)에 대해 질량분석기를 조절한다.
- 질량분석기의 질량 범위를 조절한다.
- 검정곡선을 다시 측정 한다.

**7.2.2.7 실험실 시험법 바탕시료 (laboratory method blank)**는 시료 분석에 사용될 모든 시약, 표준물질, 대체물질, 분석기기, 전처리 장치, 초자 그리고 용매를 이용하여 분석과정의 모든 단계를 수행한다. 전체 추출, 농축 분석과정을 통해 각 20 개 이하의 시료를 분석한다. 실험실은 또한 대체물질 또는 내부표준물질이 더해지지 않은 것을 제외한 실험실 시약 바탕시료를 분석한다. 깨끗하고 사용하지 않은 여과지와 유리 카트리지를 일체를 추출하고 분석한다. 모든 공 시료는 기기 성능 점검과 최초 검량 또는 지속적인 검량의 기술적 허용범위에 드는 GC/MS 시스템에서 분석한다. 공 시료에서 대체물질 각각에 대한 % 회수율은 허용범위에 들어야 한다. 공 시료에 대한 내부표준물질의 각각에 대해 면적 반응 변화는 가장 최근에 지속적인 검량 분석의 내부표준물질과 비교하여 - 50 %에서 + 100 % 이내여야 한다. 내부표준물질 각각에 대한 머무름시간은 공 시료와 가장 최근의 중간 표준농도 측정분석 사이에서  $\pm 20$  초 이내이어야 한다.

## 8.0 결과보고

### 8.1 농도계산

#### 8.1.1 시료 채취량

총 시료의 채취량은 표준온도와 압력으로 한다. 총 시료 채취량 ( $V_m$ )은 주기적으로 유속을 읽은 값으로 다음의 방정식에 이용하여 계산한다.

$$V_m = \frac{(Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n)}{N} \times t \quad (\text{식 1})$$

여기서,  $V_m$  : 통과된 총 공기 volume ( $m^3$ )

$Q_1, Q_2, \dots, Q_n$  : 측정된 유량 값 ( $m^3/\text{min}$ )

$N$  : 측정횟수

t : 시료채취시간 (min)

총 시료의 채취량은 표준온도 (0 ℃)와 압력 (760 mmHg)으로 환산하여 계산한다.

$$V_s = V_m \times \left(\frac{P_A}{760}\right) \times \left[\frac{273}{(273 + T_A)}\right] \quad (\text{식 2})$$

여기서,  $V_s$  : 표준상태로 보정한 시료 포집유량 ( $\text{m}^3$ )

$V_m$  : 시료 포집유량 ( $\text{m}^3$ )

$P_A$  : 채취 시 대기압 (mmHg)

$T_A$  : 채취 시 온도 (℃)

### 8.1.2 농도계산

분석의 바탕시료 값은 보정 하여준다. 각각의 분석된 시료의 농도는 검정곡선을 이용하여 다음의 식과 같이 계산한다.

$$\text{농도, ng/m}^3 = \frac{[(A_x)(V_t)(D)]}{[(V_i)(V_s)]} \quad (\text{식 3})$$

여기서,  $A_x$  : 시료의 분석된 반응 (area count)

$V_t$  : 총 시료의 량 ( $\mu\text{L}$ )

$D$  : 희석 배수

$V_i$  : 시료 주입량 ( $\mu\text{L}$ )

$V_s$  : 표준상태로 환산된 총 채취유량 ( $\text{m}^3/\text{min}$ ) (0 ℃, 760 mmHg)

다음의 식으로 분석 농도를 nmol/mol로 전환할 수 있다.

$$C_A (\text{nmol/mol}) = C_A (\text{ng/m}^3) \times (24.4/M.W_A) \quad (\text{식 4})$$

여기서,  $C_A$  : 분석농도 ( $\text{ng/m}^3$ )

$M.W_A$  : 분석물의 분자 농도 ( $\text{g/g-mol}$ )

## 9.0 참고자료

**9.1** U.S. EPA Compendium of Methods TO-14A. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), 2nd Edition, EPA/625/R-96/010b, Research Triangle Park, NC, (1997b).

**9.2** U.S. NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM), 4th edition, 2016, 2539, 3500, 5506.

## 10. 부록

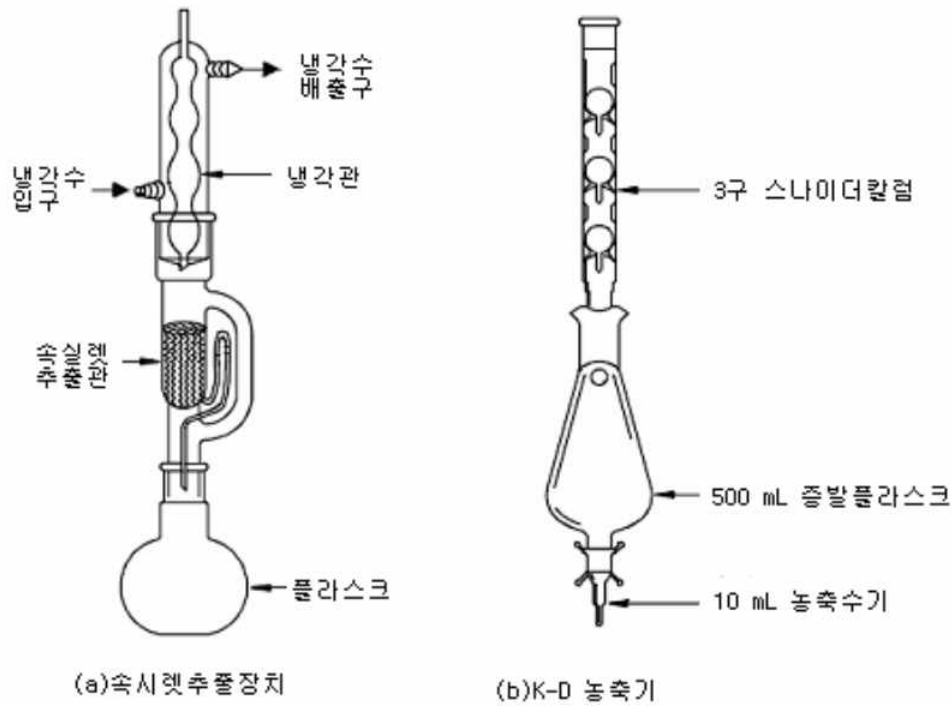


그림 1. 속슬레 추출장치와 구데르나다니쉬(K-D) 농축장치

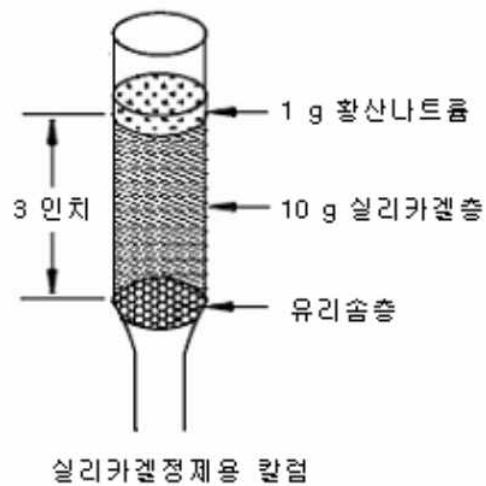


그림 2. 정제용 컬럼

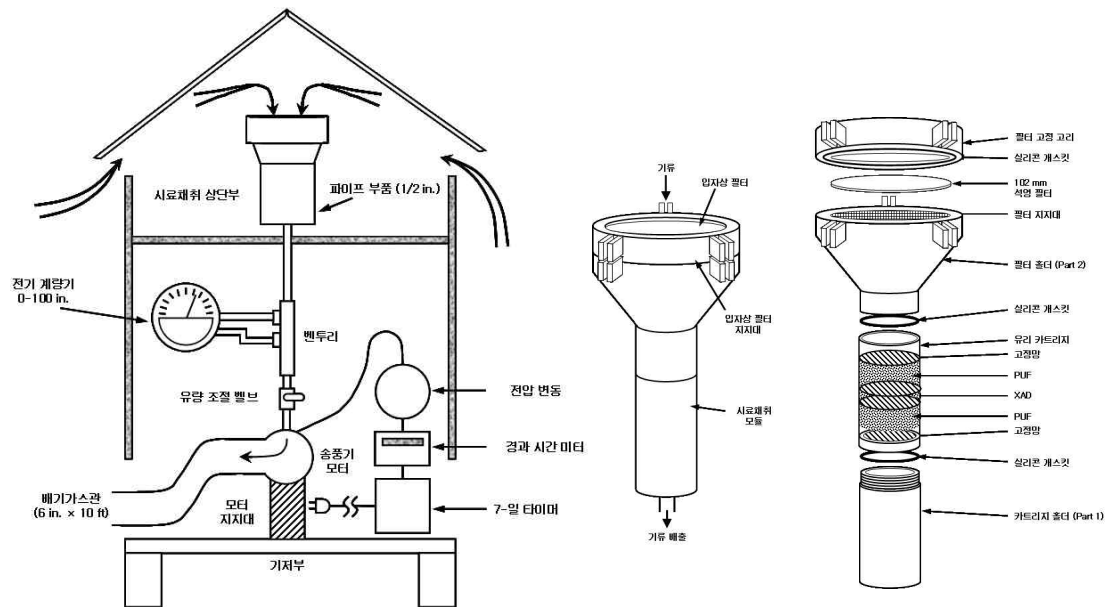


그림 3. 환경대기 시료채취 장치의 구성 예 (A형)

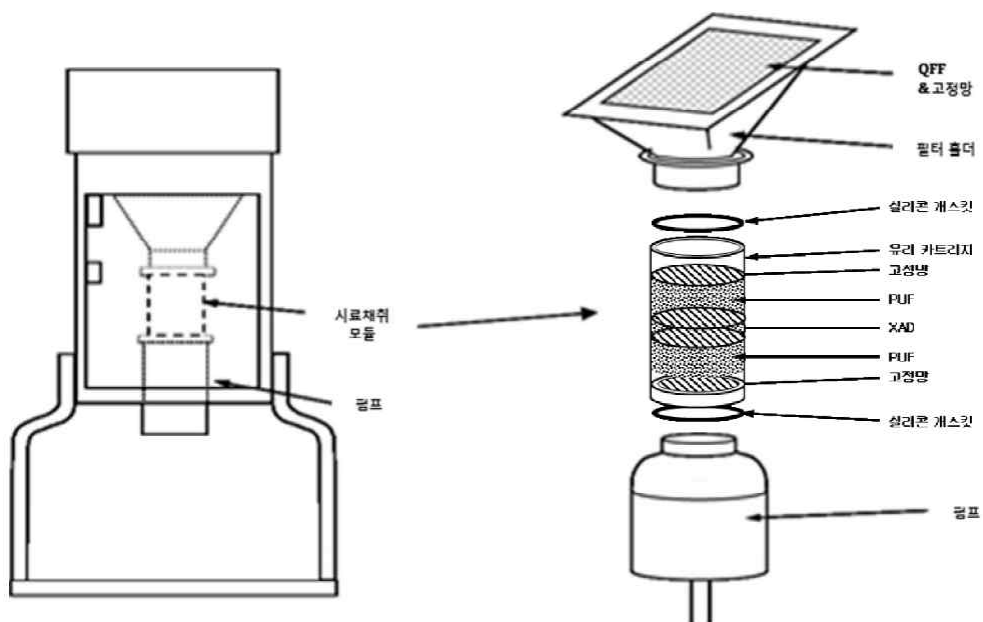


그림 4. 환경대기 시료채취 장치의 구성 예 (B형)



표 4. 다환방향족 탄화수소류 구조



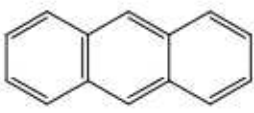
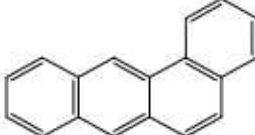
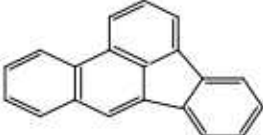
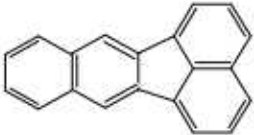

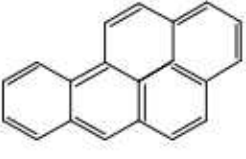

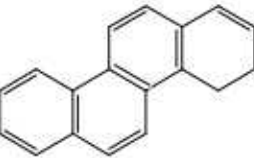
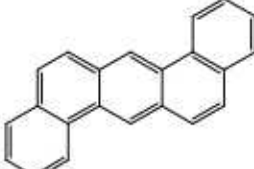
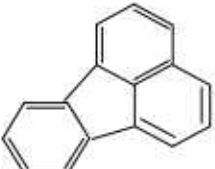
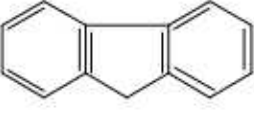
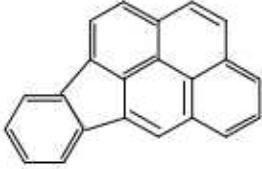
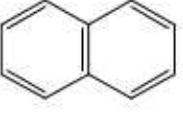
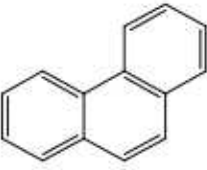

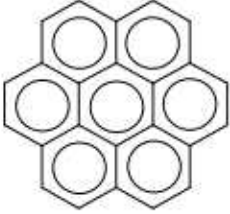
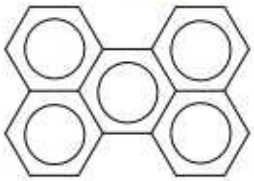
 acenaphthene	 acenaphthylene	 anthracene
 benz(a)anthracene	 benzo(b)fluoranthene	 benzo(k)fluoranthene
 benzo(g,h,i)perylene	 benzo(a)pyrene	 benzo(e)pyrene
 chrysene	 dibenz(a,h)anthracene	 fluoranthene
 fluorene	 indeno(1,2,3-c,d)pyrene	 naphthalene
 phenanthrene	 pyrene	 coronene
 perylene		

표 5. 다환방향족 탄화수소류 질량분석기 이온선택

Analyte	Primary Ion(m/z)	Secondary Ion(m/z)
pyrene	202	101.203
benz(a)anthracene	228	229.226
chrysene	228	226.229
benzo(a)pyrene	252	253.126
benzo(b)fluoranthene	252	253.126
benzo(k)fluoranthene	252	253.126
benzo(g,h,i)perylene	276	138.277
dibenz(a,h)anthracene	278	139.279
anthracene	178	179.176
phenanthrene	178	179.176
acenaphthene	154	153.152
acenaphthylene	152	151.153
benzo(e)pyrene	252	253.126
fluoranthene	202	101.203
fluorene	166	165.167
indeno(1,2,3-c,d)pyrene	276	138.227
naphthalene	128	129.127
perylene	252	253.126
coronene	300	150.301