유해화학물질공정시험기준 ES 08405.1

폼알데하이드-고성능액체크로마토그래피

2019

Formaldehyde-High Performance liquid Chromatography

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 도배용 풀, 가구용 무늬목, 직물, 3세 이하 유아용제품 및 유연제에서 폼알데하이드를 측정하는 방법으로서, 시료 중에 폼알데하이드를 2,4-디니트로페닐하이드라진으로 유도체화한 후 일정 배율로 묽혀 액체크로마토그래프로 분리한 다음 자외선검출기로 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 도배용 풀, 가구용 무늬목, 직물, 3세 이하 유아용제품 및 유연제 중에 폼알데하이드(formaldehyde, CAS No: 50-00-0)의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 방법에 의한 도배용 풀, 가구용 무늬목, 직물, 3세 이하 유아용제품 및 유연제 중에 폼알데하이드의 정량한계는 30 mg/L이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 유리기구류는 세정제, 수돗물, 정제수 그리고 아세톤으로 차례로 닦아준 후 105 ℃에서 건조한 후 식혀 알루미늄포일로 덮어 깨끗한 곳에 보관하여 사용한다.

1.3.2 2,4-디니트로페닐하이드라진 시약에 폼알데하이드가 오염되는 일이 자주 발생하는데 이 때는 2,4-디니트로페닐하이드라진을 재결정하여 사용하여야 한다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프

3.1.1 고성능액체크로마토그래프는 이동상보관부, 용매전달부, 시료주입부, 분리관 및 검출부로 구성되고 검출부에서 나온 신호을 기록부에서 측정목적에 따라 여러 가지 형식으로 보고한다.

3.1.2 컬럼은 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 cm ~ 30 cm의 스테인리스 강관에 옥타데실실릴기(ODS)를 화학 결합시킨 실리카겔(입경 3 μm ~ 10 μm)을 충전한 것 또는 이와 동등의 분리능을 갖는 것을 택하여 시험한다.

3.1.3 이동상은 아세토나이트릴 : 물(30 : 70)을 사용한다.

3.1.4 고성능액체크로마토그래프의 조건은 표 1과 같이 수행할 수 있다.

3.2 자외선 검출기

파장 360 nm에서 방출하는 자외선 검출기가 부착된 것을 사용한다.

3.3 원심분리기

원심분리기는 3,500 rpm 이상 가능한 것을 사용한다.

3.4 농축장치

구데르나다니쉬(KD) 농축기 또는 회전증발농축기를 사용한다.

3.5 시린지 필터

0.45 μm 이하, 테프론(polytetrafluoroethylene, PTFE) 재질의 유기용매 전용필터를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 물

시험에 쓰는 물은 따로 규정이 없는 한 증류수 또는 정제수로 사용한다.

4.1.2 에탄올

에탄올(ethanol, C_2H_6O, 분자량 : 46.07)은 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.3 아세토나이트릴

아세토나이트릴(acetonitrile, C_2H_3N, 분자량 : 41.05)은 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.4 1 % 2,4-디니트로페닐하이드라진 용액

100 mL 부피플라스크에 2,4-디니트로페닐하이드라진(2,4-dinitrophenylhydrazine, $C_6H_3(NO_2)_2NHNH_2$, 분자량 : 198.14) 1 g을 넣고 염산(hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46) 35.6 mL를 넣어 녹인 다음 에탄올을 넣어 정확히 표선까지 채운다.

4.2 표준용액

4.2.1 폼알데하이드 표준원액(1,000 mg/L)

50 mL 부피플라스크에 폼알데하이드(formaldehyde, CH_2O, 분자량 : 30.0) 시약을 폼알데하이드로서 50 mg이 되도록 정확히 취하여 정제수에 녹여 50 mL로 한다. 이 용액은 4 ℃ 냉장 보관한다.

4.2.2 폼알데하이드 표준용액(200 mg/L)

폼알데하이드 표준원액 (1,000 mg/L) 10 mL를 취해 50 mL로 희석한다. 이 용액 1 mL는 폼알데하이드 0.2 mg을 함유한다. 이 용액은 6주 이내에 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 고체시료

5.1.1 유아용가구용 무늬목, 직물, 3세 이하 유아용제품 등 고체시료는 대표가 되는 부위를 가로, 세로, 0.5 cm의 크기로 자른 다음 분쇄기에 넣어 입자크기 1 mm 이하로 자르거나 분쇄한다.

5.1.2 준비한 시료는 즉시 7.1 시료전처리 단계로 들어간다.

5.2 액체시료

5.2.1 시료 채취 시 접촉면이 테프론으로 처리된 마개 또는 격막을 가진 유리병에 공간이 없도록 채취하여 밀봉한다.

5.2.2 시료를 보존하기 위해 염산처리는 하지 말아야 한다. 낮은 pH에서는 시료로부터 알데하이드가 생성될 수 있다.

5.2.3 모든 시료는 시료채취 후 추출하기 전까지 4 ℃냉암소에서 보관하고, 채취 후 7일 이내에 추출하고 7일 이내에 분석해야한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 08001 정도보증/정도관리에 따라 계산한다. 정제수에 표준용액을 20 mg/L가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하여 7.0 분석절

차와 동일하게 추출하여, 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 30 mg/L 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 08001 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 폼알데하이드가 없는 것으로 확인된 도배용 풀, 가구용 무늬목, 직물, 3세 이하 유아용제품 및 유연제를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선은 검정곡선 작성 농도 범위 내의 5개 이상의 농도에 대해 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 결정계수의 상대표준편차가 15 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 검정곡선을 작성할 때에는검정곡선 작성 농도 범위를 1 mg/L ~ 100 mg/L로 한다. 그러나 측정값이 이 농도범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽히거나 농축하여 다시 분석한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 08001 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계 농도의 10 배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값(C_M)과 인증값(C_C)과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도(C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도(C_A)의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 80 % ~ 120 % 이내이어야 한다.

$$\text{정확도}=\frac{C_M}{C_C}\times 100\ \% = \frac{C_{AM}-C_S}{C_A}\times 100\ \% \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도(mg/L)

C_C : 인증농도(mg/L)

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도(mg/L)

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도(mg/L)

C_A : 첨가농도(mg/L)

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차(%)로 계산하며 측정값이 20 % 이내이어야 한다.

$$\text{정밀도} = \frac{s}{\bar{x}}\times 100\ \% \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, s : 표준 편차

$\bar{x}$: 평균

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계, 정밀도·정확도 및 회수율의 측정은 연 1회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소, 컬럼의 교체 시와 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인한다.

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

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 2와 같다.

7.0 분석절차

7.1 시료전처리

7.1.1 고체시료

고체시료의 경우 시료 10 g을 정확히 취해 500 mL 삼각플라스크에 넣고 정제수 250 mL로 6시간을 추출한 후 다시 한 번 250 mL의 정제수로 추출한 다음 1 L 부피플라스크에 옮겨 합친 후 정제수로 표선까지 채워 시료로 한다. 특히, 3세 이하의 유아용 제품과 직물의 경우는 시료 약 2 g ~ 5 g을 정확히 달아 100 mL 정제수를 가하고 40 ℃ ± 2 ℃에서 1시간 동안 추출하고 여과한 것을 시험용액으로 한다. 또한 가구용 무늬목은 시료의 표면적 약 1,800 cm^2에 대하여 정제수 300 mL가 들어있는 데시케이터에 넣고 방출되는 경우 폼알데하이드를 1주일 동안 흡수시킨 용액을 시험용액으로 한다.

7.1.2 액체시료

도배용 풀과 가죽용 유연제와 같이 액체시료의 경우 시료 1 g을 정확히 취해 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 다음 혼합하여 시료로 한다.

7.1.3 시료 1 mL를 정확히 취해 1 % 2,4-디니트로페닐하이드라진 용액 1 mL를 넣은 다음 마개를 한 후 40 ℃에서 60분 동안 가열하여 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 100 mL 부피플라스크에 폼알데하이드 표준용액(200 mg/L)을 0, 10, 20, 30, 50, 100 mg/L의 농도가 되도록 단계적으로 조제한다.

7.2.2 이하 실험방법은 7.1.3에 따른다.

7.2.3 폼알데하이드의 농도(mg/L)를 실제 시료 중 농도로 계산하여 가로축(x 축)에, 폼알데하이드에 해당하는 피크 면적을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 시험액 10 µL를 취하여 0.45 µm 나일론 시린지 필터를 이용해 여과한 다음 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.3.2 액체크로마토그래프로 부터 얻은 크로마토그램에서 폼알데하이드의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크로부터 피크 면적을 구한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

8.1.1 폼알데하이드 피크의 면적(Ax)을 구한다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도(C_S, mg/L)를 구할 수 있다.

$$Cs = \frac{A_X - b}{a} \ (mg/L) \qquad \text{(식 3)}$$

여기서, C_s : 폼알데하이드 농도(mg/L)

A_X : 폼알데하이드 피크 면적

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

8.2. 결과의 표시

8.2.1 시험결과는 정량한계와 같은 자릿수까지 표기하며, 이하는 반올림한다.

8.2.2 모든 농도결과는 정량한계를 적용하여 나타내고 정량한계 미만은 불검출로 표시한다.

9.0 참고문헌

9.1 US EPA Method 554, Determination of carbonyl compounds in drinking water

by DNPH derivatization and high performance liquid chromatography, (1990).

9.2 US EPA Method 8315, Determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC), (1994).

9.3 US EPA Method 8315A, Determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC), (1996).

10.0 부록

표 1. 폼알데하이드의 고성능액체크로마토그래프 분석조건

항 목	조 건
컬럼	Eclipse XDB C_{18} (I.D. 4.6 mm X 길이 250 mmm, 5 μm)
이동상	A : acetonitrile : H_2O(30 : 70)
	B : H_2O
유속	0.6 mL/분
검출파장	360 nm
오븐 온도	20 ℃

표 2. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	30 mg/L
방법검출한계	10 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수(*RF*)의 상대표준편차 ≤15 % 이내
정밀도	상대표준편차 ± 20 % 이내
정확도	80 % ~ 120 %

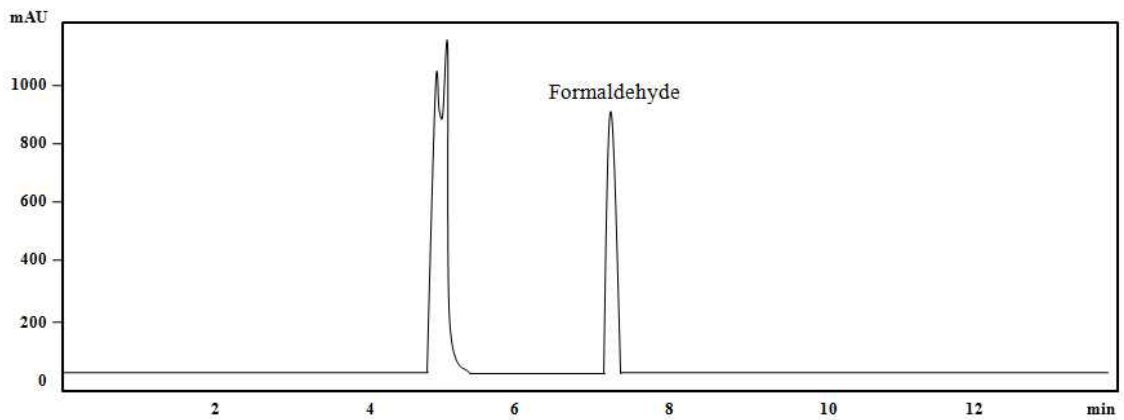


그림 1. 폼알데하이드 (2,4-dinitrophenylhydrazine) 표준용액(2.5 mg/L)의 크로마토그램