

Application News

No. SSK-GCMS-2303

Gas Chromatograph Mass Spectrometer, HS-20, GCMS-QP™ 2020 NX

HS-GC/MS를 이용한 먹는물 중 포름알데히드 분석

Analysis of Formaldehyde in drink water by Headspace Gas Chromatograph Mass Spectrometer

■ 서론

산업이 날로 발전하면서 식수원인 하천수의 오염이 점점 심각해지고 있어 많은 문제를 야기하고 있다. 이를 해결하기 위해 과거에는 염소 처리 방식으로 하천수를 소독하였으나 인체에 유해한 염소 소독부산물 발생함에 따라 최근에는 오존 정수처리 방식을 사용하는 것으로 알려져 있다. 그러나 오존처리에 의해서도 유해한 알칸류, 지방족 알데하이드, 케톤 등 부산물이 발생하는 것으로 나타나고 있는데, 포름알데히드(Formaldehyde)가 대표적인 오존부산물 중 하나이다.¹⁾ 포름알데히드는 물이나 알코올과 같은 극성 용매에 잘 녹는 기체상의 물질로서 공기 중의 메탄 등 유기물이 햇빛에 산화되어 발생하거나, 미생물에 의해 대사되어 환경 내에 자연적으로 존재한다. 분자량이 작고 극성이 큰 무색의 자극성 물질이며, 인체 노출 시 눈과 피부에 자극을 주어 가려움증과 현기증, 신경 이상 등을 일으킬 수 있다. 또한 흡입시 발진, 구토, 설사를 비롯해 심한 경우, 혼수상태 및 사망에 이르게 하는 유독물질이며, 발암성 물질로도 알려져 있다.²⁾ 국내 먹는물수질공정시험기준의 포름알데히드 분석은 용매추출-고성능액체크로마토그래피법과 용매추출-기체크로마토그래피법을 적용하여 관리하고 있으나, 용매추출 전처리 시 과량의 용매사용과 복잡한 추출 과정이 필요하다. 이에 국립환경과학원은 용매 추출 전처리 과정을 거치지 않고, 보다 빠르고 편리하게 분석할 수 있는 포름알데히드-헤드스페이스-기체크로마토그래피 질량분석법(ES 05553.3)을 신규 제정하였다.³⁾ 이에 본 뉴스레터에서는 헤드스페이스-기체크로마토그래피-질량분석기를 이용한 포름알데히드 분석을 진행하여 검량선의 결정계수 (R²), 정확도 및 정밀도, 검출한계 및 정량한계를 평가하였다.

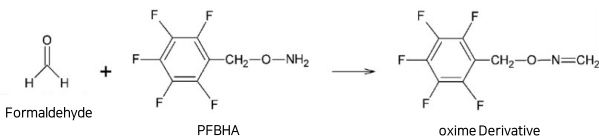


그림 1. 분석 대상 물질과 유도체화 시약의 반응식⁴⁾



그림 2. HS-20/GC-MS 2020 NX

■ 실험

포름알데히드 표준물질과 내부표준물질인 Bromofluorobenzene, 유도체화 시약으로 사용할 *o*-(2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride(PFBHA)은 Sigma-Aldrich사의 시약을 사용하였으며, 20 mL 헤드스페이스 바이알에 샘플 10 mL와 내부표준물질 및 유도체화 시약을 첨가하여 분석하였다. 정량한계 및 검출한계의 평가는 먹는물공정시험기준의 포름알데히드 정량한계 값 10 µg/L 농도의 표준용액을 7 회 반복 분석하였으며, 정확도 및 정밀도는 정량한계 값의 10 배 농도인 100 µg/L 표준물질을 4회 반복 분석하여 평가 하였다.

■ 기기 분석 조건

표 1. GC 기기 분석 조건

Headspace	
System	: Shimadzu HS-20
Measurement Mode	: Loop
Oven Temp.	: 80 °C
Sample Line Temp.	: 150 °C
Transfer Line Temp.	: 180 °C
Shaking level	: Level 3
Injection Time	: 1.0 min
Pressurizing Time	: 0.5 min
GC Chromatograph	
System	: GCMS-QP2020 NX
Carrier gas flow mode	: Constant pressure mode
Carrier gas	: He (1.25 mL/min)
Injection Mode	: Split (50:1)
Analytical Column	: SH-I-624Sil MS (60 m × 0.32 mm I.D., d.f.= 1.8 µm)
Column Temp.	: 100 °C (2 min) → 10 °C/min → 210 °C (5 min)
MS Spectrometry	
Ion Source Temp.	: 200 °C
Interface Temp.	: 230 °C
SIM m/z	: FA(181, 161, 195), ISTD(95, 176, 174)

■ 결과

검정곡선

내부표준물질인 Bromofluorobenzene을 이용하여 내부표준법으로 검정곡선을 작성하였다. 내부표준물질의 농도는 500 µg/L, 포름알데히드 표준물질은 5, 10, 20, 50, 100, 200 µg/L 농도로 검정곡선을 작성하여 그림 3에 나타냈으며, 결정계수(R²)는 0.999로 우수한 직선성을 보였다.

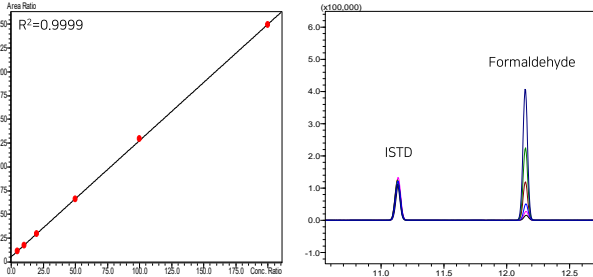


그림 3. Formaldehyde의 검정 곡선 및 크로마토그램 (5 ~ 200) µg/L

검출한계 및 정량한계

먹는물수질공정시험기준의 포름알데히드 정량한계인 10 µg/L가 되도록 정제수에 포름알데히드 표준용액을 첨가하여 시험용액 7개를 조제하였다. 검출한계는 표준편차에 3.14, 정량한계는 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출하였으며, 그 결과 및 크로마토그램은 표 3과 그림 4에 각각 나타냈다. 그 결과 검출한계는 1.0 µg/L, 정량한계는 3.2 µg/L로 계산되었다.

정확도 및 정밀도

정확도 및 정밀도 평가를 위해 정제수에 포름알데히드 농도가 100 µg/L 이 되도록 표준용액을 첨가하여 4회 반복 분석하였으며, 그 결과는 표 2에서 보이는 것과 같이 회수율 93 %, RSD(%) 1.5로 나타났다.

표 2. 포름알데히드 정확도 및 정밀도 결과 (농도 100 µg/L, n=4)

	Conc.* (µg/L)	Recovery (%)	Average (%)	RSD (%)
1	92.53	93	93	1.5
2	92.54	93		
3	91.27	91		
4	93.35	93		

Conc.* Concentration

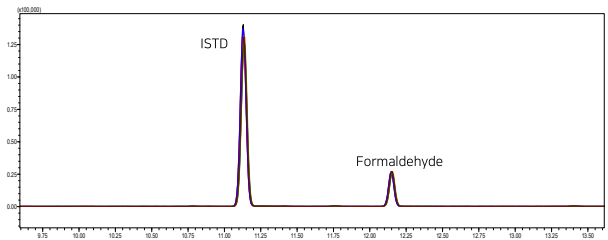


그림 4. HS-GC/MS 이용한 포름알데히드 분석 크로마토그램 (n=7)

표 3. 포름알데히드 검출한계 및 정량한계 결과 (농도 10 µg/L, n=7)

	1	2	3	4	5	6	7	Average (µg/L)	RSD (%)	LOD** (µg/L)	LOQ*** (µg/L)
Conc.* (µg/L)	8.56	8.62	8.52	9.24	8.96	9.07	9.25	8.89	3.6	1.0	3.2

Conc.* Concentration, LOD** Limit of Detection, LOQ*** Limit of Quantitation

■ 결론

이 뉴스레터는 신규 제정된 '먹는물수질공정시험기준 포름알데히드-헤드스페이스-기체크로마토그래피-질량분석법'에 따라 Shimadzu HS-GC/MS를 이용하여 직선성, 정확도, 정밀도, 검출한계 및 정량한계를 확인하였다. 분석 결과 검정곡선의 직선성은 결정계수(R²) 0.999이상으로 나타났으며, 정확도 및 정밀도도 각각 93 %, 1.5 %로 우수한 결과를 보였다. 또한 검출한계 및 정량한계에 있어서도 각각 1.0 µg/L, 3.2 µg/L로 먹는물수질공정시험기준의 정량한계 농도인 0.01 mg/L(10 µg/L)를 만족하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과를 바탕으로 헤드스페이스-기체크로마토그래피 질량분석기를 이용하여 포름알데히드 분석이 가능함을 확인할 수 있었다.

■ 참고문헌

- 1) Analysis and risk assessment of formaldehyde in water from water purification plant in Korea, KS ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY Vol. 22, No. 5, 386-394, 2009
- 2) Assessment of Analytical Methods for Formaldehyde in Drinking Water, 2014 J. of the Korean Society for Environmental Analysis, Vol.17, No. 1
- 3) 먹는물수질공정시험기준(국립환경과학원고시 제2022-36호)
- 4) Determination of formaldehyde in textile dye and auxiliary chemicals with headspace gas chromatography-flame ionization detector, Turkish Journal of Chemistry, Vol.46, No. 2, Article 25, 1-1-2022