

YL6500 GC/FID를 이용한 토양 중 석유계 총 탄화수소(TPH) 분석

• GC Application



Abstract

석유계 총탄화수소(Total Petroleum Hydrocarbons, TPH)는 원유의 정제과정에서 생성되며 주성분은 탄화수소이나 유류의 종류에 따라 구성성분이 달라 유류에 의한 토양오염 시 등유·경유·윤활유 등으로 인한 오염 여부를 판단하는 기준이 된다. 최근 토양 오염 최소화를 위하여 현행 위해성 평가 대상 물질에 TPH가 추가되는 등 환경에서의 TPH 측정은 환경과 사람의 건강 모두에 있어 중요하다. 토양오염이 유발되었을 경우, 유류마다 특정 식별제를 혼합하여 어떤 유종에 의해 오염되었는지 유종구분을 하고 있지만, 토양 내 여러 요인들에 의해 분해되어 실제적으로 오염된 토양에서 유종의 구분이 힘들다. 하지만 석유제품을 이루고 있는 TPH는 오랜 기간 남아있기 때문에 석유제품의 TPH 패턴을 분석하여 오염된 토양이 어떤 유종에 의해 오염되었는지에 대한 정보를 쉽게 얻을 수 있다. 이번 연구는 YL6500GC/FID를 사용하여 국립환경과학원에서 고시한 토양오염공정시험기준 ES 07552.1b방법으로 토양시료 내 TPH 패턴 및 TPH 분석을 진행하였다.

Method

TPH 패턴은 석유제품을 디클로로메탄 (methylene chloride, CH₂Cl₂)으로 희석하여 분석하였다. 토양 내 TPH를 측정하기 위하여 건조된 토양시료 10 g -25 g을 비커에 넣고 디클로로메탄 100 mL를 넣어 초음파 추출기로 추출한 뒤 여과한 추출액을 농축하여 사용하였다. 사용한 컬럼은 DB-5 (25 m x 0.2 mm x 0.33 µm)로 초기온도 50°C에서 2분간 유지 후 10 °C/min으로 320°C까

지 승온시켜 20분간 유지시켜 분석하였다.

주입구 온도는 300 °C, FID 검출기 온도는 320 °C로 설정하였고 운반기체는 N₂를 1.0 mL/min의 속도로 흘려주어 사용하였다 (Table 1). 표준물질인 C7-C40 Saturated Alkanes Standard을 디클로로메탄으로 10-100 ppm의 농도로 제조하여 검량선을 작성하였다(Table 2, Fig 1,2).

Table 1. Experimental Condition

YL6500GC/FID	
Column	DB-5 (25 m x 0.2 mm x 0.33 µm)
Oven	50°C for 2 min, then 10°C/min to 320°C for 20 min
Injector	300°C, Split 1:10, 2 ul Injection
Carrier gas	Nitrogen at 1 mL/min

Table 2. 34 Saturated Alkane Standards

C7-C40 Saturated Alkanes Standard					
Heptane	7	Octadecane	18	Nonacosane	29
Octane	8	Nonadecane	19	Triacontane	30
Nonane	9	Eicosane	20	Hentriacontane	31
Decane	10	Heneicosane	21	Dotriacontane	32
Undecane	11	Docosane	22	Tritriacontane	33
Dodecane	12	Tricosane	23	Tetratriacontane	34
Tridecane	13	Tetracosane	24	Pentatriacontane	35
Tetradecane	14	Pentacosane	25	Hexatriacontane	36
Pentadecane	15	Hexacosane	26	Heptatriacontane	37
Hexadecane	16	Heptacosane	27	Octatriacontane	38
Heptadecane	17	Octacosane	28	Nonatriacontane	39
				Tetracontane	40

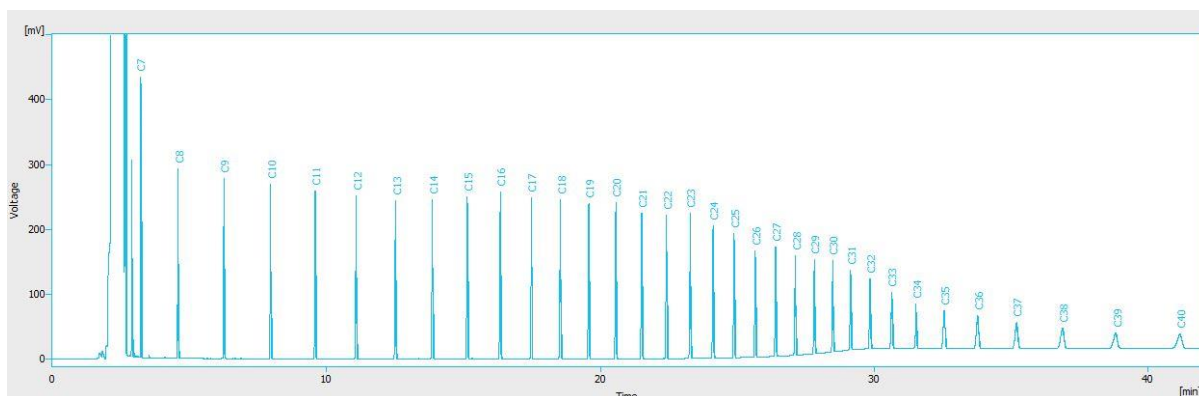
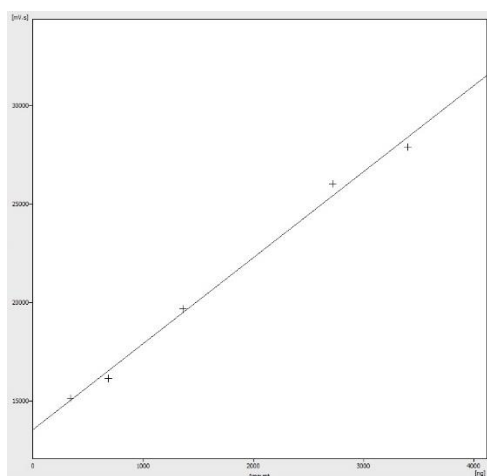


Fig 1. 34 Saturated Alkanes Chromatogram

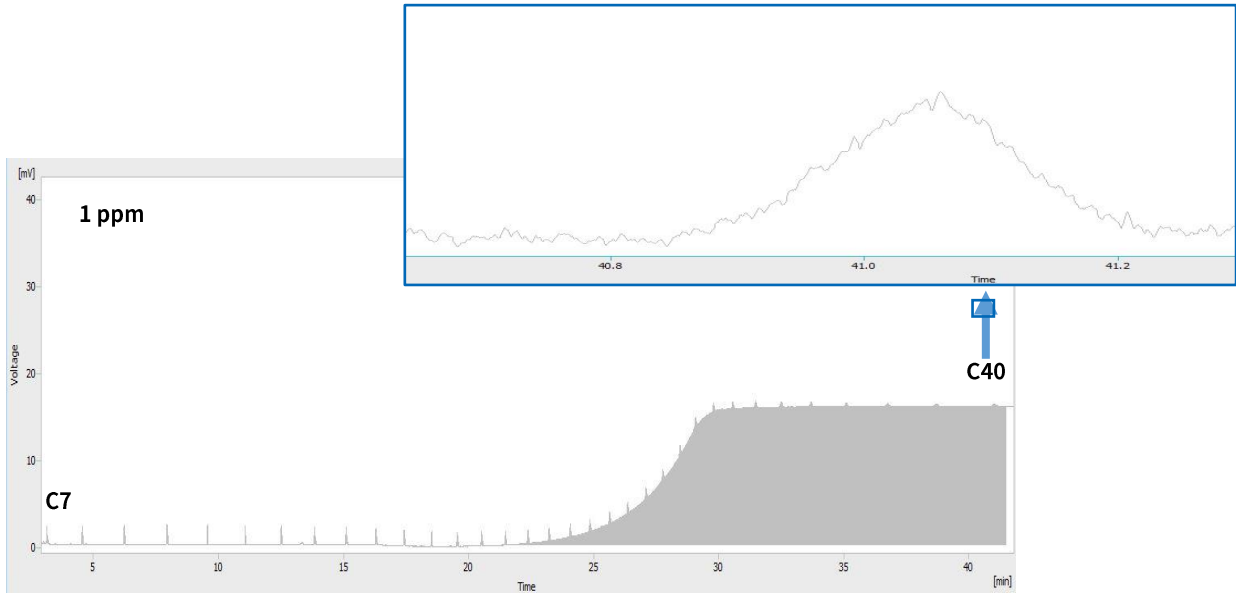


STD	Standard Concentration (mg/kg)	TPH Amount (ng)	Area (mV.s)
1	10	340	15139.663
2	20	680	16142.337
3	40	1360	19678.477
4	80	2720	26038.963
5	100	3400	27905.606
Linearity		R ² = 0.997	

Fig 2. Verification of Calibration Curve

Table 3. Validity of test method

	Linearity (R ²)	MDL(mg/kg)	LOQ (mg/kg)	RSD (%)	Accuracy (%)
토양오염 공정시험기준 (ES 07552.1b)	≥ 0.98	≤ 50 ppm	≤ 50 ppm	< 30%	70% ~ 130%
Results	0.997	8.63	27.48	3.13	100.39
	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass



Result

시험 결과의 유효성을 검토하기 위하여 직선성, 정확성, 정밀성(RSD%), 방법검출한계(MDL), 정량한계(LOQ)를 확인하였다(Table 3). 직선성은 0.997로 나타났고, 정확성은 100.39%, 정밀성은 3.13% 방법검출한계는 8.63 mg/kg, 정량한계는 27.48 mg/kg으로 측정되어 토양오염공정시험기준에서 제시한 적정범위를 만족하였다.

국내에서 생산되어지는 석유제품의 TPH 패턴을 분석하여 석유제품 내 탄화수소류 구성비율을 확인하였다(Fig 4). 또한 토양에 휘발유 경유를 스파이킹하여 공정시험기준(ES 07552.1b)에 따라 전처리 후 휘발유와 경유에 오염된 토양의 패턴을 확인하였고(Fig 5), 토양을 분석하여 2.27 mg/kg의 TPH를 확인하였다(Table 4).

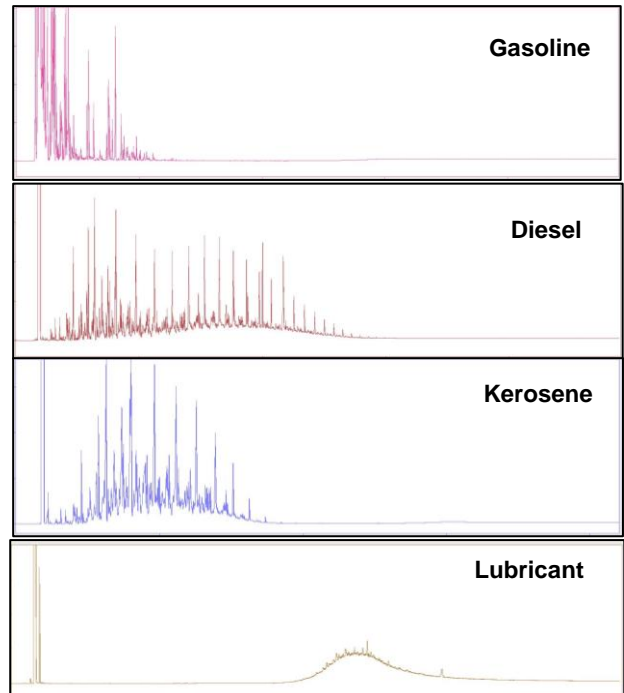


Fig 4. Total Petroleum Hydrocarbon Chromatogram in Petroleum Products.

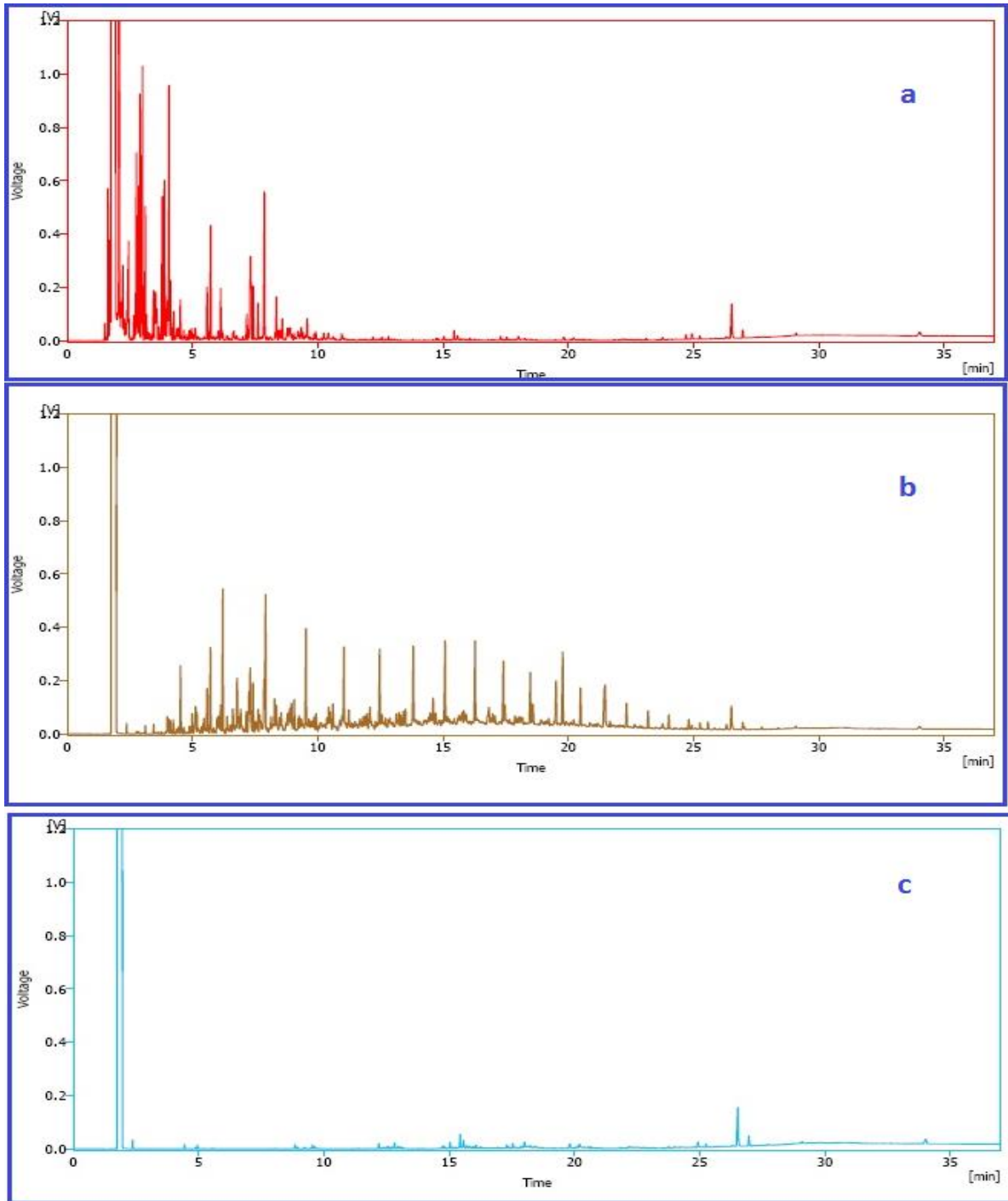


Fig 5 . Total Petroleum Hydrocarbon in soil samples (a : spiking gasolin, b : spiking diesel, c : soil sample)

Table 4. Total Petroleum Hydrocarbon in Soil Samples

Sample	TPH(mg/kg)
C: Soil sample	2.27

Conclusion

이번 연구에서는 영인크로매스의 YL6500GC/FID를 이용하여 유류에 의한 토양오염 여부를 판단하는 기준이 되는 석유계총탄화수소(Total Petroleum Hydrocarbons, TPH)표준물질 34가지와 국내석유제품들의 TPH 패턴 및 토양 내 TPH를 분석해보았다. YL6500GC/FID 시스템은 토양오염공정시험기준 ES 07552.1b의 측정기준에 적합하였고, 분석의 신뢰성을 높이고 안정적으로 분석할 수 있는 이상적인 시스템을 확인할 수 있었다.

Reference

-국립환경과학원, "토양오염공정시험기준" ES 07552.1b(2017)

-Lim YK, *et al.*, Combined TPH and BTEX analytic method to identify domestic petroleum products in contaminated soil. J.Korean SOC. Tribol. Lubr. Eng., 33: 263-268(2017)



14042, 경기도 안양시 동안구 안양천동로 60

TEL: 031-428-8700

FAX: 031-428-8787

E-mail: mkt@youngincm.com

Homepage: www.youngincm.com