

황화합물 - 전기냉각 저온농축 - 모세관

2022

컬럼 - 기체크로마토그래피
(sulfur compounds - electronic device cooling cold trap -
Capillary GC method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 대기 환경 중에 존재하는 황화합물의 농도를 분석하기 위한 시험방법이다. 흡입상자법을 시료채취방법으로 하고, 전기냉각 저온농축 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프 (GC)로 분석한다.

1.2 적용범위

황화합물은 지정악취물질로서 황화수소, 메틸메르캅탄, 다이메틸설파이드, 다이메틸다이설파이드를 분석한다. 시료는 부지경계선에서 채취한다. 이 방법으로 1 ppb ~ 60 ppb 농도 범위의 대기 중 황화합물 악취물질을 분석하는 데 적합하다.

1.3 간섭물질

황화합물 중 황화수소는 극성이 커서 수분에 의한 영향으로 가스상 시료 중 농도 변화가 일어날 수 있다. 또한, 분석과정에서 수분으로 인하여 분석과정의 회수율이 달라질 수 있다. 특히, ppb 수준 저 농도의 황화합물 분석에서는 수분의 영향이 매우 크다.

이산화황 (SO₂)과 카르보닐설파이드 (COS)의 머무름 시간 (RT)은 황화수소의 머무름 시간과 매우 비슷하다. 이러한 이유로 2 개 성분과 황화수소가 겹쳐서 나올 경우 오차가 커지므로 충분한 분리가 이루어질 수 있도록 해야 한다.

2.0 용어 정의

2.1 열탈착 (thermal desorption)

고온과 불활성기체를 이용하여 흡착제로부터 황화합물을 탈착시켜 기체크로마토그래프로 전달하는 과정이다.

2.2 2단 열탈착 (2nd thermal desorption)

흡착제로부터 분석물질을 열탈착하여 저온농축관에 농축한 다음, 저온농축관을 가열하여 농축된 화합물을 기체크로마토그래프로 전달하는 과정이다.

2.3 저온농축관의 안정화 (conditioning)

저온농축관을 사용하기 전에 열탈착장치에 의해 불활성기체가 흐르는 상태에서 보통 $230\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 순도 99.999 % 이상의 불활성기체를 50 mL/min 으로 2 시간 ~ 3 시간 동안 안정화시킨 후 사용한다. 시료채취 이전에 저온농축관의 안정화 여부를 사전 분석을 통하여 반드시 확인해야 한다.

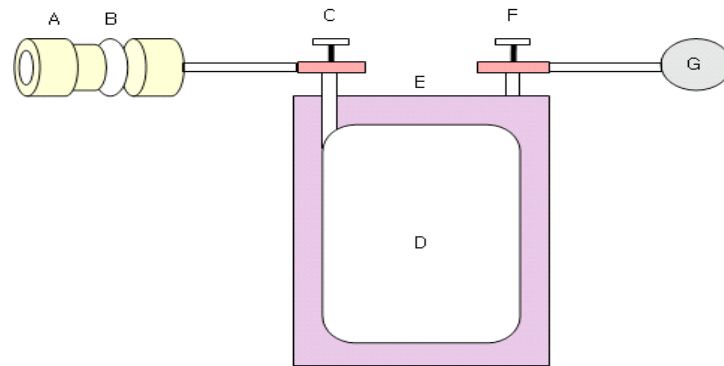
2.4 모세관 컬럼 (capillary column)

저온농축온도 및 열탈착장치의 구성에 따라서 내경 및 필름두께를 선택하여 규정물질의 항목별 검출 분리능이 1 이상 ($R \geq 1$) 되는 컬럼을 사용한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료채취장치 (흡입상자)

시료채취장치는 아래 그림 1과 같이 구성하고 다음의 조건을 구비한 장치이어야 한다. 시료주머니는 폴리테트라플로로에틸렌 (PTFE), 폴리바이닐플로라이드 (PVF) 등 불소수지와 폴리에스터 (polyester) 재질 또는 동등 이상의 보존성능을 갖고 있는 재질로 만들어진 내용적이 3 L ~ 20 L 정도의 것을 사용한다. 흡입상자는 투명수지로 밀폐 가능한 구조로 한다. 흡입 펌프는 1 L/min ~ 10 L/min의 공기를 흡입 가능한 것 이어야 한다. 시료주머니는 사용 전에 고순도 질소가스로 1 회 이상 채우고 배기하여 세척한다.



- | | |
|--------------|-------------------|
| A : 시료채취 홀더 | E : 간접진공 흡입상자 |
| B : 필터 | F : 흡입 콕크 |
| C : 불소수지제 콕크 | G : 유량계를 갖춘 흡입 펌프 |
| D : 시료채취 주머니 | |

그림 1. 시료채취장치 (흡입상자법)

3.2 저온농축장치 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프

3.2.1 제 1 분석법 : 저온농축장치 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프

저온농축장치는 크게 시료채취부, 저온농축관, 유로전환부, 시료수집부, 기체크로마토그래프 주입부로 구성된다. 시료는 시료채취부를 거쳐 저온농축관에 농축이 되고, 다시 재 탈착되어 기체크로마토그래프 주입부를 통해 기체크로마토그래프로 주입된다.

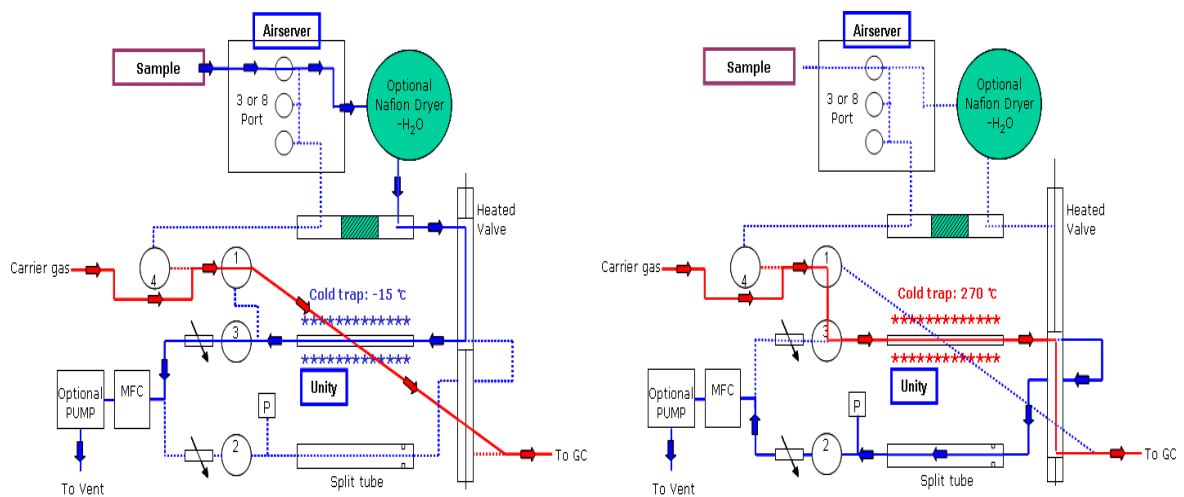


그림 2. 전기냉각 저온농축장치 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프 구성
(시료농축-좌, 시료탈착-우)

저온농축장치는 5 mL/min ~ 100 mL/min 유량조절이 가능한 전자유량조절장치 (digital mass flow controller)와 시료 흡입 펌프를 사용한다. 시료주머니에서 저온농축장치로 시료가 주입되는 관 (tubing)은 황화합물의 흡착과 탈착에 영향이 적은 설피너트 (sulfinert) 재질의 관 (tubing) 혹은 관의 내벽에 실리콘 (silicone) 재질의 코팅 (coating)이 된 관을 써야 한다. 시료가 저온농축관에 농축되기 전단부 (시료채취부)에는 시료 중의 수분을 제거하기 위한 장치¹⁾가 있어야 한다.

저온농축관은 유리관 또는 석영관을 사용하며 농축대상에 따라 유리관에 적절한 흡착제²⁾를 채워 사용한다. 저온농축관의 시료채취온도는 -10 °C ~ -30 °C를 유지할 수 있어야 하며 시료의 저온 농축 후 열탈착과 열세척을 위하여 유로 및 유로전환용 valve, 탈착한 성분들을 기체크로마토그래프로 주입시키는 장치 (이송관) 등을 정해진 온도 (80 °C 정도)로 가열할 수 있어야 한다.

전기냉각방식에 의해 저온농축관의 온도가 -30 °C 보다 높은 저온 (-10 °C)에서 시료농축을 하고 저온농축관을 열탈착에 의해서만 시료를 탈착하여 기체크로마토그래프로 이송하는 방법을 적용하는 경우에는 황화수소의 회수율이 감소될 수 있으며 수분의 영향을 상대적으로 많이 받을 수 있다. 시료주입 전에 수분을 제거하는 전처리 과정을 강화하도록 하며 내부정도관리에 의한 황화수소의 목표회수율이 얻어질 수 있는 것을 확인한 후 사용하여야 한다.

기체크로마토그래프의 검출기는 불꽃광도검출기 (FPD), 펄스형 불꽃광도검출기 (PFPD), 원자발광검출기 (AED), 황화학발광검출기 (SCD), 질량분석기 (MS) 등을 사용할 수 있다.

3.2.2 제 2 분석법 : 저온농축장치 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프 (주사기펌프 법)

열탈착장치로 열탈착 시 주사기펌프 (syringe pump)를 이용하여 감압을 걸어 주는 원리로 5 mL 미만의 주사기에 탈착된 시료를 이동시키고, 이동된 농축시료는 이송관 등과 같은 주입 전 단계를 거쳐 기체크로마토그래프로 주입시켜 분석한다.

[1] 예시 : Nafion dryer 혹은 팰티어 냉각트랩, 수분제거 효율이 낮을 경우 2개 이상의 장치를 직결로 연결하여 사용할 수 있다.

[2] 예시 : 농축관의 충전물질은 Carboxpack B와 Silica-gel로 이뤄진 2단 충전 방식을 사용

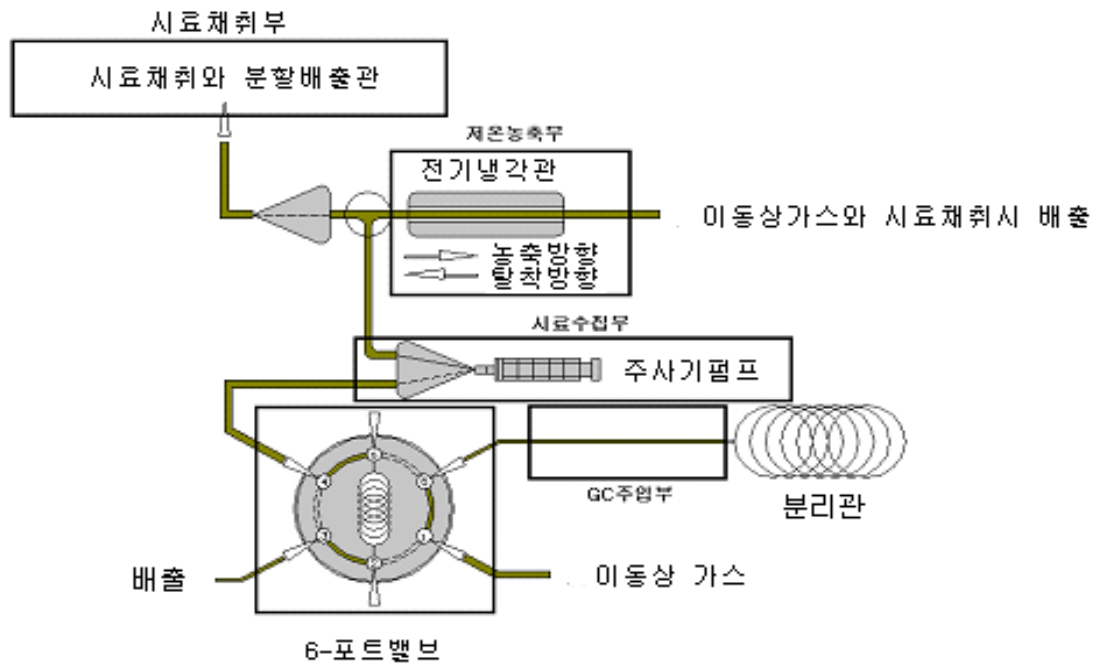


그림 3. 전기냉각 저온농축장치 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프 분석기기

3.3 주사기

기체용 주사기 (gas tight syringe)로서 1 mL ~ 10 mL를 준비하여 ppb 표준물질 회석에 활용한다.

3.4 시료주머니

폴리테트라플로로에틸렌 (PTFE), 폴리비닐플로라이드 (PVF) 등 불소수지와 폴리에스테르 (polyester) 재질 또는 동등 이상의 보존성능을 갖고 있는 재질의 주머니를 사용한다.

3.5 모세관 컬럼 (capillary column)

황화수소의 머무름 시간 (RT)은 이산화황 (SO_2)과 카르보닐설파이드 (COS)의 머무름 시간과 매우 비슷하기 때문에 확실하게 분리가 이루어지는 컬럼 (예: CP-Sil 5 CB (60 m $\times$ 0.53 mm, 5 μm))을 사용해야 한다.

4.0 시약 및 표준물질

4.1 시약

4.1.1 고순도 질소 혹은 헬륨 99.999 % 가스

4.2 표준물질

표준물질은 소급성이 명시된 ppm 농도의 황화수소, 메틸메르캅탄, 다이메틸설파이드 그리고 다이메틸다이설파이드의 가스상 인증표준물질을 구입하여 사용한다.

4.2.1 투과관법에 의한 표준물질

ppb 농도의 표준물질을 발생시킬 수 있는 투과관 (permeation tube)법을 사용할 수 있다.

4.2.2 표준물질 희석방법

ppm 농도의 표준물질을 ppb 농도로 희석하는 방법은 다음과 같다. 고농도 표준물질과 희석용 가스 (질소가스)를 각각 병렬로 연결하고 각각의 가스가 합쳐지는 구조물을 구성한다. 이때 유량을 조절할 수 있는 유량조절장치 (예: MFC)가 있는 희석기를 사용할 수 있다. 동적흐름이 있는 상태로 표준물질과 희석용 가스를 희석하여 시료채취용기에 받는다. 희석 시 표준물질 성분을 유로에 충분히 포화 (saturation)시키고 사용한다. 시료주머니에 희석한 시료는 안정도가 낮으므로 분석과정의 분석 전에 만들어 사용한다. 또한, 시료주머니와 주사기 (gas tight syringe)를 이용하여 표준물질을 희석할 수 있다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취조건 및 시료채취량

시료채취지점은 배출구에서 측정하지 않는 한 배출구의 영향을 받지 않는 곳에서 측정하고 측정 지점과 배출구가 관계된 상황을 기록지에 기록한다. 강한 풍속, 나쁜 기상상태

및 입자의 영향을 방지하기 위해 보호막 (shelter)을 설치한다.

시료채취유량은 흡입 콕크 및 흡입 펌프로 조절하고, 5 분 일정 유량으로 채취한다. 흡입상자를 이용하여 시료주머니에 시료를 1 회 이상 채우고 배기한 후 1 L ~ 10 L를 채취한다.

5.2 시료채취조작

흡입상자를 이용하여 다음의 방법에 따라 시료를 채취한다. 시료주머니를 흡입상자에 넣어 불소수지 콕크에 연결한다. 불소수지 콕크 및 흡입 콕크가 열려 있는 것을 확인한 후, 흡입 콕크에 접속한 흡입 펌프를 작동시켜, 흡입상자를 감압하여 시료주머니에 시료를 채취한다. 유량은 흡입 콕크 및 흡입 펌프로 조절하고 5 분 일정 유량으로 채취한다.

흡입상자를 이용하여 시료주머니에 시료를 1 회 이상 채우고 배기한 후 1 L ~ 10 L를 채취한다. 채취한 시료는 차광용기, 차광막 (예, 아이스박스, 검은 봉지 등)을 사용하여 운반 및 보관한다. 시료는 채취한 시점으로부터 3 일 내에 분석해야 한다.

6.0 정도관리/정도보증 (QA/QC)

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, 고주파가열로와 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 없는지 확인한다. 이때 가스통은 화기가 없는 실외의 그늘진 곳에 넘어지지 않도록 고정하여 설치한다.

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

6.2.2 컬럼의 부착 및 기체 누출시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 조제된 컬럼을 장치에 부착한 후, 운반가스의 압력을 사용압력 이상으로 올리고, 컬럼 등의 접속부에 누출시험^[3]을 하며 누출이 없음을 확인한다.

6.2.3 시료의 준비

분석하는 시료를 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

6.3 분석결과와 기재

6.3.1 일반사항

6.3.1.1 시료채취일

6.3.1.2 시료채취자명

[3] 열전도도 방식과 같은 누출감지기를 사용한다.

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 표준물질 주입량, 및 주입방법

6.3.2.4 기체크로마토그래프 분석조건을 명기. 컬럼 종류 및 제원, 오븐의 조건, 유속, 유량, 검출기의 종류, 분할 (split) 조건

6.3.2.5 검출기 조건 및 검출방식

6.3.3 분석결과

6.3.3.1 성분의 확인방법 : 표준물질 및 시료의 크로마토그램에서 각 봉우리의 머무름 시간과 분리도를 나타낸다.

6.3.3.2 표준물질 및 시료의 정량결과를 나타낸다. 표준물질 및 시료의 분석크로마토그램에서의 봉우리 적분량결과와 표준물질의 검정곡선결과를 나타낸다.

6.3.3.3 시료의 분석결과 검정곡선에 따른 시료의 분석농도의 결과를 나타낸다.

6.3.3.4 정량법 : 표준물질의 종류 및 순도를 명기하고, 혼합물일 경우에는 농도범위 및 조제방법을 명기한다.

6.4 내부 정도관리방법

6.4.1 방법검출한계 분석

방법검출한계 (MDL)는 황화수소, 메틸메르캅탄, 다이메틸설파이드, 다이메틸다이설파이드

드를 분석에 사용하는 시료부피 범위에서 분석하며, 각 물질의 방법검출한계는 메틸메르캅탄으로 0.2 ppb 이하로 한다. 검출한계를 결정하기 위해서는 검출한계에 다다를 것으로 생각되는 황화합물의 농도를 7 번 반복 분석한 후 이 농도 값을 바탕으로 구한 표준편차에 3.14^[4]를 곱한다.

6.4.2 정밀도 평가 및 검정곡선 작성

동일한 시간 동안 동일한 조건에서 3 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분넓이와 봉우리의 머무름 시간 (RT)에 대한 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 분석의 정밀도는 3 회 반복 분석의 상대표준편차로서 구하고 이 값은 10 ppb의 농도에서 10 %로 한다. 분석에 사용하는 시료부피 범위로부터 구한 검정곡선의 결정계수는 1 ppb ~ 50 ppb 범위에서 $R^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

6.4.3 회수율 측정

농축장치의 회수율 측정은 “6.4.6 회수율 측정방법”에 따라 황화합물 표준물질을 저온 농축장치에 주입한 결과와 같은 농도의 ppb 농도의 표준물질을 기체크로마토그래프에 직접 주입하여 구한 결과로부터 산출한다. 또한, 농축장치의 황화수소 회수율은 높이 비 (ratio) 또는 넓이 비 (ratio)를 이용하여 계산할 수 있다. 상대습도 10 % 이하인 바탕시료와 함께 주입된 황화수소의 저온농축장치의 회수율은 80 % 이상 혹은 상대습도 80 %인 바탕시료 함께 주입된 황화수소의 회수율은 60 % 이상으로 유지한다.

6.4.4 정도관리 주기

내부정도관리주기는 연 1 회 이상 분석하는 것을 원칙으로 하며 분석기기의 주요부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

6.4.5 정도관리 결과 보관

내부정도관리 분석결과와 분석 시 얻어진 기본자료 (raw data)는 정도관리철에 같이 보관하여야 한다.

6.4.6 회수율 측정방법

[4] 7 회 반복분석에 대한 99 % 신뢰구간에서의 자유도 값

6.4.6.1 회수율 측정을 위한 표준물질 주입방법

깨끗한 시료주머니 5 L에 상대습도 10 % 이하 (질소가스) 혹은 80 % (공기)를 만들어 채우고 저온농축장치의 시료주입관에 연결한 후 농축한다. 상대습도 10 % 이하 (질소) 혹은 80 % (공기)의 바탕시료를 약 50 mL/min 속도로 5 분간 저온농축관에 농축시키는 중에 황화합물 표준물질을 바탕시료와 같이 흐름이 있는 동안 (dynamic flow 상태) 주사기 (gas tight syringe)를 사용하여 서서히 주입한다. 분석기기에 따라 바탕시료의 양은 적절히 변경할 수 있다.

6.4.6.2 상대습도를 함유하는 바탕시료 조제 방법

6.4.6.3

시료공기 중에 수분이 존재할 경우 황화합물의 회수율에 영향을 미친다. 시료주머니 안의 상대습도 조절방법은 다음과 같다.

표 1. 온도 변화에 따른 포화수증기압의 변화 (mmHg)

온도 (°C)	온도 (°C)				
	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
10	9.209	9.33	9.458	9.585	9.714
11	9.844	9.976	10.109	10.244	10.380
12	10.518	10.658	10.799	10.941	11.085
13	11.231	11.379	11.528	11.680	11.833
14	11.987	12.144	12.302	12.462	12.624
15	12.788	12.953	13.121	13.290	13.461
16	13.634	13.809	13.987	14.166	14.347
17	14.530	14.715	14.903	15.092	15.284
18	15.477	15.673	15.871	16.071	16.272
19	16.477	16.685	16.894	17.105	17.319
20	17.535	17.753	17.974	18.197	18.422
21	18.650	18.880	19.113	19.349	19.587
22	19.827	20.070	20.316	20.565	20.815
23	21.068	21.234	21.583	21.845	22.110
24	22.377	22.648	22.922	23.198	23.476
25	23.756	24.039	24.326	24.617	24.912
26	25.209	25.509	25.812	26.117	26.426

27	26.739	27.055	27.374	27.696	28.021
28	28.349	28.680	29.015	29.354	29.697
29	30.043	30.392	30.745	31.102	31.461
30	31.824	32.191	32.561	32.934	33.312
31	33.695	34.082	34.471	34.864	35.261
32	35.663	36.068	36.477	36.891	37.308
33	37.729	38.155	38.584	39.018	39.457
34	39.898	40.344	40.796	41.251	41.710
35	42.175	42.644	43.117	43.595	44.078
36	44.563	45.054	45.549	46.050	46.556
37	47.067	47.582	48.102	48.627	49.157
38	49.692	50.231	50.774	51.323	51.879
39	52.442	53.009	53.580	54.156	54.737

위의 표에 나타난 온도에 따른 포화수증기압을 이용하여 시료 중의 수분의 부피를 구할 수 있다. 예를 들어, 대기 중 온도가 21 ℃일 때 포화수증기압 (mmHg)은 18.650 mmHg으로서 압력 (atm) 단위로 변환하면 아래와 같다.

$$\frac{18.650 \text{ mmHg}}{760 \frac{\text{mmHg}}{\text{atm}}} = 0.02454 \text{ atm} \quad (\text{식 1})$$

일반적으로 대기 중 시료는 상대습도에 따라 수분의 양이 변화한다. 수분의 양은 이상기체 상태방정식을 이용하여 계산 할 수 있다. 그 계산식은 아래와 같다.

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (\text{식 2})$$

여기서, n : 온도에 따른 H₂O의 몰수

V : 채취 시료의 부피

P : 대기 중 온도에 따른 포화수증기압 (atm)

T : 기온 (273 + 실제온도 (℃))

R : 이상기체 상수 (0.08205 L · atm / K mole)

이상기체 상태방정식을 이용하여 대기 중 온도를 21 °C로 가정한 후, H₂O의 몰수를 구하면 아래와 같다.

$$n = \frac{0.02454 \text{ atm} \times 6 \text{ L}}{0.08205 (L \cdot \text{atm} / K \cdot \text{mole}) \times 294 \text{ K}} \quad (\text{식 3})$$

$$= 0.00610 \text{ moles of } H_2O \text{ required for } 100\% \text{ RH in the bag}$$

계산된 H₂O의 몰수 (n)를 이용하여 21 °C일 때 대기 중 상대습도의 %에 따른 수분의 부피를 구하면 다음과 같다.

$$0.00610 \text{ moles} \times RH(20 \% \times 0.01) \times 18 \frac{\text{g}}{\text{mole}} \times 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}} \times \frac{1.0 \mu\text{L}}{1.0 \text{ mg}} = 22.0 \mu\text{L} \quad (\text{식 4})$$

여기서, RH : 상대습도 (%)

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료주머니에 채취한 악취 시료는 전처리 없이 바로 사용한다.

7.2 분석법

7.2.1 제 1 분석법 : 저온농축장치 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프

7.2.1.1 분석원리

시료 중의 황화합물을 저온농축관을 이용하여 저온으로 농축하고 고온으로 탈착되어 이송관 (transfer line)을 통해 기체크로마토그래프로 주입해서 분석한다. 저온농축장치는 유량조절이 가능한 전자유량조절장치 (digital mass flow controller)가 있어야 하며 펌프를 연결하여 사용한다. 시료주머니에서 저온농축장치로 시료가 주입되는 관 (tubing)은 황화합물의 흡착과 탈착에 영향이 적은 설피너트 (sulfinert) 재질의 관 (tubing) 혹은 관의 내벽에 실리콘 (silicone) 재질의 코팅 (coating)이 된 관을 써야 하며, 시료가 저온

농축관에 농축되기 전인 전단부 (시료채취부)에는 시료 중의 수분을 제거하기 위한 장치를 사용한다.

7.2.1.2 채취시료의 농축

저온농축장치와 기체크로마토그래프를 적정 분석조건으로 설정하고 정상상태를 유지한다. 특히, 검출기의 바탕선이 안정화 될 때 까지 안정화시키고 분석을 시작한다. 먼저 다음과 같이 분석시스템이 오염되지 않고 깨끗한 상태인지 바탕시험 (blank test)을 한다. 저온농축관을 -10°C 이하를 유지한 상태에서 시료주머니의 고순도 질소 100 mL ~ 500 mL를 유량조절장치 (mass flow controller)와 흡입 펌프를 이용하여 시료주입구에 연결한 상태로 농축을 유도한다. 바탕시료의 농축이 완료되면 농축관이 고온으로 탈착되어 농축된 시료가 이송관을 통해 기체크로마토그래프로 주입된다. 시료의 분석은 위의 바탕시험과 동일하게 질소가스 대신 주입 분석한다.

7.2.1.3 표준물질의 조제방법

저온농축장치의 시료주입관은 삼방향연결관 (tee)을 연결하고 삼방향연결관의 윗 부분에 셉텀 (septum)을 달아 여기에 주사기로 소량의 시료를 주입할 수 있도록 한다. 깨끗한 시료주머니 5 L에 공기 (예: 제로에어가스)^[5] 상대습도 60 % (이하 바탕시료)를 만들어 채우고 저온농축장치의 시료주입관에 연결한다. 바탕시료를 약 50 mL/min 속도로 5 분 간 저온농축관에 농축시키는 중에 황화합물 표준물질을 바탕시료와 같이 흐름이 있는 동안 (dynamic flow 상태) 주사기 (gas tight syringe)를 사용하여 서서히 주입한다. 분석기기에 따라 바탕시료의 양은 적절히 변경할 수 있다. ppb 농도의 표준물질은 필요할 때마다 매번 조제하여 사용한다 (24 시간 이내).

7.2.1.4 기체크로마토그래프 분석

시료의 농축이 완료되면 저온농축관을 순간적으로 가열시켜 농축된 시료를 이송관을 통해 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

-10°C 이하에서 저온농축관에 채취된 시료를 농축하고 열탈착에 의해 기체크로마토그래프에 시료를 주입하는 방법을 사용할 경우에는 “6.4 내부정도관리방법”에 따른 황화

[5] 제로에어가스 : 기체크로마토그래프에 사용되는 초순수공기 (99.999% 이상)로 황화합물 분석 시 불순물 피크가 없어야 한다.

수소의 회수율을 확인한 후 사용한다.

표 2. 전기냉각 저온농축 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프 분석조건 (예)

기체크로마토그래프 조건		PFPD 조건		저온농축장치 (TD) 조건	
컬럼	CP-Sil5CB, 60 m × 0.32 mm × 5 μm	검출기 온도	200 °C	시료채취유량	50 mL/min
컬럼 유량	2 mL/min	유속 (mL/min)	공기1 = 17 공기2 = 10	저온농축온도	-15 °C
초기온도	60 °C		H ₂ = 14	탈착온도	250 °C
최종온도	200 °C	운반가스	He (20 psi)	탈착시간	5 분
초기시간	5 분			탈착유량	16 mL/min
최종시간	5 분			Split	14 mL/min
승온속도	8 °C/min			Split ratio	8 : 1

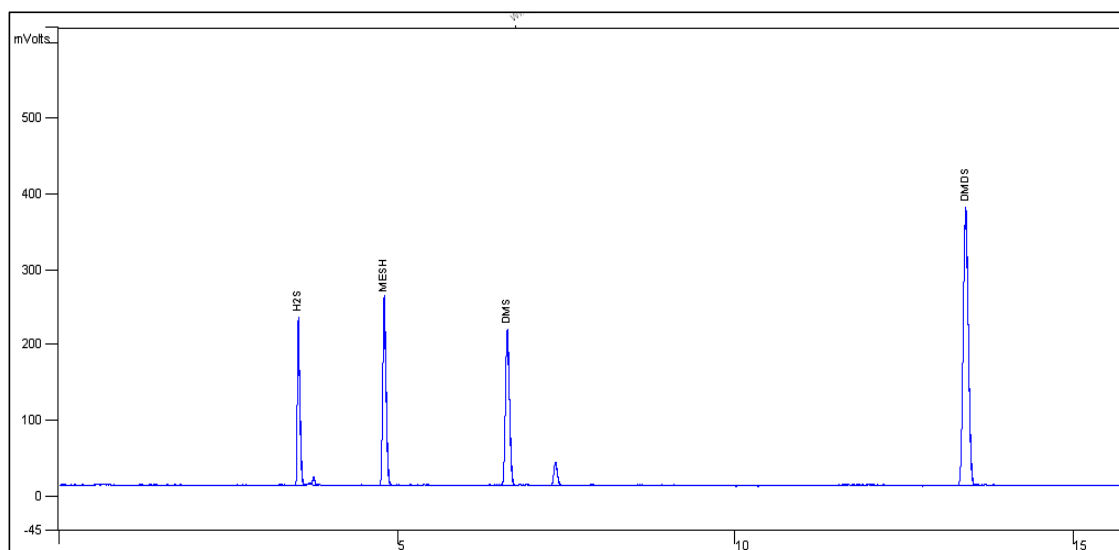


그림 4. 전기냉각 저온농축 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프의 황화합물 표준물질 분석결과 (예)

-10 °C 이하에서 저온농축관에 채취된 시료를 농축하고 열탈착에 의해 모세관 컬럼 기체

크로마토그래프에 시료를 주입하는 방법을 사용할 경우에는 “6.4 내부정도관리방법”에 따른 황화수소의 회수율을 확인한 후 사용한다.

표 3. 전기냉각 저온농축 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프에 의한 황화합물 분석조건 (예)

분석기기	구성요소	분석조건
저온농축장치	저온농축관	Carbopack B/Silica gel 충전된 석영관
	농축, 탈착온도	농축 -15 °C ~ -30 °C, 탈착 250 °C, 5 분
기체크로마토그래프	컬럼	VF-1 MS, (60 m × 0.25 mm × 5.0 µm)
	컬럼 유속	2.0 mL/min
	오븐 온도조건	60 °C (5 분), 10 °C/min to 200 °C
	시료 부피	100 mL (25 mL/min × 4 분)
PFPD	연료가스	공기1 : 17 mL/min, 공기2 : 10 mL/min 수소 : 14 mL/min
	검출기 온도 (°C)	200 °C (S 필터)

7.2.2 제 2 분석법 : 저온농축장치-모세관 컬럼-기체크로마토그래프 (주사기펌프 법)

7.2.2.1 분석원리

시료 중의 황화합물을 저온농축관을 이용하여 저온으로 농축하고 중온으로 탈착되어 운반가스의 밀어주는 압력과 저온 트랩 다음단계에 설치된 주사기 펌프 (syringe pump)에 의한 감압으로 탈착되어 주사기에 이동된다. 이때 주사기펌프에 의한 감압으로 고온 탈착이 아닌 중저온 탈착 (100 °C 이하)이 이루어진다. 주사기펌프 (syringe pump)로 이동된 농축된 시료는 기체크로마토그래프로 주입되고, 컬럼에 의해 분리된 후 검출기에 의해 분석된다.

시료주머니에서 저온농축장치로 시료가 주입되는 관 (tubing)은 황화합물의 흡착과 탈착에 영향이 적은 설피너트 (sulfonert) 재질의 관 (tubing) 혹은 관의 내벽에 실리콘 (silicone) 재질의 코팅 (coating)이 된 관을 써야 하며, 시료가 저온농축관에 농축되기 전인 전단부 (시료채취부)에는 시료 중의 수분을 제거하기 위한 장치를 사용한다.

7.2.2.2 채취시료의 농축

저온농축장치와 기체크로마토그래프를 적정 분석조건으로 설정하고 정상상태를 유지한다. 특히 검출기의 바탕선이 안정화 될 때 까지 안정화시키고 분석을 시작한다. 먼저 다음과 같이 분석시스템이 오염되지 않고 깨끗한 상태인지 바탕시험 (blank test)을 한다. 저온농축관을 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하를 유지한 상태에서 시료주머니의 고순도 질소 $100\text{ mL} \sim 500\text{ mL}$ 를 유량조절장치 (MFC)와 흡입 펌프를 이용하여 시료 주입구에 연결한 상태로 농축을 유도한다. 시료의 농축이 완료되면 주사기펌프 (syringe pump)의 감압탈착 과정에서 설정온도로 저온 트랩을 가열시키고, 주사기펌프가 작동하여 감압에 의해 시료를 탈착시키면서 주사기에 농축된 시료가 채취 (이동)된다. 주사기펌프에 농축된 시료는 루프 (loop)를 사용하여 기체크로마토그래프 주입 전 단계를 거쳐 기체크로마토그래프에 주입하여 분석된다. 시료의 분석은 위의 바탕시험과 동일하게 질소가스 대신 주입 분석한다.

7.2.2.3 표준물질의 조제방법

ppm 농도의 표준물질을 ppb 농도로 시료주머니에 희석하여 조제하고, 이를 저온농축기의 시료주입기에 연결하여 분석한다. 일반적으로 시료채취 유량은 $20\text{ mL/min} \sim 50\text{ mL/min}$, 채취시간은 5 분 $\sim$ 20 분 정도로 하여 시료채취량의 총합이 500 mL 가 넘지 않도록 한다. ppb 농도의 표준물질은 필요할 때마다 매번 조제하여 사용한다 (24 시간 이내).

7.2.2.4 기체크로마토그래프 분석

시료의 농축이 완료되면 주사기펌프 (syringe pump)의 감압탈착 과정에서 설정온도로 저온 트랩을 가열시키고, 주사기펌프가 작동하여 감압에 의해 시료를 탈착시키면서 주사기에 농축된 시료가 채취 (이동)된다. 주사기펌프에 농축된 시료는 루프 (loop)를 사용하여 기체크로마토그래프 주입 전 단계를 거쳐 기체크로마토그래프에 주입하여 분석된다.

표 4. 전기냉각 저온농축 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프 분석조건 (주사기 펌프) (예)

기체크로마토그래프 조건		PFPD 조건		저온농축장치 (TD) 조건	
컬럼	VP1, 50 m × 0.3 mm × 5 μm	검출기 온도	250 °C	시료채취 유량	50 mL/min
컬럼 유속	1.6 mL/min	유속	공기 = 10.7 (mL/min)	저온농축 온도	-30 °C
초기온도	40 °C		H ₂ = 10.0	탈착온도.	90 °C
최종온도	200 °C	운반가스	He (13.8 psi)	탈착시간	2 분
초기시간	5 분			탈착유량	5 mL/min
최종시간	5 분				
승온속도	15 °C/분				

-10 °C 이하에서 저온농축관에 채취된 시료를 농축하고 열탈착에 의해 기체크로마토그래프에 시료를 주입하는 방법을 사용할 경우에는 “6.4 내부정도관리방법”에 따른 황화수소의 회수율을 확인한 후 사용한다.

7.3 검정곡선의 작성

ppm 농도의 표준물질을 ppb 농도로 시료주머니에 회석하여 농도가 서로 다른 표준물질을 조제한다. 이를 저온농축기의 시료주입기에 연결한 후, “7.2.3 표준물질의 조제방법”, “7.2.4 기체크로마토그래프 분석”의 조작을 하여 얻어지는 크로마토그램으로부터 검정곡선을 작성한다. 검정곡선은 표준물질의 농도 (ppb)를 x 축으로 하고, 크로마토그래프의 감도를 y 축으로 하여 작성한다. 이 검정곡선으로부터 대기 중 황화합물 성분의 농도를 구한다. 불꽃광도검출기 (FPD), 펄스형 불꽃광도검출기 (PFPD)인 경우에는 검출기의 황성분에 대한 감도가 농도의 제곱에 비례하므로 감도 (봉우리 넓이)에 제곱근을 취하여 검정곡선을 작성한다.

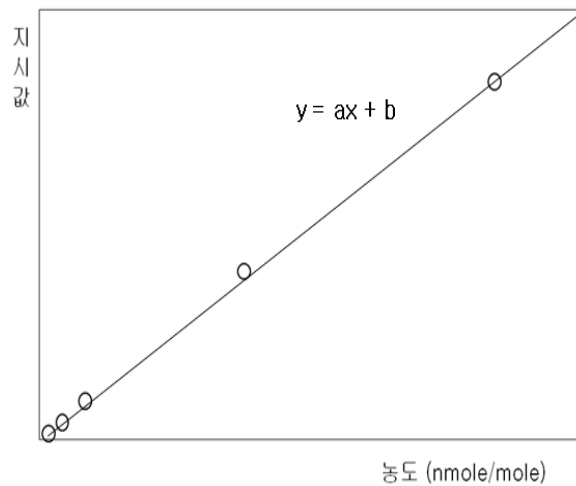


그림 5. 황화합물 검정곡선 (예)

8.0 결과보고

8.1 농도 계산

ppm 농도의 표준물질을 희석하여 조제한 ppb 농도의 표준물질을 농축장치에 주입하고 기체크로마토그래프에서 분석하여 검정곡선을 구한다 (7.3 검정곡선의 작성 참조).
이로부터 구한 검정곡선식은 다음과 같다.

$$y = ax + b \quad (\text{식 } 5)$$

여기서, x : 황화합물 표준물질의 농도 (ppb)
y : 황화합물 표준물질의 크로마토그래프 감도
a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 y절편

검정곡선식으로부터 황화합물성분의 농도 x_i (ppb)를 다음과 같이 산출한다.

$$x_i = \frac{(y_i - b)}{a} \quad (\text{식 } 6)$$

여기서, x_i : 대기 중 황화합물의 농도 (ppb : nmol/mol)
 y_i : 검정곡선식으로부터 구한 농도 x_i 에서의 크로마토그래프의 감도

8.2 결과의 표시

황화합물 분석결과는 ppm 단위로 다음 표 5에 따라 표시한다.

표 5. 결과의 표시

(단위 : ppm)

물질명	결과 표시	유효자리 수	수치맺음 법
메틸메르캡탄	0.000	0.0000	KS Q 5002에 따름
황화수소	0.00	0.000	
다이메틸설파이드	0.00	0.000	
다이메틸다이설파이드	0.000	0.0000	

8.3 기록 사항

채취 시료마다 채취 장소, 채취일, 채취 시작 및 종료 시간, 기타 성적에 참고가 될 만한 기상요소 (일기, 온도, 습도, 풍향, 풍속 등) 및 시료채취자의 성명을 기록해 놓는다. 또한, 별지 제2호 서식 지정악취물질 시료채취기록표를 작성한다.

9.0 참고자료

9.1 김기현, 최여진, 안지원, “악취 황 성분의 채취와 샘플백 내부의 시료 유실을 비교: 검정곡선의 기울기를 이용한 평가”, 한국분석과학회지, 제18권, 제4호, 338-343, (2005).

9.2 이기한, 김기현, “열탈착 단계에서 시료의 주입방식이 GC-PFPD의 검량특성에 미치는 영향에 대한 비교 연구”, 한국냄새환경학회지, 제6권, 제3호, 183-193, (2007).

9.3 이진홍, 임종명, 우진춘, “대기중 NO₂ 측정의 불확도 평가”, 한국대기환경학회지, 제18권, 355-362, (2000).

9.4 허귀석, 유연미, 김용두, “저농도 황화물 악취물질 측정의 불확도 평가”, 한국냄새환경학회지, 제3권, 제1호, 31-40, (2004).

10.0 “내용 없음”