

황 화합물 - 저온 농축 -

2022

기체크로마토그래피 - 연속측정방법
(sulfur compounds - cold trap - GC method - on-line
monitoring method)**1.0 개요****1.1 목적**

대기 중에 존재하는 미량의 황 화합물을 현장에서 연속으로 측정하기 위한 장치로서 시료 흡입 펌프를 사용하여 일정량 전기냉각 (펠티어 냉각) 저온농축관에 농축한 다음 고온으로 탈착되며, 농축된 시료는 이송관을 통해 기체크로마토그래프 (GC)의 모세관 컬럼으로 주입하고, 모세관 컬럼으로 분리한 후 불꽃광도검출기 (FPD), 펄스형 불꽃광도검출기 (PFPD) 등으로 검출한다.

1.2 적용범위

악취관리지역 내의 악취실태조사, 악취피해지역, 사업장의 부지경계선 등 환경 대기 중 지정악취물질인 황화수소, 메틸메르캅탄, 다이메틸설파이드, 다이메틸다이설파이드를 분석하는 방법이다. 이 방법으로 1 ppb ~ 50 ppb 농도 범위의 대기 중 황 화합물 악취성분을 분석하는 데 적합하다.

1.3 간섭물질

황 화합물 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 저농도의 황 화합물 분석에서는 수분의 영향이 매우 크다.

이산화황 (SO₂)과 카르보닐설파이드 (COS)의 머무름 시간 (RT)은 황화수소의 머무름 시간과 매우 비슷하다. 따라서 두 개 성분과 황화수소가 겹쳐서 나올 경우 오차가 커지므로 충분한 분리를 유도해야 한다.

2.0 용어 정의

2.1 열탈착 (thermal desorption)

고온과 불활성 기체를 이용하여 흡착제로부터 황 화합물질을 탈착시켜 기체크로마토 그래프로 전달하는 과정이다.

2.2 2 단 열탈착 (2nd thermal desorption)

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

2.3 저온농축관의 안정화 (conditioning)

농축관을 사용하기 전에 열탈착장치에 의해 불활성 기체가 흐르는 상태에서 보통 $230\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 순도 99.999 % 이상의 불활성 기체 50 mL/min으로 2 시간 ~ 3 시간 동안 안정화시킨 후 사용한다. 시료채취 이전에 농축관의 안정화 여부를 사전 분석을 통하여 반드시 확인해야 한다.

2.4 모세관 컬럼 (capillary column)

저온 농축 온도 및 열탈착장치의 구성에 따라서 내경 및 필름 두께를 선택하여 규정 물질의 항목별 검출 분리능이 1 이상 ($R \geq 1$) 되는 것을 사용한다. 시판중인 모세관 컬럼을 사용 시 가능한 목적 성분의 시험성적서가 첨부된 것을 사용하는 것이 좋다.

3.0 분석기기 및 기구

이 시험방법을 적용하기 위한 기본구성은 크게 열탈착장치, 기체크로마토그래프 (PFPD)로 나눌 수 있다.

3.1 시료채취장치

대기 중 황 화합물에 대한 흡착 및 파괴에 대한 안정성을 위하여 황 화합물의 흡착과

탈착에 영향이 적은 설파니트 (sulfinert) 재질의 관 (tubing) 혹은 관의 내벽에 실리콘 (silicone) 재질의 코팅관을 이용하여 채취하고자 하는 부분까지 연결하여 설치한다.

3.2 기체크로마토그래프

대기 중 수 pg 대의 영역으로 존재하는 황 화합물을 분석하기 위해, 검출능이 뛰어난 특징을 갖고 있는 검출기 (FPD) 시스템을 이용한다.

3.3 저온 농축 시스템 (TDU : thermal desorption unit)

저온 농축시스템은 크게 시료채취부, 저온 농축부, 유로 전환부, 시료 수집부, 기체크로마토그래프 주입부로 구성되어 있다. 시료는 유로 전환부를 거쳐 저온 농축부에서 농축 및 탈착을 유도하고, 기체크로마토그래프 주입부를 통해 기체크로마토그래프로 주입 분석한다. 측정방법은 저온농축장치-모세관 컬럼 기체크로마토그래프 측정법과 저온 농축장치-모세관 컬럼 기체크로마토그래프 (주사기 펌프법) 측정법으로 나눌 수 있다. 저온농축장치 - 모세관 컬럼 기체크로마토그래프 측정법에서의 저온 농축시스템은 그림 1과 같다.

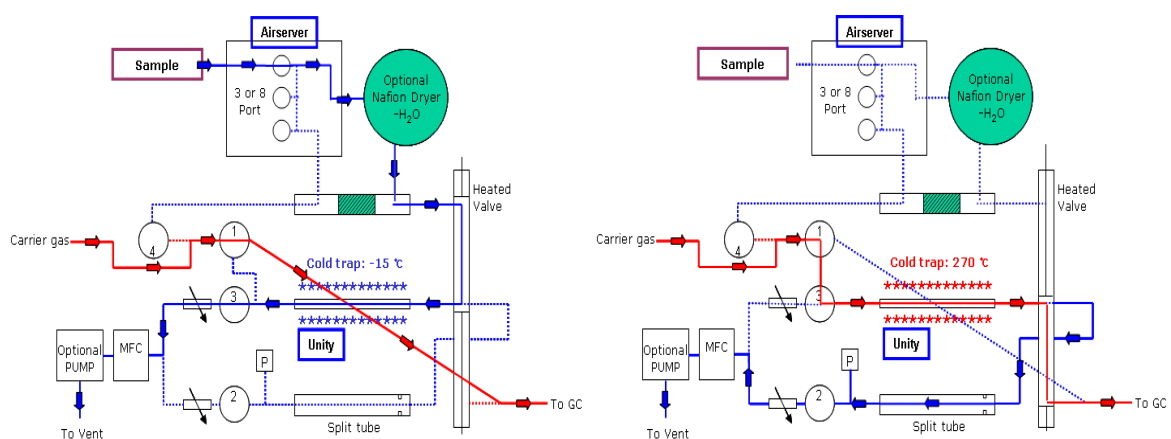


그림 1. 저온 농축시스템 구조

저온농축장치 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프 (주사기 펌프법) 측정에서의 저온 농축시스템은 그림 2와 같이 구성된다.

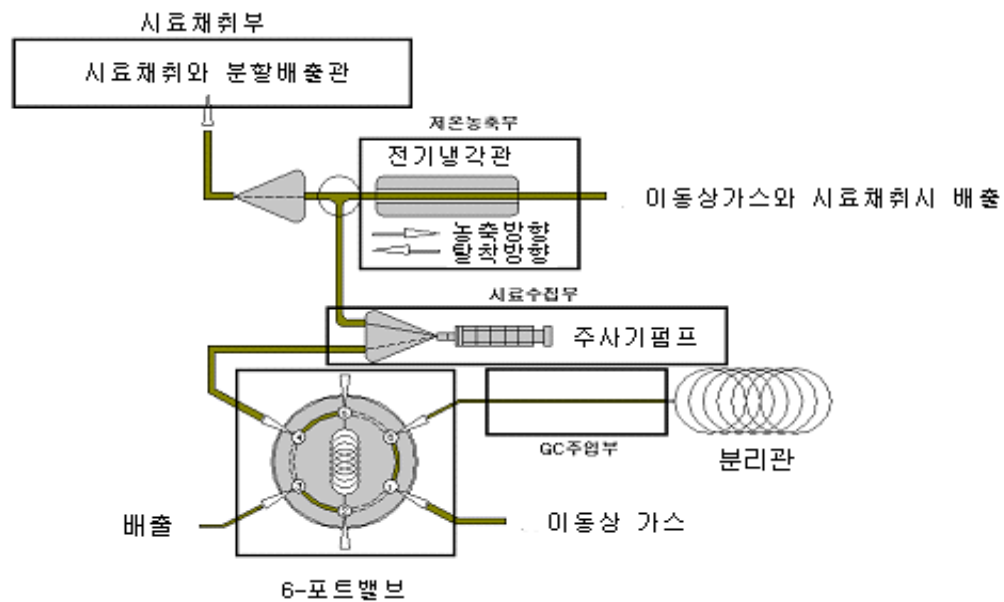


그림 2. 저온 농축시스템 구조 (주사기 펌프)

3.3.1 시료채취부

3.3.1.1 소형 펌프

시료채취를 위한 펌프 (1 L/min 이상)와 유량조절장치 (MFC)를 이용하여 시료를 채취한다.

3.3.1.2 유량조절장치 (MFC)

저온 농축부에 기본으로 설치되며 시료가스의 채취 시간과 유속을 각각 1 분 ~ 650 분 또는 1 mL/min ~ 300 mL/min 범위 내에서 자유로이 조절시킬 수 있다.

3.3.1.3 유량조절기 (flow and pressure controller)

기본적으로 MFC에 전원을 공급하고 유량을 나타내며, 안정된 설정값 (set point voltage : 0 V ~ 5 V DC)를 주어 유량이 정확하게 조절될 수 있도록 하는 장치이다.

3.3.1.4 수분 전처리 장치

건조기 (예: Nafion dryer) 또는 전기냉각장치를 이용한 전처리 장치를 사용한다.

3.3.1.5 시료 주입관

시료 중의 흡착 및 파괴손실을 위하여 설피너트 (sulfinert) 재질의 관 (tubing) 혹은 관의 내벽에 실리콘 (silicone) 재질의 코팅 (coating)이 된 재질의 도관을 설치한다.

3.3.2 저온농축장치

3.3.2.1 저온 농축부

전기냉각장치 (펄티어 방법)가 있어, 흡입 농축되는 시료들이 액체 냉매 대신 전기적으로 $-10\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하의 저온으로 냉각농축 되었다가 열탈착 된다.

탈착 유량은 유량조절장치에 의해 정확히 제어되는 유량이며 모세관 컬럼의 유량과 분할되는 유량의 합과 같다. 분할되는 유량을 조절하면 분할비를 조절할 수 있다.

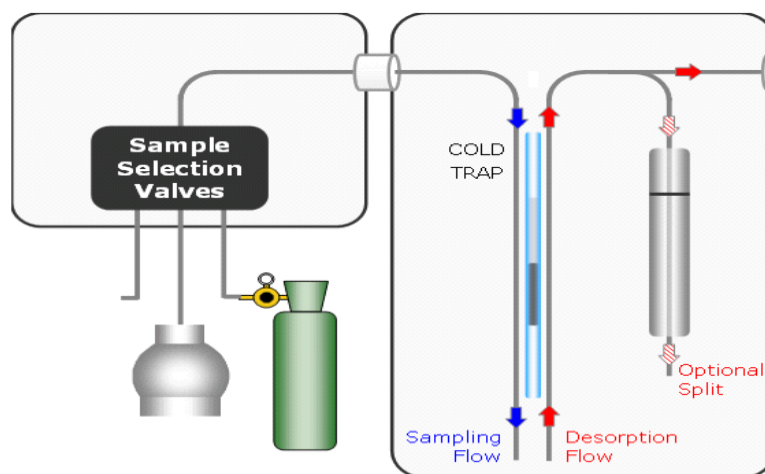


그림 3. 저온 농축부

주사기 펌프가 설치된 측정법의 경우, 탈착 유량은 주사기 펌프에 채취되는 유속과 동일한 값이다. 탈착 유량 (flow)과 분할비만 정하면 저온 농축부에 의해 자동으로 계산되어 탈착과 분할이 이루어진다.

3.3.2.2 저온농축관

저온농축관은 유리관 또는 석영관을 사용하며 농축 대상에 따라 유리관에 적절한 흡착제를 채워 사용한다.

3.3.3 유로 전환부

유로 전환부의 주요구성은 스위칭이 가능한 가열된 밸브 (heated valve (low internal volume))로 이루어져 있다.

3.3.3.1 초기 모드에서는 바이패스관을 통해 기체크로마토그래프에 이동 가스를 정해진 유속으로 유량 조절기에 의해 조절하면서 공급한다.

3.3.3.2 시료 농축단계 전에 2,3-way solenoid valve를 이용하여 퍼지 단계로의 전환과 시료농축 시 시료를 저온 농축부에 농축시키기 위한 유로 전환을 수행한다.

3.3.3.3 시료 농축 과정이 완료되면 저온농축관의 내부를 이동 가스 분위기로 만들기 위하여 일정 시간 퍼지를 시켜주고 정해진 온도로 탈착을 한다. 주사기 펌프가 설치된 측정법의 경우, 탈착되어 나온 시료를 주사기 내로 유입시킨다. 유입된 시료는 루프 (loop) 등과 같은 다양한 주입 전 단계를 거쳐 기체크로마토그래프로 주입된다. 이때 기체크로마토그래프로 주입되는 과정을 주사기 특성을 이용하여 여러 번 반복하여 주입 할 수도 있다.

3.3.3.4 시료 수집부 (저온농축장치 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프 (주사기 펌프 법) 측정에만 해당))

열탈착장치로 열탈착 시 주사기 펌프를 이용하여 감압을 걸어 주는 원리로 5 mL 미만의 시료가 주사기에 이동되고, 이동된 농축시료는 루프 (loop) 등과 같은 기체크로마토그래프 주입 전 단계를 거쳐 기체크로마토그래프로 주입되는 시스템이다.

3.4 모세관 컬럼

황화수소의 머무름 시간 (RT)은 이산화황 (SO₂)과 카르보닐설파이드 (COS)의 머무름 시간과 매우 비슷하기 때문에 확실하게 분리가 이루어지는 모세관 컬럼 (예: CP-Sil 5 CB (60 m × 0.32 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 인증 표준물질을 구입하여 사용한다.

4.2.1 투과관법에 의한 표준물질

ppb 농도의 표준물질을 발생시킬 수 있는 투과관법 (퍼미에이션 튜브법)을 사용할 수 있다.

4.2.2 표준물질 희석 방법

ppm 농도의 표준물질을 ppb 농도로 희석하는 방법은 다음과 같다. 고농도 표준물질과 희석용 가스 (질소 가스)를 각각 병렬로 연결하고 각각의 가스가 합쳐지는 구조로 되어 있으며 유량을 조절할 수 있는 유량조절장치 (예: MFC)가 있는 희석장치를 사용할 수 있다. 동적 흐름이 있는 상태로 표준물질과 희석용 가스를 희석하여 시료채취 용기에 받는다. 희석 시 표준물질 성분을 유로에 충분히 포화 (saturation)시키고 사용한다. 시료주머니에 희석한 시료는 안정도가 낮으므로 분석과정의 측정 전에 만들어 사용한다. 또한, 시료주머니와 주사기 (gas tight syringe)를 이용하여 표준물질을 희석할 수 있다.

5.0 시료채취 및 관리

대기 중 황 화합물에 대한 흡착 및 파괴에 대한 안정성을 위하여 설피너트 (sulfiner) 재질의 관 (tubing) 혹은 관의 내벽에 실리콘 (silicone) 재질의 코팅 (coating)이 된 도관을 채취하고자 하는 부분까지 연결하여 설치한다. 유속 50 mL/분 으로 외부 대기를 저온농축관으로 이동시켜 시료채취를 한다. 이때, 시료채취 시간은 10 분 ~ 30 분 사이로 결정한다.

6.0 정도관리/정도보증 (QA/QC)

6.1 분석기기의 설치 조건

6.1.1 설치 장소

설치 장소는 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 전기 관계

전기 관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

6.1.2.1 공급 전원은 지정한 전력 용량 및 주파수이어야 하고, 전원 변동은 지정 전압의 10 % 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

6.1.2.2 전자기 유도는 대형 변압기, 고주파 가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다.

6.1.2.3 접지 저항 10 Ω 이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

6.2 분석 전 준비

6.2.1 장치의 고정 설치 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 모세관 컬럼의 부착 및 기체 누출시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 조제된 모세관 컬럼을 장치에 부착한 후, 운반가스의 압력을 사용 압력 이상으로 올리고, 모세관 컬럼 등의 접속부에 누출시험을 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 시료채취자 명

6.3.1.3 시료채취 장소

6.3.2 분석조건

6.3.2.1 전처리 장비 : 전처리 방식, 온도 설정, 유로 구성 등

6.3.2.2 시료주입장치 : 시료주입장치의 종류와 특성을 명기한다.

6.3.2.3 시료 및 표준물질 주입량과 주입방법

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

6.3.2.5 검출기 조건 및 검출 방식

6.3.3 분석 결과의 기재

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

6.3.3.2 표준물질 및 시료의 정량 결과를 나타낸다. 표준물질 및 시료의 분석 크로마토그램에서의 봉우리 적분량 결과와 표준물질의 검정곡선 결과를 나타낸다.

6.3.3.3 시료의 측정결과 검정곡선에 따른 시료의 측정농도의 결과를 나타낸다.

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

6.4 내부정도관리 방법

6.4.1 방법검출한계 측정

방법검출한계 (MDL)는 황화수소, 메틸메르캅탄, 다이메틸설파이드, 다이메틸다이설파이드를 분석에 사용하는 시료부피 범위에서 분석하며, 각물질의 방법검출한계는 메틸메르캅탄으로 0.2 ppb 이하로 한다. 검출한계를 결정하기 위해서는 검출한계에 다다를 것으로 생각되는 황 화합물의 농도를 7 번 반복 분석한 후 이 농도 값을 바탕으로 구한 표준편차에 3.14¹⁾를 곱한다.

6.4.2 정밀도 평가 및 검정곡선 작성

동일한 시간 동안 동일한 조건에서 3 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분 넓이와 봉우리의 머무름 시간 (RT)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정·분석의 정밀도는 3 회 반복 분석의 상대표준편차로서 구하고 이 값은 10 ppb의 농도에서 10 % 이내로 한다. 분석에 사용되는 시료 부피 범위로부터 구한 검정곡선의 결정계수는 1 ppb ~ 50 ppb 범위에서 $R^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

6.4.3 회수율 측정

농축 장치의 회수율 측정은 “6.4.6 회수율 측정방법”에 따라 황 화합물 표준물질을 저

[1] 7 회 반복분석에 대한 99 % 신뢰구간에서의 자유도 값

온농축장치에 주입한 결과와 같은 농도의 nmole/mole 농도의 표준물질을 기체크로마토그래프에 직접 주입하여 구한 결과로부터 산출한다. 또한 농축 장치의 황화수소 회수율은 면적 비 (ratio)를 이용하여 계산할 수 있다. 상대습도 10 % 이하인 바탕시료 가스와 함께 주입된 황화수소의 저온농축장치의 회수율은 80 % 이상 혹은 상대습도 80 %인 바탕시료 가스와 함께 주입한 황화수소의 회수율은 60 % 이상으로 유지한다.

6.4.4 정도관리 주기

내부정도관리 주기는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석기기의 주요 부품 교체, 수리, 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

6.4.5 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기본자료 (raw data)의 측정결과는 정도관리철에 같이 보관 하여야 한다.

6.4.6 회수율 측정방법

6.4.6.1 회수율 측정을 위한 표준물질 주입방법

깨끗한 시료주머니 5 L에 상대습도 10 % 이하 (질소가스) 혹은 80 % (공기)를 만들어 채우고 저온농축장치의 시료 주입관에 연결한 후 농축한다. 상대습도 10 % 이하 (질소가스) 혹은 80 % (공기)의 바탕시료 가스를 약 50 mL/분 속도로 5 분간 저온농축관에 농축시키는 중에 황 화합물 표준물질을 바탕시료 가스와 같이 흐름이 있는 동안 (dynamic flow 상태) 주사기 (gas tight syringe)를 사용하여 서서히 주입한다. 분석기기에 따라 바탕시료 가스의 양은 적절히 변경할 수 있다.

6.4.6.2 상대습도를 함유하는 바탕 시료가스 조제 방법 ^[2]

시료가스 중에 수분이 존재할 경우 황 화합물의 회수율에 영향을 미친다. 시료주머니 안의

[2] 출처: EPA, TECHNICAL ASSISTANCE DOCUMENT FOR SAMPLING AND ANALYSIS OF OZONE PRECURSORS, EPA/600-R-98/161, September 1998

상대습도 조절 방법은 다음과 같다.

표 1. 온도 변화에 따른 포화 수증기압의 변화 (mmHg)

온도 (℃)	온도 (℃)				
	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 포화 수증기압을 이용하여 시료 중의 수분의 부피를 구할 수 있다. 예를 들어, 대기 중 온도가 21 °C일 때 포화 수증기압 (mmHg)은 18.650 mmHg으로서 압력 (atm) 단위로 변화하면 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 계산할 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 (°C))

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

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

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

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

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 분석 절차

7.1 전처리

7.1.1 On-line 시료채취 시 전처리 방법

7.1.1.1 수분 전처리 방법

시료채취 시 대기 중에 존재하는 수분이 전처리 장비로 유입될 경우 시료에 큰 영향을 미칠 수 있다. 특히, 황화수소 (H_2S) 같은 반응성이 강한 물질은 수분에 의해서 많은 영향을 받을 수 있으므로 시료채취 전에 수분은 제거 되어야 한다.

대기 중에 있는 수분을 제거방법으로는 건조 장치 (nafion dryer 등)를 사용하는 방법, 전기냉각 (펄티어)방식으로 시료채취 주입부 (tube)를 저온으로 유지하여 수분을 응결시켜 제거 하는 방법, 냉매 냉각 (cryogenic)으로 제거하는 방법으로 수분 제거 효율 95 % 이상의 장치를 사용하여야 하며, 수분 제거 장치에 의해서 시료의 변질이 없어야 한다. 건조기 (예: nafion dryer)를 사용할 경우 깨끗한 공기 또는 질소 가스를 먼저 2분간 흘려보내 (purge) 시료의 삼투효과가 제대로 일어날 수 있도록 한다. 전기냉각 방식을 사용 할 경우, 시료채취관 온도를 먼저 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 떨어뜨린 후 1분간 내부를 세척한 다음 시료가 통과할 수 있도록 한다. 시료채취가 끝나면 시료채취관 (tube)을 가열, 세척시켜 내부에 응결되어 있는 수분을 외부로 제거시킨다.

7.1.1.2 입자상물질 전처리 방법

대기 중에는 많은 입자상 물질들이 존재하는 데, 시료채취 시 입자상 물질이 전처리 장비로 유입될 경우 저온 농축 트랩에 영향을 미칠 수 있다. 시료채취 시 미세 입자상 물질을 적절하게 처리할 수 있도록 유리섬유 여과지 (glass fiber filter)나 규소질 섬유 (silanized glass wool)와 같은 반응성이 없는 필터를 설치하여야 한다. 이때, 필터는 시료 통과 시 시료의 변질이 없는 재질을 사용하여야 한다. 입자상물질 제거용 필터의 설치 위치는 여과지 내부에 수분 응축 현상을 막기 위하여 수분 제거장치 다음에 설치하여야 한다.

7.2 분석법

7.2.1 시스템 구동 (system start)

저온 농축부의 온도가 설정 온도에 도달 시 시스템을 작동시키면, 소형 펌프가 작동되면서 유량조절장치에 의해 정해진 유량과 시간으로 시료 주입관을 분석하고자 하는 외부 시료로 평형화 (purge)시킨다.

7.2.2 시료채취 (sampling)

2,3-way valve를 사용하여 시료주머니, 캐니스터, 외부 대기 등 다양한 시료채취 방법을 이용하여 설정된 시간 동안 유량조절장치 (MFC)와 소형 펌프에 의해 저온 농축부의 저온농축관에 시료가 채취된다.

7.2.3 농축관 퍼지 (trap purge)

2,3-way valve를 이용하여 정해진 시간 동안 시료가 흐르는 관 및 저온 트랩에 존재하는 공기를 운반가스로 대체한다.

7.2.4 기체크로마토그래프 주입

7.2.4.1 저온농축장치 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프

시료의 농축이 완료되면 저온농축관을 순간적으로 가열시켜 농축된 시료는 가열된 밸브 (heated valve)를 이용하여 유로 변환 이송관을 통해 기체크로마토그래프에 주입되면서 분석이 시작된다.

7.2.4.2 저온농축장치 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프 (주사기 펌프 법)

2,3-way valve가 작동하면서, 수초 내에 탈착 온도로 저온농축관을 가열시키고, 정해진 시간과 분할비에 맞게 자동으로 유량을 조절하며 주사기 펌프가 작동하여 감압에 의해 시료를 탈착시키면서 주사기에 농축된 시료가 채취된다.

주사기에 이동된 농축된 시료는 가열된 밸브 (heated 6-port valve)를 이용하여 유로 변환과 함께 루프 등과 같은 주입 전 단계를 거쳐 기체크로마토그래프에 주입되면서 분석이 시작된다. 이때 기체크로마토그래프로 주입되는 과정을 주사기 특성을 이용하여 여러 번 반복하여 주입할 수도 있다.

7.2.5 분석기기 세척 (system cleaning)

기체크로마토그래프의 시료주입 후 저온농축장치를 최적화 (conditioning)하기 위하여 저온농축관을 고온가열 (흡착제에 따라 가열 온도 다름)하면서 정해진 유량과 시간으로 저온농축관을 세척한다. 주사기 펌프가 설치된 경우, 주사기 펌프에 잔재하는 시료를 제거하기 위하여 운반가스로서 주사기 내로 유입/배출을 반복하여 세척을 실시한다. 이때 주사기 펌프의 세척 횟수는 사용자가 설정할 수 있어야 한다.

7.2.6 표준물질의 농축 방법

ppm 농도의 표준물질을 ppb 농도로 시료주머니에 희석하여 조제하고, 이를 저온 농축기의 시료 주입기에 연결하여 분석한다.

일반적으로 시료채취 유량은 20 mL/min ~ 50 mL/min, 채취 시간은 5 분 ~ 20 분 정도로 하여 시료채취량의 총합이 500 mL가 넘지 않도록 한다. ppb 농도의 표준물질은 필요할 때마다 매번 조제하여 사용한다 (24 시간 이내).

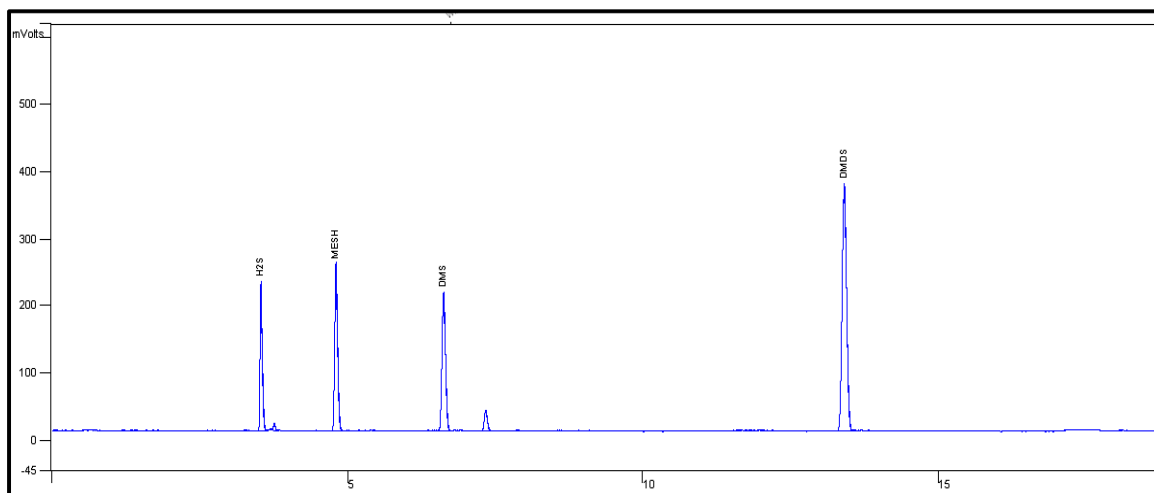
7.2.7 기체크로마토그래프 분석

7.2.7.1 저온농축장치 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프

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

표 2. 전기냉각저온농축 - 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 ℃	시료채취유량	50 mL/분
컬럼 유량	2 mL/분	유속 (mL/min)	공기1 = 17 공기2 = 10 H ₂ = 14	저온농축온도	-10 ℃
초기온도	60 ℃		탈착온도.	250 ℃	
최종온도	200 ℃	운반가스	He (20 psi)	탈착시간	5 분
초기시간	5 분			탈착유량	16 mL/min
최종시간	5 분			Split	14 mL/min
승온속도	8 ℃/분			Split ratio	8 : 1

그림 4. 전기냉각저온농축 - 모세관컬럼-기체크로마토그래프의 황 화합물
표준물질 분석결과 (예)

7.2.7.2 저온농축장치 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래프 (주사기 펌프 법)

시료의 농축이 완료되면 주사기 펌프 (syringe pump)의 감압 탈착 과정에서 설정 온도로 저온트랩을 가열시키고, 주사기 펌프가 작동하여 감압에 의해 시료를 탈착시키면서 주사기에 농축된 시료가 채취 (이동)된다. 주사기 펌프에 농축된 시료는 루프 (loop)를 사용하여 기체크로마토그래프 주입 전 단계를 거쳐 기체크로마토그래프에 주입하여 분석된다.

표 3. 전기냉각저온농축 - 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 (mL/min)	공기=10.7 H ₂ =10.0	저온농축 온도	-10 °C
초기온도	40 °C	운반가스 (13.8 psi)	He	탈착온도	90 °C
최종온도	200 °C			탈착시간	2 분
초기시간	5 분			탈착유량	5 mL/min
최종시간	5 분				
승온속도	15 °C/분				

7.3 검정곡선의 작성

ppm 농도의 표준물질을 ppb 농도로 시료주머니에 희석하여 농도가 서로 다른 표준물질을 조제한다. 이를 저온 농축기의 시료 주입기에 연결한 후, “7.2.6 표준물질의 농축 방법”, “7.2.7 기체크로마토그래프 분석”의 조작을 하여 얻어지는 크로마토그램으로부터 검정곡선을 작성한다. 검정곡선은 표준물질의 농도 (ppb)를 x축으로 하고, 크로마토그래프의 감도를 y축으로 하여 작성한다. 이 검정곡선으로부터 대기 중 황 화합물 성분의 농도를 구한다. 불꽃광도검출기 (FPD), 펄스형 불꽃광도검출기 (PFPD) 검출기인 경우에는 검출기의 황성분에 대한 감도가 농도의 제곱에 비례하므로 감도 (봉우리 넓이)에 제곱근을 취하여 검정곡선을 작성한다.

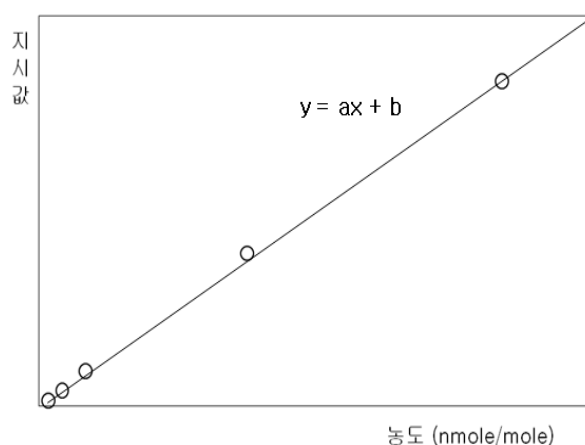


그림 5. 황 화합물 검정곡선 (예)

8.0 결과보고

8.1 농도 계산

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

$$y = ax + b \quad (\text{식 5})$$

여기서, x : 황 화합물 표준물질의 농도 (ppb)

y : 황 화합물 표준물질의 크로마토그래프 감도

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 y절편

위의 검정곡선식으로부터 황 화합물 성분 농도 x_i (ppm)를 다음과 같이 산출한다.

$$x_i = \frac{(y_i - b)}{a} \times \frac{1}{1\,000} \quad (\text{식 6})$$

여기서, x_i = 대기 중 황 화합물의 농도 (ppm : $\mu\text{mol/mol}$)

y_i = 검정곡선식으로부터 구한 농도 x_i 에서의 크로마토그래프의 감도

8.2 결과의 표시

황 화합물의 분석결과는 ppm 단위로 다음 표 4에 따라 표시한다.

표 4. 결과의 표시

(단위 : ppm)

물질명	결과 표시	유효자리 수	수치맺음 법
메틸메르캅탄	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 참고할 만한 기상 요소 (일기, 온도, 습도, 풍향, 풍속 등) 및 시료채취자의 성명을 기록해 놓는다.

9.0 참고자료

9.1 최여진, 김기현, 오상인, 손장호 “연속측정방법을 이용한 도심권 대기질 내 저농도 황 화합물의 관측에 대한 연구”, 한국대기환경학회지, 제20권, 제2호, 195-204, (2004).

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”