

휘발성유기화합물 - 저온 농축 -

2022

기체크로마토그래피 - 연속측정방법
(VOCs - cold trap - GC method - on-line monitoring method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 대기 환경 중에 존재하는 휘발성 악취물질인 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸 케톤, 메틸아이소부틸케톤, 뷰틸아세테이트, 스타이렌, *i*-부틸알코올을 동시에 측정하기 위한 시험기준이다.

1.2 적용범위

주입부에 저온농축장치를 사용하여 대기 중의 공기를 직접 채취하여 저온농축관에서 농축한다. 농축된 시료를 2 단 열탈착하여 모세관 컬럼을 이용한 기체크로마토그래프에 의해 분석대상 물질을 분리하고 기체크로마토그래프의 검출기 (FID)로 분석한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 수분

수분은 시료 분석과정에서 방해 인자로 작용할 수 있다. 시료 분석 시 시료의 흐름으로부터 선택적으로 수분을 제거하기 위해 건조기 (nafion dayer)를 사용하여 머무름 시간의 흔들림 등 간섭 효과를 최소화하여야 한다.

2.0 용어 정의

2.1 모세관 컬럼 (capillary column)

본 시험방법에서는 모세관 컬럼을 사용하고, 저온 농축 온도 및 열탈착장치의 구성에 따라서 내경 및 필름 두께를 선택하여 규정 물질의 항목별 검출 분리능이 1 이상 ($R \geq 1$) 되는 모세관 컬럼을 사용한다.

2.2 고체 흡착관의 안정화 (conditioning)

환경 대기 중 시료를 직접 저온농축관에 채취하기 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 기체로 안정화 시킨 후 사용한다.

3.0 분석기기 및 기구

저온 농축 분석법에 사용되는 자동연속측정장치 (online gas chromatograph)은 다음의 그림 1에 나타낸 것처럼 대기 중의 공기를 직접 채취하여 저온응축과 농도 분석을 약 1 시간의 주기로 연속 측정하는 시스템이다.

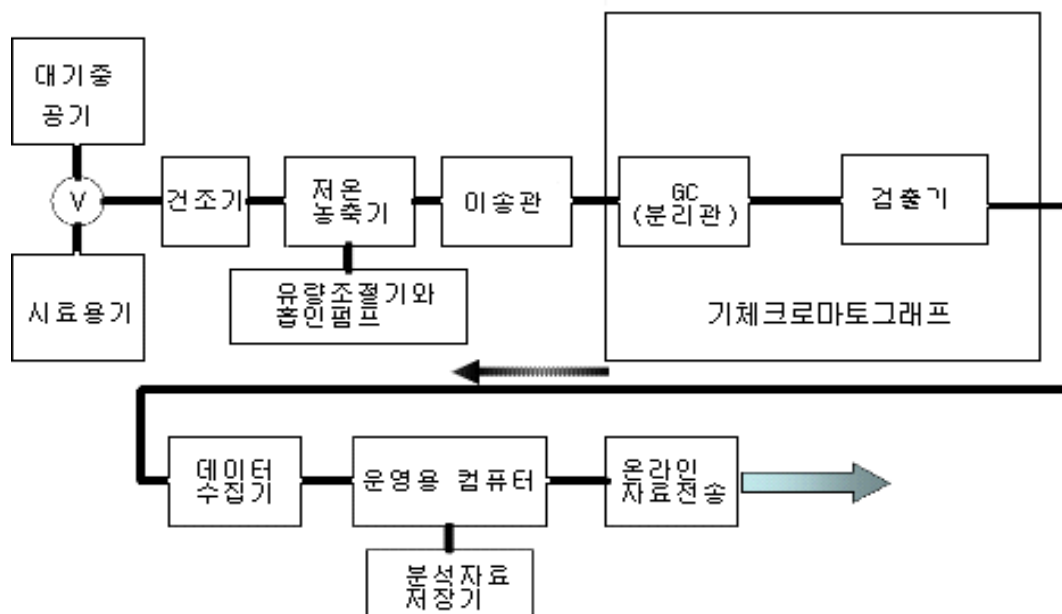


그림 1. 현장 연속측정시스템 구조도

3.1 장치 구성

환경 대기 중 시료를 주입하여 농축하는 저온농축장치와 농축된 시료를 분리하여 분석

하는 기체크로마토그래프로 구성된다.

3.1.1 시료 주입기

3.1.1.1 수분 제거부

시료 중의 과량의 수분제어를 위해 사용되는 장치로 반투과성의 막 여과지 (semi-permeable membrane)가 설치된 건조기 (nafion dryer)를 이용한다. 이 장치는 동축의 관형막을 설치한 스테인레스관 (stainless-steel tube)로 구성되어 있으며, 반투막의 주변에 건조 공기를 통과시켜 수분을 제거한다.

3.1.1.2 저온농축장치 (automated thermal desorption)

고체상의 흡착관으로서 기체상의 분석대상 시료를 농축하고 기체크로마토그래프로 시료를 연속적으로 유입시키기 위한 장치이다. 두 종류의 흡착제 (graphite, carbon molecular sieve)로 충전된 작은 유리관 (trap)으로 구성된다. 시료채취는 진공 펌프에 의해 시료주입장치를 통해 약 600 mL의 시료 또는 표준물질이 유입되고 저온농축관은 시료가 흡착관에 잘 흡착될 수 있도록 -10°C 이하로 냉각 한다. 시료채취가 끝나면 저온농축관은 가열되고 시료의 탈착이 이루어진다. 탈착된 시료는 운반가스 (carrier gas)에 의해 이동관을 통해 기체크로마토그래프의 모세관 컬럼으로 유입된다.

3.1.2 모세관 컬럼

비극성 모세관 컬럼으로 유리 (glass)재질, 실리카 (steel fused silica)의 재질로 된 관의 내벽에 정지상이 결합된 모세관 컬럼을 사용하며, 길이는 충분한 분해능을 갖기 위해 일반적으로 30 m ~ 60 m 길이의 내경은 0.25 mm ~ 0.32 mm 정지상 필름의 두께가 5 μm 인 것을 사용하나 분석대상 물질에 따라 별도 규격 제품을 사용할 수 있다. 만일 액체 질소를 사용하여 오븐 온도를 영하 60°C 까지 낮출 수 있는 경우에는 오븐의 온도 조절 범위가 크므로 얇은 두께의 정지상을 갖는 모세관 컬럼을 사용할 수 있다. 또한 모세관 컬럼은 일반적으로 한 개의 모세관 컬럼을 사용하지만 두 개를 함께 사용할 수도 있다.

3.1.3 검출기

휘발성물질류의 분석은 불꽃이온화검출기 (FID)를 사용한다. 미지 시료의 확인은 봉우리 (Peak)의 머무름 시간에 따라 확인한다.

3.1.4 운반가스

기체크로마토그래프의 이동상으로 기체크로마토그래프로 주입된 시료를 모세관 컬럼과 검출기로 옮겨주는 역할을 하며, 비활성의 건조하고 순수한 (99.9999 %) 헬륨, 질소 등을 이용한다.

4.0 시약 및 표준물질

4.1 시약

4.1.1 고순도 질소 혹은 헬륨 99.999 % 가스

4.2 표준물질

표준물질은 소급성이 인증되어있고, 유효 기간이 경과하지 않은 것을 사용한다. 자동 저온농축 분석법 (online cryogenic concentration - GC)을 이용하며 분석하는 표준물질의 농도는 100 ppb 또는 1 ppm 정도의 혼합 표준물질을 사용하여야 한다.

4.2.1 표준물질의 희석

휘발성 지정악취물질의 정량을 위해 고농도의 표준물질을 희석하여 사용한다. 일반적으로는 ppm 정도의 혼합 표준물질을 수 ppb 수준으로 희석하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료의 채취

공기는 소형 펌프를 이용하여 정해진 시간 동안 정해진 유량으로 저온농축기 (thermal desorber)에 흡입되며, 일정한 유량의 공기를 채취하기 위해 유량조절장치 (MFC)를 사용

한다. 또한 채취된 시료 중의 수분을 제거하기 위해서 건조기 (nafion dryer)를 사용하며, 수분이 제거된 시료는 저온응축장치를 거쳐 빠른 시간 내에 기체크로마토그래프의 모세관 컬럼으로 이송된다. 기체크로마토그래프법에 따라 얻어진 크로마토그램으로부터 미리 작성한 검정곡선을 사용하여 성분의 양을 구하여 농도 (ppb)를 산출한다.

6.0 정도관리/정도보증 (QA/QC)

6.1 표준물질 회석관련 정도관리 요소

검정곡선 작성 또는 측정의 정도관리를 위하여 표준물질의 구입 및 회석 시 관리되어야 하는 정도관리 요소는 다음과 같다.

6.1.1 밸브 및 주입관 세척 (cleaning)

회석장치와 밸브, 관로 (line) 등에 오염이 없는 상태를 유지 관리하여야 한다.

6.1.2 제로 가스의 농도

구입된 고순도의 질소 또는 헬륨 가스는 99.9999 %의 순도 이상을 가져야 하고 유효 기간 동안에만 사용한다.

6.1.3 혼합 표준가스의 농도

구입된 혼합 표준물질은 유효 기간과 각 성분별 농도, 인증값, 확장 불확도 및 신뢰수준이 포함되어 있는 인증서가 확보되어야 하며, 유효 기간 동안에만 사용한다.

6.1.4 유량조절장치 교정

자동 회석장치에 있는 유량 교정장치에는 회석용 유량조절장치 (MFC)가 2 개 이상 내장되어 있다. 이들 각각의 유량조절장치는 교정에 적합한 부피의 기준기급 유량계와 비교 교정되어야 한다. 기준기급 유량계는 교정기관에 의한 외부교정을 주기적으로 실시하여야 하고, 교정의 결과로서 유효 기간 내의 교정성적서를 보관하여야 한다.

6.2 측정 · 분석기기의 정도관리

약취공정시험기준의 제5항 6.0 정도관리/보증 (QA/QC) 참조

6.3 설치 조건

약취공정시험기준의 일반 시험방법 기체크로마토그래프법 6.1과 같다.

6.4 분석 전 준비

약취공정시험기준의 일반 시험방법 기체크로마토그래프법 6.2와 같다.

6.5 내부정도관리 방법

공기 중 휘발성물질 농도 50 ppb 수준 측정 시 정도관리는 상대표준오차 15 % 수준을 만족하도록 한다.

6.5.1 방법검출한계

방법검출한계 (MDL)는 검출한계에 다다를 것으로 생각되는 농도를 7 번 반복 측정한 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.14¹⁾를 곱한다. 방법검출한계는 각 물질별로 10 ppb 이하 이어야 한다.

6.5.2 정밀도 평가 및 검정곡선 작성

분석 정밀도는 동일한 시간 동안 동일한 조건에서 3 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분 면적과 봉우리 (Peak)의 머무름 시간 (RT)의 정밀도를 확인한다. 정밀도는 3 회 이상 반복 분석의 표준편차로 구하고 이 값은 10 ppb ~ 100 ppb 농도의 시료 1 L를 취하여 측정할 때 10 % 이내로 한다.

검정곡선은 대기 중 농도 10 ppb ~ 100 ppb 범위에서 3 개 ~ 5 개의 농도에 대해 결정계수 (R^2)가 0.98 이상이어야 한다. 측정결과 허용 범위를 벗어나면 재작성 하도록 한다.

[1] 7 회 반복 분석에 대한 99% 신뢰 구간에서의 자유도 값

6.5.3 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기초데이터는 정도관리철에 같이 보관하여야 한다.

7.0 분석 절차

7.1 측정 원리

자동 연속 열탈착 분석법 (online gas chromatography)을 이용하여 주입부에 일정 형태의 저온농축장치를 사용하여 대기 중의 공기를 직접 채취하여 저온농축관에서 농축한 후, 2단 열탈착하여 고분리능 모세관 컬럼을 이용한 기체크로마토그래프에 의해 분석대상 물질인 휘발성 유기 화합물을 분리하여 일반 기체크로마토그래프의 검출기 (FID)로 현장에서 바로 분석한다.

7.2 분석시스템

연속열탈착분석법에 사용되는 자동연속열탈착분석법(online gas chromatography)은 대기 중의 공기를 직접 채취하여 저온응축과 농도 분석을 1 시간의 주기로 연속 측정하는 시스템이다.

7.3 분석조건의 설정

기기의 분석조건은 목적 대상 물질의 분석 크로마토그램이 분리능이 가장 좋은 조건을 선택하여 설정하고 이러한 기기조건은 매일 또는 기기 작동 중에 주기적으로 점검하고 유지되어야 한다. 아래의 표 1을 참고할 수도 있다.

표 1. 분석기기의 운전조건 (예)

저온농축관		기체크로마토그래프	
장치부	설정값	장치부	설정값
농축 열탈착 온도	325 °C	모세관 컬럼	DB-1 (0.32 mm, 60 m, 0.25 µm)
저온 농축 온도	-10 °C	운반가스 유속	15 psi (5 mL/min)
승온 속도	40 °C/sec	검출기 온도	250 °C
저온농축관 유지	1 분	초기온도	44 °C, 12 분
탈착 시간	1 분	1 단계	44 °C → 120 °C (7 °C/min), 0 분
시료 흡입속도	15 mL/min	2 단계	120 °C → 168 °C (6 °C/min), 6 분
시료 흡입 시간	40 분	3 단계	168 °C → 200 °C (20 °C/min), 6 분
시료 흡입 양	600 mL		

7.4 기체크로마토그래프

기체크로마토그래프법에 따라 획득된 크로마토그램으로부터 미리 작성한 검정곡선을 사용하여 휘발성물질의 양을 구하여 농도 (ppb)를 산출한다.

7.5 검정곡선의 작성

표준물질의 확보와 회석을 기초하여 각각의 분석대상 성분에 해당되는 혼합 표준물질을 농도별로 확보하거나 회석장치를 사용하여 농도별로 표준물질을 발생시켜 검정곡선을 작성한다. 표준물질은 생산자가 이미 품질을 보증한 것을 구입하여 사용하며, 회석장치를 사용하여 농도별로 표준물질을 발생시켜 검정곡선 작성용으로 사용할 때는 1 ppm의 혼합 표준물질을 교정기관에서 유량조절계가 교정 유지된 회석장치를 사용하여 세척이 완료된 캐니스터에 1 ppb, 5 ppb, 10 ppb의 농도로 회석한다. 회석이 완료된 혼합 표준물질 600 mL를 단계적으로 정확히 주입하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 휘발성물질의 농도와 반응 값과의 관계선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 농도 계산

각각의 분석대상 성분의 유지시간에 해당되는 위치의 봉우리 (Peak)부터 높이 또는 면적을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로 부터 각각의 양을 구하여 시료 중의 농도 (ppb)를 산출한다.

표준물질의 검정곡선식을 사용하여 목적 성분 면적값의 농도 (ng)를 구하고 다음 식에 의해 대기 중 (표준상태 : 25 ℃, 1 기압) 농도를 구한다.

$$C = \frac{m}{V_s} \times \frac{24.46}{M} \times \frac{1}{1\,000} \quad (\text{식 1})$$

여기서, C : 대기 중의 농도 (ppm, $\mu\text{mole/mole}$)

m : 검정곡선에 의해 계산된 휘발성물질 양 (ng)

V_s : 표준상태로 환산한 시료의 양 (L)

M : 휘발성물질의 분자량 (g/mole)

$$V_s = Q \times t \times \frac{298}{273 + T} \times \frac{P}{760} \quad (\text{식 2})$$

여기서, V_s : 표준상태로 환산한 대기시료의 양 (L)

Q : 시료농축 시 시료의 흡입속도 (L/min)

t : 채취된 시료의 농축시간 (분)

T : 시료농축 시 온도 (℃)

P : 시료농축 시 압력 (mmHg)

8.2 결과의 표시

휘발성 유기화합물의 측정결과의 유효자리수의 표시는 ppm 단위로 소수점 셋째 자리까지 유효자리수를 표기하고 결과 표시는 소수점 둘째 자리로 표기하며 (유효자리숫자 맺음법은 KS표준 KS Q 5002에 따른다) 휘발성 유기화합물의 측정결과는 악취방지법에서 정하는 농도 표현에 따라 ppm으로 병기할 수 있다.

9.0 참고자료

9.1 USEPA, Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Ozone Precursors., (1998).

9.2 USEPA, Compendium Method TO-15 "Determination of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS)., (1997).

9.3 USEPA, Compendium Method TO-17 "Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling onto Sorbent Tubes., (1997).

10.0 “내용 없음”