

지방산류 - 고효율 막 채취장치 -

2022

이온크로마토그래피 - 연속측정방법 (volatile fatty acids - diffusion scrubber - IC method - on-line monitoring method)

1.0 개요

1.1 목적

지정악취물질 중 지방산류의 연속측정방법이다. 측정방법은 확산 충진을 통해 공기 중의 기체상 유기산을 흡수액에 흡수시켜 채취하고 이온크로마토그래프 시스템에 주입하여 분석하는 과정을 통해 이루어진다. 흡수액은 정제한 정제수 (3 차 정제수)를 사용한다. 흡수액으로 채취하는 과정은 연속적으로 이루어지며 일정 시간 간격으로 이온크로마토 그래프에 주입된다. 주입된 시료는 이온크로마토그래프에서 분리되어 정량한다.

1.2 적용범위

분석대상 물질은 프로피온산, *n*-뷰틸산, *n*-발레르산, *i*-발레르산 이다.

1.3 간섭물질

공기 중에 공존하는 분자량이 큰 지방산이나 양성자산이 모세관 컬럼에서 늦게 용출되어 이어지는 분석 사이클에 방해할 수 있다.

2.0 용어 정의

2.1 확산 스크러버

공기가 흐르는 공기통로와 흡수액이 흐르는 흡수액 통로, 그리고 이 두 통로를 분리하는

반투막의 세 부분으로 구성되어 있다. 반투막은 소수성 재질로 이루어져 있으며 $10\ \mu\text{m}$ ~ $30\ \mu\text{m}$ 정도의 미세 기공을 가지고 있다. 반투막의 미세 기공을 통해 공기 채널 안을 흐르는 공기 속의 채취하고자 하는 성분이 흡수액 채널쪽으로 확산되어 채취된다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 확산 스크리버

확산 스크리버는 공기가 흐르는 공기 통로와 흡수액이 흐르는 흡수액 통로, 그리고 이 두 통로를 분리하는 반투막의 세 부분으로 구성되어 있다. 반투막은 소수성 재질로 이루어져 있으며 $10\ \mu\text{m}$ ~ $30\ \mu\text{m}$ 정도의 미세 기공을 가지고 있다. 반투막의 미세 기공을 통해 공기 채널을 흐르는 공기로부터 채취하고자 하는 성분이 흡수액 채널쪽으로 확산되어 채취된다 (그림 1). 흡수액은 확산 스크리버로 주입되어 흡수액 채널을 통과하여 일정 시간을 머무른 뒤 빠져나간다. 이 머무름 시간 동안 유기산의 채취가 일어나며 확산 스크리버를 빠져나간 뒤 이온크로마토그래프의 주입 루프 (loop)를 채우게 된다.

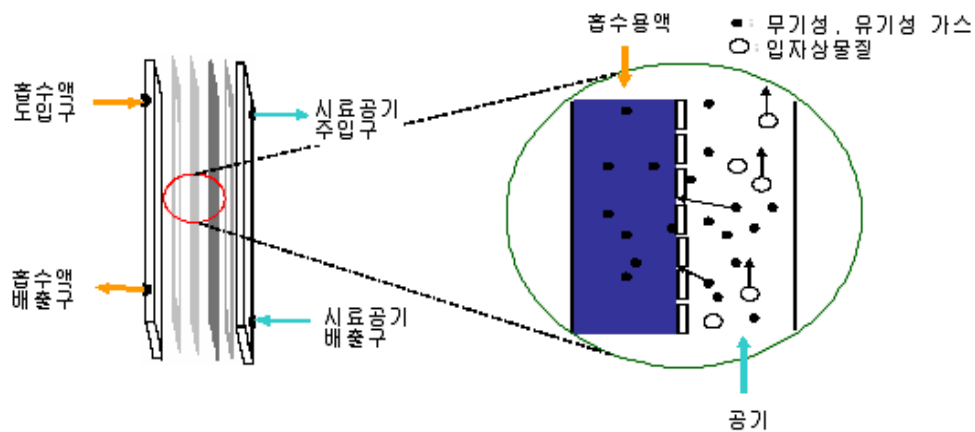


그림 1. 확산 스크리버의 채취 원리

확산 스크리버는 기체상 물질을 선택적으로 채취하기 위한 장치이다. 확산 스크리버의 다공성 막 (멤브레인)의 한쪽에는 시료를 다른 한쪽에는 흡수액을 반대방향으로 흘려주어 시료와 흡수액이 접촉하도록 한다. 시료가 통과하면서 확산이 빠른 기체 성분은 막 (멤브레인)을 통해 흡수액에 녹게 되지만 상대적으로 확산이 느린 입자상 성분은 곧바로 통과하게 되어 대기 중 기체상 성분을 선택적으로 분리하여 채취할 수 있게 된다. 이때 흡수액에 용해되는 과정이 비가역적인 시료는 흡수율 99 % 이상의 정량적인 흡수가 가능하므로 적절한 흡수액의 선택을 통한 다양한 성분의 채취에 이용 가능하다.

3.2 시료채취장치 구성

시료채취장치의 구성은 그림 2와 같다.

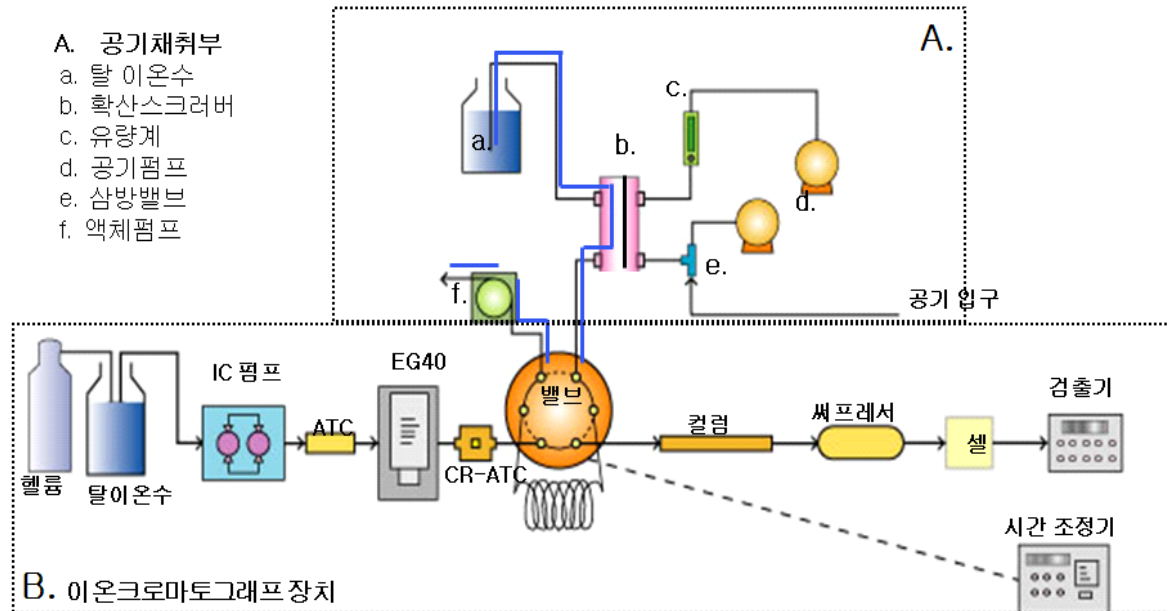


그림 2. 시료채취 및 분석기기의 구성

3.2.1 공기 흡입 펌프에 의해 측정하고자 하는 장소의 공기를 채취 장치까지 이송 한다. 측정 장소와 채취 장치의 거리가 5 m 이내인 경우에는 사용하지 않는 것이 좋다.

3.2.2 시료 흡입 펌프에 의해 시료 공기는 다시 후단 공기 흡입 펌프에 의해 확산 스크러버 내로 이송된다. 확산 스크러버 내에서 채취 과정을 거친 공기는 장치 외부로 배출 된다. 시료 흡입펌프는 펌프에 의한 오염 및 기억 효과 (memory effect)를 피하기 위해 확산 스크러버의 후단에 설치되어 있으며 공기펌프의 후단에는 공기의 유량을 조절하기 위해 유량 조절 장치가 부착되어 있어야 한다.

3.2.3 흡수액은 이송 펌프에 의해 확산 스크러버로 이송된다. 흡수액의 이송펌프는 연동펌프 또는 주사기 펌프를 사용하며 유량 조절이 가능해야 한다. 확산 스크러버에서 채취 과정을 거친 흡수액은 확산 스크러버를 빠져나온 뒤 시료 주입기의 시료 주입 루프를 채운 뒤 배출된다. 루프의 흡수액 시료는 시료 주입기를 거쳐 일정 시간 간격으로 이온 크로마토그래프로 주입된다.

3.2.4 공기 이송부는 독립적으로 작동할 수 있어야 한다. 공기 이송부의 작동을 중지시키고 흡수액 이송부만을 작동시킴으로서 시료가 채취되지 않은 흡수액을 이온크로마토그래프에 주입할 수 있어야 하며 흡수액에 포함된 분석 성분들의 바탕값을 확인할 수 있다.

3.2.5 이온크로마토그래프의 시료주입은 주기적으로 이루어져야 하며 적절한 장치와 구성을 가지고 있어야 한다.

3.2.5.1 시료채취장치가 시료주입기를 동작시켜 시료를 주입하게 되면 이온크로마토그래프에 시료의 주입신호를 보내는 방식으로 구성되며 신호에 따라 검출기로부터 분석을 시작한다.

3.3 이온크로마토그래프

채취된 시료 중 유기산은 흡수액 중에서 음이온으로 존재하며 음이온 크로마토그래프를 사용하여 분리·정량한다. 이온 크로마토그래프는 음이온들은 분리·정량할 수 있도록 구성되며 다음의 조건의 성능을 확보하여야 한다.

3.3.1 총 불순물량이 1.0 ppb를 넘지 않는 순수한 용리액의 조제 및 기울기 용리가 가능한 용리액 조제장치가 부착되어 있어야 한다.

3.3.2 대기 중 이산화탄소의 영향으로 인한 용리액 세기의 변화를 방지하고 안정적인 바탕선을 얻기 위해 용존 탄산이온 제거용 충진을 용리액 조제장치와 펌프 사이에 연결하여 사용한다.

3.3.3 주기적인 시료 주입과 데이터 수집을 위한 장치를 구비하고 있어야 한다.

3.3.4 전도율 검출기의 신호 데이터 수집과 각 성분 봉우리의 검출 및 정량은 자동적으로 이루어져야 하며 저장할 수 있어야 한다.

4.0 시약 및 표준물질

시약은 다음의 방법에 따라 조제한 것을 사용한다.

4.1 흡수액

비저항 값이 18 MΩ 이상인 정제수 (3 차 정제수)를 사용한다.

4.2 표준용액

분석을 위한 표준용액은 국가간 소급성이 인정되는 표준물질농도로 조제된 것을 사용한다. 고농도의 시약일 경우는 적절한 농도로 부피비로 희석하여 사용한다.

4.3 용리액

용리액은 용리액 조제장치와 정제수 (3 차 정제수)를 이용하여 자동으로 조제하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취 조건

5.1.1 흡수액 채널의 부피

확산 스크리버 내의 흡수액 채널의 부피는 100 μ L ~ 200 μ L의 범위 내에서 결정할 것을 권장한다. 흡수액 채널의 부피는 흡수액 유량과 더불어 흡수액의 확산 스크리버 내에서 머무름 시간을 결정하는 요소이다. 측정되는 기체 시료의 농도는 머무름 시간 동안의 평균값이며, 그 부피가 증가할수록 머무름 시간이 길어져 농축도가 증가하는 반면 시료 기체의 농도 변화에 대한 반응 시간이 길어진다. 따라서 농축 시간과 반응 시간을 고려하여 통로의 부피를 결정한다.

5.1.2 흡입 시료 유량

측정 지점으로부터 시료채취장치로 공기를 이송하는 전단 공기 흡입 펌프의 공기 흡입 유량은 측정 지점과 시료채취장치와의 거리에 따라 유동적이나 10 L/min을 넘지 않도록 한다. 측정 지점과 시료채취장치와의 거리가 5 m 이하인 경우 전단 공기 흡입 펌프는 사용하지 않는 것이 좋다.

5.1.3 시료채취 유량

확산 스크리버를 통과하는 공기 유량은 0.5 L/min ~ 2.0 L/min의 범위 내에서 결정하며 공기조절 장치를 통해 결정된 유량을 일정하게 유지해야 한다. 유량의 결정은 분석 시료 기체의 흡수율을 고려하여 결정하여야 한다. 공기 유량을 높일 경우 시료의 농축도가 증가하여 최소 검출 농도가 증가하지만 흡수율은 감소하게 된다. 공기 유량은 채취하는 모든 성분에 대해 흡수율이 0.95 이상이 되도록 결정한다.

5.1.4 흡수액의 유량

50 µL/min ~ 100 µL/min 의 범위 내에서 결정한다. 흡수액의 유량은 실제 채취 시간을 결정하는 요소 중에 하나로서 감소할수록 흡수액의 확산 스크리버 내에서의 머무름 시간이 길어져 농축도가 증가한다. 그러나 유량이 낮아질수록 유량의 오차가 커지고 시료의 흡수과정에서의 재현성이 감소하므로 최적의 조건을 확인하고 분석조건을 설정한다.

표 1. 유기산의 시료채취 조건 (예)

항 목	권 장 값
흡수액 채널의 부피 (dead volume)	150 µL
시료채취유량	0.5 L/min
흡수액 유량	60 µL/min

5.2 이온크로마토그래프 분석조건

5.2.1 모세관 컬럼은 각 성분 봉우리의 분리도를 고려하여 결정한다. 일반적으로 대기 중에는 약취성분인 프로피온산, n-뷰틸산, n-발레르산, iso-발레르산 이외에도 아세트산과 폼산이 과량 존재하므로 이들과 목적 성분 봉우리들이 충분히 높은 분리도로 분리되어야 한다.

5.2.2 용리액의 농도 및 유량은 사용되는 목적성분의 분리능을 확인한 후 결정한다.

5.2.3 시료 주입루프의 부피는 500 μL ~ 1 500 μL 의 범위에서 사용한다. 주입루프의 부피를 증가시키면 검출력은 향상되지만 각 성분들 봉우리의 분리도가 떨어질 수 있으므로 충분한 분리도를 유지하는 범위 내에서 사용한다.

표 2. 이온크로마토그래프 분석조건 (예)

항 목	조 건
모세관 컬럼	Ionpac AS11 (4×250 mm)
	(0.1 ~ 25) mM KOH (기울기 용리)
	0.1 mM (0 ~ 8) 분
용리액	1 mM ~ 4 mM (8 ~ 20) 분 (gradient)
	4 mM ~ 25 mM (20 ~ 30) 분 (gradient)
	25 mM (40 ~ 50) 분
	0.1 mM (50 ~ 60) 분
용리액의 유속	1.5 mL/min
시료 주입 부피	500 μL
시료주입 주기	60 분
모세관 컬럼 온도	35 $^{\circ}\text{C}$

6.0 정도관리/정도보증 (QA/QC)

6.1 확산 스크러버 흡수율의 측정

확산 스크러버는 각 성분에 따라 다른 흡수율을 가지고 있으므로 주어진 채취 조건에서 각 성분에 대해 흡수율을 확인하여야 한다. 다음의 과정을 거쳐 흡수율을 결정한다. 측정 분석조건은 실제 시료채취 조건과 동일하게 한다.

6.1.1 각 성분의 표준물질은 투과관 (permeation tube)법 혹은 이와 동등 이상의 정밀도를 가지는 방법을 사용하여 조제한다.

6.1.2 동일하게 제작된 확산 스크러버 두 개 (A, B)를 직렬로 연결한 다음 각 스크러버에 흡수액을 주입하여 흡수액 통로를 완전히 채운 뒤 밀폐한다.

6.1.3 직렬로 연결된 두 확산 스크러버에 표준물질을 주입한다. 표준 기체의 유량과 주입시간은 시료채취 조건의 시료채취 유량과 흡수액의 머무름 시간으로 한다. 표준물질은 첫 번째 확산 스크러버 (A)를 통과한 뒤 두 번째 확산 스크러버 (B)를 거쳐 빠져나간다.

6.1.4 각 흡수 스크러버로부터 흡수액을 회수한 다음 이온크로마토그래프로 표준물질 성분에 해당하는 봉우리의 넓이 (I_A , I_B)를 구한다.

6.1.5 두 확산 스크러버의 순서를 바꾸어 연결한 뒤 표준물질을 흘린다. 이번에는 표준물질이 확산 스크러버 B를 먼저 통과한 뒤 확산 스크러버 A를 거쳐 빠져나간다. 흡수액을 회수하여 표준물질 성분의 봉우리 넓이 (I_A' , I_B')를 구한다.

6.1.6 다음의 식으로 흡수율 (f)을 계산한다.

$$f = \frac{f_1 + f_2}{2} \quad : \quad f_1 = \frac{I_A}{I_A + I_B} \quad f_2 = \frac{I_A'}{I_A' + I_B'} \quad (\text{식 1})$$

6.1.7 각 성분의 흡수율은 표준물질의 농도가 10 ppb 근처일 때 0.9 이상이어야 한다.

6.2 검정곡선 측정

6.2.1 조제된 혼합 표준용액을 묶혀 4 가지 이상의 표준용액을 농도별로 조제한다. 표준용액의 농도 범위는 실제 측정되는 분석기체 시료의 농도를 고려하여 결정한다. 권장하는 채취 조건을 사용할 경우 각각 0 ppm ~ 1 ppm 범위에서 4 가지 이상의 농도의 표준용액을 조제한다.

6.2.2 조제된 표준용액을 이온크로마토그래프에 주입한다. 시료의 주입은 시료채취장비의 시료 주입기를 이용하거나 크로마토그래프에 별도로 설치된 주입기를 이용한다. 별도의 시료 주입기를 사용할 경우 시료채취장비의 시료 주입기와 같은 부피의 시료 루프를 사용한다.

6.2.3 조제한 모든 표준용액에 대해 각 성분의 봉우리의 면적을 구한 뒤 검정곡선을 작성한다.

6.2.4 검정곡선의 직선성은 검량 범위에서 $R^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

6.3 측정분석 성능

6.3.1 방법검출한계

검출한계에 다다를 것으로 생각되는 지방산 표준용액을 이온크로마토그래프에 주입하여 7 번 반복 측정한 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.14¹⁾를 곱하여 구한다. 방법검출한계 값은 환경 대기 중 프로피온산의 농도로 10 ppb 이하 이어야 한다.

6.3.2 정밀도 평가 및 검정곡선 작성

표준물질을 전처리 장치를 통하여 주입하고 기체크로마토그래프를 분석한 결과 동일한 시간, 동일한 조건에서 3 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분 면적과 봉우리 (peak)의 머무름 시간 (RT)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정 분석의 정밀도는 3 회 반복 분석의 표준편차로서 구하고 이 값은 5 µg/L의 농도에서 상대표준편차 (RSD) 10 % 이내로 한다. 검정곡선의 결정계수는 지방산 표준용액 100 µg/L ~ 1 000 µg/L 범위에서 $R^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

6.3.3 정도관리 결과 보관

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

7.0 분석 절차

7.1 장치 구성

시료채취장치와 이온크로마토그래프로 구성된다. 시료채취장치는 시료를 흡입하여 흡수액으로 채취하며 채취된 시료를 주기적으로 이온크로마토그래프에 주입한다. 이온 크로마토그래프는 주입된 시료를 자동으로 분리 및 정량한다.

7.2 측정 과정

7.2.1 시료채취장비

[1] 7 회 반복분석에 대한 99 % 신뢰구간에서의 자유도 값

7.2.1.1 흡수액의 양이 충분한지 확인하고 조제일을 확인한다. 흡수액은 가능한 한 1개월 이내에 조제된 것을 사용해야 한다.

7.2.1.2 흡수액의 배출구가 적절히 배출용기에 연결되어 있는지 확인한다.

7.2.1.3 시료채취장비를 작동시키고 공기의 흐름 속도와 흡수액의 흐름 속도가 설정된 값을 유지하는지 확인한다.

7.2.1.4 시료채취장치를 장기간 동안 사용하지 않았을 경우는 충분한 양의 흡수액을 통과시켜 확산 스크리버를 충분히 세척한다.

7.2.1.5 장비의 작동을 중지할 경우 반드시 확산 스크리버 내의 흡수액을 모두 제거한다.

7.2.2 이온크로마토그래프 분석

7.2.2.1 용리액은 용리액 조제장치로 실시간으로 조제하여 사용한다.

7.2.2.2 용리액의 배출구가 적절히 배출 용기에 연결되어 있는지 확인한다.

7.2.2.3 이온크로마토그래프 장비를 작동시키고 각 구성 부품 간의 연결 부위에 용리액의 누출이 없는지 확인한다. 또한, 용리액의 압력이 적절한 수준을 유지하는지 확인한다.

7.2.2.4 바탕선이 안정화될 때까지 기다린다.

7.2.2.5 시료채취 장비의 공기 이송부를 끄고 흡수액만을 주입하여 각 성분의 바탕값을 확인한다.

7.2.2.6 시료채취장비의 공기 이송부를 다시 켜고 시료채취 및 분석을 시작한다.

8.0 결과보고

8.1 농도 계산

크로마토그래프로 측정한 각 성분의 봉우리 면적을 구하고 그 농도를 계산한다. 다음 식을 사용하여 흡수액 중의 각 성분의 농도로부터 환경 대기 중 (표준상태 : 25 ℃, 1 기압) 기체상 농도를 구한다.

$$C(nmol/mol) = \frac{C_{sample}(ng/mL) \times F_{abs}(mL/min) \times V_{mol}(L/mol)}{F_{sample}(L/min) \times MM(g/mol)} \quad (\text{식 } 2)$$

여기서, C : 대기 중 지방산의 농도 (ppb, nmol/mol)

C_{sample} : 검정곡선에 의해 계산한 흡수액 중 지방산의 농도 (ng/mol)

F_{abs} : 흡수액의 유속 (mL/min)

F_{sample} : 시료기체의 유량 (L/min)

MM : 지방산의 분자량 (g/mole)

V_{mol} : 주어진 조건에서 대기 1 몰의 환산 부피 (L)

$$V_{mol} = \frac{24.4L \times \frac{P}{760}(\text{기압}) \times 298K}{1\text{기압} \times (273 + T)K} \quad (\text{식 } 3)$$

여기서, P : 시료채취 시 압력 (mmHg)

T : 시료채취 시 온도 (℃)

8.2 결과의 표시

지방산류의 결과 표시는 ES 09308.1a와 ES 09308.2a에서 정하는 규정에 따른다.

9.0 참고자료

9.1 Bokyoung Lee, Yown Hwangho and Dong Soo Lee, Determination of low molecular weight monocarboxylic acid gases in the atmosphere by parallel plate diffusion scrubber-ion chromatography, J. Chromato. Sci., Vol 47, 516-522, (2009).

10.0 “내용 없음”