

배출가스 중 벤젠, 이황화탄소,  
사염화탄소, 클로로폼, 염화바이닐의

2023

동시측정법

(Method for Simultaneous Determination of Benzene, Carbon

Disulfide, Carbon Tetrachloride, Chloroform and Vinyl

Chloride in Flue Gas)

## 1.0 개요

### 1.1 목적

이 시험기준은 굴뚝 배출가스 중 벤젠 (benzene,  $C_6H_6$ ), 이황화탄소 (carbon disulfide,  $CS_2$ ), 사염화탄소 (carbon tetrachloride,  $CCl_4$ ), 클로로폼 (chloroform,  $CHCl_3$ ), 염화바이닐 (vinyl chloride,  $H_2C=CHCl$ )의 농도를 동시에 측정하기 위한 시험방법으로서 시료채취와 분석에 대한 과정을 포함하고 있다.

### 1.2 적용범위

시료채취 주머니로 굴뚝 배출가스 시료를 채취하여 각 성분을 기체크로마토그래피에 의해 분리한 후 질량 선택적 검출기에 의해 측정한다. 배출가스 중에 존재하는 벤젠화합물을 시료채취 주머니를 이용해 직접 GC 분석법으로 분석할 경우 0.10 ppm ~ 2500 ppm 범위에서 측정할 수 있다. 벤젠의 방법검출한계는 0.03 ppm 이다. 이황화탄소의 경우 이황화탄소 농도 1.00 ppm 이상의 배출가스 분석에 적합하다. 이황화탄소의 방법검출한계는 0.20 ppm 이다. 사염화탄소, 클로로폼 및 염화바이닐의 분석 가능한 농도범위는 0.10 ppm ~ 500.0 ppm이고, 방법검출한계는 0.03 ppm 이다.

### 1.3 간섭물질

### 1.3.1 수분에 의한 간섭

배출가스는 대부분 수분을 포함하고 있으므로 상대 습도가 높은 경우에는 시료의 수분을 제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 한다.<sup>[1]</sup>

## 2.0 용어정의

### 2.1 컬럼

본 시험방법에서는 모세관 컬럼을 사용하고, 열탈착장치의 구성에 따라서 내경 및 필름두께를 선택하여 규정물질의 항목별 검출 분리능이 1 이상 ( $R \geq 1$ ) 되는 컬럼을 사용한다. 시판되고 있는 컬럼은 가능한 목적성분의 시험성적서가 첨부된 것을 사용하는 것이 좋다.

### 2.2 MS-SCAN

GC로 분리된 모든 성분들에 대한 질량 스펙트럼을 얻기 위해서 MS는 SCAN mode 프로그램으로 작동된다. 이 과정은 시료 중 VOCs 화합물의 확인과 정량에 사용된다.

### 2.3 MS-SIM

GC는 단지 명기된 이온들에 대한 자료들을 얻고 다른 것들을 무시하도록 프로그램 된 MS와 연결되어 있다. 이것은 체류시간 감지장치와 연결되어 있는 SIM mode를 이용하여 실행된다. GC-SIM 분석은 사용자에 의해 프로그램 됨으로서 선택된 시료성분의 양에 대한 정량 결과를 제공한다.

## 3.0 분석기기 및 기구

### 3.1 시료채취장치

---

[1] 저온농축관 전단부에 수분제거장치를 사용하여 시료 중의 수분이 제거될 수 있도록 한다.

### 3.1.1 시료채취 주머니법

시료채취관, 응축기, 응축수트랩, 진공상자, 펌프로 구성되며, 각 장치의 모든 연결부위는 테플론 관을 사용하여 연결하며, 시료채취 주머니는 시료채취동안이나 채취 후 반드시 직사광선을 받지 않도록 한다. 흡입용 기밀용기에 시료채취 주머니를 넣고 펌프를 사용하여 흡입용 기밀용기의 공기를 빼내 압력이 낮아지게 되면 외부공기와 용기 내의 압력차에 의해 채취지점의 기체는 시료채취 주머니 내로 유입된다. 구성은 그림 1과 같다. 단, 소각시설이나 발전시설의 배출구같이 시료채취 주머니 내로 입자상물질의 유입이 우려되는 경우에는 분석하고자 하는 물질의 농도에 영향을 미치지 않도록 유리섬유 또는 석영 재질 등의 여과재를 사용하여 입자상 물질을 걸러주어야 한다. 또한, 배출가스의 온도가 100 ℃ 미만으로 시료채취 주머니 내에 수분응축의 우려가 없는 경우, 응축기 및 응축수트랩을 사용하지 않아도 무방하다.

#### 3.1.1.1 시료채취 주머니

시료채취 주머니는 새 것을 사용하는 것을 원칙으로 하되, 만일 재사용 시에는 제로기체와 동등 이상의 순도를 가진 질소나 헬륨기체를 채운 후 24 시간 혹은 그 이상동안 시료채취주머니를 놓아둔 후 퍼지 (purge)시키는 조작을 반복하고, 시료채취주머니에 위의 기체를 채취하여 기체크로마토그래피를 이용하여 사용 전에 오염 여부를 확인하고 오염되지 않은 것을 사용한다.

일반적으로 2 L ~ 10 L 규격의 시료채취주머니를 사용하고, 불소 수지제 슬리브 및 실리콘 고무 패킹이 달린 마개를 갖춘 것을 사용한다. 흡입용 기밀용기에 넣어서 시료 가스를 채취한다.

#### 3.1.1.2 흡입용 기밀용기

흡입용 기밀용기는 2 L ~ 10 L 시료채취 주머니를 담을 수 있어야 하며, 용기가 완전 진공이 되도록 밀폐된 구조의 것을 사용하여야 한다.

#### 3.1.1.3 흡입펌프

흡입용 기밀용기 내의 공기를 빨아들여 상자 내부를 진공상태로 할 수 있는 용량의 것이어야 한다.

#### 3.1.1.4 채취관

채취관 재질은 배출가스 중의 부식성 기체에 의해 부식되지 않는 재질인 유리관, 석영관, 테플론관 등으로, 120 °C 이상까지 가열이 가능한 것이어야 한다.

#### 3.1.1.5 응축기 및 응축수트랩

응축기 및 응축수트랩은 유리재질이어야 하며, 응축기는 배출가스를 20 °C 이하로 낮출 수 있는 용량이어야 하고 상단 연결부는 밀봉윤활유를 사용하지 않고도 누출이 없도록 연결해야 한다.

### 3.2 측정장치

#### 3.2.1 열탈착장치

시료채취 주머니에서 시료를 흡인할 수 있는 구조와 연결되어 저온농축관으로 시료를 농축한 뒤 다시 열탈착하여 GC로 전달하여 분석할 수 있는 장치이다.

#### 3.2.2 본체

GC의 본체 (오븐)는 분리관이 연결되어 내부 온도 조절이 가능한 구조를 갖고 있어야 한다. 온도의 조절 범위는 실온 ~ 350 °C로 조절이 가능하여야 하며, 분리능을 향상시키고자 한다면 본체의 온도를 -60 °C까지 낮출 수 있는 기능을 보완하여 사용할 수도 있다.

#### 3.2.3 GC 컬럼

석영 재질로 된 모세관의 내벽에 비극성 고정상이 결합된 컬럼을 사용하며, 컬럼의 길이는 충분한 분해능을 갖기 위해 일반적으로 50 m ~ 60 m 길이에 내경은 0.25 mm ~ 0.53 mm인 것을 사용할 수 있다. <sup>[2]</sup>

---

[2] DB-1 (60 m × 0.32 mm × 1 µm) 혹은 이와 유사한 성능의 컬럼을 사용할 수 있다.

### 3.2.4 검출기

분석검출기는 질량분석기 (MS)를 사용한다. 질량분석계의 조건은 스캔모드 (scan mode)에서 ppb 수준의 대상물질에 대한 확인과 분석이 가능하며, 선택이온모드 (selected ion mode)에서는 이보다 높은 감도로도 분석이 가능하다.

### 3.2.5 운반기체

GC의 이동상으로 GC로 주입된 시료를 컬럼과 질량분석계로 옮겨주는 역할을 하며, 비활성의 건조하고 순수한 (99.999 % 또는 그 이상의 고순도) 질소 혹은 헬륨을 사용한다.

### 3.2.6 열탈착장치와 GC의 연결

열탈착장치와 GC의 연결관은 불활성 용융실리카 (fused silica) 또는 동등한 재질을 사용하여 흡착에 의한 손실을 최소화하여야 한다. 열탈착장치와 GC의 연결관은 가능한 짧게 유지하며, 일정 온도 (약 150 °C 이상)를 유지시켜야 한다.

## 3.3 부대장비

### 3.3.1 가스상 표준물질 자동 희석장치

가스상 표준물질을 ppm에서 ppb 농도로 희석하기 위한 장치는 전자식 유량조절기를 사용한다.

## 4.0 시약 및 표준물질

### 4.1 가스상 표준물질

표준물질은 소급성이 명시된 고농도 (ppm 수준)의 인증표준물질을 구입하여 측정농도에 맞게 직접 사용하거나 저농도 (ppb 수준)로 희석하여 사용한다. 또는 저농도의 가스상 표준물질을 사용할 수도 있다. 표준물질을 희석할 때는 오염되지 않은 시료채취 주머니를 사용하며, 이때 시료채취 주머니의 바탕농도는 반드시 확인되어야 한다. 고

농도 표준물질을 저농도 표준물질<sup>[3]</sup>로 희석하는 방법은 희석장치를 사용하거나 다음과 같은 방법을 사용할 수 있다. 먼저 고농도의 표준가스를 시료채취 주머니에 주입한다. 저농도 표준물질을 만들 시료채취 주머니에 일정량의 질소를 담고, 기체용 주사기 (gastight syringe)로 고농도 표준가스 일정량을 분취한 뒤 질소가 담긴 시료채취 주머니에 주입하여 저농도의 표준물질을 조제한다.

## 5.0 시료채취 및 관리

ES 01113 배출가스 중 휘발성유기화합물 시료채취방법 3.0 시료채취 및 관리 중 시료채취 주머니법을 따른다.

## 6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

### 6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법검출한계 및 정량한계는 ES 01001.a 정도보증/정도관리의 4.0 검출한계에 따라 측정한다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

### 6.2 정밀도

동일한 시간동안 동일한 조건에서 4회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 봉우리 (peak)의 머무름시간 (RT, retention time)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정 · 분석의 정밀도는 4 회 반복 분석의 상대표준편차 (% RSD)로서 구하고 이 값은 10 % 이내로 한다.

$$\text{정밀도}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

여기서,  $s$  : 표준편차

$\bar{x}$  : 측정 평균값

---

[3] 저농도 표준물질의 조제 불확도는 5 % 이내이어야 한다.

### 6.3 정확도

분석시스템을 이용한 정확도 실험에서는 표준물질을 4 회 이상 반복 분석하여 알고 있는 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대백분율 (recovery)로 구한다. 이와 같이 측정했을 때 정확도는 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

$$\text{정확도(\%)} = \frac{\bar{x}}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

여기서,  $X_i$  : 알고 있는 농도

$\bar{x}$  : 측정 평균값

### 6.4 검정곡선의 작성 및 검증

정량범위 내에서 3개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 ( $R^2$ )가 0.98 이상 또는 감응인자 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응인자의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다. 시료분석 과정 중, 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회씩의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액에 대한 측정값이 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이 때 검정곡선 작성용 표준용액은 조제한 표준물질과는 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

### 6.5 방법바탕시료의 측정

시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (method blank)<sup>[4]</sup>를 측정한다. 방법바탕시료는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

### 6.6 내부정도관리 주기

[4] 방법바탕시료는 고순도 질소를 직접 사용하거나 고순도 질소가 담긴 시료채취 주머니를 사용할 수 있다.

방법검출한계 및 정밀도·정확도의 측정은 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1 회를 실시하도록 한다. 분석자의 교체, 분석장비의 교체, 시험방법 변경 등이 발생한 경우에도 수시로 실시한다.

## 7.0 분석절차<sup>[5]</sup>

### 7.1 기체크로마토그래피법

시료채취 주머니 내의 시료 일정량 (예: 200 mL, 흡착 유량 20 mL/min, 흡착 시간 10 min)을 흡인하여 저온농축관 (-10 °C 이하)에 농축한다<sup>[6]</sup>. 저온농축관에 농축된 시료는 열탈착되어 기체크로마토그래피 분석 컬럼으로 주입된다.

#### 7.1.1 기체크로마토그래피 분석

GC 컬럼에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 GC 분석이 이루어지게 한다. 검출기로 MS의 scan mode를 사용하여 성분의 구조와 GC 머무름시간을 확인한다. 또한 분석성분의 구조는 MS library 스펙트럼과의 비교 및 표준물질의 스펙트럼과의 머무름시간 비교를 통하여 확인한다.

정량분석은 각 화합물의 선택이온을 선정하여 EI (extracted ion) 스펙트럼으로부터 정량분석을 수행하거나, 처음부터 선택이온을 정하여 SIM (selected ion monitoring) mode에서 정량분석을 수행한다.

[5] 각 실험실은 시험방법에 해당되는 표준작업절차서 (SOP)을 만들어 이에 따라 시험을 수행하여야 한다. 표준작업절차서는 다음과 같은 내용을 담아야 한다. : (1) 사용되는 시료채취장치와 측정기의 관리 및 작동, 교정, 누출검사 (leak check), (2) 샘플의 준비, 저장, 운반, 그리고 취급, (3) 사용되는 장비 및 분석시스템의 조립, (4) 사용되는 컴퓨터 하드웨어와 소프트웨어 사용법과 측정자료의 기록과 관리. 시험과정의 상세한 단계별 설명은 SOP에 의해 제공되어야 하고 작업을 수행하는 실험실원이 쉽게 이해하고 활용할 수 있어야 한다.

[6] 고농도 시료이거나 미지시료인 경우에는 표준물질 주입량보다 적은 양을 주입하거나 희석한 시료를 주입하여 정량범위 내에서 분석이 가능한지 확인 후 분석한다.



표 1. 분석조건 예

구 분	분석 조건
컬럼	DB-1 (60 m × 0.32 mm × 1 μm)
컬럼 유속	1.5 mL/min
오븐 온도	40 °C (4 min) → 7 °C/min → 180 °C
연결선 온도	250 °C
이온 모드 (ionization mode)	EI
MS 온도	200 °C

표 2. GC/MS/SIM 분석을 위한 선택이온

No.	화합물	분자량	주이온	보조이온
			(Primary Ion)	(Secondary Ion)
1	Vinyl chloride	62.50	62	64
2	Carbon disulfide	76.13	76	64
3	Chloroform	119.38	83	85, 47
4	Benzene	78.12	78	77, 50
5	Carbon tetrachloride	153.82	117	119

### 7.1.2 표준물질 검정곡선 작성

표준물질을 농도 별로 3 개 이상을 준비하고, 이 중 하나는 분석물질의 농도 근처에 있는 것이어야 하며, 표준물질 일정량을 주입하여 검정곡선을 작성한다. 바탕시험용 시료채취 주머니는 현장에서 사용한 시료채취 주머니와 동일한 것으로 직접 현장에서 시료채취 기간 동안 시료채취 시료채취 주머니와 동일하게 보관한 것 중 하나를 선정하여 분석하고 이를 시료농도에 대해 보정한다. 주입량은 분석조건 및 기기감도 등을 고려해 분석자가 임의로 변경할 수 있다. 검정곡선 작성 후 연속하여 시료를 분석한다. 검정곡선의 최고농도를 벗어나는 시료에 대해서는 희석하여 재측정한다.

#### 7.1.2.1 오염되지 않은 시료채취 주머니를 준비한다.

7.1.2.2 농도를 알고 있는 표준가스와 고순도 질소를 이용하여 시료채취 주머니에 농도별로 검정곡선용 표준물질을 조제한다.

7.1.2.3 시료채취 주머니의 표준물질을 열탈착장치와 연결된 기체크로마토그래피로 분석한다.

## 8.0 결과보고

### 8.1 농도의 계산

표준물질 검정곡선으로부터 대상물질의 농도 (ppm 또는  $\mu\text{mol/mol}$ )를 구한다.

$$C = C_a \times \frac{V_{std}}{V_a} \quad (\text{식 3})$$

여기서,  $C$  : 배출가스 중 대상물질의 농도 (ppm 또는  $\mu\text{mol/mol}$ )

$C_a$  : 검정곡선에 의해 계산된 대상물질의 농도 (ppm)

$V_{std}$  : 열탈착장치에 주입한 표준가스의 양 (mL)

$V_a$  : 열탈착장치에 주입한 시료가스의 양 (mL)

### 8.2 결과의 표시

측정결과는 ppm 단위로 소수점 셋째 자리까지 유효자리수를 계산하고, 결과 표시는 소수점 둘째 자리로 표기 한다.

## 9.0 참고자료

**9.1** US EPA Method TO-15, “Determination of VOCs in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by GC / MS”, United States Environmental Protection Agency, (1997)

**9.2** US EPA, Method 15, “Determination of hydrogen sulfide, carbonyl sulfide, and carbon disulfide emissions from stationary sources”, United States Environmental Protection Agency, (2000)

**9.3** US EPA, Code of Federal Regulations Promulgated Test Methods 106, “Determination of Vinyl Chloride”, United States Environmental Protection Agency, (2000)

9.4 JIS K 0088, “Methods for determination of benzene in flue gas”, Japanese industrial standards committee, (1997)

9.5 JIS K 0091, “Methods for determination of carbon disulfide in exhaust gas”, Japanese industrial standards committee, (1998)

## 10.0 부록

### 10.1 시험기준 요약표

표 3. 시험기준 요약표

배출가스 중 벤젠, 이황화탄소, 사염화탄소, 클로로폼, 염화바이닐의 동시측정법 (Method for Simultaneous Determination of Benzene, Carbon Disulfide, Carbon Tetrachloride, Chloroform and Vinyl Chloride in Flue Gas)	
분자식 및 특징:	$C_6H_6$ , $CS_2$ , $CCl_4$ , $CHCl_3$ , $H_2C=CHCl$ , 높은 증기압을 가진 휘발성유기 화합물
정량범위:	벤젠 : 시료채취 주머니법 0.10 ppm ~ 2 500 ppm 이황화탄소 : 1.00 ppm 이상 사염화탄소, 클로로폼, 염화바이닐 : 0.10 ppm ~ 500.0 ppm,
간섭물질:	수분
시료채취	
방법:	시료채취 주머니법
흡수액:	해당없음
흡입속도:	1 L/min ~ 2 L/min
표준채취량:	1 L ~ 10 L
이동:	해당없음
보관:	햇빛에 직접 노출 금지
분석용 시료용액:	해당없음
Blank:	시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (method blank)
측정	
방법:	가스크로마토그래프법(GC/MSD 등)
물질:	벤젠, 이황화탄소, 사염화탄소, 클로로폼, 염화바이닐
주입구:	시료를 흡인하여 저온농축관에 농축 후 열탈착
표준물질:	액상표준물질 및 가스표준물질
검정곡선:	표준물질을 희석하여 3개 이상 농도로 작성
컬럼:	DB-1 (60 m × 0.32 mm × 1 μm) 등
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
	벤젠 : 0.03 ppm
방법검출한계:	이황화탄소 : 0.20 ppm 사염화탄소, 클로로폼, 염화바이닐 : 0.03 ppm
정량한계:	물질별 정량하한값 이하
정밀도:	10 % 이내
정확도:	75 % ~ 125 % 범위 내
검정곡선:	결정계수 ( $R^2$ )가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하