

배출가스 중 다이클로로메테인 -

2023

기체크로마토그래피

(Dichloromethane in Flue gas - Gas Chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 용제의 증발 또는 화학반응에 의해 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 다이클로로메테인 농도를 측정하기 위한 시험방법이다. 배출가스 중 다이클로로메테인의 시료채취와 분석에 대한 과정을 포함하고 있다.

1.2 적용범위

흡착관을 이용한 방법, 시료채취 주머니를 이용한 방법을 시료채취방법으로 하고 기체크로마토그래피 (GC, gas chromatography) 방법으로 분석한다. 배출가스 중에 존재하는 다이클로로메테인을 GC로 분석할 경우 정량범위는 0.50 ppm 이상이며 방법검출한계는 0.17 ppm이다.

1.3 간섭물질

배출가스는 대부분 수분을 포함하고 있으므로 상대 습도가 높은 경우에는 시료의 수분을 제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 한다.¹⁾

2.0 용어정의

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

2.1 컬럼

본 시험방법에서는 모세관 컬럼을 사용하고, 열 탈착장치의 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 열 탈착

열과 불활성의 운반기체를 이용하여 흡착관으로부터 휘발성유기화합물을 탈착한 후, 탈착물질을 GC와 같은 분석 시스템으로 운송하는 과정을 말한다.

2.3 2 단 열 탈착

흡착관으로부터 분석물질을 열 탈착하여 저온농축관에 농축한 다음, 저온농축관을 가열하여 농축된 화합물을 기체크로마토그래프로 전달하는 과정을 말한다.

2.4 열 탈착장치

흡착관에 흡착된 대상물질을 다시 가스 상태로 열 탈착하여 이를 GC로 주입하여 분석하는데 사용한다.

2.5 파과부피

시료채취 시 분석대상물질이 흡착관에 채취되지 않고 흡착관을 통과하는 부피. 즉, 흡착관에 충전된 흡착제의 최대흡착부피를 말한다. 또는 두 개의 흡착관을 직렬로 연결할 경우 후단의 흡착관에 채취된 양이 전체의 5 % 이상을 차지할 경우의 부피를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료채취장치

ES 01113 배출가스 중 휘발성유기화합물 시료채취방법 2.2 시료채취장치를 따른다.

3.2 측정장치

3.2.1 열 탈착장치

흡착관을 고온 열 탈착할 수 있는 장치나 시료채취 주머니에서 시료를 흡인할 수 있는 구조와 연결되어 저온농축관으로 시료를 농축한 뒤 다시 열 탈착하여 GC로 전달하여 분석할 수 있는 장치이다.

3.2.1.1 누출확인

각 흡착관은 분석하기 전에 누출시험을 실시한다. 흡착관이 부착된 열 탈착장치와 연결된 GC의 주입구를 막고, 운반기체를 모든 유로에 일정 압력으로 흘렸을 때, 일정시간 압력이 유지되는지를 확인한다. 만약, 누출이 확인되면 열 탈착을 정지하고 누출을 막는다.

3.2.1.2 퍼지용 기체

흡착관을 열 탈착하기 전에 운반기체를 사용하여 대기온도에서 흡착관과 각 시료가 흐르는 유로를 퍼지시킨다. 이러한 것은 흡착관으로부터 수분과 산소를 제거하여주므로 시료를 건조시켜주고 분석물질과 흡착제의 산화를 방지하여 분석결과의 신뢰성을 높여주고 분석분리관의 수명을 연장시켜준다. 퍼지용 기체는 99.999 % 이상의 순도를 지닌 헬륨이나 질소와 같은 불활성기체를 사용한다. (단, GC/MS 분석에서는 헬륨을 사용한다.)

3.2.1.3 저온농축관

소량의 흡착제 층을 포함하는 흡착관 (일반적으로 내경 3 mm 이하)으로 20 mg Carbopack (60/80 mesh)과 50 mg Carboxen (60/80 mesh)과 같은 형태의 흡착제나 tenax 등이 충전되어 있는 것을 사용하거나, 동등 이상의 분석능력을 가진 저온농축관을 사용할 수 있다. 흡착관에서 탈착된 시료를 저온 (-10 ℃ 이하)에서 농축하고, 다시

고온에서 시료를 탈착하여 GC의 컬럼으로 이동시키는 역할을 한다. 저온농축관을 저온으로 유지하기 위해서 전기냉각장치를 사용하여 전기적으로 온도를 강하시키거나 액체질소, 액체아르곤, 드라이아이스와 같은 냉매를 사용할 수도 있다.

3.2.1.4 시료분할

시료의 양이 많거나 민감한 검출기를 사용할 경우, 그리고 고농도 시료에서 수분의 간섭으로 인한 분리관과 검출기의 피해를 최소화하기 위해 분할 (split)을 실시한다. 보통 10:1 이상으로 분할하는 것이 바람직하다. 흡착관에서 1 차로 탈착된 시료가 농축관으로 이송되는 과정에서 그리고 농축관에서 2 차로 탈착된 시료가 모세분리관으로 이송되는 과정에서 가능할 수 있다.

3.2.1.5 시료의 탈착

시료를 채취한 흡착관은 불활성의 글러브를 사용하여 테플론 형태의 마개를 제거한 후 열 탈착 시에도 견딜 수 있는 테플론 마개로 다시 막고 열 탈착장치에 장착한다. 이때 흡착관 내의 수분을 제거하기 위해서 흡착관을 시료채취 반대방향으로 헬륨기체 30 mL/min ~ 50 mL/min으로 4 분 동안 퍼지한다. 그런 다음 흡착관을 헬륨기체 30 mL/min으로 250 °C ~ 325 °C로 가열하여 시료가 완전히 이송될 수 있도록 탈착하고 탈착된 시료는 -10 °C ~ -150 °C의 저온농축관으로 이송된다. 저온농축관으로 이송된 시료를 다시 가열탈착한 후 시료를 적당히 분할 (split)하여 컬럼의 유량을 조정하고 기체크로마토그래프로 이송한다. 저온농축 및 열 탈착 시 온도설정 조건은 사용하는 흡착제나 분석물질에 따라서 설정할 수 있다. (단, 시료탈착효율은 90 % 이상 되어야 한다.)

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 분리관의 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.^[2]

3.2.4 검출기

분석검출기는 불꽃이온화검출기 (FID)나 전자포획검출기 (ECD) 또는 질량분석기 (MS)를 사용한다. 질량분석기의 조건은 스캔모드 (scan mode)에서 ppb 수준의 대상 물질에 대한 확인과 분석이 가능하며, 선택이온모드 (selected ion mode)에서는 이보다 높은 감도로도 분석이 가능하다.

3.2.5 운반기체

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

3.2.6 열 탈착장치와 GC의 연결

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

3.3 부대장비

3.3.1 흡착관 안정화 장치

3.3.1.1 독립적인 흡착관 안정화 장치

열 탈착장치에 흡착관 안정화 단계가 포함되어 있지 않다면 별도의 독립적인 장치를

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

사용한다. 이 장치는 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내외로 온도를 정밀하게 유지하는 장치이어야 한다. 또한 50 mL/min ~ 100 mL/min의 범위로 불활성 기체의 흐름을 공급할 수 있어야 하며 적어도 열 탈착장치의 온도범위보다 더 큰 온도범위를 사용할 수 있는 장치이어야 한다.

3.3.1.2 열 탈착장치에서의 흡착관 안정화

열 탈착장치에 흡착관 안정화 단계가 포함되어 있다면 그 단계를 사용하여 흡착관을 안정화한다. 이때의 안정화 단계는 매우 오염된 흡착관이 농축관과 같은 시료 흐름 라인을 거치지 않으면서 오염된 물질을 흡착관 밖으로 배출시킨다.

3.3.2 가스상 표준물질 자동 희석장치

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

4.0 시약 및 표준물질

4.1 흡착관

흡착관은 수분의 영향을 받지 않으며, 다이클로로메테인을 잘 흡착하고 탈착이 용이한 흡착제가 충전되어 있는 것을 사용한다.

4.2 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. 고농도 표준물질을 저농도 표준물질^[3]로 희석하는 방법은 희석장치를 사용하거나 다음과 같은 방법을 사용할 수 있다. 먼저 고농도의 표준가스를 시료채취 주머니에 주입한다.

[3] 저농도 표준물질의 조제 불확도는 5 % 이내이어야 한다.

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 관리를 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

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

6.2 정밀도

동일한 시간동안 동일한 조건에서 4 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 봉우리의 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

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 3 개 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^[4]를 측정한다. 방법바탕시료는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.6 내부정도관리 주기

방법 검출한계 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. 결과와 측정 시 얻어진 기본자료 (raw data)는 정도관리철에 같이 보관하여야 한다.

7.0 분석절차^[5]

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

7.1 시료주입

7.1.1 고체흡착-열탈착법

시료를 채취한 흡착관을 열탈착장치에 연결한다. 흡착관에 채취된 시료는 열탈착장치에 의해 1 단계로 열탈착되어 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하의 저온으로 유지되는 저온농축부로 보내지고 저온농축부에서 농축된 시료는 다시 열탈착되어 기체크로마토그래프 분석 컬럼으로 주입된다.

7.1.2 시료채취 주머니-열탈착법

시료채취 주머니 내의 시료 일정량 (예: 200 mL, 흡착 유량 20 mL/min, 흡착 시간 10 min)을 흡인하여 저온농축관 ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하)에 농축한다^[6]. 저온농축관에 농축된 시료는 열탈착되어 기체크로마토그래프 분석 컬럼으로 주입된다.

7.2 기체크로마토그래프 분석

GC 분석 컬럼에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 GC 분석이 이루어지게 한다. GC/FID 사용 시 목표 성분이 분리될 수 있도록 방해요인을 확인하고, 검출기가 질량 분석기인 경우 스캔모드를 사용하여 성분의 구조와 머무름시간을 확인한다^[7]. 또한 분

[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] 고농도가 예상되는 시료는 표준물질 주입량보다 적은 양을 주입하거나 희석한 시료를 주입하여 정량범위 내에서 분석이 가능한지 확인 후 분석한다.

[7] FID를 검출기로 사용할 경우에는 먼저 질량분석기로서 목표 성분의 봉우리가 다른 성분의 봉우리와 겹쳐서 방해를 받고 있지 않은지를 확인 (봉우리 순도 확인)한 후 분석을 수행한다. FID는 목표 성분 다이클로로메테인이 충분히 분리되어 방해요인이 없어 머무름시간만으로 확인이 가능한 경우 사용한다.

석성분의 구조는 MS library 스펙트럼과의 비교 및 표준물질의 스펙트럼과의 머무름 시간 비교를 통하여 확인한다. 다이클로로메테인의 정량분석은 스캔모드에서 다이클로로메테인의 선택이온을 선정하여 EI (extracted ion) 스펙트럼으로부터 정량분석을 수행하거나, 처음부터 선택이온을 정하여 선택이온모드에서 정량분석을 수행한다.

표 1. 열탈착장치 및 GC/FID 분석조건의 예

열탈착장치	
흡착관 흡착 온도	280 °C
흡착관 흡착 시간	10 min
냉각트랩 (cold trap) 온도	-10 °C
흡착 유속	10 mL/min
트랩 (trap) 유지 시간	10 min
냉각트랩 (cold trap) 흡착제	Tenax TA
연결선 (transfer Line) 온도	175 °C
GC/FID	
컬럼	HP (30m, 0.53mm, 2.65 µm)
컬럼 유속	7 mL/min
오븐 온도	40 °C (4 min) → 7 °C/min → 180 °C → 10 °C/min → 200 °C
검출기 온도	250 °C

7.3 표준물질 검정곡선 작성

7.3.1 흡착관법

표준물질을 농도에 따라 하나 또는 그 이상을 준비하고, 이중 어느 하나는 분석물질의 농도 근처에 있는 것이어야 하며, 표준물질 일정량을 흡착관에 흡착시켜 표준흡착관을 3 개 이상 조제하여 검정곡선을 작성한다. 현장바탕시험용 흡착관은 현장에서 사용한 흡착관과 동일한 것으로 직접 현장에서 시료채취 기간 동안 시료채취 흡착관과 동일하게 보관한 것 중 하나를 선정하여 분석하고 이를 시료농도에 대해 보정한다. 검정곡선 작성 후 연속하여 시료를 분석한다.

7.3.1.1.1 안정화가 끝난 흡착관을 준비한다.

7.3.1.1.2 농도를 알고 있는 표준물질을 흡착관에 흘려보내 검정곡선용 표준흡착관을

조제한다.

7.3.1.1.3 준비된 표준물질 흡착관을 열 탈착장치와 연결된 기체크로마토그래프로 분석한다.

7.3.2 시료채취 주머니법

표준물질을 농도에 따라 3 개 이상을 준비하고, 이 중 어느 하나는 분석물질의 농도 근처에 있는 것이어야 하며, 표준물질 일정량을 주입하여 검정곡선을 작성한다. 바탕 시험용 시료채취 주머니는 현장에서 사용한 시료채취 주머니와 동일한 것으로 직접 현장에서 시료채취 기간 동안 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.

7.3.2.1 오염되지 않은 시료채취 주머니를 준비한다.

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

7.3.2.3 시료채취 주머니의 표준물질을 열 탈착장치와 연결된 기체크로마토그래프로 분석한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

8.1.1 흡착관법

표준물질 검정곡선에서 다이클로로메테인에 대한 양 (μg)을 구하고 다음 식에 의해 배출가스 중 다이클로로메테인의 농도를 구한다.

$$C = \frac{m}{V_s} \times \frac{22.4}{M} \quad (\text{식 3})$$

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

m : 검정곡선에 의해 계산된 다이클로로메테인의 양 (μg)

V_s : 표준상태로 환산한 시료가스의 양 (L)

M : 다이클로로메테인의 분자량 (g/mol)

8.1.2 시료채취 주머니법

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

$$C = C_a \times \frac{V_{std}}{V_a} \quad (\text{식 4})$$

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

C_a : 검정곡선에 의해 계산된 다이클로로메테인의 농도 (ppm)

V_{std} : 열 탈착장치에 주입한 표준가스의 양 (mL)

V_a : 열 탈착장치에 주입한 시료가스의 양 (mL)

8.2 결과의 표시

측정결과는 ppm 단위로 소수점 셋째 자리까지 계산하고, 결과 표시는 소수점 둘째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

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

9.2 한국산업표준 (KS), KS I 2200, “연도가스의 오염물질 측정방법”, 산업표준심의회, (2014)

9.3 US EPA Method TO-17, “Determination of volatile organic compounds in

ambient air using active sampling onto sorbent tubes”, United States Environmental Protection Agency, (1999)

10.0 부록

10.1 시험기준 요약표

표 2. 시험기준 요약표

배출가스 중 다이클로로메테인 - 기체크로마토그래피 (Dichloromethane in Flue gas - Gas Chromatography)	
분자식 및 특징: CH_2Cl_2 , 높은 증기압을 가진 휘발성유기화합물	
정량범위: 0.50 ppm 이상	
간섭물질: 수분	
시료채취	
방법: 흡착관법, 시료채취 주머니법	
흡수액: 해당 없음	
흡입속도: 흡착관법: 100 mL/min ~ 250 mL/min 시료채취 주머니법: 1 L/min ~ 2 L/min	
표준채취량: 흡착관법: 1 L ~ 5 L 시료채취 주머니법: 1 L ~ 10 L	
이동: 해당 없음	
보관: 흡착관법: 4 °C 이하에서 냉장 보관 시료채취 주머니법: 햇빛에 직접 노출 금지	
분석용 시료용액: 해당 없음	
Blank: 시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (method blank)	
측정	
방법: 가스크로마토그래프법(GC/MSD, GC/FID 등)	
물질: 다이클로로메테인	
주입구: 흡착관법: ATD (열탈착장치) 시료채취 주머니법: 시료를 흡인하여 저온농축관에 농축 후 열탈착	
표준물질: 액상표준물질 및 가스표준물질	
검정곡선: 표준물질을 희석하여 3 개 이상 농도로 작성	
컬럼: 석영 재질로 된 모세관의 내벽에 비극성 고정상 결합된 컬럼 길이: 30 m ~ 60 m , 내경 : 0.25 mm ~ 0.53 mm	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
방법검출한계: 0.17 ppm	
정밀도: 10 % 이내	
정확도: 75 % ~ 125 % 범위 내	
검정곡선: 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내	
방법바탕시료: 방법검출한계 이하	