

## 배출가스 중 에틸렌옥사이드 -

2025

### 시료채취 주머니 - 기체크로마토그래피 (Ethylene Oxide in Flue Gas - Gas Bag Sampling - Gas Chromatography)

## 1.0 개요

### 1.1 목적

1.1.1 이 시험기준은 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중에 포함되어 있는 에틸렌옥사이드의 시료채취 및 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

1.1.2 배출가스 중 에틸렌옥사이드를 시료채취 주머니에 채취하여 일정량을 가스주사기 또는 시료 주입루프로 주입 후 불꽃이온화검출기 (FID, flame ionization detector)나 질량분석기 (MS, mass spectrometer)를 구비한 기체크로마토그래프로 분석하여 에틸렌옥사이드를 정량한다.

### 1.2 적용범위

이 시험기준은 배출가스 중에 존재하는 에틸렌옥사이드화합물이 고농도<sup>[1]</sup>이거나 시료채취 후 8 시간 이내에 분석되어지는 경우에 적용된다. 시료채취 주머니를 이용해 직접 기체크로마토그래프로 분석할 경우 정량범위는 0.05 ppm 이상이고, 방법검출한계는 0.02 ppm이다.

### 1.3 간섭 물질

---

[1] 시료채취 주머니에 시료를 채취한 후 에틸렌옥사이드용 검지관을 사용하여 대략적인 농도를 파악한 후 분석법을 결정한다.

배출가스는 대부분 수분을 포함하고 있으므로 수분량이 많은 경우에는 시료의 수분을 제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 한다.

## 2.0 용어 정의 “내용 없음”

## 3.0 분석기기 및 기구

ES 01201 기체크로마토그래피를 따른다.

## 4.0 시약 및 표준용액

### 4.1 가스상 표준물질

표준물질은 소급성이 명시된 ppm 농도의 인증표준물질을 구입하여 ppm 측정농도에 맞게 직접 사용하거나 ppb 농도로 희석하여 사용한다. ppm 농도를 ppb 농도로 희석하는 방법은 다음과 같다. 먼저 ppm 농도의 표준가스를 시료채취 주머니에 옮긴다. 이때 ppm 농도를 담은 주머니는 고순도 질소로 여러 번 치환한 후 ppm 농도로 1회 이상 치환한 다음에 ppm 농도를 받는다. ppb 농도를 만들 주머니도 질소로 치환한 후 일정량의 질소를 담고, 가스용 주사기로 일정량의 ppm 농도를 주입하여 ppb 농도의 표준물질을 조제한다.

## 5.0 시료채취 및 관리

### 5.1 시료채취위치

시료채취의 자세한 사항은 ES 01114 배출가스 중 굴뚝 배출 시료 채취방법의 2.0 측정 위치, 측정공 및 측정점의 선정에 따른다.

### 5.2 시료채취장치

ES 011113 배출가스 중 휘발성유기화합물 시료채취방법의 3.2.2 시료채취 주머니법을 따른다. 시료채취 주머니와 시료채취장치는 사용 전에 완전히 세척되지 않으면 전체

시스템 내에서 서로 오염을 일으킬 수 있다. 모든 시료채취 장치들 (펌프, 유량조절기 등)은 채취 과정에서 시료가 장치에 의해 오염이 되지 않도록 철저히 세척되어야 한다.

### 5.3 시료채취방법

ES 011113 배출가스 중 휘발성유기화합물 시료채취방법의 3.3.2 시료채취 주머니법을 따른다.

## 6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

### 6.1 방법검출한계 및 정량한계

각 실험실 정량범위 하한 값과 비슷한 농도의 분석대상 표준물질을 첨가한 시료를 7 개 준비하여 각 시료를 7.0의 분석절차와 동일하게 전처리 및 분석한다. 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 얻어진 측정 값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값이고 정량한계 (MQL, minimum quantitation limit)는 얻어진 측정 값들의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출한다. 측정한 방법검출한계 값은 시험기준에서 제시한 값 이하이어야 한다.

### 6.2 실험실 정밀도 및 정확도

실험실 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당 실험실이 본 시험기준을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 일정량의 표준물질을 첨가 (정량범위 하한 값의 (1 배 ~ 10 배) 농도)한 시료, 또는 유사한 매질의 인증표준물질 (CRM, certified reference material)를 이용하여 4 개 이상의 동일한 농도를 가진 시료를 준비하여 7.0과 동일한 절차로 전처리 및 분석하여 측정 값들의 평균 값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도 또는 인증표준물질의 인증 값에 대한 측정 평균 값의 상대백분율 또는 회수율로서 나타내며, 정밀도는 측정 값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 산출한다.

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

$$\text{정밀도 } (\%) = \frac{s}{x} \times 100 \quad (\text{식 } 2)$$

여기서, s : 표준편차

$X_i$  : 알고 있는 농도

$\bar{x}$  : 평균 측정값

이와 같이 측정했을 때 정밀도는 10 % 이내, 정확도는 (75 ~ 125) % 이내이어야 한다. 또한 전처리를 제외한 분석과정에서의 정확도는 정확한 농도를 알고 있는 표준용액을 4회 이상 분석하여, 동일한 방법으로 산출할 수 있다.

### 6.3 검정곡선의 작성 및 검증

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

### 6.4 방법바탕시료 측정

방법바탕시료 (method blank)는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다. 시료군마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 고순도 질소를 직접 사용하거나 고순도 질소가 담긴 시료채취주머니를 사용할 수 있다.

### 6.5 내부정도관리 주기

내부정도관리 주기는 방법검출한계, 정밀도와 정확도의 측정은 연 1 회 이상 측정하는

것을 원칙으로 하며, 분석자의 변경, 분석 장비의 수리나 이동 등 주요 변동사항이 발생한 경우에는 수시로 실시한다. 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군당 1 회 실시한다.

## 7.0 분석 절차

### 7.1 측정법

#### 7.1.1 검정곡선 작성

7.1.1.1 검정곡선은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 작성하며, 분석기기의 감도 등에 따라 적절히 선택한다.

7.1.1.2 오염되지 않은 시료채취 주머니를 준비한다.

7.1.1.3 시료채취 주머니의 입구를 통해 농도를 알고 있는 표준가스를 주입하여 검정곡선용 표준시료를 조제한다.

7.1.1.4 자동연속주입시스템, 시료주입루프 또는 가스 주사기를 표준가스로 충분히 치환한다.

7.1.1.5 시료채취 주머니의 표준물질을 자동연속주입시스템, 시료주입루프 또는 가스 주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

#### 7.1.2 시료 분석

시료채취 주머니 내의 시료로 자동연속주입시스템, 시료주입루프 또는 가스주사기를 충분히 치환한 후 시료 일정량을 주입하고 기체크로마토그래프로 분석한다. 기체크로마토그래프 분석컬럼에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 기체크로마토그래프 분석이 이루어지게 한다. 불꽃이온화검출기 또는 질량분석기를 사용하여 정량분석을 수행한다.

## 8.0 결과 보고

### 8.1 농도 계산

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

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

$C_a$  : 검정곡선에 의해 계산된 에틸렌옥사이드의 농도 (ppm)

$V_{std}$  : 표준가스 주입량 ( $\mu\text{L}$ )

$V_a$  : 시료가스 주입량 ( $\mu\text{L}$ )

### 8.2 결과 표시

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

## 9.0 참고 자료

9.1 CAL-EPA Method 431, "Determination of Ethylene Oxide Emissions from Stationary Sources", California Environmental Protection Agency, (1998)

9.2 "Ontario Air Standards For Ethylene Oxide", Ontario Ministry of the Environment Standards Development Branch, (2007)

9.3 NIOSH, Method 1614, "NIOSH Manual of Analytical Methods fourth edition", National Institute of Occupational Safety & Health, (1994)

## 10.0 부록

표 1. 에틸렌옥사이드의 기체크로마토그래프 실험조건(예)

분석기기	구성요소	분석조건
GC/FID	column	GS-Q (30 m × 0.53 mm)
	oven temp.	40 °C(4 min) → 10 °C/min → 180 °C
	column flow	5 mL/min
	inlet temp.	100 °C
	loop injection	552 µL
	detector temp	240 °C
GC/MS	column	DB-5 (60 m × 0.32 mm × 3 µm)
	oven temp.	40 °C(5 min) → 10 °C/min → 180 °C
	column flow	4 mL/min
	inlet temp.	150 °C
	detector temp	250 °C
	정량이온 / 확인이온	29 / 43

## 표 2. 시험기준 요약표

**배출가스 중 에틸렌옥사이드 - 시료채취 주머니 - 기체크로마토그래피**  
**(Ethylene Oxide in Flue Gas - Gas Bag Sampling - Gas Chromatography)**

분자식 및 특징:  $C_2H_4O$ , 높은 증기압을 가진 휘발성유기화합물

정량범위: 0.05 ppm 이상

간섭물질: 수분

**시료채취**

방법: 시료채취 주머니법

흡수액 해당 없음

흡입속도: 약 1 L/min

표준채취량: 1 L ~ 10 L

이동: 해당 없음

보관: 햇빛에 직접 노출 금지

분석용 시료용액: 해당 없음

바탕시료: 고순도 질소 등

**측정**

방법: 기체크로마토그래프법 (GC/FID 또는 GC/MS)

물질: 에틸렌옥사이드

주입구: 시료채취 주머니 내의 시료 전량을 자동연속주입시스템으로 주입하거나 일정량을 시료 주입루프 또는 가스 주사기로 주입하고 기체크로마토그래프로 주입

표준물질: 가스상 표준물질

검정곡선: 표준물질을 희석하여 3 개 이상 농도로 작성

검출기: 불꽃이온화검출기(FID) 또는 질량분석기(MS)

**정도관리**

주기: 연 1 회 이상

방법검출한계: 0.02 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