

배출가스 중 에틸렌옥사이드 - 용매추출 -

2025

기체크로마토그래피

(Ethylene Oxide in Flue Gas - Solvent Extraction - 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 채취하고 일정량을 흡착관(charcoal tube)에 흡착하여 이황화탄소(CS_2)로 용매추출한 후 불꽃이온화검출기(FID, flame ionization detector)를 구비한 기체크로마토그래프로 분석하여 에틸렌옥사이드를 정량한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 배출가스 중에 존재하는 에틸렌옥사이드화합물이 저농도^[1]이거나 시료채취 후 8 시간 이내에 분석할 수 없고, 시료 안정성에 의심이 되는 경우에 적용된다. 시료채취 주머니에 채취한 시료를 흡착관에 흡착한 후 용매추출법으로 추출하여 기체크로마토그래프로 분석할 경우 정량범위는 0.05 ppm (시료채취량 20 L, 분석용 시료용액 5 mL인 경우) 이상이고,^[2] 방법검출한계는 0.02 ppm이다.

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

[2] 안정도가 충분치 않은 경우에는 시료채취 주머니를 사용하지 않고 직접 흡착관에 시료를 채취할 수 있다.

1.3 간섭 물질

배출가스는 대부분 수분을 포함하고 있으므로 수분량이 많은 경우에는 시료의 수분을 제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 한다. 또한 배출가스를 기체크로마토그래프로 분석하는 과정에서 거의 같은 머무름 시간을 가지는 화합물들이 존재할 수 있다.

표 1. 에틸렌옥사이드 분석 시 간섭물질 목록 (예)

compound	retention time (min)		
	Chromosorb 102	Phenapiwax	Porapak QS
freon 12	0.88	2.2	1.12
methylene chloride	0.99	2.8	1.01
vinyl chloride	1.23	2.9	1.48
freon 11	3.09	3.7	3.69
ethyl chloride	1.95	3.8	2.22
ethylene oxide	1.38	3.8	1.53
methyl bromide	1.67	3.9	1.76
propylene oxide	1.88	4.9	2.42
vinylidene chloride	3.44	5.0	4.07
carbon disulfide	2.89	7.0	3.08
butylene oxide	6.10	8.3	7.91
acrylonitrile	2.74	9.0	3.32
benzene	3.26	14.8	11.07

2.0 용어 정의

2.1 파과부피 (breakthrough volume)

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

ES 01201 기체크로마토그래피를 따른다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 탈착액

이황화탄소 (carbon disulfide, CS₂, 76.13, 특급, 75-15-0)를 사용하며, 에틸렌옥사이드의 기체크로마토그래프 머무름 시간에 영향을 미치는 물질을 포함하고 있지 않는 것 이어야 한다.

4.2 표준용액

에틸렌옥사이드 표준용액은 소급성이 명시된 인증표준물질을 구입하여 측정농도에 맞게 직접 사용하거나, 가스상 표준물질을 냉각된 이황화탄소에 적절한 농도로 주입하여 조제한 후 사용할 수 있다.

4.2.1 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

시료채취 주머니의 시료가 활성탄표면에 흡착되는 것을 이용하는 방법으로 채취장치는 시료채취 주머니, 저유량 튜브홀더, 흡착관, 흡입펌프로 구성되며, 각 장치의 모든 연결부위는 PTFE 재질 등의 관을 사용하여 연결한다. 장치의 구성은 다음과 같다.

5.2.1 시료채취 주머니

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.

5.2.2 튜브홀더

저유량의 시료를 채취할 수 있는 홀더를 사용한다.

5.2.3 흡착관

흡착관은 유리관 (예: 10 mm × 110 mm)에 제조된 활성탄 흡착관 (coconut shell charcoal, 800 mg/200 mg) 또는 이와 동등한 것을 사용한다. 이 흡착관은 3 L ~ 20 L의 시료를 흡착하는데 적당하다.

5.2.4 흡입펌프

흡입펌프는 사용목적에 맞는 용량의 펌프를 사용하며, 본 시험법에서는 저용량 펌프를 사용한다. 유량의 범위는 0.1 L/min ~ 0.2 L/min으로 한다.

5.3 시료채취방법

ES 011113 배출가스 중 휘발성유기화합물 시료채취방법의 3.3.2 시료채취 주머니법에 따라 시료채취 주머니에 채취한 시료를 다음과 같이 흡착관 (charcoal tube)에 흡착한다.

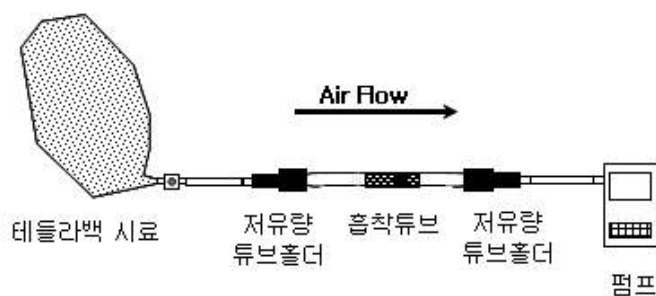


그림 1. 흡착관을 이용한 시료채취

5.3.1 흡착관의 양쪽 끝단을 적어도 내경의 1/2이 되도록 절단면을 그어 깨뜨린다.

5.3.2 시료가 채취된 시료채취 주머니와 흡착관의 앞층 (front section)을 연결하고 흡착관의 뒷층 (backup section)과 펌프를 저유량 튜브홀더로 연결한다. 이때, 시료채취용 도관과 시료 흡인용 도관은 가능한 한 짧게 연결한다.

5.3.3 시료채취 주머니의 채취콕을 열고 시료채취 주머니 안에 시료 가스를 흡착관에 약 0.1 L/min ~ 0.2 L/min으로 채취한다. 흡착관의 최대 허용 채취 용량은 20 L까지 가능하며, 습도, 온도 등의 환경조건에 따라 달라질 수 있다.^[3]

5.3.4 시료 채취를 완료하면 시료채취 주머니의 채취콕을 닫고 흡입 펌프를 정지시키고, 시료채취 유량, 온도 및 기압을 측정한다.

5.3.5 시료를 채취한 흡착관은 양쪽 끝단을 폴리에틸렌 등 재질의 마개를 이용하여 단단히 막고 마개가 달린 바이알 등에 넣어 이중으로 외부공기와의 접촉을 차단하여 운반하고,^[4] 냉동(-5 °C 미만) 보관하여 3주 이내로 분석한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

[3] 시료의 농도가 너무 고농도이거나 펌프 흡입유량이 높고, 채취 시간이 긴 경우 에틸렌옥사이드의 파과 (breakthrough)로 인한 시료 손실이 발생할 수 있다.

[4] 시료가 흡착된 흡착관을 운송할 경우, 아이스박스에 보관하여 운송하여야 한다.

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 ~ 5 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 회씩의 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.

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 전처리

7.1.1 흡착관 앞층과 흡착관 뒷층의 전처리를 위한 바이알 2개를 준비하고 이황화탄소 탈착액 5 mL를 피펫으로 바이알 2개에 각각 정확히 취한다. 바이알의 마개를 잘 막고 얼음용기에 넣어 적어도 10 분 동안 차갑게 한다.

7.1.2 흡착관의 플라스틱 마개를 열고 흡착관 플러그 바로 위에 선을 긋고 흡착관을 절단 시킨다. 유리섬유 마개를 버리고 앞층의 활성탄을 차갑게 식힌 7.1.1의 바이알에 천천히 (약 10 초) 넣고 마개를 막는다.

7.1.3 우레탄폼 마개를 버리고 뒷층의 활성탄을 차갑게 식힌 7.1.1의 바이알에 천천히 (약 10 초) 넣고 즉시 마개를 막는다.

7.1.4 7.1.2 및 7.1.3의 바이알을 실온에서 5 분 ~ 10 분 동안 적절하게 교반시킨다. 에틸렌옥사이드의 손실을 최소화하기 위해 30 분 이내에 분석하거나 바로 분석이 불가능한 경우, 드라이아이스에 보관할 수 있으며 1 시간 이내로 분석해야 한다.

7.2 측정법

7.2.1 검정곡선 작성

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

7.2.1.2 에틸렌옥사이드 표준용액을 이황화탄소로 희석하여 단계별 표준용액을 만든 후 기체크로마토그래프로 분석하고 검정곡선을 작성한다.

7.2.2 시료 분석

기체크로마토그래프 분석컬럼에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 분석이 이루어지게 한다. 불꽃이온화검출기를 사용하여 정량분석을 수행한다.

7.2.3 탈착 효율

7.2.3.1 시료채취에 사용된 흡착관과 같은 롯트 번호를 갖는 흡착관을 사용한다.

7.2.3.2 흡착관에 채취 시료 중의 에틸렌옥사이드 양과 비슷한 농도의 가스상 표준물질을 흡착시킨 후 시료와 같은 방법으로 전처리한다.

7.2.3.3 위의 용액과 현장바탕시험용액을 GC에 주입하고 분석하여 탈착효율을 결정한다.

$$DE = \frac{W_r - B}{W_a} \quad (\text{식 3})$$

여기서, DE : 탈착 효율

W_r : GC 분석량 (μg)

B : 현장바탕시험에서 검출된 양 (μg)

W_a : 흡착시킨 양 (μg)

8.0 결과 보고

8.1 농도 계산

표준시료 검정곡선에서 에틸렌옥사이드 면적값의 농도 (μg)를 구하고 다음 식에 의해 배출가스 중 에틸렌옥사이드의 농도 (ppm 또는 $\mu\text{mol/mol}$)를 구한다.

$$C = \frac{m_{cor}}{DE \times V_s} \times \frac{22.4}{M} \quad (\text{식 4})$$

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

m_{cor} : 환산된 에틸렌옥사이드의 양 (μg)

DE : 탈착 효율

V_s : 표준상태로 환산한 시료가스의 부피 (L)

M : 에틸렌옥사이드의 분자량 (44.05 g/mol)

22.4 : 0 °C, 760 mmHg 에서의 이상기체 몰부피 (L/mol)

$$m_{cor} = m \times V \quad (\text{식 5})$$

여기서, m_{cor} : 환산된 에틸렌옥사이드의 양 (μg)

m : 검정곡선에 의해 계산된 에틸렌옥사이드의 농도 ($\mu\text{g/mL}$)

(앞층과 뒷층의 농도를 합한 값)^[5]

[5] 뒷층의 농도가 전체 (앞층과 뒷층을 합한 농도) 농도의 5 % 이상이면 파과의 발생이 의심되며, 이 경우 시료채취와 저장상태의 재검토나 다시 시료를 채취해야 한다.

v : 추출 시 사용한 CS_2 의 부피 (mL)

$$V_s = V \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{P_a}{760} \quad (\text{식 6})$$

여기서, V_s : 표준상태로 환산한 시료가스의 부피 (L)

V : 가스미터로 측정한 흡인가스의 부피 (L)

T : 시료흡착시의 온도 ($^{\circ}\text{C}$)

P_a : 대기압 (mmHg)

8.2 결과 표시

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

9.0 참고자료

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

9.2 ASTM D4413-98, “Standard Test Method for Determination of Ethylene Oxide in Workplace Atmospheres (Charcoal Tube Methodology)”, American Society for Testing and Materials, (2009)

9.3 OSHA Method 88, “Propylene Oxide”, Occupational Safety and Health Administration, (1991)

9.4 NIOSH Method 1612, “NIOSH Manual of Analytical Methods fourth edition”, National Institute of Occupational Safety & Health, (1994)

10.0 부록

표 2. 시험기준 요약표

배출가스 중 에틸렌옥사이드 - 용매추출 - 기체크로마토그래프법 (Ethylene Oxide in Flue Gas - Solvent Extraction - Gas Chromatography)	
분자식 및 특징: C_2H_4O , 높은 증기압을 가진 휘발성유기화합물	
정량범위:	0.05 ppm 이상 (시료채취량이 20 L, 분석용 시료용액이 5 mL 인 경우)
간섭물질:	수분, 비슷한 머무름 시간을 가지는 화합물
시료채취	
방법:	시료채취 주머니법 채취 후 흡착관 흡착
흡착관:	유리관 (예: 10 mm × 110 mm)에 제조된 활성탄 흡착관 (coconut shell charcoal, 800 mg/200 mg)을 사용
흡입속도:	0.1 L/min ~ 0.2 L/min (흡착관 흡착 시)
표준채취량:	20 L
이동:	해당 없음
보관:	시료를 채취한 흡착관은 4 °C 이하에서 냉장 보관
분석용 시료용액:	5 mL
바탕시료:	5 mL (시료와 동일하게 전처리)
측정	
방법:	기체크로마토그래프법
물질:	에틸렌옥사이드
표준물질:	액상표준물질 또는 가스상표준물질로 조제한 표준용액
검정곡선:	표준물질을 희석하여 3 개 이상 농도로 작성
전처리:	고체흡착 용매추출 (CS_2 탈착용액)
검출기:	불꽃이온화검출기(FID)
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