

배출가스 중 N,N-다이메틸폼아마이드

2021

- 열탈착 - 기체크로마토그래피

(N,N-Dimethylformamide in Flue Gas

- Thermal Desorption - Gas Chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 용제의 증발 또는 화학반응에 의해 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 N,N-다이메틸폼아마이드 (N,N-Dimethylformamide)의 농도를 측정하기 위한 시험 방법이다. 배출가스 중 N,N-다이메틸폼아마이드의 시료채취와 분석에 대한 과정을 포함하고 있다.

1.2 적용범위

1.2.1 흡착관을 이용한 방법, 시료채취 주머니를 이용한 방법을 시료채취방법으로 하고 열탈착장치를 통하여 기체크로마토그래피 (gas chromatography, 이하 GC) 방법으로 분석한다.

1.2.2 N,N-다이메틸폼아마이드의 정량범위는 0.10 ppm 이상이며 방법검출한계는 0.03 ppm 이다.

1.3 간섭물질

배출가스는 대부분 수분을 포함하고 있으므로 상대습도가 높은 경우에는 시료의 수분을 제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 한다.[1]

[1] 저온농축관 전단부에 수분제거장치를 사용하여 시료 중의 수분이 제거될 수 있다

2.0 용어정의

2.1 컬럼

본 시험방법에서는 모세관 컬럼을 사용하고, 열탈착장치의 구성에 따라서 내경 및 필름 두께를 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 열탈착

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

2.3 2단 열탈착

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

2.4 열탈착장치

흡착관에 흡착된 대상물질을 다시 가스 상태로 열탈착하여 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.

록 한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료채취장치

ES 01114 배출가스 중 굴뚝 배출 시료 채취방법 6.1 시료채취장치를 따른다.

3.2 전처리 장치

3.2.1 열탈착장치

흡착관을 고온 열탈착할 수 있는 장치나 시료채취 주머니에서 시료를 흡인할 수 있는 구조와 연결되어 저온농축관으로 시료를 농축한 뒤 다시 열탈착하여 기체크로마토그래프로 전달하여 분석할 수 있는 장치이다.

3.2.2 저온농축장치

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 °C 이하)에서 농축하고, 다시 고온에서 시료를 탈착하여 기체크로마토그래프의 컬럼으로 이동시키는 역할을 한다. 저온농축관을 저온으로 유지하기 위해서 전기냉각장치를 사용하여 전기적으로 온도를 강하시키거나 액체질소, 액체아르곤, 드라이아이스와 같은 냉매를 사용할 수도 있다.

3.3 분석 장치

3.3.1 시료 주입구

시료를 기화하여 주입할 수 있는 주입부 (injector)를 갖고 있어야 하며 승온 조작이 가능한 기능과 주입된 시료의 분할 (split)과 비분할 (splitless) 기능을 갖고 있어야 한다. 내경 0.25 mm ~ 0.53 mm의 컬럼을 연결할 수 있어야 한다.

3.3.2 본체

기체크로마토그래프의 본체 (오븐)는 컬럼이 연결되어 내부온도 조절이 가능한 구조를 갖고 있어야 한다. 온도의 조절범위는 실온 ~ 350 ℃로 조절이 가능하여야 하며, 분리능을 향상하고자 한다면 본체의 온도를 -60 ℃ 까지 낮출 수 있는 기능을 보완하여 사용할 수도 있다.

3.3.3 컬럼

석영 재질로 된 모세관의 내벽에 폴리에틸렌글리콜이 결합된 컬럼을 사용하며, 충분한 분리능을 갖기 위해 일반적으로 30 m ~ 60 m 길이에 내경은 0.25 mm ~ 0.53 mm 인 것을 사용할 수 있다.

3.3.4 검출기

N,N-다이메틸폼아마이드 분석을 위한 분석검출기는 불꽃이온화검출기 (FID), 질소인 검출기 (NPD)나 질량분석기 (MS)를 사용한다. 질량분석기의 조건은 스캔모드 (scan mode)에서 ppb 수준의 대상물질에 대한 확인과 분석이 가능하며, 선택이온모드 (selected ion monitoring mode)에서는 이보다 높은 감도로도 분석이 가능하다.

3.3.5 운반기체

기체크로마토그래프의 이동상으로 주입된 시료를 컬럼과 질량분석기로 옮겨주는 역할을 하며, 불활성의 건조하고 99.999 % 혹은 그 이상의 고순도를 가진 질소 혹은 헬륨을 사용한다. 산소와 유기화합물 제거를 위한 필터를 운반기체가 분석장치에 공급되는 라인에 반드시 장착하여 사용한다. 이러한 필터들은 제조사의 지침에 따라서 주기적으로 교환하도록 한다.

3.3.6 열탈착장치와 기체크로마토그래프와의 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 ℃ 이상)를 유지시켜야 한다. 컬럼은 열탈착장치와

기체크로마토그래프와의 연결관을 통해서 연결하거나 열탈착장치의 2 단 열탈착 저온 농축관에 바로 연결되어야 한다.

4.0 시약 및 표준물질

4.1 흡착관

흡착관은 수분의 영향을 받지 않으며, N,N-다이메틸폼아마이드를 잘 흡착하고 탈착이 용이한 흡착제가 충전되어 있는 것을 사용한다. (예: 10 mm × 110 mm, 활성탄 흡착관 (coconut shell charcoal, 800 mg/200 mg)

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^[2]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 제조한다.

4.3 액상 표준물질

흡착관을 이용한 N,N-다이메틸폼아마이드의 분석 시 시료의 정량을 위해서 흡착관에 휘발성유기화합물을 정량적으로 흡착시켜 사용하여야 한다. 간단한 방법으로 N,N-다이메틸폼아마이드를 메탄올과 같은 용매에 녹인 액상 표준원액을 시료채취 시 채취된 질량의 범위와 동일하게 흡착관에 흡착하여 검정용 흡착관을 만든다.

액상 표준용액을 흡착할 때에는 흡착관을 열탈착장치 또는 상용화된 액상 표준물질 흡착장치에 장착한 상태로 실온에서 퍼지 (purge)하며 기체흐름 방향으로 흡착하도록

[2] 저농도 표준물질의 제조 불확도는 5 % 이내이어야 한다.

한다. 이때 퍼지가스의 유량은 50 mL/min ~ 100 mL/min 정도로 하여 용매성분을 최대한 제거하도록 하며, 용매성분의 효율적인 제거를 위하여 약간의 열 (50 °C)을 가할 수도 있다. 이러한 액상 표준물질 검정방법은 휘발성이 큰 물질 (C5 이하)일수록 정확한 직선성과 재현성이 떨어지는 우려가 있으므로 실험 시 확인이 필요하다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취 위치

시료채취의 자세한 사항은 ES 01114 배출가스 중 굴뚝 배출 시료 채취방법의 2.0 측정위치, 측정공 및 측정점의 선정에 따른다. 시료채취 시 채취관, 도관 등에는 경질유리, 테플론관 등을 사용한다.

5.2 시료채취

5.2.1 흡착관법

ES 01113 배출가스 중 휘발성유기화합물 시료채취방법의 2.3.1 흡착관법을 따른다.

5.2.2 시료채취 주머니법

ES 01113 배출가스 중 휘발성유기화합물 시료채취방법의 2.3.2 시료채취 주머니 방법을 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

실험실의 정량하한과 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 측정값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값이고, 정량한계 (MQL, minimum quantitation limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 10을 곱한

값으로 산출한다. 측정된 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.2 정밀도

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

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

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.

$$\text{정확도}(\%) = \frac{\bar{x}}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 } 3)$$

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. 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회씩의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준가스에 대한 측정값이 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야

한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성해야 한다.

6.5 방법바탕시료의 측정

시료군마다 1 개의 방법바탕시료[3]를 측정한다. 방법바탕시료는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.6 내부정도관리 주기

내부정도관리 주기는 방법검출한계 및 정밀도·정확도의 측정은 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석 장비의 주요부품 교체, 수리 및 이동시, 분석자의 변경시 등의 주요 변동사항이 생긴 경우 수시로 실시한다. 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1 회를 실시하도록 한다.

7.0 분석절차

7.1 시료주입

7.1.1 고체흡착 열탈착법

시료를 채취한 흡착관을 열탈착장치에 연결한다. 이때 흡착관 내의 수분 제거가 필요할 경우 흡착관을 시료채취 반대방향으로 헬륨기체 5 mL/min ~ 50 mL/min의 유량으로 일정 시간 (약 4 분) 동안 퍼지 (purge)한다. 흡착관에 채취된 시료는 열탈착장치에 의해 운반기체 10 mL/min ~ 100 mL/min로 250 °C ~ 325 °C로 가열하여 1 단계로 열탈착되어 -10 °C 이하의 저온으로 유지되는 저온농축부로 이송시킨다. 저온농축부에서 농축된 시료는 저온흡착관의 종류에 따라 다시 250 °C ~ 350 °C의 온도범위에서 1 분 ~ 15 분 이내에 운반기체 1 mL/min ~ 100 mL/min로 탈착시킨다. 다시 열탈착되어 기체크로마토그래프 분석 컬럼으로 주입된다. 이때, 시료의 양이 많거나 민감한 검출기를 사용할 경우, 그리고 고농도 (10 ppb 이상) 시료에서 수분의 간섭으로 인한 컬럼과 검출기의 피해를 최소화하기 위해 분할 (splitting)을 실시한다. 보통

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

(10 : 1) 이상으로 분할하는 것이 바람직하다.

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 °C 이하)에 농축한다[4]. 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 확인하여 머무름시간을 확인하고, 검출기가 질량분석기인 경우 스캔모드를 사용하여 성분의 구조와 머무름시간을 확인한다[5]. 또한 분석성분의 구조는 MS library 스펙트럼과의 비교 및 표준물질의 스펙트럼과의 머무름시간 비교를 통하여 확인한다. N,N-다이메틸폼아마이드의 정량분석은 스캔모드에서 N,N-다이메틸폼아마이드의 선택이온을 선정하여 EI (extracted ion) 스펙트럼으로부터 정량분석을 수행하거나, 처음부터 선택이온을 정하여 선택이온모드에서 정량분석을 수행한다.

-
- [4] 고농도가 예상되는 시료는 표준물질 주입량보다 적은 양을 주입하거나 희석한 가스를 주입하여 정량범위 내에서 분석이 가능한지 확인 후 분석한다.
- [5] FID를 검출기로 사용할 경우에는 먼저 질량분석기로서 목표 성분의 봉우리가 다른 성분의 봉우리과 겹쳐서 방해를 받고 있지 않은지를 확인 (봉우리 순도 확인)한 후 분석을 수행한다. FID는 목표 성분 N,N-다이메틸폼아마이드가 충분히 분리되어 방해요인이 없어 머무름 시간만으로 확인이 가능한 경우 사용한다.

표 1. N,N-다이메틸폼아마이드 열탈착장치 및 GC/MS 분석조건의 예

열탈착장치	
흡착관 탈착 온도	280 °C
흡착관 탈착 시간	10 min
저온농축관 (cold trap) 온도	-10 °C → 300 °C
저온농축관 탈착 유속	10 mL/min
저온농축관 탈착 시간	10 min
저온농축관 흡착제	Tenax TA
연결선 (transfer Line) 온도	150 °C
GC/MS	
컬럼	DB-WAX (60 m, 0.32 mm, 1.0 µm)
컬럼 유속	1 mL/min
오븐 온도	50 °C (1 min) → 5 °C/min → 275 °C (15 min)
검출기 온도	250 °C
정량이온 / 확인이온	73 / 42, 44

7.3 검정곡선의 작성

표준물질을 농도에 따라 하나 또는 그 이상을 준비하고, 이 중 어느 하나는 분석물질의 농도 근처에 있는 것이어야 하며, 표준물질 일정량을 분취하여 3 개 이상의 농도로 검정곡선을 작성한다. 분취량은 분석조건 및 기기감도 등을 고려해 분석자가 임의로 변경할 수 있다. 현장바탕시험용 흡착관 또는 시료채취 주머니는 현장에서 사용한 것과 동일한 것으로 직접 현장에서 시료채취기간 동안 동일하게 보관한 것 중 하나를 선정하여 분석하고 이를 시료농도에 대해 보정한다. 검정곡선 작성 후 연속하여 시료를 분석한다.

7.3.1 고체흡착 열탈착법

7.3.1.1 안정화가 끝난 흡착관을 준비한다.

7.3.1.2 농도를 알고 있는 표준물질을 흡착관에 흘려보내 검정곡선용 표준흡착관을 만든다.

7.3.1.3 준비된 표준흡착관을 열탈착장치와 연결된 기체크로마토그래프로 분석한다.

7.3.2 시료채취 주머니 - 열탈착법

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 제조한다.

7.3.2.3 시료채취 주머니의 표준물질을 자동연속주입시스템을 이용하여 열탈착장치와 연결된 기체크로마토그래프로 분석한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

8.1.1 흡착관법

표준물질 검정곡선에서 N,N-다이메틸폼아마이드에 대한 양 (μg)을 구하고 다음 식에 의해 배출가스 중 N,N-다이메틸폼아마이드의 농도를 구한다.

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

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

m : 검정곡선에 의해 계산된 N,N-다이메틸폼아마이드의 양 (μg)

V_s : 표준상태로 환산한 시료가스의 양 (L)

M : N,N-다이메틸폼아마이드의 분자량 (73.09 g/mol)

8.1.2 시료채취 주머니법

표준물질 검정곡선으로부터 N,N-다이메틸폼아마이드의 농도 (ppm 또는 $\mu\text{mol/mol}$)를 구한다.

$$C = C_a \times \frac{V_{std}}{V_a} \quad (\text{식 5})$$

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

C_a : 검정곡선에 의해 계산된 N,N-다이메틸폼아마이드의 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 계산하고, 결과 표시는 소수점 둘째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method TO-15, "Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)", United States Environmental Protection Agency, (1999)

9.2 OSHA, Method 66, "N,N-Dimethylformamide (DMF)", Occupational Safety and Health Administration, (1987)

9.3 NIOSH, Method 2004 Issue 2, "Dimethylformamide - NIOSH Manual of Analytical Methods Fourth edition", National Institute of Occupational Safety & Health, (1994)

10.0 부록

표 2. 시험기준 요약표

배출가스 중 N,N-다이메틸폼아마이드- 열탈착 - 기체크로마토그래피
(N,N-Dimethylformamide in Flue Gas - Thermal Desorption - Gas Chromatography)

분자식 및 특징: C_3H_7NO , 높은 증기압을 가진 휘발성유기화합물

정량범위: 0.10 ppm 이상

간섭물질: 수분

시료채취

방법: 흡착관법, 시료채취 주머니법

흡착관: 10 mm × 110 mm, 활성탄 흡착관 (coconut shell charcoal, 800 mg/200 mg) 등

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: -

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: N,N-다이메틸폼아마이드

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: DB-WAX (60 m, 0.32 mm, 1.0 μm) 등

정도관리

주기: 연 1 회 이상

방법검출한계: 0.03 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