

배출가스 중 이황화메틸 - 저온농축 -

2021

모세관컬럼 - 기체크로마토그래피

(Dimethyldisulfide in Flue Gas - Cold Trap

- Capillary Column - Gas Chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 용제의 증발 또는 화학반응에 의해 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 이황화메틸 (Dimethyldisulfide)의 농도를 측정하기 위한 시험방법이다. 배출가스 중 이황화메틸의 시료채취와 분석에 대한 과정을 포함하고 있다.

1.2 적용범위

흡입상자법을 시료채취방법으로 하고, 저온농축 - 모세관컬럼 - 기체크로마토그래피 (GC, gas chromatography)로 분석한다. 배출가스 중에 존재하는 이황화메틸의 정량범위는 0.10 ppb 이상이며, 방법검출한계는 0.03 ppb이다.

1.3 간섭물질

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

2.0 용어정의

2.1 저온농축 (cold trap) 및 열 탈착 (thermal desorption)

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

미량의 휘발성화합물을 액체냉매를 사용하여 농축한 후 휘발성화합물을 탈착시켜 기체크로마토그래프에서 고감도 측정이 가능케 하는 방법이다.

2.2 컬럼

본 시험방법에서는 분리관 컬럼을 사용하고, 저온농축온도 및 열 탈착장치의 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.

2.3 저온농축관의 안정화

저온농축관을 사용하기 전에 열 탈착 장치에 의해 불활성기체가 흐르는 상태에서 보통 $230\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 순도 99.999 % 이상의 불활성기체를 50 mL/min 으로 2 시간 ~ 3 시간 동안 안정화시킨 후 사용한다. 시료채취 이전에 저온농축관의 안정화 여부를 사전 분석을 통하여 반드시 확인해야 한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료채취장치

ES 01113 배출가스 중 휘발성유기화합물 시료채취방법 2.2 시료채취장치에 따른다.

3.2 저온농축장치 - 모세관컬럼 - 기체크로마토그래피

아래 그림 1과 같이 구성되어 있으며, 다음과 같은 조건을 구비해야 한다. 불소수지 주머니에서 저온농축장치로 시료가 주입되는 관 (tubing)은 황화합물의 흡착과 탈착에 영향이 적은 설피너트 (sulfinert) 재질의 관 혹은 실리콘 (silicone) 재질의 관을 쓴다.

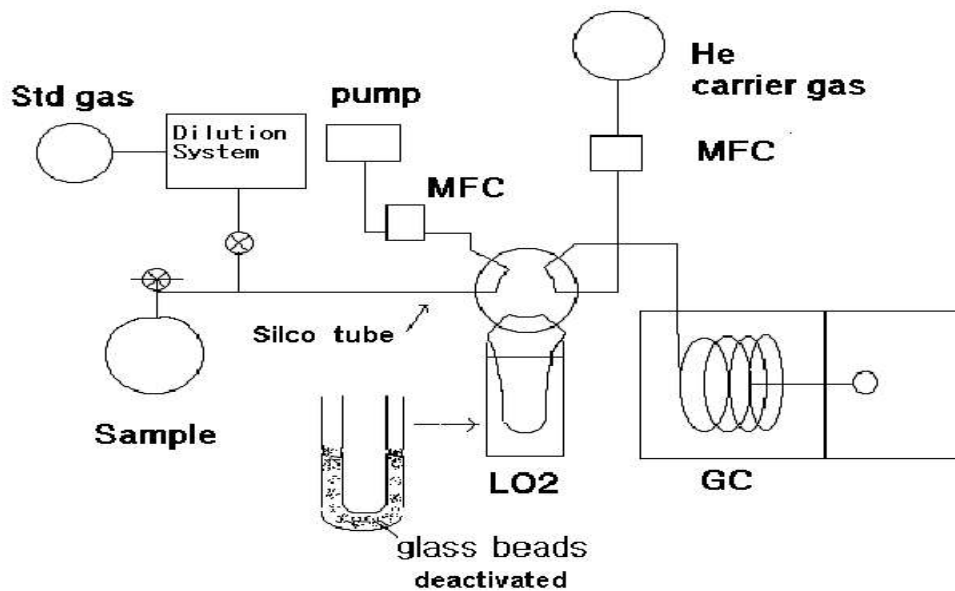


그림 1. 저온농축장치 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래피 분석장치

저온농축관은 스테인리스에 박막의 유리가 입혀진 실코 튜브로서 내경 2 mm ~ 4 mm를 사용한다. 저온농축관은 시료채취 시 $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하를 유지할 수 있는 장치이어야 하며 시료의 열 탈착과 열 세척을 위한 온도로 가열 (예시 : 열수통 혹은 가열코일) 할 수 있어야 한다. 저온농축관에 다이메틸클로로실레인 (DMCS)^[2]로 처리된 작은 유리구슬 (직경 0.2 mm ~ 1 mm)을 충전물질로 사용하여 채운 후 유리솜으로 막는다. 충전물질을 처음 채운 농축관은 사용 전에 질소(또는 헬륨)를 흘리면서 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분간 가열한 다음 사용한다. 이 후 분석과정에서는 분석 전에 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분간 가열한 후 사용한다. 기체크로마토그래프에서 컬럼은 모세관 컬럼을 사용하며 기체크로마토그래프검출기는 불꽃광도검출기 (FPD, flame photometric detector), 펄스형불꽃광도검출기 (PFPD, pulsed flame photometric detector), 원자발광검출기 (AED, atomic emission detector), 황화학발광검출기 (SCD, sulfur chemiluminescence detector), 질량분석기(MS, mass spectrometer) 등을 사용할 수 있다.

[주 1] 전기냉각 저온농축장치를 사용하는 경우에는 ES 09303.3a 황화합물 - 전기냉각 저온농축 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래피법의 분석법에 따른다.

3.2.1 농축관 충전물질

[2] 다이메틸클로로실레인 (DMCS) : dimethylchlorosilane으로서 silylation시키는 시약 (유리표면을 non-polar 처리)

농축관 충전물질은 유리 비드 (glass bead)를 사용한다.

3.2.2 액체산소 용기

농축관 냉각에 사용하는 액체산소용 저온 용기는 부피가 농축관을 충분히 담글 수 있는 크기의 용기를 사용한다.

3.3 주사기

주사기 (gas tight syringe)로서 1 mL ~ 10 mL를 준비하여 ppm 표준가스 회식에 활용한다.

3.4 컬럼

충분한 분리능을 갖기 위해 일반적으로 30 m ~ 60 m 길이에 내경은 0.25 mm ~ 0.53 mm인 것을 사용할 수 있다.^[3]

4.0 시약 및 표준용액

4.1 저온냉각용 냉매

액체산소, 액체질소 또는 액체아르곤을 사용한다.

4.2 표준물질

표준물질은 소급성이 명시된 ppm 농도의 이황화메틸 가스상 인증표준물질을 구입하여 사용한다.

4.2.1 투과관법에 의한 표준가스

ppb 농도의 표준가스를 발생시킬 수 있는 투과관법 (퍼미에이션 튜브법)을 사용할 수 있다.

[3] CP-Sil 5 CB (60 m × 0.53 mm, 5 μ m) 혹은 이와 유사한 성능의 컬럼을 사용할 수 있다.

4.2.2 표준가스 희석방법

ppm 농도의 표준가스를 ppb 농도로 희석하는 방법은 다음과 같다. 고농도표준가스와 희석용가스 (질소가스)를 각각 병렬로 연결하고 각각의 가스가 합쳐지는 구조물을 구성한다. 이때 유량을 조절할 수 있는 유량조절장치 (예: MFC, mass flow controller)가 있는 희석기를 사용할 수 있다. 동적흐름이 있는 상태로 표준가스와 희석용 가스를 희석하여 시료채취용기에 받는다. 희석 시 표준가스성분을 유로에 충분히 포화 (saturation)시키고 사용한다. 시료주머니에 희석한 시료는 안정도가 낮으므로 분석과정의 측정 전에 만들어 사용한다. 또한, 플루오로수지 주머니와 주사기 (gas tight syringe)를 이용하여 표준가스를 희석할 수 있다.

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

ES 01113 배출가스 중 휘발성유기화합물 시료채취방법의 2.3.1 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 산출한

다. 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.

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

여기서, s : 표준편차 (standard deviation)

\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 내의 바탕시료를 제외한 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. 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회씩의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중

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

6.6 내부정도관리 주기

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

7.1 분석원리

시료채취 주머니에 채취한 황화합물 시료를 저온농축장치에 농축한 (냉매를 사용하여 -183 ℃ 이하로 농축) 다음 탈착과정을 거친 후 기체크로마토그래프로 주입해서 분석한다. 측정은 시료의 채취, 농축, 컬럼 주입 단계로 이루어진다. 검출기로는 미량 황화합물의 검출이 가능하며 직선성이 좋고, 황화합물을 선택적으로 검출할 수 있는 불꽃광도검출기 (FPD), 펄스형불꽃광도검출기 (PFPD), 원자발광검출기 (AED), 황화학발광검출기 (SCD), 질량분석기 (MS) 등을 사용할 수 있다.

7.2 채취시료의 농축

저온농축장치와 기체크로마토그래프를 적정 분석조건으로 설정하고 정상상태를 유지한다. 특히 검출기의 바탕선이 안정화 될 때 까지 안정화시키고 분석을 시작한다. 먼저 다음과 같이 분석시스템이 오염되지 않고 깨끗한 상태인지 바탕시험 (blank test)을 한다. 저온농축관을 액체냉매에 담그고 -183 ℃ 이하^[4]를 유지한 상태에서 불소수지

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

주머니의 고순도 질소 100 mL를 유량조절기 (mess flow controller)와 진공펌프를 이용하여 시료 주입구에 연결한 상태로 농축을 유도한다. 시료농축이 끝나면 시료 주입 밸브를 잠그고 기체크로마토그래프를 시작 한 후 밸브를 주입모드 (injecting)로 전환 후 곧바로 액체산소를 제거한다. 그리고 뜨거운 물 혹은 가열장치를 사용하여 80 °C ~ 90 °C의 조건으로 농축 성분을 열 탈착을 시켜 기체크로마토그래프 모세관 컬럼으로 이동시킨다. 저온농축한 시료를 3 분간 탈착(cold trap desorb) 시킨 후 저온농축관의 정제를 위하여 저온농축관을 기체크로마토그래프 분석시간 동안 약 150 °C에서 가열하여 잔류 수분과 오염물질을 제거한다. 시료의 분석은 위의 바탕시험과 동일하게 질소가스 대신 시료가스를 주입 분석한다.

7.3 표준시료의 조제방법

저온농축장치의 시료주입관은 삼방향연결관 (Tee)을 연결하고 삼방향연결관의 윗 부분에 셉텀 (septum)을 달아 여기에 주사기로 소량의 시료를 주입할 수 있도록 한다. 깨끗한 시료주머니 5 L에 공기 (예: 제로에어가스, 이하 바탕시료가스)^[6]를 채우고 저온농축장치의 시료주입관에 연결한다. 바탕시료가스를 약 50 mL/min 속도로 5 분간 저온농축관에 농축시키는 중에 황화합물 표준가스를 바탕시료가스와 같이 흐름이 있는 동안 (dynamic flow 상태) 주사기 (gas tight syringe)를 사용하여 서서히 주입한다. 분석장치에 따라 바탕시료가스의 양은 적절히 변경할 수 있다. ppb 농도의 표준시료는 필요할 때마다 매번 조제하여 사용한다 (24 시간).

7.4 기체크로마토그래프 분석

시료가 농축된 저온농축관을 냉매로 냉각한 상태에서 기체크로마토그래프 분석 장치에 접속한다 (이미 연결된 시스템은 이 단계를 생략). 연결된 저온농축관에 운반기체를 흘려 유량 및 검출기의 안정을 확인 후, 액체산소를 제거하고 -180 °C 이하에서 탈착온도까지 약 1 분간 가열하여 탈착시킨 시료를 GC 컬럼에 주입하여 분석한다.

[5] 액체질소, 액체알곤, 액체산소 등을 사용할 수 있으며 액체질소로서 직접 냉각 시에는 시료 중에 함유된 공기 중 질소나 이동상으로 사용하는 질소가 응축될 수 있으므로 솔레노이드 밸브에 의한 온도 조절장치가 설치된 경우에 한하여 사용할 수 있다. 액체산소를 사용할 경우에는 화재의 위험이 있으므로 주의를 하여야 한다.

[6] 제로에어가스 : 기체크로마토그래프에 사용되는 초순수공기 (99.999 % 이상)로 황화합물 분석 시 불순물 피크가 없어야 한다.

표 1. 이황화메틸에 대한 저온농축-모세관 컬럼GC에 의한 황화합물 분석조건의 예

분석기기	구성요소	분석조건
농축장치	농축관	유리비드가 충전된 실코튜브
	농축, 탈착온도	농축 - 180 °C, 탈착 80 °C
GC	컬럼	CP-SIL, 5CB (50 m × 0.53 mm × 5 μm)
	컬럼 유속	5.0 mL/min
	오븐 온도조건	-40 °C (4 min) → 7 °C/min → 80 °C → 20 °C/min → 190 °C
	시료 부피	200 mL (100 mL/min × 2 min)
FPD	연료가스	공기 100 mL/min, 수소 75 mL/min
	검출기 온도	250 °C

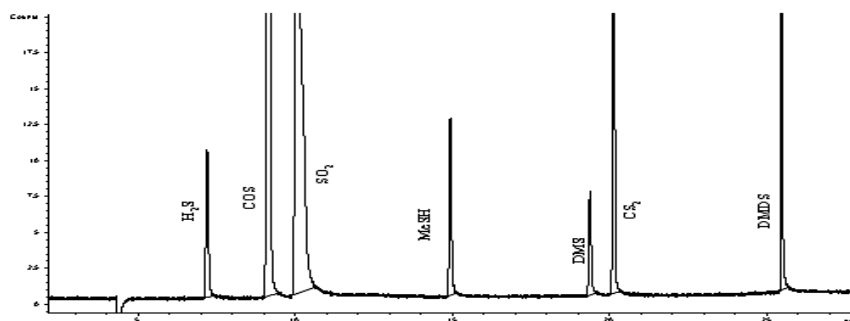


그림 2. 저온농축-모세관 컬럼 기체크로마토그래피에 의한 황화합물 분석결과 (예)

7.5 검정곡선의 작성

ppm 농도의 표준가스를 ppb 농도로 시료주머니에 희석하여 3 개 이상의 농도로 표준 시료를 조제한다. 이를 저온농축기의 시료주입기에 연결한 후, 크로마토그램으로부터 검정곡선을 작성한다. 검정곡선은 표준가스의 농도 (ppb)를 x 축으로 하고, 크로마토 그래프의 감도를 y 축으로 하여 작성한다. 이 검정곡선으로부터 대기 중 황화합물 성분의 농도를 구한다. 불꽃광도검출기 (FPD), 펄스형불꽃광도검출기 (PFPD)인 경우에는 검출기의 황성분에 대한 감도가 농도의 제곱에 비례하므로 감도 (봉우리 넓이)에 제곱근을 취하여 검정곡선을 작성한다.^[7]

[7] 일부 분석기는 검출기의 감도에 제곱근을 한 값을 바로 감도 (봉우리 넓이)로 출력한다.

$$I = a \times C^2 \text{ 으로부터 square-root } I = a \times C$$

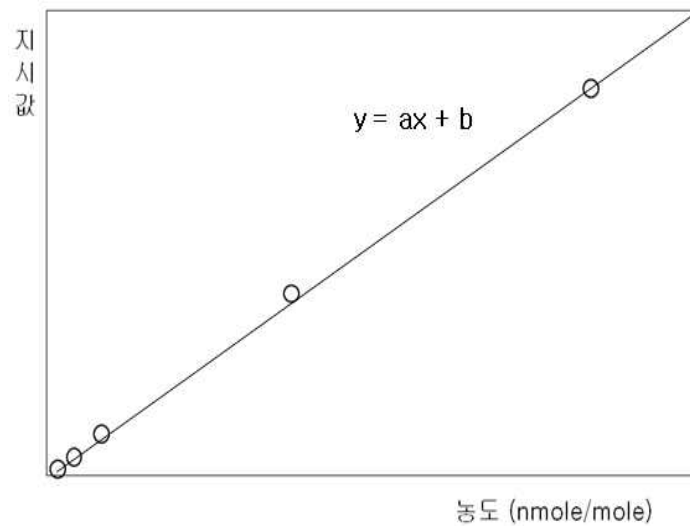


그림 3. 황화합물 검정곡선 (예)

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

ppm 농도의 표준가스를 희석하여 농축장치에 주입하고 기체크로마토그래프에서 분석하여 검정곡선을 구한다 (7.5 검정곡선의 작성 참조). 이로부터 구한 검정곡선식은 다음과 같다.

$$y = ax + b \quad (\text{식 7})$$

여기서, x : 황화합물 표준가스의 농도 (ppb 또는 nmol/mol)

y : 황화합물 표준가스의 크로마토그래프 감도

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 y절편

검정곡선식으로부터 황화합물 성분의 농도 x_i (ppb)를 다음과 같이 산출한다.

$$x_i = \frac{(y_i - b)}{a} \quad (\text{식 8})$$

여기서, x_i = 황화합물의 농도 (ppb)

y_i = 검정곡선식으로부터 구한 농도 x_i 에서의 크로마토그래프의 감도

8.2 결과의 표시

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

9.0 참고자료

9.1 약취공정시험기준 ES09303.1 황화합물 - 저온농축 - 모세관 컬럼 - 기체크로마토그래피법, (2018)

10.0 부록

표 3. 시험기준 요약표

배출가스 중 이황화메틸 - 저온농축 - 모세관컬럼 - 기체크로마토그래피
Dimethyldisulfide in Flue Gas - Cold Trap - Capillary Column - Gas
Chromatography

분자식 및 특징: $C_2H_6S_2$, 마늘과 같은 냄새가 나는 무색 유성 액체

정량범위: 0.10 ppb 이상

간섭물질: 상대 습도가 높은 경우에는 시료의 수분을 제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 함

시료채취

방법: 시료채취 주머니법

흡입속도: 1 L/min ~ 2 L/min

표준채취량: 1 L ~ 10 L

이동: 해당 없음

보관: 햇빛에 직접 노출 금지

측정

방법: 기체크로마토그래프법

물질: Dimethyldisulfide ($C_2H_6S_2$)

컬럼: CP-SIL, 5CB (50 m × 0.53 mm × 5 μ m)

컬럼유속: 5.0 mL/min

오븐온도: -40 $^{\circ}$ C (4 min) → 7 $^{\circ}$ C/min → 80 $^{\circ}$ C → 20 $^{\circ}$ C/min → 190 $^{\circ}$ C

시료부피: 200 mL (100 mL/min × 2 min)

검출기: 불꽃광도검출기 (FPD), 펄스형불꽃광도검출기 (PFPD), 원자발광검출기 (AED), 황화학발광검출기 (SCD), 질량분석기 (MS)

정도관리

주기: 연 1 회 이상

방법검출한계: 0.03 ppb

정밀도: 10 % 이내

정확도: 75 % ~ 125 % 범위 내

검정곡선: 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내

방법바탕시료: 방법검출한계 이하