

배출가스 중 벤조(a)피렌 -

2023

기체크로마토그래피/질량분석법
(Benzo(a)pyrene in Flue Gas - Gas Chromatography
/ Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 폐기물소각시설, 연소시설, 기타 산업공정의 배출시설에서 배출되는 가스상 및 입자상의 벤조(a)피렌 (benzo(a)pyrene)의 분석방법으로, 배출시설에서 채취된 시료를 여과지, 흡착제, 흡수액 등을 이용하여 채취한 후 기체크로마토그래프/질량분석기를 이용하여 분석한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 배출가스 중의 벤조(a)피렌을 여과지, 흡착수지, 흡수액을 사용하여 채취한 다음 기체크로마토그래프/질량분석기를 이용하여 분석하는 방법이다. 이 방법으로 분석되는 벤조(a)피렌은 표 1과 같다.

표 1. 분석대상물질 특성

명칭	CAS No.	화학식	분자량
벤조(a)피렌 (benzo(a)pyrene)	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252.31

1.2.2 이 시험기준에 의한 배출가스 중 벤조(a)피렌의 정량범위는 10.0 ng/Sm³ 이상이며 방법검출한계는 3.2 ng/Sm³이다 (분석용 시료용액 1 mL, 건조시료가스량 3 Sm³인 경우).

1.3 간섭물질

벤조(a)피렌은 대기 중에서 가스상과 입자상으로 존재한다. 따라서 배출가스 중 총 벤조(a)피렌의 농도를 정확하게 측정하기 위해서는 여과지와 흡착제의 동시 채취가 필요하다. 시료채취과정과 측정과정 중에 실제 배출가스 중의 불순물, 용매, 시약, 초자류, 시료채취장치의 오염에 따라 오차가 발생하며 측정 및 분석과정 중의 동일한 분석절차의 바탕시료 점검을 통하여 불순물에 대한 확인이 필요하다. 벤조(a)피렌은 산성가스와 쉽게 반응할 수 있으므로 시료채취 및 분석과정에 주의해야 한다.

2.0 용어정의

2.1 벤조(a)피렌

네 개의 벤젠 고리가 결합된 피렌의 1, 2번 탄소 사이(a 위치)에 벤젠이 결합한 화합물을 벤조(a)피렌이라고 한다.

2.2 동위원소 치환 내부표준물질

동위원소 치환 내부표준물질 (isotope labelled internal standard)은 중수소로 치환된 물질로 만들어진 표준물질 (deuterium-labelled internal standard)로 내부표준법에 의한 정량분석 방법에 사용된다.

2.2.1 시료채취용 내부표준물질

시료채취용 내부표준물질은 분석하고자 하는 물질과 유사한 화학적 구조나 화학적 성질을 가지며 시료 매질 중에서는 발견되지 않는 유기화합물로서, 시료채취방법의 신뢰성을 확인하기 위해 시료채취 직전에 첨가하여 사용한다.

2.2.2 전처리용 내부표준물질

전처리용 내부표준물질은 분석하고자 하는 물질과 유사한 화학적 구조나 화학적 성질을 가지며 시료 매질 중에서는 발견되지 않는 유기화합물로서, 분석방법의 신뢰성 확인 및 시료의 정량을 위해 시료 전처리 시 추출이나 정제단계에 첨가하여 사용한다.

2.2.3 주사기첨가용 내부표준물질

주사기첨가용 내부표준물질은 분석하고자 하는 물질과 유사한 화학적 구조나 화학적 성질을 가지며 시료 매트릭스 중에서는 발견되지 않는 유기화합물로서, 분석방법의 신뢰성을 확인하기 위해 시료 전처리 후 기기분석 이전에 첨가하여 사용한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프/질량분석기

3.1.1 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.

3.1.2 본체

기체크로마토그래프의 본체는 분리관이 내부에 연결되어 내부온도 조절이 가능한 구조를 갖고 있어야 한다. 온도의 조절범위는 실온 ~ 350 °C까지 승온 조절이 가능하여야 한다.

3.1.3 컬럼

비극성 컬럼으로 DB-5 등 관의 내벽에 정지상이 결합된 컬럼을 사용하며, 컬럼의 길이는 충분한 분해능을 갖기 위해 일반적으로 길이 30 m ~ 60 m, 내경은 0.25 mm ~ 0.32 mm, 정지상 필름의 두께가 0.25 μ m ~ 5 μ m인 것을 사용하거나 분석대상물질에 따라 별도 규격제품을 사용할 수 있다.

3.1.4 질량분석기

전반적인 저농도 수준에서 구조 확인 분석이 가능하며, 선택이온 모드에서는 이보다 높은 감도로 분석이 가능하다. 70 eV의 전자에너지를 이용하여 1 초 미만의 스캔 싸

이클 타임 (scan cycle time)으로 (35 ~ 500) amu까지 질량 스캐닝 (mass scanning)이 가능한 전자충격이온화방식 (EI)의 것을 사용하거나 또는 이와 동등한 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2 가압용매 추출장치 (PFE, pressured fluid extractor)

추출된 시료를 밀봉용기에서 유기용제류로 가열 가압하여 추출할 수 있는 장치로서 추출조작 시 누출이 있어서는 안 된다. 추출 시 온도 200 °C 이하, 유기용제의 이송압력 3 000 psi (20 MPa) 이하, 추출시료를 받는 용기는 40 mL, 60 mL 부피의 바이알 등으로 구성될 수 있다.

3.3 속슬레 추출장치

여과지와 흡착제를 동시에 추출할 수 있어야 하며 대략 1 L 크기의 플라스크, 원통형 여과지 (thimble), 냉각장치 및 가열맨틀 등으로 구성되어야 한다.

3.4 초음파 추출장치

여과지 및 흡착제를 추출할 수 있는 초음파 추출기로서, 추출 효율이 검증된 장치로 구성되어야 한다.

3.5 K-D 농축기 (Kuderna-Danish concentrator)

시료의 농축을 위해 K-D 농축기를 사용한다. K-D 농축기는 3구 스나이더관과 500 mL 증류 플라스크, 눈금이 있는 10 mL의 농축수기, 수욕조 (± 2 °C 이내로 조절이 가능한 것) 또는 가열맨틀, 냉각장치 등으로 구성되어야 한다.

3.6 회전증발농축기 (rotary evaporator)

추출, 정제 시료를 농축하며, 시료증발을 위한 감압장치와 가열장치, 300 mL 수기, 감압장치, 냉각장치로 구성되어야 한다.

3.7 정제용 컬럼

내경 10 mm × 길이 300 mm 정도인 유리재 컬럼을 사용하거나 이와 동등 이상의 성능을 갖는 컬럼을 사용할 수 있다.

3.8 질소농축장치

추출 정제된 시료의 농축액을 1 mL 이하로 농축할 수 있는 부피의 농축관과 질소농축장치 (필요시 가열장치 포함)로 구성되어야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 입자상 여과지

대기오염공정시험기준에서 규정하고 있는 원통형 여과지 중 유리섬유 또는 석영섬유 재질의 것을 사용한다. 사용 전에 600 °C에서 6 시간 강열시키거나, 아세톤 및 톨루엔으로 각각 30 분간 초음파세정을 한 다음 진공 건조시킨다. 현장으로 이동하기 전에는 깨끗한 보관함에 여과지를 따로 보관한다.

4.2 가스상 시료채취용 물질

가스상 벤조(a)피렌을 채취하기 위해 흡착수지를 사용한다. 흡착수지를 사용할 때 아래의 과정에 따라 전처리한다.

4.2.1 흡착수지

4.2.1.1 흡착수지는 스타이렌/다이비닐벤젠 계열의 다공성 고분자 수지를 사용하며, 사용 전에 흡착수지의 성상에 맞게 세정 및 충분히 건조 후 데시케이터에 보관하여 사용한다.

[주 1] 흡착수지는 XAD-2 수지 또는 동등 이상 성능의 다공성 고분자 수지를 사용할 수 있으며, 시료채취용 및 전처리용 내부표준물질의 회수율 기준을 만족하여야 한다.

4.2.1.2 흡착수지를 사용하기 전에 세정하여야 하며, 속슬레 세정의 경우 아세톤으로 세척하고 톨루엔으로 16 시간 이상 속슬레 세정하거나, 초음파 세정의 경우 아세톤 및 톨루엔으로 각각 30 분간 2 회씩 초음파 세정한다. 세정이 끝난 후 50 °C 이하로 충분히 진공 건조하여 사용한다.

4.2.1.3 흡착제가 포함된 유리 카트리지를 헥세인으로 세척한 포일로 싸고 라벨을 붙이고 테플론 테이프로 단단하게 포장한다. 한 개의 유리 카트리지를 바탕시료로 하여 분석하고 벤조(a)피렌의 농도가 10 ng/카트리지 이하인 것을 사용한다.

4.2.2 알루미늄포일 등

헥세인으로 세척된 알루미늄포일은 필터 및 기타 오염될 수 있는 부분을 포장하기 위하여 사용한다. 기타 현장에서 필요한 핀셋, 수술용 장갑, 기록 등에 필요한 물품 등을 준비한다.

4.3 시약류

4.3.1 정제수

헥세인으로 세정한 정제수를 사용한다.

4.3.2 헥세인

헥세인 (hexane, C_6H_{14} , 분자량: 86.17)은 1급 이상의 것을 사용한다.

4.3.3 아세톤

아세톤 (acetone, CH_3COCH_3 , 분자량: 58.08)은 1급 이상의 것을 사용한다.

4.3.4 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH , 분자량: 32.04)은 1급 이상의 것을 사용한다.

4.3.5 다이클로로메테인

다이클로로메테인 (dichloromethane, CH_2Cl_2 , 분자량 : 84.93)은 1급 이상의 것을 사용한다.

4.3.6 톨루엔

톨루엔 (toluene, C_7H_8 , 분자량 : 92.14)은 1급 이상의 것을 사용한다.

4.3.7 다이에틸렌글라이콜

다이에틸렌글라이콜 (diethylene glycol, $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_2$, 분자량 : 106.12)은 1급 이상의 것을 사용한다.

4.3.8 황산

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08)은 1급 이상의 것을 사용한다.

4.3.9 무수황산소듐

무수황산소듐 (sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04)은 정밀분석용 (ultra fine grade) 이상의 것을 사용한다.

4.3.10 실리카겔

컬럼크로마토그래프용 실리카겔 분말로 0.063 mm ~ 0.200 mm (70 메쉬 ~ 230 메쉬)의 것을 사용한다. 사용에 앞서 비커에 넣고 두께를 10 mm 이하로 해서 130 °C에서 16 시간 또는 600 °C에서 2 시간 이상 가열 후 데시케이터에서 약 30 분간 방치하고 냉각하여 곧바로 사용한다.

4.3.11 표준물질 및 표준용액

벤조(a)피렌 또는 벤조(a)피렌이 혼합된 표준용액을 사용하며 소급성 (traceability)이 인증된 표준용액을 사용한다. 표준용액은 테플론 마개가 있는 병에 넣어 $(4 \pm 2) ^\circ\text{C}$ 에서 차광시켜 보관한다. 표준용액은 12 개월이 지나거나 정도관리 시료와 비교하였을 때 오차율이 커지면 교체하여야 하며, 희석하여 사용한 표준용액은 6 개월 동안 사용 가능하다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취장치

이 방법에 사용되는 시료채취장치는 먼지채취부, 가스흡수부, 가스흡착부, 배출가스 유속 및 유량측정부, 진공펌프 및 흡입가스 유량측정부 등으로 구성되며, 각 장치의 모든 연결 부위는 갈아 맞춘 볼조인트로서 진공용 윤활유를 사용하지 않고 집게와 진공압으로 밀착되게 하여야 한다. 구성은 그림 1과 같다.

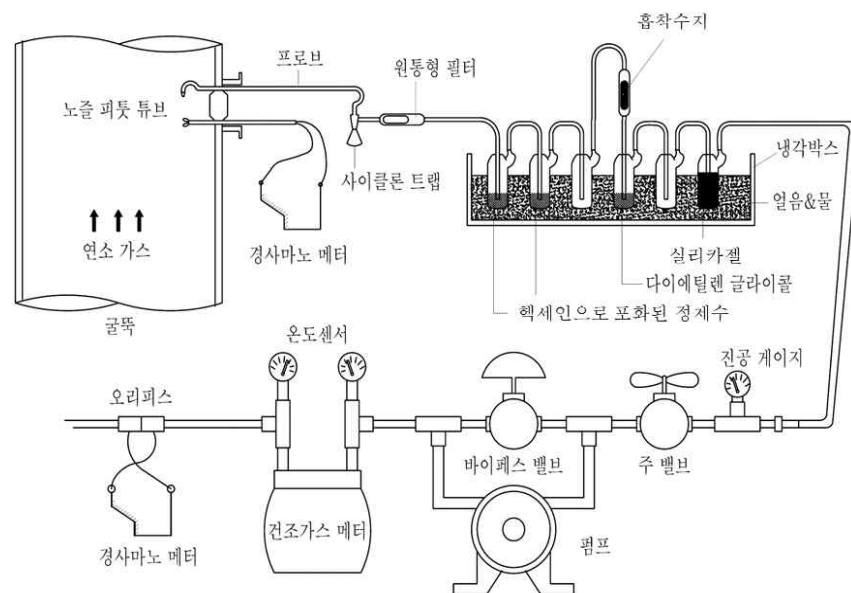


그림 1. 시료채취 구성도

5.1.1 먼지채취부

먼지채취부는 흡입관, 여과지홀더, 냉각장치로 구성된다.

5.1.1.1 흡입관

흡입노즐 및 흡입관은 대기오염공정시험기준 ES 01301.1에 따르며, 석영 또는 경질유리 재질로 직경 4 mm 이상의 것을 사용하여야 하고 구성은 그림 2와 같다.

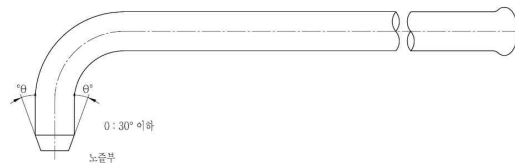


그림 2. 흡입관

5.1.1.2 여과지홀더

여과지홀더는 원통형 여과지를 지지해 주는 석영 또는 경질유리 재질로 하며, 여과지 탈착이 쉬워야 하고 여과지를 끼운 곳에서 공기가 새지 않아야 하며 구성은 그림 3과 같다.

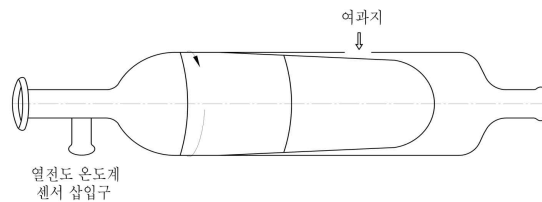


그림 3. 여과지홀더

5.1.1.3 냉각장치

냉각장치는 흡입관을 냉각시켜 주는 스테인리스강 재질의 장치로서 배출가스의 온도가 500 °C를 초과하는 경우에 사용하며, 모양은 그림 4와 같다.

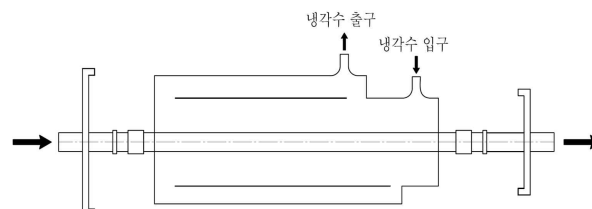


그림 4. 냉각장치

5.1.2 가스흡수부

여과지홀더 다음에 설치되는 가스흡수부(I)은 3 개의 임핀저로 구성되며 흡착관 다음의 가스흡수부(II)는 3 개의 임핀저로 구성된다.

5.1.2.1 가스흡수부(I)

일렬로 연결된 3 개의 임핀저로 구성되며, 냉각을 위해 이들을 얼음을 채운 상자 내에 넣는다. 첫 번째 및 두 번째 임핀저에는 증류수를 각각 150 mL 및 300 mL 정도 채우고 세 번째에는 공병을 놓는다.

5.1.2.2 가스흡수부(II)

흡착관 다음에 위치하며 3 개의 임핀저로 구성된다. 첫 번째 임핀저에는 흡수액으로서 디에틸렌글리콜 100 mL를 넣고 두 번째에는 공병을 놓으며, 세 번째 임핀저에는 실리카 젤을 200 g ~ 300 g 넣는다.

5.1.3 가스흡착부

흡착수지를 충전한 흡착관을 가스흡수부(I)과 가스흡수부(II) 사이에 위치시키며 구성은 그림 5와 같다.

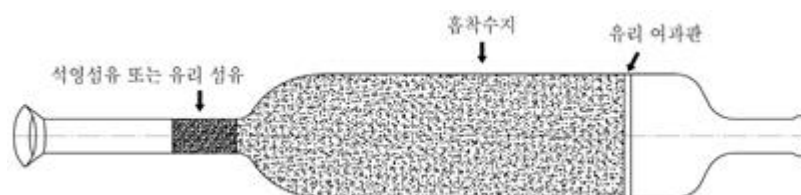


그림 5. 흡착관

흡착관은 오염을 막기 위해 청정한 장소에서 충전하여 사용한다. 흡착관에는 15 g ~ 30 g (시료채취가스 1 Sm³당 5 g에 해당하는 양)의 흡착수지를 넣고 유리 또는 석영 섬유로 채운다. 사용 전 양끝을 밀봉하여 직사광선을 피할 수 있는 곳에 보관한다.

5.1.4 배출가스 유속 및 유량 측정부

배출가스의 유속, 유량 및 공기 밀도 등을 측정하기 위한 장치로 피토관계수가 정해진 S형 피토관과 피토 마노미터로 구성된다. 시료를 채취하는 동안 배출가스 유속을 계속적으로 측정하기 위하여 흡입노즐 끝과 S형 피토관의 끝이 동일 위치에 있도록 설치한다. 자세한 구성방법은 대기오염공정시험기준 ES 01301.1에 따른다.

5.1.5 진공펌프 및 흡입가스 유량 측정부

진공펌프, 진공 게이지, 온도계, 건식가스미터 등으로 구성되며 진공펌프의 흡입유량을 조절하여 등속흡입유량을 유지하고 총 흡입가스량, 가스미터 온도 및 진공게이지압을 측정할 수 있어야 한다.

5.2 시료채취 방법

배출가스시료는 먼지시료의 채취방법과 같이 배출가스 유속과 같은 속도로 시료가스를 흡입 (이하 등속흡입이라 한다) 한다. 이를 위해 배출가스의 유속, 온도, 압력, 수분량, 조성 등을 측정하고 즉시 등속흡입유량을 계산한다. 이 경우 흡입펌프의 흡입능력 (최대 흡입량)이 정해져 있으므로 노즐의 내경을 적절히 선택하여, 필요한 등속흡입유량을 결정한다. 자세한 시료채취방법은 대기오염공정시험기준 ES 01301.1를 따른다. 등속흡입유량이 결정되면 다음과 같이 시료를 채취한다.

5.2.1 시료채취 전에 흡착관에 표 2와 같은 시료채취용 내부표준물질을 주입한다. 시료채취용 내부표준물질은 채취방법의 신뢰성을 알아보기 위하여 사용한다. 시료채취용 내부표준물질별 회수율에 사용되는 전처리용 내부표준물질은 10.0 부록을 참조한다.

표 2. 시료채취용 내부표준물질 주입량 (예)

시료채취용 내부표준물질	주입량 (μg)
d ₁₄ -터페닐 (d ₁₄ -Terphenyl)	0.5

5.2.2 측정공에서 흡입노즐의 방향을 배출가스의 흐름과 역방향으로 해서 측정점까지 삽입하고, 흡입펌프의 작동과 더불어 흡입노즐의 흡입면을 배출가스의 흐름에 맞추어 등속흡입한다.

5.2.3 흡입노즐에서 흡입하는 가스의 유속은 측정점의 배출가스유속에 대해 상대오차 $\pm 5\%$ 의 범위 내로 한다. 처음에는 등속흡입 되어도 나중에는 먼지가 채취되어 여과지의 저항이 늘어나 흡입유량이 저하되므로, 5 분 단위로 흡입유량을 조사하여 등속흡입이 되도록 조절한다.

5.2.4 먼지채취부가 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 를 초과하는 경우는 연결관 사용 등 적절한 방법을 사용하여 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하로 유지하여야 한다. 또한, 배출가스온도가 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상일 경우에는 냉각장치 등을 사용하여 먼지채취부 온도를 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하로 유지하여야 한다.

5.2.5 공정이 정상상태로 연속 가동할 경우에 최종배출구에서 시료채취는 4 시간 이상 또는 3 Sm^3 이상으로 하고, 공정이 4 시간 미만인 경우에는 정량한계를 고려하여 가동시간에 맞추어 시료채취 한다.

5.2.6 배출가스 처리장치의 벤조(a)피렌 제거성능을 측정하고자 하는 경우는 원칙적으로 같은 시간에 실시해야 한다. 또한, 처리장치에 주기성이 있으면 적어도 한 주기보다 긴 시간에 걸쳐 측정한다.

5.2.7 덕트 내의 압력이 부압인 경우에는 흡입장치를 덕트 밖으로 빼낸 후에 흡입펌프를 정지시킨다. 이는 채취된 먼지, 흡입액 등의 손실을 줄이기 위함이다.

5.2.8 배출가스시료를 채취하는 동안에 각 흡수병은 얼음 등으로 냉각시킨다. 흡착수지 채취관부는 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하로 유지하여야 한다.

5.2.9 시료채취 과정에서 과도한 수분으로 여과지의 교체가 필요한 경우, 흡입펌프의 작동을 중지하고 여과지를 교체한 후 시료채취를 시작하여야 한다. 이를 대비하여 여과지는 1 회 시료채취 시 2 개 ~ 3 개를 준비한다.

5.2.10 배출가스시료채취 다음에는 시료채취장치의 흡입관 및 연결관, 임핀저 등을 아세톤, 헥세인 또는 다이클로로메테인 등으로 세정하고 세정액을 보관한다.

5.2.11 시료채취 후 모든 시료는 차광하여 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하에서 보관한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 정도관리

6.1.1 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. 측정된 방법검출한계 값은 시험기준에서 제시한 값 이하이어야 한다.

$$\text{방법검출한계} = 3.14 \times s \quad (\text{식 1})$$

여기서, s = 표준편차

6.1.2 정밀도

실험실 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. 정밀도는 측정 값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 산출한다. 이와 같이 측정했을 때 정밀도는 10 % 이내이어야 한다.

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

여기서, s = 표준편차

\bar{x} = 평균 측정 값

6.1.3 회수율

회수율은 시료채취용 내부표준물질 및 전처리용 내부표준물질의 회수율로 나타내며,

시료분석결과에 대한 신뢰성 검토를 위해 시료분석결과와 함께 제시되어야 한다. 시료 채취 및 전처리용 내부표준물질 각 물질에 대한 회수율은 50 % ~ 150 %의 범위를 만족하여야 하며, 범위를 벗어나면 재시험하여야 한다. 회수율은 검정곡선에 포함된 내부표준물질에 의하여 산정된 RRF 값과 시료분석 자료를 이용하여 다음과 같이 계산한다.

$$RRF_{ss} = \frac{A_{ss}}{A_{is}} \times \frac{C_{is}}{C_{ss}} \quad (\text{식 3})$$

$$RRF_{ss-avg} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_{ss-i}}{n} \quad (\text{식 4})$$

여기서, RRF_{ss} : 시료채취용 내부표준물질의 상대감응계수

A_{ss} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 시료채취용 내부표준물질 선택이온의 피크 면적

A_{is} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 전처리용 내부표준물질 선택이온의 피크 면적

C_{ss} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 시료채취용 내부표준물질의 농도

C_{is} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 전처리용 내부표준물질의 농도

RRF_{ss-avg} : 시료채취용 내부표준물질의 평균상대감응계수

$$R_{ss} = \frac{A'_{ss}}{A'_{is}} \times \frac{1}{RRF_{ss-avg}} \times \frac{C'_{is}}{C'_{ss}} \times 100 \quad (\text{식 5})$$

여기서, R_{ss} : 시료채취용 내부표준물질의 회수율 (%)

A'_{ss} : 시료에 첨가된 시료채취용 내부표준물질 선택이온의 피크 면적

A'_{is} : 시료에 첨가된 전처리용 내부표준물질 선택이온의 피크 면적

C'_{ss} : 시료에 첨가된 시료채취용 내부표준물질의 농도

C'_{is} : 시료에 첨가된 전처리용 내부표준물질의 농도

$$RRF_{is} = \frac{A_{is}}{A_{rs}} \times \frac{C_{rs}}{C_{is}} \quad (\text{식 6})$$

$$RRF_{is-avg} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_{is-i}}{n} \quad (\text{식 } 7)$$

여기서, RRF_{is} : 전처리용 내부표준물질의 상대감응계수

A_{is} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 전처리용 내부표준물질 선택이온의 피크 면적

A_{rs} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 주사기첨가용 내부표준물질 선택이온의 피크 면적

C_{is} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 전처리용 내부표준물질의 농도

C_{rs} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 주사기첨가용 내부표준물질의 농도

RRF_{is-avg} : 전처리용 내부표준물질의 평균상대감응계수

$$R_{is} = \frac{A'_{is}}{A'_{rs}} \times \frac{1}{RRF_{is-avg}} \times \frac{C'_{rs}}{C'_{is}} \times 100 \quad (\text{식 } 8)$$

여기서, R_{is} : 전처리용 내부표준물질의 회수율 (%)

A'_{is} : 시료에 첨가된 전처리용 내부표준물질 선택이온의 피크 면적

A'_{rs} : 시료에 첨가된 주사기첨가용 내부표준물질 선택이온의 피크 면적

C'_{is} : 시료에 첨가된 전처리용 내부표준물질의 농도

C'_{rs} : 시료에 첨가된 주사기첨가용 내부표준물질의 농도

6.1.4 검정곡선의 작성 및 검증

검정곡선은 정량범위 내에서 바탕시료를 제외한 5 개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 상대감응계수(RRF)의 상대표준편차(RSD)가 30 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

검정곡선검증(CCV, Calibration curve verification)은 시료군(시료 20개 이내) 마다 실시하며, 검정곡선의 중간농도 수준의 표준용액을 비교 측정하여 당초 중간농도 검정곡선 상대감응계수의 상대표준편차가 ± 30 %를 벗어나면 재시험한다. 다만, 시료군(시료 20개 이내)이 1개 일 경우 검정곡선의 검증은 생략할 수 있다.

6.1.5 방법바탕시료의 측정

방법바탕시료 (method blank)는 세정된 여과지와 유리 카트리지를 일체를 실제시료와 동일한 방법으로 전처리 및 분석하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다. 시료군(시료 20개 이내)마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료에 대한 내부표준물질의 각각에 대해 면적 반응 변화는 가장 최근에 지속적인 검량 분석의 내부표준물질과 비교하여 - 50 % ~ + 100 % 이내여야 한다. 내부표준물질 각각에 대한 머무름시간은 바탕시료와 가장 최근의 중간 표준농도 측정분석 사이에서 ± 20 초 이내이어야 한다.

6.1.6 정도관리 주기

내부정도관리 주기는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석 장비의 주요부품 교체 및 수리, 분석자의 변경 시 등에는 수시로 한다.

6.1.7 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기본 자료는 정도관리철에 같이 보관하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 시료의 전처리

7.1.1 전처리용 내부표준물질 주입

전처리용 내부표준물질은 시료채취용 내부표준물질을 평가하여 시료채취 과정 및 전처리 과정에서의 회수율을 산정함과 동시에 상대감응계수법을 이용한 시료의 정량에 사용된다. 각 물질별 높은 상관계수를 획득하기 위해서는 각 목적성분에 대응하는 보다 많은 내부표준물질을 사용할 수 있다. 단 시료채취용 내부표준물질 및 주사기첨가용 내부표준물질과 혼용되어서는 안 된다. 목적대상 PAHs별 정량에 사용되는 전처리용 내부표준물질은 10.0 부록을 참조한다.

표 3. 전처리용 내부표준물질 및 주입량 (예)

전처리용 내부표준물질	주입량 (μg)
d ₁₂ -벤조(a)피렌 (d ₁₂ -Benzo(a)pyrene)	0.5
d ₁₀ -플루오란텐 (d ₁₀ -Fluoranthene)	0.5

7.1.2 추출

모든 시료는 시료채취 후 7 일 이내에 추출하고 30 일 이내에 분석한다. 7.1에 따라 추출하며 가압용매 추출장치를 사용할 수도 있다. 배출가스시료는 입자상과 가스상을 구별하지 않으므로 각 채취부는 다음과 같이 추출하고 추출액을 혼합한다.

7.1.2.1 고상시료 추출

원통형 여과지와 흡착수지는 다이클로로메테인으로 16 시간 이상 속슬레 추출한다. 추출하기 전 전처리용 내부표준물질을 속슬레에 함께 주입한다. 속슬레 추출 대신에 초음파로 30 분씩 3 회 추출용매를 바꿔가면서 추출하거나 가압용매 추출장치를 사용해도 좋다.

7.1.2.1.1 원통형 여과지

시료채취 후 원통형여과지는 데시게이터에 보관하여 실온에서 자연건조한다. 수분이 잔존할 경우 잔존수분을 아세톤 등으로 제거한다. 아세톤 세정액은 다이클로로메테인으로 추출하여 속슬레 추출액과 합한다.

7.1.2.1.2 흡착수지

시료채취 후 흡착수지가 수분을 함유한 경우 추출효율이 떨어질 수 있으므로, 메탄올 및 무수황산소듐 등을 이용하여 충분히 수분을 제거해 주어야 한다.

7.1.2.2 액상시료 추출

가스흡수부(I) 및 (II)의 흡수액 및 수분을 분별깔때기에 넣어 용액 1 L에 대하여 다

이클로로메테인 100 mL로 3 회 이상 추출한다.

7.1.2.3 시료로부터 추출된 용액을 혼합하여 약 1 mL 정도로 농축하고, 헥세인 2 mL로 용매를 전환하여 5 mL ~ 15 mL 시험관에 옮기고, 질소농축장치로 약 1 mL가 되게 농축한다.

7.1.3 정제

7.1.3.1 정제용 컬럼 준비

내경 10 mm, 길이 300 mm 정도의 정제용 컬럼 하단에 유리솜을 넣고 활성실리카젤 (130 °C, 16 시간 또는 600 °C, 2 시간 활성화) 5 g을 충전한 후 그 위에 무수황산소듐을 약 1 g을 충전한 컬럼을 사용한다. 경우에 따라 실리카젤 양을 늘리거나 알루미나 또는 플로리실을 사용할 수 있다.

준비된 컬럼에 헥세인 약 40 mL를 주입하여 방해물질을 제거하고 폐기한다. 컬럼 상단의 무수황산소듐이 공기에 노출되기 전에 시료 추출액을 조심스럽게 주입한 후 헥세인 25 mL를 주입하고 이어서 40 % 다이클로로메테인/헥세인 용액 25 mL로 용출하여 분석용 시료로 한다. 이때 용출 경향은 실리카젤에 따라 민감하게 변화하므로 실험에 앞서 용출 확인 실험을 거친 뒤 회수율이 안정적인 범위에서 방해물질 제거 효율이 가장 높은 용출방법으로 실험을 수행하도록 한다. 효율이 검증되었다면 시판품을 사용해도 좋다. 용출속도는 약 2 mL/min 정도로 한다.

이렇게 정제한 시료는 다시 농축장치를 사용하여 시료의 예상되는 농도 수준에 따라 최종 시료의 부피가 0.05 mL ~ 1 mL가 되도록 농축한 후 주사기첨가용 내부표준물질을 첨가한다.

7.2 시료의 분석

7.2.1 주사기첨가용 내부표준물질

주사기첨가용 내부표준물질은 시료채취용, 전처리용 내부표준물질과 다른 물질로서 각 전처리용 내부표준물질에 해당하는 물질을 주입한다. 분석대상물질의 화학적 성질 차

이, 기기분석조건, 분석시간 등으로 인하여 분석대상물질별 기기적 상대감도 차이가 클 경우에는 다수의 주사기첨가용 내부표준물질을 사용하여 각각의 내부표준물질별 감도가 유사한 물질별로 회수율을 산정할 수 있다.

전처리용 내부표준물질별 회수율에 사용되는 주사기첨가용 내부표준물질은 10.0 부록을 참조한다.

표 4. 주사기첨가용 내부표준물질 주입량 (예)

주사기첨가용 내부표준물질	주입량 (μg)
d ₁₂ -벤조(e)피렌 (d ₁₂ -Benzo(e)pyrene)	0.5
d ₁₀ -피렌 (d ₁₀ -Pyrene)	0.5

7.2.2 기기분석

7.2.2.1 분석은 기체크로마토그래프/질량분석기의 전자충격 이온화방식 방법을 사용하며, 정성 분석은 2 개 이온을 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)과 선택이온 머무름 시간으로 하고 정량분석은 그 선택이온의 면적비 및 내부표준물질의 농도를 계산한 상대감응계수 (RRF)법으로 한다.

7.2.2.2 시료와 바탕시료의 분석에 앞서 질량분석기의 교정 (tuning)을 실시한다. 기본 분석 허용범위를 얻지 못한다면 이온소스 (ion source), 필터 등을 세척하고 다시 교정을 한다. 교정결과 정상임이 확인된 후 최소 5 개 이상의 표준용액을 사용하여 검정곡선을 작성한다.

7.2.2.3 검정곡선 작성 후 24 시간 이내는 시료를 분석할 수 있으며, 24 시간 또는 시료군 (시료 20개 이내)마다 검정곡선검증 (CCV) 후 이상이 없을 때 시료의 분석을 계속한다.

7.2.2.4 시료의 분석은 1.0 μL ~ 2.0 μL를 주입하여 분석한다. 만일 최고농도의 표준물질을 주입 했을 때 질량분석기에 포화된다면 검량 농도를 조절한다.

7.2.2.5 각 검량 단계에서 대상물질과 내부표준물질에 대한 상대 머무름 시간은 각 물질에 대한 평균 상대 머무름 시간의 ± 0.06 내에 있어야 한다. 검량 단계에서 각 내부표

준물질에 대한 머무름 시간 이동은 각 내부표준물질에 대한 평균 머무름 시간 (RT)과 비교하여 ± 20 초 이내에 있어야 한다.

7.2.2.6 초기 표준물질 (중간농도)이 지속적인 표준물질로서 같은 농도이고 두 가지 모두 지속적인 검량농도의 허용범위 (30 %) 안에 든다면 24 시간 내에 지속적인 표준물질을 분석할 필요는 없다. 지속적인 검량 범위에 들지 않았을 때 분석했던 시료 또는 바탕 시료는 재분석해야한다. 만약 범위에 들지 않는다면 다음의 교정 작업을 해야 한다.

7.2.2.6.1 기체크로마토그래프 또는 질량분석기 운전 조건을 점검하고 맞춘다.

7.2.2.6.2 기기의 상태를 판단하여 다음 사항을 선택하여 조치한다. 시료주입부 (injector liner)를 세척하거나 교체한다. 컬럼 오염이 의심될 경우에는 기기 제조사의 지시사항에 따라 컬럼에 일정 시간 동안 가스를 흘리거나 오븐온도를 올려 컬럼을 가열한다. 이러한 일련의 과정 후에도 계속적으로 이상적인 봉우리들이 검출되거나 시그널이 높다면 컬럼 전단의 일정 길이를 잘라 내거나 컬럼을 교체한다. 질량분석기의 오염 또는 이상의 경우 분해능 (resolution)이나 질량범위를 조절하거나 제조사의 클리닝 순서에 따라 질량분석기 클리닝을 실시한다.

8.0 결과보고

8.1 결과의 표시

8.1.1 시료채취량

이 시험방법에서 얻어진 데이터를 가지고 표준상태에서의 건조배출가스량 ($V_{m(std)}$)은 먼지시험방법을 참고하여 계산한다.

8.1.2 농도계산

분석은 내부표준물질을 이용한 내부표준분석법으로 상대감응계수 (RRF)법에 의해 정량한다. 시료를 분석하기 전에 5 단계 이상의 검정곡선 작성용 표준용액을 분석하여 각 선택이온에 대한 크로마토그램을 작성하여 각 표준물질의 면적과 이에 대응하는 내부표준물질의 봉우리 면적으로부터 상대감응계수 (RRF)를 구한다. 아래 식에 의해

상대감응계수 (RRF)를 얻을 수 있다.

$$RRF = \frac{A_n}{A_{is}} \times \frac{C_{is}}{C_n} \quad (\text{식 } 9)$$

여기서, RRF : 검정곡선 표준용액 상대감응계수

A_n : 표준물질 선택이온의 피크 면적

A_{is} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 전처리용 내부표준물질 선택이온의 피크 면적

C_n : 표준물질의 농도

C_{is} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 전처리용 내부표준물질의 농도

위의 식에 의해 농도별 상대감응계수 (RRF)값을 구한 다음, 평균상대감응계수 ($RRF_{ave.}$)와 상대표준편차 (RSD)를 계산한다.

$$RRF_{avg.} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (\text{식 } 10)$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - RRF_{avg.})^2}{n-1}} \quad (\text{식 } 11)$$

$$RSD = \frac{SD}{RRF_{avg.}} \times 100 \quad (\text{식 } 12)$$

여기서, $RRF_{avg.}$: 평균상대감응계수

RRF_i : 각 검정곡선 표준용액 농도별 상대감응계수

SD : 상대감응계수의 상대편차

RSD : 상대감응계수의 상대표준편차

농도별 상대감응계수 값에 대한 상대표준편차가 $\pm 30 \%$ 이내인 경우는 평균상대감응계수를 사용하여 시료를 정량하고, $\pm 30 \%$ 를 초과하면 모든 검정곡선 표준용액을 다시 분석하여 새로운 평균상대감응계수를 구하여야 한다.

계산된 평균상대감응계수를 이용한 농도계산 방법은 다음 식과 같다.

$$C = \frac{A_s}{A_{is}} \times \frac{I_{is}}{RRF_{avg}} \times \frac{1}{V_{m(std)}} \quad (\text{식 13})$$

여기서, C : 시료 중 농도 (ng/Sm^3)

A_s : 시료에 함유된 벤조(a)피렌 선택이온의 피크 면적

A_{is} : A_s 에 대응하는 시료에 첨가된 전처리용 내부표준물질 선택이온의 피크 면적

I_{is} : 시료에 첨가된 전처리용 내부표준물질의 양 (ng)

RRF_{avg} : 표준물질의 평균상대감응계수

$V_{m(std)}$: 표준상태 (0°C , 1 atm)에서의 시료채취량 (Sm^3)

$$C = C_s - C_b \quad (\text{식 14})$$

여기서, C : 시료 중 농도 (ng/Sm^3)

C_s : 분석시료 중 농도 (ng/Sm^3)

C_b : 현장바탕시료 중 농도 (ng/Sm^3)

측정결과는 ng/Sm^3 단위로 소수점 둘째자리까지 계산하고, 결과의 표시는 소수점 첫째자리로 표기한다. 다만, 측정결과가 $1\,000\text{ ng}/\text{Sm}^3$ 이상일 경우 mg/Sm^3 단위로 소수점 넷째자리까지 계산하고, 결과의 표시는 소수점 셋째자리로 표기할 수 있다.

9.0 참고자료

9.1 EPA Method 429 "Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon(PAHs) Emissions from Stationary Sources", United States Environmental Protection Agency, (1998).

9.2 유해대기오염물질 인벤토리 구축사업 (III), 2009, 국립환경과학원

9.3 유해대기오염물질 인벤토리 구축사업 (IV), 2011, 국립환경과학원

9.4 유해대기오염물질 인벤토리 구축사업 (V), 2011, 국립환경과학원

9.5 US EPA Method TO-13, Second Edition, EPA/6325/R-96/010b, “ Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)”, United States Environmental Protection Agency, (1999)

9.6 수질오염공정시험기준, ES 04882.1, “다환방향족탄화수소-기체크로마토그래피-질량분석법”, 국립환경과학원, (2019)

9.7 잔류성유기오염물질 공정시험기준, ES 10902.1b, “배출가스 시료 중 비의도적 잔류성유기오염물질(UOPs) 동시시험기준 - HRGC/HRMS”, 국립환경과학원, (2020)

9.8 “배출가스 중의 다환방향족탄화수소(PAHs)의 측정방법 메뉴얼”, 일본 환경성, (2019)

9.9 한국산업표준(KS), KS I ISO 11338, “고정 오염원 방출 - 기체 및 입자상 다환방향족탄화수소의 측정”, 산업표준심의회, (2014)

10.0 부록

10.1 시험기준 요약표

표 5. 시험기준 요약표

배출가스 중 벤조(a)피렌 - 기체크로마토그래피/질량분석법 (Benzo(a)pyrene in Flue Gas - Gas Chromatography / Mass Spectrometry)	
분자식 및 특징: 높은 발암성 또는 유전자 변형성 유발	
정량범위:	10.0 ng/Sm ³ 이상 (분석용 시료용액 1 mL, 건조시료가스량 3 Sm ³ 인 경우)
간섭물질:	배출가스 중의 불순물, 용매, 시약, 초자류, 시료채취장치의 오염, 산성가스
시료채취	
방법:	반자동식 측정법
등속흡입계수:	90 % ~ 110 %
흡입가스량:	표준상태 (0 °C, 1 기압)에서 4 시간 또는 3 Sm ³ 이상 다만, 공정이 4 시간 미만인 경우는 정량한계를 고려하여 가동시간에 맞추어 시료채취 함
이동 및 보관:	4 °C 이하 차광하여 냉장 보관 시료채취 후 7 일 이내 추출, 30 일 이내 분석
분석용 시료용액:	헥세인
측정	
방법:	기체크로마토그래프 질량분석법
물질:	벤조(a)피렌
검정곡선:	5 단계 이상
컬럼:	안지름 (0.25 ~ 0.32) mm, 길이 (30 ~ 60) mm의 비극성컬럼으로 DB-5 등 관의 내벽에 정지상이 결합된 컬럼
질량분석기:	질량감도가 800 amu 이상, 전 질량 검색 (0.5 ~ 1.0) 초, 검색질량 범위 (scan range) (30 ~ 500) amu
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	3.2 ng/Sm ³
정밀도:	10 % 이내
회수율:	50 % ~ 150 % 범위 내
검정곡선:	결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 30 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하

10.2 벤조(a)피렌 정량에 사용되는 전처리용 내부표준물질

표 6. 벤조(a)피렌 정량에 사용되는 전처리용 내부표준물질

대상 PAHs	전처리용 내부표준물질
벤조(a)피렌 (Benzo(a)pyrene)	d ₁₂ -벤조(a)피렌 (d ₁₂ -Benzo(a)pyrene)

10.3 시료채취용 내부표준물질별 회수율에 사용되는 전처리용 내부표준물질

표 7. 시료채취용 내부표준물질별 회수율에 사용되는 전처리용 내부표준물질

시료채취용 내부표준물질	전처리용 내부표준물질
d ₁₄ -터페닐 (d ₁₄ -Terphenyl)	d ₁₀ -플루오란텐 (d ₁₀ -Fluoranthene)

10.4 전처리용 내부표준물질별 회수율에 사용되는 주사기첨가용 내부표준물질

표 8. 전처리용 내부표준물질별 회수율에 사용되는 주사기첨가용 내부표준물질

전처리용 내부표준물질	주사기첨가용 내부표준물질
d ₁₂ -벤조(a)피렌 (d ₁₂ -Benzo(a)pyrene)	d ₁₂ -벤조(e)피렌 (d ₁₂ -Benzo(e)pyrene)
d ₁₀ -플루오란텐 (d ₁₀ -Fluoranthene)	d ₁₀ -피렌 (d ₁₀ -Pyrene)

10.5 각 물질별 선택이온

표 9. 각 물질별 선택이온 (예)

물 질 명	정 량 이 온	확 인 이 온
벤조(a)피렌 (Benzo(a)pyrene)	252	126
d ₁₂ -벤조(a)피렌 (d ₁₂ -Benzo(a)pyrene)	264	132
d ₁₀ -플루오란텐 (d ₁₀ -Fluoranthene)	212	106
d ₁₄ -터페닐 (d ₁₄ -Terphenyl)	244	122
d ₁₂ -벤조(e)피렌 (d ₁₂ -Benzo(e)pyrene)	264	132
d ₁₀ -피렌 (d ₁₀ -Pyrene)	212	106

10.6 전처리 순서도

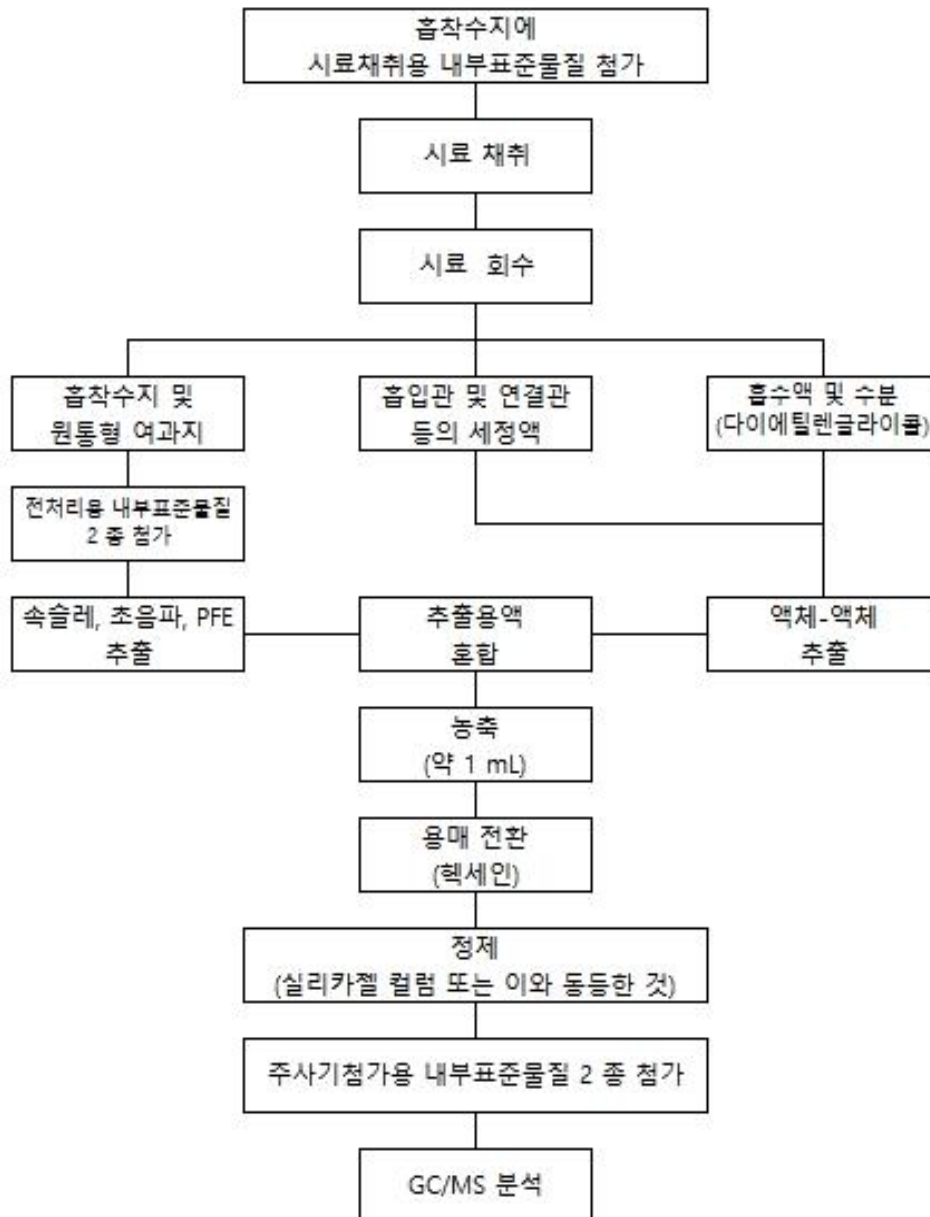


그림 6. 전처리 순서도