환경대기 중 유해 휘발성 유기화합물(VOCs) 시험방법 - 캐니스터 법

2016

(Methods for Determination of Hazardous and Volatile Organic Compounds in Ambient Air - Canister Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 방법은 대기환경 중에 존재하는 유해 휘발성 유기화합물의 농도를 측정하기 위한 시험방법이다. 대기 중 휘발성 유기화합물 (VOC)의 시료채취와 분석에 대한 과정을 포함하고 있다. 이 방법은 캐니스터로서 공기 샘플을 채취하여 VOC를 기체크로마토그래피에 의해 분리한 후 FID, ECD 혹은 질량 선택적 검출기에 의해 측정한다. 이 방법은 대기압 이상과 이하의 최종 압력에서 캐니스터를 이용한 시료채취 과정들을 나타내고 있다.

1.2 적용범위

이 방법은 대기중에 존재하는 유해 VOC를 0.1 nmol/mol ~ 100 nmol/mol 범위에서 측정할 수 있으며 측정가능 VOC 항목은 아래 표 1과 같다.[1]

---

[1] 이 시험방법은 일정 기압하에 또는 대기압 이하에서 캐니스터에 안정하게 보관할 수 있는 VOC 화합물에 대해서만 적용이 가능하다. 다수의 염소화 VOC 화합물은 캐니스터에서 안정하므로 적용이 가능하다. 이하 단위 표기에서 ppb는 nmol/mol을 의미하며, ppm은 μmol/mol 농도를 의미한다.

표 1. 유해대기오염 휘발성 유기화합물 목록

	Compounds (synonym)	Formular
1	프레온-12 (Freon-12)	Cl_2CF_2
2	클로로메탄 (Chloromethane)	CH_3Cl
3	프레온-114 (Freon-114)	$ClCF_2CClF_2$
4	비닐클로라이드 (Vinyl chloride)	$CH_2=CHCl$
5	메틸브로마이드 (Methyl bromide)	CH_3Br
6	에틸크로라이드 (Ethyl chloride)	CH_3CH_2Cl
7	프레온-11 (Freon-11)	CCl_3F
8	비닐리덴클로라이드 (Vinylidene chloride)	$C_2H_2Cl_2$
9	다이클로로메탄 (Dichloromethane)	CH_2Cl_2
10	프레온-113 (Freon-113)	CF_2ClCCl_2F
11	1,1-다이클로로에탄 (1,1-Dichloroethane)	CH_3CHCl_2
12	시스-1,2-다이클로로에틸렌 (cis-1,2-Dichloroethylene)	$CHCl=CHCl$
13	클로로폼 (Chloroform)	$CHCl_3$
14	1,2-다이클로로에탄 (1,2-Dichloroethane)	$ClCH_2CH_2Cl$
15	메틸클로로폼 (Methyl chloroform)	CH_3CCl_3
16	벤젠 (Benzene)	C_6H_6
17	카본테트라클로라이드 (Carbon tetrachloride)	CCl_4
18	1,2-다이클로로프로판 (1,2-Dichloropropane)	$CH_3CHClCH_2Cl$
19	트리클로로에틸렌 (Trichloroethylene)	$ClCH=CCl_2$
20	시스-1,3-다이클로로프로펜 (cis-1,3-Dichloropropene)	$CH_3CCl=CHCl$
21	트랜스-1,3-다이클로로프로펜 (trans-1,3-Dichloropropene)	$ClCH_2CH=CHCl$
22	1,1,2-트리클로로에탄 (1,1,2-Trichloroethane)	$CH_2ClCHCl_2$
23	톨루엔 (Toluene)	$C_6H_5CH_3$
24	1,2-다이브로모에탄 (1,2-Dibromoethane)	$BrCH_2CH_2Br$
25	테트라클로로에틸렌 (Tetrachloroethylene)	$Cl_2C=CCl_2$
26	클로로벤젠 (Chlorobenzene)	C_6H_5Cl
27	에틸벤젠 (Ethylbenzene)	$C_6H_5C_2H_5$
28	m-자일렌 (m-Xylene)	$1,3-(CH_3)_2C_6H_4$
29	p-자일렌 (p-Xylene)	$1,4-(CH_3)_2C_6H_4$
30	스타이렌 (Styrene)	$C_6H_5CH=CH_2$
31	1,1,2,2-테트라클로로에탄 (1,1,2,2-Tetrachloroethane)	$CHCl_2CHCl_2$
32	o-자일렌 (o-Xylene)	$1,2(CH_3)_2C_6H_4$
33	1,3,5-트리메틸벤젠 (1,3,5-Trimethylbenzene)	$1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3$
34	1,2,4-트리메틸벤젠 (1,2,4-Trimethylbenzene)	$1,2,4-(CH_3)_3C_6H_3$
35	m-다이클로로벤젠 (m-Dichlorobenzne)	$1,3-Cl_2C_6H_4$
36	벤질클로라이드 (Benzylchloride)	$C_6H_5CH_2Cl$
37	p-다이클로로벤젠 (p-Dichlorobenzene)	$1,4-Cl_2-C_6H_4$
38	o-다이클로로벤젠 (o-Dichlorobenzene)	$1,2-Cl_2-C_6H_4$
39	1,2,4-트라이클로로벤젠 (1,2,4-Trichlorobenzene)	$1,2,4-Cl_3-C_6H_3$
40	1,1,2,3,4,4-헥사클로로-1,3-부타다이엔 (1,1,2,3,4,4-Hexachloro-1,3-butadiene)	C_4Cl_6

1.3 간섭물질

1.3.1 수분에 의한 간섭

대기 중 시료는 항시 수분을 포함하고 있어 상대 습도가 높은 경우에는 시료의 농축 과정 전에 수분을 제거하여 수분으로 인한 농축과정의 영향을 최소화 하여야 한다. [2]

2.0 용어정의

2.1 절대 캐니스터 압력

절대 캐니스터 압력 = Pg + Pa, 여기서 Pg = 캐니스터내 게이지 압력 (kPa) 그리고 Pa = 기압계 압력

2.2 절대압력

절대 zero 압력에 대해서 측정된 압력 (대기압과 반대)이며, 일반적으로 kPa, mmHg 또는 psia로 표현한다.

2.3 냉매

분석 시스템의 저온 농축트랩을 매우 낮은 온도를 유지시키기 위해 사용되는 냉각제. 일반적인 극저온 물질은 액체질소 (bp -196 ℃), 액체산소 (bp -183.0 ℃) 또는 액체아르곤 (bp -185.7 ℃)을 사용한다.

---

[2] 수분은 Nafion dryer와 같은 수분 제거 장치를 사용하여 제거할 수 있다. 수분 제거의 필요성은 시료의 양과 수분 함량에 따라 결정될 수 있다. 시료 중 상대 습도가 보통이고 (50 % ~ 60%) 시료의 양이 100 mL ~ 200 mL 일 경우에는 수분제거 없이 시료농축이 가능하나, 상대 습도가 높을 경우 (70 % 이상)에는 수분제거가 필요하다. 상대 습도가 보통일 경우에도 농축시료의 양이 많을 경우에는 수분제거를 고려하여야 한다.

2.4 게이지 압력

환경 대기압상에서 측정된 압력 (절대 압력과 반대). Zero 게이지 압력은 환경 대기(기압계)압력과 동일하다.

2.5 MS-SCAN

GC로 분리된 모든 성분들에 대한 질량 스펙트럼을 얻기 위해서 MS는 SCAN mode 프로그램으로 작동된다. 이 과정은 시료 중 VOC 화합물의 확인과 정량에 사용된다.

2.6 MS-SIM

GC는 단지 명기된 이온들에 대한 자료들을 얻고 다른 것들을 무시하도록 프로그램 된 MS와 연결되어 있다. 이것은 체류시간 감지장치와 연결되어 있는 SIM mode을 이용하여 실행된다. GC-SIM 분석은 사용자에 의해 프로그램 됨으로서 선택된 시료성분의 양에 대한 정량 결과를 제공한다.

2.7 정압시료채취 (pressurized sampling)

샘플펌프를 사용하여, 대기 시료를 캐니스터 안에 양압이 걸리도록 대기 시료를 채취한다.

2.8 대기압이하의 시료채취 (subatmospheric sampling)

passive sampling이라고도 한다. 시료채취시 펌프의 도움 없이 진공 된 캐니스터 안으로 대기 시료를 채취한다. 대기 시료는 캐니스터 내부압력이 대기압 또는 대기압 부근으로 상승될 때까지 채운다.

2.9 GC 컬럼 (GC capillary column)

저온농축온도 및 열 탈착 장치의 구성에 따라서 내경 및 필름두께를 선택하여 규정물질의 항목별 검출 분리능이 1 이상 ($R \geq 1$) 되는 칼럼을 사용한다. 시판되고 있는 칼럼은 가능한 목적성분의 시험성적서가 첨부된 것을 사용하는 것이 좋다.

2.10 유량계

유량계는 시료를 흡입할 때의 유량을 측정하기 위한 것으로 적산유량계 또는 순간 유량계를 사용한다. 사용하는 유량계는 정기적으로 유량교정을 실시해야 한다.

2.11 저온 농축트랩

소량의 흡착제를 충전한 가느다란 (예: 내경 3 mm) 석영관으로서 전자 냉각에 의해 저온 (예: -30 ℃)으로 유지한다. 대기 시료를 흡착시킨 흡착관시료로 부터 VOC를 열적으로 탈착시켜 재농축 시키는데 사용되거나, 캐니스터나 시료채취주머니에 담긴 저농도 VOC 성분을 농축하는 데 사용된다.

2.12 열 탈착장치

흡착관에 흡착된 VOC를 다시 기체상태로 열 탈착하여 이를 GC로 주입하여 분석하는데 사용된다.

3.0 분석기기 및 기구

캐니스터, 시료채취장치, 농축장치는 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.

3.1 시료채취장치

3.1.1 대기압이하 (subatmospheric pressure)의 시료채취

진공으로 유지된 캐니스터에 일정 유속의 대기를 주입할 수 있게 시료 채취장치를 부착하여 대기압 보다 약간 낮은 압력까지 대기시료를 채취하는 방법이다. 캐니스터는 0.05 mmHg까지 진공상태에 있으므로 캐니스터가 대기 중에서 개방되었을 때 압력차

로 인하여 공기시료가 캐니스터 안으로 유입된다. 질량유량조절기 (MFC)나 오리피스를 통해 10 ~ 30 초 동안 순간 시료채취 (grab sampling)를 할 수도 있고, 또는 12 시간 ~ 24 시간에 걸쳐 시료를 채취 할 수 있다. 오리피스를 사용하여 압력이 대기압에 가까워지면 유량 감소가 일어나지만 함께 사용된 유량 조절기로 인해 낮은 진공에서 대기압 이하까지 일정한 유량을 유지할 수 있다. 시료채취 기간에 외부온도가 매우 낮거나 온도변화가 심한 경우에는 시료채취 장치를 일정온도로 유지할 수 있게 히터와 팬, 온도 기록 장치를 갖춘 박스가 필요하다.

3.1.1.1 시료 유입관

시료채취장치를 채취장치 유입부에 연결하기 위한 스테인리스 튜브. 유입 분기관을 통한 시료 채취: 유입 분기관을 설치하고 여기에 10 L/min의 유량의 펌프로 대기환경를 연속적으로 빨아들인다. 샘플은 더 낮은 유량으로 분기관에서 추출되어 시료채취장치로 유입되고 과잉공기는 외부로 방출된다. 유입 분기관의 사용은 유입부 혹은 근접점에서 나타날 수 있는 오염을 희석시켜 시료 채취과정에 일어날 수 있는 오염의 가능성을 줄일 수 있다. 시료 채취 및 분석에서 사용되는 연결관들은 크로마토그라피 등급의 스테인리스강 제품 이어야 한다.

3.1.1.2 캐니스터

수마 (Summa) 혹은 실코 (Silco)로 내부 표면 처리된 일정 부피 (예: 6 L)의 공기누출이 일어나지 않는 스테인리스 스틸 압력 용기

3.1.1.3 스테인리스 스틸 진공/압력 게이지

시료채취 장치에서 진공 (-100 kPa ~ 0 kPa)과 압력 (0 kPa ~ 206 kPa)을 측정한다. 게이지들은 깨끗하고 누출이 없어야 한다.

3.1.1.4 전자식 질량 유량 조절기 (mass flow controller, MFC)

24 시간 이상의 시료채취 기간 동안 온도 (20 ℃ ~ 40 ℃)와 습도의 변화 상태 하에서 일정한 유량 (± 10 %)을 유지하여야 한다. 타이머와 솔레노이드 콕을 장착하여 일정시간 동안 시료 유량이 조절된다.

3.1.1.5 먼지 필터

2 μm 구멍을 갖는 스테인리스 스틸 필터

3.1.1.6 오리피스, 모세관, 또는 조절 가능한 마이크로미터 콕

MFC와 함께 장착하여 캐니스터 안으로 일정시간 동안 대기 시료를 유입시켜 대기 중 휘발성유기화합물 (VOC)의 평균농도를 측정하는데 사용한다.

3.1.2 정압 (positive pressure)에 의한 시료채취

대기시료를 대기압 보다 높은 압력까지 채취할 경우에는 일정 유속으로 공기를 2 ~ 3 기압까지 채울 수 있는 가압 펌프가 달린 시료 채취장치가 필요하다. 정압에 의한 시료채취는 장기적으로 시료를 채취할 때 또는 더 많은 양의 샘플들이 요구될 때 사용된다. 샘플은 일반적으로 103 kPa ~ 206 kPa (15 psig ~ 30 psig)의 최종압력으로 채우며, 펌프와 유량 조절 장치를 사용하여 시료를 캐니스터에 채취한다. 예를 들어, 6 L의 진공 캐니스터는 약 144 kPa (21 psig)의 최종 압력을 얻기 위해 24 시간 동안 10 cm^3/min 유속으로 채울 수 있다.

3.1.2.1 시료채취 펌프

2 기압의 배출 압력을 가지며 펌프는 누출이 없고 오일 또는 유기화합물들에 의한 오염이 없어야 한다.

3.1.2.2 시료채취 시스템의 오염도 (blank) 평가

습한 제로 공기 (zero air)를 주입하여 시료채취장치의 오염도를 확인한다. 채취장치를 통해 방출되는 제로 공기 400 mL를 분석하여 0.2 nmol/mol이상의 휘발성유기화합물 (VOC)이 검출되지 않아야 한다.

3.1.2.3 시료채취 시스템의 회수율 평가

시료채취 시스템은 모든 분석대상 VOC에 대해서 90 % ~ 110 %의 회수율을 보여야 한다. 회수율 평가는 시료채취 시스템에 nmol/mol 수준의 표준기체를 일정량 통과시킨 후 배출되는 시료와 주입한 표준기체와 비교 분석하여 수행한다. nmol/mol 수준의 표준기체를 직접 사용하거나 희석장치를 사용하여 μmol/mol 수준의 표준기체를 nmol/mol 로 희석하여 사용한다. 이때 사용하는 희석장치는 시료채취 시스템의 오염도 (blank) 평가와 같이 습한 제로공기를 주입하여 VOC가 0.2 nmol/mol 이상 검출되지 않아야 한다.

3.1.2.4 시료채취장치의 세척

시료채취장치를 조립하기 전에 장치의 구성요소들을 분해하고 세척한다. 비금속 성분들은 HPLC 등급의 탈 이온화 수로 씻어내고 50 ℃에서 진공 오븐에서 건조한다. 스테인리스 부품은 메탄올에 담가 초음파 세척기에서 15 분 동안 세척시킨다. 헥산을 용매로 사용해 이 과정을 반복하고, HPLC급 탈 이온 수로 씻어내고 12 시간 ~ 24 시간 동안 100 ℃의 진공 오븐에 넣어 건조시킨다. 채취장치를 조립하고, 전체 시스템을 24 시간동안 습한 제로공기를 통과시킨다.

3.1.2.5 샘플 펌프

샘플 펌프는 큰 유량으로 작동되게 하여 시료 채취 주입구에서 일어날 수 있는 오염을 최소화하여야 한다.

3.1.3 캐니스터의 관리

3.1.3.1 캐니스터의 조건 및 관리

캐니스터는 내벽을 불활성 처리한 스테인리스강 재질이거나, 내벽을 유리로 코팅하여 보다 안정성을 향상시킨 캐니스터를 사용하는 것을 원칙으로 한다. 캐니스터의 콕 역시 스테인리스강 등으로 구성되어야 하며, 휘발성유기화합물 전용콕이 사용되어야 한다.

3.1.3.2 캐니스터 세척 (cleaning)[3]

[3] 만약 캐니스터들이 사용전에 완전히 세척되지 않으면 오염이 시료채취장치 안에서 일어날 수 있다. 더구나, 모든 다른 시료채취 장치들 (펌프, 유량조절기등)은 채취

시료공기를 채취 사용한 후 반드시 다음의 과정으로 세척을 하여야 한다. 고순도의 질소기체 또는 순수공기를 용기에 주입하고 배기하는 과정을 6 회 이상 반복하며, 세정에 사용하는 고순도 기체가 탄화수소를 포함하고 있어서는 안된다.[4] 캐니스터의 세척과정의 반복 시에는 VOC가 없는 증류수를 첨가하여 캐니스터 내부의 극성 불순물이 세척될 수 있도록 한다. 불순물 또한 배기과정에서 진공펌프의 오일증기 (oil vapor)로 인한 오염도 일어날 수 있으므로 이를 방지하여야 한다. 이를 위해서 캐니스터를 구성하는 모든 장치는 고순도 용매로서 세정하고 가열처리한 후에 사용하여야 하며, 기체의 주입과 배기 중간에 질소 트랩 (trap)을 사용하여 주입기체에서 들어갈 수 있는 탄화수소 불순물을 제거하고, 배기 시에는 펌프의 오일 등 역류 (back stream)에 의한 오염을 막아야 한다. 만일, 고농도의 휘발성유기화합물이 용기에 주입되어 기체의 주입, 배기만으로 세정이 불가능할 경우에는 용기를 캐니스터 전용세척장치에 넣고 가열하여 세정하는 방법을 사용하여야 한다.[5] 또한, 세정이 된 캐니스터는 분석시스템에 연결하여 제대로 세정이 되었는지 바탕시험을 통하여 확인하여야 한다.[6]

3.2 측정 장치

3.2.1 저온농축장치

저온농축장치는 캐니스터에서 시료를 흡입 할 수 있는 구조 이어야 한다. 캐니스터의 시료흡입유속은 10 mL ~ 500 mL의 유속으로 저온농축트랩으로 흡입할 수 있어야 하며 캐니스터 (6 L용량)의 시료흡입량을 2 L까지 흡입할 수 있어야 한다. 저온농축관에 유리비드 (glass bead) 장치한 경우 시료의 저온농축을 위하여 냉매[7]를 사용하

과정에서 시료가 오염되지 않도록 하기 위해 철저히 세척하여야 한다.

[4] 습한 제로공기는 대상 화합물의 농도가 0.2 nmol/mol 미만이어야 한다.

[5] 습한 제로공기를 이용한 캐니스터 세척 과정에서, 저분자 화합물 (C_2-C_8)이 캐니스터 내벽에 남지 않도록 하기 위해서 100 ℃ 에서 가열한다. 더 무거운 VOC 화합물의 시료채취에서는 캐니스터를 250 ℃까지 가열하여야 한다. 일단 가열되면, 캐니스터는 0.05 mmHg까지 진공 펌핑한다.

[6] 진공/압력 사이클의 마지막 단계에서, 캐니스터는 습한 제로공기로 206 kPa (30 psig)까지 채운 후 캐니스터를 GC-MS로 분석하여 캐니스터가 깨끗한지 확인한다. 분석대상 VOC의 농도가 거의 없는 (0.2 nmol/mol 미만) 습한 제로공기를 채워 분석대상 VOC의 농도가 0.2 nmol/mol 미만이 될 때 까지 세척한다. 캐니스터는 사용 전까지 0.05 mmHg 이하의 진공상태를 유지한다. 캐니스터 콕을 잠근 후 캐니스터를 세척 시스템으로부터 제거하고 캐니스터에 확인표를 부착한다.

[7] 냉매는 액체질소, 액체산소, 액체알곤을 사용 할수 있으며 액체질소로서 직접 냉각

여 -180 ℃ 온도이하로 유지할 수 있어야 한다. 저온농축트랩에 고체흡착제를 사용할 경우 -10 ℃이하의 온도를 유지 (전기냉각방법 혹은 냉매)하여 저온농축 할 수 있어야 한다.

3.2.1.1 저온농축트랩 누출확인

캐니스터를 연결한 후 분석시스템은 누출시험을 실시한다. 캐니스터가 부착된 농축 장치와 연결된 GC의 주입구를 막고, 운반기체를 모든 유로에 일정 압력으로 흘렸을 때, 일정시간 압력이 유지되는지를 확인한다. 만약, 누출이 확인되면 장치를 정지한다.

3.2.1.2 퍼지용 기체 (purge gas)

캐니스터 시료를 분석하기 전에 운반기체를 사용하여 실내공기온도에서 시료가 흐르는 유로를 불활성 기체를 사용하여 퍼지 시킨다. 이것은 분석물질의 산화를 방지하여 분석결과의 신뢰성을 높여주고 컬럼의 수명을 연장시켜준다. 퍼지용 기체는 99.999 % 이상의 순도를 지닌 비활성기체를 사용한다.

3.2.1.3 시료분할 (splitting)

측정결과 시료의 농도가 검정곡선의 범위를 초과할 경우와 수분의 간섭으로 인한 컬럼과 검출기의 피해를 최소화하기 위해 분할 (splitting)주입을 실시할 수 있다.

3.2.1.4 시료의 농축 및 탈착

분석시료는 설정된 온도이하의 저온 농축트랩으로 이송된다. 저온 농축트랩으로 이송된 시료를 다시 가열탈착 (thermal desorption)한다. 열 탈착 시료를 GC칼럼으로 주입할 때 시료를 적당히 분할 (split)하여 주입할 수 있다. 컬럼의 유량을 조정하고 기체크로마토그래피로 이송한다. 저온농축 및 열 탈착 시 온도설정 조건은 사용하는 흡착제나 분석물질에 따라서 최적으로 조건으로 설정하여 사용한다.

시에는 시료 중에 함유된 공기중 질소나 이동상으로 사용하는 질소가 응축될 수 있으므로 솔레노이드 콕에 의한 온도 조절장치가 장착된 경우에 한하여 사용할 수 있다. 액체산소를 사용할 경우에는 화재의 위험이 있으므로 주의를 하여야 한다.

3.2.1.5 수분제거장치

캐니스터에 채취된 대기시료를 저온농축 분석할 경우 반 투과성 막여과지 (semi-permeable membrane)가 장착된 나피온 드라이어 (Nafion dryer)와 같은 수분제거장치를 사용하여 시료 중의 수분을 제거할 수 있다.

3.2.2 GC 컬럼 (GC column)

석영 재질로 된 모세관의 내벽에 비극성 고정상이 결합된 칼럼을 사용하며, 컬럼의 길이는 충분한 분해능을 갖기 위해 일반적으로 50 m ~ 60 m 길이에 내경은 0.25 mm ~ 0.53 mm 인 것을 사용할 수 있다.[8]

3.2.3 검출기 (detector)

VOC 분석검출기는 FID나 ECD 그리고 질량분석계 (MS)를 사용한다. FID나 ECD에서 검출된 물질은 MS로 물질을 확인한 후 정량한다. 질량분석계의 조건은 스캔 모드 (Scan mode)에서 nmol/mol 수준의 대상물질에 대한 확인과 분석이 가능하며, 선택이온 모드에서는 이보다 높은 감도로도 분석이 가능하다.

3.2.4 운반기체 (carrier gas)

기체크로마토그래프의 이동상으로 기체크로마토그래피로 주입된 시료를 컬럼과 질량분석계로 옮겨주는 역할을 하며, 비활성의 건조하고 순수한 (99.999 % 이상) 질소 혹은 헬륨을 사용한다.

3.3 가스상 표준물질 희석 장치

가스상 표준물질을 μmol/mol에서 nmol/mol 농도로 희석하기 위해서는 희석장치는 2개의 MFC와 혼합이 일어나는 혼합관 (mixing manifolder)으로 구성되어 있다.

---

[8] DB-1 (60 m × 0.32 mm × 1 μm) 혹은 이와 유사한 성능의 칼럼을 사용할 수 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 VOC 기체표준물질

표준물질은 소급성 명시된 가스상 μmol/mol 농도의 인증표준물질을 구입하여 nmole/mol 농도로 희석하여 사용한다.[9] μmol/mol 농도를 nmole/mol 농도로 희석장치(diluter)[10]를 사용하여 제조한다. 최초농도가 nmole/mole 농도의 표준기체를 사용할 수도 있다.

4.1.1 희석장치에 의한 저농도 표준물질의 제조

4.1.1.1 μmol/mol 농도의 표준기체 희석에 사용되는 장치는 매우 정확하게 유량을 조절하여 표준기체를 희석할 수 있어야 한다. 희석에 이용되는 질소기체는 99.9999 %의 이상의 고순도 질소기체를 사용한다. 일반적으로 많이 사용되는 MFC를 이용한 희석장치는 MFC를 주기적으로 교정을 필히 받아 유속 측정 불확도 요인을 최소하여야 한다. 또한 희석장치와 콕, line 등에 오염이 없는 상태로 유지 관리하여야 한다.

4.1.1.2 유량혼합법에 의한 저농도 표준물질의 농도는 희석률에 의해 결정되며, 다음의 관계식으로부터 구한다.

$$C_x = C_{std} \times \frac{M_{std}}{M_{std} + M_{zero}} \quad \text{(식 1)}$$

여기에서, C_x : 제조된 저농도 표준물질의 농도

C_{std} : 사용된 고농도 표준물질의 농도

M_{std} : 고농도 표준물질의 유량

M_{zero} : 제로기체의 유량

---

[9] 사용한 고농도 표준물질은 유효기간과 각 성분별 농도, 인증값, 확장불확도 및 신뢰수준이 포함되어 있는 인증서가 확보되어야 하며, 유효기간 동안에만 사용한다.

[10] 희석장치는 전자식 질량 유량 조절기 (0 L/min ~ 5 L/min 와 0 L/min ~ 50 mL/min)가 혼합 분기관 (manifolder)에 연결되어 있어 μmol/mol 농도의 표준시료를 nmol/mol 수준으로 희석할 수 있다. VOC가 캐니스터 벽면에 흡착이 일어나 안정성이 떨어지는 경우에는 희석과정에서 수분을 첨가할 수 있다.

4.1.1.3 질량유량조절기 (MFC) 유량교정

자동 희석장치에 있는 유량 교정 장치에는 희석용 MFC가 2 개 이상 내장되어 있다. 이들 각각의 MFC는 교정에 적합한 용량의 기준기급 유량계와 비교 교정되어야 한다. 기준기급 유량계는 교정 기관에 의한 외부교정을 주기적으로 실시하여야 하고, 교정의 결과로서 유효기간 내의 교정 성적서를 보관하여야 한다.

5.0 시료채취 및 관리

시료채취지점은 배출지점에서 측정하지 않는 한 배출지점의 영향을 받지 않는 곳에서 측정하고 측정지점과 배출지점이 관계된 상황을 기록지에 기록한다. 강한 풍속, 나쁜 기상상태 및 입자의 영향을 방지하기 위해 보호막 (shelter)을 설치한다.

5.1 캐니스터를 이용한 시료 채취방법

시료채취에 사용되는 캐니스터는 정제시스템에 의하여 정제된 후 사용하여야 한다 (3.1 참조).[11] 시료를 채취하기 위해 캐니스터 내부의 압력은 고진공 (0.05 mmHg)을 유지해야 한다. 현장에서의 시료채취는 시료의 주입부분에 입자상물질의 제거를 위해 유리 재질의 필터를 사용 할 수 있다. 시료의 채취방법은 순간 채취 (grap sampling)로 채취하고자 하는 지점에서 캐니스터의 시료주입콕을 열어 순간적으로 시료가 캐니스터의 음압에 의해 채취 되도록 한다. 캐니스터 내부용적 (최소 6 L 이상) 이상의 많은 양을 채취하길 원하거나, 정압 (positive pressure)으로 시료가스를 분석기에 주입하기를 원하는 경우에는 시료 채취장치에 펌프 (air pump)를 부착하여 2 기압 정도의 압력으로 용기에 충전하여 2 배 용량의 시료 채취를 할 수도 있다.[12]

---

[11] 캐니스터는 샘플 채취 전에 세척되어야 하고 어떤 오염물도 없어야 한다. 캐니스터에 제로공기 (zero air)를 주입하여 약 206 kPa (30 psig)까지 압력을 가한 후 누출이 있는지 시험한다. 캐니스터의 초기압력을 측정하고, 캐니스터 콕을 닫은 후 24 시간 후 최종압력을 측정한다. 압력이 24 시간 동안 ± 13.8 kPa (± 2 psig) 이상 변하지 않으면 누출이 없는 것으로 판단한다.

[12] 시료채취장치의 회수율 평가: 채취장치에 VOC 표준물질을 주입시킨 후 회수율을 평가함으로서 채취장치의 성능을 평가한다. 채취장치에 연결한 캐니스터를 분석하

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 분석기기의 설치조건

6.1.1 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식기체나 먼지가 적고, 실온 5 ℃ ~ 35 ℃, 상대습도 85 %이하로서 직사광선이 쪼이지 않는 곳으로 한다.

6.1.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

6.1.2.1 공급전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압의 10 % 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

6.1.2.2 전자기유도는 대형변압기, 고주파가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다.

6.1.2.3 접지저항 10 Ω이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

6.2 분석전 준비

여 회수율을 측정한다. 퍼센트 상대 정확도는 다음과 같이 계산한다.

$$\% \text{ 회수율} = (Y-X)/X \times 100$$

여기서 : Y = 채취장치로부터 회수된 대상 화합물의 농도
X = 회수율 평가용 VOC CRM의 대상화합물의 농도

만약 상대 회수율이 90 ~ 110 % 사이가 얻어지지 않으면, 시료채취장치의 사용을 중단하고 초기 검정과정에 따라 세척 후 회수율을 재평가 하여야 한다.

6.2.1 장치의 고정설치 여부를 확인한다.

6.2.1.1 분석장치를 설치하고 기체류의 배관을 한 다음, 기체의 누출이 없는가를 확인한다. 이때 가스 실린더는 화기가 없는 실외의 그늘진 곳에 넘어지지 않도록 고정하여 설치한다.

6.2.1.2 장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

6.2.2 컬럼의 부착 및 기체 누출시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 제조된 컬럼을 장치에 부착한 후, 운반기체의 압력을 사용압력 이상으로 올리고, 컬럼 등의 접속부에 누출시험[13]을 하며 누출이 없음을 확인 한다.

6.2.3 시료의 준비

분석하는 시료를 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

6.3 분석결과의 기재

6.3.1 일반사항

6.3.1.1 시료채취일

6.3.1.2 시료채취자명

6.3.1.3 시료채취일

6.3.2 분석조건

6.3.2.1 전처리장비 : 전처리 방식, 온도설정, 유로구성 등

[13] 열전도도 방식과 같은 누출감지기를 사용한다.

6.3.2.2 시료주입장치 : 시료주입장치의 종류와 특성을 명기 한다

6.3.2.3 시료 및 표준품 주입량, 및 주입방법

6.3.2.4 GC 분석조건을 명기. 컬럼 종류 및 제원, 오븐의 조건, 유속, 유량, 검출기의 종류, split 조건

6.3.2.5 검출기 조건 및 검출방식

6.3.3 분석결과

6.3.3.1 성분의 확인방법 : 표준품 및 시료의 크로마토그램에서 각 봉우리의 머무름 시간과 분리도를 나타낸다.

6.3.3.2 표준 품 및 시료의 정량결과를 나타낸다. 표준 품 및 시료의 분석크로마토그램에서의 봉우리 적분량 결과와 표준품의 검정곡선 결과를 나타낸다.

6.3.3.3 시료의 측정결과 검정곡선에 따른 시료의 측정농도의 결과를 나타낸다.

6.3.3.4 표준물질의 종류, 순도와 혼합물일 경우에는 농도범위 및 제조방법을 명기 한다.

6.4 내부정도관리방법

6.4.1 방법검출한계 및 정량한계 측정

제시된 정량한계와 비슷한 농도의 표준기체 또는 분석물질을 첨가한 시료를 7 개 준비한다. 각 시료를 7.0 항의 절차와 동일하게 측정하여, 측정값의 표준편차에 3 및 10을 곱한 값이 방법검출한계 (method detection limit) 및 정량한계 (minimum quantitation limit)가 된다. VOC의 방법검출한계는 1 nmol/mol 이하 이어야한다

6.4.2 분석정밀도

정밀도는 ES 01001에 따라 측정한다. 동일한 시간동안 동일한 조건에서 4 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 봉우리 (peak)의 머무름 시간 (RT: retention time)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정・분석의 정밀도는 4 회 반복 분석의 상대표준편차 (%RSD)로서 구하고 이 값은 100 nmol/mol의 농도에서 10 %이내로 한다.

6.4.3 검정곡선의 작성 및 검증

정량범위 내의 3 ~ 5 개의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수의 상대표준편차가 10 % 이내 이어야 하며 상관계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다. 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5 ~ 50 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준기체를 측정한다. 측정값은 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4.4 방법바탕시료의 측정

ES 01001에 따라 시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (method blank)[14]를 측정한다. 방법바탕시료는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리・분석되어야 하며 측정값은 검출한계 이하이어야 한다.

6.4.5 내부 정도관리 주기

내부정도관리주기는 분기 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석 장비의 주요부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등 수시로 한다. 방법 검출한계 및 정밀도・정확도의 측정은 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1 회를 실시하도록 한다.

6.4.6 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기본자료 (raw data)는 정도

---

[14] 방법 바탕시료는 고순도 질소를 직접 사용하거나 고순도 질소가 담긴 캐니스터를 사용할 수 있다.

관리철에 같이 보관 하여야 한다.

7.0 분석절차[15]

7.1 저온농축-기체크로마토그래피

7.1.1 시료주입

측정기의 각 부위를 점검하고 누출이 없는 가를 확인한 후 측정을 한다 (6.2 참조). 캐니스터에 담긴 분석물질을 저온 농축 관에서 농축 한다. 캐니스터의 시료는 흡입펌프를 사용하여 저온 농축 관으로 약 100 mL ~ 1000 mL의 시료를 저온 농축트랩에 농축한다. 저온 농축트랩 전단부에 수분제거장치를 사용하여 시료중의 수분이 제거 될 수 있도록 한다 (3.2.1.5 참조).

7.1.2 저온농축

캐니스터에서의 시료를 흡입하여 저온 농축트랩에 농축한다. 저온농축트랩의 충전 물질은 고체흡착제인 경우[16] -10 ℃이하, 유리비드 (glass bead)일 경우 냉매를 사용하여 -180 ℃이하의 조건에서 저온농축 하여야 한다 (3.2.1 참조).

7.1.3 열 탈착

저온 농축트랩에 농축된 시료는 농축트랩이 유리비드인 경우에는 50 ℃ ~ 70 ℃로, 농축트랩이 흡착제인 경우에는 흡착제에 따라 250 ℃ ~ 500 ℃, 운반기체는 3 mL/min

---

[15] 각 실험실은 시험방법에 해당되는 표준작업절차서 (SOP)을 만들어 이에 따라 시험을 수행하여야 한다. 표준작업절차서는 다음과 같은 내용을 담아야 한다: (1)사용되는 시료채취장치와 측정기의 관리 및 작동, 교정, 누출검사 (leak check), (2) 샘플의 준비, 저장, 운반, 그리고 취급, (3) 사용되는 장비 및 분석시스템의 조립, (4) 캐니스터 저장과 세척, (5) 사용되는 컴퓨터 하드웨어와 소프트웨어 사용법과 측정자료의 기록과 관리. 시험과정의 상세한 단계별 설명은 SOP에 의해 제공되어야 하고 작업을 수행하는 실험실원이 쉽게 이해하고 활용할 수 있어야 한다.

[16] 고체 흡착제를 이용한 저온 농축 방법은 대기환경 중 VOC 시험방법-고체흡착법을 참조

~ 100 mL/min의 유량으로 1 분 ~ 15 분 내에 열 탈착 시킨다. 저온 농축 관에서 열 탈착이 이루어지면 기체크로마토그래프를 작동한다.

7.1.4 기체크로마토그래피 분석

GC 분석칼럼에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 GC 분석이 이루어지게 한다. GC/FID 혹은 GC/ECD를 사용하거나 검출기가 질량분석기인 경우 scan mode를 사용하여 성분의 구조와 GC 머무름 시간을 확인한다[17]. 또한 분석성분의 구조는 MS library 스펙트럼과의 비교 및 표준시료의 스펙트럼과의 머무름 시간 비교를 통하여 확인한다. VOC 성분의 정량분석은 VOC의 선택이온을 선정하여 EI (extracted ion) 스펙트럼으로부터 정량분석을 수행하거나, 처음부터 선택이온을 정하여 SIM (selected ion monitoring) mode에서 정량분석을 수행한다 (표 2 참조).

[17] FID나 ECD를 검출기로 사용할 경우에는 먼저 MS로서 목표 성분의 봉우리가 다른 성분의 봉우리와 겹쳐서 방해를 받고 있지 않은지를 확인 (봉우리 순도 확인)한 후 분석을 수행한다. FID나 ECD는 목표 성분 VOC가 충분히 분리되어 방해요인이 없어 머므름 시간만으로 확인이 가능한 경우 VOC 분석에 사용된다.

표 2. GC/MS/SIM 분석을 위한 선택이온

	Compounds	Moleccular weight	Promary Ion	Secondary Ion
1	Freon-12	120.91	85	87
2	Chloromethane	50.49	50	52
3	Freon-114	170.93	85	135, 87
4	Vinyl chloride	62.50	62	64
5	Methyl bromide	94.94	94	96
6	Ethyl chloride	64.52	64	66
7	Freon-11	137.38	101	103
8	Vinylidene chloride	96.95	61	96
9	Dichloromethane	84.94	49	84, 86
10	Freon-113	187.38	151	101, 103
11	1,1-Dichloroethane	98.96	63	65, 27
12	cis-1,2-Dichloroethylene	96.94	61	96, 98
13	Chloroform	119.38	83	85, 47
14	1,2-Dichloroethane	98.96	62	64, 27
15	Methyl chloroform	133.41	97	99, 61
16	Benzene	78.12	78	77, 50
17	Carbon tetrachloride	153.82	117	119
18	1,2-Dichloropropane	112.99	63	41, 62
19	Trichloroethylene	131.29	130	132, 95
20	cis-1,3-Dichloropropene	110.97	75	39, 77
21	trans-1,3-Dichloropropene	110.97	75	39, 77
22	1,1,2-Trichloroethane	133.41	97	83, 61
23	Toluene	92.15	91	92
24	1,2-Dibromoethane	187.88	107	109
25	Tetrachloroethylene	165.83	166	164, 131
26	Chlorobenzene	112.56	112	77, 114
27	Ethylbenzene	106.17	91	106
28	m-Xylene	106.17	91	106
29	p-Xylene	106.17	91	106
30	Styrene	104.16	104	78, 103
31	1,1,2,2-Tetrachloroethane	167.85	83	85
32	o-Xylene	106.17	91	106
33	1,3,5-Trimethylbenzene	120.20	105	120
34	1,2,4-Trimethylbenzene	120.20	105	120
35	m-Dichlorobenzne	147.01	146	148, 111
36	Benzylchloride	126.59	91	126
37	p-Dichlorobenzene	147.01	146	148, 111
38	o-Dichlorobenzene	147.01	146	148, 111
39	1,2,4-Trichlorobenzene	181.45	180	182, 184
40	1,1,2,3,4,4-Hexachloro-1,3-butadiene	260.80	225	227, 223

표 3. 저온농축장치 및 기체크로마토그래피/질량분석계 분석조건(예)

저온농축장치	
구 분	조 건
저온농축온도	-30 ℃
저온농축트랩 탈착유량	25 mL/min
저온농축트랩 탈착온도	250 ℃
저온농축트랩 탈착시간	2 min
저온농축트랩 충전제	Tenax TA
GC로의 이송관온도	200 ℃
GC/MS	
컬럼	DB-1 (60 m × 0.32 mm × 1 μm)
컬럼유량	1 ~ 2 mL/min
오븐온도	40 ℃ (4 min) → 10 ℃/min → 250 ℃
MS온도 (ion source)	190 ℃
이송관온도 (transfer line)	200 ℃
질량범위	35 ~ 350 amu
이온화모드	EI (electron ionization) mode

7.1.5 검정곡선의 작성

표준시료 (예 : 1 μmol/mol)를 실제시료의 농도범위 (예 : 1 nmol/mol ~ 100 nmol/mol)에 맞게 희석하여 농도별 표준시료를 제조하여 위의 분석 조건에서 검정곡선을 작성한다.

7.1.6 농도의 계산

표준시료 검정곡선 식으로부터 VOC의 농도를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 결과의 표시

기체크로마토그래피 측정결과는 μmol/mol 단위의 소수점 셋째 자리까지 유효자리수를 표기하고 결과 표시는 소수점 둘째 자리로 표기 한다

9.0 참고자료

9.1 US EPA (1997) Method TO-14A, Determinationof VOCs in ambient air using specially prepared canisters with subsquent analsysis by GC, 2nd Edition.

9.2 US EPA (1997) Method TO-15, Determination of VOCs in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by GC/MS.

9.3 US EPA (1997) Method TO-17, Determination of VOCs in ambient air using active sampling onto sorbent tubes.

9.4 Gholson, A.R., Jayanty, R.K.M. and Storm, J.F. (1990) Evaluation of aluminum Canisters for the Collection and Store of air Toxics, Anal. Chem., 62, 1899-1902.

9.5 McClenny, W.A., Pleil, J.D., Evans, G.F., Oliver, K.D., Holdren, M.W. and Winberry,W.T.(1991) Canister-Based Method for Monitoring Toxic VOCs in Ambient Air, J. AWMA, 41, 1308-1318.

9.6 ISO(1997) Ambient air-Determination of non-methane orgnaic compounds-cryogenic preconcentration and direct FID mehtod. DIS 14965.

9.7 ASTM (1996) Standard test method for determination of VOC in atmospheres (canister sampling methodology). D5466-95.

10.0 부록

표 4. 캐니스터에 의한 VOC 측정 정도관리 목표

물 질 명	목표, 상대표준불확도%	비고
반복성	5	
표준물질	5	
직선성	5	
드리프트(drift)	3	
매질(matrix)	10	
균질성		
안정성	5	
	15	상대합성불확도
정도보증 목표	30	상대확장불확도