

배출가스 중 휘발성유기화합물 -

2021

기체크로마토그래피
(Volatile Organic Compounds in Flue Gas -
Gas Chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 배출가스 중에 존재하는 휘발성유기화합물 (VOCs, volatile organic compounds)의 농도를 측정하기 위한 시험방법으로 시료를 흡착관 또는 시료채취 주머니에 채취하고, 흡착관은 열탈착장치에 직접 연결하거나 흡착제로 이황화탄소를 사용하여 용매추출한 후 이 액을 기체크로마토그래프에 주입하며, 시료채취 주머니에 채취한 시료는 자동연속주입시스템 (on-line system)으로 전량을 주입하거나 기체용 주사기 또는 시료주입루프를 통해 일정량을 기체크로마토그래프에 주입하여 분리한 후 불꽃이온화검출기 (FID, flame ionization detector), 광이온화검출기 (PID, photo ionization detector), 전자포획검출기 (ECD, electron capture detector) 혹은 질량분석기 (MS, mass spectrometer)에 의해 측정한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 배출가스 중에 존재하는 0.10 ppm 이상 농도의 휘발성유기화합물의 분석에 적합하며 방법검출한계는 0.03 ppm 이다.

1.2.2 이 시험방법으로 적용 가능한 휘발성유기화합물은 표 1에 나타나 있다.

표 1. 휘발성유기화합물

| 명 칭 | CAS No. | 화 학 식 | 분자량 |
|--|------------|---------------------------------------|--------|
| 프레온-12 (freon-12) | 75-71-8 | Cl_2CF_2 | 120.91 |
| 클로로메테인 (chloromethane) | 74-87-3 | CH_3Cl | 50.49 |
| 프레온-114 (freon-114) | 76-14-2 | $\text{ClCF}_2\text{CClF}_2$ | 170.93 |
| 염화바이닐 (vinyl chloride) | 75-01-4 | $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ | 62.50 |
| 메틸 브로마이드 (methyl bromide) | 74-83-9 | CH_3Br | 94.94 |
| 염화에틸 (ethyl chloride) | 75-00-3 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ | 64.52 |
| 프레온-11 (freon-11) | 75-69-4 | CCl_3F | 137.38 |
| 바이닐리텐클로라이드 (vinylidene chloride) | 75-35-4 | $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ | 96.95 |
| 다이클로로메테인 (dichloromethane) | 75-09-2 | CH_2Cl_2 | 84.94 |
| 프레온-113 (freon-113) | 76-13-1 | $\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{F}$ | 187.38 |
| 1,1-다이클로로에테인 (1,1-dichloroethane) | 75-34-3 | CH_3CHCl_2 | 98.96 |
| 시스-1,2-다이클로로에틸렌 (<i>cis</i> -1,2-dichloroethylene) | 156-59-2 | $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ | 96.94 |
| 클로로폼 (chloroform) | 67-66-3 | CHCl_3 | 119.38 |
| 1,2-다이클로로에테인 (1,2-dichloroethane) | 107-06-2 | $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ | 98.96 |
| 메틸클로로폼 (methyl chloroform) | 71-55-6 | CH_3CCl_3 | 133.41 |
| 벤젠 (benzene) | 71-43-2 | C_6H_6 | 78.12 |
| 사염화탄소 (carbon tetrachloride) | 56-23-5 | CCl_4 | 153.82 |
| 1,2-다이클로로프로페인 (1,2-dichloropropane) | 78-87-5 | $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ | 112.99 |
| 트라이클로로에틸렌 (trichloroethylene) | 79-01-6 | $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$ | 131.29 |
| 시스-1,3-다이클로로프로펜 (<i>cis</i> -1,3-dichloropropene) | 10061-01-5 | $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$ | 110.97 |
| 트랜스-1,3-다이클로로프로펜 (<i>trans</i> -1,3-dichloropropene) | 10061-02-6 | $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$ | 110.97 |
| 1,1,2-트라이클로로에테인 (1,1,2-trichloroethane) | 79-00-5 | $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$ | 133.41 |

(표 계속)

| 명 칭 | CAS No. | 화 학 식 | 분자량 |
|---|----------|------------------------|--------|
| 톨루엔 (toluene) | 108-88-3 | $C_6H_5CH_3$ | 92.15 |
| 1,2-다이브로모에테인 (1,2-dibromoethane) | 106-93-4 | $BrCH_2CH_2Br$ | 187.88 |
| 테트라클로로에틸렌 (tetrachloroethylene) | 127-18-4 | $Cl_2C=CCl_2$ | 165.83 |
| 클로로벤젠 (chlorobenzene) | 108-90-7 | C_6H_5Cl | 112.56 |
| 에틸벤젠 (ethylbenzene) | 100-41-4 | $C_6H_5C_2H_5$ | 106.17 |
| <i>m</i> -자일렌 (<i>m</i> -xylene) | 108-38-3 | $1,3-(CH_3)_2C_6H_4$ | 106.17 |
| <i>p</i> -자일렌 (<i>p</i> -xylene) | 106-42-3 | $1,4-(CH_3)_2C_6H_4$ | 106.17 |
| 스타이렌 (styrene) | 100-42-5 | $C_6H_5CH=CH_2$ | 104.16 |
| 1,1,2,2-테트라클로로에테인 (1,1,2,2-tetrachloroethane) | 79-34-5 | $CHCl_2CHCl_2$ | 167.85 |
| <i>o</i> -자일렌 (<i>o</i> -xylene) | 95-47-6 | $1,2(CH_3)_2C_6H_4$ | 106.17 |
| 1,3,5-트라이메틸벤젠 (1,3,5-trimethylbenzene) | 108-67-8 | $1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3$ | 120.20 |
| 1,2,4-트라이메틸벤젠 (1,2,4-trimethylbenzene) | 95-63-6 | $1,2,4-(CH_3)_3C_6H_3$ | 120.20 |
| <i>m</i> -다이클로로벤젠 (<i>m</i> -dichlorobenzene) | 541-73-1 | $1,3-Cl_2C_6H_4$ | 147.01 |
| 벤질클로라이드 (benzylchloride) | 100-44-7 | $C_6H_5CH_2Cl$ | 126.58 |
| <i>p</i> -다이클로로벤젠 (<i>p</i> -dichlorobenzene) | 106-46-7 | $1,4-Cl_2-C_6H_4$ | 147.01 |
| <i>o</i> -다이클로로벤젠 (<i>o</i> -dichlorobenzene) | 95-50-1 | $1,2-Cl_2-C_6H_4$ | 147.01 |
| 1,2,4-트라이클로로벤젠 (1,2,4-trichlorobenzene) | 120-82-1 | $1,2,4-Cl_3-C_6H_3$ | 181.45 |
| 1,1,2,3,4,4-헥사클로로-1,3-뷰타다이엔 (1,1,2,3,4,4-hexachloro-1,3-butadiene) | 87-68-3 | C_4Cl_6 | 260.76 |
| 1,3-뷰타다이엔 (1,3-Butadiene) | 106-99-0 | $CH_2CHCHCH_2$ | 54.09 |
| 아크릴로나이트릴 (Acrylonitrile) | 107-13-1 | CH_2CHCN | 53.06 |
| 아닐린 (Aniline) | 62-53-3 | C_6H_7N | 93.13 |

2.0 용어정의

2.1 열 탈착

흡착관에 흡착된 휘발성유기화합물을 열과 불활성기체를 이용하여 탈착한 후, 기체크로마토그래프와 같은 분석 기기로 전달하는 과정을 말한다.

2.2 2 단 열탈착

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

2.3 저온농축관

소량의 흡착제 층을 포함하는 흡착관 (일반적으로 내경 3 mm 이하)으로 환경대기 온도 또는 그 이하 (예시: $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$)의 온도로 유지된다. 흡착관으로부터 휘발성유기화합물을 열적으로 탈착시켜 재농축시키는데 사용되며 열을 가함으로써 휘발성유기화합물이 기체크로마토그래프로 이송된다.

2.4 냉매

열 탈착시스템에서 저온농축관을 매우 낮은 온도로 냉각시키는 데 사용되며, 일반적으로 액체 질소 (끓는점: $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), 액체 아르곤 (끓는점: $-185.7\text{ }^{\circ}\text{C}$), 액체 산소 (끓는점: $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$) 등이 있다. 산소냉매를 사용할 때에는 화재나 폭발에 주의한다. 질소냉매를 사용할 경우에는 과냉각을 방지하기 위한 솔레노이드 밸브를 부착하여 과냉각을 막도록 한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료채취장치

ES 01113 배출가스 중 휘발성유기화합물 시료채취방법 2.2 시료채취장치에 따른다.

3.2 전처리 장치

3.2.1 열 탈착장치

3.2.1.1 흡착관에 흡착된 시료를 가열탈착 (thermal desorption)하여 저온농축장치로 이송하는 장치이다.

3.2.1.2 흡착관을 열 탈착하기 전에 퍼지가스 (purge gas)를 사용하여 대기온도에서 흡착관과 각 시료가 흐르는 유로를 퍼지시켜 흡착관에 함유된 수분을 제거할 수 있다. 이 때 퍼지가스는 99.999 % 이상의 순도를 지닌 헬륨이나 질소와 같은 불활성기체를 사용한다 (단, 기체크로마토그래프/질량분석기 분석에서는 헬륨을 사용한다).

3.2.2 저온농축장치

3.2.2.1 시료채취관보다 작은 내경 (< 3 mm ID)을 가진 관으로 일반적으로 일정량의 흡착제가 충전되어 있는 것을 사용하거나, 컬럼을 사용할 수도 있다.

3.2.2.2 흡착관에서 탈착된 시료를 저온 (예시: -30 °C 이하)에서 농축하고, 다시 고온에서 시료를 탈착하여 기체크로마토그래프의 컬럼으로 이동시키는 역할을 한다.

3.2.2.3 일반적으로 흡착관을 저온으로 유지하기 위해서 액체 질소, 액체 아르곤, 드라이아이스와 같은 냉매를 사용하거나 전기적으로 온도를 강하시킨다.

3.2.2.4 저온농축장치에서 열탈착된 시료를 기체크로마토그래프 컬럼으로 주입할 때 시료를 적당히 분할 (split)하여 주입할 수 있으며, 분리 컬럼의 유량을 조정하여 기체크로마토그래프로 이송할 수 있어야 한다.

3.2.2.5 저온농축 및 열 탈착 시 온도설정 조건은 사용하는 흡착제나 분석물질에 따라서 최적 조건으로 설정하여 사용한다.

3.3 분석 장치

3.3.1 시료 주입구

시료를 기화하여 주입할 수 있는 주입부 (injector)를 갖고 있어야 하며 승온조작이 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 °C로 조절이 가능하여야 하며, 분리능을 향상하고자 한다면 본체의 온도를 -60 °C 까지 낮출 수 있는 기능을 보완하여 사용할 수도 있다.

3.3.3 컬럼

석영 재질로 된 모세관의 내벽에 비극성 고정상이 결합된 컬럼을 사용하며, 컬럼의 길이는 충분한 분해능을 갖기 위해 일반적으로 30 m ~ 60 m 길이에 내경은 0.25 mm ~ 0.53 mm인 것을 사용할 수 있다.

3.3.4 검출기

3.3.4.1 휘발성유기화합물 분석을 위한 검출기는 불꽃이온화검출기, 광이온화검출기, 전자포획검출기 혹은 질량분석기를 사용한다.

3.3.4.2 불꽃이온화검출기, 광이온화검출기, 전자포획검출기는 검출기의 선택적 특성을 활용하여 직렬 혹은 병렬로 연결하여 이중검출기로도 사용이 가능하다.

3.3.4.3 질량분석기의 조건은 스캔모드 (scan mode)에서 ppb 수준의 대상물질에 대한 확인과 분석이 가능하며, 선택이온모드 (SIM mode)에서는 이보다 높은 감도로 분석이 가능하다.

3.3.5 운반기체

3.3.5.1 기체크로마토그래프의 이동상으로 주입된 시료를 컬럼과 질량분석기로 옮겨주는 역할을 하며, 불활성의 건조하고 99.999 % 혹은 그 이상의 고순도를 가진 질소 혹은

헬륨을 사용한다.

3.3.5.2 산소와 유기화합물제거를 위한 필터를 운반기체가 분석장치에 공급되는 라인에 반드시 장착하여 사용한다. 이러한 필터들은 제조사의 지침에 따라서 주기적으로 교환하도록 한다.

3.3.6 열 탈착장치와 기체크로마토그래프와의 연결

3.3.6.1 흡착관에서 열 탈착된 성분의 손실을 최소화하기 위하여 열 탈착시스템과 기체크로마토그래프와의 연결관은 가능한 짧게 유지를 하며 연결관은 일정온도 (약 150 °C 이상)를 유지시켜야 한다. 연결관과 기체크로마토그래프 연결부분은 누출이 없는지를 확인하고 연결관은 용융실리카 또는 동등한 재질을 사용하여 흡착에 의한 손실을 최소화하여야 한다 (그림 1).

3.3.6.2 컬럼은 직접 가열된 열 탈착장치와 기체크로마토그래프와의 연결관을 통해서 연결하거나 열 탈착장치의 2단 열 탈착 저온농축관에 바로 연결되어야 한다.

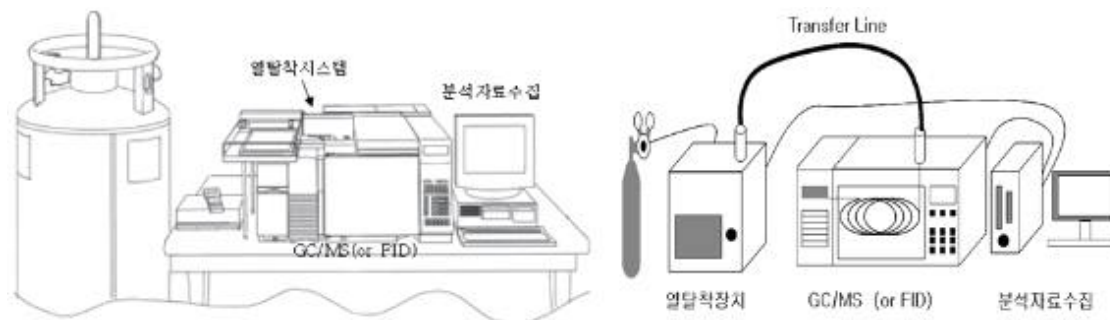


그림 1. 열 탈착장치와 기체크로마토그래프와의 연결

4.0 시약 및 표준용액

4.1 가스상 표준물질

표준물질은 소급성이 명시된 인증표준물질을 구입하여 측정농도에 맞게 직접 사용하거나 저농도로 희석하여 사용한다. 정확한 정량을 위하여 실제 시료와 비슷한 농도 수준인 휘발성유기화합물 표준가스를 흡착관에 흡착시켜 각 성분의 흡착효율과 파과부

피를 확인한 후 검정용 흡착관을 만들어 사용한다.

4.1.1 표준가스를 희석할 때는 오염되지 않은 캐니스터 또는 플루오로수지 등의 불활성 재질의 시료채취 주머니를 주로 사용하며, 이때 캐니스터와 시료채취 주머니의 현장 바탕시료는 반드시 확인해야 한다.

4.1.2 분자량이 상대적으로 큰 방향족 할로겐 화합물을 취급할 때에는 실온에서 이들 화합물들이 시료채취 주머니에 달라붙는 현상이 있으므로 이러한 경우에는 시료채취 주머니를 사용하지 않고 동적인 방법 (dynamic flow method)을 사용하도록 한다.

4.2 액상 표준물질

표준물질은 소급성이 명시된 인증표준물질을 구입하여 측정농도에 맞게 직접 사용하거나 저농도로 희석하여 사용한다. 흡착관을 이용한 휘발성유기화합물 분석 시 시료의 정량을 위해서 흡착관에 휘발성유기화합물을 정량적으로 흡착시켜 사용하여야 한다.

4.2.1 간단한 방법으로 액상 표준원액 (휘발성유기화합물을 메탄올이나 에틸아세테이트와 같은 용매에 녹인)을 시료채취 시 채취된 질량의 범위와 동일하게 흡착관에 흡착하여 검정용 흡착관을 만든다.

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

4.2.3 이때 퍼지가스의 유량은 50 mL/min ~ 100 mL/min 정도로 하여 용매성분을 최대한 제거하도록 하며, 용매성분의 효율적인 제거를 위하여 약간의 열 (50 ℃)을 가할 수도 있다.

4.2.4 이러한 액상 표준물질 검정방법은 휘발성이 큰 물질 (C₅ 이하)일수록 정확한 직선성과 재현성이 떨어지는 우려가 있으므로 실험 시 확인이 필요하다.

4.2.5 용매추출법의 정량에 사용된 표준물질은 20 종 이상의 할로겐 화합물 및 방향족 화합물이 포함된 표준물질 (예시: TCI S0604)을 사용한다.

4.2.6 추출용매는 이황화탄소 (CS₂, carbon disulfide-low benzene grade)를 사용한다 (특급시약에는 분석물질인 BTEX류의 불순물이 포함되어 정량분석에 영향을 준다).

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취 위치

시료채취의 자세한 것은 ES 01114 배출가스 중 굴뚝 배출 시료 채취방법의 2.0 측정 위치, 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

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법검출한계 및 정량한계는 ES 01001 정도보증/정도관리의 4.0 검출한계에 따라 측정한다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.2 정밀도

동일한 시간동안 동일한 조건에서 4회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 봉우리 (peak)의 머무름시간 (RT, retention time)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정·분석의 정밀도는 4 회 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

\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 내에서 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. 시료분석 과정 중, 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회씩의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중간농도에 해당하는 표준용액에 대한 측정값이 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이때 검정곡선 작성용 표준용액은 조제한 표준물질과는 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.5 방법바탕시료의 측정

시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (method blank)¹⁾를 측정한다. 방법바탕시료는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.6 내부정도관리 주기

방법검출한계 및 정밀도·정확도의 측정은 연 1회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1회를 실시하도록 한다. 분석자의 교체, 분석장비의 교체, 시험방법 변경 등이 발생한 경우에도 수시로 실시한다.

7.0 분석절차

7.1 고체흡착 열탈착법

7.1.1 측정기의 각 부분 점검 및 누출여부를 확인하고 순서에 맞추어 전원을 켜다.

7.1.2 시료를 채취한 흡착관은 불활성 글러브 (glove)를 사용하여 테플론 형태의 마개를 제거한 후 열탈착장치에 장착한다.

7.1.3 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.

7.1.4 흡착관을 운반기체 10 mL/min ~ 100 mL/min로 250 °C ~ 325 °C로 가열하여 시료가 완전히 이송될 수 있도록 탈착하고 열탈착된 시료는 -30 °C ~ -150 °C의 저온 농축관에 이송시킨다.

7.1.5 저온농축관에서 농축된 시료를 흡착제의 종류에 따라 다시 250 °C ~ 350 °C의 온도범위에서 1 분 ~ 15 분 이내에 운반기체 1 mL/min ~ 100 mL/min로 탈착시킨다.

[1] 방법 바탕시료는 고순도 질소를 사용한다.

7.1.6 탈착한 시료를 컬럼의 유량을 조정하고 기체크로마토그래프로 이송한다. 이때, 시료의 양이 많거나 민감한 검출기를 사용할 경우, 그리고 고농도 시료에서 수분의 간섭으로 인한 컬럼과 검출기의 피해를 최소화하기 위해 분할 (splitting)을 실시한다. 보통 (10 : 1) 이상으로 분할하는 것이 바람직하다.

7.1.7 저온농축 및 열탈착 시 온도설정 조건은 사용하는 흡착제나 분석물질에 따라서 설정할 수 있다 (단, 시료 탈착효율은 90 % 이상 되어야 한다).

7.2 고체흡착 용매추출법

7.2.1 채취한 시료의 흡착관으로부터 충전제를 2 mL 부피의 용기로 옮긴다.

7.2.2 추출용매 1 mL를 용기에 넣고 20 분 동안 상온에서 정치하여 추출한다.

7.2.3 추출용매는 휘발이 잘되므로 용기의 뚜껑이 없을 경우 시료의 손실을 막기 위하여 반드시 셉텀 (septum)이 있는 용기를 사용한다.

7.3 시료채취 주머니-열탈착법

7.3.1 시료가 들어 있는 시료채취 주머니를 자동연속주입시스템에 연결하거나 일정량을 시료주입루프 또는 기체용 주사기로 주입하여 기체크로마토그래프로 분석한다.

7.3.2 시료채취 주머니를 직접 연결하여 분석할 때 빛에 의한 영향을 받지 않도록 한다.

7.4 기체크로마토그래프 분석

7.4.1 기체크로마토그래프 분석 컬럼에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 기체크로마토그래프 분석이 이루어지게 한다.

7.4.2 광이온화검출기와 전자포획검출기를 이중으로 연결하여 사용할 경우 검출기의 특성에 감응도가 높은 결과를 사용한다 (예시: 할로젠 함유 물질은 전자포획검출기 사

용).

7.4.3 검출기가 질량분석기인 경우에는 스캔모드를 사용하여 성분의 구조와 기체크로마토그래프 머무름시간을 확인하고, 분석성분의 구조는 질량스펙트럼과의 비교 및 표준시료의 질량스펙트럼과의 머무름시간 비교를 통하여 확인한다.

7.4.4 목적성분의 정량분석은 스캔모드에서 휘발성유기화합물의 선택이온을 선정하여 정량분석을 수행하거나, 처음부터 선택이온을 정하여 선택이온모드에서 정량분석을 수행한다.

7.5 검정곡선의 작성

표준물질을 농도에 따라 하나 또는 그 이상을 준비하고, 이 중 하나는 분석물질의 농도 근처에 있는 것이어야 하며, 표준물질 일정량을 분취하여 3개 이상의 농도로 조제하여 검정곡선을 작성한다. 분취량은 분석조건 및 기기감도 등을 고려해 분석자가 임의로 변경할 수 있다. 현장바탕시험용 흡착관은 현장에서 사용한 흡착관과 동일한 것으로 직접 현장에서 시료채취기간 동안 시료채취흡착관과 동일하게 보관한 것 중 하나를 선정하여 분석하고 이를 시료농도에 대해 보정한다.

7.5.1 고체흡착 열탈착법

7.5.1.1 안정화가 끝난 흡착관을 준비한다.

7.5.1.2 농도를 알고 있는 표준물질을 흡착관에 흘려보내 표준시료를 만든다.

7.5.1.3 준비된 표준물질을 열탈착장치와 연결된 기체크로마토그래프로 분석한다.

7.5.2 고체흡착 용매추출법

7.5.2.1 안정화가 끝난 흡착관을 준비한다.

7.5.2.2 농도를 알고 있는 표준물질을 흡착관에 흘려보내 표준시료를 만든다.

7.5.2.3 표준시료의 흡착제를 일정량의 이황화탄소가 담긴 시료병에 담은 후 밀봉하여 30 분간 냉장 보관한 것을 표준용액으로 한다. 이 용액의 일부를 시료주입량과 동일하게 분취하여 기체크로마토그래프로 분석한다.

7.5.3 시료채취 주머니-열탈착법

7.5.3.1 오염되지 않은 시료채취 주머니를 준비한다.

7.5.3.2 시료채취 주머니의 입구를 통해 농도를 알고 있는 표준가스를 주입하여 표준시료를 만든다.

7.5.3.3 시료채취 주머니의 표준시료를 자동연속주입시스템, 시료주입루프 또는 기체용 주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

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

8.1.1 고체흡착 열 탈착법

$$m_s = \frac{(A_s - A_b)}{s} \quad (\text{식 4})$$

여기서, m_s : 시료 중의 분석물질 양 (ng)

A_s : 시료 중의 분석물질에 해당되는 면적 값 (area)

A_b : 검정곡선의 절편에 해당되는 면적 값 (area)

s : 검정곡선의 기울기 (area/ng)

$$C = \frac{m_s - m_b}{V_s} \times \frac{22.4}{M} \quad (\text{식 5})$$

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

m_s : 시료 중의 분석물질 양 (μg)
 m_b : 현장바탕시료 중의 분석물질 양 (μg)
 V_s : 표준상태로 환산한 시료가스의 양 (L)
 M : 분석물질의 분자량 (g/mol)

8.1.2 고체흡착 용매추출법

$$m_s = \frac{(A_s - A_b)}{s} \quad (\text{식 6})$$

여기서, m_s : 시료 중의 분석물질 양 (ng/mL)
 A_s : 시료 중의 분석물질에 해당되는 면적값 (area)
 A_b : 검정곡선의 절편에 해당되는 면적값 (area)
 s : 검정곡선의 기울기 (area/(ng/mL))

$$C = \frac{(m_s \times V_s) - (m_b \times V_b)}{V_s} \times \frac{22.4}{M} \quad (\text{식 7})$$

여기서, C : 배출가스 중 분석물질의 농도 (ppm 또는 $\mu\text{mol/mol}$)
 m_s : 시료 중의 분석물질 양 ($\mu\text{g/mL}$)
 V_s : 시료 용매 추출액 (mL)
 m_b : 현장바탕시료 중의 분석물질 양 ($\mu\text{g/mL}$)
 V_b : 현장바탕시료 용매 추출액 (mL)
 V_s : 표준상태로 환산한 시료가스의 양 (L)
 M : 분석물질의 분자량 (g/mol)

8.1.3 시료채취 주머니-열 탈착법

$$C = C_a \times \frac{V_{std}}{V_a} \quad (\text{식 8})$$

여기서, C : 배출가스 중 휘발성유기화합물의 농도 (ppm 또는 $\mu\text{mol/mol}$)
 C_a : 검정곡선에 의해 계산된 물질의 농도 (ppm)
 V_{std} : 열 탈착장치에 주입한 표준가스의 양 (mL)
 V_a : 열 탈착장치에 주입한 시료가스의 양 (mL)

8.2 결과의 표시

측정결과는 ppm 단위로 소수점 셋째 자리까지 계산하고, 결과 표시는 소수점 둘째 자리로 표기한다. 방법검출한계 미만의 값은 불검출로 표시한다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Methods 28, 40 CFR Part 60, Appendix A, "Determination of Gaseous Organic Compound by Direct Interface GC/MS", United States Environmental Protection Agency, (1997)

9.2 US EPA Methods 18, 40 CFR Part 60, Appendix A, "Measurment of Gaseous Organic Compound Emissions by GC", United States Environmental Protection Agency, (2019)

9.3 US EPA Method TO-15, EPA 625/R-96-010b, "Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air", United States Environmental Protection Agency, (1999)

9.4 US EPA Method TO-17, Second Edition, EPA 625/R-96/010b, "Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air", United States Environmental Protection Agency, (1999)

9.5 유해대기오염물질 인벤토리 구축사업 (III), 2009, 국립환경과학원

9.6 유해대기오염물질 인벤토리 구축사업 (IV), 2010, 국립환경과학원

9.7 유해대기오염물질 인벤토리 구축사업 (V), 2011, 국립환경과학원

10.0 부록

표 2. 시험기준 요약표

| 배출가스 중 휘발성유기화합물 - 기체크로마토그래프법 (Volatile Organic Compounds in Flue Gas - Gas Chromatography) | |
|---|--|
| 분자식 및 특징: 높은 증기압을 가진 휘발성유기화합물 | |
| 정량범위: 0.10 ppm 이상 | |
| 간섭물질: 수분 (splitting을 실시하여 피해 최소화) | |
| 시료채취 | |
| 방법: 흡착관법, 시료채취 주머니법 | |
| 흡수액: 해당 없음 | |
| 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: 해당 없음 | |
| 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, GC/ECD, GC/PID 등) | |
| 물질: 휘발성유기화합물 | |
| 주입구: 흡착관법: ATD (열 탈착장치) 시료채취 주머니법: 시료를 흡입하여 저온농축관에 농축 후 열탈착 | |
| 표준물질: 액상표준물질 및 가스표준물질 | |
| 검정곡선: 표준물질을 희석하여 3 개 이상 농도로 작성 | |
| 컬럼: 석영 재질로 된 모세관의 내벽에 비극성 고정상 결합된 컬럼 길이: 30 m ~ 60 m , 내경 : 0.25 mm ~ 0.53 mm | |
| 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 | |