

배출가스 중 에틸렌옥사이드 - 시료채취

2021

주머니 - 기체크로마토그래피

(Methods for Determination of Ethylene Oxide in Fuel Gas -
Tedlar Bag Sampling - Gas Chromatography)

1.0 개 요

이 방법은 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 에틸렌옥사이드 농도를 측정하기 위한 시험방법이다. 대기 중 에틸렌옥사이드의 시료채취 및 분석에 대한 과정을 포함하고 있다.

1.1 목적

이 방법은 대기압에서 시료채취 주머니를 이용한 시료채취 과정들을 나타내고 있다. 시료채취 주머니에 채취한 시료를 가스주사기 또는 시료 주입루프를 통해 일정량을 직접 기체크로마토그래프에 주입하여 에틸렌옥사이드를 분리한 후 불꽃이온화검출기 (FID, Flame Ionization Detector)에 의해 측정한다.

1.2 적용범위

이 방법은 배출가스 중에 존재하는 에틸렌옥사이드화합물이 고농도^㉑이거나 시료채취 후 8 시간 이내에 분석되어지는 경우에 적용된다. 시료채취 주머니를 이용해 직접 GC 분석법으로 분석할 경우 1.00 ppm ~ 5 000 ppm 범위에서 측정할 수 있다. 방법검출한계는 0.31 ppm이다.

1.3 간섭 물질

[1] 시료채취 주머니에 시료를 채취한 후 에틸렌옥사이드용 검지관을 사용하여 대략적인 농도를 파악한 후 분석법을 결정한다.

배출가스는 대부분 수분을 포함하고 있으므로 수분량이 많은 경우에는 시료의 수분을 제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 한다.

2.0 용어 정의

3.0 측정기기 및 기구

시료채취 주머니와 시료채취장치는 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

시료채취방법은 시료채취 주머니법으로 하고, 시료채취지점은 배출가스를 대표할 수 있는 곳을 선택하고, 동일 채취 위치에서 빠른 시간 내에 연속적으로 2 회 이상 채취하는 것이 바람직하다.

3.1.1 시료채취 주머니법

시료채취관, 응축기, 응축수 트랩, 흡인용 기밀용기, 펌프로 구성되고, 각 장치의 모든 연결부위는 테플론 관을 사용하여 연결하며, 시료채취 주머니는 시료 채취동안이나 채취 후 반드시 직사광선을 받지 않도록 한다. 흡인용 기밀용기에 시료채취 주머니를 넣고 펌프를 사용하여 흡인용 기밀용기의 공기를 빼내 압력이 낮아지게 되면 외부공기와 용기 내의 압력차에 의해 채취지점의 가스는 시료채취 주머니 내로 유입된다. 단, 소각시설이나 발전시설의 배출구같이 시료채취 주머니 내로 입자상물질의 유입이 우려되는 경우에는 분석하고자 하는 물질의 농도에 영향을 미치지 않도록 유리섬유 또는 석영 재질 등의 여과재를 사용하여 입자상 물질을 걸러주어야 한다.

또한, 배출가스의 온도가 100 ℃ 미만으로 시료채취 주머니 내에 수분응축의 우려가 없는 경우, 응축기 및 응축수 트랩을 사용하지 않아도 무방하다.

3.1.1.1 시료채취 주머니

시료채취 주머니는 새것을 사용하는 것을 원칙으로 하되, 만일 재사용 시에는 제로 가스화 동등 이상의 순도를 가진 질소나 헬륨가스를 채운 후 24 시간 혹은 그 이상 동안 백을 놓아둔 후 퍼지 (purge)시키는 조작을 반복하고, 백에 위의 가스를 채취하여 기체크로마토그래프를 이용하여 사용 전에 오염여부를 확인하고 오염되지 않은 것을 사용한다. 일반적으로 2 L ~ 10 L 규격의 백을 사용하고, 테플론 슬리브 및 실리콘 고무 패킹이 달린 마개를 갖춘 것을 사용한다. 흡입용 기밀용기에 넣어서 시료 가스를 채취한다.

3.1.1.2 흡입용 기밀용기

흡입용 기밀 용기는 2 L ~ 10 L 시료채취 주머니를 담을 수 있어야 하며, 용기가 완전 진공이 되도록 밀폐된 구조의 것을 사용하여야 한다.

3.1.1.3 흡입펌프

흡입용 기밀용기 내의 공기를 빨아들여 상자 내부를 진공상태로 할 수 있는 용량의 것이어야 한다.

3.1.1.4 채취관

채취관 재질은 배출가스 중의 부식성 가스에 의해 부식되지 않는 재질인 유리관, 석영관, 불소 수지관 등으로, 120 °C 이상까지 가열이 가능한 것이어야 한다.

3.1.1.5 여과재

시료 가스 중에 먼지 등이 혼입되는 것을 방지하기 위해서 채취관의 앞 또는 적당한 위치에 여과재를 채운다. 여과재는 배출가스 중의 성분과 화학반응을 일으키지 않는 것으로 실리카 울, 알칼리 유리솜을 사용한다.

3.1.1.6 응축기 및 응축수 트랩

응축기 및 응축수 트랩은 유리재질이어야 하며, 응축기는 배출가스를 20 °C 이하로 낮출 수 있는 용량이어야 하고 상단 연결부는 밀봉 그리스를 사용하지 않고도 누출이 없도록 연결해야 한다.

3.2 측정 장치

시료채취 주머니 내의 시료 전량을 자동연속주입시스템으로 주입하거나 일정량을 시료 주입루프 또는 가스주사기로 주입하고 기체크로마토그래프로 주입한다. 시료를 주입하기 전 시료 주입루프 또는 가스주사기를 시료로 충분히 평형화시킨 후, 기체크로마토그래프에 주입한다.

3.2.1 기체크로마토그래프 (GC)

불꽃이온화검출기 (FID)가 장착 된 기체크로마토그래프를 사용한다.

3.2.2 컬럼 (Column)

컬럼은 60/80 mesh Carbopack B, 60/80 mesh Chromosorb 102, Phenapiwax 12 %, Porapak QS (100/200 mesh) 또는 석영 재질로 된 모세관의 내벽에 비극성 정지상이 결합된 컬럼을 사용하며, 컬럼의 길이는 충분한 분해능을 갖기 위해 일반적으로 50 m ~ 60 m 길이에 내경은 0.25 mm ~ 0.53 mm인 것을 사용할 수 있다.

3.2.3 운반기체 (Carrier gas)

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

3.2.4 연소기체

불꽃이온화검출기에 사용 가능한 순도의 공기, 수소를 사용한다.

4.0 시약 및 표준물질

4.1 가스표준물질^[2]

표준물질은 소급성이 명시된 ppm 농도의 인증표준물질을 구입하여 ppm 측정농도에 맞게 직접 사용하거나 ppb 농도로 희석하여 사용한다. ppm 농도를 ppb 농도^[3]로 희석하는 방법은 다음과 같다. 먼저 ppm 농도의 표준가스를 시료채취 주머니에 옮긴다. 이때 ppm 농도를 담은 백은 고순도 질소로 여러 번 퍼지한 후 ppm 농도로 1회 이상 퍼지한 다음에 ppm 농도를 받는다. ppb 농도를 만들 백도 질소로 퍼지한 후 일정량의 질소를 담고, 가스용 주사기로 일정량의 ppm 농도를 주입하여 ppb 농도의 표준물질을 조제한다.

4.2 가스 주사기

가스를 사용할 경우 1 mL와 2 mL의 용량으로 가스 타이트 주사기를 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

시료채취지점에 관계된 상황을 기록지에 기록한다. 강한 풍속, 나쁜 기상 상태 및 입자의 영향을 방지하기 위해 보호막 (shelter)을 설치한다.

5.1 시료채취 위치

시료채취의 자세한 것은 ES 01114의 2.0 측정 위치, 측정공 및 측정점의 선정에 따른다.

5.2 시료채취 주머니를 이용한 시료채취

[2] 에틸렌옥사이드는 독성과 가연성이 큰 물질이므로 반드시 후드 안에서 취급되어야 한다.

[3] ppb 표준시료의 조제 불확도는 5 % 이내이어야 한다.

6.0 정도관리

6.1 방법검출한계 및 정량한계 측정

방법검출한계 (MDL, Method Detection Limit) 및 정량한계 (MQL, Minimum Quantification Limit)는 정량한계 부근 농도의 표준물질을 7 회 반복 측정한 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.14 ^[4]를 곱하여 MDL을 구하고, 10을 곱하여 MQL을 구한다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.2 정밀도

동일한 시간동안 동일한 조건에서 4 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 봉우리의 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.

[4] 7 회 반복분석에 대한 99 % 신뢰구간에서의 t 분포 값

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

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)^[5]를 측정하며, 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하고 측정값은 검출한계 이하이어야 한다.

6.6 내부 정도관리 주기

내부 정도관리 주기는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석장비의 주요 부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등에는 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.

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

7.0 분석절차^[6]

7.1 시료주입

시료채취 주머니 내의 시료 일정량을 시료주입루프 또는 가스주사기로 주입하고 기체크로마토그래프로 분석한다.

7.2 기체크로마토그래프 분석

기체크로마토그래프 분석컬럼에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 기체크로마토그래프 분석이 이루어지게 한다. GC/FID를 사용하여 정량분석을 수행한다.

7.3 표준물질 검정곡선 작성

표준물질을 농도에 따라 하나 또는 그 이상을 준비하고, 이중 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.

7.3.1 오염되지 않은 시료채취 주머니를 준비한다.

7.3.2 시료채취 주머니의 입구를 통해 농도를 알고 있는 표준가스를 주입하여 검정곡선용 표준시료를 조제한다.

7.3.3 자동연속주입시스템, 시료주입루프 또는 가스 주사기를 표준가스로 충분히 평형화시킨다.

[6] 각 실험실은 시험방법에 해당되는 표준작업절차서(SOP)를 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) 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.

7.3.4 시료채취 주머니의 표준물질을 자동연속주입시스템, 시료주입루프 또는 가스주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

$$C = C_a \times \frac{V_{std}}{V_a} \quad (\text{식 3})$$

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

C_a : 검정곡선에 의해 계산된 에틸렌옥사이드의 농도 (ppm)

V_{std} : 표준가스 주입량 (μL)

V_a : 시료가스 주입량 (μL)

8.2 결과의 표시

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

9.0 참고자료

9.1 CAL-EPA Method 431, “Determination of Ethylene Oxide Emissions from Stationary Sources”, California Environmental Protection Agency, (1998)

9.2 “Ontario Air Standards For Ethylene Oxide”, Ontario Ministry of the Environment Standards Development Branch, (2007)

9.3 NIOSH, Method 1614, “NIOSH Manual of Analytical Methods fourth edition”, National Institute of Occupational Safety & Health, (1994)

10.0 부록

표 1. 에틸렌옥사이드의 기체크로마토그래프 실험조건(예)

| 분석기기 | 구성요소 | 분석조건 |
|--------|----------------|------------------------------------|
| GC-FID | Column | GS-Q (30 m × 0.53 mm) |
| | Oven Temp. | 40 °C (4 min) → 10 °C/min → 180 °C |
| | Column flow | 5 mL/min |
| | Inlet temp. | 100 °C |
| | loop injection | 552 µL |
| | Detector temp | 240 °C |

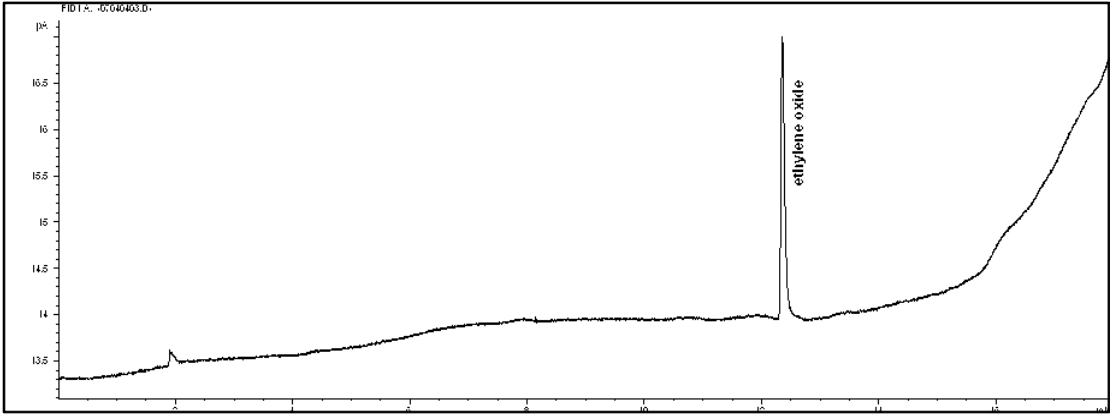


그림 1. 표준물질의 GC/FID 크로마토그램 (예)

표 2. 시험기준 요약표

| 배출가스 중 에틸렌옥사이드 - 시료채취 주머니 - 기체크로마토그래프법 (Methods for Determination of Ethylene Oxide in Fuel Gas - Tedlar Bag Sampling - GC Method) | |
|--|--|
| 분자식 및 특징: C_2H_4O , 높은 증기압을 가진 휘발성유기화합물 | |
| 정량범위: 1.00 ppm ~ 5 000 ppm | |
| 간섭물질: 수분 | |
| 시료채취 | |
| 방법: 시료채취 주머니법 | |
| 흡수액: 해당 없음 | |
| 흡입속도: 1 L/min ~ 2 L/min | |
| 표준채취량: 1 L ~ 10 L | |
| 이동: 해당 없음 | |
| 보관: 햇빛에 직접 노출 금지 | |
| 분석용 시료용액: 해당 없음 | |
| Blank: 시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (method blank) | |
| 측정 | |
| 방법: 기체크로마토그래프법(GC/MSD, GC/FID 등) | |
| 물질: 에틸렌옥사이드 | |
| 주입구: 시료채취 주머니 내의 시료 전량을 자동연속주입시스템으로 주입하거나 일정량을 시료 주입루프 또는 가스 주사기로 주입하고 기체크로마토그래프로 주입 | |
| 표준물질: 가스표준물질 | |
| 검정곡선: 표준물질을 희석하여 3 개 이상 농도로 작성 | |
| 컬럼: 60/80 mesh Carbopack B, 60/80 mesh Chromosorb 102, Phenapiwax 12 %, Porapak QS (100/200 mesh) 또는 석영 재질로 된 모세관의 내벽에 비극성 고정상 결합된 컬럼 (길이: 50 m ~ 60 m , 내경 : 0.25 mm ~ 0.53 mm) | |
| 정도관리 | |
| 주기: 연 1 회 이상 | |
| 방법검출한계: 0.31 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 | |