

배출가스 중 프로필렌옥사이드

2021

- 용매추출 - 기체크로마토그래피

(Propylene Oxide in Flue Gas

- Solvent Extraction - Gas Chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 용제의 증발 또는 화학반응에 의해 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 프로필렌옥사이드 (Propylene Oxide) 농도를 측정하기 위한 시험방법이다. 배출가스 중 프로필렌옥사이드의 시료채취 및 분석에 대한 과정을 포함하고 있다.

1.2 적용범위

1.2.1 시료채취 주머니를 이용한 방법을 시료채취방법으로 하고 채취한 시료를 흡착관 (charcoal tube)에 흡착하여 CS₂로 용매추출한 후 기체크로마토그래프로 프로필렌옥사이드를 분리한 후 불꽃이온화검출기 (FID, Flame Ionization Detector)나 질량분석기 (MS)에 의해 분석한다. 이 방법은 배출가스 중에 존재하는 프로필렌옥사이드 화합물이 저농도^㉑이거나 시료채취 후 8 시간 이내에 분석할 수 없고, 시료 안정성에 의심이 되는 경우에 적용된다.

1.2.2 프로필렌옥사이드의 정량범위는 4.00 ppm 이상이며, 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 1.20 ppm이다

1.3 간섭 물질

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

배출가스는 대부분 수분을 포함하고 있으므로 상대 습도가 높은 경우에는 시료의 수분을 제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 한다.^[2]

또한, 배출가스를 기체크로마토그래프로 분석하는 과정에서 거의 같은 머무름 시간을 가지는 화합물들이 존재할 수 있다.

표 1. 프로필렌옥사이드 분석 시 간섭물질 목록

| Compound | Retention time (min) | | |
|---------------------|----------------------|------------|------------|
| | Chromosorb 102 | Phenapiwax | Porapak QS |
| Freon 12 | 0.88 | 2.2 | 1.12 |
| Methylene chloride | 0.99 | 2.8 | 1.01 |
| Vinyl chloride | 1.23 | 2.9 | 1.48 |
| Freon 11 | 3.09 | 3.7 | 3.69 |
| Ethyl chloride | 1.95 | 3.8 | 2.22 |
| Ethylene Oxide | 1.38 | 3.8 | 1.53 |
| Methyl bromide | 1.67 | 3.9 | 1.76 |
| Propylene oxide | 1.88 | 4.9 | 2.42 |
| Vinylidene chloride | 3.44 | 5.0 | 4.07 |
| Carbon disulfide | 2.89 | 7.0 | 3.08 |
| Butylene oxide | 6.10 | 8.3 | 7.91 |
| Acrylonitrile | 2.74 | 9.0 | 3.32 |
| Benzene | 3.26 | 14.8 | 11.07 |

2.0 용어 정의

2.1 컬럼

본 시험방법에서는 분리관 컬럼을 사용하고, 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.

2.2 파과부피

일정농도의 시료가 흡착관에 흡착되는 초기 시점부터 일정시간이 흐르게 되면 흡착관

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

내부에 상당량의 시료가 포화되기 시작하고 전체 시료량의 5 % 이상이 앞쪽 흡착관을 통과하게 되면 파파가 일어난 것으로 보고 뒤쪽 흡착관 내부로 흘러간 총 부피를 파파부피라 한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료채취장치

이 방법은 저농도 시료인 경우의 기체크로마토그래프에 적용한다. 시료채취 주머니의 시료가 활성탄표면에 흡착되는 것을 이용하는 방법으로 채취장치는 시료채취 주머니, 저유량 튜브홀더, 흡착관, 흡입펌프로 구성되며, 각 장치의 모든 연결부위는 테플론 관을 사용하여 연결한다. 장치의 구성은 다음과 같다.

3.1.1 시료채취 주머니

시료채취 주머니법에 의해 채취된 시료채취 주머니 시료를 사용한다.

3.1.2 튜브홀더

저유량의 시료를 채취할 수 있는 홀더를 사용한다.

3.1.3 흡착관

흡착관은 유리관 (예: 10 × 110 mm)에 제조된 활성탄 흡착관 (coconut shell charcoal, 800 mg/200 mg)을 사용한다. 이 흡착관은 3 L ~ 20 L의 시료를 흡착하는데 적당하다.

3.1.4 흡입펌프

흡입펌프는 사용목적에 맞는 용량의 펌프를 사용하며, 본 시험법에서는 저용량 펌프를 사용한다. 유량의 범위는 0.1 L/min ~ 2 L/min으로 한다.

3.2 분석 장치

3.2.1 기체크로마토그래프 (GC)

프로필렌옥사이드 분석을 위한 분석검출기는 불꽃이온화검출기 (FID)나 질량분석기 (MS)를 사용한다. 질량분석기를 사용하는 경우 스캔모드 (scan mode)에서 ppb 수준의 대상물질에 대한 확인과 분석이 가능하며, 선택이온모드 (selected ion monitoring mode)에서는 이보다 높은 감도로도 분석이 가능하다.

3.2.2 GC 컬럼 (GC 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 고정상이 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 주입된 시료를 컬럼과 질량분석기로 옮겨주는 역할을 하며, 불활성의 건조하고 99.999 % 혹은 그 이상의 고순도를 가진 질소 혹은 헬륨을 사용한다. 산소와 유기화합물 제거를 위한 필터를 운반기체가 분석장치에 공급되는 라인에 반드시 장착하여 사용한다. 이러한 필터들은 제조사의 지침에 따라서 주기적으로 교환하도록 한다.

3.2.4 연소기체

불꽃이온화검출기에는 기기별 사용 가능한 순도의 공기, 수소를 사용한다.

4.0 시약 및 표준물질

4.1 가스상 표준물질^[3]

[3] 프로필렌옥사이드는 독성과 가연성이 큰 물질이므로 반드시 후드 안에서 취급되어
저야 한다.

표준물질은 소급성이 명시된 ppm 농도의 인증표준물질을 구입하여 ppm 측정농도에 맞게 직접 사용하거나 ppb 농도로 희석하여 사용한다.

4.2 표준흡착관

표준가스를 희석하여 농도별로 흡착관에 일정량을 흡착하여 사용한다.

4.3 탈착액 (CS₂)^[4]

이황화탄소는 크로마토그래프 분석등급이어야 하며 프로필렌옥사이드의 기체크로마토그래피 머무름 시간에 영향을 미치는 물질을 포함하고 있지 않는 것이어야 한다.

4.4 기체용 주사기

가스를 사용할 경우 1 mL와 2 mL의 용량으로 기체용 주사기 (gastight syringe)를 사용한다.

4.5 마이크로 주사기 (Micro syringes)

용매추출법에 사용할 표준용액의 조제 및 시료의 주입에 알맞은 용량 (10 µL, 100 µL, 1000 µL) 으로 사용한다.

4.6 피펫 (Pipette)

차갑게 식힌 CS₂ 5 mL를 바이알에 주입할 때 사용한다.

4.7 바이알 (Vials)

시료 탈착과 표준시료 저장을 위한 것으로 폴리에틸렌이나 테플론 면을 갖는 스크류마개와 셉텀 (septum) 밸브 마개가 달린 것으로 사용한다.

4.8 교반기

[4] CS₂ 증기는 독성과 가연성이 큰 물질이므로 반드시 후드 안에서 취급되어야 한다.

시료의 탈착을 원활히 하기 위해 교반기를 사용한다.

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.

5.2 시료채취

ES 01113 배출가스 중 휘발성유기화합물 시료채취방법의 2.3.1 시료채취 주머니 방법을 따른다. 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.

6.0 정도관리

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 산출한다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.2 정밀도

동일한 시간 동안 동일한 조건에서 4 회 이상 반복 분석하여 크로마토그램의 적분 면적과 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 중간 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^㉔를 측정한다. 방법바탕시료는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.6 내부 정도관리 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 시료 흡착

시료채취 주머니에 채취한 시료를 흡착관 (charcoal tube)에 흡착하는 방법은 다음과 같다.

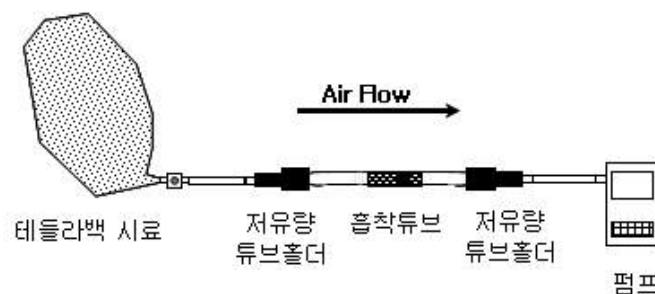


그림 10. 흡착관을 이용한 시료채취

7.1.1 흡착관의 양쪽 끝단을 적어도 내경의 1/2이 되도록 절단면을 그어 깨뜨린다.

7.1.2 시료가 채취된 시료채취 주머니와 흡착관의 앞층 (front section)을 연결하고 흡착관의 뒷층 (backup section)과 펌프를 저유량 튜브홀더로 연결한다. 이때, 시료채취용 도관과 시료 흡인용 도관은 가능한 한 짧게 연결한다.

7.1.3 시료채취 주머니의 채취콧을 열고 시료채취 주머니 안에 시료 가스를 흡착관에

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

약 100 mL/min ~ 200 mL/min으로 채취한다. 흡착관의 최대 허용 채취 용량은 20 L까지 가능하다.^[6]

시료의 습도가 85 % 이상이거나 온도가 35 % 이상인 경우 최대 허용 채취 용량은 10 L까지 가능하다.

7.1.4 시료 채취를 완료하면 시료채취 주머니의 채취꼭을 닫고 흡인 펌프를 정지시키고, 시료채취 유량, 온도 및 압력을 측정한다.

7.1.5 시료를 채취한 흡착관은 양쪽 끝단을 폴리에틸렌 재질의 마개를 이용하여 단단히 막고 마개가 달린 바이알 등에 넣어 이중으로 외부공기와의 접촉을 차단하여 분석 전까지 4 °C 이하에서 냉장 보관하여 가능한 빠른 시일 내에 분석한다.^[7]

7.2 고체흡착 용매추출

7.2.1 흡착관의 앞층과 뒷층의 라벨이 붙은 바이알 2 개를 준비하여 CS₂ 5 mL를 피펫으로 정확히 취하여 바이알의 마개를 잘 막고 얼음용기에 넣어 적어도 10 분 동안 차갑게 한다.

7.2.2 흡착관의 플라스틱 마개를 열고 플러그 바로 위에 선을 긋고 절단 시킨다. 유리 섬유 마개를 버리고 앞층의 활성탄을 차갑게 식힌 CS₂ 바이알에 천천히 (약 10 초) 넣고 마개를 막는다.

7.2.3 우레탄폼 마개를 버리고 뒷층의 활성탄을 차갑게 식힌 CS₂ 바이알에 천천히 (약 10 초) 넣고 즉시 마개를 막는다.

7.2.4 실온에서 5 분 ~ 10 분 동안 교반시킨다. 프로필렌옥사이드의 손실을 최소화하기 위해 30 분 이내에 분석하거나 바로 분석이 불가능 한 경우, 드라이아이스에서 1 시간 내에 보관한 후 분석한다.

7.3 기체크로마토그래프 분석

[6] 시료의 농도가 너무 고농도이거나 펌프 흡인유량이 높고, 채취 시간이 긴 경우 프로필렌옥사이드의 파과 (breakthrough)로 인한 시료 손실이 발생할 수 있다.

[7] 시료가 흡착된 흡착관을 운송할 경우, 아이스박스에 보관하여 운송하여야 한다.

GC 분석 컬럼에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 GC 분석이 이루어지게 한다. GC/FID 사용 시 목표 성분이 분리될 수 있도록 방해요인을 확인하여 머무름시간을 확인하고, 검출기가 질량분석기인 경우 스캔모드를 사용하여 성분의 구조와 머무름시간을 확인한다^[8]. 또한 분석성분의 구조는 MS 라이브러리 (library) 스펙트럼과의 비교 및 표준물질의 스펙트럼과의 머무름시간 비교를 통하여 확인한다. 프로필렌옥사이드의 정량분석은 스캔모드에서 프로필렌옥사이드의 선택이온을 선정하여 EI (extracted ion) 스펙트럼으로부터 정량분석을 수행하거나, 처음부터 선택이온을 정하여 선택이온모드에서 정량분석을 수행한다.

표 1. 프로필렌옥사이드에 대한 GC/MS 분석조건의 예

| 분석기기 | 구성요소 | 분석조건 |
|-------|----------------|---|
| GC-MS | 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 |
| | 정량이온/확인이온 | 58 / 43 |

7.4 표준물질 검정곡선 작성

표준물질을 농도에 따라 하나 또는 그 이상을 준비하고, 이 중 어느 하나는 분석물질의 농도 근처에 있는 것이어야 하며, 표준물질 일정량을 흡착관에 흡착시켜 3 개 이상의 농도로 검정곡선을 작성한다. 현장바탕시험용 흡착관은 현장에서 사용한 흡착관과 동일한 것으로 시료채취 기간 동안 시료채취 흡착관과 동일하게 보관한 것 중 하나를 선정하여 분석하고 이를 시료농도에 대해 보정한다.

7.4.1 농도를 알고 있는 표준물질을 흡착관에 흘려보내 검정곡선용 표준 흡착관을

[8] FID를 검출기로 사용할 경우에는 먼저 질량분석기로서 목표 성분의 봉우리가 다른 성분의 봉우리과 겹쳐서 방해를 받고 있지 않은지를 확인 (봉우리 순도 확인)한 후 분석을 수행한다. FID에서 목표 성분인 프로필렌옥사이드가 충분히 분리되어 방해요인이 없어 머무름시간만으로 확인이 가능한 경우 프로필렌옥사이드 분석에 사용된다.

조제한다.

7.4.2 준비된 표준흡착관을 CS₂로 탈착시켜 탈착액 일정량을 기체크로마토그래프로 분석한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

표준시료 검정곡선에서 프로필렌옥사이드 면적값의 농도 (μg)를 구하고 다음 식에 의해 배출가스 중 프로필렌옥사이드의 농도 (ppm 또는 μmol/mol)를 구한다.

$$C = \frac{m_{cor}}{V_{m(std)}} \times \frac{22.4}{M} \quad (\text{식 3})$$

여기서, C : 배출가스 중 프로필렌옥사이드의 농도 (ppm 또는 μmol/mol)

m_{cor} : 환산된 프로필렌옥사이드의 양 (μg)

$V_{m(std)}$: 표준상태로 환산한 시료 가스의 양 (L)

M : 프로필렌옥사이드의 분자량 (58.08 g/mol)

22.4 : 0 °C, 760 mmHg 에서의 이상기체 몰부피 (L/mol)

$$m_{cor} = m \times v \quad (\text{식 4})$$

여기서, m_{cor} : 환산된 프로필렌옥사이드의 양 (μg)

m : 검정곡선에 의해 계산된 프로필렌옥사이드의 농도 (μg/mL)

(앞층과 뒷층의 농도를 합한 값) ^[9]

v : 추출 시 사용한 CS₂의 부피 (mL)

$$V_{m(std)} = V \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{P_a}{760} \quad (\text{식 5})$$

여기서, $V_{m(std)}$: 표준상태로 환산한 시료가스의 부피 (L)

V : 가스미터로 측정한 흡인가스량 (L)

T : 시료흡착시의 온도 (°C)

[9] 뒷층의 농도가 전체 (앞층과 뒷층을 합한 농도) 농도의 5 % 이상이면 파과의 발생이 의심되며, 이 경우 시료채취와 저장상태의 재검토나 다시 시료를 채취해야 한다.

P_a : 대기압 (mmHg)

8.2 결과의 표시

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

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method TO-15, Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), (1999)

9.2 NIOSH, Method 1612 Issue 2, Propylene Oxide - NIOSH Manual of Analytical Methods fourth edition, (1994)

9.3 OSHA, Method 88, Propylene Oxide, (1991)

10.0 부록

표 2. 시험기준 요약표

| 배출가스 중 프로필렌옥사이드 - 용매추출 - 기체크로마토그래피 Propylene Oxide in Flue Gas - Solvent Extraction - Gas Chromatography | |
|--|--|
| 분자식 및 특징: C_3H_6O , 에테르와 같은 냄새를 가진 무색 액체 | |
| 정량범위: | 4.00 ppm 이상 |
| 간섭물질: | 상대 습도가 높은 경우에는 시료의 수분을 제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 함. 또한, 거의 같은 머무름 시간을 가지는 화합물들이 존재할 수 있음 |
| 시료채취 | |
| 방법: | 흡착관법, 시료채취 주머니법 |
| 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 |
| 측정 | |
| 방법: | 기체크로마토그래프법 |
| 물질: | Propylene Oxide (C_3H_6O) |
| 탈착용액: | 이황화탄소(CS_2) |
| 컬럼: | GS-Q (30 m × 0.53 mm) |
| 컬럼유속: | 5 mL/min |
| 오븐온도: | 40 °C (4 min) → 10 °C/min → 180 °C |
| 주입온도: | 100 °C (loop injection ; 552 µL) |
| 검출기온도: | 240 °C |
| 정량이온: | 58 |
| 확인이온: | 43 |
| 검출기: | 불꽃이온화검출기(FID) 또는 질량분석기(MS) |
| 정도관리 | |
| 주기: | 연 1 회 이상 |
| 방법검출한계: | 1.20 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 |