

## 환경대기 중 유해 휘발성 유기화합물(VOCs)

2021

## 시험방법 - 고체흡착법

(Methods for Determination of Hazardous and Volatile

Organic Compounds in Ambient Air - Adsorbent Trap Method)

## 1.0 개요

## 1.1 목적

이 방법은 환경대기 중 휘발성유기화합물 (VOC, volatile organic compounds)에 대해 흡착관/기체크로마토그래피에 기반을 둔 시료채취 및 분석 방법을 기술한다.

## 1.2 적용범위

이 방법은 대기환경 중에 존재하는 미량의 휘발성유기화합물 (이하 VOCs라 함)을 측정하기 위한 시험방법이다. 특히, 본 시험방법은 대기환경 중 0.5 nmol/mol ~ 25 nmol/mol 농도의 휘발성유기화합물질의 분석에 적합하다. 고체흡착 열탈착법의 경우에 표 1에 나타나 있는 유해대기오염 휘발성유기화합물질이 주요 적용대상이 된다. 이외에도 C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub> 까지 해당되는 기타 주요 VOCs (표 2)에 광범위하게 적용될 수 있으며 고체흡착 열탈착법을 주 시험법으로 한다. 한편 고체흡착용매추출법의 경우에는 7.2.4.1의 표 6에 나타난 VOCs 성분들이 적용대상물질들이다.

## 1.2.1 측정방법의 종류

## 1.2.1.1 고체흡착 열탈착법

## 1.2.1.2 고체흡착 용매 추출법

표 1. 유해 대기오염 휘발성유기화합물질 (toxic volatile organic compounds)

	Compounds	Formular
1	프레온-12(Freon-12)	$\text{Cl}_2\text{CF}_2$
2	클로로메탄(Chloromethane)	$\text{CH}_3\text{Cl}$
3	프레온-114(Freon-114)	$\text{ClCF}_2\text{CClF}_2$
4	비닐클로라이드(Vinyl chloride)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$
5	메틸브로마이드(Methyl bromide)	$\text{CH}_3\text{Br}$
6	에틸클로라이드(Ethyl chloride)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
7	프레온-11(Freon-11)	$\text{CCl}_3\text{F}$
8	비닐리덴클로라이드(Vinylidene chloride)	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$
9	다이클로로메탄(Dichloromethane)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
10	프레온-113(Freon-113)	$\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{F}$
11	1,1-다이클로로에탄(1,1-Dichloroethane)	$\text{CH}_3\text{CHCl}_2$
12	시스-1,2-다이클로로에틸렌(cis-1,2-Dichloroethylene)	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$
13	클로로폼(Chloroform)	$\text{CHCl}_3$
14	1,2-다이클로로에탄(1,2-Dichloroethane)	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
15	메틸클로로폼(Methyl chloroform)	$\text{CH}_3\text{CCl}_3$
16	벤젠(Benzene)	$\text{C}_6\text{H}_6$
17	카본테트라클로라이드(Carbon tetrachloride)	$\text{CCl}_4$
18	1,2-다이클로로프로판(1,2-Dichloropropane)	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$
19	트리클로로에틸렌(Trichloroethylene)	$\text{ClCH}=\text{CCl}_2$
20	시스-1,3-다이클로로프로펜(cis-1,3-Dichloropropene)	$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$
21	트랜스-1,3-다이클로로프로펜(trans-1,3-Dichloropropene)	$\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$
22	1,1,2-트리클로로에탄(1,1,2-Trichloroethane)	$\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$
23	톨루엔(Toluene)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
24	1,2-다이브로모에탄(1,2-Dibromoethane)	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
25	테트라클로로에틸렌(Tetrachloroethylene)	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$
26	클로로벤젠(Chlorobenzene)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
27	에틸벤젠(Ethyl benzene)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$
28	m-자일렌(m-Xylene)	$1,3-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$
29	p-자일렌(p-Xylene)	$1,4-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$
30	스타이렌(Styrene)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$
31	1,1,2,2-테트라클로로에탄(1,1,2,2-Tetrachloroethane)	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$
32	o-자일렌(o-Xylene)	$1,2-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$
33	1,3,5-트리메틸벤젠(1,3,5-Trimethylbenzene)	$1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$
34	1,2,4-트리메틸벤젠(1,2,4-Trimethylbenzene)	$1,2,4-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$
35	m-다이클로로벤젠(m-Dichlorobezne)	$1,3-\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_4$
36	벤질클로라이드(Benzyl chloride)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$
37	o-다이클로로벤젠(o-Dichlorobenzene)	$1,2-\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_4$
38	p-다이클로로벤젠(p-Dichlorobenzene)	$1,4-\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_4$
39	1,2,4-트라이클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobezne)	$1,2,4-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$
40	1,1,2,3,4,4-헥사클로로-1,3-부타다이엔 (1,1,2,3,4,4-Hexachloro-1,3-butadiene)	$\text{C}_4\text{Cl}_6$

표 2. 기타 주요 VOCs

번호	측정물질	번호	측정물질
1	프로필렌(Propylene)	24	2-메틸헥세인(2-Methylhexane)
2	프로판(Propane)	25	2,3-다이메틸펜탄(2,3-Dimethylpentane)
3	아이소부탄(Isobutane)	26	3-메틸헥세인(3-Methylhexane)
4	1-부텐(1-Butene)	27	2,2,4-트라이메틸펜탄(2,2,4-Trimethylpentane)
5	n-부탄(n-Butane)	28	n-헵탄(n-Heptane)
6	트랜스-2-부텐(trans-2-Butene)	29	메틸사이클로헥세인(Methylcyclohexane)
7	시스-2-부텐(cis-2-Butene)	30	2,3,4-트라이메틸펜탄(2,3,4-Trimethylpentane)
8	아이소펜탄(Isopentane)	31	2-메틸헵탄(2-Methylheptane)
9	1-펜텐(1-Pentene)	32	3-메틸헵탄(3-Methylheptane)
10	n-펜텐(n-Pentane)	33	n-옥탄(n-Octane)
11	아이소프렌(Isoprene)	34	n-노난(n-Nonane)
12	트랜스-2-펜텐(trans-2-Pentene)	35	아이소프로필벤젠(Isopropylbenzene)
13	시스-2-펜텐(cis-2-Pentene)	36	n-프로필벤젠(n-Propylbenzene)
14	2,2-다이메틸부탄(2,2-Dimethylbutane)	37	m-에틸톨루엔(m-Ethyltoluene)
15	사이클로펜탄(Cyclopentane)	38	p-에틸톨루엔(p-Ethyltoluene)
16	2,3-다이메틸부탄(2,3-Dimethylbutane)	39	o-에틸톨루엔(o-Ethyltoluene)
17	2-메틸펜탄(2-Methylpentane)	40	n-데칸(n-Decane)
18	3-메틸펜탄(3-Methylpentane)	41	1,2,3-트라이에틸벤젠(1,2,3-Trimethylbenzene)
19	1-헥센(1-Hexene)	42	m-다이에틸벤젠(m-Diethylbenzene)
20	n-헥세인(n-Hexane)	43	p-다이에틸벤젠(p-Diethylbenzene)
21	메틸사이클로펜탄(Methylcyclopentane)	44	n-엔데칸(n-Undecane)
22	2,4-다이메틸펜탄(2,4-Dimethylpentane)	45	도데칸(Dodecane)
23	사이클로헥세인(Cyclohexane)		

### 1.3 간섭물질

#### 1.3.1 돌연변이물질 (artifact) 간섭의 최소화

**1.3.1.1** 시료채취 시 돌연변이물질이 10 % 이하가 되도록 목표를 설정하여야 한다. 예를 들어, 벤즈알데하이드 (benzaldehyde), 페놀 (phenol)과 아세토페논 (acetophenone)과 같은 돌연변이물질들은 대기 중 고농도 (100 nmol/mol ~ 500 nmol/mol) 오존상태의 시료채취 시 Tenax<sup>®</sup> 흡착제의 산화를 통하여 생성된다.

**1.3.1.2** 오존농도가 높은 (100 nmol/mol 이상) 지역에서 Tenax<sup>®</sup> 물질을 가지고 10 nmol/mol 이하의 낮은 농도의 VOCs (아이소프렌 등) 시료를 채취할 때에는 반드시 오존스크리버가 사용되어야 한다. 단, B.T.E.X (벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌) 및 포화 지방족 탄화수소 등의 비교적 반응성이 적은 물질들은 제외한다.

### 1.3.2 수분에 의한 간섭의 최소화

수분이 많은 곳 (상대습도 70 % 이상)에서 시료채취를 할 경우에는 Tenax<sup>®</sup>, Carbotrap과 같은 소수성 흡착제를 선택해야 한다.

## 2.0 용어정의

### 2.1 열탈착 (thermal desorption)

불활성의 운반기체를 이용하여 높은 온도에서 VOCs를 탈착한 후, 탈착물질을 기체크로마토그래프 (GC)와 같은 분석 시스템으로 운송하는 과정.

### 2.2 2단 열탈착 (two-stage thermal desorption)

흡착제로부터 분석물질을 열탈착하여 저온농축트랩에 농축한 다음, 저온 농축트랩을 가열하여 농축된 화합물을 기체크로마토그래프로 전달하는 과정.

### 2.3 돌연변이물질 (artifact)

시료채취나 시료보관 과정에서 화학반응에 의해서 새로운 물질이 만들어지게 되는데 이러한 물질을 총칭하여 돌연변이물질이라 한다. 이러한 물질은 우리가 목적하고자 하는 성분의 농도를 증가시킬 수도 있고 감소시킬 수도 있다.

### 2.4 흡착관 (또는 시료관 : sorbent or sample tube)

흡착관은 대기 중 VOCs를 농축시키는데 사용된다.

### 2.5 저온농축트랩 (focusing tube)

작은 흡착제 층을 포함하는 가는 형태의 흡착관 (일반적으로 내경 3 mm 미만)으로서 사용되며 대기환경 중 온도로 유지되거나 보통 그 이하 (예 : -30 °C)로 유지된다. 흡

착관으로부터 VOCs를 열적으로 탈착시켜 재농축 시키는데 사용되며, 열을 빨리 가함으로써 VOCs가 기체크로마토그래프 (GC) 시스템으로 이송된다.

## 2.6 냉매 (cryogen)

냉매는 열탈착 시스템에서 저온농축트랩을 냉각시키는데 사용되며, 일반적으로 사용되는 냉매로는 액체질소 (b.p  $-196^{\circ}\text{C}$ ), 액체 아르곤 (b.p  $-185.7^{\circ}\text{C}$ ), 액체 이산화탄소 (b.p  $-78.5^{\circ}\text{C}$ ) 등이 있다.

## 2.7 GC 컬럼 (GC capillary column)

내경은  $320\text{ }\mu\text{m}$  또는 그 이하이고 고정상 필름 두께가  $5\text{ }\mu\text{m}$  또는 그 이하의 용융실리카 (fused silica)와 같은 컬럼을 이용한다. 내경이  $530\text{ }\mu\text{m}$ 인 경우에는 필름 두께가  $1.5\text{ }\mu\text{m}$  이상, 길이가  $60\text{ m}$  이상일 것 (단, 시판되고 있는 컬럼 중에서 별도 규격이라도 분리능이 우수한 것은 사용 가능).

## 2.8 파과부피 (BV, breakthrough volume)

일정 농도의 VOCs가 흡착관에 흡착되는 초기 시점부터 일정 시간이 흐르게 되면 흡착관 내부에 상당량의 VOCs가 포화되기 시작하고 전체 VOCs양의 5 %가 흡착관을 통과하게 되는데, 이 시점에서 흡착관 내부로 흘러간 총 부피를 파과부피라 한다.

## 2.9 머무름부피 (RV, retention volume)

짧은 길이로 흡착제가 충전된 흡착관을 통과하면서 분석물질의 증기띠를 이동시키는데 필요한 운반기체의 부피. 즉, 분석물질의 증기띠가 흡착관을 통과하면서 탈착되는데 요구되는 양만큼의 부피를 측정하여 알 수 있다. 보통 그 증기 띠가 흡착관을 이동하여 돌파 (파과)가 나타난 시점에서 측정된다. 튜브 내의 불감부피 (dead volume)를 고려하기 위하여 메탄 (methane)의 머무름부피를 차감한다.

## 2.10 흡착관의 컨디셔닝

흡착관을 사용하기 전에 열탈착기에 의해서 예를 들어,  $350^{\circ}\text{C}$  (흡착제별로 사용 최

고온도보다 20 °C 아래를 고려하여 조절)에서 순도 99.99 % 이상의 헬륨 기체 또는 질소 기체 50 mL/min ~ 100 mL/min으로 적어도 2 시간 동안 안정화시킨 후 사용한다. 시료채취 이전에 흡착관의 안정화여부를 사전 분석을 통하여 확인해야 한다 (단, GC/MS를 이용할 경우는 헬륨기체만을 사용한다).

## 2.11 시료채취 안전부피 (SSV, safe sampling volume)

과과부피의 2/3 배를 취하거나 (직접적인 방법) 머무름부피의 1/2 정도를 취하므로 (간접적인 방법)서 얻어진다.

## 2.12 흡착능 (sorbent strength)

분석하려는 VOCs 물질에 대한 흡착제의 흡착력을 설명하는 용어이다. 일반적인 개념을 도입하면 “약한” 흡착제는 표면적이 50 m<sup>2</sup>/g 보다 작은 흡착제의 경우를 말하며 (Tenax<sup>®</sup>, Carbopack<sup>™</sup> C/Carbotrap<sup>®</sup> C와 Anasorb<sup>®</sup> GCB2등의 흡착제 등), “중간정도”의 흡착제들은 표면적이 100 ~ 500 m<sup>2</sup>/g의 범위에 있는 흡착제의 경우를 말하고 (Carbopack<sup>™</sup> B/Carbotrap<sup>®</sup> B와 Anasorb<sup>®</sup> GCB1과 부록의 표 10에 열거한 모든 종류의 Porapak과 chromosorb 계열의 흡착제), “강한” 흡착제라 함은 흡착제들의 표면적이 대략 1000 m<sup>2</sup>/g의 근처에 있는 흡착제들을 말한다 (Spherocarb<sup>®</sup>, Carbosieve<sup>™</sup> S-III, Carboxen<sup>™</sup> 1000과 Anasorb<sup>®</sup> CMS 계열의 흡착제 등).

스테인리스강, 유리 혹은 용융실리카 (fused silica)가 코팅된 스테인리스강 흡착관으로 외경은 1/4 in (6 mm)이고 길이는 다양하며 흡착제의 밀도에 따라 다르지만 흡착제를 중앙부근에 200 mg 이상 충전하여 사용한다. 이 흡착관들은 반드시 고유의 이름을 붙이고 시료 흐름의 방향을 명시해 놓아야 한다.

## 3.0 분석기기 및 기구

### 3.1 시료채취장치

#### 3.1.1 고체흡착 열탈착법

이 방법은 고체분말표면에 기체가 흡착되는 것을 이용하는 방법으로 시료채취 장치는

그림 1과 같이 흡착관, 유량계 및 흡입펌프로 구성한다.

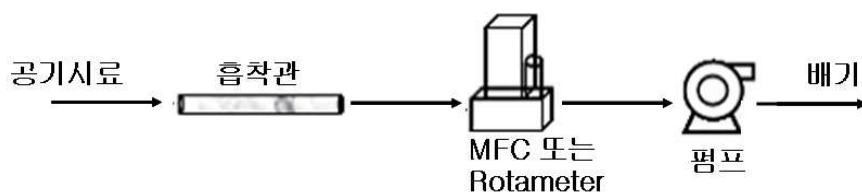


그림 1. 시료채취장치.

### 3.1.1.1 흡착관의 부피와 흡착제 재료의 선택

흡착관은 스테인리스강 (예 : 5 × 89 mm) 또는 Pyrex 유리 (예 : 5 × 89 mm)로 된 관에 측정대상 성분에 따라 흡착제를 선택하여 각 흡착제의 파과부피 (breakthrough volume)를 고려하여 일정량 이상 (예, 200 mg)으로 충전한 후에 사용한다. 흡착관은 시판되고 있는 별도규격 제품을 사용할 수 있다. 각 흡착제는 반드시 지정된 최고온도 범위와 기체유량을 고려하여 사용하여야 하며, 흡착관은 사용하기 전에 반드시 컨디셔닝단계를 거쳐야 하는데, 보통 350 °C (흡착제의 종류에 따라 조절가능)에서 99.99 % 이상의 헬륨기체 또는 질소기체 50 mL/min ~ 100 mL/min으로 적어도 2 시간 동안 안정화 (시판된 제품은 최소 30 분 이상)시킨 후, 흡착관은 양쪽 끝단을 테플론 재질의 마개를 이용하여 밀봉하거나, 불활성 재료의 필름을 사용하여 밀봉한 후 마개가 달린 용기 등에 넣어 이중 밀봉하여 보관한다. 24 시간 이내에 사용하지 않을 경우 4 °C의 냉암소에 보관한다. 흡착관은 반드시 시료채취 방향을 표시해주고 고유번호를 기록한다.

### 3.1.1.2 유량계

유량계는 시료를 흡입할 때의 유량을 측정하기 위한 것으로 적절한 유량계 (예: 질량 유량조절기 (mass flow controller) 등)를 사용한다.

### 3.1.1.3 흡입펌프

흡입펌프는 반드시 진공펌프이어야 하며 사용 목적에 맞는 용량의 펌프를 사용함을 원칙으로 하고, 유량 안정성은 시료채취 시간 동안 5 % 이내이어야 한다.

### 3.1.2 고체흡착 용매추출법

이 방법은 고체 분말 표면에 유기화합물을 흡착시키고 채취된 시료 성분을 용매추출하는 방법으로 채취 장치는 흡착관, 흡입펌프, 적산 유량계로 구성된다.

#### 3.1.2.1 흡착관

유리재질 (6 × 70 mm) 또는 시판되는 별도 규격의 관에 측정대상성분에 따라 흡착제를 선택하여 각 흡착제의 파과부피 (breakthrough volume)를 고려하여 200 mg 이상으로 충전한 후 사용한다.

#### 3.1.2.2 흡입펌프

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

#### 3.1.2.3 적산유량계

적산유량계는 시료를 흡입한 총 유량을 측정하기 위한 것으로 건식 적산유량계를 사용한다.

## 3.2 분석장치 및 기구

### 3.2.1 열탈착장치

#### 3.2.1.1 누출확인

각 흡착관은 분석하기 전에 누출시험을 실시한다. 이때 매우 민감한 기체검출기 (gas leak detector)를 가지고 누출을 확인한다. 기타 방법으로서 흡착관이 부착된 열탈착장치와 연결된 기체크로마토그래프 (GC)의 주입구를 막고, 운반기체를 모든 유로에 일정 압력으로 흘렸을 때, 일정 시간 압력이 유지되는지를 확인한다. 만약 누출이 확인되면 열탈착을 정지하고 누출을 막는다.



### 3.2.1.2 정화용 기체 (purge gas)

흡착관을 열탈착하기 전에 운반기체를 사용하여 대기온도에서 흡착관과 각 시료가 흐르는 유로를 정화시킨다. 퍼지용 기체는 99.99 % 이상의 순도를 지닌 헬륨이나 질소와 같은 불활성기체를 사용한다 (단, GC/MS 분석에서는 헬륨을 사용한다).

### 3.2.1.3 저온농축트랩

시료채취관보다 작은 내경 (< 3 mm ID)을 가진 관으로 일반적으로 일정량의 흡착제가 충전되어 있는 것을 사용하거나, 컬럼을 사용할 수도 있다. 흡착관에서 탈착된 시료를 저온 (-30 °C 이하)에서 농축하고, 다시 고온에서 시료를 탈착하여 기체크로마토그래프 (GC)의 컬럼으로 이동시키는 역할을 한다. 일반적으로 흡착관을 저온으로 유지하기 위해서 액체질소, 액체아르곤, 드라이아이스와 같은 냉매를 사용하거나 전기적으로 온도를 강하시킨다.

### 3.2.1.4 시료분할

시료의 양이 많거나 민감한 검출기를 사용할 경우, 그리고 고농도 (10 nmol/mol 이상) 시료에서 수분의 간섭으로 인한 컬럼과 검출기의 피해를 최소화하기 위해 분할 (splitting)을 실시한다. 보통 10 : 1 이상으로 분할하는 것이 바람직하다.

### 3.2.1.5 시료의 탈착

시료를 채취한 흡착관은 불활성의 글러브를 사용하여 테플론 형태의 마개를 제거한 후 열탈착 장치에 장착한다. 이때 흡착관 내의 수분을 제거하기 위해서 흡착관을 시료채취 반대방향으로 헬륨 기체 30 mL/min ~ 50 mL/min로 4 분 동안 퍼지한다. 그런 다음 흡착관을 헬륨 기체 30 mL/min로 250 °C ~ 325 °C로 가열하여 시료가 완전히 이송될 수 있도록 탈착하고 탈착된 시료는 -30 °C ~ -150 °C의 저온농축트랩으로 이송된다. 저온농축트랩으로 이송된 시료를 다시 325 °C 전후로 가열탈착한 후 시료를 적당히 분할 (split)하여 컬럼의 유량을 조정하고 기체크로마토그래프로 이송한다. 저온농축 및 열탈착 시 온도설정 조건은 사용하는 흡착제나 분석물질에 따라서 설정할 수 있다 (단, 시료탈착효율은 90 % 이상 되어야 한다).

### 3.2.2 컬럼

비극성 컬럼으로 유리, 실리카 재질로 된 관의 내벽에 고정상이 결합된 컬럼을 사용하며, 컬럼의 길이는 충분한 분해능을 갖기 위해 일반적으로 30 m ~ 60 m 길이의 내경은 0.25 mm ~ 0.53 mm인 것을 사용하는 것을 원칙으로 한다. 단, 분석물질에 따라 별도 규격제품을 사용할 수 있다.

### 3.2.3 검출기

목적 대상성분에 따라 검출기를 선택한다.

#### 3.2.3.1 불꽃이온화검출기 (FID)

보통 유기분석에 가장 많이 쓰이는 검출기로 정량성이 우수하나 선택성에 한계가 있다.

#### 3.2.3.2 전자포획검출기 (ECD)

할로젠화합물에 고감도를 보이지만 정량범위가 좁고 할로젠 수가 2 이상인 화합물에 낮은 감도를 보이는 단점이 있다.

#### 3.2.3.3 광이온화검출기 (PID)

방향족화합물이나 불포화탄화수소에 고감도를 보이지만 감도 변화가 큰 단점이 있다.

#### 3.2.3.4 질량 (MS)

전반적인 휘발성유기화합물의 분포 상황의 파악과 VOCs 오염물질 등의 규명에 필수적인 방법으로 저농도 수준에서 구조 확인 분석이 가능하며, 선택이온모드 (SIM mode)에서는 이보다 높은 감도로 분석이 가능하다.

### 3.2.4 열탈착장치와 기체크로마토그래프의 연결 (thermal desorber-GC interface)

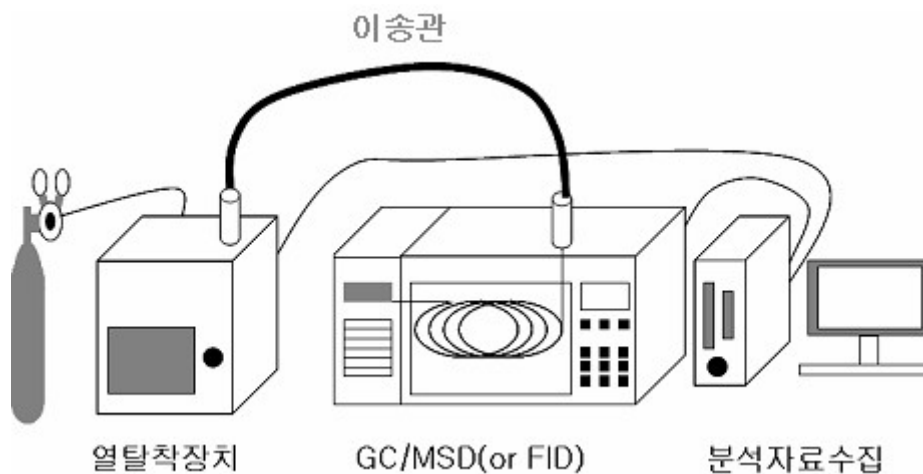


그림 2. 열탈착 장치와 기체크로마토그래프 (GC)와의 연결.

**3.2.4.1** 열탈착 장치와 기체크로마토그래프 (GC)와의 연결관을 일정하게 가열한 상태로 두어야 한다. 연결관의 누출이 없는지를 확인하고 연결관은 불활성 용융실리카 (fused silica) 또는 실코스틸 (silico steel)과 같은 재질을 사용한다 (그림 2).

**3.2.4.2** 컬럼을 직접 가열된 열탈착 장치와 기체크로마토그래프(GC)와의 연결관을 통해서 연결하거나 열탈착 장치에 바로 연결한다.

### 3.2.5 운반기체

불활성이며, 99.999 % 혹은 그 이상의 고순도를 가진 헬륨 기체를 운반기체로 사용한다. 산소와 유기화합물 제거를 위한 필터를 운반기체가 분석장치에 공급되는 라인에 반드시 장착하여 사용한다. 이런 필터들은 제조회사의 지침에 따라서 주기적으로 교환하도록 한다.

## 3.3 채취, 전처리, 보관 단계의 장치들

### 3.3.1 바탕시료와 시료가 채취된 흡착관의 보관장치들

**3.3.1.1** 시료를 채취한 흡착관을 불활성의 테플론 마개가 두 개 있는 깨끗한 재질의 유리병이나 금속병에 넣고 양쪽을 밀봉한 후, 4 °C 이하의 아이스박스에 넣어서 보관하고

운송한다 (단, 시료의 취급 시에는 반드시 불활성의 글러브를 사용한다).

**3.3.1.2 불활성의 테플론 마개로 시료를 채취한 흡착관을 밀봉하고 알루미늄 호일의 코팅되지 않은 면으로 흡착관을 감싼다.** 이때, 불활성의 글러브를 반드시 사용하고 깨끗한 재질의 유리병이나 금속병에 넣고 양쪽을 밀봉한 후, 4 °C 이하의 아이스박스에 넣어 보관하고 운송한다 (단, 보관병 내부에는 활성탄 같은 흡착제를 둔다.).

### 3.3.2 시료채취용 및 유량측정장치 선택

선택된 시료채취용 펌프는 반드시 유량범위 10 mL/min ~ 200 mL/min에서 동작이 가능해야만 한다. 펌프에 고유의 이름을 붙이고 제조회사의 사용방법을 따라서 사용하도록 한다. 유량 측정 장치는 적절한 것을 사용하되 반드시 검정 후 사용한다 (경제적인 여건이 허락하는 한 질량유량조절기 (mass flow controller)의 사용을 권장한다).

### 3.3.3 시료채취 동안 흡착관의 보호

만약 대기 조건이 연무 (fume), 먼지 (dust) 혹은 에어로졸들의 농도가 매우 높은 상황이라면 테플론 필터 (2 µm) 또는 금속, 유리, 유리코팅 및 용융실리카 코팅강관 (fused silica lined stainless) 재질의 시료채취관에 깨끗한 유리섬유를 채워 불활성 재질인 테플론 등의 연결마개를 사용하여 흡착관의 앞부분에 연결한다.

### 3.3.4 흡착관 안정화 장치

#### 3.3.4.1 흡착관 안정화 단계

만약 열탈착 장치가 흡착관 안정화 단계를 지원한다면 (즉, 매우 오염된 흡착관이 농축트랩과 같은 시료흐름라인을 거치지 않으면서 오염된 물질을 흡착관 밖으로 배출시키는 단계가 있는) 그 단계를 사용하여 흡착관을 안정화한다.

#### 3.3.4.2 흡착관 안정화를 위한 독립 장치

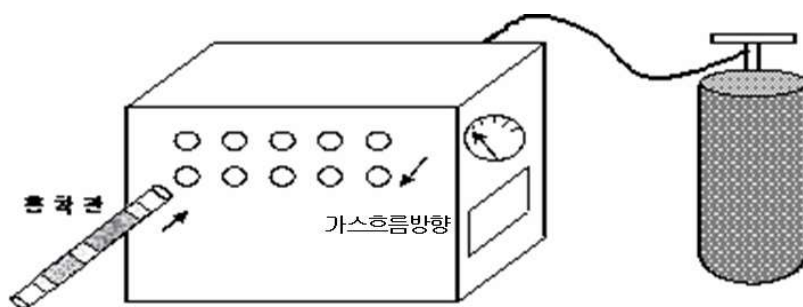


그림 3. 흡착관 안정화 장치.

만약 열탈착 장치가 흡착관 안정화 단계를 지원하지 않는다면 흡착관 안정화를 위한 독립적인 장치를 사용한다 (그림 3과 같이 독립적인 장치를 사용하는 것이 바람직하다). 이 장치는  $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  내외로 온도를 정밀하게 유지하는 장치이어야 한다. 또한 50 mL/min ~ 100 mL/min의 범위로 불활성기체의 흐름을 공급할 수 있어야 하며 적어도 열탈착 장치의 온도범위보다 더 큰 온도범위를 사용할 수 있는 장치이어야 한다.

## 4.0 시약 및 표준기체

### 4.1 흡착제 선택 기준

#### 4.1.1 흡착제 메쉬 크기 선택 (selection of sorbent mesh size)

4.1.1.1 20 메쉬 ~ 80 메쉬 크기를 가진 흡착제를 흡착관의 충전에 사용한다.

4.1.1.2 표 7에 서로 다른 흡착제들의 특징적인 표면적이 나타나 있다.

#### 4.1.2 흡착제의 흡착강도와 안전부피

분석대상인 물질에 따라 선택한 다른 종류의 흡착제들이 기본적인 안전부피를 가질 수 있도록, 흡착제가 소수성이며 돌연변이물질 생성 (artifact formation)의 가능성이 가장 작도록 선택한다. 분석물질이 흡착관 내부에 안전하게 흡착되도록 안전 용량보다 적은 량의 시료공기 부피 혹은 적어도 안전 용량의 80 %정도의 시료공기를 현장에서 채취하도록 한다.

**4.1.3** 4 가지 일반적인 용도의 1/4 in 혹은 6 mm 외경의 흡착관 내부에 한 가지 이상의 흡착제를 충전한 경우 (three general-purpose 1/4 in or 6 mm O.D. multi-bed tube types), 측정 대상물질에 따른 흡착제는 메쉬 크기가 20 메쉬 ~ 80 메쉬인 것을 이용하는 것이 좋으며, 수분의 영향을 받지 않는 소수성의 흡착제를 선정한다. 일반적으로 단일 흡착제 및 2 종 이상의 흡착제를 조합하여 사용할 수 있는데 그 전형적인 예로 다음의 4 가지 형태의 흡착제를 충전하여 사용할 수 있다.

**4.1.3.1 35 mm Carbopack B + (10 mm Carboxen 1000 또는 Carbosieve SIII)**

C<sub>3</sub> ~ C<sub>12</sub>의 물질을 채취하는데 적당하며 상대습도 65 % 미만, 온도 30 °C 미만일 경우에 총 시료채취량을 2L로 하고 온도와 습도가 증가할 경우 (상대습도 65 % 초과, 대기온도 30 °C 초과) 시료량을 0.5L로 줄인다. 시료채취량이 경우에 따라서는 C<sub>4</sub> 전 후하여 5L 이상으로 증가할 수 있다 (주의: 아이소프렌 (isoprene)의 경우에는 Carbosieve SIII를 사용하지 아니한다).

**4.1.3.2 32 mm Tenax TA + 20 mm Carbotrap**

보통 C<sub>5</sub> ~ C<sub>20</sub>의 물질을 채취하는데 적당하다 (상대습도의 제한이 없고 대기온도 30 °C 미만일 때 적합).

**4.1.3.3 30 mm Tenax GR + 25 mm Carbopack B**

보통 C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub>의 물질을 채취하는데 적당하다. 총 시료채취량을 2 L로 한다 (상대습도의 제한이 없고 대기온도 30 °C 미만일 때 적합).

**4.1.3.4 13 mm Carbopack + 25 mm Carbopack B + (13 mm Carboxen 1000 또는 Carbosieve SIII)**

C<sub>3</sub> ~ C<sub>16</sub>의 물질을 채취하는데 적당하며 상대습도 65 % 미만, 온도 30 °C 미만일 경우에 총 시료채취량을 2 L로 하고 온도와 습도가 증가할 경우 (상대습도 65 % 초과, 대기온도 30 °C 초과) 시료량을 0.5 L로 줄인다. 시료채취량이 경우에 따라서는 C<sub>4</sub> 전 후하여 5 L 이상으로 증가할 수 있다 (주의: 아이소프렌 (isoprene)의 경우에는

Carbosieve SIII를 사용하지 아니한다).

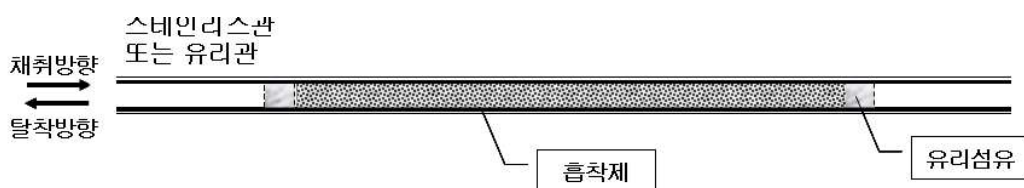


그림 4. 흡착관.

## 4.2 가스상 표준물질

보다 정확한 정량을 위해서는 실제 시료와 비슷한 농도 수준인 저농도의 휘발성유기화합물표준기체를 흡착관에 흡착시켜 각 성분의 흡착효율과 과과부피 (breakthrough volume)를 확인한 후 검정용 흡착관을 만들어 사용한다. 표준시료를 희석할 때는 오염되어 있지 않은 캐니스터 또는 테들러백 (tedlar bag)이 주로 사용된다. 이때 캐니스터와 시료채취 주머니의 배경농도는 반드시 확인되어야 한다. 다만 분자량이 상대적으로 큰 방향족 할로젠 화합물을 취급할 때는 실온에서 이들 화합물들이 시료채취 주머니에 달라붙는 현상이 있으므로 이러한 경우는 시료채취 주머니를 사용하지 않고 동적인 방법 (dynamic flow method)를 사용하도록 한다.

## 4.3 액상 표준물질

흡착관을 이용한 휘발성유기화합물 분석 시 시료의 정량을 위해서 흡착관에 정량적으로 흡착된 휘발성유기화합물을 사용하여야 한다. 가장 간단한 방법은 액상표준원액 (휘발성유기화합물을 메탄올 (methanol)이나 에틸아세테이트 (ethyl acetate)와 같은 용매에 녹인)을 시료채취 시의 채취된 질량의 범위와 동일하게 흡착관에 흡착하여 검정용 흡착관을 만든 후 열탈착기에 넣고 실온에서 퍼지하여 용매성분을 최대한 날려 보낸다. 이때 퍼지기체의 유량을 50 mL/min ~ 100 mL/min 정도로 맞춘다. C<sub>12</sub>보다 분자량이 큰 물질을 위해서 가열관에 약간의 열 (50 °C)을 가한다. 이러한 액상방법은 휘발성이 큰 물질 (C<sub>5</sub> 이하) 일수록 정확한 직선성과 재현성이 떨어지는 단점이 있다.

**4.3.1** 도시지역 대기 중의 벤젠 농도는 0.5 nmol/mol ~ 25 nmol/mol의 범위로 예상된다. 예를 들어 5 L 대기시료가 25 °C에서 채취될 경우, 채취되는 벤젠의 질량은 8 ng (0.5

nmol/mol) ~ 400 ng (25 nmol/mol)의 범위를 갖는다.

[참고 : 위의 계산은 보일의 법칙 (Boyle's law)에서 얻어진 결과이다 (즉, 25 °C, 760 mmHg, 25 L에서 기체의 1 몰이 차지하는 값이다.)

- 순수한 증기상의 벤젠 25 L는 78 g의 벤젠을 포함한다.
- 순수한 증기상의 벤젠 5 L는 15.6 g의 벤젠을 포함한다.
- 벤젠 1  $\mu\text{mol/mol}$ 의 대기 5 L는 15.6  $\mu\text{g}$ 의 벤젠을 포함한다.
- 벤젠 100 nmol/mol의 대기 5 L는 1,560 ng의 벤젠을 포함한다.
- 벤젠 1 nmol/mol의 대기 5 L는 15.6 ng의 벤젠을 포함한다.]

## 5.0 시료채취 및 관리

### 5.1 시료채취지점

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.

### 5.2 흡착관의 제조

#### 5.2.1 상용화된 흡착관들

5.2.1.1 흡착관들은 충전되어 전처리 된 것이나, 그 내부가 비어있는 형태로 상용화되어 있다.

5.2.1.2 바탕 흡착관과 충전/전처리 된 흡착관을 구입하기 위한 선택 시, 공인된 제조업체의 지시에 따라야한다.

#### 5.2.2 흡착관의 제조인자들

5.2.2.1 고려해야할 주요 제조인자는 다음과 같다.

- 흡착층의 압착 : 흡착층은 흡착관을 충전하는 동안 압착되어서는 안 된다. 흡착제의 압착은 압력강하 및 미세분말을 형성할 수 있다. 완성된 흡착관의 압력강하는 0.3 psi



이하로 유지되어야 한다(그림 5 참조).

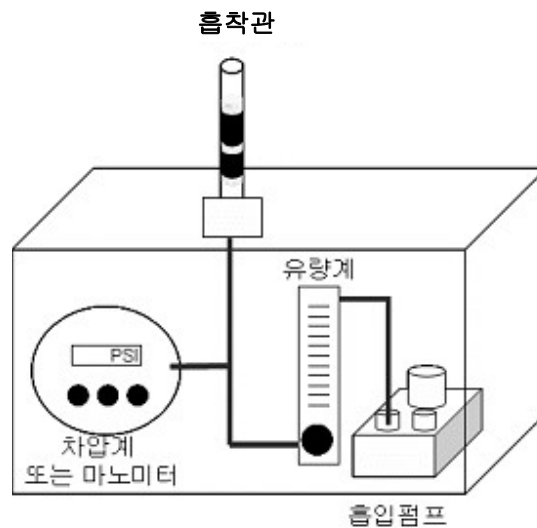


그림 5. 흡착관 압력강하 측정 장치의 예시.

#### 5.2.2.2 다공성의 고분자흡착제로 충전된 흡착관들

Chromosorbs®, Porapak®, Tenax®은 100 번의 열처리 사이클(thermal cycle) 뒤에 재충전되어야 한다. 흡착관이 Spherocharb®, Carbotrap®, Carbopack®, Carbosieve®, SIII®, Carboxens®와 같은 탄소성 흡착제로 충전될 경우, 200 번의 열처리 사이클마다 재충전되어야 한다. 그렇지 않을 경우, 안전 시료채취 부피를 초과할 수도 있다.

### 5.3 공시험 흡착관의 안정화 및 저장

#### 5.3.1 흡착관의 안정화

일반 시료의 흡착관 안정화의 과정과 동일하다.

#### 5.3.2 바탕시료 흡착관의 밀폐와 보관

일반 시료의 밀폐 및 보관과 동일하다.

## 5.4 펌프 유량과 공기 채취 부피의 결정

### 5.4.1 유량의 선정

유량계를 장착하고 저용량펌프를 작동시킨 후 펌프가 안정되면 (약 1 분 정도 기다림) 유량을 10 mL/min (확산을 통한 휘발성유기화합물의 유입에 따른 오차를 최소화하기 위함) ~ 200 mL/min으로 하고 안전부피를 고려하여 총 시료량은 1 L ~ 4 L가 되도록 한다. 총 시료량의 확인은 응용표준계를 이용하고 유량의 안전성을 보기 위해 시료 채취 전·후 유량을 비교하여 10 % 이내인가를 확인한다.

### 5.4.2 전형적인 펌프 유량의 예 :

- 1 시간에 1 L의 공기사료를 수집하기 위한 16 mL/min
- 1 시간에 4 L의 공기사료를 수집하기 위한 67 mL/min
- 3 시간을 초과하는 동안 1.8 L를 수집하기 위한 10 mL/min
- 3 시간을 초과하는 동안 7.2 L를 수집하기 위한 40 mL/min

## 5.5 현장과 실험실 바탕시료 (field and laboratory blanks)

### 5.5.1 실험실 바탕시료 (lab blanks)

실험실 바탕시료는 현장에서의 시료 채취에 사용되는 흡착관들과 동일하게 안정화, 밀봉 저장되어야 한다. 실제 현장에 나가기 위해서는 최소한 2 개의 실험실 바탕시료가 필요하며 깨끗하게 유지된 실험실에 4 °C 이하로 보관한다. 하나는 분석이 시작될 때, 다른 하나는 시료의 연속분석이 끝날 때 분석되어야 한다. 이때, 실험실 바탕시료는 현장시료와 같이 개봉되고 밀봉되어야 한다.

### 5.5.2 현장 바탕시료 (field blanks)

현장 바탕시료는 시료채취 지점까지 운반되고, 현장에서 개봉되었다가 즉시 밀봉되는 점을 제외하고, 또한 펌프를 이용하여 흡착관으로 공기를 통과시키지 않는다는 점에서 실험실 바탕시료와 같다. 시료채취 시에는 10 개의 시료 흡착관마다 하나의 현장 바탕시료를 만들도록 해야 한다.

## 5.6 시료의 보관 (sample storage)

시료들은 시료가 채취된 지 30 일 이내 (라이모넨 (limonene), 케린 (carene), 비스-클로로메틸 에테르 (bis-chloromethyl ether)와 불안정한 황 화합물 (labile sulfur) 또는 질소를 포함하는 휘발성분들에 대해서는 1 주일 이내)에 분석되고, 보관되는 동안 깨끗한 환경에서 4 °C 이하로 냉장보관 되어야 한다.

### ※ 비교사항 :

(1) 시료채취 주머니 (Tedlar bag)을 이용한 시료채취 (시료채취 후 흡착관 사용 가능)

시료채취 주머니 (Tedlar bag)를 이용한 시료채취 방법은 경우에 따라서는 B.T.E.X (벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌) 및 포화 지방족 탄화수소 등의 비교적 반응성이 적은 물질에 적용할 수 있다. 이 방법은 농도변화가 심한 경우 또는 기상영향으로 인하여 급하게 시료채취를 수행하여야 할 경우에 시료채취 주머니에 빠른 시간에 채취한 후 흡착관으로 채취할 수 있다. 오염되지 않은 깨끗한 시료채취 주머니를 이용하여 시료를 채취할 수 있고 실험실에서 시료채취 주머니 시료를 수분제거장치 (전자냉각장치 또는 나피온건조기)를 통과하여 수분을 제거한 후 흡착관으로 다시 반복적으로 채취할 수 있다. 단, 방향족 할로젠 화합물은 제외한다.

(2) 시료채취 주머니의 보관 및 이동

시료채취 주머니는 빛이 들어가지 않도록 차단하고 시료채취 이후 24 시간 이내에 분석이 이루어지도록 한다. 특히 오존과 반응성이 강한 VOCs의 시료채취에는 반드시 오존스크리버를 사용하며 시료채취 전에는 시료채취 주머니의 바탕시료를 확인 후 시료채취에 임하도록 한다. 시료를 채취 시에는 반드시 진공펌프를 거치지 않고 폐시료채취기 (lung sampler)를 사용하여 시료를 채취한다.

## 6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

### 6.1 표준시료 및 현장시료에 대한 정도보증 및 관리

### 6.1.1 검출한계

검출한계를 결정하기 위해서는 검출한계에 다다를 것으로 생각되는 대상물질의 농도를 7 번 반복 측정 한 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3을 곱한다.

### 6.1.2 정밀도 및 정확도

#### 6.1.2.1 중복분석정밀도

동일한 시간 동안 동일한 유량으로 시료를 채취하여 동일한 방법으로 두 시료를 분석하여 두 시료에 대한 정밀도를 확인한다. 분석물질의 정밀도는 다음과 같은 식으로 구하고 이 값을 20 % 이내로 한다.

$$\text{정밀도} = \left( \frac{|X_1 - X_2|}{X} \right) \times 100 \quad (\text{식 1})$$

여기서,  $X_1$  = 시료 1의 농도

$X_2$  = 시료 2의 농도

$X$  = 시료 1, 2의 평균값

#### 6.1.2.2 채취유량에 대한 정밀도

채취유량만을 달리한 후 동일한 조건으로 시료를 채취하여 채취유량의 영향을 확인한다. 채취유량에 대한 정밀도는 다음과 같은 방법으로 구하고 이 값이 25 % 이내로 되도록 한다.

$$\text{정밀도} = \left( \frac{|X_1 - X_2|}{X} \right) \times 100 \quad (\text{식 2})$$

여기서,  $X_1$  = 시료 1 (1 L를 채취한 시료)의 농도

$X_2$  = 시료 2 (4 L를 채취한 시료)의 농도

$X$  = 시료 1, 2의 평균값

### 6.1.2.3 분석정밀도

동일한 시간 동안 동일한 조건에서 3 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 봉우리 (peak)의 머무름시간 (RT: retention time)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정 · 분석의 정밀도는 3 회 반복 분석의 표준편차로서 구하고 이 값은 10 nmol/mol 의 농도에서 10 % 이내로 한다.

$$\text{정밀도 (RSD, \%)} = \left( \frac{S.D.}{Mean} \right) \times 100 \quad (\text{식 3})$$

여기서, RSD = 상대표준편차 (%)

S.D. = 표준편차 (standard deviation)

Mean : 평균 (average)

### 6.1.2.4 분석정확도 (audit accuracy)

표준물질의 농도에 대한 분석정확도는 다음과 같은 방법으로 구하고 대기환경 중 휘발성유기화합물의 시료채취와 모든 분석과정을 통한 측정 · 분석의 정확도는 30 % 이내를 유지하도록 한다.

$$AA = \left( \frac{|\text{첨가농도} - \text{관측농도}|}{\text{첨가농도}} \right) \times 100 \quad (\text{식 4})$$

여기서, 첨가 농도 (Spiked value)는 표준물질의 값

관측된 값 (Observed Value)은 측정분석된 값

### 6.1.3 검정곡선의 작성 및 검증

동일한 시간 동안 동일한 조건에서 일정 VOC 질량에 대해서 각 검정점을 만들되 3 회 이상 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 봉우리 (peak)의 머무름시간 (RT: retention time)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 분석의 정밀도는 3 회 이상 반복 분석하여 평균값을 취하되 상대표준편차가 10 % 이내에 들도록 한다. 직선성은 4 점 이상의 검정점을 만들되 결정계수 ( $R^2$ ) 값은 0.98 이상이어야 한다.

#### 6.1.4 바탕시료의 측정

**6.1.4.1** 분석시스템 자체의 오염 발생 여부를 확인하기 위하여 바탕시료나 현장시료 분석을 수행하기 전에 분석시스템의 바탕시험 (background test)을 통하여 분석시스템 오염에 의한 간섭을 배제하여야 한다. 분석물질에 영향을 줄 수 있는 물질의 유무를 확인한 후 분석을 수행하여야 하며, 이러한 자료는 분석시스템 바탕시험 자료로 보고서에 제시되어야 한다.

**6.1.4.2** 흡착제의 실험실 내부오염영향 여부를 확인하기 위하여 실험실 바탕시료 (laboratory blank) 분석을 수행하여야 한다. 실험실 바탕시료 분석 시 검출되는 물질의 봉우리 면적이 분석시료 성분들의 봉우리 면적의 10 % 이상일 경우 그 시료 흡착관의 분석 결과는 유효한 결과로 사용할 수 없다.

**6.1.4.3** 현장 바탕시료 (field blank) 분석 시 검출되는 물질의 봉우리 면적이 분석시료의 VOCs 최소 봉우리 면적의 5 % 정도 혹은 그 이상을 차지하고 있을 경우, 실험에서는 시료보관과 흡착관 밀봉에 특별한 주의를 기울여야 한다. 만약, 현장 바탕시료의 봉우리 면적이 시료 흡착관 분석에서의 최소 봉우리 면적보다 10 % 혹은 그 이상일 경우 그 시료 흡착관의 분석 결과는 유효한 결과로 사용할 수 없다.

#### 6.1.5 현장 이중 시료의 측정

현장에 시료를 채취할 때는 20 개의 시료 당 1 개 정도의 동시시료 (collocated samples)를 채취하여 분석하여야 한다. 동시시료를 분석하였을 때, 양자 간의 분석정밀도가 10 % 이내를 유지하여야 한다.

#### 6.1.6 내부정도관리주기

내부정도관리 주기는 방법 검출한계 및 정밀도·정확도 측정의 경우 연 2 회 이상 측정하며, 분석자의 변경 및 분석 장비의 수리 및 이동 시 등의 변동 사항이 있을 시 실시한다. 검정곡선의 검증, 바탕시료의 측정을 시료군 당 1 회를 실시하도록 한다.

### 7.0 분석절차

## 7.1 고체흡착 열탈착법

### 7.1.1 측정원리

본 방법은 일정량의 흡착제로 충전한 흡착관에 시료를 채취하여 열탈착 한 후 다시 저온농축트랩에서 채취 (농축)한 후 2 단 열탈착하여 고분리능 컬럼을 이용한 기체크로마토그래프에 의해 분석물질을 분리하여 MS나 일반 기체크로마토그래프의 검출기 (FID, ECD 등)로 측정하는 방법을 말한다 (단, FID, ECD 등을 사용할 때는 반드시 서로 다른 실험 장소마다 MS 정성분석이 병용되어야 하며, 이때 동일한 컬럼이 각 각의 검출기에 대하여 사용되어야 한다).

### 7.1.2 성능

측정기는 다음 성능을 만족시켜야 한다.

#### 7.1.2.1 측정범위

이 방법으로 분석 가능한 농도 범위는 검출기에 따라 다르지만 0.5 nmol/mol ~ 25 nmol/mol의 대기 중 휘발성유기화합물을 분석하는 데 적합하다.

#### 7.1.2.2 감도

할로젠화합물을 전자포획검출기 (ECD)로 분석할 경우 검출한계는 sub-pmol/mol이고 GC/MS의 스캔 모드 (full scan mode)에서 분석할 경우 대부분 휘발성유기화합물의 검출한계는 sub-nmol/mol이다.

### 7.1.3 분석 절차 (analytical procedure)

#### 7.1.3.1 분석방법

측정기의 각 부분을 점검 및 누출 여부를 확인하고 순서에 맞추어 전원을 켜다. 각 흡착관은 분석하기 전에 누출시험을 하여야 하며 흡착관으로부터 분석물질을 열탈착 한

다. 이때, 일반적인 탈착 온도는 흡착제에 따라 200 °C ~ 300 °C이며 운반기체의 유량은 30 mL/min ~ 100 mL/min으로 한다 (표 3). 열탈착 된 시료를 저온농축트랩에 농축시킨 후 일반적으로 흡착제에 따라 250 °C ~ 350 °C의 온도범위에서 1 분 ~ 15 분 내에 운반기체 30 mL/min ~ 100 mL/min로 탈착시킨다. 또한, 저온농축트랩에서 탈착이 이루어지면 기체크로마토그래프가 작동된다.

### 7.1.3.2 시스템 운영 조건

표 3. 열탈착 장치 운전조건 (전자냉각장치 사용 시)의 예시

열탈착 단계	제어변수	조건
흡착관 정화단계 (Sample Sweep Mode)	온도	25 °C
	유량	50 mL/min
	시간	1 min
흡착관 탈착 단계 (Sample Trap Desorb Mode)	온도	350 °C
	유량	50 mL/min
	시간	1 min
	저온 농축트랩 온도	-30 °C
초저온 농축트랩 탈착 단계 (Cryo Trap Desorb Mode)	예열시간	2 min
	온도	340 °C
	유량	16.5 mL/min
	시간	10 min
	분할비	10 : 1
흡착관 안정화 (Sample Trap Conditioning)	온도	380 °C
	유량	50 mL/min
	시간	10 min
콕 온도(Valve Oven)	온도	150 °C
이송관(Transfer Line)	온도	130 °C
기체크로마토그래프 컬럼 유량		1.5 mL/min



표 4. 기체크로마토그래프 (GC) 및 질량검출기 (MS) 시스템 조건의 예시

제어변수	기체크로마토그래프 (GC) 조건			
컬럼	컬럼 DB-1 (50.0 m × 320 μm × 5.0 μm)			
운반기체	헬륨			
컬럼 유량	1.5 mL/min			
검출기	MS 조건			
오븐 온도 프로그램		상승온도 (°C/min)	온도 (°C)	정지시간 (min)
	초기			
	1 단계		-30	0
	2 단계	3	170	0
	3 단계	6	200	8.33
	총 작동시간	80 min		
EL 조건	70 ev			
질량 범위	35 ~ 300 amu			

## 7.1.3.3 분석물질의 크로마토그램

기체크로마토그래프-질량검출기 GC-MS로 표준물질을 사용하여 각 봉우리를 분리한 다음 각각의 VOC에 대한 질량스펙트럼을 얻는다. 예로서 혼합성분의 크로마토그램은 그림 6와 같고 각 성분별 질량스펙트럼은 그림 7 ~ 그림 10과 같다.

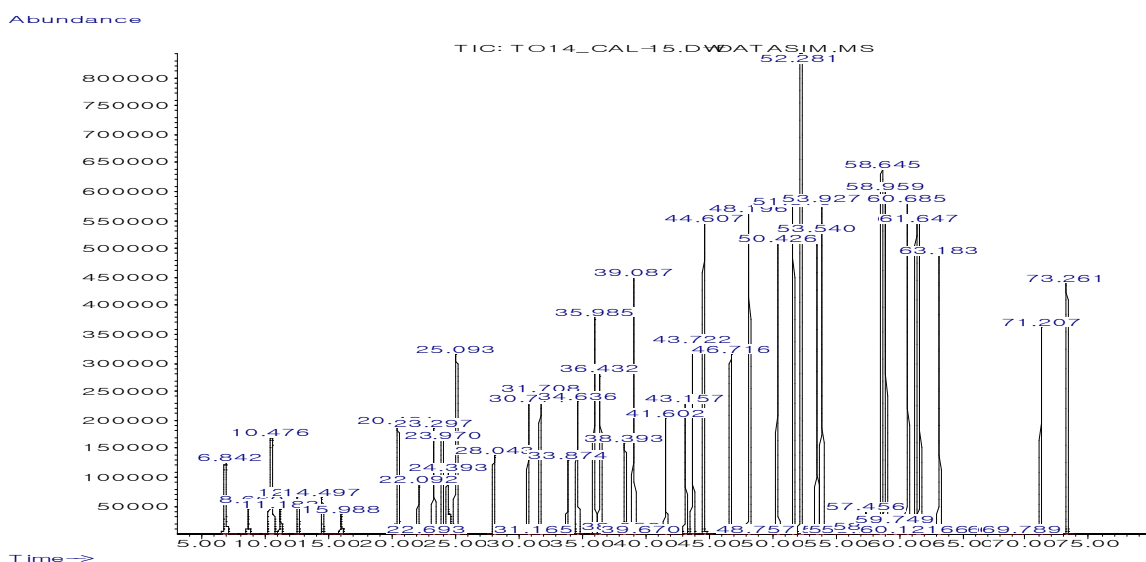


그림 6. 유해대기오염 휘발성유기화합물질 (toxic organic compounds)의 크로마토그램.

표 5. GC/MS/SIM 분석을 위한 선택이온과 머무름 시간

분석 대상 VOCs	RT(min)	Molecular weight	Primary Ion	Secondary Ion
프레온-12(Freon-12)	6.84	120.91	85	87, 101
클로로메탄(Chloromethane)	8.66	50.49	50	52, 49
프레온-114(Freon-114)	10.34	170.93	85	135, 87
비닐클로라이드(Vinyl chloride)	11.18	62.50	62	64, 27
1,3-부타디엔(1,3-Butadiene)	12.58	54	39	54, 53
브로모메탄(Bromomethane)	14.49	94.94	94	96, 93
클로로에탄(Chloroethane)	15.98	64.52	64	49, 66
프레온-11(Freon-11)	20.47	137.38	101	103, 66
아크릴로니트릴(Acrylonitrile)	22.10	53	53	24, 52
1,1-Dic1,1-다이클로로에탄(1,1-Dichloroethane)	23.29	98.96	63	27, 65
메틸린클로라이드(Methylene Chloride)	23.96	84	49	84, 86
3-클로로프로펜(3-Chloropropene)	24.39	76	41	36, 76
프레온-113(Freon-113)	25.09	187.38	151	101, 103
1,1-다이클로로에탄(1,1-Dichloroethane)	28.03	98.96	63	27, 65
시스-1,2-다이클로로에틸렌 (cis-1,2-Dichloroethylene)	30.76	96.94	61	96, 98
클로로포름(Chloroform)	31.70	119.38	83	85, 47
1,2-다이클로로에탄(1,2-Dichloroethane)	33.87	98.96	62	64, 49
1,1,1-트리클로로에탄(1,1,1-Trichloroethane)	34.62	132	97	99, 61
벤젠(Benzene)	35.97	78.12	78	51, 52
카본테트라클로라이드(Carbon tetrachloride)	36.42	153.82	117	119, 121
1,2-다이클로로프로판(1,2-Dichloropropane)	38.38	112.99	63	62, 41
트리클로로에틸렌(Trichloroethylene)	39.08	131.29	130	132, 95
시스-1,3-다이클로로프로펜 (cis-1,3-Dichloropropene)	41.59	110.97	75	39, 77
트랜스-1,3-다이클로로프로펜 (trans-1,3-Dichloropropene)	43.15	110.97	75	39, 77
1,1,2-트리클로로에탄(1,1,2-Trichloroethane)	43.71	133.41	97	83, 99
톨루엔(Toluene)	44.59	92.15	91	92, 39
1,2-다이브로모에탄(1,2-Dibromoethane)	46.70	187.88	107	109, 81
테트라클로로에틸렌(Tetrachloroethylene)	48.18	165.83	166	164, 131
클로로벤젠(Chlorobenzene)	50.39	112.56	112	77, 114
에틸벤젠(Ethyl benzene)	51.65	106.17	91	106, 51
m, p-자일렌(m, p-Xylene)	52.26	106.17	91	106, 105
스타이렌(Styrene)	53.52	104.16	104	78, 103
1,1,2,2-테트라클로로에탄(1,1,2,2-Tetrachloroethane)	53.86	167.85	83	85, 95
o-자일렌(o-Xylene)	53.92	106.17	91	106, 105
1,3,5-트리메틸벤젠(1,3,5-Trimethylbenzene)	58.63	120.20	105	120, 119
1,2,4-트리메틸벤젠(1,2,4-Trimethylbenzene)	58.94	120.20	105	120, 77
4-에틸톨루엔(4-Ethyltoluene)	60.67	120	105	120, 106
m-다이클로로벤젠(m-Dichlorobenzene)	61.34	147.01	146	148, 111
p-다이클로로벤젠(p-Dichlorobenzene)	61.63	147.01	146	148, 111
o-다이클로로벤젠(o-Dichlorobenzene)	63.17	147.01	146	148, 111
1,2,4-트라이클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobezne)	71.19	181.45	180	182, 184

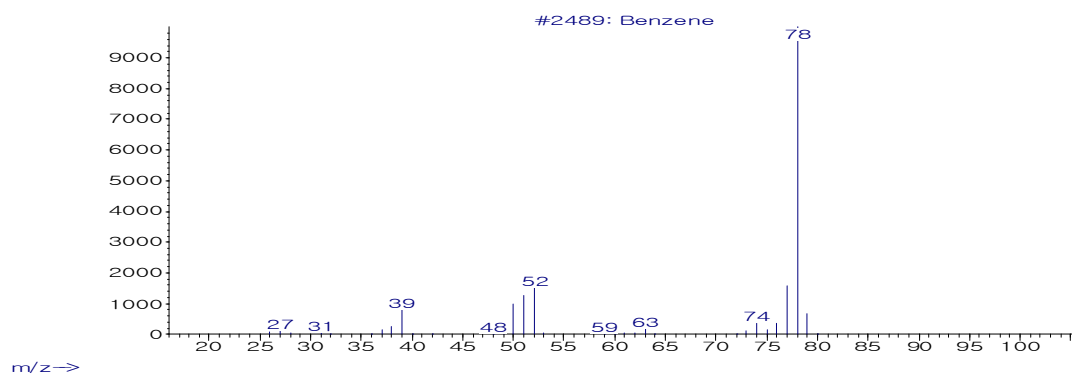


그림 7. 벤젠의 질량스펙트럼.

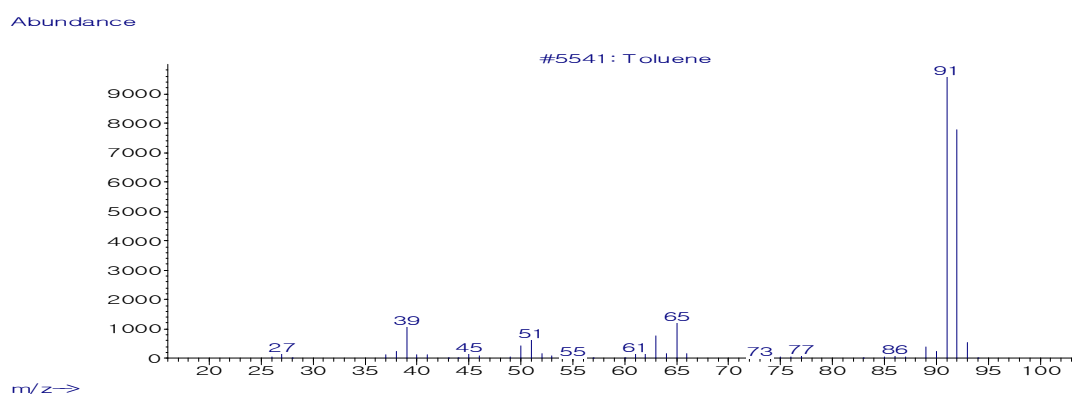


그림 8. 톨루엔의 질량스펙트럼.

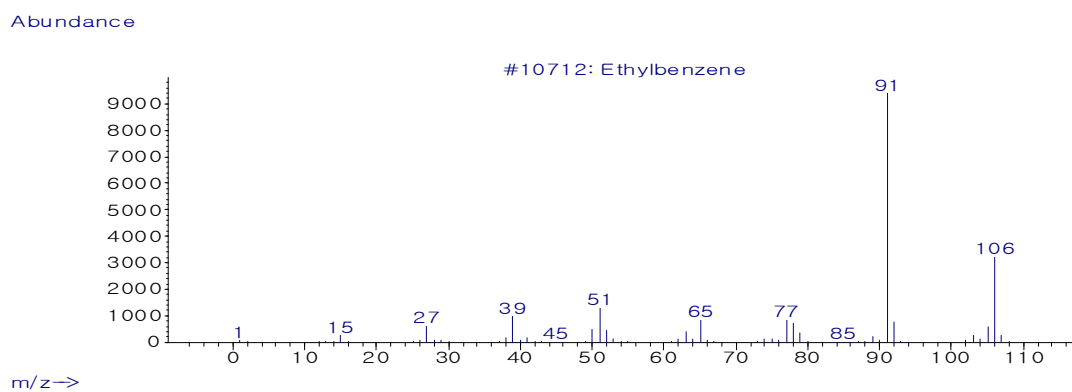


그림 9. 에틸벤젠의 질량스펙트럼.

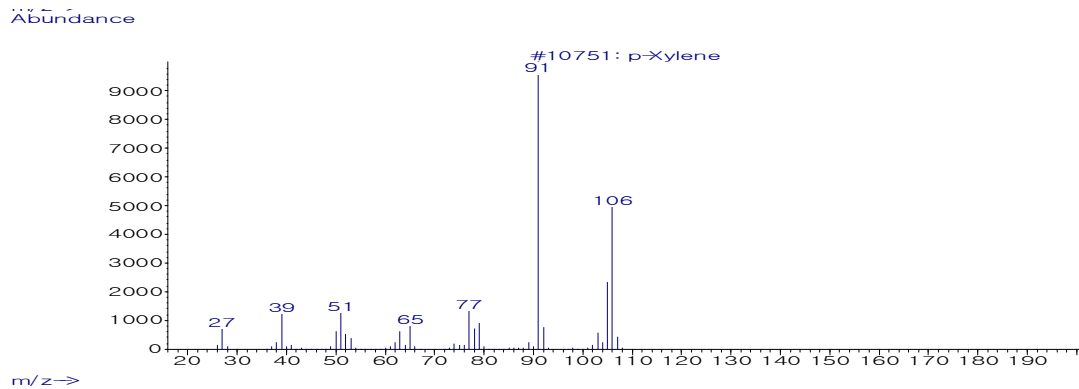


그림 10. 자일렌의 질량스펙트럼.

## 7.2 고체흡착 용매추출법

### 7.2.1 측정원리

본 방법은 일정량의 흡착제로 충전된 흡착관을 사용하여 분석대상의 휘발성유기화합물질 (표 6)을 선택적으로 채취하고 채취된 시료를 이황화탄소 ( $CS_2$ ) 추출용매를 가하여 분석물질을 추출하여 낸다. 일반적으로 추출된 용매 중의 여러 가지 화합물들을 이온화시키고 그 이온들을 질량 대 전하비 ( $m/z$ )에 따라 질량스펙트럼 (mass spectrum)을 얻어낸다. 얻어진 스펙트럼을 가지고 정성과 정량분석을 한다. 또는 전자포획검출기 (ECD)나 수소염이온화검출기 (FID) 등으로 분석한다.

### 7.2.2 측정범위

본 시험방법에서는 표 6에 포함된 휘발성유기화합물들을 분석물질로 한다.

### 7.2.3 장치

이 분석법은 기체크로마토그래프 또는 기체크로마토그래프/질량분석기 (GC/MS)를 사용하여 분석할 수 있다.

## 7.2.4 시약 및 물질

### 7.2.4.1 흡착제

사용되는 흡착제는 CMS (carbon molecular sieve)를 사용하고 입경은 20/40 메쉬인 것을 사용한다. 흡착 가능한 물질은 끓는점이  $-25^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 사이의 비극성 및 비활성 유기화합물질들이며 이들 중 분석물질은 표 6과 같다.

표 6. 분석대상 휘발성 유기화합물질

	Compounds	m/Z	Compounds	m/Z	Compounds	m/Z
1	시스-1,2-다이클로로에틸렌 (cis-1,2-Dichloroethylene)	61	1,2-다이클로로프로판 (1,2-Dichloropropane)	63	다이브로모클로로메탄 (Dibromochloromethane)	129
2	클로로포름(Chloroform)	83	브로모다이클로로메탄 (Bromodichloromethane)	83	m p-자일렌(m p-Xylene)	106
3	1,1,1-트리클로로에탄 (1,1,1-Trichloroethane)	97	시스-1,3-다이클로로프로펜 (cis-1,3-Dichloropropene)	75	o-자일렌(o-Xylene)	106
4	카본테트라클로라이드 (Carbon tetrachloride)	117	톨루엔(Toluene)	92	브로모포름 (Bromoform)	173
5	벤젠(Benzene)	78	트랜스-1,2-다이클로로프로펜 (trans-1,2-Dichloropropene)	75	p-다이클로로벤젠 (p-Dichlorobenzene)	146
6	1,2-다이클로로에탄 (1,2-Dichloroethane)	62	1,1,2-트리클로로에탄 (1,1,2-Trichloroethane)	83		
7	1,1,2-트리클로로에탄 (1,1,2-Trichloroethane)	130	테트라클로로에텐 (Tetrachloroethene)	166		

### 7.2.4.2 액상표준물질

정량에 사용된 표준물질은 20 종 이상의 할로젠화합물질 및 방향족화합물이 포함된 표준물질 (예 : TCI S0604)을 사용한다.

### 7.2.4.3 추출용매

추출용매는 이황화탄소 ( $\text{CS}_2$ , carbon disulfide-low benzene grade)를 사용한다 (특급 시약에는 분석물질인 B.T.X류의 불순물이 포함되어 정량분석에 영향을 준다).

## 7.2.5 분석방법

채취한 시료의 흡착관으로부터 충전제를 2 mL 용량의 용기 (vial with septum)로 옮긴다. 추출용매 1 mL를 용기에 가하고 20 분 동안 상온에서 정치하여 추출한다. 추출용매는 휘발이 잘되므로 용기의 뚜껑이 없을 경우 용매추출 시에 시료의 손실이 막기 위해서 반드시 셉텀 (septum)이 있는 용기를 사용한다.

#### 7.2.5.1 기체크로마토그래프 (GC)/ (MS) 분석

질량감도가 800 amu이상, 0.5 초 ~ 0.8 초당 스캔 범위 (scan range) 30 amu ~ 300 amu로 분석이 가능하여야 한다.

스캔 모드 (full scan mode)에서 정성 분석하기 위하여 표준물질의 농도를 10  $\mu\text{mol/mol}$ 로 만든다. 표준원액을 10  $\mu\text{L}$  주사기 (syringe)를 사용하여 기체크로마토그래프 (GC)에 주입하고 각 물질의 정확한 머무름시간 (retention time)을 구한다. 각 물질의 질량스펙트럼을 찾아 지시이온 (indicate ion)과 상관 값을 지정한 후 정성분석의 자료로 사용한다.

#### 7.2.6 검정곡선의 작성

표준원액 (1,000  $\mu\text{mol/mol}$  in methanol)을 이황화탄소 ( $\text{CS}_2$ )에 분할하여 0.1  $\mu\text{mol/mol}$  ~ 1  $\mu\text{mol/mol}$  사이의 2 개 ~ 3 개의 표준시료를 만든다. 표준시료 일정량을 주입하여 각 화합물질의 면적을 구하고 화합물질 개개에 대한 검정곡선을 작성한다.

### 8.0 결과보고

#### 8.1 검정곡선의 작성

저농도 (예 : 100 nmol/mol) 표준기체 각 (10, 20, 40, 80, 150) mL를 흡착관에 채취·분석하여 각 화합물질의 면적을 구하고 흡착관에 채취된 표준기체는 각 측정대상물질에 따라 흡착관에 채취된 양을 질량으로 환산한 후 검정곡선을 작성한다 (그림 11 ~ 14 참조).

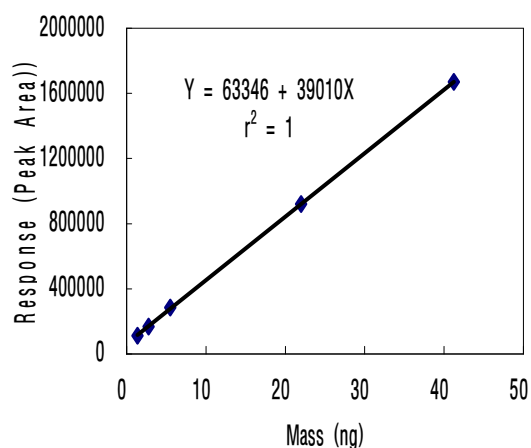


그림 11. 클로로에탄의 검정곡선.

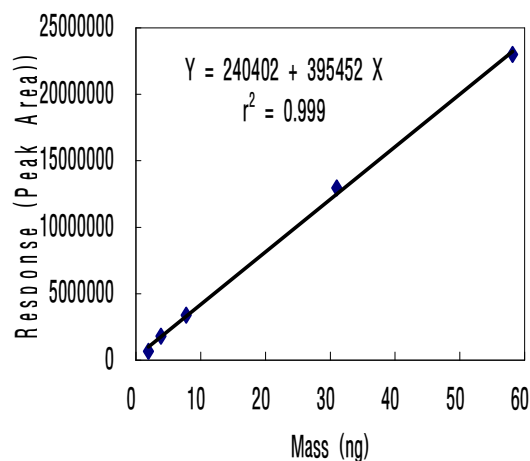


그림 12. 톨루엔의 검정곡선.

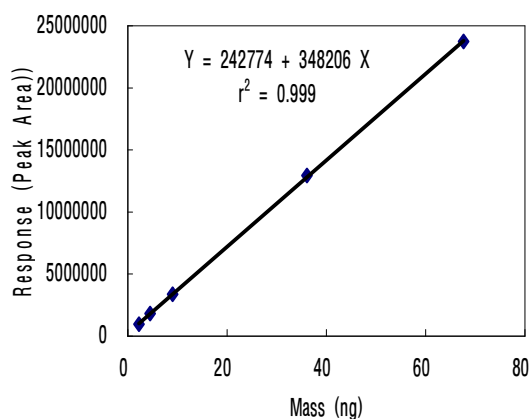


그림 13. 에틸벤젠의 검정곡선.

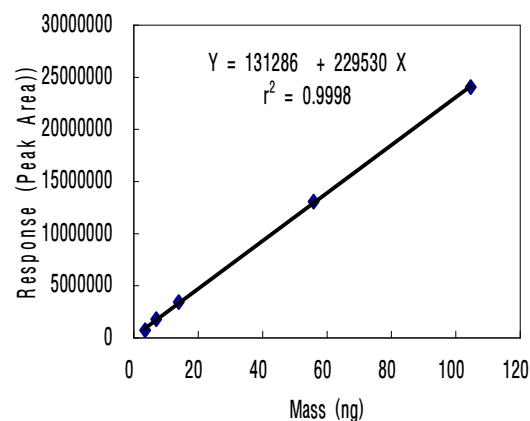


그림 14. 테트라클로로에틸렌의 검정곡선.

## 8.2 농도계산

표준시료 검정곡선 식에서 VOCs 면적 값의 농도 (ng)를 구하고 다음 식에 의해 대기 중 (표준상태 : 0 °C, 1 기압) VOCs의 농도를 구한다.

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

여기서,  $C$  : 대기 중 VOCs의 농도 (nmol/mol)

$m$  : 검정곡선에 의해 계산된 VOC의 양 (ng)

$V_s$  : 표준상태 환산한 대기시료의 양 (L)

$M$  : VOC의 분자량 (g/mole)

$$V_s = Q \times t \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{P}{760} \quad (\text{식 6})$$

여기서,

$V_s$  : 표준상태로 환산한 대기시료의 양 (L)

$Q$  : 시료흡착 시 시료의 흡입속도 (L/min)

$t$  : 채취된 시료의 흡착시간 (min)

$T$  : 시료흡착 시 온도 (°C)

$P$  : 시료흡착 시 압력 (mmHg)

## 9.0 참고자료

9.1 Bloemen, H. J. Th. and Burn. J., "*Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment*", Blackie Academic & Professional, New Delhi, 1993.

9.2 Jones, F. E., "*Toxic Organic Vapors in the Workplace*", Lewis Publishers, Florida, 1994.

9.3 Methods TO-1 and TO-2, EPA 600/4-84-041, "Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air", US EPA (1984).

9.4 Method TO-14, Second Supplement, EPA 600/4-89-018, "Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air", US EPA (1989).

9.5 Method TO-15, EPA 625/R-96-010b, "Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air", US EPA (1997).

9.6 Method TO-17, Second Edition, EPA 625/R-96/010b, "Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air", US EPA (1997).

9.7 Subramanian, G., "Quality Assurance in Environmental Monitoring Instrumental Methods", VCH, Weinheim, 1995.



**9.8** Winegar, E. D., and Keith, L. H., *"Sampling and Analysis of Airborne Pollutants"*, Lewis Publishers, Ann Arbor, Florida, 1993.

## 10.0 부록

표 7. 흡착제 선정을 위한 지침

시료관 흡착제 유형	적용 범위	최대온도 (°C)	비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	분석물질의 예
CarbotrapC® CarbopackC® Anasorb® GCB2	n-C <sub>8</sub> to n-C <sub>20</sub>	>400	12	알킬벤젠(Alkyl benzenes), 지방족 탄화수소화합물(Aliphatics VOCs).
Tenax® TA	끓는점 100 °C ~ 400 °C, n-C <sub>7</sub> ~ n-C <sub>26</sub>	350	35	벤젠을 제외한 방향족 VOCs, 무극성 물질(끓는점>100 °C), 휘발성이 낮은 극성물질(끓는점>150°C).
Tenax GR	끓는점 100 °C ~ 450 °C, n-C <sub>7</sub> ~ n-C <sub>30</sub>	350	35	알킬벤젠(Alkyl benzenes), 증기상의 PAHs와 PCBs, 기타 Tenax TA에 해당하는 상기물질의 예.
Carbotrap® CarbopackB® Anasorb® GCB1	(n-C <sub>4</sub> ) n-C <sub>5</sub> ~ n-C <sub>14</sub>	>400	100	케톤(ketones), 알콜(alcohols), 알데하이드(끓는점>75°C)를 포함하는 넓은 범위의 VOC, 기타 적절한 휘발성 범위의 모든 비극성 물질, perfluorocarbon 추적자 기체(tracer gases).
Chromosorb® 102	끓는점 50 °C ~ 200 °C	250	350	산화화합물(oxygenated compounds) 및 메틸렌클로라이드(methylene chloride)보다 휘발성이 적은 할로포름(haloforms)을 포함하는 넓은 범위의 VOCs에 적합.
Chromosorb 106	끓는점 50 °C ~ 200 °C	250	750	탄화수소를 포함하는 넓은 범위의 VOCs 및 휘발성산화화합물에 적합.
Porapak Q	끓는점 50 °C ~ 200 °C n-C <sub>5</sub> to n-C <sub>12</sub>	250	550	산화화합물을 포함하는 넓은 범위의 VOCs에 적합.
Porapak N	끓는점 50 °C ~ 150 °C, n-C <sub>5</sub> to n-C <sub>8</sub>	180	300	특히 휘발성니트릴(RCN), 아크로니트릴(acrylonitrile), 아세토니트릴(acetonitrile), 프로피오니트릴(propionitrile)를 대상으로 선택, 또한 피리딘(pyridine), 극성휘발물질, EtOH, MEK 등과 같은 휘발성알코올에 적합.
Spherocarb*	끓는점 -30 °C ~ 150 °C, C <sub>3</sub> to n-C <sub>8</sub>	>400	1,200	VCM, 에틸렌옥사이드(ethylene oxide), CS, CHCl <sub>3</sub> 과 같이 휘발성이 큰 화합물에 적합. MeOH, EtOH, 아세톤(acetone) 등의 극성휘발물질에 적합.
Carbosieve SIII*® Carboxen 1000*® Anasorb® CMS*	끓는점 -60 °C ~ 80 °C	400	800	탄화수소, 극히 휘발성이 높은 휘발성할로포름(haloforms), 프레온과 같은 휘발성물질에 적합.
Zeolite Molecular Sieve 13X**	끓는점 -60 °C ~ 80 °C	350		1,3-butadiene, 아산화질소(N <sub>2</sub> O)에 적합.

\* 이들 흡착제는 약간의 수분 보유를 나타낸다. 상대습도가 높을(90 % 이상) 경우, 시료의 안전 부피는 10 배 만큼 줄어든다.

\*\* 상당한 친수성이 있음. CarbotrapC™, CarbopackC™, CarbopackB™, Carboxen™ and Carbosieve SIII™는 모두 미국의 Supelco, Inc., 상표이다. Tenax®는 Enka Research Institute의 상표이다. Chromosorb®은 Manville사의 상표이다. Anasorb®은 SKC사의 상표이다. Porapak®은 Waters사의 상표이다.

## -정도관리/정도보증 (QA/QC) 구체적 실험값 제시-

표 8. 유해 휘발성 유기화합물 (VOCs)의 저온농축장치 및 기체크로마토그래프/질량분석계 분석조건

순 서	구 분	조 건
1	시험방법	환경대기 중 유해 휘발성 유기화합물 (VOCs) 시험방법 (고체흡착법)
2	시험코드	ES 01804.2a
		저온농축장치
1	기기모델	UNITY, Markes International, Ltd., UK
2	고체흡착관 충전제	TenaxTA + Carbopack B + Carboxene 1000 (각각 100 mg 충전)
3	고체흡착관 탈착온도	300 °C
4	탈착시간	5 분
5	저온농축온도	-10 °C
6	저온농축관 탈착유량	50 mL/분
7	저온농축관 탈착온도	320 °C
8	저온농축관 탈착시간	10 분
9	저온농축관 충전제	Tenax TA + Carbopack B (내경: 2mm, 각각 25mm 길이로 충전)
10	GC로의 이송관온도	GC/MS
1	기기모델	(1) GC:Shimadzu GC-2100, Japan (2) MS:Shimadzu GCMS-QP-2010, Japan
2	분리관	CP-WAX (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm)
3	운반기체	He (순도 99.999% 이상)
3	분리관 유량	1 mL/분
4	오븐온도	40 °C(5분) → 10 °C/분 → 190 °C (5분)
5	MS온도 (Ion Source)	200 °C
6	이송관온도 (Transfer Line)	200 °C
7	질량범위	35-350 amu
8	분석모드	EI (Electron ionization) mode

표 9. 고체흡착관을 이용한 VOCs 액상표준시료 채취조건

순서	구분	조건
1	퍼지용가스	질소 (순도 99.999 % 이상)
2	퍼지가스 유량	100 mL/분
3	퍼지시간	5 분
4	퍼지가스 부피	500 mL
5	퍼지가스 보관용기	Polyester aluminum bag
6	펌프모델	SIBATA MP-Σ30

표 10. 벤젠, 톨루엔, p-자일렌, 스타이렌의 검정곡선 작성

순서	분석물질			
	벤젠	톨루엔	p-자일렌	스타이렌
	분석질량 (ng)			
1	6.12	6.03	5.99	6.28
2	12.2	12.1	12.0	12.6
3	24.5	24.1	24.0	25.1
4	61.2	60.3	59.9	62.8
	봉우리 면적			
1	267,101	362,290	364,751	577,326
2	567,539	739,939	715,051	941,697
3	1,175,317	1,608,605	1,632,972	1,673,331
4	2,874,850	3,570,790	3,887,936	4,277,593

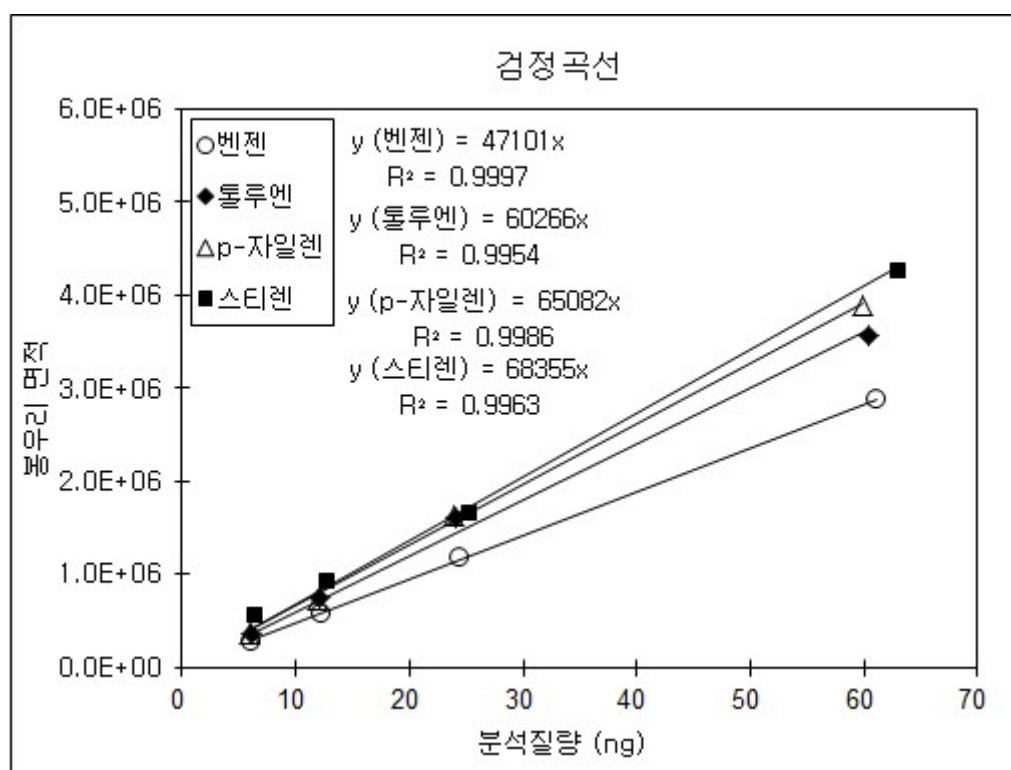


표 11. 벤젠, 톨루엔, p-자일렌, 스타이렌의 정밀도 제시

순 서	분석물질			
	벤젠	톨루엔	p-자일렌	스타이렌
분석질량(ng)				
1	24.5	24.1	24	25.1
검출질량(ng)				
1	26.2	25.8	25.2	23.0
2	26.2	26.6	24.9	22.4
3	27.6	25.3	25.2	23.3
Mean	26.7	25.9	25.1	22.9
SD	0.79	0.65	0.13	0.44
SE	0.46	0.37	0.08	0.25
정밀도 (%RSD)	2.96	2.50	0.53	1.90
정밀도 (%RSE)	1.71	1.44	0.30	1.10

표 12. 벤젠, 톨루엔, p-자일렌, 스타이렌 방법검출한계 제시

순 서	분석물질			
	벤젠	톨루엔	p-자일렌	스타이렌
분석질량(ng)				
1	0.612	0.603	0.599	0.628
검출질량(ng)				
1	0.726	0.568	0.526	0.501
2	0.757	0.591	0.548	0.521
3	0.660	0.515	0.477	0.454
4	0.799	0.625	0.579	0.551
5	0.831	0.649	0.601	0.573
6	0.774	0.605	0.56	0.533
7	0.847	0.662	0.613	0.584
Mean	0.771	0.602	0.558	0.531
SD	0.064	0.05	0.047	0.044
방법검출한계(ng)	0.202	0.158	0.146	0.139
방법검출한계 <sup>[1]</sup> (nmol/mol)	0.063	0.042	0.034	0.033

<sup>[1]</sup> 25 °C 조건에서 분석부피 0.01 m<sup>3</sup>로 가정

표 13. 벤젠, 톨루엔, p-자일렌, 스타이렌 정량한계 제시

순서	노이즈 봉우리 면적	분석 물질	검정곡선 기울기 <sup>[1]</sup>	LOQ		LOD	
				(pg)	(pmol/mol <sup>[2]</sup> )	(pg)	(pmol/mol <sup>[2]</sup> )
1	1,060	벤젠	47.1	21.9	6.86	6.56	2.05
2	1,210	톨루엔	60.3	17.1	4.54	5.12	1.36
3	987	p-자일렌	65.1	15.8	3.65	4.75	1.09
4	1,224	스타이렌	68.4	15.1	3.54	4.52	1.06
5	1,253						
6	1,154						
7	1,043						
SD	103						
LOQ	1,031						
LOD	309						

<sup>[1]</sup>분석물질의 분석질량 (pg) (가로축)에 대한 봉우리 면적 (세로축)의 기울기

<sup>[2]</sup>25 ℃ 조건에서 분석부피 0.01 m<sup>3</sup>로 가정