

배출가스 중 아닐린

2021

- 열탈착 - 기체크로마토그래피

(Aniline in Flue Gas

- Thermal Desorption - Gas Chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 용제의 증발 또는 화학반응에 의해 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 아닐린 (Aniline)의 농도를 측정하기 위한 시험방법이다. 배출가스 중 아닐린의 시료채취와 분석에 대한 과정을 포함하고 있다.

1.2 적용범위

1.2.1 흡착관을 이용한 방법, 시료채취 주머니를 이용한 방법을 시료채취방법으로 하고 열탈착장치를 통하여 기체크로마토그래피 (gas chromatography, 이하 GC) 방법으로 분석한다.

1.2.2 아닐린의 정량범위는 0.10 ppm 이상이며, 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 0.03 ppm 이다.

1.3 간섭물질

배출가스는 대부분 수분을 포함하고 있으므로 상대 습도가 높은 경우에는 시료의 수분을 제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 한다.^[1]

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

2.0 용어정의

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 열 탈착

열과 불활성의 운반기체를 이용하여 흡착관으로부터 휘발성유기화합물을 탈착한 후, 탈착물질을 GC와 같은 분석 시스템으로 운송하는 과정을 말한다.

2.3 2단 열 탈착

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

2.4 열 탈착장치

흡착관에 흡착된 대상물질을 다시 가스 상태로 열탈착하여 이를 GC로 주입하여 분석하는데 사용한다.

2.5 파과부피

시료채취 시 분석대상물질이 흡착관에 채취되지 않고 흡착관을 통과하는 부피. 즉, 흡착관에 충전된 흡착제의 최대흡착부피를 말한다. 또는 두 개의 흡착관을 직렬로 연결할 경우 후단의 흡착관에 채취된 양이 전체의 5 % 이상을 차지할 경우의 부피를 말한다.

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

흡착관을 고온 열 탈착할 수 있는 장치나 시료채취 주머니에서 시료를 흡인할 수 있는 구조와 연결되어 저온농축관으로 시료를 농축한 뒤 다시 열 탈착하여 기체크로마토그래프로 전달하여 분석할 수 있는 장치이다.

3.2.2 저온농축장치

소량의 흡착제 층을 포함하는 흡착관 (일반적으로 내경 3mm 이하)으로 20 mg Carboxen (60/80 mesh)과 50 mg Carboxen (60/80 mesh)과 같은 형태의 흡착제나 tenax 등이 충전되어 있는 것을 사용하거나, 동등 이상의 분석능력을 가진 저온농축관을 사용할 수 있다. 흡착관에서 탈착된 시료를 저온 (-10 °C 이하)에서 농축하고, 다시 고온에서 시료를 탈착하여 기체크로마토그래프의 컬럼으로 이동시키는 역할을 한다. 저온농축관을 저온으로 유지하기 위해서 전기냉각장치를 사용하여 전기적으로 온도를 강하시키거나 액체질소, 액체아르곤, 드라이아이스와 같은 냉매를 사용할 수도 있다.

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, 충분한 분리능을 갖기 위해 일반적으로 30 m ~ 60 m 길이에 내경은 0.25 mm ~ 0.53 mm인 것을 사용할 수 있다.^[2]

3.3.4 검출기

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

3.3.5 운반기체

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.

3.3.6 열 탈착장치와 기체크로마토그래프와의 연결

열 탈착장치와 GC의 연결관은 불활성 용융실리카 (fused silica) 또는 동등한 재질을 사용하여 흡착에 의한 손실을 최소화하여야 한다. 열 탈착장치와 GC의 연결관은 가능한 짧게 유지하며, 일정 온도 (약 150 °C 이상)를 유지시켜야 한다. 컬럼은 열 탈착장치와 기체크로마토그래프와의 연결관을 통해서 연결하거나 열 탈착장치의 2단 열 탈착

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

저온농축관에 바로 연결되어야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 흡착관

흡착관은 수분의 영향을 받지 않으며, 아닐린을 잘 흡착하고 탈착이 용이한 흡착제가 충전되어있는 것을 사용한다.

4.2 가스상 표준물질

표준물질은 소급성이 명시된 고농도 (ppm 수준)의 인증표준물질을 구입하여 측정농도에 맞게 직접 사용하거나 저농도 (ppb 수준)로 희석하여 사용한다. 또는 저농도의 가스상 표준물질을 사용할 수도 있다. 표준물질을 희석할 때는 오염되지 않은 시료채취 주머니를 사용하며, 이때 시료채취 주머니의 바탕농도는 반드시 확인되어야 한다. 고농도 표준물질을 저농도 표준물질^[3]로 희석하는 방법은 희석장치를 사용하거나 다음과 같은 방법을 사용할 수 있다. 먼저 고농도의 표준가스를 시료채취 주머니에 주입한다. 저농도 표준물질을 만들 시료채취 주머니에 일정량의 질소를 담고, 기체용 주사기 (gastight syringe)로 고농도 표준가스 일정량을 분취한 뒤 질소가 담긴 시료채취 주머니에 주입하여 저농도의 표준물질을 조제한다.

4.3 액상 표준물질

흡착관을 이용한 아닐린의 분석 시 시료의 정량을 위해서 흡착관에 휘발성유기화합물을 정량적으로 흡착시켜 사용하여야 한다. 간단한 방법으로 아닐린을 메탄올과 같은 용매에 녹인 액상 표준원액을 시료채취 시 채취된 질량의 범위와 동일하게 흡착관에 흡착하여 검정용 흡착관을 만든다. 액상 표준용액을 흡착할 때에는 흡착관을 열 탈착기 또는 상용화된 액상 표준물질 흡착장치에 장착한 상태로 실온에서 퍼지 (purge)하며 기체흐름 방향으로 흡착하도록 한다. 이때 퍼지가스의 유량은 50 mL/min ~ 100 mL/min 정도로 하여 용매성분을 최대한 제거하도록 하며, 용매성분의 효율적인 제거를 위하여 약간의 열 (50 °C)을 가할 수도 있다. 이러한 액상 표준물질 검정방법은 휘

[3] 저농도 표준물질의 조제 불확도는 5 % 이내이어야 한다.

발성이 큰 물질 (C_5 이하)일수록 정확한 직선성과 재현성이 떨어지는 우려가 있으므로 실험 시 확인이 필요하다.

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. 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 2.3.1 시료채취 주머니 방법을 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

실험실의 정량하한과 비슷한 농도의 분석대상 표준물질을 첨가한 시료를 7개 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. 측정된 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.2 정밀도

동일한 시간 동안 동일한 조건에서 4 회 이상 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 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.

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

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.

$$\text{정확도}(\%) = \frac{\bar{x}}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 } 3)$$

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 중간농도에 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[4]를 측정한다. 방법바탕시료는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.6 내부정도관리 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 시료주입

7.1.1 고체흡착 열 탈착법

시료를 채취한 흡착관을 열 탈착장치에 연결한다. 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. 흡착관에 채취된 시료는 열 탈착장치에 의해 운반기체 10 mL/min ~ 100 mL/min로 250 °C ~ 325 °C로 가열하여 1 단계로 열 탈착되어 -10 °C 이하의 저온으로 유지되는 저온농축부로 이송시킨다. 저온농축부에서 농축된 시료는 저온흡착관의 종류에 따라 다시 250 °C ~ 350 °C의 온도범위에서 1 분 ~ 15 분 이내에 운반기체 1 mL/min ~ 100 mL/min로 탈착시킨다. 다시 열 탈착되어 기체크로마토그래프 분석 컬럼으로 주입된다. 이때, 시료의 양이 많거나 민감한 검출기를 사용할 경우, 그리고 고농도 (10 ppb 이상) 시료에서 수분의 간섭으로 인한 컬럼과 검출기의 피해를 최소화하기 위해 분할 (splitting)을 실시한다. 보통 10:1 이상으로 분할하는 것이 바람직하다.

7.1.2 시료채취 주머니-열 탈착법

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

시료채취 주머니 내의 시료 일정량 (예: 200 mL, 흡착 유량 20 mL/min, 흡착 시간 10 min)을 흡인하여 저온농축관 (-10 °C 이하)에 농축한다^[5]. 저온농축관에 농축된 시료는 열 탈착되어 기체크로마토그래프 분석 컬럼으로 주입된다.

7.2 기체크로마토그래프 분석

GC 분석 컬럼에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 GC 분석이 이루어지게 한다. GC/FID를 사용하거나 검출기가 질량분석기인 경우 스캔모드를 사용하여 성분의 구조와 머무름시간을 확인한다^[6]. 또한 분석성분의 구조는 MS 라이브러리 (library) 스펙트럼과의 비교 및 표준물질의 스펙트럼과의 머무름시간 비교를 통하여 확인한다. 아닐린의 정량분석은 스캔모드에서 아닐린의 선택이온을 선정하여 EI (extracted ion) 스펙트럼으로부터 정량분석을 수행하거나, 처음부터 선택이온을 정하여 선택이온모드에서 정량분석을 수행한다.

표 1. 아닐린에 대한 열 탈착장치 및 GC/MS 분석조건의 예

| 열 탈착장치 | |
|------------------------|--|
| 흡착관 탈착 온도 | 280 °C |
| 흡착관 탈착 시간 | 10 min |
| 저온농축관 (cold trap) 온도 | -10 °C → 300 °C |
| 저온농축관 탈착 유속 | 10 mL/min |
| 저온농축관 탈착 시간 | 10 min |
| 저온농축관 흡착제 | Tenax TA |
| 연결선 (transfer Line) 온도 | 150 °C |
| GC/MS | |
| 컬럼 | DB-1 (60 m, 0.32 mm, 1.0 µm) |
| 컬럼 유속 | 1 mL/min |
| 오븐 온도 | 50 °C (1 min) → 5 °C/min → 275 °C (15 min) |
| 검출기 온도 | 250 °C |
| 정량이온 / 확인이온 | 93 / 66 |

[5] 고농도가 예상되는 시료는 표준물질 주입량보다 적은 양을 주입하거나 희석한 가스를 주입하여 정량범위 내에서 분석이 가능한지 확인 후 분석한다.

[6] 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. FID 목표 성분 아닐린이 충분히 분리되어 방해요인이 없어 머무름시간만으로 확인이 가능한 경우 아닐린 분석에 사용된다.

7.3 검정곡선의 작성

표준물질을 농도에 따라 하나 또는 그 이상을 준비하고, 이 중 어느 하나는 분석물질의 농도 근처에 있는 것이어야 하며, 표준물질 일정량을 분취하여 3개 이상의 농도로 검정곡선을 작성한다. 분취량은 분석조건 및 기기감도 등을 고려해 분석자가 임의로 변경할 수 있다. 현장바탕시험용 흡착관 또는 시료채취 주머니는 현장에서 사용한 것과 동일한 것으로 직접 현장에서 시료채취기간 동안 동일하게 보관한 것 중 하나를 선정하여 분석하고 이를 시료농도에 대해 보정한다. 검정곡선 작성 후 연속하여 시료를 분석한다.

7.3.1 고체흡착 열 탈착법

7.3.1.1 안정화가 끝난 흡착관을 준비한다.

7.3.1.2 농도를 알고 있는 표준물질을 흡착관에 흘려보내 검정곡선용 표준 흡착관을 만든다.

7.3.1.3 준비된 표준흡착관을 열 탈착장치와 연결된 기체크로마토그래프로 분석한다.

7.3.2 시료채취 주머니-열 탈착법

7.3.2.1 오염되지 않은 시료채취 주머니를 준비한다.

7.3.2.2 농도를 알고 있는 표준가스와 고순도 질소를 이용하여 시료채취 주머니에 농도별로 검정곡선용 표준물질을 조제한다.

7.3.2.3 시료채취 주머니의 표준물질을 자동연속주입시스템을 이용하여 열 탈착장치와 연결된 기체크로마토그래프로 분석한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

8.1.1 흡착관법

표준물질 검정곡선에서 아닐린에 대한 양 (μg)을 구하고 다음 식에 의해 배출가스 중 아닐린의 농도 (ppm 또는 $\mu\text{mol/mol}$)를 구한다.

$$C = \frac{m}{V_s} \times \frac{22.4}{M} \quad (\text{식 4})$$

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

m : 검정곡선에 의해 계산된 아닐린의 양 (μg)

V_s : 표준상태로 환산한 시료가스의 양 (L)

M : 아닐린의 분자량 (93.13 g/mol)

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

8.1.2 시료채취 주머니법

표준물질 검정곡선으로부터 아닐린의 농도 (ppm)를 구한다.

$$C = C_a \times \frac{V_{std}}{V_a} \quad (\text{식 5})$$

여기서, C : 배출가스 중 아닐린의 농도 (ppm)

C_a : 검정곡선에 의해 계산된 아닐린의 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.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method TO-17, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, (1999)

9.2 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)

9.3 OSHA, Method PV2079, Aniline, (1994)

9.4 NIOSH, Method 2017 Issue 1, Aniline – NIOSH Manual of Analytical Methods Fourth edition, (1998)

10.0 부록

표 2. 시험기준 요약표

| 배출가스 중 아닐린 - 열탈착 - 기체크로마토그래피 Aniline in Flue Gas - Thermal Desorption - Gas Chromatography | |
|---|--|
| 분자식 및 특징: C_6H_7N , 특유의 냄새가 나는 무색 액체 | |
| 정량범위: | 0.10 ppm 이상 |
| 간섭물질: | 상대 습도가 높은 경우에는 시료의 수분을 제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 함 |
| 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: | Aniline (C_6H_7N) |
| 컬럼: | DB-1 (60 m × 0.32 mm × 1 μm) |
| 컬럼유속: | 1 mL/min |
| 오븐온도: | 50 °C(1 min) → 5 °C/min → 275 °C(15 min) |
| 검출기온도: | 250 °C |
| 정량이온: | 93 |
| 확인이온: | 66 |
| 검출기: | 불꽃이온화검출기(FID) 또는 질량분석기(MS) |
| 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 |