

## 배출가스 중 사염화탄소, 클로로폼,

2021

염화바이닐 - 기체크로마토그래피  
(Carbon Tetrachloride, Chloroform and Vinyl Chloride  
in Flue Gas - Gas Chromatography)

## 1.0 개요

### 1.1 목적

이 시험기준은 굴뚝 배출가스 중 사염화탄소 (carbon tetrachloride,  $\text{CCl}_4$ )와 클로로폼 (chloroform,  $\text{CHCl}_3$ ), 그리고 염화바이닐 (vinyl chloride,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ )의 농도를 측정하기 위한 시험방법의 하나로써 굴뚝 배출가스 중 사염화탄소와 클로로폼, 그리고 염화바이닐의 시료를 흡착관 및 시료채취 주머니에 채취하여 기체크로마토그래프 (GC, gas chromatograph)로 분석하는 과정을 포함하고 있다.

### 1.2 적용범위

이 시험기준은 산업시설 등에서 덕트 또는 굴뚝으로 배출되는 배출가스 중 사염화탄소, 클로로폼 및 염화바이닐의 시료를 흡착관 및 시료채취 주머니에 채취하여 기체크로마토그래프 시스템에서 분석하는 방법에 관하여 규정한다. 사염화탄소, 클로로폼 및 염화바이닐의 정량범위는 0.10 ppm 이상이며 방법검출한계는 0.03 ppm이다.

**1.2.1** 흡착관법을 이용하여 분석 가능한 농도범위는 0.10 ppm ~ 1.00 ppm으로<sup>[1]</sup> 흡착관농축-GC/FID (혹은 MS)법을 사용하여 분석한다.

**1.2.2** 시료채취 주머니 방법을 이용하여 분석 가능한 농도범위는 0.10 ppm ~ 500.0 ppm이다.<sup>[1]</sup> 0.10 ppm ~ 1.00 ppm 농도에서는 시료채취 주머니-GC/ECD법을 사용하

---

[1] 고농도범위의 한계는 굴뚝기체를 비활성기체로 희석하여 사용하거나, 시료주입량을 조절하여 확장할 수 있다.

고, 1.00 ppm 이상의 농도에서는 시료채취 주머니-GC/FID (혹은 MS)법을 사용한다.

## 1.3 간섭물질

### 1.3.1 배출원에 의한 간섭

GC 분석 시 방해성분이 분리가 되지 않아 측정결과에 영향을 줄 수 있다. 그러므로 특정 분석조건에 맞는 컬럼과 분석조건을 선택해야 한다. 이러한 경우 GC/MS 방법을 사용하여 보다 선택성이 좋은 조건에서 분석을 하여야 한다.

## 2.0 용어정의

### 2.1 컬럼

저온농축온도 및 열탈착장치의 구성에 따라서 내경 및 필름두께를 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 유량계

유량계는 시료를 흡입할 때의 유량을 측정하기 위한 것으로 적산유량계 또는 순간유량계를 사용한다. 사용하는 유량계는 정기적으로 유량교정을 실시해야 한다.

### 2.3 열탈착장치

흡착관에 흡착된 대상 물질을 다시 기체 상태로 열탈착하여 이를 GC로 주입하여 분석하는데 사용한다.

## 3.0 분석기기 및 기구

### 3.1 시료채취장치

ES 01113 배출가스 중 휘발성유기화합물 시료채취방법 2.2 시료채취장치에 따른다.

## 3.2 측정장치

### 3.2.1 흡착관법

#### 3.2.1.1 기체크로마토그래프

기체크로마토그래프는 시료도입부, 온도조절오븐, 컬럼, 검출기 등을 갖추어야 한다. 검출기는 0.1 ppm 이상의 감도를 가진 FID나 MS가 장착된 GC이어야 하며, 시료 주입은 열탈착장치를 사용한다.

##### 3.2.1.1.1 열탈착장치

흡착관에 순수한 질소나 헬륨을 통과시켜 시료를 안정하게 탈착시킬 수 있어야 하며 흡착관을  $(350 \pm 10)^\circ\text{C}$ 의 온도까지 가열탈착할 수 있어야 한다.

##### 3.2.1.1.2 컬럼

BP-1, PLOT 및 VOCOL 컬럼 또는 이와 동등한 성능 이상의 최적 분리능 및 빠른 분석 시간을 제공할 수 있는 컬럼을 선택한다.

##### 3.2.1.1.3 검출기

목적하는 화합물의 분리에 적절한 검출기를 선정한다.

##### 3.2.1.1.4 조절기 (regulator)

기체크로마토그래프용 실린더와 가스상 표준물질 실린더에 사용되어 기체의 부피와 출력 압력을 알 수 있어야 한다.

##### 3.2.1.1.5 펌프

최소 100 mL/min의 용량을 갖는 격막펌프 (diaphragm pump)를 사용한다.

### 3.2.2 시료채취 주머니법

#### 3.2.2.1 기체크로마토그래프

기체크로마토그래프는 시료도입부, 온도조절오븐, 컬럼, 검출기 등을 갖추어야 한다. 검출기는 0.1 ppm 이상의 감도를 가진 ECD 혹은 FID나 MS가 장착된 GC이어야 하며, 시료 주입은 열탈착장치를 사용한다.

##### 3.2.2.1.1 컬럼

BP-1, PLOT 및 VOCOL 컬럼 또는 이와 동등한 성능 이상의 최적 분리능 및 빠른 분석 시간을 제공할 수 있는 컬럼을 선택한다.

##### 3.2.2.1.2 검출기

목적하는 화합물의 분리에 적절한 검출기를 선정한다.

##### 3.2.2.1.3 조절기 (regulator)

기체크로마토그래프용 실린더와 가스상 표준물질 실린더에 사용되어 기체의 부피와 출력 압력을 알 수 있어야 한다.

##### 3.2.2.1.4 기체용 주사기 (gastight syringe)

분석물질의 분취 및 주입에 필요한 기체용 주사기를 사용하여야 한다.

##### 3.2.2.1.5 펌프

최소 100 mL/분의 용량을 갖는 격막펌프 (diaphragm pump)를 사용한다.

## 4.0 시약 및 표준물질

#### 4.1 흡착관

흡착관은 수분의 영향을 받지 않으며, 대상물질을 잘 흡착할 수 있는 흡착제가 충전되어 있는 것을 사용한다.

#### 4.2 교정용 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<sup>[2]</sup>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 연료기체

기체크로마토그래프의 검출기를 작동하기 위하여 사용한다. 수소는 99.9995 % 이상의 순도를 갖는 것을 사용하고 이 수소와 함께 순도 99.99 % 이상의 산소나 탄화수소 함량이 0.1 ppm 이하의 공기를 사용한다.

#### 4.4 운반기체

컬럼, 검출기의 작동 및 시료의 운반을 위하여 사용되는 운반기체는 순도 99.9995 % 이상의 헬륨이나 질소를 사용하며, 실린더 후단에 탄화수소 불순물 제거 트랩을 장착하여 미량 불순물을 완전히 제거한 후 사용한다.

### 5.0 시료채취 및 관리

---

[2] 저농도 표준물질의 조제 불확도는 5 % 이내이어야 한다.

## 5.1 시료채취 위치

시료채취의 자세한 것은 ES 01114의 2.0 측정 위치, 측정공 및 측정점의 선정에 따른다. 시료채취 시 채취관, 도관 등에는 경질유리, 테플론관 등을 사용한다.

## 5.2 시료채취방법

### 5.2.1 흡착관법<sup>[3]</sup>

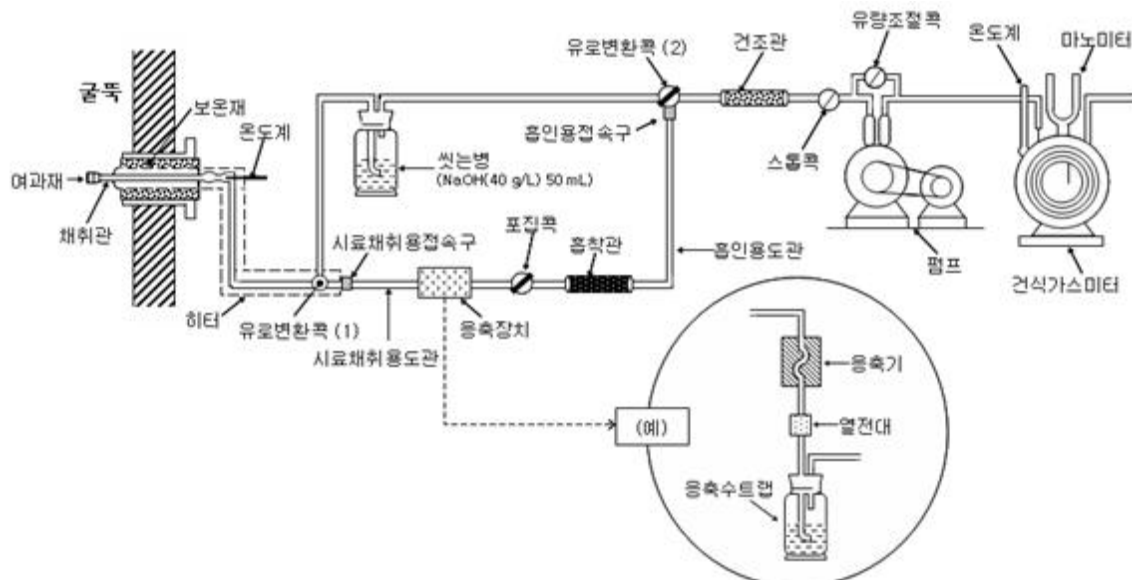


그림 1. 흡착관법 시료채취장치

**5.2.1.1** 흡착관은 사용 전 적절한 방법으로 안정화한 후 흡착관을 그림 1의 시료채취 장치에 연결한다. 단, 흡착관은 물과의 친화력에 따라 응축기 뒤쪽 또는 응축수트랩 뒤쪽에 각각 연결할 수 있다. 채취장치의 각 부분을 빈틈없이 조인다.

**5.2.1.2** 누출시험을 실시한 후 시료를 도입하기 전에 유로변환꼭 (1)과 유로변환꼭 (2)를 펌프 쪽으로 돌려서 가열한 시료채취관 및 연결관을 시료로 충분히 치환한다.

[3] 끓는점이 낮으므로 흡착 및 탈착 시에 매우 주의해서 다루어야 한다.

**5.2.1.3** 유로변환콕 (1)을 흡착관 쪽으로 돌리고, 채취콕을 연 후 유로변환콕 (2)를 흡착관 쪽으로 돌려서 흡착관 안에 시료가스를 채취한다. 시료흡입속도는 100 mL/min ~ 250 mL/min 정도로 하며, 시료채취량은 1 L ~ 5 L 정도가 되도록 하되 시료의 농도에 따라 적절히 증감할 수 있다.

**5.2.1.4** 시료채취를 마치면, 유로변환콕 (1)과 유로변환콕 (2)를 다시 펌프 쪽으로 돌리고 채취콕을 닫는다. 흡입펌프를 정지시키고, 시료가스미터의 유량, 온도 및 압력을 측정한다.

**5.2.1.5** 시료를 채취한 흡착관은 양쪽 끝단을 테플론 재질의 마개와 테플론 페룰 (ferrules)을 이용하여 단단히 막고 마개가 달린 바이알 (vial) 등에 넣어 이중으로 외부 공기와의 접촉을 차단하여 분석 전까지 4 ℃ 이하에서 냉장 보관하여 가능한 빠른 시일 내에 분석한다.

## 5.2.2 시료채취 주머니법

흡입용 기밀용기에 시료채취 주머니를 넣고 펌프를 사용하여 흡입용 기밀용기 내의 공기를 빼내 용기 내의 압력이 낮아지게 되면 외부공기와 용기 내의 압력차에 의해 채취지점의 기체는 시료채취 주머니 내로 유입된다. 구성은 그림 2와 같다. 단, 소각시설이나 발전시설의 배출구같이 시료채취 주머니 내로 입자상물질의 유입이 우려되는 경우에는 여과재를 사용하여 입자상물질을 걸러주어야 한다. 또한, 배출가스 내에 수분이 상대습도 80 % 이하 수준으로 적거나, 배출가스의 온도가 100 ℃ 미만으로 시료채취 주머니 내에 수분응축의 우려가 없는 경우 응축장치를 사용하지 않아도 무방하다.

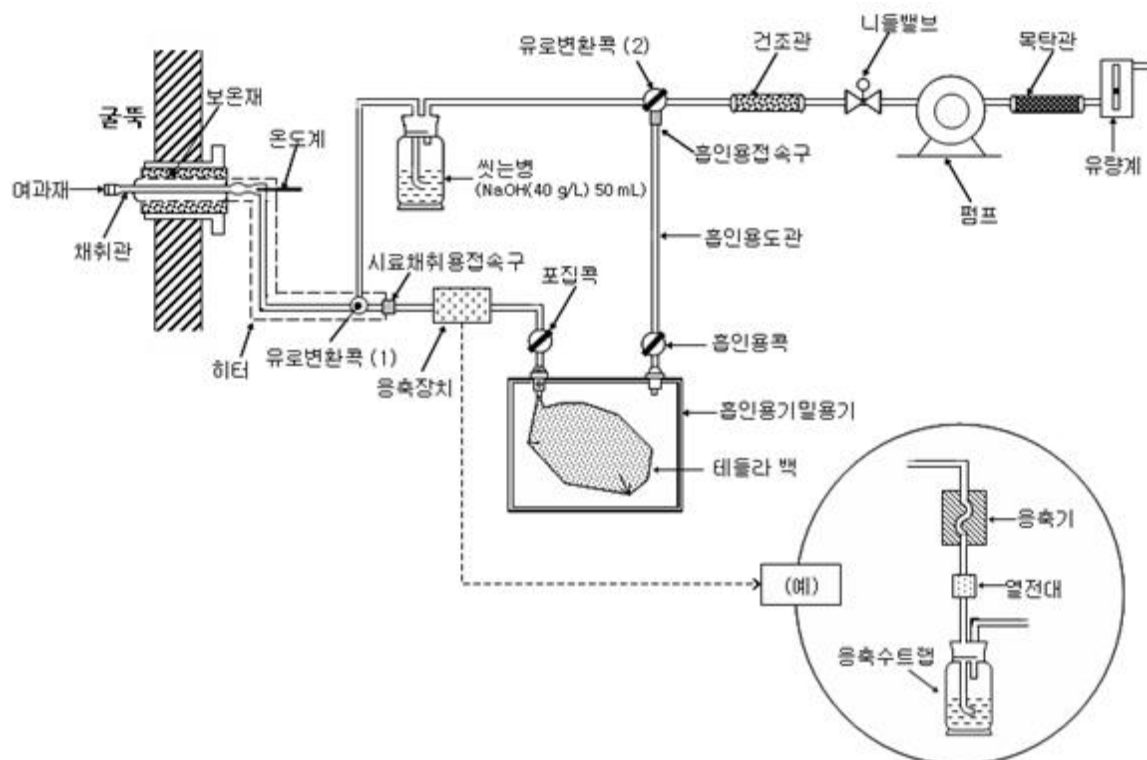


그림 2. 시료채취 주머니법 시료채취장치

**5.2.2.1** 시료채취 주머니는 새 것을 사용하는 것을 원칙으로 하되 만일 재사용 시에는 제로기체와 동등 이상의 순도를 가진 질소나 헬륨기체를 채운 후 24 시간 혹은 그 이상 동안 시료채취 주머니를 놓아둔 후 퍼지 (purge)시키는 조작을 반복하고, 시료채취 주머니 내부의 기체를 채취하여 기체크로마토그래프를 이용하여 사용 전에 오염 여부를 확인하고 오염되지 않은 것을 사용한다.

**5.2.2.2** 그림 2와 같이 시료채취 장치를 구성하고, 시료채취 주머니와 채취관의 모든 부분을 빈틈없이 조인다.

**5.2.2.3** 시료를 채취하기 전에 유로변환콧 (1)과 유로변환콧 (2)를 모두 바이패스 쪽으로 돌린 후, 흡입펌프를 작동시켜서 가열한 시료가스 채취관으로부터 유로변환콧 (1)까지의 배관 안을 시료가스로 충분히 치환한다.

**5.2.2.4** 유로변환콧 (1)을 시료채취 주머니 쪽으로 돌리고, 채취콧을 연다. 흡입용 콧을 열고 유로변환콧 (2)를 흡입용 기밀용기 쪽으로 돌려서 시료채취 주머니 안에 시료가스



를 약 1 L ~ 2 L 채취한다. 이 때, 채취관은 굴뚝의 중심에 위치한다.

**5.2.2.5** 시료채취를 완료하면 유로변환콧 (1)과 유로변환콧 (2)를 바이패스 쪽으로 돌리고 채취콧을 닫는다. 흡입펌프를 정지시킨다.

**5.2.2.6** 시료채취용 도관 및 흡입용 도관을 시료가스 채취 장치에서 분리한다.

**5.2.2.7** 시료를 채취한 시료채취 주머니는 입구를 테플론 재질의 필름으로 밀봉하여 가능한 빠른 시간 내에 분석한다. 시료를 채취한 시료채취 주머니는 햇빛에 직접 노출되지 않도록 한다.

## 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 측정

했을 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 중간 농도에 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)<sup>[4]</sup>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.

[4] 방법 바탕시료는 고순도 질소를 사용한다.

## 7.0 분석절차<sup>[5]</sup>

### 7.1 고체흡착 열탈착-기체크로마토그래프

흡착제를 충전한 흡착관에 사염화탄소 및 클로로폼, 그리고 염화바이닐을 흡착시킨 후 탈착을 쉽게 하기 위해 흡착시킨 방향과 반대방향으로 열탈착하여 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)를 이용하여 분석하는 방법이다.

#### 7.1.1 시료주입

시료를 채취한 흡착관을 열탈착장치에 연결한다. 채취된 시료는 열탈착장치에 의해 기체크로마토그래프로 주입된다. 흡착된 시료는 1단계로 열탈착되어  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  이하의 저온으로 유지되는 저온농축부로 보내지고 저온농축부에서 농축된 시료는 열탈착되어 기체크로마토그래프 컬럼으로 주입된다.

#### 7.1.2 열탈착

저온농축부에서 농축된 시료는 열탈착되어 기체크로마토그래프 컬럼으로 주입된다. 단, 1 ppm 이상의 고농도인 경우 저온농축부를 거치지 않고 직접 컬럼으로 주입하여 분석할 수 있다. 열탈착장치의 분석조건 예를 아래의 표 1에 나타내었으며, 컬럼 종류나 기기조건에 따라 변경하여 사용할 수 있다.

**표 1. 열탈착장치 분석조건 예**

분석기기	구성요소	분석조건
------	------	------

[5] 각 실험실은 시험방법에 해당되는 표준작업절차서 (SOP)을 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) 시료채취용기의 저장과 세척, (5) 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.

	흡착관 흡착제	Tenax TA, 60 ~ 80 mesh
	흡착 유속	10 mL/min
ATD	흡착 시간	10 min
열탈착장치	트랩 (trap) 최저 온도	-30 °C
	트랩 (trap) 최고 온도	280 °C
	연결선 및 콧 온도	175 °C

### 7.1.3 기체크로마토그래프 분석

GC 컬럼에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 GC 분석이 이루어지게 한다. 휘발성 유기화합물질들은 분석대상화합물의 분리에 용이한 컬럼 (column)에 의하여 성분별로 분리되고, FID나 ECD 혹은 다른 적절한 검출기를 사용하여 정량 분석된다. 분리된 화합물의 머무름시간 (RT, retention time)은 동일한 조건 하에서 해당 화합물의 가스상 표준물질의 RT와 비교분석하여 확인한다. 따라서 미리 시료 중 대상물질의 대략적인 농도와 성분을 확인한 후, 시료와 동일한 조건에서 기체크로마토그래프를 교정하기 위하여 상용화된 가스상 표준물질을 준비한다. 또한, 검출기의 포화를 방지하기 위한 시료희석, 미세입자를 제거하기 위한 필터, 수분응축방지의 필요성 여부를 확인하여야 한다. 기체크로마토그래프의 분석조건 예를 아래의 표에 나타내었으며, 이는 컬럼 종류나 기기조건에 따라 변경하여 사용할 수 있다.

**표 2. GC/FID 분석조건 예**

분석기기	구성요소	분석조건
GC-FID	컬럼	HP-5 (30 m × 0.53 mm × 2.65 μm) 컬럼 유속 6.8 mL/min
	오븐	40 °C (4 min) → 7 °C/min → 190 °C 온도 250 °C
	검출기	수소 30 mL/min 공기 300 mL/min

### 7.1.4 검정곡선의 작성

가스상 표준물질을 농도에 따라서 하나 또는 그 이상을 준비하고 이 중 하나는 분석물질의 농도근처에 있는 것이어야 하며, 표준물질 일정량을 흡착관에 흡착시켜 농도별로 검정곡선용 표준흡착관을 3 개 이상 조제하여 검정곡선을 작성한다. 현장바탕시험용 흡착관은 현장에서 사용한 흡착관과 동일한 것으로 직접 현장에서 시료채취기간

동안 시료채취 흡착관과 동일하게 보관한 것 중 하나를 선정하여 분석하고 이를 시료 농도에 대해 보정한다. 검정곡선 작성 후 연속하여 시료를 분석한다.

**7.1.4.1** 안정화가 끝난 흡착관을 준비한다.

**7.1.4.2** 농도를 알고 있는 가스상 표준물질을 흡착관에 흘려보낸다.

**7.1.4.3** 준비된 검정곡선용 표준흡착관을 열탈착장치와 연결된 기체크로마토그래프로 분석한다.

## **7.2 시료채취 주머니-기체크로마토그래프법**

### **7.2.1 시료주입**

시료채취 주머니 내의 시료 일정량 (예: 200 mL, 흡착 유량 20 mL/min, 흡착 시간 10 min)을 흡입하여 저온농축관 (-10 °C 이하)에 농축한다<sup>[6]</sup>. 저온농축관에 농축된 시료는 열탈착되어 기체크로마토그래프 분석 컬럼으로 주입된다.

### **7.2.2 기체크로마토그래프 분석**

**7.2.2.1** GC 컬럼에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 GC 분석이 이루어지게 한다.

**7.2.2.2** 분석물질의 분리에 용이한 기체크로마토그래프의 분리관에 의하여 성분별로 분리되고, FID나 ECD 혹은 다른 적절한 검출기를 사용하여 정량 분석된다.

**7.2.2.3** 분리된 화합물의 머무름시간 (RT)은 동일한 조건 하에서 해당 화합물의 가스상 표준물질의 머무름시간 (RT)과 비교분석하여 확인한다. 따라서 미리 시료 중의 대상 물질들의 대략적인 농도와 성분을 확인한 후, 시료와 동일한 조건에서 기체크로마토그래프를 교정하기 위하여 상용화된 가스상 표준물질을 준비한다.

**7.2.2.4** 또한, 검출기의 포화를 방지하기 위한 시료희석, 미세입자를 제거하기 위한 필터

---

**[6]** 고농도 시료이거나 미지시료인 경우에는 표준물질 주입량보다 적은 양을 주입하거나 희석한 시료를 주입하여 정량범위 내에서 분석이 가능한지 확인 후 분석한다.

터, 수분응축방지의 필요성 여부를 확인하여야 한다. 기체크로마토그래프의 분석조건 예를 아래의 표에 나타내었으며, 컬럼 종류나 기기조건에 따라 변경하여 사용할 수 있다.

**7.2.2.5** GC 분석컬럼에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 GC 분석이 이루어지게 한다. GC/FID 혹은 GC/ECD를 사용하거나 검출기가 질량분석기인 경우 스캔모드를 사용하여 성분의 구조와 GC 머무름시간을 확인한다.

**7.2.2.6** FID나 ECD를 검출기로 사용할 경우에는 먼저 MS로서 목표 성분의 봉우리가 다른 성분의 봉우리와 겹쳐서 방해를 받고 있지 않은지를 확인 (봉우리 순도 확인)한 후 분석을 수행한다. FID나 ECD는 목표 성분이 충분히 분리되어 방해요인이 없어 RT만으로 확인이 가능한 경우 분석에 사용된다.

**표 3. GC/ECD 분석조건 예**

분석기기	구성요소	분석조건
GC-ECD	콧	루프 (loop) 주입
		주입 시간 0.5 min
		대기 시간 0.5 min
	컬럼	Varian CP-SIL 5 (50 m × 0.53 mm × 5 μm)
		컬럼 유속 4 mL/min
	오븐	40 °C (4 min) → 7 °C/min → 110 °C
		온도 280 °C
	검출기(ECD)	애노드 퍼지 (anode purge) 5.8 mL/min
		보조 기체 (makeup gas) 60 mL/min (N <sub>2</sub> )

표 4. GC/FID 분석조건 예

분석기기	구성요소	분석조건
GC-FID	꺾	루프 (loop) 주입
		대기 시간 0.5 min
		주입 시간 0.5 min
		온도 100 °C
	주입구	split 비 1:1
		split 유속 0.5 mL/min
	컬럼	Varian CP-SIL 5 (50 m × 0.53 mm × 5 µm)
		컬럼 유속 5 mL/min
	오븐	40 °C(4 min) → 7 °C/min → 180 °C
		온도 250 °C
	검출기 (FID)	수소 30 mL/min
		공기 300 mL/min

### 7.2.3 검정곡선의 작성

가스상 표준물질을 농도 별로 3 개 이상 준비하고 이 중 하나는 분석물질의 농도근처에 있는 것이어야 하며, 가스상 표준물질 일정량을 단계적으로 주입하여 검정곡선을 작성한다. 주입량은 시료분석 시 시료의 분취량과 동일하게 분취하며, 분석조건 및 기기감도 등을 고려해 분석자가 임의로 변경할 수 있다. 검정곡선 작성 후 연속하여 시료를 분석한다. 검정곡선의 최고농도를 벗어나는 시료에 대해서는 희석하여 재측정한다.

**7.2.3.1** 오염되지 않은 시료채취 주머니를 준비한다.

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

**7.2.3.3** 시료채취 주머니의 표준물질을 열탈착장치와 연결된 기체크로마토그래프로 분석한다.

## 8.0 결과보고

## 8.1 농도의 계산

### 8.1.1 흡착관법

표준물질 검정곡선에서 대상물질에 대한 양 ( $\mu\text{g}$ )을 구하고 다음 식에 의해 배출가스 중 대상물질의 농도를 구한다.

$$C = \frac{m}{V_s} \times \frac{22.4}{M} \quad (\text{식 } 3)$$

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

$m$  : 검정곡선에 의해 계산된 대상물질의 양 ( $\mu\text{g}$ )

$V_s$  : 표준상태로 환산한 시료가스의 양 (L)

$M$  : 대상물질의 분자량 (g/mol)

### 8.1.2 시료채취 주머니법

표준물질 검정곡선으로부터 대상물질의 농도 (ppm 또는  $\mu\text{mol/mol}$ )를 구한다.

$$C = C_a \times \frac{V_{std}}{V_a} \quad (\text{식 } 4)$$

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

$C_a$  : 검정곡선에 의해 계산된 대상물질의 농도 (ppm)

$V_{std}$  : 열탈착장치에 주입한 표준가스의 양 (mL)

$V_a$  : 열탈착장치에 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 Code of Federal Regulations Promulgated Test Methods 106, "Determination of



Vinyl Chloride”, US EPA (2000)

**9.2** 한국산업표준 (KS), KS I 2200, “연도가스의 오염물질 측정방법”, 산업표준심의회, (2014)

**9.3** 허귀석, “대기오염공정시험법 수정 및 보완(I) 최종보고서: 환경대기 중 유해 휘발성 유기화합물 시험방법 (캐니스터법),” 국립환경과학연구원 (2006)

**9.4** US EPA Method 15, “Determination of hydrogen sulfide, carbonyl sulfide, and carbon disulfide emissions from stationary sources”, US EPA (2000)

## **10.0 부록**

표 5. 시험기준 요약표

배출가스 중 사염화탄소, 클로로폼, 염화바이닐 - 기체크로마토그래피 (Carbon Tetrachloride, Chloroform and Vinyl Chloride in Flue Gas - Gas Chromatography)	
분자식 및 특징: $\text{CCl}_4$ , $\text{CHCl}_3$ , $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ , 높은 증기압을 가진 휘발성유기화합물	
정량범위: 0.10 ppm 이상	
간섭물질: 특정 분석 조건에 맞는 컬럼과 분석조건을 선택, GC/MS 방법을 사용하여 보다 선택성이 좋은 조건에서 분석, 수분 간섭 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 등)	
물질: 사염화탄소, 클로로폼, 염화바이닐	
주입구: 흡착관법: ATD (열탈착장치)	
시료채취 주머니법: 시료를 흡인하여 저온농축관에 농축 후 열탈착	
표준물질: 액상표준물질 및 가스표준물질	
검정곡선: 표준물질을 희석하여 3개 이상 농도로 작성	
컬럼: HP-5 (30 m × 0.53 mm × 2.65 μm), Varian CP-SIL 5 (50 m × 0.53 mm × 5 μm) 등	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
방법검출한계: 0.03 ppm 이하	
정밀도: 10 % 이내	
정확도: 75 % ~ 125 % 범위 내	
검정곡선: 결정계수 ( $R^2$ )가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내	
방법바탕시료: 방법검출한계 이하	