

배출가스 중 에틸렌옥사이드 - 용매추출 -

2021

기체크로마토그래피

(Methods for Determination of Ethylene Oxide in Fuel Gas -
Solvent Extraction - Gas Chromatography)

1.0 개요

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 주머니에 채취한 시료를 흡착관 (charcoal tube)에 흡착하여 CS₂로 용매추출한 후 기체크로마토그래프로 에틸렌옥사이드를 분리한 후 불꽃이온화검출기 (FID, Flame Ionization Detector)에 의해 측정한다.

1.2 적용범위

이 방법은 배출가스 중에 존재하는 에틸렌옥사이드화합물이 저농도^[1]이거나 시료채취 후 8 시간 이내에 분석할 수 없고, 시료 안정성에 의심이 되는 경우에 적용된다. 시료채취 주머니에 채취한 시료를 흡착관에 흡착한 후 용매추출법으로 추출하여 GC 분석법으로 분석할 경우 0.30 ppm ~ 20.0 ppm 범위에서 측정할 수 있다.^[2] 방법검출한계는 0.10 ppm이다.

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

[2] 안정도가 충분치 않은 경우에는 시료채취 주머니를 사용하지 않고 직접 흡착관에 시료를 채취할 수 있다.

1.3 간섭 물질

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

표 1. 에틸렌옥사이드 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 파과부피 (Breakthrough volume)

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 측정기기 및 기구

3.1 시료채취장치

이 방법은 저농도 시료인 경우의 기체크로마토그래피에 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 mm × 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 측정 장치

3.2.1 기체크로마토그래프 (GC)

불꽃이온화검출기 (FID)가 장착 된 기체크로마토그래프를 사용한다.

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 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 표준가스물질^[3]

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 에틸렌옥사이드의 기체크로마토

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

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

그래프 머무름 시간에 영향을 미치는 물질을 포함하고 있지 않는 것이어야 한다.

4.4 가스 주사기 (Gas tight syringes)

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

4.5 마이크로 주사기 (Micro syringes)

용매추출법에 사용할 표준용액의 조제 및 시료의 주입에 알맞은 용량 (10 μ L, 100 μ L, 1000 μ L)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 스크류 마개와 셉텀 (septum) 밸브 마개가 달린 것으로 사용한다.

4.8 교반기

시료의 탈착을 원활히 하기 위해 교반기를 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

시료채취지점에 관계된 상황을 기록지에 기록한다.

5.1 시료채취 위치

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

5.2 흡착 튜브를 이용한 시료채취

ES 01515.1의 5.0 에서 언급한 방법으로 시료채취 주머니에 채취한 시료를 흡착관(charcoal tube)에 흡착하는 방법은 다음과 같다.

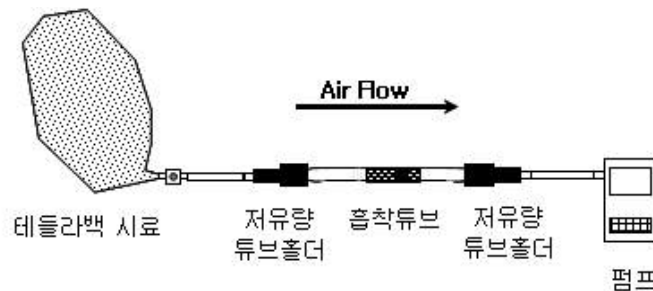


그림 1. 흡착관을 이용한 시료채취

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

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

5.2.3 시료채취 주머니의 채취콕을 열고 시료채취 주머니 안에 시료 가스를 흡착관에 약 100 mL/min ~ 200 mL/min으로 채취한다. 흡착관의 최대 허용 채취 용량은 20 L까지 가능하다.^[5] 시료의 상대습도가 85 % 이상이거나 온도가 35 °C 이상인 경우 최대 허용 채취 용량은 10 L까지 가능하다.

5.2.4 시료 채취를 완료하면 시료채취 주머니의 채취콕을 닫고 흡입 펌프를 정지시키고, 시료채취 유량, 온도 및 압력을 측정한다.

5.2.5 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.^[6]

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

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^m 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.

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

[7] 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 감응계수의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다. 시료분석 과정에서, 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. 이 때 검정곡선 작성용 표준용액은 조제한 표준물질과는 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.5 방법바탕시료의 측정

시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (method blank)^[8]를 측정하며, 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하고 측정값은 검출한계 이하이어야 한다.

6.6 내부 정도관리 주기

방법 검출한계 및 정밀도·정확도의 측정은 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1 회를 실시한다. 분석자의 교체, 분석장비의 교체, 시험방법 변경 등이 발생한 경우에도 수시로 실시한다.

7.0 분석절차^[9]

[8] 방법바탕시료는 고순도질소를 직접 사용하거나 고순도질소가 담긴 캐니스터를 사용할 수 있다.

[9] 각 실험실은 시험방법에 해당되는 표준작업절차서 (SOP)를 만들어 이에 따라

7.1 고체흡착 용매추출

7.1.1 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.

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

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

7.1.4 실온에서 5 분 ~ 10 분 동안 교반시킨다. 에틸렌옥사이드의 손실을 최소화 하기 위해 30 분 이내에 분석하거나 바로 분석이 불가능 한 경우, 드라이아이스에서 1 시간 내에 보관한 후 분석한다.

7.2 기체크로마토그래프 분석

기체크로마토그래프 분석컬럼에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 분석이 이루어지게 한다. 기체크로마토그래프/불꽃이온화검출기를 사용하여 검출하여 정량분석을 수행한다. 검출기는 에틸렌옥사이드 0.1 ng까지 검출할 수 있어야 한다.

7.3 표준물질 검정곡선 작성

표준물질을 농도에 따라 하나 또는 그 이상을 준비하고, 이 중 어느 하나는 분석물

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.

질의 농도 근처에 있는 것이어야 하며, 표준물질 일정량을 3개 이상의 농도로 흡착관에 흡착시켜 검정곡선을 작성한다. 바탕시험용 흡착관은 현장에서 사용한 흡착관과 동일한 것으로 시료채취 기간 동안 시료채취 흡착관과 동일하게 보관한 것 중 하나를 선정하여 분석하고 이를 시료농도에 대해 보정한다.

7.3.1 농도를 알고 있는 표준물질을 흡착관에 흘려보내 검정곡선용 표준 흡착관을 조제한다.

7.3.2 준비된 표준흡착관을 CS₂로 탈착시켜 탈착액 일정량을 기체크로마토그래프로 분석한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

표준시료 검량식에서 에틸렌옥사이드 면적값의 농도 (μg)를 구하고 다음 식에 의해 배출가스 중 에틸렌옥사이드의 농도를 구한다.

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

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

m_{cor} : 환산된 에틸렌옥사이드의 양 (μg)

$V_{m(std)}$: 표준상태로 환산한 시료 가스의 양 (L)

M : 에틸렌옥사이드의 분자량 (44.05 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 에틸렌옥사이드의 양 (μg)

m : 검정곡선에 의해 계산된 에틸렌옥사이드의 농도 (μg/mL)

(앞층과 뒷층의 농도를 합한 값)^[10]

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

v : 추출 시 사용한 CS_2 의 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 ($^{\circ}\text{C}$)

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

9.2 ASTM D4413-98, “Standard Test Method for Determination of Ethylene Oxide in Workplace Atmospheres (Charcoal Tube Methodology)”, American Society for Testing and Materials (2003)

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

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

10.0 부록

표 2. 시험기준 요약표

배출가스 중 에틸렌옥사이드 - 용매추출 - 기체크로마토그래프법 (Methods for Determination of Ethylene Oxide in Fuel Gas - Solvent Extraction - GC Method)	
분자식 및 특징: C_2H_4O , 높은 증기압을 가진 휘발성유기화합물	
정량범위: 0.30 ppm ~ 20.0 ppm	
간섭물질: 비슷한 머무름 시간을 가지는 화합물 (Vinyl chloride, Ethyl chloride, Methyl bromide, Propylene oxide 등)	
시료채취	
방법: 시료채취 주머니법 채취 후 흡착관 흡착	
흡착관: 유리관 (예: 10 mm × 110 mm)에 제조된 활성탄 흡착관 (coconut shell charcoal, 800 mg/200 mg)을 사용	
흡입속도: 100 mL/min ~ 200 mL/min (흡착관 흡착 시)	
표준채취량: 3 L ~ 20 L	
이동: 해당 없음	
보관: 시료를 채취한 흡착관은 4 °C 이하에서 냉장 보관	
분석용 시료용액: 해당 없음	
Blank: 시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (method blank)	
측정	
방법: 기체크로마토그래프법 (GC/FID)	
물질: 에틸렌옥사이드	
주입구: 내경 (0.25 ~ 0.53) mm의 컬럼 연결이 가능한 주입부	
표준물질: 액상표준물질	
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)	
전처리: 고체흡착 용매추출 (CS_2)	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
방법검출한계: 0.10 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	