

배출가스 중 프로필렌옥사이드 -
시료채취 주머니 - 기체크로마토그래피
(Propylene Oxide in Flue Gas
- Tedlar Bag Sampling - Gas Chromatography)

2021

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

1.1.1 시료채취 주머니를 이용한 방법을 시료채취방법으로 하고 시료를 기체용 주사기 또는 시료 주입루프를 통해 일정량을 직접 기체크로마토그래프에 주입하여 프로필렌옥사이드를 분리한 후 불꽃이온화검출기 (FID, Flame Ionization Detector)나 질량분석기 (MS)에 의해 분석한다. 이 방법은 배출가스 중에 존재하는 프로필렌옥사이드화합물이 고농도^㉑이거나 시료채취 후 8 시간 이내에 분석되어지는 경우에 적용된다.

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

1.3 간섭 물질

배출가스는 대부분 수분을 포함하고 있으므로 수분량이 많은 경우에는 시료의 수분을

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

제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 한다.

2.0 용어정의

2.1 컬럼

본 시험방법에서는 분리관 컬럼을 사용하고, 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.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료채취장치

ES 01113 배출가스 중 휘발성유기화합물 시료채취방법 2.2.2 시료채취 주머니 방법을 따른다.

3.2 분석 장치

시료채취 주머니 내의 시료 전량을 자동연속주입시스템으로 주입하거나 일정량을 시료 주입루프 또는 기체용 주사기로 주입하고 기체크로마토그래프로 주입한다. 시료를 주입하기 전 시료 주입루프 또는 기체용 주사기를 시료로 충분히 평형화시킨 후, 기체크로마토그래프에 주입한다.

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 정지상이 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^[2]

표준물질은 소급성이 명시된 ppm 농도의 인증표준물질을 구입하여 ppm 측정농도에 맞게 직접 사용하거나 ppb 농도로 희석하여 사용한다. ppm 농도를 ppb 농도^[3]로 희석하는 방법은 다음과 같다. 먼저 ppm 농도의 표준가스를 시료채취 주머니에 옮긴다. 이때 ppm 농도를 담은 백은 고순도 질소로 여러 번 퍼지한 후 ppm 농도로 1회 이상 퍼지한 다음에 ppm 농도를 받는다. ppb 농도를 만들 백도 질소로 퍼지한 후 일정량의 질소를 담고, 가스용 주사기로 일정량의 ppm 농도를 주입하여 ppb 농도의 표준물질을 조제한다.

4.2 기체용 주사기

[2] 프로필렌옥사이드는 독성과 가연성이 큰 물질이므로 반드시 후드 안에서 취급되어져야 한다.

[3] ppb 표준시료의 조제 불확도는 5 % 이내이어야 한다.

가스를 사용할 경우 1 mL와 2 mL의 용량으로 기체용 주사기 (gastight syringe)를 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. 시료채취지점은 배출가스를 대표할 수 있는 곳을 선택하고, 동일 채취 위치에서 빠른 시간 내에 연속적으로 2 회 이상 채취하는 것이 바람직하다.

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^[4]를 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 시료주입

시료채취 주머니 내의 시료 일정량을 시료주입루프 또는 가스주사기로 주입하고 기체크로마토그래프로 분석한다.

7.2 기체크로마토그래프 분석

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^[5]. 또한 분석성분의 구조는 MS library 스펙트럼과의 비교 및 표준물질의 스펙트럼과의 머무름시간 비교를 통하여 확인한다. 프로필렌옥사이드의 정량분석은 스캔모드에서 프로필렌옥사이드의 선택이온을 선정하여 EI (extracted ion) 스펙트럼으

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

[5] 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 머무름 시간만으로 확인이 가능한 경우 프로필렌옥사이드 분석에 사용된다.

로부터 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

7.3 표준물질 검정곡선 작성

표준물질을 농도에 따라 하나 또는 그 이상을 준비하고, 이중 어느 하나는 분석물질의 농도 근처에 있는 것이어야 하며, 표준물질 일정량을 분취하여 3 개 이상의 농도로 검정곡선을 작성한다. 분취량은 분석조건 및 기기감도 등을 고려해 분석자가 임의로 변경할 수 있다. 현장바탕시험용 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 오염되지 않은 시료채취 주머니를 준비한다.

시료채취 주머니의 입구를 통해 농도를 알고 있는 표준가스를 주입하여 검정곡선용 표준시료를 조제한다.

7.3.2 자동연속주입시스템, 시료주입루프 또는 기체용 주사기를 표준가스로 충분히 평형화시킨다.

시료채취 주머니의 표준물질을 자동연속주입시스템, 시료주입루프 또는 가스주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

$$C = C_a \times \frac{V_{std}}{V_a} \quad (\text{식 3})$$

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

C_a : 검정곡선에 의해 계산된 에틸렌옥사이드의 농도 (ppm)

V_{std} : 표준가스 주입량 (μL)

V_a : 시료가스 주입량 (μL)

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 - 시료채취 주머니 - 기체크로마토그래피 Propylene Oxide in Flue Gas - Tedlar Bag Sampling - 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	
시료채취	
방법: 시료채취 주머니법	
흡입속도: 1 L/min ~ 2 L/min	
표준채취량: 1 L ~ 10 L	
이동: 해당 없음	
보관: 햇빛에 직접 노출 금지	
측정	
방법: 기체크로마토그래프법	
물질: Propylene Oxide (C_3H_6O)	
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: 250 °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	