대기오염공정시험기준 ES 01304.3b

배출가스 중 일산화탄소 - 기체크로마토그래피

2021

(Carbon Monoxide in Flue Gas - Gas Chromatography)

1.0 개요

이 시험기준은 화학 반응 등에 의하여 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 일산화탄소를 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

1.1 목적

열전도도검출기 (TCD, thermal conductivity detector) 또는 메테인화 반응장치 및 불꽃이온화검출기 (FID, flame ionization detector)를 구비한 기체크로마토그래프를 이용하여 절대 검정곡선법에 의해 일산화탄소 농도를 구한다.

1.2 적용범위

1.2.1 열전도도검출기

일산화탄소 농도가 1 000 ppm 이상인 시료에 적용한다. 방법검출한계는 314 ppm이다.

1.2.2 불꽃이온화검출기

일산화탄소 농도가 (1 ~ 2 000) ppm인 시료에 적용한다. 방법검출한계는 0.3 ppm이다.

1.3 간섭물질 "내용 없음"

2.0 용어정의 "내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

ES 01201 기체크로마토그래피에 규정한 장치로서 다음의 검출기 및 컬럼을 구비한 것을 사용한다.

3.1.1 검출기

열전도도검출기 또는 메테인화 반응장치가 있는 불꽃이온화검출기를 사용한다. 열전도형검출기는 CO 함유율이 1 000 ppm 이상인 경우에 사용한다.

3.1.2 분리관

내면을 잘 세척한 안지름 (2 ~ 4) mm, 길이 (0.5 ~ 1.5) m 의 스테인리스강 재질관 (stainless steel pipes), 유리관 등을 사용한다.

3.1.3 충전제

합성제올라이트 (molecular sieve 5 A, 13 X 등이 있음)를 사용한다.

3.2 기체크로마토그래프 조작

3.2.1 분리관 오븐 온도

(40 ~ 250) ℃

3.2.2 운반가스 유량

(25 ~ 50) mL/min

4.0 시약 및 표준용액

4.1 표준가스

소급성이 명시된 가스상 인증표준물질을 구입하여 사용한다.

4.2 운반가스, 연료가스 및 조연가스

부피분율이 99.9 % 이상의 헬륨, 질소 또는 수소를 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취장치

기체용 주사기법과 시료채취 주머니 (air bag)를 이용한다.

5.1.1 기체용 주사기법

부피 100 mL의 콕이 있는 기체용 주사기 (gastight syringe)를 사용한다.

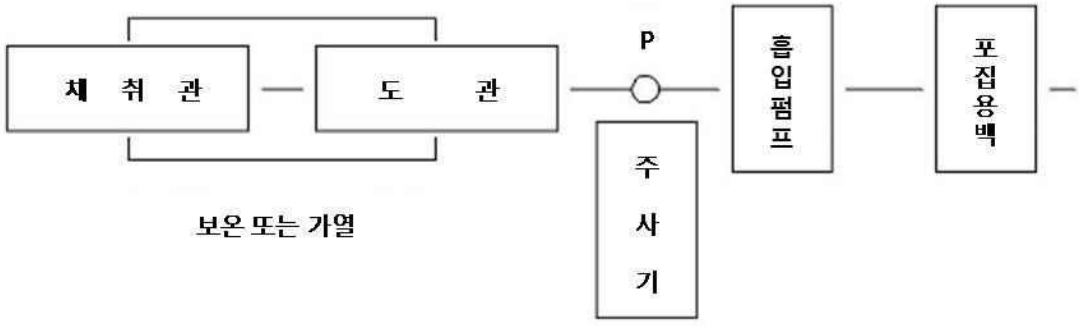

그림 1. 기체용 주사기에 의한 시료채취장치의 구성

5.1.2 시료채취 주머니법 (직접법)

부피 (5 ~ 10) L의 합성수지 필름으로 만든 시료채취 주머니를 사용한다.

[주 1] 단 건조관에는 실리카젤, 합성 제올라이트 등의 건조제를 충전한 기구를 사용한다.

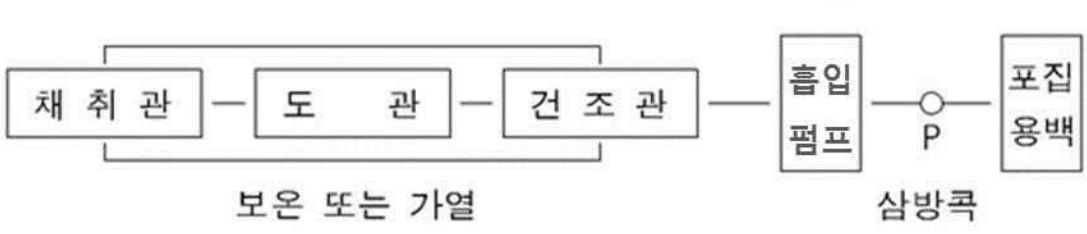

그림 2. 시료채취 주머니에 의한 시료가스채취장치의 구성

5.2 시료채취방법

5.2.1 기체용 주사기법

5.2.1.1 시료채취 주머니 및 흡입 펌프 등의 준비

5.2.1.1.1 시료채취 주머니 (5 ~ 10) L 부피의 새 것을 준비한다.

5.2.1.1.2 시료채취 주머니에 누출되는 곳이 없는가를 미리 확인한다.

5.2.1.1.3 건조관은 실리카젤, 합성제올라이트 등의 건조제를 충전한 관을 사용한다.

5.2.1.2 시료채취장치의 조립 및 시료채취

위의 그림 2와 같이 연결관, 건조관, 흡입펌프, 변환 콕 및 시료채취 주머니를 연결한다.

5.2.1.2.1 삼방콕 방향을 펌프에서 대기 상태로 바꾸어 펌프를 작동시켜, 배관 내의 공기를 빼낸다. 다시 삼방콕 방향을 시료채취 상태로 바꾸어 시료채취 주머니에 시료가스를 채취한다. 삼방콕 방향을 다시 펌프에서 대기 상태로 바꾸어 펌프를 정지시킨다.

5.2.1.2.2 삼방콕 방향을 시료채취 주머니에서 대기 상태로 바꾼 후, 시료채취 주머니

를 조용히 눌러 채취한 시료가스를 방출한다.

5.2.1.2.3 다시 삼방콕 방향을 시료채취 상태로 바꾸어 펌프를 작동시켜, 시료채취 주머니에 시료가스를 채취한다. 삼방콕 방향을 다시 대기 상태로 바꾸어 펌프를 멈춘다.

5.2.1.2.4 시료채취 주머니를 떼어내고 곧바로 실리콘 고무 마개로 막는다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

각 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 실험실의 정밀도 및 정확도

실험실의 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당실험실이 본 시험방법을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 유사한 매질의 인증표준물질 (CRM, certified reference material)를 이용하여 4 개 이상의 동일한 농도를 가진 시료를 준비하여 7.0과 동일한 절차로 전처리 및 분석하여 측정값 및 머무름 시간 (retention time)들의 평균값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도 또는 인증표준물질의 인증값에 대한 측정 평균값의 상대백분율 또는 회수율로써 나타내며, 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 산출한다.

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{\bar{x}}{X_i} \times 100 \qquad \text{(식 1)}$$

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

여기서, s : 표준편차

X_i : 알고 있는 농도

$\bar{x}$: 평균 측정값

이와 같이 측정했을 때 정밀도는 10 % 이내, 정확도는 (75 ~ 125) % 이내이어야 한다. 또한 전처리를 제외한 분석과정에서의 정확도는 정확한 농도를 알고 있는 표준가스를 4회 이상 분석하여, 동일한 방법으로 산출할 수 있다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 4개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 감응계수나 감응인자의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다. 시료분석 과정 중, 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 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 재작성하여야 한다. 이 때 검정곡선 작성용 표준가스는 제조한 표준물질과는 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.4 방법바탕시료의 측정

방법바탕시료 (method blank)는 실제 시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다. 시료군마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다.

6.5 내부정도관리 주기

내부정도관리 주기는 방법검출한계, 정밀도와 정확도의 측정은 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 변경, 분석 장비의 수리나 이동 등 주요 변동사항이 발생한 경우에는 수시로 실시한다. 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군당 1 회 실시하여야 한다.

6.6 분석결과의 기재

6.6.1 일반사항

6.6.1.1 시료채취일

6.6.1.2 시료채취자명

6.6.1.3 시료채취방법

6.6.2 분석조건

6.6.2.1 채취 흡수액량

6.6.2.2 채취가스유량

6.6.2.3 채취 시 여과지 사용 및 종류

6.6.2.4 사용 분석 장비 종류 및 제원

7.0 분석절차

7.1 분석방법

7.1.1 시료채취 주머니를 기체 시료 주입부에 접속하고, 시료가스의 일정량 (1 ~ 3) L을 계량관으로 채취한 후 분리관에 주입하여 크로마토그램을 얻는다. 시료가스를 포집용기에서 기체용 주사기 (gastight syringe)로 채취하여 시료주입부에서 주입하여도 된다.

7.1.2 크로마토그램 중의 일산화탄소의 봉우리 면적을 구해, 절대 검정곡선법에 의해 시료중의 일산화탄소의 농도를 계산한다. 현장바탕시료는 초고순도 질소 (99.999 9 % 이상)를 사용하여 시료분석과 동일하게 하여 분석한다.

8.0 결과보고

8.1 결과의 표시

측정결과는 ppm 단위의 소수점 둘째 자리까지 계산하고 소수점 첫째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 한국산업표준 (KS), KS I 2200, “연도가스의 오염물질 측정방법”, 산업표준심의회. (2014)

9.2 EPA Method 10A, "Determination of carbon monoxide emissions in certifying continuous emission monitoring systems at petroleum refineries", United States Environmental Protection Agency, (2017)

9.3 EPA Method 10B, "Determination of carbon monoxide emissions from stationary", United States Environmental Protection Agency, (2017)

9.4 JIS K 0098, "Methods for determination of carbon monoxide in flue gas", Japanese industrial standards committee, (2016)

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 일산화탄소 - 기체크로마토그래피
(Carbon Monoxide in Flue Gas - Gas Chromatography)

분자식 및 특징: CO, 무색·무취의 기체

정량범위:	열전도도검출기 경우, 1 000 ppm 이상인 것 불꽃이온화검출기 경우, (1 ~ 2 000) ppm
간섭물질:	해당 없음
시료채취	
방법:	기체용 주사기법 또는 시료채취주머니법
흡수액:	해당 없음
흡입속도:	해당 없음
표준채취량:	(5 ~ 10) L
이동:	해당 없음
보관:	해당 없음
분석용 시료용액:	해당 없음
Blank:	초고순도 질소 (99.999 9 % 이상)
측정	
방법:	기체크로마토그래프법
물질:	Carbon monoxide (CO)
표준물질:	소급성이 명시된 가스상 인증표준물질
검정곡선:	실제 시료 농도 범위 내
컬럼:	안지름 (2 ~ 4) mm, 길이 (0.5 ~ 1.5) m 스테인리스강 재질관 또는 유리관
충진제:	합성제올라이트 (molecular sieve 5 A, 13 X 등)
검출기:	열전도도검출기 또는 메테인화 반응장치가 있는 불꽃이온화검출기
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	열전도도검출기 314 ppm, 불꽃이온화검출기 0.3 ppm
정밀도:	상대표준편차 ±10 % 이내
정확도:	(75 ~ 125) %
검정곡선:	결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하