

악취 공정 시험 방법

2007. 11

국립환경과학원

목 차

제 1 장 총 칙	1
제 2 장 일반시험방법	3
제1항 화학분석일반사항	4
제2항 흡광광도법	10
제3항 기체크로마토그래피법	22
제4항 이온크로마토그래피법	36
제5항 액체크로마토그래피법	40
제6항 흡광차분광법	46
제 3 장 공기회석관능법	54
제 4 장 기기분석법	69
제1항 암모니아 시험방법	70
제2항 메틸머captan, 황화수소, 다이메틸설파이드 및 다이메틸다이설파이드 시험방법	77
제3항 트라이메틸아민 시험방법	99
제4항 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 뷰티르알데하이드, n-발레르알데하이드 및 iso-발레르알데하이드 시험방법	114
제5항 스타이렌 시험방법	99
제6항 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸아이소뷰티르케톤, 뷰티르아세테이트, 스타이렌, i-뷰티르알코올 시험방법	130
제7항 프로피온산, n-뷰티르산, n-발레르산, I-발레르산, 시험방법	130
제 5 장 현장연속측정방법	144
제1항 전기냉각/주사기주입방법을 이용한 황화물 연속 측정방법	145
제2항 흡광차 분석장치를 이용한 암모니아 연속측정방법	153
제3항 흡광차 분석장치를 이용한 스타이렌 연속측정방법	158
제4항 고효율막채취장치를 이용한 트라이메틸아민과 암모니아 연속측정방법	163
제5항 저온농축장치를 이용한 스타이렌 연속측정 방법	172
제6항 고효율막채취장치를 이용한 카르보닐류의 연속측정방법	130
제7항 저온농축장치를 이용한 휘발성물질류의 연속측정방법	130
제8항 고효율막채취장치를 이용한 유기산류의 연속측정방법	130
부록 : 약취측정의 정도관리(QA/QC)	187

제 1 장 총 칙

제 1 장 총 칙

1. 목 적

이 시험방법은 악취방지법 제 5 조 규정에 의거 악취의 배출허용기준을 측정함에 있어서 측정의 정확성 및 통일을 유지하기 위하여 필요한 제반사항에 대한 규정을 정함을 목적으로 한다.

2. 적용범위

이 시험방법은 악취방지법에서 정하는 악취의 배출허용기준 및 엄격한 배출허용기준을 측정하기 위한 악취공정시험방법(이하 “공정시험방법”이라 한다)인 공기회석관능법, 기기분석법 및 현장연속측정방법, 정도관리(QA/QC)에 대하여 적용 한다.

3. 악취의 측정

배출허용기준의 초과여부를 판정하기 위한 악취의 측정은 공기회석관능법에 의한 복합악취를 측정하는 것을 원칙으로 한다. 악취물질배출여부를 확인할 필요가 있는 경우에는 기기분석법에 의해 지정악취물질을 측정 한다.

4. 현장연속측정 장치

악취는 순간적으로 발생하는 감각공해로 특정한 악취물질의 연속적인 측정이 필요한 경우에 현장연속측정장치를 활용한다. 악취관리지역의 주변에서 악취의 주기적, 연속적인 측정을 위하여 현장 연속측정장치를 설치하여 측정분석 할 수 있다. 측정된 결과는 악취관리지역 및 발생원의 관리자료로 활용할 수 있다.

5. 시료의 채취

공기회석관능법 및 기기분석법에 의한 시료의 채취는 부지경계선 및 피해지점(이하 “부지경계선”)에서 실시하는 것을 원칙으로 하며 .단일악취물질의 시료는 부지경계선에서 채취한다.

6. 이 공정시험법에서 규정하고 있지 아니한 사항은 대기오염공정시험방법에 따른다.

7. 이 공정시험방법에서 필요한 어원, 분자식, 화학명 등은 ()내에 기재한다.

8. 이 공정시험방법에서 각 항목의 분석에 사용되는 표준물질은 국가표준에 소급성이 인증된 인증표준물질을 사용한다.

9. 이 공정시험방법의 내용은 총칙, 일반시험방법, 공기회석관능법, 기기분석법 및 현장 연속측정장치로 구성된다. 단, 이 시험법에 규정한 방법이 분석 화학적으로 반드시 최고의 정밀도와 정확도를 갖는다고는 할 수 없으며, 이 공정시험방법 이외의 방법이라도 측정결과가 같거나 그 이상의 정확도가 있다고 국내외에서 공인된 방법은 이를 사용할 수 있다.

10. 이 공정시험방법 중 각항에 표시한 검출한계는 재현성, 안정성 등을 고려하여 해당되는 조건으로 시험하였을 때, 얻을 수 있는 한계치를 참고하도록 표시한 것이므로 실제 측정할 때는 그 목적에 따라 적당히 조정할 수 있다.

11. 이 공정시험방법에서 사용하는 수치의 댄음 법은 따로 규정이 없는 한 한국공업규격 KSA 3251-1(데이터의 통계적 해석방법-제1부 : 데이터 통계적 기술)에 따른다.

12. 이 공정시험방법에서 규정하지 않은 사항에 대해서는 일반적인 화학상식에 따르도록 하며, 이 공정시험방법에 기재한 방법 중에 세부조작은 시험의 본질에 영향을 주지 않는 범위 안에서 실험자가 일부를 변경 조절할 수도 있다.

제 2 장 일반시험방법

제 1 항 화학분석 일반사항

1. 적용범위

이 규정은 공정시험방법의 일반화학분석에 대한 공통적인 사항에 대하여 규정한다.

2. 원 자 량

원자량은 1961년 국제원자량표에 따른다.

3. 단위 및 기호

주요 단위 및 기호는 다음 표 1과 같으며, 여기에 표시되지 않은 단위는 KSA 0105 또는 국제표준단위계(SI) 및 그 사용방법규정에 따른다.

4. 농도표시

4.1 중량백분율로 표시할 때는 %의 기호를 사용한다.

4.1 액체 100 mL 또는 기체 100 mL 중의 성분질량(g)을 표시할 때는 W/V%의 기호를 사용한다.

4.2 액체 100 mL 또는 기체 100 mL 중의 성분용량(mL)을 표시할 때는 V/V%의 기호를 사용한다.

4.3 백만분율(Parts Per Million)을 표시하는 ppm 의 기호를 사용 할 때에는 반드시 다음에 괄호로 표시하여 기체일 때는 mol/mol 혹은 용량 대 용량(V/V), 액체일 때는 mol/mol 혹은 중량 대 중량(W/W), 중량 대 용량(W/V) 표시를 한다.

4.4 10 억분율(Parts Per Billion)은 ppb로 표시하고 반드시 ppm과 같이 괄호내 표시를 한다.

표 1. 도량형의 단위 및 기호

종 류	단 위	기 호	종 류	단 위	기 호
길 이	미 터	m	용 량	킬 로 리 터	kL
	센 티 미 터	cm		리 터	L
	밀리 미 터	mm		밀리 리 터	mL
	마이크로미터(마이크론)	$\mu\text{m}(\mu)$		마 이 크 로 리 터	μL
	나노미터(밀리마이크론)	$\text{nm}(\text{m}\mu)$	부 피	세 제 곱 미 터	m^3
무 게	옹 스 트 롬	\AA		세 제 곱 센 티 미 터	cm^3
	킬 로 그 램	kg		세 제 곱 밀 리 미터	mm^3
	그 램	g	압 력	기 압	atm
	밀리 그 램	mg		수 은 주 밀 리 미터	mmHg
	마 이 크 로 그 램	μg		수 주 밀 리 미 터	mmH ₂ O
넓 이	나 노 그 램	ng			
	제 곱 미 터	m^2			
	제 곱 센 티 미 터	cm^2			
	제 곱 밀 리 미 터	mm^2			

5. 온도의 표시

5.1 온도의 표시는 셀시우스(Celcius) 법에 따라 아라비아 숫자의 오른쪽에 °C를 붙인다. 절대온도는 K로 표시하고 절대온도 0 K는 -273 °C로 한다.

5.2 상온은 15~25 °C, 실온은 1~35 °C로 하고, 찬 곳(冷所)은 따로 규정이 없는 한 0~15 °C의 곳을 뜻한다.

5.3 냉수(冷水)는 15 °C이하, 온수(溫水)는 60~70 °C, 열수(熱水)는 약 100 °C를 말한다.

6. 각조의 시험은 따로 규정이 없는 한 상온에서 조작하고 조작직후에 그 결과를 관찰한다.

7. 시험에 사용하는 물은 따로 규정이 없는 한 정제증류수 또는 이온교환수지로 정제한 탈염수(脫鹽水)를 사용한다.

8. 용액의 농도

8.1 혼액(1+2), (1+5), (1+5+10)등으로 표시한 것은 액체상의 성분을 각각 1용량 대 2 용량, 1용량 대 5 용량 또는 1 용량 대 5 용량 대 10용량의 비율로 혼합한 것을 뜻하며, (1 : 2), (1 : 5), (1 : 5 : 10) 등으로 표시할 수도 있다. 보기를 들면, 황산 (1+2) 또는 황산(1 : 2)라 표시한 것은 황산 1용량에 물 2용량을 혼합한 것이다.

8.2 액의 농도를 (1→2), (1→5) 등으로 표시한 것은 그 용질의 성분이 고체일 때는 1 g 을, 액체일 때는 1 mL 를 용매에 녹여 전량을 각각 2 mL 또는 5 mL로 하는 비율을 뜻한다.

9. 시약, 용액, 표준물질

9.1 시험에 사용하는 시약은 따로 규정이 없는 한 특급 또는 1급 이상이거나, 이와 동등한 규격의 것을 사용하여야 한다. 단, 단순히 염산, 질산, 황산 등으로 표시하였을 때는 따로 규정이 없는 한 다음 표 2에 규정한 농도 이상의 것을 뜻한다.

표 2. 시약의 농도

명 칭		화 학 식	농 도(%)	비 중(약)
염	산	HCl	35.0~37.0	1.18
질	산	HNO ₃	60.0~62.0	1.38
황	산	H ₂ SO ₄	95% 이상	1.84
아세트산	산	CH ₃ COOH	99.0% 이상	1.05
인	산	H ₃ PO ₄	85.0% 이상	1.69
암모니아수	수	NH ₄ OH	28.0~30.0 %(NH ₃ 로서)	0.90

9.2 시험에 사용하는 표준물질은 국가표준에 소급성이 인증된 인증표준물질을 원칙적으로 사용하며 표준물질로 제조된 표준용 가스 및 시약은 물리화학적 특성에 따라 저온냉장(-4 ℃이하)하거나 데시케이터에 보존된 것을 사용한다.

10 방울수(滴數)

방울수라 함은 20 ℃에서 정제수 20 방울을 떨어뜨릴 때 그 부피가 약 1 mL되는 것을 뜻한다.

11. 기구(器具)

11.1 이 공정시험방법에서 사용하는 모든 유리기구(이화학용 유리기구의 형상 및 치수)에 적합한 것 또는 이와 동등 이상의 규격에 적합한 것으로 국가 또는 국가에서 지정하는 기관에서 검정을 필한 것을 사용해야 한다.

11.2 용량플라스크, 피펫, 뷰렛, 메스실린더, 비이커 등 화학분석용 유리구구는 국가 검정을 필한 것을 사용한다.

11.3 여과용 기구 및 기기를 기재하지 아니하고 “여과 한다”라고 하는 것은 KSM 7602 거름종이 5종 또는 이와 동등한 여과지를 사용하여 여과함을 말한다.

12. 용기(容器)

12.1 용기라 함은 시험용액 또는 시험에 관계된 물질을 보존, 운반 또는 조작하기 위하여 넣어두는 것으로 시험에 지장을 주지 않도록 깨끗한 것을 뜻한다.

12.2 밀폐용기(密閉容器)라 함은 물질을 취급 또는 보관하는 동안에 이물(異物)이 들어가거나 내용물이 손실되지 않도록 보호하는 용기를 뜻한다.

12.3 기밀용기(氣密容器)라 함은 물질을 취급 또는 보관하는 동안에 외부로부터의 공기 또는 다른 기체가 침입하지 않도록 내용물을 보호하는 용기를 뜻한다.

12.4 밀봉용기(密封容器)라 함은 물질을 취급 또는 보관하는 동안에 기체 또는 미생물이 침입하지 않도록 내용물을 보호하는 용기를 뜻한다.

12.5 차광용기(遮光容器)라 함은 광선이 투과되지 않는 갈색용기 또는 투과하지 않게 포장한 용기로서 취급 또는 보관하는 동안에 내용물의 광화학적 변화를 방지할 수 있는 용기를 뜻한다.

13. 분석용 저울(天秤)

시험방법에서 사용하는 분석용 저울은 국가검정을 필한 것을 사용하여야 한다.

14. 시험의 기재 및 용어

14.1 “항량이 될 때까지 건조 한다 또는 강열 한다”라 함은 규정된 건조온도에서 1시간 더 건조 또는 강열할 때 전후 무게의 차가 매 g 당 0.3 mg 이하일 때를 뜻한다.

14.2 시험조작 중 “즉시”란 30 초 이내에 표시된 조작을 하는 것을 뜻한다.

14.3 “감압 또는 진공”이라 함은 따로 규정이 없는 한 15 mmHg이하를 뜻한다.

14.4 “이상” “초과” “이하” “미만”이라고 기재하였을 때 이(以)자가 쓰여진 쪽은 어느 것이나 기산점(起算點)또는 기준점(基準點)인 숫자를 포함하며, “미만” 또는 “초과”는 기산점 또는 기준점의 숫자는 포함하지 않는다. 또 “a~b”라 표시한 것은 a이상 b이하임을 뜻한다.

14.5 “바탕시험(空試驗)을 하여 보정 한다”라 함은 시료에 대한 처리 및 측정을 할 때, 시료를 사용하지 않고 같은 방법으로 조작한 측정치를 빼는 것을 뜻한다.

14.6 시료의 시험, 바탕시험 및 표준액에 대한 시험을 일련의 동일시험으로 행할 때, 사용하는 시약 또는 시액은 동일 로트(Lot)로 조제된 것을 사용한다.

14.7 “정량적으로 씻는다(洗滌)”함은 어떤 조작으로부터 다음 조작으로 넘어갈 때 사용한 비커, 플라스크 등의 용기 및 여과막(濾過膜) 등에 부착한 정량대상 성분을 사용한 용매로 씻어 그 세액(洗液)을 합하고 먼저 사용한 같은 용매를 채워 일정용량으로 하는 것을 뜻한다.

14.8 용액의 액성(液性)표시는 따로 규정이 없는 한 유리전극법에 의한 pH 미터로 측정한 것을 뜻한다.

15. 시험결과의 표시 및 검토

15.1 시료의 농도산출에 사용되는 시료공기의 기준온도에 대해 25 ℃, 1 기압상태로 한다.

15.2 시험결과의 표시단위는 악취방지법에서 규정한 배출허용기준 및 엄격한 배출허용 기준단위로 표시한다.

15.3 시험성적수치는 마지막 유효숫자의 다음 단위까지 계산하여 한국공업규격 KSA 3251-1(데이터의 통계적 해석방법-제1부 : 데이터의 통계적기술)에 따른다.

15.4 측정된 결과가 기대한 정밀도, 직선성 및 재현성 내에서 만족하고 있는가에 대하여는 검정, 비교분석, 기타 적당한 방법으로 확인하여야 한다.

제 2 항 흡광광도법(Absorptiometric Analysis)

1. 원리 및 적용범위

이 시험방법은 빛이 시료용액 층을 통과할 때 흡수나 산란 등에 의하여 강도가 변화하는 것을 이용하는 것으로서 시료물질의 용액 또는 여기에 적당한 시약을 넣어 발색(發色)시킨 용액의 흡광도를 측정하여 시료중의 목적성분을 정량하는 방법으로 파장 200~900 nm 에서의 액체의 흡광도를 측정함으로써 수중의 각종 오염물질 분석에 적용한다.

2. 개 요

흡광광도 분석법은 일반적으로 광원(光源)으로 나오는 빛을 단색화장치(Monochrometer) 또는 필터(Filter)에 의하여 좁은 파장범위의 빛(光束)만을 선택하여 액층을 통과시킨 다음 광전측광(光電測光)으로 흡광도를 측정하여 목적 성분의 농도를 정량하는 방법이다. 강도가 I_0 되는 단색광선이 그림 1과 같이 농도 C , 길이가 L 되는 용액층을 통과하면 이 용액에 빛이 흡수되어 입사광의 강도가 감소한다. 통과한 직후의 빛의 강도 P_t 와 P_o 사이에는 램버어트-비어 (Lambert-Beer)의 법칙에 의하여 다음의 관계가 성립된다.

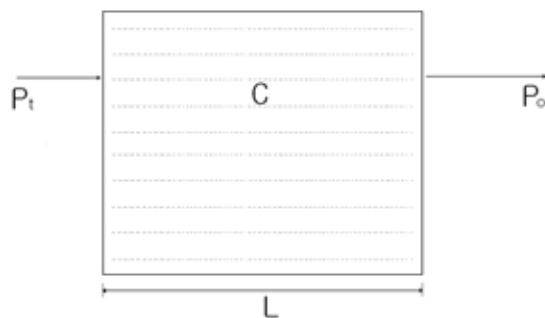


그림 1. 흡광광도 분석방법 원리도

$$P_t = P_o \cdot 10^{-\epsilon c L} \quad (\text{식 1})$$

여기서,

- P_o : 입사광의 강도
- P_t : 투사광의 강도
- C : 농 도
- L : 빛의 투과거리
- ϵ : 비례상수로서 흡광계수(吸光係數)라 하고,

$C = 1 \text{ mol}$, $L = 0 \text{ mm}$ 일 때의 ϵ 의 값을 몰흡광계수라 하며 K 로 표시한다.

P_t 와 P_o 의 관계에서 $\frac{P_t}{P_o} = t$ 를 투과도(透過度), 이 투과도를 백분율로 표시한 것 즉,

$t \times 100 = T$ 를 투과 백분율이라 하고 투과도의 역수(逆數)의 상용대수 즉 $\log \frac{1}{t} = A$ 를 흡광도(吸光度)라 한다. 램버어트-비어의 법칙은 대조액층을 통과한 빛의 강도를 I_o , 측정하려고 하는 액층을 통과한 빛의 강도를 I_t 로 했을 때도 똑같은 식이 성립하기 때문에 정량이 가능한 것이다. 대조액층(對照液層)으로는 보통 용매 또는 바탕시험액을 사용하며 이것을 대조액 이라 한다. 흡광도를 이용한 램버어트-비어의 법칙을 식으로 표시하면 $A = \epsilon c L$ 이 되므로 농도를 알고 있는 표준액에 대하여 흡광도를 측정하고 흡광계수(ϵ)를 구해 놓으면 시료액에 대해서도 같은 방법으로 흡광도를 측정함으로써 정량을 할 수가 있다.

그러나 실제로는 ϵ 를 구하는 대신에 농도가 다른 몇가지 표준액을 사용하여 시료액과 똑같은 방법으로 조작하여 얻은 검량선 으로부터 시료중의 목적성분을 정량하는 것이 보통이다.

3. 장 치

3.1 장치의 개요

일반적으로 사용하는 흡광광도 분석장치는 그림 2와 같이 광원부(光源部), 파장선택부(波長選擇部), 시료부(試料部) 및 측광부(測光部)로 구성되고 광원부에서 측광부까지의 광학계(光學系)에는 측정목적에 따라 여러 가지 형식이 있다.

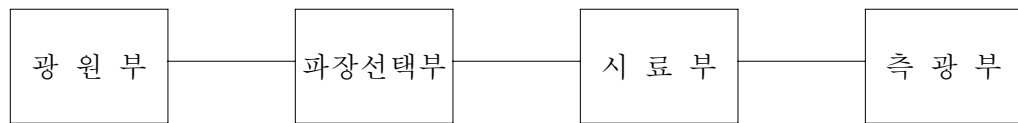


그림 2. 형광광도 분석장치

3.2 광 원 부

광원부의 광원에는 텅스텐램프 중수소방전관(重水素放電管) 등을 사용하며 점등(點燈)을 위하여 전원부나 렌즈와 같은 광학계(光學系)를 부속시킨다. 가시부(可視部)와 근적외부(近赤外部)의 광원으로는 주로 텅스텐램프를 사용하고 자외부(紫外部)의 광원으로는 주로 중수소 방전관을 사용한다. 또 전원부에는 광원의 강도를 안정시키기 위한 장치를 사용할 때도 있다.

3.3 파장선택부

파장의 선택에는 일반적으로 단색화장치(Monochrometer) 또는 필터(Filter)를 사용한다. 단색화 장치로는 프리즘, 회절격자 또는 이 두가지를 조합시킨 것을 사용하며 단색광을 내기 위하여 슬릿(Slit)을 장착 시킨다. 필터에는 색유리 필터, 젤라틴 필터, 간접필터 등을 사용한다.

3.4 시 료 부

시료부에는 일반적으로 시료액을 넣은 흡수셀(Cell, 시료셀)과 대조액을 넣는 흡수셀(대조셀)이 있고 이 셀을 보호하기 위한 셀홀더(Cell Holder)와 이것을 광로(光路)에 올려놓을 시료실(試料室)로 구성 된다.

3.5 측 광 부

측광부의 광전측광에는 광전관(光電管), 광전자증배관(光電子増倍管), 광전도셀 또는 광전지 등을 사용하고 필요에 따라 증폭기(增幅器) 대수변환기(對數變換器)가 있으며 지시계(指示計), 기록계 등을 사용 한다.

또 광전관, 광전자증배관을 주로 자외 내지 가시 파장 범위에서 광전도셀을 근적외(近赤外) 파장 범위에서, 광전자는 주로 가시파장 범위에서의 광전측광(光電測光)에 사용 된다.

지시계는 투과율, 흡광도, 농도 또는 이를 조합한 눈금이 있고 숫자로 표시되는 것도 있다.

기록계는 투과율, 흡광도, 농도 등을 자동 기록한다.

3.6 광전분광광도계

파장선택부에 단색화장치를 사용한 장치로 구조에 따라 단광속형(單光束型)과 복광속형(復光束型)이 있고 복광속형에는 흡수스펙트럼을 자동 기록할 수 있는 것도 있다.

또 광전분광광도계에는 미분측광(微分測光), 2파장측광(二波長測光), 시차측광(示差測光)이 가능한 것도 있다.

3.7 광전광도계

파장 선택부에 필터를 사용한 장치로 단광속형이 많고 비교적 구조가 간단하여 작업 분석용에 적당하다.

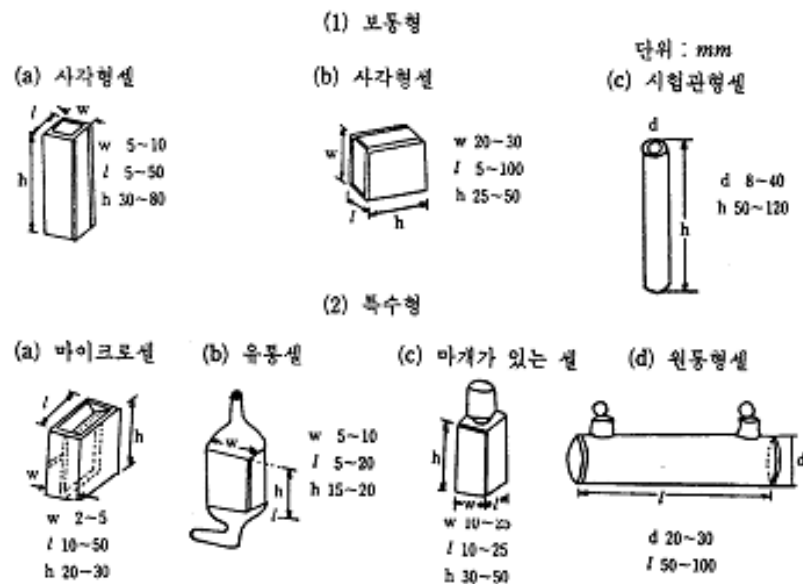


그림 3. 흡수셀의 모양

3.8 흡수셀(吸收 Cell)

흡수셀은 일반적으로 그림 3과 같이 4각형 또는 시험관형의 것을 사용한다.

그림 3 (2)의 (a)는 액량 1 mL 이하 액층(液層)의 길이 10 mm 이상의 것, (b)는 시료액을 흘려보내면서 그 농도를 측정할 때, (c)는 휘발성 시료액을 넣었을 때 마개가 있는 것, (d)는 액층의 길이가 50 mm 이상으로 저농도 시료를 측정할 때 사용하는 특수용도용 흡수셀의 보기이다.

흡수셀의 재질로는 유리, 석영, 플라스틱 등을 사용한다. 유리제는 주로 가시(可視) 및 근적외(近赤外)부 파장범위, 석영제는 자외부 파장범위, 플라스틱제는 근적외부 파장범위를 측정할 때 사용한다.

3.9 장치의 보정

3.9.1 파장눈금의 교정

광전분광 광도계에서는 안정한 휘선 스펙트럼(Line Spectrum)을 갖는 적당한 광원을 사용하고 그 휘선을 중심으로 전후의 좁은 파장범위에서 스펙트럼의 강도를 측정하여 그림 4와 같이 그래프용지위에 그 눈금의 값을 기록하고 양측의 직선부분을 연장하여 그 교차점으로부터 파장 λ_m 을 구한다. 이 파장 λ_m 와 진파장(眞波長) λ_t 와의 차 $\Delta\lambda$ 가 파장오차를 표시하는 것이므로 단색화 장치의 파장 조절기구를 조절하여 $\Delta\lambda$ 가 "0"(Zero)이 되도록 한다.

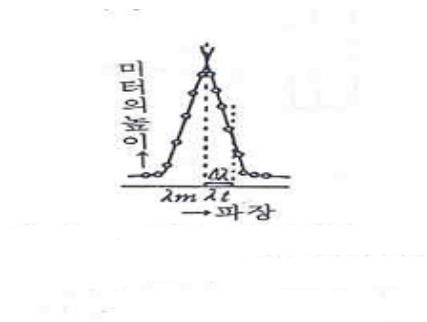


그림 4. 파장눈금교정을 위한 선스펙트럼 측정보기

3.9.2 자동기록식 광전분광광도계의 파장교정은 홀뮴(Holmium)유리의 흡수스펙트럼을 이용한다. 파장을 교정할 때 주사속도(走査速度)가 너무 크면 흡수 피크의 파장이 달라지는 수가 있으므로 적당한 속도로 주사(走査)해야 한다. 또 홀뮴유리나 간섭필터를 사용하여 파장을 교정할 때도 파장폭이 너무 크면 파장이 달라지는 수가 있으므로 주의해야 한다.

3.9.3 흡광도 눈금의 보정

110 ℃에서 3 시간 이상 건조한 중크롬산칼륨(1급 이상)을 N/20 수산화칼륨 용액에 녹여 중크롬산칼륨용액을 만든다. 그 농도는 시약의 순도를 고려하여 $K_2Cr_2O_7$ 으로서 0.0303 g/L가 되도록 한다. 이 용액의 일부를 신속하게 10.0 mm 흡수셀에 취하고 25 ℃에서 1 nm이하의 파장 폭에서 흡광도를 측정한다. 이때 각 파장에 있어서의 흡광도 및 투과율은 이상이 없는 한 표 2의 값을 나타내야 하며 만일 다른 값을 나타내면 표 2에 의하여 흡광도 눈금을 보정한다.

표 2. 크롬산칼륨용액의 흡광도와 투과율(%) (25 ℃)

파장(nm)	흡 광 도	투과율(%)	파장(nm)	흡 광 도	투과율(%)
220	0.446	35.8	340	0.316	48.3
230	0.171	67.4	350	0.559	27.6
240	0.295	50.7	360	0.830	14.8
250	0.496	31.9	370	0.987	10.3
260	0.633	23.3	380	0.932	11.7
270	0.745	18.0	390	0.695	20.2
280	0.712	19.4	400	0.396	40.2
290	0.428	37.3	420	0.124	75.1
300	0.149	70.9	440	0.054	88.2
310	0.048	89.5	460	0.018	96.0
320	0.063	86.4	480	0.004	99.1
330	0.049	71.0	500	0.000	100

3.9.4 미광(迷光, Stray Light)의 유무조사

광원이나 광전측광 검출기에는 한정된 사용파장역(限定使用波長域)이 있어 표 3에 표시한 파장역에는 미광(迷光, Stray Light)의 영향이 크기 때문에 그림 6에 표시한 것과 같은 투과 특성을 갖는 컷필터(Cut Filter)를 사용하며 미광의 유무를 표시하는 것이 좋다.

표 3. 광원 또는 광전측광검출기의 사용파장 한계

파장역(nm)	한계파장이 생기는 이유
200~220	검출기 또는 수은방전관, 중수소방전관의 단파장 사용한계
300~330	텅스텐램프의 단파장 사용한계
700~800	광전자 증배관의 장파장 사용한계

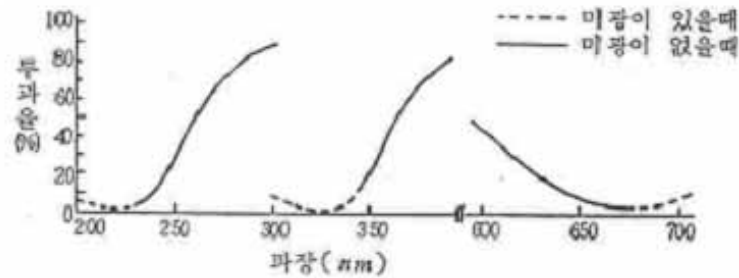


그림5. 미광조사용 커트필터의 투과율(%)

4. 측 정

4.1 장치의 설치

장치는 가능하면 다음과 같은 조건을 구비한 실내에 설치한다.

- 4.1.1 전원의 전압 및 주파수의 변동이 적을 것
- 4.1.2 직사광선을 받지 않을 것
- 4.1.3 습도가 높지 않고 온도변화가 적을 것
- 4.1.4 부식성 가스나 먼지가 없을 것
- 4.1.5 진동이 없을 것

4.2 흡수셀의 준비

흡수셀의 준비는 다음과 같이 한다.

4.2.1 시료액의 흡수파장이 약 370 nm 이상 일 때는 석영 또는 경질유리 흡수셀을 사용하고 약 370 nm 이하 일 때는 석영 흡수셀을 사용한다.

4.2.2 따로 흡수셀의 길이(L)를 지정하지 않았을 때는 10 mm 셀을 사용한다.

4.2.3 시료셀에는 시험용액을, 대조셀에는 따로 규정이 없는 한 증류수를 넣는다. 넣고자 하는 용액으로 흡수셀을 씻은 다음 적당량(셀의 약 8 부까지)을 넣고 외면이

젓어 있을 때는 깨끗이 닦는다. 필요하면(휘발성 용매를 사용할 때와 같은 경우) 흡수셀에 마개를 하고 흡수셀에 방향성(方向性)이 있을 때는 항상 방향을 일정하게 하여 사용한다.

4.2.4 흡수셀은 미리 깨끗하게 씻은 것을 사용한다.

흡수셀의 세척방법은 다음과 같이 한다.

탄산나트륨용액(2 W/V %)에 소량의 음이온 계면활성제(보기 : 액상 합성세제)를 가한 용액에 흡수셀을 담가 놓고 필요하면 40~50 °C로 약 10 분간 가열한다.

흡수셀을 꺼내 물로 씻은 후 질산(1 + 5)에 소량의 과산화수소를 가한 용액에 약 30 분간 담가 놓았다가 꺼내어 물로 잘 씻는다. 깨끗한 가제나 흡수지 위에 거꾸로 놓아 물기를 제거하고 실리카겔을 넣은 데시케이터 안에서 건조하여 보존한다. 급히 사용하고자 할 때는 물기를 제거한 후 에틸알코올로 씻고 다시 에틸에테르로 씻은 다음 드라이어(Dryer)로 건조해도 무방하다. 또 빈번하게 사용할 때는 물로 잘 씻은 다음 증류수를 넣은 용기에 담가 두어도 무방하다.

질산과 과산화수소의 혼합액 대신에 새로 만든 크롬산과 황산 혼합액에 약 1 시간 담근 다음 흡수셀을 꺼내어 물로 충분히 씻어내도 무방하다. 그러나 이 방법은 크롬의 정량이나 자외역(紫外域) 측정을 목적으로 할 때 또는 접촉하여 만든 셀에는 사용하지 않는 것이 좋다. 또 세척후의 셀에는 지문이 묻지 않도록 주의하고 빛이 통과하는 면에는 손이 직접 닿지 않도록 해야 한다.

4.3 측정준비

흡광도의 측정준비는 다음과 같이 한다.

4.3.1 측정과장에 따라 필요한 광원과 광전측광 검출기를 선정한다.

4.3.2 전원을 넣고 잠시 방치하여 장치를 안정시킨 후 감도와 영점(Zero)을 조절한다.

4.3.3 단색화장치나 필터를 이용하여 지정된 측정과장을 선택한다.

4.4 흡광도의 측정

흡광도의 측정은 원칙적으로 다음과 같은 순서로 한다.

4.4.1 눈금판의 지시가 안정된 것을 확인한다.

4.4.2 대조셀을 광로(光路)에 넣고 광원으로부터의 광속(光速)을 차단하고 영점을

맞춘다. 영점을 맞춘다는 것은 투과율 눈금으로 눈금판의 지시가 영이 되도록 맞추는 것이다.

4.4.3 광원으로부터 광속을 통하여 눈금 100 에 맞춘다.

4.4.4 시료셀을 광로(光路)에 넣고 눈금판의 지시치(指示値)를 흡광도 또는 투과율로 읽는다. 투과율로 읽을 때는 나중에 흡광도로 환산해 주어야 한다.

4.4.5 필요하면 대조셀을 광로에 바꿔 넣고 영점과 100에 변화가 없는가를 확인한다.

4.4.6 위의 “2”, “3”, “4”의 조작 대신에 농도를 알고 있는 표준액 계열을 사용하며 각각의 눈금에 맞추는 방법도 무방하다.

4.5 흡수곡선의 측정(吸收曲線의 測定)

흡수곡선의 측정은 다음과 같이 한다. 필요한 파장범위에 대해서 10 nm 마다의 흡광도를 측정하여 횡축(가로)에 파장을, 종축(세로)에 흡광도를 표시하고 그래프용지에 양자의 관계곡선을 작성하여 흡수곡선을 만든다. 이때 흡수 최대치(Peak) 부근에서는 파장간격을 1~5 nm까지 좁게 하여 흡광도를 측정하는 것이 좋다.

또 흡광도의 변화가 적은 파장에서는 파장간격을 적당히 넓게 하여도 상관없다.

이때 흡광도 대신에 투과율을 종축(縱軸)에 표시해도 된다. 또한 흡수곡선을 작성하는 데는 자기분광광전광도계(自記分光光電光度計)를 사용하는 것이 편리하다.

4.6 성적의 정리

측정결과에는 다음과 같은 사항을 기록하여 둔다.

4.6.1 사용한 장치의 명칭과 형식

4.6.2 광전분광광도계를 사용했을 때는 측정파장, 슬릿의 폭 및 파장폭

4.6.3 광전광도계를 사용했을 때는 필터의 번호

4.6.4 흡수셀의 재질 모양, 셀의 길이 또는 직경

4.6.5 대조액의 성분

4.6.6 시험용액 또는 발색된 액의 성분

4.6.7 시험용액의 액성

4.6.8 시약첨가에서부터 흡광도 측정까지의 시간

4.6.9 측정시의 시험용액 온도

4.6.10 기타 필요사항

5. 정량방법

흡광광도 분석방법으로 정량분석을 하려면 이미 흡광도와 시료성분의 농도와의 비례성과 같은 시료에 대한 흡광도의 재현성을 검토하여야 한다. 일반적으로 정량분석에는 검량선을 미리 작성해 놓는 방법을 이용하며 경우에 따라서는 ε 의 값(몰 흡광계수)을 미리 구해 놓는 방법도 이용한다.

5.1 검정곡선의 작성

검정곡선은 표준액의 여러가지 농도에 대하여 적당한 대조액을 사용하여 흡광도를 측정하고 표준액의 농도를 횡축, 흡광도를 종축에 취하여 그래프 용지위에 양자의 관계선을 구하여 작성한다. 검정곡선은 거의 직선을 나타내는 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 시약이 바뀌거나 시험자가 바뀔 때에는 검량선을 다시 작성하는 것이 좋다. 단, 투과율을 측정하여 흡광도로 환산하지 않고 검정곡선을 작성할 때는 편대수(片對數) 그래프용지를 사용하여 대수축에 투과율을 취하여 검정곡선을 작성한다.

5.1.1 표준액

분석하려는 성분의 순물질(純物質) 또는 일정농도의 표준액을 단계적으로 취하여 규정된 방법에 따라 표준액 계열을 만든다. 이때의 표준액 농도는 시험용액중의 분석하려는 성분의 추정농도와 거의 같은 농도범위로 한다.

5.1.2 대조액

일반적으로 용매를 사용하며 분석하려는 성분이 들어있지 않은 같은 종류의 시료를 사용하여 규정된 방법에 따라 조제한다.

5.2 정량조건의 검토

흡광광도법으로 정량분석을 할 때는 다음과 같은 조건을 검토하여 결정하여야 한다.

5.2.1 발색반응의 검토

5.2.1.1 발색한 시험용액에 대한 흡수곡선과 최대흡수파장

5.2.1.2 바탕시험액의 흡수곡선과 바탕시험치

5.2.1.3 액성의 변화에 따른 흡광도의 변화

5.2.1.4 최적 pH 범위와 완충액의 종류 및 첨가량

5.2.1.5 마스크잉이 필요할 때는 마스크잉제의 종류와 첨가량

5.2.1.6 안정제, 산화방지제 등의 종류와 첨가량

5.2.1.7 온도변화 및 방치시간에 의한 흡광도의 변화

5.2.1.8 시약의 농도 첨가량 첨가순서의 영향

5.2.1.9 시료액 중의 피검성분의 최적농도 범위

5.2.1.10 시료액에 대한 빛(光)의 영향

5.2.1.11 용매추출을 할 때는 최적용매의 선정

5.2.2 측정조건의 검토

5.2.2.1 측정파장은 원칙적으로 최고의 흡광도가 얻어질 수 있는 최대 흡수파장을 선정한다. 단, 방해성분의 영향, 재현성 및 안정성 등을 고려하여 차선(次善)의 측정파장 또는 필터를 선정하는 수도 있다.

5.2.2.2 대조액은 용매, 바탕시험액 기타 적당한 용액을 선정한다.

5.2.2.3 측정된 흡광도는 가능하면 0.2~0.8의 범위에 들도록 시험용액의 농도 및 흡수셀의 길이를 선정한다.

5.2.2.1 부득이 흡광도를 0.1 미만에서 측정할 때는 눈금 확대기를 사용하는 것이 좋다.

5.3 정량조작

정량조작은 원칙적으로 다음과 같은 순서로 한다.

5.3.1 피검액(被檢液)을 용량플라스크 같은 용기에 필요량을 넣는다.

5.3.2 발색시약, 산, 알칼리, 완충액, 마스크잉제, 안정제 등 각각 규정된 순서에 따라 가한다.

5.3.3 충분한 발색이 되도록 필요하면 가열 또는 방치한다.

5.3.4 용매를 가하여 일정 부피로 희석한다.

5.3.5 광도계의 측정파장 또는 필터, 슬릿의 폭, 흡수셀 등을 규정한 방법에 따라 조절 또는 준비한다.

5.3.6 발색액의 일부를 흡수셀에 넣어 4.4의 순서에 따라 흡광도를 측정한다.

5.3.7 측정된 흡광도를 5.1의 요령에 따라 작성한 검량선과 비교하여 목적하는 성분의 농도를 구한다.

비고 : 시료중의 목적성분 농도가 낮을 때는 발색액에 잘 녹지 않는 피검성분을 다시 잘 녹는 용매로 추출하여 흡광도를 측정하고 농도를 구해도 무방하다.

제 3 항 기체크로마토그래피법(Gas Chromatography)

1. 적용범위

이 시험방법은 시료를 기체화하여 운반가스로 이동시킨 후 이를 컬럼 내에서 분리·전개하여 각 성분을 분석하는 방법으로 공기 중 악취성분에 대한 정성 및 정량 분석에 적용 한다

2. 개 요

2.1 이 시험방법에서 충전물로서 흡착성 고체분말을 사용할 경우에는 기체-고체 크로마토그래피(GSC)라 하고, 적당한 고체지지체(Solid Support)에 정지상 액체를 입힌 것을 사용할 경우에는 기체-액체 크로마토그래피(GLC)라 한다.

2.2 일정유량으로 유지되는 운반기체(Carrier Gas)는 전처리 장치를 거쳐 시료주입부로부터 분리관내로 흘러서 검출기를 통하여 외부로 방출된다. 이때, 전처리장비, 시료주입부, 컬럼, 검출기 등은 필요한 온도를 유지해 주어야 한다.

2.3 시료주입부로 기체, 액체를 도입하면 기체는 그대로, 액체는 가열, 기화되어 운반기체에 의하여 컬럼 내로 유입되고 시료중의 각 성분은 충전물에 대한 각각의 흡착성 또는 용해성의 차이에 의하여 분리관 내에서의 이동속도에 의하여 각각 분리되고 분리관 출구에 접속된 질량분석계를 차례로 통과하게 된다.

2.4 검출기는 일반적으로 성분의 양과 일정한 관계가 있는 전기신호로 변환시켜 기록장치(PC등 다른 데이터 처리장치)에 보내어 분리된 각 성분에 대응하는 일련의 봉우리(peak)로 나타나는 크로마토그램(chromatogram)을 얻을 수 있는 것을 의미한다.

2.5 설정된 조건에서 시료를 분리관에 주입시킨 후, 그 중의 어떤 성분이 검출되어 피크를 보일 때까지의 시간을 머무름 시간(Retention Time)이라 하며 이 머무름 시간에 운반기체의 유량을 곱한 것을 머무름부피(Retention Volume)라 한다. 이 값은 어떤 특정한 실험조건 하에서는 그 성분물질마다 고유한 값을 나타내기 때문에 정성분석을

할 수 있으며, 봉우리의 면적 또는 높이는 시료성분량과 일정한 관계가 있기 때문에 이것에 의하여 정량분석을 할 수 있다.

3. 장치

이 시험방법을 위한 장치의 기본구성은 크게 전처리장치(농축장치 등), 기체크로마토그래피 및 검출기로 구성된다.

3.1 운반기체 유로

운반기체는 유량조절부와 분리관 유로로 구성된다.

3.1.1 유량조절부는 분리관 입구의 압력을 일정하게 유지하여 주는 압력조절밸브, 분리관 내를 흐르는 기체의 유량을 일정하게 유지하여 주는 유량조절기 등으로 구성되며 유량 조절기를 갖는 장치는 유량조절기의 일차압력을 일정하게 유지해 주어야 하며 배관의 재료는 내면이 비활성 처리된 깨끗한 금속 또는 유리재질이어야 한다.

3.1.2 분리관의 유로는 시료 주입부, 분리관, 검출기 연결배관으로 구성된다. 배관의 재료는 스테인리스강 또는 유리 등 부식에 대한 저항이 큰 것이어야 한다.

3.2 시료주입부

3.2.1 시료주입부는 열안정성이 좋고 탄성이 좋은 실리콘 고무와 같은 격막이 있는 시료 기화실로서 분리관 온도와 동일하거나 또는 그 이상의 온도를 유지할 수 있는 가열기구가 갖추어져야 하고, 필요하면 온도조절기구, 온도측정기구 등이 있어야 한다.

3.2.2 시료상태가 기체, 액체 또한 분리관이 충전형, 모세관형에 따라서 적합한 주입법을 결정할 수 있다. 주입방법은 크게 주사기 주입법과 밸브 주입법으로 구분되고, 수동 주입법과 자동 주입법 장치 또는 기타 장치로 시료를 주입 할 수 있어야 한다.

3.3 분리관 오븐(column oven)

분리관의 오븐은 내부용적이 분석에 필요한 길이의 분리관을 수용할 수 있는 크기이어야 한다. 온도를 조절할 수 있는 가열장치(승온조작), 온도조절기구, 온도측정기구 등으로 구성된다. 오븐 내 전체의 온도가 균일하게 조절되고, 냉각 및 가열이 신속하여야 한다. 설정온도에 대하여 온도조절 정밀도는 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 의 범위 이내, 전원 전압변동 10 %에 대하여도 온도변화가 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 범위 이내이어야 한다.

3.4 일반 GC 검출기

기체크로마토그래피 분석에 사용하는 검출기는 각각 그 목적에 따라 다음과 같은 것을 사용한다.

3.4.1 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector, FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(Nozzle), 이온수집기(Ion Collector)와 함께 배기구로 구성되는 본체와 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

3.4.2 기타 검출기

기타 목적에 따라 전자포획형 검출기(Electron Capture Detector, ECD), 불꽃염광광도 검출기(Flame Photometric Detector, FPD), 질소인검출기(Nitrogen Phosphorus Detector, NPD)등을 사용할 수도 있다. 단, 방사성 동위원소를 사용하는 검출기에 대하여는 별도로 과열방지장치, 누출방지장치 등을 설치해야 한다.

3.5 질량선택성 검출기(Mass Selective Detector)

질량 선택성 검출기 혹은 질량분석기는 일반적으로 시료주입부, 이온원, 질량분석관, 검출기 및 이를 조절하고 결과 데이터를 보관하는 데이터 처리장치로 구성된다.

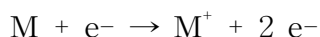
3.5.1 시료주입법

시료주입법으로는 기체크로마토그래피를 통해 주입하는 방법이 있다. 기체크로마토그래피를 통한 주입법은 기체크로마토그래피에서의 높은 압력과 질량분석계의 낮은 압력 때문에 분리관과 이온원의 연결시스템을 이용하여 장착하는데 여러 가지 방법이 사용되어 왔으나, 최근에는 주로 모세관형이 사용되므로 이온화실로 직접 연결하는 방

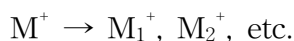
법을 사용한다.

3.5.2 전자충격 이온화법(Electron Impact ionization, EI)

전자충격 이온화법은 일반적으로 널리 쓰이는 이온화법이며, 고속전자로 기체상태의 중성 시료분자를 때려서 전자를 떼어내 분자이온(양이온, M^+)을 생성한다. 중성분자(M)에서 분자이온(M^+)를 만드는데 필요한 최소한의 에너지를 이온화에너지(ionization energy, IE)라하고, 유기화합물의 이온화에너지는 8~12 eV (800~1200 kJmol⁻¹)가 사용된다.



생성된 분자이온 중 내부에너지가 큰 상태인 것들은 분해하여 토막이온(fragment ion)을 만든다.



생성된 이온과 중성분자간의 이분자반응(이온-분자반응)에 의한 이온 생성을 없애기 위하여 이온원 내의 압력을 10⁻⁵ torr 이하로 낮추어야 한다.

필라멘트에서 방출되는 전자살은 이온화 효율이 높고 전자에너지 변화에 따른 질량스펙트럼의 변화가 적은 70 eV의 운동에너지를 갖는 전자살을 사용하여 표준 질량스펙트럼을 얻는다. 질량스펙트럼은 분자이온과 토막이온들을 질량대전하비(m/z) 별로 분리 검출하여 기록된 것이다. 표준 질량스펙트럼은 라이브러리(Library)로 저장되어 있고, 이것과 미지시료의 질량 스펙트럼을 비교하여 물질을 확인한다.

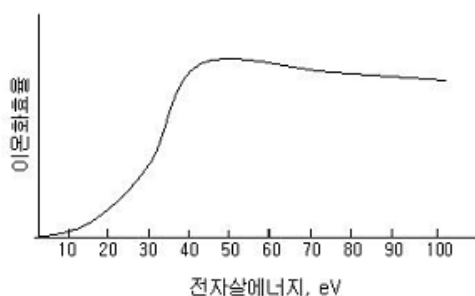


그림 1. 이온화 효율

3.5.3 질량분석관(Mass Analyzer)

물리적 방법에 의해서 이온을 질량대전하비(m/z)에 따라 분리하는 장치로서 자기장과

전기장이 단독으로 또는 함께 사용된다. 분석관(Analyzer)으로는 자기장부채꼴, 사중극자, 이온트랩, 비행시간형 등이 있다.

3.5.3.1 사중극자분석관(Quadrupole Analyzer)

사중극자는 네 개의 평행 금속봉으로 이루어져 있으며, 비교적 넓은 범위의 운동 에너지를 갖는 이온을 통과시킬 수 있다. 사중극자의 단면은 x축과 y축을 대칭축으로 하는 두 개의 쌍곡선 즉, $x^2 - y^2 = r_0^2$ 으로 표현된다. 이온은 네 개의 금속봉 사이의 공간을 z축 방향으로 진행하며 이때 각 금속봉에 직류(U)와 교류($V \cos \omega t$)를 함께 걸어준 포텐셜 펄스(Potential Pulse)에 의해 질량분리가 일어난다.

3.5.3.2 이온트랩분석관(Ion Trap Analyzer)

중앙에 도너츠 모양의 고리형(Ring)전극과 한쌍의 덮개형(End cap)전극으로 이루어져 있다. 가변성 라디오진동수 전위 $[U + V \cos(\omega t)]$ 가 고리형 전극에 걸리고, 두 덮개형 전극은 접지되어 있다. 적당한 m/z 값을 가지는 이온은 고리전극 주위의 공간 안에서 일정한 궤도로 돌게 된다. 라디오진동수 전위가 증가함에 따라 무거운 이온의 궤도는 안정화되고 가벼운 것은 불안정해져서 고리전극의 벽에 충돌하게 된다. 전자충격이나 화학적 이온화 발생원으로부터 생성된 이온다발이 상층 덮개형 전극에 있는 그물을 통하여 도입된다. 이어서 라디오진동수 전위가 주사되면 이온은 불안정해져서 포착된 이온은 하층의 덮개형 전극에 있는 구멍을 통하여 고리전극 공간을 떠나게 된다. 방출된 이온은 검출기로 간다.

3.5.3.3 질량분석기의 검출기

전자증배관(Electron Multiplier, EM)은 Cu-Be와 같은 합금으로 만들어진 여러개의 다이노드(Dynode)로 이루어진 검출기이다. 대개의 전자증배관은 12개 내지 20개의 다이노드를 갖는다. 작동원리는 고속 이온에 의한 이차전자 발생 시 양자수율이 매우 높고 전자증배가 크므로 매우 높은 감도를 나타낸다.

4. 운반기체

운반기체는 충전물이나 시료에 대하여 불활성이고 사용하는 질량분석계의 작동에 적합한 순도 99.999 % 이상의 고순도 헬륨기체를 사용한다.

5. 분리관, 충전물질 및 충전방법

5.1 분리관(Column)

기체크로마토그래피에 사용되는 컬럼 충전제는 그 종류가 아주 다양하며 충전제를 적절하게 선택하는 것은 기체크로마토그래피에 있어서 대단히 중요한 일이다.

기체크로마토그래피는 GSC(Gas-Solid Chromatography)와 GLC(Gas-Liquid Chromatography)로 분류되며, 충전제도 그에 준하여 분류할 수 있다. 모세관 칼럼은 석영관 내벽에 흡착형 충전물질, 정지상액체, 다공성 고분자를 코팅하여 이 물질에 의해서 분석성분의 분배가 일어나 분리가 된다. 모세관 칼럼은 칼럼의 길이를 매우 길게 할 수 있어 충전형 칼럼에 비하여 고분해능의 분리가 가능한 장점이 있다.

5.2 충전물질

5.2.1 흡착형 충전

충전 사용하는 흡착제는 주로 무기가스와 탄화수소가스의 분석에 적합하다. 입도는 30~60메쉬(Mesh), 60~80메쉬, 80~100메쉬 것이 일반적으로 사용된다. 흡착제를 시료성분의 분리에 적합하게 활성화시켜서 이용하며, 흡착제에 소량의 고정상 액체를 함침시켜 흡착 효과와 분배작용을 동시에 이용하는 경우도 있다. 흡착제로는 활성탄, 실리카겔, 분자체(Molecular Sieve), 활성알루미나 등이 널리 사용된다. 모세관 칼럼에서는 이러한 흡착형 충전물질에 석영관 내벽에 코팅되어 있다.

5.2.2 분배형 충전물질

충전칼럼을 사용하는 기체-액체 크로마토그래피에서는 위에 표시한 입경범위에서의 적당한 담체에 고정상 액체를 함침 시킨 것을 충전물로 사용한다. 대부분의 모세관 컬럼에서는 석영관 내부가 담체 역할을 하고, 내벽에 고정상 액체가 화학적 결합에 의한 코팅으로 단단히 입혀져 있다.

5.2.2.1 고체지지체(Support)

충전형 칼럼에서만 사용되는 담체는 시료 및 고정상액체에 대하여 불활성인 것으로 분리 기능상으로는 아무 효과가 없다. 종류로는 규조토, 단열내화벽돌, 유리, 석영, 합성수지 등을 사용하며 각 분석방법에서 전처리를 규정한 경우에는 그 방법에 따라 산처리, 알칼리처리, 실란처리(silane finishing) 등이 된 것을 사용한다.

5.2.2.2 고정상 액체(Stationary Liquid)

충전형 칼럼의 담체에 함침 시켜 고정상으로 사용되는 액체에는 그 종류가 무수히 많다. 보통 비등점이 높은 액체가 사용되는데 고정상 액체는 가능한 한 다음의 조건을 만족시키는 것을 선택한다. 모세관 컬럼에 사용되는 고정상도 아래의 조건을 만족시켜야

한다.

- ① 분석대상성분을 완전히 분리할 수 있는 것이어야 한다.
- ② 사용온도에서 증기압이 낮고, 점성이 작은 것이어야 한다.
- ③ 화학적으로 안정된 것이어야 한다.
- ④ 화학적 성분이 일정한 것이어야 한다.

5.2.3 다공성 고분자형 충전물

이 물질은 다이비닐벤젠(Divinyl Benzene)을 가교제(Bridge Intermediate)로 스타이렌 단량체를 중합시킨 것과 같이 고분자 물질을 단독 또는 고정상 액체로 표면처리 하여 사용 한다.

6. 조작법

6.1 설치조건

6.1.1 기체크로마토그래프/질량분석계(GC/MS)의 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식 가스나 먼지가 적고 상대습도 85 %이하로서 직사광선이 내리쬘지 않는 곳으로 한다.

6.2.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

5.2.2.1 전원 : 공급전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압의 ± 10 %이내로서 주파수의 변동이 없어야 한다.

5.2.2.2 전자기유도 : 대형변압기, 고주파 가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않아야 한다.

5.2.2.3 접지점 : 접지저항 10 Ω 이하의 접지점이 있어야 한다.

6.2 분석전 준비

6.2.1 장치의 설치

6.2.1.1 가스류의 배관 : 장치를 설치하고 가스류의 배관을 한 다음, 가스의 누출이 없는가를 확인한다. 이때 가스통은 화기가 없는 그늘진 곳에 넘어지지 않도록 고정하여

설치한다.

6.2.1.2 전기배선 : 장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

6.2.1.3 분리관의 부착 및 가스누출 시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 제조된 컬럼을 장치에 부착한 후, 운반기체의 압력을 사용압력 이상으로 올리고, 분리관 등의 접속부에 전자식 누출감지기를 사용하여 가스 누출시험을 하며 누출이 없음을 확인한다.

6.2.2 시료의 준비

분석하는 시료를 각 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

6.3 조 작

6.3.1 분석조건의 설정

각 분석방법에 규정된 방법에 의하여 다음 항목을 소정의 값으로 조절한다.

6.3.1.1 운반가스 유량

6.3.1.2 시료 기화실 온도 및 MS 이송관(Transfer-Line) 온도

6.3.1.3 분리관온도(승온법을 사용하는 경우에는 초기온도, 승온온도, 최종온도 등의 각종 프로그램)

6.3.1.4 검출기 감도

6.3.2 바탕선의 안정도 확인

검출기 및 기록계를 소정의 작동상태로 하여 바탕선의 안정상태를 확인 한다.

6.3.3 시료의 주입

6.3.3.1 기체시료 : 보통 기체시료 도입을 위한 전처리장치(농축장치 등)를 사용하거나 기체주입용 스위칭 기체밸브 또는 주사기(통상 0.5~5 mL)를 사용하여 주입할 수 있다.

6.3.3.2 액체시료 : 액체시료는 시료 주입량에 따라 적당한 부피의 미량주사기(micro syringe, 1~100 μ L)를 사용하여, 시료 주입구에 빠르게 주입한다.

6.3.3.3 고체시료 : 고체시료는 용매에 용해시켜 “6.3.3.2 액체시료”의 방법으로 주입 한다.

7. 분리의 평가

분리의 평가는 컬럼 효율과 분리능에 의한다.

7.1 분리관 효율

분리관의 효율은 보통 이론단수(Theoretical Plate Number) 또는 이론단 해당높이 (Height Equivalent to a theoretical plate, HETP)로 표시하며, 크로마토그램상의 봉우리로부터 다음 식에 의하여 구한다.

$$\text{이론단수}(N) = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 \quad (\text{식 1})$$

- 여기서,
- t_R : 시료 도입점으로부터 봉우리 최고점까지의 길이(머무름시간)
 - W : 봉우리의 좌우 변곡점에서 접선이 자르는 바탕선의 길이
 - $HETP = \frac{L}{N}$
 - L : 분리관의 길이(m)

7.2 분리능

근접한 두개의 봉우리에 대한 분리의 정도를 나타내기 위하여 분리계수 또는 분리도를 가지고 다음과 같이 정량적으로 정의하여 사용한다.

$$\text{분리계수}(d) = \frac{t_{R2}}{t_{R1}} \quad \text{분리도}(R) = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2} = \frac{2d}{W_1 + W_2} \quad (\text{식 2})$$

- 여기서,
- t_{R1} : 시료도입점으로부터 봉우리 1의 최고점까지의 길이
 - t_{R2} : 시료도입점으로부터 봉우리 2의 최고점까지의 길이
 - W_1 : 봉우리 1의 좌우 변곡점에서의 접선이 자르는 바탕선의 길이
 - W_2 : 봉우리 2의 좌우 변곡점에서의 접선이 자르는 바탕선의 길이
 - d : 봉우리사이의 거리 ($t_{R2} - t_{R1}$)

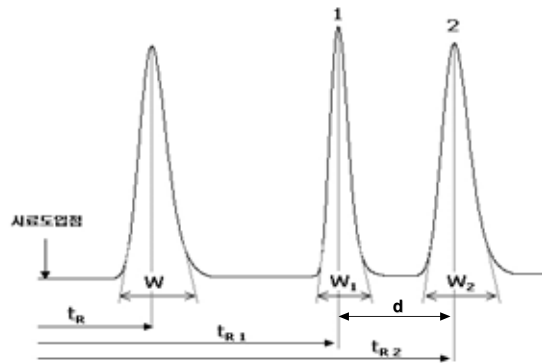


그림 2. 봉우리 분리능

8. 정성분석

정성분석은 동일 조건하에서 특정한 미지성분의 머무름 값과 예상되는 표준물질의 피크 머무름 값을 비교하여야 한다. 그러나 어떤 조건에서 얻어지는 하나의 피크가 한 가지 물질에 반드시 대응한다고 단정할 수는 없으므로 고정상 또는 분리관 온도를 변경하여 측정하거나, 표준품 스펙트럼과의 비교분석 및 라이브러리(Library) 상에서 각 물질의 표준 질량스펙트럼을 확인 등 가능한 정확한 구조해석 방법을 병용하는 것이 좋다. 머무름 값의 종류로는 머무름시간(Retention Time), 머무름부피(Retention Volume), 상대머무름(Relative Retention), 머무름비(Retention Ratio), 머무름지수(Retention Index) 등이 있다. 머무름 시간을 측정할 때는 3 회 측정하여 그 평균치를 구한다. 일반적으로 5~30 분 정도에서 측정하는 피크의 머무름 시간은 반복시험을 할 때 $\pm 3\%$ 오차범위 이내이어야 한다. 머무름 값의 표시는 무효부피(Dead Volume)의 보정유무를 기록하여야 한다.

9. 정량분석

정량분석은 각 분석방법에 규정하는 방법에 따라 시험하여 얻어진 크로마토그램의 재현성, 시료성분의 양, 봉우리면적 또는 봉우리높이와의 관계를 검토하여 분석한다. 이때 정확한 정량결과를 얻기 위해서는 크로마토그램의 각 봉우리는 대칭적이고 각각 완전히 분리되어야 한다.

9.1 정량법

측정된 넓이 또는 높이와 성분량과의 관계를 구하는 것은 다음 방법에 의한다.

9.1.1 절대검량선법

기체크로마토그래프(GC)에 주입된 기체농도의 표준시료성분의 봉우리(Peak)와 실제시료 중의 동일한 성분의 봉우리의 두 면적 또는 높이의 절대값을 비교함으로써 정량한다. 정량정도는 시료 주입량의 정도에 전적으로 의존한다.

9.1.2 수정면적 백분율법

주입한 시료의 전체 성분이 용출되고, 용출된 성분의 상대감도가 구해진 경우¹⁾는 다음식에 의하여 정확한 함유율을 구할 수 있다.

$$X_i(\%) = \frac{\frac{A_i}{f_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{f_i}} \times 100 \quad (\text{식 } 3)$$

여기서,

- f_i : i 성분의 상대감도

- n : 전 피크 수

9.1.3 내부표준법

정량하려는 성분의 순수물질(X) 일정량에 내부표준물질(S)²⁾의 일정량을 가한 혼합시료의 크로마토그램을 기록하여 피크면적을 측정한다. 횡축에 정량하려는 성분량(M_X)과 내부표준물질량(M_S)의 비(M_X/M_S)를 취하고 분석시료의 크로마토그램에서 측정한 정량할 성분의 봉우리의 면적(A_X)과 표준물질 봉우리면적(A_S)의 비(A_X/A_S)를 취하여 그림 3과 같은 검정곡선을 작성한다.

시료의 기지량(M)에 대하여 표준물질의 기지량(n)을 검량선의 범위 안에 들도록 적당히 가해서 균일하게 혼합한 다음, 표준물질의 피크가 검량선 작성 시와 거의 같은 크기가 되도록 주입량을 가감해서 동일조건하에서 크로마토그램을 기록한다. 크로마토그램으로부터 기지성분 봉우리면적(A'_X)와 표준물질 봉우리면적(A'_S)의 비(A'_X/A'_S)를 구하고, 검정곡선으로부터 기지성분량(M'_X)과 표준물질량(M'_S)의 비(M'_X/M'_S)가 얻어지면, 다음식에 따라 함유율(X)을 산출한다.

주 1) 상대 감도를 구하는 법 : 성분량(무게, 부피, 몰)을 알고 있는 혼합시료의 크로마토그램으로부터 각 성분의 피크 넓이를 측정하여 단위성분량당의 면적을 산출한다. 특정성분에 대한 비를 구하면 상대감도가 된다. 상대감도의 역수는 보정계수라 부르며 이것을 사용하는 경우에는 피크 면적에 이것을 곱하면 된다.

주 2) 내부 표준물질에는 그 피크가 정량하려는 성분 피크의 위치에 가능한 한 가깝고, 시료 중의 다른 성분 피크와도 완전하게 분리되는 안전한 물질을 선택한다.

$$X(\%) = \frac{\left(\frac{M'_X}{M'_S}\right) \times n}{M} \times 100 \quad (\text{식 } 4)$$

또한, 봉우리면적 대신에 높이를 사용하여도 좋다. 이 방법을 시료중의 각 성분에 적용하면 시료의 조성을 구할 수가 있다.

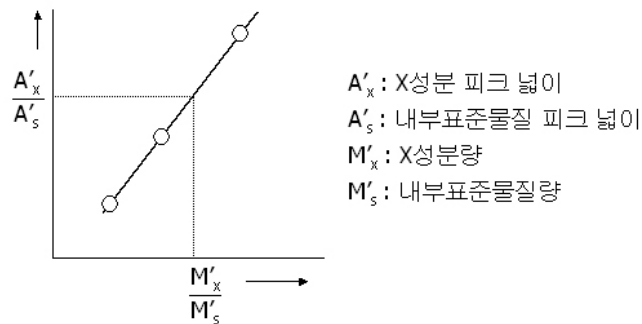


그림 3. 검정곡선 작성

9.1.4 추가법: 시료의 크로마토그램으로부터 성분 A 및 다른 임의의 성분 B의 봉우리 면적 a_1 및 b_1 을 구한다. 다음에 시료의 일정량 W에 성분 A의 기지량 ΔW_A ³⁾을 가하여 다시 크로마토그램을 기록하여 성분 A 및 B의 봉우리의 면적 a_2 및 b_2 를 구하면 K의 정수로 해서 다음 식이 성립한다.

$$\frac{W_A}{W_B} = K \frac{a_1}{b_1}$$

$$\frac{W_A + \Delta W_A}{W_B} = K \frac{a_2}{b_2} \quad (\text{식 } 5)$$

여기서, W_A 및 W_B 는 시료 중에 존재하는 A 및 B성분의 양, K는 비례상수이며 위 식으로부터 성분 A의 부피 또는 무게 함유율 X(%)는 다음 식으로 구한다.

$$X(\%) = \frac{\Delta W_A}{\left(\frac{a_2}{b_2} \cdot \frac{b_1}{a_1} - 1\right) W} \times 100 \quad (\text{식 } 6)$$

주 3) ΔW_A 의 양은 a_2/b_2 의 값이 1.2~2.0의 사이에 있도록 가하여야 한다.

9.2 정량결과의 표시방법

“9.1”에서 얻어진 정량결과는 몰(mole) 농도로 표시한다.

9.3 검출한계

검출한계는 각 분석방법에서 규정하는 조건에서 출력신호를 기록할 때, 잡음신호(noise)의 3배 이상의 신호를 검출한계로 한다 (S/N 비 >3)

9.4 정밀도의 판정

동일인이 동일 장치로 각 분석방법에 규정하는 횟수의 측정을 반복해서 시행할 때, 그 결과의 차이가 일반적으로 상대표준편차 $\pm 20\%$ 를 초과해서는 안된다.

10. 기재요령

기체크로마토그래피 질량분석법에 의하여 정량분석을 할 때에는 다음과 같은 사항을 기재하여야 한다.

10.1 적용범위 : 대상시료 분석성분 및 그 농도범위

10.2 시료 : 시료채취장치, 채취방법, 전처리 및 보존방법

10.3 장치

10.3.1 전처리장치 : 농축방식, 온도범위, 가스연결시스템

10.3.2 기체크로마토그래프

사용한 분리관의 재질, 길이, 내경, 온도범위, 유로구성 등

10.3.2.1 질량분석계 : 종류 및 소요감도

소요감도는 특정성분의 일정량을 주입했을 때의 크로마토그램의 봉우리(높이 또는 면적)로 규정하며 그 시험방법도 명기한다.

10.3.2.2 기록계 : 앞에 규정한 이외의 것을 사용할 때는 그 특성을 명기한다.

10.3.2.3 시료주입장치 : 검량도입을 필요로 하는 정량방법을 사용할 때는 시료도입 장치의 종류와 특성을 명기한다. 시료도입장치의 특성은 동일 시료를 반복하여도입 했을 때의 크로마토그램 봉우리의 면적의 반복 정밀도로 규정한다.

10.3.2.4 충전물질의 종류, 입도, 담체, 정지상액체의 농도, 충전일자 및 제조방법을 명기한다. 여기서 충전물질의 입도는 그 크기가 한정되어 있지 않을 때에는 요구되는 분리능, 머무름 값의 최대 최소치 등을 규정하고 이에 일치되는 대표적인 사례를 명기한다. 이때에는 제반 특성의 시험방법도 명기하는 것이 좋다.

10.3.3 분석조건

10.3.3.1 온도 : 분리관 오븐, 시료도입부

10.3.3.2 운반기체 : 종류, 단위시간당 유량

10.3.3.3 시료주입 : 도입량, 분석(도입) 횟수

10.3.4 성분의 확인방법 : 대표적인 크로마토그램의 보기를 나타낼 것.

10.3.5 정량법

10.3.5.1 피크의 측정방법 : 적분계를 사용하는 경우에는 그 적분계에 요구되는 정밀도 등을 명기한다.

10.3.5.2 정량방법의 종류 : 검량선이나 보정계수를 이용할 때는 그 검량선이나 보정계수를 보기로 나타낸다.

10.3.5.3 표준물질 : 종류, 순도와 혼합물일 경우에는 농도 및 제조방법을 명기한다.

10.3.6 분석결과의 표시

10.3.6.1 수치의 취급 : 유효숫자를 명기

10.3.6.2 표시방법 : 측정값 명기

10.3.6.4 표시단위 : 화학량 농도표시는 농도 SI 단위 몰(mole)로 표시한다.

제 4 항 이온크로마토그래피법(Ion Chromatography)

1. 원리 및 적용범위

이 법은 액체시료를 이온교환분리관에 고압으로 전개시켜 분리되는 각 성분의 크로마토그램을 작성하여 분석하는 고속액체 크로마토그래피의 일종으로서 액체시료 중 음이온(F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^- , Br^- 및 SO_4^{2-})의 정성 및 정량분석에 이용된다.

2. 장 치

일반적으로 이온크로마토그래피의 기본구성은 그림 1과 같이 용리액조, 시료주입부, 이송펌프, 분리관, 검출기 및 기록계로 되어 있으며 장치의 제조회사에 따라 분리관의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리관 전후에 보호분리관 및 써프레스서(suppressor)를 부착한 것도 있다.

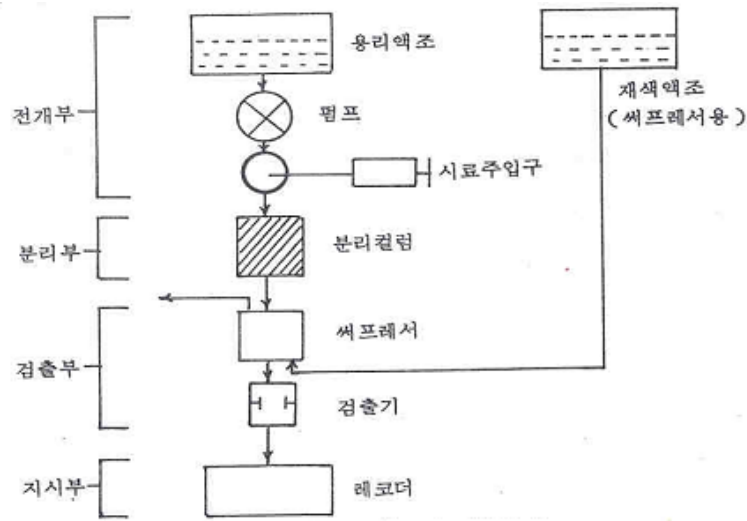


그림 1. 이온크로마토그래피의 기본구성

2.1 이송펌프

분리관 중의 이온교환체의 입자는 약 $10\ \mu m$ 의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개하여야 목적성분을 분리시킬 수 있으며 분석 시 필요한 유속을

얻을수 있다. 따라서 펌프는 150~350 kg/cm²압력에서 사용될 수 있어야 하며 작동 중 맥동(脈動)이 일어나서는 안된다.

2.2 시료의 주입부(Injector)

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 20~100 μ L이다.

2.3 분리관(Column)

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

2.3.1 썬프레스(suppressor)형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10~15 μ m)를 컬럼에 충전 시킨 것으로서 내경 3~5 mm, 길이 5~30 mm 이다.

2.3.2 비썬프레스형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10~15 μ m), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10~12.5 μ m) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μ m)를 컬럼에 충전 시킨 것으로서 내경 4~6 mm, 길이 5~10 cm 이다.

2.4 제거장치(썬프레스)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 충전형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

2.5 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3. 시료의 분석

3.1 시료의 전처리

시료 중에 입자상물질 등이 존재하면 분리관의 수명을 단축시키기 때문에 0.45 μm 이하의 멤브레인 여과지 또는 유리섬유여지(GF/C)를 사용하여 여과한 다음 시료를 주입하여야 한다. 또한 특정 이온이 고농도로 존재할 경우 이온의 정량분석을 방해할 수 있다. 이 때에는 특수 제작된 제거 분리관을 이용하거나 기타 적당한 방법을 이용하여 특정이온을 제거한 다음 시험한다.

3.2 시약의 준비

3.2.1 음이온 표준원액(1 mg/mL)

각 이온의 염을 105 $^{\circ}\text{C}$ 에서 항량이 되도록 건조한 후 다음 표에 기록된 양을 정확히 달아 각각 물에 녹이고 정확히 1 L로 한다. 이 액은 플라스틱 병에 넣어 냉장고에 보관할 경우 1 개월간 안정하다.

음이온	표준시약	대용량
Cl^{-}	NaCl	1.6485
Br^{-}	NaBr	1.2876
NO_3^{-}	NaNO_3	1.3707
NO_2^{-}	* NaNO_2	1.4998
PO_4^{-}	KH_2PO_4	1.4330
SO_4^{2-}	K_2SO_4	1.8141
F^{-}	NaF	2.2100

* 건조기 대신 데시케이터에서 건조

3.2.2 검정곡선 작성용 혼합표준액

각 이온의 표준원액을 물로 희석하여 사용 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합조제한다.

3.2.3 용리액^{주1)}

3.2.3.1 씨프레서형(0.003M NaHCO_3 - 0.0024M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 0.252 g과 탄산나트륨 0.2544 g을 물에 녹여 1 L로 한다.

3.2.3.2 비씨프레서형(0.0013M 글루콘산 - 0.0013M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

글루콘산 1.02 g과 붕산나트륨 1.0466 g을 물에 녹여 4 L로 한다.

3.2.4 써프레스용 재생액(0.025N H₂SO₄)

황산 0.7 mL를 물에 넣어 1 L로 한다.

3.3 기기의 안정화 및 검정곡선 작성

이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1~3 mL/분 으로 고정시킨 다음 용리액 및 재생액을 흘려보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지 될 때까지 기다린다. 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 적당히 희석된 음이온의 표준액을 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인하고 다음에 혼합표준액을 적어도 3 종류의 각기 다른 농도로 준비하여 각각의 크로마토그램을 작성한 결과로부터 각 농도에 대한 봉우리 높이 또는 면적을 그래프용지에 표시하여 직선성을 확인한다.

3.4 시료의 측정^{주2)}

여과한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성시와 같은 기기조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 시료의 농도(mg/L)를 산출한다.

주 1) 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리관의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

2) 써프레스형의 경우 시료중에 저급 유기산이 존재하면 불소이온의 정량분석에 방해한다.

제 5 항 액체크로마토그래피(HPLC)

1. 원리 및 적용범위

이 시험방법은 기체크로마토그래프에 적용하기 곤란한 비휘발성 물질들을 고정상과 액체 이동상 사이의 물리화학적인 반응성의 차이를 이용해 분리하여 분석하는 방법으로, 공기 중 알데하이드의 정성 및 정량분석에 적용한다.

2. 개요

2.1 액체크로마토그래피의 분류

고성능액체크로마토그래피는 목적성분이 분리관내에 주입되었을 때, 고정상과 이동상 사이의 반응성의 차이에 따라 분리가 일어난다.

공기 중에 존재하는 알데하이드의 분석에 이용되는 액체크로마토그래피(이하, HPLC)법은 비극성의 고정상이 지지체에 화학적으로 결합되어 있는 분리관을 이용하며, 이동상과 고정상의 두 상에 대한 반응성 및 용해도에 따라 이동 평형이 달라지면서 분리되는 분배 메커니즘을 이용하여 분석하는 방법이다. 일반적으로 비극성의 고정상을 포함한 컬럼을 이용하고, 상대적으로 극성의 성질을 가진 시료전개 용매를 사용하여 혼합물질 중에 목적성분을 분리하는 방법을 역상액체크로마토그래피라 칭한다.

2.2 HPLC 분석방법의 선택

고성능액체크로마토그래피의 선택은 분자량, 수용성 및 지용성, 이온성 및 비이온성 등 시료의 성질, 요구하고 있는 분리인자의 형태, 시료채취, 실험조건의 결정, 분리관의 안정성, 분리관의 유효성, 분리관 충전, 실험의 용이성 등을 고려하여야 한다.

3. 장치 및 구성

이 장치의 기본구성은 그림 1과 같다.

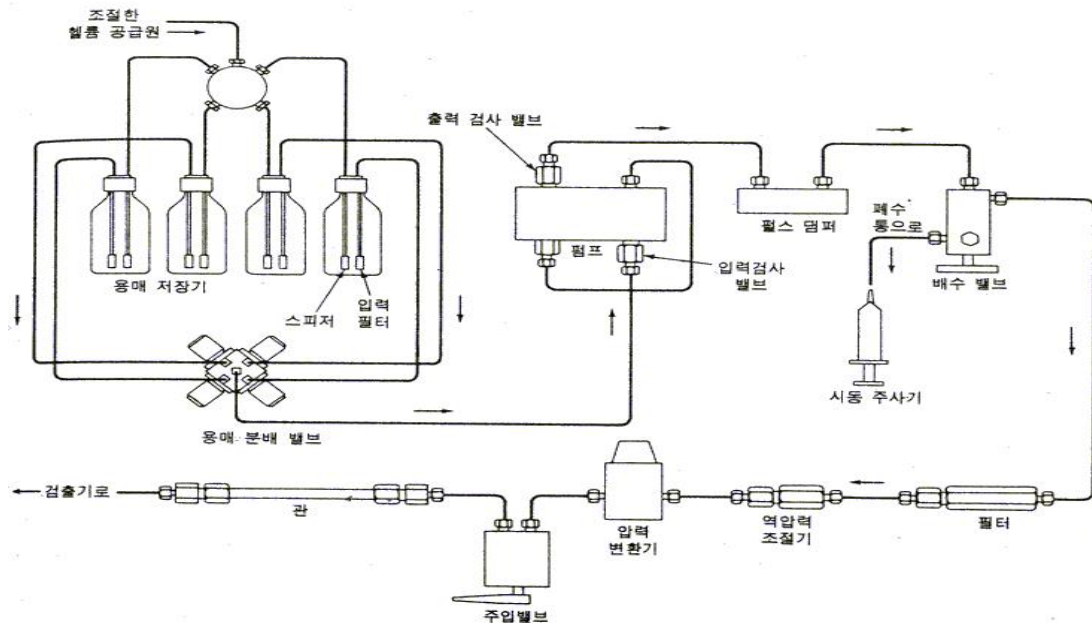


그림 1. HPLC장치의 구성

3.1 HPLC 연결관

HPLC 장치의 연결관으로는 스테인리스강, PTFE, PEEK, 유리 등의 재질이 사용되며, 일반적으로 스테인리스강이 가장 많이 이용되고 있다. 이러한 스테인리스강은 산화제에 강하고, 부식의 진행을 방해한다. 하지만, 산에 의해 손상될 우려가 있으며, 연결관 내부를 오염시킬 수 있다. 따라서 이러한 물질들은 되도록 사용하지 않는 것이 좋으며, 사용해야 할 경우에는 사용 후 반드시 증류수로 세척하여야 한다.

3.2 HPLC 용매 및 용매저장용기

용매를 저장하는 용기는 유리 또는 폴리에틸렌 재질로 만들어져 있는 것을 사용하며, 시료분석에 영향을 주지 않아야 한다.

HPLC 용매는 시료 분석 목적에 방해가 되지 않는 고순도 HPLC용 용매만을 사용하며, 물을 사용할 경우에는 비저항 값이 18MΩ 이상인 것을 사용한다. 또한 두 용매를 혼합하여 사용하고자 할 때 혼화성 지수의 차가 15미만이어야 한다. 두 용매를 섞을 때는 부피비(v/v)로 섞어주고 기포는 제거한다. 분리하고자 하는 시료는 반드시 이동상에 녹아야 하지만 이동상은 고정상을 녹여서는 안된다.

HPLC에서 사용되는 이동상(용매)이 갖추어야 할 조건은 다음과 같다.

3.2.1 시료를 녹일 수 있어야 한다.

3.2.2 시료의 용량인자 k' 값이 1~10 범위의 강도를 가져야 한다.

3.2.3 용매는 고순도이어야 한다.

3.2.4 용매의 점도는 낮아야 한다.

3.2.5 용질과의 화학반응 또는 충전제의 존재로 중합반응을 피할 수 있는 낮은 반응성을 가져야 한다.

3.3 탈기장치(Degassor)

이동상으로 사용하는 용매를 준비하는 과정에서 생성되는 기포는 HPLC 분석에 방해요인으로 작용하므로, 이를 제거하기 위해 탈기 장치를 이용한다. 용매 중에 포함되어 있는 기포는 그림 1과 같이 He 등의 불활성 기체를 이용하여 제거하며, 그 밖에 진공 펌프를 이용하여 용매를 담고 있는 저장용기를 감압하여 탈기해주는 방법이나, 초음파 세척기를 이용하여 용액 내의 분자운동을 증가시켜 탈기를 해주는 방법도 가능하다.

3.4 펌프

일정한 유속과 압력으로 용매를 밀어주는 장치로서 왕복식 펌프, 주사기형 또는 치환형 펌프, 가압식 펌프가 있으며 HPLC의 펌프로써 일반적으로 쓰이는 것은 왕복식 펌프이다. 펌프가 필요로 하는 기본 조건은 다음과 같다.

3.4.1 펌프 내부는 용매와의 화학적인 상호 반응이 없어야 한다.

3.4.1 최소한 500 psi의 고압이 가능해야 한다.

3.4.3 0.1 ~ 10 mL/분 정도의 유속 조절이 가능해야 한다.

3.4.4 펌프에서 나오는 용매의 공급은 펄스가 없어야 한다.

3.4.5 유속조절 및 유속 재현성이 상대적으로 0.5 % 또는 그 이상으로 유지되어야 한다.

3.4.6 기울기 용리가 가능해야 한다.

3.5 시료주입기

분석하고자 하는 시료를 HPLC 장치에 주입해주는 역할을 하는 장치로서, 시료주입용 밸브를 이용하는 방법이 가장 일반적으로 쓰인다. 이 방법은 시료루프(Sample Loop)

를 사용함으로써 HPLC 장치에 정확한 양의 시료를 주입할 수 있다. 이러한, 시료주입기에 사용되는 루프의 용량은 목적성분의 농도에 따라 2.0 μ L~5.0 mL 까지 다양하게 사용할 수 있으며, 일반적으로 20 μ L 용량의 시료루프가 가장 많이 사용되어 진다.

3.6 컬럼 및 충전제

HPLC용 분리관은 5,000 psi정도의 높은 압력에 견딜 수 있어야 하고 용리액과 반응성이 없어야 하며 연결이 수월해야 한다. 스테인리스강은 이러한 문제를 쉽게 해결할 수 있기 때문에 가장 많이 이용되고 있다. 일반적으로 많이 쓰이는 분리관은 길이 10~30 cm이며, 내경 4.6 mm, 충전제의 크기 5 μ m, 이론단수 40,000~60,000 plate/m이며, 분석용 분리관(Analytical Column)과 분석용 분리관을 보호하기 위한 보조분리관(Guard Column)이 사용된다. 보조분리관은 길이가 5~10 cm 정도로 분석 분리관의 수명을 연장시키고, 입자상 물질과 용매로부터 들어오는 오염물질을 제거하게 된다. 보통 분석용 분리관과 같은 종류의 충전제를 사용하며, 분석용 분리관 앞에 설치한다.

액체크로마토그래피에서 시료의 분리와 가장 관련성이 큰 것은 고정상으로 사용되는 충전제이며, 분리 메카니즘에 따라 실리카, 이온교환수지, 폴리머 등 다양한 종류가 사용되고 있다. 일반적으로 HPLC 분석에 가장 많이 사용되는 분리관은 비극성 물질이 지지체에 결합되어 있는 것을 가장 많이 사용한다.

3.7 검출기

HPLC는 최근 검출기의 종류가 다양해지고 감도가 크게 증가하면서 미량 성분의 분석이 가능하게 되었고, 그 응용 범위도 계속 확대되고 있다.

3.7.1 자외선-가시광선검출기(Ultraviolet-Visible detector)

HPLC 검출기 중 가장 많이 사용되는 검출기로서, 목적성분이 자외선-가시광선 영역의 특정 파장에서 흡수하는 에너지의 양을 측정하는 검출기이다. 이러한 자외선-가시광선 검출기는 광원에서 특정 파장의 빛이 광로를 거쳐 검출기 셀 내의 시료에 투사되면, 특정파장의 빛이 시료에 의해 흡수된다. 검출기에서는 이러한 빛의 흡수량을 전기적인 신호로 나타내어, 신호의 크기로서 시료의 정량분석이 이루어진다.

표 3. 자외선가시광선 검출기의 특성

구 분	자외선-가시광선검출기
종 류	<ul style="list-style-type: none"> - 수은 방전관 검출기 - 중수소 방전관의 자외선검출기
특 성	<ul style="list-style-type: none"> - 감도가 $10^{-6} \sim 10^{-10}$ g으로 크다. - 시료에 따라 선택성이 있다. - 기울기 용리에 적용이 가능하다.
비 고	시료에 포함된 각 성분이 검출기에서 방사되는 파장의 빛을 흡수해야만 가능하다.

4. 조작법

4.1 설치조건

제3항 기체크로마토그래피”의 설치조건에 준 한다

4.2 조작

4.2.1 분석조건 설정

각 분석방법에 규정된 방법에 의하여 다음 항목을 소정의 값으로 조절한다.

4.2.1 퍼지가스의 유량

4.2.2 이동상의 종류 및 유속

4.2.3 분리관의 종류

4.2.4 감도

4.2.2 바탕선의 안정도 확인

검출기 및 기록계를 소정의 작동상태로 하여, 바탕선의 안정상태를 확인한다.

4.2.3 검량선의 작성

전체 시스템을 작동시켜 유속을 1~2 mL/분으로 고정시킨 다음 이동상 용매를 흘려보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 신호가 일정하게 유지될 때까지 기다린다. 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 기록계의 바탕선이 안정화되면 분석하고자 하는 물질을 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 해당물질의 머무름 시간을 확인한다. 다음에 표준 물질을 적어도 세 종류의 각기 다른 농도로 준비한다. 표준물질을 주입하여 크로마토

그램을 작성하고 크로마토그램상의 봉우리면적으로부터 각물질의 농도에 대한 검량선을 작성한다.

4.2.4 시료의 도입

분석하고자 하는 시료를 주입량에 따라 주사기법이나 밸브법을 이용하여 각각의 방법에 적정하게 주입한다.

4.2.5 데이터의 정리

데이터는 다음 사항을 정리 기재한다.

4.2.5.1 날짜

4.2.5.2 장치명

4.2.5.3 시료명 시료주입량(μL 또는 mL)

4.2.5.4 이동상의 종류 및 혼합비

4.2.5.5 분리관의 종류

4.2.5.6 검출기의 종류 및 조작조건

4.2.5.7 조작자 명

4.2.5.8 기타 필요한 사항

제 6 항 흡광차분광법 (Differential Optical Absorption Spectroscopy)

1. 측정원리

이 방법은 일반적으로 빛을 조사하는 발광부와 50~1,000m 정도 떨어진 곳에 설치되는 수광부(또는 발·수광부와 반사경)사이에 형성되는 빛의 이동경로(Path)를 통과하는 가스를 실시간으로 분석하며, 측정에 필요한 광원은 180~2,850 nm 파장을 갖는 제논(Xenon) 램프를 사용하여 스타이렌, 벤젠, 톨루엔, 자이렌, 암모니아 등의 대기오염물질 분석에 적용한다.

2. 개요

2.1 측정원리

흡광차분광법(Differential Optical Absorption Spectroscopy : DOAS)은 흡광광도법의 기본 원리인 Beer-Lambert 법칙을 응용하며 다음의 관계식이 성립한다.

$$I_t = I_o \cdot 10^{-\epsilon CL} \quad (\text{식 1})$$

여기서,

- I_o : 입사광의 광도
- I_t : 투사광의 광도
- C : 농도
- L : 빛의 투사거리
- ϵ : 흡광계수

각 가스의 화합물들은 고유의 흡수 파장을 가지고 있어 농도에 비례한 빛의 흡수를 보여준다. 위 식에서 각 가스에 대한 빛의 투과율(I_t/I_o)와 흡광계수, 빛의 투사거리를 알면 가스의 농도를 구할 수 있다. 이 흡광원리를 이용하여 지금까지는 1개 파장(nm) 빛에 따른 1개의 흡수율만을 구해 농도를 구했다. 그러나 흡광차분광법(DOAS)은 일정 파장 간격범위의 연속 흡수스펙트럼 곡선을 통해 농도를 구한다.

이와같이 일반 흡광광도법은 미분적(일시적)이며 흡광차분광법(DOAS)은 적분적(연속적)

이런 차이점이 있다.

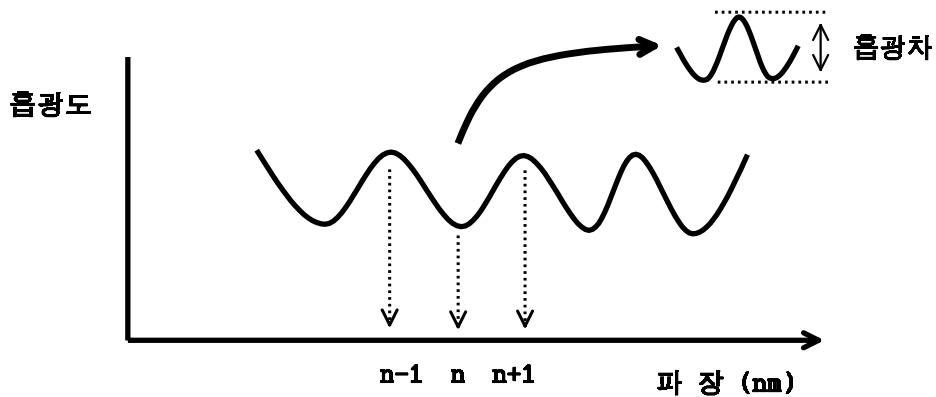


그림 1. 방해인자로 인한 흡수 및 산란현상이 전혀 없을 때의 스펙트럼 곡선

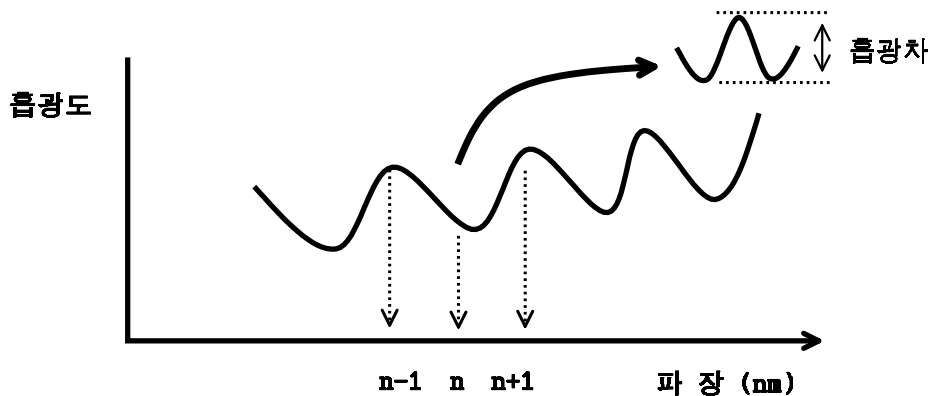


그림 2. 방해인자로 인한 흡수 및 산란현상이 있을 때의 스펙트럼 곡선

흡광차분광법의 분석원리는 투과율 곡선의 Y축의 절대치와 무관하게 스펙트럼 곡선의 파동 모양만을 이용하며, 그림 1과 같이 파동의 골과 마루의 모양만을 이용한 분석방법이다. 그림 1이 수분이나 램프의 수명 등으로 인한 광세기의 저하 등 방해인자가 전혀 없을 때 측정된 스펙트럼이고, 그림 2가 방해인자의 영향으로 빛의 산란 및 감소현상을 받았을 때의 스펙트럼이다. 두개의 스펙트럼 곡선은 다르게 보이지만 파동 형태의 흡광차만은 변함이 없다. 흡광차분광법은 그림 2와 같이 기울어진 흡광차 곡선에서 수학적인 계산식을 이용하여 방해요소가 없을 때의 곡선(그림 1)을 얻게 된다.

흡광차분광법은 구해진 파동 모양의 광학흡광차(Differential Optical Absorption)를 컴퓨터에 내장된 표준 스펙트럼과 비교하여 각 기체의 농도를 구한다. 대기가스에 대한 원하는 흡광 스펙트럼은 두 단계를 거쳐 만들어진다.

먼저 흡광 스펙트럼을 가스의 흡수가 전혀 없는 상태에서 측정하여 사전에 등록되어 있는 표준 스펙트럼으로 나누고, 램프와 광섬유 케이블, 검출기 등과 같은 기기의 파장 의존성 등을 제거하여 총 흡광 스펙트럼을 얻는다.

적절한 다항식으로 피팅 (Fitting)하여 대기 중의 모든 광대역 영향(산란, 흡수)을 제거하고, 그 결과로서 발광부와 수광부 사이의 기체화합물에 의한 원하는 흡광 스펙트럼을 얻게 되며, 이로서 대기 중의 오염농도를 얻게 된다.

2.2 검출 방식

분광계는 체니터너 (Czerny-Turner)방식이나 할로그래픽 (Holographic)방식 등을 사용한다. 분광장치는 측정시료의 분석 최적 파장대로 즉 그 가스가 갖는 고유 파장대역으로 입사광을 분광시킨다. 분광된 빛은 반사경을 통해 광전자증배관(Photo Multiplier Tube)검출기나 PDA (Photo Diode Array)검출기로 들어간다. 검출기 앞에는 검출창 (Detection Window)이 있어 특정 범위의 스펙트럼만을 통과시킨다.

측정된 스펙트럼 데이터는 A/D(Analog/Digital) 변환기에서 디지털 신호로 변환되어 분석장치에 입력된다. 주로 사용되는 검출기인 광전자증배관은 광방출음극, 집속전극, 전자증폭기 그리고 전자를 모으는 양극으로 구성되어 있다. 빛이 음극으로 들어오면 광음극은 전자를 방출하고 이 광전자들은 이차 방출에 의해서 전자들이 증폭되는 증폭기쪽으로 집속전극의 전압에 의해서 이동하게 된다.

3. 장치

3.1 장치의 개요

흡광차 분광법의 분석장치는 분석기와 광원부로 나누어지며, 분석기 내부는 분광기, 시료채취부, 검지부, 분석부, 통신부 등으로 구성된다.

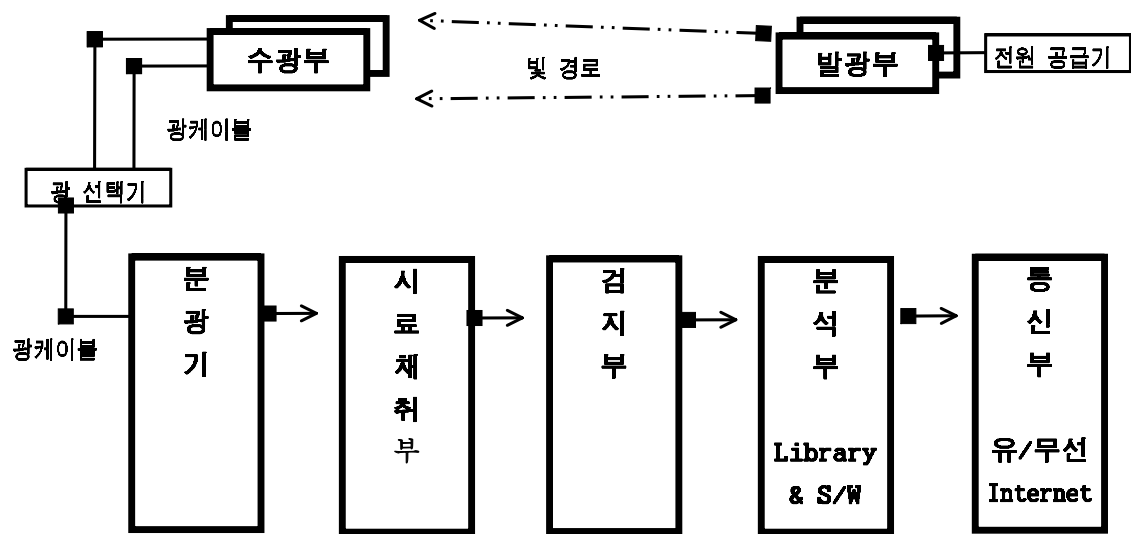


그림 3. 분석 시스템 구성

3.2. 광원부

발광부/수광부(또는 발·수광부) 및 광케이블로 구성되며, 외부 환경에 의해 영향이 없는 구조로 구성 된다

3.2.1 발광부/수광부

발광부는 광원으로 제논 램프를 사용하며, 점등을 위하여 시동전압이 매우 큰 전원공급 장치를 필요로 한다. 제논 램프는 180~2850 nm의 파장 영역을 갖는다. 수광부는 발광부에서 조사된 빛을 포집 한다.

3.2.2 광 케이블

포집된 빛을 분석기내의 분광기에 전달 한다.

3.3 분석기

대상 가스를 측정, 분석 한 후 데이터를 저장한다. 컴퓨터 데이터베이스에는 측정하고자 하는 가스에 대한 파장에 관한 모든 정보를 내장하고 있으며, 진동이나 기계적인 방해 요소에 의해서 측정에 방해받지 않는다.

3.3.1 분광기

체니방식(Czerny-Turner)이나 홀로그래픽(Holographic) 방식 등을 채택하고 있으며, 측정가스가 가지는 최대 흡수 파장 영역으로 샘플을 분광시켜 스펙트럼을 얻게 하는 역할을 한다.

3.3.2 시료 채취부

빛의 이동경로(Path)상에서 실시간으로 채취되는 샘플은 광케이블을 통해서 여과 없이 검지부에 전달 된다.

3.3.3 검지부

광전자 증배관이나 PDA 등을 이용하여 채취부에서 들어오는 파장의 크기에 의해 변화하는 원자의 이동계수를 측정하여 데이터화 한다.

3.3.4 분석부 (Library Data Base)

데이터 베이스에는 이미 알고 있는 표준 스펙트럼을 정형화하여 보관하고 있으며, 측정한 스펙트럼이 입력되면 피팅 다항식으로 계산하여 최적값을 찾아낸다.

4. 장치의 검·교정

측정 데이터의 정확성을 평가하기 위해서는 그림 4와 같은 기기를 사용하여 장치의 검 · 교정을 수행 한다

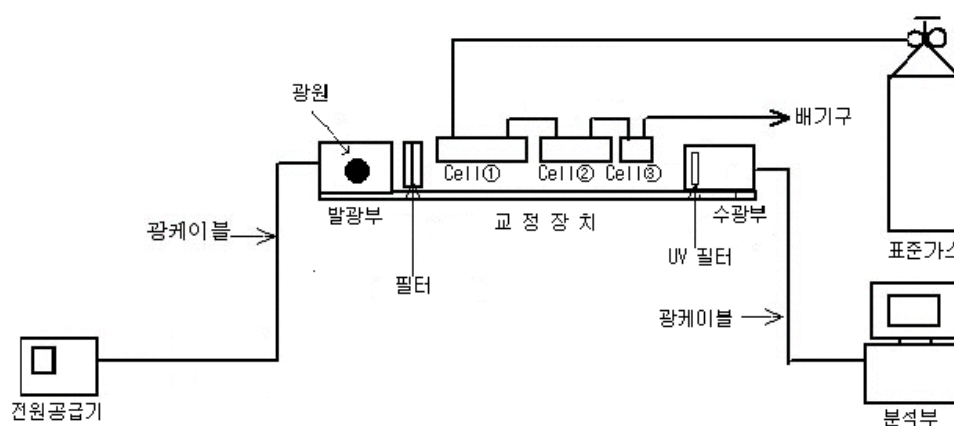


그림 4. 교정장치의 구성

4.1 재현성

교정장치에 제로 조정용 기체를 설정 유량으로 도입하여, 최종 값을 확인한다. 이의 조작을 3회 반복하여, 제로값, 스판 값의 각각의 평균값을 산출하여 각 측정값과 평균치의 편차를 구한다.

4.2 제로 드리프트

교정장치에 제로조정용 가스를 설정유량으로 도입하여 24시간 연속 측정한다. 그 사이에 제로지시의 설정값으로부터의 최대 편차를 구한다. 필요한 경우 제로값을 최대 눈금값의 5 % 정도로 설정하여도 좋다.

4.3 스판 드리프트

제로드리프트 시험에서 시험개시 때에 스판 조정을 하고 시험 종료 때(24시간 후) 및 중간에 2 회 이상 제로가스를 스판 가스로 바꾸어 도입하여 최종 값을 기록한다. 이들의 스판 값에 제로드리프트의 영향이 나타날 경우는 그 변동을 보정한다.

최초 스판 조정시의 스판 값과 다른 스판 값을 비교하여 최대편차를 스판 드리프트로 한다. 또한 각 스판 측정간격은 4 시간 이상 떨어져 있어야 한다.

4.4 직선성

제로 및 스판 조정을 한 후 중간눈금 부근의 교정용 기체를 도입하여 지시치를 기록한다. 이 지시값과 교정용 가스농도 표시값과의 차를 구한다.

4.5 전압변동에 대한 안정성

교정용 기체 도입구에 스판 조정용 기체를 도입하여 지시가 안정되어 있음을 확인하고 그 값을 A로 한다. 다음에 전원 전압을 정격전압의 +10 % 전압으로 서서히 변화시켜 10 분 후의 지시값을 B로 한다. 다음에 정격전압의 -10 % 전압으로 서서히 변화시켜 10 분 후의 지시값을 C로 한다. B-A, C-A의 측정단계(RANGE)의 최대 눈금값에 대한 비를 구한다.

4.6 내전압

상용전원을 사용하는 측정기에서는 상온, 상습에서 전체의 전원단자(전원단자를 묶음)

와 바깥상자와의 사이에서 AC 1000 V를 1 분간 가해도 이상이 있어서는 안된다.

4.7 절연저항

상용전원을 사용하는 측정기에서는 상온, 상습에서 전체의 전원단자(전원단자를 묶음)와 바깥상자와의 사이에 절연저항을 KSC1031 또는 KSC1302에 규정하는 DC500V 절연저항계로 측정한다.

4.8 전송출력 기록계 이외로 전송출력을 필요로 하는 경우는 농도값과 직선 비례 관계가 있는 직류 0~1 V 혹은 1~5 V(어느 것이든 내부 저항은 500 이하) 또는 직류 4~20 mA로 한다

4.9 응답시간

교정장치 도입구 직후로부터 제로조정용 가스를 도입하여 지시가 안정된 후 유로를 스파 조정용 가스로 전환 한다.

이때의 지시기록에서, 스파 조정용 가스의 도입시점으로부터 최종 지시 값의 90 %값에 도달하기까지의 시간(분)을 측정하여 응답시간으로 한다.

4.10 주위 온도변화에 대한 안정성

제로 드리프트 및 스파 드리프트 시험 중에 주위 온도를 기록하여, 시험 온도범위(20~30 ℃)내의 임의의 온도에 있어서 5 ℃의 온도변화에 대한 제로 드리프트 및 스파 드리프트를 구한다.

5. 측 정

5.1 장치의 설치

장치는 다음과 같은 조건을 구비한 실내·외에 설치한다.

5.1.1 전원의 전압 및 주파수 변동 최소화를 위해 필요시 정전압 공급장치를 설치할 것.

5.1.2 측정 경로상에 장애물이 없도록 할 것.

5.1.3 진동, 침하 등에 의해서 발광부와 수광부 초점정렬이 움직이지 않도록 유지시킬 것.

5.1.4 광원부는 단단한 콘크리트구조물 위에 설치하고 철, 나무 구조물은 피할 것.

5.1.5 광원부는 히터를 설치하여 온도변화에 따르는 물방울 맺힘을 없앨 것.

5.2 측정 절차

5.2.1 설치상의 문제점 유무를 점검한다.

5.2.2 측정가스의 측정거리 및 측정주기 지정이 적절한지 점검한다.

5.2.3 측정을 시작하여 최소 2 일 동안 측정 데이터 안정화 유무를 점검한다.

5.2.4 측정 데이터가 안정된 경우 검 · 교정을 수행하고 사용한다.

5.2.5 유지 · 보수를 위해서 측정기 전원 차단 시 반드시 차단 모드에서 실행한다.

5.3. 측정기 상시 점검

수광부측에 측정용 셀을 설치하여 필요시 표준가스를 주입하여 표준가스의 농도값과 실제 측정값을 더한 값이 정확히 표출되는지 점검하여 기기의 이상 유무를 판단한다.

5.4. 유지보수

5.4.1 측정 경로(Path)상에 장애물이 설치되지 않도록 한다.

5.4.2 측정기의 검 · 교정 주기는 매 6 개월에 1 회로 한다.

5.4.2 램프 교환 후에는 반드시 검 · 교정을 수행하고 사용한다.

제 3 장 공기희석 관능법

공기희석 관능법

1. 개요

1.1 목적

기체상태의 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 복합악취물질을 측정하기 위한 방법을 규정하는데 있다. 악취물질의 측정은 공기희석관능법을 원칙으로 하며 배출허용기준은 표 1과 같다.

표 1. 배출허용기준

구 분	배출허용기준(희석배수)		엄격한 배출허용기준의 범위(희석배수)	
	공업지역	기타지역	공업지역	기타지역
배출구	1000 이하	500 이하	500~1000	300~500
부지경계선	20 이하	15 이하	15~20	10~15

1.2 적용범위

악취의 측정은 사업장의 배출구와 부지경계선에서 채취된 시료에 적용한다.

2. 용어정리

2.1 시료희석배수

시료희석배수는 시료공기를 냄새가 없는 무취공기로 단계별(3배, 10배, 30배 등)로 희석한 배수를 말한다.

2.2 시료주머니

시료채취지점에서 시료를 채취한 주머니를 말한다

2.2 냄새주머니

시료주머니와 동일한 재질로 악취판정요원(이하 “판정요원”이라 한다)이 판정시험에 사용하는 주머니를 말한다.

2.2.1 무취주머니

냄새주머니에 무취공기 제조장치로 제조된 무취공기를 채운 주머니를 말한다.

2.2.2 시료희석주머니

무취공기가 채워진 무취주머니에 시료를 적정 희석배수로 희석한 주머니를 말한다.

3. 측정장치 및 기구

3.1 자동희석장치

3.1.1 자동희석장치의 구성

이 장치는 시료와 무취공기를 적정비율로 혼합하여 소정의 희석배수가 되도록 하는 기기로서 그림 1과 같이 유량조절기, 판막식 펌프, 유량계, 활성탄조 및 혼합조 등으로 구성되어 있다.

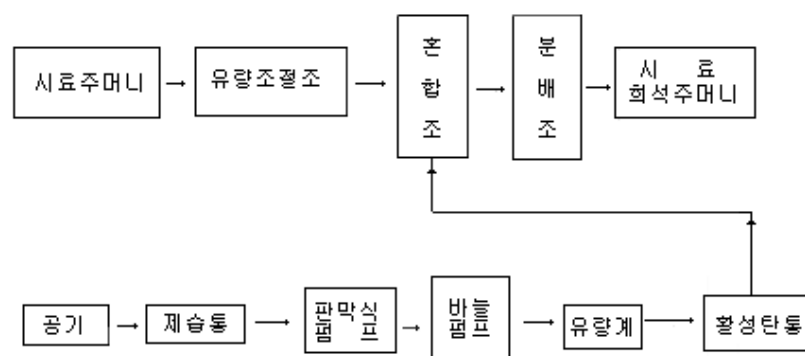


그림 1. 자동희석장치의 구성

3.1.1.1 유량조절장치(Mass Flow Controller)

채취관과 동일한 관을 설치하여 회전수를 변화시키거나 질량유량조절기(Mass flow

controller)나 오리피스 등을 이용하여 시료의 주입량을 조절하는 부분이다.

3.1.1.2 제습통

공기 중의 수분을 실리카겔 등으로 제거한다.

3.1.1.3 판막식 펌프(Diaphragm Pump)

판막식으로 소정의 유량으로 공기를 장치내로 보낸다.

3.1.1.4 바늘밸브

판막식 펌프에서 나오는 공기의 유량을 일정하게 제어한다.

3.1.1.5 활성탄통

판막식 펌프에서 나오는 공기 중의 불순물을 활성탄으로 제거한다.

3.1.1.6 혼합조

경질유리제로서 무취공기와 악취시료 가스를 균일하게 혼합한다.

3.1.2 자동희석장치의 성능

3.1.2.1 흡착성

30 L 폴리에스터 무취주머니에 무취공기를 20 L 채운 후 주사기로 노르말발레르산(*n*-valeric acid) 1 μ L를 주입한다. 노르말발레르산이 주입된 무취주머니를 100 $^{\circ}$ C로 조절된 오븐에 넣고 30 분간 가열한 후 꺼내 실온으로 식힌 후 자동희석장치에 연결하여 희석배수 3 배로 30 분간 자동희석장치를 통과 시킨다. 이때 토출되는 공기는 실내에 퍼지지 않도록 잘 배출시킨다. 노르말발레르산의 통과가 완료되면 무취공기로 10 분간 자동희석장치의 유로를 세척한다. 세척을 완료한 후 무취공기가 담긴 시료봉지를 시료 주입구에 연결한다. 희석배수 3 배로 희석된 무취공기시료를 냄새 봉지에 담아 판정요원 5 명이 모두 무취로 판정하여야 한다.

3.1.2.2 정확도

자동희석장치를 사용하여 메탄가스 500 ppm을 희석배수 10 배로 희석, 메탄가스 20,000 ppm을 희석배수 300 배로 희석된 농도를 각각 측정한다. 희석공기는 무취공기를 사용한다. 자동희석 된 메탄의 농도측정은 국가공인기관의 시험을 받은 메탄측정기를 이용하여 각 5 회 이상의 측정값을 구한다. 정확도는 메탄측정기의 측정값과 각 희석배수로부터 계산한 값과의 차를 평균하여 계산한 값으로 나눈 백분율로 다음 식에 따라 구하며 15 % 이내 이어야 한다.

$$\text{정확도}(\%) = \frac{|\bar{d}| + C.I._{95}}{X} \times 100 \quad (\text{식1})$$

여기서, \bar{d} : 측정편차(계산값 - 메탄측정기 측정값)의 평균

$C.I._{95}$: (1-2)식에 준함

X : 계산값

$$C.I._{95} = \frac{t \cdot .975}{\sqrt{n-1}} \sqrt{n(\sum di^2) - (\sum di)^2} \quad (\text{식 } 2)$$

여기서, di : 각 측정값의 오차(계산값-메탄측정기 측정값)

n : 측정회수

$t_{.975}$: 측정값이 참값의 95% 이내에 존재할 확률에 대한 t값

표 2. $t_{.975}$ 값

n	$t_{.975}$	n	$t_{.975}$	n	$t_{.975}$
2	12.706	7	2.447	12	2.201
3	4.303	8	2.365	13	2.179
4	3.182	9	2.306	14	2.160
5	2.776	10	2.262	15	2.145
6	2.571	11	2.228	16	2.131

3.2 무취공기 제조장치

무취공기는 그림 2와 같은 구조나 동등이상의 장치로 제조한다.

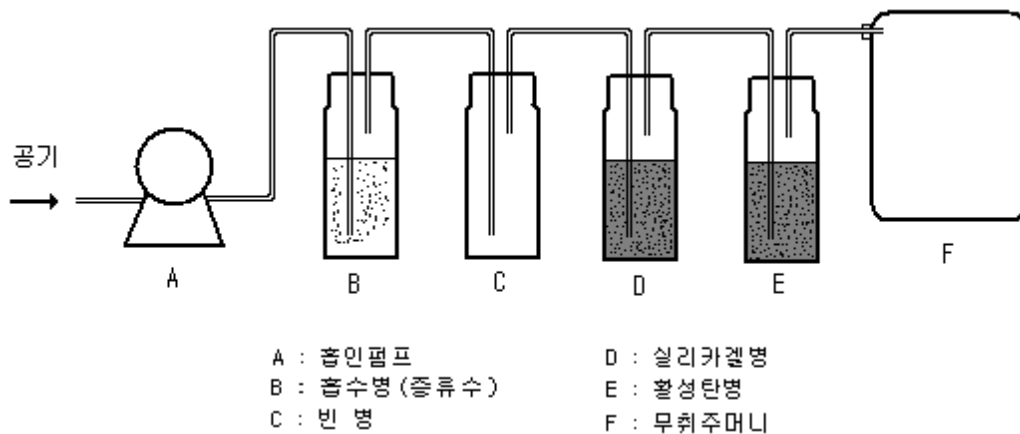


그림 2. 무취공기제조장치

3.2.1 무취공기의 질

제조된 무취공기는 공기희석관능법에 따라 판정요원으로 선정된 5명이 시험하였을 때 냄새를 인지하지 못하여야 한다.

3.2.2 토출구 유량

각 토출구는 5 L/분 이상이어야 한다.

3.2.3 용기

흡수병 및 실리카겔병은 약 500 mL 이상, 활성탄병은 약 2 L 이상의 용량이 권장 된다

3.3 채취용기

시료채취용기(이하 “시료주머니”라 한다)와 시료채취관(이하 “채취관”이라 한다)은 취기 성분이 흡착, 투과 또는 상호반응에 의해 변질되지 않는 것으로서 시료주머니의 재질은 테프론(Teflon), 테드라(Tedlar), 폴리에스테르(Polyester)로 내용적이 3~20 L 정도의 것으로 한다. 시료채취용기의 제작시 실리콘(Silicone Rubber)이나 천연고무(Natural Rubber)와 같은 재질은 최소한의 접합부(Seals and Joints)에서도 사용이 적합하지 않다.

3.4 판정요원의 관능시험용 마스크

판정요원이 관능시험 시 착용하는 마스크

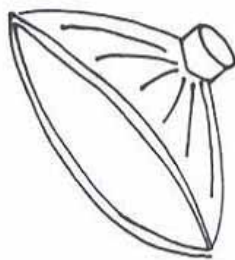


그림 3. 관능시험용 마스크

3.5 채취장치

3.5.1 판막식펌프

시료채취펌프는 흡입유량이 1~10 L/분인 판막식(다이하프람)펌프(이하:펌프라 한다)로 취기 흡착성이 낮은 재질(테프론재질)로 된 것을 사용한다.

3.5.2 흡입상자

그림 4와 같이 구성되어 있고 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 시료채취주머니는 “3.3 채취용기”를 사용하며 흡입상자는 투명수지제로 밀폐 가능한 구조이어야 한다. 흡입펌프는 1~10 L/분의 공기를 흡입할 수 있는 것 이어야 하며 먼지가 많은 공기시료는 시료채취관 유입부에 필터를 설치하여 시료채취 시 먼지가 제거되게 한다. 시료채취주머니는 사용 전에 고순도 질소가스로 1 회 이상 채우고 배기하여 세척 한다.

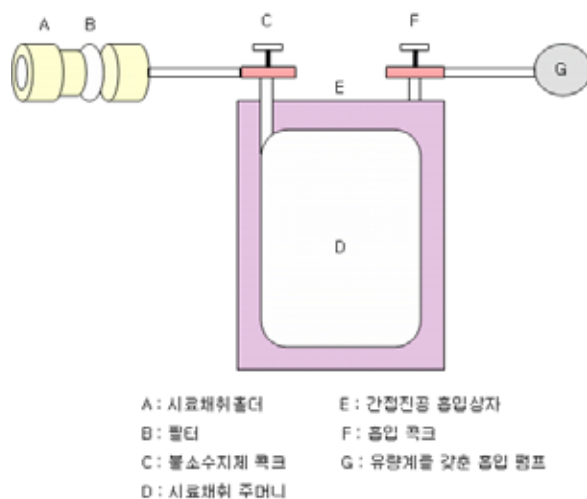


그림 4. 시료채취 장치(흡입상자 방법)

3.6 주사기(희석용)

시료가 채취된 시료주머니에서 희석시 사용하는 주사기는 무취성으로 유리재질(Glass)을 권장하며 용량이 1 mL 이하의 주사기는 기체용주사기(Gas Tight Syringe)를 사용한다. 주사기는 무향성의 세제를 사용하여 잘 씻고 건조시킨 것을 사용한다. 또한 재질에 상관 없이 시료공기로 여러번 씻고 나서 사용한다.

4. 시약

4.1 약취강도 인식시험액

판정요원의 판정시험 전 약취강도에 대한 정도를 인식 시켜주기 위하여 노르말부탄올로 제조된 냄새를 인식시킨다. 노르말부탄올(순도 99.5% 이상)을 증류수를 사용하여 표 2에 따라 희석하여 제조한다. 희석시 사용하는 용기는 갈색병의 용량플라스크를 사용하며 고농도의 희석단계에서는 균질화 하는데 시간이 소요될 수 있으므로 교반기를 사용하여 천천히 희석하도록 한다.

표 2. 약취강도 인식시험액 (n-Butanol) 제조

약취강도	노르말 부탄올 주입량(mL/L)	농도(ppm)
1	0.10	100
2	0.40	400
3	1.50	1,500
4	70.0	7,000
5	300.0	30,000

4.1.1 약취강도 인식시험액 제조

4.1.1.1 노르말부탄올(n-Butanol, CAS No.71-36-3, 순도 최소 99.5 % 이상)

표 3. 노르말부탄올의 물리화학적 성질

물질명(화학적)	n-butanol($C_4H_{10}O$)
분자량	74.12
비중	0.81
융점	-89℃
비점	117.5℃
인화점	35~37.8℃

4.1.1.2 실린지(100 μm , 500 μm), 피펫(1 mL, 10 mL, 30 mL)

4.1.1.3 둥근플라스크(1 L-3개, 2 L-2개 뚜껑 혹은 파라필름 준비),

4.1.1.4 교반기

4.1.1.5 갈색바이알(지름 5 cm, 높이 10 cm, 병 입구내경 3 cm; 갈색)

4.1.1.6 초음파세척기

4.1.1.7 파라필름

4.1.2 제조절차

4.1.1.1 준비된 등근플라스크에 증류수 1 L를 넣는다. 뚜껑을 닫고(뚜껑이 없으면 파라필름으로 밀봉) 초음파 세척기에 넣어 기포를 제거한다(30분 이상).

4.1.1.2 노르말부탄올 용액을 이용하여 기포를 제거한 등근플라스크 1 L에 물질농도 1 도에서 5 도의 인식시험액을 만든다.

4.1.1.3 실험시작 전까지 교반기를 이용하여 용액을 교반시키고, 인식시험 전 준비된 바이알에 용액을 각각 100 mL씩 넣어 파라필름이나 뚜껑을 이용하여 밀봉한다. 바이알을 6 초 이상 준비한다.

4.1.1.4 바이알에 준비된 노르말부탄올 용액은 1 시간 이내에 실험에 사용한다.

4.2 판정요원 선정용 시험액

판정요원 선정용 시험액⁴⁾은 표 4와 같은 농도의 시험액을 증류수 및 유동파라핀으로 만들어 사용한다.

표 4. 판정요원 선정용 시험액

시 험 액	농 도	제조용액	냄새의 성격
Acetic acid	1.0 wt %	증류수	식초 냄새
Trimethylamine	0.1 wt %	증류수	생선썩는 냄새
Methylcyclopentenolone	0.32 wt %	유동파라핀	달콤한, 설탕타는 냄새
β -Penylethylalcohol	1.0 wt %	유동파라핀	장미향 냄새

4.3 거름종이

길이 14 cm, 폭 7 mm , 냄새 없는 종이

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반사항

4) Methylcyclopentenolone($C_6H_8O_2$), β -Penylethylalcohol($C_8H_{10}O$)

시료채취자는 현장에 도착 즉시 다음 사항을 조사한다.

5.1.1 공장의 입지여건과 배치상태 및 조업상태

5.1.2 현장전체의 악취분포 상태

5.1.3 시료채취 대상지역의 기상상태(날씨, 기온, 풍향, 풍속 등)

5.2 시료채취기록부 작성

시료채취자는 상기 사항을 기초로 하여 시료채취 지점을 선정하고 시료채취와 함께 별지 제1호 서식의 악취시료 채취기록표를 작성한다. 부지경계선에서의 지정악취물질 시료채취 조건은 별지 제2호 서식에 시료채취기록부를 작성한다.

5.3 시료주머니 준비

시료채취 전 시료주머니를 무취공기로 1 회 이상 세척하고 시료주머니의 무취상태를 확인한다. 또한 채취관 및 펌프도 사용하기 전에 이물질들을 제거하고 무취공기로 10 분 이상 세척한 후 사용한다.

5.4 부지경계선에서의 시료채취지점 선정 및 시료채취

5.4.1 시료채취지점의 선정

시료채취자는 “5.1 일반사항”을 조사한 후 악취가 가장 높을 것으로 판단되는 부지경계선을 시료채취지점으로 한다.

5.4.2 시료의 채취

5.4.2.1 시료채취자는 시료채취 시 시료에 영향을 주지 않도록 신체의 청결을 유지하여야 한다.

5.4.2.2 펌프와 채취관은 시료를 채취하기 전에 시료로 3 분간 흘려보낸 후 사용한다.

5.4.2.3 깨끗한 시료주머니에 시료채취 전에 시료공기로 1 회 이상 채우고 배기한 후 시료를 채취한다.

5.4.3 시료채취는 1~10 L/분의 유량으로 5 분 이내에 이루어지도록 한다.

5.5 배출구에서의 시료채취지점선정 및 시료채취

5.5.1 시료채취지점의 선정

작업장에서 높이가 5 m이상의 일정한 배출구로 배출되는 경우에는 악취도가 가장 높을 것으로 판단되는 측정공 또는 최종배출구에서 채취한다.

5.5.2 시료의 채취

5.5.2.1 시료채취자는 시료채취지점의 선정 및 시료채취 시 시료에 영향을 주지 않도록 신체의 청결을 유지하여야 한다.

5.5.2.2 펌프와 채취관을 시료를 채취하기 전에 시료로 3 분간 흘려보낸다.

5.5.2.3 깨끗한 시료주머니에 시료를 1 회 이상 채우고 배기한 후 시료를 채취한다.

5.5.3 시료채취시 주의사항

일정한 배출구로 배출되는 가스 중에 수분이나 먼지가 함유되어 있다고 판단될 경우에는 그림 5와 같이 채취관 끝부분에 유리섬유(Glass Wool)를 채워 제거한다. 필요한 경우 채취관 입구부분에 수분응축관을 설치한다.

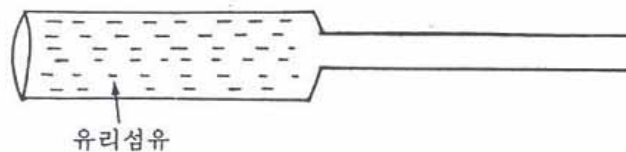


그림 5. 배출구 시료채취관

5.6 시료의 운반 및 보관

시료채취주머니에 채취된 악취시료는 상온(15~25 ℃)을 유지하여야 하며 직사광선을 피할 수 있도록 차광용기나 차광막(예시:검은봉지, 아이스박스)을 사용하여 운반하여야 한다. 보관 및 시험할 때도 같다.

5.7 시료채취 후 가능한 48 시간 이내에 시험하여야 한다.

6. 판정요원의 선정

6.1 판정요원의 선정

6.1.1 악취강도 인식시험

6.1.1.1 악취분석요원은 악취강도 인식시험액 1 도의 시험액을 예비판정요원 모두에게 냄새를 맡게 하여 냄새를 인식할 수 있는지 확인한다. 만일 예비판정요원이 냄새를 인식하지 못하면 판정요원 선정시험 대상에서 제외한다.

6.1.1.2 “6.1.1.1” 시험을 통과한 판정요원을 대상으로 악취강도 인식시험액을 통풍이 잘되는 곳에서 밀봉을 풀어 1 도에서 5 도의 순으로 냄새를 맡게 하여 악취강도에 대한 정도를 인식하도록 한다. 냄새를 맡을 때는 뚜껑을 열은 상태에서 코와의 간격을 3 ~ 5 cm 두고 3 초 이내에 냄새를 맡는다.

6.1.2 악취분석요원은 거름종이(길이 14 cm, 폭 7 mm) 5 매를 1 조로 하여 그중 3 매는 판정요원 선정용시험액(이하 “시험액”이라 한다)중 3 가지와 나머지 2 매는 증류수와 유동과라핀에 각각 약 1 cm 정도 길이로 시험액에 5 분 동안 담가둔다. 이 거름종이는 제조 후 약 2~3 분 후 시험에 사용한다.

6.1.3 판정요원의 선정은 위의 5 매 1 조의 거름종이를 건강한 피검자에게 주어 냄새가 나는 거름종이 3 매를 선택하게 하여 3 종류의 시험액을 냄새의 종류와 냄새나는 거름종이를 모두 알아 맞추고 악취도가 3, 4인 사람을 예비판정요원으로 합격한 것으로 한다. 판정에 사용된 거름종이는 1 회 사용 후 버린다.

표 5. 악취판정도

악취도	악취강도구분	설 명
0	무취(None)	상대적인 무취로 평상시 후각으로 아무것도 감지하지 못하는 상태
1	감지 냄새(Threshold)	무슨 냄새인지 알 수 없으나 냄새를 느낄 수 있는 정도의 상태
2	보통 냄새(Moderate)	무슨 냄새 인지 알수 있는 정도의 상태
3	강한 냄새(Strong)	쉽게 감지할 수 있는 정도의 강한 냄새를 말하며 예를 들어 병원에서 크레졸 냄새를 맡는 정도의 냄새
4	극심한 냄새 (Very Strong)	아주 강한 냄새, 예를 들어 여름철에 재래식화장실에서 나는 심한 정도의 상태
5	참기 어려운 냄새 (Over Strong)	견디기 어려운 강렬한 냄새로서 호흡이 정지될 것 같이 느껴지는 정도의 상태

6.1.4 상기 방법에 의하여 선정된 예비판정요원 중 5인 이상으로 판정요원(Panel)을 구성

한다. 다만 상기방법에 의해 구성된 판정요원은 당일에 한하여 유효한 것으로 선정한다.

6.1.5 판정요원은 만 19 세 이상 이어야 한다.

6.1.6 악취분석요원도 상기의 판정요원과 똑같은 검사에 합격하여야 한다.

6.1.7 조사대상 사업장에 대해 이해관계가 있는 자는 피한다

6.1.8 시험당일 감기 등으로 후각에 영향이 있는 자는 피한다

6.2 판정요원 준수사항

6.2.1 신체의 청결을 유지한다.

6.2.2 시험 전 자극성의 음식섭취, 흡연, 향기 있는 세제 사용, 강한 화장 등 냄새를 감지하는데 영향을 주는 행위를 하여서는 안된다.

6.2.3 관능시험을 실시하기 30 분전에 대기실에 와 있도록 하여야 한다.

6.2.4 관능시험시 다른 판정요원에게 영향을 줄 행위를 하여서는 안된다.

6.3 판정요원 DB 구축

6.3.1 악취분석요원은 악취판정인단의 일반적인 현황을 작성 해 둔다.

6.3.2 악취측정결과 판정요원의 개인적인 정답율을 기록·정리 한다.

7. 분석절차

7.1 시료의 공기희석

시료를 환기장치가 설치되어 있는 방 또는 통풍이 원활한 방에서 자동희석장치로 희석하거나 수동으로 희석하여 각 희석배수별로 희석된 시료희석주머니를 관능시험에 사용한다.

7.1.1 수동식 공기희석

7.1.1.1 “3.3 의 냄새주머니”와 동등한 재질로서 내용적이 3~20 L정도의 냄새주머니를 준비한다.

7.1.1.2 무취공기 제조방법에 의하여 제조된 무취공기로 희석용 냄새주머니를 가득 채운

후 마개로 막는다.

7.1.1.3 그림 6 와 같은 방법으로 주사기를 사용하여 시료가 담긴 시료주머니에서 필요한 양의 시료를 빼낸 다음 소정의 희석배수가 되도록 일정량을 무취공기를 채운 무취주머니의 겉표면에 붙인 상표라벨 위에 주사바늘을 찔러 주입한다.

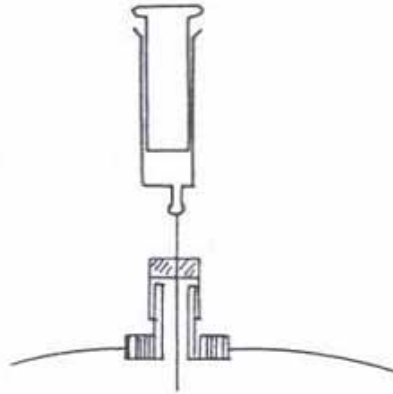


그림 6. 시료채취 주머니에서의 분취방법

7.1.1.4 시료를 주입한 후 주사바늘의 구멍은 셀로판테이프로 봉한다. 이와 같이 소정의 희석배수가 되도록 시료희석주머니를 제조한다.

7.1.1.5 이와 별도로 무취주머니 2개를 준비한다.

7.1.1.6 위의 조작에서 시험용 냄새주머니의 희석배수는 부지경계선에는 약 3 배수씩(10배, 30배, 100배) 단계별로 증가시키면서 희석한다. 배출구일 경우는 (300배, 1000배, 3000배)의 희석배수로 시험을 시작한다. 이때 시료에 따라 최초 희석배수를 선택하여 실시한다. 약취 분석요원은 시료희석주머니의 희석배수와 고유번호 등을 별도로 기재해 둔다.

7.1.2 자동식희석방법

7.1.2.1 희석배수의 설정은 수동식 공기희석방법에 준한다.

7.1.2.2 희석배수에 맞게 유량조정을 위하여 활성탄통을 거치는 무취공기의 유량, 시료주머니안의 공기를 흡인하는 유량 등을 결정한다.

7.1.2.3 시료주머니의 공기와 무취공기가 잘 혼합이 되도록 약 30 초간 무취공기를 유량 조절하여 통과시킨 후에 “시료희석주머니”의 입구를 분배기의 출구에 꼭 맞게 끼운다.

7.1.2.4 희석조작이 끝난 다음 단계의 희석조작을 시작하기 전에는 약 3 분 이상 펌프의 유량 조절을 하여 관속에 남아있는 냄새를 완전히 제거시킨 다음에 희석조작을 실시한다.

7.1.2.5 이와 별도로 무취주머니 2 개를 준비한다.

7.1.2.6 희석조작이 끝나면 10 분 이상 무취공기로 시료가스의 통과라인(관) 및 혼합조를

세척한다.

7.1.2.7 활성탄통의 활성탄 여과지는 1 개월에 한번씩 갈아준다(1 일 2 시간 측정기준)

7.1.2.8 제습통의 실리카겔은 색깔이 변하면 즉시 갈아준다.

7.2 관능시험

관능시험은 환기장치가 설치되고 통풍과 배기가 원활한 공기희석관능실험실에서 실시한다. 공기희석관능 실험실에서는 관능시험이외의 냄새가 유입되거나 냄새가 발생하는 일이 없도록 한다. 관능시험은 시료희석주머니의 희석배수가 낮은 것부터 높은 순으로 실시하되 다음의 방법으로 한다.

7.2.1 판정요원에 대한 교육

7.2.1.1 판정요원에게 판정당일 냄새가 강한 화장이나 냄새가 강한 식사(흡연, 강한향의 음료, 껌, 자극성 음식)는 피하도록 주의한다.

7.2.1.2 사전에 판정요원에게 관능시험의 순서를 충분히 설명해 준다. 정답의 번호는 반드시 이웃의 판정요원과 같지 않다는 것을 설명해 준다.

7.2.1.3 판정요원은 관능시험을 시작하기 전에 판정시험의 대기실에 오도록 하고 시간에 늦어 충분히 침착해지지 않은 상태로 시험에 들지 않도록 한다.

7.2.2 관능시험 절차

7.2.2.1 판정요원에게 현장에서 채취한 냄새시료를 공급하여 평가대상 냄새를 인식시키고 5 분간 휴식을 취하게 한다.

7.2.2.2 악취분석요원은 최초시료희석배수(부지경계선 10배, 배출구시료 300배)를 판정요원에게 단계별로 희석시킨 시료희석주머니 1개와 별도로 준비한 무취주머니 2개를 1조로 하여 각 판정요원에게 1 조를 제조하여 나누어 준다.

7.2.2.3 판정요원은 그림 3과 같은 관능시험용 마스크를 쓰고 시료희석주머니와 무취주머니를 손으로 눌러 주면서 각각 2~3 초간 냄새를 맡는다.

7.2.2.4 각 판정요원은 공급된 시료희석주머니와 무취주머니로부터의 시료의 냄새가 구분되는 번호를 기록한다. 판정요원은 시료의 냄새를 정확히 판정하기가 어려운 경우에는 "X"로 표기하며 이때의 결과산정은 정답을 맞히지 못한 것으로 간주한다.

7.2.2.5 악취분석요원은 최초시료희석배수 1 조의 관능시험절차가 완료된 후 다시 최초시료희석배수 1 조를 제조하여 판정요원에게 관능시험을 한다.

7.2.2.6 악취분석요원은 최초시료희석배수에서의 관능시험결과 모든 판정요원의 정답율을

구하여 평균정답율이 0.6 미만일 경우 판정시험을 끝낸다. 정답율의 산정은 시료냄새 주머니를 선정한 경우 1.00, 무취냄새주머니를 선정한 경우 0.00으로 산정한다.

7.2.2.7 최초시료희석배수 2 조의 시료 평가 후 정답율이 0.6 이상일 경우 다음 시료 희석배수의 평가를 진행 한다. 다음 시료희석배수의 평가는 첫 번째 시료희석배수 시료의 판정결과 각 2 조 모두 정답을 맞힌 판정요원만 다음 단계의 시료희석배수 평가를 진행한다. 다음단계의 시료희석배수로 희석시킨 1 개의 시료와 무취공기 2 개를 1 조로 하여 관능시험을 실시한다. 또한 다음 시료희석배수 평가 시 정답을 맞힌 악취판정요원이 1 인 이하 경우 평가를 중단하고 그 결과를 계산 한다

7.2.3 판정요원의 휴식

한 단계의 시험이 끝나면 5 분 이상 신선한 공기로 호흡한 후 다음 단계의 관능시험을 한다.

8. 관능시험 결과치 산정

8.1 관능시험 희석배수 결정

관능시험결과 무취로 판정된 시료희석배수의 바로 전단계 시료희석배수를 시험시료의 희석배수로 한다.

8.2 희석배수 산정방법

전체 판정요원의 시료희석배수 중 최대값과 최소값을 제외한 나머지를 기하 평균한 값을 판정요원 전체의 희석배수로 한다.

표 6. 평가과정 (예시) : 최초시료희석배수(2조의 평가 정답율 0.8)

판정요원 구분	1차 평가		2차 평가 (×30)	3차 평가 (×100)
	1조(×10)	1조(×10)		
a	×	○		
b	○	○	○	○(이후 시료희석배수 평가 중지)
c	○	×		
d	○	○	○	×
e	○	○	×	

※ “○” : 시료희석주머니 판정 시 정답, “×” : 냄새주머니 판정시 오답

표 7. 계산과정 (예시)

판정요원 구분	계 산 과 정	비 고	전 체 의 회 석 배 수
a	$a = \sqrt{(3 \times 10)} = 5.477$	최소(제외)	$\sqrt[3]{(5.477 \times 30 \times 10)} = 11.8$
b	$b = 100$	최대(제외)	
c	$c = \sqrt{(3 \times 10)} = 5.477$	→	
d	$d = 30$	→	
e	$e = 10$	→	

※ 당해 시료회석배수에서 감지하지 못한 판정인의 계산값은 한단계 아래의 시료회석배수 값을 적용한다(예: 10배에서 오답 일 경우 3배수로 산정)

8.3 판정방법

관능시험결과 얻어진 판정요원 전체의 시료회석배수가 배출허용기준치 이내이면 적합, 배출허용기준치 이상이면 부적합으로 판정한다.

8.4 결과표시

관능시험결과 회석배수 산정방법에 따라 유효자리수는 소수점 첫째자리까지 계산하고 결과의 표시는 정수로 표시하며 또한 배출허용기준에 따른 적합, 부적합으로 표기한다.

악취시료채취기록표

(1) 시료채취일시(시간)	200 . . . (시간: 시 분 ~ 시 분 까지)			
(2) 시료채취자 인적사항	① 소 속	② 직 명	③ 성 명	④ 성 별
(3) 시료채취업소	① 업 소 명			
	② 소 재 지			
(4) 공장의 조업상태				
(5) 시료채취 시 기상상태	① 날 씨		② 기 온	③ 풍 향
	④ 풍 속		⑤ 기타 기상상태	
(6) 시료채취 지점	① 채취지점 (높이, m)		② 공정 및 시설	
(7) 시료채취주머니 종류				
(8) 시료채취자 의견 (사업장, 현황, 시료채취사항등)				
(9) 현장시료채취 냄새 강도,	① 냄새가 느낄 수 없다. ② 무슨 냄새인지 알수 없으나, ()한 냄새가 느껴진다. ③ 무슨 냄새인지 알수 없으나 복합적으로 여러 물질이 혼합 되어 나타나는 냄새로 ()한 냄새를 느낄 수 있다 ④ ()한 냄새를 느낄 수 있으나 어떤 물질인지는 알 수 가 없고, 심미적으로 혐오감을 느낀다. ⑤ 강한 혐오감을 느낀다. ⑥ 기타()			
(10) 냄새의 주성분				
(11) 가타 사항				

지정악취물질 시료채취기록표

(1) 시료채취일시 (시간)	200 . . . (시간: 시 분 ~ 시 분 까지)				
(2) 시료채취자 인적사항	① 소 속		② 직 명		③ 성 명
(3) 시료채취 업소	① 업소명				
	② 소재지				
(4) 시료채취 장소	① 위 치				
	② 특 징				
(5) 시료채취 시 기상상태	① 날 씨	② 기 온	③ 풍 향	④ 풍 속	⑤ 기타 사항
		℃		m/s	-
(6) 검사항목	암모니아	황화합물	트라이메틸 아민	알데하이드	
채취방법	임편저			DNPH 카트리지	
유량(유속)					
(6) 검사항목	스타이렌	VOCs	유기산		
채취방법		고체흡착관			
유량(유속)					
(8) 기타 사항					

제 4 장 기기분석법

제 1 항 암모니아 시험방법

1. 개요

1.1 개 요

이 방법은 대기 중 암모니아의 농도를 측정하기 위한 방법이다. 분석용 시료용액에 페놀-니트로프루시드 나트륨용액과 차아염소산 나트륨용액을 가하고 암모늄이온과 반응시켜 생성되는 인도 페놀류의 흡광도를 측정하여 암모니아를 정량한다.

1.2 적용범위

대기 중 악취물질로, 배출허용기준의 단일악취물질로 구분되며 부지경계선에서 채취한다. 배출허용기준은 엄격한 배출허용기준의 범위는 1~2 ppm이며 공업지역은 2 ppm이하, 기타지역은 1 ppm 이하로 정하고 있다.

2. 측정장치 및 기구

2.1 측정장치 : 흡광광도계

2.2 기구

2.2.1 시료채취장치(용액흡수법)⁵⁾

그림1과 같이 구성되어 있고 다음의 조건을 구비한 장치이어야 한다.

5) 흡수병은 흡수액의 용량 20 mL으로 시료채취시 흡수용액의 비산방지를 위하여 그림1과 같은 구조를 갖추고 전체 용량이 200 mL정도가 적당하다, 흡인가스가 흡인용액으로 접촉되는 끝부분은 산기관형태의 구조가 적당함

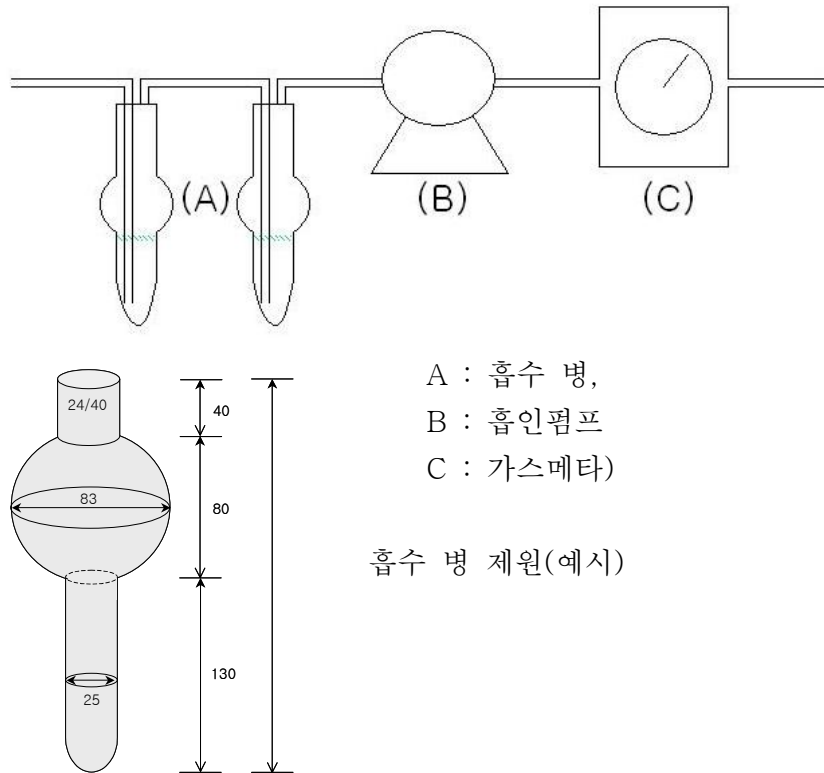


그림 1. 시료 채취장치

2.2.1.1 흡수병은 흡수액 용량 20 mL를 담을 수 있는 경질유리제로 여과구가 장치되어 있는 것을 사용하고, 그림 1 과같이 흡수액 상단부가 볼록한 모양의 것 이어야 한다. 이 장치는 중간에 흡수액 용량 20 mL를 담을 수 있는 채취용액을 넣어 2개를 직렬로 연결시킨 것이어야 한다.

2.2.1.2 흡인펌프는 흡수 병을 장치한 상태에서 10 L/분 이상의 공기를 흡입할 수 있어야 한다.

2.2.1.3 유량계는 1~15 L/분의 범위의 유량을 측정할 수 있어야 한다.

2.2.2 인산함침필터 채취기

인산함침필터를 2 단으로 연결하여 대기 중의 시료공기를 10~20 L/분의 유량으로 채취할 수 있어야 한다.

3. 시약 및 표준용액

시약은 다음의 방법에 따라 제조한 것을 사용한다.

3.1 시약

3.1.1 채취용액

붕산 5 g을 증류수에 녹여 전량을 1 L로 한다.

3.1.2 페놀, 펜타시아노 니트로실 철(III)산 나트륨 용액

페놀 5 g, 펜타시아노 니트로실 암모늄 철(III) 나트륨 2수화물⁶⁾ 25 mg 을 증류수에 용해하여 전량을 500 mL로 한다. 이 용액은 차고 어두운 곳에 보존하고 조제한 후 1 개월 이상 경과한 것은 사용하지 않는다.

3.1.3 차아염소산 나트륨 용액

차아염소산 나트륨 용액⁷⁾(유효염소 3~10 %) 60/CmL[여기에서 C는 조제시에 정량한 차아염소산 나트륨(NaOCl)의 유효염소 농도(단위 %)]와 수산화나트륨 10 g 및 인산수소 나트륨 12 수화물 35.8 g을 증류수에 용해하여 전량을 1 L로 한다. 이 용액은 사용할 때마다 제조한다.

차아염소산 나트륨 용액의 유효염소 농도(원액)를 구하는 방법은 다음과 같다. 차아염소산 나트륨용액(원액) 10 mL를 메스플라스크 200 mL에 넣어 물을 표선까지 가한다. 이 10 mL를 부피 300 mL의 마개달린 삼각플라스크에 넣어 물을 가해 액 100 mL로 한다. 요오드화칼륨 1~2 g 및 아세트산 (1+1) 6 mL를 넣어 마개를 막고 잘 흔들어 섞어 어두운 곳에 약 5 분간 방치한 다음 50 mmol/L티오황산나트륨으로 적정하고 용액의 황색이 옅아지면 지시약으로서 녹말용액(1W/V%) 1 mL를 넣고, 요오드화 녹말의 푸른색이 사라질 때까지 적정한다. 따로 바탕시험으로서 물 10mL 를 넣어 똑같이 작업하여 적정 값을 보정한다. 이 때 사용된 50 mmol/L 티오 황산 나트륨 용액의 "a"mL와 factor 부터 다음 식에 의해 유효염소농도를 계산한다.

$$\text{유효염소농도}(W/V\%) = \frac{a \times f \times (200/10)}{1/20 \text{회석차아염소산나트륨용액}(mL)} \times 0.001773 \times 100 \quad (\text{식 } 1)$$

3.1.3 인산함침여지

직경 47 mm, 구멍크기 0.3 μm의 원형의 석영 재질 필터를 전기로에서 500 °C에서 1 시간

6) 다른이름은 니트로프로시드 나트륨(sodium nitroprusside, $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FW= 297.95)

7) 차아염소산 나트륨 용액(원액)의 유효염소 농도는 구입시에 10% 전후이지만 시간이 지나면 감소되므로 사용할 때마다 유효염소 농도를 구한다.

가열 후 실리카겔데시케이터에서 방냉 하고 5 % 인산 · 에틸알콜에 5 분간 함침 후 실리카겔데시케이터에서 하루 동안 보존하고 밀봉하여 보관 한다.

3.2 표준용액⁸⁾

3.2.1 표준용액제조

130 ℃에서 건조한 황산암모늄[(NH₄)₂SO₄] 0.295 g 을 증류수에 녹여 전량을 1 L로 한다. 이것의 일부를 취하여 채취용액으로 50배 희석한다. 이 용액은 1 mL 는 암모니아 2 μL (0℃, 1기압)에 상당하는 암모늄이온을 함유한다.

3.2.2 검정곡선의 작성

암모니아 표준용액 0~40 mL를 단계적으로 취하여 각각 포집용액을 가하여 50 mL 로 한 후, 이 용액 10 mL 를 시험관으로 취한다. 이 용액들을 분석용 시료용액의 흡광도 측정과 같은 방법으로 조작하여 검정곡선을 작성한다.

4. 시료채취

4.1 봉산용액 흡수법

시료채취장치에 시료공기를 10 L/분의 유량으로 흡인하여 5 분 이내 시료채취가 이루어 지도록 한다.

4.2 인산함침필터 시료채취

2단 홀더의 앞부분에 불소수지제(polytetrafluoroethylene : PTFE) 필터를 끼워 대기 중의 에어로졸 물질을 제거하고 뒷부분에 인산함침필터를 끼워 대기 중의 암모니아가스를 흡수할 수 있게 하고 10~20 L/분으로 5 분 이내 시료채취가 이루어지도록 한다.

5. 정도관리(QA/QC)

8) 암모니아 표준용액은 갈색 병에 넣어 냉장고 보존으로 1년 정도 안정하다. 사용 기간 내라도 앞에서 한 측정값과 상당히 차이를 나타낼 경우는 사용하지 말고 새로 구입한다.

5.1 분석기기의 설치조건

5.1.1 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식 기체나 먼지가 적고, 실온 5~35 °C, 상대습도 85 %이하로서 직사광선이 쏘이지 않는 곳으로 한다.

5.1.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

5.1.2.1 공급전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압의 10 %이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

5.1.2.2 전자기유도는 대형변압기, 고주파가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다.

5.1.2.3 접지저항 10 Ω이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

5.2 분석 전 준비

5.2.1 감 도

5.2.2 바탕선의 안정도 확인

검출기 및 기록계를 소정의 작동상태로 하여 바탕선의 안정상태를 확인한다.

5.3 내부정도관리방법

5.3.1 최소검출한계

암모니아측정의 최소검출한계는 0.01 ppm 이하 이어야 한다.

5.3.2 검정곡선 측정

암모니아 표준용액을 새로 제조하여 “3.2.2 검정곡선 작성방법”에 따라 흡광도를 측정하고 검정곡선을 작성한다. 이때의 직선성은 $r^2 = 0.98$ 이상 이어야 한다.

5.3.3 공시험 측정

시료의 측정과정 “6.2 분석용 시료의 흡광도측정”에 따른 동일한 3 개 이상의 공시험을 측정 한다.

5.3.4 재현성 측정

중간단계의 표준용액을 시료의 측정과정과 동일한 방법으로 3 개 이상 측정하여 상대 표준편차(RSD %)값을 구한다. 상대표준편차는 10 %이내이어야 한다.

5.3.5. 정도관리 주기

내부정도관리주기는 분기 1회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석장비의 주요부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

5.3.6 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기본자료(Raw data)는 정도 관리철에 같이 보관 하여야 한다.

6. 분석절차

6.1 분석용 시료용액의 제조

6.1.1 용액흡수법 시료

채취 후 2 개의 흡수병중의 흡수용액을 합하여 용량 50 mL 메스플라스크에 옮기고, 다시 흡수병의 내부를 포집용액으로 씻은 용액을 메스플라스크에 옮기고 전량을 50 mL로 한다. 이 용액 10 mL 를 시험관에 옮기고 분석용 시료용액으로 사용한다.

6.1.2 인산함침필터 시료

시료가 채취 된 인산함침필터를 증류수 20 mL에 넣고 1 시간 정도 초음파를 투과시켜 추출하여 분석용 시료용액으로 한다.

6.2 분석용 시료용액의 흡광도 측정

분석용 시료용액에 페놀 펜타시아노 니트로실 철(III)산 나트륨 용액 5 mL를 가하여 잘 흔들어 섞은 후, 차아염소산나트륨 용액 5 mL를 혼합하여 25~30 ℃에서 1 시간 방치한 후, 640 nm 파장에서 흡광도를 측정한다. 공 시험액은 포집용액(흡수액) 10 mL 를 분석용 시료용액과 같은 방법으로 조작하여 사용한다.

7. 결과 분석

7.1 농도의 계산(용액흡수법)

3.2.2의 검정곡선에 의하여 분석용 시료용액 중의 암모니아의 량(25℃, 1기압)을 구하고 다음 식에 의하여 대기 중의 암모니아 농도를 구한다.

$$C = \frac{5A}{V \times \frac{298}{273 + t} \times \frac{P}{760}} \quad (\text{식 2})$$

여기서,

- C : 대기 중의 암모니아 농도(ppm)
- A : 분석용 시료용액중의 암모니아 량(μL)
- V : 유량계에서 측정한 흡입가스량(L)
- t : 유량계의 온도(℃)
- P : 시료 채취시의 대기압(mmHg)

7.2 농도의 계산(인산함침 필터법)

$$C_1 = \frac{(Ca - Cb) \times 20}{V \times \frac{298}{273 + t} \times \frac{P}{760}} \quad (\text{식 3})$$

여기서,

- C₁ : 대기 중의 암모니아 농도(ppm)
- Ca : 검량선에서 구한 시료의 암모니아 농도(μL)
- Cb : 검정곡선에서 구한 바탕시험 암모니아 농도(μL)
- 20 : 시료추출액(mL)
- V : 시료공기량(L)
- t : 유량계 온도(℃)
- P : 시료 채취시의 대기압(mmHg)

7.3 결과의 표시

암모니아의 흡광광도계 측정결과 ppm 단위의 소수점 둘째 자리까지 결과를 산출 하고 소수점 첫째자리로 결과표기.(유효자리숫자 맺음법은 한국공업규격 KSA 3251-1에 따른다)

제 2 항 메틸머captan, 황화수소, 다이메틸설파이드 및 다이메틸다이설파이드 시험방법

1. 개요

1.1 목적 및 개요

이 방법은 대기 환경 중에 존재하는 황화합물의 농도를 측정하기 위한 시험방법이다. 흡인상자법을 시료채취방법으로 하고, 저온농축-모세 분리관 기체크로마토그래피 분석법과 저온농축-충전형 분리관 기체크로마토그래피법(이하 GC로 한다)을 분석방법으로 한다. 황화합물은 악취방지법상 단일악취물질로서 지정악취물질로 정하고 있으며 배출허용기준은 표 1과 같다.

표 1. 황화물의 배출허용기준

물질명	배출허용기준(ppm)		엄격한 배출허용기준의 범위(ppm)
	공업지역	기타지역	공업지역
메틸머captan	0.004 이하	0.002 이하	0.002 ~ 0.004
황화수소	0.06 이하	0.02 이하	0.02 ~ 0.06
다이메틸설파이드	0.05 이하	0.01 이하	0.01 ~ 0.05
다이메틸다이설파이드	0.03 이하	0.009 이하	0.009 ~ 0.03

1.2. 적용범위

황화물은 단일악취물질로서 시료는 부지경계선에서 채취한다. 이 방법으로 분석 가능한 농도범위는 0.1~50 ppb(nmole/mole) 농도의 대기 중 황화물 악취성분을 분석하는데 적합하다.

2. 용어 정의

2.1 저온농축(Cold Trap) 및 열탈착(Thermal Desorption)

미량의 휘발성화합물을 액체냉매를 사용하여 농축한 후 휘발성화합물을 탈착시켜

기체크로마토그래피에서 고감도 측정이 가능케 하는 방법이다.

2.2 분리관(Capillary Column)

본 시험방법에서는 모세형 분리관을 사용하고, 저온농축온도 및 열탈착장치의 구성에 따라서 내경 및 필름두께를 선택하여 규정물질의 항목별 검출 분리능이 1이상($R \geq 1$) 되는 분리관을 사용한다.

2.3 저온흡착관의 안정화(Conditioning)

흡착관을 사용하기 전에 열탈착 장치에 의해 불활성기체가 흐르는 상태에서 보통 230 ± 10 °C로 순도 99.999 %이상의 불활성기체를 50 mL/분으로 2~3 시간동안 안정화 시킨 후 사용한다. 시료채취 이전에 흡착관의 안정화 여부를 사전 분석을 통하여 반드시 확인해야 한다.

3. 측정장치 및 기구

3.1. 측정장치

3.1.1 시료채취장치(흡입상자)

그림 1과 같이 구성되어 있고 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 시료채취주머니는 테플론(Teflon), 테들라(Tedlar), 폴리에스테르(Polyester) 또는 이것과 동등이상의 보존성능을 가지고 있는 수지 필름제로서 내용적 3~20 L 정도의 것으로 한다. 흡입상자는 투명수지제로 밀폐 가능한 구조이어야 한다. 흡입펌프는 1~10 L/분 의 공기를 흡인 가능 한 것 이어야 하며 먼지가 많은 공기시료는 시료채취 관 유입부에 필터를 설치하여 시료채취 시 먼지가 제거되게 한다.

시료채취주머니는 사용 전에 고순도 질소가스로 1 회 이상 채우고 배기하여 세척한다.

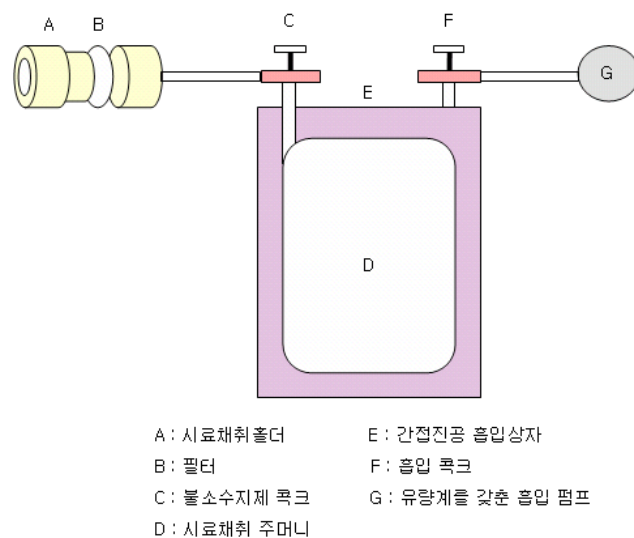


그림 1. 시료채취 장치 (흡인상자 방법)

3.1.2 저온농축-모세분리관 GC

그림 2와 같이 구성되어 있으며, 다음과 같은 조건을 구비해야 한다. 시료채취주머니에서 저온농축장치로 시료가 도입되는 관(Tubing)은 황화물의 흡착과 탈착에 영향이 적은 설피너트(Sulfinert)재질의 관 혹은 실리코(Silico) 재질의 관을 쓴다. 저온농축관은 스테인레스에 박막의 유리가 입혀진 실코 튜브로서 내경 2~4 mm를 사용한다. 저온농축관은 시료채취 시 -180°C 이하를 유지할 수 있는 장치이어야 하며 시료의 열탈착과 열세척을 위한 온도로 가열(예시 : 열수통 혹은 가열코일) 할 수 있어야 한다. 저온농축관에 DMCS¹⁾로 처리된 작은 유리구슬(직경 0.2~1 mm)을 충전제로 사용하여 채운 후 유리솜으로 막는다. 충전제를 처음 채운 농축관은 사용 전에 질소(또는 헬륨)를 흘리면서 150°C 에서 30 분간 가열한 다음 사용한다. 이 후 분석과정에서는 분석 전에 120°C 에서 10 분간 가열한 후 사용한다. GC에서의 분리관은 모세관칼럼을 사용하며 GC검출기는 불꽃염광광도검출기(FPD), 펄스형불꽃염광광도검출기(PFPD), 원자발광검출기(AED), 황화학발광검출기(SCD), 질량분석기(MS)등을 사용할 수 있다.

3.1.2.1 농축관 충전제 : 유리 비드(glass bead)

3.1.2.2 액체산소 용기(30 L 이상)

1) DMCS : dimethylchlorosilane로서 silylation 시키는 시약(유리표면을 non-polar 처리)

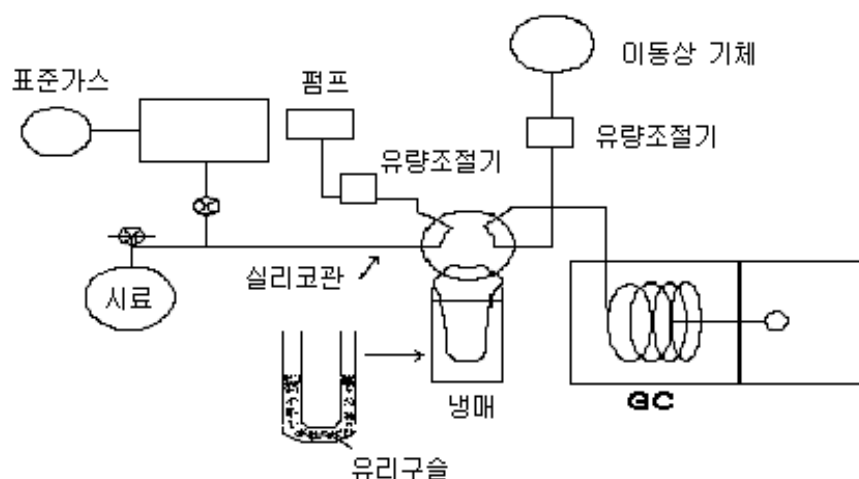


그림 2. 저온농축장치 - 모세관 칼럼 GC 분석장치

3.1.3 저온농축-충전형 분리관 GC

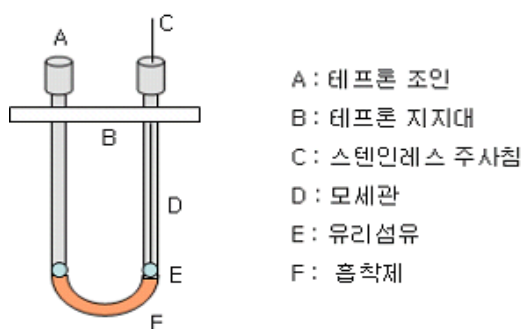


그림 3. 저온 농축관

저온농축관은 그림 3과 같이 구성되어 있고 다음의 조건을 구비하여야 한다. 저온농축관은 경질유리 또는 불소수지체로서 내경이 3~4 mm 를 사용한다. 빈 저온농축관 내부를 10 N인산으로 세척하고, 건조시킨 후 피검성분 분석에 사용하는 것과 같은 종류의 기체크로마토그래피 충전제²⁾ (또는 이것과 동등이상의 성능을 가지는 것)를 0.8~1.0 g 정도 충전 한다. 충전관은 2 분 이내에 -180 °C이하 에서 200 °C까지 가열 한다. 충전제를 채우고 충전제가 빠져 나오지 않도록 유리섬유로 막는다. 저온농축관은 시료의 채취 시 -180 °C이하의 온도를 유지할 수 있는 장치이어야 하며 열탈착을 위해 가열 장치와 보온장치³⁾가 필요하다.

2) 1,2,3-TCEP(25%) = 1,2,3-[tris-2-cyanoethoxy]propane 25%, coated on Shimalite(80/100mesh, acid washed and treated with DMCS)(Max. Temp. 150°C), ββ'- ODPN = ββ'-oxydipropionitrile 25% coated on Chromosorb W(60/80 mesh acid washed and treated with DMCS)(max. temp. 100°C)

충전제를 처음 채운 시료 농축관은 사용 전에 질소(또는 헬륨)를 흘리면서 탈착온도 이상에서 2~3 시간 가열한 다음 사용한다. 이 후 분석과정에서는 분석 전에 최적 가열 온도(충전제의 최고온도보다 약 5 °C정도 낮은 온도)에서 20~30 분간 가열한 후 사용한다. 분리관은 충전형 분리관을 사용하며 GC검출기는 3.1.2의 종류와 같다.

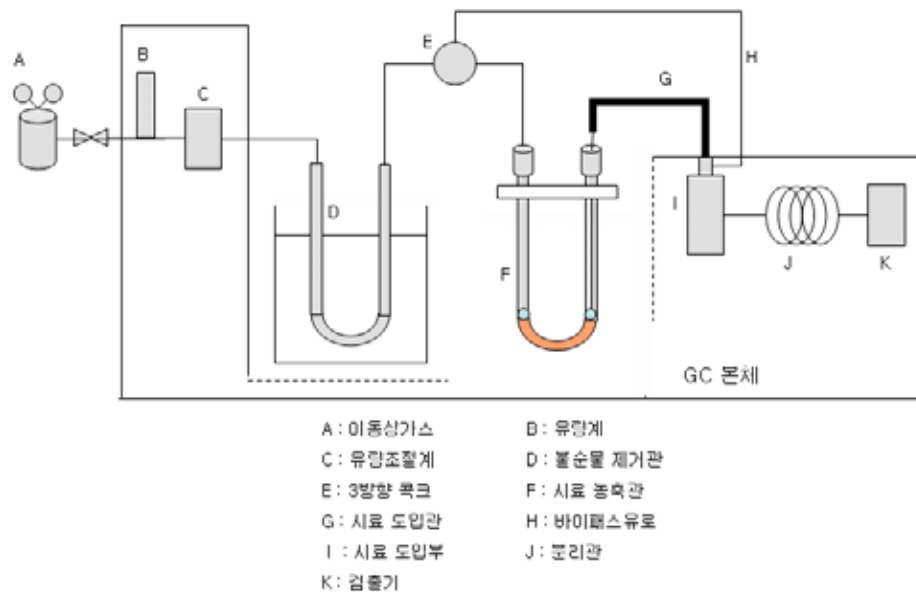


그림 4. 저온농축장치 - 충전형 분리관 기체크로마토그래프

3.1.5 전기냉각 저온농축- 모세분리관 기체크로마토그래프

저온농축장치는 크게 시료채취부, 저온농축관, 유로전환부, 시료수집부, 기체크로마토그래프 주입부로 구성된다. 시료는 시료채취부를 거쳐 저온농축관에 농축이 되고, 다시 재 탈착되어 주입부를 통해 기체크로마토그래프로 주입된다.

3) [보온 및 가열장치의 예]

충전관을 가열하기 위해서 충전관 위를 유리섬유테이프로 절연하여 온도측정용 열전대를 붙이고, 유리섬유가 입혀진 니크롬선을 같은 간격으로 감고, 다시 유리섬유테이프 고정시킨다.

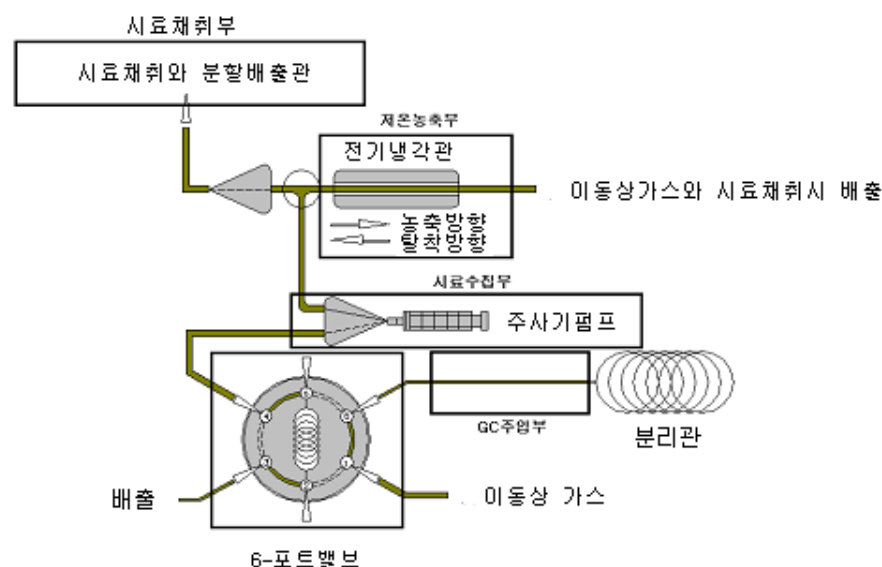


그림 5. 전기냉각저온농축장치- 모세관분리관 기체크로마토그래피

저온농축장치는 1~600mL/분 용량의 유량조절이 가능한 전자유량조절장치(Digital Mass Flow Controller)가 있어야 하며 유량 1 L/분 용량 이상의 펌프로 시료를 흡인할 수 있어야 한다. 시료채취주머니에서 저온농축장치로 시료가 도입되는 관(tubing)은 황화물의 흡착과 탈착에 영향이 적은 설피너트(Sulfinert) 재질의 관(Tubing) 혹은 관의 내벽에 silico 재질의 코팅(Coating)이 된 관을 써야한다. 시료가 저온농축관에 농축되기 전단부(시료채취부)에는 시료중의 수분을 제거하기 위한 장치⁴⁾가 있어야 한다.

저온농축관은 길이 130 mm 내경 2~3 mm, 외경 6~6.6 mm(1/4")의 유리관 또는 석영관을 사용하며 농축대상에 따라 유리관에 적절한 흡착제를⁵⁾ 채워 사용한다.

저온농축관의 시료채취온도는 -30℃ 이하를 유지할 수 있어야 하며 시료의 저온농축 후 열탈착과 열세척을 위하여 유로 및 유로전환용 밸브, 주사기펌프 등을 정해진 온도(60℃정도)로 가열할 수 있어야 한다.

열탈착장치로 열탈착 시 주사기펌프(Syringe Pump)를 이용하여 감압을 걸어 주는 원리로 5 mL 미만의 주사기에 탈착된 시료를 이동시키고, 이동된 농축시료는 loop 등과 같은 주입 전 단계를 거쳐 기체크로마토그래프로 주입시켜 분석한다.

전기냉각방식에 의해 저온농축관의 온도가 -30℃ 보다 높은 저온(-10℃)에서 시료

4) 예시 : nafion dryer 혹은 펠티어 냉각트랩, 수분제거효율이 낮을 경우 두개이상의 장치를 직결로 연결사용할 수 있다.

5) 예시 : 흡착제의 충전물(예)는 Carbopack C와 Silica-gel로 이뤄진 2단 충전 방식을 사용 Guard 트랩으로 Carbopack C가 사용되어지고, 흡착성능이 매우 뛰어난 Silica-gel을 1 : 6의 비율로 사용

농축을 하고 저온농축관을 열탈착에 의해서만 시료 탈착하여 모세 분리관으로 이송하는 방법을 적용하는 경우에는 황화수소의 회수율이 감소될 수 있으며 수분의 영향을 상대적으로 많이 받을 수 있다. 시료도입 전에 수분을 제거하는 전처리 과정을 강화하도록 하며 내부정도관리에 의한 황화수소의 목표회수율이 얻어질 수 있는 것을 확인한 후 사용하여야 한다. GC의 검출기는 “3.1.2” 검출기 종류와 같다.

3.2 기구

3.2.1 교정용 가스병(1 L) 혹은 10 L용량의 테드러, 테플론, 폴리에스테르 재질의 주머니(bag)

3.2.2 주사기(Gas tight Syringe : 1 mL, 5 mL)

3.2.3 마이크로시린지(10 μ L)

3.2.4 시료채취주머니(5 L이상의 테프론, 테드라 또는 폴리에스테르재질)

3.2.5 모세관 분리관 : GS-Q, DB-1 등

3.2.6 충전형 분리관

유리제 또는 불소수지제로서 내경이 3 mm 정도, 길이가 3~5 m의 것으로 내면을 10 N 인산으로 세척하여 건조한 것이어야 한다. 충전제는 입도가 60~80 mesh의 백색 규조토담체를 산으로 씻은 후 디메틸디클로로실란(dimethyldichlorosilane)으로 처리하고 β , β -oxydipropyonitrile을 25 %입힌 것(또는 이것과 동등 이상의 성능을 가진 것)을 사용한다.⁶⁾ (TCEP 등)

4, 표준물질 및 시약

4.1. 표준물질

6) β , β '-ODPN = β , β '-Oxydipropionitrile 25%, coated on Chromosorb w, AW-DMCS. (Max. Temp. 100°C)
1,2,3-TCEP = 1,2,3-Tris-[2-Cyanoethoxy]-Propane 25%, coated on Shimalite(80/100mesh) AW-DMCS, Max. Temp. 150°C). 1,2,3-TCEP 칼럼은 DMS와 SO₂의 분리가 잘 안되며, 황화수소 피크의 꼬리끝기가 약간 일어난다. β , β '-ODPN 칼럼은 COS, CS₂, SO₂의 분리가 양호하고 모든 성분의 분리가 잘되나, 칼럼의 수명이 짧은 단점이 있다. 위 칼럼은 황화수소, 메틸 머캅탄, 다이메틸 설파이드, 다이메틸 다이설파이드의 4 성분은 완전히 분리하지만 환경중이나 발생원에 많이 존재하는 다른 황화물이 4가지 물질의 분석에 방해가 되므로 주의해야 한다. 특히, H₂S와 COS, MeSH과 CS₂, DMS와 SO₂의 분리가 잘 일어나지 않는 경우가 있으므로 이들의 혼합가스를 사용하여 이 성분들이 잘 분리되는지 확인하여야 한다.

4.1.1 황화수소 : 순도 99 %이상의 고순도 가스

4.1.2 메틸머captan : 순도 99 %이상의 고순도 가스

4.1.3 다이메틸 설파이드 : 순도 99 %이상의 고순도 시약

4.1.4 다이메틸 다이설파이드 : 순도 99 %이상의 고순도 시약

4.1.5 황화수소, 메틸머captan, 다이메틸 설파이드, 다이메틸다이설파이드 표준가스 (ppm농도)

4.2 시약

4.2.1 인산 : 특급시약

4.2.2 이온교환수 또는 증류수

4.2.3 저온냉각용 냉매 : 액체산소, 액체질소, 액체알곤

4.2.4 고순도 질소 혹은 헬륨 99.999 % 가스

4.3 표준가스회석방법

4.3.1 직접 제조법

ppm 농도의 표준물질을 직접 제조하는 다음의 방법은 표준물질의 안정도가 낮으므로 사용할 때마다 바로 제조하여 하며, 10 L 크기의 경질 유리병이나 폴리머 백을 이용한다. 경질유리병⁷⁾은 미리 내부를 10 N인산으로 씻고, 물로 세척하여 건조한 후 질소가스로 채운 것으로 안에 교반용 불소수지막대를 넣어 사용한다. 순도 99 %이상의 황화수소 가스 1 mL 를 기체용주사기로 채취한 후, 건조한 질소가 채워진 용기(유리병과 폴리머 백)의 실리콘 고무마개를 통하여 주입하고, 1분간 교반한다. 순도 99% 이상의 메틸 머captan 가스 1 mL 를 기체주사기로 채취하여 위의 용기에 주입하고, 1 분간 교반한다. 여기에 다이메틸 설파이드 3 μ L를 마이크로주사기(micro-syringe)에 채취하여 용기에 주입하고, 기화시킨 후 1 분간 교반하고, 다이메틸 다이설파이드 4 μ L를 마이크로주사기에 채취하고 용기에 주입하여 기화시킨 후 1 분간 교반하고, 10분 이상 방치한다. 이렇게 제조된 고농도 ppm 표준물질을 일정량 취하여 이를 유리병이나 폴리머 백에서 질소로 회석하여 ppb 농도의 표준물질로 사용 한다.

7) 시료가스 채취용기(진공병)을 인산 처리는 0.05N-H₃PO₄ 아세톤 용액 50 mL를 가하여 내면을 적신 다음 질소로 충분히 건조시키는 방법을 사용해도 된다.

[농도계산]

황화수소와 메틸머캅탄은 고순도 가스의 순도에 해당되는 농도의 만분의 1의 농도 (약 100 ppm)가 만들어지며, 다이메틸 설파이드와 다이메틸 다이설파이드는 약 100 ppm, 110 ppm 농도가 제조된다. 액상의 시약으로부터 제조되는 다이메틸 설파이드와 다이메틸 다이설파이드의 제조농도 계산은 아래와 같다.

$$\text{표준가스의농도 } C(ppm) = \frac{\text{비중}(g/mL) \times \text{주입량}(uL) \times V(L)}{\text{분자량}(g/mole) \times \text{표준가스제조용기부피}(mL)} \quad (\text{식 } 1)$$

여기서, - V(L) = 표준가스 제조시 온도,압력에 따른 이상기체 부피

계산 예) 실내온도 25 °C, 1001 mbar에서 표준물질을 제조한 경우,

① 다이메틸 설파이드

$$C(ppm) = \frac{0.845g/mL \times 3uL \times 24.45L}{62.14g/mole \times 10,000mL} \times 1,000,000 = 101 \quad (\text{식 } 2)$$

② 다이메틸 다이설파이드

$$C(ppm) = \frac{1.05g/mL \times 4uL \times 24.45L}{94.20g/mole \times 10,000mL} \times 1,000,000 = 110 \quad (\text{식 } 3)$$

4.3.2 투과관법

ppb 농도의 표준가스를 발생시킬 수 있는 투과관법(퍼미에이션 튜브법)을 사용할 수 있다.

4.3.3 표준가스 희석방법

ppm 농도를 ppb 농도로 희석하는 방법은 다음과 같다. 고농도표준가스와 희석용가스(질소가스)를 각각 병렬로 연결하고 각각의 가스가 합쳐지는 구조로 되어 있으며 유량을 조절할 수 있는 유량조절장치(예 : MFC : Mass Flow Controller)가 있는 희석기를 사용할 수 있다. 동적흐름이 있는 상태로 표준가스와 희석용 가스를 희석 하여 시료채취 용기에 받는다. 희석 시 표준가스성분이 유로에 충분히 포화(Saturation)시키고 사용한다. 시료채취주머니에 희석한 시료는 안정도가 낮으므로 분석과정의 측정 전에 만들어 사용한다.

5. 시료채취

5.1 시료채취조건

시료채취지점은 배출지점에서 측정하지 않는 한 배출지점의 영향을 받지 않는 곳에서 측정하고 측정지점과 배출지점이 관계된 상황을 기록지에 기록한다. 강한 풍속, 나쁜 기상상태 및 입자의 영향을 방지하기 위해 보호막(shelter)을 설치한다.

5.2 시료채취 방법

시료공기 채취장치를 이용하여 다음의 방법에 따라 시료를 채취한다. 시료채취주머니를 흡인상자에 넣어 불소수지제 콕크에 접속한다. 불소수지제 콕크 및 흡인 콕크가 열려 있는 것을 확인한 후, 흡인 콕크에 접속한 흡인펌프를 작동시켜, 흡인상자를 감압하여 시료채취주머니에 시료공기를 채취한다. 유량은 흡인 콕크 및 흡인펌프로 조절하고, 5 분 이내 일정 유량으로 채취한다.

먼지가 많은 공기시료는 시료채취관 초기 유입부에 필터를 설치하여 시료채취 시 먼지가 제거되게 한다. 시료가스 채취장치를 이용하여 시료주머니에 시료를 1회 이상 채우고 배기한 후 5 L 이상을 채취 한다. 채취한 시료는 차광용기, 차광막(예, 아이스박스, 검은 봉지 등)을 사용하여 운반 및 보관한다.

6. 정도관리(QA/QC)

6.1 분석기기의 설치조건

6.1.1 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식 기체나 먼지가 적고, 실온 5~35 °C, 상대습도 85 %이하로서 직사광선이 쏘이지 않는 곳으로 한다.

6.1.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

6.1.2.1 공급전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압의 10% 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

6.1.2.2 전자기유도는 대형변압기, 고주파가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를

받지 않는 것이어야 한다.

6.1.2.3 접지저항 10 Ω 이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

6.2 분석전 준비

6.2.1 장치의 고정설치 여부 확인

6.2.1.1 장치를 설치하고 기체류의 배관을 한 다음, 기체의 누출이 없는가를 확인한다. 이때 가스통은 화기가 없는 실외의 그늘진 곳에 넘어지지 않도록 고정하여 설치한다.

6.2.1.2 장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

6.2.2 분리관의 부착 및 기체 누출시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 제조된 컬럼을 장치에 부착한 후, 운반기체의 압력을 사용압력 이상으로 올리고, 분리관 등의 접속부에 누출시험⁸⁾을 하며 누출이 없음을 확인한다.

6.2.3 시료의 준비

분석하는 시료를 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

6.3 분석결과와 기재

6.3.1 일반사항

6.3.1.1 시료채취일

6.3.1.2 시료채취자명

6.3.1.3 시료채취장소

6.3.2 분석조건

6.3.2.1 전처리장비 : 전처리 방식, 온도설정, 유로구성 등

6.3.2.2 시료주입장치 : 시료주입장치의 종류와 특성을 명기 한다

6.3.2.3 시료 및 표준품 주입량, 및 주입방법 .

6.3.2.4 GC분석조건을 명기. 컬럼 종류 및 제원, 오븐의 조건, 유속, 유량, 검출기의 종류, split 조건.

8) 열전도도 방식과 같은 누출감지기를 사용한다.

6.3.2.5 검출기 조건 및 검출방식 .

6.3.2 분석결과

6.3.2.1 성분의 확인방법 : 표준품 및 시료의 크로마토그램에서 각 봉우리의 머무름 시간과 분리도를 나타낸다.

6.3.2.2 표준품 및 시료의 정량결과를 나타낸다. 표준품 및 시료의 분석크로마토그램에서의 봉우리의 적분량 결과와 표준품의 검량선결과를 나타낸다.

6.3.2.3 시료의 측정결과 검정곡선에 따른 시료의 측정농도의 결과를 나타낸다.

6.4.5 정량법 표준물질의 종류, 순도와 혼합물일 경우에는 농도범위 및 제조방법을 명기한다.

6.5 내부정도관리방법

6.5.1 최소검출한계측정

최소검출한계(minimum detection limit, MDL)는 황화수소, 메틸 머캅탄, 다이메틸 설파이드, 다이메틸 다이설파이드를 측정하며 메틸머캅탄 으로 0.2 ppb 이하 이어야 한다. 검출한계를 결정하기 위해서는 검출한계에 다다를 것으로 생각되는 황화물의 농도를 7번 반복 측정한 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.149)를 곱한다.

6.5.2 분석정밀도 및 직선성

동일한 시간동안 동일한 조건에서 3 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 봉우리의 머무름시간의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정 · 분석의 정밀도는 3회 반복 분석의 표준편차로서 구하고 이 값은 10 ppb의 농도에서 10 % 이내로 한다. 직선성은 5~20 ppb 범위에서 $r^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

6.5.3 회수율측정 표준시료 주입방법

6.5.3.1 표준시료 주입방법

깨끗한 시료채취주머니 5 L에 상대습도 10 %이하(질소가스) 혹은 80 %(공기)를 만들어 채우고 저온농축장치의 시료도입관에 연결한 후 농축한다. 상대습도 10 %이하(질소) 혹은 80 %(공기)의 공시료가스를 약 50 mL/분 속도로 5 분간 저온농축관에 농축시키는 중에 황화합물 표준가스를 공시료가스와 같이 흐름이 있는 동안(Dynamic Flow상태) 주사기(Gas Tight Syringe)를 사용하여 서서히 주입한다. 분석장치에 따라 공시료가스의 양은 적절히 변경할 수 있다.

9) 7회 반복분석에 대한 99% 신뢰구간에서의 자유도 값

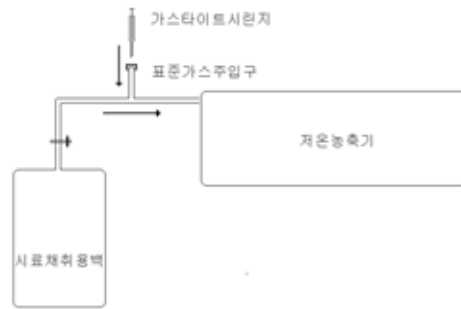


그림 6. 표준시료 주입방법

6.5.3.2 상대습도를 함유하는 공시료가스 제조 방법¹⁰⁾

표 2. 온도변화에 따른 수증기압의 변화 (mmHg)

온도(℃)	온도(℃)				
	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
10	9.209	9.33	9.458	9.585	9.714
11	9.844	9.976	10.109	10.244	10.380
12	10.518	10.658	10.799	10.941	11.085
13	11.231	11.379	11.528	11.680	11.833
14	11.987	12.144	12.302	12.462	12.624
15	12.788	12.953	13.121	13.290	13.461
16	13.634	13.809	13.987	14.166	14.347
17	14.530	14.715	14.903	15.092	15.284
18	15.477	15.673	15.871	16.071	16.272
19	16.477	16.685	16.894	17.105	17.319
20	17.535	17.753	17.974	18.197	18.422
21	18.650	18.880	19.113	19.349	19.587
22	19.827	20.070	20.316	20.565	20.815
23	21.068	21.234	21.583	21.845	22.110
24	22.377	22.648	22.922	23.198	23.476
25	23.756	24.039	24.326	24.617	24.912
26	25.209	25.509	25.812	26.117	26.426
27	26.739	27.055	27.374	27.696	28.021
28	28.349	28.680	29.015	29.354	29.697
29	30.043	30.392	30.745	31.102	31.461
30	31.824	32.191	32.561	32.934	33.312
31	33.695	34.082	34.471	34.864	35.261
32	35.663	36.068	36.477	36.891	37.308
33	37.729	38.155	38.584	39.018	39.457
34	39.898	40.344	40.796	41.251	41.710
35	42.175	42.644	43.117	43.595	44.078
36	44.563	45.054	45.549	46.050	46.556
37	47.067	47.582	48.102	48.627	49.157
38	49.692	50.231	50.774	51.323	51.879
39	52.442	53.009	53.580	54.156	54.737

10) 출처: EPA, TECHNICAL ASSISTANCE DOCUMENT FOR SAMPLING AND ANALYSIS OF OZONE PRECURSORS, EPA/600-R-98/161, September 1998

시료공기중의 수분존재 시에 황화물의 회수율에 영향을 미친다. 시료채취주머니안의 상대습도조절 방법은 다음과 같다.

아래의 표에 나타난 온도에 따른 수증기압을 이용하여 시료중의 수분의 부피를 구할 수 있다. 예를 들어, 대기 중 온도가 21 ℃일때 수증기압(mmHg)은 18.650mmHg 으로서 압력(atm) 단위로 변화하면 아래와 같다.

$$\frac{18.650mmHg}{760(\frac{mmHg}{atm})} = 0.02454atm \quad (\text{식 4})$$

일반적으로 대기 중 시료는 상대습도에 따라 수분의 양이 변화한다. 수분의 양은 이상기체 상태방정식을 이용하여 계산 할 수 있으며, 계산식은 아래와 같다.

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (\text{식 5})$$

여기서,

- n : 온도에 따른 H₂O의 몰수
- V : 채취 시료의 부피
- P : 대기중 온도에 따른 수증기압 (atm)
- T : 기온 (273 + 실제온도(℃))
- R : 이상기체 상수 (0.08205 L · atm / K mole)

이상기체 상태방정식을 이용하여 대기중 온도를 21℃로 가정 후, H₂O의 몰수를 구하면 아래와 같다.

$$n = \frac{(0.02454atm) \times (6L)}{0.08205(L \cdot atm/Kmole) \times (297K)} \quad (\text{식 6})$$

$$= 0.00610 \text{ moles of } H_2O \text{ required for } 100\% RH \text{ in the canister}$$

H₂O의 몰수(n)가 계산되어지면 21 ℃ 일때 대기 중 상대 습도의 %에 따른 수분의 부피를 구하면 다음과 같다.

$$0.00610moles \times RH(20\% \times 0.01) \times 18 \frac{g}{mole} \times 1000 \frac{mg}{g} \times \frac{1.0\mu L}{1.0mg} = 22.0\mu L (\text{식 7})$$

6.5.4 저온농축장치 회수율측정

농축장치의 회수율 측정은 “6.5.3 회수율측정 표준시료 주입방법”에 따라 황화물 표준가스를 저온농축장치에 일정량 주입한 결과와 같은 양의 ppm 농도의 표준시료를 GC에 직접 주입하여 얻은 결과로부터 산출한다. 상대습도 10 %이하(질소가스)와 함께 주입된 황화수소의 저온농축장치의 회수율은 80 %이상, 상대습도 80%(공기)와 함께 주입된 황화수소의 회수율은 60 %이상 이어야 한다.

6.5.5 정도관리 주기

내부정도관리주기는 분기 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석장비의 주요부품 교체, 수리, 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

6.5.6 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기본자료(Raw Data)는 정도관리철에 같이 보관 하여야 한다.

7. 분석절차

7.1 저온농축-모세 분리관 기체크로마토그래피법

7.1.1 측정원리

시료채취주머니에 채취한 황화물 시료를 저온농축장치에 농축한(냉매를 사용하여 -183°C 이하) 다음 탈착과정을 거쳐 GC로 주입되어 분석된다. 측정은 시료의 채취, 농축, 분리관 주입 단계로 이루어지며, 검출기로는 미량 황화물의 검출이 가능하고 직선성이 좋고, 황화물을 선택적으로 검출할 수 있는 불꽃염광광도검출기(FPD), 펄스형 불꽃염광광도검출기(PFPD), 원자발광검출기(AED), 황화학발광검출기(SCD), 질량분석기(MS) 등의 검출기를 사용할 수 있다.

7.1.2 채취시료의 농축

저온농축장치와 GC를 적정 분석조건으로 설정하고 정상상태를 유지한다. 특히 검출기의 바탕선이 안정화 될 때 까지 안정화시키고 분석을 시작한다. 먼저 다음과 같이 분석시스템이 오염되지 않고 깨끗한 상태인지 공시험(blank)을 한다. 저온농축관을 액체냉매에 담그고 -183°C 이하¹¹⁾를 유지한 상태에서 시료채취주머니의 고순도 질소 100 mL를 시료 주입구에 연결하여 농축이 일어나게 한다. 시료농축이 끝나면 시료 주입밸브를

11) 액체질소, 액체알곤, 액체산소 등을 사용할 수 있으며 액체질소로서 직접 냉각 시에는 시료 중에 함유된 공기중 질소나 이동상으로 사용하는 질소가 응축될 수 있으므로 솔레노이드 밸브에 의한 온도 조절장치가 장착된 경우에만 사용하여 사용할 수 있다. 액체산소를 사용할 경우에는 화재의 위험이 있으므로 주의를 하여야 한다.

잠그고 기체크로마토그래프를 시작 한 후 밸브를 주입모드(injecting)로 전환 후 곧바로 액체산소를 제거하고, 뜨거운 물 혹은 가열장치를 사용하여 80~90 °C의 조건으로 농축 성분을 열탈착을 시켜 분리관으로 이동시킨다. 저온농축 된 시료를 3분간 탈착 (Cold Trap Desorb) 시킨 후 저온농축관의 정제를 위하여 저온농축관을 GC 분석시간 동안 약 150 °C 에서 가열하여 잔류된 수분과 오염물질을 제거한다. 시료의 분석은 위의 공시험과 동일하게 질소가스 대신 시료가스를 주입 분석한다.

7.1.3 표준시료의 분석방법

저온농축장치의 시료도입관은 삼방향연결관(Tee)을 연결하고 삼방향연결관의 윗 부분에 셉텀(septum)을 달아 여기에 주사기로 소량의 시료를 주입할 수 있도록 한다. 깨끗한 시료채취주머니 5 L에 공기(예: 제로에어가스)¹²⁾ 상대습도 60 % (이하 공시료가스)를 만들어 채우고 저온농축장치의 시료도입관에 연결한다. 공시료가스를 약 50 mL/분 속도로 5 분간 저온농축관에 농축시키는 중에 황화합물 표준가스를 공시료가스와 같이 흐름이 있는 동안(Dynamic Flow상태) 주사기(Gas Tight Syringe)를 사용하여 서서히 주입한다. 분석장치에 따라 공시료가스의 양은 적절히 변경할 수 있다.

7.1.4 기체크로마토그래피 분석

시료가 농축된 저온농축관을 냉매로 냉각한 상태에서 기체크로마토그래프 분석 장치에 접속한다(이미 연결된 시스템은 이 단계를 생략). 연결된 저온농축관에 운반가스를 흘려 유량 및 검출기의 안정을 확인 후, 액체산소를 제거하고 -180 °C 이하 에서 탈착 온도까지 약 1 분간 가열하여 탈착된 시료를 분리관에 주입하여 분석한다.

표 3. 저온농축-모세분리관 기체크로마토그래피에 의한 황화물 분석조건(예)

분석기기	구성요소	분석조건
농축장치	농축관	유리비드가 충전된 실코튜브
	농축, 탈착온도	농축 - 180 °C, 탈착 80 °C
GC	칼럼	CP-SIL, 5CB (50 m x 0.53 mm x 5 μ m)
	컬럼 유속	5.0 mL/분
	오븐 온도조건	-40 °C(4 분), 7 °C/분 to 80 °C, 20 °C/분 to 190 °C
	시료 부피	200 mL (100 mL/분 x 2 분)
검출기 (FPD)	연료가스	공기 100 mL/분, 수소 75 mL/분
	검출기 온도 (°C)	250 °C

12) 제로에어가스 : GC에 사용되는 zero air gas , 황화물 분석시 GC no peak

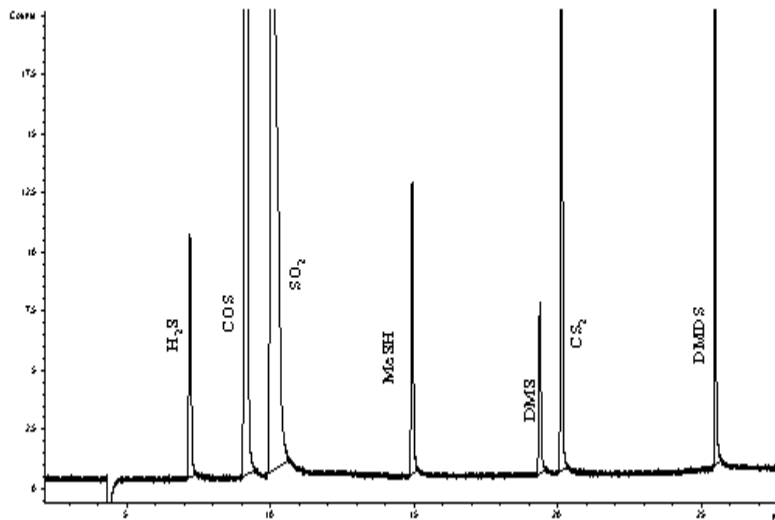


그림 7. 저온농축-모세분리관 기체크로마토그래피에 의한 황화물 분석결과(예)

7.1.5 검정곡선의 작성

ppm 농도의 표준가스를 일정량 취하여 삼방향연결관(Tee)를 통해서 직접 농축장치에 주입한 후 “7.1.3 표준시료의 농축방법”, “7.1.4 가스크로마토그래피 분석”의 조작을 하여 얻어지는 크로마토그램으로부터 검정곡선을 작성한다. FPD와 PFPD 검출기인 경우에는 검출기의 황성분에 대한감도가 농도의 제곱에 비례하므로 감도(봉우리면적)에 제곱근을 취하여 검정곡선을 작성한다.¹³⁾

7.1.6 농도의 계산

ppm 농도의 표준가스를 농축장치에 주입하여 얻은 검정곡선 으로부터 시료 농축관에 농축된 황화수소, 메틸머캅탄, 다이메틸 설파이드, 다이메틸 다이설파이드의 양(표준상태, 25 ℃, 1 기압) μg 을 구하고 다음 식에 의하여 대기 중의 농도(ppm)를 산출한다.

$$C_1 = \frac{A}{V} = \frac{A}{V' \times \frac{298}{273+t} \times \frac{P'}{760}} \quad (\text{식 4})$$

$$C = C_1 \times \frac{24.46(L/mole)}{MW(g/mole)}$$

여기서

C : 대기 중의 황화물 성분의 농도(ppm)

C₁ : 표준상태 대기 중의 황화물 성분의 농도($\mu\text{g/L}$)

A : 저온농축관에 농축된 황화물 성분의 양(μg)

13) 일부 분석기는 검출기의 감도에 제곱근을 한 값을 바로 감도(피크면적)로 출력한다.

$I = a \times C^2$ 으로부터 $\text{square-root } I = a \times C$

V' : 저온농축관에 주입된 시료가스의 양(L)
 V : 표준상태의 저온농축관에 주입된 시료가스의 양(L)
 t : 시료 농축시 기온(℃)
 P' : 시료 농축시의 대기압(mmHg)
 MW : 황화물 성분의 분자량(g/mole)

7.1.7 결과의 표시

황화물 측정분석결과 유효자리숫자 표기와 결과산출 표기는 다음과 같다.

표 3. 측정결과의 유효자리수와 결과 표시 (단위 : ppm)

물질명	결과표시	유효자리수	수치맞음 법
메틸머캅탄	0.000	0.0000	KSA 3251-1에 따름
황화수소	0.00	0.000	
다이메틸설파이드	0.00	0.000	
다이메틸다이설파이드	0.000	0.0000	

7.2 저온농축-충진형 분리관 기체크로마토그래피법

7.2.1 측정원리 : 7.1.1 측정원리 참조

7.2.2 채취시료의 농축

저온농축장치와 기체크로마토그래프를 적정 분석조건으로 설정하고 정상상태를 유지한다. 특히 검출기의 바탕선이 안정화 될 때 까지 안정화시키고 분석을 시작한다. 먼저 다음과 같이 분석시스템이 오염되지 않고 깨끗한 상태인지 공시험(Blank)을 한다. 시료농축장치는 사용 전에 고순도 질소가스를 통과시키면서 110 °C에서 가열 배기하여 방해물질을 제거한 후 바탕시험을 행하여 방해성분이 농축장치에 없는 것을 확인한다. 그림 8과 같이 저온농축관을 액체산소 혹은 액체냉매용기에 담그고 -183 °C정도를 유지한 상태에서 시료채취주머니의 고순도 질소 100 mL 를 시료 주입구에 주입하여 농축이 일어나게 한다.¹⁴⁾ 저온농축관에 채취된 시료는 밸브 전환 후 곧바로 액체냉매를 제거하고, 뜨거운 물 혹은 가열장치를 사용하여 80~90 °C의 조건으로 농축성분을 탈착을 시켜 분리관으로 이동시킨다. 저온농축된 시료를 3 분간 탈착(Cold

14) 액체질소로서 직접 냉각 시에는 시료 중에 함유된 공기중 질소나 이동상으로 사용하는 질소가 응축될 수 있으므로, 솔레노이드 밸브에 의한 온도 조절장치가 장착된 경우에 한하여 사용할 수 있다. 액체산소를 사용할 경우에는 화재의 위험이 있으므로 주의를 하여야 한다.

Trap Desorb) 시킨 후 저온농축관의 정제를 위하여 기체크로마토그래피 분석시간 동안 약 150 °C에서 가열하여 잔류된 수분과 오염물질을 제거한다. 시료의 분석은 위의 공시험과 동일하게 질소가스 대신 주입 분석한다.

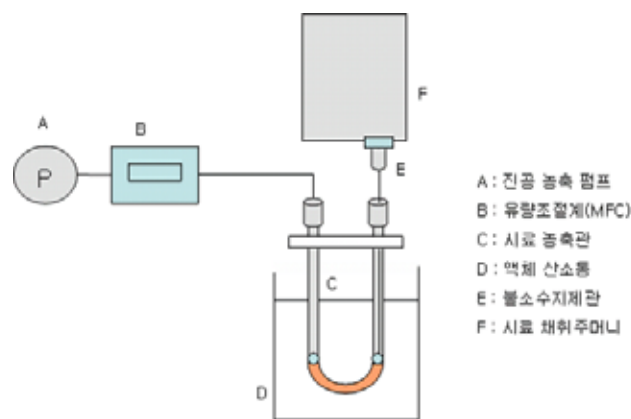


그림 8. 시료의 저온농축방법

7.2.3 표준시료의 농축방법

“7.1.3 표준시료의 농축방법” 참조

7.2.4 가스크로마토그래피 분석

시료기체를 채취한 저온농축관을 냉매로 냉각한 상태에서 가스크로마토그래프 분석장치에 접속한다(이미 연결된 시스템은 이 단계를 생략) 연결된 저온농축관에 운반가스를 흘려 유량 및 검출기의 안정을 확인 후, 냉매를 제거하고 -183°C에서 탈착온도까지 약 1 분간 가열하여 탈착된 시료를 분리관에 주입하여 분석한다.

표 4. 저온농축-충진형 분리관 기체크로마토그래피에 의한 황화물 분석조건(예)

구 분	조 건
검출기	FPD, 200℃
분리관	3 mm x 2 m, 유리
컬럼충진제	25% β , β' -ODPN
주입구 온도	130℃
분리관 온도	80℃
운반가스	질소, 30mL/분

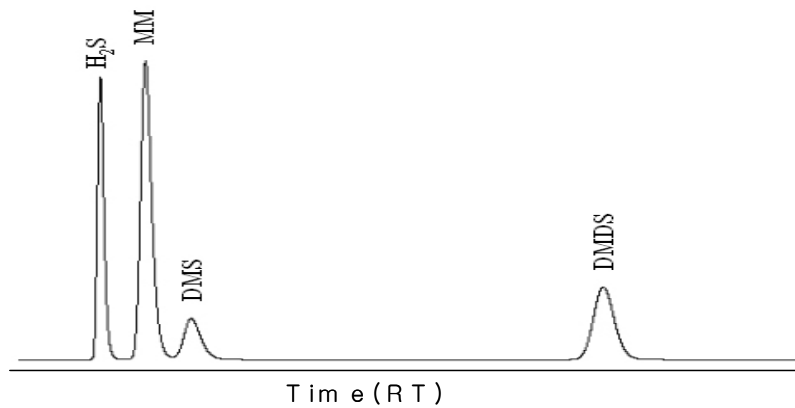


그림 9. 충전형 분리관-기체크로마토그래피의 크로마토그램(예)

7.2.5 검량선의 작성 : “7.1.5 검량선 작성” 참조

7.2.6 농도의 계산 : “ 7.1.6 농도의 계산” 참조

7.2.6 결과의 표시 : “ 7.1.6 결과의 표시” 참조

7.4 전기냉각저온농축-모세분리관 GC분석법

7.4.1 측정원리

대기시료 중의 황화합물질을 저온농축관을 이용하여 저온으로 농축하고 중온으로 탈착되어 운반기체의 밀어주는 압력과 저온 트랩 다음단계에 장착된 주사기 펌프(Syringe Pump)에 의한 감압으로 탈착되어 주사기에 이동된다. 이때 주사기펌프에 의한 감압으로 고온 탈착이 아닌 중저온 탈착(100℃ 이하)이 이루어진다. 주사기펌프(Syringe pump)로 이동된 농축된 시료는 분리관으로 주입되고 분리된 후 검출기에 의해 분석 된다. 또한 저온농축된 시료는 열탈착에 의해 분리관으로 주입 할 수도 있다.

7.4.2 시료의 농축

저온농축장치와 GC를 적정 분석조건으로 설정하고 정상상태를 유지한다. 특히 검출기의 바탕선이 안정화 될 때 까지 안정화시키고 분석을 시작한다. 먼저 다음과 같이 분석 시스템이 오염되지 않고 깨끗한 상태인지 공시험을 한다. 저온농축관을 -30 ℃ 이하를 유지한 상태에서 시료채취주머니의 고순도 질소 100 mL/min 를 MFC와 진공펌프를 이용하여 시료 주입구에 주입하여 농축이 일어나게 한다. 공시험의 농축이 완료되면 주사기펌프(Syringe Pump)의 감압탈착 과정에서 설정온도로 저온 트랩을 가열시키고, 주사기펌프가 작동하여 감압에 의해 시료를 탈착시키면서 주사기에 농축된 시료가 채취

(이동)된다. 주사기펌프에 농축된 시료는 루프(Lop)를 사용하여 GC주입 전 단계를 거쳐 GC에 주입하여 분석 된다. GC로의 시료주입 후 저온농축장치를 최적화(Conditioning) 하기 위하여 저온농축관을 고온 가열(흡착제에 따라 가열온도 다름) 하면서 정해진 유량과 시간으로 저온농축관을 열세척 한다. 또한 주사기펌프에 남아있는 시료를 제거하기 위하여 운반가스로 주사기내로 유입/배출을 반복하여 세척을 실시한다. 이때 주사기펌프의 세척횟수는 사용자가 설정할 수 있어야 한다.

표 5. 전기냉각저온농축-모세관GC 분석조건(예)

GC 조건		PFPD 조건		저온농축장치(TD) 조건	
분리관	VP1, 50m×0.32mm ×5 μ m	검출기온도.	250 ℃	시료채취유량	50 mL/분
유 량	1.6 mL/분	유 속 (mL / 분)	공기=10.7	저온농축온도	-30 ℃
초기온도.	40 ℃		H ₂ =10.0	탈착온도.	90 ℃
최종온도.	200 ℃	운반가스	He(13.8psi)	탈착시간	2 분
초기시간	5 분			탈착유량	5 mL/분
최종시간	5 분				
승온속도	15 ℃/분				

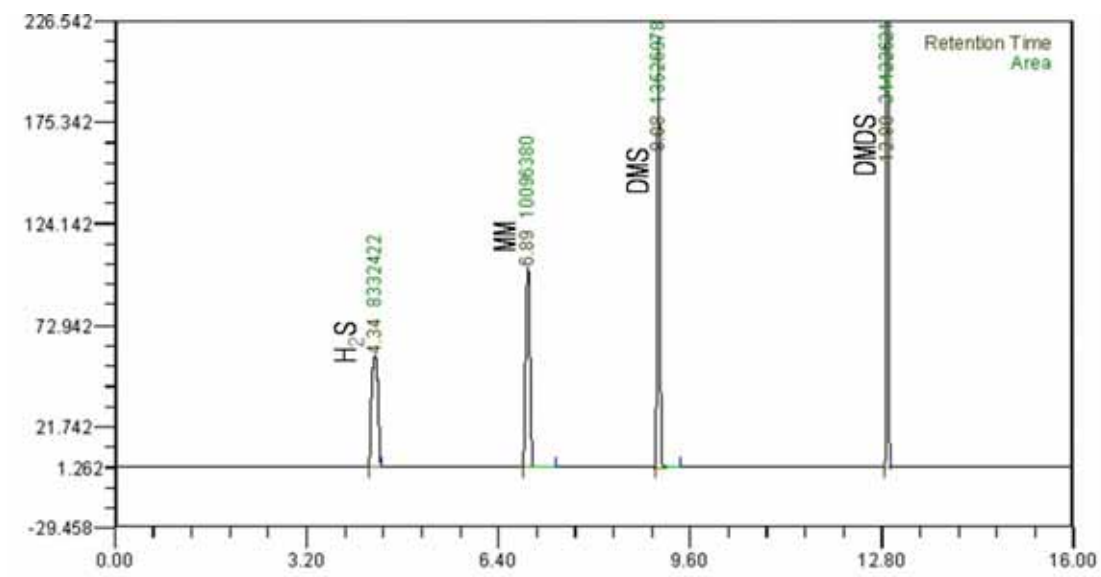


그림 10. 전기냉각저온농축-모세관GC의 황화물표준품 분석결과(예)

-10 ℃ 이하에서 저온농축관에 채취된 시료를 농축하고 열탈착에 의해 모세분리관에 시료를 주입하는 방법을 사용할 경우에는 “6.5 내부정도관리방법”에 따른 황화수소의 회수율을 확인한 후 사용한다.

표 6. 전기냉각저온농축(열탈착시료주입)-모세관GC 에 의한 황화물 분석조건(예)

분석기기	구 성 요 소	분 석 조 건
저온농축장치	저온농축관	Carbopack B/Silica gel 충전된 석영관
	농축, 탈착온도	농축 - 10 ℃, 탈착 250 ℃, 5 분
GC	칼럼	VF-1 MS, (60 m x 0.25 mm x 1.0 μ m)
	칼럼 유속	2.0 mL/분
	오븐 온도조건	60 ℃(5 분), 10 ℃/분 to 200 ℃
	시료 부피	100 mL (25 mL/min x 4 min)
PFPD	연료가스	공기1 : 17 mL/분, 공기2 : 10mL/min 수소 : 14 mL/분
	검출기 온도 (℃)	200 ℃(S 필터)

7.4.3 표준시료의 농축방법 : “7.1.3 표준시료의 농축방법” 참조

7.4.5 검정곡선 작성 : “7.1.5 검정곡선 작성” 참조

7.4.6 농도의 계산 : “ 7.1.6 농도의 계산” 참조

7.4.6 결과의 표시 : “ 7.1.6 결과의 표시” 참조

제 3 항 트라이메틸아민 시험방법

1. 개요

1.1 목적 및 개요

이 방법은 대기 환경 중에 존재하는 트라이메틸아민의 농도를 측정하기 위한 시험방법이다. 임편저 방법과 산성여과지 방법을 시료채취방법으로 하고, 저온농축-충전형 분리관 기체크로마토그래피(이하 GC), 헤드스페이스-모세관 칼럼 기체크로마토그래피로 분석한다. 트라이메틸아민은 악취방지법상 단일악취물질로서 지정악취물질로 정하고 있으며 배출허용기준은 공업지역 0.02 ppm 이하, 기타지역은 0.005 ppm 이하, 엄격한 배출허용기준의 범위 0.005~0.02 ppm 으로 정하고 있다.

1.2 적용범위

이 방법으로 분석 가능한 농도범위는 0.1~25 ppb 농도의 대기 중 트라이메틸아민을 분석하는 데 적합하다. 시료채취는 단일악취물질로서 부지경계선에서 채취한다.

2. 용어 정의

2.1 열탈착(Thermal Desorption)

고온과 불활성기체를 이용하여 시료가 농축된 흡착제로 탈착시켜 기체크로마토그래피로 전달하는 과정이다.

2.2 분리관(Column)

본 시험방법에서는 분리관을 사용하고, 저온농축온도 및 열탈착 장치의 구성에 따라서 내경 및 필름두께를 선택하여 규정물질의 항목별 검출 분리능이 1이상($R \geq 1$) 되는 것을 사용한다. 시판되고 있는 분리관은 가능한 목적성분의 시험성적서가 첨부된 것을 사용하는 것이 좋다.

3. 측정장치 및 기구

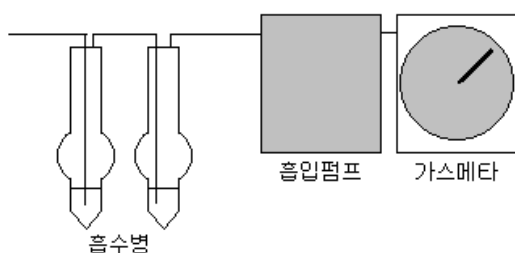
3.1 시료채취장치

3.1.1 임편저 시료 채취장치

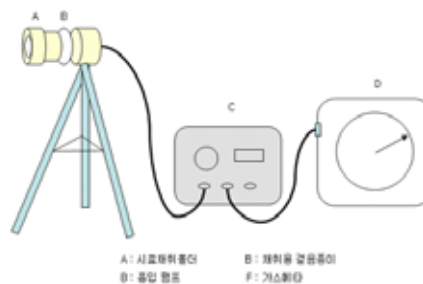
경질유리제로 여과구가 장치되어 있는 흡수액량 20mL의 흡수병을 2개 직렬로 연결하고 흡인펌프는 유량 1~10 L/분으로 유속 안정성은 5 %이내를 유지 할 수 있어야 한다. 유량계는 적산유량계나 순간유량계를 사용한다.

3.1.2 산성여과지 시료채취장치

산성여과지 시료채취장치는 직경 47 mm, 구멍크기 0.3 μ m원형의 여과지를 끼울 수 있는 홀더와 시료가스를 흡인할 수 있는 흡인펌프 유량 2~10 L/분, 유량계는 2~15/분의 유량을 측정할 수 있어야 한다. 흡인유량의 안정성은 시료채취동안 5 %이내의 유속을 유지 할 수 있어야 한다.



임편저 시료채취 장치



산성여과지 시료 채취 장치

그림 1. 트라이메틸 시료채취 장치

3.2 저온농축-충전형 분리관 GC

3.2.1 저온농축장치

알칼리 분해병과 저온농축관으로 구성된다. 알칼리분해병은 아래콕크 부분에서 휘발가스를 불러 넣을 수 있는 구조이어야 한다. 저온농축관은 그림 2와 같이 구성되어 있고 다음의 조건을 구비하여야 한다. 저온농축관은 내경이 5 mm정도인 경질 유리체를 사용하여야 한다. 내부를 10 %수산화칼륨용액으로 씻고 물로 세척하여 건조한 후 다음 피검성분의 분석에 사용하는 것과 동종의 기체크로마토그래피 충전제 또는 이와 동등 이상의 성능을 갖는 것을 충전 한다. 시료농축관은 수분에 의해 단시간에 응축할 경우에는 분해 병의 바로 뒤에 수산화칼륨을 충전한 탈수 관을 연결한다. 시료농축관은 시료의 저온농축과 열탈착 시 온도의

보존을 위해 보온장치와 가열장치를 하여야 한다. 다음은 보온장치의 예를 나타냈다.

[보온장치의 예]

외부를 알루미늄 포일로 싸고 그 위를 유리섬유 테이프로 절연한 후, 온도측정용 열전대를 부착한다. 유리 섬유관이 입혀진 니크롬선을 같은 간격으로 테이프 위에 감고, 그 위를 다시 유리섬유 테이프로 고정시킨 것을 사용한다.

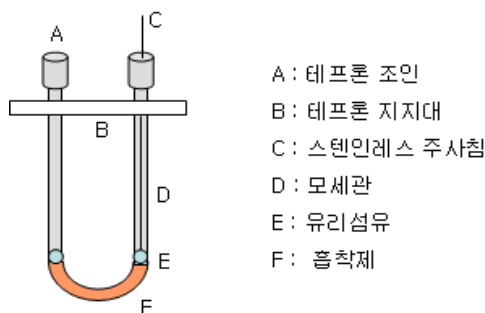
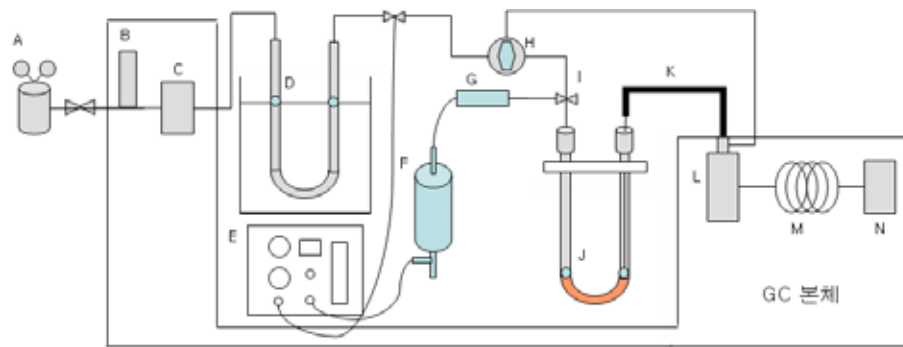


그림 2 시료농축관

3.2.2 기체크로마토그래피

그림 3과 같이 구성되어 있고 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 기체크로마토그래피는 불꽃이온화검출기(FID : Flame Ionization Detector) 혹은 질소인검출기(NPD : Nitrogen Phosphorus Detector)¹⁵⁾를 갖고 있는 것이어야 한다. 컬럼은 유리제로 내경 3 mm, 길이 3~5 mm의 것으로 내면을 10 % 수산화칼륨용액으로 씻고 물로 씻은 다음 건조한다. 충전제는 입경 60~80 mesh의 백색규조토담체에 다이그리세물을 15 %, 테트라에틸렌펜타민을 15 %, 수산화칼륨 2 %를 피복한 것 또는 이와 동등이상의 성능을 가진 것 이어야 한다.

15) 질소인검출기(NPD) : 검출기특성상 바탕선(base line)의 안정화와 응답재현성의 안정화 에 걸리는 시간이 길고 제작사마다 차이가 많으므로 감도와 바탕선의 안정화를 확인 후 측정



- | | |
|-----------|------------|
| A: 이동실가스 | B: 유량계 |
| C: 유량조절계 | D: 불순물 제거관 |
| E: 유량조절계 | F: 시료 분배병 |
| G: 탈수관 | H: 3방향 밸브 |
| I: 3방향 밸브 | J: 시료 농축관 |
| K: 시료 도입관 | L: 시료 도입부 |
| M: 분리관 | N: 검출기 |

그림 3 시료 분석 농축 장치

3.3 헤드스페이스-모세관형 분리관 GC

헤드스페이스분석법은 헤드스페이스바이알 안에서 시료의 알칼리상태에서 바이알 상단부에 발생된 트라이메틸아민기체(headspace gas)를 주사기로 GC로 직접주입하거나 고체상미량추출장치(SPME : Solid Phase Micro Extraction)파이버(fiber)에 흡착시킨 후 GC에 주입하며 분석하는 방법 이다.

3.3.1 초음파 세척기 : 시료추출용

3.3.2 진탕기: 100~1,500 rpm정도를 사용한다.

3.3.3 헤드스페이스 바이알(headspace vial)

마개뚜껑은 실리콘재질에 이어야하며 시료접촉부 재질은 시료의 오염방지를 위해 테프론(Teflon재질)표면 이어야 한다. 시료가스의 누출방지를 위하여 알루미늄 외부 뚜껑으로 시료용기를 밀봉한다.

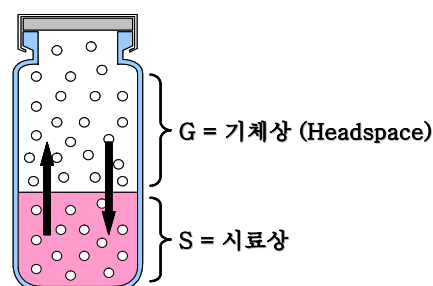
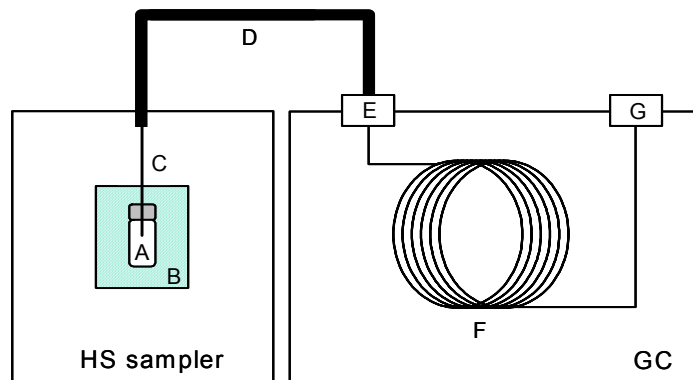


그림 4. 헤드스페이스 바이알의 구조.



A: Headspace vial, B: Heating block, C: Needle, D: Transfer line
E: GC Injector, F: Analytical column, G: Detector

그림 5. 헤드스페이스 - GC 시스템 구조도

3.3.4 고체상 미량 추출(Solid Phase Micro-Extraction, SPME)장치

SPME 주입장치 그림 6 과 같이 구성되어 있고, 일정한 두께로 흡착 코팅한 파이버와 일반적인 주사기를 변형한 모양으로 되어있다. SPME 파이버는 carboxen/polydimethylsiloxane (CAR/PDMS)이 75~85 μm 으로 입혀진 파이버를 사용한다. 파이버는 사용 전에 GC 주입구에서 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 가열처리 한 후 사용 한다.

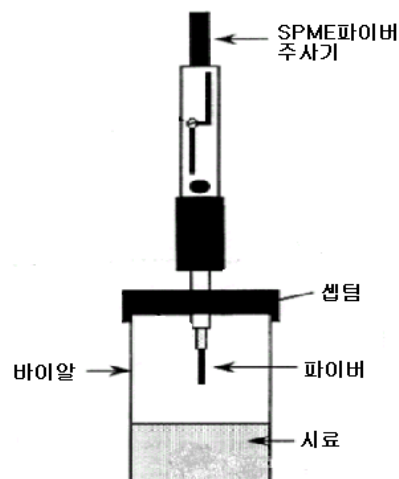


그림 6. SPME에 의한 농축장치

3.3.5 기체크로마토그래피

헤드스페이스에서 농축된 시료는 모세관형 분리관을 사용하여 분리 한다. 기체크로마토그래

피는 불꽃이온화검출기(FID : Flame Ionization Detector) 혹은 질소인검출기(NPD : Nitrogen Phosphorus Detector)¹⁶⁾를 갖고 있는 것이어야 한다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 저온농축-충전형칼럼 GC

4.1.1 분해시약

수산화칼륨(KOH) 500 g 을 증류수에 용해시켜 1 L로 만든다.

4.1.2 표준용액

4.1.2.1 고농도 표준용액 제조 방법

트라이메틸아민 수용액(20~40 %)의 정확한 농도정량을 위해 트라이메틸아민 수용원액 일정량을 물로 10~20 배 희석시킨다. 이중에서 10 mL를 취하여 여기에 지시약(메틸 레드 및 브로모크레졸그린)을 넣은 후, 0.1 M 염산으로 적정하여 원액중의 트라이메틸아민의 농도를 산출 한다. 산출농도는 아래식을 사용한다.

$$\text{산출식 (\%)} = \frac{V_{Cl} \times N \times f \times M \times D}{V} \times 1000 \quad (\text{식 1})$$

여기서,

- V_{Cl} : 적정에 소비된 0.1M HCl의 부피 (mL)
- N : 0.1M 염산 (mole/L)
- f : 0.1M 염산의 역가(factor)
- V : 적정에 사용하기 위해 희석된 트라이메틸아민 용액의 부피 (mL)
- M : 트라이메틸아민의 분자량 (g/mole)
- D : 희석배율

4.1.2.1 저농도 표준용액 제조방법

저농도 분석용 표준용액은 고농도 표준용액을 단계별로 희석하여 사용한다. 농도가 정량된 원액을 1 M 염산으로 희석하여 1차 표준용액(예:1904 mg/L)을 제조하고, 다시 1 M 염산으로 희석하여 2차 표준용액(예:1952 µg/L)을 제조한다. 검량선 작성을 위한

16) 질소인검출기(NPD) : 검출기특성상 바탕선(base line)의 안정화와 응답재현성의 안정화에 걸리는 시간이 길고 제작사마다 차이가 많으므로 감도와 바탕선의 안정화를 확인 후 측정

표준용액은 트라이메틸아민 2차 표준용액을 3차 증류수에 일정한 비율로 희석하여 제조한다. 제조된 표준용액은 제조 후 3 개월을 경과하여 사용하지 않는다.

4.1.3 에틸알코올

기체크로마토그래프에 주입할 때 트라이메틸아민의 머무름 시간에서 불순물 피크를 나타내지 않는 것이어야 한다.

4.1.4 지시약

브로모크레졸 그린 0.1 %에틸알코올용액(브로모크레졸그린 100 mg을 에틸알코올 100 mL에 녹임)과 메틸레드 0.1 %에틸알코올용액(메틸레드 100 mg을 에틸알코올 100 mL에 녹임)을 부피비 5 : 1로 혼합한다.

4.1.6 임핀저 시료채취용액

증류수 359 mL를 플라스크에 넣고, 진한 황산 1 mL를 피펫으로 소량씩 떨어뜨려 혼합 한다.

4.1.7 산성여과지

채취용 산성여과지(거름종이)는 직경 47 mm, 구멍크기 0.3 μm 의 원형유리섬유 거름종이 또는 실리카섬유 여과지를 전기로 내에서 500 $^{\circ}\text{C}$ 로 1 시간 가열한 후 실리카겔 데시케이터에서 방냉 하고 거름종이를 한 장씩 유리 샤알레에 옮기고 1 N 황산 1 mL 를 함침 시킨 후 1 N 황산 1 mL를 넣은 후 다시 실리카겔데시케이터나 진공데시케이터 안에서 하루 동안 보존 한다. 이 산성여과지는 사용할 때마다 제조한다.

4.3.5 임핀저 시료채취 용액

시료 채취 후 2개의 흡수병 속의 채취용액을 합쳐 용량플라스크에 옮기고, 다시 흡수 병의 내부를 채취용액으로 세정하여 세정액을 더하여 부피를 정확히 잰 다음 분석용 시료로 한다.

5. 시료채취

시료채취지점은 배출지점에서 측정하지 않는한 배출지점의 영향을 받지 않는 곳에서 측정하고 측정지점과 배출지점이 관계된 상황을 기록지에 기록한다. 강한 풍속, 나쁜 기상상태 및 입자의 영향을 방지하기 위해 보호막(shelter)을 설치한다. 시료채취방법은 산성 수용액 흡수법이나 산성여과지를 이용한 시료채취법을 사용한다.

5.1 산성수용액 흡수법

이 방법은 흡수병 속의 채취용액에 기체가 채취되는 것을 이용하는 방법으로 흡착관,

흡인펌프 및 유량계로 구성된다. 흡수병은 용량 20 mL의 흡수용액을 넣을 수 있는 경질 유리제로 여과구가 장치되어 있는 것을 사용하고, 흡수병 안에 채취용액을 넣어 2 개를 직렬로 연결시킨다.

시료채취는 시료채취장치의 흡수병 속에 채취용액 20 mL를 넣어 2 개를 직렬로 연결하여 10 L/분의 유량으로 5 분 이내 시료공기를 흡입하여 채취 되도록 한다.

5.2 산성여과지를 이용한 시료채취법

흡인펌프는 산성여과지를 홀더(holder)에 장착한 상태에서 10 L/분 이상의 유량으로 대기를 흡인 할 수 있는 능력을 가진 것으로서 시료 채취동안 5 %이내의 안정한 유속을 유지하여야 한다. 유량계는 1~10 L/분의 범위 안에서 유량을 측정할 수 있는 것이어야 한다. 시료채취는 10 L/분의 유량으로 5 분 이내에 시료공기를 산성여과지에 채취 되도록 한다.

6. 정도관리(QA/QC)

6.1 분석기기의 설치조건

6.1.1 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식 기체나 먼지가 적고, 실온 5~ 35 °C, 상대습도 85 % 이하로서 직사광선이 쏘이지 않는 곳으로 한다.

6.1.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

6.1.2.1 공급전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압의 10 % 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

6.1.2.2 전자기유도는 대형변압기, 고주파가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다.

6.1.2.3 접지저항 10Ω 이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

6.2 분석전 준비

6.2.1 장치의 고정설치 여부 확인

6.2.1.1 장치를 설치하고 기체류의 배관을 한 다음, 기체의 누출이 없는가를 확인한다. 이때 가스통은 화기가 없는 실외의 그늘진 곳에 넘어지지 않도록 고정하여 설치한다.

6.2.1.2 장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

6.2.2 컬럼의 부착 및 기체 누출시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 제조된 분리관을 장치에 부착한 후, 운반기체의 압력을 사용압력 이상으로 올리고, 분리관 등의 접속부에 누출시험¹⁷⁾을 하며 누출이 없음을 확인한다.

6.2.3 시료의 준비

분석하는 시료를 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

6.3 분석결과와 기재

6.3.1 일반사항

6.3.1.1 시료채취일

6.3.1.2 시료채취자명

6.3.1.3 시료채취장소

6.3.2 분석조건

6.3.2.1 전처리장비 : 전처리 방식, 온도설정, 유로구성 등

6.3.2.2 시료주입장치 : 시료주입장치의 종류와 특성을 명기 한다

6.3.2.3 시료 및 표준품 주입량, 및 주입방법 .

6.3.2.4 GC분석조건을 명기. 분리관 종류 및 제원, 오븐의 조건, 유속, 유량, 검출기의 종류, split 조건.

6.3.2.5 검출기 조건 및 검출방식 .

6.3.2 분석결과

6.3.2.1 성분의 확인방법 : 표준품 및 시료의 크로마토그램에서 각 피크의 머무름 시간과 분리도를 나타낸다.

6.3.2.2 표준품 및 시료의 정량결과를 나타낸다. 표준품 및 시료의 분석크로마토그램

17) 열전도도 방식과 같은 누출감지기를 사용한다.

에서의 봉우리의 적분량결과와 표준품의 검정곡선결과를 나타낸다.

6.3.2.3 시료의 측정결과 검정곡선에 따른 시료의 측정농도의 결과를 나타낸다.

6.4.5 정량법 : 표준물질의 종류, 순도와 혼합물일 경우에는 농도범위 및 제조방법을 명기한다.

6.5 내부정도관리방법

6.5.1 최소검출한계측정

최소검출한계(Minimum Detection Limit, MDL)는 검출한계를 결정하기 위해서는 검출한계에 다다를 것으로 생각되는 트라이메틸아민 표준시료를 저온농축장치나 헤드스페이스 장치를 이용하여 7 번 반복 측정한 후 이 농도값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.14¹⁸⁾를 곱한다. 트라이메틸아민의 최소검출한계는 0.5 ppb 이하 이어야 한다.

6.5.2 분석정밀도 및 직선성

트라이메틸아민 표준시료를 저온농축장치나 헤드스페이스 장치에 주입하고 동일한 시간, 동일한 조건에서 3회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 봉우리(peak)의 머무름시간(RT: Retention Time)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정·분석의 정밀도는 3회 반복 분석의 표준편차로서 구하고 이 값은 5 ug/L 의 농도에서 상대 표준편차(RSD%) 10 %이내로 한다. 직선성은 트라이메틸아민 표준시료 1~20 ug/L 범위에서 $r^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

6.5.3 정도관리 주기

내부정도관리주기는 분기 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석장비의 주요부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

6.5.4 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기본자료(Raw data)는 정도관리철에 같이 보관 하여야 한다.

7. 분석절차

7.1 저온농축-충진형 분리관 GC분석법

18) 7회 반복분석에 대한 99% 신뢰구간에서의 자유도 값

7.1.1 측정원리

이 분석법은 알칼리 분해병에서 시료중의 트라이메틸아민을 중화분해 반응으로 휘발시키고 이를 다시 저온농축관에서 농축 후 탈착하여 충전형 분리관으로 분리하여 분석하며 검출기로는 불꽃이온화검출기(FID) 혹은 질소인검출기(NPD)를 사용하여 트라이메틸아민을 분석하는 방법이다.

7.1.2 채취시료의 분리 및 농축

7.1.2.1 산성수용액 흡수액 시료

흡수액 각 10 ml를 용량플라스크에 합하고 시료채취용기를 채취용 시약으로 씻어 20 ml 눈금에 맞추어 시료용액으로 한다

7.1.2.3 산성여과지 시료

시료공기를 채취한 산성여과지를 용량 50 mL 정도의 유리용기에 넣어 증류수 20 mL를 정확히 가하여 5 분간 흔들여 섞은 다음 거르고, 거른 액을 분석용 시료로 한다. 분석용 시료용액 일정량을 주사기로 분취하여 "2.3의 시료분석 농축장치"의 분해 병의 실리콘 고무마개를 통하여 주입한 후 250~300 mL/분의 유량으로 질소가스를 시료분석 농축장치에 연결하고 2~3 L 흐르게 하여 발생한 트라이메틸아민을 냉매를 사용하여 -180 °C이하로 냉각된 저온농축관에 채취 한다. 저온농축관은 미리 70 °C정도로 가열하여 질소가스를 흘려보내면서 바탕시험을 행하여 방해성분이 없는 것을 확인한 것이어야 한다.

7.1.3 기체크로마토그래피 분석

피검성분을 포집한 저온농축관을 냉매¹⁹⁾를 사용하여 냉각한 상태에서 기체크로마토그래프 분석 장치에 연결 한다. 저온농축관에 운반가스를 흘려 그 유량이 일정하고 또한 검출기의 응답이 충분히 안정한 것을 확인한 다음 시료 농축관을 70 °C 정도까지 약 2 분간 가열 승온시켜 피검성분을 기체크로마토그래피에 주입한다.

7.1.4 검정곡선의 작성

트라이메틸아민 표준용액을 증류수로 적당히 단계적으로 희석한 용액(예, 1~20 ug/L)를 각각 알칼리 분해병에 주입하여 저온농축장치- 기체크로마토그래피로 얻어진 크로마토그램의 피크 면적을 이용하여 검정곡선을 작성한다.

7.1.5 농도의 계산

검정곡선에 의해 분석용 시료용액에서 분취한 용액중의 트라이메틸아민의 양을 구하고 다음 식에 의하여 대기 중의 농도(표준상태 ; 25°C, 1기압)를 산출 한다.

19) 냉매는 액체질소, 액체산소, 액체알곤을 사용할 수 있으며 액체질소로서 직접 냉각 시에는 시료 중에 함유된 공기중 질소나 이동상으로 사용하는 질소가 응축될 수 있으므로 솔레노이드 밸브에 의한 온도 조절장치가 장착된 경우에 한하여 사용할 수 있다. 액체산소를 사용할 경우에는 화재의 위험이 있으므로 주의를 하여야 한다.

$$C = \frac{24.46A}{59,000 V \times \frac{298}{273+t} \times \frac{P}{760}} \quad (\text{식 1})$$

$$A = \frac{20}{V_a} \times m$$

여기서,

C : 대기 중의 트라이메틸아민의 농도 (ppm)

A : 시료용액중의 트라이메틸아민의 총량 (ng)

V : 유량계로 측정한 흡인가스량 (L)

t : 유량계의 온도 (°C)

P : 시료채취시의 대기압 (mmHg)

m : 검정곡선으로 부터 구한 트라이메틸아민의 량 (ng)

Va : 분석용 시료에서 분취한 용액의 량 (mL)

7.1.6 결과의 표시

트라이메틸아민의 측정결과의 유효자리숫자의 표시는 ppm 단위의 소수점 넷째자리까지 계산하고 결과의 표시는 소수점 셋째자리까지 표기한다. 유효자리숫자의 표시는 한국공업규격 KSA 3251-1에 따른다.

7.2 헤드스페이스-모세관형 분리관 GC분석법

7.2.1 측정원리

헤드스페이스바이알의 시료는 알칼리상태에서 휘발하여 액체상단부의 공간부에 휘발하게 되며 이 공간을 헤드스페이스(Headspace)라 한다. 시료상은 분석하고자 하는 화합물들로 형성되어있다. 분석과정은 시료를 바이알안에 넣고 바이알을 닫으면 휘발성 물질은 바이알상부의 기체상으로 확산되며 평형상태에 도달된 분석시료를 모세관형 분리관에 주입 분석한다.

7.2.2 채취시료의 분리 및 농축

7.2.2.1 산성용액 흡수법

바이알에 임핀저 채취시료 4 mL를 넣고 PTFE/Silicone 재질의 격막이 있는 마개로 밀봉한 후, 50 % KOH 수용액 5 mL 를 주사기로 주입한다. 시료와 KOH 수용액이 담긴 바이알을 초음파 세척기에 넣고 20 분간 반응시킨 후, 바이알 상층부 기체층으로 트라이메틸아민이 용출되면 이를 GC로 주입 분석한다.

7.2.2.2 산성여과지 흡수법

바이알에 산성여과지를 2~4 등분으로 잘라 넣고 PTFE/silicone 재질의 셉텀이 있는

마개로 밀봉한 후, 50 % KOH수용액 9 mL 를 주사기로 주입한다. 필터와 KOH 수용액이 담긴 바이알을 손으로 5 분 이상(혹은 수직 운동하는 진탕기를 사용하여 5 분 이상) 흔들어 필터를 충분히 풀어주고, 바이알 상층부 기체층으로 트라이메틸아민이 용출되면 이를 GC로 주입 분석한다.

7.2.3 기체크로마토그래피 분석

시료의 주입은 헤드스페이스 바이알의 상층부에 있는 기체층에서 주사기(Gas Tight Syringe)를 사용하여 직접 주입 한다. 시료성분의 분리를 위하여 모세관형 분리관을 사용하며 UA-Carbowax KOH treated (30 m × 0.53 mm × 1 μm)과 분리능이 동등하거나 우수한 것을 사용한다. 검출기로는 불꽃이온화검출기(FID : Flame Ionization Detector) 혹은 질소인검출기(NPD : Nitrogen Phosphorus Detector)를 사용한다. 헤드스페이스에 준비된 시료는 200 °C로 가열된 주입구(Injector)에서 주입한다.

표 1. 헤드스페이스-모세관형 분리관 GC/FID 분석조건(예)

기체크로마토그래피 분석조건			
분리관	UA-Carbowax KOH treated (30 m × 0.53 mm × 1 μm)		
운반가스	헬륨(5 mL/분)		
주입구 온도.	75 °C		
오븐조건	40 °C(4분)→20 °C/분→120 °C		
검출기			
FID	온도.	230℃	
	운반가스	수소	30 mL/분
		공기	300 mL/분
헤드스페이스 운전조건(Headspace Auto Sampler)			
온도.	주사기	70 °C	
	이송관온도	75 °C	
	oven	50 °C	
운전조건	주입시간	0.1 분	
	압력안정화시간	4.0 분	
	withdrawal	0.1 분	
	가열시간	10 분	
	GC cycle time	15 분	

또한, 시료의 주입은 헤드스페이스바이알의 상층부에 있는 기체층에서 시료를 SPME 파이버를 사용하여 흡착하여 주입분석할 수 있다. 밀폐된 바이알에 있는 시료 위의 상층부(headspace)에 SPME 파이버(Fiber)를 15 분간 노출 시킨다. 트라이메틸아민이 파이버에 흡착·농축 되면 시료가 농축된 SPME 파이버를 바이알에서 꺼내고, 이를 250 °C

로 가열된 주입구에서 주입한다. 주입구에서 3분간 탈착시켜 GC 분석을 한다. SPME 파이버를 사용할 때에는 트라이메틸아민 표준시료의 측정결과 재현성을 확인한 후 사용하여야 한다

표 2. 트라이메틸아민분석의 헤드스페이스(SPME)-GC 분석조건(예)

분석기기	구성요소	분석조건
GC-NPD	분리관	아민용 분리관 ²⁰⁾
	칼럼 이동상 유속	5.0 mL/분
	오븐 조건	140 °C (12 분)
	시료주입구 온도	250 °C (split ratio 5:1)
	NPD 검출기 온도	320 °C
SPME	SPME 파이버	85 μ m Carboxen/PDMS
	흡착 시간	15 분
	탈착 시간	3 분

7.2.4 검정곡선의 작성

표준용액을 실제시료의 농도범위(예:1~20 μ g/L)에 맞게 희석하여 헤드스페이스바이알에 주입하여 “7.2.3”의 시료 분석방법과 동일하게 분석한다. 준비된 표준용액을 분석하여 트라이메틸아민의 면적을 구하고 이를 이용하여 검정곡선을 작성한다.

7.2.5 농도의 계산

표준용액의 검정곡선에서 실제시료의 면적 값에 농도(μ g/L)를 구하고 다음 식에 의해 대기 중 트라이메틸아민의 농도를 구한다.

$$C = \frac{m}{V_s} \times \frac{24.46}{M} \quad (\text{식 2})$$

여기서 C : 대기 중 트라이메틸아민의 농도 (ppm : μ mole/mole)
 m : 검정곡선에 의해 계산된 트라이메틸아민의 양 (ng)
 V_s : 표준상태(25 °C, 1기압)로 환산한 대기시료의 양 (L)
 M : 트라이메틸아민의 분자량 (g/mole)

$$V_s = Q \times t \times \frac{298}{273 + T} \times \frac{P}{760} \quad (\text{식3})$$

여기서, V_s : 표준상태로 환산한 대기시료의 양 (L)

20) CP 7594(25 m x 0.53 mm x 20 μ m) 혹은 같은 종류의 아민 분리관

Q : 채취한 대기시료의 흡입속도 (L/분)

t : 대기시료의 채취시간 (분)

T : 시료 채취 시 온도 (°C)

P : 시료 채취 시 압력 (mmHg)

$$m = C_x \times V_x \quad (\text{식4})$$

여기서,

m : 검정곡선에 의해 계산된 트라이메틸아민의 양 (ng)

C_x : 검정곡선에 의해 계산된 트라이메틸아민의 농도 (µg/L)

V_x : 시료 채취용액의 전체부피 (mL)

7.2.6 결과의 표시 : “7.1.6 결과의 표시” 참조

제 4 항 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 뷰티르알데하이드, n-발레르알데하이드 및 iso-발레르알데하이드 측정방법

1. 개요

1.1 적용범위

이 시험방법은 악취물질 중 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 뷰티르알데하이드, n-발레르알데하이드 및 iso-발레르알데하이드에 대한 농도를 동시에 측정하기 위한 시험방법으로서 알데하이드 물질을 2,4-디니트로페닐히드라존(이하 DNPH라 함) 유도체를 형성하게하여 액체크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography, 이하 HPLC)와 기체크로마토그래피(Gas Chromatography, 이하 GC)로 분석 한다.

표 1. 배출허용기준

물질명	배출허용기준((ppm)		엄격한 배출허용기준(ppm)
	공업지역	기타지역	공업지역
아세트알데하이드	0.1 이하	0.05 이하	0.05~0.1
프로피온알데하이드	0.1 이하	0.05 이하	0.05~0.1
뷰티르알데하이드	0.1 이하	0.029 이하	0.029~0.1
n-발레르알데하이드	0.02 이하	0.009 이하	0.009~0.02
l-발레르알데하이드	0.006 이하	0.003 이하	0.003~0.006

1.2 시험방법의 종류

1.2.1 DNPH 유도체화 액체크로마토그래피(HPLC/UV) 분석법

이 시험방법은 카보닐화합물과 2,4-Dinitrophenylhydrazine(DNPH)가 반응하여 형성된 DNPH 유도체를 아세토나이트릴(acetonitrile) 용매로 추출하여 액체크로마토그래피(HPLC)를 이용하여 자외선(UV)검출기의 360 nm파장에서 분석한다. 그림 1에는 알데하이드와 케톤을 포함하는 유기카르보닐 화합물과 DNPH가 반응하여 DNPH 유도체가 생성되는 반응식을 나타내었다.

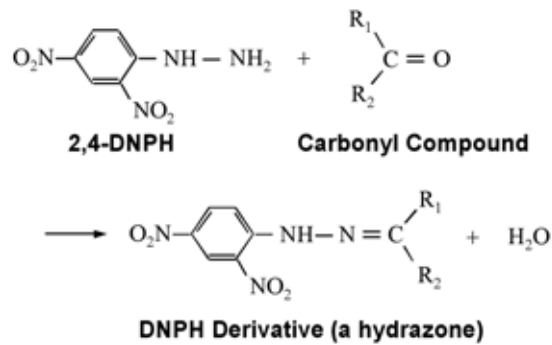


그림 1. DNPH 유도체 반응식

1.2.2 DNPH 유도체화 기체크로마토그래프 분석법

이 시험방법은 카보닐화합물과 2,4-Dinitrophenylhydrazine(DNPH)가 반응하여 형성된 DNPH 유도체를 아세토나이트릴(Acetonitrile) 용매로 추출하고 에틸아세테이트로 용매를 전환한 후 GC를 이용하여 분석한다.

2. 용어 정의

분리관 (Column)

본 시험방법에서는 분리관을 사용하고, 저온농축온도 및 열탈착장치의 구성에 따라서 내경 및 필름두께를 선택하여 규정물질의 항목별 검출 분리능이 1이상($R \geq 1$) 되는 것을 사용한다.

3. 측정장치 및 기구

3.1 시료채취장치

3.1.1 DNPH 유도화 카트리지

폴리프로필렌튜브에 DNPH-실리카가 충전된 카트리지로서 상용화된 카트리는 아래 조건에 준하거나 그 이상의 성능을 갖추어야 한다. 이 때 카트리의 DNPH 충전량은 사전 예비실험을 통하여 고농도 시료의 경우 돌파(Breakthrough)가 일어나지 않도록

충분한 양이 충전된 카트리지를 사용하여야 한다. DNPH는 알데하이드 뿐만 아니라 아세톤과 같은 케톤류 화합물과도 쉽게 반응하므로 시료 중 카르보닐 화합물의 총량이 사용한 카트리지의 허용 범위를 초과하지 않도록 시료채취 유량과 시간을 적절히 조절하여야 한다.

표 2. 시료채취용 DNPH 카트리지의 조건

조 건	시료 중 카르보닐 화합물의 허용 총량			
	75 μg 이하	225 μg 이하	640 μg 이하	6400 μg 이하
입자크기	150~250 μm	좌동	좌동	좌동
카트리지 당 DNPH 충전량	1 mg	3 mg	8.6 mg	86 mg
베드(Bed) 무게	약 350 mg	좌동	약 1 g	약 10 g
바탕 오염도	0.1 μg 이하	좌동	좌동	좌동

3.1.2 오존스크러버

약 1.5 g의 KI가 충전된 오존 스크러버를 DNPH 카트리지 전단에 장착한다. 공기 시료 중에는 오존이 항상 존재하므로 반드시 오존 제거용으로 사용하여야 하며, 한번 사용 후 새로이 충전된 스크러버를 사용하여야 한다.

3.1.3 시료흡인펌프

시료의 흡인펌프는 시료의 흡착과 오염의 방지를 위하여 관막식펌프(다이아프램펌프:테프론재질)로 구성되며 측정 유량을 정확히 채취할 수 있도록 1~10 L/분 범위내의 유량조절장치가 부착된 것을 사용한다.

3.1.4 유량계

측정 재현성 5 %미만의 전자식 정밀 유량계를 사용한다.

3.1.5 온·습도계

시료채취시간 동안의 주변대기의 온도와 습도를 정확히 측정 할 수 있어야 한다.

3.1.6 시료추출장치

스탠드, 클램프, 마이크로 피펫 (1 mL), 피펫 팁(1 mL), 스포이드, 갈색 바이알(5 mL), 농축 바이알(10 mL), Luer type 주사기(10 mL), 디스펜서 (10 mL)

3.1.7 농축관

구데르나다니쉬 농축관 또는 증발장치

3.1.8 시료채취주머니

취기성분이 흡착, 투과 또는 상호반응에 의해 변질되지 않는 것으로서 재질은 테프론

(Teflon) , 테드라(Tedlar), 폴리에스테르(Polyester)로서 이보다 취기흡착성이 낮은 것으로서 내용적이 3~20 L 정도의 것으로 한다.

3.1.8 강 양이온 교환수지

강 양이온 교환수지관은 미반응의 2,4-DNPH를 포착하기 위해 사용된다. DNPH카트리지로 부터 아세토니트릴을 써서 용출시킨 용액 중에 미반응의 과잉의 2,4-DNPH가 들어 있는 상태에서 시료가 GC분석 장치에 주입하면 알카리 질소인검출기(NPD)의 열화가 심하며 또한 크로마토그램에의 영향이 크기 때문에 용출액 중의 과잉의 2,4-DNPH를 제거한다. 강 양이온 교환수지는 입경 40 ~ 100 μ m의 다공성 친수성 비닐폴리머 또는 이것과 등등 이상의 성능을 지닌 것을 사용한다.

3.2 측정 장치

3.2.1 액체크로마토그래프(HPLC) 분석장치

시료분석에 필요한 HPLC는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 검출기(자외선 검출기)로 이루어져야한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 칼럼 (ODS 계통 칼럼)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20~100 μ L의 범위 내의 것을 사용한다.

3.2.1.1 초음파 세척기, 이동상 탈기장치(아스피레이터) : 이동상 기포제거용.

3.2.1.2 메스실린더(1 L), 갈색 병 (1 L, 4 L) : 이동상 준비 및 보관용.

3.2.1.3 마이크로 피펫(25 μ L, 250 μ L), 피펫 팁(25 μ L, 250 μ L) : 표준시료 및 현장 시료 희석용.

3.2.1.4 주사기 (100 μ L) : 시료 주입용.

3.2.1.5 유리병 (4 L) : 분석 후 발생하는 이동상 폐수보관용.

3.2.1.6 유리병 (350 mL) : 시료주입용 주사기 세척 및 폐수용.

3.2.1.7 이동상 불순물 여과용 필터 : 스테인레스 스틸 필터.

3.2.2 기체크로마토그래프(GC) 분석장치

기체크로마토그래피는 모세관형 분리관을 사용하며 검출기로는 불꽃이온화검출기(FID : Flame Ionization Detector), 질소인검출기(NPD) 또는 질량분석기(mass spectrometer)를 사용한다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 표준물질

표준물질로는 DNPH 유도화된 알데하이드(혹은 케톤)이 아세토나이트릴에 용해된 표준물질을 사용한다. 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 뷰티르알데하이드, n-발레르알데하이드 및 iso-발레르알데하이드의 2,4-디니트로페닐하이드라존 유도체화물 단일물질 또는 일정농도로 희석된 혼합 표준용액을 준비한다. GC로 분석하는 경우 내부표준물질은 에틸아세테이트를 용매로 한 0.1mg/mL의 디페닐아민용액을 사용한다.

4.2 용매

4.2.1 아세토나이트릴(Acetonitrile :시료 추출 및 HPLC 이동상 용매, HPLC 등급)

4.2.2 증류수 (HPLC 이동상 용매, HPLC 등급)

4.2.3 테트라하이드로퓨란 (Tetrahydrofuran : HPLC 이동상 용매, HPLC 등급) 알데하이드와 케톤류의 HPLC 분리능 향상에 도움을 주므로 사용을 권장한다.

4.2.4 에틸아세테이트 (Ethylacetate)

기체크로마토그래프에 주입(1 μ L를 주입한다)하였을 때 알데하이드 화합물이 유도체화된 2-4-디니트로페닐하이드라존의 머무름 시간에서 봉우리(Peak)를 나타내지 않는 것 이어야 한다.

5. 시료채취 및 관리

시료의 채취는 현장에서 DNPH 카트리지를 사용하여 채취하거나 시료채취주머니를 사용하여 채취할 수 있다

5.1 시료채취방법

5.1.1 시료채취주머니를 사용할 경우 시료채취는 5 분 이내에 이루어지도록 한다. 채취된 시료는 DNPH카트리지에 1~2 L/분의 유량으로 채취 한다.

5.1.2 현장에서 DNPH카트리지로 채취할 때에는 시료공기를 유속 약 1~2 L/분으로 5 분 이내에 이루어 지도록 한다.

5.1.3 알데하이드 시료채취 시 공기 중 오존에 의한 방해물을 제거하기 위해 내경 1.0 cm \times 길이 4 cm의 폴리프로필렌 튜브에 KI 결정을 채운 오존 스크러버를 그림 3 과 같이 DNPH 카트리지 앞에 연결하여 시료를 채취 한다.

5.1.4 채취된 시료는 알루미늄포일로 포장하여 외부공기와 차단할 수 있는 비닐봉지 (예시: 지퍼백)에 이중으로 밀봉하여 저온, 차광, 밀봉 상태로 보관(10 ℃이하)하여 운 반하며 용매로 추출하기 전까지 냉장(4 ℃이하) 보관 한다. 시료가 저장되는 냉장고는 실험에 사용되는 시약이나 기타 오염물질에서의 오염의 영향이 없는 곳 이어야 한다.

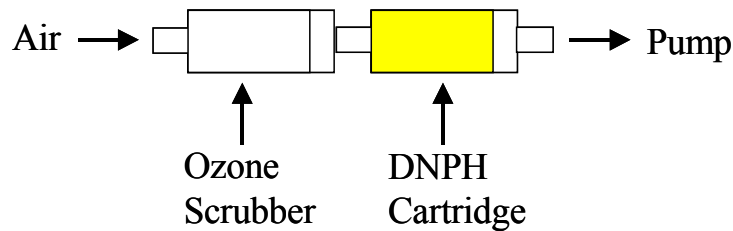


그림 2. DNPH 카트리지 시료채취 방법

6. 정도관리(QA/QC)

6.1 분석기기의 설치조건

6.1.1 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부 식 기체나 먼지가 적고, 실온 5~35 ℃, 상대습도 85 %이하로서 직사광선이 쏘이지 않는 곳으로 한다.

6.1.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

6.1.2.1 공급전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압 의 10 % 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

6.1.2.2 전자기유도는 대형변압기, 고주파가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도 를 받지 않는 것이어야 한다.

6.1.2.3 접지저항 10 Ω이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

6.2 분석전 준비

6.2.1 장치의 고정설치 여부 확인

6.2.1.1 장치를 설치하고 기체류의 배관을 한 다음, 기체의 누출이 없는가를 확인한다. 이때 가스통은 화기가 없는 실외의 그늘진 곳에 넘어지지 않도록 고정하여 설치한다.

6.2.1.2 장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

6.2.2 분리관의 부착 및 기체 누출시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 제조된 분리관을 장치에 부착한 후, 운반기체의 압력을 사용압력 이상으로 올리고, 컬럼 등의 접속부에 누출시험²¹⁾을 하며 누출이 없음을 확인한다.

6.2.3 시료의 준비

분석하는 시료를 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

6.3 분석결과와 기재

6.3.1 일반사항

6.3.1.1 시료채취일

6.3.1.2 시료채취자명

6.3.1.3 시료채취장소

6.3.2 분석조건

6.3.2.1 전처리장비 : 전처리 방식, 온도설정, 유로구성 등

6.3.2.2 시료주입장치 : 시료주입장치의 종류와 특성을 명기 한다

6.3.2.3 시료 및 표준품 주입량, 및 주입방법 .

6.3.2.4 GC/HPLC분석조건을 명기. 컬럼 종류 및 제원, 오븐의 조건, 유속, 유량, 검출기의 종류, split 조건.

6.3.2.5 검출기 조건 및 검출방식 .

6.3.3 분석결과

6.3.2.1 성분의 확인방법 : 표준품 및 시료의 크로마토그램에서 각 피크의 머무름 시간과 분리도를 나타낸다.

6.3.2.2 표준품 및 시료의 정량결과를 나타 낸다. 표준품 및 시료의 분석크로마토그램에서의 봉우리 적분량 결과와 표준품의 검정곡선 결과를 나타낸다.

6.3.2.3 시료의 측정결과 검정곡선에 따른 시료의 측정농도의 결과를 나타낸다.

21) 열전도도 방식과 같은 누출감지기를 사용한다.

6.3.4 정량법 표준물질의 종류, 순도와 혼합물일 경우에는 농도범위 및 제조방법을 명기 한다.

6.4 내부정도관리방법

6.4.1 최소검출한계측정

최소검출한계(Minimum Detection Limit, MDL)는 알데하이드류 표준용액을 측정하며 i-발레르알데하이드로서 1 ppb 이하 이어야 한다. 검출한계를 결정하기 위해서는 검출한계에 다다를 것으로 생각되는 카르보닐류 표준품의 농도를 7번 반복 측정한 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.14²²⁾를 곱한다.

6.4.2 현장 공 시료 (Field Blank)의 평가

현장 공 시료는 실제 공기에 노출되지 않는다는 점 이외에는 시료의 운송과 저장 및 분석과정에서 실제시료와 항상 동일하게 취급 한다.

6.4.3 분석정밀도 및 직선성

동일한 시간동안 동일한 조건에서 3회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 피크(peak)의 머무름시간(RT: Retention Time)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정·분석의 정밀도는 3 회 반복 분석의 표준편차로서 구하고 이 값은 표준용액 1 mg/L의 농도에서 10 %이내로 한다. 직선성은 0.1~10 mg/L 범위에서 $r^2 = 0.98$ 이상 이어야 한다.

6.4.4 정도관리 주기

내부정도관리주기는 분기 1회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석장비의 주요부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

6.4.5 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기본자료(Raw data)는 정도관리철에 같이 보관 하여야 한다.

7. 분석절차

7.1 DNPH 유도체화 액체크로마토그래프(HPLC/UV) 분석법

22) 7회 반복분석에 대한 99% 신뢰구간에서의 자유도 값

7.1.1 시료추출방법

7.1.1.1 추출에 사용하는 모든 유리기구(아세트나이트릴로 세척한 후 60 ℃ 이상에서 건조한다.

7.1.1.2 스탠드에 10 mL 주사기(Luer Type)를 고정시키고, 눈금이 매겨진 시험관(혹은 표선이 있는 용량플라스크)를 바닥에 고정시킨다.

7.1.1.3 주사기에 채취된 DNPH 카트리지를 끼운다.

7.1.1.4 디스펜서(10 mL용량)를 이용해 주사기에 아세트나이트릴을 3~5 mL 범위의 일정량을 주입한다. 이 때 추출용액 주입량은 채취된 시료량에 따라 조절할 수 있다.

7.1.1.5 주입한 아세트나이트릴 용매로 약 1 분 동안 DNPH 유도체를 추출하여 눈금 있는 시험관(혹은 용량플라스크)에 받는다.

7.1.1.6 추출된 용액에 아세트나이트릴을 조금 더 첨가하여 정확히 5 mL가 되도록 맞춘다.

7.1.1.7 시험관 (혹은 용량 플라스크)의 DNPH 유도체 추출물 일정량을 피펫을 이용해 갈색 바이알에 옮긴다.

7.1.1.8 공시료는 시료채취에 사용되지 않은 새로운 DNPH 카트리지에 대하여 위와 같이 추출한다.

7.1.1.9 갈색 바이알에 옮긴 시료는 밀봉하여 냉장 보관하며, 추출된 시료는 특별한 사유가 없는 한 2 주일 이내에 분석한다.

7.1.2 표준용액 제조

7.1.2.1 고농도표준물질을 이용하여 0.1~10 mg/L 범위 내에 3~5개의 다른 농도 수준으로 아세트나이트릴로 희석하여 검정곡선을 작성하는데 사용한다.

7.1.2.2 DNPH 유도체 혼합용액중의 알데하이드 개별물질의 농도는 아래 식을 이용하여 환산한다.

$$\text{알데하이드농도}(mg/L) = \frac{\text{알데하이드분자량}(g)}{\text{DNPH유도체의분자량}(g)} \times \text{DNPH유도체의농도}(mg/L)$$

표 3. 표준혼합용액 중 DNPH 유도체와 알데하이드 개별 물질의 상응 농도 환산표

알데하이드	분자량 (g)	DNPH 유도체 분자량 (g)	DNPH 유도체 1 mg/L에 상응하 는 각 알데하이드의 농도 (mg/L)
아세트알데하이드	44.1	224.2	0.196
프로피온알데하이드	58.1	238.2	0.244
뷰티르알데하이드	72.1	252.4	0.286
발레르알데하이드	86.1	266.2	0.324

7.1.3 HPLC 분석 방법

7.1.3.1 용출된 DNPH 유도체는 자외선 영역에서 흡광성이 있으며 350~380 nm에서 최대의 감도를 가지므로 자외선검출기의 파장을 360 nm에 고정시켜 분석한다.

7.1.3.2 고정상으로는 C₁₈ 분리관(4.6 mm × 150 mm)을 사용하거나 봉우리(peak)분리능이 동등하거나 우수한 것을 사용한다.

7.1.3.3 이동상으로는 분당 1 mL의 유량으로 아세토니트릴(이동상 A)과 증류수, 아세토니트릴, 테트라하이드로퓨란 혼합용액(50:45:5, 이동상 B)을 사용 할 수 있다.

7.1.3.4 이동상 B의 혼합비율은 기기 감도나 분리관 종류에 따라 조절해야 한다.

7.1.3.5 HPLC 구성과 운전조건에 관한 일례는 표 3과 같다.

표 4. HPLC 구성 및 운전 조건 (예)

주입기	20 uL 샘플 루프 (sample loop)
분리관	ODS (C ₁₈) 4.6 mm × 250 mm (가드 칼럼과 함께 사용 권장)
분리관 온도	상온
검출기	자외선 검출기
이동상	이동상 A : 아세토나이트릴 100 (V %) 이동상 B : 물/아세토나이트릴/테트라하이드로퓨란 50/45/5 (V %)
용리 기울기	0~2 분 : 용매 B 100%, 2~25 분 : 용매 A (0 %에서 50 %로 증가), 용매 B (100 %에서 50 %로 감소) 25~30 분 : 용매 A (100%)
이동상 용매 유량	1.0 mL/분
시료 주입량	20 uL
검출 파장	흡광도 360 nm

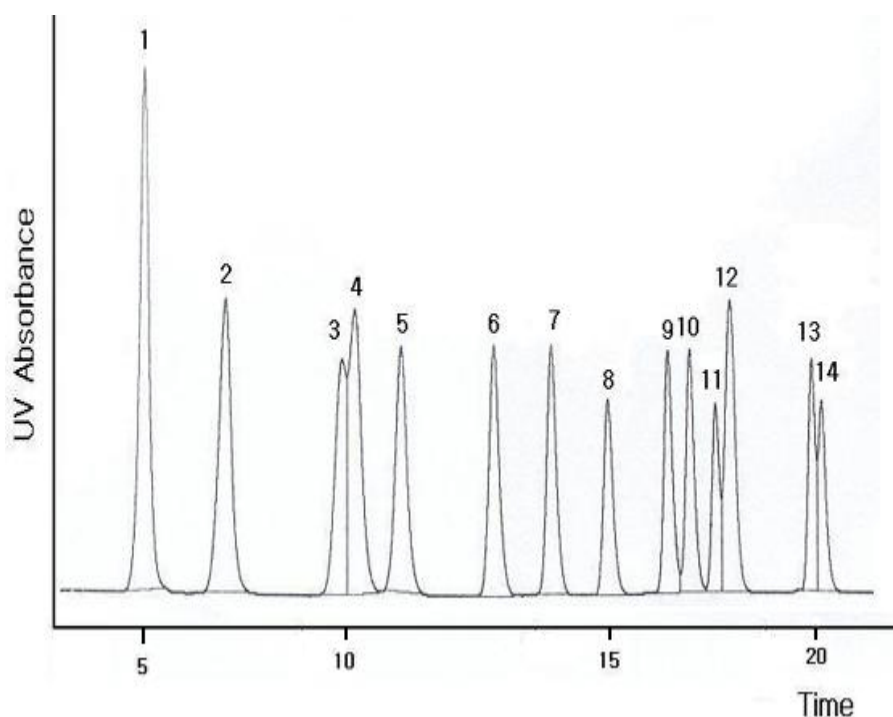


그림 3. 주요 알데하이드 및 케톤화합물 표준 혼합용액의 HPLC 크로마토그램(예).

표 5. 주요 알데하이드 및 케톤화합물 표준 혼합용액

번호	대상물질	화학식
1	Formaldehyde	CH ₂ O
2	Acetaldehyde	CH ₃ CHO
3	Acrolein	CH ₂ CH ₂ CHO
4	Acetone	CH ₃ COCH ₃
5	Propionaldehyde	C ₂ H ₅ CHO
6	Crotonaldehyde	CH ₃ CHCHCHO
7	Butyraldehyde	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO
8	Benzaldehyde	C ₆ H ₅ CHO
9	iso-Valeraldehyde	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO
10	n-Valeraldehyde	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO
11	o-Tolualdehyde	CH ₃ C ₆ H ₄ CHO
12	m-Tolualdehyde	CH ₃ C ₆ H ₄ CHO
	p-Tolualdehyde	CH ₃ C ₆ H ₄ CHO
13	Hexaldehyde	CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO
14	2,5-Dimethylbenzaldehyde	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CHO

7.1.4 검정곡선 작성

7.1.4.1 표준물질을 이용하여 0.1~10 mg/L 범위내에 3~5 개의 다른 농도 수준으로 아세트나이트릴로 희석하여 측정하고 검정곡선을 작성 한다.

7.1.4.2 검정곡선 작성 시 x 축은 표준물질의 봉우리면적을 나타내며, y 축은 표준용액의 농도 (ug/mL)를 나타낸다. 만약, 공시료에 측정대상물질이 검출되면 그 양만큼 실제 시료에 대해서 이를 보정한다. 이 때, 표준용액의 농도는 "7.1"의 DNPH 유도체의 농도가 아닌 측정 대상 알데하이드로 환산된 농도를 적용하여야 한다.

7.1.5 농도계산

7.1.5.1 알데하이드 농도는 다음 식을 이용하여 계산 한다 (표준상태 ; 25℃, 1기압 기준).

$$\text{알데하이드 농도 (ug/m}^3\text{)} = \frac{A_a - A_b}{V_m \times \frac{P_a}{760} \times \frac{298}{273 + T_a}} \quad (\text{식 3})$$

여기서,

A_a = 시료 중 알데하이드 량 (ng)

A_b = 공 시료 중 알데하이드 량 (ng)

V_m = 측정된 온도와 압력 하에서 총 공기시료 부피 (L)

P_a = 평균 대기압력 (mmHg)

T_a = 평균 대기온도 (°C)

7.1.5.2 부피 농도(ppb)는 다음 식을 이용하여 환산 한다 (25 °C, 1기압 기준).

$$\text{시료농도(ppb)} = \text{시료농도}(\mu\text{g}/\text{m}^3) \times \frac{24.46 \text{ L}}{\text{분자량(g)}} \quad (\text{식 4})$$

7.1.6 결과의 표시

표 6. 결과의 표시

물질명	결과표시	유효자리수	수치맞음 법
아세트알데히드	0.00	0.000	KSA 3251-1에 따름
프로피온알데하이드	0.00	0.000	
뷰티르알데하이드	0.000	0.0000	
n-발레르알데하이드	0.000	0.0000	
I-발레르알데하이드	0.000	0.0000	

7.2 DNPH 유도체화 기체크로마토그래프(GC) 분석법

7.2.1 시료추출방법

7.2.1.1 추출에 사용하는 모든 유리기구는 아세트나이트릴로 세척한 후 60 °C 이상에서 건조한다.

7.2.1.2 스탠드에 10 mL 주사기(Luer Type)를 고정시키고, 눈금이 매겨진 시험관(혹은 표선이 있는 용량플라스크)를 바닥에 고정시킨다.

7.2.1.3 채취된 DNPH 카트리지 하단에 강 양이온 교환수지를 연결한 후 DNPH 카트리지 상단에 주사기를 연결한다.

7.2.1.4 디스펜서(10 mL)를 이용해 주사기에 아세트나이트릴을 3~5 mL 주입한다.

7.2.1.5 주입한 아세트나이트릴 용매를 자연낙하 또는 1mL/분의 유속으로 DNPH 유도체를 추출하여 눈금 있는 시험관에 받아낸다.

7.2.1.6 추출된 용액을 구테르나다니쉬 농축장치 또는 증발장치를 이용하여 약 50 μ L(약 1방울)이 되도록 증발시킨다. 잔류하는 알데하이드 유도체화물에 1 mL의 에틸아세테이트를 가하여 녹인다.

7.2.1.7 시험관 (혹은 용량 플라스크)의 DNPH 유도체 추출물 용액에 디페닐아민 내부표준용액을 80 μ L를 가하여 정확히 5 mL가 되도록 맞춘다..

7.2.1.8 시험관 (혹은 용량 플라스크)의 DNPH 유도체 추출물 일정량을 피펫을 이용해 갈색 바이알에 옮긴다.

7.2.1.8 공시료는 시료채취에 사용되지 않은 새로운 DNPH 카트리지에 대하여 위와 같이 추출한다.

7.2.1.9 갈색 바이알에 옮긴 시료는 밀봉하여 냉장 보관하며, 추출된 시료는 특별한 사유가 없는 한 2 주일 이내에 분석한다.

7.2.2 표준용액의 제조

각 알데하이드-2,4-DNPH 유도체의 농도는 0.1 mg/mL의 것을 사용한다.

7.2.2.1 검정곡선 작성용 표준용액

검정곡선의 작성은 0.1mg/mL 농도인 알데하이드-히드라존 표준용액을 단계적으로 희석하여 알데하이드-2,4-DNPH유도체 용액 1mL마다 미리 제조한 내부표준용액 80 μ L를 주입한 것을 분석용액으로 하여 이 중 1 μ L를 GC에 주입하여 분석한다.

7.2.2.2 희석배율은 실제 시료의 농도 예상 범위에 따라 변경할 수 있다.

7.2.3 기체크로마토그래피 분석방법

7.2.3.1 기체크로마토그래피용 시료 1~2 μ L 정도를 주사기(Micro Syringe)를 사용하여 시료도입부에 주입한다.

7.2.3.2 상기의 조작에 의하여 정량한계에 달하지 아니하는 경우에는 시료를 농축기로 사용하여 1 mL 까지 농축하여 기체크로마토그래프분석을 행한다.(농축시에 기벽에 결정이 나타날 수가 있으므로 주의하여야 한다.) 만일 채취용액의 바탕시험결과 목적화합물의 머무름시간에 봉우리가 검출되었을 경우에는 이를 제하고 정량한다.

7.2.3.3 기체크로마토그래프는 검출기로서 불꽃이온화검출기(FID), 질소인검출기(NPD), 질량분석기(Mass Spectrometer)를 사용한다.

7.2.3.4 분리관은 DB-5와 분리능이 동등하거나 우수한 것을 사용 한다
7.2.3.5 시료주입부의 온도는 섭씨 250 $^{\circ}$ C정도로 유지한다.

7.2.3.6 분리관의 온도는 200 $^{\circ}$ C에서 220 $^{\circ}$ C까지 승온 하여 분석한다.

7.2.3.7 운반 가스는 헬륨 혹은 질소를 사용하고 그 유속은 1.5 mL/분으로 한다.

7.2.3.8 기기분석조건과 크로마토그램을 표 6과 그림 3에 나타내었다.

표 6. 기기분석조건(예)

구 분	조 건
분리관	HP-5 (Cross linked 5% PhMe Silicone, 0.2mm×0.33 μ m, 25m)
주입구 온도.	250℃
검출기 온도.	250℃
온분 온도 조건	100℃(1 분)→20℃/분→160℃(40 분)→3℃/분→200℃
시료주입량	1 μ L

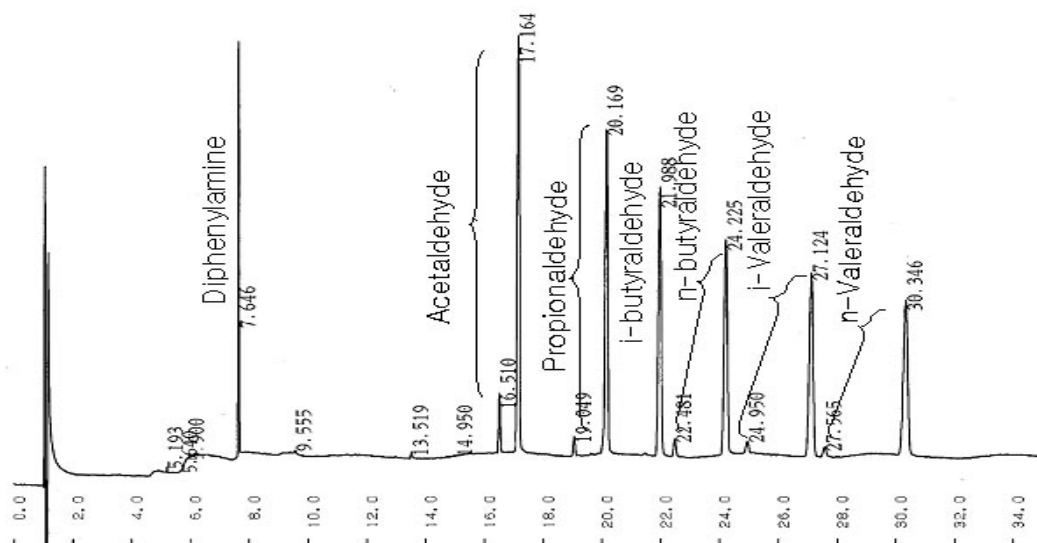


그림 3. Aldehyde-DNPH 유도체의 크로마토그램 (예)

7.2.4 검정곡선의 작성

검정곡선은 가로축에 알데하이드류의 주입량(M_x)과 디페닐아민의 주입량(M_s)의 비(M_x/M_s)를 세로축에는 분석하여 얻은 알데하이드류-2,4-DNPH의 봉우리면적(A_x)과 디페닐아민의 봉우리면적(A_s)의 비(A_x/A_s)로 두어 직선관계가 성립하는 범위에서 관계선을 구한다. 알데하이드류-2,4-DNPH에는 입체 이성체가 존재하며 이들이 크로마토

그램상에서 분리되어 나타나므로, 각각의 입체 이성체의 머무름시간을 확인하고 그 모든 봉우리면적을 합한 것을 알데하이드류-2,4-DNPH의 면적으로 한다. 알데하이드류-2,4-DNPH에 해당하는 알데하이드의 양은 아래 식에 따라 계산한다.

$$Aldehyde \text{ 량} = \frac{Aldehyde \text{ 분자량}}{AldehydeDNPH \text{ 분자량}} \times \text{주입한 } AldehydeDNPH \text{ 무게} \quad (\text{식 } 5)$$

7.2.5 농도 계산

아래 산출식에 따라 분석된 알데하이드의 농도(표준상태 ; 25 ℃, 1기압)를 계산한다.

$$C = \frac{24.46 \times (Aa - Ab)}{M_w \times V \times \frac{298}{273 + t} \times \frac{P}{760}} \quad (\text{식 } 6)$$

여기서,

- C : 대기중 알데하이드농도 (ppm)
- Aa : 시료중 알데하이드양 (ng)
- Ab : 공시료중 알데하이드량(ng)
- V : 시료흡인량 (L)
- t : 시료채취시 온도 (℃)
- Mw : 검정곡선에 의한 알데하이드량 (ng)
- P : 시료채취시의 대기압(mmHg)

7.2.6 결과의 처리

7.1.6에 따른다.

제 5 항 스타이렌 시험방법

1. 개 요

1.1 목적

스타이렌은 악취방지법에 단일악취물질로서 지정악취물질로 정하고 있으며 이 방법은 대기 환경 중에 존재하는 스타이렌의 농도를 측정하기 위한 시험방법이다. . 배출허용기준은 공업지역 0.8 ppm 이하, 기타지역 0.4 ppm, 엄격한 배출허용기준은 0.4~0.8 ppm 이다

1.2 측정범위

스타이렌은 단일악취물질로서 시료는 부지경계선에서 채취한다. 고체흡착관을 이용한 방법, 캐니스터를 이용한 방법, 시료채취주머니를 이용한 방법을 시료채취방법으로 하고 저온농축-기체크로마토그래피(이하 GC로 한다)방법과 고체상미량추출장치(이하 SPME라 한다)-기체크로마토그래피로 분석 한다

2. 용어 정의

2.1 열탈착 (Thermal Desorption)

고온과 불활성기체를 이용하여 흡착제로부터 휘발성유기화합물을 탈착시켜 기체크로마토그래피로 전달하는 과정이다.

2.2 2단 열탈착 (2nd Thermal Desorption)

흡착제로부터 분석물질을 열 탈착하여 저온농축 관에 농축한 다음, 저온농축관을 가열하여 농축된 화합물을 기체크로마토그래피로 전달하는 과정이다.

2.3 돌파부피(Breakthrough Volume)

시료 채취 시에 분석대상물질이 흡착관에 채취되지 않고 흡착 관을 통과하는 부피 즉, 흡착관에 충전된 흡착제의 최대흡착부피를 말한다. 또는 두개의 흡착 관을 직렬로 연결할 경우, 후단의 흡착관에 채취된 양이 전체의 5 % 이상을 차지할 경우의 공기부피를 말한다.

2.4 안전부피(Safe Sample Volume, SSV)

분석대상물질의 손실 없이 안전하게 채취할 수 있는 일정농도에 대한 공기의 부피를 말한다. 채취에 사용되는 흡착관의 최대흡착부피 2/3에 해당하는 값을 적용한다.

2.5 머무름 부피(Retention Volume)

흡착관 으로부터 분석물질을 탈착하기 위하여 필요한 운반기체의 부피를 측정함으로써 결정된다.

2.6 흡착관의 안정화(Conditioning)

흡착관을 사용하기 전에 열 탈착 장치에 의해서 보통 350 ℃(흡착제별로 사용하는 최고온도를 고려하여 조정)에서 순도 99.999 %이상의 헬륨기체 50 mL/분으로 적어도 2 시간 동안 안정화시킨 후 사용한다. 시료채취 이전에 흡착관의 안정화여부를 사전 분석을 통하여 확인해야 한다.

2.7 분리관(Capillary Column)

본 시험방법에서는 모세관형 분리관을 사용하고, 저온농축온도 및 열 탈착 장치의 구성에 따라서 내경 및 필름두께를 선택하여 규정물질의 항목별 검출 분리능이 1이상($R \geq 1$) 되는 것을 사용한다. 시판되고 있는 분리관은 가능한 목적성분의 시험성적서가 첨부된 것을 사용하는 것이 좋다.

3. 측정장치 및 기구

3.1 시료채취장치

3.1.1 고체흡착관을 이용한 시료채취장치

이 방법은 고체분말표면에 기체가 흡착되는 것을 이용하는 방법으로 채취장치는 그림1과 같이 흡착관, 흡인펌프 및 유량계로 구성한다.

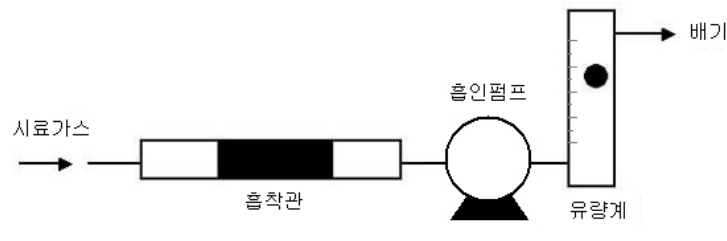


그림 1. 고체흡착관을 이용한 시료채취장치

3.1.1.1 흡착관

흡착관은 스테인리스강 또는 유리로 된 관에 측정대상 성분에 따라 흡착제를 선택하고 각 흡착제의 돌과부피를 고려하여 충전한 후에 사용한다. 흡착관은 시판되고 있는 별도 규격 제품을 사용할 수 있다. 각 흡착제는 반드시 지정된 최고온도범위와 기체유량에 따라 사용되어야 하며, 흡착관은 사용하기 전에 반드시 안정화(Conditioning)단계를 거쳐야 하며, 확인된 흡착관은 외부 공기로부터 오염이 되지 않도록 밀폐용 마개와 PTFE 페럴(Ferrules)을 이용하여 막아서 보관한다. 이를 24시간 이내에 사용하지 않을 경우에는 4 ℃의 냉암소에서 보관하여야 한다.

3.1.1.2 흡인펌프

흡인펌프는 유량 50~200 mL분을 유지할 수 있어야 하며 유량의 안정성은 시료 채취 시간 동안 5 %이내야 한다.

3.1.1.3 유량계

유량계는 시료를 흡인할 때의 유량을 측정하기 위한 것으로 적산유량계 또는 순간 유량계를 사용한다. 사용하는 유량계는 정기적으로 유량교정을 실시해야 한다.

3.1.2 캐니스터를 이용한 시료 채취장치

3.1.2.1 캐니스터의 조건 및 관리

캐니스터는 내벽을 불활성 처리한 스테인리스강 재질이거나, 내벽을 유리로 코팅하여 보다 안정성을 향상시킨 캐니스터를 사용하는 것을 원칙으로 한다. 캐니스터의 밸브 역시 스테인리스강 등으로 구성되어야 하며, 휘발성유기화합물 전용밸브가 사용되어야 한다.

3.1.2.2 캐니스터 세척(Cleaning)

시료공기를 채취 사용한 후 반드시 다음의 과정으로 반드시 세척을 하여야 한다. 고 순도의 질소기체 또는 순수공기를 용기에 주입하고 배기하는 과정을 6 회 이상 반복하며, 세정에 사용하는 고순도기체가 탄화수소를 포함하고 있어서는 안된다. 캐니스터의 세척과정의 반복 시에는 휘발성 유기화합물질이 없는 증류수를 첨가하여 캐니스터 내부의 극성 불순물이 세척될 수 있도록 한다. 불순물 또한 배기과정에서 진공펌프의 오일증기(Oil Vapor)로 인한 오염도 일어날 수 있으므로 이를 방지하여야 한다. 이를 위해서 캐니스터를 구성하는 모든 장치는 고순도 용매로서 세정하고 가열처리한 후에 사용하여야 하며, 기체의 주입과 배기 중간에 질소 트랩(Trap)을 사용하여 주입기체에서 들어갈 수 있는 탄화수소 불순물을 제거하고, 배기 시에는 펌프의 오일 등 역류(Back Stream)에 의한 오염을 막아야 한다. 만일, 고농도의 휘발성유기화합물이 용기에 주입되어 기체의 주입, 배기만으로 세정이 불가능할 경우에는 용기를 캐니스터 전용 세척장치에 넣고 가열하여 세정하는 방법을 사용하여야 한다. 또한, 세정이 된 캐니스터는 분석시스템에 연결하여 제대로 세정이 되었는지 바탕시험을 통하여 확인하여야 한다.

3.1.3 시료채취주머니를 이용한 시료채취장치

3.1.3.1 시료흡인펌프

흡인유량이 1~10 L/분으로 취기흡착성이 낮은 판막식펌프(테프론재질)로 된 것을 사용한다.

3.1.3.2 시료채취주머니

취기성분이 흡착, 투과 또는 상호반응에 의해 변질되지 않는 것으로서 재질은 테프론(Teflon), 테드라(Tedlar), 폴리에스테르(Polyester)로서 이보다 취기흡착성이 낮은 것으로서 내용적이 3~20 L 정도의 것으로 한다.

3.2 측정장치

3.2.1 저온농축장치

저온농축장치는 고체흡착관을 고온 열탈착 할 수 있는 장치나 캐니스터에서 시료를 흡인 할 수 있는 구조 이어야 한다. 고체흡착관의 탈착 온도는 350 ℃ 까지 가열하면서 이동상 가스를 흘려 흡착된 시료를 열탈착 할 수 있어야 한다. 캐니스터의 시료흡인 유속은 10~500 mL/분의 유속으로 저온농축관으로 흡인할 수 있어야 하며 캐니스터(6L용량)의 시료흡인량을 2 L까지 흡인할 수 있어야 한다. 저온농축관에 유리비드(Glass Bead)장치한 경우 시료의 저온농축을 위하여 냉매²³⁾를 사용하여 -180 ℃ 온도

이하로 유지할 수 있어야 한다. 저온농축관에 고체흡착제(예 ; Tenax)를 사용할 경우 -10 ℃ 이하의 온도를 유지(전기냉각방법 혹은 냉매)하여 저온농축 할 수 있어야 한다.

3.2.1.1 저온농축관 누출확인

각 흡착관은 분석하기 전에 누출시험을 실시한다. 흡착관이 부착된 열 탈착 장치와 연결된 GC의 주입구를 막고, 운반기체를 모든 유로에 일정 압력으로 흘렸을 때, 일정시간 압력이 유지되는지를 확인한다. 만약, 누출이 확인되면 장치를 정지한다.

3.2.1.2 퍼지용 기체(Purge Gas)

흡착관을 열 탈착하기 전에 운반기체를 사용하여 실내공기온도에서 흡착 관과 각 시료가 흐르는 유로를 퍼지 시킨다. 이러한 것은 시료를 건조시켜주고 분석대상물질과 흡착제의 산화를 방지하여 분석결과의 신뢰성을 높여주고 분석 컬럼의 수명을 연장시켜 준다. 퍼지용 기체는 99.999 %이상의 순도를 지닌 비활성기체를 사용한다.

3.2.1.3 시료분할(Splitting)

측정결과 시료의 농도가 검량선의 범위를 초과할 경우와 수분의 간섭으로 인한 컬럼과 검출기의 피해를 최소화하기 위해 분할(Splitting)주입을 실시할 수 있다. 이 경우에는 보통 10 : 1 정도 분할하는 것이 적당 하다.

3.2.1.4 시료의 탈착(Desorb)

시료를 채취한 고체흡착관은 오염되지 않은 장갑을 사용하여 마개를 제거한 후, 열탈착 장치에 장착한다. 이때, 흡착관내의 수분을 제거하기 위해서 흡착관을 시료채취 반대 방향으로 연결하여 탈착시킨다. 그런 다음 흡착관을 흡착제의 종류에 따른 운반기체 유량과 가열온도를 설정하여 시료가 완전히 이송될 수 있도록 탈착하고, 탈착된 시료는 설정된 온도이하의 저온농축관으로 이송된다. 저온농축관으로 이송된 시료를 다시 가열탈착 한다. 열탈착시료를 분리관으로 주입할 때 시료를 적당히 분할(split)하여 주입할 수 있다. 분리관의 유량을 조정하고 기체크로마토그래피로 이송한다. 저온농축 및 열 탈착 시 온도설정 조건은 사용하는 흡착제나 분석대상물질에 따라서 최적으로 조건으로 설정하여 사용한다.



그림 2. 고체흡착관의 시료채취방향과 열탈착방향

23) 냉매는 액체질소, 액체산소, 액체알곤을 사용 할수 있으며 액체질소로서 직접 냉각 시에는 시료 중에 함유된 공기중 질소나 이동상으로 사용하는 질소가 응축될 수 있으므로 솔레노이드 밸브에 의한 온도 조절장치가 장착된 경우에 한하여 사용할 수 있다. 액체산소를 사용할 경우에는 화재의 위험이 있으므로 주의를 하여야 한다.

3.2.1.5 수분제거장치

캐니스터로 채취시료를 저온농축 할 경우 수분제거장치(Nafion Dryer)를 사용하여 시료 중의 수분을 제거하는 장치를 사용할 수 있어야 한다.

3.2.2 분리관(column)

비극성으로 유리, 실리카 재질로 된 관의 내벽에 고정상이 결합된 분리관을 사용하며, 길이는 충분한 분해능을 갖기 위해 일반적으로 30~60 m길이의 내경은 0.25~0.53 mm 인 것을 사용할 수 있다.

3.2.3 검출기(detector)

스타이렌의 분석검출기는 불꽃이온화검출기(FID), 질량분석계(Mass)를 사용한다. 질량분석계의 조건은 스캔모드(Scan Mode)에서 ppb 수준의 대상물질에 대한 확인과 분석이 가능하며, 선택이온모드에서는 이보다 높은 감도로도 분석이 가능하다.

3.2.4 운반기체(Carrier Gas)

기체크로마토그래프의 이동상으로 기체크로마토그래피로 주입된 시료를 분리관과 질량분석계로 옮겨주는 역할을 하며, 비활성의 건조하고 순수한(99.999 %이상) 질소 혹은 헬륨을 사용한다.

3.2.5 SPME(Solid Phase Micro Extractor)

SPME장치는 일정한 두께로 흡착 코팅한 파이버와 일반적인 주사기를 변형한 모양으로 되어야 한다. SPME 파이버는 carboxen/polydimethylsiloxane (CAR/PDMS)이 75 ~ 85 μm 으로 입혀진 파이버를 사용한다. 파이버는 사용전에 GC 주입구에서 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 가열하여 안정화 한 후 사용한다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 고체흡착관

고체흡착관은 수분의 영향을 받지 않으며, 스타이렌을 잘 흡착할 수 있는 흡착제(Tenax TA, Carbotrap 300 등 동등 이상 의 흡착성능을 가진 것)를 사용한다.

4.2 스타이렌 표준물질

표준물질은 소급성 명시된 가스상 ppm농도의 인증표준물질을 구입하여 ppb농도로 희석하여 사용한다. ppm 농도를 ppb 농도로 희석장치(Diluter)를 사용하여 제조한다. 최초

농도가 ppb 농도의 표준가스를 사용할 수도 있다.

5. 시료채취 및 관리

시료채취지점은 배출지점에서 측정하지 않는 한 배출지점의 영향을 받지 않는 곳에서 측정하고 측정지점과 배출지점이 관계된 상황을 기록지에 기록한다. 강한 풍속, 나쁜 기상상태 및 입자의 영향을 방지하기 위해 보호막(Shelter)을 설치한다.

5.1 고체흡착관을 이용한 시료채취방법

고체흡착관 뒤에 유량계를 장착시키고 흡인펌프를 작동시킨 후, 유량을 150~200 mL/분으로 시료가스의 양이 약 1 L 이상 되도록 짧은 시간에 채취한다. 총 시료 채취량의 확인은 적산 유량계를 이용하고 유량의 안정성을 파악하기 위해 시료채취 전후의 유량을 비교하여 10 %이내인가를 확인한다. 만약 채취 후 1 시간 이내에 분석하지 못할 경우, 흡착관의 마개를 닫고 알루미늄호일 등으로 밀봉한 후, 분석 시까지 4 ℃ 냉장 보관하여야 한다. 시료채취와 기기분석이 완료된 고체흡착관은 흡착제의 종류별로 250~320 ℃의 범위에서 30~60분 고온 열세척(Thermal Cleaning)을 하여 사용한다.

5.2 캐니스터를 이용한 시료 채취방법

시료채취에 사용되는 캐니스터는 정제시스템에 의하여 정제된 후 사용되어야 한다. 시료를 채취하기 위해 내부의 압력은 고진공(0.05 mmHg)을 유지된 상태이어야 한다. 현장에서의 시료채취는 시료의 주입부분에 입자상물질의 제거를 위해 유리 재질의 필터를 사용 할 수 있다. 시료의 채취방법은 순간 채취(Grap Sampling)로 채취하고자 하는 지점에서 캐니스터의 시료주입밸브를 열어 순간적으로 시료가 캐니스터의 음압에 의해 채취 되도록 한다. 캐니스터 내부용적(최소 6 L이상) 이상의 많은 양을 채취하길 원하거나, 정압(Positive Pressure)으로 시료기체를 분석기에 주입하기를 원하는 경우에는 시료 채취장치에 펌프(Air Pump)를 부착하여 2 기압 정도의 압력으로 용기에 충전하여 2 배 용량의 시료 채취를 할 수도 있다.

5.3 시료채취주머니를 이용한 시료채취방법

시료채취주머니에 판막식펌프로 시료공기를 1~10 L/분의 유량으로 5 분 이내 시료 채취가 이루어지도록 한다.

6. 정도관리(QA/QC)

6.1 분석기기의 설치조건

6.1.1 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식 기체나 먼지가 적고, 실온 5~35 °C, 상대습도 85 %이하로서 직사광선이 쏘이지 않는 곳으로 한다.

6.1.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

6.1.2.1 공급전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압의 10% 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

6.1.2.2 전자기유도는 대형변압기, 고주파가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다.

6.1.2.3 접지저항 10 Ω이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

6.2 분석전 준비

6.2.1 장치의 고정설치 여부 확인

6.2.1.1 장치를 설치하고 기체류의 배관을 한 다음, 기체의 누출이 없는가를 확인한다. 이때 가스통은 화기가 없는 실외의 그늘진 곳에 넘어지지 않도록 고정하여 설치한다.

6.2.1.2 장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

6.2.2 분리관의 부착 및 기체 누출시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 제조된 컬럼을 장치에 부착한 후, 운반기체의 압력을 사용압력 이상으로 올리고, 분리관 등의 접속부에 누출시험²⁴⁾을 하며 누출이 없음을 확인 한다.

24) 열전도도 방식과 같은 누출감지기를 사용한다.

6.2.3 시료의 준비

분석하는 시료를 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

6.3 분석결과와 기재

6.3.1 일반사항

6.3.1.1 시료채취일

6.3.1.2 시료채취자명

6.3.1.3 시료채취일

6.3.2 분석조건

6.3.2.1 전처리장비 : 전처리 방식, 온도설정, 유로구성 등

6.3.2.2 시료주입장치 : 시료주입장치의 종류와 특성을 명기 한다

6.3.2.3 시료 및 표준품 주입량, 및 주입방법 .

6.3.2.4 GC분석조건을 명기. 분리관의 종류 및 제원, 오븐의 조건, 유속, 유량, 검출기의 종류, split 조건.

6.3.2.5 검출기 조건 및 검출방식 .

6.3.2 분석결과

6.3.2.1 성분의 확인방법 : 표준품 및 시료의 크로마토그램에서 각 피크의 머무름 시간과 분리도를 나타낸다.

6.3.2.2 표준품 및 시료의 정량결과를 나타낸다. 표준품 및 시료의 분석크로마토그램에서의 봉우리의 적분량 결과와 표준품의 검정곡선을 나타낸다.

6.3.2.3 시료의 측정결과 검정곡선에 따른 시료의 측정농도의 결과를 나타낸다.

6.4.5 정량법 표준물질의 종류, 순도와 혼합물일 경우에는 농도범위 및 제조방법을 명기 한다.

6.5 내부정도관리방법

6.5.1 최소검출한계측정

최소검출한계(minimum detection limit, MDL)는 스타이렌의 검출한계를 결정하기 위해서는 검출한계에 다다를 것으로 생각되는 농도를 7번 반복 측정한 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.14²⁵⁾를 곱한다. 스타이렌의 최소 검출한계는 1 ppb 이하 이어야

한다

6.5.2 분석정밀도 및 직선성

동일한 시간동안 동일한 조건에서 3회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 봉우리(peak)의 머무름시간(RT: Retention Time)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정·분석의 정밀도는 3회 반복 분석의 표준편차로서 구하고 이 값은 100 ppb의 농도에서 10 %이내로 한다. 직선성은 대기 중 농도 10~100 ppb범위에서 $r^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

6.5.3 표준시료주입방법

6.5.3.1 저온농축장치의 표준시료 주입방법

ppb 수준의 스타이렌 표준가스를 캐니스터나 시료채취주머니에 넣고 “7.1.1”시료주입 방법으로 주입 분석 한다.

6.5.3.2 SPME장치의 표준시료 주입방법

ppb 수준의 스타이렌 표준가스를 시료채취주머니에 채우고 “7.2.2 채취시료의농축“, “7.2.3GC 분석“에 따라 주입 분석 한다.

6.5.5 정도관리 주기

내부정도관리주기는 분기 1회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석장비의 주요부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

6.3.4 정도관리 결과보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기본자료(Raw data)는 정도관리철에 같이 보관 하여야 한다.

7. 분석절차

7.1 저온농축-기체크로마토그래피

7.1.1 시료주입

측정기의 각 부위를 점검하고 누출이 없는 가를 확인한 후 측정을 한다. 고체흡착관으로부터 분석대상물질을 열탈착 하여 저온농축관으로 농축 한다. 이때 일반적으로 온도는 흡착제에 따라 200~350 ℃, 운반기체는 30~100 mL/분의 유량으로 5~15 분 동안 열 탈착한다. 캐니스터의 시료는 흡인펌프를 사용하여 저온농축관으로 약 400~1000 mL의 시료를 저온농축관에 농축한다. 저온농축관 전단부에 수분제거장치를 사용하여 시료중의

25) 7회 반복분석에 대한 99% 신뢰구간에서의 자유도 값

수분이 제거 될 수 있도록 한다.

7.1.2 저온농축

고체흡착관에서 고온열탈착된 시료나 캐니스터에서의 시료를 흡인하여 저온농축관에 농축한다. 저온농축관의 충전물질은 고체흡착제(예 : Tenax)인 경우 -10°C 이하, 유리 비드(Glass Bead)일 경우 냉매²⁶⁾를 사용하여 -180°C 이하의 조건에서 저온농축 하여야 한다.

7.1.3 2단 열탈착

저온농축관에 농축된 시료는 흡착제에 따라 $250\sim 500^{\circ}\text{C}$, 운반기체는 $3\sim 100\text{ mL/분}$ 의 유량으로 1~15 분 내에 2 단 열탈착 시킨다. 저온농축관에서 2단 열탈착이 이루어지면 기체크로마토그래프를 작동한다.

7.1.4 기체크로마토그래피 분석

분리관에 주입된 시료는 온도 설정조건을 이용하여 분석이 이루어지게 한다. GC/FID를 사용하거나 검출기가 질량분석기인 경우 검색모드(scan mode)를 사용하여 성분의 구조와 봉우리의 머무름 시간을 확인한다. 또한 분석성분의 구조는 질량분석기 분석 스펙트럼과의 비교 및 표준시료의 스펙트럼과의 머무름 시간 비교를 통하여 확인한다. 스타이렌의 선택이온을 선정하여 EI(Extracted Ion) 스펙트럼으로부터 정량분석을 수행하거나, 처음부터 선택이온(Selected Ion Monitoring)을 정량분석을 할 수도 있다.

26) 냉매는 액체질소, 액체알곤, 액체산소를 사용할 수 있으며 액체질소를 사용할 경우 솔레노이드밸브가 장치되어 일정온도를 유지할 수 있어야 한다. 또한 액체산소를 사용할 경우 화재의 가능성이 있으므로 주의하여야 한다.

표 1. 저온농축장치 및 기체크로마토그래피/질량분석계 분석조건(예)

저온농축장치	
구 분	조 건
고체흡착관 탈착온도.	250 ℃
탈착시간	5 분
저온농축온도.	-30 ℃
저온농축관 탈착유량	25 mL/분
저온농축관 탈착온도	250 ℃
저온농축관 탈착시간	2 분
저온농축관 충전제	Tenax TA
GC로의 이송관온도.	200℃
GC/MSD	
분리관	SPB-1,- 624, VOCOL(60m × 0.32 mm × 1μm)
분리관 유량	1~2 ml/분
오븐온도	40 ℃ (4 분) → 10 ℃/분 → 250 ℃
MS온도(Ion Source)	190 ℃
이송관온도(Transfer Line)	200 ℃
질량범위	35~350 amu
분석모드	EI (Electron ionization) mode

7.1.5 검정곡선의 작성

정도관리 “6.5.3” 표준시료 주입방법에 따라 표준시료(예 : 1 ppm)를 실제시료의 농도 범위(예 : 1~100 ppb)에 맞게 희석하여 농도별 표준시료를 제조한다. 농도별 표준시료를 일정량 흡착관에 채취하거나 캐니스터에 제조하여 실제시료와 동일한 조건에서 분석한다. 각 측정대상물질에 따라 흡착관에 채취된 양을 질량(ng)으로 환산한 후 봉우리면적에 대한 검정곡선을 구한다.

7.1.6 농도의 계산

검정곡선에서 스타이렌 면적값의 농도(ng)를 구하고 다음 식에 의해 대기 중 (표준상태 : 25 ℃, 1기압) 스타이렌의 농도를 구한다.

$$C = \frac{m}{V_s} \times \frac{24.46}{M} \quad (\text{식 1})$$

여기서,

C : 대기 중 스타이렌의 농도 (μmole/mole)

m : 검정곡선에 의해 계산된 스타이렌의 양 (ng)

V_s : 표준상태로 환산한 대기사료의 양 (L)

M : 스타이렌의 분자량 (g/mole)

$$V_s = Q \times t \times \frac{298}{273 + T} \times \frac{P}{760} \quad (\text{식 2})$$

여기서,

V_s : 표준상태로 환산한 대기시료의 양 (L)

Q : 시료농축시 시료의 흡입속도 (L/분)

t : 채취된 시료의 농축시간 (분)

T : 시료농축 시 온도 (°C)

P : 시료농축 시 압력 (mmHg)

7.1.7 결과의 표시

기체크로마토그래피 측정결과는 ppm 단위의 소수점 셋째 자리까지 유효자리수를 표기하고 결과 표시는 소수점 2째 자리로 표기 한다

7.2 SPME-기체크로마토그래피

7.2.1 측정원리

이 방법은 시료채취주머니에 채취된 스타이렌을 SPME를 이용하여 농축하고, 분리관에 주입하여 분석함으로서 공기 중 스타이렌을 분석하는 방법이다. 고체상 미량 추출법은 용매를 사용하지 않는 추출방법이다. 용융 실리카파이버(Fused Silica Fiber)에 코팅된 고분자물질에 분석성분을 흡착농축한 후, GC에서 탈착하여 목표성분을 분리, 분석한다.

7.2.2 채취시료의 농축

제조된 표준가스 및 분석용 시료가 담긴 시료채취주머니에 장착된 셉텀(septum; 고무마개)에 SPME의 바늘(needle)를 넣어 SPME 파이버를 정해진 시간(예:15분)동안 시료에 노출시켜 시료채취주머니내의 시료를 흡착·농축시킨다. SPME의 시료노출시간이 평형상태에 도달하지 않는 경우에는 시료농축의 재현성을 사전검토한 후에 사용하도록 한다.

7.2.3 기체크로마토그래피분석

시료가 농축된 SPME 파이버를 시료채취주머니에서 꺼내고, 이를 250 °C로 가열된 GC 주입구에서 주입한다. 주입구에서 3 분간 탈착시켜 GC/FID 또는 GC/MS 분석이 이루어지게 한다.

7.2.4 농도의 계산

“7.1.6 농도의 계산” 참조

7.2.5 결과의 표시

“7.1.7 결과의 표시” 참조

제 6 항 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸아이소뷰티르케톤, 뷰티르아세테이트, 스타이렌, i-뷰티르알코올 시험방법

1. 개요

1.1 목적

이 방법은 대기환경 중에 존재하는 휘발성악취물질인 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸아이소뷰티르케톤, 뷰티르아세테이트, 스타이렌, i-뷰티르알코올을 동시에 측정하기 위한 시험방법이다.

1.2 측정범위

톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸아이소뷰티르케톤, 뷰티르아세테이트, 스타이렌, i-뷰티르알코올은 지정악취물질로서 시료는 부지경계선에서 채취한다. 고체흡착관으로 시료를 채취하고 저온농축/열탈착하여 기체크로마토그래프로 분석한다.

2. 용어 정의

2.1 열탈착 (Thermal Desorption)

고온과 불활성기체를 이용하여 흡착제로부터 휘발성유기화합물을 탈착시켜 기체크로마토그래프로 전달하는 과정이다.

2.2 2단 열탈착 (2nd Thermal Desorption)

고체흡착관으로부터 분석물질을 열탈착하여 저온농축관에 농축한 다음, 저온농축관을 가열하여 농축된 화합물을 기체크로마토그래프로 전달하는 과정이다.

2.3 돌파부피(Breakthrough Volume)

시료채취 시에 분석대상물질이 고체흡착관에 채취되지 않고 통과하는 부피 즉, 최대흡착 부피를 말한다. 두개의 고체흡착관을 직렬로 연결할 경우, 후단의 고체흡착관에 채취된 농도의 양이 전체의 5 % 이상을 차지할 경우의 공기부피를 말한다.

2.4 안전부피(Safe Sample Volume)

분석대상물질을 손실없이 안전하게 채취할 수 있는 일정농도에 대한 공기의 부피를 말한다. 채취에 사용되는 흡착관의 최대 흡착부피 2/3에 해당하는 값을 적용한다.

2.5 머무름부피(Retention Volume)

고체흡착관으로부터 분석물질을 탈착하기 위하여 필요한 운반기체의 부피를 측정함으로써 결정된다.

2.6 고체흡착관의 안정화(Conditioning)

흡착관을 사용하기 전에 열탈착 장치에 의해서 보통 350℃(흡착제별로 사용하는 최고 온도를 고려하여 조정)에서 순도 99.99 % 이상의 헬륨기체 50 mL/분으로 적어도 2 시간 이상 안정화 시킨 후 사용한다. 시료채취 이전에 흡착관의 안정화여부를 사전 분석을 통하여 확인해야 한다.

2.7 분리관(Capillary Column)

본 시험방법에서는 분리관(모세관)을 사용하고, 저온농축온도 및 열탈착장치의 구성에 따라서 내경 및 필름두께를 선택하여 규정물질의 항목별 검출 분리능이 1이상($R \geq 1$)인 것을 사용한다. 시판되고 있는 분리관은 가능한 목적성분의 시험성적서가 첨부된 것을 사용하는 것이 좋다.

3. 측정장치 및 기구

3.1 시료채취장치

이 방법은 고체분말표면에 기체가 흡착되는 것을 이용하는 방법으로 채취장치는 그림1과 같이 흡착관, 흡인펌프 및 유량계로 구성한다.

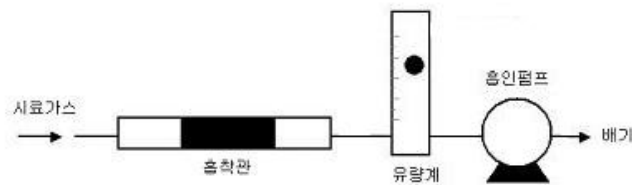


그림 1. 고체흡착관 시료채취장치 구성

3.1.1 고체흡착관

고체흡착관은 스테인리스강 또는 유리재질로 된 관에 측정대상 성분에 따라 흡착제를 선택하고 각 흡착제의 돌파부피(Breakthrough Volume)를 고려하여 충전한 후에 사용한다. 고체흡착관은 시판되고 있는 별도규격 제품을 사용할 수 있다. 각 고체흡착제는 반드시 허용된 최고 온도범위와 유량에 따라 사용하여 하며, 흡착관은 사용하기 전에 반드시 열세척 안정화(Thermal Cleaning)단계를 거쳐야 한다. 외부공기로부터 오염이 되지 않도록 밀폐용 마개와 테프론 마개(Ferrules)을 이용하여 막아서 보관하며 24 시간 이내에 사용하지 않을 경우에는 4 ℃의 냉암소에서 보관하여야 한다. 고체흡착관은 각 흡착제의 돌파부피를 고려하여 200mg 이상으로 충전한 후 사용한다.

고체흡착관은 충전제의 종류에 따라 사용횟수를 확인하고 사용하여야 한다. 표준물질의 분석정밀도 저하, 고체흡착관의 열 세척 이후 정제효과가 나쁠 경우 폐기한다. 다공성의 폴리머흡착제로 충전된 흡착관들(Chromosorb, Porapak, Tenax)은 약 100번의 열처리 사용 후, 흡착관이 Spherocarb, Carbotrap, Carbopack, Carboxieve, SIII, Carboxen과 같은 탄소계 흡착제로 충전된 경우는 약 200번의 열처리 사용 후 흡착 성능을 확인하고 교체하도록 한다. 흡착관의 사용주기를 정확히 판단하기 위하여 고체 흡착관의 고유번호를 정리하여 그 사용 횟수를 파악할 수 있도록 하고 관리기록부를 작성하여 관리하는 것이 효과적이다.

3.1.2 흡인펌프

흡인펌프는 유량 50~200 mL/분을 유지할 수 있어야 하며 유량의 안정성은 시료 채취 시간 동안 5 %이내야 한다.

3.1.3 유량계

유량계는 시료를 흡인할 때의 유량을 측정하기 위한 것으로 적산유량계 또는 순간 유량계를 사용하며 정기적으로 유량교정을 실시해야 한다.

3.2 열탈착 장치

3.2.1 저온농축장치

저온농축장치는 고체흡착관을 고온열탈착 할 수 있는 구조이어야 한다. 고체흡착관의 탈착 온도는 350 °C 까지 가열하면서 이동상 가스를 흘려 흡착된 시료를 열탈착 할 수 있어야 한다. 열탈착된 시료는 시료농축을 위하여 저온농축관으로 이송되며 전기냉각 방법이나 냉매²⁷⁾를 사용하여 온도를 -10 °C이하를 유지하여 저온농축 할 수 있어야 한다.

3.2.1.1 저온농축관 누출 확인

각 고체흡착관은 분석하기 전에 누출시험을 실시한다. 고체흡착관이 부착된 열 탈착 장치와 연결된 기체크로마토그래피의 주입구를 막고, 운반기체를 모든 유로에 일정 압력으로 흘렸을 때, 일정시간 압력이 유지되는지를 확인한다. 만약, 누출이 확인되면 장치를 정지한다.

3.2.1.2 퍼지용기체(Purge Gas)

고체흡착관을 열 탈착하기 전에 운반기체를 사용하여 실내공기온도에서 고체흡착관과 각 시료가 흐르는 유로를 통과시킨다. 이러한 것은 시료를 건조시켜주고 분석대상 물질과 고체흡착제의 산화를 방지하여 분석결과의 신뢰성을 높여주고 분리관의 수명을 연장시켜 준다. 퍼지용 기체는 99.999 %이상의 순도를 지닌 비활성기체를 사용한다.

3.2.1.3 시료분할(Splitting)

측정결과 시료의 농도가 검량선의 범위를 초과할 경우와 수분의 간섭으로 인해 분리관과 검출기의 피해를 최소화하기 위해 분할주입을 실시할 수 있다. 이 경우에는 보통 10 : 1 정도 분할하는 것이 적당 하다.

3.2.1.4 시료의 탈착

시료를 채취한 고체흡착관은 오염되지 않은 장갑을 사용하여 마개를 제거한 후, 열탈착 장치에 장착한다. 이때, 흡착관내의 수분을 제거하기 위해서 흡착관을 시료채취 반대

27) 냉매는 액체질소, 액체산소, 액체알곤을 사용 할수 있으며 액체질소로서 직접 냉각 시에는 시료 중에 함유된 공기중 질소나 이동상으로 사용하는 질소가 응축될 수 있으므로 솔레노이드 밸브에 의한 온도 조절장치가 장착된 경우에 한하여 사용할 수 있다. 액체산소를 사용할 경우에는 화재의 위험이 있으므로 주의를 하여야 한다.

방향으로 연결하여 탈착시킨다. 그런 다음 흡착관을 흡착제의 종류에 따른 운반기체 유량과 가열온도를 설정하여 시료가 완전히 이송될 수 있도록 탈착하고, 탈착된 시료는 설정된 온도이하의 저온농축관으로 이송된다. 저온농축관으로 이송된 시료를 다시 가열 탈착한다. 열탈착시료를 기체크로마토그래피에 주입할 때 시료를 적당히 분할하여 주입할 수 있다. 분리 컬럼의 유량을 조정하고 기체크로마토그래피로 이송한다. 저온농축 및 열 탈착 시 온도설정 조건은 사용하는 흡착제나 분석대상물질에 따라서 최적 조건으로 선택하여 사용한다.

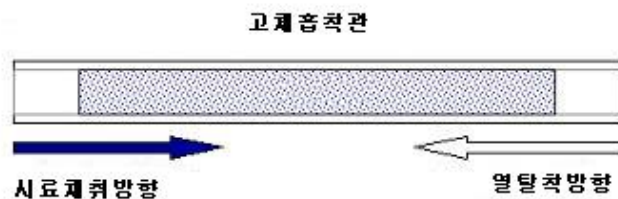


그림 2. 고체흡착관의 시료채취방향과 열탈착방향

3.2.2 분리관(Column)

비극성 분리관으로 유리, 실리카재질로 된 관의 내벽에 고정상이 결합된 것을 사용하며, 길이는 충분한 분해능을 갖기 위해 일반적으로 길이는 30~60 m, 내경은 0.25~0.53 mm 인 것을 사용할 수 있다.

3.2.3 검출기(Detector)

검출기는 불꽃이온화검출기(FID), 질량분석계(Mass Spectrometer)를 사용한다. 질량분석계의 조건은 검색모드(Scan Mode)에서 ppb 수준의 대상물질에 대한 확인과 분석이 가능하며, 선택이온모드에서는 이보다 높은 감도로도 분석이 가능하다.

3.2.4 운반기체(Carrier Gas)

기체크로마토그래프의 이동상으로 주입된 시료를 분리관과 질량분석계로 옮겨주는 역할을 하며, 비활성의 건조하고 순수한(99.999 %이상) 질소 혹은 헬륨을 사용한다.

4. 시약 및 표준물질

4.1 기체상 표준물질

표준물질은 소급성 명시된 ppm 농도의 인증표준물질을 사용하여 ppb 농도로 희석하여

사용한다. ppm 농도를 ppb 농도로 희석할 때는 희석장치(Diluter)를 사용한다. 검정곡선 측정용 고체흡착관을 제조할 경우에는 보다 정확한 정량을 위해서 실제 시료와 비슷한 저농도의 표준가스를 흡착관에 흡착시켜 각 성분의 흡착효율과 돌파부피를 확인한 후, 검정곡선용 고체흡착관을 만들어 사용한다.

4.2 액상 표준물질

톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸아이소부티르케톤, 부티르아세테이트, 스타이렌, i-부티르알코올이 함유된 액상표준물질을 시료채취에 사용하는 고체흡착관에 정량적으로 흡착시켜 사용한다. 흡착방법은 70 ℃로 설정된 흡착관 가열장치(Adsorbent Tube Injector System)에 고체흡착관을 연결한 후, 액상표준용액을 (메탄올과 같은 용매에 녹인) 주입하여 시료채취시의 채취된 질량의 범위와 동일하게 고체흡착관에 흡착하여 사용한다. 이때 운반기체의 유속은 50~100 mL/분 정도로 맞춘다.

5. 시료채취 및 관리

시료채취는 부지경계선에서 한다. 채취지점과 주변상황 등 관계된 상황을 시료채취 기록부에 기록한다. 강한 풍속, 나쁜 기상상태 및 입자의 영향을 방지하기 위해 보호막(shelter)을 설치한다. 시료채취방법은 고체흡착관을 사용한다.

5.1 시료채취

고체흡착관 뒤에 유량계를 장착시키고 펌프를 작동시킨 후, 유량을 약 100 mL/분으로 안정되게 조정하고 5 분간 채취한다. 총 시료 채취량의 확인은 적산유량계를 이용하고 유량의 안정성을 파악하기 위해 시료채취 전후의 유량을 비교하여 10 % 이내인가를 확인한다. 만약 채취 후 1 시간 이내에 분석하지 못할 경우, 흡착관의 마개를 닫고 알루미늄호일 등으로 밀봉한 후, 분석 시까지 4 ℃ 냉장 보관하여야 한다.

5.2. 현장 공시험용 고체흡착관

현장 공시험용 고체흡착관은 측정지점까지 운반되고 측정지점에서 개봉된다. 실제적으로

펌프를 이용하여 고체흡착관으로 공기를 유입시키지는 않는 점을 제외하고는 시료 고체흡착관과 같다. 시료 고체흡착관들과 동일한 조건의 경로를 갖도록 공시험용 고체흡착관을 동일시간에 노출시켜야 하며 일일 최소 1개 이상의 흡착관을 시료채취 때마다 사용한다. 현장 공시험용 측정결과를 시료측정결과에 보정한다.

6. 정도관리(QA/QC)

6.1 분석기기의 설치조건

6.1.1 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식 기체나 먼지가 적고, 실온 5~35 °C, 상대습도 85 %이하로서 직사광선이 쏘이지 않는 곳으로 한다.

6.1.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

6.1.2.1 공급전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압의 10% 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

6.1.2.2 전자기유도는 대형변압기, 고주파가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다.

6.1.2.3 접지저항 10 Ω이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

6.2 분석전 준비

6.2.1 장치의 고정설치 여부 확인

6.2.1.1 장치를 설치하고 기체류의 배관을 한 다음, 기체의 누출이 없는가를 확인한다. 이때 가스통은 화기가 없는 실외의 그늘진 곳에 넘어지지 않도록 고정하여 설치한다.

6.2.1.2 장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

6.2.2 분리관의 부착 및 기체 누출시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 제조된 분리관을 장치에 부착한 후, 운반기체의 압

력을 사용압력 이상으로 올리고, 컬럼 등의 접속부에 누출시험²⁸⁾을 하며 누출이 없음을 확인 한다.

6.2.3 시료의 준비

분석하는 시료를 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

6.3 분석결과의 기재

6.3.1 일반사항

6.3.1.1 시료채취일

6.3.1.2 시료채취자명

6.3.1.3 시료채취일

6.3.2 분석조건

6.3.2.1 전처리장비 : 전처리 방식, 온도설정, 유로구성 등

6.3.2.2 시료주입장치 : 시료주입장치의 종류와 특성을 명기 한다

6.3.2.3 시료 및 표준품 주입량, 및 주입방법.

6.3.2.4 기기분석조건을 명기. 컬럼 종류 및 제원, 오븐의 조건, 유속, 유량, 검출기의 종류, split 조건.

6.3.2.5 검출기 조건 및 검출방식 .

6.3.2 분석결과

6.3.2.1 성분의 확인방법 : 표준품 및 시료의 크로마토그램에서 각 봉우리의 머무름 시간과 분리도를 나타낸다.

6.3.2.2 표준품 및 시료의 정량결과를 나타낸다. 표준품 및 시료의 분석크로마토그램에서의 봉우리 적분량 결과와 표준품의 검량선결과를 나타낸다.

6.3.2.3 시료의 측정결과 검정곡선에 따른 시료의 측정농도의 결과를 나타낸다.

6.4.5 표준물질의 종류, 순도와 혼합물일 경우에는 농도범위 및 제조방법을 명기 한다.

6.4 내부정도관리방법

6.4.1 최소검출한계 측정

최소검출한계(Minimum Detection Limit, MDL)는 검출한계에 다다를 것으로 생각되는 농도를 7 번 반복 측정한 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.14²⁹⁾를 곱한다.

28) 열전도도 방식과 같은 누출감지기를 사용한다.

29) 7회 반복분석에 대한 99% 신뢰구간에서의 자유도 값

최소검출한계는 각 물질별로 10 ppb 이하 이어야 한다

6.4.2 분석정밀도 및 검정곡선

분석정밀도는 동일한 시간동안 동일한 조건에서 4 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분 면적과 봉우리(Peak)의 머무름 시간(RT: Retention Time)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석 과정을 통한 측정·분석의 정밀도는 3 회 이상 반복 분석의 표준편차로 구하고 이 값은 10 ~ 100 ppb 농도의 시료 1 L를 취하여 측정할 때 10 % 이내로 한다.

직선성은 대기 중 농도 10~100 ppb범위에서 3~5 개의 농도에 대해 직선성 결정계수(r^2) 0.98 이상 이어야 한다. 측정결과 허용범위를 벗어나면 재작성 하도록 한다.

6.4.3 내부 정도관리 주기

내부정도관리주기는 분기 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석장비의 주요부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

6.4.4 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기초자료는 정도관리철에 같이 보관 하여야한다.

7. 분석절차

7.1 누출확인

7.1.1 측정기의 각 부위를 점검하고 누출이 없는 가를 확인하고 순서에 맞추어 전원을 넣는다.

7.1.2 각 고체흡착관은 분석하기 전에 누출시험을 하여야 한다.

7.2 분석절차

7.2.1 고체흡착관으로부터 분석대상물질을 열탈착 한다. 이때 일반적으로 온도는 흡착제에 따라 200~350 ℃, 운반기체는 30~100 mL/분의 유량으로 5~15 분 동안 열탈착 한다.

7.2.2 열탈착된 시료를 저온농축관에 농축시킨 후 일반적으로 온도는 흡착제에 따라 250~500 ℃, 운반기체는 3~100 mL/분의 유량으로 1~15 분 내에 2단 열탈착 한다.

7.2.3 저온농축관에서 2단 열탈착이 이루어지면 기체크로마토그래프를 작동한다.

7.2.4 기체크로마토그래프 분석

분리관에 주입된 시료는 목적성분을 분리한 후 질량분석기(MS)혹은 불꽃이온화검출기

(FID, Flame Ionization Detector)로 분석한다. 검출기가 질량분석기인 경우 분석방법은 검색모드(Scan Mode)를 사용하여 성분의 구조와 봉우리의 머무름시간을 확인한다. 또한 분석성분의 구조는 질량분석기 스펙트럼과의 비교 및 표준시료의 스펙트럼과 머무름시간의 비교를 통하여 확인한다. 대상물질의 선택이온을 선정하여 (SIM : Selected Ion Monitoring mode)에서 정량분석을 수행 할 수도 있다.

표 1. 열탈착장치 및 기체크로마토그래프 분석조건(예)

열탈착장치	
구 분	조 건
고체흡착관 탈착온도	280 °C
고체흡착관 탈착시간	10 분
저온농축관 온도	-30 °C
탈착유량	10 ml/분
저온농축관 유지시간	10 분
저온농축관 제제	테낙스 TA
전송관 온도	175 °C
기체크로마토그래프/불꽃이온화검출기	
분리관	HP, 30m, 0.53mm, 2.65μm)
분리관 유량	7 ml/분
오븐온도	40 °C (4 분)→7°C/분→180°C→10°C/분→200°C
검출기 온도	250 °C

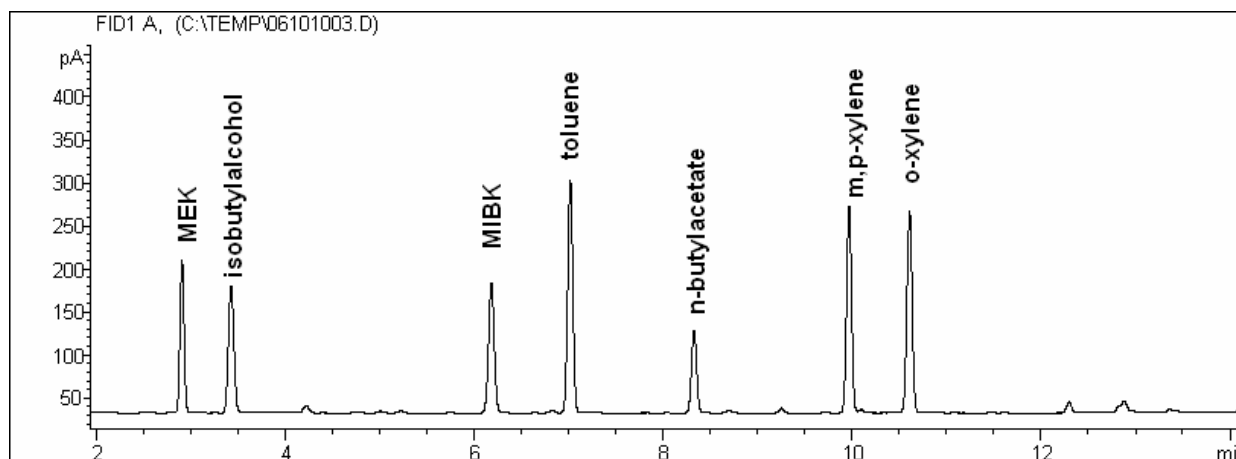


그림 3. 휘발성악취물질 크로마토그램(예시)

표 2. 기체크로마토그래프/질량분석계 분석조건의 예

기체크로마토그래프/질량분석계	
분리관	SPB-1 (60m, 0.32mm, 1μm)
분리관 유량	1~2 ml/분
오븐온도	40 °C (4 분) → 10°C/분 → 250°C
이온화원 온도	190 °C
전송관 온도	200 °C
질량범위	35~350 amu
이온화 모드	전자충격식(Electron ionization) mode

표 3. 각 분석대상물질들의 선택이온

물 질 명	CAS No.	1차 이온	2차 이온
메틸에틸케톤(2-butanone)	78-93-3	43	72
톨루엔	108-88-3	91	92
자이렌	1330-20-7	91	106
스타이렌	100-42-5	104	78, 103
메틸아이소뷰티르케톤	108-10-1	43	58, 100
뷰티르아세테이트	123-86-4	43	56
이이소뷰티르알코올	78-83-1	43	31

8. 농도계산

8.1 검정곡선의 작성

기체상 표준물질을 고체흡착관에 농도별로 흡착시켜 제조하거나 액상표준용액(예 : 20 mg/L)를 고체흡착관 가열장치 주입구에 주입하여 시료채취시의 채취된 질량의 범위(예 : 100~600 ng)에 맞게 고체흡착관에 흡착하여 검정곡선용 고체흡착관을 제조한다. 각 물질에 따라 흡착관에 채취된 양을 질량(ng)으로 환산한 후 봉우리면적에 대한 검정곡선을 작성한다.

8.2 농도의 계산

표준시료 검정곡선에서 물질별 면적값의 농도(ng)를 구하고 다음 식에 의해 대기 중 (표준상태 25℃, 1기압) 물질별 농도를 구한다.

$$C = \frac{m}{V_s} \times \frac{24.45}{M} \quad (\text{식 1})$$

여기서, C : 대기 중 악취물질의 농도 ($\mu\text{mole/mole}$)

m : 검정곡선에 의해 계산된 악취물질의 양 (ng)

V_s : 표준상태로 환산한 대기사료의 양 (L)

M : 각 물질의 분자량 (g/mole)

$$V_s = Q \times t \times \frac{298}{273 + T} \times \frac{P}{760} \quad (\text{식 2})$$

여기서, V_s : 표준상태로 환산한 대기사료의 양 (L)

Q : 채취한 대기사료의 흡입속도 (L/분)

t : 대기사료의 채취시간 (분)

T : 시료 채취시 온도 (℃)

P : 시료 채취시 압력 (mmHg)

각 표준시료 검정곡선에 각각의 물질의 면적 값을 대입하여 대기 중 물질의 농도를 구한다.

제 7 항 프로피온산, n-뷰티르산, n-발레르산, l-발레르산, 시험방법

1. 개요

1.1 목적

이 방법은 환경대기 중에 존재하는 유기산의 농도를 측정하기 위한 시험방법이다. 알칼리 함침필터법, 알칼리수용액 흡수법을 시료채취방법으로 하고 채취된 시료의 유기산 성분을 휘발시키기 위하여 헤드스페이스법을 사용하여 전처리하고 기체크로마토그래프를 사용하여 분석한다.

1.2 적용범위

환경대기 중에 존재하는 유기산으로서 프로피온산, n-뷰티르산, n-발레르산, i-발레르산을 대상으로 하며 지정악취물질로서 시료는 부지경계선에서 채취한다.

2. 용어 정의

2.1 헤드스페이스(Headspace)

시료를 밀폐용기에 넣고 일정온도로 유지시킨 다음 밀폐용기 안에서 고체나 액체상 시료 위 공간의 기체상과 상평형을 이룬 기체상 부분.

2.2 알칼리함침필터

직경 47 mm의(구멍크기 0.3 μm) 유리(Glass) 재질이나 석영재질의 여지에 0.5 N 수산화 칼륨용액을 1 mL 가한 뒤 건조시킨 여지.

2.3 분리관(Capillary Column)

기체크로마토그래프에 사용되는 속이 빈 분리관의 일종으로 내경이 0.25 mm~0.75 mm의 것을 말한다. 정지상은 분리관의 내벽에 도포되거나 화학결합으로 고정되어 있다.

2.4 곤죽화(Slurry)

헤드스페이스용 바이알 용기 내에 들어간 알칼리여지가 풀어져서 내용물과 완전히 균질하게 섞인 상태

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래피

전처리 농축된 시료는 분리관을 사용하여 분리할 수 있어야 한다. 검출기로서 불꽃이온화 검출기(FID : Flame Ionization Detector) 혹은 질량분석기(Mass Spectrometer)를 갖고 있는 것이어야 한다.

3.2 헤드스페이스 바이알(Headspace Vial)

마개 뚜껑은 실리콘재질 이어야 하며 용량 15 mL 바이알을 사용한다. 시료접촉부 재질은 시료의 오염방지를 위해 테프론(Teflon)재질 이어야 한다. 시료가스의 누출방지를 위하여 알루미늄 뚜껑으로 시료용기를 밀봉한다.

3.3 알칼리함침필터 시료채취장치

3.3.1 알칼리함침필터

알칼리함침필터는 직경 47 mm의 유리(Glass)재질이나 석영재질의 것을 사용 한다. 필터에 0.5 N 수산화칼륨용액을 1 mL 가하여 함침 시킨 뒤 제습기능을 갖춘 데시케이터에서 5 시간 이상, 진공오븐에서 80 ℃로 2 시간 이상 건조하여 완전 건조 되었는지를

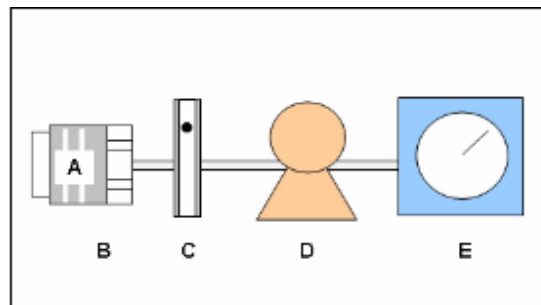
확인한 뒤 사용 한다. 건조된 필터는 한 장씩 유리 혹은 플라스틱 패트리디쉬에 담아 테입으로 밀폐한 후 냉장 보관한다.

3.3.2 알칼리함침필터 홀더

사용하는 직경 47 mm 알칼리함침필터에 맞는 크기의 것으로 2 단 여지홀더를 사용 한다. 여지홀더의 재질은 알칼리에 부식되지 않는 불활성인 것을 사용한다.

3.3.3 흡인펌프

시료채취에 사용하는 흡인펌프는 2~20 L/분의 유량범위를 갖는 것을 사용해야 하며, 흡인유량의 안정성은 시료채취동안 5 % 이내의 유속을 유지할 수 있어야 한다.



A: 알칼리함침필터, B: 2단 필터 홀더, C: 유량계, D: 펌프, E: 가스미터

그림 1. 알칼리함침필터 시료채취장치

3.4 알칼리 수용액 시료채취장치

이 방법은 흡수병속의 채취용액에 기체가 채취되는 것을 이용하는 방법으로 채취장치는 그림과 같이 흡착관, 흡인펌프 및 유량계로 구성한다.

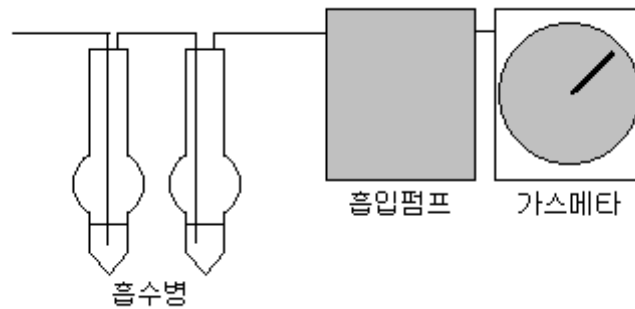


그림 2. 알칼리 수용액 시료채취장치

3.4.1 흡수병

흡수병은 용량 200 mL의 경질유리제로 여과구가 장치되어 있는 것을 사용하고, 흡수병 안에 채취용액을 넣어 2 개를 직렬로 연결시킨 것이어야 한다. 흡수액과 기체가 통과하게 되는 부분은 버블러(Bubbler)형태를 사용하는 것이 권장된다.

3.4.2 흡인펌프

시료채취에 사용하는 흡인펌프는 1~5 L/분의 유량범위를 갖는 것을 사용해야 하며, 흡인유량의 안정성은 시료채취 동안 5 % 이내의 유속을 유지할 수 있어야 한다.

3.4.3 유량계

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

3.5 헤드스페이스-SPME 파이버(Fiber) 추출장치

3.5.1 헤드스페이스 바이알

테프론/실리콘 재질의 마개(Septum)가 달린 15 mL 바이알을 사용한다.

3.5.2 SPME(Solid Phase Micro Extractor)

SPME장치는 일정한 두께로 흡착 코팅한 파이버와 일반적인 주사기를 변형한 모양으로 되어있다. SPME 파이버는 Carboxen/Polydimethylsiloxane(CAR/PDMS)이 85 μm 으로 입혀진 파이버를 사용한다. 파이버는 사용 전에 기체크로마토그래피 주입구에서 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 가열하여 열세척을 한 후 사용한다.

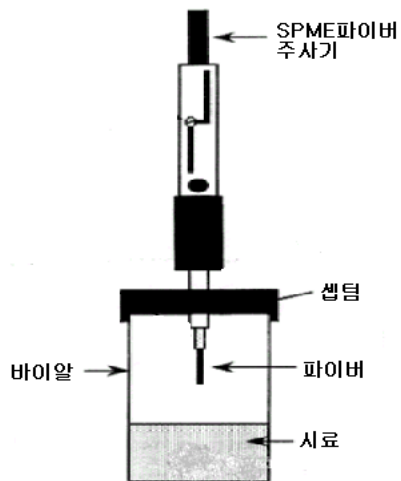


그림 3. Head space SPME 추출 장치

4. 시약 및 표준용액

4.1 수산화칼륨(KOH)함침 용액

함침에 사용되는 용액은 특급시약의 수산화칼륨을 탈이온수(비저항 > 18 MΩ)에 녹여 0.5 N 로 제조하여 사용한다.

4.2 황산(H₂SO₄)용액

97 % H₂SO₄ 2 mL를 증류수에 용해시켜 100 mL로 맞추어 사용한다.

4.3 분해시약

35 % HCl로서 산 분해를 위해 pH 1로 맞추는데 사용한다.

4.4 염화나트륨(NaCl)

시약의 불순물 제거를 위해 500 ℃의 오븐에서 염화나트륨을 12 시간 이상 가열처리한다.

4.5 흡수용액 제조

수산화나트륨(NaOH) 0.4 g을 증류수에 녹여 100 mL로 하여 0.1N NaOH 수용액을 제조한다.

4.6 표준용액

4.6.1 고농도 표준용액

메탄올을 사용하여 중량법으로 제조하거나 제조된 혼합표준용액을 사용한다.

4.6.2 저농도 표준용액

저농도 표준용액은 고농도 표준용액을 메탄올을 사용하여 단계별로 희석하여 사용한다.

4.6.3 메탄올

기체크로마토그래프에 주입하여 표준물질의 봉우리 머무름시간(Retention Time)에서 불순물 봉우리를 나타내지 않는 것이어야 한다.

5. 시료채취 및 관리

시료 채취지점은 배출지점에서 측정하지 않는 한 배출지점의 영향을 받지 않는 곳에서 측정하고 측정지점과 배출지점이 관계된 상황을 기록지에 기록한다. 강한 풍속, 나쁜 기상상태 및 입자의 영향을 방지하기 위해 보호막(Shelter)을 설치한다.

5.1 알칼리함침필터를 이용한 시료채취

5.1.1 2 단 필터홀더에 알칼리함침필터를 2 단으로 설치한다. 그 뒤에 유량계와 흡인 펌프, 가스미터의 순서로 시료채취 장치를 연결한다.

5.1.2 유량계는 2~15 L/분의 유량을 측정할 수 있어야 한다. 흡인펌프는 알칼리함침필터를 2 단으로 필터홀더(Holder)에 장착한 상태에서 10 L/분으로 5 분 이내에 시료

공기를 알칼리함침필터에 채취한다. 시료채취가 완료된 필터는 플라스틱 혹은 유리로 된 페트리 디쉬에 담아 밀폐한 후 분석 전 까지 냉장 보관 한다.

5.2 알칼리수용액 흡수방법을 이용한 시료채취

시료채취장치의 흡수병속에 흡수용액 10 mL 씩 넣고 2 L/분의 유량으로 5 분간 시료를 흡입하여 채취한다.

6. 정도관리(QA/QC)

6.1 분석기기의 설치조건

6.1.1 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식 기체나 먼지가 적고, 실온 5~35 ℃, 상대습도 85 % 이하로서 직사광선이 쏘이지 않는 곳으로 한다.

6.1.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

6.1.2.1 공급전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압의 10% 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

6.1.2.2 전자기유도는 대형변압기, 고주파가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다.

6.1.2.3 접지저항 10Ω 이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

6.2 분석전 준비

6.2.1 장치의 고정설치 여부 확인

6.2.1.1 장치를 설치하고 기체류의 배관을 한 다음, 기체의 누출이 없는가를 확인 한다. 이때 기체통은 화기가 없는 실외의 그늘진 곳에 넘어지지 않도록 고정하여 설치

한다.

6.2.1.2 장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

6.2.2 분리관의 부착 및 기체 누출시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 제조된 컬럼을 장치에 부착한 후, 운반기체의 압력을 사용압력 이상으로 올리고, 분리관 등의 접속부에 누출시험³⁰⁾을 하며 누출이 없음을 확인한다.

6.2.3 시료의 준비

분석하는 시료를 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

6.3 분석결과와 기재

6.3.1 일반사항

6.3.1.1 시료채취일

6.3.1.2 시료채취자명

6.3.1.3 시료채취장소

6.3.1.4 시료채취장치

6.3.2 분석조건

6.3.2.1 시료분석일 및 분석장치

6.3.2.2 전처리 장비 : 전처리 방식, 온도설정, 유로구성 등

6.3.2.3 시료주입장치 : 시료주입장치의 종류와 특성을 명기한다.

6.3.2.4 시료 및 표준품 주입량 및 주입방법.

6.3.2.5 기체크로마토그래피 분석조건을 명기. 분리관 종류 및 제원, 오븐의 조건, 운반기체의 종류 및 유량(mL/분) 또는 유속(cm/초)과 분리관 입구압력(kg/cm^2), 검출기의 종류, 분할조건.

6.3.2.6 검출기 조건 및 검출방식.

6.3.2.7 조작자명

6.3.2.8 기타 필요한 사항

6.3.3 분석결과

6.3.3.1 성분의 확인 방법 : 표준품 및 시료의 크로마토그램에서 각 봉우리의 머무름 시간과 질량분석스펙트럼으로 확인한다.

30) 열전도도 방식과 같은 누출감지기를 사용한다.

6.3.3.2 표준품 및 시료의 분석크로마토그램에서 각 봉우리의 적분면적결과와 표준품의 검량선결과를 나타낸다.

6.3.3.3 시료의 측정결과 검정곡선에 따른 시료의 측정농도의 결과를 나타낸다.

6.3.3.4 정량법 : 표준물질의 종류, 순도와 혼합물일 경우에는 농도범위 및 제조방법을 명기한다.

6.4 내부정도관리

6.4.1 최소검출한계 측정

최소검출한계(Minimum Detection Limit, MDL)를 결정하기 위해서는 검출한계에 다다를 것으로 생각되는 유기산 표준용액을 헤드스페이스 장치, SPME장치에 주입하여 7 번 반복 측정한 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.14³¹⁾를 곱하여 구한다. 최소 검출한계 값은 환경대기 중 프로피온산의 농도로 10 ppb 이하 이어야 한다.

6.4.2 분석정밀도 및 직선성

표준용액을 전처리장치를 통하여 주입하고 기체크로마토그래피로 동일한 조건으로 3 회 반복 분석한 결과 크로마토그램의 봉우리의 적분면적과 머무름시간의 정밀도를 확인 한다. 분석정밀도는 3 회 반복 분석의 표준편차로서 구하고 이 값은 5 µg/L의 농도에서 상대표준편차(RSD) 10 % 이내로 한다. 검정곡선은 유기산 표준용액 100~1000 µg/L 범위에서 $r^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

6.4.3 회수율 측정

표준용액을 전처리 장치인 헤드스페이스 바이알에 주입하여 기체크로마토그래피로 측정한 결과와 같은 양의 표준용액을 기체크로마토그래프에 직접 주입하여 얻은 결과 값의 비를 측정하여 프로피온산으로서 회수율은 70 % 이상이어야 한다. 전처리장치인 헤드스페이스에 500 µg/L의 프로피온산 표준용액을 주사기를 사용하여 바이알에 6µL 넣고(알칼리함침필터인 경우에는 여지 1/4에 첨가함) 이하 각 시료채취형태별로 “7. 분석절차”와 같이 한다.

6.4.4 정도관리 주기

내부정도관리주기는 분기 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석장비의 주요부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

6.4.5 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기초자료는 정도관리철에

31) 7회 반복분석에 대한 99% 신뢰구간에서의 자유도 값

같이 보관 하여야 한다.

7. 분석절차

7.1 알칼리함침필터-헤드스페이스-기체크로마토그래피법

7.1.1 원리

알칼리함침필터에 채취된 시료를 헤드스페이스 바이알에 넣고 2 % 황산을 가해 용액을 산성으로 바꾸면 알칼리함침필터에 채취된 유기산염이 유기산으로 바뀌게 된다. 여기에 염 효과를 내기 위해 염화나트륨(NaCl)을 첨가하면 액상에 녹아있던 유기산이 액체상단부의 기체상으로 용출하게 된다. 그리고 유기산의 휘발성을 높이기 위해 바이알을 90 °C로 가열한다. 가열된 상태에서 바이알 내 헤드스페이스(Headspace, 기체상)로 유기산이 휘발되면 주사바늘을 통해 헤드스페이스 기체일부를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.1.2 전처리

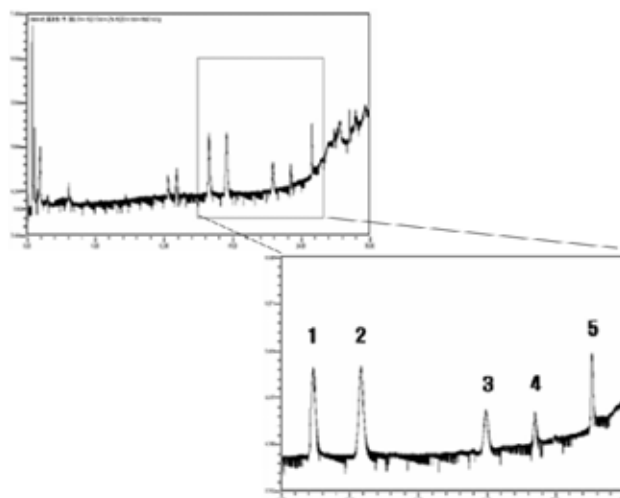
바이알에 염화나트륨 2.3 g을 넣고 2 % 황산 수용액 1 mL을 가한 뒤 시료가 채취된 알칼리함침필터를 1/4 조각과 증류수 5 mL를 넣고 테플론/실리콘 재질의 격막이 있는 마개로 밀봉한다. 필터가 충분히 곤죽화 될 때까지 5 분 이상 흔들어주고, 바이알 상층부 기체층으로 유기산이 용출 되게 한다.

7.1.3 기체크로마토그래프 분석

시료의 주입은 헤드스페이스 바이알의 상층부에 있는 기체층에서 주사기(Gas Tight Syringe)를 사용하여 직접 주입 한다. 시료 성분의 분리를 위하여 모세 분리관을 사용하며 컬럼은 UA-FFAP (30 m × 0.53 mm × 0.5 um)과 분리능이 동등하거나 우수한 것을 사용한다. 검출기로는 불꽃이온화검출기(FID : Flame Ionization Detector) 혹은 질량분석기(MS : Mass spectrometer)를 사용한다. 헤드스페이스에 준비된 시료는 150 °C로 가열된 기체크로마토그래피 주입구(Injector)에서 주입한다. 질량분석기의 경우, 검출방법은 검색모드(Scan Mode)를 사용하여 성분의 구조와 봉우리의 머무름시간을 확인한다. 또한 분석성분의 구조는 질량분석기 내부자료(MS Library 스펙트럼)과의 비교 및 표준용액의 스펙트럼과의 머무름시간 비교를 통하여 확인한다. 각 분석대상물질의 분석된 스펙트럼으로부터 정량분석을 수행하거나, 처음부터 선택이온을 정하여 선택이온모드(SIM, Selected Ion Monitoring)에서 정량분석을 수행한다.

표 1. 기체크로마토그래피 분석조건(예)

기체크로마토그래프 분석조건			
분리관	UA-FFAP(30m×0.53mm×0.5μm)		
운반가스	He(25mL/분)		
주입구 온도	150℃		
오븐 조건	40℃(2분)→5℃/분→80℃(10분)→10℃/분→200℃(5분)		
검출기			
FID	온도	250℃	
	운반가스	H ₂	30mL/분
		Air	300mL/분
헤드스페이스 운전조건(Headspace Auto Sampler)			
온도	주사기	100℃	
	이송관	150℃	
	오븐	90℃	
운전조건	주입시간	0.1 분	
	압력안정화시간	3.0 분	
	가열시간	20 분	
	총 분석시간	48 분	



1. 프로피온산, 2. i-뷰티르알코올, 3. n-뷰티르산, 4. i-발레르산, 5. n-발레르산

그림 4. 헤드스페이스-기체크로마토그래피 크로마토그램 (예)

7.1.4 검정곡선 측정

표준용액을 일정 농도범위(예: 100~1000 mg/L)에 맞게 제조하여 알칼리함침필터 1/4 조각에 2 μL주입(Spiking) 한 뒤 “7.1.2”의 시료 전처리방법과 동일하게 전처리하여 분석한다. 준비된 표준용액을 분석하여 봉우리의 검출면적을 구하고 이를 이용하여 검정곡선을

작성한다.

7.1.5 농도의 계산

표준시료의 검정곡선에서 실제시료의 면적값에 농도($\mu\text{g/L}$)를 구하고 다음 식에 의해 대기 (표준상태 : 25°C , 1기압) 중 유기산의 농도를 구한다.

$$C = \frac{m}{V_s} \times \frac{22.45}{M} \quad (\text{식 1})$$

여기서 C : 대기 중 유기산의 농도 (ppb)

m : 검정곡선에 의해 계산된 유기산의 양 (ng)

V_s : 표준상태로 환산한 대기시료의 양 (L)

M : 유기산의 분자량 (g/mole)

$$V_s = Q \times t \times \frac{298}{273 + T} \times \frac{P}{760} \quad (\text{식 2})$$

여기서, V_s : 표준상태로 환산한 대기시료의 양 (L)

Q : 채취한 대기시료의 흡입속도 (L/분)

t : 대기시료의 채취시간 (분)

T : 시료 채취시 온도 ($^\circ\text{C}$)

P : 시료 채취시 압력 (mmHg)

$$m = C_x \times V_x \times N \quad (\text{식 3})$$

여기서, m : 검정곡선에 의해 계산된 유기산의 양 (ng)

C_x : 검정곡선에 의해 계산된 유기산 농도 ($\mu\text{g/L}$)

V_x : 필터에 주입한 표준용액의 주입량 (mL)

N : 필터 등분수

7.1.6 결과의 표시

측정결과는 ppm 단위의 소수점 넷째자리까지 유효자리수를 표기하고 결과의 표시는 소수점 세째자리로 표기한다. 노르말발레르산의 측정결과는 ppm 단위의 소수점 5째 자리까지 유효자리수를 표기하고 결과의 표시는 소수점 넷째자리까지 표기한다.

7.2 알칼리 수용액 -헤드스페이스(SPME)-기체크로마토그래피법

7.2.1 채취시료의 분리 및 농축

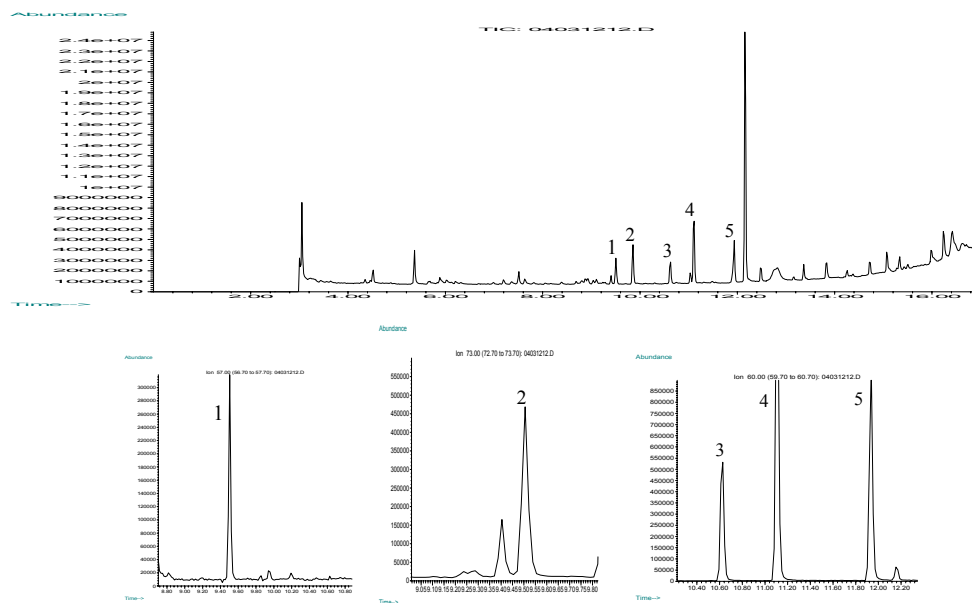
표준용액 및 분석용 시료의 분석은 다음과 같은 전처리 과정을 거쳐서 이루어진다. 15 mL 바이알에 알칼리염 형태로 녹아 있는 분석용 시료 또는 표준용액 5 mL를 넣고 포화 용액이 되도록 염화나트륨 1.78 g을 넣은 후 염산(HCl 35 % 수용액)을 넣어 pH 1로 맞추고 나서 테프론/실리콘 마개로 밀봉한다. 교반기를 이용하여 바이알내의 반응이 충분히 일어나게 하여 바이알 상층부 기체층으로 유기산이 균질한 상태로 분배되게 한다. SPME 파이버를 밀폐된 바이알에 꽂고, 액상시료 위의 상단부 기체공간(Headspace)에 15 분간 노출시켜 SPME 파이버에 흡착·농축되게 한다.

7.2.2 기체크로마토그래프 분석

시료가 농축된 SPME 파이버를 바이알에서 꺼내고, 이를 240 °C로 가열된 기체크로마토그래프의 주입구(Injector)에 주입 한다. 기체크로마토그래프에서 3 분간 탈착시켜 분석한다. 1 회 분석이 끝날 때마다 SPME 파이버(fiber)를 280 °C에서 10 분 동안 열세척(baking)시켜 파이버 내에 미 탈착된 잔류 유기산을 제거 한다.

표 2. SPME-기체크로마토그래프(질량분석기) 분석조건(예)

분석기기	구성요소	분석조건
기체크로마토그래피 (GC/MS)	분리관	ECONO-CAP FFAP (30 m x 0.32 mm x 0.25 μ m)
	분리관 유량	2.0 mL/분
	오븐조건	50 °C(2 분) → 10 °C/분 → 200 °C
	주입부 온도	240 °C (split ratio 10:1)
	질량분석기 이온화부 온도	200 °C
	질량범위	33 - 350 amu
SPME	SPME Fiber	85 μ m Carboxen/PDMS
	흡착시간	15 분
	탈착시간	3 분



1. 프로피온산, 2. i-뷰티르산, 3. butyric acid, 4. i-발레르산, 5.
n-발레르산

그림 5. SPME-기체크로마토그래프(질량분석기) 크로마토그램

7.2.3 검정곡선의 작성

표준용액을 실제시료의 농도범위(예: 100 µg/L ~ 1000 µg/L)에 맞게 희석하여 위의 시료 분석방법과 동일하게 분석한다. 준비된 표준용액을 분석하여 검출면적을 구하고 이를 이용하여 검정곡선을 작성한다.

7.2.4 농도의 계산

표준용액의 검정곡선에서 실제시료의 면적값의 농도(ug/L)를 구하고 다음 식에 의해 대기 중 (표준상태, 25℃ 1기압) 유기산의 농도를 구한다.

$$C = \frac{m}{V_s} \times \frac{24.45}{M} \quad (\text{식 4})$$

여기서, C : 대기 중 유기산의 농도 (µmole/mole)

m : 검정곡선에 의해 계산된 유기산의 양 (ng)

V_s : 표준상태로 환산한 대기시료의 양 (L)

M : 유기산의 분자량 (g/mole)

$$V_s = Q \times t \times \frac{298}{273 + T} \times \frac{P}{760} \quad (\text{식 5})$$

여기서, V_s : 표준상태로 환산한 대기시료의 양 (L)

Q : 채취한 대기시료의 흡인속도 (L/분)

t : 대기시료의 채취시간 (분)

T : 시료 채취 시 온도 (°C)

P : 시료 채취 시 압력 (mmHg)

$$m = C_x \times V_x \quad (\text{식 6})$$

여기서, m : 검정곡선에 의해 계산된 유기산 양 (ng)

C_x : 검정곡선에 의해 계산된 유기산 농도 (µg/L)

V_x : 시료 채취용액의 전체부피 (mL)

7.2.5 결과의 표시

“7.1.3 결과의 표시에 따른다.

제 5 장 현장연속측정방법

제 1 항 전기냉각/주사기 주입방법의 황화합물 측정방법

1. 개요

대기 중에 존재하는 미량의 황화물을 현장에서 연속으로 측정하기 위한 장치로서 시료 흡인펌프를 사용하여 일정량 전기냉각(펄티어냉각)저온농축관에 농축한 다음 중·고온으로 탈착되어 운반기체의 밀어주는 압력과 저온농축관 다음단계에 장착된 주사기펌프(Syringe Pump)에 의한 감압으로 주사기에 이동된다. 농축된 시료는 GC의 컬럼으로 주입되고, 컬럼에 의해 분리된 후 GC/FPD, PFPD(Pulsed Flame Photometric Detector)에 의해 검출된다.

2. 용어 정의

2.1 열탈착 (Thermal desorption)

고온과 불활성기체를 이용하여 흡착제로부터 황화합물질을 탈착시켜 기체크로마토그래피로 전달하는 과정이다.

2.2 2단 열탈착 (2nd Thermal Desorption)

흡착제로부터 분석물질을 열탈착하여 저온농축관에 농축한 다음, 저온농축관을 가열하여 농축된 화합물을 기체크로마토그래피로 전달하는 과정이다.

2.3 흡착관의 안정화(Conditioning)

흡착관을 사용하기 전에 열탈착 장치에 의해 불활성 기체가 흐르는 상태에서 보통 $230 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 로 순도 99.999 % 이상의 불활성 기체 50 mL/분으로 2 ~ 3시간 동안 안정화시킨 후 사용한다. 시료채취 이전에 흡착관의 안정화 여부를 사전 분석을 통하여 반드시 확인해야 한다.

2.4 분리관

본 시험방법에서는 모세관형 분리관을 사용하고, 저온농축온도 및 열탈착장치의 구성에 따라서 내경 및 필름두께를 선택하여 규정물질의 항목별 검출 분리능이 1이상($R \geq 1$) 되는 것을 사용한다. 시판되고 있는 분리관을 사용 시 가능한 목적성분의 시험성적서가 첨부된 것을 사용하는 것이 좋다.

3. 측정장치 및 구성

이 시험방법을 위한 장치의 기본구성은 크게 열탈착장치, 기체크로마토그래피(GC/PFPD)로 구성된다.

3.1 기체크로마토그래피(GC/PFPD)

대기 중 수 pg 대의 영역으로 존재하는 황화합물을 분석하기 위해, 검출능이 뛰어난 특징을 갖고 있는 PFPD 시스템을 이용한다.

3.2 저온농축시스템(TDU : Thermal Desorption Unit)

Thermal Desorption Unit는 크게 시료포집부, 저온농축부, 유로전환부, 시료수집부, GC 주입부로 구성되어 있다. 시료는 유로전환부를 거쳐 저온농축부에 농축이 되고, 탈착되어 GC 주입부를 통해 GC로 주입된다.

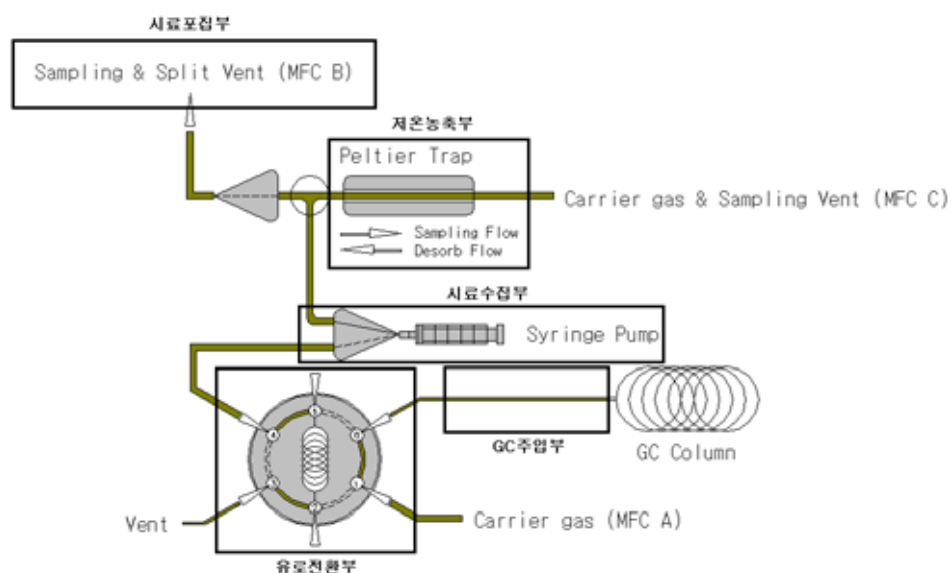


그림 1. 저온농축시스템 구조

3.2.1 시료 채취부

3.2.1.1 소형 펌프

시료채취를 위한 펌프(1 L/분 이상)와 MFC를 이용하여 대기시료를 채취한다.

3.2.1.2 유량조절장치(Mass Flow Controller : MFC)

저온농축부에 기본 장착되며 시료 가스의 채취시간과 유속을 각각 1~650분 또는 1~300 mL/분 범위 내에서 자유로이 조절시킬 수 있다.

3.2.1.3 유량조절기(Flow & Pressure Controller)

기본적으로 MFC에 Power를 공급하고 유량을 나타내며, 안정된 설정값(Set Point Voltage) (0~5 V DC)를 주어 유량이 정확하게 조절될 수 있도록 하는 장치이다.

3.2.1.4 수분 전처리 장치

건조기(Nafion Dryer) 또는 전기냉각장치를 이용한 전처리장치를 사용한다.

3.2.1.5 시료도입관

시료중의 흡착 및 파괴손실을 위하여 테프론 재질의 도관을 설치한다.

3.2.2 저온 농축장치

3.2.1.1 저온농축부

전기냉각장치(펠티어 방법)가 있어, 흡인농축되는 시료들이 액체냉매 대신 전기적으로 -30 ℃이하의 저온으로 냉각 농축 되었다가 열탈착 한다. .



그림2. 저온 농축부

탈착 유량은 유량조절장치에 의해 정확히 제어되는 유량이며 주시기펌프에 채취되는 유속과 동일한 값이다. 탈착 유량(flow)과 분할비만 정하면 저온농축부에 의해 자동으로 계산되어 탈착과 분할이 이루어진다.

3.2.1.2 저온농축관

저온농축관은 길이 130mm, 내경 2 ~ 3 mm, 외경 6 ~ 6.6 mm(1/4")의 유리관을 사용하며 농축대상에 따라 유리관에 적절한 흡착제를 채워 사용한다.

3.2.3 유로전환부

유로전환부 주요구성: 6-구밸브(6-port valve), 2,3 way solenoid valve(Low Internal Volume)

3.2.3.1 초기 모드에서는 6-구밸브를 통해 GC에 이동가스를 정해진 유속으로 유량 조절기에 의해 조절되어 공급된다.

3.2.3.2 시료농축단계 전에 2,3-way solenoid valve를 이용하여 퍼지단계로의 전환과 시료 농축시 시료를 저온농축부에 농축시키기 위한 유로 전환을 수행한다.

3.2.3.3 시료 농축과정이 완료되면 저온농축관의 내부를 이동가스 분위기로 만들기 위하여 일정시간 퍼지를 시켜주고 정해진 온도로 탈착을 한다. 이때 6-구밸브에 장착된 주사기펌프를 가동시켜 탈착되어 나온 시료를 주사기 내로 유입시킨다.

3.2.3.4 유입된 시료는 루프(Loop) 등과 같은 다양한 주입 전 단계를 거쳐 GC로 주입된다. 이때 GC로 주입되는 과정을 주사기 특성을 이용하여 여러 번 반복하여 주입 할 수도 있다.

3.2.4 시료수집부

열탈착장치로 열탈착 시 주사기펌프를 이용하여 감압을 걸어 주는 원리로 5 mL 미만의 시료가 주사기에 이동되고, 이동된 농축시료는 루프(Loop) 등과 같은 GC 주입 전 단계를 거쳐 GC로 주입되는 시스템이다.

4. 표준가스

4.1 표준가스

지정악취물질기기분석방법 중 메틸머캅탄, 황화수소, 다이메틸설파이드, 다이메틸다이설파이드 시험방법 중 “4.1 표준물질”에 따름

5. 시료채취

5.1 시료채취 장치

5.1.1 시료채취관

대기중 황화합물에 대한 흡착 및 파괴에 대한 안정성을 위하여 테프론재질의 도관을 채취하고자 하는 부분까지 연결하여 설치한다.

5.1.2 시료흡인

유속 50mL/분으로 외부 대기를 테프론재질의 도관을 통하여 저온농축관으로 이동시켜 시료채취를 한다.

6. 정도관리

지정악취물질기기분석방법 중 메틸머캅탄, 황화수소, 다이메틸설파이드, 다이메틸다이설파이드 시험방법 중 “6.5 내부정도관리방법”에 따름

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 On-line 시료 채취 시 전처리 방법

7.1.1.1 수분 전처리 방법

시료채취 시 대기 중에 존재하는 수분이 전처리 장비로 유입될 경우 시료에 큰 영향을 미칠 수 있다. 특히, 황화수소(H_2S) 같은 반응성이 강한 물질은 수분에 의해서 많은 영향을 받을 수 있으므로 시료 채취 전에 수분은 제거 되어야 한다.

대기 중에 있는 수분을 제거방법으로는 건조장치(Nafion Dryer 등)를 사용하는 방법, 전기냉각(펠티어)방식으로 시료채취도입부(Tube)를 저온으로 유지하여 수분을 응결시켜 제거 하는 방법, 냉매냉각(Cryogenic) 으로 제거하는 방법으로 수분 제거 효율 95 % 이상의 장치를 사용하여야 하며, 수분 제거 장치에 의해서 시료의 변질이 없어야 한다. 건조기(Nafion Dryer)를 사용할 경우 Air 또는 N_2 가스를 먼저 2분간 흘려보내(purge) 시료의 삼투효과가 제대로 일어날 수 있도록 한다. 전기냉각방식을 사용 할

경우, 시료채취관 온도를 먼저 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 떨어뜨린 후 1 분간 내부를 세척한 다음 시료가 통과 할 수 있도록 한다. 시료 채취가 끝나면 시료채취관(Tube)를 가열, 세척시켜 내부에 응결되어 있는 수분을 외부로 제거시킨다.

7.1.1.2 입자상 물질 전처리 방법

대기 중에는 많은 입자상 물질들이 존재하는데, 시료 채취 시 입자상 물질이 전처리 장비로 유입될 경우 저온농축트랩에 영향을 미칠 수 있다. 시료 채취 시 미세 입자상 물질을 적절하게 처리할 수 있도록 유리섬유필터(Glass Fiber Filter)나 규소질섬유(Silanized Glass Wool)과 같은 반응성이 없는 필터를 설치하여야 한다. 이때, 필터는 시료 통과 시 시료의 변질이 없는 재질을 사용하여야 한다. 입자상 물질 제거용 필터의 설치 위치는 필터내부에 수분 응축현상을 막기 위하여 수분제거 장치 다음에 설치하여야 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 분석 방법

7.2.1.1 시스템 구동(System Start)

저온농축부의 온도가 설정온도에 도달 시 시스템을 작동시키면, 소형 펌프가 작동되면서 유량조절장치에 의해 정해진 유량과 시간으로 시료도입관을 분석하고자 하는 외부대기 시료로 평형화(purge) 시킨다.

7.2.1.2 시료채취(Sampling)

2,3-way valve를 사용하여 테들라백, 캐니스터, 외부대기 등 다양한 시료채취방법을 이용하여 설정된 시간동안 유량조절장치(MFC)와 소형펌프에 의해 저온 농축부의 저온농축관에 시료가 채취 된다.

7.2.1.3 정제(Purge Vent)

2,3-way valve를 이용하여 정해진 시간동안 gas가 흐르는 line 및 저온 트랩에 존재하는 공기를 운반가스로 대체한다.

7.2.1.4 주사기 감압탈착(Syringe Pump)

2,3-방향 밸브(Solenoid Valve)가 작동하면서, 수초 내에 탈착온도로 저온농축관을 가열시키고, 정해진 시간과 분할비에 맞게 자동으로 유량을 조절하며 주사기펌프가 작동

하여 감압에 의해 시료를 탈착시키면서 주사기에 농축된 시료가 채취된다.

7.2.1.5 GC 주입

주사기에 이동된 농축된 시료는 6-구 밸브를 이용하여 유로 변환과 함께 루프 등과 같은 주입 전 단계를 거쳐 GC에 주입되면서 분석이 시작된다. 이때 GC로 주입되는 과정을 주사기 특성을 이용하여 여러 번 반복하여 주입할 수도 있다

7.2.1.6 분석기기 세척(System Cleaning)

GC로의 시료주입 후 저온농축장치를 최적화(Conditioning) 하기 위하여 저온농축관을 고온가열(흡착제에 따라 가열온도 다름)하면서 정해진 유량과 시간으로 저온농축관을 세척한다. 또한 주사기펌프에 잔재하는 시료를 제거하기 위하여 운반가스로써 주사기 내로 유입/배출을 반복하여 세척을 실시한다. 이때 주사기펌프의 세척횟수는 사용자가 설정할 수 있어야 한다.

7.2.3 분석조건

각 물질의 검출 한계는 H₂S 15.2 pg, MM 11.3 pg, DMS 11.2 pg, DMDS 14.9 pg 이하 이어야 한다.

표1. 기기분석조건(예)

GC 조건		PFPD 조건		저온농축장치(TD) 조건	
컬럼	VP1, 50m×0.32mm×5 μm	검출기온도.	250 °C	시료채취유량	50mL/분
컬럼유량	1.6 mL/분	유속(mL/분)	공기=10.7	저온농축온도	-30 °C
초기온도	40 °C		H ₂ =10.0	탈착온도	90 °C
최종온도	200 °C	운반가스	He(13.8psi)	찰착시간	2 분
초기시간	5 분			탈착유량	5mL/분
최종시간	5 분				
승온속도	15 °C/분				

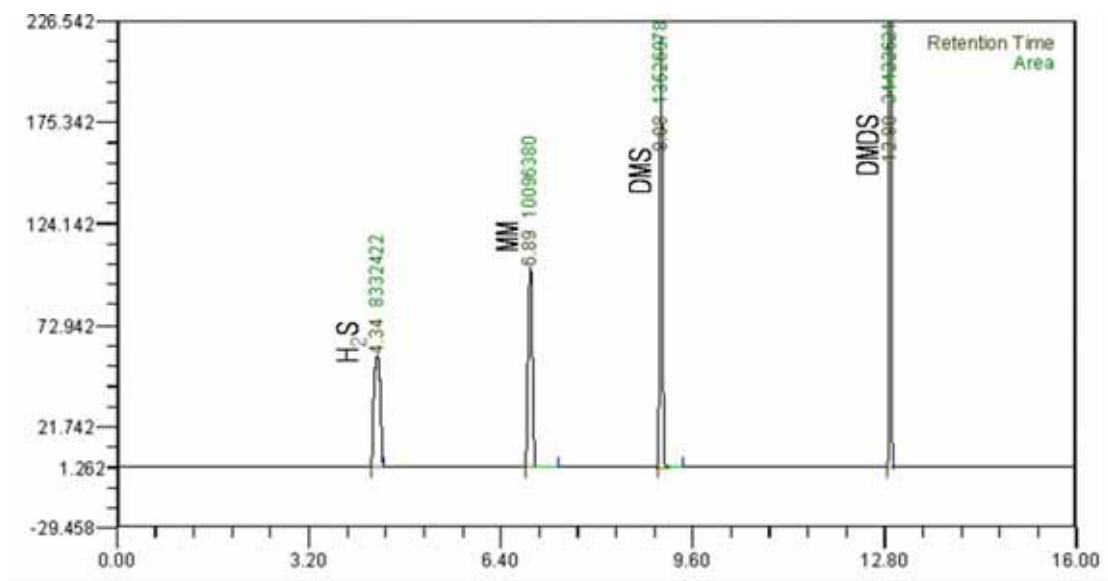


그림 3. 혼합 황화물의 분석 크로마토그램

제 2 항 흡광차 분석장치를 이용한 암모니아 연속측정방법

1. 개 요

흡광차분광법 (Differential Optical Absorption Spectroscopy : DOAS)은 모든 형태의 가스분자는 분자 고유의 흡수스펙트럼을 가지고 있다. 암모니아가스의 고유 흡수파장에 대하여 농도에 비례한 빛의 흡수를 보여준다. 흡광차 분광법은 환경대기중의 암모니아가스 농도에 대한 빛의 투과율(I_t/I_0), 흡광계수, 투사거리를 계측하여 암모니아의 농도를 측정하는 방법이다. 대기 중의 암모니아의 농도는 Beer-Lambert 법칙을 사용하여 계산한다.

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon CL} \quad (\text{식1})$$

여기서,

- I_0 : 입사광의 광도
- I_t : 투사광의 광도
- ϵ : 흡광계수
- L : 빛의 투사거리,
- C 는 암모니아가스의 농도

2. 용어정리

흡광차 분광법(DOAS)

자외선 흡수를 이용한 분석으로 흡광광도법의 기본원리인 Beer-Lambert 법칙을 근거로 한 분석원리

3. 측정장치

3.1 장치구성

흡광차 분광법의 분석장치는 분석계와 광원부로 나뉘며, 분석계 내부는 분광기, 샘플 채취부, 검지부, 분석부, 통신부 등으로 구성된다.

3.1.1 광원부

발광부/수광부(또는 발·수광부) 및 광섬유케이블로 구성되며 외부환경에 영향이 없는 구조로 구성(그림 1 참조) 된다.

3.1.1.1 발광부/수광부 및 발·수광부

발광부는 광원으로 제논램프를 사용하며, 점등을 위하여 시동전압이 매우 큰 전원공급 장치를 필요로 한다. 제논램프는 180~2850 nm의 파장 대역을 갖는다. 수광부는 발광 부에서 조사된 빛을 포집한다.

3.1.1.2 광 케이블

포집된 빛을 분석기내의 분광기에 전달한다.

3.1.1.2 분석기

컴퓨터 데이터 베이스에는 측정하고자 하는 가스에 대한 파장에 관한 모든 정보를 내 장하고 있으며, 진동이나 기계적인 방해요소에 의해서 측정에 방해받지 않는다.

① 분광기

Czerny-Turner 방식이나 Holographic 방식 등을 채택하고 있으며, 측정가스가 가지는 최대 흡수 파장 영역으로 시료에 분광시켜 스펙트럼을 얻게 해 주는 역할을 한다.

② 샘플 채취부

빛의 이동경로(Path)상에서 실시간으로 채취되는 샘플은 광케이블을 통해서 여과없이 파장선택부로 전달된다.

③ 검지부

광전자 증배관이나 PDA 등을 이용하여 채취부에서 들어오는 파장의 크기에 의해 변화하는 원자의 이동계수를 측정하여 데이터화한다.

④ 분석부 (Library Data Base)

데이터 베이스에는 이미 알고 있는 표준 스펙트럼을 정형화하여 보관하고 있으며, 측정한 스펙트럼이 입력되면 피팅 다항식으로 계산하여 최적값을 찾아낸다.

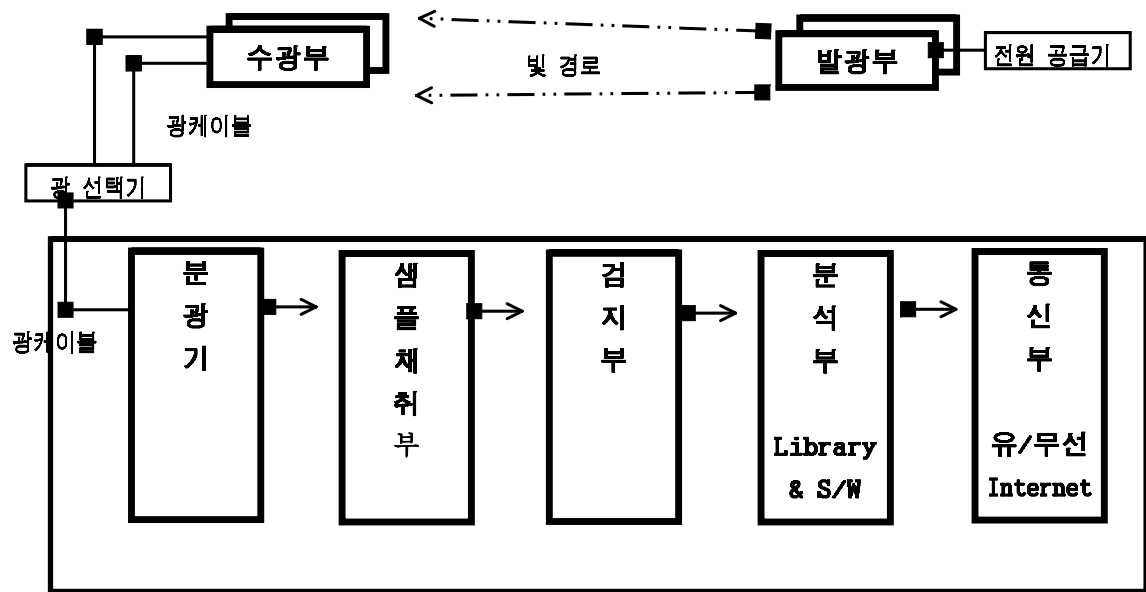


그림 1. 분석시스템 구성

3.2 장치의 검 · 교정

측정데이터의 정확성을 평가하기 위하여 그림 2와 같은 기기를 사용하여 장치의 검 · 교정을 수행한다.

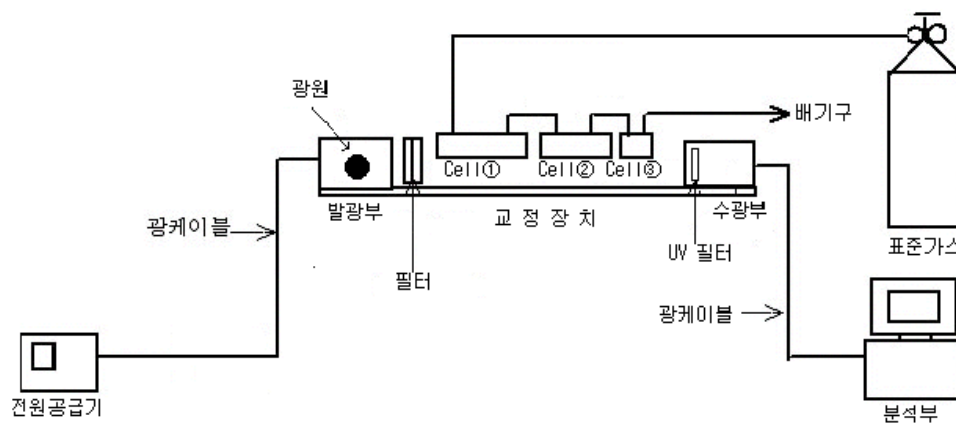


그림 2. 교정 장치의 구성

3.3 성능

3.3.1 측정범위 : 0~2000 ppb

3.3.2 재현성

교정장치에 제로 조정용 가스를 설정 유량으로 도입하여, 최종 값을 확인한다. 이의 조작을 3회 반복하여, 제로값, 스팬값의 각각의 평균값을 산출하여 각 측정값과 평균치의 편차를 구한다.

3.3.3 제로 드리프트

교정장치에 제로조정용 가스를 설정유량으로 도입하여 24시간 연속 측정한다. 그 사이에 제로지시의 설정값으로부터의 최대 편차를 구한다. 필요한 경우 제로값을 최대 눈금값의 5 %정도로 설정하여도 좋다.

3.3.4 스팬 드리프트

제로드리프트 시험에서 시험개시 때에 스팬 조정을 하고 시험 종료 때(24시간 후) 및 중간에 2회 이상 제로가스를 스팬 가스로 바꾸어 도입하여 최종 값을 기록한다. 이들의 스팬 값에 제로드리프트의 영향이 나타날 경우는 그 변동을 보정한다.

최초 스팬 조정시의 스팬 값과 다른 스팬 값을 비교하여 최대편차를 스팬 드리프트로 한다. 또한 각 스팬 측정간격은 4시간 이상 떨어져 있어야 한다.

3.3.5 직선성

제로 및 스팬 조정을 한 후 중간눈금 부근의 교정용 가스를 도입하여 지시치를 기록한다. 이 지시값과 교정용 가스농도 표시값과의 차를 구한다.

3.3.6 전압변동에 대한 안정성

교정용 가스 도입구에 스팬 조정용 가스를 도입하여 지시가 안정되어 있음을 확인하고 그 값을 A로 한다. 다음에 전원 전압을 정격전압의 + 10 %전압으로 서서히 변화시켜 10 분 후의 지시값을 B로 한다. 다음에 정격전압의 - 10 %전압으로 서서히 변화시켜 10 분 후의 지시값을 C로 한다. B-A, C-A의 측정단계(RANGE)의 최대 눈금값에 대한 비를 구한다.

3.3.7 내전압

상용전원을 사용하는 측정기에서는 상온, 상습에서 전체의 전원단자(전원단자를 묶음)와 바깥상자와의 사이에서 AC 1000 V를 1 분간 가해도 이상이 있어서는 안된다.

3.3.8 절연저항

상용전원을 사용하는 측정기에서는 상온, 상습에서 전체의 전원단자(전원단자를 묶음)와 바깥상자와의 사이에 절연저항을 KSC1031 또는 KSC1302에 규정하는 DC500V 절연저항계로 측정한다.

3.3.9 전송출력

기록계 이외로 전송출력을 필요로 하는 경우는 농도값과 직선 비례 관계가 있는 직류 0~1V 혹은 1~5 V(어느 것이든 내부 저항은 500 이하) 또는 직류 4~20 mA로 한다.

3.3.10 응답시간

교정장치 도입구 직후로부터 제로조정용 가스를 도입하여 지시가 안정된 후 유로를 스팬 조정용 가스로 전환 한다. 이때의 지시기록에서, 스팬 조정용 가스의 도입시점으

로부터 최종 지시 값의 90 %값에 도달하기까지의 시간(분)을 측정하여 응답시간으로 한다.

4. 측 정

4.1 장치의 설치

장치는 다음과 같은 조건을 구비한 실내외에 설치한다.

4.1.1 전원의 전압 및 주파수 변동 최소화를 위해 필요시 정전압 공급장치를 설치

4.1.2 측정 경로상에 장애물이 없어야 함.

4.1.3 진동, 침하 등에 의해서 발광부와 수광부 초점정렬이 움직이지 않도록 유지.

4.1.4 광원부는 단단한 콘크리트구조물 위에 설치하고 철, 나무 구조물은 피할 것.

4.1.5 광원부는 히터를 설치하여 온도변화에 따르는 물방울 맺힘을 없앨 것.

4.2 측정 절차

4.2.1 설치상의 문제점 유무를 점검한다.

4.2.2 측정가스의 측정거리 및 측정주기 지정이 적절한지 점검한다.

4.2.3 측정을 시작하여 최소 2 일동안 측정 데이터 안정화 유무를 점검한다.

4.2.4 측정 데이터가 안정된 경우 검 · 교정을 수행하고 사용한다.

4.2.5 유지 · 보수를 위해서 측정기 전원 차단 시 반드시 차단 모드에서 실행한다.

4.3. 측정기 상시 점검

수광부측에 측정용 셀을 설치하여 필요시 표준가스를 주입하여 표준가스의 농도값과 실제 측정값을 더한 값이 정확히 표출되는지 점검하여 기기의 이상 유무를 판단한다.

4.4 유지보수

4.4.1 측정 경로(Path)상에 장애물이 설치되지 않도록 한다.

4.4.2 측정기의 검 · 교정 주기는 매 6 개월에 1 회로 한다.

4.4.3 램프 교환 후에는 반드시 검 · 교정을 수행하고 사용한다.

제 3 항 흡광차분석장치를 이용한 스타이렌 연속측정방법

1. 개요

흡광차분광법 (Differential Optical Absorption Spectroscopy : DOAS)의 측정원리는 모든 형태의 가스분자는 분자 고유의 흡수스펙트럼을 가지고 있다.

흡광차 분광법(DOAS)은 자외선 흡수를 이용한 분석으로 흡광광도법의 기본원리인 Beer-Lambert 법칙을 근거로 한 분석원리로서, 스타이렌 가스의 고유 흡수파장에 대하여 농도에 비례한 빛의 흡수를 보여준다. 흡광차 분광법은 환경대기중의 스타이렌 가스 농도에 대한 빛의 투과율(I_t/I_0), 흡광계수, 투사거리를 계측하여 스타이렌의 농도를 측정하는 방법이다. 대기 중의 스타이렌(기타 톨루엔, 자일렌 측정가능)의 농도는 Beer-Lambert 법칙을 사용하여 계산 될 수 있다.

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon CL} \quad (\text{식 1})$$

여기서,

- I_0 는 입사광의 광도
- I_t 는 투사광의 광도
- ϵ 는 흡광계수
- L 은 빛의 투사거리
- C 는 아황산가스의 농도

2. 용어정리

흡광차 분광법(DOAS)

자외선 흡수를 이용한 분석으로 흡광광도법의 기본원리인 Beer-Lambert 법칙을 근거로 한 분석원리

3. 측정장치

3.1. 장치구성

흡광차 분광법의 분석장치는 분석계와 광원부로 나뉘며, 분석계 내부는 분광기, 샘플

채취부, 검지부, 분석부, 통신부 등으로 구성된다.

3.1.1 광원부

발광부/수광부(또는 발·수광부) 및 광섬유케이블로 구성되며 외부환경에 영향이 없는 구조로 구성(그림 1 참조) 된다.

3.1.1.1 발광부/수광부

발광부는 광원으로 제논램프를 사용하며, 점등을 위하여 시동전압이 매우 큰 전원공급 장치를 필요로 한다. 제논램프는 180~2850 nm의 파장 대역을 갖는다. 수광부는 발광부에서 조사된 빛을 포집한다.

3.1.1.2 광 케이블

포집된 빛을 분석기내의 분광기에 전달한다.

3.1.1.2 분석기

컴퓨터 데이터 베이스에는 측정하고자 하는 가스에 대한 파장에 관한 모든 정보를 내장하고 있으며, 진동이나 기계적인 방해요소에 의해서 측정에 방해받지 않는다.

① 분광기

체니튜너(Czerny-Turner) 방식이나 홀로그래픽(Holographic) 방식 등을 채택하고 있으며, 측정기체가 가지는 최대 흡수 파장 대역으로 시료를 분광시켜주는 역할을 한다.

② 시료 채취부

빛의 이동경로(Path)상에서 실시간으로 채취되는 샘플은 광케이블을 통해서 여과없이 파장선택부로 전달된다.

③ 검지부

광전자 증배관이나 PDA 등을 이용하여 채취부에서 들어오는 파장의 크기에 의해 변화하는 원자의 이동계수를 측정하여 데이터화한다.

④ 분석부 (Library Data Base)

자료분석부에는 이미 알고 있는 표준 스펙트럼을 정형화하여 보관하고 있으며, 측정한 스펙트럼이 입력되면 피팅 다항식으로 계산하여 최적값을 찾아낸다.

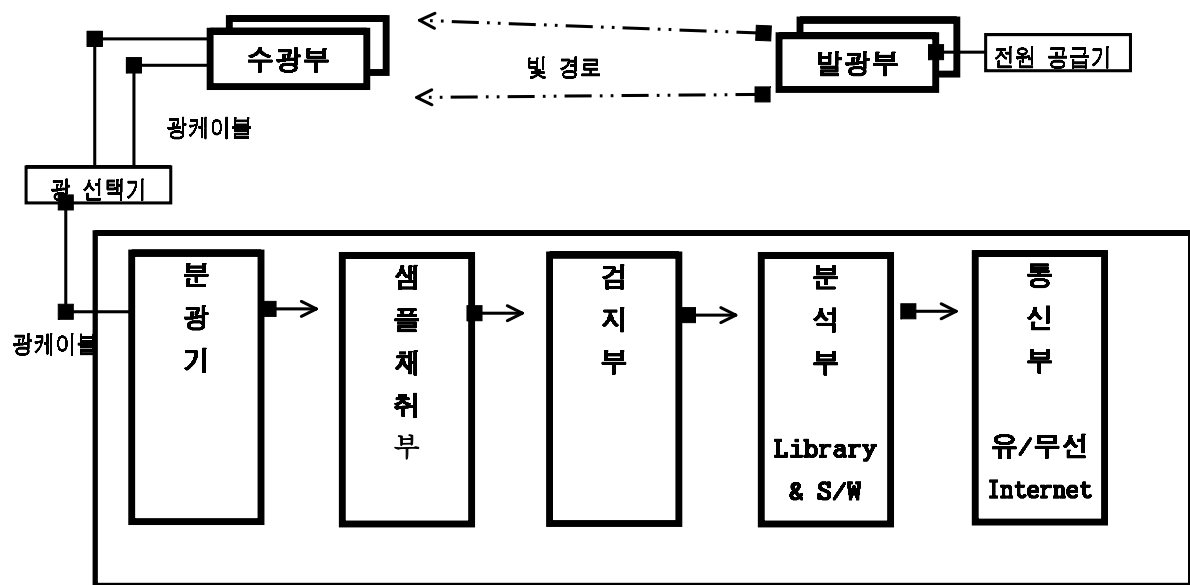


그림 1. 분석시스템 구성

3.2 장치의 검 · 교정

측정데이터의 정확성을 평가하기 위하여 그림 2와 같은 기기를 사용하여 장치의 검 · 교정을 수행한다.

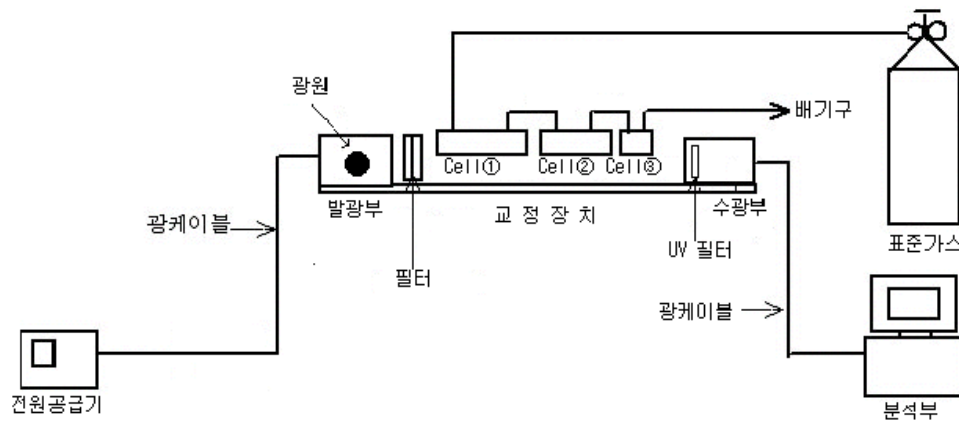


그림 2. 교정 장치의 구성

3.3 성능

3.3.1 측정범위 : 0~2000 ppb

3.3.2 재현성

교정장치에 제로조정용 가스를 설정 유량으로 도입하여, 최종 값을 확인한다. 이의 작업을 3회 반복하여, 제로값, 스펠값의 각각의 평균값을 산출하여 각 측정값과 평균치의 편차를 구한다.

3.3.3 제로 드리프트

교정장치에 제로조정용 가스를 설정유량으로 도입하여 24시간 연속 측정한다. 그 사이에 제로지시의 설정값으로부터의 최대 편차를 구한다. 필요한 경우 제로값을 최대 눈금값의 5 % 정도로 설정하여도 좋다.

3.3.4 스펠 드리프트

제로드리프트 시험에서 시험개시 때에 스펠 조정을 하고 시험 종료 때(24시간 후) 및 중간에 2회 이상 제로가스를 스펠 가스로 바꾸어 도입하여 최종 값을 기록한다. 이들의 스펠 값에 제로드리프트의 영향이 나타날 경우는 그 변동을 보정한다.

최초 스펠 조정시의 스펠 값과 다른 스펠 값을 비교하여 최대편차를 스펠 드리프트로 한다. 또한 각 스펠 측정간격은 4 시간 이상 떨어져 있어야 한다.

3.3.5 직선성

제로 및 스펠 조정을 한 후 중간눈금 부근의 교정용 가스를 도입하여 지시치를 기록한다. 이 지시값과 교정용 가스농도 표시값과의 차를 구한다.

3.3.6 전압변동에 대한 안정성

교정용 기체 도입구에 스펠 조정용 기체를 도입하여 지시가 안정되어 있음을 확인하고 그 값을 A로 한다. 다음에 전원 전압을 정격전압의 +10 % 전압으로 서서히 변화시켜 10분 후의 지시값을 B로 한다. 다음에 정격전압의 -10 % 전압으로 서서히 변화시켜 10분 후의 지시값을 C로 한다. B-A, C-A의 측정단계(RANGE)의 최대 눈금값에 대한 비를 구한다.

3.3.7 내전압

상용전원을 사용하는 측정기에서는 상온, 상습에서 전체의 전원단자(전원단자를 묶음)와 바깥상자와의 사이에서 AC 1000V를 1 분간 가해도 이상이 있어서는 안된다.

3.3.8 절연저항

상용전원을 사용하는 측정기에서는 상온, 상습에서 전체의 전원단자(전원단자를 묶음)와 바깥상자와의 사이에 절연저항을 KSC1031 또는 KSC1302에 규정하는 DC500V절연저항계로 측정한다.

3.3.9 전송출력

기록계 이외로 전송출력을 필요로 하는 경우는 농도값과 직선 비례 관계가 있는 직류 0~1V 혹은 1~5V(어느것이든 내부 저항은 500 이하) 또는 직류 4~20mA로 한다.

3.3.10 응답시간

교정장치 도입구 직후로부터 제로조정용 가스를 도입하여 지시가 안정된 후 유로를 스펠 조정용 가스로 전환 한다. 이때의 지시기록에서, 스펠 조정용 가스의 도입시점으로부터 최종 지시 값의 90 % 값에 도달하기까지의 시간(분)을 측정하여 응답시간으로

한다.

4. 측 정

4.1 장치의 설치

장치는 다음과 같은 조건을 구비한 실내외에 설치한다.

4.1.1 전원의 전압 및 주파수 변동 최소화를 위해 필요시 정전압 공급장치를 설치

4.1.2 측정 경로상에 장애물이 없어야 함.

4.1.3 진동, 침하 등에 의해서 발광부와 수광부 초점정렬이 움직이지 않도록 유지.

4.1.4 광원부는 단단한 콘크리트구조물 위에 설치하고 철, 나무 구조물은 피할 것.

4.1.5 광원부는 히터를 설치하여 온도변화에 따르는 물방울 맺힘을 없앨 것.

4.2 측정 절차

4.2.1 설치상의 문제점 유무를 점검한다.

4.2.2 측정가스의 측정거리 및 측정주기 지정이 적절한지 점검한다.

4.2.3 측정을 시작하여 최소 2 일 동안 측정 데이터 안정화 유무를 점검한다.

4.2.4 측정 데이터가 안정된 경우 검 · 교정을 수행하고 사용한다.

4.2.5 유지 · 보수를 위해서 측정기 전원 차단 시 반드시 차단 모드에서 실행한다.

4.3. 측정기 상시 점검

수광부측에 측정용 셀을 설치하여 필요시 표준가스를 주입하여 표준가스의 농도값과 실제 측정값을 더한 값이 정확히 표출되는지 점검하여 기기의 이상 유무를 판단한다.

4.4 유지보수

4.4.1 측정 경로(Path)상에 장애물이 설치되지 않도록 한다.

4.4.2 측정기의 검 · 교정 주기는 매 6 개월에 1 회로 한다.

4.4.3 램프 교환 후에는 반드시 검 · 교정을 수행하고 사용한다.

제 4 항 고효율막채취장치를 이용한 트라이메틸아민과 암모니아의 연속측정 방법

1. 개요

지정악취물질 중 암모니아(Ammonia)와 아민류(Amines)의 현장연속측정을 위한 장치이다. 암모니아 및 아민류의 연속 측정은 확산 스크러버를 통해 공기 중의 암모니아 아민 기체를 흡수액으로 채취하고 이온 크로마토그래피 시스템에 주입하여 분석하는 과정을 통해 이루어진다. 흡수액은 정제한 초순수를 사용한다. 흡수액으로 채취하는 과정은 연속적으로 이루어지며 일정 시간 간격으로 이온 크로마토그래피 시스템에 주입된다. 주입된 시료는 이온 크로마토그래피 시스템에서 분리되어 정량 된다. 분석 대상물질은 암모니아, 메틸아민(Methyl Amine), 디메틸아민(Dimethyl Amine), 트라이메틸아민(Trimethyl Amine)이다.

2. 측정장치 및 기구

2.1 확산 스크러버

확산 스크러버는 공기가 흐르는 공기통로와 흡수액이 흐르는 흡수액 통로, 그리고 이 두 통로를 분리하는 반투막의 세 부분으로 구성되어 있다. 반투막은 소수성 재질로 이루어져 있으며 10~30 미크론 정도의 미세공을 가지고 있다. 반투막의 미세공을 통해 공기 통로로부터 채취하고자하는 성분이 흡수액 통로로 확산되어 채취된다(그림 1). 흡수액은 확산 스크러버로 주입되어 일정시간을 확산 스크러버 내에서 머무른 뒤 빠져나간다. 이 머무름 시간 동안 암모니아 및 아민류의 채취가 일어나며 확산 스크러버를 빠져나간 뒤 주입 루프를 통과한다. 주입 루프에 채워져 있는 흡수액 시료는 일정 시간 간격으로 이온크로마토그래피 시스템으로 주입된다.

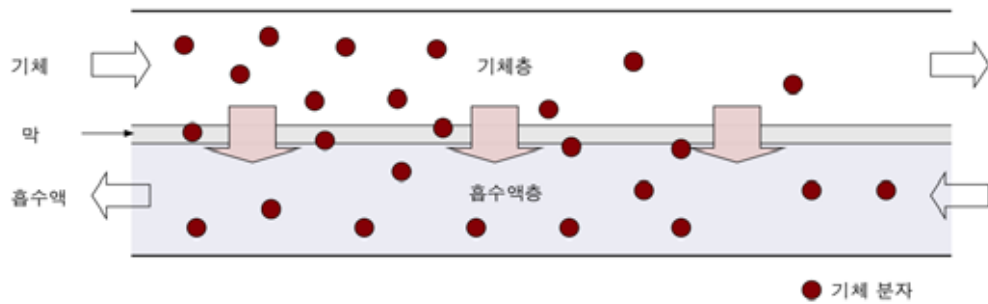
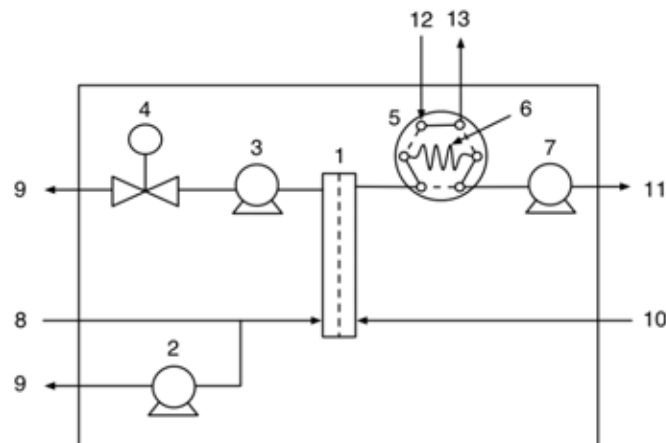


그림 1. 확산 스크러버의 채취 원리

2.2 시료채취 장치(고효율막채취장치)

시료 채취 장치의 구성은 그림 2와 같다.



1: 확산 스크러버, 2: 전단 공기 흡입 펌프, 3: 후단 공기 펌프, 4: 공기 유속 조절기, 5: 시료 주입기, 6: 주입 루프, 7: 흡수액 펌프, 8: 공기 흡입구, 9: 공기 배출구, 10: 흡수액 입구, 11: 흡수액 배출구, 12: 용리액(eluent) 입구(이온 크로마토그래피 시스템), 13: 용리액 출구

그림 2. 시료 채취 장치

2.2.1 전단 공기 흡입 펌프에 의해 측정하고자 하는 장소의 공기를 채취 장치까지 이송 한다. 측정 장소와 채취 장치의 거리가 5 m이내인 경우에는 사용하지 않는 것이 좋다.

2.2.2 전단 공기 흡입 펌프에 의해 이송된 공기는 다시 후단 공기 흡입 펌프에 의해 확산스크러버 내로 이송된다. 확산스크러버 내에서 채취 과정을 거친 공기는 장치 외부로 배출된다. 공기 흡입 펌프는 펌프에 의한 오염 및 기억 효과를 피하기 위해 확산

스크러버의 후단에 설치되어 있으며 공기 펌프의 후단에는 공기의 유량을 조절하기 위해 유량 조절 장치가 부착되어 있어야 한다.

2.2.3 흡수액은 이송 펌프에 의해 확산 스크러버로 이송된다. 흡수액 이송 펌프는 연동 펌프 또는 주사기 펌프를 사용하며 유량 조절이 가능해야 한다. 확산 스크러버에서 채취 과정을 거친 흡수액은 확산 스크러버를 빠져나온 뒤 시료 주입기의 시료 주입 루프를 채운 뒤 배출된다. 루프의 흡수액 시료는 시료 주입기를 거쳐 일정 시간 간격으로 이온크로마토그래피 시스템으로 주입된다.

2.2.4 공기 이송부는 독립적으로 작동할 수 있어야 한다. 공기 이송부의 작동을 중지시키고 흡수액 이송부만을 작동시킴으로써 시료가 채취되지 않은 흡수액을 크로마토그래피 시스템에 주입할 수 있어야 한다. 그럼으로써 흡수액에 포함된 분석 성분들의 바탕값을 확인할 수 있다.

2.2.5 크로마토그래피 시스템으로의 시료 주입은 주기적으로 이루어져야 하며 다음 중 한 가지 방식으로 이루어져야 한다. 첫 번째는 시료채취 장치가 시료 주입기를 동작시켜 시료를 주입한 뒤 크로마토그래피 시스템에 시료 주입 신호를 보내는 방식이다. 크로마토그래피 시스템은 신호에 따라 전도율 검출기로부터 데이터 수집을 시작한다. 두 번째는 크로마토그래피 시스템이 시료 채취 장치로 시료 주입 신호를 보내고 시료 채취 장치가 시료 주입기를 동작시키는 방식이다. 크로마토그래피 시스템은 신호를 넘과 동시에 데이터 수집을 시작한다. 어떠한 방식이든 시료 채취 장치는 그 방식에 따른 시료 주입을 위해 적절한 장치와 구성을 가지고 있어야 한다.

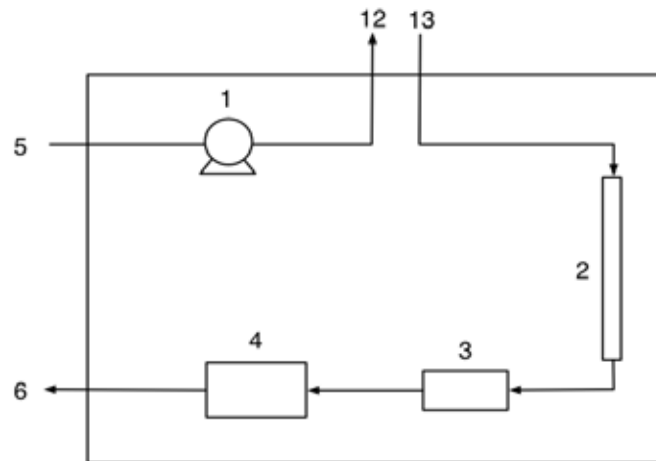
2.3 이온크로마토그래피 시스템

암모니아 및 아민은 채취된 뒤 흡수액 중에서 양이온으로 존재하며 양이온 크로마토그래피 시스템을 사용하여 분리·정량한다. 이온 크로마토그래피 시스템은 이들 양이온들은 분리·정량할 수 있는 구성과 조건에서 운용된다. 이온 크로마토그래피 시스템은 그림 3과 같이 구성되며 다음의 조건을 만족 시켜야 한다.

2.3.1 이온 서프레서(suppressor)가 부착되어 있어야 한다.

2.3.2 주기적인 시료 주입과 데이터 수집을 위한 장치를 구비하고 있어야 한다.(2.2.5 참고)

2.3.3 전도율 검출기의 신호 데이터 수집과 각 성분 피크의 검출 및 정량은 자동적으로 이루어져야 하며 저장될 수 있어야 한다.



1: 용리액 펌프, 2: 분리 컬럼, 3: 양이온 서프레서(suppressor), 4: 전도율 검출기, 5: 용리액 입구, 6: 용리액 배출구, 12: 시료 주입기 입구(시료 채취 장치), 13: 시료 주입기 출구

그림 3. 이온크로마토그래피 시스템

3. 시약 및 표준품

시약은 다음의 방법에 따라 조제한 것을 사용한다.

3.1 흡수액

비저항값이 18 MΩ 이상인 초순수를 사용한다.

3.2 암모니아 및 아민 표준 용액

순도 98% 이상의 질산암모늄(Ammonium Nitrate, NH_4NO_3), 염산메틸아민(Methylamine Hydrochloride, $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$), 염산디메틸아민(Diethylamine Hydrochloride, $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$), 염산트리메틸아민(Trimethylamine Hydrochloride, $\text{C}_3\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCl}$)을 초순수에 녹여 1000 ppm의 혼합 표준 용액을 제조한 뒤 이를 다시 초순수로 묽혀 사용한다.

3.3 용리액

용리액은 순도 99 %이상의 메탄설폰산(Methanesulfonic acid, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$)를 초순수에

물혀 사용한다. 사용하는 분리 컬럼에 따라 다른 용리액을 사용해도 무방 하다.

4. 시료채취 및 분석 조건의 결정

4.1 시료 채취 조건

4.1.1 흡수액 유량

확산 스크러버내의 흡수액 흐름 통로의 부피는 100~200 μL 의 범위 내에서 결정할 것을 권장한다. 흡수액 통로의 부피는 흡수액 유량과 더불어 흡수액의 확산 스크러버 내에서의 머무름 시간을 결정하는 요소이다. 측정되는 기체 시료의 농도는 머무름 시간 동안의 평균값이며 그 부피가 증가할수록 머무름 시간이 길어져 농축도가 증가하는 반면 시료 기체의 농도 변화에 대한 반응 시간이 길어진다. 따라서 농축 시간과 반응 시간을 고려하여 통로의 부피를 결정한다.

4.1.2 흡입시료유량

측정지점으로부터 시료 채취 장치로 공기를 이송하는 전단 공기 흡입 펌프의 공기 흡입 유량은 측정 지점과 시료 채취 장치와의 거리에 따라 유동적이나 10 L/분을 넘지 않도록 한다. 측정 지점과 시료 채취 장치와의 거리가 5 m 이하인 경우 전단 공기 흡입 펌프는 사용하지 않는 것이 좋다.

4.1.3 시료채취유량

확산스크러버를 통과하는 공기 유량은 0.5 ~ 1.0 L/분의 범위 내에서 결정하며 공기 조절 장치를 통해 결정된 유량을 일정하게 유지 해야 한다. 유량의 결정은 분석 시료 기체의 흡수율을 고려하여 결정하여야 한다(6.1 참고). 공기 유량을 높일 경우 시료의 농축도가 증가하여 최소 검출 농도가 증가하지만 흡수율은 감소하게 된다. 공기 유량은 채취하는 모든 성분에 대해 흡수율이 0.95 이상이 되도록 결정한다.

4.1.4 흡수액의 유량

50~100 μL /분 의 범위 내에서 결정한다. 흡수액의 유량은 실제 채취 시간을 결정하는 요소 중에 하나로써 감소할수록 흡수액의 확산 스크러버 내에서의 머무름 시간이 길어져 농축도가 증가한다. 그러나 유량이 낮아질수록 유량의 오차가 커지고 시료의 흡수 과정에서의 재현성이 감소하므로 이 점을 고려하여 결정한다.

표 1. 암모니아 및 아민류의 권장 채취 조건

항 목	권 장 값
흡수액 통로 부피	150 μL
시료채취유량	0.5 L/분
흡수액 유량	70 μL /분

4.2 이온크로마토그래피 분석조건

4.2.1 분리컬럼은 각 성분 피크의 분리도를 고려하여 결정한다. 일반적으로 암모니아와 아민류의 대기 중 농도는 매우 큰 차이를 보이기 때문에 암모니아 피크와 아민류 피크들이 충분히 높은 분리도로 분리되어야 한다.

4.2.2 용리액의 농도 및 유량은 사용되는 분리 컬럼에 따라 각 성분 피크의 분리도와 모든 성분을 분리하는데 소요되는 시간을 고려하여 결정한다.

4.2.3 충분한 검출력을 확보하기 위해 이온 서프레스(suppressor)가 부착되어 있어야 한다. 이온 서프레스는 바탕(background) 전도율이 0.2 μS 이하로 유지할 수 있는 성능을 가지고 있어야 한다.

4.2.4 시료 주입 루프의 부피는 500 ~ 1500 μL 의 범위에서 결정한다. 주입 루프의 부피를 증가시키면 검출력은 향상되지만 각 성분들의 피크들의 분리도가 떨어질 수 있으므로 충분한 분리도를 유지하는 범위 내에서 결정되어야 한다.

표 2. 이온크로마토그래피의 분석 조건 예

항 목	값
분리관	$-\text{SO}_3\text{H}$, 250mm×4mm
용리액	메탄설포닉산 40mM
용리액 유량	1.0 mL/분
이온 서프레스	Self Regenerating Suppressor
주입루프 부피	1000 μL

5. 분석절차

5.1 장치 구성

장치는 시료 채취 장치와 이온크로마토그래피 시스템으로 이루어져 있다. 시료 채취 장치는 측정 대상 공기를 흡입하여 흡수액으로 채취하며 채취 시료를 주기적으로 이온 크로마토그래피에 주입한다. 이온크로마토그래피 시스템은 주입된 시료를 자동적으로 분리 및 정량한다.

5.2 측정과정

5.2.1 시료채취장비

5.2.1.1 흡수액의 양이 충분한지 확인하고 제조일을 확인한다. 흡수액은 한달 이내에 제조된 것을 사용해야 한다.

5.2.1.2 흡수액의 배출구가 적절히 배출 용기에 연결되어 있는지 확인한다.

5.2.1.3 시료 채취 장비를 작동시키고 공기의 흐름 속도와 흡수액의 흐름 속도가 설정된 값을 유지하는지 확인한다.

5.2.1.4 장기간 동안 사용하지 않았을 경우는 충분한 양의 흡수액을 흘려 확산 스크러버를 충분히 세척해야 한다.

5.2.1.5 장비의 작동을 중지할 경우 반드시 확산 스크러버 내의 흡수액을 모두 빼내야한다.

5.2.2 이온크로마토그래피 분석

5.2.2.1 용리액의 양과 제조일을 확인한다. 용리액은 한 달 이내에 제조된 것을 사용해야 한다.

5.2.2.2 용리액의 배출구가 적절히 배출 용기에 연결되어 있는지 확인한다.

5.2.2.3 크로마토그래피 장비를 작동시키고 각 구성 부품 간의 연결 부위에 용리액의 누출이 없는지 확인한다. 또한 용리액의 압력이 적정한 수준을 유지하는지 확인한다.

5.2.2.4 바탕선이 안정화될 때까지 기다린다.

5.2.2.5 시료 채취 장비의 공기 이송부를 끄고 흡수액만을 주입하여 각 성분의 바탕 값을 확인한다(2.2.4 참고).

5.2.2.6 시료 채취 장비의 공기 이송부를 다시 켜고 시료 채취 및 분석을 시작한다.

6. 결과분석(검량)

6.1 확산스크러버의 흡수율의 검량

확산스크러버는 각 성분에 따라 다른 흡수율을 가지고 있으므로 주어진 채취 조건에서 각 성분에 대해 흡수율을 확인하여야 한다. 다음의 과정을 거쳐 흡수율을 결정한다. 사용되는 모든 조건은 실제 시료 채취 조건과 동일해야 한다.

6.1.1 각 성분의 표준 가스는 퍼미에이션 튜브법(투과관법) 혹은 이와 동등이상의 정밀도를 가지는 방법을 사용하여 생성한다.

6.1.2 동일하게 제작된 확산 스크러버 두 개(A, B)를 직렬로 연결한 다음 각 스크러버에 흡수액을 주입하여 흡수액 통로를 완전히 채운 뒤 밀폐한다.

6.1.3 직렬로 연결된 두 확산스크러버에 표준 가스를 주입한다. 표준 가스의 유량과

주입 시간은 시료 채취 조건의 시료채취유량과 흡수액의 머무름 시간으로 한다. 표준 가스는 첫 번째 확산 스크리버(A)를 통과한 뒤 두 번째 확산 스크리버(B)를 거쳐 빠져나간다.

6.1.4 각 흡수 스크리버로부터 흡수액을 회수한 다음 이온 크로마토그래피 시스템으로 표준 가스 성분에 해당하는 피크의 넓이(I_A , I_B)를 구한다.

6.1.5 두 확산 스크리버의 순서를 바꾸어 연결한 뒤 표준 가스를 흘린다. 이번에는 표준 가스가 확산 스크리버 B를 먼저 통과한 뒤 확산 스크리버 A를 거쳐 빠져나간다. 흡수액을 회수하여 표준가스성분의 피크 면적(I_A' , I_B')를 구한다.

6.1.6 다음의 식으로 흡수율을 계산한다.

$$A=1-(I_B/I_B')$$

A_B : 흡수율 (0.0 ~ 1.0)

I_B : 확산 스크리버 B의 첫 번째 연결 구성(스크리버 A → 스크리버 B)에서 채취된 표준 가스 성분의 피크의 넓이(mV · min)

I_B' : 확산 스크리버 B의 두 번째 연결 구성(스크리버 B → 스크리버 A)에서 채취된 표준 가스 성분의 피크의 넓이(mV · min)

6.1.7 각 성분의 흡수율은 표준 가스의 농도가 10 ppbv일 때 0.9 이상이어야 한다.

6.2 이온 크로마토그래피의 검량

6.2.1 제조된 혼합 표준용액을 묶혀 4가지 이상의 표준 용액을 농도별로 제조한다. 표준 용액의 농도 범위는 실제 측정되는 분석기체 시료의 농도를 고려하여 결정한다. 권장하는 채취 조건을 사용할 경우 암모니아의 경우 0 ~ 5 ppm, 아민류의 경우 0 ~ 50 ppb의 범위에서 4 가지 이상의 농도의 표준 용액을 제조할 것을 권장한다.

6.2.2 제조된 표준 용액을 이온 크로마토그래피 시스템에 주입한다. 시료의 주입은 시료 채취 장비의 시료 주입기를 이용하거나 크로마토그래피 시스템에 별도로 설치된 주입기를 이용한다. 별도의 시료 주입기를 사용할 경우 시료 채취 장비의 시료 주입기와 같은 부피의 시료 루프를 사용해야한다.

6.2.3 제조한 모든 표준 용액에 대해 각 성분의 피크의 넓이를 구한 뒤 검정곡선을 작성한다. 암모니아의 경우 직선성이 좋을 경우 2차 함수로 검정곡선을 작성해도 무방하다.

6.2.4 검정곡선의 직선성은 검량 범위에서 $R^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

6.3 분석성분의 농도 결정

크로마토그래피 시스템으로 측정한 각 성분의 피크면적을 구하고 그 농도를 계산한다. 다음 식을 사용하여 흡수액 중의 각 성분의 농도로부터 그 기체상 농도를 구한다.

$$\begin{aligned}
 C_A &= \frac{V_A}{V_{air}} \\
 &= \frac{m_A \cdot (R \cdot T/P)}{F_{air} \cdot t_{res}} \\
 &= \frac{[C'_A \cdot E_A \cdot V_{scr}/FW_A] \cdot (R \cdot T/P)}{F_{air} \cdot (V_{scr}/F_{abs})} \\
 &= \frac{[C'_A \cdot E_A/FW_A] \cdot (R \cdot T/P)}{F_{air}/F_{abs}}
 \end{aligned}$$

- C_A : 성분 A의 기체 농도 (ppbv)
 C'_A : 성분 A의 흡수액 중 농도(크로마토그래피로 구한) (ppb)
 E_A : 성분 A의 흡수율
 V_A : 대기 중의 성분 A의 부피 (nL = 10^{-9} L)
 V_{air} : 채취된 대기의 부피 (L)
 t_{res} : 흡수액이 확산 스크러버 내에서 머무르는 시간, 즉 채취 시간 (분)
 m_A : 성분 A의 몰수 (nmol = 10^{-9} mol)
 V_{scr} : 확산 스크러버의 흡수액 흐름 통로 부피 (mL)
 FW_A : 성분 A의 분자량 (g/mol)
 F_{air} : 확산 스크러버로 주입되는 공기 유량 (L/분)
 F_{abs} : 확산 스크러버로 주입되는 흡수액 유량 (mL/분)
 R : 기체 상수 (0.0821 atm · L/mol · K)
 T : 기온 (K = °C + 273)
 P : 기압 (atm)

6.4 최소검출한계 및 재현성의 결정

6.4.1 최소검출한계 농도

표준 가스를 동일한 채취 및 분석 조건을 사용하여 7 회 반복 측정한다. 표준 가스의 제조 및 농도는 6.1에 준한다. 최소 검출 한계는 반복 측정값들의 표준편차를 구하고 이 값에 3.14를 곱하여 얻어진다. 모든 성분의 최소 검출 한계는 후각 감지 농도 이하이어야 한다.

6.4.2 재현성

재현성은 6.4.1에서 얻은 측정값들의 상대 표준 편차로 평가한다. 모든 성분에 대해 결정된 채취 및 분석 조건에서 5 %미만의 상대 표준 편차를 가져야한다.

제 5 항 저온농축장치를 이용한 스타이렌 연속측정 방법

1. 개요

도입부에 저온농축장치를 사용하여 대기 중의 공기를 직접 채취하여 저온농축관에서 농축한 후, 2단 열탈착하여 고 분리능 모세관칼럼을 이용한 기체크로마토그래피에 의해 분석 대상물질인 스타이렌을 분리하여 기체크로마토그래피의 검출기(FID 등)로 현장에서 바로 분석한다.

2. 용어정리

2.1 분리관(Capillary Column)

본 시험방법에서는 모세관형 분리관을 사용하고, 저온농축온도 및 열탈착장치의 구성에 따라서 내경 및 필름두께를 선택하여 규정물질의 항목별 검출 분리능이 1이상($R \geq 1$) 되는 것을 사용한다.

2.2 저온흡착관의 안정화(Conditioning)

흡착관을 사용하기 전에 열탈착 장치에 의해 불활성 기체가 흐르는 상태에서 보통 230 ± 10 °C로 순도 99.999 %이상의 불활성 기체 50 mL/분으로 2~3 시간 동안 안정화시킨 후 사용한다. 시료채취 이전에 흡착관의 안정화 여부를 사전 분석을 통하여 반드시 확인해야 한다.

3. 측정장치

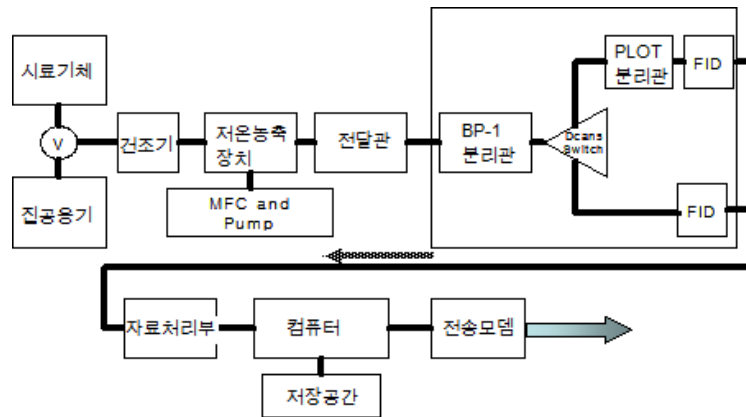


그림 1. 저온농축-기체크로마토그래피 연속측정장치 구조

연속측정분석 크로마토그래피는 다음의 그림 1에 나타난 것처럼 대기 중의 공기를 직접 채취하여 저온농축과 농도 분석을 1 시간의 주기로 연속 측정하는 구조이다.

3.1. 장치구성

저온농축분석장치는 열탈착 시료 주입장치인 시료도입부와 불꽃이온화검출기가 장착된 기체크로마토그래피의 분석부로 나뉜다.

3.1.1 시료도입부

3.1.1.1 수분제거부

과도한 습도제어를 위해 사용되는 장치로 반투과성의 막여과지(semi-permeable membrane)가 장착된 Nafion Dryer를 이용한다. 이 장치는 동축의 관형막을 장착한 stainless-steel tube로 구성되어 있으며, 반투막의 주변에 건조공기를 통과시켜 수분을 제거한다.

3.1.1.2 저온농축관(Automated Thermal Desorption)

고체상의 흡착관으로서 가스상의 분석대상 시료를 농축하고 GC의 유입구로 시료를 연속적으로 유입시키기 위한 장치이고 두 종류의 흡착제(graphite, carbon molecular sieve)로 충전된 작은 유리관(저온농축관)으로 구성된다. 시료채취기간 동안 진공펌프에 의해 trap를 통해 약 600 mL의 시료 또는 표준가스가 유입되고 저온농축관은 이때 시료대기중의 시료가 흡착관에 잘 흡착될 수 있도록 -10°C 로 냉각되어 진다. 시료채취가 끝나면 트랩은 가열되고 시료의 탈착이 이루어진다. 탈착된 시료는 운반가스(carrier gas)에 의해 이동관을 통해 GC의 분리관으로 유입된다.

3.1.1.3 저온농축관

시료를 분석하기 위해서는 농축과정을 거쳐서 GC 분리관에 주입하여야 한다. 농축방

법은 6-구 밸브를 이용하는데, 여기에 시료채취 루프를 장착하여 이를 전기냉각방식의 저온농축으로 냉각하여 시료농축이 일어나게 한다. 실제 시료에는 수분이 존재하므로 저온에서 수분의 응축으로 인하여 저온농축관이 막힐 수 있다. 이를 해결하기 위하여 루프에 경질유리(Pyrex Glass Bead)를 채워서 사용한다.

3.1.1.4 유량조절기(MFC, Mass Flow Controller)와 펌프

시료채취시 유입의 유량을 일정하게 유지하기 위해 사용된다.

3.1.2 분리관

비극성분리관으로 유리(Glass), 실리카(Steel Fused Silica)의 재질로 된 관의 내벽에 정지상이 결합된 분리관을 사용하며, 분리관의 길이는 충분한 분해능을 갖기 위해 일반적으로 30~60 m 길이의 내경은 0.25~0.32 mm 정지상 필름의 두께가 5 μm 인 것을 사용하나 분석대상 물질에 따라 별도 규격제품을 사용할 수 있다. 만일 액체질소를 사용하여 오븐 온도를 영하 60도까지 낮출 수 있는 경우에는 오븐의 온도 조절 범위가 크므로 얇은 두께의 고정상을 갖는 분리관을 사용할 수 있다. 또한 분리관은 일반적으로 한 개의 분리관을 사용하지만 두 개의 분리관을 함께 사용할 수도 있다.

3.1.3 검출기

대부분의 유기물시료의 분석에 사용되는 불꽃이온화검출기(GC/FID)를 사용한다. 이때 미지 시료의 확인은 GC의 머무름시간에 의존한다.

3.1.4 운반가스

가스크로마토그래피의 이동상으로 기체크로마토그래피로 주입된 시료를 분리관과 검출기로 옮겨주는 역할을 하며, 비활성의 건조하고 순수한(99.9999%) 헬륨, 질소 등을 이용한다.

3.2 장치의 검 · 교정

3.2.1 표준물질

표준물질은 SRM(Standard Reference Material)과의 소급성이 유지되어 있고, 유효기간이 경과하지 않은 것을 사용한다. 자동저온농축분석법(Online Gas chromatography)을 이용하여 분석하는 표준물질의 농도는 100 ppb 또는 1ppm 수준의 혼합표준가스를 사용하여야 한다.

3.2.1.1 표준물질의 회석

스타이렌의 정확한 정량을 위해서는 시료농도와 같은 농도의 표준가스가 필요하다. 그러나 저농도의 표준가스는 안정성이 낮으므로 정확한 농도를 확보하기가 쉽지 않다. 그러므로 일반적으로는 ppm 수준의 혼합표준가스를 수 ppb 수준으로 회석하여 사용한다.

3.2.1.2 표준가스 희석관련 정도관리 요소

검량선 작성 또는 측정의 정도관리를 위하여 표준가스의 구입 및 희석시 관리되어야 하는 정도관리 요소는 다음과 같다.

① 밸브 및 도입관 Cleaning

희석장치와 밸브, line 등에 오염이 없는 상태를 유지 관리하여야 한다.

② 제로가스의 농도

구입된 고순도의 질소 또는 헬륨 가스는 99.9999 %의 순도 이상을 가져야 하고 유효 기간 동안에만 사용한다.

③ 혼합표준가스의 농도

구입된 혼합표준가스는 유효기간과 각 성분별 농도, 인증값, 확장불확도 및 신뢰수준이 포함되어 있는 인증서가 확보되어야 하며, 유효 기간 동안에만 사용한다.

④ MFC 유량교정

자동 희석장치에 있는 유량 교정 장치에는 희석용 MFC가 2개 이상 내장되어 있다. 이들 각각의 MFC는 교정에 적합한 용량의 기준기급 유량계와 비교 교정되어야 한다. 기준기급 유량계는 교정 기관에 의한 외부교정을 주기적으로 실시하여야 하고, 교정의 결과로서 유효기간 내의 교정 성적서를 보관하여야 한다.

3.3 측정장비의 정도관리

지정악취물질 스타이렌의 정도관리 참조

4. 장비의 설치

4.1 설치조건

일반시험방법 <기체크로마토그래피법> 6.1과 같다.

4.2 분석전 준비

일반시험방법 <기체크로마토그래피법> 6.2와 같다.

5. 측정

5.1 시료의 채취

공기는 소형 펌프를 이용하여 정해진 시간 동안 정해진 유량으로 TD(Thermal Desorbition) 트랩을 통해 흡인되며, 일정한 유량의 공기를 채취하기 위해 MFC를 사용한다. 또한 채취된 시료 중의 과도한 수분을 제거하기 위해서 Nafion dryer를 사용하며, 수분이 제거된 시료는 저온응축장치를 거쳐 빠른 시간 내에 모세관컬럼GC로 이송된다.

5.2 기체크로마토그래피

기체크로마토그래피법에 따라 획득된 크로마토그램으로부터 미리 작성한 검정곡선을 사용하여 스타이렌의 양을 구하여 농도(ppb)를 산출한다.

5.3 분석조건 설정

기기의 분석조건은 악취공정시험법(기체크로마토그래피법)에 기초하여 설정하고 이러한 기기조건은 매일 또는 기기 작동 중에 주기적으로 체크되어야 하고 유지되어야 한다. 아래의 표 2를 참고할 수도 있다.

표 2. 측정장비의 운전조건

저온농축관		기체크로마토그래피	
장치부	설정값	장치부	설정값
저온농축열세척온도	325 °C	분리관 1	PLOT (0.32 mm, 50 m, 5 m)
저온농축시 온도	-10 °C	분리관 2	BP-1 (0.22 mm, 50 m, 1 m)
승온속도	40°C/sec	운반가스유속	15 psi (5 mL/분)
저온농축관 유지	1 분	검출기온도	250°C
탈착시간	1 분	초기온도	44°C for 12 분
시료흡인속도	15 mL/분	1 단계	44°C→120°C (7°C/분), 0 분
시료흡인시간	40 분	2 단계	120°C→168°C (5°C/분), 6 분
시료흡인 양	600 mL	3 단계	168°C→200°C (20°C/분), 6 분

5.4 검정곡선의 작성

표준가스의 확보와 희석을 기초하여 각각의 분석대상성분에 해당되는 혼합 표준가스를 농도별로 확보하거나 희석장치를 사용하여 농도별로 표준가스를 발생시켜 검정곡선을 작성한다. 표준가스는 생산자가 이미 품질과 불확도를 보증한 것을 구입하여 사용하며, 희석장치를 사용하여 농도별로 표준가스를 발생시켜 검량선 작성용으로 사용할 때는 1ppm의 혼합표준가스를 교정기관에서 유량조절계가 교정 유지된 희석장치를 사용하여 세척이 완료된 canister에 1, 5, 10 ppb의 농도로 희석한다.

희석이 완료된 1, 5, 10 ppb의 농도의 혼합표준가스 600 mL를 단계적으로 정확히 주입하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 휘발성유기화합물의 농도의 농도와 반응값과의 관계선을 작성한다.

5.5 농도계산

각각의 분석대상성분의 유지시간에 해당되는 위치의 봉우리로부터 높이 또는 면적을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 각각의 양을 구하여 시료중의 농도(ppb)를 산출한다.

제 6 항 고효율막채취장치를 이용한 카르보닐류의 연속측정 방법

1. 개요

지정악취물질 중 암모니아와 아민류의 현장연속측정을 위한 장치이다. 암모니아 및 아민류의 연속 측정은 확산 스크러버를 통해 공기 중의 암모니아 아민 기체를 흡수액으로 채취하고 고성능액체크로마토그래피(이하 HPLC) 시스템에 주입하여 분석하는 과정을 통해 이루어진다.

흡수액으로써 2,4-디나이트로페닐하이드라진(2,4-dinitrophenylhydrazine, $C_6H_6N_4O_4$, 이하 2,4-DNPH)용액을 사용한다. 흡수액으로 채취하는 과정은 연속적으로 이루어지며 일정 시간 간격으로 HPLC에 주입된다. 주입된 시료는 HPLC에서 분리되어 정량된다. 분석 대상 물질은 포름알데하이드(formaldehyde), 아세트알데하이드(acetaldehyde), 아크로레인(acrolein), 아세톤(acetone), 프로피온알데하이드(propionadehyde), n-부틸알데히드(n-butyraldehyde), iso-부틸알데하이드(iso-butyraldehyde), n-발레르알데하이드(n-valeraldehyde), 그리고 iso-발레르알데하이드(iso-valeraldehyde)의 9종의 알데하이드이다.

2. 측정장치 및 기구

장치는 시료 채취 장치와 액체크로마토그래피시스템으로 이루어져 있다. 시료 채취 장치는 측정 대상 공기를 흡입하여 흡수액에 채취하며 채취 시료를 주기적으로 액체크로마토그래피에 주입한다. 액체크로마토그래피는 주입된 시료를 자동적으로 분리 및 정량한다.

2.1 확산 스크러버

확산스크러버는 공기가 흐르는 공기통로와 흡수액이 흐르는 흡수액 통로, 그리고 이 두통로를 분리하는 반투막의 세 부분으로 구성되어 있다. 반투막은 소수성 재질로 이루어져 있으며 10~30 미크론(micron) 정도의 미세공을 가지고 있다. 반투막의 미세공을 통해 공기 통로로부터 채취하고자하는 성분이 흡수액 통로로 확산되어 채취된다(그림 1). 흡수액은 확산 스크러버로 주입되어 일정 시간을 확산 스크러버 내에서 머무른 뒤 빠져나간다. 이 머무름 시간 동안 암모니아 및 아민류의 채취가 일어나며 확산 스크러버를 빠져나간 뒤 주입 루프를 통과한다. 주입 루프에 채워져 있는 흡수액 시료는 일정 시간 간격으로 액체크로마토그래피로 주입된다.

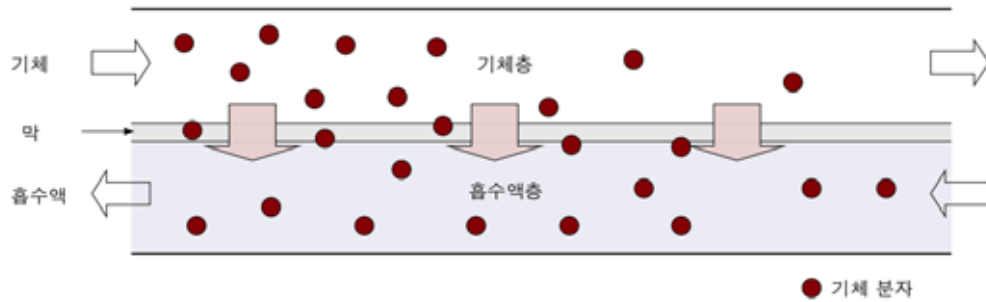
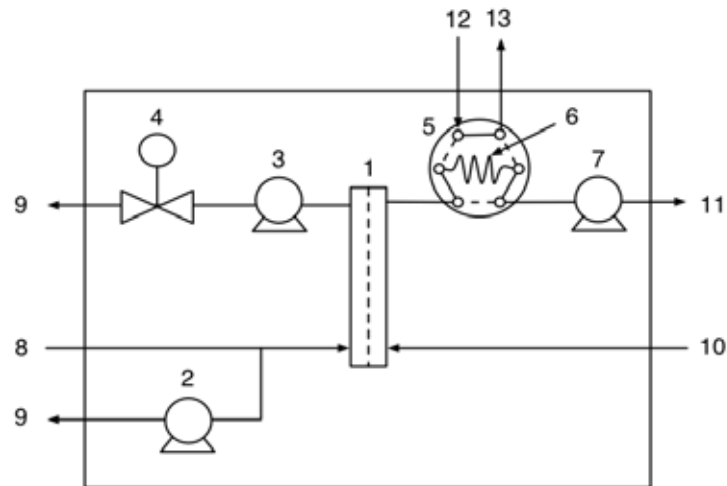


그림 1. 확산 스크러버의 채취 원리

2.2 시료채취 장치(고효율막채취장치)

시료 채취 장치의 구성은 그림 2와 같다.



1: 확산 스크러버, 2: 전단 공기 흡입 펌프, 3: 후단 공기 펌프, 4: 공기 유속 조절기, 5: 시료 주입기, 6: 주입 루프, 7: 흡수액 펌프, 8: 공기 흡입구, 9: 공기 배출구, 10: 흡수액 입구, 11: 흡수액 배출구, 12: 용리액 입구(액체크로마토그래피 시스템), 13: 용리액 출구(액체크로마토그래피 시스템)

그림 1. 시료 채취 장치

2.2.1 전단 공기 흡입 펌프에 의해 측정하고자 하는 장소의 공기를 채취 장치까지 이송된다. 측정 장소와 채취 장치의 거리가 5 m 이내인 경우에는 사용하지 않는 것이 좋다.

2.2.2 전단 공기 흡입 펌프에 의해 이송된 공기는 다시 후단 공기 흡입 펌프에 의해 확산 스크러버 내로 이송된다. 확산 스크러버 내에서 채취 과정을 거친 공기는 장치 외부로 배출된다. 공기 흡입펌프는 펌프에 의한 오염 및 기억 효과를 피하기 위해 확

산 스크러버의 후단에 설치되어 있으며 공기 펌프의 후단에는 공기의 유량을 조절하기 위해 유량 조절 장치가 부착되어 있어야 한다.

2.2.3 흡수액은 이송 펌프에 의해 확산스크러버로 이송된다. 흡수액 이송 펌프는 연동 펌프 또는 주사기 펌프를 사용하며 유량 조절이 가능해야 한다. 확산 스크러버에서 채취 과정을 거친 흡수액은 확산 스크러버를 빠져나온 뒤 시료 주입기의 시료 주입 루프를 채운 뒤 배출된다. 루프의 흡수액 시료는 시료 주입기를 거쳐 일정 시간 간격으로 이온크로마토그래피에 주입된다.

2.2.4 공기 이송부는 독립적으로 작동할 수 있어야 한다. 공기 이송부의 작동을 중지시키고 흡수액 이송부만을 작동시킴으로써 시료가 채취되지 않은 흡수액을 크로마토그래피에 주입할 수 있어야 한다. 그럼으로써 흡수액에 포함된 분석 성분들의 바탕값을 확인할 수 있다.

2.2.5 크로마토그래피로의 시료 주입은 주기적으로 이루어져야 하며 다음 중 한 가지 방식으로 이루어져야 한다. 첫 번째는 시료 채취장치가 시료 주입기를 동작시켜 시료를 주입한 뒤 크로마토그래피에 시료 주입신호를 보내는 방식이다. 크로마토그래피 시스템은 신호에 따라 전도율 검출기로부터 분석결과 수집을 시작한다. 두 번째는 크로마토그래피 시료 채취장치로 시료 주입 신호를 보내고 시료 채취장치가 시료 주입기를 동작시키는 방식이다. 크로마토그래피는 신호를 넘과 동시에 데이터 수집을 시작한다. 어떠한 방식이든 시료 채취 장치는 그 방식에 따른 시료 주입을 위해 적절한 장치와 구성을 가지고 있어야 한다.

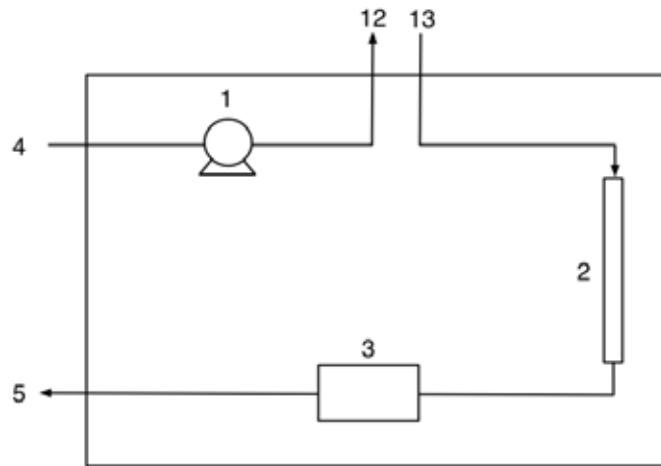
2.3 액체크로마토그래피 시스템 구성

액체크로마토그래피 시스템은 그림 2과 같이 구성되며 다음의 조건을 만족시켜야 한다.

2.3.1 9종의 알데히드-2,4-디니트로페닐하이드라존을 분리해 낼 수 있어야 한다..

2.3.2 주기적인 시료 주입과 데이터 수집을 위한 장치를 구비하고 있어야 한다.

2.3.3 액체크로마토그래피의 검출기의 신호 데이터 수집과 각 성분 봉우리의 검출 및 정량은 자동적으로 이루어져야 하며 저장될 수 있어야 한다.



1: 용리액 펌프, 2: 분리관, 3: UV-Vis 검출기, 4: 용리액 입구, 5: 용리액 배출구, 12: 시료 주입기 입구(시료 채취 장치), 13: 시료 주입기 출구(시료 채취 장치)

그림 2. 액체크로마토그래피 분석장치

3. 시약 및 표준품

시약은 다음의 방법에 따라 조제한 것을 사용한다.

3.1 흡수액

흡수액은 아세토나이트릴(acetonitrile, C_2H_3N)에 인산(phosphoric acid, H_3PO_4)을 녹여 3 %의 농도로 만든후 다시 2,4-DNPH를 녹여 그 농도가 60 ppm이 되도록 한다. 사용되는 2,4-DNPH는 용매로 아세토나이트릴을 사용하여 한번 이상 재결정한 것을 사용한다. 제조된 흡수액은 갈색병에 보관해야 하며 사용 전에는 저온에서 보관한다.

3.2 표준용액(알데하이드-2,4-디니트로페닐하이드라존)

시판되는 알데하이드-2,4-DNPH 표준 용액을 사용하거나 3.1 에 의해 제조된 흡수액에 9종의 알데하이드를 사용해 1000 ppm의 혼합 표준 용액을 제조한다. 시판되는 혼합표준용액을 사용할 것을 권장한다. 표준 용액의 순도는 99 %이상이어야 한다. 표준용액을 아세토나이트릴을 사용하여 적당한 농도로 희석하여 사용한다. 흡수액과 마찬가지로 저온에서 갈색병에 보관 한다.

3.3 용리액

용리액은 아세토니트릴과 초순수를 60 : 40의 부피비로 혼합하여 제조한다. 사용되는 분리관에 따라 다른 조성의 용리액을 사용해도 무방하다.

4. 시료채취 및 분석 조건의 결정

4.1 시료 채취 조건

4.1.1 흡수액 유량

확산 스크러버내의 흡수액 흐름 통로의 부피는 100 ~ 200 μ L의 범위 내에서 결정할 것을 권장한다. 흡수액 통로의 부피는 흡수액 유량과 더불어 흡수액의 확산 스크러버내에서의 머무름 시간을 결정하는 요소이다. 측정되는 기체 시료의 농도는 머무름 시간 동안의 평균값이며 그 부피가 증가할수록 머무름 시간이 길어져 농축도가 증가하는 반면 시료 기체의 농도 변화에 대한 반응 시간이 길어진다. 따라서 농축 시간과 반응 시간을 고려하여 통로의 부피를 결정한다.

4.1.2 흡인시료유량

측정지점으로부터 시료 채취 장치로 공기를 이송하는 전단 공기 흡입 펌프의 공기 흡입 유량은 측정 지점과 시료 채취 장치와의 거리에 따라 유동적이나 10 L/분을 넘지 않도록 한다. 측정 지점과 시료 채취 장치와의 거리가 5 m 이하인 경우 전단 공기 흡입 펌프는 사용하지 않는 것이 좋다.

4.1.3 시료채취유량

확산 스크러버를 통과하는 공기 유량은 0.5 ~ 1.0 L/분 의 범위 내에서 결정하며 공기 조절 장치를 통해 결정된 유량을 일정하게 유지되어야 한다. 유량의 결정은 분석 시료 기체의 흡수율을 고려하여 결정하여야 한다(6.1 참고). 공기 유량을 높일 경우 시료의 농축도가 증가하여 최소 검출 농도가 증가하지만 흡수율은 감소하게 된다. 공기 유량은 채취하는 모든 성분에 대해 흡수율이 0.95 이상이 되도록 결정한다.

4.1.4 흡수액의 유량

50~100 μ L/분 의 범위 내에서 결정한다. 흡수액의 유량은 실제 채취 시간을 결정하는 요소 중에 하나로써 감소할수록 흡수액의 확산스크러버 내에서의 머무름 시간이 길어져 농축도가 증가한다. 그러나 유량이 낮아질수록 유량의 오차가 커지고 시료의 흡수 과정에서의 재현성이 감소하므로 이 점을 고려하여 결정한다.

표 3. 카르보닐류의 권장 채취 조건

항 목	권 장 값
흡수액 통로 부피	150 μ L
시료채취유량	0.5 L/분
흡수액 유량	50 μ L/분

4.2 크로마토그래피 분석조건

4.2.1 분리관은 각 성분 봉우리의 분리도를 고려하여 결정한다.

4.2.2 용리액의 농도 및 유량은 사용되는 분리관에 따라 각 성분 봉우리의 분리도와 모든 성분을 분리하는데 소요되는 시간을 고려하여 결정한다.

4.2.3 UV 검출기의 검출 파장은 360으로 한다.

4.2.4 시료 주입 루프의 부피는 20 ~ 60 μ L의 범위에서 결정한다. 주입 루프의 부피를 증가시키면 검출력은 향상되지만 각 성분들의 피크들의 분리도가 떨어질 수 있으므로 충분한 분리도를 유지하는 범위 내에서 결정되어야 한다.

표 4. 액체크로마토그래피의 분석 조건(예)

항 목	값
분리관	C18, 250 mm×4.6 mm
용리액	아세트니트릴 : 물 = 60 : 40
용리액 유량	1.0 mL/분
주입 루프 부피	40 μ L
UV 검출기 파장	360 nm

5. 분석절차

5.1 장치 구성

장치는 시료 채취 장치와 액체이온크로마토그래피 시스템으로 이루어져 있다. 시료 채취 장치는 시료공기를 흡입하여 흡수액으로 채취하며 채취시료를 주기적으로 액체크로마토그래피에 주입한다. 액체크로마토그래피 시스템은 주입된 시료를 자동적으로 분리 및 정량한다.

5.2 측정과정

5.2.1 시료채취장비

5.2.1.1 흡수액의 양이 충분한지 확인하고 제조일을 확인한다. 흡수액은 제조일이 냉장 보관 시 1 개월, 실온 보관 시 1 주 이내인 것을 사용해야 한다.

5.2.1.2 흡수액의 배출구가 적절히 배출 용기에 연결되어 있는지 확인한다.

5.2.1.3 시료 채취장비를 작동시키고 공기의 흐름 속도와 흡수액의 흐름 속도가 설정된 값을 유지하는지 확인한다.

5.2.1.4 장기간 동안 사용하지 않았을 경우는 충분한 양의 흡수액을 흘려 확산 스크리버를 충분히 세척해야 한다.

5.2.1.5 장비의 작동을 중지할 경우 반드시 확산스크리버 내의 흡수액을 모두 빼내야 한다.

5.2.2 액체크로마토그래피 분석

5.2.2.1 용리액의 양과 제조일을 확인한다. 용리액은 한 달 이내에 제조된 것을 사용해야 한다.

5.2.3.2 용리액의 배출구가 적절히 배출 용기에 연결되어 있는지 확인한다.

5.2.3.3 액체크로마토그래피 장비를 작동시키고 각 구성 부품 간의 연결 부위에 용리액의 누출이 없는지 확인한다. 또한 용리액의 압력이 적절한 수준을 유지하는지 확인 한다.

5.2.2.4 바탕선이 안정화될 때까지 기다린다.

5.2.2.5 시료 채취 장비의 공기 이송부를 끄고 흡수액만을 주입하여 각 성분의 바탕 값을 확인 한다(2.2.4 참고).

5.2.2.6 시료채취 장비의 공기 이송부를 다시 켜고 시료 채취 및 분석을 시작 한다.

6. 결과분석(검량)

6.1 확산 스크리버의 흡수율의 검량

확산 스크리버는 각 성분에 따라 다른 흡수율을 가지고 있으므로 주어진 채취 조건에서 각 성분에 대해 흡수율을 확인하여야 한다. 다음의 과정을 거쳐 흡수율을 결정한다. 사용되는 모든 조건은 실제 시료 채취 조건과 동일해야 한다.

6.1.1 각 성분의 표준 가스는 퍼미에이션 튜브법(투과관법) 혹은 이와 동등이상의 정밀도를 가지는 방법을 사용하여 생성한다.

6.1.2 동일하게 제작된 확산스크리버 두 개(A, B)를 직렬로 연결한 다음 각 스크리버에 흡수액을 주입하여 흡수액 통로를 완전히 채운 뒤 밀폐한다.

6.1.3 직렬로 연결된 두 확산 스크리버에 표준 가스를 주입한다. 표준 가스의 유량과 주입 시간은 시료 채취 조건의 시료채취유량과 흡수액의 머무름 시간으로 한다. 표준 기체는 첫 번째 확산 스크리버(A)를 통과한 뒤 두 번째 확산 스크리버(B)를 거쳐 빠져 나간다.

6.1.4 각 흡수 스크리버로부터 흡수액을 회수한 다음 이온 크로마토그래피 시스템으로 표준 가스 성분에 해당하는 피크의 넓이(I_A , I_B)를 구한다.

6.1.5 두 확산 스크리버의 순서를 바꾸어 연결한 뒤 표준 가스를 흘린다. 이번에는 표준 가스가 확산 스크리버 B를 먼저 통과한 뒤 확산 스크리버 A를 거쳐 빠져나간다. 흡수액을 회수하여 표준 가스 성분의 피크 넓이(I_A' , I_B')를 구한다.

6.1.6 다음의 식으로 흡수율을 계산한다.

$$A=1-(I_B/I_B')$$

여기서,

A_B : 흡수율 (0.0 ~ 1.0)

I_B : 확산 스크리버 B의 첫 번째 연결 구성(스크리버 A → 스크리버 B)에서 채취된 표준 가스 성분의 피크의 넓이(mV · 분)

I_B' : 확산 스크리버 B의 두 번째 연결 구성(스크리버 B → 스크리버 A)에서 채취된 표준 가스 성분의 피크의 넓이(mV · 분)

6.1.7 각 성분의 흡수율은 표준가스의 농도가 10 ppbv일 때 0.9 이상이어야 한다.

6.2 액체크로마토그래피의 검량

6.2.1 제조된 혼합 표준 용액을 묽혀 4가지 이상의 표준 용액을 농도별로 제조한다. 표준 용액의 농도 범위는 실제 측정되는 분석 기체 시료의 농도를 고려하여 결정한다. 권장하는 채취 조건을 사용할 경우 0 ~ 500 pptv의 범위에서 4 가지 이상의 농도의 표준 용액을 제조할 것을 권장한다.

6.2.2 제조된 표준 용액을 고성능 크로마토그래피 시스템에 주입한다. 시료의 주입은 시료 채취 장비의 시료 주입기를 이용하거나 크로마토그래피 시스템에 별도로 설치된 주입기를 이용한다. 별도의 시료 주입기를 사용할 경우 시료 채취 장비의 시료 주입기와 같은 부피의 시료 루프를 사용해야한다.

6.2.3 제조한 모든 표준 용액에 대해 각 성분의 봉우리의 넓이를 구한 뒤 검정곡선을 작성한다.

6.2.4 검정곡선의 직선성은 측정범위에서 $R^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

6.3 분석성분의 농도 결정

크로마토그래피 시스템으로 측정한 각 성분의 농도로부터 다음 식을 사용하여 기체 농도를 구한다.

$$\begin{aligned}
C_A &= \frac{V_A}{V_{air}} \\
&= \frac{m_A \cdot (R \cdot T/P)}{F_{air} \cdot t_{res}} \\
&= \frac{[C'_A \cdot E_A \cdot V_{scr}/FW_A] \cdot (R \cdot T/P)}{F_{air} \cdot (V_{scr}/F_{abs})} \\
&= \frac{[C'_A \cdot E_A/FW_A] \cdot (R \cdot T/P)}{F_{air}/F_{abs}}
\end{aligned}$$

여기서,

- C_A : 성분 A의 기체 농도 (ppbv)
- C'_A : 성분 A의 흡수액 중 농도(크로마토그래피로 구한) (ppb)
- E_A : 성분 A의 흡수율
- V_A : 대기 중의 성분 A의 부피 ($nL = 10^{-9}$ L)
- V_{air} : 채취된 대기의 부피 (L)
- t_{res} : 흡수액이 확산 스크리버 내에서 머무르는 시간, 즉 채취 시간 (분)
- m_A : 성분 A의 몰수 ($nmol = 10^{-9}$ mol)
- V_{scr} : 확산 스크리버의 흡수액 흐름 통로 부피 (mL)
- FW_A : 성분 A의 분자량 (g/mol)
- F_{air} : 확산 스크리버로 주입되는 공기 유량 (L/분)
- F_{abs} : 확산 스크리버로 주입되는 흡수액 유량 (mL/분)
- R : 기체 상수 ($0.0821 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}$)
- T : 기온 ($K = ^\circ C + 273$)
- P : 기압 (atm)

6.4 최소검출한계 및 재현성의 측정

6.4.1 최소검출한계 농도

표준 가스를 동일한 채취 및 분석 조건을 사용하여 7회 반복 측정한다. 표준가스의 제조 및 농도는 6.1에 준한다. 최소검출한계는 반복 측정값들의 표준 편차를 구하고 이 값에 세 배를 함으로써 얻어진다. 모든 성분의 최소 검출 한계는 후각 감지 농도 이하이어야 한다. 단 부틸알데히드와 발레르알데히드의 경우 500 pptv 이하이면 된다.

6.4.2 재현성

재현성은 6.4.1에서 얻은 측정값들의 상대 표준 편차로 평가한다. 모든 성분에 대해 결정된 채취 및 분석 조건에서 5 %미만의 상대 표준 편차를 가져야 한다

제 7 항 저온농축장치를 이용한 휘발성물질의 연속측정방법

1. 개요

도입부에 저온농축장치를 사용하여 대기 중의 공기를 직접 채취하여 저온농축관에서 농축한다. 농축된 시료를 2단 열탈착하여 분리관을 이용한 기체크로마토그래피에 의해 분석대상 물질을 분리하고 기체크로마토그래피의 검출기 (FID)로 분석한다. 이 분석방법은 스타이렌, 톨루엔, 자일렌, 부틸아세테이트, 메틸에틸케톤, 메틸아이소부틸케톤, i-부티르알코올의 연속측정방법이다.

2. 용어

2.1 분리관 (Capillary Column)

본 시험방법에서는 모세관 컬럼을 사용하고, 저온농축온도 및 열탈착장치의 구성에 따라서 내경 및 필름두께를 선택하여 규정물질의 항목별 검출 분리능이 1이상($R \geq 1$) 되는 분리관을 사용한다.

2.2 저온흡착관의 안정화 (Conditioning)

환경대기 중 시료를 직접 저온농축관에 채취하기 전에 열탈착 장치에 의해 불활성 기체가 흐르는 상태에서 보통 230 ± 10 °C로 순도 99.999 % 이상의 불활성 기체로 안정화 시킨 후 사용한다.

3. 측정장치

저온농축분석법에 사용되는 자동연속측정장치 (Online Gas Chromatograph)은 다음의 그림 1에 나타난 것처럼 대기 중의 공기를 직접 채취하여 저온응축과 농도 분석을 약 1 시간의 주기로 연속 측정하는 시스템이다.

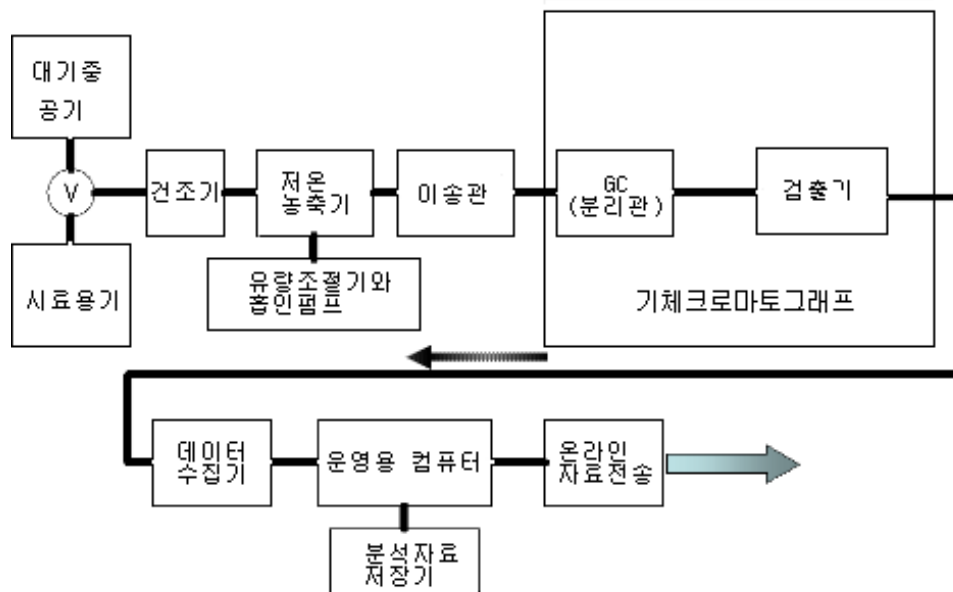


그림 1. 현장 연속측정시스템 구조도

3.1 장치구성

환경대기 중 시료를 도입하여 농축하는 저온농축장치와 농축된 시료를 분리하여 분석하는 기체크로마토그래프로 구성된다..

3.1.1 시료도입부

3.1.1.1 수분제거부

시료중의 과량의 수분제어를 위해 사용되는 장치로 반투과성의 막여과지 (Semi-Permeable Membrane)가 장착된 건조기 (Nafion Dryer)를 이용한다. 이 장치는 동축의 관형막을 장착한 스테인레스관 (Stainless-Steel tube)로 구성되어 있으며, 반투막의 주변에 건조공기를 통과시켜 수분을 제거한다.

3.1.1.2 저온농축장치 (Automated Thermal Desorption)

고체상의 흡착관으로서 기체상의 분석대상 시료를 농축하고 기체크로마토그래피로 시료를 연속적으로 유입시키기 위한 장치이다. 두 종류의 흡착제(Graphite, Carbon Molecular Sieve)로 충전된 작은 유리관(Trap)으로 구성된다. 시료채취는 진공펌프에 의해 시료도입장치를 통해 약 600 mL의 시료 또는 표준가스가 유입되고 저온농축관은 시료가 흡착관에 잘 흡착될 수 있도록 -10°C 이하로 냉각 한다. 시료채취가 끝나면 저온농축관은 가열되고 시료의 탈착이 이루어진다. 탈착된 시료는 운반가스 (Carrier Gas)에 의해 이동관을 통해 기체크로마토그래피의 분리관으로 유입된다.

3.1.2 분리관

비극성 분리관으로 유리 (Glass)재질, 실리카 (Steel Fused Silica)의 재질로 된 관의 내벽에 정지상이 결합된 분리관을 사용하며, 분리관의 길이는 충분한 분해능을 갖기 위해 일반적으로 30~60 m 길이의 내경은 0.25~0.32 mm 정지상 필름의 두께가 5 μm 인 것을 사용하나 분석대상물질에 따라 별도 규격제품을 사용할 수 있다. 만일 액체질소를 사용하여 오븐 온도를 영하 60°C 까지 낮출 수 있는 경우에는 오븐의 온도 조절 범위가 크므로 얇은 두께의 고정상을 갖는 분리관을 사용할 수 있다. 또한 분리관은 일반적으로 한 개의 분리관을 사용하지만 두 개의 분리관을 함께 사용할 수도 있다.

3.1.3 검출기

휘발성 물질류의 분석은 불꽃이온화검출기(FID)를 사용한다. 미지시료의 확인은 봉우리 (Peak)의 머무름시간에 따라 확인한다.

3.1.4 운반가스

기체크로마토그래피의 이동상으로 기체크로마토그래피로 주입된 시료를 분리관과 검출기로 옮겨주는 역할을 하며, 비활성의 건조하고 순수한 (99.9999%) 헬륨, 질소 등을 이용한다.

3.2 장치의 검·교정

3.2.1 표준물질

표준물질은 소급성이 인증되어있고, 유효기간이 경과하지 않은 것을 사용한다. 자동저온농축 분석법 (Online Gas Chromatography)을 이용하며 분석하는 표준물질의 농도는 100 ppb 또는 1 ppm 정도의 혼합표준가스를 사용하여야 한다.

3.2.1.1 표준물질의 희석

휘발성 지정악취물질의 정량을 위해 고농도의 표준가스를 사용한다면 희석하여 사용하며 일반적으로는 ppm 정도의 혼합 표준가스를 수 ppb 수준으로 희석하여 사용한다.

3.2.1.2 표준가스 희석방법

검정곡선 작성 또는 측정의 정도관리를 위하여 표준가스의 구입 및 희석 시 관리되어야 하는 정도관리 요소는 다음과 같다.

① 밸브 및 도입관 세척(Cleaning)

희석장치와 밸브, 관로(line) 등에 오염이 없는 상태를 유지 관리하여야 한다.

② 제로가스의 농도

구입된 고순도의 질소 또는 헬륨 가스는 99.9999%의 순도 이상을 가져야 하고 유효 기간 동안에만 사용한다.

③ 혼합표준가스의 농도

구입된 혼합표준가스는 유효기간과 각 성분별 농도, 인증값, 확장 불확도 및 신뢰수준이 포함되어 있는 인증서가 확보되어야 하며, 유효 기간 동안에만 사용한다.

④ 유량조절기 교정

자동희석장치에 있는 유량교정장치에는 희석용 유량조절기 (MFC)가 2 개 이상 내장되어 있다. 이들 각각의 유량조절기는 교정에 적합한 용량의 기준기급 유량계와 비교 교정되어야 한다. 기준기급 유량계는 교정 기관에 의한 외부교정을 주기적으로 실시하여야 하고, 교정의 결과로서 유효기간 내의 교정성적서를 보관하여야 한다.

3.3 측정장비의 정도관리

약취공정시험방법의 제5항 <6. 정도관리(QA/QC)> 참조

4. 장비의 설치

4.1 설치조건

약취공정시험방법의 일반시험방법 <기체크로마토그래피법> 6.1과 같다.

4.2 분석 전 준비

약취공정시험방법의 일반시험방법 <기체크로마토그래피법> 6.2와 같다.

5. 측정과정

5.1 시료의 채취

공기는 소형펌프를 이용하여 정해진 시간 동안 정해진 유량으로 저온농축기 (Thermal Desorber)에 흡인되며, 일정한 유량의 공기를 채취하기 위해 유량조절기(MFC)를 사용한다. 또한 채취된 시료 중의 수분을 제거하기 위해서 건조기 (Nafion Dryer)를 사용하며, 수분이 제거된 시료는 저온응축장치를 거쳐 빠른 시간 내에 기체크로마토그래피의 분리관으로 이송된다. 기체크로마토그래피법에 따라 얻어진 크로마토그램으로부터 미리 작성한 검정곡선을 사용하여 성분의 양을 구하여 농도(ppb)를 산출한다.

5.2 분석조건의 설정

기기의 분석조건은 목적대상물질의 분석크로마토그램이 분리능이 가장 좋은 조건을 선택하여 설정하고 이러한 기기조건은 매일 또는 기기 작동 중에 주기적으로 점검하고 유지되어야 한다. 아래의 표 1을 참고할 수도 있다.

표 1. 측정장비의 운전조건(예)

저온농축관		기체크로마토그래프	
장치부	설정값	장치부	설정값
농축열탈착온도	325℃	분리관	DB-1 (0.32 mm, 60 m, 0.25 μm)
저온농축 온도	-10℃		
승온속도	40℃/sec	운반가스유속	15 psi (5 mL/분)
저온농축관 유지	1 분	검출기온도	250℃
탈착시간	1 분	초기온도	44℃ for 12 분
시료흡인속도	15 mL/분	1 단계	44℃→120℃ (7℃/분), 0 분
시료흡인시간	40 분	2 단계	120℃→168℃ (5℃/분), 6 분
시료흡인 양	600 mL	3 단계	168℃→200℃ (20℃/분), 6 분

6. 농도계산

6.1 검정곡선의 작성

표준가스의 확보와 희석을 기초하여 각각의 분석대상성분에 해당되는 혼합 표준가스를 농도별로 확보하거나 희석장치를 사용하여 농도별로 표준가스를 발생시켜 검정곡선을 작성한다. 표준가스는 생산자가 이미 품질을 보증한 것을 구입하여 사용하며, 희석장치를 사용하여 농도별로 표준가스를 발생시켜 검정곡선 작성용으로 사용할 때는 1 ppm의 혼합표준가스를 교정기관에서 유량조절계가 교정 유지된 희석장치를 사용하여 세척이 완료된 진공용기(canister)에 1, 5, 10 ppb의 농도로 희석한다. 희석이 완료된 혼합표준가스 600 mL를 단계적으로 정확히 주입하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 휘발성물질의 농도와 반응값과의 관계선을 작성한다.

6.2 농도계산

각각의 분석대상성분의 유지시간에 해당되는 위치의 봉우리(Peak)부터 높이 또는 면적을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로 부터 각각의 양을 구하여 시료중의 농도(ppb)를 산출한다.

표준시료의 검정곡선식을 사용하여 목적성분 면적값의 농도(ng)를 구하고 다음 식에 의해 대기 중 (표준상태 : 25 ℃, 1기압) 농도를 구한다.

$$C = \frac{m}{V_s} \times \frac{24.46}{M} \quad (\text{식 1})$$

여기서,

C : 대기 중의 농도 ($\mu\text{mole/mole}$)

m : 검정곡선에 의해 계산된 휘발성물질 양 (ng)

V_s : 표준상태로 환산한 대기사료의 양 (L)

M : 휘발성물질의 분자량 (g/mole)

$$V_s = Q \times t \times \frac{298}{273 + T} \times \frac{P}{760} \quad (\text{식 2})$$

여기서,

V_s : 표준상태로 환산한 대기사료의 양 (L)

Q : 시료농축시 시료의 흡인속도 (L/분)

t : 채취된 시료의 농축시간 (분)

T : 시료농축 시 온도 ($^{\circ}\text{C}$)

P : 시료농축 시 압력 (mmHg)

6.3 측정분석 성능

6.3.1 최소검출한계

최소검출한계 (MDL, Minimum Detection Limit)는 검출한계에 다다를 것으로 생각되는 농도를 7 번 반복 측정된 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.14³²⁾를 곱한다. 최소검출한계는 각 물질별로 10 ppb 이하 이어야 한다

6.3.2 분석정밀도 및 직선성

분석정밀도는 동일한 시간동안 동일한 조건에서 4 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 봉우리 (peak)의 머무름시간 (RT: Retention Time)의 정밀도를 확인한다. 정밀도는 3 회 이상 반복분석의 표준편차로 구하고 이 값은 10 ~ 100 ppb 농도의 시료 1 L를 취하여 측정할 때 10 % 이내로 한다.

검정곡선은 대기 중 농도 10~100 ppb 범위에서 3~5 개의 농도에 대해 직선성 결정계수(r^2) 0.98 이상 이어야 한다. 측정결과 허용범위를 벗어나면 재작성 하도록 한다.

6.4.3 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기초자료는 정도관리철에 같이 보관 하여야 한다.

32) 7회 반복분석에 대한 99% 신뢰구간에서의 자유도 값

제 8 항 고효율막채취장치를 이용한 유기산류의 연속측정방법

1. 개요

지정악취물질 중 유기산류의 현장연속측정방법이다. 측정방법은 확산 충전층을 통해 공기 중의 기체상 유기산을 흡수액에 흡수시켜 채취하고 이온크로마토그래피 시스템에 주입하여 분석하는 과정을 통해 이루어진다. 흡수액은 정제된 초순수를 사용한다. 흡수액으로 채취하는 과정은 연속적으로 이루어지며 일정 시간 간격으로 이온 크로마토그래프에 주입된다. 주입된 시료는 이온 크로마토그래피에서 분리되어 정량 한다. 분석대상물질은 프로피온산, *n*-뷰티르산, *n*-발레르산, *i*-발레르산 이다.

2. 측정장치 및 기구

2.1 확산 스크러버

확산스크러버는 공기가 흐르는 공기통로와 흡수액이 흐르는 흡수액 통로, 그리고 이 두 통로를 분리하는 반투막의 세 부분으로 구성되어 있다. 반투막은 소수성 제질로 이루어져 있으며 10~30 μm 정도의 미세기공을 가지고 있다. 반투막의 미세기공을 통해 공기 채널을 흐르는 공기로부터 채취하고자하는 성분이 흡수액 채널쪽으로 확산되어 채취된다 (그림 1). 흡수액은 확산스크러버로 주입되어 흡수액 채널을 통과하여 일정 시간을 머무른 뒤 빠져나간다. 이 머무름 시간 동안 유기산의 채취가 일어나며 확산스크러버를 빠져나간 뒤 이온크로마토그래프의 주입 루프 (Loop)를 채우게 된다.

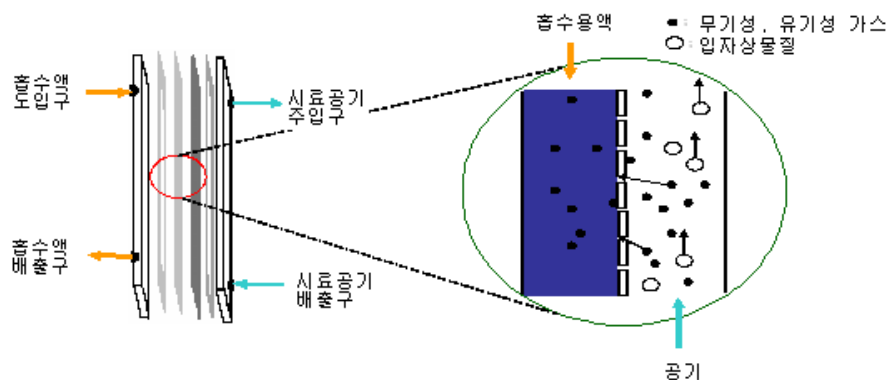


그림 1. 확산 스크러버의 채취 원리

확산스크리버는 기체상 물질을 선택적으로 채취하기 위한 장치이다. 확산스크리버의 다공성 막 (멤브레인)의 한쪽에는 대기시료를 다른 한쪽에는 흡수액을 반대방향으로 흘려주어 시료와 흡수액이 접촉하도록 한다. 시료가 통과하면서 확산이 빠른 기체 성분은 막(멤브레인)을 통해 흡수액에 녹게 되지만 상대적으로 확산이 느린 입자상 성분은 곧바로 통과하게 되어 대기 중 기체상 성분을 선택적으로 분리하여 채취할 수 있게 된다. 이때 흡수액에 용해되는 과정이 비가역적인 시료는 흡수율 99 % 이상의 정량적인 흡수가 가능하므로 적절한 흡수액의 선택을 통한 다양한 성분의 채취에 이용 가능하다.

2.2 시료채취 장치 구성

시료 채취 장치의 구성은 그림 2와 같다.

2.2.1 공기 흡입펌프에 의해 측정하고자 하는 장소의 공기를 채취 장치까지 이송한다. 측정 장소와 채취 장치의 거리가 5 m 이내인 경우에는 사용하지 않는 것이 좋다.

2.2.2 시료흡입펌프에 의해 시료공기는 다시 후단 공기 흡입펌프에 의해 확산 스크리버 내로 이송된다. 확산스크리버 내에서 채취 과정을 거친 공기는 장치 외부로 배출된다. 시료 흡입펌프는 펌프에 의한 오염 및 기억효과 (Memory Effect) 를 피하기 위해 확산스크리버의 후단에 설치되어 있으며 공기펌프의 후단에는 공기의 유량을 조절하기 위해 유량조절장치가 부착되어 있어야 한다.

2.2.3 흡수액은 이송 펌프에 의해 확산스크리버로 이송된다. 흡수액의 이송펌프는 연동펌프 또는 주사기펌프를 사용하며 유량조절이 가능해야 한다. 확산스크리버에서 채취 과정을 거친 흡수액은 확산스크리버를 빠져나온 뒤 시료 주입기의 시료 주입 루프를 채운 뒤 배출된다. 루프의 흡수액 시료는 시료 주입기를 거쳐 일정 시간 간격으로 이온크로마토그래피로 주입된다.

2.2.4 공기 이송부는 독립적으로 작동할 수 있어야 한다. 공기 이송부의 작동을 중지 시키고 흡수액 이송부 만을 작동시킴으로써 시료가 채취되지 않은 흡수액을 이온크로마토그래피에 주입할 수 있어야 하며 흡수액에 포함된 분석 성분들의 바탕값을 확인할 수 있다.

2.2.5 이온크로마토그래피로의 시료주입은 주기적으로 이루어져야하며 적절한 장치와 구성을 가지고 있어야 한다.

2.2.5.1 시료채취장치가 시료주입기를 동작시켜 시료를 주입하게 되면 이온크로마토그래피에 시료의 주입신호를 보내는 방식으로 구성되며 신호에 따라 검출기로부터 분석을 시작한다.

2.3 이온크로마토그래피

채취된 시료 중 유기산은 흡수액 중에서 양이온으로 존재하며 양이온 크로마토그래피를 사용하여 분리·정량한다. 이온 크로마토그래프는 양이온들은 분리·정량할 수 있도록 그림 3과 같이 구성되며 다음의 조건의 성능을 확보 하여야 한다.

2.3.1 총 불순물량이 1.0 ppb를 넘지 않는 순수한 용리액의 제조 및 기울기 용리가 가능한 용리액 제조장치가 부착되어 있어야 한다.

2.3.2 대기 중 이산화탄소의 영향으로 인한 용리액 세기의 변화를 방지하고 안정적인 바탕선을 얻기 위해 용존 탄산이온 제거용 충진을 용리액 제조장치와 펌프 사이에 연결하여 사용한다.

2.3.3 주기적인 시료 주입과 데이터 수집을 위한 장치를 구비하고 있어야 한다.

2.3.4 전도율 검출기의 신호 데이터 수집과 각 성분 봉우리의 검출 및 정량은 자동적으로 이루어져야 하며 저장할 수 있어야 한다.

3. 시약 및 표준용액

시약은 다음의 방법에 따라 조제한 것을 사용한다.

3.1 흡수액

비저항값이 18 M Ω 이상인 초순수를 사용한다.

3.2 표준용액

분석을 위한 표준용액은 국가간 소급성이 인정되는 표준물질농도로 제조된 것을 사용한다. 고농도의 시약일 경우는 적정한 농도로 용량비로 희석하여 사용한다.

3.3 용리액

용리액은 용리액 제조장치와 초순수를 이용하여 자동으로 제조하여 사용한다.

4. 시료채취

4.1 시료 채취 조건

4.1.1 흡수액 채널의 부피

확산스크리버 내의 흡수액 채널의 부피는 100~200 μL 의 범위 내에서 결정할 것을 권장한다. 흡수액 채널의 부피는 흡수액 유량과 더불어 흡수액의 확산스크리버 내에서 머무름 시간을 결정하는 요소이다. 측정되는 기체시료의 농도는 머무름 시간동안의 평균값이며 그 부피가 증가할수록 머무름 시간이 길어져 농축도가 증가하는 반면 시료 기체의 농도 변화에 대한 반응시간이 길어진다. 따라서 농축시간과 반응시간을 고려하여 통로의 부피를 결정한다.

4.1.2 흡인시료 유량

측정지점으로부터 시료 채취 장치로 공기를 이송하는 전단 공기 흡입 펌프의 공기 흡입 유량은 측정 지점과 시료 채취 장치와의 거리에 따라 유동적이나 10 L/분을 넘지 않도록 한다. 측정지점과 시료 채취장치와의 거리가 5 m 이하인 경우 전단 공기 흡입 펌프는 사용하지 않는 것이 좋다.

4.1.3 시료채취 유량

확산 스크리버를 통과하는 공기 유량은 0.5~2.0 L/분의 범위 내에서 결정하며 공기 조절 장치를 통해 결정된 유량을 일정하게 유지해야 한다. 유량의 결정은 분석 시료 기체의 흡수율을 고려하여 결정하여야 한다. 공기유량을 높일 경우 시료의 농축도가 증가하여 최소 검출 농도가 증가하지만 흡수율은 감소하게 된다. 공기 유량은 채취하는 모든 성분에 대해 흡수율이 0.95 이상이 되도록 결정한다.

4.1.4 흡수액의 유량

50~100 μL /분 의 범위 내에서 결정한다. 흡수액의 유량은 실제 채취시간을 결정하는 요소 중에 하나로써 감소할수록 흡수액의 확산스크리버 내에서의 머무름시간이 길어져 농축도가 증가한다. 그러나 유량이 낮아질수록 유량의 오차가 커지고 시료의 흡수과정에서의 재현성이 감소하므로 최적의 조건을 확인하고 분석조건을 설정한다.

표 1. 유기산의 시료채취 조건(예)

항 목	권 장 값
흡수액 채널의 부피(Dead Volume)	150 μ L
시료채취유량	0.5 L/분
흡수액 유량	60 μ L/분

4.2 이온크로마토그래피 분석조건

4.2.1 분리관은 각 성분 봉우리의 분리도를 고려하여 결정한다. 일반적으로 대기 중에는 악취성분인 프로피온산, *n*-뷰티르산, *n*-발레르산, iso-발레르산 이외에도 아세트산과 포름산이 과량 존재하므로 이들과 목적성분 봉우리들이 충분히 높은 분리도로 분리되어야 한다.

4.2.2 용리액의 농도 및 유량은 사용되는 목적성분의 분리능을 확인한 후 결정한다.

4.2.3 시료 주입루프의 부피는 500 ~ 1500 μ L의 범위에서 사용한다. 주입루프의 부피를 증가시키면 검출력은 향상되지만 각 성분들의 봉우리들의 분리도가 떨어질 수 있으므로 충분한 분리도를 유지하는 범위 내에서 사용 한다.

표 2. 이온크로마토그래피의 분석 조건 (예)

항 목	조 건
분리관	Ionpac AS11 (4×250 mm)
용 리 액	0.1-25 mM KOH(기울기 용리)
	0.1mM 0- 8분
	1mM-4mM 8-20분 (gradient)
	4mM-25mM 20-30분 (gradient)
	25mM 40-50분
	0.1mM 50-60분
용 리 액의 유 속	1.5 mL/분
시료 주입 부피	500 µL
시료주입 주기	60 분
분리관 온도	35 °C

5. 분석절차

5.1 장치 구성

시료채취장치와 이온크로마토그래피로 구성된다. 시료채취장치는 시료공기를 흡입하여 흡수액으로 채취하며 채취된 시료를 주기적으로 이온크로마토그래피에 주입한다. 이온크로마토그래프는 주입된 시료를 자동으로 분리 및 정량한다.

5.2 측정과정

5.2.1 시료채취장비

5.2.1.1 흡수액의 양이 충분한지 확인하고 제조일을 확인한다. 흡수액은 가능한 한 1 개월 이내에 제조된 것을 사용해야 한다.

5.2.1.2 흡수액의 배출구가 적절히 배출용기에 연결되어 있는지 확인한다.

5.2.1.3 시료 채취장비를 작동시키고 공기의 흐름 속도와 흡수액의 흐름 속도가 설정된 값을 유지하는지 확인한다.

5.2.1.4 시료채취 장치를 장기간 동안 사용하지 않았을 경우는 충분한 양의 흡수액을 통과시켜 확산스크리버를 충분히 세척한다.

5.2.1.5 장비의 작동을 중지할 경우 반드시 확산스크리버 내의 흡수액을 모두 제거한다.

5.2.2 이온크로마토그래피 분석

5.2.2.1 용리액은 용리액 제조장치로 실시간으로 제조하여 사용한다.

5.2.2.2 용리액의 배출구가 적절히 배출 용기에 연결되어 있는지 확인한다.

5.2.2.3 이온크로마토그래피 장비를 작동시키고 각 구성 부품 간의 연결 부위에 용리액의 누출이 없는지 확인한다. 또한 용리액의 압력이 적절한 수준을 유지하는지 확인한다.

5.2.2.4 바탕선이 안정화될 때까지 기다린다.

5.2.2.5 시료 채취 장비의 공기 이송부를 끄고 흡수액만을 주입하여 각 성분의 바탕 값을 확인한다.

5.2.2.6 시료 채취 장비의 공기 이송부를 다시 켜고 시료 채취 및 분석을 시작한다.

6. 결과분석

6.1 확산 스크러버 흡수율의 측정

확산 스크러버는 각 성분마다 다른 흡수율을 가지고 있으므로 주어진 채취 조건에서 각 성분에 대해 흡수율을 확인하여야 한다. 다음의 과정을 거쳐 흡수율을 결정한다. 측정 분석조건은 실제 시료채취 조건과 동일하게 한다.

6.1.1 각 성분의 표준가스는 퍼미에이션 튜브법(투과관법) 혹은 이와 동등이상의 정밀도를 가지는 방법을 사용하여 제조한다.

6.1.2 동일하게 제작된 확산 스크러버 두 개(A, B)를 직렬로 연결한 다음 각 스크러버에 흡수액을 주입하여 흡수액 통로를 완전히 채운 뒤 밀폐한다.

6.1.3 직렬로 연결된 두 확산 스크러버에 표준가스를 주입한다. 표준 가스의 유량과 주입시간은 시료 채취 조건의 시료채취유량과 흡수액의 머무름 시간으로 한다. 표준 가스는 첫 번째 확산 스크러버 (A)를 통과한 뒤 두 번째 확산 스크러버 (B)를 거쳐 빠져나간다.

6.1.4 각 흡수 스크러버로부터 흡수액을 회수한 다음 이온 크로마토그래피로 표준 가스 성분에 해당하는 봉우리의 넓이 (I_A , I_B)를 구한다.

6.1.5 두 확산스크러버의 순서를 바꾸어 연결한 뒤 표준 가스를 흘린다. 이번에는 표준 가스가 확산스크러버 B를 먼저 통과한 뒤 확산 스크러버 A를 거쳐 빠져나간다. 흡수액을 회수하여 표준가스성분의 봉우리 면적 (I_A' , I_B')를 구한다.

6.1.6 다음의 식으로 흡수율(f)을 계산한다.

$$f = \frac{f_1 + f_2}{2} : f_1 = \frac{I_A}{I_A + I_B} \quad f_2 = \frac{I_A'}{I_A' + I_B'} \quad (\text{식1})$$

6.1.7 각 성분의 흡수율은 표준 가스의 농도가 10 ppbv 근처일 때 0.9 이상이어야 한다.

7.2 검정곡선 측정

7.2.1 제조된 혼합 표준용액을 묽혀 4가지 이상의 표준 용액을 농도별로 제조한다. 표준용액의 농도 범위는 실제 측정되는 분석기체 시료의 농도를 고려하여 결정한다. 권장하는 채취조건을 사용할 경우 각각 0~1 ppm 범위에서 4 가지 이상의 농도의 표준용액을 제조한다.

7.2.2 제조된 표준 용액을 이온 크로마토그래프에 주입한다. 시료의 주입은 시료 채취 장비의 시료 주입기를 이용하거나 크로마토그래프에 별도로 설치된 주입기를 이용한다. 별도의 시료주입기를 사용할 경우 시료 채취 장비의 시료 주입기와 같은 부피의 시료 루프를 사용한다.

7.2.3 제조한 모든 표준용액에 대해 각 성분의 봉우리의 넓이를 구한 뒤 검정곡선을 작성한다.

7.2.4 검정곡선의 직선성은 검량 범위에서 $R^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

7.3 측정분석 성능

7.3.1 최소검출한계 (MDL, Minimum Detection Limit)

검출한계에 다다를 것으로 생각되는 유기산 표준용액을 액체크로마토그래프 주입하여 7 번 반복 측정한 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.1433³³⁾를 곱하여 구한다. 최소검출한계 값은 환경대기 중 프로피온산의 농도로 10 ppb 이하 이어야 한다.

7.3.2 분석정밀도 및 직선성

유기산 표준시료를 전처리 장치를 통하여 주입하고 기체크로마토그래프를 분석한 결과 동일한 시간, 동일한 조건에서 3 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 피크 (Peak)의 머무름 시간 (RT: Retention Time)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정분석의 정밀도는 3 회 반복 분석의 표준편차로서 구하고 이 값은 5 µg/L의 농도에서 상대표준편차 (RSD) 10 % 이내로 한다. 직선성은 유기산 표준

33) 7회 반복분석에 대한 99% 신뢰구간에서의 자유도 값

용액 100~1000 µg/L 범위에서 $r^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

7.3.3 정도관리결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기초자료는 정도 관리철에 같이 보관 하여야 한다.

7.4 농도 계산

크로마토그래프로 측정한 각 성분의 봉우리면적을 구하고 그 농도를 계산한다. 다음 식을 사용하여 흡수액 중의 각 성분의 농도로부터 환경대기 중(표준상태 : 25℃, 1 기압) 기체상 농도를 구한다.

$$C(nL/L) = \frac{C_{sample}(ng/mL) \times F_{abs}(mL/min) \times V_{mol}(L/mol)}{F_{sample}(L/min) \times MM(g/mol)} \quad (\text{식 2})$$

여기서, C : 대기 중 유기산의 농도 (nL/L)

C_{sample} : 검정곡선에 의해 계산한 흡수액 중 유기산의 농도 (ng/mol)

F_{abs} : 흡수액의 유속 (mL/min)

F_{sample} : 시료기체의 유량 (L/min)

MM : 유기산의 분자량 (g/mole)

V_{mol} : 주어진 조건에서 대기 1몰의 환산 부피 (L)

$$V_{mol} = \frac{24.4L \times \frac{P}{760} (\text{기압}) \times 298K}{1\text{기압} \times (273 + T)K} \quad (\text{식 3})$$

여기서, P : 시료 채취 시 압력 (mmHg)

T : 시료 채취 시 온도 (℃)

【부 록】

악취측정의 정도관리(QA/QC)

환경대기(ambient air) 및 배출구 가스에서 채취된 시료에 포함되는 측정 대상물질들은 각종 요인에 의해 다양한 성상 및 농도 분포로 되어 있다. 따라서, 측정에 있어서 일정 정밀도를 확보하기 위해서는 시료채취부터 분석, 정량, 결과산출 까지 정확한 정도관리가 이루어져야 한다. 이를 위하여 분석기관은 표준작업 순서(SOPs), 측정분석 장치의 성능의 평가와 유지관리, 내부정도관리, 표준시료의 관리, 인력관리, 교육, 데이터의 관리 및 평가, 측정신뢰성의 평가 등을 포함하는 정도관리계획을 수립하여 시행하며 측정분석방법의 정도 확인을 위하여 실제의 측정분석에 앞서 그 타당성을 검증해 두어야 한다. 또한 외부정도관리프로그램에 참여하여 측정분석과정에 대한 정밀도 및 정확도를 평가 하여야 한다.

1. 표준작업 순서 (SOPs)

악취검사기관은 다음 항목에 대해서 작업 순서를 설정해 둔다. 이 작업 순서는 구체적으로 작성 되어야 하며 각 측정분석 항목별로 정확히 유지 수행 되어야 한다. 표준작업 내용은 다음과 같다.

1.1 시료채취용 시약류의 준비, 정제, 보관 및 취급방법

1.2 분석용 시약, 표준물질 등의 준비, 표준용액의 조제, 보관 및 취급방법

1.3 시료채취 장치의 조립이나 기기, 기구의 교정, 조작방법

1.4 분석기기의 측정조건의 설정, 조정, 조작순서

1.5 측정조작의 모든 공정의 기록(사용하는 컴퓨터의 하드 및 소프트웨어를 포함한다)

1.6 시료농도 산출에 사용되는 측정분석결과의 데이터의 처리방법 및 결과

2. 측정분석장치의 유지관리와 성능평가

2.1 유지관리

시료채취에 필요한 기구류, 재료 및 시약에 대해서는 먼저 측정에 방해를 줄 수 있는 물질이 없음을 확인함과 동시에 측정 대상물질의 공시험에 대해 가능한 한 배제할 필요가 있다. 시료채취에 대해서는 항상 같은 품질을 유지하기 위해 기구류, 재료 및 시약의 관리방법에 대해서 규격화시켜 두고, 그 규격화에 관한 정보 혹은 근거가 요구된 경우에는 제출할 수 있도록 준비해 둔다.

2.1.1 시료채취용 기재의 준비와 보관

2.2.1.1 시료채취주머니(bag) 채취법

시료채취에 사용되는 주머니는 충분히 세척하고, 미리 제로가스(VOC-free gas)를 충전하여 GC 등에 의해 분석하고, 오염이 없는 것을 확인한다. 오염이 없는 것이 확인된 주머니는 제로가스를 빼낸 후 밀봉하여 보관한다.

2.2.1.2 DNPH카트리지 채취법

DNPH카트리지에 의한 시료채취는 공기 중에 사전 노출되어 오염되지 않도록 밀봉 보관되어 있는 상태를 유지하고 있어야 하며 시료채취 시에 개봉하여 사용한다. 시료의 분석전에 시험과정과 같은 방법으로 추출용매를 사용하여 시료의 시험과 같은 과정을 거쳐 분석한 결과 대상물질의 판정에 영향에 대한 것을 확인하고 이에 대한 영향을 배제하여야 한다.

2.2.1.3 고체흡착관 채취법

고체흡착 채취법으로 사용하는 흡착관은 충분히 열세척하여(bake) 깨끗하게 해 둔다. 미리 몇 개의 고체흡착관에 대해 GC 등에 의해 분석하고, 오염이 없는 것을 확인한다. 열세척하여 오염이 없는 것이 확인된 고체흡착관은 끝을 테프론 마개를 하여 밀봉한 상태로 보관 한다

2.2.1.4 온도, 압력 측정

시료의 농도산출시 필요한 시료채취시의 시료공기의 온도와 기압을 측정하기 위하여 온도계와 압력계를 항상 정상 상태를 유지 하여야 한다

2.2.1.5 무취공기 확인

공기회석관능법에 사용되는 무취공기의 총 탄화수소류의 양(톨루엔 환산농도 : toluene equivalent)을 일정주기로 측정하여 가급적 무취공기의 오염여부를 확인하도록 한다.

2.1.2 시료채취 장치준비

각 채취용 장치로 사용되는 기구 등을 세척하고 기구 등으로부터의 오염을 충분히 줄인다. 시료채취에 있어서는 장치를 조립한 후, 시료(배출가스)에 채취장치를 세정·치환 하고, 기구 등에 의한 오염이나 흡착을 충분히 적게 한다. 또, 장치가 새지 않음을 확인한다.

2.1.2.1 시료채취주머니(bag) 채취법

채취시간에 따라 미리 기밀용기와 흡인펌프의 사이에 유량조정밸브를 설치하여 시료의 흡인유속을 설정한다.

2.1.2.2 DNPH카트리지 채취법

채취시간에 맞추어 시료의 흡인유속을 설정하고 시료채취 한다..

2.1.2.3 고체흡착관 채취법

채취시간에 따라 사전에 고체흡착관과 흡인펌프의 사이에 유량조정 밸브를 설치하여 시료의 흡인유속을 설정 한다.

2.1.3 시료의 보관·운반

2.1.3.1 시료채취주머니(bag) 채취법

시료채취 후는 시료채취주머니의 시료가 변질되지 않도록 차광 및 상온상태를 유지할 수 있는 조건을 동시에 만족할 수 있어야 하며 수송시의 파손방지에 유의 한다. 채취된 시료는 가능한 한 빨리 분석하는 것이 바람직하다.

2.1.3.2 DNPH카트리지 채취법

시료채취 후 차광과 외부공기에 접촉을 막기 위해 차광(예 : 알루미늄호일)조건, 밀봉용기(예 : 지퍼백 2 중으로)처리하여 이송 및 보관하며 즉시 시험하지 못할 경우에는 저온냉장 보관한다.

2.1.3.3 고체흡착관 채취법

시료채취 후는 유리제의 투명한 포집관의 경우에 포집관을 알루미늄박 등으로 둘러감아 차광하고, 밀봉하고, 다시 활성탄이 들어있는 밀폐용기에 보관한다. 가능한 한 빨리 흡착제부터 분석하는 것이 바람직하다.

2.1.4 시료채취 신뢰성의 관리

시료채취 신뢰성을 확보하기 위해 먼저 시료속의 측정 대상물질의 시료채취 용기로의 보존성, 회수율, 수분의 영향 등에 대해서 확인해 둘 필요가 있다. 이들은 사용하는 시료채취 용기의 재질이나 흡착제가 변한 경우에는 반드시 확인 한다. 시료채취 용기는 오염이 안 된 것을 확인한다.

2.2 측정분석기기 성능평가

기기 측정에 필요한 기구류, 재료 및 시약에 관해서는 사전에 측정에 영향을 줄 수 있는 물질이 없음을 확인함과 동시에 측정대상물질의 공시험(blank)오차에 대해서 가능한 줄여야 한다. 측정에 있어서는 항상 동일한 품질을 유지하기 위해 기구류, 재료 및 시약의 관리방법에 대해서 규격화해 놓고, 규격화에 관한 정보 혹은 근거가 요구된 경우에는 제출할 수 있도록 준비해 놓는다.

2.2.1 표준물질

측정값의 신뢰성을 확보하기 위해 표준물질은 소급성이 명시된 인증표준물질을 사용하며 표준품의 구입시 그 소급성에 대한 인증서를 같이 납품받아 표준품에 대한 신뢰성을 확보해야 한다. 측정값은 시료와 표준물질의 측정결과의 비교에 기초하여 구한다.

2.2.2 측정분석기기의 조정

분석기기는 목적에 따라 측정조건을 설정하고 시료의 측정이 가능하도록 조절한다. 이때, 요구되는 감도, 검량선의 직선성, 안정성 등 외에 측정오차를 일으키는 방해유무 등 충분히 신뢰할 수 있는 측정이 가능한지 확인해야한다. 또, 칼럼 오븐 온도, 주입구 온도, 검출기 온도, 캐리어 가스유량 등의 조건을 설정하고, 검출기가 안정해져서 직선성이 확보되어 있는가, 측정 대상물질의 유지시간이 적절한 범위에 있고 또한, 피크가 충분히 분리되는 것 등을 확인 한다.

2.2.3 조작 공시험(Blank)값의 측정

조작 blank 시험은 제로가스 등에 대해서 각 측정 대상물질의 채취·측정 등의 조작을 하고 채취용기, 포집관 혹은 시험액의 조제 또는 분석기기로의 시료의 도입 조작에 기인하는 오염을 확인하고 시료의 분석에 지장이 없는 측정환경을 설정하기 위한 것이다. 조작 blank값의 배출가스의 농도에서의 환산값이 각 측정 대상물질의 억제 기준치의 1/10보다 큰 경우에는 채취용기, 분석환경, 분석장치 등을 충분히 검사하여 조작 blank 값을 줄이고 재측정 한다.

2.2.4 현장 공시험(Travel blank)값의 측정과 측정값의 보정

Travel blank 시험은 시료채취 준비 시부터 시료분석 시까지의 오염의 유무를 확인하기 위한 것으로 Travel Blank로서 시료채취 조작 이외는 시료와 똑같이 취급하여 운반한 것을 분석했을 때의 오차량을 Travel Blank값이라고 한다. Travel Blank는 일련의 시료 채취에 있어서 시료수의 10 % 정도의 빈도로, 적어도 3개 시료이상을 준비해 측정하고, 그 평균값(e) 및 표준편차(s)를 구해 다음과 같이 측정값을 보정한다.

2.2.4.1 현장공시험값의 평균값(e) (이후, 「travel blank값」라고 함.)이 조작 blank값(a)과 동등(같다)하다고 간주할 수 있을($a \approx e$) 시에는 travel 중의 오염은 무시

할 수 있기 때문에 측정값부터 조작 Blank(a)를 공제하여 농도를 계산한다. 한편, 이송 중에 오염이 있는 즉, Travel Blank값(e)이 조작 Blank(a)보다 큰 경우에는,

2.2.4.2 Travel blank값을 측정했을 때의 표준편차(s)부터 구한 정량하한치(10s)의 배출가스 농도로 환산값(f)이 억제 기준값의 1/10(c) 이하($f < c$) 일 때는, 측정값부터 travel Blank치(e)를 공제해 농도를 계산한다.

2.2.4.3 Travel Blank값에 의한 정량 하한값(f)이 억제 기준값의 1/10(c) 보다 크고 ($f > c$), 시료의 측정값(d)이 Travel Blank(e)의 정량 하한값 이상($d \geq f$)일 때($d \geq f$)에는, 측정값(d)부터 Travel Blank값(e)을 공제해 농도를 계산 한다. 그러나,

2.2.4.4 이송 중에 오염이 있어서($a < e$), Travel Blank 값에 의한 정량 하한값(f)이 억제 기준값의 1/10(c)보다 크고($f > c$), 게다가 시료의 측정값이 정량 하한값(d)이 Travel Blank 값에 의한 정량 하한값(f)보다 작을($d < f$) 경우에는, 측정값의 신뢰성으로 문제가 있기 때문에 원칙적으로 잘못된 측정으로 취급한다. 이와 같은 경우에는 오염의 원인을 발견하여 없앤 후 다시 시료를 채취한다. 시료가스가 극히 고농도로 오염이 있어도 문제가 되지 않다고 생각되는 경우, Travel Blank의 확인을 생략할 수 있다. 시료채취 및 분석측정에서의 종합적인 신뢰성을 확보하기 위해 동일조건으로 채취한 2곳 이상의 시료에 대해서 똑같이 분석하고, 정량하한 이상의 농도의 측정 대상물질에 대해 양자의 차가 30 %이하임을 확인한다. 차가 클 때는 측정값의 신뢰성에 문제가 있기 때문에 원칙으로 잘못된 측정으로 취급한다. 이와 같은 경우에는 채취유속, 계의 누설유무, 분석기기의 안정성 등 여러 가지 필요사항에 대해 점검, 개선한 후, 다시 한번 시료측정을 하게 된다.

3. 인력관리

기술인력에 대하여 악취측정의 전문성을 확보하고 통일성을 기하기 위하여 가급적 측정분석업무에 전담하게 하여 측정분석능력을 함양할 수 있도록 하며 자체 교육프로그램과 외부교육프로그램에 참여하게 하여 측정분석의 전문성을 확보 하도록 한다

4. 데이터의 관리 및 평가

4.1. 시료채취 시 주의사항

데이터의 평가에 관해서는 측정 대상물질의 사용상황이나 작업공정 등과 시료채취 장소, 시기, 시간 등을 충분히 고려하고 얻어진 데이터를 평가하여야 한다.

4.2 이상값, 잘못된 측정값의 취급방법

분석기기의 감도의 변동이 큰 경우, Travel Blank 값이 커서 시료의 오염이 있는 경우, 2 중 측정결과가 크게 다른 경우 등은 측정값의 신뢰성에 문제가 있기 때문에 재측정을 하거나 잘못된 측정으로 취급하여 다시 한번 시료를 채취한다. 이와 같은 문제가 생기면 많은 노력, 시간, 비용이 걸릴 뿐만 아니라 이상값이나 잘못 측정된 값이 많아지면 조사 결과 전체의 평가에 영향을 주기 때문에 사전에 점검을 충분히 하는 등 이상값이나 잘못된 측정값을 내지 않도록 주의한다. 또, 이상값이나 결측값이 나온 경위를 충분히 검토하고 기록에 남기고 이후의 재발 방지에 활용 한다.

4.3. 측정방법에 대한 기록

다음의 1차 정보를 기록, 정리, 보관해 둔다.

4.3.1 시료채취로 사용하는 장치 및 기구의 조정, 교정 및 조작

4.3.2 시료채취주머니, 진공병, canister, 포집관 등의 준비, 취급 및 보관 상황

4.3.3 시료채취 조건(배출가스량, 배출가스 온도, 발생원에 관한 가능한 한 상세한 각종 정보 등)

4.3.4 분석장치의 교정 및 조작

4.3.5 측정값을 얻기까지의 각종 수치

5. 관리차트

관리차트는 한 항목의 동일한 표준시료의 반복분석 측정한 결과 농도 대비 감응도(Response)가 변하는 것을 그린 것으로서 표준시료분석에 대한 흡광광도계의 흡광치, 크로마토그램의 봉우리면적 등에 대한 변화를 그린 것을 말한다. 분석자는 일정회수 이상 표준시료로서 측정한 결과 평균과 표준편차를 계산 하고 반응도의 허용한계 및 경고한계 등을 설정한다. 측정치가 허용상한과 허용하한 사이에 들어가면 해당 측정과정 이 정상적으로 관리되었다고 볼 수 있으며 허용한계를 넘을 경우 측정분석과정의 측

정분석조건의 오차요인을 해결하고 재측정 하도록 한다.

6. 측정신뢰성의 평가

측정신뢰성의 평가를 통하여 악취측정방법의 정밀도를 확보하여야 하며 내부정도관리 평가 결과의 근거가 요구된 경우에는 제출할 수 있도록 준비해 둔다..

6.1 감도 변동

하루에 1 회 이상 정기적으로 검정곡선의 중앙부근 농도의 표준가스 또는 표준용액을 측정하고, 측정 대상물질의 감도의 변동이 검량선 작성 시의 감도에 비해 $\pm 20\%$ 이내에 있는 것을 확인한다. 이 범위를 넘는 경우에는 다시 한번 장치의 조정 및 검정곡선의 작성부터 측정을 다시 한다. 머무름시간(Retention Time)에 있어서 분리관의 악화 등의 요인에 의해 서서히 변화하는 경우에는 필요에 따라 대응해 주면 좋지만 비교적 짧은 사이에 변화(보통 1 일에 유지시간이 $\pm 5\%$)할 때는 그 원인을 없애고 다시 한 번 장치의 조정 및 검정곡선의 작성부터 측정을 다시 한다.

6.2 검출하한값, 정량하한값의 측정

검량선 작성 시의 최저농도(정량하한값 부근)의 표준가스 및 표준용액 혹은 조작 blank가 있는 경우에는 조작 blank에 대해서 앞서의 측정방법에 의해 측정하고 얻어진 측정값을 각 측정방법에서의 농도의 산출식에 의해 배출가스의 농도로 환산값 농도를 구한다. 5 개 시료 이상을 측정하여 표준편차(s)를 구하고, 그 3배를 검출하한값, 10배를 정량하한값으로 한다. 조작 blank값이 있는 경우에는 검량선의 최저농도와 조작 blank값으로 구한 표준편차중의 어느 쪽이든 큰 쪽을 검출하한값 및 정량하한값의 계산으로 사용한다.

$$\text{검출하한값} = 3s \text{ (mg/m}^3\text{N)}$$

$$\text{정량하한값} = 10s \text{ (mg/m}^3\text{N)}$$

정량하한값은 사용하는 측정기기나 조건에 따라 다르기 때문에 기기의 측정조건을 설정한 경우 등 필요에 따라 측정하여 억제 기준값의 1/10 이하임을 확인 한다.

6.3 내부정도관리수행

측정분석 장비별로 내부정도관리방법에 따른 정도평가를 분기별로 실시한다. 평가결과 최소검출한계, 재현성, 직선성, 회수율 등 내부정도관리 기준을 만족하지 못한 결과를 얻었다면 당초의 측정시스템 구성과 기기분석조건 등 측정에 사용된 모든 조건을 자료화 하여 보관하고 분석조건 및 방법을 개선하고 다시 내부정도관리방법에 따라 정도 관리를 실시한다. 개선된 분석조건에 대한 자료는 당초 조건과 같이 보관한다. 내부정도관리주기는 분기 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석장비의 주요 부품 교체, 수리, 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

7. 정도관리에 관한 정리사항

정도 관리에 관한 다음의 정보를 기록하고, 데이터와 함께 정리보관 하며 자료가 요구된 경우에는 제출할 수 있도록 준비해 둔다.

7.1 시료분석절차상 규정되어 있는 것

- 7.1.1 일상적 점검, 조정 기록 (장치의 교정 등)
- 7.1.2 표준물질의 제조사 및 Traceability
- 7.1.3 분석기기의 측정조건의 설정과 결과
- 7.1.4 분석기기 종류 및 시험방법

7.2 검출 하한값 및 정량 하한값의 측정 결과

7.3 최소검출한계 측정결과

7.4 측정분석방법의 직선성, 재현성 측정결과

7.5 회수율 측정결과

7.6 조작 blank 시험 및 travel blank 시험 결과

7.7 시료채취, 전처리 조작 등의 회수시험 검증 결과

7.8 측정조작의 기록(시료채취부터 분석에 관한 기록)

7.9 측정분석장비 관리대장

7.9.1 장비명

7.9.2 측정장비의 구입시기 : 년 월 일

7.9.3 점검현황 : 일간, 주간, 월간 점검사항

7.9.4 유지보수내역 : 성능유지를 위한 주기적인 조치사항

7.9.5 사용자 및 점검자

7.9.6 수리내역 : 고장내용, 수리내역, 고장일, 수리완료일, 수리비용

7.9.7 측정장비의 유지보수·수리시 지출된 예산의 관련 영수증 보관

7.10 악취판정인 관리대장

7.10.1 악취분석요원

악취분석요원에 대한 인적사항, 근무기록, 교육사항, 외부정도관리수행실적 등을 기록한다.

7.10.2 악취판정요원

악취판정요원에 대한 일반사항과 악취판정요원선정시험결과, 악취판정시험결과(정답율 등), 악취판정시험 횟수 등

8. 외부정도관리

분석기관은 외부정도관리프로그램의 참여와 분석기관간 측정방법의 비교검토를 통하여 측정분석의 정밀도 및 정확도의 향상에 노력하여야 한다.

악취공정시험방법 제·개정 경과

I. 악취공정시험방법 제정 고시(2005. 2.22)

《국립환경연구원 고시 제2005-4호》

- 제1장 총칙
- 제2장 일반시험방법
- 제3장 공기회석관능법
- 제4장 기기분석법
- 제5장 현장연속측정방법,
- 부록 악취측정의 정도관리

부 칙

제1조(시행일) 이 공정시험방법은 고시된 날부터 시행한다.

제2조(다른공정시험방법의 개정) 대기오염공정시험방법 중 다음과 같이 개정한다.

대기오염공정시험방법 중 악취편 전체를 삭제한다.

목차 중 대기편과 악취편의 구분을 삭제한다.

II. 악취공정시험방법 개정 고시 (2007. 10.4)

《국립환경과학원 고시 제2007-17호》

- 제3장 공기희석관능법 개정
- 제4장 기기분석법 제6항, 제7항 추가
- 제5장 현장연속측정방법 제7항, 제8항 추가

부 칙

제1조(시행일)

- ① 제3장 공기희석관능법, 제4장 제6항 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸아이소뷰티르케톤, 뷰티르아세테이트, 스타이렌, i-뷰티르알코올 시험방법, 제5장 제7항 저온농축장치를 이용한 휘발성물질류의 연속측정방법은 2008년 1월 1일부터 시행한다.
- ② 제4장 제7항 프로피온산, n-뷰티르산, n-발레르산, I-발레르산, 시험방법, 제5장 제8항 고효율막채취장치를 이용한 유기산류의 연속측정방법은 2010년 1월 1일부터 시행한다.