

# 제 1 항 전기냉각/주사기 주입방법의 황화합물 측정방법

## 1. 개요

대기 중에 존재하는 미량의 황화합물을 현장에서 연속으로 측정하기 위한 장치로서 시료 흡인펌프를 사용하여 일정량 전기냉각(펠티어냉각)저온농축관에 농축한 다음, 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  $230 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  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 모세관컬럼

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

## 3. 측정장치 및 구성

이 시험방법을 위한 장치의 기본구성은 크게 열탈착장치(TDU 등), 기체크로마토그래피(GC/PFPD)로 구성된다.

### 3.1 기체크로마토그래피(GC/PFPD)

대기 중 수 pg 대의 영역으로 존재하는 황화합물을 분석하기 위해, 검출능이 뛰어난 특성을 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.

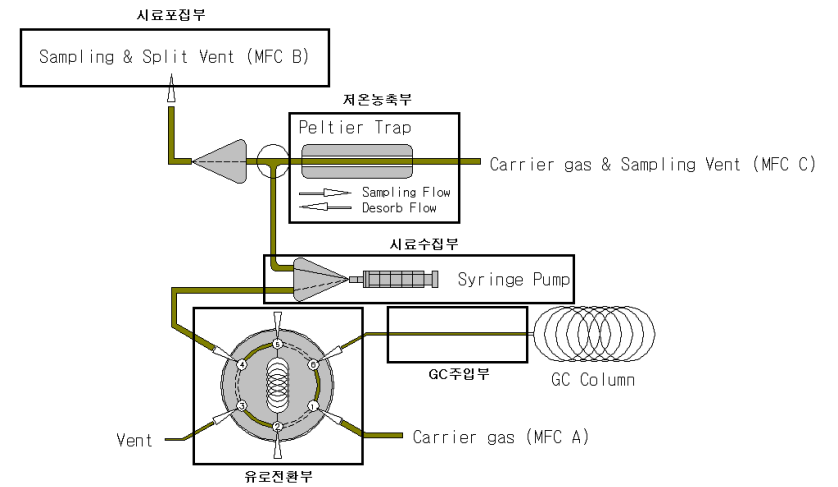


그림 1. 저온농축시스템 구조

### 3.2.1 시료 포집부

#### 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)

TDU 시스템 내부에 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 Set Point Voltage (0~5 V DC)를 주어 MFC가 정확하게 조절될 수 있도록 하는 장치이다.

#### 3.2.1.4 수분 전처리 장치

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

#### 3.2.2.1 저온농축부

전자 냉각장치(펄티어 냉각장치)가 있어, 펌프에 의해 포집되는 시료들이 액체상태 대신 전기적으로 -30 ℃이하의 저온으로 냉각 농축 되었다가 열탈착 한다. .

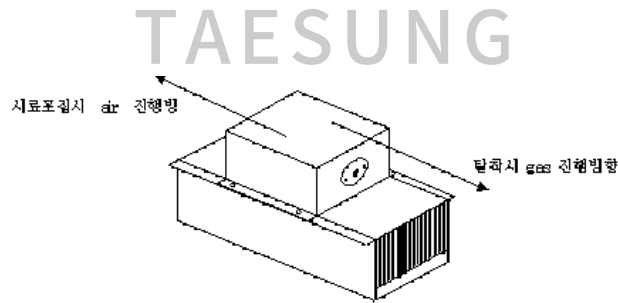


그림2. 저온 농축부

탈착 유량은 MFC에 의해 정확히 제어되는 유량이며 주사기펌프에 포집되는 유속과 동일한 값이다. 탈착 유량(flow)과 분할비만 정하면 TD 시스템에 의해 자동으로 계산 되어 탈착과 분할이 이루어진다.

#### 3.2.1.2 저온농축관

저온 트랩은 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 주요구성은: 6-port valve(24V CE certified Electrical valve), 2,3 way solenoid valve(Low Internal Volume)

**3.2.3.1** 초기 모드에서는 6-port valve를 통해 GC에 carrier gas를 정해진 유속으로 MFC에 의해 조절되어 공급된다.

**3.2.3.2** 시료포집단계 전에 2,3 way solenoid valve를 이용하여 purge 단계로의 전환과 시료 포집 시 시료를 저온농축부에 농축시키기 위한 유로 전환을 수행한다.

**3.2.3.3** 시료 농축과정이 완료되면 흡착트랩의 내부를 carrier gas 분위기로 만들기 위하여 일정시간 purge를 시켜주고 정해진 온도로 탈착을 한다. 이때 6-port valve에 장착된 syringe pump를 가동시켜 탈착되어 나온 시료를 syringe 내로 유입시킨다.

**3.2.3.4** 유입된 시료는 루프(loop) 등과 같은 다양한 GC 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 Nafion Dryer를 사용하는 방법, 전자 냉각(켈티어)방식으로 시료채취도입부(Tube)를 저온으로 유지하여 수분을 응결시켜 제거 하는 방법, Cryogenic 으로 제거하는 방법으로 수분 제거 효율 95 %이상의 장치를 사용하여야 하며, 수분 제거 장치에 의해서 시료의 변질이 없어야 한다. Nafion Dryer를 사용할 경우, Dryer에 Air 또는  $N_2$  가스를 먼저 2분간 흘려보내(purge) 시료의 삼투효

과가 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 Glass Fiber Filter나 Silanized Glass Wool과 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)

저온 농축부의 온도가 설정온도에 도달 시 시스템을 작동시키면, 소형 펌프가 작동되면서 MFC에 의해 정해진 유량과 시간으로 샘플 통과라인을 분석하고자 하는 외부대기 시료로 평형화(purge) 시킨다.

#### 7.2.1.2 시료채취(Sampling)

2,3-way valve를 사용하여 테트라백, 캐니스터, cylinder, 외부대기 등 다양한 샘플링 방법을 이용하여 설정된 시간동안 MFC와 소형 pump에 의해 저온 농축부의 저온 농축관에 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, 3way solenoid valve가 작동하면서, 수초 내에 탈착온도로 저온 트랩을 가열시키고, 정해진 시간과 분할비에 맞게 자동으로 유량을 조절하며 주사기펌프가 작동하여 감압에

의해 시료를 탈착시키면서 syringe에 농축된 시료가 포집된다.

### 7.2.1.5 GC 주입

주사기에 이동된 농축된 시료는 6-port valve를 이용하여 유로 변환과 함께 loop 등과 같은 GC주입 전 단계를 거쳐 GC에 주입되면서 분석이 시작된다. 이때 GC로 주입 되는 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 H<sub>2</sub>S 15.2 pg, MM 11.3 pg, DMS 11.2 pg, DMDS 14.9 pg 이하 이어야 한다.

표1. 기기분석조건(예)

GC 조건		PPFD 조건		저온농축장치(TD) 조건	
컬럼	VP1, 50m×0.32mm×5 μm	검출기온도.	250 ℃	시료채취유량	50mL/분
컬럼유량	1.6 mL/분	유속(mL/분)	공기=10.7	저온농축온도	-30 ℃
초기온도	40 ℃		H <sub>2</sub> =10.0	탈착온도	90 ℃
최종온도	200 ℃	운반가스	He(13.8psi)	탈착시간	2 분
초기시간	5 분			탈착유량	5mL/분
최종시간	5 분				
승온속도	15 ℃/분				

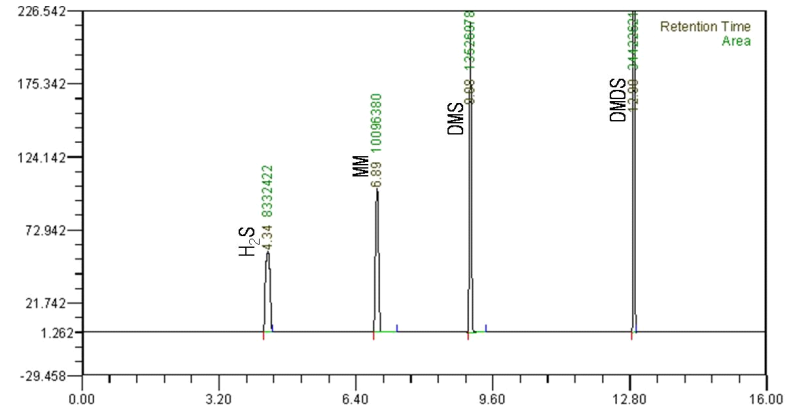


그림 3. 혼합 황화물의 분석 크로마토그램

TAESUNG