

## 제 5 항 저온농축장치를 이용한 스타이렌 연속측정 방법

### 1. 개요

도입부에 저온농축장치를 사용하여 대기 중의 공기를 직접 채취하여 저온농축관에서 농축한 후, 2단 열탈착하여 고분리능 모세관컬럼을 이용한 기체크로마토그래피에 의해 분석대상물질인 스타이렌을 분리하여 기체크로마토그래피의 검출기(FID 등)로 현장에서 바로 분석한다.

### 2. 용어정리

#### 2.1 모세관 컬럼(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 컬럼을 사용한다.

#### 2.2 저온흡착관의 안정화(Conditioning)

흡착관을 사용하기 전에 열탈착 장치에 의해 불활성 기체가 흐르는 상태에서 보통  $230 \pm 10$  °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

저온농축분석법에 사용되는 Online Gas chromatograph는 다음의 그림 1에 나타난 것처럼 대기 중의 공기를 직접 채취하여 저온농축과 농도 분석을 1 시간의 주기로 연속 측정하는 시스템이다.

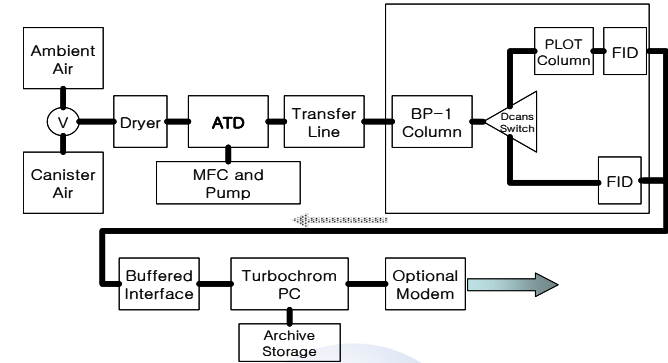


그림 1. 저온농축분석법에 사용되는 Online Gas chromatography system 개략도

### 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 유리 trap으로 구성된다. 시료채취기간 동안 진공펌프에 의해 trap를 통해 약 600 mL의 시료 또는 표준가스가 유입되고 이 trap은 시료대기중의 시료가 흡착관에 잘 흡착될 수 있도록  $-10$ °C로 냉각되어 진다. 시료채취가 끝나면 트랩은 가열되고 시료의 탈착이 이루어진다. 탈착된 시료는 운반가스(carrier gas)에 의해 이동관을 통해 GC의 분리컬럼으로 유입된다.

##### 3.1.1.3 SPT(시료농축트랩)

시료를 분석하기 위해서는 농축과정을 거쳐서 GC 분리관에 주입하여야 한다. 농축방법은 6-port switching 밸브를 이용하는데, 여기에 sampling loop를 장착하여 이를 전기냉각방식의 저온농축으로 냉각하여 시료농축이 일어나게 한다. 실제 시료에는 수분이 존재하므로 저온에서 수분의 응축으로 인하여 저온농축관이 막힐 수 있다. 이를 해

결하기 위하여 루프에 pyrex glass bead를 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 Glass, Steel Fused Silica의 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  $\mu$ m 인 것을 사용하나 분석대상물질에 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 칼럼을 사용하지만 두 개의 칼럼을 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 회석관련 정도관리 요소

검량선 작성 또는 측정의 정도관리를 위하여 표준가스의 구입 및 회석시 관리되어야 하는 정도관리 요소는 다음과 같다.

#### ① 밸브 및 도입관 Cleaning

회석장치와 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 회석장치에 있는 유량 교정 장치에는 회석용 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 Desorbtion) 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 검량선을 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 체크되어야하고 유지되어야 한다. 아래의 표 2를 참고할 수도 있다.

표 2. 측정장비의 운전조건

저온농축관		기체크로마토그래피	
장치부	설정값	장치부	설정값
저온농축열세척온도	325 °C	컬럼 1	PLOT (0.32 mm, 50 m, 5 m)
저온농축시 온도	-10 °C	컬럼 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 검량선의 작성

표준가스의 확보와 회석을 기초하여 각각의 분석대상성분에 해당되는 혼합 표준가스를 농도별로 확보하거나 회석장치를 사용하여 농도별로 표준가스를 발생시켜 검량선을 작성한다. 표준가스는 생산자가 이미 품질과 불확도를 보증한 것을 구입하여 사용하며, 회석장치를 사용

하여 농도별로 표준가스를 발생시켜 검량선 작성용으로 사용할 때는 1ppm의 혼합표준가스를 교정기관에서 유량조절계가 교정 유지된 회석장치를 사용하여 세척이 완료된 canister에 1, 5, 10 ppb의 농도로 회석한다.

회석이 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 피크로부터 피크의 높이 또는 면적을 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 각각의 양을 구하여 시료중의 농도(ppb)를 산출한다.

