

## 제 2 항 메틸머캅탄, , 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-모세관 칼럼 기체크로마토그래피 분석법과 저온농축-충전형 칼럼 기체크로마토그래피법(이하 GC로 한다)을 분석방법으로 한다. 황화합물은 악취방지법상 단일악취물질로서 지정악취물질로 정하고 있으며 배출허용기준은 표 1과 같다.

표 1. 황화합물의 배출허용기준

물질명	배출허용기준(ppm)		엄격한 배출허용기준의 범위(ppm)
	공업지역	기타지역	공업지역
메틸머캅탄	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

황화합물은 단일악취물질로서 시료는 부지경계선에서 채취한다. 이 방법으로 분석 가능한 농도범위는 0.1~50 ppb(nmole/mole) 농도의 대기 중 황화합물 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 모세관 컬럼(capillary column)

본 시험방법에서는 모세관 컬럼을 사용하고, 저온농축온도 및 열탈착장치의 구성에 따라서 내경 및 필름두께를 선택하여 규정물질의 항목별 검출 분리능이 1이상(R≥1) 되는 컬럼을 사용한다.

#### 2.3 저온흡착관의 안정화(Conditioning)

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

### 3. 측정장치 및 기구

#### 3.1. 측정장치

##### 3.1.1 시료채취장치(흡인상자)

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.

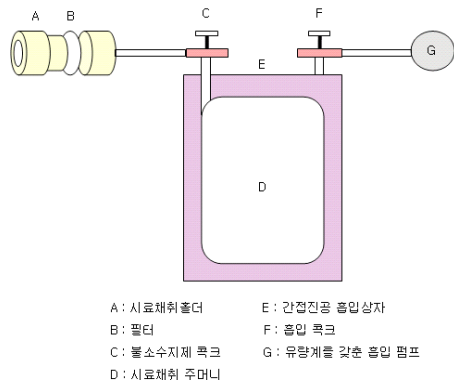


그림 1. 시료채취 장치 (흡인상자 방법)

### 3.1.2 저온농축장치-모세관칼럼 GC

그림 2와 같이 구성되어 있으며, 다음과 같은 조건을 구비해야 한다. 시료채취주머니에서 저온농축장치로 시료가 도입되는 관(tubing)은 황화물의 흡착과 탈착에 영향이 적은 sulfonert제질의 관 혹은 silico 제질의 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 DMCS<sup>1)</sup>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)

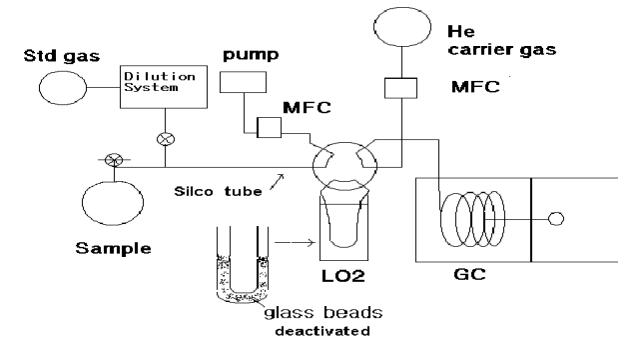


그림 2. 저온농축장치 - 모세관칼럼 GC 분석장치

### 3.1.3 저온농축-충전형칼럼 GC

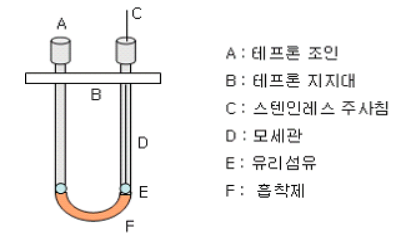


그림 3. 저온 농축관

저온농축관은 그림 3과 같이 구성되어 있고 다음의 조건을 구비하여야 한다. 저온농축관은 경질유리 또는 불소수지제 로서 내경이 3~4 mm 를 사용한다. 빈 저온농축관 내부를 10 N인산으로 세척하고, 건조시킨 후 피검성분 분석에 사용하는 것과 같은 종류의 기체크로마토그래피 충전제<sup>2)</sup> (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 유리솜으로 막는다. 저온농축관은 시료의 채취 시 -180 °C이하의 온도를 유지할 수 있는 장치이어야 하며 열탈착을 위해 가열

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)

장치와 보온장치<sup>3)</sup>가 필요하다.

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

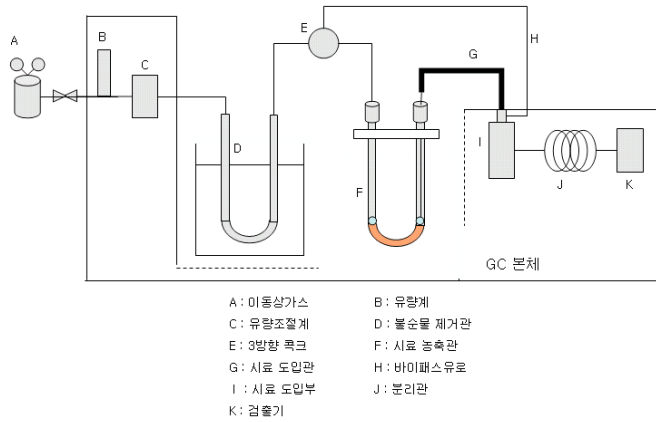


그림 4. 저온농축장치 - 충전형컬럼 GC 분석 장치

### 3.1.5 전기냉각저온농축- 모세관컬럼 GC

저온농축장치는 크게 시료채취부, 저온농축관, 유로전환부, 시료수집부, GC주입부로 구성된다. 시료는 시료채취부를 거쳐 저온농축관에 농축이 되고, 다시 재 탈착되어 GC 주입부를 통해 GC로 주입된다.

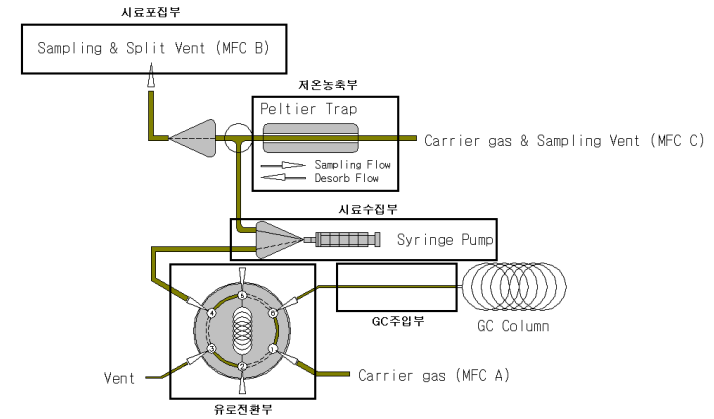


그림 5. 전기냉각저온농축장치- 모세관컬럼 GC 구성

저온농축장치는 1~600mL/분 용량의 유량조절이 가능한 전자유량조절장치(Digital Mass Flow Controller)가 있어야 하며 유량 1 L/분 용량 이상의 펌프로 시료를 흡입할 수 있어야 한다. 시료채취주머니에서 저온농축장치로 시료가 도입되는 관(tubing)은 황화물의 흡착과 탈착에 영향이 적은 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 장치<sup>4)</sup>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 흡착제를<sup>5)</sup> 채워 사용한다.

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

열탈착장치로 열탈착 시 주사기펌프(syringe pump)를 이용하여 감압을 걸어 주는 원리로 5 mL 미만의 주사기(syringe)에 탈착된 시료를 이동시키고, 이동된 농축시료는 loop 등과 같은 GC 주입 전 단계를 거쳐 GC로 주입시켜 분석한다.

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

3) [보온 및 가열장치의 예]

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

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

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

농축을 하고 저온농축관을 열탈착에 의해서만 시료 탈착하여 모세관컬럼GC로 이송하는 방법을 적용하는 경우에는 황화수소의 회수율이 감소될수 있으며 수분의 영향을 상대적으로 많이 받을수 있다. 시료도입전에 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 µL)

**3.2.4** 시료채취주머니(5 L이상의 테프론, 테트라 또는 폴리에스테르재질)

**3.2.5** 모세관 컬럼 : GS-Q, DB-1 등

**3.2.6** 충전형컬럼의 분리관

유리체 또는 불소수지재로서 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 디메틸디크로로실란(dimethyldichlorosilane)으로 처리하고 β,β-oxydipropyonitrile을 25 %흡한 것(또는 이것과 동등 이상의 성능을 가진 것)을 사용한다.<sup>6)</sup> (TCEP 등)

## 4. 표준물질 및 시약

### 4.1. 표준물질

6) β β'-ODPN = β β' -Oxydipropyonitrile 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 DMS와 SO<sub>2</sub>의 분리가 잘 안되며, 황화수소 피크의 꼬리끝기가 약간 일어난다. β β'-ODPN 컬럼은 COS, CS<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>의 분리가 양호하고 모든 성분의 분리가 잘되나, 컬럼의 수명이 짧은 단점이 있다. 위 컬럼은 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, H<sub>2</sub>S와 COS, MeSH과 CS<sub>2</sub>, DMS와 SO<sub>2</sub>의 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 메틸머캅탄** : 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, 메틸머캅탄, 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 표준가스회색방법

### 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. 경질유리병<sup>7)</sup>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 머캅탄 가스 1 mL 를 기체주사기로 채취하여 위의 용기에 주입하고, 1 분간 교반한다. 여기에 다이메틸 설파이드 3 µL를 마이크로주사기(micro-syringe)에 채취하여 용기에 주입하고, 기화시킨 후 1 분간 교반하고, 다이메틸 다이설파이드 4 µL를 마이크로주사기에 채취하고 용기에 주입하여 기화시킨 후 1 분간 교반하고, 10분 이상 방치한다. 이렇게 제조된 고농도 ppm 표준물질을 일정량 취하여 이를 유리병이나 폴리머 백에서 질소로 희석하여 ppb 농도의 표준물질로 사용 한다.

7) 시료가스 채취용기(진공병)을 인산 처리는 0.05N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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.

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

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

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

#### ① 다이메틸 설파이드

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

#### ② 다이메틸 다이설파이드

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

### 4.3.2 투과관법

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

### 4.3.3 표준가스희석방법

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 측정전에 만들어 사용 한다.

## 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 불소수지계 콕크에 접속한다. 불소수지계 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. 시료가스채취장치를 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 부식기체나 먼지가 적고, 실온 5~35 °C, 상대습도 85 %이하로서 직사광선이 쬐이지 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 컬럼의 부착 및 기체 누출시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 제조된 컬럼을 장치에 부착한 후, 운반기체의 압력을 사용압력 이상으로 올리고, 컬럼 등의 접속부에 누출시험<sup>8)</sup>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) 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 피크의 머무름 시간과 분리도를 나타낸다.

**6.3.2.2** 표준품 및 시료의 정량결과를 나타낸다. 표준품 및 시료의 분석크로마토그램에서의 피크 적분량결과와 표준품의 검량선결과를 나타낸다.

**6.3.2.3** 시료의 측정결과 검량선에 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 측정 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차에 3.14<sup>9)</sup>를 곱한다.

### 6.5.2 분석정밀도 및 직선성

동일한 시간동안 동일한 조건에서 3 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 피크 (peak)의 머무름시간(RT: Retention Time)의 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



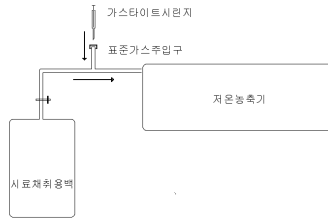


그림 6. 표준시료 주입방법

### 6.5.3.2 상대습도를 함유하는 공시료가스 제조 방법<sup>10)</sup>

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

시료공기중의 수분증기 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.

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

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 H<sub>2</sub>O의 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, H<sub>2</sub>O의 몰수를 구하면 아래와 같다.

$$n = \frac{(0.02454\text{atm}) \times (6\text{L})}{0.08205(\text{L atm/K mole}) \times (297\text{K})}$$

$$= 0.00610\text{ mole s of } H_2O \text{ required for } 100\% \text{ RH in the canister} \quad (\text{식 6})$$

H<sub>2</sub>O의 몰수(n)가 계산되어지면 21 ℃ 일때 대기 중 상대 습도의 %에 따른 수분의 부피를 구하면 다음과 같다.

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

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

#### 6.5.4 저온농축장치 회수율측정

농축장치의 회수율 측정은 “6.5.3 회수율측정 표준시료 주입방법”에 따라 황화물 표준 가스를 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(law data)는 정도 관리철에 같이 보관 하여야 한다.

### 7. 분석절차

#### 7.1 저온농축-모세관 컬럼 GC분석법

##### 7.1.1 측정원리

시료채취주머니에 채취한 황화물 시료를 저온농축장치에 농축한(냉매사용하여 -183℃ 이하) 다음 탈착과정을 거쳐 GC로 주입되어 분석된다. 측정은 시료의 채취, 농축, 컬럼 주입 단계로 이루어지며, 검출기로는 미량 황화물의 검출이 가능하고 직선성이 좋고, 황화물을 선택적으로 검출할 수 있는 불꽃염광광도검출기(FPD), 펄스형불꽃염광 광도검출기(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 분석 시스템이 오염되지 않고 깨끗한 상태인지 공시험(blank)을 한다. 저온농축관을 액체 냉매에 담그고 -183 ℃이하<sup>11)</sup>를 유지한 상태에서 시료채취주머니의 고순도 질소 100 mL 를 시료 주입구에 연결하여 농축이 일어나게 한다. 시료농축이 끝나면 시료 주입밸브를

11) 액체알곤, 액체산소등을 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.

잠그고 GC를 시작 한 후 밸브를 주입모드(injecting)로 전환 후 곧바로 액체산소를 제거하고, 뜨거운 물 혹은 가열장치를 사용하여 80~90 ℃의 조건으로 농축 성분을 열탈착을 시켜 GC 모세관컬럼으로 이동시킨다. 저온농축 된 시료를 3분간 탈착(cold trap desorb) 시킨 후 저온농축관의 정제를 위하여 저온농축관을 GC 분석시간 동안 약 150 ℃ 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 GC용 셉텀(septum)을 달아 여기에 주사기로 소량의 시료를 주입할 수 있도록 한다. 깨끗한 시료채취주머니 5 L에 공기(예: 제로에어가스<sup>12)</sup>) 상대습도 60 % (이하 공시료 가스)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 기체크로마토그래피 분석 장치에 접속한다(이미 연결된 시스템은 이 단계를 생략). 연결된 저온농축축관에 운반가스를 흘려 유량 및 검출기의 안정을 확인 후, 액체산소를 제거하고 -180 ℃이하 에서 탈착 온도까지 약 1분간 가열하여 탈착된 시료를 GC 컬럼에 주입하여 분석한다.

표 3. 저온농축-모세관컬럼GC에 의한 황화물 분석조건(예)

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

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



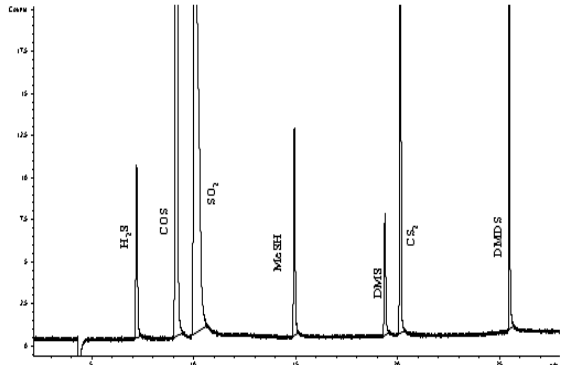


그림 7. 저온농축-모세관칼럼GC에 의한 황화물 분석결과(예)

### 7.1.5 검량선의 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 검량선을 작성한다. FPD와 PFPD 검출기인 경우에는 검출기의 황성분에 대한 감도가 농도의 제곱에 비례하므로 감도(피크면적)에 제곱근을 취하여 검량선을 작성한다.<sup>13)</sup>

### 7.1.6 농도의 계산

ppm 농도의 표준가스를 농축장치에 주입하여 얻은 검량선 으로부터 시료 농축관에 농축된 황화수소, 메틸머캅탄, 다이메틸 설파이드, 다이메틸 다이설파이드의 양(25 ℃, 1 기압조건의 시료의 양(μg)을 구하고 다음 식에 의하여 대기 중의 농도(umole/mole, 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, umole/mole)

C<sub>1</sub> : 대기 중의 황화물 성분의 농도(μg/L)(25℃, 1기압에서)

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

I = a x C<sup>2</sup> 으로부터 square-root I = a x C

A : 저온농축관에 농축된 황화물 성분의 양(μg)

V' : 저온농축관에 주입된 시료가스의 양(L)

V : 저온농축관에 주입된 시료가스의 양(L)(25℃, 1기압에서)

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	0.0000	
다이메틸설파이드	0.00	0.0000	
다이메틸다이설파이드	0.000	0.0000	

## 7.2 저온농축-충진형컬럼 GC분석법

### 7.2.1 측정원리 : 7.1.1 측정원리 참조

### 7.2.2 채취시료의 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 공시험(blank)을 한다. 시료농축장치는 사용 전에 고순도 질소가스를 통과시키면서 110 ℃에서 가열 배기하여 방해물질을 제거한 후 바탕시험을 행하여 방해성분이 농축장치에 없는 것을 확인한다. 그림 8과 같이 저온농축관을 액체산소 혹은 액체냉매용기에 담그고 -183 ℃정도를 유지한 상태에서 시료채취주머니의 고순도 질소 100 mL 를 시료 주입구에 주입하여 농축이 일어나게 한다.<sup>14)</sup> 저온농축관에 채취된 시료는 밸브 전환 후 곧바로 액체냉매를 제거하고, 뜨거운 물 혹은 가열장치를 사용하여 80~90 ℃의 조건으로 농축 성분을 탈착을 시켜

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.

GC 칼럼으로 이동시킨다. 저온농축된 시료를 3 분간 탈착(cold trap desorb) 시킨 후 저온농축관의 정제를 위하여 GC 분석시간 동안 약 150 °C에서 가열하여 잔류된 수분과 오염물질을 제거한다. 시료의 분석은 위의 공시험과 동일하게 질소가스 대신 주입 분석한다.

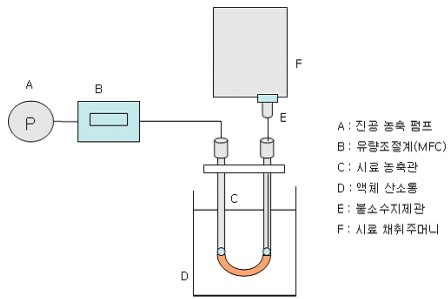


그림 8. 시료의 저온농축방법

### 7.2.3 표준시료의 농축방법

“7.1.3 표준시료의 농축방법” 참조

### 7.2.4 가스크로마토그래피 분석

피검성분을 채취한 저온농축관을 냉매로 냉각한 상태에서 가스크로마토그래프 분석 장치에 접속한다(이미 연결된 시스템은 이 단계를 생략) 연결된 저온농축관에 운반 가스를 흘려 유량 및 검출기의 안정을 확인 후, 냉매를 제거하고 -183°C에서 탈착온도 까지 약 1 분간 가열하여 탈착된 시료를 충전형컬럼GC에 주입하여 분석한다.

표 4. 저온농축-충진형 칼럼GC에 의한 황화물 분석조건(예)

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

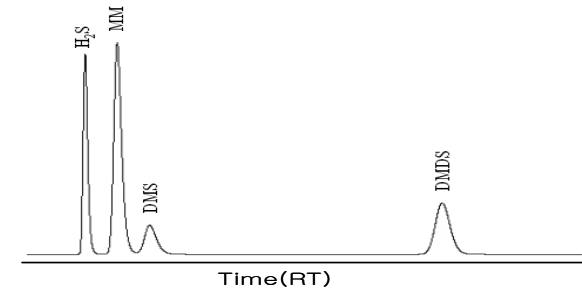


그림 9. 충전형칼럼- GC를 사용한 크로마토그램

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 전기생각저온농축-모세관컬럼 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°C이하)이 이루어진다. 주사기펌프(Syringe pump)로 이동된 농축된 시료는 모세관컬럼GC로 주입되고, 컬럼에 의해 분리된 후 검출기에 의해 분석 된다. 또한 저온농축된 시료는 열탈착에 의해 모세관컬럼GC로 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 공시험(blank)을 한다. 저온농축관을 -30 °C 이하를 유지한 상태에서 시료채취주머니의 고순도 질소 100 mL/min 를 MFC와 진공 펌프를 이용하여 시료 주입구에 주입하여 농축이 일어나게 한다. 공시료의 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(loop)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	
컬럼	VP1, 50m×0.32mm ×5μm	검출기온도.	250 °C	시료채취유량	50 mL/분
컬럼유량	1.6 mL/분	유속 ( mL / 분)	공기=10.7	저온농축온도	-30 °C
초기온도.	40 °C		H <sub>2</sub> =10.0	탈착온도.	90 °C
최종온도.	200 °C	운반가스	He(13.8psi)	찰착시간	2 분
초기시간	5 분			탈착유량	5 mL/분
최종시간	5 분				
승온속도	15 °C/분				

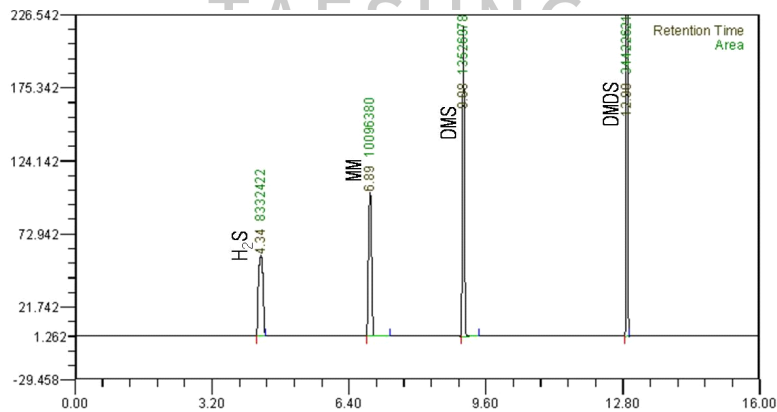


그림 10. 전기냉각저온농축-모세관GC의 황화물표준품 분석결과(예)

-10 °C 이하에서 저온농축관에 채취된 시료를 농축하고 열탈착에 의해 모세관컬럼GC 에 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 °C, 탈착 250 °C, 5 분
GC	컬럼	VF-1 MS, (60 m x 0.25 mm x 1.0μm)
	컬럼 유속	2.0 mL/분
	오븐 온도조건	60 °C(5 분), 10 °C/분 to 200 °C
	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 (°C)	200 °C(S 필터)

7.4.3 표준시료의 농축방법 : “7.1.3 표준시료의 농축방법” 참조

7.4.5 검량선의 작성 : “7.1.5 검량선 작성” 참조

7.4.6 농도의 계산 : “ 7.1.6 농도의 계산” 참조

7.4.6 결과의 표시 : “ 7.1.6 결과의 표시” 참조