

제 6 항 고효율막채취장치를 이용한 카르보닐류의 연속측정 방법

1. 개요

지정악취물질 중 암모니아와 아민류의 현장연속측정을 위한 장치이다. 암모니아 및 아민류의 연속 측정은 확산 스크리버를 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(propionaldehyde), n-부틸알데하이드(n-butylaldehyde), iso-부틸알데하이드(iso-butylaldehyde), 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. 액체크로마토그래피 시스템은 주입된 시료를 자동적으로 분리 및 정량한다.

2.1 확산 스크리버

확산스크리버는 공기가 흐르는 공기통로와 흡수액이 흐르는 흡수액 통로, 그리고 이 두통로를 분리하는 반투막의 세 부분으로 구성되어 있다. 반투막은 소수성 재질로 이루어져 있으며 10~30 마이크론(micron) 정도의 미세공을 가지고 있다. 반투막의 미세공을 통해 공기 통로로부터 채취하고자하는 성분이 흡수액 통로로 확산되어 채취된다(그림 1). 흡수액은 확산 스크리버로 주입되어 일정 시간을 확산 스크리버 내에서 머무른 뒤 빠져나간다. 이 머무름 시간 동안 암모니아 및 아민류의 채취가 일어나며 확산 스크리버를 빠져나간 뒤 주입 루프를 통과한다. 주입 루프에 채워져 있는 흡수액 시료는 일정 시간 간격으로 액체크로마토그래피 시스템으로 주입된다.

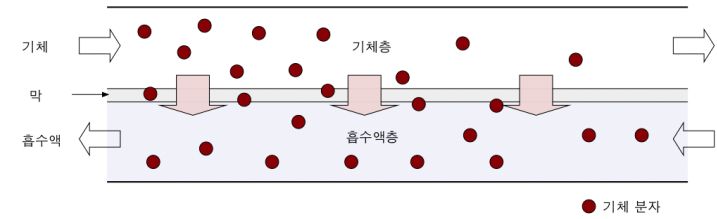
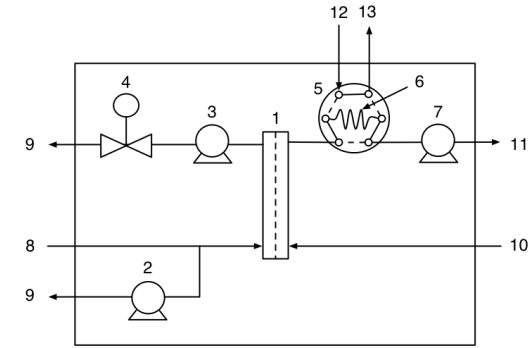


그림 1. 확산 스크리버의 채취 원리

2.2 시료채취 장치(고효율막채취장치)

시료 채취 장치의 구성은 그림 2와 같다.



1: 확산 스크리버, 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 스크리버 내로 이송된다. 확산 스크리버 내에서 채취 과정을 거친 공기는 장치 외부로 배출된다. 공기 흡입 펌프는 펌프에 의한 오염 및 기억 효과를 피하기 위해

확산 스크리버의 후단에 설치되어 있으며 공기 펌프의 후단에는 공기의 유량을 조절하기 위해 유량 조절 장치가 부착되어 있어야 한다.

2.2.3 흡수액은 이송 펌프에 의해 확산 스크리버로 이송된다. 흡수액 이송 펌프는 연동 펌프 또는 주사기 펌프를 사용하며 유량 조절이 가능해야 한다. 확산 스크리버에서 채취 과정을 거친 흡수액은 확산 스크리버를 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 크로마토그래피 시스템에 주입할 수 있어야 한다. 그럼으로써 흡수액에 포함된 분석 성분들의 바탕 값을 확인할 수 있다.

2.2.5 크로마토그래피시스템으로의 시료 주입은 주기적으로 이루어져야 하며 다음 중 한 가지 방식으로 이루어져야 한다. 첫 번째는 시료 채취 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.

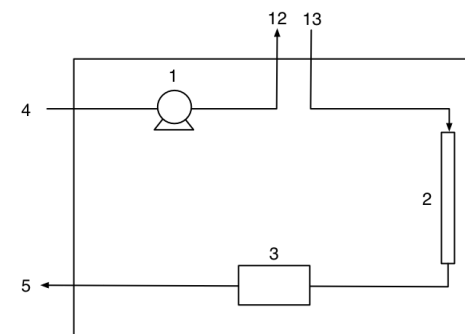
2.3 액체크로마토그래피 시스템 구성

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 피크의 검출 및 정량은 자동적으로 이루어져야 하며 저장될 수 있어야 한다.



1: 용리액 펌프, 2: 분리 컬럼, 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 시스템

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 만든 후 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 알데히드-2,4-디니트로페닐하이드라존 표준 용액

시판되는 알데하이드-2,4-DNPH 표준 용액을 사용하거나 3.1에 의해 제조된 흡수액에 9종의 알데하이드를 가해 1000 ppm의 혼합 표준 용액을 제조한다. 시판되는 표준 용액을 사용할 것을 권장한다. 표준 용액의 순도는 99% 이상이어야 한다. 표준 용액을 아세토나이트릴을 사용하여 적당한 농도로 묽혀 사용한다. 흡수액과 마찬가지로 저온에서 갈색병에 보관한다.

3.3 용리액

용리액은 아세토니트릴과 초순수를 60 : 40의 부피비로 혼합하여 제조한다. 사용되는 분리 컬럼에 따라 다른 조성의 용리액을 사용해도 무방하다.

4. 시료채취 및 분석 조건의 결정

4.1 시료 채취 조건

4.1.1 흡수액 유량

확산 스크리버내의 흡수액 흐름 통로의 부피는 100 ~ 200 μ L의 범위 내에서 결정할 것을 권장한다. 흡수액 통로의 부피는 흡수액 유량과 더불어 흡수액의 확산 스크리버내에서의 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 스크리버를 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 확산 스크리버 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 분석 조건

4.2.1 분리 컬럼은 각 성분 피크의 분리도를 고려하여 결정한다.

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 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
분리 컬럼	C18, 250 mm×4.6 mm
용리액	아세토니트릴 : 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 측정 대상 공기를 흡입하여 흡수액으로 채취하며 채취 시료를 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 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 빼내야 한다.

5.2.2 액체크로마토그래피 분석

5.2.2.1 용리액의 양과 제조일을 확인한다. 용리액은 한 달 이내에 제조된 것을 사용해야 한다.

5.2.2.2 용리액의 배출구가 적절히 배출 용기에 연결되어 있는지 확인한다.

5.2.2.3 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 스크러버의 흡수율의 검량

확산 스크러버는 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 확산 스크러버에 표준 가스를 주입한다. 표준 가스의 유량과 주입 시간은 시료 채취 조건의 시료채취유량과 흡수액의 머무름 시간으로 한다. 표준 기체는 첫 번째 확산 스크러버(A)를 통과한 뒤 두 번째 확산 스크러버(B)를 거쳐 빠져 나간다.

6.1.4 각 흡수 스크러버로부터 흡수액을 회수한 다음 이온 크로마토그래피 시스템으로 표준 가스 성분에 해당하는 피크의 높이(I_A , I_B)를 구한다.

6.1.5 두 확산 스크러버의 순서를 바꾸어 연결한 뒤 표준 가스를 흘린다. 이번에는 표준 가스가 확산 스크러버 B를 먼저 통과한 뒤 확산 스크러버 A를 거쳐 빠져나간다. 흡수액을 회수하여 표준 가스 성분의 피크 높이(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 스크러버 B의 첫 번째 연결 구성(스크러버 A → 스크러버 B)에서 채취된 표준 가스 성분의 피크의 높이(mV·분)

I_B' : 확산 스크러버 B의 두 번째 연결 구성(스크러버 B → 스크러버 A)에서 채취된 표준 가스 성분의 피크의 높이(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 사용해야 한다.

6.2.3 제조한 모든 표준 용액에 대해 각 성분의 피크의 높이를 구한 뒤 검량선을 작성한다.

6.2.4 검량선의 직선성은 검량 범위에서 $R^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

6.3 분석성분의 농도 결정

크로마토그래피 시스템으로 측정된 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 ($0.0821 \text{ atm} \cdot \text{L}/\text{mol} \cdot \text{K}$)
- 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 가져야한다