

Determination of the mole fractions of ethylene oxide and freons in medical liquefied gas mixture by GC/AED

Hyunjoo Kim, Dalho Kim¹, Arang Lim², Taek-Hong Lee³ and Jin Seog Kim¹,★

School of Liberal Arts and Sciences, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-Ro, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

¹Korea Research Institute of Standards and Science, 209 Gajeong-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon 305-340, Korea

²Gaia Gas Institute, Donggok-ri, Wosung-myeon, Gongju, Chungnam 314-861, Korea

³Department of Chemical Engineering, Hoseo University, Sechul-ri, Baebang-myun, Asan 336-795, Korea

(Received November 7, 2012; Revised November 19, 2012; Accepted November 19, 2012)

GC/AED를 이용한 의료용 액화혼합가스 중 산화에틸렌 및 프레온 가스류의 물분율 측정

김현주 · 김달호¹ · 임아랑² · 이택홍³ · 김진석¹,★

한국교통대학교 교양학부, ¹한국표준과학연구원, ²가이아기체연구소, ³호서대학교 화학공학과

(2012. 11. 7. 접수, 2012. 11. 19. 수정, 2012. 11. 19. 승인)

Abstract: Ethylene oxide (C₂H₄O, EtO) is used as a raw material for the production of ethylene glycol and other industrially important material such as ethanolamines and also used as a disinfecting agent. It is applied for gas-phase sterilization of thermally sensitive medical equipment, and for processing of storage facilities as a mixture with fluorinated hydrocarbon. In this perspective, accurate determination of the mole fractions of components in the liquefied gas mixture is required for the quality control and safety of production and use. Each component of the liquefied gas mixture has different chemical and physical properties such as vapor pressure and boiling point. Therefore, we can suppose that analytical results can be different according to the introduction method for the gas phase of upper layer, or for the liquid phase of lower layer in gas cylinder. In this study, we designed a new on-line sample injection device for the liquefied gas mixture in liquid or gas state, and applied to the analysis of liquefied gas mixture of ethylene oxide and fluorinated hydrocarbons by GC/AED (gas chromatograph-atomic emission detector). We studied performance of AED, and effect of sample introduction and selected wavelength to the accuracy and repeatability of analytical results.

요 약: 산화에틸렌(C₂H₄O, Ethylene oxide, EtO)은 에탄올아민 같은 공업적으로 중요한 물질이나 에틸렌 글리콜의 생산 원료 또는 살균제로 이용되는 물질이다. 산화에틸렌은 불화탄화수소를 분사제 또는 바탕가스로 하여 액화혼합가스로 제조되어 열에 약한 의료기기나 저장시설의 소독에 널리 사용되고 있다. 액화혼합가스의 생산 및 사용 시 품질관리 및 안전관리를 위해 각 성분의 물분율을 정확히 측정할 필요

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-5003 Fax : +82-(0)42-868-5033

E-mail : jkim@kriss.re.kr

가 있다. 휘발성 액체시료 중 각 기체성분들은 증기압이나 끓는점 등과 같이 물리·화학적 성질이 다르므로 물분을 측정 시 실린더 내부의 상층에 평형을 이루고 있는 기체시료 또는 하층의 기화되지 않은 액체시료를 직접 측정기기에 주입하는 방법에 따라 측정 결과가 다를 수 있다. 본 연구에서는 액화혼합가스를 액체 또는 기체 상태로 주입할 수 있는 새로운 온라인 시료도입장치를 고안하고 GC/AED (gas chromatograph-atomic emission detector)를 사용하여 산화에틸렌과 불화탄화수소 액화혼합가스를 측정하였으며 AED의 검출특성, 기기에 주입 시 시료의 상태, 측정파장에 따른 측정결과의 정확성 및 반복성을 조사하였다.

Key words: standard gas, GC/AED, liquefied gas, mole fraction, ethylene oxide, hydrofluorocarbon, on-line sample injection device

1. 서 론

산화에틸렌(Ethylene oxide, EtO)은 고리형 에테르의 하나로 상쾌한 냄새가 나는 무색의 반응성이 큰 가연성 기체이며 에틸렌 글리콜, 에탄올아민 등의 생산에 다양하게 이용되며 열에 민감한 의료기구나 식품 등의 살균에 사용된다. 한편 chlorodifluoromethane (CHClF₂, R-22), 1-chloro-1,2,2,2-tetrafluoroethane (C₂HClF₄, R-124) 등은 무색, 무취의 불화탄화수소 가스로 각종 용매, 분사제, 냉매, 발포제, 불소수지 제조 원료로 사용된다.

산화에틸렌이나, R-22, R-124 등은 냉매나 의료 장비 소독제 등 그 용도에 따라 다양한 조성으로 혼합한 후 액화하여 사용하고 있다. 따라서 액화혼합가스의 품질관리 및 안전관리를 위해 액화혼합가스를 구성하는 각 화학종의 물분율을 정확히 측정할 필요가 있다.

지금까지 기체, 액체 또는 고체 상태의 환경시료 또는 플라스틱 제품 등에서 산화에틸렌이나 불화탄화수소류를 분석하기 위한 다양한 방법이 보고된 바 있다. 그 중 산화에틸렌의 분석을 위한 방법으로 GC/FID,¹ 유도체화 반응 후 GC/ECD²를 사용하는 방법이 보고되었다. 또한 불화탄화수소류의 분석을 위한 대표적인 방법으로 GC/FID,³ GC/MS,⁴ GC/ECD,⁵ GC/AED⁶를 사용하는 방법들이 보고되었다. 그러나 이 방법들은 가스직접주입법,⁷ 흡착제를 이용한 농축주입법,² 헤드스페이스법,¹ 용매추출 후 주입법¹ 등을 시료주입방법으로 사용한 예이며 액화혼합가스를 GC/AED에 직접 주입하여 각 성분들의 물분율을 정확히 측정하는 예는 아직까지 보고되지 않았다.

액화혼합가스 시료의 경우, 실린더 상층의 기체시료와 하층의 액체시료 중 각 성분들의 물분율이 화학종의 증기압과 물리적 상호작용에 영향을 받아 다를 수 있으므로 각 대상 성분들의 물분율을 정확히 측정하

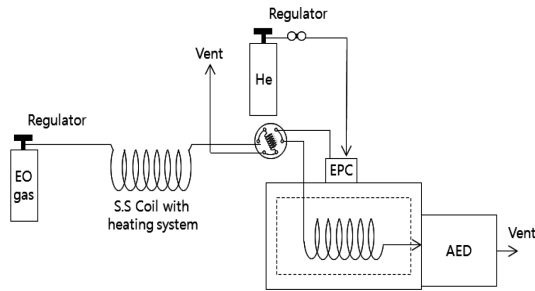
기 위해 액화혼합가스를 측정기기에 주입하는 방법에 대한 연구가 필요하다. 한편, 대상성분에 따라 감응이 다른 FID, ECD, MS 검출기와 달리 원자방출검출기(AED)는 측정 대상 화합물에 포함된 원소의 고유 방출파장에 감응하는 선택적 검출기이므로 각 화합물들의 표준가스 없이도 성분들의 피크면적 비를 사용하여 물분율을 계산할 수 있는 장점을 가지고 있으나 액화혼합가스 중 성분들의 검출감도, 선택성, 반복성 등에 대한 조사가 필요하다.

본 연구에서는 산화에틸렌, 불화탄화수소, 석유가스 등 다양한 액화혼합가스의 조성을 정확히 측정할 수 있는 방법을 개발하기 위해 이를 대표할 수 있는 시료로서 산화에틸렌과 불화탄화수소가 혼합된 의료용 액화혼합가스를 선택하여 각 성분의 물분율을 측정하는 방법을 확립하였다. 이를 위해 액화혼합가스를 액체 또는 기체 상태로 GC/AED에 주입할 수 있는 새로운 온라인 시료주입장치를 고안하였으며 실린더 내부의 상층에 평형을 이루고 있는 기체시료를 주입한 후 측정하는 방법과 하층의 액체시료를 주입 후 기화시켜 측정하는 방법을 비교하였다. 또한 액화혼합가스 표준물질을 사용하지 않고 원소의 고유한 검출파장에 감응하는 GC/AED를 이용하여 물분율을 정확히 측정하였으며 중량법으로 제조한 값과 비교하여 측정방법의 유효성을 검증하였다.

2. 실험

2.1. 표준가스 및 액화혼합가스

GC/AED의 직선성 평가를 위해 질소 바탕의 일산화탄소(CO)의 농도가 50 μmol/mol~5000 μmol/mol인 인증표준가스를 사용하였다. 본 연구에 사용한 CO 인증표준가스는 모두 치환 중량법으로 한국표준과학연구



* EO(or EtO): ethylene oxide, EPC: electronic pressure controller

Fig. 1. Schematic diagram of the measuring system.

원 대기환경표준센터에서 제조하였고, 국제적으로 정확도가 보증된 일차표준가스로 비교 검증한 혼합가스이다.^{8,9}

본 연구에 사용한 액화혼합가스는 액체펌프를 사용하여 각 성분가스를 실린더에 채우고 난 후 저울을 사용하여 채워진 액체 무게를 측정하였다. 혼합에 사용한 각 성분별 무게는 산화에틸렌 5.0 kg, R-22 13.5 kg, R-124 31.5 kg이고 제조 후 30 분 이상 흔들어서 혼합하였다.

2.2. 시료의 주입 방법

산화에틸렌, R-22, R-124 액화혼합가스를 GC/AED에 주입하기 위하여 Fig. 1에 도시한 시스템을 구성하였다. 액체 상태의 혼합가스를 GC에 주입해야 하므로, 스테인레스스틸코일에 가열장치를 연결시켜 시료를 기화시킨 후 6-포트 밸브를 통해 GC/AED로 주입할 수 있도록 고안하였다. 이 실험에서는 기화된 가스가 GC로 유입될 때 방해물질을 최소화하기 위해서 mass flow controller (MFC)를 제거하여 가열장치가 부착된 스테인레스스틸코일과 GC가 직접 연결되게 시스템을 구성하였다. 시료의 압력은 대기압과 같게 조절하였다. 시료를 액체 상태로 주입 시 가스 실린더 내에 있는 흡입관을 통해 액체 상태로 도입되도록 하였으며, 기체 상태로 주입하기 위해서는 실린더를 거꾸로 뒤집어 실린더 내부의 액체 상층에 휘발되어 평형을 이루고 있는 기체시료가 도입되도록 하였다.

2.3. GC/AED 분석

혼합가스의 분리 및 검출을 위해 GC/AED (Gas Chromatograph-Atomic Emission Detector, HP5921A, Agilent, USA)를 사용하였다. 시료는 10 μ L-sample loop을 사용하여 15:1의 split ratio로 주입하였다. GC 컬럼은 CP-PoraPLOT Q (52.5 m \times 0.53 mm I.D \times 20 μ m

Table 1. Conditions for GC/AED analysis

Specification	Condition
Oven temperature	90 °C, 10 min, 10 °C/min, 120 °C, 5 min
Carrier gas and flow	He, 5 mL/min
Column	CP 7555 CP-PoraPLOT Q (52.5 m \times 0.53 mm \times 20 μ m)
Wave length used	C-173, 193, 496 nm, H-486 nm, Cl-479 nm
Split ratio	15:1
Volume of sample loop	10 μ L

film thickness, Varian, USA)를 사용하였다. GC의 온도 프로그래밍은 90 °C에서 10 분간 유지한 후 10 °C/min으로 120 °C까지 상승시키고 5 분간 유지하는 조건을 사용하였으며 총 분석시간은 25 분이였다. GC의 운반기체는 헬륨을 사용하여 5 mL/min으로 일정 유속을 유지하였다. 마이크로파유도플라즈마(microwave-induced plasma) 장치는 물을 이용하여 냉각하였으며 heating coil의 온도는 90 °C로 유지하였다. 검출과장은 탄소 173, 193, 496 nm, 수소 486 nm, 염소 479 nm에서 측정하였다(Table 1).

3. 결과 및 고찰

3.1. GC/AED의 직선성

일반적인 GC/AED의 검출한계는 1~30 pg/s, 직선성은 10^3 ~ 10^5 범위이며 특정원소를 선택적으로 검출할 수 있다. 원자방출검출기의 직선성을 조사하기 위하여 분리관:Molsieve 5A, 30 m \times 0.53 mm; 컬럼온도:75 °C; sample loop:0.025 mL; sample flow:50 mL/min; cavity, transfer line temp.:250 °C; split ratio 5:1; carrier flow:7 mL/min; 측정과장:탄소-193 nm의 분석 조건으로 한국표준과학연구원에서 중량법으로 제조한 CO 일차표준가스(primary reference material, PRM)를 농도별로 검출하였다(Table 2). 결과에서 알 수 있듯이 중량법으로 제조된 50~5000 μ mol/mol 농도 수준의 일산화탄소 표준가스를 사용하여 원자방출검출기에서의 피크 면적을 구한 후 표준가스의 농도로 나누어 검출기의 감도를 계산하였다. 감도값들의 평균은 0.3995이였으며 상대표준편차는 0.29%이였다. 본 실험 조건에서 원자방출검출기는 1×10^2 μ mol/mol의 농도 범위에서 직선성을 유지함을 알 수 있다(Fig. 2).

3.2. 기체상 주입 결과

기체 상태의 혼합가스를 주입하여 Fig. 3과 같은 크

Table 2. List of CRMs used for testing linearity and sensitivity of GC/AED

Cylinder No.	MB2796	MC9912	MD6114	MD8520	MC1602
Component	CO-std1	CO-std2	CO-std3	CO-std4	CO-std5
Concentration (μmol/mol)	68.87	301.59	1005.9	2004.3	5164.4
Sensitivity	0.3987	0.3996	0.3996	0.4012	0.4002

*CRM: certified reference material
sensitivity: peak area/concentration

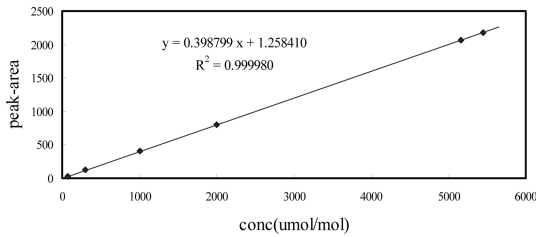


Fig. 2. Graphical illustration of linearity test for GC/AED.

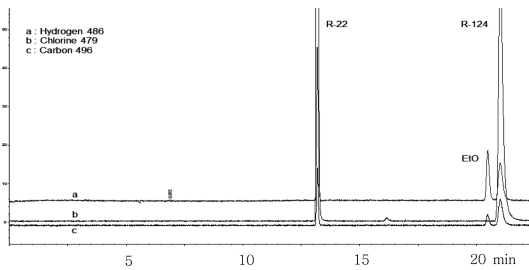


Fig. 3. Chromatogram of gas mixture on gas phase.

로 마트그램을 얻었으며, 염소 479 nm 검출과장에서는 두 번째 피크가 검출되지 않았으므로 각 피크의 용리 순서는 R-22-EtO-R-124라는 것을 알 수 있다. 원자방출검출기(AED)는 대상성분에 따라 감응이 다른 FID, ECD, MS 검출기와 달리 측정 대상 화합물에 포함된 특정원소의 고유 방출과장에 감응하는 선택적 검출기이므로 특정 화합물들의 표준가스 없이도 각 성분의 피크면적 비를 사용하여 몰분율을 계산할 수 있었다.

검출과장으로 탄소 496 nm와 수소 486 nm를 사용하여 몰분율을 3회 반복 측정한 결과를 Table 3과 4에 나타냈다. 몰분율 측정결과의 반복성(RSD %)은 탄소 검출과장에서 최대 7.7%, 수소검출과장에서 최대 3%를 보였다. 몰분율과 각 화합물의 분자량을 사용하여 액화혼합가스 중 각 성분의 무게비를 계산하였으며 그 결과 중량법으로 정확히 제조한 무게비값과 큰 차이가 있음을 확인하였다(제조 무게비값 기준 측정값의 차이 23~83%). 이 실험 결과는 예측한 바와 같이

Table 3. Analysis results of gas phase at carbon-496 nm

	R-22 (CHClF ₂)	EtO (C ₂ H ₄ O)	R-124 (C ₂ HClF ₄)
1 ^a	0.577	0.071	0.352
2	0.577	0.072	0.352
3	0.584	0.062	0.353
Average ^a	0.579	0.068	0.352
STDEV	0.004	0.0053	0.001
RSD, %	0.74	7.72	0.28
Weight, g	50.09	3.01	48.08
Weight%, gravimetry ^b	27.0	10.0	63.0
Weight%, measured ^c	49.5	3.0	47.5

a: mole fraction
b: weight percent of the liquefied gas sample prepared by gravimetry.
c: weight percent of the liquefied gas sample measured by GC/AED.

Table 4. Analysis results of gas phase at hydrogen-486 nm

	R-22 (CHClF ₂)	EtO (C ₂ H ₄ O)	R-124 (C ₂ HClF ₄)
1 ^a	0.577	0.058	0.365
2	0.583	0.056	0.360
3	0.589	0.055	0.357
Average ^a	0.583	0.056	0.361
STDEV	0.006	0.002	0.004
RSD,%	1.01	3.26	1.12
Weight, g	50.41	2.49	49.21
Weight%, gravimetry ^b	27.0	10.0	63.0
Weight%, measured ^c	49.4	2.4	48.2

a: mole fraction
b: weight percent of the liquefied gas sample prepared by gravimetry.
c: weight percent of the liquefied gas sample measured by GC/AED.

증발된 기체를 측정하였을 경우 화학종의 물리적 특성의 차이로 인해 기체상의 포화증기압이 영향을 받는 것으로 사료된다. 각 성분의 끓는점은 R-22 < R-124 < EtO (-40~10 °C) 순으로 높았으며 실험 결과도 끓는점이 높을수록 실제 제조값보다 낮게 측정되었고 그 반대의 경우는 높게 측정되었다.

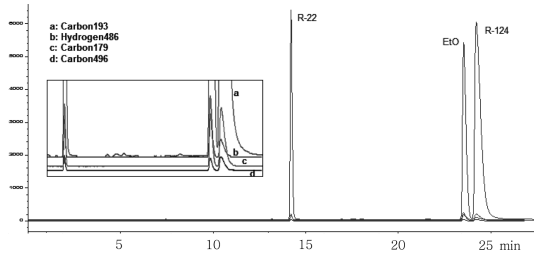


Fig. 4. Chromatogram of gas mixture on liquid phase.

3.3. 액체상 주입 결과

액체 상태의 혼합가스를 분석하여 Fig. 4와 같은 크로마토그램을 얻었으며, 검출과장으로 탄소 496 nm, 수소 486 nm, 탄소 193 nm, 탄소 179 nm를 사용하여 3회 반복 측정 한 결과를 각각 Table 5-8에 나타냈다. 검출 과장별 측정 감도는 탄소 193 nm 검출과장 사

Table 5. Analysis results of liquid phase at carbon-496 nm

	R-22 (CHClF ₂)	EtO (C ₂ H ₄ O)	R-124 (C ₂ HClF ₄)
1 ^a	0.308	0.231	0.461
2	0.309	0.232	0.459
3	0.308	0.231	0.461
Average ^a	0.308	0.231	0.460
STDEV	0.001	0.0003	0.001
RSD, %	0.25	0.14	0.24
Weight, g	26.66	10.19	62.83
Weight %, gravimetry ^b	27.0	10.0	63.0
Weight %, measured ^c	26.7	10.2	63.0

a: mole fraction

b: weight percent of the liquefied gas sample prepared by gravimetry.

c: weight percent of the liquefied gas sample measured by GC/AED.

Table 6. Analysis results of liquid phase at hydrogen-486 nm

	R-22 (CHClF ₂)	EtO (C ₂ H ₄ O)	R-124 (C ₂ HClF ₄)
1 ^a	0.311	0.229	0.460
2	0.311	0.229	0.461
3	0.312	0.231	0.457
Average ^a	0.311	0.230	0.459
STDEV	0.001	0.001	0.002
RSD, %	0.21	0.54	0.41
Weight, g	26.89	10.11	62.70
Weight %, gravimetry ^b	27.0	10.0	63.0
Weight %, measured ^c	27.0	10.1	62.9

a: mole fraction

b: weight percent of the liquefied gas sample prepared by gravimetry.

c: weight percent of the liquefied gas sample measured by GC/AED.

Table 7. Analysis results of liquid phase at carbon-193 nm

	R-22 (CHClF ₂)	EtO (C ₂ H ₄ O)	R-124 (C ₂ HClF ₄)
1 ^a	0.307	0.232	0.461
2	0.306	0.233	0.461
3	0.309	0.233	0.458
Average ^a	0.307	0.232	0.460
STDEV	0.001	0.0006	0.001
RSD, %	0.45	0.24	0.32
Weight, g	26.58	10.24	62.80
Weight %, gravimetry ^b	27.0	10.0	63.0
Weight %, measured ^c	26.7	10.3	63.0

a: mole fraction

b: weight percent of the liquefied gas sample prepared by gravimetry.

c: weight percent of the liquefied gas sample measured by GC/AED.

Table 8. Analysis results of liquid phase at carbon-179 nm

	R-22 (CHClF ₂)	EtO (C ₂ H ₄ O)	R-124 (C ₂ HClF ₄)
1 ^a	0.308	0.234	0.458
2	0.307	0.235	0.458
3	0.306	0.236	0.458
Average ^a	0.307	0.235	0.458
STDEV	0.001	0.001	0.000
RSD, %	0.35	0.52	0.05
Weight, g	26.54	10.36	62.49
Weight %, gravimetry ^b	27.0	10.0	63.0
Weight %, measured ^c	26.7	10.4	62.9

a: mole fraction

b: weight percent of the liquefied gas sample prepared by gravimetry.

c: weight percent of the liquefied gas sample measured by GC/AED.

용 시 가장 높았다(Fig. 4). 물분율 측정결과의 반복성(RSD %)은 기체상 주입결과와 대조적으로 전 검출과장에서 0.05~0.54%로 향상되었다. 또한 각 성분들의 측정결과도 중량법으로 제조한 무게비와 모두 잘 일치하였으며 수소 486 nm 검출과장에서 측정 한 결과가 제조값과 가장 작은 차이를 보였다(제조값 기준 측정값의 차이 0~1%).

4. 결 론

본 연구에서는 산화에틸렌, 불화탄화수소, 석유가스 등 다양한 액화혼합가스의 조성을 정확히 측정할 수 있는 방법을 개발하기 위해 이를 대표할 수 있는 시료로서 산화에틸렌과 불화탄화수소가 혼합된 의료용 액화혼합가스를 선택하여 각 성분의 물분율을 측정하

는 방법을 확립하였다. 이를 위해 액화혼합가스를 기기에 주입하는 방법으로 실린더 내부의 액체 상층에 평형을 이루고 있는 기체시료를 주입한 후 측정하는 방법과 하층의 액체 상태의 시료를 주입 후 기화시켜 측정하는 방법을 비교하였으며 중량법으로 정확히 제조한 값과 비교하여 각 측정결과들을 검증하였다.

그 결과 기화된 시료를 주입할 경우 화학종의 물리적 특성의 차이로 인해 기체상의 포화증기압이 영향을 받아 측정값의 정확성이 크게 저하되는 것을 확인하였다. 반면 액체 상태로 시료를 주입하여 측정하였을 경우 측정결과의 반복성(RSD %)은 0.1~0.54%이었으며 제조값 기준 측정값의 편차 백분율 0~1% 수준으로 매우 정확한 측정이 가능하였다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 한국교통대학교 교내 학술연구비의 지원을 받아 수행한 연구임.

참고문헌

1. S. J. Romano, J. A. Renner and P. M. Leitner, *Anal.*

Chem., **45**, 2327-2330 (1973).
 2. United States Occupational Safety & Health Administration(OSHA), Method 49, 'Ethylene Oxide'.
 3. United States Occupational Safety & Health Administration(OSHA), Method 113, 'Freon'.
 4. U. S. Environmental Protection Agency, EPA 524.3, 'Measurement of purgeable organic compounds in water by GC/MS', Revision 1.0, 2009.
 5. H. Sun, L. Chen, Z. Yue, G. Sun and W. Ma, *Chinese J. Environ. Sci.*, **22**, 21-24 (2001).
 6. S. R. Sousa and S. E. Bialkowski, *Anal. Chimica Acta*, **433**, 181-186 (2001).
 7. California Environmental Protection Agency, Method 431, 'Determination of ethylene oxide emissions from stationary sources', 1998.
 8. S. Y. Park and J. S. Kim, *Key Eng. Materials*, **277-279**, 523-527 (2005).
 9. J. S. Kim, D. M. Moon, K. Kato, M. Maruyama, M. J. Kao, A. Botha and M. Dimashkiet, *Metrologia*, **40**, Technical Supplement No. 08009 (2003).