

저온농축 GC/FID, FPD 를 이용한 대기 중 휘발성유기화합물의 분석

Analysis of Volatile Organic Compounds in Ambient air by Cryogenic-gas chromatography with dual Flam Ionization and Flame Photometric Detection

김만구 · 권영진 · 심해영 · 장인영
강원대학교 자연과학대학 환경학과

I. 서론

산업이 급격하게 발전함에 따라 대기오염문제와 함께 폐기물 처리 문제가 큰 사회문제로 대두되고 있다. 근래 쓰레기 매립 문제로 지역간 갈등이 심화되고 있으며, 많은 생활 쓰레기가 주변에 쌓여있는 실정이다. 공장이나 위생처리장, 하수처리장등 혐오시설에서 방출되는 물질과 함께 부패된 쓰레기에서 발생하는 가스, 소각시 발생하는 휘발성물질이 도시 주거지역에 악취문제를 야기시키는 원인물질이 되고 있다. 그리고, 대기 중의 금속성분과 휘발성 유기화합물(VOCs)은 도시환경에서 중요한 발암성 물질이거나 만성 또는 급성의 건강 장애를 일으킴으로써 공중보건상에 나쁜 영향을 미치고 있다.¹⁾

이들 화합물 중 악취강도가 큰 암모니아, 메탄탄류를 비롯한 8가지를 악취물질로 규정하고 있으며, 국내에서 악취물질의 분석은 주로 관능법에 의존하여 왔고, 1994년 1월부터 기기분석법과 공기회석 관능법이 대기오염 공정시험법에 추가 되었다.

이러한 대부분의 휘발성 유기화합물은 작업환경 등 특정 유기물질의 농도가 높은 곳을 제외하면 ppb나 ppt 수준의 매우 낮은 농도로 존재하기 때문에 분석시 농축을 병행한 크로마토그래피가 널리 이용되고 있다.^{2),3)}

본 연구에서는 대기 중 미량 유기화합물 분석용 포집 농축관, 열탈착 장치, 2단 저온농축방법 및 dual 검출장치를 제작하였다. 그리고 이 장치로 춘천시내에 위치한 간이 쓰레기 소각장, 쓰레기 야적장 및 강원대학교 내 쓰레기장에서 방출되는 휘발성 유기화합물들을 분석한 결과를 보고한다.

II. 장치의 제작

흡착관은 흡착제의 종류와 흡착관의 크기 및 재질에 중점을 두어 제작되었고, 흡착제는 Tenax 매트릭스에 흑연형 탄소를 23% 혼합한 Tenax GR을 길이 100 mm, 내경 4.7 mm, 외경 6.45 mm인 스테인레스관에 0.5 g의 Tenax GR을 충전한 다음, 양면에 3mm씩 glass wool을 채워 제작하였다.

포집된 시료의 열탈착 장치는 가열블럭을 이용하였다. K형의 열전대와 히터(120V, 150W)를, 가로 6 cm, 세로 5 cm의 직육면체 알루미늄 블럭에 구멍을 뚫어 중간에 흡착관을 끼워서 실온에서 250°C까지 가열할 수 있도록 하였다. 블럭 히터의 온도를 설정하고 제어하는 온도조절기는 Omron사의 E5CS-QKJ 디지털 온도조절기를 사용하였다.

제작한 흡착관은 질소를 20 ml/min으로 통기시킨 채로 250°C에서 24시간 숙성 시켰으며, 흡착관은 사용 전에 다시 질소를 통기시킨 채 250°C에서 30-40분간 숙성 시킨 후 냉각하여 사용하였다.

III. 돌파부피

제작한 흡착관의 돌파부피 (breakthrough volume)는 유기화합물의 주어진 농도와 흡착관 형태에서 흡착제에 최대한 흡착 할 수 있는 양과 유효흡착부피를 나타낸다. 이 실험에서 돌파부피는 흡착제를 충전한 흡착관에 유속 50ml/min로 통기하고 통기후의 농도를 측정하는 방법으로 측정하였다.

IV. 시료의 포집 및 분석 방법

1. 포집 지점

시료의 포집은 춘천시의 쓰레기를 수거 소각하는 시내에서 조금 떨어진 곳에 위치한 쓰레기 소각장과 쓰레기를 임시로 쌓아둔 춘천시 삼천동 싸이클 경기장에 위치한 야적장과 강원대학교 내 쓰레기 수거 적재함에서 하였다.

2 포집 및 분석방법

대기시료는 100cc 주사기를 이용하여 고체 흡착관에 4 l 포집하였다. 포집된 시료는 제작된 가열블럭으로 일차적으로 탈착시키고, 액체질소를 사용하여 (-40℃)로 냉각시킨 저온농축관에 탈착된 VOC를 재농축 시킨다. 그후 다시 저온농축관을 유도화가열(358℃)하여 10초간 재탈착시켜 농축된 VOC를 분석컬럼으로 주입시키는 2단 농축방법을 사용하였다. 주입된 시료의 분석은 HP-1 column(25m×0.32mm×0.52μm)을 갖춘 GC (HP 5890 series II) 를 사용하였다. 그리고, 탄화수소와 황화합물의 동시 검출을 위하여 분석 컬럼끝에 1:1 outlet splitter (Alltech Associates, Inc.)를 연결하여 분석컬럼에서 분리된 시료가 FID, FPD에 각각 도입되도록 하였다.

3. VOC의 정성 및 정량

VOC분석의 정성은 VOC Mixture (VOC Mix 2, VOC Mix 7, VOC Mix 8 Supelco Inc.)로 각 피크들을 동정하였다. 시료의 주입은 흡착관에 대한 실제 시료의 주입조건과 유사한 액체상태가 아닌 증기상태로 주입하기 위해 흡착관 앞에 septum이 들어있는 삼방밸브 스테인레스관의 주입장치를 연결하여 리본히터로 시료가 기화될 수있는 정도로 장치를 가열시켜 주었다. 그리고, 시료 주입 후의 분석과정은 포집 시료의 분석과정과 같은 방법으로 분석하였다.

V. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 Tenax-GR 흡착관의 돌파부피는 Hexane 4.1 l, Benzene 8.4 l, Toluene 18.2 l, O-Xylene 44.2 l, p.m- Xylene 38.5 l로 측정되었다.

세 지점에서 포집된 시료의 분석결과 탄화수소와 황화합물의 chromatogram이 차이가 있었다. FID에 검출되는 탄화수소는 지점에 따라 주종을 이루는 피크의 형태가 다르고, FPD에 검출되는 황화합물은 주종을 이루는 피크는 같으나 양의 차이가 있었다. 그리고, 악취물질의 종류와 양에 따라서 사람이 관능적으로 느끼는 감도가 달라짐을 확인 하였다.

이러한 원인 물질들의 좀 더 정확한 분석결과를 얻기 위하여 GC/MASS를 사용하여 정성, 정량 할 필요가 있다.

그림 1과 2는 dual 검출기로 동시에 분석한 FID, FPD chromatogram 결과를 나타내었다.

이상의 결과에서 쓰레기장의 처리형태 및 종류에 따라 방출되는 VOCs의 종류와 양이 틀리므로 휘발성 유기오염물질의 분석법이 확립되어야하며, 분석된 휘발성 유기오염물질에 관한 자료를 제공하여 대

기오염 예보체제 및 효율적인 대기오염 관리에 기여 할 수 있을 것이라 사료된다.

VI. 참고문헌

- 1) 신혜수, 김윤신, 허귀석, 1993. 실내외 공기중 휘발성유기화합물질(VOCs)의 농도조사에 관한 연구
대기보전학회지, 9권, 4호, 310-319
- 2) Lightfoot, P.D. (1992) Organic Peroxy Radicals: Kinetics, Spectroscopy and Tropospheric Chemistry,
Atmos. Environ., 26A(10), 1805-1961
- 3) 김만구 등, 1991년 제13회 대기보전학술연구발표회 요지집, 10-13

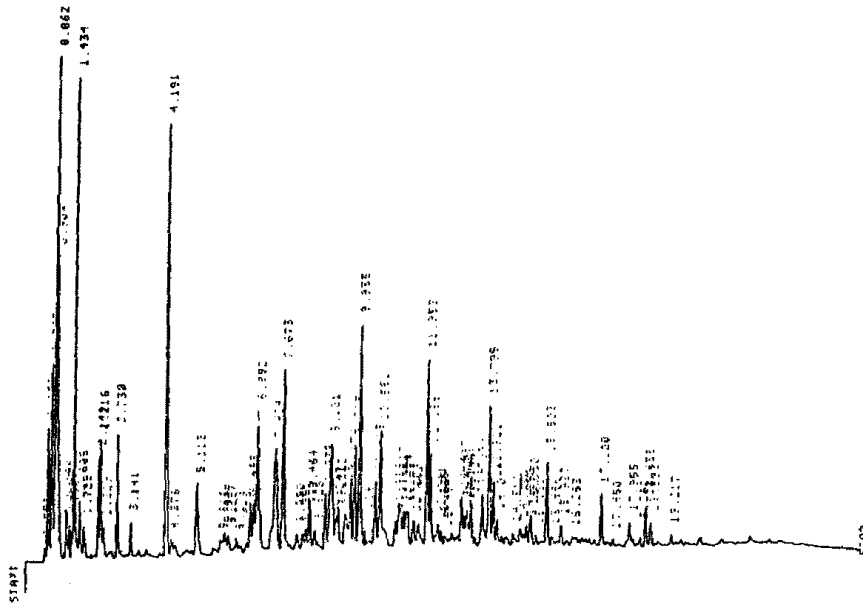


Fig1. Chromatogram of flame ionization detection

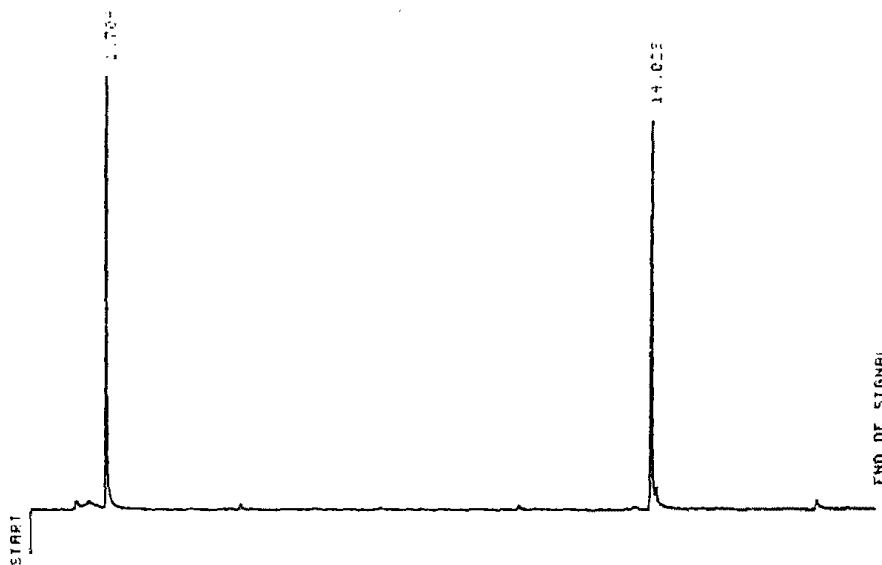


Fig2. Chromatogram of flame photometric detection