

Determination Method of Volatile Organic Compounds
(VOCs) in Ambient Air Collected in Canisters with
Analysis by GC/MS선선주 · 김병주 · 김용두 · 김진석 · 허귀석
한국표준과학연구원 유기분석그룹

1. 서론

최근들어 유해한 작업환경의 대기나 공장의 배기 가스, 또는 주변 주거 지역의 대기에서 검출되는 인체 유해 물질들에 많은 관심이 모아지고 있다. 이들 물질 중 휘발성 유기오염물(VOC)은 대기 중에 매우 낮은 농도로 존재할 뿐만 아니라 시료의 포집과 분석과정이 쉽지 않으므로 정확한 평가 및 적절한 관리가 요구되는 실정이다. 본 연구에서는 환경 대기 중에 포함된 휘발성 유기물을 채취하고 이를 정확하게 측정할 수 있는 분석방법에 대해서 조사하였다.

대기 중에 존재하는 VOC를 채취하는 방법에는 canister를 이용하는 용기포집법과 흡착제를 사용하는 흡착관법이 있으며 이들 두가지 방법은 각각의 장단점을 지니고 있어서 지금까지 많은 경우에 병행하여 사용해왔다. 이 실험에서는 canister를 이용하여 시료를 포집하고, GC-MS를 이용하여 각 성분들의 농도를 측정하였으며, 이러한 과정에서 정량분석에 영향을 미치는 인자들에 대해 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. Canister에 의한 시료포집

진공 상태의 canister를 시료포집 장소로 옮긴 후 밸브를 열어 약 1~2분 동안 외부 공기를 주입하여 대기압으로 채웠으며, 분석 시에는 진공펌프로 시료가스를 배기하여 사용하였다. 사용한 canister는 cleaning 과정을 거쳐서 blank를 확인한 후 진공배기하여 재사용하였다.

2.2. VOC 시료의 농축

Canister 용기에 담긴 시료는 GC 칼럼에 도입되기 전에 저온 농축 과정을 거치는데, 즉, 6-port switching valve에 긴 sampling loop를 장착하고 loop를 통해 주입되는 gas 시료가 액체질소에 의해 응축되도록 사용하였다. 농축된 시료는 switching valve의 조작으로 loop와 GC 칼럼을 연결시킨 후 80℃의 뜨거운 물로 loop를 가열하여 GC 칼럼으로 주입되었다. 이때 loop의 내부는 시료의 농축 효율을 높이기 위해 1mm 직경의 glass bead를 채워서 사용하였다.

2.3 GC/MS 분석 조건

GC 칼럼은 고정상이 비극성물질인 DB-1 capillary 칼럼을 사용하였고, 분석에 사용한 GC-MS는 Varian 사의 제품으로 Saturn 2000 Mass Spectrometry model이다. GC 오븐의 온도는 -60℃를 5분간 유지한 다음 250℃까지 프로그래밍함으로써 시료가 칼럼의 앞부분에서 다시 focussing되어 저분자량 시료들이 좋은 분리능을 갖도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 대기 시료를 농축하기 위해 loop를 통과시킬 때 분석에 적합한 유속 및 유량은 각각 33mL/min, 100mL이었다. 본 실험 조건에서는 끓는 점이 -30℃ 이상인 VOC 중 C2~C9에 해당하는 화합물들이 정성적으로 확인되었으며; 대기가 오염된 지역일수록 시료채취 장소에 따라 특성적인 성분들이 높은 농도

로 검출되었다. 분석의 한 예로서 실험실 내부 공기에서 얻은 total ion chromatogram을 Fig. 1에 나타내었다.

2) 정량을 위한 표준물질로서 41종의 할로젠화합물 및 방향족화합물들로 구성된 TO-14 mixture (Matheson)를 사용하였으며, 이 표준시료는 회석장치를 사용하여 실제 시료와 유사한 ppb 수준의 농도로 희석한 후 시료와 동일한 농축과정을 거치도록 하였다. TO-14 표준물질로부터 methylene chloride를 포함하는 13종의 화합물들을 정량하였으며, 농도 0.1ppb 이상에서 재현성있게 정량할 수 있었다.

3) 시료의 정량분석에 영향을 주는 인자로는 loop에 농축된 시료를 휘발시킬 때 사용하는 물의 온도, 시료의 흡착 문제, 표준시료의 수분 함유 여부 등이 있었다. 물의 온도는 고온으로 할수록 trimethylbenzene과 같은 비교적 휘발성이 작은 시료의 기화를 촉진하지만, loop에 함께 농축되어 있는 다량의 수분이 GC 칼럼으로 주입될 수 있으므로 이를 고려하여 온도를 조절하였다. 또한 실제 시료에는 어느 정도 수분이 함유되어 있으므로 용기 내벽이나 tubing에 흡착되는 영향을 줄일 수 있으나 표준물질에는 수분이 거의 없으므로 분석과정에서 흡착에 의한 손실을 가져올 수 있다. 이를 위하여 표준물질에 적정량의 수분을 주입함으로써 수분에 의한 정량효과를 보완하였다.

4) GC 컬럼에 의해 분리가 되지 않는 성분들은 selected ion을 이용하는 적분법으로 정량할 수 있었으며, GC의 일반 검출기로 사용되는 GC-FID system과 비교할 때 복잡한 시료 중의 VOC의 확인에는 GC/MS 방법이 더 유용함을 알 수 있었다.

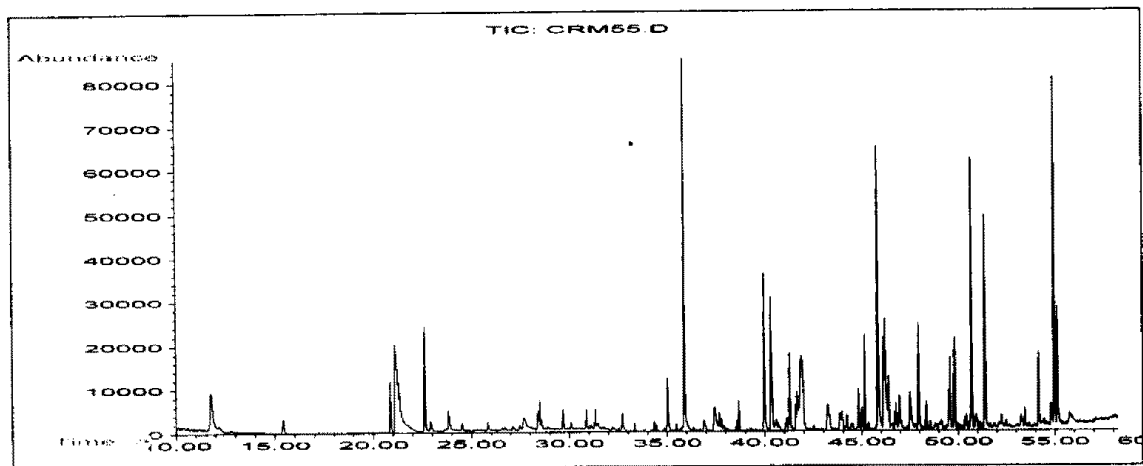


Fig. 1. Total ion chromatogram of 100mL of air sample collected in the lab.

4. 참고문헌

- 1) US EPA Method TO-14A, Determination of VOCs in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis by GC, 2nd Ed., Jan. 1997.
- 2) US EPA Method TO-15, Determination of VOCs in Air Collected in Specially Prepared Canisters and Analyzed by GC/MS, 2nd Ed., Jan. 1997.
- 3) Rhoderick, G. C. and Miller, W. R., Multipoint Calibration of a Gas Chromatograph Using Cryogenic Preconcentration of a Single Gas Standard Containing Volatile Organic Compounds, Anal. Chem., 1990, 62, 810-815.