

PA26) SPME-GC/MS를 이용한 대기중 휘발성 유기화합물의 분석 Analysis of VOCs using SPME-GC/MS in ambient air

이재환, 허귀석, 이대운¹⁾

한국표준과학연구원 유기분석실, ¹⁾연세대학교 화학과

1. 서론

휘발성유기화합물 (VOCs)은 복잡 다양한 발생원에서 배출되고 있다. 1990년에 개정된 미국 공기청정법 (US Clean Air Act Amendments, CAAA)에서는 총 189개의 화합물을 인간환경에 유해한 유해 대기 오염물질 (HAP, hazardous air pollutants)로 분류하고 있다 (MacKensie, A.R 등, 1991). 이 중 미국 EPA에서는 유해 대기오염물질로서 43개의 VOCs를 정하여, TO-14 화합물로서 일컫고 있다 (허귀석, 1999).

현재까지 보편화된 분석기술로는 시료를 농축 후 분석하는 방법이 대기중의 저농도 VOCs의 분석에 실용적인 방법이다. 현재 사용하는 분석방법은 용기에 의한 캐니스터법과 흡착제를 담은 판에 공기시료를 통과시켜 흡착제에 농축 후 열탈착 분석기로 탈착하는 방법이 주로 사용되고 있다. 분석의 재현성이나 감도 측면에서는 매우 높은 감도를 보이거나 이러한 분석방법은 고가의 장비를 필요로 하고 분석시간이 길다는 단점을 지니고 있다.

최근 SPME를 이용한 분석방법이 1990년 Pawliszyn 등에 의해 개발되었다 (Arthur, C.L 등, 1990). 이 방법은 기존의 추출방법인 액/액 추출 (LLE) 및 용매추출에서 사용되는 환경적으로 해로운 용매의 사용없이 시료의 추출과 농축과정을 한번에 수행할 수 있는 장점을 지니고 있다. 추출원리는 폴리머 재질로 코팅된 용융실리카 fiber에 시료를 노출/흡착시켜 이를 곧바로 GC 주입구에서 열탈착하는 방식이다.

본 연구에서는 실제대기와 화학실험실 공간의 시료를 Tedlar bag을 이용하여 시료를 채취한 후 SPME방법을 이용하여 농축한 후, GC/MS로 분석하여 대기 및 실내환경에서의 휘발성유기화합물을 평가하고자 하였다.

2. 연구방법

TO-14방법에서 규정된 휘발성유기화합물의 표준물질을 Tedlar bag에 옮겨 고순도 질소로 희석하여 정량을 위한 검량선의 농도로 제조하였다. 휘발성유기화합물에 대한 선택적인 SPME fiber를 선택하기 위하여 4가지 fiber를 비교하였다. 또한 휘발성유기화합물의 안정도를 Tedlar bag에서 50시간동안 테스트 하였다. 본 실험에서 사용한 분석기기는 Varian 3400CX GC를 사용하였고, 검출기로는 Varian Saturn-2000 질량분석기를 사용하였다. 분석에 사용한 컬럼은 J&W사의 DB-1 (60m × 0.32mm × 1μm)을 사용하였고 분석온도는 temperature programming을 적용하여 초기온도는 40 °C에서 4분간 유지 후, 분당 7°C로 승온하여 190 °C까지 올린 후, 다시 분당 10 °C로 승온하여 최종온도 250 °C까지 올렸다. MS의 이온화방식은 전자충격이온화방법 (EI)으로 이온화하였고, 이때 에너지는 70 eV 로 설정하였다. 시료의 정량을 위해 선택적인 이온방법 (SIM, selected ion monitoring)으로 정량하였다. 이동상 가스로는 헬륨을 사용하였으며 컬럼의 유속은 분당 1 mL를 유지하였다. 주입시료는 분할방식 (split)으로 10:1로 조정하였다.

3. 결과 및 고찰

최적의 SPME fiber를 선택하기 위하여 4가지 fiber를 비교하였다. PDMS (polydimethylsiloxane 100 μm), polyacrylate (PA) 85 μm, Carboxen-PDMS 75 μm 그리고 Carbowax-divinylbenzene (CW/DVB) 65 μm를 비교한 결과 모든 휘발성유기화합물에 대해 Carboxen-PDMS 75 μm가 가장 우수한 fiber로 나타났다. 휘발성유기화합물의 안정도를 실험한 결과 스티렌 (styrene), benzyl chloride,

1,2,4-trichlorobenzene과 dichlorobenzene을 제외한 나머지 화합물들은 비교적 안정한 형태로 나타났다. 그중 BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) 화합물들은 50시간동안 매우 안정한 상태를 보였다. 정량을 위한 검량선은 1~30 ppb로 직선성은 1,2-dichloro-1,1,2,2-tetrafluoromethane을 제외하곤 모두 0.99이상을 보였으며, 재현성은 평균 8.8%를 나타내었다. 이 방법을 적용하여 얻은 검출한계는 10 ppt ~ 0.93 ppb를 보였다. 실제 대기 및 실험실 환경에서 이 방법을 적용한 결과 다량의 화합물들이 검출되었으며, 실제 대기와 실험실환경에서 배출된 농도 수준은 0.04 ~ 1.85 ppb를 보였다.

참 고 문 헌

- 허귀석 (1999) 대기오염물질의 측정기술, 사단법인 한국대기환경학회, 171 ~ 172
MacKensie, A.R.; Harrison, R.M.; Colbeck, I. and Hewitt, C.N (1991) Atmos. Environ. 25A, 351
Arthur, C.L. and Pawliszyn, J. (1990) Anal. Chem. 62, 2145