

Simultaneous Analysis of Gasoline and Chlorinated Solvents by GC/FID-SPME

안상우, 이시진, 장순웅

경기대학교 환경공학과 (e-mail : asw03@hanmail.net)

<ABSTRACT>

This study was conducted for a rapid and simple method using GC/FID and SPME to determine gasoline and chlorinated solvents simultaneously. A sodium chloride concentration of 25%(vol/w) combined with such as magnetic stirred, an absorption time of 20min, an extraction temperature of 40°C, the volume of minimized 50mL of gaseous phase and a desorption time of 5min provided the greatest sensitivity while maintaining analytical efficiency. Analytical parameter such as linearity was also evaluated. The linear range extends from 30 to 500ppb. The results of chlorinated solvents and gasoline mixed samples showed that solvents have been completely removed from the sample preparation step and more accurate than those obtained by the other methods.

key word : SPME, GC-FID, gasoline, MTBE, chlorinated solvents

1. 서론

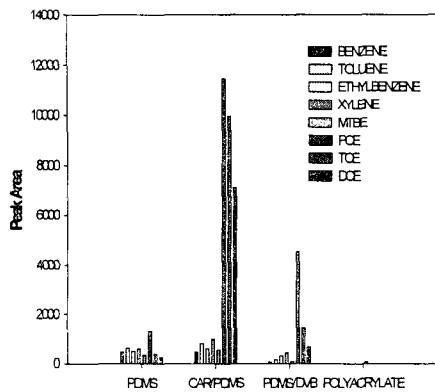
환경 시료 중 염소계 유기용매를 분석하기 위해서는 전처리 방법이 매우 중요한 역할을 하게 된다. VOC의 분석은 liquid-liquid, dynamic headspace 그리고 purge and trap을 이용한 추출법을 모든 VOC 분석에서 사용하고 있다. 하지만 이러한 추출법은 효과적이지만 대상물질의 분석에서의 어떤 물질들은 그 물질의 손실 등의 제한적인 요인들이 발생하게 된다. 이러한 단점을 보완하기 위한 새로운 분석 방법으로 사용이 간단하고 값이 저렴하며, 용매의 사용을 하지 않으면서 쉽게 자동화 할 수 있는 것으로 알려진 방법이 바로 solid phase microextraction 기법으로서 기체나 액체시료에서의 분배계수에 의한 평형 분배에 의한 추출방법이다. SPME는 시료의 전처리 과정이 매우 간단하고 추출과 농축이 동시에 이루어지게 되므로 방해물질의 영향이 적고 분석물의 손실이 없어 감도가 높고 검출한계가 낮으므로 수용액 뿐만 아니라 다양한 매질로부터 휘발성 유기물의 분석에 적용할 수 있다. 따라서 PCE, TCE, DCE 및 BTEX와 MTBE를 동시 분석함으로써 오염된 토양, 지하수 내 신속 정확하며, GC/FID를 이용하여 미량 정량할 수 있는 방법을 도출함을 연구 목표로 하였다.

2. 이론 및 실험방법

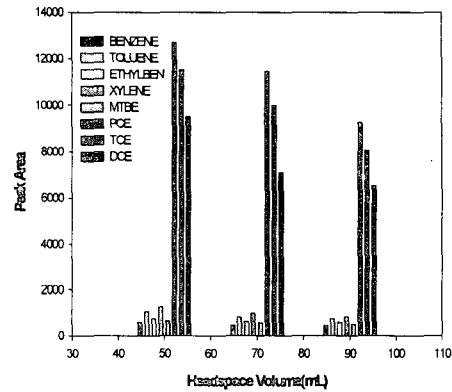
고체상 미량추출법(SPME)은 두 과정으로 되어 있다. 한 과정은 코팅물(흡수 정지상)과 시료사이에서 분석물이 분배되는 과정이고 또 다른 과정은 흡수된 분석물이 분석기내에서 탈착이 일어나는 과정이다. 따라서 본 연구를 위해서 사용된 실험방법은 다음과 같다. 기기로서 기체 크로마토그래피는 Agilent 6890N Gas Chromatography system과 검출기로는 FID를 사용하였다. 분석에 사용된 column은 HP-5(50m×0.2mm×0.33 μ m)를 사용하였다. carrier gas는 99.999%의 질소를 사용하였으며, 시료의 수확을 위해 SPME 장치는 Supelco 사 (U.S.A.)의 SPME manual holder를 사용했으며, fiber 역시 Supelco 사의 fiber를 사용하였다. Standard는 Sigma-Aldrich의 것을 회석하여 사용하였다.

3. 결과

Fiber 별 흡착 실험을 위하여 PCE, TCE, c-DCE, MTBE, BTEX을 각각 0.1ppm으로 혼합하고 상온에서 10분간 흡착 5분간을 탈착시간으로 하였다. 여러 종류의 fiber중에서 CAR/PDMS > PDMS 100 μ m > DVB/PDMS > Polyacrylate 순서로 흡착량을 보였다(fig.1).

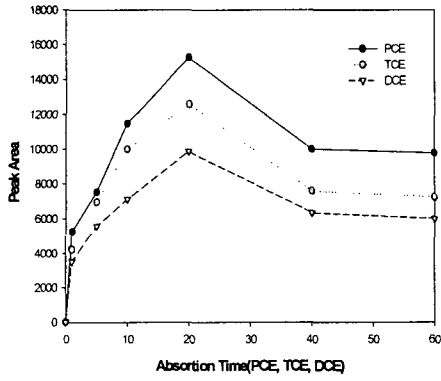


(fig.1) Effect of fiber on the absorption

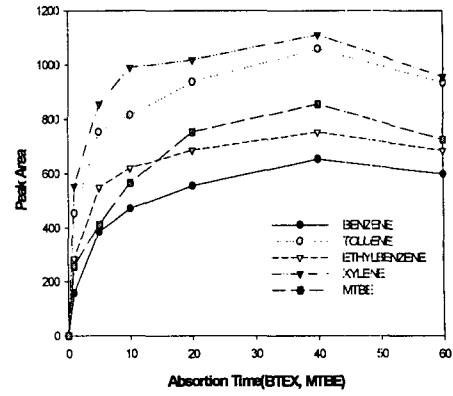


(fig.4) Effect of headspace volume on extraction

Headspace SPME의 분석에서 headspace의 부피에 따른 추출율을 알아보았으며 headspace의 부피가 줄어들수록 그 추출량이 증가하는 것으로 나타났다(fig.2). Fiber의 흡착시간에 따른 흡착량의 변화량은 다음과 같이 흡착시간 20분에서 염소계유기용제의 흡착량은 최대 흡착효율을 나타내었으나, BTEX와 MTBE는 40분에서 최대 흡착효율을 나타냈으나 gasolin류의 상대적인 peak area가 염소계 유기용매에 비하여 적은 것을 볼 때 전체적으로 흡착시간 20분에 최대 흡착효율을 나타냈다(fig.3 and 4).

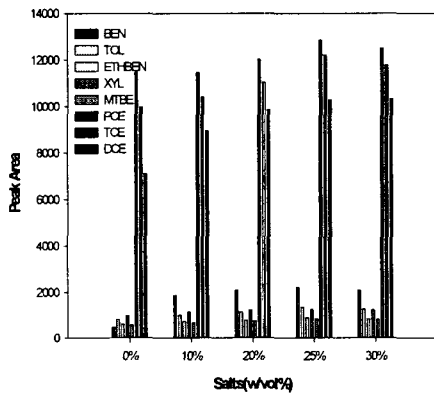


(fig.3) Effect of absorption time from 5 to 60 min

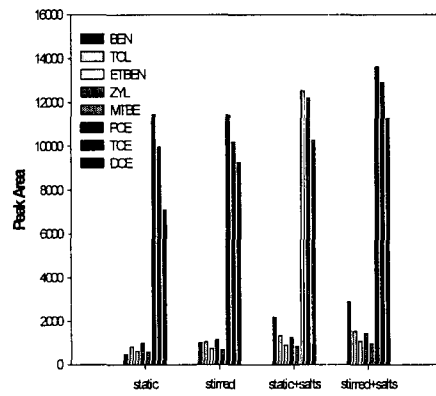


(fig.3) Effect of absorption time from 5 to 60min

분배계수를 변화시킴으로써 시료가 fiber에 수착되는 양을 증가시킬 수 있는 실험 인자들로서는 추출 시 온도, 염효과(salt effect)를 들 수 있다. 본 실험에서는 추출 시 온도를 10~80℃까지 변화시킴으로써 그 수착량을 살펴보았다(no data). 본 실험에서는 40℃에서의 추출율이 더 높게 나타났다.



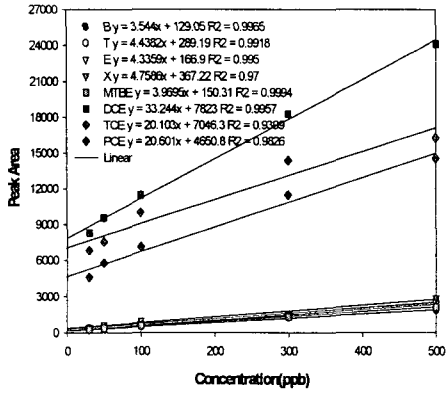
(fig.5) Effect of the addition of salt



(fig.6) Effect of the addition of salt and magnetic string

시료의 고체상 미량 추출법에서 염석효과를 보기 위하여 실험을 하였다(fig.5). 염석효과와 교반의 따른 흡착량의 실험은 (fig.6)에서 보여지는 바와 같이 static < stirred < static+salts < salts+stirred의 순으로 그 결과가 나타났다.

탈착시간의 변화에 따른 탈착량의 변화는 (no data)에서 보여지는 것과 같이 탈착시간에 따른 변화량은 없는 것으로 나타났다.



(fig.7) Correlation coefficients of linearity at different chlorinated ethene concentration range from 30 to 500 $\mu\text{g/L}$

Proceduce	Optimal condition
Fiber	CAR/PDMS
Absorption time	20min
Temperature	40°C
Headspace volume	50mL
Salt and string	25% Salt and string
Desorption time	5min

(table 1)Order to optimize the condition

농도에 따른 기기의 감응을 직선상에 보기 위하여 0.03~0.5ppm의 농도를 이용하여 검량선을 그린 결과 0.94~0.99까지 직선상을 나타냈다. 염소계 유기용매 및 gasoline에 대한 headspace SPME에 대한 최적의 조건은 (table 1)에 도시하였다. 그리고 headspace SPME를 이용하여 수용액 중의 염소계 유기 용매 및 gasoline를 분석하는데 우수하고 신속하게 추출하고 정량할 수 있는 방법이라 사료된다.

참고문헌

- 1) 김택제, 고체상 미량추출법의 이론과 활용, analysis science & technology, 2002
- 2) 이재선, 고체상 미량분석법을 이용한 VOCs의 GC/FID분석에 관한 연구, 한국지하수공학회, 2003
- 3) Deok-Hee CHO & etc, water reserchr, 37, 402-408, 2003
- 4) J. Pawliszyn, Solidn phase microextraction-Teory and practice, 37, Wiley-VCH, 1997