

1A3) **작업용 VOC 표준시료의 실험실내 조제와 열탈착분석의 오차특성 비교연구**

Comparison of Analytical Bias in the Laboratory Preparation of VOC Working Standards and Their Analysis by Thermal Desorption

박 신 영 · 김 기 현

세종대학교 지구환경과학과

1. 서 론

일반적으로 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)은 탄소, 수소를 포함하는 탄화수소화합물의 상당 부분을 차지한다. 이들은 환경대기 중에서 극미량 농도대에서 존재한다. 이들 VOC 중 다수는 인체독성을 강하게 띠는 점(Khan and Ghoshal, 2000) 또는 오존의 전구물질로 기능한다는 점 때문에 적절한 관리방안의 필요성이 강조되고 있다(Heeb et al., 2000). 이처럼 VOC 관리의 중요성에 대한 인식이 확산되면서, 관련 분야에 종사하는 많은 연구자들은 여러가지 관점에서 분석기술을 향상하기 위해 노력하고 있다(Oliver et al., 1996). 대기 중 VOC의 채취와 분석은 여러가지 기법들을 조합할 수 있을 정도로 다양하다. 따라서 특정한 방법으로 측정된 VOC 자료에 대한 신뢰도(혹은 불확실성)는 선택한 방법별로 일정 수준 이상 차이를 보이기도 한다(Vogt et al., 2005). 따라서 실제로 대기 중에 존재하는 이들 극미량 물질의 측정을 위한 정도관리의 계획을 수립하고 검증하는 작업은 중요한 의미를 지닌다(Tolnai et al., 2000). 저농도의 VOC 시료를 정확하게 분석하기 위해서는 분석단계 뿐만 아니라, 시료의 채취단계에서도 여러가지 기술적인 차이와 특성을 감안해 주어야 한다.

본 연구에서는 VOC의 용기채취법과 연계하여 공기분배/저온농축/열탈착 전용기(Air server/thermal desorber(AS/CF/TD): Markers International Ltd., UK)의 운용방식에 대한 특성을 조사하고자 하였다. 특히, 용기방식으로 준비한 작업용 표준시료들의 주입유속이나 주입시간의 조절을 통해, 최초로 제조한 표준시료의 농도 차이가 VOC의 검량결과에 어떻게 영향을 미치는 가를 위주로 조사하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 작업용 표준가스의 제조

4가지 VOC 성분의 정성 및 정량분석을 위해 두 개의 실린더로 성분들을 분리한 상태에서 표준시료를 구매 하였다(Ri gas, Korea). 즉, 3종의 VOC(benzene, toluene, p-xylene)를 동시에 함유한 실린더와 styrene 만을 단독으로 함유한 표준가스(모두 20 ppm의 등농도)를 동시에 사용하여, 여러가지 농도대의 작업용 표준시료를 희석조제하였다. 모든 작업용 표준시료는 한 차례의 희석을 통해, 최종농도대로 곧바로 조제하였다. 조제한 가스상 표준가스는 2가지 농도범위대(4~40 ppb, 10~100 ppb)로 나누어서 비교하였다. 이들 작업용 표준가스의 희석조제는 10 L짜리 Tedlar bag(Polyvinyl fluoride, SKC, USA) 에 초순수 N₂ 가스와 정해진 양의 표준가스를 가스타이트 주사기(gas tight syringe)로 혼합하는 방식으로 준비하였다.

2.2 분석시스템의 구성 및 검량방식의 설정

단계별로 조제한 VOC 표준가스의 검량 및 비교분석을 위해, 가장 보편적인 GC/FID(Model 3400 Varian, USA) 검출시스템을 분석에 활용하였다. 그리고 저농도 시료의 분석을 위해, AS/CF/TD를 조합한 극미량 분석기법을 적용하였다(김기현 등, 2005). 이들 분석시스템을 이용하여 수 ppb 농도대의 VOC 성분들에 대한 검량곡선을 도출하였다. 이들 검량자료를 이용하여, 표준시료의 농도 크기 차이가 검량선의 경향성에 어떻게 영향을 미치는 가를 비교하였다.

AS/CF/TD시스템에 표준가스를 주입하면서, 펠티어쿨러(Peltier cooler)로 cold trap의 온도를 -10°C 로 유지하는 조건에서 VOC의 저온농축을 유도하였다. 이런 과정을 통해, 저온농축이 이루어진 시료는 다시 열탈착과정을 유도하였다. 탈착이 이루어진 VOC 성분들은 GC column(DB-VRX (Lenth: 60 m, ID: 0.32 mm, Film thickness: 1.8 μm , J&W))으로 전달하였다. 이들 성분은 다시 GC/FID 시스템의 정상적인 운용방식에 따라 분리검출이 이루어졌다. 본 연구에 활용한 GC/FID시스템의 검출한계는 benzene 0.26 ng, toluene 0.25 ng, p-xylene 0.21 ng, styrene 0.32 ng 수준을 유지하였다

2.3 표준시료의 성상차이에 따른 검량특성 비교

표준시료의 성상차이에 따른 검량특성을 비교하기 위해 가스상 표준시료와 액상표준시료로부터 각각 검량선을 도출하였다.

액상표준시료는 2000 ng/ μl 수준의 EPA VOC Mix 2(Supelco)를 메탄올로 200배 희석 10 ng/ μl 의 농도로 준비하였다. 액상표준가스의 분석은 흡착재료를 충전한 Tube방식으로 접근하였다. 이를 위한 tube는 Stainless 재질로 길이는 89 mm, 외경은 6 mm, 내경은 5 mm의 외형을 갖추었다. 액상 표준가스를 흡착하기위한 흡착제는 Carbograph 1과 Carbograph 2TD를 1:1로 사용하였다. 액상표준시료는 흡착 Tube에 100 ml/min으로 초순수질소를 흘려주는 상태에서, 10 μl 용량의 액상시료분석용 주사기를 사용하여 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 작업용 표준시료의 조제단계에서 야기되는 오차발생 특성을 평가하고자 하였다. 특히 백 방식으로 준비한 가스상 표준시료에서 발생할 수 있는 오차의 특성을 파악하고자 하였다. 이를 위해, 초기농도가 다른 표준 시료를 준비하여 분석하였다. 그 결과, 비교적 저농도인 4~40 ppb 수준으로 조제한 표준가스들을 이용하여 분석한 결과, 각 농도를 대표하는 표준시료들로부터 확보한 검량결과의 오차가 크지 않은 것을 확인하였다. 그러나, 농도 범위가 10~100 ppb 수준의 표준시료의 경우, 상대적으로 낮은 농도로 제조한 작업용 표준가스(예를들어, 10 ppb)의 회수율이 BTX(benzene, toluene, p-xylene)에서 뚜렷하게 떨어지는 경향이 나타났다. 또한 상대적으로 고분자 화합물인 스티렌의 경우 오차범위가 크게 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

액상표준시료와 가스상표준시료의 검량특성을 통해, 표준시료의 성상차이와 시료보관방식에 따른 오차발생특성 동시에 비교해본 결과, 튜브방식으로 준비한 액상 표준시료의 검량 감도가 가스상 표준시료의 검량감도보다 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 benzene, toluene, p-xylene, styrene의 성분에서 동시에 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 김기현, 주도원, 최여진, 홍윤정, 사재환, 박종호, 전의찬, 최청렬, 구운서 (2005) 안산시 주거지역을 중심으로 한 환경대기 중 휘발성유기화합물과 황계열 성분의 온라인 연속측정 연구.
- Heeb, N.V., Forss, A.M., Bach, C., Reimann, S., Herzog, A. and Jackle, H.W. (2000) A comparison of benzene, toluene and C2-benzenes mixing ratios in automotive exhaust and in the suburban atmosphere during the introduction of catalytic converter.
- Oliver, K.D., Adams, J.R., Daughtrey, E.H., McClenny, W.A., Yoong, M.I. and Pardee, M.A. (1996) Technique for monitoring ozone precursor hydrocarbons in air at photochemical assessment monitoring stations: sorbent preconcentration, closed-cycle cooler cryofocusing, and GC-FID analysis, Atmospheric Environment, 30(15), 2751-2757.
- Tolnai, B., Hlavay, J., Moller, D., Prumke, H.J., Becker, H. and Dostler, M. (2000) Combination of canister and solid adsorbent sampling techniques for determination of volatile organic

hydrocarbons, *Microchemical Journal*, 67(1-3), 163-169.

Vogt, U., Dreiseidler, A., Baumbach, G., Kurtenbach, R., Petra, M., Kohler, M. and Corsmeier, U. (2005) Quality assurance of air pollutant measurements during the BAB 2 field experiment, *Atmospheric Environment*, 39(32), 5642-5664.