

1A4) SPME분석기법을 응용한 VOC 및 주요 악취물질들의 검량특성에 대한 연구

Calibration Properties of SPME Method in the Analysis of VOC and Some Major Odorous Compounds

임문순 · 송희남¹⁾ · 김기현

세종대학교 지구환경과학과, ¹⁾(주)에이스엔

1. 서 론

본 연구에서는 악취성분을 위시한 환경대기 시료의 분석에서 SPME 방식의 응용성을 광범위하게 평가하고자 하였다. 이를 위하여, VOC 및 주요악취성분들에 대한 SPME 방식의 분석특성을 동시에 비교할 수 있는 비교연구를 시도하였다. 이를 위해, 본 연구에서는 총 10가지의 개별 악취성분들 (VOC: 4 compounds, RSC: 5 compounds, TMA)을 함유한 작업용 표준시료를 여러 가지 농도대로 준비하였다. 그리고 이들 시료의 검량분석을 통해, 각각의 성분들에 대한 SPME 소재의 상대적 및 절대적 검출특성을 비교평가 하였다. 이러한 분석결과를 토대로 SPME 방식을 적용한 VOC 및 악취성분들의 기본적인 분석특성을 설명하고자 하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 이질적인 흡착특성을 지닌 두가지의 fiber (CarboxenTM/PDMS (이하 C/P) 와 PDMS/DVB (이하 P/D))로 주요 악취성분들의 분석특성을 검정하고자 하였다. 이를 위해, 악취 성분들을 포괄적으로 포함하는 표준시료를 여러가지 농도대로 준비하였다. 그리고 이들 작업용 표준시료를 각각의 fiber로 각각 분석해 주므로써, 비교분석용 검량자료를 생산하였다. 그리고 이 결과를 기준으로 fiber의 소재와 분석대상물질들 간의 관계를 비교하였다. 이러한 비교를 위해, 총 3개의 악취그룹을 대표하는 10개의 개별 악취성분들 ([1] VOC: benzene, toluene, p-xylene, styrene, [2] RSC: hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethylsulfide (DMS), dimethyldisulfide (DMDS), carbon disulfide, [3] Amine: trimethylamine (TMA))을 포함하는 원표준가스를 각각의 그룹별로 구매하여 분석에 활용하였다. 이들 성분들을 각각의 비교대상 fiber로 동시에 비교분석하기 위해, 모든 성분들을 동시에 등농도대(mole 기준으로)로 함유하는 작업용 표준시료를 제조하였다. 각각의 fiber를 농도대별 표준시료를 함유한 Tedlar bag에 주입한 후, 10분씩 분석대상물질의 흡착을 유도하였다. 그리고 이들 fiber를 GC의 injector에서 250℃로 5분간 탈착하는 방법으로 실험을 진행하였다. 이들 중 TMA 는 흡착성이 매우 크기 때문에, 분석과정에서 흡착으로 인한 손실, 크로마토그래피상의 tailing 등에 의한 오차발생의 소지가 크다(허귀석 외, 2004). 또한, TMA, DMS 등은 수분으로 인한 손실발생을 배제하기 어려운 것으로 알려져 있다(Visan and Parker, 2004). 따라서 본 비교연구에서는 우선적으로 TMA 분석의 최적화에 초점을 맞추어 초기 실험조건을 설정하였다. 그리고 이러한 분석조건에서 여타 다른 성분들의 분석도 동시에 시도하였다. 모든 성분들은 Flame Ionization Detector(이하: FID)를 장착한 GC (Donam instrument, Model DS 6200, Korea)를 이용하여 분석하였다. 운반가스의 유속은 3 ml/min, 검출기의 온도는 230℃로 설정하였다. 칼럼은 CP-WAX 52CB(길이: 50 m, 내경: 0.32 mm, 막두께: 1.2 μm, Chrompack)을 사용하였다. GC의 오븐온도는 80℃의 등온조건을 유지하는 상태에서 분석을 실시하였다(김기현 외, 2006). Injector의 온도는 SPME 의 종류별로, C/P는 250℃, P/D는 210℃의 조건에서 SPME fiber에 결합한 성분들의 열탈착을 유도하였다.

3. 결과 및 고찰

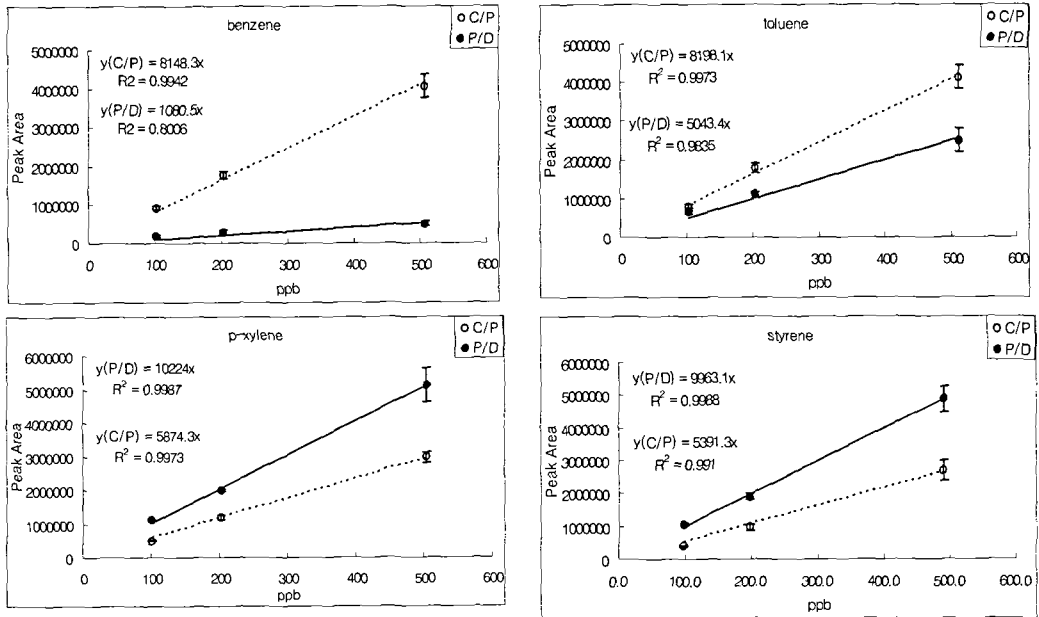
본 연구에서는 3가지 악취그룹을 대표하는 10가지 개별성분([1]VOC: benzene, toluene, p-xylene, styrene, [2]RSC: H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS, CS₂, [3]Amine: TMA) 를 3가지 농도대 (100, 200, 500 ppb)로 희석한 작업용 혼합표준시료를 준비하였다. 이들을 1L Tedlar bag에 복수로 제조한 후, 이들 각각의 시료를 두 종류의 SPME fiber를 이용하여 각각의 검량분석결과를 도출하였다. 이들 분석결과에 기초한 검량자료로부터, 각 성분별 및 SPME 종류별로 검량특성을 비교평가하고자 하였다. 먼저, VOC의 경우 P/D의 검량결과에서는 분자량이 증가하는 방향으로 감도가 향상하는 경향을 보였다. 이에 반해, C/P의 분석결과에서는 정반대로 분자량이 감소하는 순으로 감도가 향상하는 경향을 보였다(표 1). 이러한 감도 차이를 감안할 때, SPME의 유형별로 각 VOC 성분들에 대한 검량기율기의 경향성을 뚜렷하게 확인하는 것이 중요한 것으로 사료된다. 특히, benzene과 toluene의 경우, C/P로 분석한 결과가 P/D의 결과에 비해 각각 7.5배, 1.6배 높은 감도를 보였다. p-xylene과 styrene에서는 P/D로 분석한 검량기율기가 C/P의 결과에 비해 각각 1.7배, 1.8배씩 높은 감도차를 확인할 수 있었다.

이러한 SPME별 분석특성은 RSC 성분들에서도 유사하게 나타났다. 일단, SPME 방식을 적용하여, FID로 분석하고자 할 경우, H₂S, CH₃SH, CS₂ 등의 성분들은 검출할 수 없었다. 그러나, DMS, DMDS 성분들에 대해 두 가지 SPME 들의 검량특성을 진단하였다. C/P로 분석한 검량결과가 P/D의 검량결과에 비해 5.6배(DMS), 3.4배(DMDS) 높은 결과를 보였다. 그러나, TMA 성분의 경우, 두 종류의 SPME로부터 확보한 검량기율기의 차이가 미미한 것으로 나타났다(표 1). 결과적으로 각 그룹별 혼합 표준시료를 동일한 농도로 준비하고, 각각의 SPME별로 분석하면, 성분별 검량 감도의 차이를 명확하게 구분할 수 있었다. P/D로 분석한 benzene의 결과를 제외하면, 대부분의 VOC (benzene, toluene, p-xylene, styrene) 성분들의 검량기율기는 RSC (DMS, DMDS) 또는 TMA 등의 악취성분들에 비해 상대적으로 높은 감도를 보였다(그림 1). 이러한 분석결과를 감안할 때, 각 성분별 검량특성과 SPME의 종류별 분석결과에서 대체로 강한 분석특성의 존재를 확인할 수 있었다. 또한, 개별 표준시료와 혼합 표준시료의 각 성분별 및 SPME 종류별로 검량기율기의 비교를 할 때, 성분별로 오차의 발생 여지가 다양하다는 것을 확인할 수 있었다. 양자간에 존재하는 여러 가지 차이에도 불구하고 상대적 검량결과와 경향은 유사한 것을 확인할 수 있다(그림 2).

Table 1. Calibration slope values for 10 odorous compounds (average data obtained using mixed standards) are compared between two types of SPME fiber.

A. SPME-P/D							
	VOC				RSC		
	benzene	toluene	p-xylene	styrene	DMS	DMDS	TMA
slope	1080	5043	10244	9963	504	943	1301
r ²	0.8006	0.9835	0.9987	0.9988	-3.8863	0.9833	0.7467
Normalized toluene slope	0.21	1.00	2.03	1.98	0.10	0.19	0.26
B. SPME-C/P							
	VOC				RSC		
	benzene	toluene	p-xylene	styrene	DMS	DMDS	TMA
slope	8148	8198	5874	5391	2827	3159	1298
r ²	0.9942	0.9973	0.9973	0.991	0.9768	0.9957	0.9801
Normalized toluene slope	0.99	1.00	0.72	0.66	0.34	0.39	0.16

A. Calibration results of VOC (benzene, toluene, p-xylene and styrene)



B. Calibration results of RSC (DMS and DMDS) and TMA

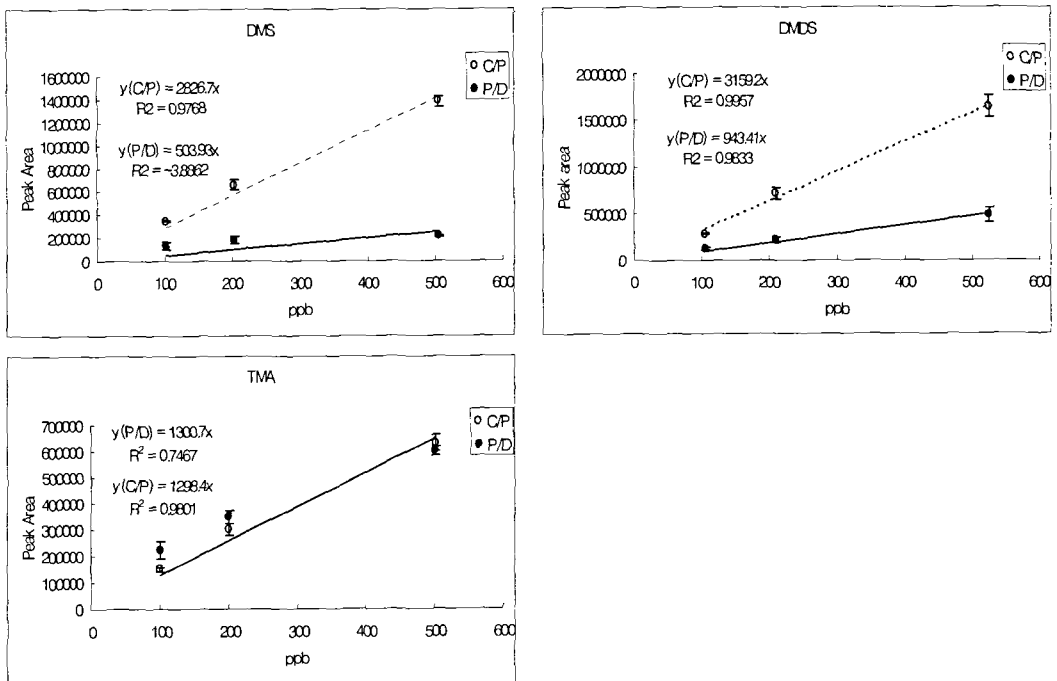


Fig. 1. Calibration results of two SPME types are compared between the different odorous compounds.

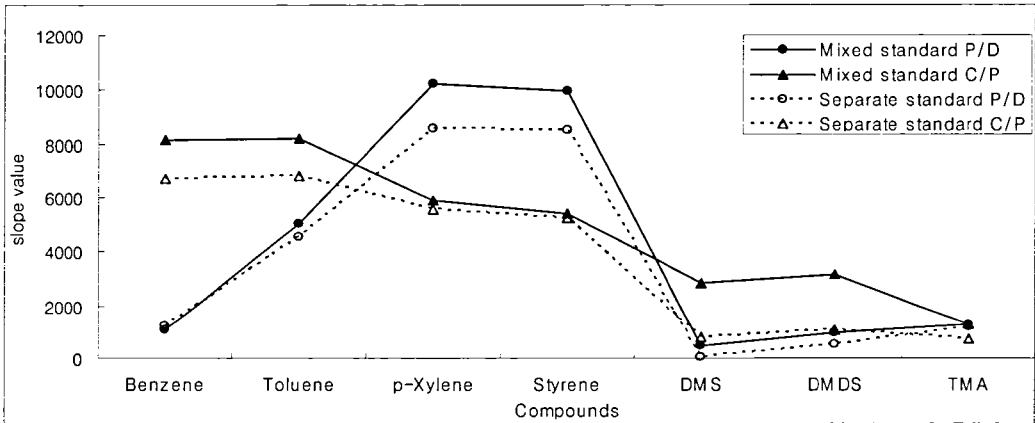


Fig. 2. Comparison of calibration results in terms of slope values between single and mixed standards.

사 사

본 연구사업의 일부를 지원해 주신 중소기업청의 중소기업 이진기술개발 사업에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 김기현, 현성혁, 임문순 (2006) 환경대기 중 Trimethylamine (TMA)의 측정: Tedlar bag 방식의 채취와 SPME 분석법의 특성 연구, 한국분석과학회지, 96-102.
- 허귀석, 유연미, 김용두 (2004) SPME-Capillary/GC-NPD에 의한 공기 중 극미량 트리메틸아민 약취측정법 개발, 한국냄새환경학회지, 3(2), 99-108.
- Visan, M., and W.J. Parker (2004) An evaluation of solid phase microextraction for analysis of odorant emissions from stored biosolid cake, Water research, 38, 3800-3808.