

PA32) GC-AED에 의한 HAP VOC 표준시료 검증법 확립

Verification of Concentration of HAP VOC Standard Gas by GC-AED

허귀석 · 김미연¹⁾ · 김용두 · 이진홍¹⁾

한국표준과학연구원 물질량 표준부 가스분석표준그룹, ¹⁾충남대학교 환경공학과

1. 서 론

유해 대기오염물질(HAP) 중에는 많은 휘발성 유기화합물(VOC)이 포함되어 있으며, 이에 대한 규제 및 관리를 환경부에서 계획하고 있다. 그러므로 이에 관련된 정확한 표준의 확립과 보급이 국가적으로 이루어져야 한다. HAP VOC는 일반 탄화수소 계열의 VOC에 비하여 반응성 및 안정성이 낮아 정확한 표준시료의 확보 및 관리가 어렵다. 이러한 점을 해결하기 위해서 본 연구에서는 GC-AED를 이용하여 HAP VOC 표준시료의 농도를 검증할 수 있는 방법을 확립하였다. 이러한 연구는 반응성이 큰 극성 HAP VOC의 표준을 확보하는데 매우 중요한 방법으로도 사용될 수 있을 것이다.

2. 연구 방법

GC-AED에서 HAP VOC 성분들이 탄소나 할로겐의 숫자에 비례적으로 감응도를 나타내는 지를 확인하였다. 이를 위해서 표준과학연구원에서 중량법으로 제조한 8종 HAP VOC 가스 CRM을 이용하여 AED가 원소성분의 당량비로서 감응하고 있음을 확인하였다. 여기서 확립된 AED의 당량적 감응도를 이용하여 상품화된 TO-14 HAP VOC (43종의 HAP VOC) 표준시료를 검증하였다.

2.1 HAP VOC CRM 제조

HAP VOC CRM은 미소 중량법을 이용하여 고순도 VOC 시약을 일정량 취하여 CRM 제조용 알루미늄 실린더에 주입한 후 여기에 고순도 질소를 채워 제조하였다. 고순도 질소의 무게는 정밀 가스 balance를 이용하였다. 제조된 HAP VOC의 제조 불확도는 1% 수준이었으며, 여기서 주요 불확도 요인은 미소 중량법의 불확도는 0.5%, 가스 중량법의 불확도는 0.1%, 고순도 시약의 순도 불확도는 0.4%이었다.

2.2 GC-AED 분석조건

동일한 부피의 루프를 이용하여 8종 HAP VOC 가스 CRM과 TO-14 HAP VOC 표준시료를 GC에 주입하였다. GC 분석의 검출기는 AED를 사용하였고, GC 분리관은 CP-SIL 5 (100 m×530 μm×5 μm)를 사용하였다. oven 온도는 40℃에서 단계적으로 250℃까지 승온하여 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 GC-AED에 의한 HAP VOC 탄소 원소의 당량적 감응도 비교

HAP VOC 탄소 원소의 당량적 감응도를 비교한 결과 3회 분석하여 1.7% 이내의 재현성을 획득하였으며 각 화학물질의 탄소 원소의 당량적 감응도가 1.01%에서 일치하였다. 이는 설정한 GC-AED 분석조건에서 1% 수준으로 HAP VOC 표준시료의 검증이 가능하다는 것을 의미한다. 분석 결과를 표 1과 그림 1에 나타내었다.

Table 1. 8종 VOC HAP 가스 CRM 탄소 원소의 당량적 감응도 비교

Compounds	Conc. (ppm)	#C	RT	RSD(%)	RFc	RRFc
vinyle chloride	5.097	2	9.4	0.7	368.1	1.00
1,3-butadiene	4.947	4	9.6	1.7	361.5	0.98
dichloromethane	4.850	1	12.0	1.4	379.5	1.03
chloroform	4.967	1	16.7	1.1	378.2	1.02
1,2-dichloroethane	4.998	2	17.8	1.0	381.8	1.03
benzene	4.920	6	18.7	0.8	369.8	1.00
trichloroethylene	4.930	2	20.0	1.5	371.0	1.00
tetrachloroethylene	5.071	2	23.9	1.3	373.8	1.01
					RRFc Avg.	1.01

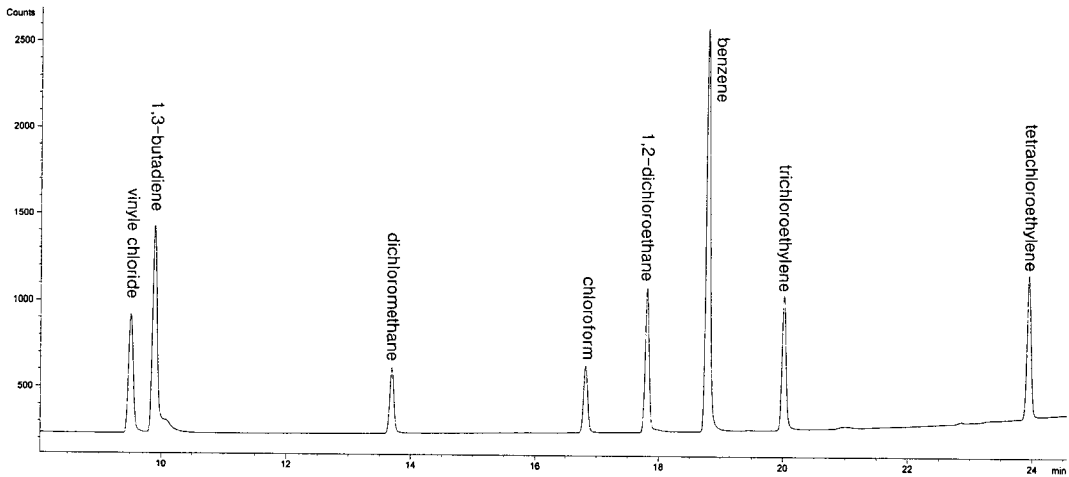


Fig. 1. 8종 VOC HAP 가스 CRM 크로마토그램.

3.2 TO-14 표준시료의 농도 검증

위에서 확립된 GC-AED에 의한 원소 당량대비 농도 감응도를 이용하여 상품화된 TO-14 표준시료의 농도를 검증하였다. 그 결과 3회 분석하여 2% 이내의 재현성을 획득하였으며 화학물질에 따라 차이는 있으나 상품화된 TO-14 표준시료에 표기된 값과 검증된 값이 평균 3.7%의 차이를 보였다. 분석 결과를 표 2와 그림 2에 나타내었다.

Table 2. TO-14 표준시료의 농도 검증

components	reported value (ppm)	verified value (ppm)	#C	RT(min)	RSD(%)	RFc	differ.(%)
methyl chloride	0.88	1.03	1	8.8	1.4	423.1	17.1
1,2-dichlorotetrafluoroethane(114)	0.95	0.97	2	9.1	0.4	368.2	1.9
vinyl chloride	0.92	0.88	2	9.5	1.0	346.4	-4.1
bromomethane	0.89	0.96	1	10.6	0.4	388.1	7.4
ethyl chloride	0.91	0.93	2	10.9	0.0	370.0	2.4
trichlorofluoromethane(11)	0.95	1.03	1	12.5	0.0	391.6	8.4
1,1,2-trichlorotrifluoroethane(113)	0.90	0.96	2	14.0	1.3	383.7	6.2
1,1-dichloroethane	0.88	0.93	2	15.3	0.6	380.8	5.4
1,2-dichloroethene	0.89	0.89	2	16.4	1.1	362.3	0.3
chloroform	0.90	0.89	1	16.8	0.7	358.7	-0.7
1,2-dichloroethane	0.89	0.85	2	17.7	0.6	344.2	-4.7
1,1,1-trichloroethane	0.90	0.85	2	18.1	0.8	339.9	-5.9
benzene	0.90	0.79	6	18.7	0.3	317.5	-12.1
carbon tetrachloride	0.90	0.98	1	18.9	1.1	392.3	8.6
1,2-dichloropropane	0.89	0.80	3	19.7	0.1	324.6	-10.2
trichloroethylene	0.88	0.85	2	19.9	0.4	349.6	-3.2
cis-1,3-dichloropropene	0.85	0.87	3	20.9	1.1	369.6	2.3
trans-1,3-dichloropropene	0.85	0.82	3	21.5	1.1	346.6	-4.1
1,1,2-trichloroethane	0.82	1.01	2	21.9	0.1	444.2	23.0
toluene	0.83	0.90	7	22.3	1.0	392.6	8.7
1,2-dibromoethane	0.82	0.93	2	23.3	0.8	409.8	13.4
tetrachloroethylene	0.81	0.96	2	23.9	1.0	429.2	18.8
chlorobenzene	0.83	0.89	6	24.8	2.0	386.6	7.0
						differ. Avg.	3.7

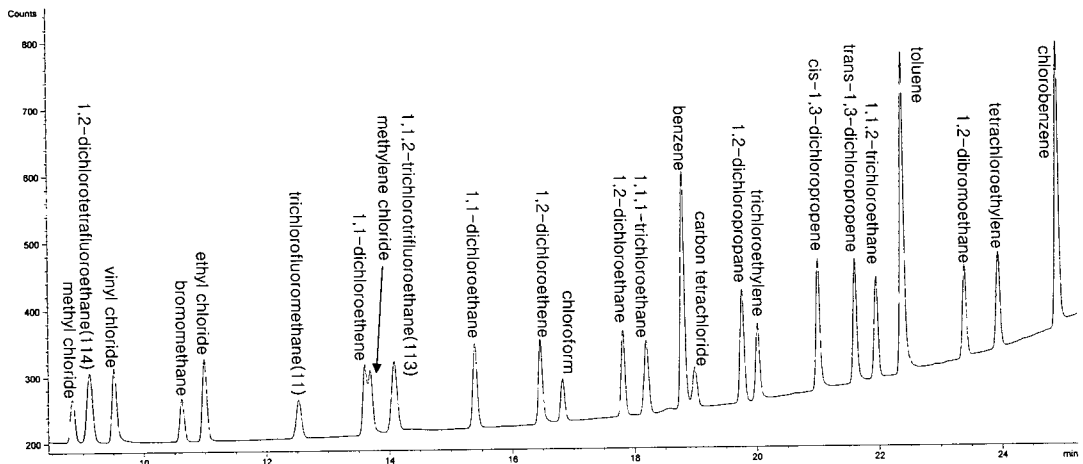


Fig. 2. TO-14 표준시료 크로마토그램.