

Headspace/GC/MS를 이용한 폐기물중 휘발성 유기화합물의 분석

김교근† · 신선경* · 주도원**

청주대학교 이공대학 환경공학과

*국립환경연구원 환경위해성연구부 미량물질분석과

**Perkin-Elmer 한국지사

(1999. 6. 4 접수)

Determination of Volatile Organic Compounds in Waste using HS/GC/MS Analysis

Kyeo-Keun Kim[†], Sun-Kyoung Shin^{*} and Do-Weon Ju^{**}

Chongju University, Environmental Engineering Department, Sandang-Gu Naedok-dong, Chongju 360-746, Korea

*National Institute of Environmental Research(NIER), Risk Assessment Department,

Eunpyung-Gu Bulkwang-dong 613-2, Seoul 122-706, Korea

**Perkin-Elmer Ltd., Co, Seocho-Gu Banpo-4dong 51-12, Seoul 137-044, Korea

(Received June 4, 1999)

요 약: 헤드스페이스가스크로마토그래프/질량분석계(HS/GC/MS)을 이용하여 환경 시료 중 폐기물 시료인 슬러지 중의 휘발성 유기화합물을 분석하였다. 본 연구에서는 헤드스페이스를 이용한 휘발성 물질의 분석에서 염(salt)의 첨가 유무, 평형온도 및 평형시간 등이 미치는 영향을 파악하기 위해서 수행되었다. NaCl을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 이들 분석물질의 회수율 변화는 NaCl을 넣었을 때 1,2-dibromo-3-chloropropane 이 2.61배로 가장 큰 회수율의 변화를 보였으며, trichlorofluoromethane이 1.07배로 가장 적은 변화를 나타내었다. 또한, 평형온도는 80°C에서 90°C(30분)로 증가됨에 따라 피크의 면적이 크게 증가한 것으로 나타났으며, 평형도달 시간은 30분(85°C)이 최적 조건으로 조사되었다. 또한, 55종의 분석대상물질의 재현성도 매우 높게 나타나, 이 방법을 이용한 폐기물 시료중의 휘발성 유기화합물의 분석이 가능하리라 판단되어진다.

Abstract: The HS/GC/MS method was performed to analyze the volatile organic compounds in waste sludge samples. This study was performed to establish the fundamental data by studying the effects of salt, equilibrium temperature and time in the volatile organic compounds analysis. The presence of salts have been found to increase the sensitivity. The peak area is increased from 1.07 to 2.61 times by adding the salts to the water sample, compared with a salt free sample. The recoveries of target compounds have found between 90% and 127% at sample temperature of 85°C for 30 min. This HS/GC/MS method can be applied to analyze the volatile organic compounds and organohalo compounds in the environmental matrix.

Key words: headspace analysis, volatile organic compounds

1. 서 론

환경 중으로 배출되고 있는 많은 종류의 휘발성 유기

화합물(volatile organic compounds)은 지하수 및 지표수 등의 수질오염과 토양오염을 일으키며, 이들 물질은 인간의 생활뿐만 아니라 동·식물의 성장에도 영향을 미치는 물질로 알려져 있다. 이들 휘발성 유기오염물질을 분석하기 위해 많은 종류의 분석방법이 개발되고 연구되어지고 있다.¹⁻⁷

[†]Corresponding author

Phone: 0431-229-8574 Fax: 0431-229-8569

E-mail: kyeokim@chongju.ac.kr

헤드스페이스(headspace)/가스크로마토그래프(gas chromatograph)-질량분석계(mass spectrometer)을 이용한 분석방법은 헤드스페이스 바이얼에 준비된 시료를 별도의 전처리 과정을 거치지 않고 평형 온도 및 평형 시간을 조절한 후 헤드스페이스의 시료를 GC로 일정한 시간 주입하여 분석하는 간편한 분석방법으로서 하천수, 지하수 및 산업폐수 등의 수질시료를 분석하는데 독일, 미국 및 일본 등의 나라에서 많이 응용하고 있다.⁸⁻¹⁰ 또한, headspace/GC 분석법은 토양, 슬러지, 폐기물 등과 같은 복잡한 매질의 환경시료중의 휘발성 유기화합물질도 효과적으로 분석해 낼 수 있는 장점을 가지고 있다. 본 논문에서는 토양 및 폐기물 시료중의 오염되어 있는 휘발성 유기화합물(volatile organic

compounds, VOC)을 분석하기 위하여 headspace/gas chromatography(HS/GC) 방법을 응용하였다. 본 연구에서는 여러가지 휘발성 유기화합물을 대상으로, NaCl 등과 같은 염의 첨가여부, 평형시간(equilibration time) 및 평형온도(equilibration temperature)등의 변화가 헤드스페이스 분석에 미치는 영향에 관해 연구를 함으로써 환경시료 중에 존재하는 미량유기오염물질 분석을 위한 기초자료를 확보하기 위하여 수행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 분석대상물질

Table 1은 분석대상 휘발성유기오염물질 55종을 나타

Table 1. Peaks identification and MDL using HS/GC/MS(EI, full scan mode)

Peak No.	Compound Name	Retention time(min)	Quant. Ion	Cas No.
1	Trichlorofluoromethane	5.03	101	75-69-4
2	1,1-Dichloroethene	5.89	96	75-34-3
3	Methylene Chloride	6.15	84	75-09-2
4	trans-1,2-Dichloroethene	7.52	96	156-60-5
5	1,1-Dichloromethane	8.10	63	75-34-3
6	cis-1,2-Dichloroethene	9.66	96	156-59-2
7	Bromochloromethane	10.13	128	74-97-5
8	Chloroform	10.34	83	67-66-3
9	2,2-Dichloropropane	10.56	77	594-20-7
10	1,2-Dichloroethane	12.49	62	107-06-2
11	1,1,1-Trichloroethane	12.79	97	71-55-6
12	1,1-Dichloropropene	13.50	75	563-58-6
13	Carbon Tetrachloride	14.02	117	56-23-5
14	Benzene	14.21	78	71-43-2
15	Dibromomethane	16.15	93	74-95-3
16	1,2-Dichloropropane	16.37	63	78-87-5
17	Trichloroethene	16.56	95	79-01-6
18	Bromodichloromethane	16.69	83	75-27-4
19	cis-1,3-Dichloropropene	19.18	75	10061-01-5
20	trans-1,3-Dichloropropene	20.85	75	10061-02-6
21	1,1,2-Trichloroethane	21.28	83	79-00-5
22	Toluene	21.99	92	108-88-3
23	1,3-Dichloropropane	22.18	76	142-28-9
24	Dibromochloromethane	22.94	129	124-48-1
25	1,2-Dibromomethane	23.79	107	74-95-3
26	Tetrachloroethene	24.55	166	127-18-4
27	1,1,1,2-Tetrachloroethane	26.77	131	630-20-6

Table 1. Continued

Peak No.	Compound Name	Retention time(min)	Quant. Ion	Cas No.
28	Chlorobenzene	27.03	112	108-90-7
29	Ethyl Benzene	27.94	91	100-41-4
30	Bromoform	28.71	173	75-25-2
31/32	meta-Xylene, para-Xylene	28.71	106	108-38-3/106-42-3
33	Styrene	29.86	104	100-42-5
34	1,1,2,2-Tetrachloroethane	30.12	83	79-34-5
35	ortho-Xylene	30.12	106	95-47-6
36	1,2,3-Trichloropropane	30.57	75	96-18-4
37	Isopropylbenzene	31.52	105	98-82-8
38	Bromobenzene	32.12	156	108-86-1
39	n-Propylbenzene	33.18	91	103-65-1
40	2-Chlorotoluene	33.35	91	95-49-8
41	4-Chlorotoluene	33.67	91	106-43-4
42	1,2,3-Trimethylbenzene	34.42	105	95-63-6/108-67-8
43	tert-Butylbenzene	35.30	119	98-06-6
44	1,2,4-Trimethylbenzene	35.81	105	95-63-6
45	sec-Butylbenzene	36.15	105	135-98-8
46	1,3-Dichlorobenzene	36.15	146	541-73-1
47	1,4-Dichlorobenzene	36.45	146	106-46-7
48	para-Isopropyltoluene	36.93	119	195-32-0
49	1,2-Dichlorobenzene	37.71	146	95-50-1
50	n-Butylbenzene	38.45	91	104-51-8
51	1,2-Dibromo-3-chloropropane	39.46	75	96-12-8
52	1,2,4-Trichlorobenzene	44.66	180	120-52-1
53	Naphthalene	45.49	128	91-20-3
54	Hexachlorobutadiene	45.88	225	87-68-3
55	1,2,3-Trichlorobenzene	46.17	180	87-61-6

낸 것이며, HS/GC-MS 분석 표준 물질 및 3건의 슬러지 시료는 미리 세척해 둔 바이얼에 5g을 넣은 후 포화된 NaCl 용액(modified solution) 10mL을 넣어 정량 하였다. 시료준비과정에 사용된 22.4 mL 바이얼등의 초치는 증류·건조하여 사용하였다. 또한, 검출된 화합물을 확인하기 위한 표준품은 Supelco사의 VOC mixture을 사용하였으며, 시료 분석에 사용된 바탕시료는 토양을 180°C에서 4시간 건조시킨 후 5g을 바이얼에 넣고 증류수 10mL을 넣어서 HS/GC/MS로 분석하여 방해 피이크가 없는지 확인하여 사용하였다.

2.2. 분석조건

HS/GC/MS는 Perkin-Elmer사의 Autosystem GC

XL를 사용하여 분석하였으며, 분석 컬럼은 75m×0.45mm×2.55µm의 PE-Volatile을 사용하여 다음 Table 2의 분석조건으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

분석대상물질 55종의 표준물질을 GC/MS를 이용하여 분석한 결과 분석 대상물질의 크로마토그램을 Fig. 1에 나타내었다. 또한, Table 3에서 보는 바와 같이 MDL (Minimum Detection Limit) 범위는 0.5 µg/L~5.3 µg/L로 나타났으며, 분석물질의 종류에 따라 다소 차이를 보이고 있는 것으로 조사되었다. 특히, 폐기물 시료 중 규제항목인 TCE 및 PCE의 MDL은 2.3 ppb 및

Table 2. Experimental conditions for the system of analyzing VOC using HS/GC/MS

Condition	Analytical Conditions
□ GC	Autosystem GC XL(Perkin Elmer, USA)
Column	75 m × 0.45 mm × 2.55 μm, PE-Volatile
Oven	40°C → 10 min(4°C/min) → 180°C(8°C/min) → 220°C, (10 min)
Carrier Gas	Helium, P1(GC) = 8 psi, P2(HS) = 14 psi, Split ratio = 9:1
Injector	150°C
□ MS Detector	TurboMass Mass Spectrometer(Perkin-Elmer, USA)
Mass Range	35 ~ 260 a.m.u
Solvent delay time	4 mins
Scan time	0.5sec
Inter scan delay	0.2sec
Multiplier	410
Source temp.	150°C
GC interface temp.	250°C
Ionization energy	70eV
□ Headspace	HS 40 XL(Perkin Elmer, USA)
Shake	on
Oven temp.	85°C
Needle temp.	100°C
Transfer line	120°C
Thermostating time	30°C
Inject time	0.10 min
Pressurization time	3.0 min
Withdrawal time	0.30 min
Vent: on	on

2.0 ppb로 조사되었으며, 토양 중 규제되는 BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene) 등의 MDL값은 0.7~1.6 ppb로 규제기준 이하로(TCE:0.3 ppm, PCE:0.1 ppm, BTEX:1 ppm) 나타나, 복잡한 matrix인 폐기물 및 토양시료에서도 이들 휘발성 유기화합물을 헤드스페이스를 이용하여 분석이 가능함을 알 수 있었다.

또한, 분석대상물질 55종의 평균 회수율(average recovery, N=3), 평균표준편차(percent standard deviation, %RSD) 및 상관계수(correlation coefficient, R2)는 Table 3에 나타내었다. 표에서 보는바와 같이 세 개의 40 ppb의 표준물질을 제조하여 3회 분석한 결과 평균 회수율은 90.3(trichloroethene)~127.6%(1,1,2-tetrachloroethane)으로 조사되었고, 퍼센트 표준편차는 0.29%(1,2,4-trimethylbenzene)~8.82%(2,2-dichloropropane)으로 나타났으며, 시료 중에 검출되는 휘발성 유기화합물을 정량하기 위한 calibration curve는 20, 40, 100, 200 및 400 ppb의 표준물질을 준비하여 작성한 결과 상관계수가 0.9882~1.0000로 나타났다.

분석대상물질 55종의 휘발성 유기화합물을 대상으로, NaCl등과 같은 염의 첨가여부, 평형시간(10, 20, 30, 40, 50 min) 및 평형온도(50, 60, 70, 80, 90°C) 등의 변화가 headspace 분석에 미치는 영향에 관해 연구하여 Table 3과 같은 결과를 얻었다.

3.1. 염의 첨가 효과

염의 첨가 여부에 따른 분석물질의 회수율 알아보기 위해, 5g의 NaCl을 첨가한 경우와 첨가하지 않았을 때

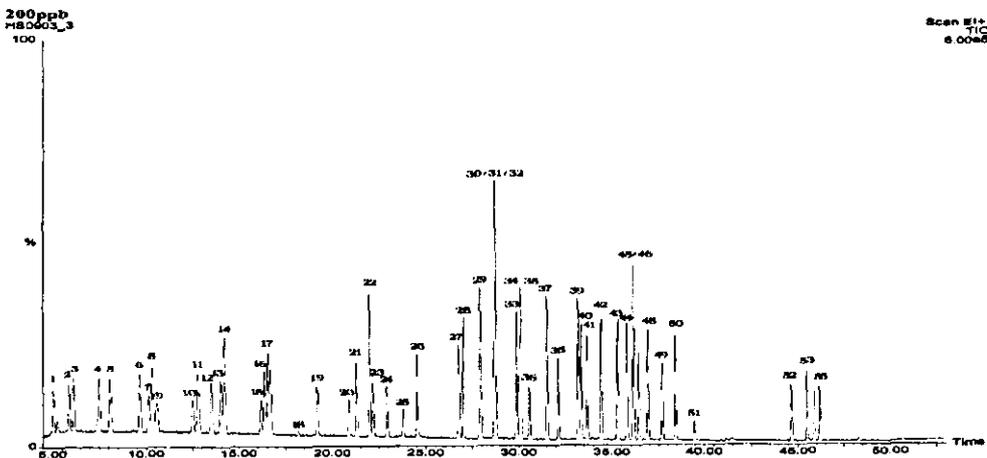


Fig. 1. Chromatogram of volatile organic compounds(55 kinds).

Table 3. Average recovery, percent standard deviation and correlation coefficient for 55 kinds of VOCs using 10 mL of modified solution and 5 g of blank solid sample(S/N=2.5)

Peak No.	Average concentration (40ppb)	Average recovery (N=3, %)	Percent standard deviation (%RSD)	MDL (ppb)	**Correlation coefficient (R ²)	Peak No.	Average concentration (40ppb)	Average recovery (N=3, %)	Percent standard deviation (%RSD)	MDL (ppb)	**Correlation coefficient (R ²)
1	44.2	110.6	6.62	1.5	0.9944	28	43.5	108.7	0.27	1.1	0.9956
2	38.1	95.2	5.67	4.4	0.9974	29	39.6	99.0	0.91	0.7	0.9903
3	39.7	99.2	4.14	2.2	0.9984	30	45.9	114.7	2.90	2.6	0.9972
4	38.4	95.9	6.95	3.9	0.9985	31/32	79.6	99.5	1.60	0.8	0.9904
5	40.8	102.0	2.36	2.4	0.9959	33	42.8	106.9	0.82	0.8	0.9910
6	37.4	93.4	1.78	1.4	0.9978	34	49.4	123.4	4.36	0.8	0.9987
7	43.4	108.6	6.08	3.8	0.9986	35	40.5	101.2	1.87	1.6	0.9912
8	41.1	100.3	2.13	1.8	0.9995	36	49.2	122.9	3.71	0.9	1.0000
9	41.1	102.5	8.82	3.3	0.9969	37	38.5	96.3	1.13	0.6	0.9896
10	44.4	111.0	2.60	4.2	0.9999	38	46.5	116.3	0.78	1.5	0.9956
11	39.3	98.3	5.58	2.9	0.9975	39	40.1	100.2	1.75	0.4	0.9897
12	39.3	98.2	3.90	5.3	0.9964	40	48.0	120.0	0.42	0.7	0.9926
13	42.6	106.6	4.34	2.3	0.9983	41	44.5	111.3	0.59	0.6	0.9914
14	40.0	100.1	1.81	1.0	0.9976	42	38.8	97.0	0.68	0.7	0.9888
15	42.4	106.0	3.08	3.9	0.9998	43	39.7	99.3	1.82	0.7	0.9903
16	39.0	97.6	4.17	1.8	0.9988	44	40.3	100.8	0.29	2.5	0.9894
17	36.1	90.3	2.09	2.3	0.9991	45	39.0	97.6	1.50	0.5	0.9895
18	43.3	108.2	2.60	2.0	0.9996	46	46.5	116.2	1.51	1.1	0.9954
19	40.8	102.1	3.33	1.3	0.9977	47	45.4	113.5	0.66	0.9	0.9950
20	41.4	103.58	6.40	1.9	0.9959	48	46.9	117.3	1.61	0.9	0.9885
21	46.0	115.1	4.43	1.4	0.9998	49	45.5	113.8	1.25	1.1	0.9967
22	40.2	100.5	1.24	1.1	0.9940	50	49.2	122.9	2.45	1.3	0.9882
23	47.9	119.8	3.24	1.1	0.9999	51	42.3	105.7	9.94	2.8	0.9983
24	48.2	120.6	2.74	1.5	0.9990	52	45.7	114.3	2.79	2.1	0.9972
25	45.2	112.9	4.69	3.0	0.9981	53	50.7	126.7	6.77	0.8	0.9999
26	40.2	100.4	2.91	2.0	0.9958	54	51.0	127.6	4.32	3.9	0.9962
27	47.5	118.7	1.37	2.3	0.9983	55	46.6	116.5	2.79	2.1	0.9977

*MDL : Minimum detection limit.

*S/N : 2.5.

**Correlation coefficient : 5-point calibration(20 ppb, 40 ppb, 100 ppb, 200 ppb, 400 ppb).

이들 휘발성 화합물의 감응도 변화율(85°C, 30 min) 측 정하였다. 그 결과 NaCl을 첨가하였을 때 피이크 면적 이 1.07~2.61배 더 증가되는 것으로 나타났다. Table 4에서 보는바와 같이 각 화합물의 종류에 따라 salt의 첨가에 따라 증가되는 감응도가 다르게 나타나는 것을 볼 수 있으며, 감응도가 가장 크게 증가되는 것은 1,2-dibromo-3-chloropropane이, 가장 적게 증가된 것은 trichlorofluoromethane으로 나타났다. 또한, benzene

1.59배, toluene 1.67배, ethylbenzene 1.65배, m-, p- xylene 1.70배 및 o-xylene 1.85배로 피이크 면적이 증가됨을 알 수 있었으며, 기존의 문헌에 의하면 이들 BTEX에 대한 감응도의 증가가 미비하다고 보고되었으 나, 본 연구 결과 이들 휘발성 화합물에 대해서 salt 효과가 탁월하게 나타남을 알 수 있었다. 또한, TCE는 1.27배가 PCE는 1.51배가 증가된 것을 보여주고 있어, 폐기물시료중의 미량 유기오염물질도 염의 첨가효과를

Table 4. Salt effects of VOCs(No salt, 5g NaCl addition)

Peak No.	Compound Name	Average peak area(N=3)		Peak area ratio (Salt addition /No salt)	Peak No.	Compound Name	Average peak area(N=3)		Peak area ratio (Salt addition /No salt)
		No salt	Salt addition				No salt	Salt addition	
1	Trichlorofluoromethane	861	919	1.07	28	Chlorobenzene	823	1445	1.76
2	1,1-Dichloroethene	395	444	1.12	29	Ethyl Benzene	1626	2681	1.65
3	Methylene Chloride	310	371	1.20	30	Bromoform	135	205	1.52
4	trans-1,2-Dichloroethene	113	154	1.37	31/32	meta-Xylene, para-Xylene	1289	2185	1.70
5	1,1-Dichloronethane	690	1040	1.51	33	Styrene	741	1410	1.90
6	cis-1,2-Dichloroethene	594	901	1.52	34	1,1,2,2-Tetrachloroethane	189	385	2.03
7	Bromochloromethane	132	184	1.39	35	ortho-Xylene	550	1017	1.85
8	Chloroform	631	912	1.45	36	1,2,3-Trichloropropane	164	295	1.80
9	2,2-Dichloropropane	320	462	1.45	37	Isopropylbenzene	1663	2599	1.56
10	1,2-Dichloroethane	254	374	1.47	38	Bromobenzene	304	600	1.97
11	1,1,1-Trichloroethane	784	1042	1.33	39	n-Propylbenzene	2299	3470	1.51
12	1,1-Dichloropropene	560	708	1.27	40	2-Chlorotoluene	1086	1898	1.75
13	Carbon Tetrachloride	853	1020	1.20	41	4-Chlorotoluene	1023	1829	1.79
14	Benzene	1199	1907	1.59	42	1,2,3-Trimethylbenzene	1462	2303	1.57
15	Dibromomethane	135	180	1.33	43	tert-Butylbenzene	1586	2526	1.59
16	1,2-Dichloropropane	279	466	1.67	44	1,2,4-Trimethylbenzene	1322	2420	1.83
17	Trichloroethene	462	588	1.27	45	sec-Butylbenzene	2573	3623	1.41
18	Bromodichloromethane	385	538	1.40	46	1,3-Dichlorobenzene	785	1450	1.85
19	cis-1,3-Dichloropropene	215	378	1.76	47	1,4-Dichlorobenzene	698	1325	1.90
20	trans-1,3-Dichloropropene	144	249	1.73	48	para-Isopropyltoluene	1934	3054	1.58
21	1,1,2-Trichloroethane	156	238	1.52	49	1,2-Dichlorobenzene	589	1188	2.02
22	Toluene	1285	2139	1.67	50	n-Butylbenzene	2080	2868	1.38
23	1,3-Dichloropropane	281	444	1.58	51	1,2-Diboromo-3-chloropropane	38	99	2.61
24	Dibromochloromethane	250	361	1.44	52	1,2,4-Trichlorobenzene	528	1007	1.91
25	1,2-Dibromomethane	157	236	1.51	53	Naphthalene	762	1892	2.48
26	Tetrachlorothene	562	755	1.34	54	Hexachlorobyadiene	699	953	1.36
27	1,1,1,2-Tetrachloroethane	332	575	1.73	55	1,2,3-Trichlorobenzene	447	924	2.07

*Analytical conditions ; Temp. 85°C, Equibration time: 30 min, VOCs Concentration: 40 ppb.

이용하여 분석이 가능함을 알 수 있었다. 이 현상은 이들 salt가 물에 용해되면서 휘발성 화합물들의 물에 대한 용해도가 작아지기 때문인 것으로 생각된다.

3.2. 평형온도 효과

헤드스페이스의 평형온도가 분석에 미치는 영향을 알아보기 위해서 50°C~90°C(30 min)의 온도 범위에서 10°C 간격으로 변화시켜 측정된 결과, Fig. 2와 같은 결과를 얻었다. Fig. 2에 현재 우리나라, 미국 또는 일

본등의 국가에서 토양 및 폐기물 시료 중 규제되고 있는 화합물인 TCE, PCE 및 BTEX의 온도변화에 따른 면적의 변화를 그림으로 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 50°C에서 80°C까지 온도가 증가됨에 따라 8종의 화합물 피이크 면적이 증가되어 회수율이 증가되고 있는 것을 볼 수 있었으며, 80°C에서 90°C로 됨에 따라 피이크 면적인 급격히 증가되는 것으로 나타났다. 이 결과는, 미국 EPA 및 독일의 헤드스페이스를 이용한 휘발성 유기화합물의 분석법에서 추천하고 있는 온도인

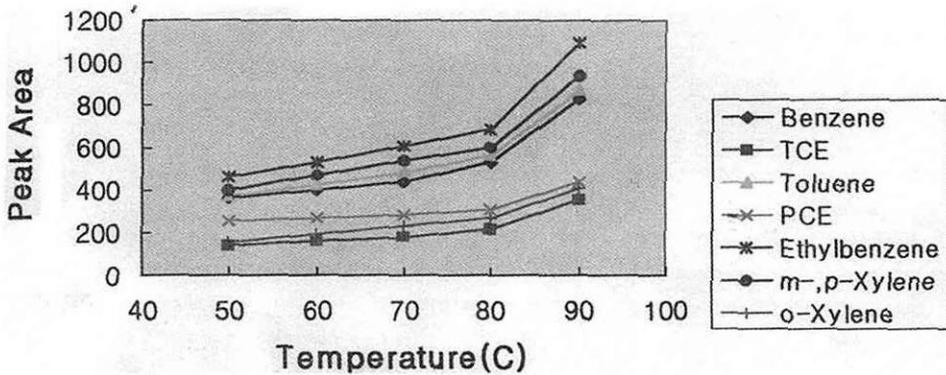


Fig. 2. The change of recoveries of VOCs(40 ppb) from the waste sludgies according to equilibration temperature. Thermostatting time: 30 min. Headspace vial volumn: 22.3 mL. Sample volumn: 10 mL.

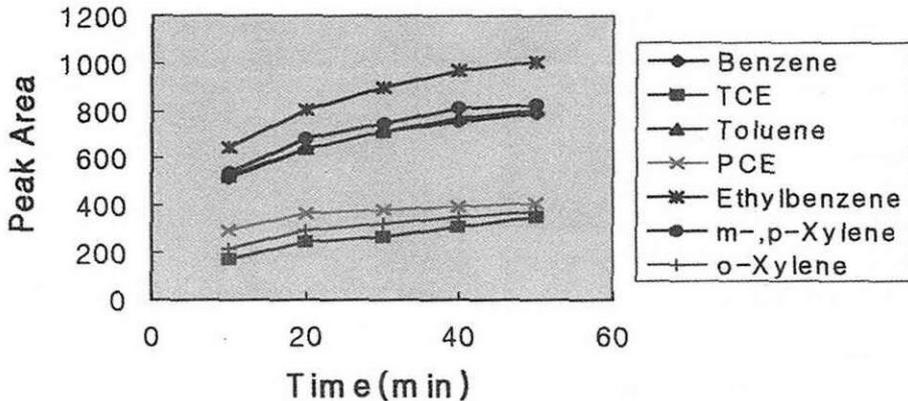


Fig. 3. Equilibration time of VOCs(40 ppb). Thermostatting temperature: 85 °C. Headspace vial volumn: 22.3 mL. Sample volumn: 10 mL.

미국 85°C, 독일 80°C의 온도 범위와도 일치하는 것으로 나타나,⁸⁻¹⁰ 이 실험에서 염의 첨가 효과 및 평형시간 등에 따른 회수율 변화를 알아보기 위해 85°C를 선정하여 실험을 수행하였다.

3.3. 평형시간 효과

헤드스페이스 바이얼의 평형시간이 분석물질에 미치는 영향을 알아보기로 85°C에서 10~50 min의 시간에서 10 min 간격으로 변화시켜 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다. Table 3은 55종의 화합물이 평형시간이 변화함에 따라 면적의 변화를 나타낸 것이며, Fig. 3은 이들 화합물중 위에서 언급된 8종의 화합물의 시간에 따른 면적의 변화를 그림으로 나타낸 것이다. Table 5 및 Fig. 3에 나타난 바와 같이 휘발성 유기화합물의 중

류에 따라 다소 차이는 있으나, 대부분의 화합물이 평형시간이 10분, 20분 및 30분으로 증가됨에 따라 휘발성 유기화합물이 차지하는 면적이 일정하게 증가되는 것으로 나타나고 있으며, 평형시간이 40분 및 50분에서는 이들 물질의 면적이 큰 변화가 나타나지 않아, 평형에 도달되었음을 알 수 있었다. Fig. 3에서 보는바와 같이 평형온도 85°C에서 30분이면 평형에 도달됨을 알 수 있었으며, 외국에서도 일반적으로 평형시간을 30~60분을 분석조건으로 추천하고 있다.⁸⁻¹⁰

3.4. 환경시료중의 휘발성 유기화합물

3건의 슬러지 시료에 포화된 NaCl 용액(modified solution)을 넣은 후 이들 시료중에 잔류하는 휘발성 유기화합물을 평형온도 85°C, 평형시간 30 min에서 분석

Table 5. The peak area of VOCs(40ppb) according to various equilibrium time

Peak No.	Equilibrium time at 85°C					Peak No.	Equilibrium time at 85°C				
	10min	20min	30min	40min	50min		10min	20min	30min	40min	50min
1	446	492	499	504	503	28	352	453	511	554	564
2	179	218	221	238	242	29	648	805	899	973	1006
3	113	150	186	187	198	30	58	92	96	99	105
4	36	41	75	76	79	31/32	537	682	745	812	827
5	284	372	419	428	452	33	288	370	434	466	503
6	236	320	340	377	365	34	92	129	124	113	62
7	45	92	99	95	103	35	216	292	320	353	377
8	245	325	372	383	403	36	64	95	102	102	113
9	129	162	162	145	84	37	732	871	955	1018	1039
10	101	152	168	173	184	38	133	182	208	223	231
11	378	457	469	483	503	39	963	1138	1250	1356	1404
12	264	320	344	372	369	40	433	535	609	657	698
13	459	542	559	576	579	41	399	511	587	631	666
14	519	637	713	752	787	42	616	759	856	913	951
15	44	88	87	87	98	43	788	931	1012	1077	1092
16	107	161	183	194	207	44	534	682	774	827	863
17	173	241	263	308	351	45	1191	1370	1476	1545	1589
18	144	209	226	254	273	46	359	463	531	574	585
19	85	131	141	136	118	47	318	414	484	512	530
20	58	88	86	78	77	48	949	1112	1226	1303	1351
21	52	88	88	103	113	49	273	363	410	435	452
22	522	641	709	771	802	50	896	1025	1135	1218	1266
23	110	175	177	190	201	51	9	28	28	30	21
24	104	156	163	184	193	52	261	343	380	407	423
25	61	97	97	99	111	53	394	509	518	549	554
26	294	365	378	393	407	54	436	500	523	544	542
27	144	204	224	245	262	55	221	286	320	339	353

하여 Table 6와 같은 결과를 얻었다. Table 6에 나타난 바와 같이 sample 1(W1)에서는 dichloromethane, chloroform, 1,1,1-trichloroethane, benzene, trichloroethane, toluene, tetrachloroethane, ethylbenzene, m-, p-, o-xyleneisopropyl benzene, n-propyl benzene, 1,2,4-trimethyl benzene등 13종이 sample 2(W2)에서는 trichloroethane, toluene, tetrachloroethane, ethylbenzene, m-, p-, o-xylene, isopropyl benzene, n-propyl benzene, 1,2,4-trimethyl benzene등 9종이 검출된 것으로 나타났으며, sample 3(W3)에서는 benzene, trichloroethane, toluene, tetrachloroethane, ethylbenzene, m-, p-, o-xylene, 1,2,4-trimethyl benzene등 8종의 휘발성 화합물이 검출되었다. 또한, 검출된 농도범위가 수천 ppb에서 수 ppm까지 다양한 것으로 나타났다. Fig.

Table 6. List of the detected volatile organic compounds in the waste sludge samples (unit: ppb)

Peak No.	Compounds	Sample 1	Sample 2	Sample 3
3	Dichloromethane	20.9	-	2728.0
8	Chloroform	21.1	-	-
11	1,1,1-Trichloroethane	25.0	-	-
14	Benzene	4.3	-	-
17	Trichloroethane	6763.1	7.3	7.6
22	Toluene	105.8	2.7	16.6
26	Tetrachloroethane	1709.1	108.7	548.6
29	Ethylbenzene	434.9	2.6	5.5
31/32	m-, p-Xylene	1644.4	5.4	31.8
35	o-Xylene	806.7	28.7	16.4
37	Isopropyl benzene	18.5	64.1	-
39	n-Propyl benzene	15.3	5.8	-
44	1,2,4-Trimethyl benzene	171.0	6.5	14.7

4에 이들 시료의 크로마토그램을 나타내었다.

4. 결 론

환경 시료중의 휘발성 유기화합물을 분석하기 위하여 HS/GC/MS 방법을 응용하여 염의 첨가여부, 평형시간 및 평형온도 등이 headspace 분석에 미치는 영향에 관해 연구한 결과, 이 HS/GC/MS를 이용한 분석방법은 환경시료와 같이 복잡한 매질의 시료 중에 포함되어 있는 미량의 휘발성 유기화합물(ppb 수준)을 분석해낼 수 있으므로, 이 방법을 이용하여 환경시료중의 휘발성 유기화합물을 효과적으로 분석하는데 응용할 수 있으리라 판단된다. HS/GC/MS를 이용하여 폐기물 및 토양 시료중의 휘발성 유기화합물을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 분석시료에 NaCl의 salt를 첨가한 경우가 염을 첨가하지 않은 경우보다 55종의 분석대상물질의 감도가 1.07~2.61배정도 증가되는 것으로 조사되었다.

2. 시료의 평형온도를 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C 및 90°C의 온도 범위에서 평형온도 30분에서 분석대상물질을 분석한 결과, 30°C에서 80°C까지 온도가 증가됨에 따라 이들 화합물 피이크 면적이 증가되어 회수율이 증가되고 있는 것을 볼 수 있었으며, 80°C에서 90°C로 됨에 따라 피이크 면적인 급격히 증가되는 것으로 나타났다.

3. 시료의 평형시간을 평형온도 85°C에서 10분~50분간의 온도 범위에서 10분 간격으로 평형시간을 조절하여 분석한 결과 분석대상화합물이 평형시간이 10분, 20분 및 30분으로 증가됨에 따라 휘발성 유기화합물이 차지하는 면적이 일정하게 증가되는 것으로 나타나고 있으며, 평형시간이 40분 및 50분에서는 이들 물질의 면적에 큰 변화가 나타나지 않아, 평형에 도달되었음을 알 수 있었다.

4. 위의 실험한 결과를 토대로 폐기물 슬러지 3건(5 g 시료+10 mL modified solution)을 HS/GC-MS로 분석한 결과 13종의 휘발성 유기화합물질이 검출되었으며, HS/GC-MS를 이용한 폐기물시료중의 이들 화합물의 분석에 잘 응용될 수 있는 분석방법이라 판단되어진다.

감사의 글

이 논문은 98-99학년도 청주대학교의 학술연구조성비(특별과제)에 의하여 연구되었으며, 이에 대해 감사를 드립니다.

참고문헌

1. B. Kolb, C. Bichler and M. Auer, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 17(5), 299-302 (1994).
2. L. S. Ettre, B. Kobe and J. E. Purcell, "Headspace-Gas Chromatography: Static(Equilibrium) Analysis", No. 45 Pittsburgh Conference, Chicago, Illinois, 1993.
3. U. S. Environmental Protection Agency, "Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water", EPA-600/4-88-039 (1988).
4. B. Kobe, C. Welter and C. Bichler, *Chromatographia*, 34(5/8), 235-240 (1992).
5. L. S. Ettre, C. Welter and B. Kobe, *Chromatographia*, 35(1/2), 73-84 (1993).
6. T. C. Voice and B. Kobe, *J. Chromatogr. Sci.*, 32, 306-311 (1994).
7. B. Kolb, and L. S. Ettre, "Static Headspace-Gas Chromatography", WILEY-VCH, New York, 1997.
8. USEPA Method 5021, "Volatile organic compounds in soils and other solid matrices using equilibrium headspace analysis", 1996.
9. Japanese Environmental standard of waste quality notification No. 16 of the environmental agency, Official Gazette of March 8, 1993.
10. "Determination of benzene and some variatives by Gas Chromatography", DIN 38407, part 9, Germany, 1991.