

## 흡착관/열탈착 GC/MS 방법에 의한 모사시료 중의 미량 페놀 분석에 관한 평가

### Evaluation of the Measurement of Trace Phenols by Adsorption/Thermal Desorption/Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (ATD/GC/MS) in Artificial Air

이재환 · 황승만<sup>1)</sup> · 정필갑<sup>2)</sup> · 유연미<sup>2)</sup> · 김정우<sup>1)</sup> · 이대운 · 허귀석<sup>1)</sup> \*

연세대학교 화학과, <sup>1)</sup>한국표준과학연구원 물질량 표준부,

<sup>2)</sup>충남대학교 환경공학과

(2001년 10월 19일 접수, 2002년 3월 21일 채택)

Jae-Hwan Lee, Seung Man Hwang<sup>1)</sup>, Yeun Mee Yoo<sup>2)</sup>, Pil-Kap Jung<sup>2)</sup>,  
Jung Woo Kim<sup>1)</sup>, Dai Woon Lee and Gwi Suk Heo<sup>1)</sup> \*

*Department of Chemistry, Yonsei University*

<sup>1)</sup>*Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation,  
Korea Research Institute of Standards and Science*

<sup>2)</sup>*Department of Environmental Engineering, Chungnam National University*

(Received 19 October 2001; accepted 21 March 2002)

## Abstract

Phenolic compounds in air are toxic even at their low concentrations. We had evaluated a total of five phenolic compounds (Phenol, o-Cresol, m-Cresol, 2-Nitrophenol and 4-Chloro-3-methylphenol) in artificial air using a combination of ATD/GC/MS. To compare the adsorption efficiency of these phenolic compounds, three adsorbents (Tenax TA, Carbotrap and Carbopack B) were tested. Tenax TA adsorbent was most effective of all the adsorbents used for the efficiency test. Five phenolic compounds were found to be very stable on adsorbent tubes for 4 days at room temperature. Detection limit of five phenolic compounds ranged from 0.05 to 0.08 ppb (when assumed to collect 10 L air). The calibration curve was linear over the range of 22 ~ 164 ng. The reproducibility was less than 4%. Sampling of duplicate pairs (DPs) was made to demonstrate duplicate precision and sampling efficiency.

**Key words** : phenol, ATD/GC/MS, Tenax, detection limit, duplicate precision

## 1. 서 론

\* Corresponding author  
Tel : +82-(0)42-868-5350, E-mail : heo@kriss.re.kr

최근 환경문제로 인한 인식이 고조되고 있음에도

불구하고 환경대기 중으로 배출되고 있는 발암성 화학물질들은 그 종류 및 발생원이 복잡·다양할 뿐만 아니라 환경대기 중에 아주 극미량 수준으로 존재하고 있어 시료채취와 분석방법에 있어 상당한 기술적인 어려움이 내재되어 있는 것으로 보고되고 있다(백성욱 등, 1999). 그 중에서도 특히 페놀 화합물은 산업지역에서의 인위적인 배출에 의하며, 주로 플라스틱, 염료, 제약, 농약과 제지를 생산하는 과정에서 배출된다(Martínez *et al.*, 1996). 또한 페놀류의 용도는 소독제와 방부제로 많이 사용되고 있으며, 그 외에도 의약품, 농약, 합성수지, 폭약 및 염료 등과 같은 제조원료로서도 이용되고 있으며, 사용 후 방류시에는 각종 산업폐수에 혼입되어 해당수역을 오염시키는 것으로 알려지고 있다(김낙주와 신현주, 1998). 특히 수 환경 및 토양에서 배출되는 클로로페놀화합물은 저농도 수준으로 매우 강한 독성을 지니는 것으로 알려져 있으며(Wennrich *et al.*, 2000), 그 외에도 2-클로로페놀, 2,4-디클로로페놀, 4-클로로-3-메틸페놀, 2,4,6-트리클로로페놀 및 펜타클로로페놀은 미국 환경보호청(U.S. EPA)에 의해 다른 오염물질보다 우선하여 특별 관리되고 있는 실정이다(U.S. EPA 822-Z-99-001, 1999). 그리고 페놀 화합물은 동물에게 있어 독성 및 생물농축 효과를 일으키며, 환경보건학적으로 매우 심각한 위해성을 야기시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다(Davi and Gnudi, 1999).

최근 음용수 및 일반환경대기 중에서의 페놀화합물의 오염이 보고됨에 따라 빠른 시간 내에 선택적으로 분리해 낼 수 있는 분석방법이 절실히 요구되고 있는 실정이다(Buchholz and Pawliszyn, 1994). 따라서 미국 환경보호청은 수질 중의 페놀화합물의 분석을 Method 604와 605 및 8041에 따라 시행할 것을 규정하고 있으며, 유럽연합(EU)은 음용수 중 페놀의 최대농도를 0.5 ppm으로, 개별 농도는 0.1 ppm 이하로 규정하고 있다(Rodríguez *et al.*, 2000). 국내에 있어 페놀류의 측정은 4-아미노 안티피린의 발색에 의한 흡광광도법으로 규정하고 있다(환경부, 2000).

환경대기 중 페놀과 메틸페놀(크레졸)의 분석은 미국 EPA의 Method TO-8에 명시된 고성능액체 크로마토그래피(HPLC)를 이용하여 측정하도록 규정하고 있다(U.S. EPA TO-8, 1986). 이 방법은 대

기 중의 시료를 수산화나트륨이 충전된 임핀저(impinger)로 채취하여야 하며, 시료에 따라서 pH를 조절하는 등의 여러 가지 복잡한 전처리 단계를 거쳐야 한다는 단점이 있다. 현재 국내의 “대기오염 공정시험방법 제3장 16항”에서 제시하고 있는 페놀 화합물의 분석방법은 굴뚝(Stack)에서 배출되는 배출가스에만 국한되어 있는 실정(환경부, 1998)이며, 수질 중의 페놀분석방법과 마찬가지로 흡광광도법과 가스크로마토그래피법으로 분석하도록 규정되어 있다. 그러나 흡광광도법과 가스크로마토그래피법의 경우 그 적용농도범위가 10-L를 채취했을 경우, 각각 1~20 V/V ppm, 1~300 V/V ppm 범위에 해당하는 것으로 실제 환경대기 중에서 저농도로 존재하는 페놀화합물의 분석방법으로는 적합하지 않을 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 미국 EPA의 환경오염공정 시험법인 Method TO-17(U.S. EPA TO-17, 1997)과 국내 대기오염 공정시험방법인 제5장 제3항에 의거하여 환경대기 중에 극미량으로 존재하는 페놀화합물에 적용(환경부, 1999)하여 전반적인 분석방법에 대한 성능을 평가하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 표준시료의 제조 및 흡착관으로의 주입방법

본 연구에서 사용된 액체상 표준물질로는 상용적으로 시판되고 있는 5종류의 개별표준물질을 구입하여 사용하였으며, 이들 표준물질 중에서 m-cresol 및 o-cresol은 Chem service사(West Chester, PA, USA)에서 구입하였고, phenol과 2-nitrophenol, 4-chloro-3-methylphenol은 Supelco(Supelco, Bellefonte, Pennsylvania, USA)사에서 각각 구입하여 사용하였다. 이들 개별표준물질에 대한 자세한 물리·화학적 물성치는 표 1에 나타내었다. 액상 표준시료를 이용한 검량선 작성을 위해서 먼저 10 ml용 용량플라스크에 개별 표준시료를 각각 분취한 후 메탄올(HPLC grade, Burdick & Jackson, USA) 용매를 사용하여 stock solution을 제조하였으며, 이들을 다시 적절한 농도로 희석하여 페놀화합물의 정성 및 정량에 이용하였다. 한편 준비된 액체상 혼합표준물질을 흡착관에 흡착시키기 위하여 GC packed colu-

**Table 1. Physical properties of five phenolic compounds.**

No.	Compounds	Formula	CAS No.	Molecular weight (g)	Boiling point (°C)
1	Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	108-95-2	94.11	182
2	m-cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108-39-4	108.14	202
3	o-cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	95-48-7	108.14	191~192
4	2-nitrophenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	88-75-5	139.11	214~216
5	4-chloro-3-methylphenol	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ClO	59-50-7	142.59	235

mn 주입구에 250 mg의 Tenax TA 흡착제가 충전된 스테인레스 스틸 흡착관 (90×6.35 mm O.D., Perkin-Elmer, UK)을 연결하고, 10 µl microsyringe를 이용하여 일정량 (1 µl)을 취한 후, GC 주입구에 주입한 상태로 1분 동안 흡착시켰다. 이때 GC 오븐은 상온으로, GC 주입구의 온도는 150°C로 유지하고, 운반 가스(헬륨)의 유량은 100 ml/min로 유지하면서 상기 실험을 수행하였다.

**2.2 GC 주입구에 의한 표준물질의 전달효율 평가**

본 실험에서는 액상표준물질을 실제 공기시료와 같은 기체상태로 주입하기 위하여 GC의 packed column injector를 이용하여 흡착관으로의 전달효율을 두 가지 측면에서 평가하고자 하였다. 먼저 시료의 주입을 완료한 후에 injector 내부의 표준물질의 잔류상태를 점검하기 위하여 2개의 흡착관을 이용하여 각각 1분 동안 방치하여 injector의 purging상태를 평가하였다. 두 번째로는 통상적으로 수행되어 온 흡착관을 이용한 파과(breakthrough) 발생유무에 대한 평가방법으로서 서로 직렬로 연결된 2개의 흡착관에 고농도의 페놀표준혼합용액을 함침하여 이들을 각각 분석한 후, 흡착관에 대한 파과상태를 최종적으로 평가하였다. 또한 이들 평가방법을 토대로 페놀화합물에 대한 흡착제의 선택성을 평가하기 위하여 Tenax TA (60/80 mesh, Phase Sep, USA)와 Carboxpack B (60/80 mesh, Supelco) 및 Carbotrap (20/40 mesh, Supelco)과 같은 서로 다른 특성을 지닌 3 종류의 흡착제를 선정하여 실험에 이용하였다.

**2.3 흡착관에 대한 페놀화합물의 저장안정성 평가**

본 실험에서는 Tenax 250 mg을 채운 흡착관의 저장안정성을 평가하기 위해서 페놀표준혼합용액을 상기 2.2절의 방법으로 흡착 제조한 후, SwageLok

으로 흡착관을 sealing하여 이것을 다시 50 ml 바이알에 넣어 실험실 온도(22°C)에서 4일 동안 보관하여 흡착관의 저장안정성을 평가하였다. 페놀표준혼합용액 (1,000 ng 수준) 을 12개의 흡착관에 2.2절의 방법으로 흡착하여 이를 함침당일, 2일, 3일, 4일 후로 구분하여 각각 3개씩 분석하였으며, 저장온도에 따른 비교실험을 위해서 냉장온도(0°C)에서의 실험도 함께 병행하였다.

**2.4 페놀 모사시료의 제조**

산업체 밀집지역과 같은 특정 발생원 지역을 제외하고는 일반 환경대기 중에 존재하는 여러 종류의 페놀화합물을 채취하여 분석하기란 현실적으로 많은 어려움이 내재되어 있으므로 본 실험에서는 실제대기와 같은 조건으로 모사된(simulated) 실험 조건에서 페놀시료를 제조하여 그 적용성 여부를 평가하고자 하였다. 모사된 페놀시료의 제조는 공기시료의 분석을 위해 EPA에서 개발한 Supelco사의 21용 Static Dilution Bottle (supelco)을 이용하였다. 액상의 페놀표준혼합용액 (stock solution)은 10 µl용 microsyringe로 일정량을 취하여 mininert 밸브가 장착된 static dilution bottle에 주입하고, heating mantle를 이용하여 완전히 기화시켜 기체상 페놀혼합시료를 제조하였다. 이때 bottle은 일정한 온도(90°C)를 유지하기 위해서 슬라이닥스를 이용하였다. Static dilution bottle에 제조된 페놀혼합시료는 10 ml용 gas-tight syringe를 이용하여 일정량을 취하여 페놀화합물이 검출되지 않은 실제 환경대기 중의 공기가 미리 채워진 10 L Tedlar bag에 주입하여 bag내에서 평형상태가 되도록 1시간 동안 방치한 후 본 실험에 이용하였다. 한편 제조된 저농도 수준의 모사시료는 EPA에서 규정하고 있는 Method TO-17에서 방법의 성능평가를 위해 제시된 다음 방법을 이용하여 실험을 수행하였다. 이 성능평가방법은 동

일한 지점에서 동일한 유량으로 시료를 채취하여 동일한 방법으로 분석된 두 시료간의 중복정밀도 (analytical precision of duplicate pairs)를 평가하는 방법이다.

**2.5 분석방법**

상기 시료채취조건에 의해 흡착관에 흡착된 페놀 표준시료 및 실제시료의 분석은 자동열탈착장치 (ATD 400, Perkin-Elmer, UK)가 장착된 GC/MSD (GCQ, Finnigan, USA)를 이용하여 분석하였다. 이때 사용한 칼럼은 SPB-1 (60 m × 0.32 mm × 1 μm, Supelco)으로 초기온도를 80°C에서 5분간 유지한 후, 분당 7°C로 승온하여 최종온도를 250°C까지 올려 2분간 유지하면서 분석과정을 수행하였다. 한편 페놀표준물질의 저장안정성 실험은 HP 5890 GC/FID를 이용하여 분석하였으며, 이 때 사용한 칼럼

HP-5 (60 m × 0.53 mm × 2.65 μm, Hewlett Packard, USA)의 유량은 4.5 ml/min를 유지하였다. 두 장치에 대한 자세한 분석조건은 표 2에 상세하게 나타내었다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1 선형성 및 검출한계 평가**

페놀 액상혼합표준물질의 선형성 평가를 위해서 표준혼합용액 (stock solution)을 3~5단계로 희석하여 본문 2.1절의 방법으로 액상 표준물질을 흡착관에 단계별로 희석한 표준용액을 흡착시킨 후 직선성을 확인하였다. 페놀 표준물질의 검량선 상관계수 r은 모두 0.99 이상으로 나타나 매우 양호한 선형성을 가지는 것으로 조사되었다. 그림 1에 분석대상물질에 대한 검량선을 나타내었다. 또한 본 실험에서는 페놀화합물에 대한 방법검출한계 (method detection limits, 이하 MDL)를 구하기 위해서 우선적으로 GC 크로마토그램상의 신호 대 잡음비 (signal to noise) 3을 적용하여 기기검출한계 (instrumental detection limits)를 추정하였으며, 대략적으로 추정된 기기검출한계를 기준으로 각 분석대상물질에 대한 MDL을 다시 추정하였다. 이때 MDL의 추정은 EPA의 규정에 따라 저농도 수준의 페놀표준물질을 흡착관에 흡착시킨 후에 7회 반복분석을 통해 얻어진 자료를 이용하여 추정하였으며 그 결과는 표 3에 나타내었다. 이와 같이 추정된 MDL 값을 기준으로 실제 공기시료 10L를 채취한 것으로 가정하여 농도를 구한 후, 이것을 다시 ppb 농도단위로 환산하여 결과를 나타내었다.

**Table 2. Operating conditions of ATD/GC/MS.**

Thermal desorption apparatus	
Model	ATD-400 (Perkin-Elmer, UK)
Desorption temp.	250°C
Desorption time	10 min
Valve temp.	175°C
Cold trap temp.	-30°C
Cold trap desorption temp.	280°C
Cold trap desorption time	10 min
Transfer line temp. (from ATD to GC)	200°C
ATD Head pressure	8 psi
Desorption flow	25 ml/min
Inlet split flow	Splitless (NO)
Outlet split flow	3 ml/min (YES)
Cold trap adsorbent	Tenax TA (60/80 mesh)
GC/MS	
Model	GCQ GC/MSD (Finnigan, USA)
Column	Supelco SPB-1 (60 m × 0.32 mm × 1 μm)
Column split vent flow	15 ml/min
Column flow	1 ~ 2 ml/min
First temp.	80°C (5 min)
Final temp.	250°C (2 min)
Ramp rate	7°C/min to 250°C
Detector	MSD (Ion trap)
Ion source temp.	190°C
Transfer line temp. (from GC to MS)	200°C
Mass range	45 ~ 350 amu
Ionization mode	EI (Electron ionization) mode

**Table 3. Evaluation of detection limit for five phenolic compounds.**

Compounds	Spiked (ng)	M.W. (g/mol)	Quant. ion (m/z)	R.S.D. (%) (n=7)	MDL (unit: ppb) <sup>a)</sup>
Phenol	11	94	94	6.5	0.05
o-Cresol	11	108	108	6.5	0.05
m-Cresol	20	108	108	6.8	0.08
2-Nitrophenol	16	139	139	10.5	0.08
4-Chloro-3-methyl phenol	17	142	142	7.1	0.06

a) Detection limit was estimated on the assumption of 10L of air sampling.

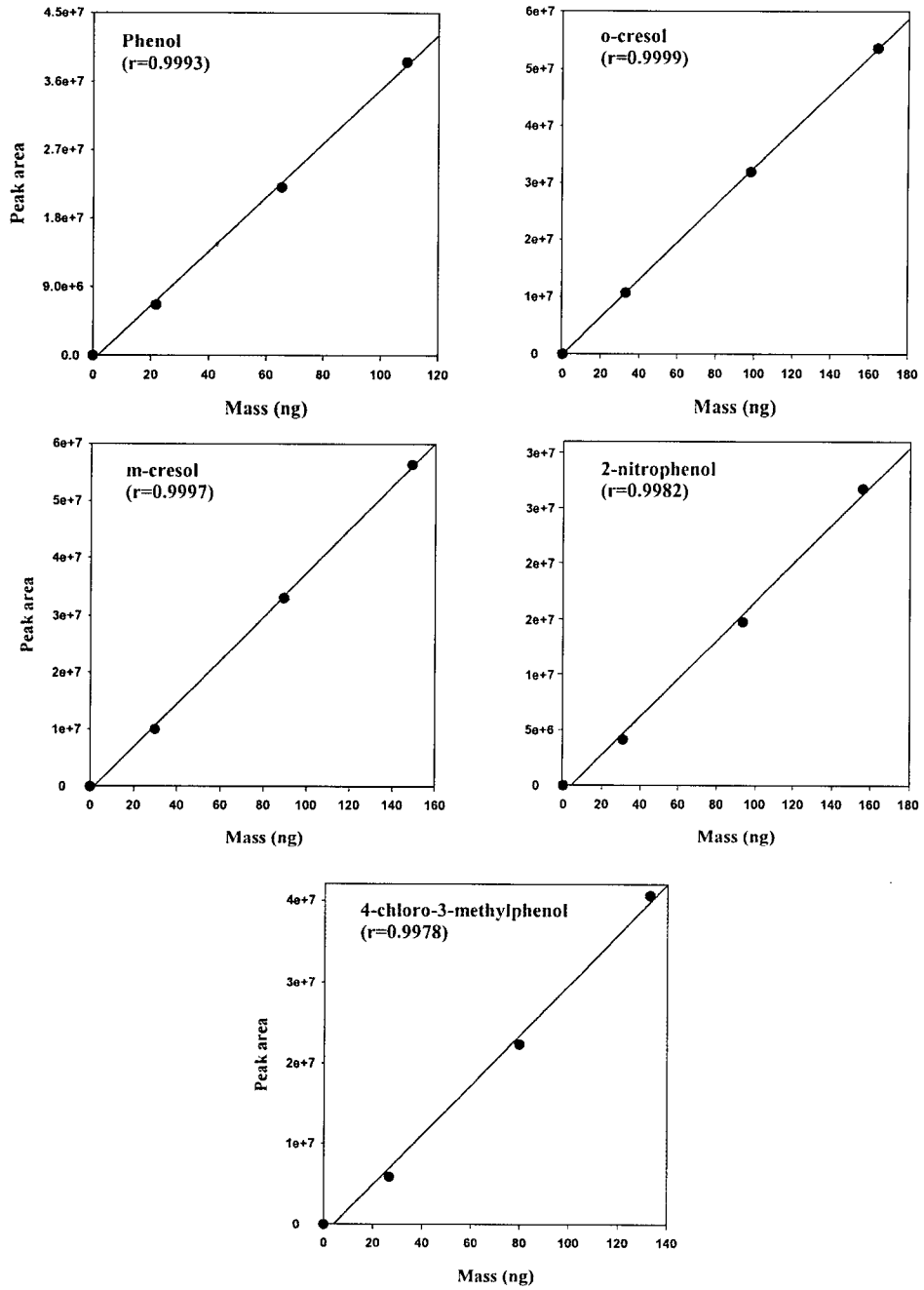


Fig. 1. Calibration curves of five phenolic compounds obtained from ATD/GC/MS.

### 3. 2 흡착제의 선택성

일반적으로 흡착관을 이용하여 시료를 채취할 경

우 흡착관에 사용되는 흡착제의 성능을 평가하는 것은 매우 중요한 사항인 것으로 알려져 있다. 따라

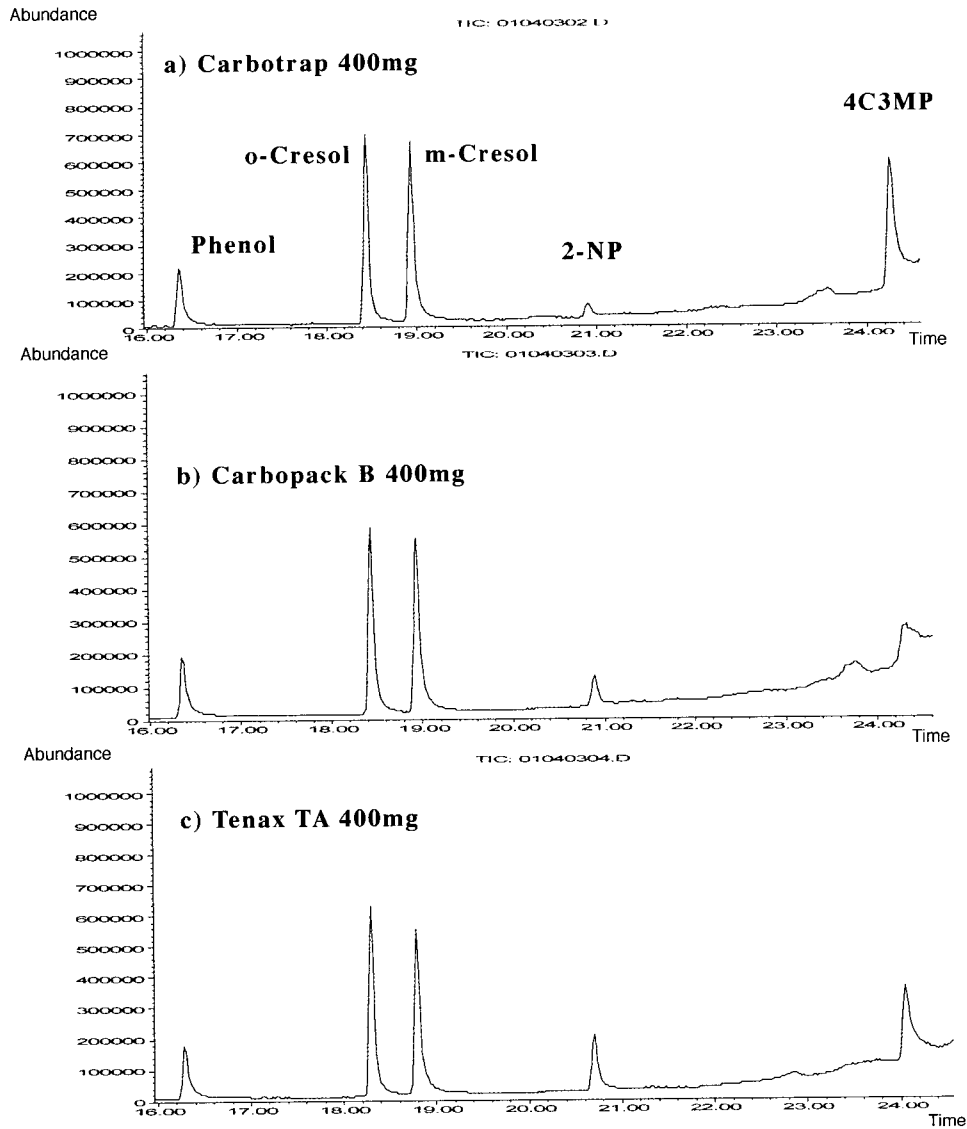


Fig. 2. Comparison of desorption efficiency for five phenolic compounds using three adsorbents.

서 본 실험에서는 연구대상물질에 적합한 흡착제를 선정하기 위해서 상기 2.2절에서 설명한 바와 같이 3가지 종류의 흡착제를 선정하여 이들에 대한 흡착제의 성능에 대해 비교·검토하였다. 이 때 사용된 흡착제는 열적 안정성을 개선시킨 고분자계통의 흡착제인 Tenax TA와 비교적 최근에 개발된 열적으로 흡착능을 개선하여 유기물에 대한 친화력을 증

가시킨 카본계통의 흡착제인 Carbotrap과 Carbopack B을 이용하여 실험을 수행하였다.

그림 2는 표준물질을 함침받은 후 분석한 각 흡착제에 대한 전형적인 크로마토그램을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이, 각 흡착제에 대한 Phenol, o-cresol 및 m-cresol 성분의 피크양상이 전반적으로 거의 비슷한 수준으로 나타나고 있으나 2-nitro-

**Table 4. Comparison of ARF for five phenolic compounds using three adsorbents.**

Compounds	Injected mass (ng)	Tenax ARF <sup>a)</sup>	Carbotrap ARF	Carbopack B ARF
Phenol	1020	9092	10433	10424
o-Cresol	1150	22074	23683	23314
m-Cresol	1080	25614	27219	27881
2-nitrophenol	1070	8428	3641	6078
4-Chloro-3-methyl phenol	1070	17861	20284	2400

a) Absolute Response Factor (절대반응감도): Area/Injected mass (ng)

phenol의 경우는 Carbotrap, Carbopack B, Tenax TA 순으로 열탈착능이 양호한 것으로 조사되었다. 그리고 4-chloro-3-methylphenol 성분의 경우는 이와는 대조적으로 Carbotrap에서 가장 우수한 열탈착능을 보이는 것으로 파악되었다.

한편 이러한 흡착제의 흡착특성을 좀더 명확하게 파악하기 위하여 절대반응감도 (absolute response factor, 이하 ARF)를 구하여 각기 다른 흡착제에 대한 정량적인 결과를 표 4에 나타내었다. 이 때 ARF는 검출된 피크의 면적을 주입된 표준물질의 양으로 나눈 절대값으로 표현하였다.

그 결과, Phenol, o-cresol 및 m-cresol 성분의 ARF 값은 3종류의 흡착제에서 거의 유사한 수준으로 나타났으나, 2-nitrophenol 성분의 ARF 값은 Tenax TA가 Carbotrap 보다 2.3배, Carbopack B 보다 1.4배 가량 더 높은 감도를 나타내는 것으로 조사되었다. 한편 4-chloro-3-methylphenol 성분의 경우에는 ARF 값이 Tenax TA가 Carbopack B 보다는 무려 7.4배 정도 더 높은 것으로 나타났으나, Carbotrap의 경우에는 오히려 Tenax TA보다 감도가 1.1배 정도 높은 것으로 조사결과 나타났다. 이러한 상황을 종합적으로 검토한 결과, Tenax TA 흡착제가

다른 두 흡착제보다 폐놀화합물의 시료채취 및 분석 전반에 걸쳐서 가장 적합한 흡착제인 것으로 판단되어진다. 따라서 본 실험에서는 분석방법의 성능 평가에 있어서 Tenax TA 흡착제를 선정하여 모든 흡착관에 Tenax TA를 충전시켜 사용하였다.

**3.3 표준물질의 전달효율평가 및 파과 (breakthrough) 평가**

상기 2.2절에서 설명한 바와 같이, 액상 표준혼합 용액의 GC 주입구 내에서의 잔류상태를 평가하기 위한 방법의 일환으로 흡착관을 이용하여 GC 주입구에서 온도에 따른 전달효율을 평가하였다. 본 실험은 구체적으로 HP 5890 GC를 이용하여 GC 충전용 컬럼 (GC packed column) 대신에 주입구에 흡착관을 연결하여 운반가스의 유량을 100 ml/min로 유지한 후, 일정농도 수준 (1,000 ng)의 폐놀표준혼합용액을 10 µl microsyringe를 이용하여 1 µl를 주입한 후 1분간 흡착시키고, 곧 바로 운반가스의 흐름을 멈춘 후에 동일한 종류의 새로운 흡착관을 연결하여 다시 운반가스를 흘려주면서 1분간 흡착하는 방식으로 GC 주입구 (injector)의 온도를 각각 상온 25°C, 50°C, 100°C 및 150°C로 달리하면서 분석대상성분에 대한 잔류여부를 확인하였다.

표 5에 나타난 것처럼, Phenol과 2-nitrophenol의 경우 각기 다른 온도조건하에서도 분석대상물질에 대한 잔류가 거의 일어나지 않는 것으로 확인되었으나 m-cresol과 4-chloro-3-methylphenol은 전반적으로 온도조건을 더 높게 할수록 GC 주입구 내에서의 잔류정도가 감소하는 경향을 보이는 것으로 조사되었다. 특히 4-chloro-3-methylphenol의 경우 상온에서 GC 주입구에서의 잔류정도가 38.9%로 상당히 높게 나타난 반면 150°C로 온도를 상승하였을

**Table 5. Transfer efficiency from packed column GC injector to sorbent tube.**

Compounds	Phenol				m-Cresol				2-Nitrophenol				4-Chloro-3-methylphenol			
	25°C	50°C	100°C	150°C	25°C	50°C	100°C	150°C	25°C	50°C	100°C	150°C	25°C	50°C	100°C	150°C
GC injector temperature																
1st tube (Peak area)	124,319	120,145	129,763	141,371	170,801	170,253	184,456	203,915	30,937	30,010	36,947	38,286	26,491	34,490	51,316	53,245
2nd tube (Peak area)	0	0	0	0	3,520	4,437	1,689	3,021	3	0	0	0	10,299	4,060	1,958	0
Memory (%) <sup>a)</sup>	0	0	0	0	2.1	2.6	0.9	1.5	0	0	0	0	38.9	11.8	3.8	0

a) Memory (%) = (2nd tube peak area/1st tube peak area) × 100

경우엔 분석대상물질에 대한 잔류가 전혀 일어나지 않은 것으로 평가되었다. 따라서 본 실험에서는 흡착관으로의 표준물질을 주입하는 과정에서 주입구의 온도를 150°C, 운반기체의 유량을 100 ml/min로 하면서 1분간 흡착시키는 것을 최적조건으로 결정하였다.

한편, 시료채취과정 중에 야기될 수 있는 시료의 손실율은 실제 실험과 동일한 채취조건하에서 사용될 흡착제의 breakthrough를 평가하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있으나 본 실험에서는 간단하게 PTFE 패털과 SwageLok adaptor를 이용하여 2개의 흡착관을 서로 직렬로 연결하고, GC 주입구에 다시 이를 장착한 후 1,000 ng 수준의 표준물질을 상온에서 1분 동안 함침시켜 파과 발생유무를 확인하였다.

US EPA의 TO-17번 규정에 의하면 2개의 흡착관 중에서 전단의 흡착관에서 검출된 분석대상물질의 질량 혹은 농도의 약 5%가 후단의 흡착관에서 검출된 경우에 그 대상성분은 파과가 일어났다고 판단한다. 이러한 실험을 토대로 획득한 표 6의 결과에 의하면, 5개 분석대상물질 중에서 휘발성이 가장 강한 phenol의 경우 후단의 흡착관에서 검출되지 않았으며, 또한 나머지 분석대상물질도 마찬가지로 전혀 파과(breakthrough)가 일어나지 않은 것으로 조사되었다. 일반적으로 흡착제의 파과평가는 분석대상물질 중 휘발성이 가장 강한 물질을 기준으로 이루어지는데, 휘발성이 강한 물질에 대한 파과가 일어나지 않을 경우 이론적으로 볼 때 그 보다 휘발성이 낮은 물질의 파과 가능성은 전혀 일어나지 않는다고 볼 수 있다(영남대와 한국표준과학원

구원, 1998). 이러한 결과로 미루어 볼 때 일반 환경 대기 중에서 아주 저농도 수준으로 존재할 것으로 예상되는 페놀화합물에 대한 실질적인 breakthrough는 발생하지 않을 것으로 사료된다.

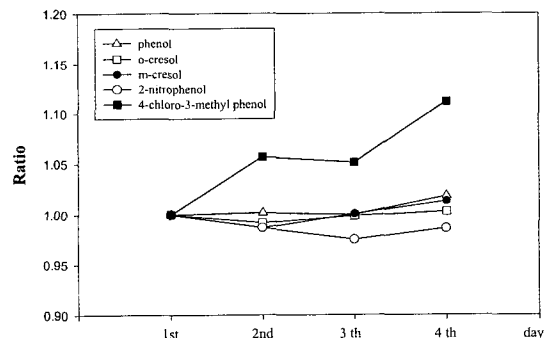
### 3.4 페놀표준시료의 저장안정성 평가

상기 2.3절에서 설명한 방법과 같은 조건으로 총 12개의 흡착관에 일정량의 페놀표준시료를 함침시켜 저장당일에 3개의 흡착관을 임의로 선정하여 분석하였고, 나머지 9개의 시료는 경과일수에 따라 각각 2일, 3일, 4일 후에 3개씩 임의로 선정하여 분석하였다. 이 때 분석한 결과는 저장당일에 분석한 3개의 시료에 대한 피크면적의 평균값을 기준으로 2일, 3일 그리고 4일 경과 후에 분석된 분석대상물질의 평균 면적값에 대한 비(ratio)를 구하여 비교·검토하였다. 이와 같이 흡착관의 저장과정 중에서 야기될 수 있는 분석대상물질에 대한 흡착량의 변화는 그림 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이, phenol을 비롯한 o-cresol, m-cresol 및 2-nitrophenol은 전반적으로 4일간의 저장기간 중에는 흡착된 양에 큰 변화를 나타내지 않은 것으로 조사되었으나 4-chloro-3-methylphenol의 경우 2일째와 3일째를 기점으로 4일째에 해당하는 결과에서는 다소 높아지는 경향을 보이고 있는 것으로 조사되었다. 부가적으로 실험실 온도(22°C)에 대한 비교실험으로 수행한 바 있는 냉장보관(0°C)시의 저장안정성 평가결과에서도 이와 유사한 경향을 나타내는 것으로 조사되었다.

**Table 6. Evaluation of breakthrough (%) for five phenolic compounds.**

Compounds	Spiked (ng)	Peak area <sup>a)</sup> (front tube)	Peak area <sup>a)</sup> (back-up tube)	Breakthrough (%) <sup>c)</sup>
Phenol	1150	1668354	N.D <sup>b)</sup>	0
o-Cresol	1126	2686409	N.D	0
m-Cresol	1126	2267316	N.D	0
2-nitrophenol	1090	1269526	N.D	0
4-Chloro-3-methyl phenol	1100	1559249	N.D	0

a) Mean peak area (n=3). b) Not detected  
c) Evaluation of breakthrough was conducted at room temperature



**Fig. 3. Variation of ratios for storage stability of five phenolic compounds for four days.**



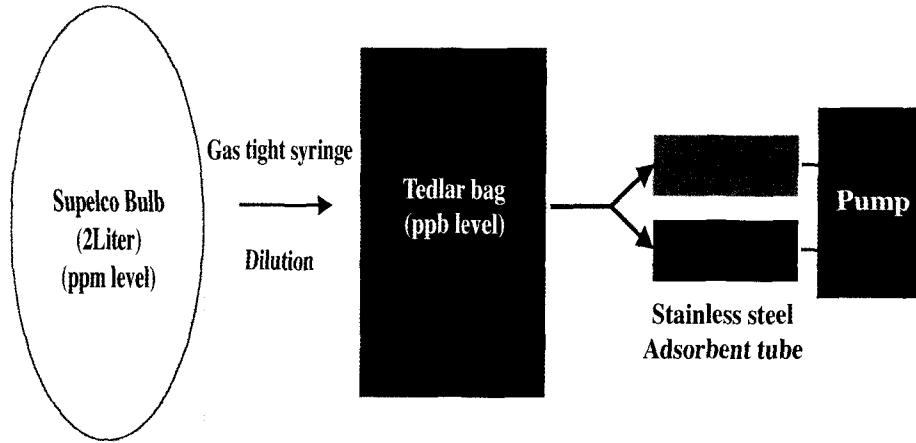


Fig. 4. Schematic of sampling of artificial air in Tedlar bag.

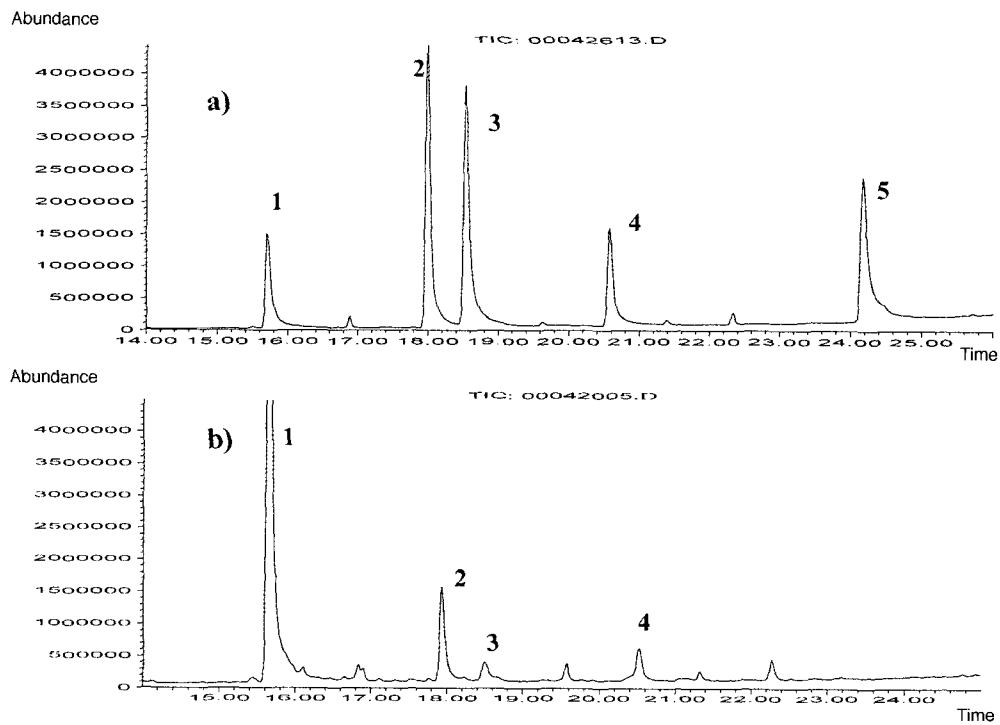


Fig. 5. Total ion chromatogram for liquid standard mixture of five phenolic compounds was obtained from GC packed column injector (a). Total ion chromatogram of artificial air in Tedlar bag (b). The elution order were; 1) phenol, 2) o-cresol, 3) m-cresol, 4) 2-nitrophenol and 5) 4-chloro-3-methylphenol.

### 3. 5 페놀 모사시료의 적용

상기 2.4절에서 설명한 방법을 근거로 하여 제조

된 페놀 모사시료가 담긴 10 L Tedlar bag을 이용하여 EPA에서 규정하고 있는 두 시료간의 중복정밀

도를 평가하기 위해서 그림 4와 같이 시료채취장치를 구성하였다. 그림 4에서처럼 중복정밀도를 측정하기 위해서 분기관을 이용해서 각각의 유입구에 Tenax TA 250 mg이 충전된 흡착관을 연결한 후 분당 50ml 유속으로 폐놀 모사시료를 채취하였다.

그림 5에는 GC 주입구를 이용하여 액상 폐놀혼합표준용액을 기화시켜 흡착관에 흡착시킨 후 분석한 전형적인 크로마토그램 (a)와 그림 4와 같이 Tedlar bag에서 펌프를 이용하여 폐놀 모사시료를 채취하여 분석한 후 얻어진 전형적인 크로마토그램 (b)를 함께 나타내고 있다.

그림 5에 나타난 바와 같이, 두 크로마토그램의 직접적인 비교는 실질적으로 합침된 양이 다르기 때문에 어려울 것으로 사료되나 일반적인 양상만을 언급할 경우 4-chloro-3-methylphenol 성분은 GC 주입구에 의한 표준시료의 흡착관으로의 함침과정에서는 검출되었으나 펌프를 이용한 Tedlar bag에서 모사된 폐놀 시료의 흡착관으로의 함침과정에서는 성분피크가 검출되지 않은 것으로 나타났다. 이러한 현상으로 미루어볼 때, 이 성분의 경우 다른 성분보다 Tedlar bag의 내벽에 보다 더 많은 흡착으로 인해 나타난 양상으로 추정되어진다. 또한 폐놀의 경우, 펌프를 이용하여 Tedlar bag에서 흡착관으로 모사시료를 함침받아 분석한 결과의 자료해석에 있어서는 반드시 Tedlar bag의 background농도를 고려하여 해당성분에 대한 농도자료를 산출하여야 할 것으로 판단된다. 실질적으로 SKC사에서 구입한 Tedlar bag내의 배경농도를 파악하기 위해서 고순도 질소를 불어넣어 분석한 결과 Tedlar bag의 제품자

체에 phenol과 dimethyl acetamide (DMA) 성분이 상당량 잔류하고 있는 것으로 파악되었다.

한편 두 시료간의 중복정밀도를 평가한 결과는 표 7에 나타내었으며, 이러한 중복정밀도에 대한 평가기준은 TO-17에 근거하여 발생빈도가 빈번한 일반적인 휘발성유기화합물을 분석한 경우 20%이내의 중복정밀도를 가져야 하는 것으로 규정하고 있다. 본 실험에서는 4쌍의 흡착관을 이용하여 중복정밀도 평가과정을 수행하였으며, 그 결과 4-chloro-3-methylphenol 성분이 검출되지 않은 것을 제외하고는 대체적으로 4쌍의 흡착시료에 대해 상기 판정기준을 만족하는 수준인 것으로 파악되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 환경대기 중에 극미량으로 존재하는 폐놀화합물에 대한 전반적인 분석방법에 대한 성능평가를 위해서 열탈착/GC 크로마토그래피법을 이용하여 획득한 분석결과를 다음과 같이 요약하였다.

1. 본 연구에서 분석방법의 선형성 평가결과, 분석대상성분 모두 검량선의 상관계수가 0.99 이상으로 매우 양호한 수준의 직선성을 가지는 것으로 나타났으며, 이들 개별물질에 대한 검출한계는 0.05~0.08 ppbv 수준으로 나타났다.

2. 각기 다른 3종류의 흡착제를 이용한 흡착제의 흡·탈착능에 대한 비교평가 실험에서의 전반적인 상황검토 결과, Tenax TA가 다른 두 흡착제보다 폐

Table 7. Results of duplicate precision for the artificial air in Tedlar bag.

Compounds	Set #1			Set #2			Set #3			Set #4			Mean duplicate precision (%)
	Tube 1	Tube 2	DP(%) <sup>a)</sup>	Tube 1	Tube 2	DP(%)	Tube 1	Tube 2	DP(%)	Tube 1	Tube 2	DP(%)	
Phenol	165766k <sup>b)</sup>	188675k	12.9	227330k	206492k	9.6	216396k	203800k	6.0	281608k	266843k	5.4	8.5
o-Cresol	14020k	122343k	13.6	14984k	12042k	21.8	16666k	13486k	21.1	6317k	6308k	0.1%	14.2
m-Cresol	3394k	2975k	13.1	3059k	2519k	19.4	3768k	3354k	11.6	1621k	1770k	8.8	13.2
2-nitrophenol	6515k	7027k	7.6	6493k	6652k	2.4	7982k	7296k	9.0	2902k	2648k	9.2	7.1
4-Chloro-3-methylphenol	ND <sup>c)</sup>	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	-

a) Duplicate precision (%) = (|Tube 1 - Tube 2| / Average(Tube 1 + Tube 2)) × 100%

b) Peak area × 1000

c) Not detected.

늘화합물의 시료채취 및 분석전반에 걸쳐서 가장 적합한 흡착제인 것으로 확인되었다.

3. 액상 표준혼합용액의 GC 주입구 내에서의 잔류상태를 평가하기 위해 온도에 따른 전달효율의 확인실험에서는 주입구의 온도를 150°C, 운반기체의 유량을 100 ml/min로 하면서 1분간 흡착시키는 것이 가장 최적의 조건임을 알 수 있었으며, 또한 페놀화합물에 대한 파과실험(상온)에서도 5개 분석대상물질에 대해 전혀 파과가 일어나지 않은 것으로 나타났다.

4. 흡착관의 저장과정 중에 야기될 수 있는 분석대상물질에 대한 흡착량의 변화를 살펴보면, phenol을 비롯한 o-cresol, m-cresol 및 2-nitrophenol의 경우 전반적으로 4일간의 저장기간 중에는 흡착된 양에 큰 변화를 나타내지 않은 것으로 조사되었으나 4-chloro-3-methylphenol의 경우 2일째와 3일째를 기점으로 한 4일째의 결과에서 ratio가 다소 높아지는 경향을 보이고 있는 것으로 조사되었다.

5. 모사된 페놀시료를 Tedlar bag에 담아 펌프를 이용하여 흡착관에 함침받아 수행한 중복정밀도 실험에서 5개 분석대상성분 중에서 4-chloro-3-methylphenol 성분만 검출되지 않았으며, 4쌍의 흡착관을 이용한 중복정밀도 평가에서는 대체적으로 U.S. EPA Method TO-17의 판정기준인 20%이내의 범위에 만족하는 수준인 것으로 조사결과 확인되었다. 하지만, 모사된 페놀시료에서 4-Chloro-3-methylphenol 성분이 검출되지 않은 것은 시료의 제조과정 또는 Tedlar bag에서 일어나는 다양한 원인에서 발생하는 것으로, 액상표준물질의 GC packed column대신 흡착관을 연결하여 주입구에서 기화시켜 GC로 분석한 결과에서는 이 성분의 흡착 및 분리가 잘 되는 것으로 보아, 실제 대기에서도 흡착관을 이용한 이 성분의 시료 채취에는 문제가 없을 것으로 판단된다.

### 참 고 문 헌

김낙주, 신현진 (1998) Phenol류의 분석방법에 관한 연구 (I), 한국환경과학회지, 7(6), 811-815.

백성욱, 황승만, 박상곤, 전선주, 김병주, 허귀석 (1999) 흡착포집 및 열탈착/GC 분석에 의한 공기 중 휘발성 유기화합물의 측정방법론 평가, 한국대기환경학회지, 15(2), 121-138.

영남대학교, 한국표준과학연구원 (1998) 공기 중 극미량 휘발성 유기화합물질의 포집과 분석방법 개발, 연·학 협동연구 최종보고서, 39-40.

환경부 (1998) 대기오염공정시험방법, 247-257.

환경부 (1999) 대기오염공정시험방법, 제5장 제3항 환경대기 중 휘발성유기화합물(VOC)의 시험방법.

환경부 (2000) 수질오염공정시험방법, 235.

Buchholz, K.D. and J. Pawliszyn (1994) Optimization of solid-phase microextraction conditions for determination of phenols, Anal. Chem., 66, 160-167.

Davi, M.L. and F. Gnudi (1999) Phenolic compounds in surface water, Wat. Res., 33, 3213-3219.

Martínez, D., E. Pocurll, R.M. Marcé, F. Borrull, and M. Calull (1996) Separation of eleven priority phenols by capillary zone electro phoresis with mtraviolet detection, J. Chromol. A. 885, 291-304.

Rodr quez, I., M.P. Llompart, and R. Cela (2000) Solid-phase extraction of phenols, J. Chromatogr. A. 885, 291-304.

U.S. EPA Method TO-8 (1986) Method for the determination of phenol and methylphenols (cresols) in ambient air using high performance liquid chromatography.

U.S. EPA Method TO-17 (1997) Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes.

U.S. EPA (1999) U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, 822-Z-99-001.

Wennrich, L., P. Popp, and M. Möder (2000) Determination of chlorophenols in soils using accelerated solvent extraction combined with solid-phase microextraction, Anal. Chem., 72, 546-551.