

대기 중 Carbonyl 성분들의 검량 분석 기술에 대한 연구: 액상 대비 기체상 표준시료의 오차발생 특성 연구

A Study of Calibration Bias in the Analysis of Airborne Carbonyl Compounds between Gaseous and Liquid-phase Standards by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

이 민 희 · 김 기 현*

세종대학교 지구환경과학과

(2011년 9월 20일 접수, 2011년 11월 23일 수정, 2012년 1월 26일 채택)

Min-Hee Lee and Ki-Hyun Kim*

Department of Earth & Environmental Sciences, Sejong University

(Received 20 September 2011, revised 23 November 2011, accepted 26 January 2012)

Abstract

In this study, the effect of standard phase difference in calibration of carbonyl compounds (CC) was evaluated by using their standards prepared in both gaseous and liquid phase. For this analysis, standards in both phases were prepared for 6 different CCs (formaldehyde (FA), acetaldehyde (AA), propionaldehyde (PA), butyraldehyde (BA), isovaleraldehyde (IA) and valeraldehyde (VA)) at similar concentration levels. Their gaseous standard was calibrated after derivatization with three types of DNPH cartridge, and their calibration results were compared against liquid-phase standards. Although there was a strong compatibility between 2 phases for CCs with lower molecular weights (e.g., formaldehyde and acetaldehyde), it was not the case for the heavier CCs. The results of our analysis indicate that the analytical bias of the heavier CCs can be significantly large (by more than a few tens of %). As a result, underestimation of heavier CCs can be significant, if their gaseous samples are quantified by liquid phase standard.

Key words : Carbonyl compounds, Liquid standard, Gaseous standard, Recovery, Percent difference (%)

1. 서 론

환경부에서 제정한 악취방지법의 주요 지정 악취

성분에 해당하는 카보닐계 화합물들(carbonyl compounds: CC)은 광화학스모그 형성 및 인체에 미치는 보건학적 영향 등으로 인해 많은 관심을 받는 주요 오염물질에 해당한다(KMOE, 2008). 아세트알데하이드(acetaldehyde) 및 이들 산화물의 경우 돌연변이성 물질로 작용하며, 폼알데하이드(formaldehyde)는 발

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-3408-3233, E-mail : khkim@sejong.ac.kr

압가능성물질로서 눈, 코, 목을 자극하고 기관지 천식, 피부 알레르기 등을 일으키는 것으로 잘 알려져 있다(Hwang *et al.*, 1996; Zhang *et al.*, 1994; Grosjean *et al.*, 1993). 또한, 다수의 CC 성분들은 대부분이 강한 냄새를 동시에 지니고 있어, 악취를 위시한 여러 가지 환경문제를 유발할 소지도 동시에 내재하고 있다. 따라서 이들은 환경 관련분야의 중요한 연구대상으로 다양하게 다루어져 왔다(Hong and Kim, 2005).

일반 환경대기 중 CC를 채취하기 위해, 2,4-DNPH 카트리지를 샘플러를 이용하여 DNPH와 carbonyl compounds의 유도체로 형성시키는 채취방식을 주로 사용하고 있다(Pal and Kim, 2008). 그리고 그 다음 단계로 이들 카트리지의 유도체를 용출한 후 high performance liquid chromatography (HPLC) 분석기법에 연계하여 분석하는 방식을 주로 활용하고 있다(Hong *et al.*, 2010b). 그러나 carbonyl compounds의 분석은 액상 혼합표준시료를 사용하여 검량선을 구하고 이를 토대로 대기 중 농도를 환산 산출하는 것이 보편적이다. 따라서, 검량단계의 매질효과(matrix effect)에 의한 분석 오차가 발생할 수 있다.

본 연구는 총 6가지의 카보닐계 화합물들(formaldehyde (FA), acetaldehyde (AA), propionaldehyde (PA), butyraldehyde (BA), isovaleraldehyde (IA), valeraldehyde (VA))을 주분석 대상으로 선정하였다. 그리고 이들 성분에 대한 정량분석기술의 객관화를 도모하기 위하여, 검량기법의 오차 요인을 조사하고, 액상 표준시료와 기체상 표준시료간의 검량분석에 대한 오차를 체계적으로 진단하고자 하였다. 이를 위해, 두 가지 상의 표준시료를 이용하여 각자의 검량 기율기를 산출하고, 액상과 기체상 표준시료의 회수율을 평가하였다. 기체상 표준시료의 분석은 일반적으로 사용하고 있는 3가지 종류의 DNPH cartridge (제조사: Top trading, Waters, Supelo)를 이용하여, 채취 기구의 제품별 편차도 동시에 비교하였다. 현재 악취방지법에 기반한 대기 중 carbonyl compounds 성분들의 검량은 액상 표준시료의 활용을 기준으로 제시하고 있다. 따라서 대기 중에서 채취한 기상 시료를 액상 표준시료로 검량하는 데 따른 매질효과(matrix effect) 등에 의한 오차요인이 상존한다. 본 연구는 이와 같이 채취-분석 단계에 존재하는 근원적인 오차발생의 소지에 대해 여러 가지 의미있는 해석과 결과를 제시하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1 표준시료 제조




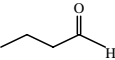
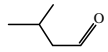
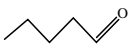
본 연구의 조사대상성분으로 선정된 6가지 carbonyl compounds 성분(표 1)들의 액상과 기체상의 표준시료에 대한 검량특성을 비교분석하기 위해, 각각의 표준시료를 제조하였다. 액상의 경우, 작업용 표준시료(working standard: WS)는 미국 Supelco사의 제품(TO11/IP-6A Aldehyde/Ketone-DNPH Mix, 15 µg/mL)을 이용하여 5단계로 희석(0.15, 0.3, 0.6, 1.2, 2.4 µg/mL)한 후 사용하였다.

기체상의 작업용 표준시료를 제조하기 위하여, formaldehyde 성분은 35% 액상 상태의 원표준시료(primary standard: PS)를 이용하여 N₂를 채운 1 L bag에 50 µL 주입 후, 24시간 기화시킨 후 농도를 확인하였다. 나머지 5종의 aldehyde 성분은 한국 Rigas사에서 제조한 10 ppm의 기체상 원표준시료를 이용하여 작업용 표준시료를 희석조제 하였다. 이들을 10 L PEA (polyester aluminum) bag에 초순수 질소(nitrogen: N₂, 99.999%)를 채운 후 5단계 농도(FA: 96.1, 190, 329, 769, 1547 ppb, Mix gas (AA기준): 65.2, 131, 262, 524, 1058 ppb)로 희석하여 작업용 표준시료를 준비하였다. 이렇게 조제한 기체상 작업용 표준시료는 carbonyl compounds와 DNPH의 유도화를 위해, DNPH-카트리지를 샘플러를 통해 흡수-용출단계를 거친 후 검량 분석에 적용하였다. 또한, 카트리지의 제조사별 성능을 비교하기 위해, 보편적으로 시중에서 구매가 가능한 3개의 제조사 제품(T: Top trading, W: Waters, S: Supelo)을 선정하여 사용하였다.

2.2 시료채취 방법 및 전처리 방법

각 농도대별로 조제한 기체상 작업용 표준시료는 적산유량형 소형펌프(SIBATA Σ-300, Japan)를 이용하여 일반적으로 시료를 채취하는 것과 동일한 방법으로, 1 L/min의 유속으로 총 8 L 시료를 흡수시켰다. DNPH-카트리지를 이용한 시료 채취시 타 성분의 간섭을 최소화하기 위해, 요오드화 칼륨(KI)으로 충전한 ozone scrubber를 카트리지 제조사별로 함께 장착하여 사용하였다. 시료를 흡수한 후 가능한 즉시 용매추출을 시도해 주었다. 곧바로 추출이 불가능할 경우에는 타물질의 유입을 차단하기 위하여 카트리

Table 1. List of 6 target carbonyl compounds (CC) investigated in this study.

Order	Name of target compounds		Molecular formula	MW (g/mole)	Density	R _t ¹⁾	Structure
	Full name	Short name					
1	Formaldehyde	FA	HCHO	30.03	1.083	3.2	
2	Acetaldehyde	AA	CH ₃ CHO	44.05	0.788	3.8	
3	Propionaldehyde	PA	CH ₃ CH ₂ CHO	58.08	0.798	4.8	
4	Butyraldehyde	BA	CH ₃ CH ₂ HCH ₂ CHO	72.11	0.817	6.2	
5	Isovaleraldehyde	IA	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	86.13	0.8209	7.9	
6	Valeraldehyde	VA	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	86.13	0.8095	8.3	

¹⁾Retention time based on acetonitrile : water (70 : 30) mobile phase used in this study

Table 2. The operational conditions of HPLC/UV system for the analysis of carbonyl compounds¹⁾.

1) Injector		3) UV detector	
Volume	20 μ L	Model 500, Lab Alliance (USA)	
		Wavelength	360 nm
2) Pump		4) Column	
Flow rate	1.5 mL \cdot min ⁻¹	Model	5 C 18, Hichrom (UK)
Mobile phase	ACN : H ₂ O=7 : 3	Particle size	5 μ m
Analysis time	15 min	Temp	20°C

¹⁾HPLC (Series 1500, Lab Alliance, USA)

지의 양 끝을 밀봉시킨 후 추출 전까지 이를 냉장(4 °C 이하) 보관하였다. 제조한 기체상 표준시료를 액상으로 용출하기 위하여 acetonitrile (ACN, HPLC grade, B&J) 용액으로 5 mL를 주입하여 탈착을 유도하였다. 용출 시에는 GHP Acrodisc 13 mm (0.45 μ m, PALL)를 사용하여, 타 물질의 간섭을 최소화하였다.

2.3 분석장비의 구성 및 방법

Carbonyl compounds계열의 성분들에 대한, 분리능과 정밀도가 뛰어난 HPLC/UV시스템을 이용하여, 액상 작업용 표준시료 (liquid phase WS: L-WS)와 기체상 작업용 표준시료 (gas phase WS: G-WS)의 검량 특성을 비교하고자 하였다(표 2). HPLC용 펌프는 이중 헤드펌프(dual head pump)를 이용하여, 이동상의 압력 변화에 따른 노이즈(noise)를 최소화하였다. car-

bonyl compounds 화합물의 검출은 비극성인 DNPH 화합물의 형태로 이루어진다. 따라서 이들을 효과적으로 분리하기 위해, 비극성 컬럼인 HICHROM 5C18 (25 cm \times 4.6 mm, particle size 5 μ m)를 사용하였다. 이동상 용액은 70% acetonitrile (acetonitrile : water=7 : 3)을 사용하였다. 이동상의 유량은 1.5 mL/min으로 고정시킨 조건에서 분석하였다. UV검출기(Lab Alliance, Model 500)에 분석을 하기 위해서는 빛의 파장을 흡수할 수 있는 발색단을 가져야 검출이 가능하다. 따라서, carbonyl compounds 화합물들과 2,4-DNPH의 혼합물을 형성시킨 후, 이들 유도체의 감응도가 가장 뛰어난 360 nm에서 검출하였다.

2.4 두가지 표준시료의 검량선 구하기

Carbonyl compounds 성분의 검량선은 액상 표준용

액을 이용하여 1차적으로 검량선을 도출하였다. 그리고 기체상 표준시료는 DNPH-카트리지에 채취한 후, ACN으로 용출하여 분석하였다(KMOE, 2008). 따라서 본 연구에서는 일반적으로 사용하는 액상 표준용액을 이용한 검량 결과와 가스상 표준시료를 카트리지에 흡수-용출한 시료로부터 구한 검량선을 구분하여 양 표준시료간의 회수율을 비교연구하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 3사 DNPH cartridge의 blank test

DNPH-카트리지를 이용하여 시료를 채취할 경우, 제품공정 과정에서 일정 수준의 carbonyl compounds 성분들이 오염에 노출되는 경우가 발생한다. 만약 이런 부분을 배제하고 분석한다면 저농도 시료들은 blank 값으로 인해 상대적으로 매우 큰 오차가 발생할 수 있다(Hong *et al.*, 2010a; Pal and Kim, 2008). 따라서 분석 전 단계에서 카트리지 blank농도를 확인하였다. Blank 시료의 농도는 절대 질량(ng단위)로 구한 후, 이와 동시에 시료의 부피를 8 L로 감안하여 ppb단위로도 산출하였다. 그 결과, T 제품에서 for-

maldehyde=0.20 ng (0.01 ppb), acetaldehyde=0.13 ng (0.002 ppb)가 검출되었고, W 제품의 경우 formaldehyde=0.04 ng (0.03 ppb), acetaldehyde=1.83 ng (1.4 ppb)가 검출하였다. 그러나 S 제품에서는 formaldehyde=0.23 ng (0.18 ppb)만 검출되었다. 이외에 propionaldehyde, butyraldehyde, isovaleraldehyde, valeraldehyde는 3사 제품에서 모두 검출되지 않았다. 이를 분석결과에 적용시킬 경우, Slope 및 직선성(R²)에도 미미한 영향을 주는 것으로 나타났다.

3.2 액상과 가스상 표준시료의 회수율 비교

본 연구에서는 일반적으로 사용 중인 액상 혼합표준시료를 HPLC에 바로 주입하여 검량한 결과와 기체상 표준시료를 일반 시료와 같이 카트리지를 통해 유도체를 형성한 조건에서 구한 검량기울기 값을 비교 분석하였다.

표 3에 제시한, 액상 혼합표준시료와 3사 제품의 카트리지를 이용한 기체상 표준시료의 검량기울기의 평균값을 이용하여 그림 1에 양자 간의 검량결과를 비교 제시하였다. 양자로 도출한 검량선을 비교한 결과 상대적으로 저분자에 속하는 formaldehyde, acetaldehyde는 표준시료의 정상치에 따른 차이가 경미

Table 3. Comparison of CC calibration results between liquid and gaseous phase standard.

Carbonyl compounds	Calibration	Liq WS ¹⁾		Gas WS ²⁾			PD ³⁾
		L	T	W	S	Mean	
Formaldehyde	Slope	317886	320539	373620	333756	342638	-7.79
	R ²	0.9973	0.9916	0.9976	0.9911		
Acetaldehyde	Slope	243458	197490	206539	204331	202787	16.7
	R ²	0.9984	0.9949	0.996	0.9927		
Propionaldehyde	Slope	192641	115455	112676	119946	116026	39.8
	R ²	0.9996	0.9965	0.98	0.9856		
Butyraldehyde	Slope	153492	104777	100297	89313	98129	36.1
	R ²	0.9992	0.9966	0.9559	0.9866		
Isovaleraldehyde	Slope	125025	70388	62968	58678	64011	48.8
	R ²	0.9965	0.9843	0.9987	0.9974		
Valeraldehyde	Slope	122491	91533	94869	87519	91307	25.5
	R ²	0.9981	0.9906	0.9965	0.9984		

¹⁾TO11/IP-6A Aldehyde / Ketone-DNPH Mix, 15 µg/mL (Supelco, USA)

L: liquefied mix standard

²⁾Gas Standard: 10 ppm (RIGAS, Korea)

T: Top trading

W: Waters

S: Supelo

³⁾PD (percent difference)=[(slope (liq) - slope (gas))/slope (liq)] × 100

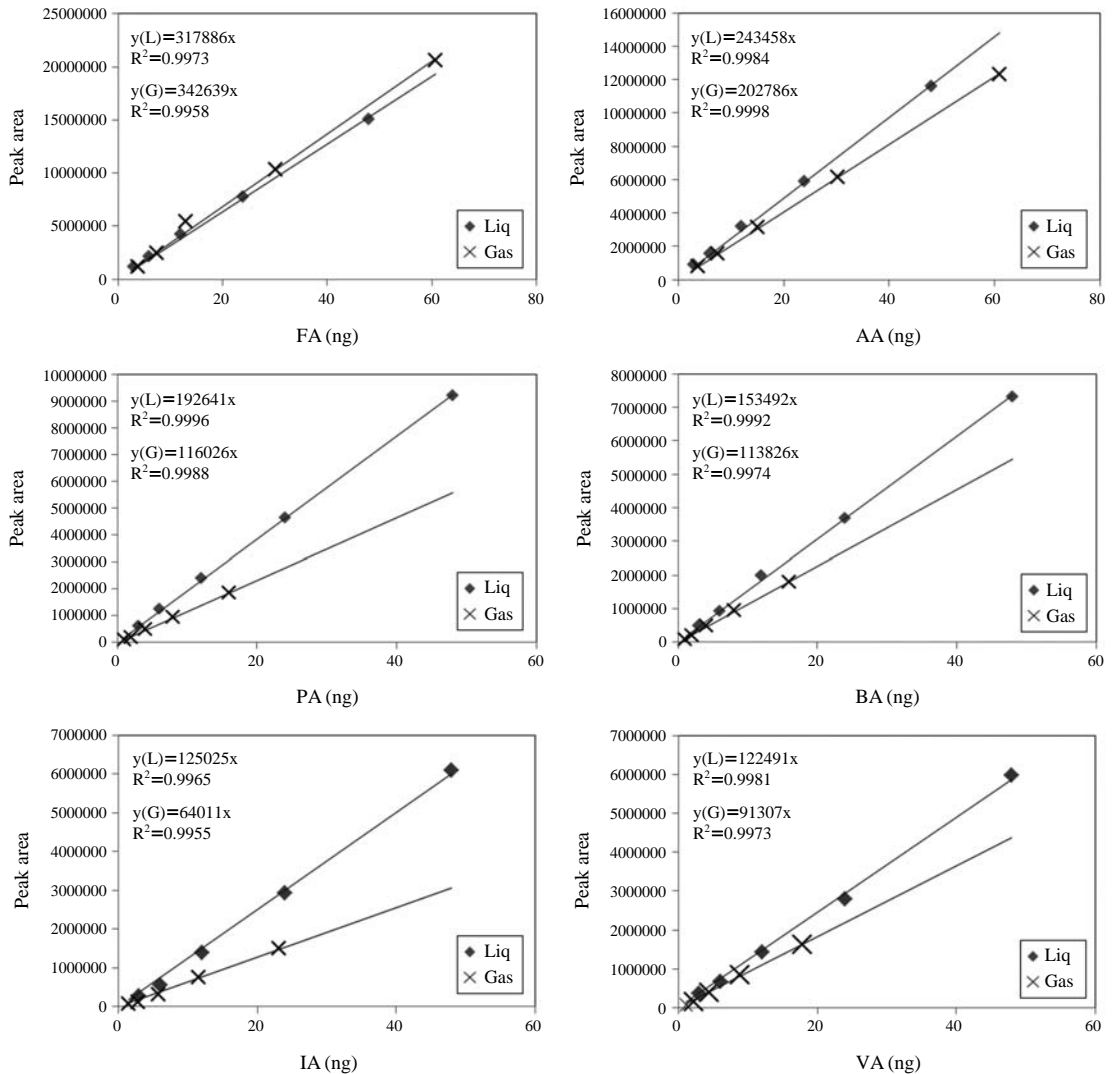


Fig. 1. Comparison of CC calibration results (response factors: RF) between direct injection (liquid standard) and after cartridge extraction (gaseous standards).

한 수준으로 나타났다. 그러나 상대적으로 고분자성분에 해당하는 propionaldehyde, butyraldehyde, isovaleraldehyde, valeraldehyde 성분들은 액상의 검량결과에 비해 기체상의 결과가 현저하게 낮게 나타났다. 따라서 양자간에 대단히 큰 수준의 감도차가 존재하는 것을 알 수 있다.

그림 2에 제시한 결과를 보면, 액상 혼합표준용액의 경우, 저분자에서 고분자성분으로 갈수록 slope값이 서서히 감소하는 경향을 보인다. 반면, 기체상 표

준시료의 경우 slope값이 propionaldehyde 성분에 이르기까지 급격하게 떨어지고, 그 후로는 변화가 미미한 것으로 나타났다. 고분자의 경우, 카트리지에서 흡수한 가스상 표준시료의 성분들이 완전히 용출이 이루어지지 않았을 가능성이 큰 것으로 추측된다. 액상 혼합표준용액과 기체상 표준용액의 분석결과에 대한 차이를 percent difference (PD in % = $[(\text{slope}(\text{liq}) - \text{slope}(\text{gas})) / \text{slope}(\text{liq})] \times 100$)로 구하여 그림 3에 제시하였다. 이는 실제 대기 중 carbonyl compounds를

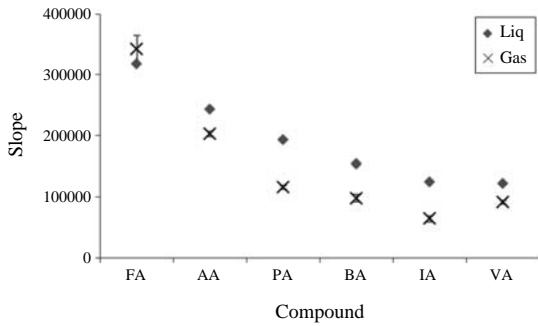
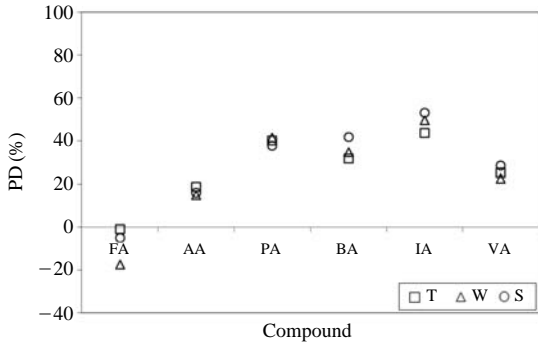


Fig. 2. Comparison of calibration slopes derived by both liquid and gaseous phase standard.



$$^1)PD (\text{percent difference}) = \frac{(\text{slope (liq)} - \text{slope (gas)})}{\text{slope (liq)}} \times 100$$

Fig. 3. Comparison of percent difference (PD) for 6 carbonyl compounds.

채취한 후, 가스상 표준시료를 이용하여 검량하여야 하는 것이 이상적임에도 불구하고, 이를 사용하지 않고 액상 표준시료를 검량하는 데 따른 오차의 크기를 판정하기 위한 방식으로 PD를 구하는 것에 해당한다. Formaldehyde 성분의 경우 액상과 기체상의 차이는 약 -8% 수준의 오차를 보이며 거의 일치하는 것으로 나타났다. 또한 acetaldehyde 성분의 경우에도 액상과 기체상이 약 17% 수준으로 양성 상에 따른 차이가 크지 않은 것으로 나타났다. 그러나 formaldehyde, acetaldehyde 성분에 비해, 고분자에 해당하는 propionaldehyde, butyraldehyde, isovaleraldehyde, valeraldehyde의 성분들은 액상과 기체상의 차이가 약 50% 수준의 큰 차이를 보였다. 일반적으로 carbonyl compounds의 분석을 시행할 때 표준시료는 액상으로 만들고 시료는 기체상으로 채취한다. 이러한 점을

감안하면, 실제 대기중의 악취성분 중 고분자 carbonyl compounds의 경우, 액상 표준시료로 검량한 결과는 실제보다 낮은 수준으로 심각하게 저평가할 가능성을 배제할 수 없다. 결과적으로 실제 고분자 carbonyl compounds들에 의한 오염이 심각할 때, 이러한 악취문제를 경미한 수준으로 오판하고 간과할 가능성이 높아진다. 이미 본 연구진은 선행연구(Pal and Kim, 2008)를 통해, 다양한 농도대의 작업용 표준가스를 만들고 이들을 다양한 유량으로 채취하여 분석하였다. 그 결과, 회수율에 대한 오차는 농도에 민감하게 영향을 받으며, 특히 고분자 성분에서 회수율이 떨어지는 경향을 확인한 바 있다. 본 연구에서는 다른 농도대의 시료를 동일한 유량으로 채취하므로써, 실제 현장시료의 분석조건과 유사하게 분석하였다. 이러한 결과도 선행연구에서 확인한 것과 유사한 방식으로 회수율의 차이가 증폭된다는 것을 확인시켜 주고 있다.

4. 결 론

핵심적인 관리대상 악취성분에 포함된 carbonyl compounds 성분 (acetaldehyde, propionaldehyde, butyraldehyde, isovaleraldehyde, valeraldehyde)의 현장시료 채취는 현재 2,4-DNPH 유도체화 방식을 기준으로 하고있다. 그리고 농도산정을 위한 검량은 액상 표준시료를 이용하여 HPLC방식으로 분석하는 것을 기본으로 한다. 본 연구에서는 대기 중에서 채취한 기체상 시료를 액상 표준시료로 검량하는 데 따른 오차요인을 확인하고자 하였다. 이를 위해 두가지 성상의 표준시료에 대한 DNPH 채취와 HPLC/UV시스템의 연계 분석방식을 이용하였다. 액상 및 기체상 표준시료의 검량선을 도출한 결과, 저분자와 고분자 carbonyl compounds 성분의 검량오차 발생 특성이 뚜렷하게 차별화하는 경향을 보였다. 후자의 경우, 기체상 표준시료를 사용하지 않음으로 인해, 약 40%수준으로 농도를 낮은 수준으로 오판할 가능성을 보였다. 따라서, formaldehyde, acetaldehyde와 같은 저분자 carbonyl compounds보다 상대적으로 고분자 carbonyl compounds에 속하는 propionaldehyde, butyraldehyde, isovaleraldehyde, valeraldehyde의 경우 실제 대기 중의 악취성분들이 기준을 초과할 가능성이 현

저하게 떨어질 가능성을 확인할 수 있었다. 고분자 성분의 경우 반드시 기체상 표준시료를 사용하거나 HPLC방식대신 GC방식 등의 대체방식으로 검량하므로써 더욱 객관적인 자료를 확보하기 위한 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 지원을 통해 수행하였기에 감사의 말씀을 전합니다(2009-0093848).

참고 문헌

Grosjean, E., E.L. Williams II, and D. Grosjean (1993) Ambient levels of formaldehyde and acetaldehyde in Atlanta, Georgia, J. Air Waste Manage. Assoc., 43, 469-472

Hong, O.F., S.M. Lim, and K.H. Kim (2010a) Comparison of recovery rates of DNPH-cartridge sampler in the analysis of odorous carbonyl compounds, Analytical Science & Technology, 23(5), 429-510.

Hong, O.F., S.M. Lim, K.H. Kim, E.H. Lee, and Y.S. Kim

(2010b) QA/QC test of DNPH-cartridge sampling method in the analysis of formaldehyde, Journal of Korea Society for Indoor Environment, 7(3), 135-146.

Hong, Y.J. and K.H. Kim (2005) Some considerations for the determination of carbonyl compounds in air: Reaction characteristics of formaldehyde with 2,4-DNPH, Analytical Science & Technology, 18(1), 44-50.

Hwang, Y.J., S.K. Park, and S.O. Baek (1996) Measurement of carbonyl compounds in ambient air using a DNPH cartridge coupled with HPLC method-evaluation of analytical method and application, Journal of Korea Air Pollution Research Association, 12(2), 199-209

Korea Ministry of Environment (KMOE) (2008) Malodor Prevention law of Korea Ministry of Environment.

Pal, R. and K.-H. Kim (2008) Influences of sampling volume and sample concentration on the analysis of atmospheric carbonyls by 2,4-dinitrophenylhydrazine cartridge. Anal. Chim. Acta 610, 289-296.

Zhang, J., Q. He, and P.J. Li (1994) Characteristics of aldehydes: Concentrations, sources, and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments, Environmental Science & Technology, 28(1), 146-152.