

低溫濃縮/가스크로마토그래프를 이용한 大氣中 微量有機物質의 連續分析法

Continuous Measurements of Micro Organic Compounds in the Atmosphere

by Cryogenic Preconcentration/Gas Chromatograph

金 萬九 (江原大學校 環境學科)

野宮 誠, 井上 秀成 (慶應大學 應用化學科)

1. 서론

특정 유기물질의 농도가 높은 작업환경등을 제외한 환경시료중의 유기물질의 농도는 ppb나 ppt 정도의 수준으로 직접 크로마토그래프의 검출기로 검출하기 어렵다. 그래서 환경시료중 미량유기물의 분석에 전농축 방법을 병행한 크로마토그래프가 널리 이용되고있다.

전농축 방법으로는 용매추출법과 purge/trap법이 대표적인 방법들이다. 그러나 용매추출법은 추출액을 농축하는 과정에서 휘발성 유기물질이 소실되거나, 크로마토그램에서 머무름시간이 짧은 휘발성 유기물의 피크가 용매피크에 묻혀버리거나 tailing 위에 놓여 정량조작이 어렵게 되는 등의 단점을 가지고 있다. purge/trap법은 극성유기화합물이 trap관의 흡착제에 강하게 흡착되어 탈착이 어려운 경우도 있다. 또 최근 유기물질의 분석에 널리 사용되고있는 capillary 가스크로마토그래프와 병행하여 사용시, trap관의 탈착유속과 capillary 분석컬럼의 유속의 차이가 커서 trap에 농축된 시료를 좁은 폭으로 분석컬럼에 도입하기 위한 열탈착 속도등이 문제가 되어왔다.

본연구에서는 purge/trap법을 capillary 가스크로마토그래프에 응용하기 위해 trap관에 휘발성 유기물질을 액체질소를 사용하여 저온농축한후, Curie point 유도가열법을 이용하여 열탈착하는 장치를 개발하여 대기시료의 분석에 응용하였다.

2. 이론

저온농축법은 식(1)의 분배계수 K_D 에 의해 그 원리가 설명된다.

$$K_D = \frac{C_s}{C_m} = \frac{M_s/V_s}{M_m/V_m} = \frac{M_s}{M_m} \times \frac{V_m}{V_s}$$
$$= K \times \beta \quad (1)$$

C_s, C_m : 고정상 및 이동상에서의 시료의 농도

M_s, M_m : 고정상 및 이동상에서의 시료의 양

V_s, V_m : 고정상 및 이동상의 체적

K : 분배비

β : 고정상과 이동상의 체적비

purge된 시료가 저온으로 유지된 trap에 들어오면, 시료의 증기압이 떨어져 고정상의 시료량이 증가하고 이동상의 시료량은 감소하게 된다. 즉 저온이 되면 분배비는 증가한다. 또 trap관에 흡착제를 충전하여 분배비를 감소시켜 시료의 breakthrough 부피를 증가시킨다.

현재 널리 사용되고있는 저온농축방법은 시료성분을 흡착제가 들어있는 trap에 농축하는 방법(1), 분석컬럼의 일부를 저온으로 냉각시켜 농축하는 방법(2)과 분석컬럼이 들어있는 컬럼오븐 전체를 냉각하여 농축하는 방법(3)등이 널리 사용되고 있다.

실제로 purge된 시료가 저온으로 냉각된 trap에서 농축되는 메카니즘은 완전히 규명되지 않았지만, 응축, 기체시료의 냉각 trap관 벽면으로의 확산, 에어로졸의 형성등이 복합된 과정으로 이해되어지고 있다.(4) 여기서 기체시료가 냉각 trap관 벽면으로 확산되어 저온농축되는 과정만을 고려하면, 시료가 trap관의 중심으로부터 관의 벽면까지 확산하는데 필요한 시간 t_d 동안 시료는 purge가스와 함께 전진하여 시료는 폭 W_t 를 갖고 trap관에 저온농축된다. Trap관에 폭 W_t 를 가지고 농축된 시료는 가열에 의하여 기화되어 크로마토그래프에 주입되어진다. 이때 시료의 재주입 밴드폭 W_v 는 식(2)와 같이 나타난다.

$$W_v = W_t + U \times t_d \quad \text{-----}(2)$$

U : carrier gas의 선속도

t_d : 농축된 시료성분이 기화하는데 필요한 시간

즉 저온농축관에 시료를 trap하여, trap관을 가열하여 크로마토그래프에 재주입 할때 시료의 밴드폭은 trap 밴드폭, carrier gas의 선속도, 시료의 기화에 필요한 시간에 의하여 결정된다. 그러나 capillary 분석컬럼을 사용하는 경우 carrier gas의 선속도 U 가 매우 크기 때문에 시료의 재주입 밴드폭은 trap 밴드폭 보다 주로 시료를 기화시키는 열탈착 속도에 의존한다. 보고된 열탈착 방법으로는 가열된 물이나 공기(5), 니트롬산(6), 펄스식 전기가열(4,7) 및 고주파유도기열법(8)등이 있다.

3. 장치

장치의 개략도는 그림 1에 나타낸 것과 같이 대기시료 채취부분, 농축 trap관, 냉각장치, 고주파 유도기열장치 및 가스 크로마토그래프로 구성 되어있다. 농축 trap관

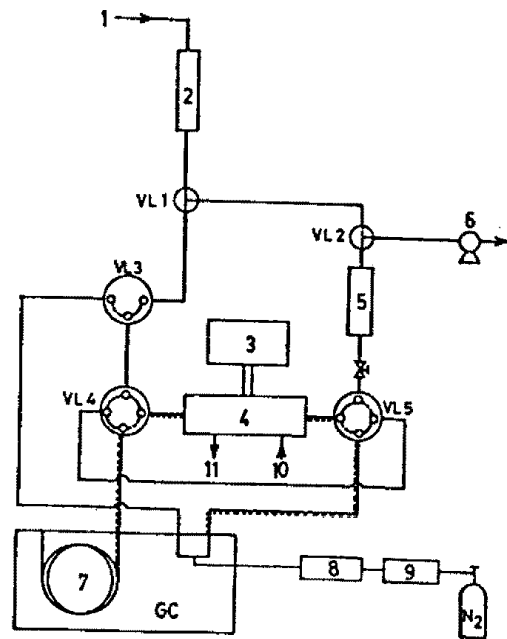


Fig.1 Schematic diagram of cryogenic trap/thermal desorption system, 1:sample inlet, 2:CaCl₂ trap, 3:oscillator, 4:cryogenic trap, 5:flow meter, 6:pump, 7:analytical capillary column, 8:hydrocarbon trap, 9:oxygen/moisture trap, 10:cold N₂ inlet, 11:cold N₂ outlet.

은 그림 2와 같이 teflon관(2mm i.d. X 70mm)에 Tenax GC (60/70 mesh)를 채우고 그 가운데 장차 정제 금속판(F315, Japan Analytical Inc.)을 넣었다. 이 관은 Teflon 냉각실(5mm i.d. X 40mm) 안에 위치하고, 냉각실은 유도코일(9.3mm i.d. X 72mm) 안에 있다. 장치의 조작은 냉각용 질소로 -90°C로 냉각된 trap관에 대기시료를 통과시켜 유기물질을 저온농축 한후, 고주파 유도가열 장치(JHP-3S, Japan Analytical Inc.)로 농축된 유기물질을 열탈착하여 capillary 가스크로마토그래프(GC-6AM, Shimadzu)에 도입하여 불꽃이온화 검출기로 검출하였다.

4. 결과 및 고찰

100ppm에서 100ppb의 프로판 표준가스를 이용하여, 본 장치의 저온 trap 효율 및 가스크로마토그래프에 재도입되는 시료 밴드 폭을 검토하였다. -90°C로 냉각된 trap관에서 100% trap의 회수율을 갖는 각 농도의 프로판 표준가스의 채취부피는 200-700nl 정도였다.

Trap관의 반경의 변화에 의한 시료의 채취부피의 변화는 100% 프로판 표준 가스 3μl를 가스크로마토그래프에 직접 주입한 피크의 폭과 비교하여, 2mm 및 3mm 내경의 trap관에 10ppm의 프로판 표준가스 300nl를 각 trap관에 저온 농축한후 열탈착 하여 가스크로마토그래프에 재주입 하였을 때의 피크폭을 각각 2.5배, 7배였다. 10ppm의 프로판 표준가스로 검토한 본 장치의 상대 표준편차는 4.6%였다.

표 1의 실험조건으로 일본의 横滨市 日吉에 위치한慶應大學에서 한시간 간격으로 대기중 유기물질의 연속 모니터링을 하여, 그림 3에 대표적인 크로마토그램을 나타냈다. 시료채취장점이 대학 실험실 뒤편 관계로 많은 유기물질

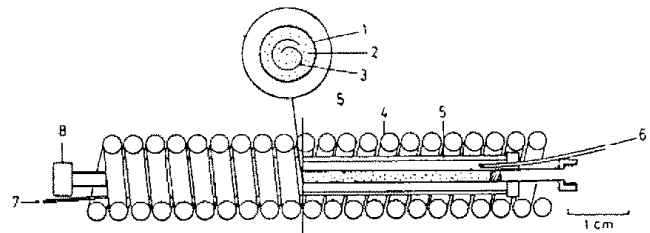


Fig. 2 Schematic diagram of cryogenic trap.

1:Teflon tube 2:Tenax GC 3:pyrofoil(315°C) 4:induction coil 5:Teflon cooling chamber 6:cold N₂ inlet 7:cold N₂ outlet 8:connector

Table 1 Operating conditions of cryogenic trap/Curie-point thermal desorption system.

GC	Instrument	Shimadzu GC-6AM
	Column	CP-sil8CB(Chrompack) 25m long, 0.53mm i.d.,
	Oven temp.	80°C for 5 min and then up to 250°C at 10°C min ⁻¹
	Detector	FID
	Carrier	Nitrogen
Cryogenic trap	Coolant	cold N ₂ (8.5L/min)
	Sampling trap	Teflon tube (150mm X 2mm i.d.) packed with Tenax GC (80/120 mesh)
	flow rate	50 ml/min, 8 min
Thermal desorption	Oscillator	Nihon bunseki JHP-3S
	Induction temp.	315°C
	time	30 sec

특히 hexan, octo도프론 및 THF등 용매로 사용되는 용리물질의 강한 피크의는 달리 높은 농도로 검출 되었다.

5. 인용문헌

1. P.B. Shepson, T.E. Kleindienst and H.B. McElroy, A Cryogenic Trap/Perous Polymer Sampling for the Quantitative Determination of Ambient Volatile Organic Compound Concentrations, *Atmo. Environ.*, **21**, 579-587(1987).

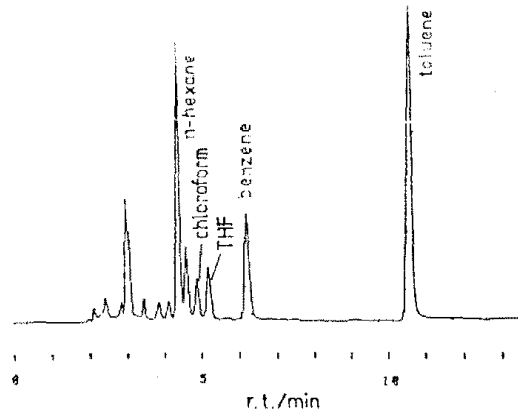


Fig. 3 Chromatogram obtained for the atmosphere at Hiyoshi

2. G. Takaoaka and W. Jennings, Developments in the Analysis of Headspace Volatiles: On-Column Injections into Fused Silica Capillaries and Split Injections with a Low-Temperature Bounded PEG Stationary Phase, *J. Chromatogr. Sci.*, **22**, 177-184(1984).

3. J.F. Pankow, Effects of Trapping Temperature and Film thickness in Purge and Trap with Whole Column Cryotrapping on Fused Silica Columns, *HRC & CC*, **9**, 18-29(1986).

4. B.A. Ekels and E. Sacks, Electrically Heated Cold Trap Inlet System for High-Speed Gas Chromatography, *Anal. Chem.*, **57**, 2774-2779(1985).

5. R.F. Kaiser, Enriching Volatile Compounds by a Temperature Gradient Tube, **45**, 965-967(1973).

6. Y. Yokouchi, Y. Anbe and T. Maeda, Automated Analysis of C₉-C₁₃ Hydrocarbons in the Atmosphere by Capillary Gas Chromatography with a Cryogenic Preconcentration, *Anal. Sci.*, **2**, 571-575(1973).

7. R. Yoder and E. Sacks, Prototype Recycle GC System with Cold-Trap Inlet, Photoionization Detector, and Isobaric Switching, *J. Chromatogr. Sci.*, **25**, 21-28(1987).

8. M.G. Kim, H. Inoue and T. Shirai, Development of a Curie-Point Thermal Desorption System and Its Application to the Analysis of Atmospheric Dusts, *J. Anal. Appl. Pyro.*, **15**, 217-220(1989).