

# C-5 On-column 저온 농축 기체크로마토그래프의 개발 Development of On-column Cryofocusing Gas Chromatograph

김만구 · 최인자 · 최원우 · 권영진  
강원대학교 자연과학대학 환경학과

## 1. 서론

대기 중에는 자연적, 인위적 기원에 의해 방출된 여러 종류의 휘발성 유기화합물(VOCs)이 존재하고 있으며, 이들의 극성, 휘발성 및 농도 수준은 매우 다양하다. 대기 중 VOCs의 채취방법에는 공기를 용기에 담은 방법, 공기속에 존재하는 물질만을 적당한 매질에 농축하는 방법, 현장에서 채취와 분석을 동시에 하는 방법이 있다. 용기를 이용하는 채취법은 주로 유리병, Tedlar bag, Gas-tight syringe, Canister가 사용되는데, C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>의 매우 휘발성인 물질에 적합하며 비등점이 높거나 극성화합물에는 적당하지 않다. 매질에 농축하는 채취법은 고체흡착제나 흡수시약을 이용하며, C<sub>2</sub> 탄화수소와 같이 매우 휘발성인 VOCs에는 적당하지 않지만, 극성 비극성화합물 모두에 적당하며 비용이 저렴하고 간편하며 다양하게 응용할 수 있어, 대기중 VOCs 채취방법으로 가장 널리 이용된다. 그리고 현장에서 VOCs를 직접 채취하여 분석하는 방법이 가장 바람직하지만 아직 분석장치에 제약점이 많은 실정이다.

대기중 VOCs의 채취에 사용되는 고체흡착제는 여러가지 종류가 있는데, 활성탄은 흡착력은 좋지만 C<sub>6</sub>이상의 흡착된 유기물을 정량적으로 회수하기 어렵고, Tenax계 흡착제는 C<sub>6</sub>이하의 유기물을 정량적으로 회수하지 못하며, 실리카겔이나 분자지체체는 상온에서도 C<sub>2</sub>의 탄화수소를 잘 흡착할 수 있지만 수분에 의해 활성이 떨어진다. 따라서 한 종류의 흡착제를 사용하는 것보다 각 흡착제의 단점을 보완하고 흡착효율을 고려한 다중흡착제를 충전한 흡착관을 사용하는 것이 효과적이다. 흡착관에 채취된 VOCs는 열탈착하여 좁은 밴드로 캐필러리 GC 혹은 GC/MS에 주입하여 분리 분석하고 있다. 그러나 농축관의 탈착 선속도와 캐필러리 컬럼의 선속도 차이가 커서 농축관에 농축된 시료를 좁은 폭으로 분석컬럼에 도입하지 못하며, 모세관 기체크로마토그래피의 성능을 충분히 발휘하지 못하는 문제점 등이 있다. 이를 극복하기 위해서 주입단계에서 Splitting하거나 열탈착된 물질을 좁은 밴드로 focussing 하는 방법이 이용되고 있다.

본 연구에서는 대기중 휘발성 유기화합물을 효율적으로 채취할수 있는 다중 흡착관을 이용하고, EPC와 스테인레스 캐필러리 컬럼을 이용하여, 열착된 VOCs를 분석컬럼을 직접 저온농축하는 On-column 저온 농축 기체 크로마토그래프를 개발하였다.

## 2. 분석장치의 제작

### 2.1 흡착관

흡착관은 길이 100mm, 내경 4.7mm, 외경 6.45mm인 스테인레스관에 0.5g의 Tenax-GR(60/80 mesh)을 충전한 후 양면을 frit(Diameter 5.54 mm, Thickness 1.75 mm, Pore size 20 $\mu$ m)으로 막아 제작하였다. 그리고 200mm 스테인레스관에 1.04g의 Carbosieve S-III(60/80mesh)와 0.52g의 Tenax-GR로 충전시킨 다중 흡착관을 제작하여 사용하였다.

### 2.2 열탈착부

열탈착부분은 알루미늄 블록(가로 120 mm, 세로 50mm, 높이 60mm)에 K형의 열전대와 히터(120V, 150W)를 넣어 제작하였고, 블록에 흡착관을 끼워서 실온에서 200 $^{\circ}$ C까지 가열할 수 있도록 하였다. 가열 블록의 온도는 Omron사의 E5CS-QKJ 디지털 온도조절기를 사용하였다. 고온용 육방밸브를 이

용하여 각 단계의 유로를 변경하였다. 그리고 흡착관의 신속한 열탈착을 위해 전자 압력조절기(EPC 1000, Alltech)를 장착하여 컬럼 선단의 압력을 50 psi까지 조절할 수 있게 하였다.

### 2.3 저온농축부

분석컬럼으로 사용되는 stainless steel capillary column(UA5, Frontier Lab., 0.25 mm i.d., 30 m long, 0.3  $\mu$ m film thickness) 선단 15cm 정도를 코일 모양으로 만들어 액체질소(-196 $^{\circ}$ C)를 담은 스테인레스 진공병(SKC-GO4, 0.41 l)에 담겨서 적정 농축하였다.

### 3. 분석방법

VOCs를 채취한 스테인레스 흡착관을 200 $^{\circ}$ C 가열블럭에서 8분간 열탈착한다. 열탈착된 시료는 액체 질소를 이용하여 미리 냉각된 스테인레스 분석 컬럼 선단에 저온 농축시켰다. 열탈착과정이 종료되면 밸브의 유로를 바꾸고 액체질소 진공병을 제거하였다. 분석컬럼의 온도와 컬럼 선단의 압력은 표 1의 조건과 같이 프로그래밍하여 분석하였다. 분석컬럼의 출구는 outlet splitter(OSS-2, SGE)를 이용하여 유량비가 1:3 이 되도록하여 FID와 FPD에 각각 연결하였다. 그림1은 실험에서 사용된 장치의 전체적인 모식도를 나타냈으며 표 1에 조건을 나타냈다.

Fig. 1. Schematic diagram of on-column cryofocusing Gas Chromatograph system.

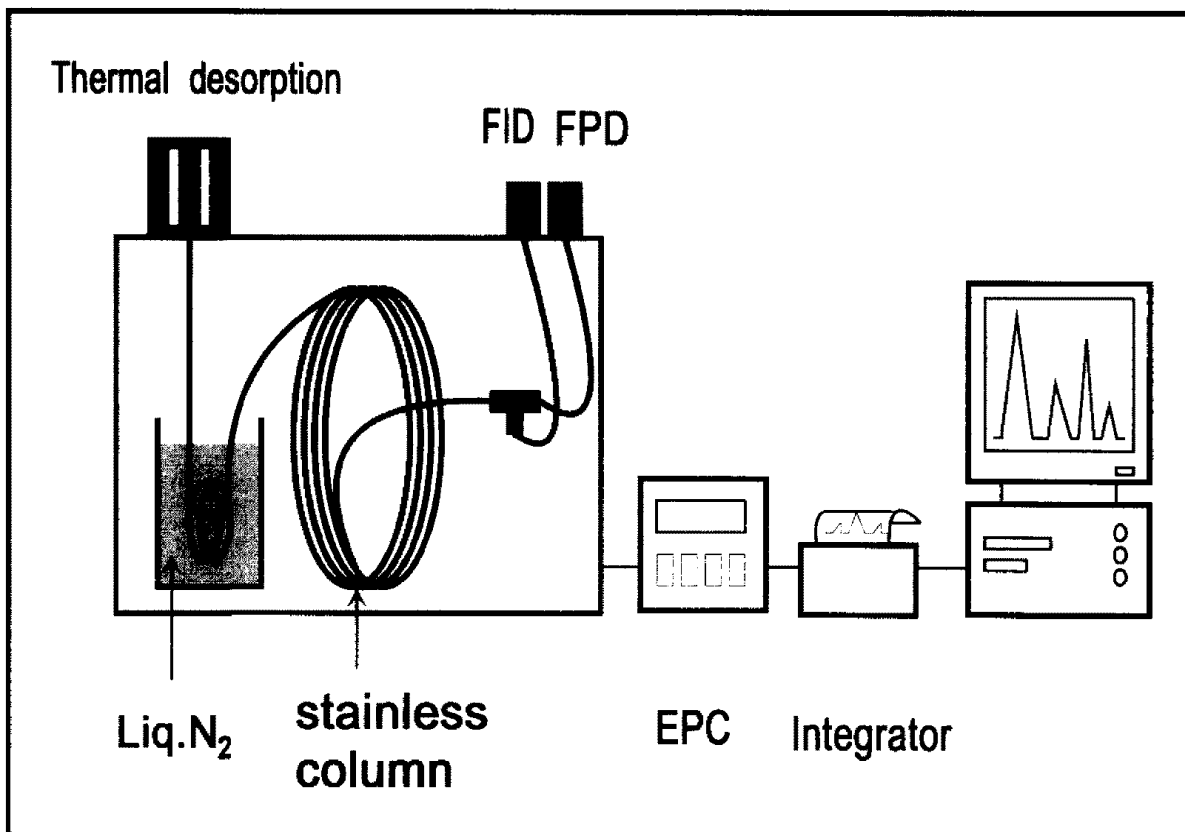


Table 1. Operating conditions of On-column cryofocusing GC.

<b><u>Purge &amp; Trap</u></b>	
Purge	200°C (He 8ml/min)
Cryofocusing	Liquid N <sub>2</sub> (-196°C) On-column cryofocusing system
<b><u>Gas Chromatograph</u></b>	
GC	HP-5890 Series II
Column	Stainless steel capillary column(UA5,Frontier Lab.)
Outlet splitter	FID:FPD=1:3
Injection Temp.	
- FID,FPD	200°C
Detector Temp.	
- FID,FPD	200°C
Temperature	30°C (8min)-3°C/min- 60°C (5min)-5°C/min-200°C
<b><u>Electronic Pressure Control</u></b>	
	50psi(6min)-20psi/min-10psi(10min)-1psi/min- 15psi(28min)

#### 4. 결과 및 고찰

EPC와 스테인레스 캐필러리 칼럼을 사용하는 on-column 저온 농축 방법, 기존의 저온농축장치들과 같이 컬럼외부에 좁은 밴드로 농축시키지 않고 분석컬럼에 바로 도입하여 농축하므로 흡착관에 채워진 VOCs를 손실없이 모두 분석컬럼에 도입하여 sensitivity를 높일 수 있었으며, 분리능을 높일 수 있었다. 그리고 기존의 저온농축장치에 비하여 액체질소의 소비량을 현격하게 줄일 수 있었다.

본 장치에서는 일반적으로 가스크로마토그래피에 사용되는 온도 프로그래밍과 함께 EPC를 이용하여 압력프로그래밍도 가능하였다. 그 결과 재현성과 분리도가 향상된 피크를 얻을 수 있었다.

#### 5 참고문헌

김만구, 권영진, 심해영, 장인영 (1995) 저온농축 GC/FID,FPD를 이용한 대기 중 휘발성유기물의 분석, 한국대기보전학회 추계학술대회요지집, 63

Josee Brosseau ; Michele Heitz (1994) Trace gas compound emissions from municipal landfills sanitory sites, Atmos. Environ., Vol.28 No.2, 285-293