

MA5) 휴대용 농축-기체 크로마토그래피의 개발(I) : 상온 농축장치 Development of Portable-Preconcentration-Gas Chromatography(I) : The normal temperature Preconcentration device

정영림 · 최영석 · 김만구

강원대학교 자연과학대학 환경학과

1. 서론

환경시료들은 매트릭스의 조성이 매우 복잡하여 공존하는 성분들이 목적성분의 검출에 영향을 미치므로 분리하는 조치가 필요하다. 환경 중에 존재하는 물질들은 동적인 평형상태를 유지하고 있기 때문에 시료를 채취하여 실험실로 운반하여 보관하는 동안에 분석 대상 물질이 용기에 흡착, 휘발 및 화학 반응의 진행 등으로 인하여 시료의 손실 및 변질을 초래할 수 있다. 이러한 분석 화학적인 측면이외에 최근에는 지하저장탱크의 유출이나 엄격한 대기질 기준의 감시, 실내공기질 모니터링, 유해 폐기물, 독성화학물질이나 기름 유출사고에 신속한 대처 등 실시간의 분석자료는 환경분야에서 매우 중요하다. 그리고 공정을 제어하고 품질을 관리하는 공업분야 및 화학, 생물학 폭탄을 탐지하는 국방분야, 마약이나 폭발물의 감시가 필요한 범죄과학분야에서도 실시간의 현장 자료를 얻기 위한 현장분석용 장비의 수요 및 개발의 필요성이 더욱 증가하고 있다(김만구 등, 1998). 현장 분석용 장비는 감도, 분리도, 정밀도 등 분석적인 성능과 분석속도, 크기, 소비전력 등 기계적인 측면 등이 고려되어야 한다. 특히 일반 대기 중의 휘발성유기화합물(VOC)의 대부분은 저농도의 ppb와 ppt 수준으로 존재한다. 현재 널리 사용되고 있는 FID와 PID 등의 검출기의 검출한계는 최적조건에서 50 pg으로 낮은 편이나 실시간의 신속한 분석결과가 요구되는 현장 분석용 기기의 감도에는 미치지 못한다. 일반 대기 중에서 가장 농도가 높은 톨루엔의 경우에도 10 ppb의 농도일때 시료를 1 ml 주입하면 톨루엔의 절대량은 40 pg으로 검출한계 이하로 측정이 불가능하다. 따라서 이들 물질들을 분석하기 위해서는 검출기에서 검출할 수 있는 양 이상으로 농축시키는 과정이 필요하다.

본 연구에서는 Automated Vapor Sampler(AVS)와 Transfer line gas chromatography(TLGC)로 구성된 Enviroprobe(EP, Femtoscan, USA)에 광이온화 검출기(Photo Ionization Detector, PID), 진공펌프와 Computer를 연결하고 그 앞에 Tenax-GR로 충전된 흡착관으로 구성된 농축장치를 on-line으로 연결하여 대기압 이하에서 작동되는 자동화된 휴대용 농축-기체크로마토그래피 시스템을 개발하고 있으며 농축장치의 최적조건을 검토해 보았다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 개발 제작한 휴대용 농축-기체크로마토그래피 시스템은 크게 농축장치(Preconcentrator), 자동시료채취부(AVS), 분리부(TLGC), 검출부(PID), 기록부(Computer) 등 5가지로 나눌 수 있다.

흡착관은 길이 10 cm, 외경 4.8 mm, 내경 2.5 mm의 파이렉스 관에 35/60 mesh의 Tenax-GR 70 mg을 충전시키고 그 안에 333 °C의 Curie-point를 갖는 pyrofoil를 넣었고 양쪽을 실란 처리하지 않은 glass wool로 막아서 제작하였다. 흡착관에 농축된 시료를 순간 열탈착하기 위한 방법으로 유도화 가열방법을 사용하였다. 그림 1은 농축장치의 3가지 작동모드를 나타내었다. 작동모드는 EP의 control signal과 연결된 솔레노이드 밸브의 작동에 따라 농축장치의 시료채취 모드, 열탈착 및 EP의 자동시료채취 모드, 농축장치 cleaning 및 EP의 분석모드로 작동된다.

자동시료채취기(AVS)는 그림 2에서와 같이 구경이 다른 3개의 튜브와 솔레노이드 밸브 및 솔레노이드 밸브의 유로를 일정하게 변경시킬 수 있는 조절 시스템으로 구성되어 있다. 분석컬럼인 TLGC 컬럼은 길이 4m, 내경 0.5 mm, 고정상 필름 두께 0.25 μ m의 UA-1 stainless steel Capillary column을

사용하였으며, 컬럼유량을 24 ml/min으로 조절하였다. 중간튜브에는 TLGC 컬럼유량보다 5.7 ml/min 많은 불활성 질소기체를 공급하였으며, 진공펌프를 이용하여 중간튜브를 통해서 공급되는 불활성 질소기체보다 3 ml/min 많은 유량으로, 바깥튜브에는 62 ml/min의 유량이 흐르도록 조절하였다. 시료를 채취할 때는 그림 2(A)와 같이 시료주입구를 통해 TLGC 컬럼안으로 시료가 유입되고, 시료 분석 시에는 솔레노이드 밸브의 유로가 변경되어 중간튜브를 통해 흐르는 유량보다 6.7 ml/min 많은 불활성 질소기체가 공급되어 중간튜브로 유입되는 기체시료를 차단하여 TLGC 컬럼으로 기체시료가 도입되지 못하고 불활성 질소기체만이 흐르게 된다. 이때 시료 채취량은 솔레노이드 밸브의 유로변경시간에 따라 조절된다.

본 연구에서 개발한 휴대용 농축-기체크로마토그래피 시스템의 작동주기는 농축-열탈착-채취-분석의 4단계로 기체크로마토그래피 cycle time을 1분으로 하였으며, 농축장치의 시료채취시간은 33 초, 열탈착 및 EP의 시료채취시간은 2 초, 농축장치의 cleaning 시간은 24 초로 하였다.

본 시스템에 사용된 광이온화 검출기는 HUN System Inc.(Model PI-52-02A)의 제품을 사용하였으며, 램프는 우수한 민감도와 넓은 직선 응답 범위를 갖는 10.2 eV 자외선 램프를 사용하였다. 광이온화 검출기를 통해 나온 signal은 A/D converter(AutoChro data module, 영린기기)를 이용하여 50 Hz의 속도로 데이터를 수집하였다.

3. 실험결과

본 연구에서는 일반 대기 중에 저농도로 존재하는 휘발성 유기화합물에 대해 검출한계를 낮추기 위해 자동시료채취기(AVS)와 TLGC로 구성된 EP에 광이온화 검출기, 진공펌프와 computer를 연결하고 그 앞에 고체흡착제를 이용한 농축장치를 on-line으로 연결하여 대기압 이하에서 작동되는 자동화된 휴대용 농축-기체크로마토그래피 시스템을 개발하였고 농축장치의 최적조건을 검토하였다.

그림 3은 휴대용 농축-기체크로마토그래피 시스템을 통해 연속분석된 톨루엔 vapor의 크로마토그램이다. (a)는 농축장치를 이용해서 얻은 것으로 (b)의 농축장치를 통하지 않고 직접 EP의 주입구로 유입된 것보다 22 배정도 높은 효율을 나타냈으며, 1 분 주기의 분석이 가능했다.

본 휴대용 농축-기체크로마토그래피 시스템은 연속적인 분석을 하기 때문에 농축장치의 흡착관내 background가 중요하다. 즉 실시간의 연속적인 시료채취-분석시 다음 시료채취를 위해 농축장치의 cleaning과정이 매우 중요하다. 그림 4는 톨루엔 vapor를 4번 연속채취 분석한 후 휴대용 농축-기체크로마토그래피의 background를 분석한 크로마토그램이다. 이때의 농축장치의 cleaning 시간은 14초였다. 톨루엔 vapor의 4번 연속분석 후에 8.130 분대에 작은 피크가 나타났는데 이는 흡착관내에 남아 있던 성분으로 면적이 3.4 mV·sec로 4번 연속분석된 톨루엔의 평균면적 292.2 mV·sec에 비해 매우 적었으며, 8.130 분 이후에는 아무런 피크가 나타나지 않았다. 따라서 cleaning 시간을 24초로 늘려 실험한 결과 아무런 피크가 나타나지 않아 연속조작으로 인한 농축장치의 background는 충분한 cleaning 시간을 사용하여 해결할 수 있었다. 4번의 연속적인 톨루엔 vapor의 평균면적은 292.2 ± 1.5 mV·sec, 상대 표준편차는 0.5 %로 휴대용 농축-기체크로마토그래피의 연속조작은 우수한 재현성을 나타냈다.

4. 결론

본 연구에서는 자동시료채취기(AVS)와 TLGC로 구성된 EP에 광이온화 검출기, 진공펌프와s computer를 연결하고 그 앞에 고체흡착제를 이용한 농축장치를 on-line으로 연결하여 대기압 이하에서 작동되는 자동화된 휴대용 농축-기체크로마토그래피 시스템을 개발하여 일반 대기 중에 저농도로 존재하는 휘발성 유기화합물의 검출한계를 낮출 수 있었으며, 농축-열탈착-채취-분석의 4단계가 1분 주기의 연속조작을 할 수 있었다. 톨루엔 vapor를 이용하여 농축장치의 효율을 검토해 본 결과 농축장치를 통해 주입된 경우가 농축장치없이 직접 EP로 주입되었을 때보다 22배 정도 높은 효율이 나타났다.

연속조작에 의한 농축장치의 background 문제는 충분한 cleaning 시간을 사용함으로써 연속분석 후에는 농축장치의 흡착관내에 남아 있는 성분이 제거되어 다음 시료채취에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 연속조작에 의해 분석된 톨루엔 vapor의 상대표준편차는 0.5 %로 좋은 재현성을 나타내었다.

본 연구의 실험결과를 바탕으로 일반 대기 중에 저농도로 존재하는 휘발성 유기화합물을 보다 효과적으로 시료채취-분리-분석하기 위해 저농축장치 개발과 휴대용 농축-기체크로마토그래피 시스템의 이동상 기체를 현장의 공기로 이용하는 방법 등에 대한 연구를 진행하고자 한다.

참고문헌

김만구, 정영립, Meuzelaar H. L. C. (1998) GC/IMS를 이용한 휴대용 현장분석 장치의 개발(1)-신속한 분리과 이동상 기체로서의 공기, 한국대기보전학회 추계학술대회 요지집, 42-43.

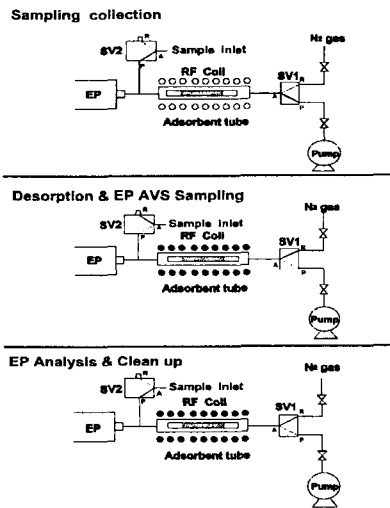


Fig. 1. Schematic diagram of preconcentrator. SV1, SV2 : Solenoid valve.

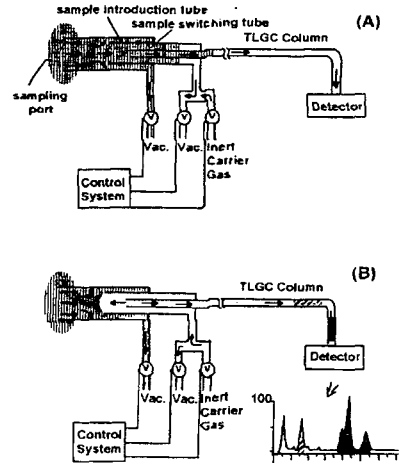


Fig. 2. Direct automated vapor sampling inlet in its two operational modes. (a) Flow during vapor sampling, (b) Flow during chromatographic separation.

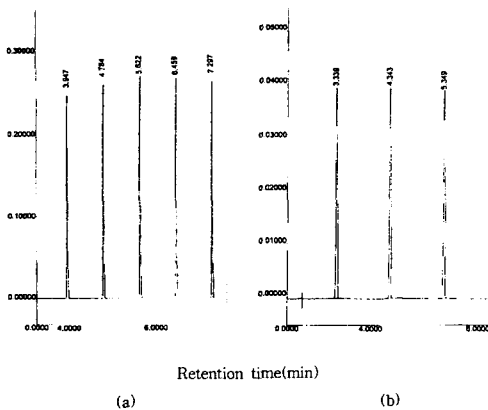


Fig. 3. EP/PID repetitive analysis of toluene vapor. (a): Analysis with preconcentration, (b): Direct analysis.

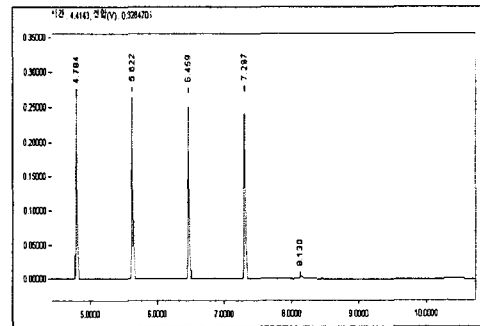


Fig. 4. Background of preconcentration-EP/PID after 4 repetitive analysis of toluene vapor.