

## AC8) 벤젠 및 톨루엔 분석을 위한 액상주입/GC/FID system의 분석방법 평가

### An Evaluation of Liquid Injection/GC/FID system for Benzene and Toluene Analysis

김학민 · 김선태

대전대학교 제1공학부 환경공학전공

#### I. 서론

대기 중 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds)은 인간에게 직접적으로 위대한 영향을 준다는 보건학적인 측면과 광화학스모그현상의 원인이 되는 산화성물질의 생성에 관여한다는 이유 등으로 많은 주목을 받고있으며, VOCs의 대기 중 농도수준을 평가하기 위한 다양한 방법이 active sampling 방법을 중심으로 제안되고 있다. 그러나 active sampling의 경우 장비가 고가이며, 채취유량의 정확한 측정이 필요하고, 전원공급문제 및 장비의 부피로 인하여 시료채취지점의 선정에 한계를 갖고있는 것이 사실이다. 이와 같은 한계를 극복할 수 있는 방법은 오염물질의 농도차이에 의한 분자확산원리를 이용하여 상대적으로 간단하게 시료를 채취할 수 있는 passive sampler를 이용하는 것이라 판단된다.

이에 본 연구에서는 목적성분의 공간분포를 조사하는데 가장 현실성 있는 시료채취 도구로 판단되는 passive sampler를 이용한 벤젠 및 톨루엔 측정결과의 객관적인 판정기준을 살펴보기 위한 일환으로 용매추출 후 목적성분을 정량하는 실험과정을 고려하여 액상주입/GC/FID system의 분석 재현성 및 선형성 평가와 OSHA(Occupational Safety & Health Administration)에서 규정하고 있는 절차<sup>1)</sup>에 의한 기기 검출한계를 평가하였다.

#### II. 실험재료 및 방법

GC분석과정 평가를 위한 표준액의 조제를 위해 benzene(waco, 99.7%)과 toluene(waco, 99.7%)을 methyl alcohol(aldrich, 99.93%)을 용매로 사용하여 각각 10 단계의 표준액을 조제하였으며, 표준액의 분석은 운반가스인 질소유량을 3.0 ml/min, injector 120°C, detector 260°C, split ratio 1:10, oven 온도를 40°C-140°C-240°C로 승온시키는 조건으로 FID가 장착된 GC(Fison, GC8340)를 이용하여 분석하였다.

또한 GC분석방법의 재현성평가는 단계별로 조제된 표준물질을 최소 3회 이상 주입하여 얻은 체류시간과 피크면적 분석결과의 상대표준편차(RSD, relative standard deviation) 산정결과를 이용하였으며, 표준물질별 농도와 피크면적의 관계를 이용하여 작성한 검량선의 결정계수를 이용하여 분석방법의 선형성에 대하여 살펴보았고, 검량선의 추정표준오차와 회귀식 등의 분석결과를 종합하여 액상주입/GC/FID system의 기기검출한계를 평가하였다.

#### III. 결과 및 고찰

##### 1. GC분석방법의 재현성 및 선형성 평가

GC분석결과의 재현성을 평가하기 위하여 체류시간과 검출면적에 대한 상대표준편차를 산정한 결과 벤젠(n=83)의 체류시간에 대한 재현성은 농도수준별로 0.22%~0.89%, 전체재현성은 0.58%(7.29±0.042분), 톨루엔(n=122)의 경우 0.24%~0.51%, 전체재현성은 0.38%(11.61±0.043분)인 것으로 나타나 자동주입장치가 장착되지 않은 액상주입/GC/FID system의 체류시간 재현성은 우수한 것으로 조사되었다. 또한 목적성분의 정량분석에 많은 영향을 미치는 peak area에 대한 상대표준편차 산정결과를 살펴보면 벤젠의 전체재현성은 6.99%(3.71%~14.33%), 톨루엔의 전체재현성은 6.66%(3.05%~19.12%)인 것으로 나타났으며, 이러한 평가결과를 정리한 표 1에 의하면 저 농도의 표준액의 경우 상대적으로 낮은 재현성을 갖는 것으로 나타나 저 농도의 시료를 분석할 경우 GC주입량에 대한 세심한 주의와 함께 반복분석 작업을 통해 객관적인 평가결과를 얻기 위한 노력이 필요한 것으로 나타났다.

Table 1. Results of RSD(%) evaluation for benzene and toluene with peak area

Benzene					Toluene				
injected (pg)	n	mean	± S.D.	RSD (%)	injected (pg)	n	mean	± S.D.	RSD (%)
43.77	4	1669.5	± 239.20	14.33	43.77	4	987.3	± 188.74	19.12
87.54	5	3393.8	± 311.34	9.17	87.54	5	2510.6	± 139.20	5.54
131.30	5	4716.6	± 371.06	7.87	131.30	5	3183.6	± 256.53	8.06
175.07	4	6554.0	± 316.98	4.84	175.07	5	5290.6	± 583.80	11.03
262.61	3	8524.3	± 316.25	3.71	262.61	5	7127.4	± 258.59	3.63
350.15	6	11217.3	± 1050.42	9.36	350.15	5	8559.0	± 394.55	4.61
437.68	4	13265.5	± 661.37	4.99	437.68	5	10741.4	± 327.88	3.05
525.22	3	15211.0	± 700.04	4.60	525.22	7	12998.9	± 532.82	4.10
612.76	6	18129.2	± 1169.58	6.45	612.76	7	14956.1	± 1121.24	7.50
700.29	4	21418.5	± 1183.78	5.53	700.29	6	18817.5	± 941.39	5.00
Overall	44	-	-	6.99	Overall	54	-	-	6.66

GC 분석방법의 선형성 평가를 위해 벤젠 44회, 톨루엔 54회 분석하며 얻어진 GC 주입량에 따른 피크 면적 자료간의 상관정도를 분석한 결과 벤젠 및 톨루엔 모두 결정계수가 0.99이상으로 나타나 선형성은 우수한 것으로 조사되었으며, 그림 1에 회귀직선식을 나타내었다.

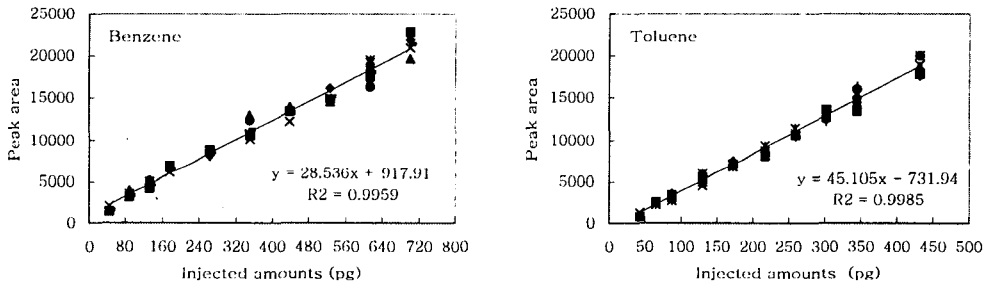


Fig. 1. Regression curve of benzene and toluene.

## 2. 벤젠 및 톨루엔의 기기검출한계 평가

OSHA에서 정의하는 기기검출한계값 산정의 이론적 배경에 의하면 검출한계란, 공 시험액의 반응수준( $Y_{BR}$ )과 공 시험액분석 표준편차( $S_{BR}$ )의 3배 수준의 차이를 보이는 반응수준( $Y_{DL}$ )을 나타내는 분석물질의 양을 의미한다( $Y_{DL} - Y_{BR} = 3 \cdot S_{BR}$ ). 그러나 공 시험액의 반응수준과 표준편차를 직접 측정한다는 것은 어려우므로 일련의 분석표준물질의 분석결과로부터 얻게되는 회귀선에 의해 계산되는 분석물질의 양에 대한 추정값과 실제 분석결과와의 표준오차( $S_{Y \cdot X} = (\sum(Y_{obs} - Y_{est})^2 / (n - k))^{(1/2)}$ )를 공 시험액의 표준편차( $S_{BR}$ )로 대체하고, 회귀선을  $Y_{DL} = A(LD) + Y_{BR}$ 와 같이 표현하면  $LD = (Y_{DL} - Y_{BR}) / A$  형태로 정리할 수 있으므로 최종적으로 검출한계를 표현해주는 식  $LD = 3 \cdot S_{Y \cdot X} / A$ 을 얻게된다.

표 1에 정리한 표준물질의 농도별 peak area 측정결과와 그림 1의 회귀식을 이용하여 산정한 추정값을 이용하여  $S_{Y \cdot X}$ 를 계산한 결과 벤젠의 경우 873.64, 톨루엔은 655.54로 나타났으며, 목적성분 회귀식의 기울기 28.536과 45.105를 이용하여 검출한계(LD)를 산출한 결과 벤젠은 91.85pg, 톨루엔은 43.60pg인 것으로 조사되었다. 이러한 목적성분의 검출한계 값과 1:10비율의 split상태로 시료 1 $\mu$ l를 주입한 GC분석조건 및 용매 1ml로 목적성분을 추출하는 passive sampler(OVM3500, 3M)의 분석과정을 고려하면 벤젠의 경우 0.9185 $\mu$ g/ml, 톨루엔은 0.4360 $\mu$ g/ml 이상의 목적성분이 검출되어야 passive sampler를 이용한 목적성분의 측정결과를 검출한계 이상의 신뢰할 수 있는 값으로 표현할 수 있는 것으로 나타났다.

## 참고문헌

1. OSHA, "Evaluation guidelines for air sampling methods utilizing chromatographic analysis", 1-5.