

## AB6) SPME-GC를 이용한 유해 대기오염물질의 분석 Analysis of Hazardous Organic Air Pollutants using SPME-GC

허귀석

한국표준과학연구원, 유기분석그룹

### 1. 서 론

휘발성이 큰 많은 종류의 유기물질들이 대기오염물질로서 존재하고 있어 이에 대한 환경규제가 강화되고 있다. 이러한 유해 유기물질들은 ppb의 매우 낮은농도에서도 유해성을 갖고 있어 이를 분석하기 위한 공인된 분석방법은 모두 농축과정을 사용하고 있다. 캐니스터를 이용한 저온농축법과 흡착관을 이용한 농축법이 일반적으로 사용되고 있는데 이러한 농축방법은 고가의 농축장치를 필요로 하므로 이러한 유해물질의 측정이 보편화되는데 장애가 되고 있다. 본 연구에서는 Solid Phase Micro Extraction (SPME)방법을 이용하여 이러한 미량 휘발성 유해물질을 간편하게 농축 분석할 수 있는 분석법을 개발하였다. 일반적으로 많이 알려진 43종의 EPA TO-14 유해 대기오염물질과 55종의 오존 전구물질을 SPME법으로 분석하였으며, 각종 휘발성 악취물질도 SPME로서 농축 분석하여 간편하고, 경제적인 신속 분석방법을 개발할 수 있었다. 악취물질은 국내에서 법적으로 규제대상인 8종에 대해서 신속하게 분석할 수 있도록 GC-AED를 이용하여 동시분석이 가능한 분석법을 개발하였다. 고가의 전처리 장비를 사용하지 않고도 간편하게 대기오염물질의 분석이 가능하였다.

### 2. 연구 방법

Tedlar bag 혹은 Teflon bag을 이용하여 공기를 포집한 후 공기시료를 SPME fiber를 이용하여 농축한 후 이를 GC에 주입하여 injector에서 열탈착 함으로서 VOC 및 악취물질을 분석하였다. 최적의 농축효율을 갖는 SPME fiber의 선정은 fiber의 고정상 물질의 종류에 따라 그리고, 뚜껑에 따라 농축효율을 비교하였으며, 탈착온도와 탈착시간에 따른 분석감도를 비교하여 최적 분석조건을 확립하였다. GC 분석조건은 VOC 분석에 주로 사용되는 non-polar column(dimethylsilicone)을 사용하였고, 온도조건은 40 °C에서 190 °C 까지 분당 7 °C상승하여 분석 후 다시 10 °C씩 상승시켜 250 °C 까지 가열하는 통상적인 VOC 분석조건을 사용하였다. 오존전구물질의 경우에는 분자량이 작고 휘발성이 매우 큰 VOC가 있어 상온 이하에서 분석을 실시하였다. 분자량이 낮고 질량분석기에서 분석감도가 낮은 악취물질(NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S)의 경우에는 원자발광검출기(atomic emission detector, AED)를 사용하여 측정을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

SPME에 의한 휘발성 물질은 농축효율이 100배 이상 일어나므로 low ppb수준의 VOC 분석이 충분히 가능하였다. 저온농축법에 비하여 재현성과 감도가 좀 떨어지나 ppb 저농도에서의 분석허용 불확도가 다른 분석방법(저온농축 혹은 흡착관법)에서도 크므로 기존의 방법과 함께 상호 보완적으로 사용이 가능하다고 본다. 특히 흡착성 혹은 반응성이 큰 악취물질의 경우(Me3N, MeSH) 농축과정에서 보다 손실이 적게 일어나므로 재현성과 감도가 향상되었다. VOC 및 악취물질의 농축에는 저분자량의 농축에 효율이 좋은 carboxen이 입혀진 SPME fiber가 좋은 효율을 보여 주었다. 흡착과 탈착조건은 일정한 조건에서 매우 재현성 있게 이루어질 수 있으며, 시간변화에 따른 흡착 및 탈착시험으로부터 용이하게 최적조건을 확립할 수 있었다. SPME사용시 사용되는 bag은 Teflon bag이 적합하였다. Tedlar bag은 대부분 제조과정에서 N,N'-dimethylacetamide와 phenol로 오염이 되어 있어 이 화합물이 분석시 방해물질로 작용하는 단점이 있다.

그림 1은 산업체의 배출구의 대기시료를 분석한 GC-MS(scan)결과이다. 정량분석은 SIM으로 수행하므로 실제로는 감도와 선택성이 더 좋게 분석이 이루어진다. 각종 butadiene 유도체들이 검출되었으며,

halocarbon, aromatic의 VOC 화합물을 용이하게 분석이 가능하였다. 미량의 polar VOC 화합물 (aldehyde, ketone, alcohol, ester)도 백에서의 안정성만 유지되면 SPME로서 분석이 잘 되었으며(그림 2), VOC중 극성이 가장 큰 유기산의 경우에는 다른 VOC에 비하여 흡착효율이 낮아 ppm의 고농도에서만 분석이 가능하였다. 음식물 처리시설과 같이 유기산 배출이 많은 시설에서 유기산 악취물질의 직접 분석도 가능하였다(그림 3).

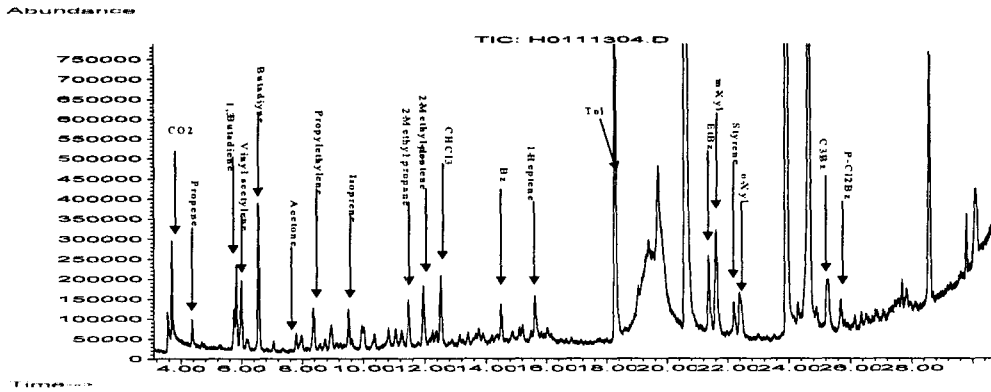


Fig. 1. SPME-GC/MS를 이용한 산업지역 배출구에서 발생하는 VOC 측정 크로마토그램.

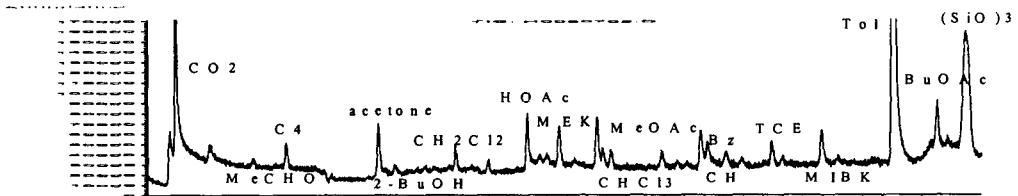


Fig. 2. SPME-GC/MS를 이용한 polar VOC 분석 크로마토그램.

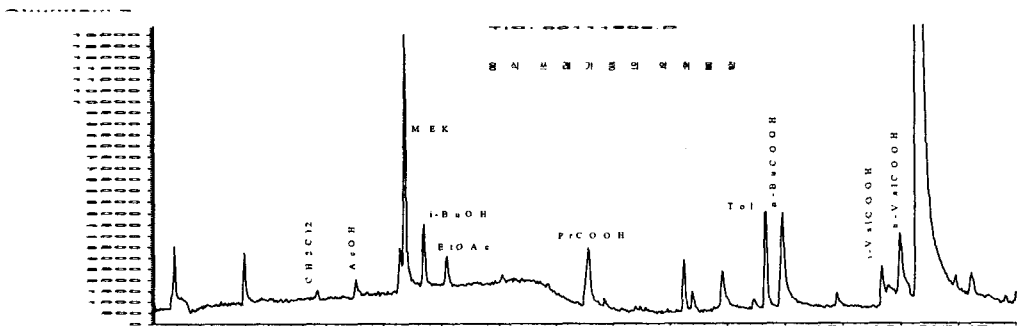


Fig. 3. SPME-GC/MS를 이용한 음식쓰레기중의 악취물질 분석 크로마토그램.