한국대기환경학회 2001 추계학술대회 논문집
Proceeding of the 32nd Meeting of KOSAE (2001)
Korean Society for Atmospheric Environment

AE5) 오존전구물질 VOC 분석의 분석방법(GC-MS, GC-FID) 간 비교연구

Comparison of Analytical Methods for Ozone Precursors Using GC-MS and GC-FID

황승만, 허귀석, 이재환
한국표준과학연구원 유기분석그룹

1. 서 론

최근 대도시 지역에서의 오존농도가 환경기준을 초과하는 빈도가 날로 증가하고 있는 실정이며, 이에 국내의 경우 오존농도 증가에 대비하여 대기 중 오존농도가 일정기준(시단당 0.12 ppm)보다 높게 나타났을 때 신속하게 경보를 발령, 시민들의 건강과 생활환경상의 피해를 최소화하기 위해 오존경보제를 시행해오고 있다. 한편 전세계적으로 대도시 지역에서의 지표면 오존농도가 환경기준을 초과함에 따라 오존생성과 관련된 전구물질(precursor)에 대한 제어과정이 지표면 오존농도의 저감을 실현하기 위한 가장 시급한 과제로 대두되고 있으며, 특히 미국의 경우 1993년부터 광화학평가측정망(Photochemical Assessment Monitoring Stations;PAMS)을 설치하여 이들 물질에 대한 보다 집중적인 모니터링을 실시하고 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 대기중의 오존농도 증가에 크게 기여하는 오존 전구물질인 탄화수소계 휘발성유기화합물의 보다 정확한 분석법을 확립하기 위해서 캐니스터를 이용하여 분석방법간의 비교연구를 수행하였다. 특히 오존 전구물질의 경우 환경대기 중에서 ppb 이하의 아주 극미량으로 존재하고 있어 이를 정확하게 분석하는데 많은 어려움이 내재되어 있다. 따라서 본 연구에서는 캐니스터를 이용하여 저온농축과정을 거친 후 GC/FID분석법과 GC/MS법을 사용하여 각각 분석함으로서 분석방법에 따른 오존 전구물질에 대한 분석 정확도를 비교평가하였다.

2. 연구방법

본 연구에서 사용된 시료는 Xon-tech 910A VOC sampler를 이용하여 Canister로 채취하였으며, 이 sampler는 유량과 채취시간을 조절하는 기능을 갖추고 있으며 air pump가 부착 되어있어 시료를 대기압보다 높은 압력으로 채취할 수 있다는 장점이 있다. 표준시료의 제조는 상용적으로 시판되고 있는 Restec 사의 1 ppm ozone precursor standard를 구입하여 희석장치를 이용하여 일정농도로 희석한 후 검량선(calibration curve) 작성에 이용하였다. 특히, GC/MS의 경우 시료의 정량은 크로마토그램에서 얻어진 시료의 면적에 대해 대표적인 한 개 이온을 선택한 후, EIC(extracted ion chromatogram)로부터 적분하여 시료의 농도를 계산하였다. Canister를 이용하여 채취한 시료는 Entech사의 7100 preconcentrator를 사용하여 자동으로 농축하였고, 농축된 시료는 동일한 GC시스템(6890 series, Hewlett Packard사)에 각각 따로 장착되어있는 MSD 및 FID를 이용하여 분석하였다. Entech 사의 7100 자동농축기는 2개의 trap과 1개의 focuser로 구성되어 있다. Trap 1과 2에는 U자형의 스테인레스 스틸 tubing 내부에 glass bead와 Tenax 흡착제를 포함하고 있고, focuser는 내경 0.53mm의 megabore tubing으로 GC column 앞에서 trap-1과 2에서 농축한 VOC성분들을 focusing하는 역할을 한다. Trap과 focuser에서의 시료농축과정은 다음과 같다. 대기시료를 -150 ℃의 trap-1에 통과시켜 VOC성분들을 응축시키고, 이후 trap-1을 30 ℃로 높임으로써 농축된 VOC성분을 휘발시켜 trap-2에 흡착시키게 된다. 반면에 휘발성이 낮은 수분들은 이 과정에서 제거가 된다. Trap-2는 -50 ℃로 유지되어 있어 trap-1에서 통과한 VOC성분을 재응축시킨다. 이후 trap-2를 180 ℃로 가열하여 시료를 탈착시켜서 -180 ℃로 유지된 focuser에 전이시킨다. 이후 focuser를 90 ℃로 가열시켜 시료가 최종 GC column으로 주입되도록 하였다. 분석칼럼은 DB-1(J&W Scientific사)으로 길이가 60 m, 내경이 0.32 mm, 필름

두께가 1 ㎛인 칼럼을 사용하였으며, GC 오븐은 -50 ℃에서 4분간 유지한 후, 분당 7 ℃로 승온하여 180 ℃에서 0분간 유지한 후, 다시 분당 20 ℃로 승온하여 최종적으로 250 ℃로 유지하게 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Canister를 이용하여 채취한 시료를 Entech사의 7100 preconcentrator가 장착된 HP사의 GC/MSD로 분석하여 얻은 전형적인 크로마토그램을 나타내었다. 그림 1의 상단은 56종의 오존전구물질의 표준혼합기체를 이용하여 칼럼에서의 각각의 머무름시간을 파악한 후 하단의 실제시료와 비교하여 각각의 성분에 대한 정성자료로 이용하였다.

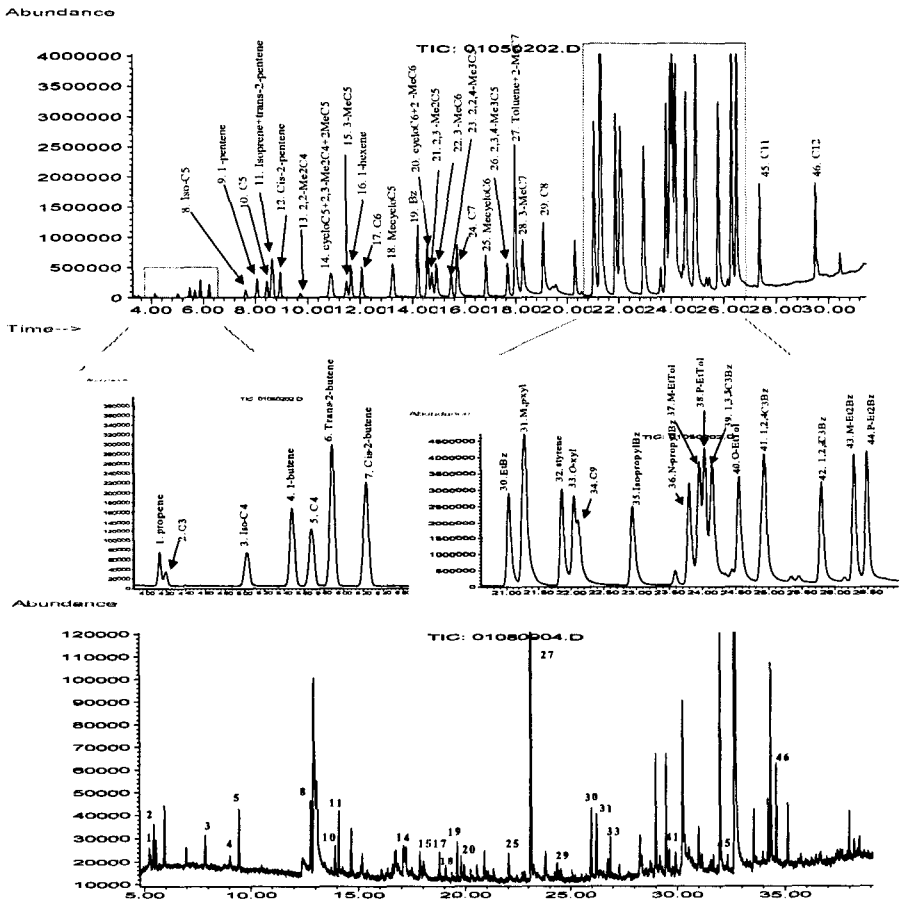

Fig. 1. Typical GC/MSD chromatograms for Ozone precursor standard(above) and field sample(bottom)

참 고 문 헌

이기원, 권숙표, 정 용(1993) 서울시 대기중 오존오염도의 연도별 변화와 그 영향인자 분석, 한국대기보전학회지, 9(1), 107-115

USEPA (1998) Technical assistance document for sampling and analysis of ozone precursors, USEPA National Exposure research Laboratory, Human Exposure and Atmospheric Sciences Division.