

PA17) GC/FID를 이용한 Trifluoroacetic acid의 분석 Analysis of Trifluoroacetic acid by GC/FID

노경록 · 홍영민 · 김만구

강원대학교 자연과학대학 환경과학과

1. 서론

CFCs는 가정 제품과 공업적 과정에서 발포제와 냉매제로 오랜 기간 사용되었다. 1974년, CFCs는 Molina와 Rowland에 의해 성층권 오존의 고갈 요인으로 인식되었고, 최근에는 지구 온난화의 기여물질로써 관련되어 지고 있다. CFCs의 세계적인 생산은 Montreal 의정서와 그 개정안에 의해 점차 폐지되었고, 대체 물질로 HCFCs와 HFCs가 과도하게 사용되고 있다. 수소의 존재는 대체 물질의 대류권 산화를 가능하게 했고, 대체로 성층권에 영향을 미치지 않는다. 대류권에서 HCFCs와 HFCs는 hydroxyl radicals에 의해 산화되고, 최종 분해산물로 무기산, 염, HF, CO₂, HC와 TFA가 생성된다. 이것들은 환경 중에 낮은 농도로 존재하기 때문에 환경에 대한 피해는 적지만, 그 중 Trifluoroacetic acid(TFA)는 저농도에서도 식물에 피해를 주며, 환경 중에서 높은 안정성을 지니는 것으로 알려져 있다. TFA의 pka값은 0.23으로 매우 강산이며, CF₃COO⁻으로 해리되어 존재할 것으로 예상된다. 또한, 높은 안정성으로 인해 구름, 안개, 빗물 그리고 최종적으로 지표수에 축적될 것으로 추측되고 있다. 이와 관련된 문헌에서는 비에서의 TFA의 농도가 2010년에 0.16μg/L라고 예상했다(Blake D. Key, 1997). TFA는 Ion Chromatography(IC), Capillary Electrophoresis(CE), ¹⁹F Nuclear Magnetic Resonance(NMR), Gas Chromatography(GC)를 사용하여 다양한 매개체에서 분석되었다. IC, CE, NMR 분석은 간단하고 직접적이지만, 현재 환경의 농도에서 TFA 측정에 대한 감도가 부족하다. GC 분석방법은 감도가 매우 좋은 반면에 농축과 유도화하는 단계가 필요하다.

본 연구에서는 유도화 과정과 높은 휘발성의 Methyl trifluoroacetic acid(MTFA)를 head space법을 이용한 GC/FID 방법 및 미량의 TFA를 효과적으로 회수하기 위해 개발한 음이온교환수지를 이용하는 새로운 분석 방법도 소개한다.

2. 연구방법

MeOH로 희석한 MTFA standard로 머무름 시간을 확인한 후, 최적의 분석조건을 구하였다(표 1).

Table 1. Experimental conditions

Gas Chromatography	: YoungLin GC M600D
Column	: PoraPLOT Q, 30 m×0.32 mm i.d. with 10 μm film thickness
Carrier gas	: He
Oven temp.	: 110 °C(10 min) - 20 °C/min - 210 °C(5 min)
Column head pressure	: 15 psi
Purge vent	: 0.5 ml/min
Injector temp.	: 200 °C
Detector	
Temp.	: 230 °C
Supply gas	: Air, 280 ml/min
	H ₂ , 30 ml/min
	Make-up gas flow(N ₂), 30 ml/min

시료는 강우와 안개를 채취하여 준비하였고, 먼저 0.01, 0.1, 1μl TFA를 spiking 분석을 위하여 준비하였다. 그것과 절대량 값이 같은 0.012, 0.116, 1.163μl MTFA는 실험 각 단계별 회수율을 확인하기 위

하여 준비하였다. 이온교환수지의 세척은 초순수로 제일 먼저 실시한 후, 3M HNO₃, 초순수, 3M HCl, 초순수순으로 하였고, 전기전도도를 확인하면서 세척하였다. 초순수로 채워진 분별깔데기에 준비된 농도의 TFA를 넣고 난 후, 필요한 양의 음이온교환수지(capacity, 4.0meq/g)를 넣었다. 그리고, shaker를 이용하여 최적의 시간을 확인한 후, shaking을 실행하였다. 이후에, 분별깔데기의 코르크를 열어 음이온교환수지를 모두 head space vial에 회수하였다. 이 과정에서 수분을 제거하기 위하여 스테인레스 체(sieve)를 사용하였다. 그리고 나서, vial에 MeOH 3.6ml와 18M 황산 0.4ml를 가하여 TFA를 MTFA로 유도화하였고, 분석에 앞서 vial을 가열 블록에서 30분 이상 50℃로 충분히 가열한 후, GC/FID로 분석하였다. 그림 1은 분석 절차에 대한 간단한 모식도이다.

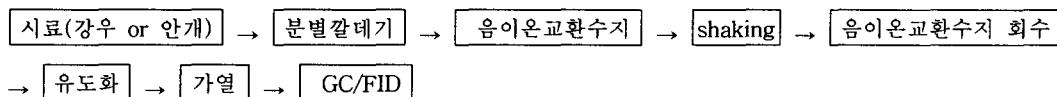


Figure 1. Analytical Procedure.

2. 결과 및 고찰

그림 2는 MTFA의 머무름 시간을 확인하고 정성하기 위하여, 같은 조건하에서 MTFA standard와 실험 전과정을 거쳐 얻어진 methyl화된 TFA(MTFA)를 분석한 크로마토그램을 비교한 것이다. 두 MTFA의 검출 시간이 일치하는 것을 확인하였다.

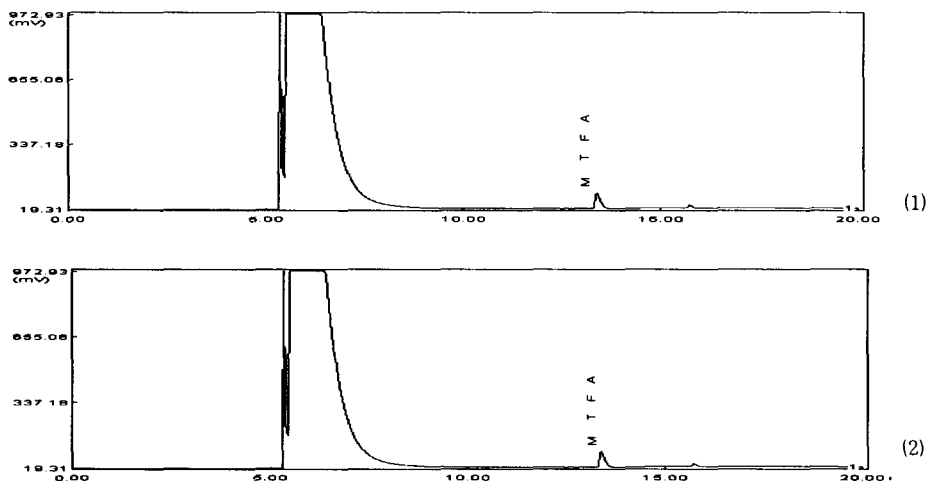


Figure 2. Comparison of chromatogram between head space of MTFA(1) and that of methylated TFA(2).

실험 각 단계별 정량적인 회수율은 MTFA standard에 대한 head space(HS)상의 분석을 기준으로 하였고, TFA를 직접 HS vial에 spiking한 것에 대한 유도화 회수율은 82~133%였으며, 초순수에 TFA를 spiking한 음이온교환수지와 유도화에 대한 회수율은 105~147%정도였다. 회수율에 대한 오차의 범위는 spiking하는데 있어서 MTFA와 TFA의 boiling point 차이에서 발생했을 가능성이 가장 크며, 앞으로 더욱 보완해야할 사항이다.

실 시료의 분석에는 환경에 낮은 농도로 존재하는 TFA의 정량적 분석에 있어서 효율적인 농축의 단계를 필요로 한다. 현재까지 연구된 TFA의 spiking에 대한 실험은 정성적인 측면에서 효과적으로 TFA를 분석할 수 있었다.

참고문헌

- Dov Zehavi and James N. Seiber(1996) Anal. Chem. 68, 3450-3459
- Blake D. Key, Robert D. Howell, and Craig S. Criddle(1997) Environmental science & Technology 31, 2445-2454
- Chad E. Wujcik, Thomas M. Cahill, and James N. Seiber(1998) Anal. Chem. 70, 4074-4080
- Thomas M. Cahill, Jody A. Benesch, Mae S. Gustin, Erica J. Zimmerman, and James N Seiber (1999) Anal. Chem. 71, 4465-4471