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

PA23) 상온농축에 의한 오존전구물질 VOC분석장치 개발

System development for analysis of ozone precursor VOCs without cryogenic concentration

홍진희 · 허귀석 · 신호상[1)]
한국표준과학연구원 유기분석그룹, [1)]공주대학교 환경과학과

1. 서 론

대도시 지역에서의 지표면 오존농도가 환경기준을 초과하는 빈도가 증가함에 따라 오존의 생성과 관련 있는 VOC 전구물질에 대한 제어가 지표면 오존농도의 저감을 실현시키기 위한 가장 중요한 과제로 대두되고 있다. 국내의 경우 이러한 VOC분석에 대한 필요성이 날로 커지고 있어 많은 실험실이 VOC분석에 필요한 실험장비를 갖추고 있다. 그러나, VOC 분석에는 기존의 GC 또는 GC-MS에 농축장치가 필요한데 자동화된 농축장치의 경우 매우 고가이므로 이의 확보가 어려운 실험실은 이에 대한 실험을 시도하지 못하고 있는 경우가 많다. 본 연구에서는 아주 간단하면서도 정밀도가 높은 VOC 농축장치로서 오존전구물질 VOC를 정밀하고 경제적으로 분석할 수 있는 분석법을 확립하였다. 본 연구에서는실험실에서 흔히 사용되는 GC로서 오존전구물질을 분석할 수 있는 시스템을 구축하고 이를 기존의 저온농축 및 흡탈착 VOC분석방법과 비교하여 성능을 평가하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 VOC를 상온에서 농축 분석할 수 있도록 흡착 농축시스템을 GC의 6-port valve를 이용하여 구성하였다. 흡착제는 C_2에서부터 흡착을 할 수 있는 흡착제(carbotrap 20 mg, carbosieve S-III 50 mg)로 구성하였으며 이를 석영관에 충진한 후 순간 가열장치를 달아 탈착(300 ℃ 이상)이 일어나도록 하였다. C_2 ~ C_{12}의 오존 전구물질 VOC가 저온을 사용하지 않고 상온에서 분리가 일어날 수 있도록 Gaspro GC column을 사용하였다. 세부 분석조건은 아래와 같다.

GC Column : Gaspro, 30m × 0.32 mm or Al_2O_3 (with Na_2SO_4) PLOT column
Oven temp. : 50 ℃(4 min)→ 5 ℃/min→190 ℃(5 min)→5 ℃/min→250 ℃(15 min)
Column flow : 1.5 mL/min,
MS Ionization mode : EI, Scan mass : 35-280 amu, Transfer-line temp : 200 ℃
Ion source temp : 200 ℃

VOC 표준물질은 57종의 오존전구물질 VOC가 포함된 1 ppm농도의 표준가스를 10 ppb로 희석하여 성능검사 및 검량선 작성에 사용하였다. VOC 농축장치의 분석 재현성을 높이기 위하여 재현성에 영향을 주는 요인을 조사하였다. 비교분석에 사용된 저온농축방법은 일반적으로 액체산소의 저온에서 VOC 성분을 농축하고 이를 GC column에 주입하는 과정을 사용하였다. 저온농축법과 상온 흡착농축법 모두 6-port gas switching valve를 사용하였으며, 대기압 이하의 저압시료를 농축할 수 있도록 diaphram pump를 사용하였다. 저온농축관은 1/8" Silco tube에 60 ~ 80 mesh의 deactivated glass bead를 채웠으며, 모든 line은 deactivated glass가 coating된 Silco tube를 사용하였다. ppb 저농도에서의 흡착을 줄이기 위해서 모든 line과 valve는 heating tape로서 100 °C 로 가열하였다. 저온 농축의 경우 농축 된 시료는 80 °C의 물로 가열하여 탈착을 시켰으며, 필요한 경우 120 °C까지 heating tape로 loop를 baking한 후 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

저온에서 VOC농축과정의 재현성을 향상시키기 위해서는 일정한 양의 VOC시료가 농축되어 loss없이 GC 분리관으로 주입되어야 한다. 이를 위해서는 정확한 유량조절과 흡착에 의한 loss가 없도록 하여야 한다. 본 연구에서 사용한 방법은 MFC를 사용하고 pumping에 의해서 시료를 농축할 수 있어 대기

압 이하의 저압에서도 농축 분석이 가능한 방법이다. 이 경우에는 액체질소 대신 액체 산소를 사용하여 저온 농축을 하였다. 액체산소 온도(-183 ℃)에서는 액화공기가 loop에 남지 않고 바로 시료 농축과정의 유속상태에서 pumping에 의해서 배출되므로 정밀한 VOC 농축분석이 가능하였다

상온 흡탈착 장치는 저온 농축장치의 glass bead 농축관을 흡착제가 들어 있는 농축관으로 바꾼 후 동일한 농축과정(단 액체산소를 사용치 않고 상온에서 농축함)으로 VOC를 농축하였다.

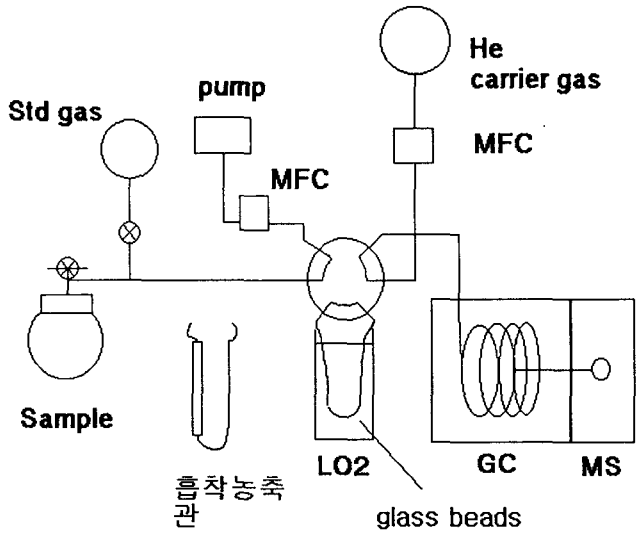

Fig. 1. 저농도 VOC 시료 분석을 위한 저온농축 및 상온 흡탈착 분석장치의 구성도.

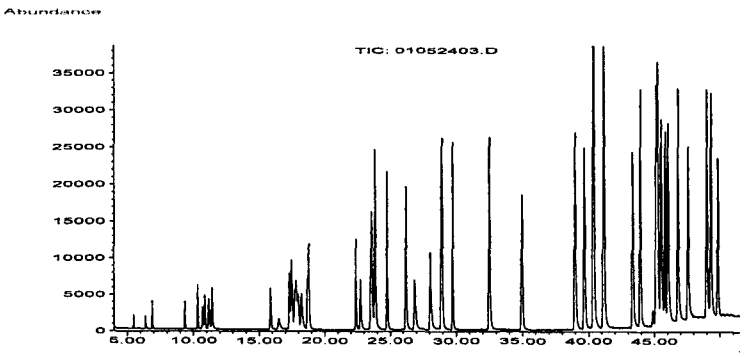

Fig. 2. 오존 전구물질 분석 크로마토 그램