

PA36) 열탈착 방법을 이용한 휘발성유기화합물 자동 연속 분석 장치의 개발

A development of continuous and on-site measurement of VOCs in ambient air using a novel thermal desorption technique

송희남¹, 김종환¹, 김조천²,한진석³, 신진호⁴, 이강웅⁴

¹(주)도남시스템, ²동신대학교 환경공학과, ⁵ 국립환경연구원 대기화학과,

⁴한국외국어대학교 환경학과

1. 서론

휘발성 유기화합물질들(VOCs)은 그 자체가 인체에 유해한 화합물로 작용할 뿐만 아니라 환경대기 중에서 질소화합물(NOx)과 광화학 반응을 통하여 오존 등 유해한 산화물을 형성하는 전구물질로 작용하여 이들의 거동을 이해하고 분석하는 것이 대기환경에 매우 중요한 것으로 인식되고 있다. 더욱이 오존 예보 및 경계 체제의 중요한 입력 요인으로 인식되어 신뢰성 있는 배출 정보의 산출을 위해 VOCs 농도를 현장 실측하여 분석하고 예보에 이용하려는 시도가 이루어지고 있다. 그러나, 국내에는 이러한 VOCs를 위한 현장 측정 시스템이 개발되어 있지 않은 실정이라서 국산 on-line 측정시스템의 개발이 현실적으로 매우 절실하다고 사료된다. 본 연구의 목표는 기존의 액화·농축장치 시료주입 방법이나 흡착·탈착 장치와 비교하여 독자적인 기술을 도입하여 재현성, 내구성, 사용의 용이함 등에 있어서 우수한 대기 중 휘발성 유기화합물질의 분석에 필요한 주입장치를 개발하는 데 있다.

2. 연구 방법

본 연구에서 적용된 시료 전처리 및 주입 장치의 경우 peltier 냉각 소자를 이용하여 저온 농축하는 시스템으로 구성되어 있다. 우선적으로 전처리 장치는 외부대기 시료, 표준시료, bag, canister, 흡착관 등 다양한 형태의 시료가 연결될 수 있도록 고안되었다. 시료는 주입 연결 시스템을 통해 주입부로 질량유량조절계와 진공 펌프를 이용하여 일정한 시간과 유량동안 nafion dryer를 통과하면서 수분이 제거 된 뒤 peltier cooler를 통하여 섭씨 -5 ℃로 유지된 Tenax TA 흡착관(100 mg)에서 농축되도록 하였다. 시료의 채취가 종료되는 일정시간 (보통 시료의 경우 1시간)이 경과한 뒤 밸브를 조절하여 흡착체에 외부 공기 대신에 탈착 기체를 통과시키며 동시에 열을 빠른 속도로 고온으로 (250 ℃ 까지)가열하여 시료를 탈착하고 이를 루프 시료주입 시스템으로 이송하도록 하였다. 탈착된 기체는 유리재질의 시린지에 탈착되는 기체의 유량과 정확하게 같은 유량으로 다시 채집된다. 일정시간이 지난 뒤 시린지 내부의 기체가 완전히 균일하게 한 뒤 시린지를 역구동시켜 일정한 부피를 갖는 루프를 채우게 고안되었다. 루프가 채워진 직후 밸브의 조작을 통하여 GC에 시료가 주입된다. 본 장비의 경우 보통 루프의 크기는 1 ml 이하이며 시린지에 채집된 시료의 부피 (보통 5ml)에 대한 루프의 부피가 일반 GC의 경우에는 split ratio 가 된다. 본 실험에서는 4 ml의 탈착기체로 0.5 ml 루프를 채워 주입하였으며 이 경우 split ratio는 8:1 이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 EPA에서 정한 오존 전구물질 (1.00ppm, Spectra Gases, USA)을 10 ppb로 dynamic dilutor를 이용하여 희석하고 500ml를 본 연구에서 개발한 시료농축 및 주입장치를 이용하고 DS6200(Donam Instrument, Korea)로 3회 반복 분석한 결과이다. 이 분석에 사용한 컬럼은 60 m, 0.32 mm, 1.8 μm

DB-VRX 이며 오븐의 운전 조건은 초기 30 °C에서 12분 머물고 5 °C/분으로 200 °C 까지 승온한 뒤 200 °C 에서 14분 머물도록 하였다. 운반 기체는 고순도 질소를 사용하였으며 운반 기체의 유량은 2.4 ml/min 으로 유지하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 한 컬럼으로 분석한 결과로는 매우 분해능이 우수하고 재현성도 좋은 것으로 나타났다. 하지만 표준물질에 포함된 오존 전구물질의 갯 수는 총 57종 에 달하지만 본 분석 에는 45 종의 피크만이 정성적으로 검출되었다. 5개의 물질은 피크가 겹쳐 나왔으며 C3 이하의 물질들(7 종)은 흡착효율이 매우 낮아 효과적으로 분석되지 않았을 것으로 보인다. 오존 전구 물질의 완전한 분리를 위해서는 2중 컬럼이 보다 효과적인 시스템으로 사료되며 C3이하의 VOCs 분석을 위해서는 흡착농축시 온도를 더 낮추어 주는 것이 효과적으로 판단된다.

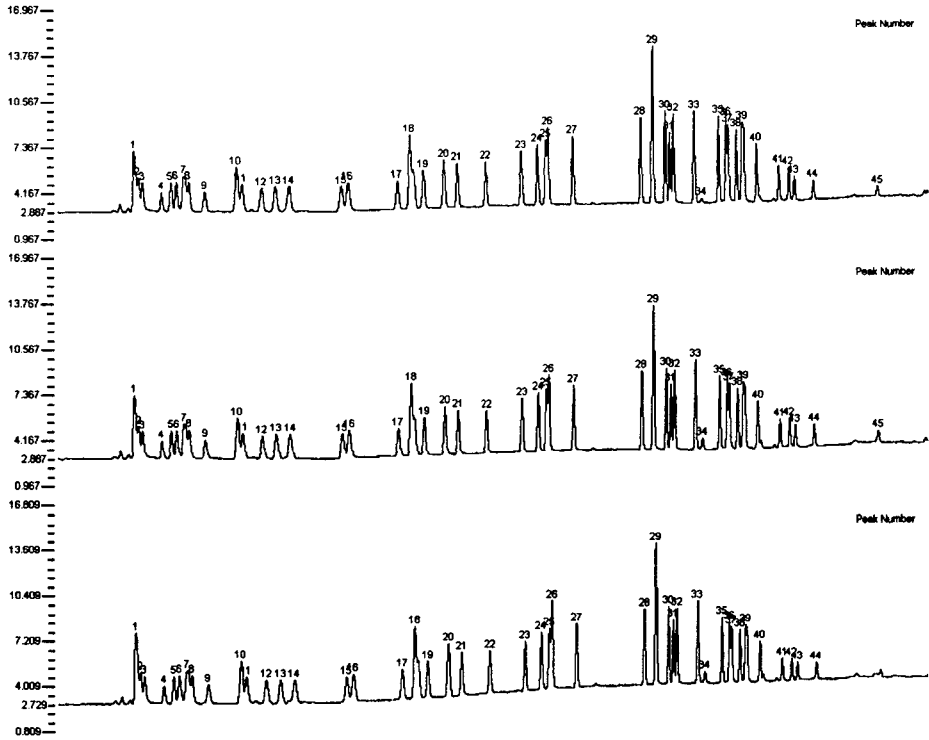


Figure 1. Chromatograms for analytical reproducibility tests for 50 ml of ozone precursor standards (10 ppb)