

PA18) GC/ECD를 이용한 Trifluoroacetic acid의 분석 Analysis of Trifluoroacetic acid by GC/ECD

노경록 · 홍영민 · 이보경¹⁾ · 김만구

강원대학교 자연과학대학 환경과학과, ¹⁾연세대학교 화학과

1. 서론

CFCs는 가정제품과 공업의 생산과정에서 발포제와 냉매제로 오랜 기간 사용되었다. 1974년, CFCs는 Molina와 Rowland에 의해서 성층권 오존의 고갈 요인으로 인식하게 되었고, 최근에는 지구 온난화의 기여물질로써 사회적 관심이 증가하였다. CFCs의 세계적인 생산은 Montreal 의정서와 그 개정안으로 인해 점차 감소하면서 사용이 폐지되었고, 대체 물질로 HCFCs와 HFCs가 사용되고 있다. 대류권에서 HCFCs와 HFCs는 hydroxyl radicals에 의해 산화되고, 최종 분해산물로 무기산, 염, HF, CO₂, HC와 Trifluoroacetic acid(TFA)가 생성된다. 이것들은 환경 중에 낮은 농도로 존재하기 때문에 환경에 대한 피해는 적지만, 그 중 TFA는 저농도에서도 식물에 피해를 주며, 환경 중에서 높은 안정성을 지니는 것으로 알려져 있다. TFA의 pKa값은 0.23으로 매우 강산이며, 높은 안정성으로 인해 구름, 안개, 빗물 그리고 최종적으로 지표수에 축적될 것으로 추측되고 있다. 환경 중에 낮은 농도로 존재하는 TFA는 유도화하여 Gas Chromatography(GC)로 분석하는 것이 일반적이다. 본 연구에서는 미량의 TFA를 음이온교환수지를 이용하여 효과적으로 농축한 후, methylation하여 GC/ECD로 분석하는 방법을 소개한다.

2. 연구방법

1) 시약

Methyltrifluoroacetate(MTFA, 99%)와 TFA(99%)는 실험 각 단계별 회수율을 확인하기 위하여 Aldrich사에서 구입하였다. 유도화 시약으로는 J.T.Baker사의 HPLC급 MeOH과 특급 Sulfuric acid(18M)를 사용하였고, Hydrochloric acid, Nitric acid는 음이온교환수지의 세척을 위해 사용하였다. 그리고, 내부표준물질로써 Aldrich사에서 구입한 1,1,1-trichloroethane을 사용하였다.

2) 실험 기구

TFA의 농축을 위해 300ml separatory funnel flask와 JEIO Tech사의 shaker, Supelco사에서 구입한 음이온교환수지를 사용하였다. 그리고, head space 분석을 위해 Alltech사에서 테플론/실리콘 liner를 갖춘 head space vial을 구입하였다.

3) 실험 방법

음이온교환수지의 세척은 초순수로 제일 먼저 실시한 후, 3M Nitric acid, 초순수, 3M Hydrochloric acid, 초순수순으로 하였고, 전기전도도를 확인하면서 세척하였다. 초순수로 채워진 분별깔데기에 실시료의 농도와 비슷한 TFA를 넣고, 그에 따라 필요한 음이온교환수지(capacity, 4.0meq/g)의 양을 계산하여 같이 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 Sulfuric acid 0.4ml를 가하고, 가열함으로써 TFA를 MTFA로 유도화하였다. 분석은 Chrompack사의 PoraPLOT Q(30 m×0.32 mm i.d. with 10 μm film thickness) 컬럼을 장착한 Agilent사의 HP 6890 GC를 사용하였고, 분석에 앞서 vial을 가열 블록에서 30분 이상 50°C로 충분히 가열한 후, head space법을 이용하여 검출하였다.

2. 결과 및 고찰

GC/ECD에서의 정성을 위해 먼저 표준 MTFA와 유도화된 TFA를 GC/MSD로 정성하였다. 본 분석 방법으로 TFA가 MTFA로 유도화되는 것을 확인한 후, 분석에 첨가되었던 내부표준 물질을 이용하여 같은 분석 조건하에서 GC/MSD와 비슷한 경향을 보일 것으로 예상되는 MTFA와 유도화된 TFA를 GC/ECD로 검출, 확인하였다(그림 1, 2). 또한, 초순수에 spiking된 TFA도 음이온교환수지를 이용하여 효과적으로 회수되는 것을 GC/ECD로 확인하였다(그림 3). 환경 중에 낮은 농도로 존재하는 TFA에 대한 정량적 회수율은 앞으로 더욱 실험이 진행되어야 할 사항이며, 본 연구에서의 새로운 시도는 효과적인 TFA의 분석 방법으로 적합하다.

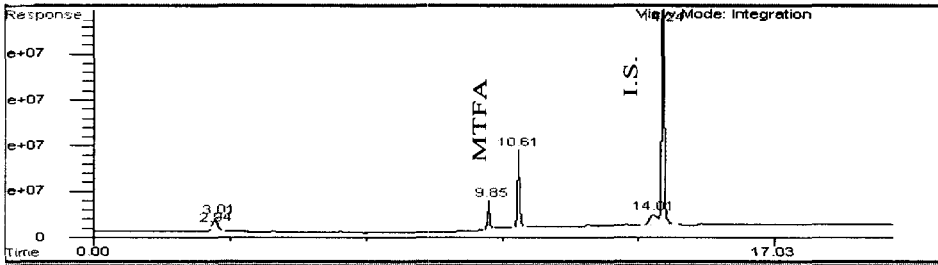


그림 1. MTFA의 크로마토그램.

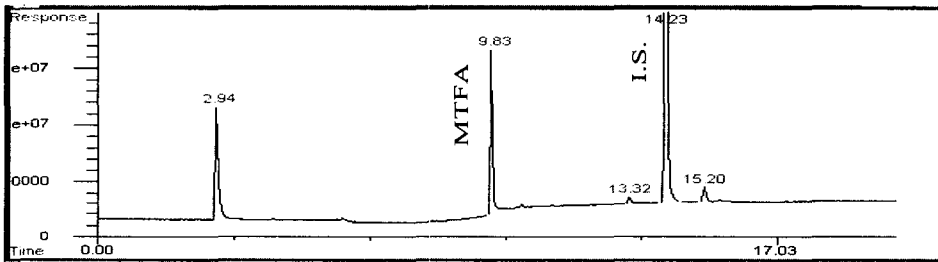


그림 2. 유도화된 TFA의 크로마토그램.

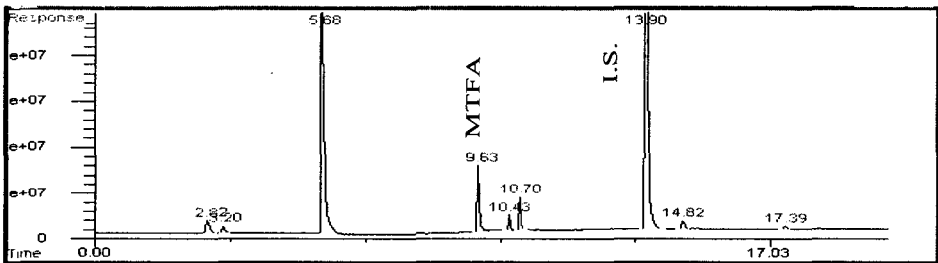


그림 3. 음이온교환수지에 의해 추출되어 유도화된 TFA의 크로마토그램.

참고 문헌

- Dov Zehavi et. al.,(1996) Anal. Chem. 68, 3450-3459
- Blake D. Key et. al.,(1997) Environmental science & Technology 31, 2445-2454
- Chad E. Wujcik et. al.,(1998) Anal. Chem. 70, 4074-4080
- Thomas M. Cahill et. al.,(1999)Anal. Chem. 71, 4465-4471