

고체상 미량분석법(SPME)을 이용한 GC/FID에서의 BTEX 및 TCE 동시 분석

이재선 · 장순웅 · 이시진

경기대학교 토목환경공학부 환경공학과

e-mail : soilbank@empal.com

요 약 문

The solid phase microextraction(SPME) fiber which contains 100 μ m polydimethyl siloxane of a stationary phase was used for the analysis of volatile organic compounds contained in aqueous solution. volatile organic compounds, which were spiked in blank water and extracted by the headspace SPME technique, were analyzed by gas chromatography/flame ionization detector(GC/FID). the optimum condition of SPME fiber is determined that the analytes were extracted for 40min from extracts by using PDMS100 μ m fiber. this new method could have wide application for the analysis of VOCs in aqueous solution.

key word : SPME, VOCs, GC/FID, PDMS100 μ m

1.서론

최근 들어 국내에서는 토양과 지하수 오염 문제가 심각하게 대두되고 있다. 그 중에서도 대표적인 오염물질로는 산업계에서 다량으로 사용되어 온 염소계 유기용매와 유류오염물질이다. 하지만 이들 물질이 지닌 독성과 발암성 및 난분해성으로 인해 자연환경 내에서 쉽게 분해되지 않아. 장기간에 걸쳐 대기환경, 수질환경, 토양환경 내에 다량으로 축적되었다. 환경 중의 염소계 유기용매와 유류오염물질을 분석하기 위해서는 전처리방법이 매우 중요한 역할을 하는데, 일반적으로 사용되는 Soxhlet 추출법은 100여년 전 부터 활용되어 왔다. 이런 전통적인 시료 조제 방법은 유기 용매를 사용하는 추출 및 농축 등의 단계에 의해 분석 결과의 오차와 유해성 문제를 일으킨다. 더러 유기용매 사용에 의해 오존층의 파괴와 발암 효과를 일으키는 유해성과 공해에 대한 재인식은 현재 시료 처리방법에서 사용하고 있는 유기용매의 사용과 폐 용매를 줄이기 위한 국제적인 인식을 일으키는 동기가 되었다. 유기용매 사용 억제 문제는 기법변화를 유도하고 또한 실제 시료 처리방법에서 과학 분야는 유기용매를 사용하지 않고 단일 전처리 단계로 수행하는 실험과정을 실현하였다. 이러한 오염물을 분석하는데 있어서 시료 중 분석물들의 함량이 매우 낮아서 농축이 필요할 때 시료 조제의 필요성이 있다. 시료 조제 단계에서는 추출, 분리에 의한 정제(CLEAN UP) 및 농축 과정이 있다. 미량분석에서 시료 중 분석물에 대한 정확한 분석결과를 얻기 위해 일반적으로 시료 채취와 조제하는 데에 총 분석시간의 75%이상이 소요된다고 알려져 있다. 시료 조제 방법은 좋은 분석 성능, 즉 효율성(efficiency), 선택성(selectivity) 및 다양한 시료와 분석물에 대한 적용성을 가지고 있어야 한다. 1990년 Pawliszyn과 그의 공동 연구자에 의해 고체상 미량 추출(solid-phase microextraction, SPME) 기법이 처음으로 소개 되었다. 이 추출 기법은 기체나 액체시료에 화학평형을 근거로 하는 추출법이다. 액체-액체 추출법(Liquid-liquid extraction, LLE)와는 달리 유기 용매를 사용하지 않으며 시료추출시간도 수 분에서 1시간이내 정도로 신속하게 이루어지고 장치가 간단하게 이루어지기 때문에 분석물의 손실을 최소화 할 수 있

어 분석결과의 오차를 줄일 수 있다. 현재 많은 활용연구가 진행되고 있으며 그 응용범위는 공기나 물 토양 등과 같은 환경 시료 중 휘발성유기물질이나 반휘발성 유기물질의 분석뿐만 아니라 식품 및 의약품의 분석까지 응용되고 있다. 본 연구에서는 전자산업, 금속 가공산업 및 드라이크리닝 산업체에서 세척제로 널리 사용되고 있는 trichloroethylene, tetrachloroethylene와 석유, 산화제의 구성성분인 benzene, toluene ethylbenzene, xylene(BTEX)을 포함하는 방향족 화합물 또한 휘발유의 옥탄가 향상을 목적으로 휘발유에 첨가되는 MTBE (Methyl *tert*-Butyl Ether)를 유해한 유기용매를 사용하지 않으며 신속하게 추출하고 정량할 수 있는 기법인 고체상 미량분석법(SPME)과 GC/FID에 관한 것이다.

2.본문

고체상미량추출법의 원리는 시료와 수착제(정지상) 사이에서 분석물의 분배원리이다. 수착제로서 극성이 다른 고분자 물질이 일반적으로 사용되고 시료와의 평형에서 코팅(정지상)에 의해 수착되어 지는 분석물의 양은 아래 식에서 보여주는 바와 같이 시료 중 분석물의 농도와 비례관계가 된다.

$$n = \frac{K_{fs} V_f C_0 V_s}{K_{fs} V_f + V_s} \quad \text{----- (1)}$$

n : 코팅에 의해 수착된 분석물의 양

V_f 및 V_s : 코팅 fiber와 시료의 각 부피

K_{fs} : 시료에 대한 코팅 fiber 중 분석물의 분배계수

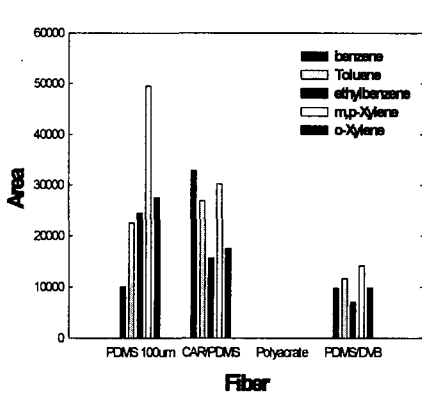
C₀ : 시료 중 분석물의 초기 농도

위의 식은 부피가 일정한 Fiber(V_f)와 시료양(V_s) 및 두 상간 특정 분석물의 일정한 분배계수(K_{fs})에서 시료에 있는 분석물의 초기 농도(C₀)와 수착제에 의해 흡착되어지는 분석물의 양(n)과의 관계가 비례한다는 것을 보여준다. 고체상 미량추출법에서 사용되는 수착제와 유기 물질간 분자 인력의 크기가 커지면 분배계수의 값도 커진다. 따라서 고체상미량추출법이 분석물의 고농축효과를 가져오기 때문에 매우 좋은 검출한계(감도)를 가진다는 것을 의미한다. 그러나 많은 경우에 있어, 분배계수 값은 시료에서 분석물을 정량적인 추출이 이루어지지 않기 때문에 그의 값은 그렇게 크지는 않다. 정지상 headspace 분석법과 같이 고체상미량추출법은 평형 시료 채취법이기에 때문에 적당한 검량을 통해 시료에 있는 분석물의 농도가 정확히 정량될 수 있다. 본 연구를 위해서 사용된 기기로서 기체 크로마토그래피(GC)는 Agilent사의 Agilent 6890 Plus Gas Chromatograph system을 사용하였으며, 검출기로는 FID를 사용하였다. 분석에 사용된 column은 HP 사의 HP-1를 사용하였다. 컬럼의 길이는 30m이며 내경은 0.25mm 이고 컬럼의 두께는 0.25um를 사용하였다. 운반기체로는 99.999%의 질소를 사용하였다. 시료의 수착을 위해 solid-phase microextraction(SPME) 장치는 Supelco 사(U.S.A.)의 SPME manual holder를 사용했으며, fiber 역시 Supelco 사의 fiber를 사용하였다. GC의 분석조건은 운반기체로는 질소를 유속 1ml/min로 조절하여 사용하였고 make-up기체는 5ml/min으로 조절하고 컬럼의 온도는 초기 40℃에서 5min유지하고 10℃/min로 승온하고 120℃에서 다시 20min을 유지하였다. 시료주입구의 온도는 230℃이며 유출부의 온도는 260℃로 하였다. Standard는 Supelco 사의 UST BTEX mixture를 사용하였으며 20ppm이었다. PCE, TCE, Cis-DCE는 Sigma-Aldrich의 것을 묶여서 사용하였다. 실험을 위해서 MTBE, BTEX, PCE, TCE, Cis-DCE는 각각 묶여서 MTBE의 경우는 50ppm의 stock solution으로 사용하였으며 BTEX의 경우는 20ppm을 만들어서 사용하였으며 0.5 ppm의 농도를 만들었고 PCE, TCE, Cis-DCE는 묶여서 0.5ppm의 농도를 만들어 이들을 섞어서 4 mL이 vial에 담아서 모든 실험 조건을 잡았다. 자력 교반기는 5로 맞추었으며 이때의 rpm은 정확히 알 수 없다. 시료의 온도는 항온조를 이용하여 20℃로 고정하여 실험 하였다. 최적의 fiber를

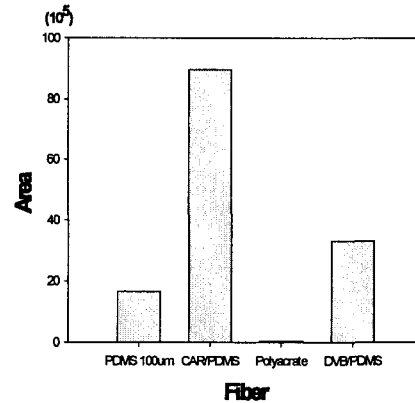
찾기 위해서 대상물질의 극성과 휘발성을 고려하여 fiber를 선택하였다. Fiber의 선택을 위해서 fiber의 종류별로 40분 흡착시간을 정해서 fiber 별로 흡착량을 비교하였다. MTBE, BTEX는 염석 효과를 위하여 20%의 NaCl을 첨가하였다. 또한 대상물질의 pH=7로 고정하여서 실험을 하였다.

3. 결과

이 실험을 위해서 BTEX 0.5ppm을 가지고 실험을 하였다. 같은 농도에서 MTBE의 peak area가 상대적으로 작기 때문에 BTEX의 농도를 낮추어서 실험을 하였다.

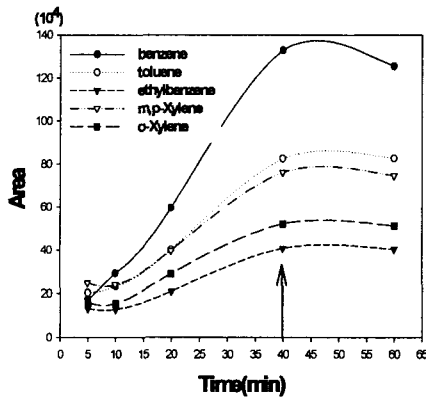


(그림 1) Fiber에 따른 흡착

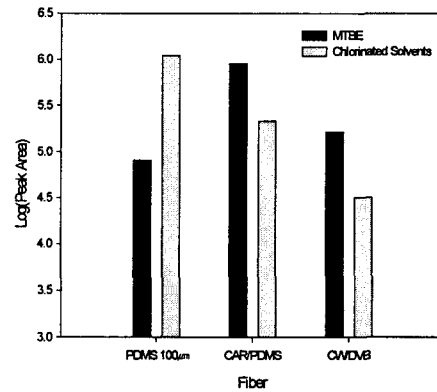


(그림 1) MTBE의 Fiber 흡착

(그림1) 같이 BTEX의 경우 Ethylbenzene, xylene의 경우는 PDMS 100um를 사용하는 것이 보다 좋은 흡착량을 보였으나 (그림2) MTBE의 경우 CAR/PDMS가 거의 10배 정도 더 많은 흡착을 보이기 때문에 CAR/PDMS를 이 실험에서 사용하기로 하였다. 그러나 BTEX만을 실험 할 때에는 PDMS 100um를 사용하는 것이 보다 나은 방법인 것 같다.



(그림 3) 최적흡착시간 결정



(그림 4) MTBE와 TCE 흡착 비교

본 실험에서는 (그림 1)과 같이 Polyacrylate의 경우에는 BTEX의 검출이 되지 않았다. 또한 (그림1)에서의 결과는 (그림3)의 최적 흡착시간결정을 위한 실험을 기초로 하였으며 더 긴시간을 실험을 하였으며 다른 결과를 얻을 수 있으나 분석시간의 편리성을 위하여 40분으로 결정하였다. (그림 2)에서와 같이 MTBE의 Fiber에 따른 실험은 Fiber 별 흡착량이 CAR/PDMS > PDMS 100um > PDMS/DVB > Polyacrylate 로 나타났다. (그림 3)와 같이 분석물의 흡착 시간의 결정을 위한 실험으로써 흡착시간이 증가함에 따라 흡착량이 증가하다가 40분정도서부터 둔화하는 경향을 나타 내었다. PCE, TCE, Cis-DCE의 실험에서는 앞에서 BTEX와 동시에 분석을 위하여 PDMS100 μ m를 가지고 실험을 진행하였고 (그림 4)에서와

같이 MTBE와 TCE의 검출이 가능한것으로 나타 났으며 다른 실험에서는 Cis-DCE> TCE> PCE순으로 결과가 나왔다. 이로써 분석물질의 검출에 가능성을 보았다. 고체상 미량 추출 (solid-phase microextraction,SPME) 기법을 이용하여 분석하므로 분석에 걸리는 시간과 미량 분석의 어려움을 동시에 해결할수 있으며 유기용매를 사용하지 않으므로 실험실에서 발생하는 유기용매의 사용을 줄일수 있다. 또한 MTBE, BTEX, PCE, TCE, Cis-DCE의 동시 분석에 있어서는 PDMS100 μ m를 이용하면 더 좋은 결과를 가져올수 있다. 본 실험으로 실험실에서 GC/FID로 VOCs를 분석하는데 있어서 유기용매를 사용하지 않고도 더욱 편하고 경제적인 실험을 수행할수 있게 되었다.

4.참고문헌

- 1) 김택제, 고체상 미량추출법의 이론과 활용, analytical science & technology (2002)
- 2) J.Pawliszyn, Solid phase microextraction-Theory and practice,37,Wiley-VCH (1997)
- 3) Zhouyao Zhang. Anal, Chem. 69, 597-600 (1997)