

Development of analytical method for potential diesel oxygenate using SPME technique combined with GC-FID

이규현, 이시진, 장순웅

경기대학교 환경공학과 (e-mail : seen095@hanmail.net)

<요약문>

The addition of oxygenates to diesel fuel can significantly reduce particulate emissions. Dibutyl maleate (DBM) and tripropylene glycol methyl ether (TGME) have been identified as possible additives based on their physicochemical characteristics and performance in engine test. However, their potential environmental impacts are unknown. therefore, practical considerations in the selection of an oxygenate additives should include cost, availability, compatibility with engines and fuel, and, particularly, its overall environmental impact.

This study was investigated to determine optimal condition for the analysis of potential diesel oxygenates using SPME technique with GC-FID. Four fibers were compared and CAR/PDMS fiber was found to be the most sensitive when used direct-sampling. An absorption time of 30min and a desorption time of 5min provided to be the most sensitivity. The effects of experimental parameters such as the addition of salts, agitation, absorption time, composition on the analysis were investigated. Analytical parameter such as linearity was also evaluated.

key word : SPME, diesel oxygenate, DBM, TGME, CAR/PDMS.

1. 서론

디젤연료에 첨가되는 oxygenates는 입자상물질의 배출을 상당히 감소시킨다. US dept. Energy & private industry에서 가능성 있는 많은 oxygenates 중에서 엔진 테스트와 물리화학적 특성을 고려한 결과, dibutyl maleate (DBM, CAS No. 105-76-0)과 tripropylene glycol monomethyl ether (TGME, CAS No. 25498-49-1)로 좁혀졌다. 그러나 환경에 미치는 잠재적인 영향은 밝혀지지 않았다. 연료 첨가제를 선택하기 위해서는 비용, 이용 가능성, 엔진과 연료에서의 적합성 그리고 전반적인 환경적 영향을 고려해야 한다. DBM은 생분해가 용이한 ester로서 가수분해와 효소를 통한 가수분해가 용이하지만, TGME의 경우 aliphatic alcohol group(-OH)와 aliphatic ether group(C-O-C)이 결합되어 생분해가 가능한 한 개의 부분과 상대적으로 난분해성인 세 개의 부분으로 구성되어 있다. DBM과 TGME의 경우 토양과

지하수에 미칠 수 있는 환경적 영향을 예측하기 위해 생분해 테스트를 한 연구에서는 DBM이 TGME보다 디젤 첨가제로 사용될 경우 나은 선택이 될 것으로 예측하였다(Alfredo et al., 2003).

2. 본 론

환경물질, 농약, 작은 극성 물질, 맛과 향 성분 및 천연 물질, 체액 중의 약물 등 다양한 시료에서 다양한 범위의 분석물질을 추출하는데 사용되는 SPME는 분석물질의 휘발성 여부에 상관없이 적용이 가능한 유일한 추출 기술이다. 이번 연구에서는 Solid-phase microextraction (SPME)을 이용하여 잠재적인 디젤첨가제인 DBM과 TGME, 그 밖에 oxygenate 화합물인 Ethylene glycol monobutyl ether(EGBE, CAC No. 111-76-2), diethylene glycol monobutyl ether(DGBE, CAS No. 112-34-5)의 최적검출조건 도출을 목표로 수행하였다.

본 실험에서는 Agilent 6890N GC을 사용하였으며, FID를 사용하였다. 분석에는 HP-5 column을 사용하였고 carrier gas는 99.999%의 nitrogen gas(1ml/min)를 사용하였으며, make-up gas는 30ml/min으로 조절하였다. 시료주입부는 280℃, 검출기는 300℃로 하였으며, 분할비는 2:1로 유지하였다. oven 온도는 초기 40℃에서 1분을 유지하다가 5℃/min으로 승온하여 200℃에서 3분간 유지하였다. Supelco사의 fiber를 사용하였으며, 실험에 사용된 oxygenates는 Sigma-Aldrich (U.S.A.)의 HPLC 등급이며, 3차 증류수를 사용하였다. 100ml amber serum bottle에 각각 100ppm을 혼합한 시료 100ml를 teflon-silicon septa와

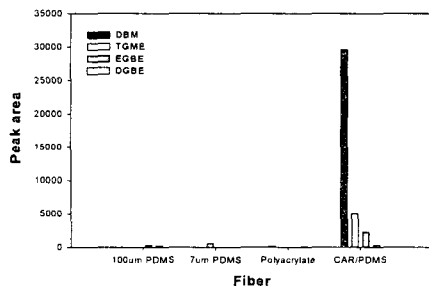


Fig. 1. comparison of fiber on the extraction of oxygenates

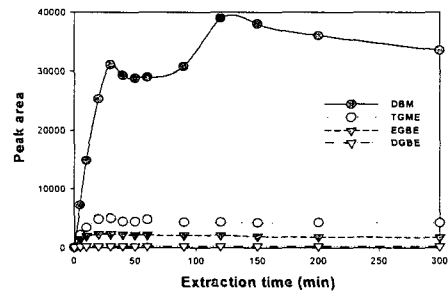


Fig. 2. effect of extraction time from 5 to 300min.

aluminum crimp cap으로 밀봉하여 상온에서 direct-sampling하여 분석하였다. 교반기는 Coling사 (Korea)의 PL-351형을 사용하였으며, Sonication을 위해 Branson(U.S.A.)의 5210R-DTH를 사용하였다.

검량선 실험을 제외한 모든 실험은 DBM, TGME, EGBE, DGBE 각각 100ppm을 혼합한 시료를 분석하였다. 최적의 감도를 지닌 fiber를 선정하기 위해 PDMS 100 μ m, PDMS 7 μ m, Polyacrylate, CAR/PDMS를 선택하였는데 CAR/PDMS가 가장 높은 추출량을 보였다(Fig. 1). 또한 CAR/PDMS의 최적 추출시간은 DBM을 제외한 나머지 물질에서 30분으로 나타났으며, DBM의 경우 120분에서 최적 추출시간을 나타내었다(Fig. 2). 탈착시간을 변화시키며 실험한 결과, 모두 5분에서 가장 좋은 탈착율을 나타내었으며, 10분 이후에는 탈착량의 변화가 거의 없었다(Fig. 3). 이후의 분석에서는 추출시간 30분, 탈착시간을 5분으로 유지하여 수행하였다.

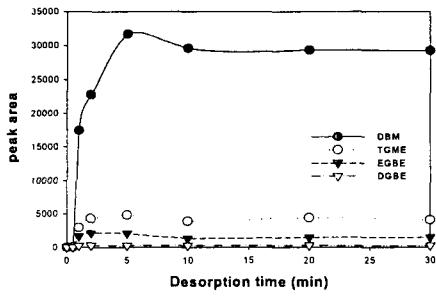


Fig. 3. effect of desorption time from 0.5 to 30min.

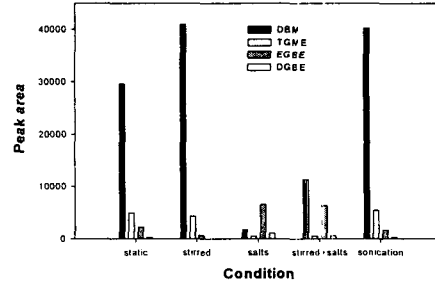


Fig. 4. effects of agitating and salts

교반은 용액 중 분석물들을 빠르게 추출하기 위하여 Prandtl 계면층을 얇게 하기 위해 수행된다. 일반적으로 direct-sampling에서 염(salts)의 첨가는 분석물의 polarity의 증가시키게 되며 이로 인해 fiber의 정지상과 분석물질 사이의 분배상수에 영향을 미치게 된다. salts effect를 실험하기 위하여 550℃ 오븐에서 30분간 전처리하여 불순물을 제거한 NaCl 30%(w/w)를 첨가하여 분석하였다. 교반기로 교반시에 DBM은 추출율이 증가했지만,

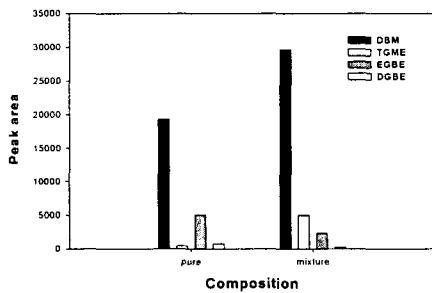


Fig. 5. Effect of composition on the extracted amount.

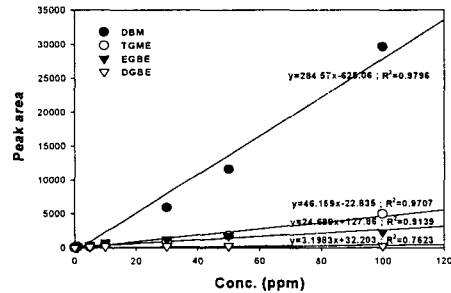


Fig. 6. Correlation coefficient of linearity at different oxygenates concentrations.

다른 분석종들의 경우 추출율이 떨어지는 것으로 관찰되었으며, 염 첨가시 DBM, TGME는 추출율이 떨어지는 반면, EGBE와 DGBE의 경우는 증가하는 것으로 나타났다. Sonication 실험에서는 DBM은 교반했을 경우와 같은 추출율을 보였으며, 나머지 TGME, EGBE, DGBE는 추출율이 증가함을 관찰할 수 있었다(Fig. 4). 분석종간의 경쟁적인 추출효과를 알아보기 위하여 각각 단일물질 100ppm과 동시분석을 한 혼합물질 100ppm을 비교하여 실험하였는데, EGBE와 DGBE의 경우에는 단일종일 때 추출율이 높았으며, 반면에 DBM과 TGME의 경우는 혼합종을 동시분석시에 흡착율이 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 5). DBM, TGME, EGBE, DGBE의 각각 다른 농도를 혼합하여 상온에서 CAR/PDMS로 추출 30분, 탈착 5분으로 하여 검량선 실험을 하였다. 검량선을 작성한 결과, 흡착량이 높은 DBM과 TGME는 상관계수(R²)>0.97로서 직선성을 나타내었다.

3. 결론

CAR/PDMS는 분석물질 중에서 DBM > TGME > EGBE > DGBE 순서로 높은 추출량을 나타내었다. DBM이 가장 높은 추출율을 나타낸 이유로 높은 Koc(Organic carbon adsorption coefficient ;

126 ml/g) 값을 하나의 요인으로 생각할 수 있다. 최적 추출시간은 DBM을 제외한 나머지 물질에서 30분으로 나타났으며, DBM의 경우 120분에서 최적 추출시간을 나타내었는데, DBM의 경우 분자량이 가장 크기 때문에 흡착평형 시간까지 도달하는데 많은 시간이 걸린 것으로 생각되며, 최적 추출시간보다 오래 추출하게 되면 추출량이 감소하는 경향을 보여주었다. 탈착시간은 5분에서 가장 좋은 효율을 나타냈으며, 10분 이후에는 탈착량의 변화가 거의 없었다. 시료를 교반기로 교반할 경우에는 높은 추출능을 지닌 DBM은 추출율이 증가하지만 상대적으로 소량이 흡착되는 나머지 분석종들의 경우 추출율이 떨어지는 것으로 관찰되었으며, 염의 첨가시 DBM, TGME는 추출율이 떨어지는 반면에 EGBE와 DGBE의 경우는 증가하는 것으로 나타났다. 이는 oxygenates의 물리화학적 성질에 따라서 추출율이 달라짐을 의미한다. Sonication 실험에서는 DBM은 교반했을 경우와 같은 추출율을 보였으며, 나머지 TGME, EGBE, DGBE는 추출율이 증가함을 관찰할 수 있었다. 분석시료를 단일종과 혼합종으로 비교하여 실험하였는데, EGBE와 DGBE는 다른 분석종에 의해 고정상에 추출되는 양이 저해되는 것으로 보이며, DBM과 TGME는 분석종간의 복잡한 상호관계에 의해 추출량이 증가하는 것으로 보인다. 검량선을 작성한 결과, 흡착량이 높은 DBM과 TGME는 상관계수(R^2) > 0.97로서 직선성을 나타내었으나 낮은 흡착량을 보인 EGBE는 상관계수(R^2) > 0.91로 낮은 수치를 보였으며 DGBE의 경우, 상관계수(r^2) > 0.76로 정량검출이 어려울 것으로 판단되며 검출한계에 가까운 낮은 흡착량을 보였기 때문에 정량적으로 수착되지 못한 것으로 생각된다. 흡착평형에 도달했을 때 fiber의 고정상에 수착되는 분석물의 양은 시료 중 분석물의 농도와 비례하게 된다.

참고문헌

- 1) 이재선, 이시진, 장순웅, 고체상 미량분석법을 이용한 VOCs의 GC/FID분석에 관한 연구, 한국지하수토양환경학회추계학술발표, 2003
- 2) Alfredo A. Marchetti, Mark G. Knize, Marina L. Chiarappa-Zucca, Ronald J. Pletcher, David W. Layton, Biodegradation of potential diesel oxygenates additives: dibutyl maleate (DBM), and tripropylene glycol methyl ether (TGME), Chemosphere 52, 861-868, 2003.
- 3) C. Blasco, M. Fernandez, Y. Pico, G. Font, Comparison of solid-phase microextraction and stir bar sorptive extraction for determining six organophosphorus insecticides in honey by liquid chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1030, 77-85, 2004
- 4) Catherine L. Arthur, Lisa M. Killam, Karen D. Buchholz, Janusz Pawliszyn, and John R. Berg, Automation and optimization of solid-phase microextraction. Anal. Chem., 64, pp1960-1966, 1992
- 5) Jiu Ai, Solid Phase Microextraction for Quantitative Analysis in Nonequilibrium Situations. Anal. Chem., 69, pp1230-1236, 1997