

## 기체크로마토그래피-질량분석기출기외 고체상미량추출법을 이용한 물 중의 MTBE 미량분석

전치완·이정화·정영욱

한국지질자원연구원 지질환경재해연구부

jcw@kigam.re.kr

### 요 약 문

A solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for the extraction and analysis of methyl-*tert*-butyl ether has been described. methyl-*tert*-butyl ether was extracted from aqueous solution using SPME fiber coated polydimethylsiloxane and analysed by GC-MS with capillary column. Extraction parameters and chromatographic separation conditions were optimized. The applied method represented good analytical performance in terms of precision (3-8%, RSD) and accuracy(93-102%, mean recovery) with a method detection limit of 0.03 ppb.

key words: MTBE, SPME(solid-phase microextraction), PDMS, extraction

### 1. 서 론

MTBE는 주로 옥탄가 향상과 녹킹 방지제로 도입되어 사용되었으며, 최근에는 일산화탄소 및 탄화수소의 대기 노출을 감소시키기 위하여 더 많은 양이 사용됨으로 인해 그 사용량이 비약적으로 증대되었다. MTBE는 쉽게 물에 용해되며, 토양 또는 대수층을 통한 이동이 빠르고, 미생물 변성에 대한 저항이 강하며, 수처리를 통한 제거가 어렵다(Roger, 2000). 환경시스템에서 이 물질의 출현은 지대한 관심사로 부각되고 있는데 그 독성과 변성산물 때문이다. 미국 환경청(United States Environmental Protection Agency, 이하 US-EPA)에서는 심미적인 관점에서의 음료수 기준치였던 20-40  $\mu\text{g}/\ell$  에서 최근에는 13  $\mu\text{g}/\ell$  로 제한할 것을 채택하였다. 따라서 이러한 제 규제의 요구에 부합되는 보다 간편하면서도 고감도의 MTBE 분석법 개발이 요구되고 있다.(Hong. *et al.*1999, Acthen and Puttmann, 2000). 최근 SPME는 지하수 및 지표수, 공장폐수 등으로부터 MTBE를 포함한 많은 환경 물질을 결정하거나 추출하기 위해 사용되어왔다(Pawliszyn, 1997). 이 방법은 1990년대에 개발되었는데(Gorecki and Pawliszyn, 1995) 종전에 적용되어온 퍼지엔트랩(purge & trap), 헤드스페이스(headspace), 고체상추출(solid-phase extraction) 및 용매추출 등의 방법에서의 문제점들인 긴 소요 시간, 고비용, 고가의 독성 유기용제 사용 등을 개선한 신속, 저비용, 이동성 등을 보장하며, 특히 유기

용매 사용을 배제함으로써 환경분석 관점에서 중요한 의미를 지닌다(Santos *et al.*, 1996; Lopez-Avila *et al.*, 1977).

SPME 조작의 기본원리는 두 상(phase)사이의 분석물의 분배평형인데, 분석물이 존재하는 상과 용융실리카 fiber에 얇은 막 형태로 고착된 정지상 사이의 평형이다. 따라서 시료채취, 추출, 농축이 동시에 한 단계에서 이루어진다. 전체 뭉치는 GC 주입구의 격막(septum)을 관통하기 쉽게 하기 위하여 변형된 실린지 바늘에 장착되어 있으며, 샘플링 조작이 완료되면 가열된 GC 주입구에 삽입시켜 분석물이 자동으로 열탈착되어 분리되도록 한다. 또한 SPME는 물 또는 고체 시료의 상부 공간(headspace)에 유지시킨 상태로 조작이 가능한데, 이 과정은 시료와 fiber가 직접 접촉하지 않으므로 방해인자들에 의한 부정적인 요인들을 제거할 수 있다.

SPME와 GC-MS를 이용하여 물 중의 미량 MTBE 농도를 결정하기 위한 새로운 분석법 적용에 대하여 논하였다. SPME 분석 결과에 영향을 미치는 다양한 인자들을 파악하여 최적 분석조건을 도출코자 하였으며, 이 과정에서 염 처리 효과와 온도 및 교반속도 등의 변화에 따른 결과가 비교되었다. 구해진 SPME 최적조건과 기체 크로마토그래피의 조건에서 정확도 및 정밀도를 구하였으며, 검출한계 및 선형동적범위 등이 파악되었다.

## 2. 본론

### 시약

MTBE 표준물질은 Alltech, 염화나트륨(99+%)은 Merck 사에서 구입하였다. SPME 홀드(holder) 및 PDMS 코팅(75  $\mu\text{m}$ , film thickness) fiber는 Supelco 사에서 구입하였다. MTBE 분석은 Hewlett Packard 사의 6890 GC와 5973 질량분석검출기를 이용하여 분석하였다.

### SPME 추출

최적 SPME 조건은 10 ml 물에 대하여 2.5 g NaCl을 첨가하여 얻었다. 추출과정은 PTFE가 코팅된 격막을 가진 뚜껑을 포함하는 휘발성유기물 분석용 바이얼에서 이루어졌다. 시료는 상(phase)간의 평형을 유지하기 위해 상온에서 15분간 저어주었다. 이후 SPME fiber로 10분간 추출하였으며, 추출이 완료되면 SPME fiber를 바이얼로부터 제거하여 GC 주입구에 삽입하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### SPME 최적조건 도출

염을 첨가하여 시료 매트릭스를 변화시키면 약간의 극성을 지닌 물질은 추출효율이 증가되는 것으로 알려져 있고(Zhang *et al.*, 1994), MTBE에 대한 이 효과를 파악하기 위하여 시료 대비 25%(W/V) NaCl을 매트릭스 수정체로 첨가한 결과 약 7배의 평균회수율 증가를 나타냄을 알 수 있었고, 그 이상의 NaCl의 첨가는 추출 효율의 증가를 나타내지 않았으므로 계속되는 실험은 이 비율로 시료에 염을 첨가한 시료를 대상으로 하였다. 시료와 fiber와의 평형이 이루어지는 시간, 즉 최적 추출시간을 구하기 위하여 MTBE를 첨가하여 10 ppb 농도의 MTBE가 포함된 물 시료를 만들고 1-20분까지의 일련의 추출시간에서의 GC 피크 세기 변화를 추적하여 피크세기가 더 이상 증가되지 않을 때까지의 시간을 구하여 fiber와 물 시료와의 흡착 평형이 이루어진 시간으로 정하였다. 온도변화에 대한 피크 세기의 변화를 구하였으며 작업온도를 증가시킴에 따라 추출 효율은 30°C까지는 다소 증가됨을 알 수 있으나 더 이상의 온도 증가는 오히려 급격한 감소를 보임을 알 수 있다. 이는 온도가 증가함에 따라 MTBE의 물 매트릭스로부터의 해리율이 증가됨으로 인해 fiber에 대한 흡착율이 증가하나 과도한 온

도 증가는 오히려 fiber에 흡착된 MTBE의 열탈착을 유발시킴으로써 추출효율이 감소된 결과임을 예상할 수 있다.

### 분석법평가

#### 1)선형동적범위

SPME 방법과 GC-MS 분석법에서 검정선의 직선성 범위를 구하였다. 일차적인 농도범위는 0.05-20 ppb 구간을 정하였는데, US EPA의 음용수에서의 허용기준치인 기준인 13 - 5 ppb 범위를 고려하여 결정하였으며, MTBE를 첨가하여 0.05, 0.5, 5.0, 10, 20 ppb 농도의 표준시료를 만들고 5회 반복 시험 결과의 평균치를 도시하였다. 선형회귀식으로 구한 이 구간에서의 상관계수는 0.999의 직선성을 보였다.

#### 2)정확도 평가

정확도를 평가하기 위하여 탈 이온수에 MTBE를 첨가하여 0.5, 5, 10 ppb 농도의 물 시료를 만들고 하루 간격으로 3회 측정된 것들의 평균회수율을 구하였다. 각각의 물 시료는 당일 새로 만들어 사용하였으며, SPME fiber는 같은 것을 사용하여 비교하였다. 각 농도에서의 평균회수율은 0.5, 5.0, 10 ppb에 대하여 각각 101±7%, 95±6%, 94±9%의 값을 나타내어 MTBE 농도에는 의존하지 않는 것을 알 수 있고, 이 농도 범위에서는 우수한 정확도 결과를 보임을 알 수 있다.

#### 3)정밀도 평가

정밀도는 일차적 선형동적범위를 구한 농도 값, 0.05, 0.5, 5.0, 10, 20 ppb 에서의 3회 반복 측정된 값을 기준으로 상대표준편차를 계산하여 평가하였다. 이 농도범위에서 상대표준편차는 각각 4.8, 6.4, 3.9, 5.5, 7.2%를 나타내어 좋은 재현성을 보였다.

#### 4)정량한계

MTBE의 물 시료 10 ml에서의 검출한계를 구하기 위하여 음용수에서의 최저 허용기준치인 5 ppb의 1/10인 0.5 ppb 농도의 물 시료를 7회 반복 측정하여 방법적 검출한계(method, detection limit, 이하 MDL)을 구하였다. MDL은 다음의 식으로 표현된다.

$$MDL = S \times t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)},$$

여기서 S는 7회 반복실험의 표준편차이고, t는 (n-1)의 자유도에서 99% 신뢰수준에 대한 student's t 통계치이다. 이 식으로부터 얻어진 SPME와 GC-MS 분석법에서의 검출한계는 0.03 ppb의 값을 나타내어 US EPA 규제치 이하 1/100 이하의 낮은 검출한계로 저준위 레벨의 분석 적용이 가능함을 알 수 있다.

## 결 론

물 중의 MTBE를 정량하기 위한 SPME 추출법에 대하여 적용의 간편성과 정확도 및 정밀도 평가, 실제적 적용을 위한 최적 추출시간과 정량범위 등에 대하여 다루었다. 적용한 방법은 좋은 재현성과 회수율을 보임을 알 수 있었으며, 비교적 넓은 범위에서 선형동적범위를 가지며, 관련 허용치 이하 1/100 이하의 검출한계를 가지고 저준위 검출이 가능함을 나타내었다. 이 같은 결과로부터 물 시료로부터 MTBE 함량을 별도의 전처리 농축 과정 없이 신속 정확한 분석이 가능함을 제시하였다.

## 참고문헌

1. Acthen, C.A., Puttmann, W., Determination of methyl tert-butyl ether in surface water by use of solid-phase microextraction, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1359-1364, (2000).
2. Gorecki, T., Pawliszyn, J., Sample introduction approaches for solid-phase microextraction rapid GC, *Anal. Chem* **67**, 3265-3269, (1995)
3. Hong, S., Duttweiler, C.M., Lemley, A. T., Analysis of methyl tert-butyl ether and its degradation products by direct aqueous injection onto gas chromatography with mass spectrometry or flame ionization detection system, *J. Chromatogr. A*, **857**, 205-216, (1999).
4. Louch, D., Motlagh, S., Pawliszyn, J., Dynamics of organic compounds extraction from water using liquid coated fused fibers, *Anal. Chem.*, **64**, 1187-1199, (1992)
5. Pawliszyn, J., *Solid phase microextraction: Theory and Practice*, Wiley-VCH, New York. (1997).
6. Roger, C., Biodegradation of Methyl tertiary-Butyl Ether (MTBE) and Other Fuel Oxygenates, *Critical reviews in microbiology*, **26**, 163-178, (2000)
7. Santos, F.J., Galceran, M.T., Fraise, D., Application of solid-phase microextraction to the analysis of volatile organic compounds in water, *J. Chromatogr.*, **742**, 181-189 (1996)
8. Squillance, P. J., Pankow, J. F., Korte, N. E., Zogorski, J. S., 1997, Review of the environmental behaviors and fate of methyl-tert-butyl ether, *Environ. Toxicol. Chem.*, **16**(9), 1836-1839, (1997).
9. Zhang, Z., Yang, M. J., Pawliszyn, J., Solid phase microextraction. *Anal. Chem.*, **66**, 844A-853A, (1994).