

2A3) 표준 휘발성유기화합물질의 상태에 따른 GC/MS용 검량선 정도평가

Evaluation of Calibration Curve Accuracy of Different States of Standard VOC Samples for GC/MS Analysis

강영석 · 박상범 · 박종영 · 박병대¹⁾ · 김신도²⁾

국립산림과학원 환경소재공학과, ¹⁾경북대학교 임산공학과,

²⁾서울시립대학교 환경공학과

1. 서 론

공기 중에 포함된 휘발성유기화합물(VOC)의 성분을 정량적으로 분석하고자 할 때 분석기기 특히 GC/MS을 이용한 시료의 정량 분석에 있어서 검량선의 정도(accuracy)는 분석결과에 중대한 영향을 미치는 매우 중요한 부분이다. 많은 연구소와 학교 등에서 VOCs의 정량분석이 이루어지고 있다. 각 분석기관마다 분석기기가 다르고 검량선 작성시 사용되는 표준물질도 다르다. 혼합되어 시판되는 기상 또는 액상의 표준물질을 사용하는 경우도 있고, 혹은 자체적으로 개별시약을 혼합하여 사용하는 경우도 있다. 분석기관 내에서는 정도관리 차원에서 표준물질과 검량선에 대해 점검이 이루어지고 있지만, 다른 표준물질을 사용하는 경우 검량선이 어떻게 나타나는지에 대해서는 검토가 이루어지지 않은 것이 사실이다. 본 연구에서는 일반적으로 사용되는 검량선 작성 방법에 따른 선형성을 비교 검토하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1 기상 표준물질(standard air sample, Gas)

기상 표준물질은 시중에서 판매되고 있는 혼합가스(Scotty 104, supelco)를 사용했다. 39종의 VOC가 혼합되어 있고 농도는 0.98~1.04ppm/M이었다. 이 혼합가스를 가스 실린지를 이용하여 Tenax TA 튜브에 직접 주입하여 흡착시키는 방법으로 검량선을 작성하였다. 흡착작업은 항온항습실(23℃, 50%)에서 실시하였으며, 각 농도별로 3회 반복하여 흡착/분석하였다. 동일한 가스 실린지를 사용하여 일정하게 혼합가스를 주입하였으며, 흡착된 Tenax TA 튜브를 탈착장치(STD 1000, DANI, Italy)가 부착된 GC/MS(QP2010, Shimadzu, Japan)를 이용하여 분석하였다.

2.2 액상 표준물질(standard liquid sample)

액상 표준물질은 GC grade의 시약을 혼합하여 사용하였다. 각각의 시약을 일정 부피로 취해 무게를 측정하여 혼합하였다. 혼합된 시약에 메탄올을 주입하여 100ml 메스플라스크를 채웠다. 혼합용액을 메탄올을 이용하여 네 단계로 희석하고, Tenax TA 튜브에 직접 주입하여 흡착하는 방법과 기화시켜 흡착하는 방법으로 각각의 검량선을 작성하였다. 분석기기 및 분석 조건은 기상 표준물질과 동일하게 이루어졌다.

2.2.1 직접 주입(direct liquid sample injection, LD)

T-union을 이용하여 purge gas(N₂)가 흘러가는 중에 표준물질을 주입할 수 있도록 하였다. Tenax TA 튜브를 연결하고 liquid 실린지를 이용하여 농도별 액상표준물질을 각각 1 μ l씩 주입하였다. purge 유량은 100ml/min이었으며, 표준물질 주입시간을 포함한 전체 purge 시간을 동일하게 적용하였다. 액상 표준물질 주입시 실린지의 바늘 끝이 튜브 안까지 충분히 도달하도록 하여 T-union이나 튜브의 내벽에 표준물질이 흡착되는 것을 방지하였다.

2.2.2 기화 흡착(Liquid sample gasification, LG)

액상표준물질을 기화시켜 흡착시킬 수 있도록 장치를 제작하였다. 이 장치를 이용하여 온도 260℃에서 액상표준물질을 기화시켜 Tenax TA 튜브에 흡착시켰다. 예비 시험을 통해 시험 온도에서 과포가 발생하지 않는다는 것을 확인하였으며, purge 유량 및 시간은 직접 주입하는 방법과 동일하게 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

표준물질 중 비교 가능한 Benzene, Toluene, Ethylbenzene, m,p-Xylene, Styrene, o-Xylene에 대해 검량선을 작성하고 비교, 분석하였다. 표준물질의 농도별 상대표준편차는 가스 표준물질의 경우 1.2~2.4%, 액상 표준물질을 직접 주입한 경우 1.3~1.4%, 액상 표준물질을 기화시켜 흡착시킨 경우 0.4~1.1%로 나타나 높은 재현성을 보였다. 모든 경우에 R^2 값은 0.999 이상으로 나타나 좋은 선형성을 나타내었다.

그림 1은 표준물질의 흡착방법, 즉 가스 상태의 표준물질 흡착(Gas)과 액상표준물질의 직접 주입(LD), 기화흡착(LG) 방법에 따른 검량선 비교를 일부 나타낸 것이다. 비교 대상 표준물질 전체에서 가스 상태 표준물질을 흡착시킨 경우에 기울기가 가장 높게 나타났다. 액상표준물질의 경우 거의 유사하게 나타났지만 기화시킨 경우에 약간 크게 나타나는 경향을 보였다. 이러한 경우 시료의 분석시 고농도로 갈수록 검량선에 의해 계산되는 농도가 큰 차이를 보일 수 있다는 것을 의미한다.

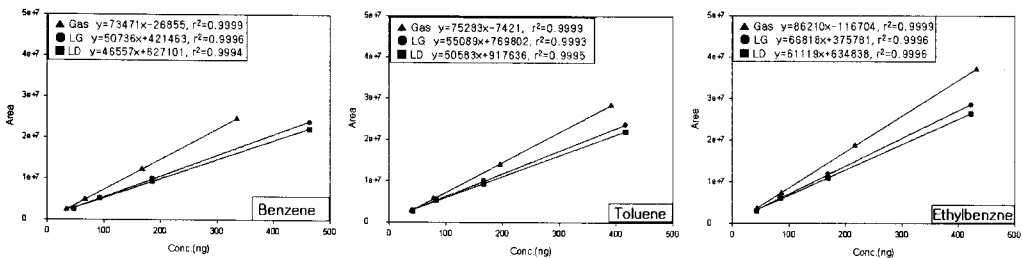


Fig. 1. Comparisons of linear calibration regression by adsorption methods.

Response Factor(RF)는 농도에 대한 면적의 비를 나타내는 것으로 정확한 검량선이라면 각 농도에서의 RF값은 동일하게 나타나야 한다. 분석결과 가스 상태의 표준물질의 경우는 거의 일정한 값을 나타내거나 약간 상승하는 경향을 보였지만 액상표준물질의 경우는 직접 주입한 경우나 기화시켜 주입한 경우 모두 고농도로 갈수록 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타났다. 그림 1의 검량선에서 기울기의 차이는 결국 RF 값의 차이에 의한 것이다. 액상 표준물질의 농도는 기상 표준물질과 거의 유사한 수준이었으므로 농도에 의한 것으로 보기는 어렵다. 액상 표준물질의 농도가 계산된 값과 다르다고 하더라도 액상 표준물질을 사용한 두 가지 경우의 차이는 설명되지 않는다. 액상 표준물질을 기화시켜 흡착시킨 경우 고농도에서도 보다 높은 RF 값을 보인 것은 결국 표준물질의 상태에 따라 Tenax TA에 대한 흡착성능에 차이가 있다는 것을 보여주는 것이다.

4. 결론

표준물질의 상태와 흡착 방법에 따른 VOCs의 검량선을 비교 분석하였다. 표준물질의 농도별 상대표준편차는 가스 표준물질의 경우 1.2~2.4%, 액상 표준물질을 직접 주입한 경우 1.3~1.4%, 액상 표준물질을 기화시켜 흡착시킨 경우 0.4~1.1%로 나타나 높은 재현성을 보였으며, 모든 경우에 R^2 값은 0.999 이상으로 나타나 좋은 선형성을 나타내었다. 하지만 검량선의 기울기에서는 차이가 뚜렷하게 나타났다. 검량선의 기울기는 기상 표준물질을 사용한 경우가 가장 크게 나타났으며 액상 표준물질을 기화시킨 경우가 그 다음, 액상 표준물질을 직접 주입한 경우가 가장 낮게 나타났다. RF 값을 비교한 결과 기상 표준물질을 사용한 경우는 거의 일정하게 나타난 반면, 액상 표준물질을 사용한 경우는 고농도로 갈수록 RF값이 감소하는 경향을 보였다. 이것은 표준물질의 상태에 따른 Tenax TA에 대한 흡착성능의 차이에서 기인한 것으로 판단된다.

본 연구결과에 따르면 기상 표준물질을 사용한 경우와 액상 표준물질을 사용한 경우에 VOCs 화합물의 정량적 농도계산에 많은 차이가 발생할 수 있다. 농도를 결정하는 민감한 부분인 만큼 액상 표준물질을 사용하는 경우 보다 면밀한 검토와 검증이 있어야 할 것으로 판단된다.