

1D4) GC/MS를 이용한 VOC 성분의 검량특성에 대한 연구

Calibration Characteristics of VOCs by a Gas Chromatography with Mass Spectrometry(GC-MS)

안지원·김기현

세종대학교 지구환경과학과

1. 서론

대기 중에 존재하는 유해물질 중의 하나인 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOC)은 최근에 대기환경의 오염을 판단하는데 중요한 성분으로 알려져 있다. VOC의 배출원으로는 공업시설, 자동차, 건자재 등의 인위적인 배출원과 함께, 물 또는 땅속의 미생물에 의한 자연적인 배출원으로 크게 나눌 수 있다(Su et al., 2008). VOC가 인체나 동식물에 축적될 경우, 생식기능의 손상 및 암 발생 등의 인체건강에 심각한 영향을 미치고 있다(Hoshi et al., 2008). 또한 대류권에서의 VOC의 존재는 질소화합물과 함께 광화학반응을 일으켜, 오존 생성과 같은 광화학반응을 일으키는 주범이기도 하다(Delgado-Saborit and Esteve-Cano, 2008).

본 연구에서는 GC/MS 시스템을 기초로 하여, 다양한 VOC 성분의 검량특성을 검토하고자 하였다. 이를 위하여 음용수 분석의 주 대상성분인 54가지 VOC 성분을 함유한 액상표준시료를 4가지 농도대로 준비하여, 4점 검량을 하는 방식으로 검량자료를 확보하였다. 또한 직접주입방식과 HS-SPME 방법을 적용하여, 두 가지 주입방식의 검량결과를 비교하는 방식으로 시료주입의 방식의 검량특성을 함께 확인하고자 하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 54가지 성분을 포함하고 있는 502/524 volatile organics calibration mix(Supelco) 표준시료를 이용하였다. 4점 검량을 위해, 작업용 표준시료는 $2,000\text{ng mL}^{-1}$ 농도대의 원표준시료를 2단계에 걸쳐 희석하는 방식으로 진행하였다. 1차 작업용 표준시료는 오토피펫을 이용하여, 원표준시료 250mL와 methanol 750mL을 1mL 바이얼에 혼합하여 4배 희석하여 주었다. 그리고 이렇게 희석한 1차 표준시료를 1mL 바이얼에 10, 20, 40, 80 μL 씩 담고, methanol을 990, 980, 960, 920mL 씩 섞어주어, 각각 5, 10, 20, 40 ng mL^{-1} 수준대의 2차 작업용 표준시료를 조제하였다.

VOC 작업용 표준시료를 GC 주입구에 직접 주입하는 경우, 액상시린지를 이용하여 5, 10, 20, 40 ng mL^{-1} 농도대의 4가지 작업용 표준시료를 1mL을 채취하여 GC 주입구에 직접 주입하였다. HS-SPME 방법은 액상속에 존재하는 VOC 성분을 HS 공간으로 용출시키기 위한 전처리 과정으로 우선 22mL 바이얼에 3차 증류수를 10mL 채웠다. 그리고 Silicone/PTEF재질의 격막이 있는 cap으로 22mL 바이얼을 막아 주었다. 액상시린지를 이용하여 5, 10, 20, 40 ng mL^{-1} 농도대의 작업용 VOC 표준시료를 각각 1mL 취한 후, 22mL 바이얼에 시린지의 바늘을 주입하고 작업용 VOC 표준시료를 3차 증류수에 주입하였다. 이때 바이얼 내부의 3차 증류수에는 VOC의 절대량이 각각 5, 10, 20, 40 ng 에 해당한다. 교반기를 이용하여 바이얼의 온도를 50°C 로 일정하게 유지시켜 주었다. 그리고 바이얼 내부로 SPME fiber를 주입한 다음, 1200rpm으로 string을 시켜주면서 30분 동안 SPME 파이버를 HS 공간에 노출시켰다.

3. 결과 및 고찰

GC/MS 시스템을 이용하여 54가지 성분을 분석한 결과 직접주입과 HS-SPME 방법 모두에서 대부분의 성분이 분리되어 검출하는 것을 확인하였다(그림 1). 이때 GC/MS는 National Institute of Standards and Technology(NIST)와 Wiley의 library를 기초로 하여 similarity가 95% 이상 되는 것을 확인하였다. 하지만 1,2-Dichloroethane, 1,1,1,2-Tetrachloroethane, p-Xylene은 검출이 되지 않아 총 51가지 peak가

나타나는 것을 확인하였다. 검출한 성분들의 검량선을 작성한 결과, r 값은 0.95 이상으로 나타나 높은 직선성을 확인하였다.

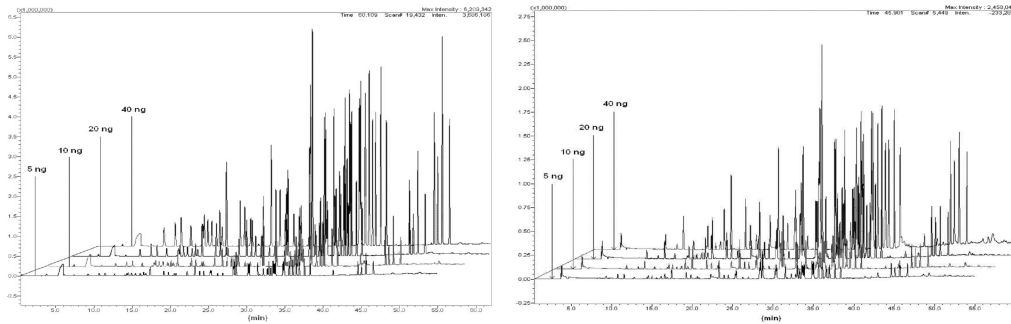


Fig. 1. Chromatograms of liquid-phase standard for 54 VOCs: comparison between the two types of calibration approaches.

직접주입과 HS-SPME 방법을 이용한 검량결과에서 HS-SPME 방법이 직접주입에 비해 약 50% 대의 회수율을 보였다. 그러나 양자의 기울기 값을 이용하여 회귀곡선으로 나타낸 결과 R^2 값이 0.6835 ($P=0.41$)으로 직접주입과 HS-SPME 방식간의 검량결과가 유사한 크기로 증가하는 것을 확인할 수 있었다(그림 2). GC/MS의 검량특성을 확인하기 위하여 기울기의 비율($\text{slope}(X)/\text{slope}(\text{toluene})$)과 탄소수의 비율($C \text{ number}(X)/C \text{ number}(\text{toluene})$)의 상관관계를 확인하였다. 직접주입과 HS-SPME 방법에서 r 값이 각각 0.9159와 0.9483으로 나타나 탄소수에 증가에 따라 기울기의 값이 증가하는 것을 확인하였다.

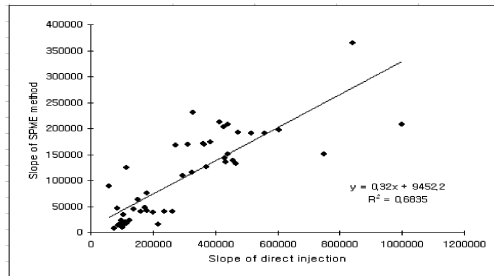


Fig. 2. The results of correlation analysis for 54 VOCs: calibration slope values are compared between two different experimental methods.

참고 문헌

- Delgado-Saborit, Juana Maria, and Vicente Jose Esteve-Cano (2008) Assessment of tropospheric ozone effects on citrus crops using passive sampler in a western Mediterranean area, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 124, 147-153.
- Hoshi, Jun-ya, Saeko Amano, Yuko Sasaki, and Takahashi Korenaga (2008) Investigation and estimation sources of 54 volatile organic compounds in ambient air in Tokyo, *Atmospheric Environment*, 42, 2383-2393.
- Su, Y.-C., C.-C. Chang, and J.-L. Wang (2008) Construction of an automated gas chromatography/mass spectrometry system for the analysis of ambient volatile organic compounds with on-line internal standard calibration, *Journal of Chromatography A*, 1201, 134-140.