

Purge & Trap-GC/MS 분석법의 주입방식 개선에 의한 물 중의 휘발성 유기물 분석

全致完 · 李相學^{†*} · 陸徽憲

한국자원연구소 분석연구부

[†]경북대학교 자연과학대학 화학과

(1995. 5. 4 접수)

Analysis of Volatile Organic Compounds in Water by Modified Injection Mode for Purge & Trap-GC/MS Method

Chi Wan Jeon, Sang Hak Lee^{†*}, and Chul Hun Eum

Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejon 305-343, Korea

[†]Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received May 4, 1995)

요 약. Purge & trap 전처리 방법과 capillary column gas chromatography/mass spectrometry 분석법을 이용한 휘발성유기물 분석에 있어서, 보다 효율적으로 시료를 주입하는 방법에 대하여 연구하였다. 미국 환경청에서 제시한 물 중의 휘발성 유기물 분석방법에서 이용하는 moisture control module과 cryofocusing에 따르는 여러가지 문제점을 관찰하였다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 개선된 시료 주입방식을 제시하고, 여러가지 트랩과 컬럼의 특성을 조사하여 최적 실험조건을 구하였다. 이때 사용한 Purge & Trap 장치의 트랩은 carbopack B/carboxen 1000과 1001이었으며, 기체 크로마토그래프의 컬럼은 주문 제작한 dimethyldiphenylpolysiloxane crosslinking moiety capillary 컬럼을 사용하였다. 본 연구에서 제시한 방법으로 물 중에 포함된 54종의 휘발성유기물을 대상으로 동시분석할 때의 정확도와 정밀도에 대해 조사하였으며, 각 화합물에 대한 method detection limit를 구하였다.

ABSTRACT. Improved sample introduction system has been investigated for the determination of volatile organic compounds in water using a purge & trap preconcentration apparatus and a capillary gas chromatography/mass spectrometry. The present limitations associated with the moisture control module and cryofocusing system suggested by EPA were discussed. To solve the problems such as improper separation of peaks due to the adsorption of water and contamination of purge & trap system, a more efficient connection system between the purge & trap apparatus and the gas chromatograph was introduced and the optimum operational conditions were suggested. A carbopack B/carboxen 1000 and 1001 trap was used for the purge & trap procedure and a custom made crosslinked dimethyldiphenylpolysiloxane capillary column was used for the separation of compounds. Accuracy and precision of the method suggested in this report were examined and the method detection limit of each compound was proposed for the simultaneous determination of 54 volatile organic compounds in water.

서 론

미국의 EPA에서 제시한 524.2 방법은 물 중의 휘발성유기물을 대상으로 purge & trap(P&T) 전처리 방법과 capillary gas chromatography/mass spe-

ctrometry(GC/MS) 방법을 이용하여 60여종의 휘발성 유기물 분석에 적용하는 일반적인 방법이다. P&T 장치와 GC/MS의 접속은 넓은 내경의 capillary column에 의한 분리 후 질량분석기로 주입되기전 jet

separator를 이용하는 방법과, 좁은 내경의 capillary column을 사용하여 P&T-GC-MS를 직접 연결하는 방식을 사용한다. 앞의 방식은, 시료 처리 용량이 크고, 다량의 탈착기체의 사용이 가능하므로 P&T 전반의 오염을 방지할 수 있는 장점이 있으나, 분리도가 나쁘고 separator 사용에 따른 시료의 손실 및 재현성에 미치는 영향이 크다. 나중의 것은 가장 일반적으로 적용되고 있는 방식으로, 시료의 손실이 전혀 없이 좋은 재현성을 나타낼 수 있으나, 흡착 수분에 의한 영향이 크고, 시료량이 제한되는 단점이 있다. 보다 중요한 문제점은 탈착기체의 양이 제한되므로 P&T 장치 전반에 걸쳐 미량 잔류물들에 의해 나타나는 이미지효과로 인해 계속 작업시 완전한 바탕값을 얻기가 어렵다. 위에 언급한 문제점들 외에 다양한 휘발성 유기물의 동시다분석에 있어서 초기에 용출되는 매우 휘발성이 강한 화합물들의 분리가 어렵고, 다수의 그룹들이 동시에 용출되는 현상이 두 방식 모두에서 나타난다. 이들 문제점들을 해소하기 위하여 수분조절장치(moisture control module), cryofocusing, GC oven cryogenic 및 오염 방지를 위한 주기적인 세척방법 등이 적용되고 있으나, 이 방법들을 이용하면 분석소요시간이 길어지고 다량의 냉각기체를 사용하여야 하는 단점이 있다. 최근에는 P&T의 변형된 방식¹²과 직접 주입방식,³⁴ head space 방법⁵⁻¹² 등이 제안되고 있으나 P&T 방법을 대체할 수 있는 확실한 전처리법으로 적용되지는 못하고 있다.

본 연구에서는 P&T 장치를 기체 크로마토그래프(GC)와 직접 접속방식으로 연결된 탁상형 질량분석기를 사용함에 있어서, 위에 제시한 제반 문제점을 해소할 수 있는 최적 시스템 구성에 관하여 연구하였다. P&T 장치와 GC의 연결 방식을 수정하여, P&T 장치의 출구와 GC 주입구 사이를 uncoated, deactivated fused-silica capillary precolumn(1.2 m×0.32 mm id)으로 연결하였다. 또한 운반기체의 공급은 T자형 밸브를 이용하여 P&T 장치의 desorption flow 공급라인과 GC의 total flow 공급라인을 동시에 연결하여, 필요한 경우 P&T 방향은 닫고 GC 방향의 흐름만을 열어 GC/MS만의 사용이 가능하게 하였다. P&T 장치의 운반기체 공급은 T자형 밸브에서 GC 방향으로 가는 라인의 밸브를 완전히 잠근

상태에서 P&T 장치로 들어가는 유량을 조절하여 이때 흐르는 desorption flow 양이 곧 GC의 total flow가 되도록 하였다. Column flow는 GC의 head pressure를 조절하여 일정량이 유지되도록 하였으며, 이 결과 P&T 장치의 desorption flow와 column flow의 비로부터 split ratio 조절이 자유롭게 하였다. 이와 같은 방법으로 매우 휘발성이 강한 화합물에서 비교적 휘발성이 약한 화합물까지의 대부분의 휘발성 독성 유기물을 포함하는 54종의 화합물을 대상으로 각각의 method detection limit(MDL)을 구하였으며, 정확도와 정밀도에 대하여 조사하였다. 또한 이들 화합물들을 동시 다분리하는데 있어서 미치는 흡착 trap의 영향과 최적 column 및 실험조건에 대하여 조사하였다.

실 험

기기 및 장치. 본 실험에 사용한 기체 크로마토그래프는 Hewlett Packard 제품(Model No. 5890)이며, 검출기는 Hewlett Packard 제품의 질량분석기(MSD, Model No. 5971)를 사용하였다. P&T 방식의 전처리에는 수분조절장치(Moisture Control Module, 이하 MCM)와 cryofocusing module, 시료 가열 장치가 부착된 자동화된 Tecmar사의 LSC 2000을 사용하였다. GC 컬럼은 Supelco사에 주문 제작한 dimethyldiphenylpolysiloxane crosslinking moiety-capillary 컬럼(105 m×0.25 mm id, 1.5 μm film thickness, 이하 VOCOL)과 Hewlett Packard사의 5% phenylmethyl silicon gum-fused silica capillary 컬럼(50 m×0.25 mm id, 0.11 μm film thickness, 이하 Ultra-II)을 사용하였다. 오븐온도는 VOCOL의 경우 초기온도 60℃에서 10분간 유지한 후, 분당 6℃씩 220℃까지 승온하여 15분간 유지하였으며, Ultra-II의 경우 초기온도 30℃에서 10분간 유지한 후, 분당 4℃씩 승온하여 80℃에서 1분간 유지한 후 다시 분당 8℃씩 180℃까지 승온하여 10분간 유지되도록 하였다. P&T 장치의 흡착 트랩의 특성을 비교하기 위하여 graphitized carbon black인 carbo-pack B/carboxene 1000과 1001(이하 Trap-1), 다공성 고분자인 Tenax(diphenylene oxide, 이하 Trap-2) 및 SPTM-2100/Tenax/silica gel/charcoal(이하

Table 1. Experimental conditions for different traps used for purge & trap apparatus

	Trap-1 ^a	Trap-2 ^b Trap-3 ^c
Prepurge time	0.2 min	0.2 min
Purge time	11 min	11 min
Dry purge time	0	6 min
Desorption time (temp)	10 min (220 °C)	4 min (180 °C)
Bake time (temp)	6 min (260 °C)	10 min (210 °C)
Purge flow	40 mL/min	40 mL/min
Desorption flow	1.5 mL/min ^d 15 mL/min ^e	1.5 mL/min ^d 15 mL/min ^e

^aCarbopack B/carboxene 1000 & 1001. ^bTenax. ^cSp™-2100/tenax/silicagel/charcoal. ^dCapillary direct interfacing. ^eModified split interfacing.

Trap-3) 트랩을 사용하였다. Table 1에 각 트랩에 대한 실험조건을 나타내었다. 질량분석기는 electron impact mode로 질량범위 35~400 amu에서 측정하였으며, 이온화원의 온도 180 °C에서 Mustang III chemstation program의 자료습득, 질량분석기 tune 및 target ion 방법 기능을 이용하여 정량을 수행하였다. P&T 장치와 GC의 개선된 접속장치는 Fig. 1에 나타내었다.

표준물질. 본 실험에 사용한 각 화합물의 표준물질 및 내부표준물질은 Supelco사에서 구입하였다. 표준물질은 stock standard물 메탄올로 묶혀 2000 µg/mL의 일차용액 표준물질을 만들고, 이것을 다시 메탄올로 묶혀 검정용 표준물질로 사용하였다.

실험과정. 시료 5 mL를 실린지로 취하여 P&T 장치의 U자형 fritted sparger에 주입하고, sparger의 밑부분으로부터 헬륨기체를 폭기시켜 물 매트릭스로부터 분리된 화합물이 헬륨기체에 의해 운반되어 트랩을 통과하면서 흡착되도록 하였다. EPA 방식대로 MCM과 cryofocusing을 사용한 경우, 탈착되기 전 MCM은 0 °C, cryofocusing module은 -150 °C로 미리 온도를 낮춘 상태에서 트랩으로부터 분리된 화합물들이 MCM을 통과하면서 수분이 선택적으로 응축되게 하였으며, 통과된 대부분의 휘발성 유기물은 컬럼 입구의 저온의 cryofocusing module에 다시 모여지게 하였다. 탈착이 끝나갈 동시에 cryofocusing module을 가열하여 컬럼에서

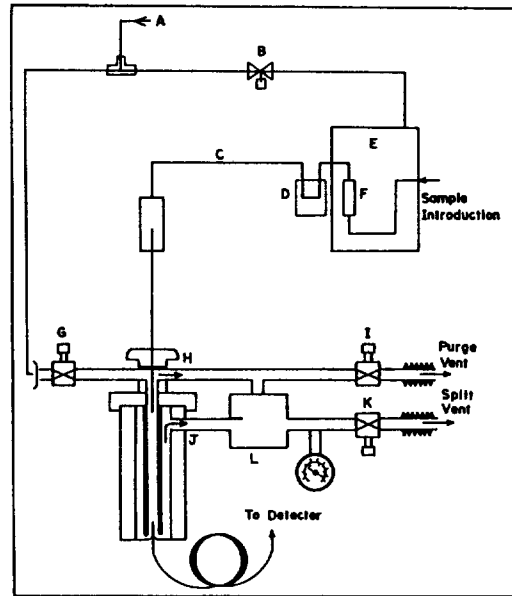


Fig. 1. Schematic diagram of modified interfacing mode for P&T and GC/MS: A, Carrier gas; B, Desorption flow control; C, Transfer line; D, Moisture control module; E, P&T; F, Trap; G, Total flow control; H, Septum purge flow; I, Septum purge control; J, Inlet purge flow; K, Column head pressure control; L, Purge control valve; The cryogenic interface is placed in line C.

바로 분리가 이루어지도록 전과정을 on-line화 하였다. 이 경우 탈착흐름량과 컬럼흐름량은 같으며 분당 1.5 mL를 유지하였다. 개선된 주입모드에 의한 방식에서는 MCM과 cryofocusing의 전과정을 없애고, 시료 폭기에 의한 흡착이 끝나면 탈착과 동시에 분석물이 바로 GC 주입구를 통하여 컬럼에서 분리된 후, 질량분석기에 의해 검출되도록 하였다. 이 경우 탈착흐름량은 자유롭게 조절이 가능하며, 본 실험에서는 분당 15 mL를 유지하였다.

결과 및 고찰

본 실험에서 사용한 분석 대상화합물은 비교적 사용량이 많고 독성이 강한 것으로 알려진 휘발성 유기물들로서, 휘발성이 매우 큰 1,1-dichloromethane에서 비교적 휘발성이 약하고 물에 대한 용해도가 큰 1,2,3-trichlorobenzene까지의 54종을 선정

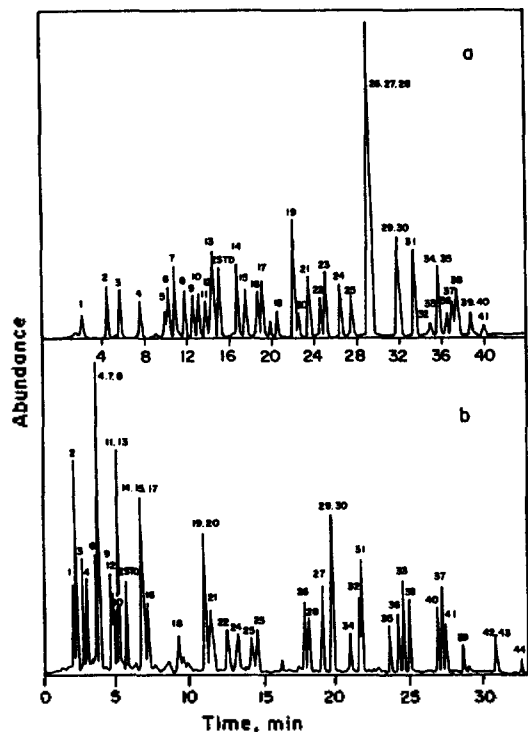


Fig. 2. Total ion chromatograms of volatile organic compounds obtained by P&T and GC/MS using MCM and cryofocusing module: a, VOCOL column (dimethylphenylpolysiloxane moiety); b, Ultra-II column (5% phenylmethylsilicon gum).

하였다. 이들 화합물들은 물중의 휘발성 독성유기물의 대부분을 차지한다.

컬럼에 의한 분리 특성. Fig. 2는 미국 EPA에서 제시한 방법대로 P&T 장치와 GC컬럼의 직접접속 방식으로 MCM과 cryofocusing장치를 통과하여 얻은 크로마토그램이다. 컬럼에 의한 분리 특성을 조사하기 위하여 Ultra-II와 VOCOL 컬럼을 사용하였다. Ultra-II를 사용했을 때는 초기에 용출되는 10여종의 화합물들이 매우 좁은 시간영역에서 용출되어 분리가 나뉘는 것을 알 수 있다. 이들 화합물들은 돌 또는 세개의 겹쳐진 형태의 피이크로 나타남을 볼 수 있는데 특히, 2,2-dichlorobenzene, chloroform, bromochloromethane(5,7,8)의 피이크와 11,13; 14,15,17; 19,20; 29,30 그룹의 피이크는 거의 동시에 용출되어 겹쳐진 형태로 나타난 것들이다. VOCOL 컬럼을 사용했을 때는 chlorobenzene, ethylbenzene,

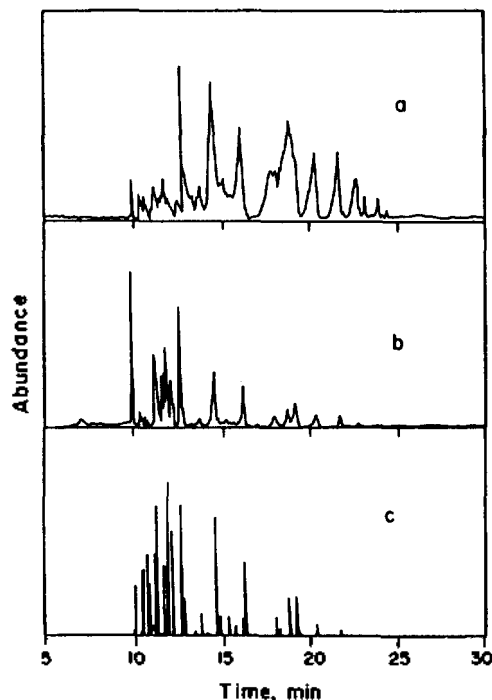


Fig. 3. Total ion chromatograms of volatile organic compounds obtained by P&T and GC/MS: a, Without MCM; b, MCM temperature at 15 °C; c, MCM temperature at 5 °C.

1,1,1,2-tetrachloroethane 과 *m*-xylene, *p*-xylene의 겹친 피이크를 제외하면 대부분의 화합물이 분리됨을 볼 수 있는데, 일반적인 비극성 GC 컬럼을 사용할 때 분리가 어려운 benzene과 carbon tetrachloride를 포함한 여러 화합물들의 분리도도 우수함을 알 수 있다. 전반적으로 VOCOL이 Ultra-II에 비해 분리 성능이 우수함을 확인하였다.

MCM 및 cryofocusing의 영향. 직접주입 방식에 의한 GC/MS분석에서는 MCM과 cryogenic refocusing과정이 필수적으로 요구된다. 이러한 장치들을 사용하지 않을 경우 흡착된 수분 및 분자확산에 의한 영향으로 인해 대부분 화합물들에 대하여 좋은 분리를 얻기가 어렵다. Fig. 3은 이러한 영향을 단적으로 보여주는 결과로 MCM을 사용하지 않은 것(a), MCM의 온도를 15 °C로 유지했을 때(b)와 MCM의 온도를 5 °C로 유지했을 때(c)의 크로마토그램을 나타내었다. 각 크로마토그램을 비교해 보면, 수분에 의한 영향을 배제하기 위해서는 5 °C 이하의

MCM 온도 유지가 요구됨을 알 수 있다. 또한 트랩 충전제에 따라 다소 차이는 있으나 단지 P&T 과정에서의 dry purge 시간을 증가시키는 것만으로는 효과적인 수분제거가 되지 못함을 알 수 있었다. MCM을 사용하지 않고 cryofocusing 장치만을 사용할 경우 초기에 용출되는 20여종의 화합물들이 거의 분리되지 않는데, 이는 컬럼에 주입되기 전 전송라인을 거치는 과정에서 분자확산에 의한 영향보다 수분에 의한 영향이 분리도에 더 많은 영향을 미침을 나타낸다. Fig. 2의 a와 b 크로마토그램에서 볼 수 있듯이, *t*-butylbenzene 이후에 용출되는 10여종 화합물들의 피이크는 유실되었다. 이는 MCM을 통과하면서 휘발성이 약한 이들 화합물의 대부분이 수분과 함께 응축된 결과임을 예상할 수 있다. MCM을 사용할 경우, 사실상 이들 화합물들을 휘

발성이 큰 화합물들과 동시정량하기는 불가능함을 알 수 있다. 보다 중요한 것은 이 방식에서는 좁은 내경의 GC 컬럼과 고진공이 요구되는 질량분석기의 특성상 탈착기체의 흐름량이 분당 3 mL 이하로 제한되며, 이 경우 P&T 장치 전반을 통해 잔류하는 화합물들로 인해 완전한 바탕값을 얻기가 어렵다. 별도의 실험에서 10 µg/l의 시료를 처리한 후 수행한 바탕시험에서 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene 및 몇가지 벤젠유도체들의 피이크가 검출한계보다 10배 이상 검출됨을 알 수 있었다.

흡착트랩의 특성. Fig. 4는 흡착트랩의 특성을 비교하고자 VOCOL컬럼을 이용하여 본 연구에서 제시한 개선된 주입방식으로 얻은 크로마토그램이다. 전반적으로 Trap-1의 흡착능력이 우수하며 수분흡착력도 약함을 알 수 있다. Trap-2의 경우 초기에 용출되는 휘발성이 매우 큰 화합물의 흡착능력을 증가시키기 위해 사용하는 silica gel의 영향으로 많은 양의 수분을 흡착하므로 결과적으로 긴 dry purge 시간이 필요하고 MCM의 사용이 필수적임을

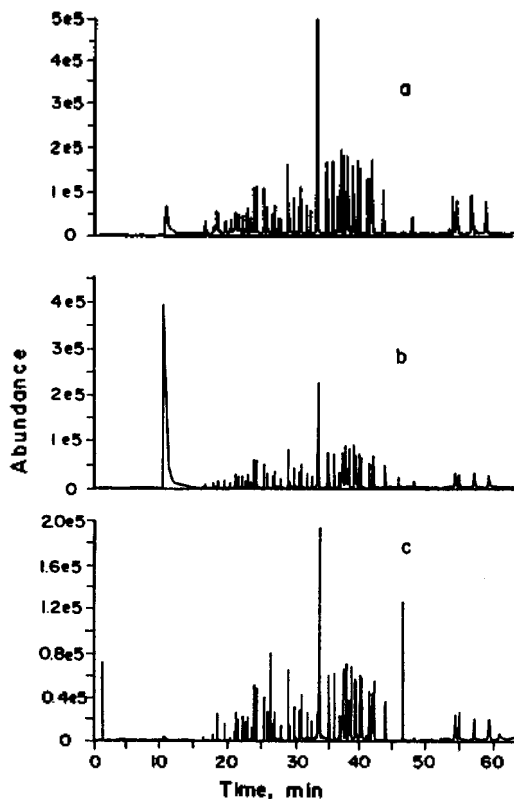


Fig. 4. Total ion chromatograms of volatile organic compounds obtained by P&T and GC/MS using different traps: a, Trap-1 (carbopack B/carboxene 1000 & 1001); b, Trap-2 (Tenax); c, Trap-3 (SpTM-2100/tenax/silicagel/charcoal).

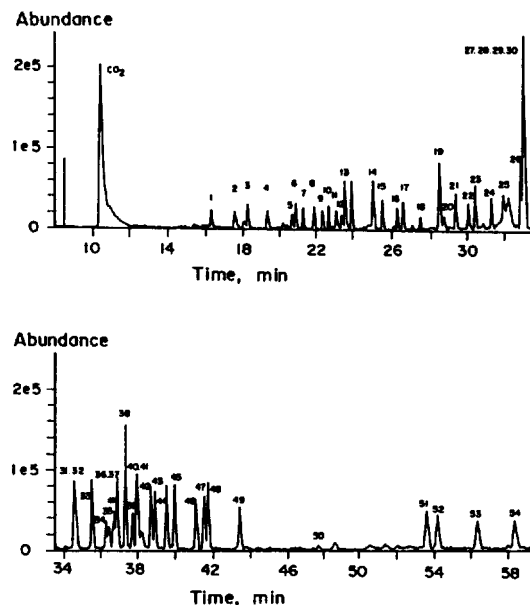


Fig. 5. Total ion chromatograms of volatile organic compounds obtained by P&T and GC/MS using carbopack B/carboxene 1000 & 1001 and VOCOL capillary column. The peak for fluorobenzene used for internal standard is denoted by #.

Table 2. Quantitation ions and retention times for the determination of volatile organic compounds by P&T and GC/MS

No.	Compounds	Molecular Weight	Quantitation Ion		Retention Time (min)
			Target	Secondary	
1	1,1-Dichloroethene	98	61	98, 96	16.32
2	Dichloromethane	84	49	84, 87	17.57
3	<i>trans</i> -1,2-Dichloroethene	96	61	96, 98	18.25
4	1,1-Dichloroethane	98	63	65, 83	19.31
5	2,2-Dichloropropane	112	77	97, 99	20.69
6	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene	96	61	96, 98	20.88
7	Chloroform	118	83	85, 47	21.27
8	Bromochloromethane	128	49	130, 128	21.87
9	1,1,1-Trichloroethane	132	97	99, 117	22.34
10	1,1-Dichloro-1-propene	110	75	110, 112	22.67
11	Tetrachloromethane	152	117	119, 121	23.11
12	1,2-Dichloroethane	98	62	49, 64	23.40
13	Benzene	78	78	52	23.57
14	Trichloroethene	130	130	132, 95	25.02
15	1,2-Dichloropropane	112	63	65, 76	25.50
16	Bromodichloromethane	162	83	85, 129	26.26
17	Dibromomethane	172	174	93, 95	26.60
18	<i>cis</i> -1,3-Dichloro-1-propene	110	75	110, 39	27.49
19	Toluene	92	91	92, 65	28.50
20	<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	110	75	110, 49	28.78
21	1,1,2-Trichloroethane	132	97	83, 62	29.40
22	1,3-Dichloropropane	112	76	41, 78	30.09
23	Tetrachloroethene	164	166	131, 164	30.44
24	Dibromochloromethane	206	129	127, 131	31.30
25	1,2-Dibromoethane	186	107	109, 188	31.94
26	Chlorobenzene	112	112	77, 114	32.89
27	Ethylbenzene	106	91	51, 78	32.89
28	1,1,1,2-Tetrachloroethane	166	131	117, 133	33.00
29	<i>m</i> -Xylene	106	91	106, 105	33.05
30	<i>p</i> -Xylene	106	91	106, 105	33.05
31	<i>o</i> -Xylene	106	91	106, 105	34.58
32	Styrene	104	104	78, 51	34.71
33	Isopropylbenzene	120	105	120, 51	35.54
34	Bromoform	250	173	93, 252	36.27
35	1,1,2,2-Tetrachloroethane	166	83	85, 168	36.43
36	1,2,3-Trichloropropane	146	75	110, 112	36.83
37	<i>n</i> -Propylbenzene	120	91	120, 65	36.92
38	Bromobenzene	156	158	77, 156	37.37
39	1,3,5-Trimethylbenzene	120	105	120, 91	37.75
40	2-Chlorotoluene	126	91	126, 63	38.02
41	4-Chlorotoluene	126	91	126, 63	38.02
42	<i>tert</i> -Butylbenzene	134	119	91, 134	38.78
43	1,2,4-Trimethylbenzene	120	105	120, 119	38.99
44	<i>sec</i> -Butylbenzene	134	105	134, 91	39.58
45	<i>p</i> -Isopropyltoluene	134	119	134, 91	39.99
46	1,3-Dichlorobenzene	146	146	148, 111	41.11
47	1,4-Dichlorobenzene	146	146	148, 111	41.55
48	<i>n</i> -Butylbenzene	134	91	92, 134	41.77
49	1,2-Dichlorobenzene	146	146	148, 111	43.46
50	1,2-Dibromo-3-chloropropane	234	155	157	47.65
51	1,2,4-Trichlorobenzene	180	180	182, 184	53.63
52	Hexachlorobutadiene	258	225	190, 260	54.21
53	Naphthalene	128	128	102, 126	56.37
54	1,2,3-Trichlorobenzene	180	180	182, 145	58.40
	Fluorobenzene ^a	96	96	70, 50	23.93
	Bromofluorobenzene ^b	174	95	174, 176	36.75

^aInternal standard. ^bSurrogate standard.

Table 3. Accuracy and method detection limit for the determination of VOCs by P&T and GC/MS

No.	Compounds	Mean accuracy ^a (%)	Relative standard deviation (%)	Method detection limit (µg/L) ^b
1	1,1-Dichloroethene	100	5.4	0.04
2	Dichloromethane	99	4.4	0.04
3	<i>trans</i> -1,2-Dichloroethene	94	6.5	0.05
4	1,1-Dichloroethane	97	2.7	0.01
5	2,2-Dichloropropane	93	6.3	0.05
6	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene	98	6.6	0.05
7	Chloroform	99	5.5	0.04
8	Bromochloromethane	99	2.9	0.03
9	1,1,1-Trichloroethane	101	6.8	0.06
10	1,1-Dichloro-1-propene	95	4.3	0.09
11	Tetrachloromethane	93	7.2	0.06
12	1,2-Dichloroethane	97	2.0	0.02
13	Benzene	97	3.2	0.03
14	Trichloroethene	98	3.7	0.03
15	1,2-Dichloropropane	96	4.5	0.04
16	Bromodichloromethane	98	4.8	0.04
17	Dibromomethane	96	3.5	0.03
18	<i>cis</i> -1,3-Dichloro-1-propene	93	5.5	0.04
19	Toluene	98	6.3	0.05
20	<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	94	4.8	0.04
21	1,1,2-Trichloroethane	100	2.6	0.02
22	1,3-Dichloropropane	100	3.2	0.03
23	Tetrachloroethene	97	3.2	0.03
24	Dibromochloromethane	98	3.1	0.03
25	1,2-Dibromoethane	97	2.7	0.02
26	Chlorobenzene	97	6.1	0.05
27	Ethylbenzene	98	4.8	0.04
28	1,1,1,2-Tetrachloroethane	97	5.5	0.05
29	<i>m</i> -Xylene	97	5.3	0.05
30	<i>p</i> -Xylene	97	5.5	0.05
31	<i>o</i> -Xylene	98	5.7	0.05
32	Styrene	98	4.6	0.05
33	Isopropylbenzene	98	7.3	0.04
34	Bromoform	96	8.8	0.06
35	1,1,2,2-Tetrachloroethane	96	5.5	0.08
36	1,2,3-Trichloropropane	100	7.2	0.05
37	<i>n</i> -Propylbenzene	97	6.2	0.06
38	Bromobenzene	97	7.1	0.05
39	1,3,5-Trimethylbenzene	98	5.6	0.06
40	2-Chlorotoluene	98	4.7	0.05
41	4-Chlorotoluene	98	4.7	0.04
42	<i>tert</i> -Butylbenzene	100	8.3	0.07
43	1,2,4-Trimethylbenzene	97	5.0	0.04
44	<i>sec</i> -Butylbenzene	97	6.6	0.06
45	<i>p</i> -Isopropyltoluene	98	7.0	0.06
46	1,3-Dichlorobenzene	99	5.0	0.04
47	1,4-Dichlorobenzene	100	5.4	0.05
48	<i>n</i> -Butylbenzene	97	6.8	0.06
49	1,2-Dichlorobenzene	96	5.0	0.04
50	1,2-Dibromo-3-chloropropane			
51	1,2,4-Trichlorobenzene	97	6.3	0.05
52	Hexachlorobutadiene	100	6.0	0.05
53	Naphthalene	95	8.2	0.07
54	1,2,3-Trichlorobenzene	98	5.8	0.05

^aPercentage of amount found. ^bSee text for the equation used.

알 수 있다. Trap-3은 초기에 용출되는 휘발성이 큰 물질에 대한 흡착력은 다소 떨어지는 반면, 수분흡착은 거의 하지 않음으로써 중간 또는 나중에 용출되는 화합물들을 대상으로는 편리하게 사용 가능하다.

Method detection limit. Fig. 5는 Fig. 4(a)의 크로마토그램을 확장한 것으로, 본 연구에서 제시한 개선된 주입방식을 이용하여 MCM과 cryorefocusing의 과정없이 Trap-1과 VOCOL컬럼을 사용하여 얻은 크로마토그램을 나타낸다. MCM과 cryorefocusing 과정을 거친 크로마토그램(Fig. 2)과 비교해 보면 *t*-butylbenzene까지의 40여종의 분리도가 거의 같음을 알 수 있고, 수분의 영향을 제거하기 위한 MCM, 분자확산의 영향을 최소화하기 위한 cryorefocusing 과정을 거치지 않았음에도 불구하고 초기에 용출되는 강한 휘발성의 화합물들의 분리도 매우 우수함을 보여준다. 이 경우 MCM의 영향을 배제하고 탈착기체 흐름량을 충분히 할 수 있으므로, 그 이후의 10여종의 비교적 휘발성이 약한 화합물도 좋은 분리도를 가지고 용출될 수 있음을 보여준다. 또한 실험과정에서 허용기준치의 수십배의 농도에 해당하는 시료를 처리한 후 측정된 바탕시험에서 깨끗한 바탕선을 얻을 수 있었다. Table 2에 이 그림으로부터 얻은 각 화합물들에 대한 머무름시간의 결과를 나타내었다. 본 연구에서 제시한 방법에 대한 정확도와 정밀도를 조사하기 위하여 7번의 반복실험을 하였다. 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 정량은 질량분석법 고유의 target ion 분석법을 이용하였다. 이 방법은 일반 GC 분석법에서 동시에 용출되어 정량이 불가능한 화합물 그룹에 대해서 별도의 특징이온을 선정하므로 무리없이 정량이 가능하다. 검출된 피크 중 *m*-xylene과 *p*-xylene의 경우 거의 같은 질량스펙트럼을 가지므로, 이 방법으로는 각각의 농도결정이 불가능하여 이 두 화합물의 합쳐진 결과만을 정량할 수밖에 없음을 알 수 있었다. 모든 화합물의 경우 mean accuracy는 93~101% 사이로서 좋은 재현성을 나타내었으며, relative standard deviation은 2~8.8% 범위 사이로 미국 EPA의 제시된 각각의 기준인 80~120%, 20% 이하를 만족하였다. 이 결과는 P&T/GC/MS 방법에 의하여 얻어진 EPA의 자체 자료에 비해서도 보다

우수하였다. Table 3에 나타낸 각 화합물들에 대한 method detection limit(MDL)는 다음 식을 사용하여 구하였다.

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

여기서 S 는 반복실험의 표준편차이고, t 는 $(n-1)$ 의 자유도에서 99% 신뢰수준에 대한 Student's t 값이다. 본 실험에서 조사한 모든 화합물의 경우 0.08~0.02 $\mu\text{g/L}$ 범위내에 들어가며, 이 값들은 미국 EPA 자료에 비해 화합물에 따라 비슷하거나 그 이하의 결과를 나타내었다. 또한 본 실험에서 제시한 방법으로 다량의 냉각기체(주로 액체 질소) 사용을 배제할 수 있었고, MCM과 cryorefocusing 과정에서 요구되는 긴시간(30~60분)이 필요없게 되어 분석 시간을 훨씬 단축할 수 있었다.

본 연구의 일부는 "1994년도 과학기술처의 특정 과제 연구비"의 지원으로 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Chartles, D.; Herts, J. *Chromatogr.* 1990, 513, 47.
2. David, J.; Mary, E.; Liu, S. L. *Anal. Letters* 1987, 20(3), 403.
3. Nicholson, A. A.; Meress, O. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1975, 14, 453.
4. Fujii, T. *J. Chromatogr.* 1977, 139, 297.
5. Kaiser, K. L. E.; Oliver, B. G. *Anal. Chem.* 1976, 48, 2207.
6. Borgerding, A. J.; Hites, R. A. *Anal. Chem.* 1992, 64, 1449.
7. Castles, M. A.; Moores, B. L.; Ward, S. R. *Anal. Chem.* 1989, 61, 2534.
8. Di Corcia, A.; Marchetti, M.; Samperi, R.; Marcomini, A. *Anal. Chem.* 1991, 63, 1179.
9. Marcomini, A.; Capri, S.; Giger, W. *J. Chromatogr.* 1987, 403, 243.
10. Schullerer, S.; Brauch, H. J.; Frimmel, F. H. *Vom Wasser* 1990, 75, 83.
11. Trehy, M. L.; Gledhill, W. E.; Orth, R. G. *Anal. Chem.* 1990, 62, 2581.
12. Voice, T. C.; Kolb, B. *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 709.