

SPME를 이용한 수용액중의 휘발성 유기화합물 분석

박 교 범 · 이 석 근*
한국화학연구소
(1999. 12. 18 접수)

Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Drinking Water using Solid Phase Microextraction (SPME)

Gyo-Beom Park and Sueg-Geun Lee*

Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusung, Taejeon 305-600, Korea
(Received December 18, 1999)

요 약: 16종의 휘발성 유기화합물을 blank water에 첨가하고 고정상으로 100 μm polydimethyl siloxane을 입힌 solid phase microextraction (SPME) fiber를 사용하는 headspace SPME 방법으로 추출하여 gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)로 분석하였다. 이 방법의 평균회수율은 97%, 평균상대표준편차는 4.7%, 그리고 검출한계는 0.01-0.5 $\mu\text{g/l}$ 를 나타냈다. 즉 SPME 방법을 이용한 수용액 중의 휘발성 유기화합물의 결과는 현재 많이 사용되고 있는 기존의 다른 방법보다 우수하고 편리한 방법으로 나타났다.

Abstract: The solid phase microextraction (SPME) fiber which contains 100 μm polydimethyl siloxane of a stationary phase was used for the analysis of volatile organic compounds contained in aqueous solution. sixteen volatile organic compounds, which were spiked in blank water and extracted by the headspace SPME technique, were analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Analytical results showed that the percent of average recoveries and relative standard deviations were 97% and 4.7%, respectively. The value of detection limit was ranged from 0.01 to 0.5 $\mu\text{g/l}$. These results are more accurate than those obtained by the other methods such as purge and trap and headspace methods.

Key words: SPME, volatile organic compounds, water analysis

1. 서 론

물속의 환경오염물질은 복잡하고 다양하며, 이러한 물질을 분석하기 위해서 지금까지 여러 가지의 분석 방법이 개발되어 왔다. 지금까지 알려진 방법중 음용수나 폐수에서 휘발성 유기화합물을 추출하기 위해 사용되는 방법은 headspace^{1,2}나 purge & trap^{3,4}으로 그중 가장 많이 사용되고 있는 것은 미국 환경청

(EPA)에서 개발된 purge & trap^{3,4}방법이다. 그리고 semi-volatile물질은 액체-액체 추출법^{5,6}과 고체상 추출법⁷을 사용한다. 이러한 추출법은 효과적이기는 하나 여러 가지 제한적인 요소가 있다.

Headspace^{1,2}법은 시료의 농도가 높아야 하고 purge & trap^{3,4}은 시료 분석시 오염이 쉽게되고 값이 무척 비싸다는 단점이 있다. 또한 액체-액체 추출법^{5,6}은 많은 량의 시료와 다량의 용매를 소모하므로 환경오염을 유발시키는 역효과를 초래할 수 있다. 고체상 추출법⁷은 시료매질과 분석물에 따른 interaction의 영향으로 추출율이 낮고 시료속에 있는 고체와 기름 성분

* Corresponding author
Phone : +82-(0)42-860-7710 Fax : +82-(0)42-860-7704
E-mail : leesg@pado.kRICT.re.kr

은 고체상 표면에 막을 형성하여 흡착을 방해한다. 이러한 단점을 극복하고 사용이 간단하고 값이 저렴하며, 용매 사용을 하지 않으면서 쉽게 자동화 할 수 있는 것으로 알려진 방법이 solid phase microextraction (SPME)⁸⁻¹⁴이다.

SPME 분석방법은 fiber에 polydimethyl siloxane을 입힌 고정상을 사용하여 수용액상의 headspace 부분에서 시료와 fiber사이에 분배에 의해 유기물을 흡착하고 유기물이 흡착된 fiber를 Gas Chromatography (GC)의 injector에 주입하여 열 탈착시키는 방법이다. 즉 시료의 전처리 과정이 매우 간단하고 추출과 농축이 동시에 이루어지게 된다. 그러므로 이방법은 매질로부터 방해물질의 영향이 적고 분석물의 손실이 없어 감도가 높고 검출한계가 낮으므로 수용액 뿐만 아니라 모래, 흙, 오니 등 다양한 매질로부터 휘발성 유기물의 분석에 적용할 수 있을 것으로 생각된다. 본 연구에서는 SPME 방법을 음용수에서 휘발성 유기화합물의 검출에 적용하고자 기존의 다른 방법과의 차이점을 조사하고 이 방법에서의 평균회수율, 상대표준편차, 그리고 검출한계를 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

본 연구에서 사용한 표준물질들은 Supelco (Bellefonte, PA, UAS)로부터 구입하였으며, 내부표준물질은 fluorobenzene을 surrogate 표준물질은 1, 2-dichlorobenzene-d₄을 사용하였으며, 표준물질을 희석하는데 사용한 용매는 Berdick & Jackson사 (Muskegon, MI, USA)의 분석용 메탄올을 사용하였다.

사용한 기기는 Hewlett-packard HP5890 Series II gas chromatography/HP 5971A mass selective detector를 사용하였으며, MS의 이온화방식으로 전자충격 이온화 (electron impact)법을 사용하고 이온화 에너지는 70 eV였다.

분석 컬럼은 DB-VRX (30 m × 0.25 mm × 1.4 μm)를 사용하였으며, 운반가스는 헬륨을 사용하고 운반속도는 1.0 ml/min이고 transfer line 및 ion source 온도는 각각 280°C 와 180°C로 하였다.

컬럼의 온도는 35°C에서 5분 동안 유지 한 후 5°C/min씩 승온하여 170°C까지 조작하였다. 주입구의 온도는 220°C이고 injection port liner는 0.7 mm (i.d.)를

사용하여 splitless mode (purge time: 3 min)로 분석하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 표준용액의 제조

각 화합물의 표준용액은 혼합표준용액으로 100 μg/ml의 농도를 0.1-80 μg/ml으로 희석하여 만들고 내부표준용액은 fluorobenzene이 2,000 μg/ml 들어있는 농도를 200 μg/ml로 희석하고 surrogate 표준용액은 2,000 μg/ml 1, 2-dichlorobenzene-d₄의 농도를 100 μg/ml이 되도록 메탄올을 사용하여 희석하여 제조하였다.

2.2.2. 검정곡선의 작성

검정곡선을 작성하기 위한 표준검정용액은 다음과 같이 만들어 사용하였다. 위에서 만든 표준용액을 각각 0.1, 0.5, 2, 5, 10, 20, 40, 80 μg/l의 농도범위에서 5 개를 선정하였으며, 각각에 대한 surrogate 표준용액은 0.5, 2.0, 5.0, 10, 20 μg/l의 농도로 spiking하였다. 검정곡선은 각 검정용액의 내부표준물질에 대한 각 화합물의 피크 면적비에 대한 농도비의 관계를 표시하는 표준검정곡선을 작성하였다. 즉, 각 화합물의 면적비(A_i/A_{is})와 농도비(C_i/C_{is})의 관계를 단순 선형회귀곡선으로 작성하였다.

2.2.3. SPME의 사용

본 실험에 사용된 SPME 장치는 manual holder (Supelco Cat. No. 5-7330)이고 fiber assembly는 100 μm polydimethyl siloxane fiber (Supelco Cat. No. 5-7300)를 사용하였다. 표준시료는 40 ml screw cap vial에 reagent water 20 ml와 stirring bar를 넣고 PTFE-faced silicon septum으로 된 뚜껑을 닫은 후 밀봉하였다. 여기에 표준용액의 농도가 0.1-80 μg/l가 되도록 혼합 표준용액을 각각 20 ml와 내부표준용액은 2 ml씩 syringe를 사용하여 넣었다. 밀봉된 vial에 SPME fiber를 septum을 뚫고 넣어 시료용액을 headspace 부분에 위치하게 하고 용액을 1,000 rpm의 속도로 교반하면서 10분간 노출시켜 분석물을 fiber에 흡착시켰다. 시료가 흡착된 fiber는 GC의 주입구 안으로 주입시키고 5분간 탈착시켰다.

2.2.4. 정확도 및 정밀도 측정

실험의 정확도와 정밀도를 조사하기 위하여 blank

water 20 ml를 40 ml의 screw cap vial에 넣고 20 µg/ml의 혼합표준용액 20 µl와 200 µg/ml의 내부표준용액 2 µl를 넣고 100 µg/ml의 surrogate 표준용액을 1 µl 넣었다. 이때 각각의 농도는 혼합표준용액이 20 µg/l, surrogate 표준용액은 5 µg/l, 그리고 내부표준용액은 20 µg/l가 된다. 이렇게 만든 용액은 headspace SPME를 이용하여 추출하였고 크로마토그램에서 피크의 면적을 측정하고 나서 내부표준물질에 대한 피크의 면적비를 측정하고 나서 앞서 작성한 표준검정곡선으로부터 농도를 구하며 회수율을 계산하였다. 위의 과정을 5번 반복하여 평균회수율과 상대표준편차를 계산하여 정확도와 정밀도를 측정하였으며, 검출한계 (limits of detection, LOD)는 0.5 µg/l보다 낮은 농도들의 표준용액을 위의 실험방법에 의해 분석하여 S/N 비가 3일 때로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합표준물질의 분리

각 표준물질은 GC/MS를 이용하여 각각의 화합물에 대한 특성이온을 선택하는 selected ion monitoring (SIM)방법에 의해 분석하였고 이때 사용된 표준물질과 내부표준물질 및 surrogate의 머무름 시간 및 특성이온은 Table 1에 나타났다. 본 연구에서 정립한 최적

Table 1. Retention times and quantitation ions of VOCs for GC/MS analysis

Compounds	Retention time (min)	Characteristic ions (m/z)	
		Primary ion	Secondary ion
1, 1-Dichloroethene	3.80	96	61
Methylene chloride	4.04	84	86
Chloroform	7.07	83	85
1, 1, 1-Trichloroethane	8.56	97	99
Carbon tetrachloride	9.33	117	119
Benzene	9.46	78	77
Fluorobenzene ^a	10.01	96	77
Trichloroethylene	10.97	95	130 132
Bromodichloromethane	11.05	83	85 127
Toluene	14.62	92	91
Dibromochloromethane	15.27	129	127
Tetrachloroethylene	16.41	164	129 131
Ethylbenzene	18.85	106	91
m-Xylene	19.38	106	91
p-Xylene	19.38	106	91
Bromoform	19.38	173	175 254
o-Xylene	20.45	106	91
1, 2-Dichlorobenzene-d ₄ ^b	26.02	152	150

^a Internal standard
^b Surrogate standard

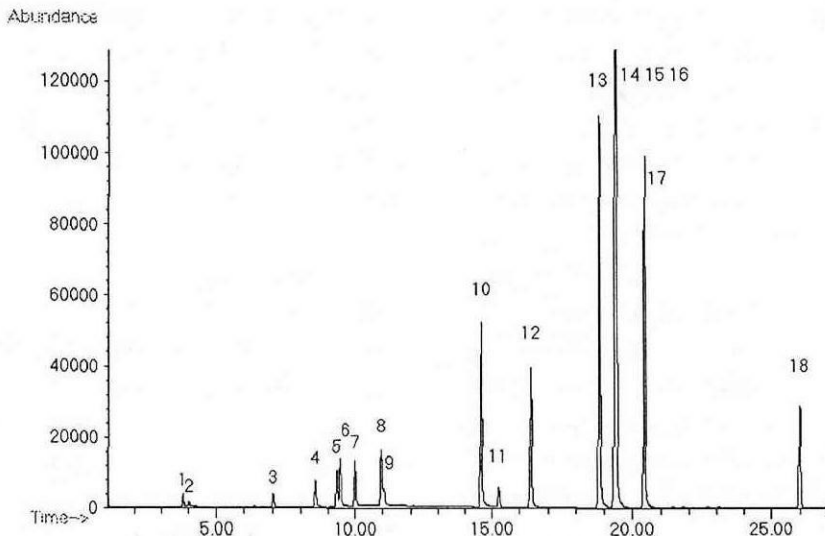


Fig. 1. GC/SIM/MS total ion chromatogram of standard samples when are 20 µg/l of each compounds. Peaks are numbered according to their order of elution. The corresponding compound names are given in Table 1.

Table 2. Results of simple linear regression for the standard calibration

Compounds	Concentration range ($\mu\text{g/l}$)	Regression eqn.	Correlation coefficient (r)
1, 1-Dichloroethene	0.5-80	$y = 0.2084x - 0.0028$	0.9993
Methylene chloride	0.5-80	$y = 0.0637x + 0.0066$	0.9907
Chloroform	0.1-80	$y = 0.2926x + 0.0010$	0.9996
1, 1, 1-Trichloroethane	0.5-80	$y = 0.6573x - 0.0082$	0.9994
Carbon tetrachloride	0.5-80	$y = 0.5665x + 0.0070$	0.9996
Benzene	0.1-80	$y = 0.7580x + 0.0205$	0.9986
Fluorobenzene ^a	20 ppb spiked		
Trichloroethylene	0.1-80	$y = 1.2401x - 0.0060$	0.9999
Bromodichloromethane	1.0-80	$y = 0.3231x - 0.0037$	0.9998
Toluene	0.1-80	$y = 4.1857x + 0.0264$	0.9997
Dibromochloromethane	0.5-80	$y = 0.4232x + 0.0031$	0.9998
Tetrachloroethylene	0.1-80	$y = 3.3634x + 0.0101$	0.9994
Ethylbenzene	0.1-80	$y = 8.7829x + 0.0896$	0.9998
<i>m, p</i> -Xylene	0.1-80	$y = 14.824x + 0.1718$	0.9997
Bromoform	1.0-80	$y = 0.3673x - 0.0005$	0.9998
<i>o</i> -Xylene	0.1-80	$y = 7.8511x + 0.0686$	0.9996
1, 2-Dichlorobenzene- d_4 ^b	0.5-20	$y = 9.5835x + 0.1322$	0.9965

^a Internal standard

^b Surrogate standard

분석조건에서 각각의 표준물질들은 30분내에 대부분 잘 분리되고 머무름 시간 및 질량스펙트럼의 재현성도 양호함을 알 수 있었다. 그러나 GC/MS의 total ion chromatogram (TIC)상에서 trichloroethylene과 bromodichloromethane, 그리고 *m*-xylene, *p*-xylene과 bromoform은 머무름 시간이 동일하여 peak들이 분리가 되지 않는다. 그러나 이들의 분석은 GC/SIM/MS방법으로 분리가 되기 때문에 분석하는 데에 문제를 야기시키지 않았다. 다만 *m*-xylene, *p*-xylene은 이성질체이며, 머무름 시간도 동일하기 때문에 검정곡선을 이용한 정량분석시 위의 두 물질을 합하여 계산하였다. 그리고 각 혼합표준물질을 GC/MS로 분석하여 얻은 TIC는 Fig. 1에 나타났다. Total ion chromatogram에서 보는바와 같이 1, 1-dichloroethene, methylene chloride, chloroform 등의 휘발성이 큰 화합물은 peak의 상대적인 면적이 작게 나타났다. 이것은 휘발성이 큰 화합물들이 fiber에 흡착되는 분배계수^{11, 15}가 작기 때문인 것으로 생각된다.

3.2. 검정곡선

GC/SIM/MS방법에 의해 분석된 각 화합물의 검정곡선은 적용범위내에서 직선성이 양호함을 알 수 있었고 결과는 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 볼수 있는 것과 같이 화합물의 농도비와 면적비는 검정농도 범위내에서 일직선 관계가 있음을 알 수 있으며, 상관계수 (correlation coefficient)는 모든 화합물의 경우에 대해서 0.9907 보다 큰 값을 나타냄에 따라 분석에 적합함을 알 수 있다.

3.3. 정확도 및 정밀도

실험의 정확도와 정밀도의 결과는 Table 3에 나타내었다. 평균회수율은 80-108%, 상대표준편차 (relative standard deviation, RSD)는 1.3-8.0%, 검출한계 (limits of detection, LOD)는 0.01-0.5 $\mu\text{g/l}$ 를 얻었다. Table 3에서 평균회수율은 97%, 평균표준편차는 4.7%로 나타냄에 따라 이같은 결과는 수용액중의 휘발성 유기 화합물을 분석하는데 적합함을 보여준다.

Table 3. Analytical result of volatile organic compounds by GC/MS after solid phase microextraction (SPME)

Compounds	Spiked amount (μg/l)	Recovery (%) ^a	R.S.D (%)	Detection limit (μg/l)
1, 1-Dichloroethene	20	100	4.3	0.20
Methylene chloride	20	108	7.2	0.20
Chloroform	20	100	3.3	0.07
1, 1, 1-Trichloroethane	20	100	4.8	0.10
Carbon tetrachloride	20	108	4.2	0.10
Benzene	20	105	2.8	0.07
Fluorobenzene ^b	20	—	—	—
Trichloroethylene	20	100	6.7	0.05
Bromodichloromethane	20	98	4.5	0.50
Toluene	20	96	3.9	0.05
Dibromochloromethane	20	99	4.7	0.20
Tetrachloroethylene	20	80	8.0	0.05
Ethylbenzene	20	90	5.4	0.01
<i>m, p</i> -Xylene	40 ^c	90	5.1	0.01
Bromoform	20	96	5.5	0.40
<i>o</i> -Xylene	20	94	3.2	0.01
1, 2-Dichlorobenzene ^d	5	89	1.3	—

^a Mean value from 5 measurements

^b Internal standard

^c *m*-xylene과 *p*-xylene의 합

^d Surrogate standard

4. 결 론

수용액중의 휘발성 유기화합물을 분석하기 위한 방법중 본 연구에서 수행한 SPME방법은 총평균회수율이 97%, 평균상대표준편차는 4.7%, 검출한계는 0.01-0.5 μg/l를 얻었으며 표준물질의 직선성도 매우 우수하게 나타났다.

따라서 SPME 분석방법은 수용액 시료에서 휘발성 유기화합물을 분석하기에 기존의 방법들 보다 상온에

서 간편하고, 유기용매의 사용없이 자동화가 쉬운 방법으로 생각되어진다.

참고문헌

1. J. C. Schnable, B. Dussert and I. H. Suffet, *J. Chromatogr.*, **513**, 47 (1990).
2. T. P. McNeal and H. C. Hollifield, *J. Assoc. off. Anal. Chem.*, **73**(2), 328 (1990).
3. F. A. Dreasch and T. O. Munson, *J. Chromatogr. Sci.*, **21**, 111 (1983).
4. J. W. Eichelberger, T. A. Bellar, J. P. Donnelly and W. L. Budde, *J. Chromatogr. Sci.*, **28**, 460 (1990).
5. G. A. Eiceman, J. T. McConnon, M. Zaman, C. Shuey and D. Earp, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **24**, 143 (1986).
6. Test Method for Evaluating Solid Waste, Physical Chemical Methods, SW-846, Environmental Protection Agency, 3rd ed., July 1992, method 3520A.
7. G. A. Junk and J. Richard, *J. Anal. Chem.*, **60**, 451 (1988).
8. C. L. Arthur and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **62**, 2145 (1990).
9. D. Louch, S. Motlagh and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **64**, 1187 (1992).
10. F. J. Santos and M. T. Gaceran, *J. Chromatogr. A*, **742**, 181 (1996).
11. Torben Nilsson and Fabio Pelusio, *J. High Resol. Chromatogr.*, **18**, 617 (1995).
12. C. L. Arthuk, K. Pratt, S. Motlagh and J. Pawliszyn, *J. High Resol. Chromatogr.*, **15**, 741 (1992).
13. R. E. Shirey, *J. High Resol. Chromatogr.*, **18**, 495 (1995).
14. Z. Zhang and J. Pawliszyn, *J. High Resol. Chromatogr.*, **19**, 627 (1996).
15. Z. Zhang and J. Pawliszyn, *J. Anal. Chem.*, **66**, 844 (1994).