

# 실내·외 공기 중 휘발성 유기화합물에 대한 흡착 시료채취 방법의 평가

백성옥\* · 문영훈\*

영남대학교 건설환경공학부 대기환경연구실

\*포항공대 환경연구소

(2004. 10. 13 접수, 2004. 11. 2 승인)

## Evaluation of Adsorbent Sampling Methods for Volatile Organic Compounds in Indoor and Outdoor Air

Sung-Ok Baek\* and Young-Hun Moon\*

*School of Civil, Urban, and Environmental Engineering, Yeungnam University, Kyongsan 712-749*

*\*Environmental Reserach Institute, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784*

(Received Oct. 13, 2004, Accepted Nov. 2, 2004)

**요 약 :** 본 연구는 환경 대기 중 독성 VOC 측정을 위하여 흡착제를 이용한 시료채취와 열탈착을 병용한 GC/MSD 분석방법론 전반을 총괄적으로 평가하고, 나아가 각종 흡착제의 VOC 시료채취 특성을 비교·평가하기 위하여 수행하였다. 측정대상물질은 BTEX와 유기염소계 화합물을 포함하는 총 33개의 VOC를 선정하였으며, 조사된 흡착제는 상용중인 10종을 대상으로 하였다. 이들 흡착제는 총 6종의 탄소계 (Carbotrap, Carbopack B, Carbotrap C, Carbosieve-SIII, Carboxene 1000 및 Activated Charcoal)와 4종의 고분자 수지계 (Tenax TA, Porapak Q, Chromosorb 102, Chromosorb 106) 로 구분되어 진다. 시료채취과정은 단일 흡착관과 다중흡착관을 대상으로 표준 시료와 실제 현장시료를 대상으로 재현성과 감응계수 측면에서 평가하였으며, 측정 정확성은 Carbotrap을 기준으로 평가하였다. 실험결과, 독성 VOC에 가장 적합한 흡착제로는 Carbotrap과 Carbopack B 및 Tenax TA 인 것으로 나타났으며, 강한 흡착제는 열탈착 성능이 떨어지고, 시료 중 수분의 영향으로 감도와 재현성이 현저히 떨어지는 문제점으로 인하여 적합하지 않은 것으로 나타났다. 3 종류의 이중흡착관과 2 종류의 삼중흡착관의 시료채취특성을 평가한 결과, Carbotrap C와 Carbotrap으로 조합된 경우가 가장 우수한 것으로 나타났다. 반면, 친수성인 강한 흡착제가 같이 충전된 삼중 흡착관의 사용은 수분의 영향을 최소화하는데 매우 세심한 주의가 필요한 것으로 나타났다. 결과적으로 흡착시료채취법을 이용하여 실내외 환경에서의 독성 VOC 농도에 대한 신뢰성 있는 자료를 얻기 위해서는 적절한 흡착제의 선정 (혹은 조합) 및 그에 따른 최적 분석 조건의 설정에 무엇보다도 세심한 주의가 요망된다.

**Abstract :** This study was carried out to evaluate the performance of sampling and analytical methodology

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)53-810-2544 Fax : +82+(0)2-810-4624

E-mail : sobaek@yu.ac.kr

used for the measurement of toxic volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air. VOCs were determined by the adsorbent tube sampling and automatic thermal desorption coupled with GC/MSD analysis. Target analytes were 33 compounds including major aromatic compounds such as BTEX, and halogenated compounds. The methodology was investigated with a wide range of different adsorbents which are commercially available and have been frequently adopted for the VOC measurement. A total of 10 adsorbents were tested in this study: 6 carbon-based adsorbents such as Carbotrap, Carbopack B, Carbosieve S-III, Carboxen 1000, Carbotrap C, Activated Charcoal; and 4 polymer-based adsorbents including Tenax, Porapak Q, Chromosorb 102, and Chromosorb 106. The sampling performance was evaluated with respect to the sampling capacity of VOCs with single-adsorbent and multiple-adsorbents methods for standard samples and field samples. As a result, the best adsorbents for single-adsorbent method in the sampling of toxic organic compounds (including benzene, toluene, xylenes etc.) appeared to be Carbotrap, Carbopack B and Tenax TA. On the other hand, Chromosorb 102, Chromosorb 106 and Porapak Q were found to be unsuitable adsorbents for VOC measurement based on thermal desorption method. Multi-adsorbent packings were evaluated with 4 carbon-based adsorbents, which classified by 3 combination sets of double adsorbents and 2 combination sets of triple adsorbents. The results indicated that the most suitable combination for toxic VOC measurements is Carbotrap C with Carbotrap. Multi-sorbents tubes packed with a strong adsorbent such as Carbosieve S-III or Carboxen 1000 were found to be relatively unsuitable for several compounds, not only owing to the effect of migration of adsorbed compounds from weaker adsorbent to stronger adsorbent, but to hydrophobic nature of the adsorbents. Therefore, it should be addressed that selection of a proper adsorbent (or combination of multi sorbents) is extremely important to obtain reliable data for the concentrations of toxic VOCs in indoor and outdoor environments.

**Key words** : VOCs, adsorbents, BTEX, thermal desorption, GC/MS

## 1. 서 론

대기 중 각종 휘발성 유기화합물(이하 VOC)의 중요성은 크게 두 가지 측면으로 요약할 수 있다. 첫째, VOC 중에는 방향족 화합물이나 할로겐화 탄화수소와 같이 그 자체로 발암성 혹은 인체에 유해한 독성을 가진 물질들이 많이 포함되어 있다는 점을 들 수 있다.<sup>1</sup> 둘째, 불포화 지방족 탄화수소와 같은 VOC는 인체에 대한 유해성은 크지 않으나 대기 중에서 질소산화물의 광분해반응에 관여하여 지표면 오존 농도 상승에 기여 한다는 점이다.<sup>2</sup>

현재 보편적으로 많이 이용되고 있는 VOC 시료채취 방법은 canister와 같은 특수용기를 사용하여 VOC를 함유한 공기시료를 직접 채취하는 용기채취법과<sup>3</sup>, 현장에서 측정대상 VOC를 흡착제에 농축하는 흡착채취법으로 구분할 수 있다.<sup>4</sup> 미국 EPA의 '대기 중 독성 유기화합물의 측정방법'에 의하면 canister방법은 TO-14에서,<sup>5</sup>

그리고 흡착방법은(TO-1, TO-2 등을 개선한) TO-17에서 각각 표준시험법으로 규정되어 있다.<sup>6</sup> 이들 두 방법은 상호 보완적인 장점과 단점이 있어, 실험의 목적과 계획에 따라 적절한 방법을 선택하여야 한다.

용기채취법은 휘발성이 매우 강한 저분자 물질을 포함하여 광범위한 VOC를 채취할 수 있다는 장점이 있다. 반면에 채취된 시료의 일부가 용기 내부표면에 흡착되거나 반응을 통해 변질될 가능성이 있다는 단점도 있다. 용기 내부에서 야기되는 시료의 손실 및 불순물 생성의 정도는 측정 대상물질의 극성과 휘발성, 농도 및 용기 내부의 수분량 등에 따라 그 영향의 정도가 다르다고 알려져 있다.<sup>3,7</sup> 특히, 비극성 탄화수소는 용기 내에서 비교적 안정한 것으로 알려져 있으나,<sup>8</sup> 극성이 강한 탄화수소나 염소, 산소, 질소, 황 등을 함유한 유기화합물은 artifact의 생성 가능성이 높다고 보고된 바 있다.<sup>9</sup> 이러한 문제를 해결하기 위하여 VOC 채취용 용

기는 내부 표면을 불활성 물질로 특수 처리한 용기(예를 들면 SUMMA canister)의 사용을 권장하고 있다. 그럼에도 불구하고 시료와 함께 채취된 수분은 추후 분석 대상물질의 GC 체류시간에 영향을 미치거나 저온농축관의 칼럼을 막아 운반가스의 흐름을 방해할 수도 있다. 따라서 canister를 사용할 경우에는 수분 제거문제를 반드시 고려해야 한다. 미국 EPA의 TO-14에 의하면 수분 제거를 위하여 Nafion dryer의 사용을 권장하고 있는데, 일부 극성 유기물질은 Nafion dryer에서 수분과 함께 제거되는 것으로 보고된 바 있다.<sup>3</sup> 결국 canister 방법은 VOC 중 특히 반응성이 낮은 비극성 탄화수소에 적합한 방법이라고 할 수 있다.<sup>7</sup>

독성 VOC에 관한 한, 시료채취방법을 결정함에 있어서 반드시 고려해야 할 몇 가지 요소가 있다. 첫째는 독성이 강한 VOC중에는 극성 물질(예로서 할로젠화 탄화수소)이 많다는 점을 들 수 있다. 둘째는 인체 위해성 평가를 위한 피폭량을 측정 하기 위하여 시료채취장치는 가급적 간단하여야 하며, 특히 개인 피폭량 측정을 위해서는 몸에 부착하거나 휴대 가능하여야 한다는 점이다. 이러한 이유에서 독성 VOC의 측정에서는 전통적으로 흡착관법이 많이 이용되어 왔다.<sup>10-14</sup>

흡착채취방법은 일반적으로 유리나 스테인리스 스틸로 만들어진 관에 입상흡착제를 충전시킨 흡착관을 이용하여, 공기 흡입 방법에 따라 펌프를 이용하는 능동식(active) 채취와 오염물질의 농도 구배에 따른 확산성을 이용하는 수동식(passive) 채취법으로 구분된다. 흡착관 채취법에 사용되는 흡착제의 성능은 일반적으로 채취대상물질에 따라 다르게 나타나므로 연구목적에 적합한 흡착제를 선정하는 것은 매우 중요한 사안이다. VOC 채취용 흡착제의 종류는 피흡착 물질의 휘발성(혹은 극성)에 따라 강(strong)한 흡착제와 약(weak)한 흡착제로 나누어진다. 또한 재질에 따라 고분자 흡착제와 카본계 흡착제로 분류하기도 한다.

대기 중 VOC를 채취하는데 과거에는 활성탄이 폭넓게 사용되었으나 흡착력이 강하여 ppb 수준의 낮은 농도에서는 회수율이 매우 낮으며, 흡착상에서의 반응으로 인한 시료 손실 등이 단점으로 지적되었다.<sup>15</sup> 따라서 1980년대 이후부터는 고분자 수지 계통의 흡착제가 많이 사용되기 시작하였다. Tenax는 가장 잘 알려진 고분자 흡착제 중의 하나로서 열적 안정성과 우수한 흡·탈착 성능 및 소수성의 특성을 가지고 있어 시료채취 시 수분을 배제할 수 있다는 장점을 가지고 있다.<sup>16,17</sup> 그러

나 대부분의 고분자 계통 흡착제는 카본계 흡착제에 비하여 상대적으로 보유용량(retention volume)이 적으며, 특히 Tenax는 벤젠과 같은 일부 VOC에 대해서는 artifact를 유발할 가능성이 있는 것으로 알려져 있다.<sup>18,19</sup>

이와 같은 고분자계통 흡착제의 단점을 보완하기 위하여 최근에는 활성탄의 표면을 특수 처리하여 흡착능을 개선시켜 유기물에 대한 친화성을 증가시키고, 고온에서도 사용 가능한 각종 카본계 흡착제가 다양하게 개발되고 있다. 대표적인 카본계 흡착제로서는 Carbotrap과 Carbopack 그리고 다공성이어서 비표면적이 커 흡착력이 강한 carbon molecular sieve계통의 Carbosieve-SIII, Carboxen, Anasorb CMS 등을 들 수 있다. 특히 Carbotrap은 물에 대해 소수성을 지니므로 습도가 높은 샘플링 환경에서도 사용이 가능하며 Tenax에 비해 보유용량이 상대적으로 크다고 알려져 있다.<sup>10,11</sup> 또한 열탈착시 최대 400 °C까지 가열이 가능하여 열적 안정성 역시 Tenax에 비해 우수하다는 장점이 있다. 그러나 Carbosieve-S와 Carboxen은 습기에 매우 민감하여 상대습도가 90~95%일 경우에는 흡착제의 채취용량이 90%까지 감소할 수 있다고 보고된 바 있으며,<sup>4</sup> 이러한 이유에서 대기 중 수분이 많을 경우에는 이들 흡착제의 사용은 바람직하지 않은 것으로 알려져 있다.<sup>20</sup>

공기 중 다양한 VOC의 채취를 위해 흡착제를 이용할 경우 채취 대상물질의 범위를 보다 폭 넓게 하기 위하여 성질이 서로 다른 두 종류 이상의 흡착제를 조합하여 사용할 수도 있다.<sup>11,21,22</sup> 이 때 반드시 약한 흡착제를 앞부분에, 강한 흡착제를 그 뒷부분에 위치시켜야 한다. 또한 흡착된 시료를 가열하여 탈착할 경우, 각 흡착제의 열적 안정성을 충분히 고려하여야 한다. 다중 흡착관에서는 대부분 흡착력이 강한 흡착제를 후단에 배치하게 되므로 시료채취와 분석과정에서 수분제어에 대해 세심한 주의를 기울여야 한다. 또한 단일 흡착관보다 시료의 보관기간을 가급적 단축시켜야 한다.

흡착제의 사용에 있어서 흡착제의 종류 뿐만 아니라 그 사용량도 중요한 변수가 된다. 단순히 파괴용량(breakthrough volume)만을 고려하면 일반적으로 흡착제량이 많을수록 바람직할 것으로 여기는 경향이 있다. 그러나 분석을 위한 탈착 과정에서 불완전한 탈착이 일어날 수도 있기 때문에, 반드시 흡착제의 양이 많다고 해서 좋은 것은 아니다. 또한 검출한계 문제에 저촉되지 않는 한 흡착제의 양이 적으면 상대적으로 artifact가 형성될 가능성이 줄어들 수 있다는 장점도 있다.

이와 같은 여러 가지 VOC 시료채취방법은 각 방법마다 상호 보완적인 장·단점을 가지게 된다. 따라서 현실적으로는 연구 목적과 측정 대상 물질의 특성을 감안하여 가장 적절한 방법을 선택하여야 한다. 특히 흡착채취법을 이용하고자 할 경우, 측정 대상 물질의 종류와 예상되는 농도 수준에 따라 흡착제의 종류와 사용량, 채취 유량 및 시간 등을 사전에 결정하여야 한다. 따라서 각종 흡착제의 VOC시료채취 특성에 관한 정보는 VOC 관련 연구의 실험계획 수립 단계에서 매우 중요한 역할을 하게 된다. 그럼에도 불구하고 지금까지 개별 흡착제의 특성에 관한 실험실적 연구는 비교적 많이 찾아볼 수 있으나, 여러 종류의 다양한 흡착제의 특성을 표준시료와 현장시료를 대상으로 동일한 조건에서 비교 평가한 사례는 그리 많지 않다.

본 연구는 VOC 측정 방법 중 흡착제를 이용한 시료채취 방법의 특성을 조사하여, 실내·외 공기중 VOC 농도 측정에 있어서 적절한 흡착제의 선택과 시료채취 과정에서 고려되어야 할 주요 인자들에 대한 정보를 제공하고자 하였다. 연구대상물질은 일반대중이 쉽게 노출되는 실내 및 실외 환경에서의 검출빈도가 높을 뿐 아니라, 환경보건학적 중요성이 큰 주요 방향족 화합물과 할로젠화 유기물질 등 독성 VOC에 중점을 두었다. 이를 위해 총 10종의 흡착제를 선정하여 각각 단일 흡착제로 충전된 흡착관(single-sorbent packing)과 여러 흡착제를 조합하여 충전한 다중흡착관(multi-sorbent packing)을 대상으로 VOC 시료채취 특성을 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. VOC시료 채취용 흡착관 및 흡착제

본 연구에서는 VOC시료 채취용 매체로 약 500 mg까지 흡착제를 충전할 수 있는 스테인레스 스틸 흡착관(1/4" × 9 cm, Perkin Elmer, UK)을 사용하였다(Fig. 1). 본 연구에 사용된 모든 흡착관은 O-ring이 달린 테플론 캡으로 막은 후 septum이 달린 마개로 밀봉되는 50 mL vial에 넣어서 분석 전까지 4 °C에서 보관하였다. 연구대상 흡착제로는 일반적으로 VOC 측정에 널리 사용되고 있는 10종의 흡착제를 선정하였다. 이들의 특징은 흡착제의 재질에 따라 carbon계통과 polymer 계통의 2가지로 분류하여 Table 1에 요약하였다. 흡착튜브에 대상 흡착제를 충전시킬 때 사용된 양은 각 300 mg이며, 각 흡착제별로 동일한 단일흡착관(single adsorbent tube, 이하 SST)을 10개씩 마련하였다.

한편, 본 연구에서는 서로 다른 흡착제를 복합적으로 충전한 다중흡착관(multiple adsorbent tube)의 VOC 흡·탈착능을 비교 평가하기 위해, 흡착강도가 서로 다른 흡착제를 택하여 이중흡착관(double sorbent tube, 이하 DST)과 삼중흡착관(triple sorbent tube, 이하 TST)을 마련하였다(Fig. 2). 이 때 사용된 흡착제의 종류는 Carbotrap C, Carbotrap, Carbosieve-SIII이며 흡착제의 극성에 따라 약(weak), 중(medium), 강(strong)으로 분류하였다. 또한, DST와 TST에 충전된 Carbosieve-SIII의 성능을 검증하기 위해 Carbosieve-SIII와 유사한 극성을

Table 1. Characteristics of selected adsorbents used for VOC sampling

| Type          | Adsorbent          | Mesh size | Analyte volatility range                                  | Max. temp. (°C) | Specific surface area (m <sup>2</sup> /g) | Density (g/mL) | Strength |
|---------------|--------------------|-----------|---|-----------------|---|----------------|----------|
| Carbon based  | Carbotrap          | 20/40     | (n-C <sub>4</sub> ) n-C <sub>5</sub> to n-C <sub>14</sub> | > 400           | 100                                       | 0.36           | Medium   |
|               | Carbopack B        | 60/80     | (n-C <sub>4</sub> ) n-C <sub>5</sub> to n-C <sub>12</sub> | > 400           | 100                                       | 0.36           | Medium   |
|               | Carbotrap C        | 20/40     | n-C <sub>8</sub> to n-C <sub>20</sub>                     | > 400           | 10  | 0.72           | Weak     |
|               | Carbosieve-SIII    | 60/80     | -60 °C - 80 °C  | 400             | 820                                       | 0.61           | Strong   |
|               | Carboxen 1000      | 60/80     | -60 °C - 80 °C  | 400             | 1200                                      | 0.44           | Strong   |
| Polymer based | Activated charcoal | 20/60     | -80 °C - 50 °C  | >400            | 1000                                      | -              | Strong   |
|               | Chromosorb 102     | 60/80     | bp 50 °C - 200 °C   | 250             | 350                                       | 0.29           | Medium   |
|               | Chromosorb 106     | 60/80     | bp 50 °C - 200 °C   | 250             | 750                                       | 0.28           | Medium   |
|               | Porapak Q          | 80/100    | bp 50 °C - 200 °C   | 250             | 550                                       | 0.34           | Medium   |
|               | Tenax TA           | 60/80     | n-C <sub>7</sub> to n-C <sub>26</sub>                     | 350             | 35  | 0.25           | Weak     |

Table 2. Combinations of multiple adsorbent tubes

| Type   | Type of Adsorbent Packed                                       | Adsorbent strength   |
|--------|--|----------------------|
| Single | Carbotrap 300 mg   | Med.                 |
|        | Carbotrap C 300 mg / Carbotrap 300 mg                          | Weak + Med.          |
| Double | Carbotrap 300 mg / Carbosieve-SIII 300 mg                      | Med. + Strong        |
|        | Carbotrap 300 mg / Carboxen 1000 300 mg                        | Med. + Strong        |
| Triple | Carbotrap C 200 mg / Carbotrap 200 mg / Carbosieve-SIII 200 mg | Weak + Med + Strong  |
|        | Carbotrap C 200 mg / Carbotrap 200 mg / Carboxen 1000 200 mg   | Weak + Med. + Strong |

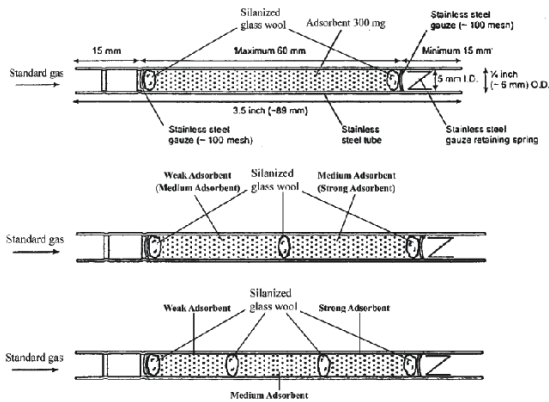


Fig. 1. Schematics of adsorbent tube packings

가진 Carboxen 1000으로 대체한 DST와 TST도 각각 5 개씩 마련하였다. 다중흡착관의 흡착제 충전상태와 충전량은 Table 2에 요약하였다.

2.2. VOC 흡착관의 전처리 (conditioning)

일반적으로 시료채취용 흡착관은 흡착제를 충전하는

과정이나 운반 및 취급 과정에서 오염될 수 있으므로 시료를 채취하기 전에 깨끗한 상태에 있어야 하며, 이러한 사항은 실험 전에 반드시 확인되어야 한다. 본 연구에서는 흡착관 전처리 장치인 TC-20 (Markes, Inc., UK) 및 VOC 분석용 열탈착 장치를 사용하여 헬륨가스가 흐르는 상태에서 다단계 conditioning을 실시하였다. 이 때 흡착제의 종류에 따라 허용 최대온도가 다르므로 본 연구에서 적용한 흡착제 전처리 과정에서의 온도와 처리 시간 등은 Table 2에 나타내었다.

2.3. VOC 표준물질

VOC의 정성·정량을 위한 표준물질로는 실험의 목적에 따라 액체상 표준물질과 기체상 표준물질을 각각 사용하였다. 액상표준물질로는 시판되고 있는 VOC 혼합표준용액 (VOC Mix 1, 2, 7, 8, Supelco Inc., USA)을 사용하였으며, 검량선 작성에 있어서는 표준혼합원액을 적절한 농도로 희석하여 사용하였다. 기체상 표준물질로는 총 33개의 VOC (공칭농도 각 100 ppb)를 함유하고 있는 Scott Specialty Gases (Cat No. 4-1901 및 4-1902, Supelco Inc., USA)를 사용하였다. 한편, VOC의 정성·

Table 3. Operating conditions for adsorbent tube conditioning

| Adsorbent          | Max. Temp. (°C) | Conditioning temperature and time |          |          |
|--------------------|-----------------|-----------------------------------|----------|----------|
|                    |                 | 1st step                          | 2nd step | 3rd step |
| Carbotrap          | >400            |                                   |          |          |
| Carbopack B        | >400            |                                   |          |          |
| Carbotrap C        | 400             | 250 °C                            | 300 °C   | 350 °C   |
| Carbosieve-SIII    | 400             | (4 hour)                          | (10 min) | (10 min) |
| Carboxen 1000      | 400             |                                   |          |          |
| Activated charcoal | >400            |                                   |          |          |
| Chromosorb 102     | 250             | 170 °C                            | 180 °C   | 200 °C   |
| Chromosorb 106     | 250             | (4 hour)                          | (10 min) | (10 min) |
| Porapak Q          | 250             |                                   |          |          |
| Tenax TA           | 350             | 250 °C                            | 250 °C   | 300 °C   |
|                    |                 | (4 hour)                          | (10 min) | (10 min) |

정량에 사용된 내부표준물질로는 d<sub>6</sub>-benzene, d<sub>8</sub>-toluene, d<sub>10</sub>-ethylbenzene 및 d<sub>5</sub>-bromobenzene 등 deuterated 물질 (Aldrich Co., USA)을 사용하였다.

**2.4. VOC 표준시료 채취방법**

본 연구에서는 액체상 표준시료의 경우 GC의 충전 칼럼 injector를 이용하여 시료를 흡착관으로 spiking하는 방법을 사용하였다. 이 때 온도, 운반가스의 유량, 주입 시간 등 여러 변수들을 조절하여, 최적의 주입방법을 결정하였다.<sup>23</sup> 한편, 기체상 표준시료의 경우 자체 제작한 가스 함침장치를 사용하였다. 표준시료 함침장치는 표준가스 실린더 하부에 유량 조절용 needle valve와 3-way valve를 연결하고 하류측 두 line중 하나는 표준시료를 함침 받은 흡착관을, 다른 하나에는 표준 흡착관과 동일한 dummy 흡착관을 각각 병렬로 연결한 후, 각 흡착관의 하류 측에 질량유량계를 부착하였다. 표준가스 함침 시에는 먼저 dummy 흡착관을 통하여 유량을 적정 범위 (대략 50 mL/min 범위)로 조정하여 안정화 될 때 까지 기다린 후, 3-way valve를 이용하여 가스 흐름을 전환시켜 표준흡착관에 함침되도록 하였다. 이 때 각 흡착관에 주입되는 표준시료의 양은 일정한 유량조건에서 benzene 기준으로 약 20, 50, 100, 200, 500 ng 등이 되도록 함침시간을 조절하였다. 본 연구에서는 방향족 VOC (Cat No. 4-1901)의 가스표준물질을 모든 대상 흡착튜브에 대해 먼저 함침 받은 후 염화 VOC (Cat No. 4-1902)의 가스표준물질을 앞에서 사용된 동일한 흡착튜브에 다시 함침 받았다.

**2.5. VOC 현장시료 채취방법**

흡착관의 VOC채취특성 및 열탈착/GC분석과정의 성

능평가를 위한 일련의 실험에서 표준물질을 함침받은 시료와는 별도로 실제 현장시료에 대한 측정 성능을 평가하기 위하여, 다양한 실내 · 외 환경에 대한 현장시료를 중복채취 (duplicate sampling)하였다. 이 때 샘플링 유량과 시간은 흡착제의 충전량과 종류에 따라 달라질 수 있으나 대부분 50 mL/min에서 2시간 정도 휴대용 펌프를 사용하여 시료를 채취하였다. 유량의 측정은 시료채취 전 · 후에 전자식 미량 유량계 (Ultraflow Electronic Calibrator, SKC Inc., USA)를 사용하였다.

**2.6. VOC시료의 열탈착 및 GC 분석**

표준시료 및 현장시료에 함유된 VOC 대상물질의 분석에는 자동열탈착장치 (ATD-400, Perkin Elmer, UK)가 GC칼럼 (PE-1, 0.32 μm x 60 m x 1.0 μm)으로 직접 연결된 GC/MS System (HP6890/5973)이 사용되었다. 자동 열탈착과정을 간략히 설명하면, 먼저 흡착관에 채취된 VOC는 일차적으로 350 °C에서 80 mL/min의 유량으로 10분간 탈착된다. 탈착된 시료는 다시 -30 °C로 유지되는 cold trap (약 30 mg의 carbotrap으로 충전됨)에서 농축된 후 약 4초 이내에 350 °C까지 급속 가열되는 이차 열탈착을 통해 GC의 분석칼럼으로 주입되게 된다. 표준시료와 현장시료를 함유하고 있는 흡착관을 ATD-400과 GC/MSD로 분석했을 때 사용된 분석조건을 Table 3에 나타내었다.

**2.7. 분석 결과의 해석과 비교평가 방법**

본 연구에서는 동일한 조건에서 GC/MS로 분석된 모든 결과에 대해서 일차적으로 각각의 크로마토그램을 비교 분석하여 다양한 VOC의 휘발성에 따른 각종 흡착제의 채취능을 정성적으로 평가한 후, 이차적으로 분

Table 4. Typical settings of operating parameters for thermal desorption and GC/MSD analysis

| ATD 400 (Perkin Elmer, UK) |                   | GC/MSD (HP6890/5973, Hewlett Packard, USA) |                             |
|----------------------------|-------------------|--|-----------------------------|
| Oven Temp.                 | 200~350 °C        | GC Column                                  | PE-1(0.32 μm, 60 m, 1.0 μm) |
| Desorbing time and flow    | 10 min, 80 mL/min | Initial Temp.                              | 30 °C (10 min)              |
| Cold trap holding time     | 3 min             | Oven Ramp Rate                             | 5 °C/min                    |
| Cold trap high temp.       | 350 °C            | Final Temp.                                | 230 °C (10 min)             |
| Cold trap low temp.        | -30 °C            | Column Flow                                | ~ 2 mL/min                  |
| Cold trap packing          | Carbotrap 40 mg   | Detector Type                              | Quadrupole                  |
| Min. pressure              | 15 psi            | Q-pole Temp.                               | 150 °C                      |
| Inlet split                | No                | MS Source Temp.                            | 230 °C                      |
| Outlet split               | 18 mL/min         | Mass Range                                 | 50 ~ 300 amu                |
| Valve and line temp.       | 200 °C            | Electron Energy                            | 70 eV                       |

석된 자료에 대한 정량적 평가를 수행하였다. 정량적 평가를 위한 자료의 처리 방법에는 두 가지 방안을 고려할 수 있다. 먼저, 각 흡착관에 주입된 표준물질의 양(ng)에 대한 검출된 피크 면적(area)의 비(area/ng)로 정의되는 절대감응계수(absolute response factor, 이하 ARF)를 계산하여 비교하는 방법, 다음으로는 각 대상 물질의 면적(area)을 상응하는 내부표준물질(internal standard)의 면적(area)으로 나눈 비(ratio)로 나타낸 후 이 값을 다시 주입된 량에 대한 비(ratio/ng), 즉 상대감응계수(relative response factor, 이하 RRF)를 계산하여 비교하는 방법을 생각할 수 있다. GC의 이론적 측면에서는 RRF를 이용하는 방법이 보다 타당할 수 있으나 본 연구의 특성상 RRF로 환산된 자료는 서로 다른 흡착제의 VOC 흡·탈착능을 비교 평가하는 데는 문제점이 내포되어 있다. 즉, 대상 흡착제 중에서 특정 대상 물질에 대한 흡착 및 열탈착 특성과 내부표준물질에 대한 열탈착 특성이 비슷한 경향을 나타낸다면 서로 다른 흡착제에 대한 ARF는 다르게 나타나는데도 불구하고 RRF는 모두 유사한 값을 나타낼 수 있기 때문에 흡착제의 특성을 상호 비교하기에는 적절하지 못할 수가 있다. 반면에 ARF로 환산된 자료는 분석 후 검출된 피크의 절대 면적을 기준으로 계산되므로 서로 다른 흡착제의 흡착특성을 상대적으로 해석하기가 쉽다.<sup>4</sup> 따라서 본 논문에서 나타낸 모든 결과 및 자료의 해석은 ARF를 기준으로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. VOC 분석방법의 성능 평가

본 연구에서 사용한 열탈착-GC/MS를 이용한 VOC 분석방법의 전반적인 성능을 평가하기 위하여 먼저 분석재현성(repeatability)과 선형성(linearity), 흡착된 시료의 탈착능(회수율) 및 검출 한계(sensitivity 측면에서) 등을 조사하였다.<sup>22</sup> 분석방법의 재현성은 각 표준물질의 체류시간과 피크 면적의 측면에서, 일중(within-a-day)과 일간(between-days)으로 구분하여 분석 결과의 상대 표준편차(relative standard deviation, 이하 RSD)로 평가하였다. 체류시간에 대한 하루 중 재현성은 전반적으로 0.5% 이내인 것으로 나타났다. 반면, 일간 재현성은 1% 이하로 나타나, GC분석에 따른 체류시간에 대한 재현성은 우수한 것으로 조사되었다. 한편, 피크 면적에 대한 하루 중 재현성은 naphthalene과 1,2,4-trichloroben-

zene 및 1,2,3-trichlorobenzene 등 비교적 휘발성이 높은 물질을 제외한 모든 항목이 5% 이하로 나타났다. 일간 재현성의 경우 역시 위의 3개 물질을 제외하고는 10% 이하의 재현성을 보였다(Table 4). 위의 3개 물질의 peak 면적에 대한 재현성이 다른 물질에 비해 떨어지는 이유는 실험에 사용한 Carbotrap 흡착제가 고분자(휘발성이 상대적으로 약한) VOC에 대해서는 비교적 강한 흡착력을 나타내어 열탈착 재현성이 다른 물질에 비해 상대적으로 떨어지기 때문인 것으로 보인다. 이에 관한 보다 상세한 내용은 서로 다른 흡착제의 특성 비교 평가 부분에서 다루어진다. 또한, 서로 다른 농도에 대한 감응 재현성, 즉 비례성 평가를 위하여 3~5 개의 서로 다른 농도의 표준시료를 대상으로 검량선을 작성하였다. 이때 검량선의 상관계수는 모두 0.99 이상으로 나타났다.

흡착된 VOC 시료의 탈착능 및 열탈착 장치를 이용한 분석과정에서 발생할 수 있는 시료의 손실 정도를 조사하기 위해 내부표준물질이 함유된 일정량의 표준혼합용액을 GC 칼럼에 직접 주입하여 분석한 결과(Set A)와 동일한 량을 깨끗한 흡착관(Carbotrap 300 mg 충전)에 흡착시켜 열탈착 장치를 거친 후 GC에 주입되어 얻어진 분석결과(Set B)를 비교하여 열탈착 회수율(A/B x 100%)을 평가하였다. 이때 GC와 자동열탈착장치의 split ratio는 최대한 유사한 조건으로 설정하였으며, 동일한 량의 표준혼합용액에 대하여 각 5회 반복·분석하였다. 분석된 각 VOC의 피크 면적은 내부표준물질의 면적에 대한 비율로 환산하였으며 그 결과는 Table 5에 각 물질별 검출저한계 추정자료와 함께 나타내었다.

회수율 실험 결과, 대부분 VOC가 95~105%의 만족스러운 회수율을 보였다. 그러나 비교적 휘발성이 높은 chloroform은 36.3%의 낮은 회수율을 나타내었으며, 또한 휘발성이 낮은 1,2,4- 및 1,2,3-trichlorobenzene과 naphthalene의 회수율이 80%이하로 낮게 나타났다. 이러한 결과는 회수율 실험에서 시료 채취용 흡착관 및 cold trap용 흡착제로서 모두 흡착능이 중간(medium)정도로 분류되는 Carbotrap을 사용하였다는 사실과 연계를 지을 수 있다. 즉, Carbotrap 흡착제는 chloroform과 같은 휘발성이 강한 VOC는 제대로 흡착되지 못한 반면, 반대로 trichlorobenzene이나 naphthalene과 같은 휘발성이 약한 고분자 VOC에는 너무 강한 흡착력을 나타내어 탈착 단계에서 이들 물질들이 충분히 탈착되지 못한 것으로 추정된다.

Table 5. Analytical performances of the thermal desorption with GC/MS system for VOCs adsorbed on carbotrap

| Target VOC             | Repeatability <sup>1)</sup> | Mean Recovery <sup>2)</sup> | MDL <sup>3)</sup> |
|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| Chloroform             | 8.9%                        | 36.3%                       | 6.6 ng            |
| 1,2-Dichloroethane     | 7.8%                        | 83.9%                       | 7.9 ng            |
| 1,1,1-trichloroethane  | 9.8%                        | 106.1%                      | 8.0 ng            |
| Benzene                | 9.1%                        | 100.7%                      | 2.5 ng            |
| Carbon tetrachloride   | 9.8%                        | 112.6%                      | 7.1 ng            |
| Trichloroethylene      | 6.7%                        | 105.3%                      | 12.3 ng           |
| Toluene                | 7.7%                        | 101.2%                      | 1.5 ng            |
| Tetrachloroethylene    | 7.3%                        | 104.9%                      | 5.8 ng            |
| Ethylbenzene           | 6.8%                        | 98.6%                       | 1.2 ng            |
| m+p-Xylene             | 6.4%                        | 99.3%                       | 2.8 ng            |
| Styrene                | 7.8%                        | 94.5%                       | 1.8 ng            |
| o-Xylene               | 6.2%                        | 100.4%                      | 1.5 ng            |
| Bromobenzene           | 7.5%                        | 95.7%                       | 4.8 ng            |
| 1,3,5-Trimethylbenzene | 6.3%                        | 104.8%                      | 2.0 ng            |
| 1,2,4-Trimethylbenzene | 6.5%                        | 102.6%                      | 2.0 ng            |
| p-Isopropyltoluene     | 6.7%                        | 103.7%                      | 1.8 ng            |
| n-Butylbenzene         | 6.8%                        | 99.8%                       | 2.2 ng            |
| 1,2,4-Trichlorobenzene | 12.7%                       | 79.7%                       | 3.9 ng            |
| Naphthalene            | 13.4%                       | 72.6%                       | 2.7 ng            |
| 1,2,3-Trichlorobenzene | 22.9%                       | 74.5%                       | 3.9 ng            |

1) Repeatability was expressed as a relative standard deviation of 16 replicate analyses for between days.

2) Mean values of five replicate standard samples which were spiked onto adsorbent tubes, and then injected onto the GC column through a thermal desorption unit at 300 °C of 10 mins, were divided by the mean values of five replicate standard samples directly injected onto the GC column (injector temp. 280 °C)

3) Method detection limit (MDL) was estimated as following;  $MDL = t(n-1, 0.99) \times SD$ , where  $t(n-1, 0.99)$  is the student-t value for n-1 degree and 0.01 significance level, while SD is standard deviation of n replicate analysis of a standard solution at a low level concentration (n=7 in the study).

이상과 같은 결과를 종합해 볼 때 Carbotrap만을 흡착제로 사용하는 분석 시스템에서는 C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>에 이르는 광범위한 방향족 VOC와 C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub> 할로겐화 VOC 중 일부 물질에 대한 열탈착 과정을 통한 시료의 회수율은 매우 양호한 것으로 나타났다. 그러나 보다 광범위한 VOC를 재현성 있게 측정하기 위해서는 시료채취용 흡착관이나 cold trap에 흡착강도가 서로 다른 흡착제를 2단 혹은 3단으로 적절히 조합하여 사용하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 총 52 개 VOC 물질이 함유된 액상 및 기체상 표준물질을 사용하였다. 그런데 실험에 사용된 GC조건에서는 분석되지 않거나 자료의 재현성이 떨어지는 물질들은 연구대상에서 제외하였다. 결과적으로 분석 재현성이 양호한 BTEX를 포함하는 방향족 탄화수소와 끓는점이 약 80 °C 이상인 할로겐화 탄화수소(1,2-dichloroethane 이상의)와 같이 환경보건학적 중요성이 높으면서 대기환경에서 검출빈도가 높은 물질들을

주된 연구 대상으로 활용하였다.<sup>13,17</sup> 또한, 서로 다른 흡착제의 특성을 상대적으로 비교평가하기 위하여, 소수성이면서 방향족 VOC에 대한 흡착력이 뛰어나 일반적으로 독성 VOC 측정에 많이 사용되는 Carbotrap을 그 기준으로 삼았다.

## 3.2. 단일 흡착관의 흡·탈착 성능 평가

### 3.2.1. 표준시료를 이용한 비교실험

Fig. 2에는 총 33개의 개별 VOC 물질과 4개의 내부 표준물질이 혼합된 표준가스를 서로 다른 흡착제가 충전된 흡착관에 함침받아 GC-MS로 분석한 크로마토그램의 전형적인 일례들을 제시하였다. 각 흡착제에 대한 크로마토그램을 Carbotrap을 기준으로 해서 비교해 보면 Carbopack-B와 Tenax-TA는 Carbotrap과 유사한 양상을 보였다. Carbotrap-C는 체류시간이 20 min 이전에 나타나는 휘발성이 강한 물질들에 대해서는 매우 낮은 감도



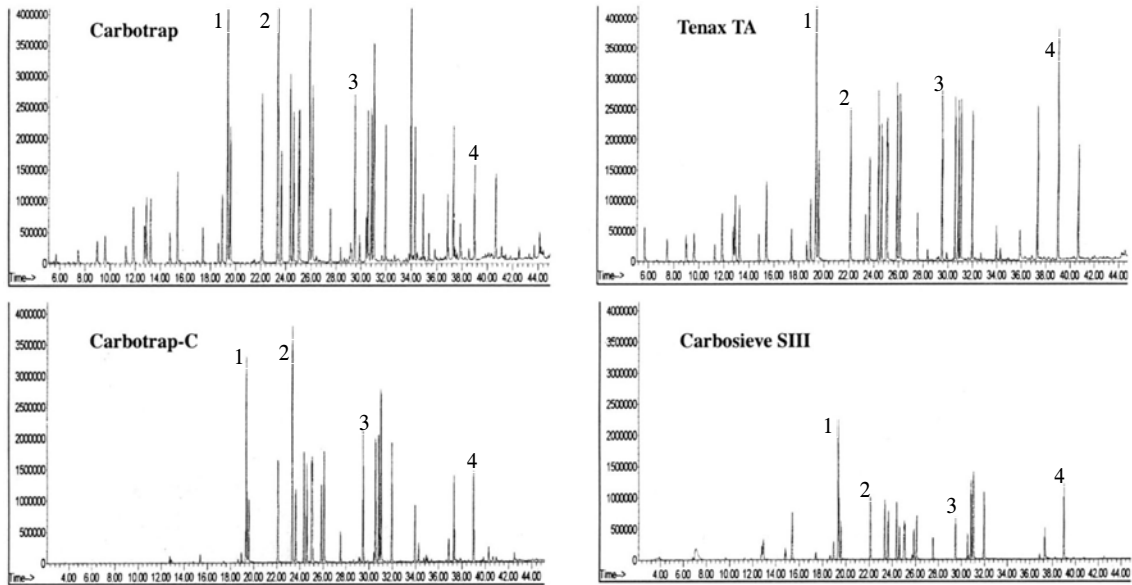


Fig. 2. Examples of GC/MS chromatograms of standard mixtures adsorbed onto single adsorbent tubes (peak 1:  $d_6$ -benzene, peak 2:  $d_8$ -toluene, peak 3:  $d_{10}$ -ethylbenzene, peak 4:  $d_5$ -bromobenzene).

를 보이고 있다. 또한 강한 흡착제인 Carbosieve-SIII와 Carboxen-1000은 전반적으로 검출된 물질의 종류와 peak의 크기 측면에서 모두 Carbotrap에 비해 뒤지는 것으로 나타났다. 역시 강한 흡착제인 Activated Charcoal도 이와 유사한 결과를 보여주고 있다. 한편, 고분자계통 흡착제인 Chromosorb-102, Chromosorb-106, Porapak-Q는 Carbotrap과 대체로 비슷하거나 비교적 낮은 감도를 나타내었다.

표준시료를 이용한 단일흡착관의 분석 결과를 절대감응계수 (ARF) 측면에서 비교한 결과는 Carbotrap의 ARF를 1로 했을 때 다른 흡착제들의 상대적인 값으로 환산하여 주요 방향족 및 일부 염화 VOC에 대하여 Fig. 3에 나타내었다. 방향족 탄화수소의 경우, Carbotrap을 기준으로 볼 때 Carbopack-B와 Tenax-TA는 유사한 수준을 보였다. 그러나 이보다 약한 흡착제인 Carbotrap-C는 약 50~80%, 강한 흡착제인 Carbosieve-SIII과 Carboxen-1000은 약 20~50%, 활성탄 역시 50~60%의 낮은 열탈착 성능을 나타내었다. 따라서 흡착제의 강도에 따라 감응계수가 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 한편, Chromosorb-102, Chromosorb-106, Porapak-Q 등은 Carbotrap에 비해 약 60~100%의 감도를 보였다. 그러나 styrene의 경우, Chromosorb-102와 Chromosorb-106 모두 매우 높게 나타났다. 이는 고분자계통 흡착제의 열적 불

안정성으로 인한 artifact가 생성된 것으로 보인다. 염화 VOC의 경우에도 각 흡착제의 상대감도는 대체로 방향족 VOC와 유사한 양상을 나타내었다. 그러나 Chromosorb-102, Chromosorb-106, Porapak-Q는 방향족 화합물 보다는 전반적으로 낮은 감도를 보였다.

본 실험에 사용된 고분자 수지 계통의 흡착제인 Chromosorb-102, Chromosorb-106, Porapak-Q는(최대 임계온도가 250 °C로서) 다른 흡착제에 비해 열적 안정성이 낮다.<sup>25</sup> 표준물질을 함침 받기에 앞서, 이들 세 종류의 고분자 흡착제를 250 °C에서 conditioning 한 결과 GC 체류시간이 30분 이후부터 상당히 많은 불순물 피크들이 검출되었다(Fig. 4). 이를 같은 온도에서 수 차례 반복하여 전처리 하였으나, 불순물은 여전히 나타났다. 따라서 온도를 200 °C로 낮추고 다시 conditioning 한 결과, 불순물 피크들이 현저히 줄어들었으며, 200 °C에서 다시 conditioning을 반복한 결과 더 이상 불순물이 검출되지 않는 깨끗한 상태가 되었다. 따라서 열적 안정성이 낮은 고분자계통의 흡착제들은 열탈착법을 사용해 최대임계온도에서 conditioning과 분석을 행할 경우, 흡착제의 재질인 합성수지 자체가 고온에서 열분해 되어 많은 불순물을 발생시킬 수 있으므로 사용 시 각별한 주의가 요망된다.

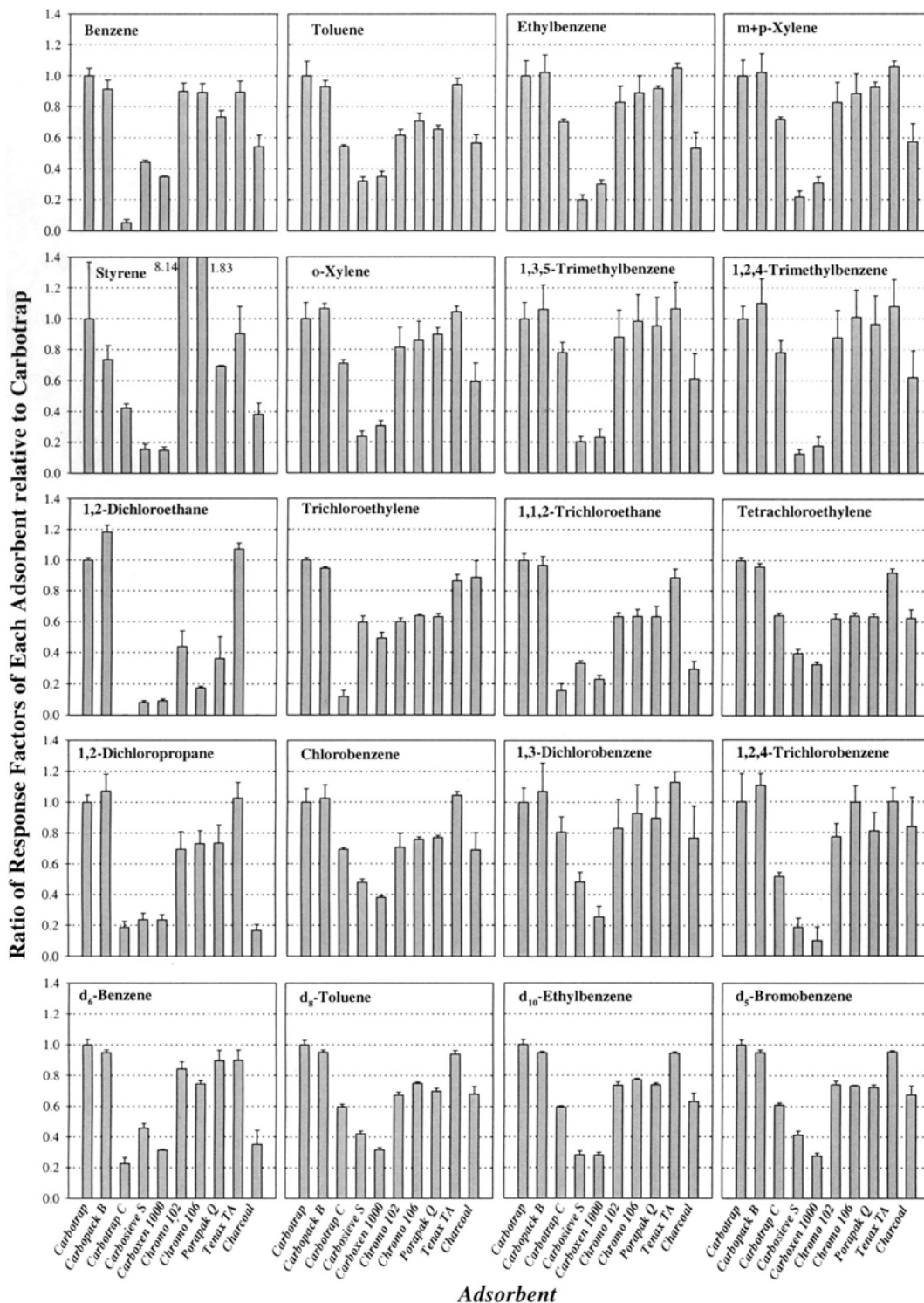


Fig. 3. Comparison of response factors (peak area/spiked amount of target VOC) of 10 different adsorbents.

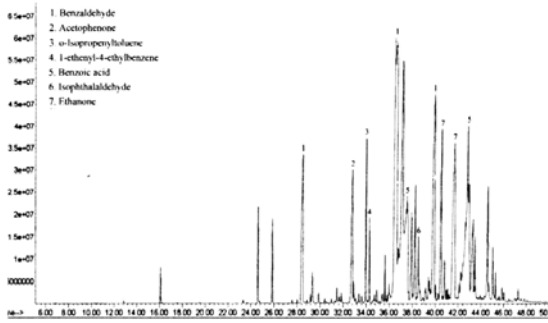


Fig. 4. An example of artifacts formation after thermal conditioning of Chromosorb102

3.2.2. 실제 현장시료에 대한 비교 실험

본 연구에서는 각종 흡착제의 성능을 파악하기 위하여 다양한 실내·외 환경에서 채취한 실제 현장시료를 대상으로 비교 평가하였다. 이 때 VOC 농도의 환산에는 표준시료로부터 구한 각 흡착제의 감응계수를 적용하였다. 그리고 이렇게 환산된 VOC농도를 다시 Carbotrap으로 측정된 농도 값에 대한 상대 비로 나타내어 Table 6에 나타내었다. 현장시료에서 항상 검출된 주요 방향족 물질에 대한 측정결과를 비교해 볼 때 Carbo-pack B와 Tenax TA 및 Porapak Q는 대부분의 대상물질에 대해서 Carbotrap과 10% 내외의 오차를 보이면서 유사한 성능을 나타내었다. 약한 흡착제인 Carbotrap C는 benzene과 toluene을 제외하고는 비교적 Carbotrap과 유사한 성능을 나타내었다. 또한 Chromosorbe 102와 106은 모두 styrene

의 경우 artifact 형성으로 큰 차이를 보였다. 그러나 다른 방향족에 대해서는 Carbotrap과 큰 차이가 없는 것을 알 수 있었다. 한편, 강한 흡착제인 Carbosieve-SIII와 Activated Carbon은 전반적으로 Carbotrap의 측정결과와 큰 차이를 나타내었는데, 그 이유는 두 가지 측면에서 설명할 수 있다. 첫 번째는 분석대상물질에 비하여 흡착제의 강도가 강한 탓으로 인하여 열탈착 회수율이 매우 낮을 수밖에 없다는 점이며, 이는 이미 표준시료의 분석에서도 확인한 바 있다. 두 번째, 더 중요한 이유는 수분이 전혀 없는 표준가스(질소가 밸런스 가스임) 시료와는 달리 실제 공기 중 시료에는 항상 수분이 존재하는데, 소수성인 Tenax나 Carbotrap 등과는 달리 Carbosieve-SIII, Carboxene1000 및 활성탄 등은 모두 친수성이어서 물에 대한 친화력이 대단히 강한 흡착제이다. 따라서 공기시료 채취 시 수분은 소수성 흡착제를 통과하여 후단부에 충전된 강한 흡착제에 흡착되게 되며, 고온에서의 열탈착(1차 탈착)과정에서 모두 기화되어 저온 농축장치(cold trap)로 이송되게 된다. 이 때 -30 °C의 저온농축장치에서 수분은 결빙되게 되고 결국 2차 열탈착시 칼럼으로의 운반가스 흐름을 방해하게되는 blocking 현상이 일어나게 된다. 이로 인하여 전반적으로 분석칼럼으로 유입되는 시료량 자체가 수분이 없는 경우보다는 감소하게 되며, 결과적으로 측정 농도가 낮은 것으로 정량되게 된다. 이러한 현상은 GC 크로마토그램 상에서 육안으로도 정상상태가 아님을 확인할 수 있었다. 이때 내부 표준물질을 이용하여 정량하면 시료손실 정도를 어느 정도 보

Table 6. Comparison of measured concentrations of VOCs collected by different single sorbent tubes in real environments, being expressed as mean relative errors with respect to Carbotrap data (n=5)

| VOC                     | Mean concentration measured by Carbotrap | Mean relative error with respect to Carbotrap adsorbent |              |                 |                 |                 |           |          |                    |
|-------------------------|--|---|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------|----------|--------------------|
|                         |  | Carbo-pack B  | Carbo-trap C | Carbosieve SIII | Chromo-sorb 102 | Chromo-sorb 106 | Porapak Q | Tenax TA | Activated charcoal |
| Benzene                 | 3.5 ppb                                  | -4.8%   | N.D          | -22.3%          | -5.8%           | -13.6%          | -12.0%    | -2.0%    | -36.0%             |
| Toluene                 | 25.7 ppb                                 | +7.7%   | -73.6%       | -54.7%          | +0.2%           | +2.3%           | -1.0%     | -13.2%   | -65.2%             |
| Ethylbenzene            | 4.3 ppb                                  | -5.2%   | -22.8%       | -86.7%          | +1.3%           | -7.8%           | -7.2%     | +4.1%    | -83.4%             |
| m+p-Xylenes             | 8.8 ppb                                  | -5.3%   | -8.8%        | -87.3%          | +4.2%           | -5.0%           | -4.8%     | +7.3%    | -82.1%             |
| Styrene                 | 1.7 ppb                                  | -9.6%   | -7.5%        | N.D             | +350.5%         | +148.7%         | +3.9%     | +4.3%    | N.D                |
| o-Xylene                | 3.8 ppb                                  | -8.1%   | -9.7%        | -85.8%          | +2.3%           | -8.3%           | -8.1%     | +6.2%    | -83.3%             |
| 1,3,5-TMB <sup>a)</sup> | 2.0 ppb                                  | -9.4%   | -9.3%        | N.D             | +9.4%           | -3.7%           | -7.6%     | +4.7%    | -78.7%             |
| 1,2,4-TMB               | 2.8 ppb                                  | -8.8%   | -7.5%        | N.D             | +10.2%          | -2.9%           | -3.0%     | +5.9%    | -80.9%             |
| Naphthalene             | 5.4 ppb                                  | -7.5%   | +15.2%       | N.D             | -17.6%          | -12.5%          | -13.5%    | +15.4%   | N.D                |

a) TMB stands for trimethylbenzene.

정할 수는 있다. 그렇지만 시료에 따라 수분 흡착량이 다를 수 있어, 재현성이 저하되는 문제를 해결할 수는 없다. 따라서 강한 흡착제가 충전된 흡착관 시료의 분석에서는 보완책으로 저온농축장치의 조건(cold trap용 흡착제의 조합과 온도 설정)을 수분의 영향을 최소화 할 수 있도록 바꾸어야 한다(예를 들면, 4 °C 이상의 상온 조건으로 설정하되 흡착제의 강도를 증가하는 방향으로). 이와 같은 수분의 영향을 파악하기 위하여 본 연구에서는 추가적인 실험을 수행하였으며, 그 결과는 뒤에서 별도로 고찰하고자 한다.

### 3.3. 다중흡착관의 흡·탈착 성능평가

#### 3.3.1. 표준시료를 이용한 비교실험

하나의 흡착관에 서로 다른 흡착제를 이중 혹은 삼중으로 충전한 다중흡착관에 대한 VOC 채취능을 평가하기 위하여 다음과 같은 비교실험을 수행하였다. 다중흡착관에 충전된 량과 동일한 량의 흡착제를 단일흡착관에 충전한 후 swagelock adaptor를 연결시키는 방식으로 재구성하여 표준시료를 함침 받았다. 그리고 양자의 결과를 비교하여, 각 흡착제의 극성에 따른 VOC의 분획(partition) 채취능을 크로마토그램상으로 비교 평가하였다. 표준혼합가스를 함침받은 다중흡착관의 전형적인 GC/MS 크로마토그램은 삼중흡착관의 경우를 예로 들어 Fig. 5에 나타내었다. Carbotrap C와 Carbotrap 그리고 Carbosieve-SIII (혹은 Carboxen 1000)으로 구성된 삼중흡착관에서 톨루엔 이상의 휘발성이 약한 물질들은 Carbotrap C로 충전된 첫 번째 흡착관에서 대부분 흡착되었으며, 휘발성이 강한 물질들은 Carbotrap으로 충전되어 있는 두 번째 흡착관에 대부분 흡착되었음을 확인할 수 있다. 하지만 Carbosieve-SIII (혹은 Carboxen 1000)로 충전된 세 번째 흡착관에서는 대상물질들이 거의 흡착되지 않은 것으로 나타났다. 이러한 이유는 본 연구에서는 환경검출빈도가 높은 독성 VOC를 위주로 연구대상물질을 선정하는 과정에서 클로로포름이하의 휘발성이 매우 강한 저분자 VOC들은 포함되지 않았으므로 시료채취 과정에서 세 번째 관까지 도달하기 전에 대부분의 VOC가 첫 번째와 두 번째 흡착관에서 충분히 흡착되었기 때문으로 보인다.

여러 가지 흡착제로 조합된 다중흡착관의 VOC 채취능을 정량적으로 평가하기 위하여 동일한 량의 표준혼합가스를 함침한 단일흡착관(Carbotrap 기준)과 이중흡

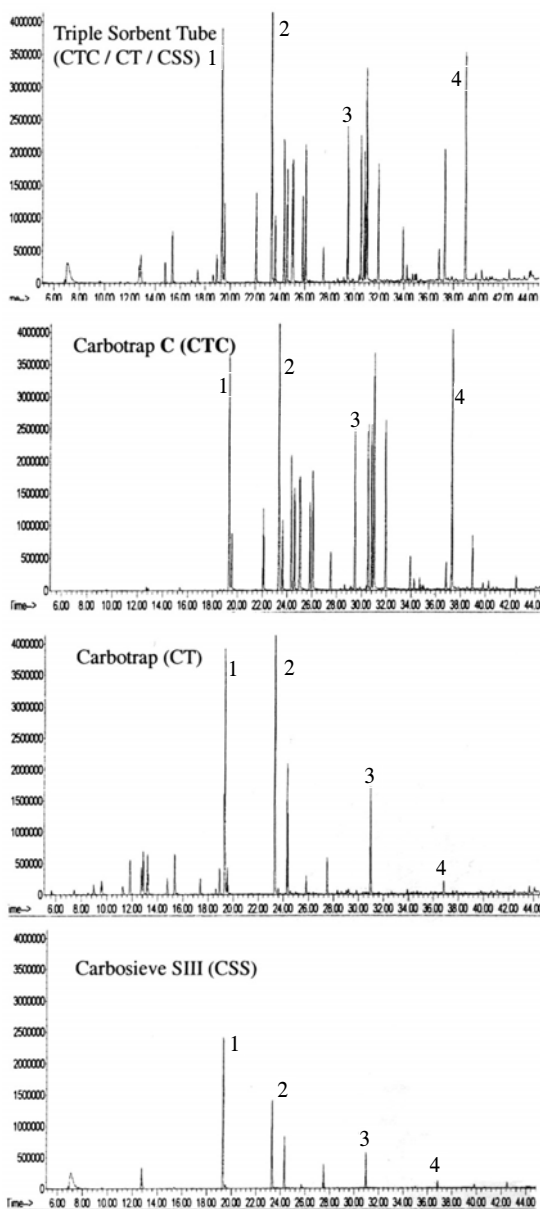


Fig. 5 An example of partitioning of VOC mixtures in each adsorbent packed in order of increasing absorbency in a triple sorbent tube (peak 1:  $d_6$ -benzene, peak 2:  $d_8$ -toluene, peak 3:  $d_{10}$ -ethylbenzene, peak 4:  $d_5$ -bromobenzene).

착관 및 삼중흡착관 각각에 대한 분석 자료를 각 흡착관에 대한 절대 감응계수로 정리하여 비교하였다(Fig. 6). Carbotrap을 기준으로 볼 때 대부분 분석 대상물질에

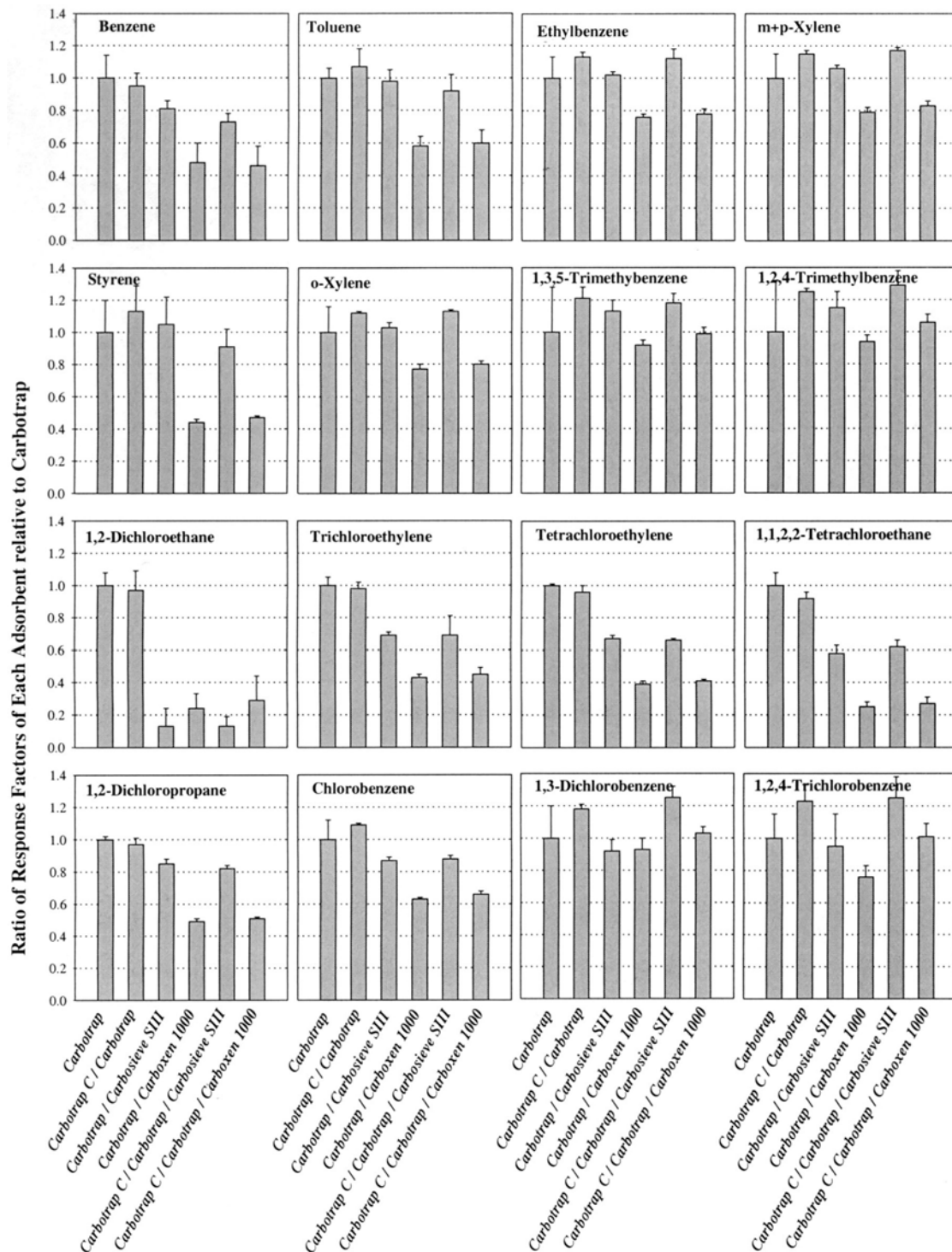


Fig. 6. Comparison of response factors for selected VOCs adsorbed on single and multi-sorbent tubes.

대해서 강한 흡착제가 충전되지 않은 이중흡착관의 흡착·열탈착 성능이 단일흡착관에 비해 80-120%의 범위에서 유사한 것으로 나타났다. 그러나 Carboxene1000이나 Carbosieve-SIII와 같이 강한 흡착제가 약한 흡착제의 뒤에 충전된 삼중흡착관의 경우 BTEX와 저분자 염화VOC에 대해서는 감도가 매우 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 저분자 물질의 경우 일부 시료가 약하거나 중간정도인 흡착제에서 파괴되어 강한 흡착제로 전달되어 흡착된 후, 열탈착시에 제대로 탈착이 일어나지 않음에 따라 회수율이 급격히 떨어지기 때문으로 보아진다.<sup>4,24</sup> 특히 Carbosieve-SIII 보다 비표면적이 더 큰 Carboxen 1000으로 충전된 다중 흡착관의 성능이 가장 떨어지는 것으로 보아 흡착제의 강도에 따라 탈착능 역시 영향을 받는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 이중과 삼중으로 충전된 다중 흡착관과 각 흡착제와 동일한 양으로 충전된 단일흡착관을 2단과 3단으로 연결한 흡착 시스템을 사용한 경우의 비교실험 결과, 1,1-dichloroethane, cis-1,2-dichloroethylene, 1,1,1-trichloroethane 그리고 carbon tetrachloride는 Carbosieve-SIII와 Carboxen 1000으로 충전된 다중흡착관에서는 열탈착이 되지 않는다는 사실을 확인하였다. 즉, 휘발성이 강한 4가지 대상물질들은 다중흡착관의 앞부분에 충전된 Carbotrap C나 Carbotrap에서는 파괴(break-through)되어 뒷부분에 충전된 Carbosieve-SIII나 Carboxen 1000에 흡착되었다고 볼 수 있다. 그 근거로는 앞에서 실험한 서로 다른 단일흡착관의 비교평가 결과에서도 이 4가지 물질들은 강한 흡착제인 Carbosieve-SIII와 Carboxen 1000에서 열탈착이 되지 않은 점을 들 수 있다. 그러나 swagelock adaptor를 사용하여 2단과 3단으로 연결한 다중흡착관을 각 단별로 별도로 분석한 결과에서는 중간에 위치한 Carbotrap 흡착관에서 이 4가지 대상물질들이 검출되는 것으로 나타났다. 즉, 이 4가지 대상물질들은 후단에 위치한 Carbosieve-SIII와 Carboxen 1000까지 전이되기 이전에 바로 앞에 충전된 Carbotrap에서 흡착된다는 사실을 알 수 있다. 그러나 단일관에 다중으로 흡착제를 충전한 경우에서 이 4가지 물질들의 회수율은 매우 낮은 것으로 나타났다. 그 이유는 함침된 표준물질이 분석 전까지 4 °C로 유지되는 냉장실에서 보관 중, Carbotrap에 흡착되어 있던 물질들이 확산에 의한 물질전달이 인접한 강한 흡착제 쪽으로 진행되었으며, 일단 강한 흡착제에 흡착된 물질은 열탈착이 제대로 이루어지지 않는 것으로 사료된다.<sup>4</sup> 따라

서 다중흡착관을 사용하여 환경대기 중 VOC를 채취할 때에는 흡착제의 충전량의 결과와 함께 시료의 보관기간을 최소화 하는 것 역시 중요한 사안이라고 사료된다. 그러나 아직까지 흡착관내에서의 확산에 의한 물질전달로 인한 시료 손실 가능성은 어디까지나 추론일 뿐이다. 이와 유사한 연구에서 이러한 현상 또는 가설이 보고된 바는 없으므로, 향후 이를 규명하기 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

### 3.3.2. 실제 현장시료에 대한 측정재현성 평가

흡착제를 이용한 VOC의 측정분석에서 시료 채취과정과 열탈착 및 분석과정 전반에 대한 총괄적인 정밀성(혹은 재현성) 및 정확성을 평가하기 위해서는 실제상황하의 동일한 조건에서 중복적으로 채취한 시료간의 분석결과로 상대오차를 비교·평가하여야만 한다.<sup>46</sup> 본 연구에서는 단일 흡착관에서의 경우와 동일하게 실제 현장시료에 대한 중복채취(duplicate sampling)을 통하여, 동시에 6개씩(단일흡착관 1개, 이중 3개, 3중 2개) 채취된 시료 쌍을 대상으로 분석대상물질의 측정결과에 대한 재현성과 정확성(단일표준흡착관에 대한)을 평가하였다(Table 7).

Table 7에 나타난 몇 가지 특징 중 하나는 Carbotrap C가 입구측에 충전된 이중흡착관이 Carbotrap만으로 충전한 흡착관 보다는 대체로 측정결과가 높게 나타나고 있다. 특히 나프탈렌 과 같이 휘발성이 상대적으로 낮은 VOC의 경우, 그 차이가 더 크게 나타나고 있다는 점이다. 따라서 Carbotrap C와 Carbotrap으로 조합된 이중 흡착관의 경우, 시료의 회수율이나 재현성이 단일 충전관 보다는 우수한 것으로 볼 수 있다. 또 다른 특징은 Carbosieve-SIII 혹은 Carboxene 1000과 같이 강한 흡착제가 후단에 장착된 삼중 흡착관의 경우, 전반적으로 측정 농도가 단일 흡착관에 비해 상대적으로 낮게 나타나는 결과를 보였다. 그 이유는 전술한 바와 같이 흡착제의 강도에 따른 열탈착 회수율의 저하 및 저온 농축과정에서 응결된 수분의 영향으로 시료 손실의 정도가 심하게 나타난 것으로 볼 수 있다. 따라서 강한 흡착제가 충전된 삼중흡착관을 대상으로 시료 중 수분의 영향으로 인한 측정 결과의 변동양상을 파악하기 위한 추가적인 실험을 수행하였다.

Table 7. Comparison of measured concentrations of VOCs collected by multi-sorbents tubes in real environments, being expressed as mean relative errors with respect to Carbotrap data (n=5)

| VOC                     | Mean concentration measured by single sorbent (Carbotrap) | Mean relative error with respect to Carbotrap adsorbent |                            |                           |   |  |
|-------------------------|---|---|----------------------------|---------------------------|---|--|
|                         |   | Double sorbent tube                                     |                            |                           | Triple sorbent tube                     |  |
|                         |   | Carbotrap-C/ Carbotrap                                  | Carbotrap/ Carbosieve-SIII | Carbotrap/ Carboxene-1000 | Carbotrap-C/ Carbotrap/ Carbosieve-SIII | Carbotrap-C/ Carbotrap/ Carboxene-1000 |
| Benzene                 | 2.5 ppb   | +1.3%   | -17.7%                     | -29.5%                    | -32.7%                                  | -55.5%                                 |
| Toluene                 | 17.5 ppb  | +7.5%   | -13.2%                     | -34.3%                    | -33.8%                                  | -75.4%                                 |
| Ethylbenzene            | 2.3 ppb   | +8.5%   | -14.5%                     | -40.4%                    | -37.8%                                  | -61.2%                                 |
| m+p-Xylene              | 5.8 ppb   | +6.5%   | -12.5%                     | -24.5%                    | -35.7%                                  | -55.3%                                 |
| Styrene                 | 0.7 ppb   | +13.2%  | -16.6%                     | -45.8%                    | -47.8%                                  | -54.8%                                 |
| o-Xylene                | 3.2 ppb   | +7.8%   | -24.4%                     | -30.4%                    | -30.5%                                  | -70.5%                                 |
| 1,3,5-TMB <sup>a)</sup> | 1.0 ppb   | +15.2%  | -24.7%                     | -54.5%                    | -43.3%                                  | -66.7%                                 |
| 1,2,4-TMB               | 1.8 ppb   | +12.3%  | -19.5%                     | -60.7%                    | -45.3%                                  | -58.6%                                 |
| Naphthalene             | 3.4 ppb   | +30.2%  | -24.5%                     | -45.3%                    | -52.0%                                  | -65.4%                                 |

a) TMB stands for trimethylbenzene.

### 3.3.3. 공기 중 수분이 다중흡착관의 측정결과에 미치는 영향

Carbosieve S-III나 Carboxene1000과 같이 강한 흡착력을 가진 흡착제를 사용할 경우, 가장 문제가 되는 점은 공기 중 수분의 흡착으로 인한 재현성 및 회수율의 저하 현상을 들 수 있다.<sup>13,24,25</sup> 따라서 저온농축장치 (cold trap)의 온도 설정에 따른 실제시료의 탈착정도를 비교하기 위하여 통상적인 -30 °C인 온도조건과는 별도로 4 °C 및 15 °C의 조건에 대하여 동일한 장소에서 중복채취한 다중흡착관을 대상으로 분석한 결과를 비교하였다 (Table 8). 이 때 cold trap에 사용한 흡착제는 설정 온도 상승에 따른 흡착능 저하현상을 보완하기 위하

여 Carbotrap 30 mg 뒤에 Carbosieve-SIII 10 mg을 back-up 용으로 충전한 이중 흡착관 (충전길이 약 3 cm)을 사용하였다. Table 8의 결과를 보면, 삼중흡착제의 경우 cold trap의 온도가 -30 °C로 설정된 경우보다는 4 °C로 설정한 조건에서 평균상대오차 (Carbotrap 단일 흡착관을 기준으로)가 가장 적게 나타남을 알 수 있다. 15 °C의 경우는 -30 °C보다는 나은 결과를 보였으나 온도 상승에 따른 흡착능이 저하로 인하여, 4 °C의 경우보다는 오차가 크게 나타났다. 따라서 친수성이면서 흡착력이 강한 흡착제로 충전된 다중흡착관을 사용할 경우 열탈착 장치의 저온농축단계에서의 온도 설정에 각 별히 유의하여야 할 것으로 사료된다.

Table 8. Comparison of measured levels of VOCs on triple-sorbents tubes analyzed by different temperature settings of cold trap, being expressed as mean relative errors with respect to Carbotrap data (n=5)

| VOC                    | Single sorbent (Carbotrap) | Triple sorbents (Carbotrap C / Carbotrap / Carbosieve-SIII) |        |        |
|------------------------|----------------------------|---|--------|--------|
|                        | -30 °C                     | -30 °C  | 4 °C   | 15 °C  |
| Benzene                | 0.7 ppb                    | -42.7%  | -24.7% | -31.3% |
| Toluene                | 9.3 ppb                    | -37.8%  | -17.3% | -33.1% |
| Ethylbenzene           | 3.5 ppb                    | -41.8%  | -21.8% | -27.2% |
| m/p-Xylenes            | 5.4 ppb                    | -45.7%  | -25.3% | -31.8% |
| Styrene                | 0.9 ppb                    | -54.8%  | -22.2% | -38.2% |
| o-Xylene               | 2.9 ppb                    | -50.4%  | -24.5% | -35.1% |
| 1,3,5-Trimethylbenzene | 0.8 ppb                    | -43.5%  | -30.5% | -36.6% |
| 1,2,4-Trimethylbenzene | 1.5 ppb                    | -65.3%  | -25.6% | -35.0% |
| Naphthalene            | 1.2 ppb                    | -49.0%  | -27.3% | -37.1% |

\* Cold trap was packed with Carbotrap (30 mg) and Carbosieve-SIII (10 mg)

다중흡착관에 대한 저온농축장치의 최적조건을 찾기 위한 실험과는 별도로 본 연구에서는 공기 중 수분이 VOC 시료채취과정에서 미치는 영향을 파악하기 위하여 수분제거장치를 부착한 시료채취 장치와 부착하지 않은 장치를 구성하여 수분제거가 측정결과에 미치는 효과를 평가하였다. 즉, 본 실험은 습도가 많은 환경에서 공기시료를 흡인할 경우 분석대상물질의 손실없이 수분만을 제거할 수 있도록 고안된 Nafion dryer (Model MD-050-24F, Perma Pure Inc. USA)를 이용하여 인위적으로 저습환경과 고습환경을 조성하여 VOC시료를 채취하였다.

VOC시료채취에 사용된 흡착관은 넓은 영역의 VOC 시료를 채취하고자 Carbotrap C 100 mg, Carbotrap 300 mg과 Carbosieve SIII 150 mg을 Multi-bed형태로 충전하여 사용하였다. 또한 저습환경의 경우 온도는 22~23 °C, 습도는 22~24%정도를 유지하였다. 반면에 고습환경의 경우 온도는 20~22 °C를 유지하였고, 습도는 인위적인 조절을 위해 가습기를 이용하여 80~84% 정도를 유지하였다. 특히 오염물질의 배출강도를 조절하고자 석유난로의 연소 및 흡연행위를 인위적으로 조절하였으며, 그 결과는 분석대상물질 중에서 농도가 검출된 항목만을 정리하여 Table 9에 나타내었다. 이때 열탈착 장치의 cold trap은 4 °C인 조건에서 분석을 수행하였다.

Table 9에서 나타난 바와 같이 습도를 조절하지 않은 일반환경, 즉 저습환경에서는 Nafion dryer의 장착유무에 관계없이 대체적으로 분석대상물질의 농도변화에 영향을 미치지 않은 것으로 판단되나, 수분조절을 고려

한 고습환경의 경우 전반적으로 BTEX를 포함한 분석대상물질이 Nafion dryer를 장착하지 않은 흡착관에서도 Nafion dryer를 장착한 흡착관에서 다소 농도가 높게 나타난 것으로 조사되었다. 따라서 상대습도가 80~90%이상인 고습한 환경에서 흡착력이 강한 흡착제를 back-up으로 충전한 다중흡착제를 이용할 경우, 사전에 시료채취에 영향을 주지 않는 Nafion dryer와 같은 제습장치를 흡착관 전단에 설치하는 것이 필요하다고 사료된다.

#### 4. 결 론

- 1) 표준시료와 현장시료에 대한 비교평가에서, Tenax TA와 Carbopack B는 Carbotrap과 비슷한 특성을 가진 흡착제로서 Carbotrap에 비해 열탈착 성능 역시 대동소이한 것으로 나타났다. 따라서 이들 흡착제는 BTEX 및 유기염소계통 VOC를 포함하는 독성 VOC의 시료채취에 가장 적합한 흡착제로 사료된다.
- 2) 약한 흡착제인 Carbotrap C는 표준시료에 대해서 열탈착 성능이 떨어지지만, 상대적으로 휘발성이 약한 물질에 대한 열탈착 성능은 좋은 것으로 나타났다. 현장시료에 대해서는 전반적으로 Carbotrap 과 비슷한 성능을 보였다. 그러나 Carbosieve-SIII 및 활성탄은 흡착력이 너무 강하여, 표준시료와 현장시료에 대해 완전한 탈착을 시키지 못하는 것으로 나타났다.

Table 9. Ratios of VOC levels measured by triple sorbents (Carbotrap C / Carbotrap / Carbosieve-SIII) tubes with a Nafion dryer to those without a dryer at different humidity conditions

| VOC                    | With/without a dryer (Mean $\pm$ S.D, n=5) |                     |
|------------------------|--|---------------------|
|                        | Lower than 30% R.H                         | Higher than 80% R.H |
| Chloroform             | 1.25 $\pm$ 0.23                            | 5.35 $\pm$ 1.23     |
| Benzene                | 1.05 $\pm$ 0.05                            | 2.37 $\pm$ 0.54     |
| Carbon Tetrachloride   | 1.03 $\pm$ 0.08                            | 3.35 $\pm$ 2.45     |
| Toluene                | 1.08 $\pm$ 0.05                            | 2.88 $\pm$ 1.34     |
| Ethylbenzene           | 1.10 $\pm$ 0.03                            | 1.25 $\pm$ 0.15     |
| m/p-Xylenes            | 1.05 $\pm$ 0.05                            | 1.28 $\pm$ 0.20     |
| Styrene                | 1.03 $\pm$ 0.08                            | 1.05 $\pm$ 0.12     |
| o-Xylene               | 1.07 $\pm$ 0.05                            | 1.25 $\pm$ 0.27     |
| 1,3,5-Trimethylbenzene | 1.00 $\pm$ 0.01                            | 0.89 $\pm$ 0.18     |
| 1,2,4-Trimethylbenzene | 0.98 $\pm$ 0.02                            | 0.85 $\pm$ 0.23     |

Note : Packing materials and low temperature of the cold trap during the thermal desorption for samples collected by triple sorbents tubes were 30 mg of Carbotrap backed up by 10 mg of Carbosieve-SIII at 4 °C.



- 3) 표준시료와 현장시료에 대한 비교평가에서, Chromosorb 102, Chromosorb 106, Porapak Q는 열적 안정성이 낮은 흡착제로서, 표준시료에 대해서 Carbotrap과 비슷하거나 다소 낮은 열탈착 성능을 보였다. 그러나 artifact의 생성으로 인하여 분석대상물질의 정성 및 정량에 적절하지 않으므로 환경대기중 미량 VOC 측정에는 그리 적합하지 않은 것으로 판단된다.
- 4) 다중 흡착관의 경우 Carbotrap C와 Carbotrap으로 조합된 이중 흡착관의 성능이 가장 뛰어났다. 그러나 강한 흡착제를 back-up 용으로 충전한 삼중 흡착관의 경우는 수분문제에 인하여 열탈착 조건 설정에 매우 민감한 것으로 나타났다. 본 연구의 결과 삼중흡착관의 경우, -30 °C의 저온 농축 보다는 강한 흡착제를 농축장치(cold trap)에 충전하고 약 4 °C에서 운전하는 것이 가장 효과적인 것으로 나타났다.
- 5) Nafion dryer를 이용하여 시료채취과정에서 제습 효과를 조사한 결과, 삼중흡착관의 경우 습도가 80~90%이상인 고습하에서는 제습을 하지 않을 경우 재현성과 감도가 현저히 저하하는 현상을 확인하였다. 따라서 공기 중 수분이 많은 시료에 흡착법을 적용할 경우 소수성 흡착제를 사용하는 것이 매우 중요한 사안임을 알 수 있다.
- 6) 본 연구에서는 연구대상 물질을 C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>의 방향족 탄화수소와 비점이 80 °C 이상인 C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub> 염화탄화수소 중 독성이 강한 물질들을 대상으로 하였다. 오존 전구물질 등과 같이 휘발성이 강한 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>계통의 올레핀계 탄화수소에 대해서 흡착법을 적용할 경우 제한요인이 많으므로, 본 연구의 결과를 토대로 이들 물질에의 직접적인 응용에는 세심한 주의가 필요하다고 사료된다.

### 감사의 글

이 논문은 2003학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 것임.

### 참고 문헌

1. WHO, *Guidelines for Air Quality*, WHO, Geneva, 190 p.(2000).
2. Field, R. M. Goldstone, J. Lester and R. Perry, *Atmos. Environ.*, **26A**, 2983-2996(1992).
3. W.A. McClenny, J.D. Pleil, G.F. Evans, K.D. Oliver, M.W. Holdren, and W.T. Winberry, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**, 1308-1318(1991).
4. E. Woolfenden, E., *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **47**, 20-36(1997).
5. Winberry, Jr., W.T., Murphy, N.T. Riggan, R.M., *Methods for Determination of Toxic Organic Compounds in Air-EPA Method*, Noyes Data Corporation, New Jersey, 583 p.(1988)
6. USEPA, *Compendium of Method (TO-17) for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air* (2nd ed.), EPA/625/R-96/010b (1997).
7. D. Brymer, L.D. Ogle, C.J. Johnes and D.L. Lewis, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 188-195(1996).
8. K.D. Oliver, J.D. Pleil and W.A. McClenny, *Atmos. Environ.*, **20**, 1403-1411(1986).
9. A.R. Gholson, R.K.M. Jayanty and J.F. Storm, *Anal. Chem.*, **62**, 1899-1902(1990).
10. C.C. Chan, L. Vainer, J.W. Martin and D.T. Williams, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **40**, 62-67(1990).
11. D. Heavner, M.W. Ogden and P.R. Nelson, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1737-746(1992).
12. R.A. Jenkins, A. Palausky, R.W. Counts, C.K. Bayne, A.B. Dindal, and M.R. Guerin, *J. Exp. Anal. Environ. Epidemiol.*, **6**, 473-502(1996).
13. J. Dewulf and H.V. Langenhove, *Atmos. Environ.*, **31**(20), 3291-3307(1997).
14. S.O. Baek, Y.S. Kim and R. Perry, *Atmos. Environ.*, **31**(4), 529-544(1997).
15. H. Rothweiler, *Atmos. Environ.*, **25B**, 231~235 (1991).
16. J.F. Walling, J.E. Bumgarner, D.J. Driscoll, C.M. Morris, A.E. Riley and L.H. Wright, *Atmos. Environ.*, **20**, 51-57(1986).
17. X.L. Cao and C.N. Hewitt, *J. Chromatogr.*, **627**, 219-226(1992).
18. A. Venema, N. Kampstra and J.T. Sukkel, *J. Chromatogr.*, **269**, 179-182(1983).

19. B. Zielinska, J. Arey, T. Ramdahl, R. Atkinson and A.M. Winer *J. Chromatogr.*, **363**, 382-386 (1986).
20. P. Ciccioli, E. Brancaleoni, A. Cecinato, R. Sparapini and M. Frattoni, *J. Chromatogr.*, **643**, 55-69(1993).
21. W.A. McClenny, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **45**, 792-800(1995).
22. C.Y. Ma, J.T. Skeen, A.B. Dindal, C.K. Bayne, and R.A. Jenkins, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 853-859(1997).
23. 백성옥, 황승만, 박상곤, 전선주, 김병주, 허귀석, *한국대기환경학회지*, **15**(2), 121-138 (1999).
24. V. Camel and M. Caude, *J. Chromatogr. A*, **710**, 3-19 (1995).
25. C.A. McCaffrey, J. MacLachlan and B.I. Brookes, *Analyst*, **119**, 897-902(1994).