

휘발성 유기화합물의 실시간 모니터링을 위한 휴대형 GC의 성능 평가

유동욱 · 선영식 · 오준식[†] · 이봉윤[‡] · 김현식^{‡,*} · 정광우*

원광대학교 화학과

(주)다인템

[‡]한국기초과학지원연구원 연구장비개발부

(접수 2020. 4. 15; 게재확정 2020. 7. 11)

Performance Evaluation of a Portable GC for Real-time Monitoring of Volatile Organic Compounds

Dong-Wook You, Yeong-Sik Seon, Jun-Sik Oh[†], Bongyoon Yi[‡], Hyun Sik Kim^{‡,*}, and Kwang-Woo Jung*

Department of Chemistry and Wonkwang Institute of Materials Science and Technology, Wonkwang University,

460 Iksandaero, Jeonbuk 54538, Korea.

[†]Dyntem Corporation, 460 Iksandaero, Iksan, Jeonbuk 54538, Korea.

[‡]Center for Scientific Instrumentation, Korea Basic Science Institute, 162 Ueongudanji-ro, Cheongju,

Chungcheongbuk-do 28119, Korea. *E-mail: kwjung@wku.ac.kr, fticr@kbsi.re.kr

(Received April 15, 2020; Accepted July 11, 2020)

요약. 대기 중 미량의 휘발성 유기화합물을 실시간으로 측정할 수 있는 휴대형 GC의 성능을 평가하였다. 휴대형 GC의 크기는 $35 \times 26 \times 15 \text{ cm}^3$, 무게는 5 kg으로 소형·경량이고, 24 VDC, 1 A (최대 3.2 A)의 저전력을 소모하며 공기를 운반 기체로 사용하므로 별도의 가스 실린더를 필요로 하지 않는다. 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 1 ppmv와 20 ppmv 시료의 크로마토그램에 대한 피크 면적의 상대표준편차(RSD)는 각각 3.79%, 0.48% 이하이고, 머무름 시간의 RSD는 각각 0.40%와 0.08% 이하로 우수한 재현성을 보였다. 또한 방법검출한계(MDL)는 0.09 ppmv로 낮은 검출한계를 나타냈다. 길이 30 m, 내경 0.28 mm의 분리 컬럼을 사용하여 10분 이내의 측정 조건에서 구한 피크용량과 분해능은 다양한 혼합 샘플도 정량 및 정성 분석이 가능함을 입증하였다. 특히 27시간 동안 연속적으로 80회의 분석을 수행하였을 때 관찰된 크로마토그램의 피크 세기와 머무름 시간의 RSD가 각각 2.4%, 0.5% 이하로 좋은 재현성을 보였다. 따라서 본 연구의 휴대형 GC는 실내외 그리고 산업 현장에서 배출되는 휘발성 유해가스의 탐지는 물론 화학 물질의 유출사고에 대응하여 실시간 모니터링 할 수 있는 측정 장비로 활용될 수 있으리라 기대된다.

주제어: 휴대형 GC, 재현성, 검출한계, 분리능, 휘발성 유기 화합물

ABSTRACT. Performance of a portable GC that can be utilized for the real time determination of volatile organic compounds in air was evaluated. It employs purified/compressed ambient air as the carrier gas eliminating the need for high pressure gas tanks. The compact system with dimensions of $35 \times 26 \times 15 \text{ cm}^3$ and weight of 5 kg is powered by either a 24 V DC external adapter or battery pack. Chromatograms of the mixture sample including benzene, toluene, ethylbenzene, and *o*-xylene at concentrations of 1 ppmv and 20 ppmv represent a good reproducibility: 3.79% and 0.48% relative standard deviations (RSDs) for peak area variations; 0.40% and 0.08% RSDs for retention times. The method detection limit was 0.09 ppmv. A 30 m long, 0.28 mm I.D. column operated at an optimal condition yielded a peak capacity of 61 with good resolution for a 10 min isothermal analysis. The relative standard deviations (RSD) of the peak area variations and retention times during consecutive measurements over 27 h were less than 2.4%RSD and 0.5%RSD, respectively. Thus, this instrument makes it suitable for continuous and field analysis of low-concentration VOC mixtures in the indoor/outdoor environment as well as the spillage accident of hazardous chemicals.

Key words: Portable GC, Reproducibility, Detection limit, Resolution, Volatile organic compounds

서론

유기 용제를 사용하는 산업 현장 뿐만 아니라 차량의 배기가스, 쓰레기 매립지, 그리고 건축 자재 등의 도시 환

경에서도 휘발성 유기 화합물(VOCs)이 지속적으로 발생한다.¹⁻⁴ 벤젠을 비롯한 대개의 VOCs 성분들은 유독성과 중독성이 강해 피부 노출이나 호흡 시 뇌와 신경에 매우 치명적인 영향을 미치는 발암 물질로 알려져 있다.^{5,6} 이에

따라 세계보건기구는 VOCs의 상시 측정과 관리에 대한 중요성을 제시하고 있으며,⁷ 우리나라도 35종의 독성물질을 특정 대기유해물질로 지정하여 배출 허용 기준을 강화하는 등 대기 환경 보전을 위해 노력하고 있다.^{8,9}

현재까지 VOCs의 측정은 가스 크로마토그래피(GC)를 이용한 분석 방법이 가장 널리 사용되고, 검출 방법은 불꽃 이온화 검출기와 질량 분석기를 주로 사용하였다.^{10,11} 그러나 이와 같은 장비는 부피가 크고 무거워서 현장에서 직접 측정하는 것이 불가능하다. 따라서 최근에는 VOCs에 대해 높은 감도를 갖는 광이온화 검출기(PID; photoionization detector)와 결합한 휴대형 GC가 개발되고 있다.¹²⁻¹⁵

본 연구에서는 대기 중 VOCs의 상시 모니터링을 목적으로 개발된 휴대형 GC/PID의 성능 평가를 수행하였다. 이를 위해 한국기초과학지원연구원과 공동으로 대표적인 4가지 성분(벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌)의 농도에 따른 직선성과, 재현성, 검출한계, 그리고 분리능을 측정하고 이를 상용 GC의 성능과 비교하였다.

실 험

평가 장비

Fig. 1은 원광대학교와 (주)다인템에서 독자 개발한 휴대형 GC의 핵심 부품 및 가스 흐름을 나타낸 개략도와 장치 사진, 그리고 현장에서의 측정 모습을 보여준다.^{16,17} 휴대형 GC는 샘플링 loop, 10-port valve, electronic pressure control (EPC), 분리 컬럼 모듈, PID(Baseline, silver label, 10.6 eV)로 구성된다. 모든 가스 흐름 경로에는 내경 1 mm의 stainless steel tubing을 사용하였다. 본 연구팀에서 자체 개발한 EPC는 proportional valve(VSO low flow, 0.003² orifice, Parker-Hannifin Corp.), 압력 chamber, 제어보드를 일체형으로 제작하여 소형이면서도 유량을 정밀하게 제어할 수 있다. 분석 가스는 다이어프램 펌프 1(KNF, NMP-015B)로 흡입하여 100 μ L 부피의 샘플링 loop를 채운다. 10-port valve(VICI, DV22-3110)는 actuator gas로 위치 전환되며 샘플링 모드와 분석 모드의 가스 흐름이 각각 결정된다. 다이어프램 펌프 2(KNF, NMP850KNDC)는 공기를 압축하여 운반 기체로 공급하는데 대기 중에 포함되어 있는 수분과 유기물을 제거하기 위해 0.5 g의 Carboxen B(Supelco, 60/80 mesh)와 1.0 g의 Carboxen 1000(Supelco, 60/80 mesh)으로 채워진 scrubber에 공기를 통과시킨다.¹⁸ Scrubber는 내경이 9 mm이고 직경 길이가 80 mm인 알루미늄 재질의 원통형으로 가공하였다. 따라서 수소(H₂), 질소(N₂), 헬륨(He) 등의 고순도 기체를 사용하는 기존의 상용 GC와는 달리 휴대형 GC는 가스 실린더를 필요로 하지 않는다.

Loop로 채워진 시료는 10-port valve에 의해 분석 모드로

전환되면서 운반 기체와 함께 길이 30 m, 내경 0.28 mm의 모세관 컬럼(Restek, MXT-1, 1 μ m df dimethyl-polysiloxane)을 통과하는 동안 성분 별로 분리된 후 PID에 의해 감지된다. 컬럼의 온도를 200 °C까지 가변할 수 있어 환경부에서 지정한 유해성대기감시물질 중 중금속 화합물들을 제외하고 모든 성분의 분리가 가능하다. 여기서 사용된 PID는 Isobutylene을 기준으로 5 ppb ~ 20 ppm의 측정 범위를 갖는다. 휴대형 GC의 크기는 35 × 26 × 15 cm³이고, 무게는 5.0 kg으로 현장에서 실시간 측정이 용이하다(Fig. 1b와 Fig. 1c). 110-240 VAC/24 V 전원은 물론 외장 배터리도 사용할 수 있다. 본 연구에서 사용한 외장 배터리(볼타코리아, Volk-1, 12V 14Ah)는 10분에 한번씩 분석을 수행할 경우 10 시간 이상 연속 측정이 가능하다. 24 VDC 전원의 경우 동작 초기엔 컬럼의 온도를 올리기 위해 최대 3.2 A를 사용하고, 컬럼의 온도가 안정된 후 1 A 이하만을 소모한다. 휴대형 GC에 내장된 태블릿-PC(imuz, μ PAD-W8II)로 실험조건을 설정하고 측정 결과를 분석할 수 있다.

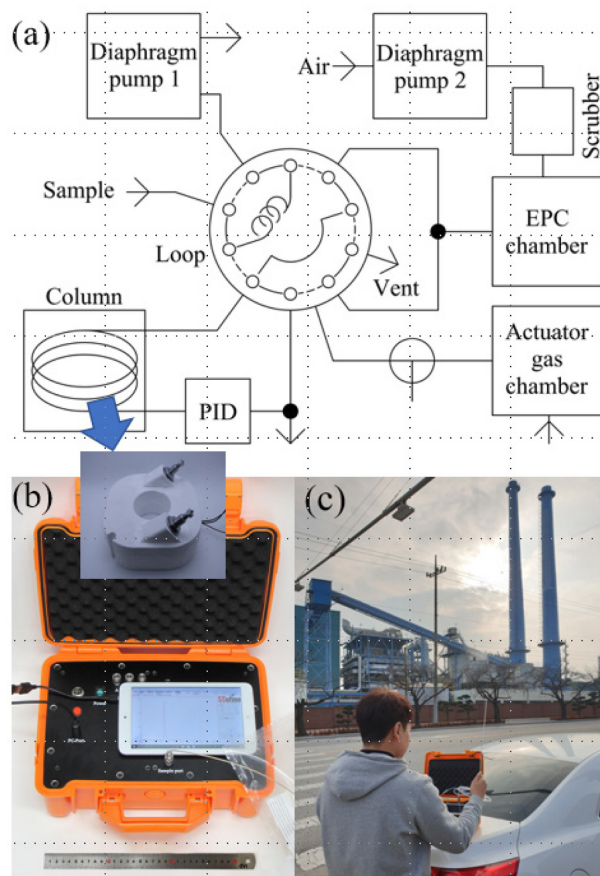


Figure 1. (a) Schematic diagram of a portable GC with ambient air as the carrier gas. Photographs of a portable GC showing (b) complete system with built-in tablet computer and (c) field measurements. EPC, electronic pressure control; PID, photoionization detector.

표준 시료

환경부의 실내 공기질법에서 지정된 대상물질 17 종 중 VOCs의 대표적인 성분인 벤젠(B), 톨루엔(T), 에틸벤젠(E), 자일렌(X) 화합물 4 종을 선정하여 측정하였다.^{19,20} BTEX 화합물은 이온화 에너지가 모두 9.25 eV 이하이기 때문에 본 연구에서 사용된 PID(10.6 eV)는 BTEX를 높은 감도로 검출할 수 있다.¹⁴ 벤젠(HPLC grade, ≥ 99.9%), 톨루엔(anhydrous, 99.8%), 에틸벤젠(anhydrous, 99.8%), *o*-자일렌(HPLC grade, 98%), *m*-자일렌(anhydrous, ≥ 99%)의 고순도 시료는 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 혼합시료의 제조에 사용하였다. 5 L 또는 10 L 부피의 테들러 백에 점포 시린지(Restek, Cat #21276)로 고순도 공기를 채운 후, 액체 시료들을 마이크로 시린지(Hamilton, gastight syringe)로 계산된 양만큼 주입하여 50 ppmv의 고농도 BTEX 혼합물을 제조하였다. 상온에서 BTEX의 증기압은 각각 95.3, 21.0, 10.0, 7.0 mmHg로 1 기압 상태의 공기로 채워진 테들러 백 안에서 쉽게 기화한다. 낮은 농도의 시료를 제작하기 위해 고순도 공기를 미리 채운 테들러 백에 고농도 시료를 일정량 넣는 방법으로 희석하여 20 ppmv, 10 ppmv, 5 ppmv, 1 ppmv의 시료를 제조하였다.

성능 평가 항목

휴대형 GC의 재현성, 농도와 피크 면적에 대한 검정곡선, 검출한계, 분리 컬럼의 효율성 등을 평가하고 상용 GC와 대조하였다.

재현성: 동일한 실험조건에서 시료를 반복 측정했을 때 크로마토그램의 피크 면적과 머무름 시간의 일치 정도이다. 재현성의 평가지표로 분석결과의 신뢰도를 나타내는 상대표준편차(RSD)를 활용하였다.

$$\% \text{RSD} = \frac{\text{반복 측정한 데이터의 표준편차}}{\text{반복 측정한 값의 평균}} \times 100$$

직선성 결정계수: 1에 가까운 직선성 결정계수(R^2)를 가질 경우 분석된 피크의 면적 또는 피크 세기로부터 시료의 농도를 신뢰도 높게 계산할 수 있다. 1~50 ppmv 사이의 5개 농도 시료를 측정하고 피크 면적으로부터 검정곡선을 그린 후 직선성 결정계수를 구한다.

검출 한계: 방법검출한계(MDL)는 시료를 검출할 수 있는 최소량으로, 측정에 영향을 미칠 수 있는 모든 과정을 포함하여 평가되는 계산 방법이다. 따라서 GC에서 화합물의 존재 여부를 판단할 수 있는 중요한 척도이다. 검출 한계 부근 농도의 표준가스를 7회 반복 측정하여 얻은 피크 면적 값의 상대표준편차에 3.14(7회 반복분석에 대한 99% 신뢰구간에서의 *t*-분포 값)를 곱하여 구한다.²¹

$$\text{MDL} = \frac{\% \text{RSD of peak area}}{100} \times \text{conc. (ppmv)} \times 3.14$$

분리 컬럼의 효율성 평가: 10분 이내에 BTEX를 모두 분리할 수 있는 실험 조건을 설정하여 분리 컬럼의 머무름 인자, 피크 용량 그리고 분리능 등을 평가하였다. 컬럼의 head pressure는 8 psig, 컬럼의 온도는 50 °C로 설정하였다. 에틸벤젠과 가까운 머무름 시간을 갖는 *m*-자일렌을 포함한 5종의 BTEX 혼합물(각 5 ppmv)에 대한 분리능을 평가하였으며, 운반기체의 평균 유속을 측정하기 위해 소량의 클로로에틸렌($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) 화합물을 혼합기체에 추가하였다.

결과 및 고찰

크로마토그램과 검정곡선

1~50 ppmv 범위에서 5가지 농도의 BTEX 시료에 대한 휴대형 GC와 상용 GC (Agilent 7890B-5977A GC-MSD)의 크로마토그램을 비교하였다. 두 측정 장비의 실험 조건은 Table 1과 같다. Fig. 2는 4가지 성분의 BTEo-X 혼합물이

Table 1. Operating parameters of the portable and benchtop GCs.

	휴대형 GC/PID	상용 GC/MSD
Column	MXT-1 (30 m * 0.28 mm * 1.0 μm)	
Carrier gas	Ambient air	He
Detector	PID (40 °C)	MSD (70 eV)
Column temperature		80 °C
Head pressure	24 psig	17.4 psig
Sampling loop		100 μL

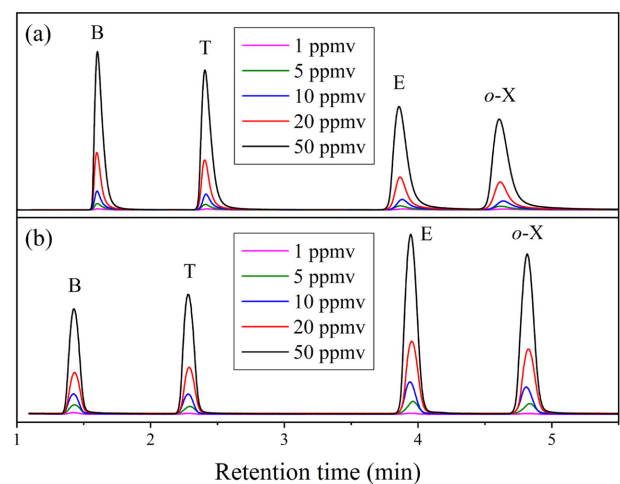


Figure 2. Isothermal chromatograms of benzene (B), toluene (T), ethylbenzene (E), and *o*-xylene (*o*-X) measured with (a) a portable GC and (b) a benchtop GC/MSD. Operating condition is summarized in Table 1.

잘 분리되며 농도가 증가함에 따라 각 피크의 세기도 증가함을 보여준다. 두 측정 장비의 컬럼 온도가 80 °C로 동일하지만 각 성분의 머무름 시간이 약간의 차이를 보이는 것은 컬럼의 head pressure와 운반 기체가 서로 다르기 때문이다. 특히 동일한 head pressure 조건이라 하더라도 상용 GC는 진공 조건의 질량 분석기(mass spectrometric detector, MSD)를 검출기로 사용하기 때문에 휴대형 GC/PID와 머무름 시간이 달라지게 된다. 휴대형 GC의 크로마토그램(Fig. 2a)은 상용 GC의 크로마토그램(Fig. 2b)에 비해 피크 폭이 조금 더 넓고 약간의 꼬리 끌기(tailing)가 관찰되는데 이것은 PID의 고유한 응답 시간이 느리기 때문이다.²²

앞서 설명한대로 검출기의 종류가 달라 두 장비에서 측정된 성분들의 상대적인 감도는 다르지만 시료의 농도가 증가함에 따라 피크의 세기도 비례하여 증가하였으며 검정곡선을 통해 농도의존성을 확인하였다. Fig. 3은 1~50 ppmv 범위의 벤젠 시료를 휴대형 GC와 상용 GC로 측정하여 피크 면적으로부터 검정곡선을 그린 결과이다. 두 장비 모두 측정 농도 범위에서 우수한 직선성(linearity)을 보였으며 결정계수(R^2)가 각각 0.9990(휴대형 GC)와 0.9999(상용 GC) 이었다. 벤젠뿐만 아니라 다른 성분들에 대해서도 상용 GC에서 측정된 R^2 는 0.999이고, 휴대형 GC는 0.997이상을 나타냄으로써 충분히 비교할 만한 성능임을 확인하였다(Table 2).

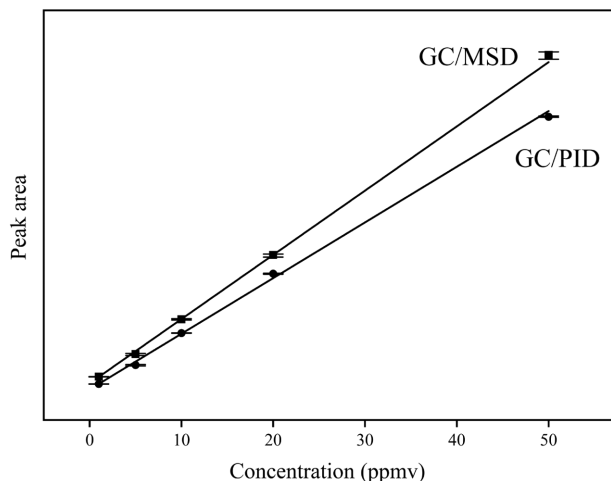


Figure 3. Calibration curves of benzene vapor ranging from 1 ppmv to 50 ppmv obtained from the portable and benchtop GCs.

Table 2. Calibration data of benzene, toluene, ethylbenzene, and *o*-xylene in the concentration range of 1~50 ppmv.

Compound	Conc. Range (ppmv)	휴대형 GC/PID			Agilent 7890B/MSD		
		Slope	Intercept	R^2	Slope	Intercept	R^2
Benzene	1~50	829.15	-259.91	0.9990	1014611	-685559	0.9999
Toluene	1~50	704.92	-295.64	0.9984	1210961	-2083158	0.9989
Ethylbenzene	1~50	864.32	-206.48	0.9983	2082582	-3156471	0.9993
<i>o</i> -Xylene	1~50	867.84	-178.90	0.9974	1982428	-3509574	0.9988

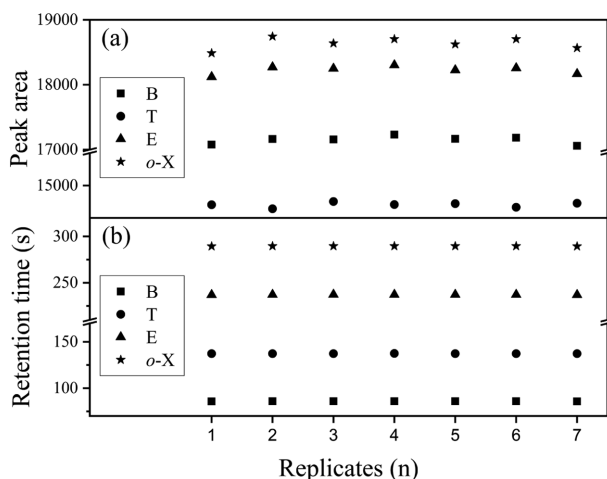


Figure 4. Stability test of a 4-component aromatic mixture for 7 consecutive measurements: (a) response peak intensity; (b) retention time (■ : benzene, ● : toluene, ▲ : ethylbenzene, ★ : *o*-xylene).

측정 재현성

1 ppmv와 20 ppmv의 BTEX 시료를 각각 연속 7회 측정하여 휴대형 GC의 재현성을 평가하였으며 실험 조건은 Table 1과 같다. Fig. 4는 측정 반복 횟수에 따른 피크 면적과 머무름 시간의 변화를 보여준다. Table 3에는 측정된 데이터의 평균값과 각각의 RSD 결과를 요약하였다. 1 ppmv 시료에서 가장 큰 피크 면적을 갖는 에틸벤젠의 RSD는 3.79%이지만, 다른 성분들은 모두 2.5% 이하의 비교적 좋은 재현성을 보였다. 또한 20 ppmv의 높은 농도 시료를 측정했을 때는 모든 성분들이 0.48%RSD 이하였으며 머무름 시간의 경우는 두 가지 농도에서 각각 0.40%RSD와 0.08%RSD 이하로 매우 훌륭한 재현성을 나타냈다.

방법검출한계(MDL)

Table 4는 휴대형 GC와 상용 GC의 방법검출한계를 측정하여 비교한 것이다. 먼저 상용 GC로 BTEo-X 혼합시료(각 20 ppmv)를 7회 측정하여 피크 면적 값의 상대표준편차로부터 벤젠(0.81 ppmv), 톨루엔(1.15 ppmv), 에틸벤젠(2.09 ppmv), *o*-자일렌(2.66 ppmv)의 방법검출한계 값을 얻었고, 실험 1의 결과를 바탕으로 1 ppmv 농도의 BTEo-X 혼합시료를 다시 7회 측정하여 결과 벤젠(0.06 ppmv), 톨루엔

Table 3. Reproducibility of peak area and retention time (RT) of benzene, toluene, ethylbenzene, and *o*-xylene at concentrations of 1 ppmv and 20 ppmv

Compound	1 ppmv				20 ppmv			
	Area	%RSD	RT	%RSD	Area	%RSD	RT	%RSD
Benzene	466.93	2.06	106.79	0.10	17147.57	0.35	107.32	0.08
Toluene	402.78	2.27	155.46	0.35	14702.23	0.26	156.41	0.08
Ethylbenzene	597.66	3.79	240.36	0.37	18227.76	0.35	242.54	0.08
<i>o</i> -Xylene	502.20	2.49	283.84	0.40	18638.37	0.48	286.23	0.08

Table 4. Comparison of method detection limit (MDL) between the portable GC and benchtop GC

Compound	Agilent 7890B/MSD		휴대형 GC/PID
	실험 1 (20 ppmv)	실험 2 (1 ppmv)	실험 3 (1 ppmv)
Benzene	0.81	0.06	0.04
Toluene	1.15	0.07	0.04
Ethylbenzene	2.09	0.04	0.09
<i>o</i> -Xylene	2.66	0.03	0.06

(0.07 ppmv), 에틸벤젠(0.04 ppmv), *o*-자일렌(0.03 ppmv)의 방법검출한계 값이 얻어졌다. 휴대형 GC의 경우에도 동일한 실험 과정을 통하여 검출한계를 결정할 수 있었으며 그 결과는 벤젠(0.04 ppmv), 톨루엔(0.04 ppmv), 에틸벤젠(0.09 ppmv), *o*-자일렌(0.06 ppmv)이었다. 이러한 결과는 상용 GC의 검출한계와 대등하며 별도의 농축장치 없이 대기 중 VOCs를 ppb 수준으로 측정할 수 있음을 입증하는 것이다. 특히 미국 국립 직업안전위생연구소(NIOSH)에서는 벤젠의 경우 시간 가중 평균 노출 기준(TWA)을 0.1 ppmv, 단시간 노출 기준(STEL) 기준을 1 ppmv으로 권고하고 있다는 점을 감안하면,²³ 휴대형 GC는 이들 기준을 밑도는 우수한 검출 감도를 가짐을 확인할 수 있었다.

최적 실험 조건에서 컬럼의 효율성 평가

Fig. 5는 컬럼의 효율성을 평가하기 위해 5 ppmv의 BTE*m*, *o*-X를 50 °C의 등온 조건에서 측정한 크로마토그램이다. 컬럼의 head pressure는 8 psig이다. 각 피크의 머무름 시간과 반치폭을 측정하여 컬럼의 효율성을 평가할 수 있는 다양한 인자들을 계산하여 Table 5에 정리하였다.

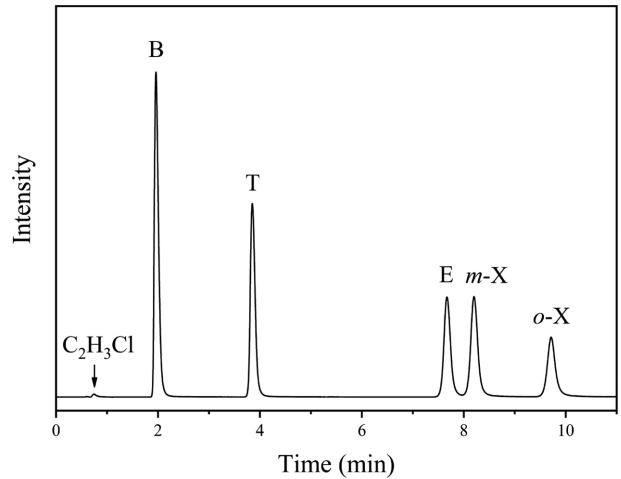


Figure 5. Isothermal chromatogram of a benzene (B), toluene (T), ethylbenzene (E), *m*-xylene (*m*-X), and *o*-xylene (*o*-X) mixture (5 ppmv each) at 50 °C column temperature.

30 m의 분리 컬럼을 이동하는 운반 가스의 평균 유속(\bar{u})을 구하는 식은 다음과 같다.

$$\bar{u}(\text{cm/s}) = \frac{\text{Column length } (L, \text{cm})}{t_m}$$

여기서 t_m 은 컬럼의 고정상과 상호 작용이 거의 없는 것으로 알려진 클로로에틸렌($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$)의 머무름 시간이다. Fig. 5에서 $t_m = 44.7 \text{ s}$ 이므로 \bar{u} 는 33.75 cm/s임을 알 수 있다.

머무름 인자(k)는 GC 분리 성능의 최적화에 이용되는 중요한 척도로 특정 성분이 이동상에서 머무른 시간 대비 고정상에서 머무른 시간의 비를 나타낸 값이다.

Table 5. Column efficiencies including retention factor, peak capacity, and resolution calculated from the experimental data of Fig. 5

	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	<i>m</i> -Xylene	<i>o</i> -Xylene
Retention time, t_r (s)	117.0	230.8	460.0	491.8	582.8
FWHM, $w_{1/2}$ (s)	5.33	6.09	8.24	8.75	9.79
Average flow velocity, \bar{u} (cm/s)	33.75				
$t_r - t_m$ (s)	72.55	186.40	415.55	447.35	538.40
Retention factor, k	1.63	4.19	9.35	10.06	12.11
Resolution, R_s		11.8	18.9	2.2	5.8
Peak capacity, n_c	9	25	52	54	61

$$k = \frac{t_r - t_m}{t_m}$$

O-자일렌의 경우 머무름 인자는 약 12가 얻어졌다.

컬럼에 주입된 혼합 시료를 성분별로 완전히 분리해야 피크 면적을 통해 각 성분의 정량 분석이 가능하다. 측정된 성분들 중 인접한 머무름 시간을 갖는 두 가지 성분을 선택하고 분리능(R_s)을 아래의 식으로 계산하였다.

$$R_s = \frac{11.8(t_2^2 - t_1^2)}{w_{1/2}^2 + w_{1/2}^1}$$

여기서 t_r^1 과 t_r^2 은 두 성분의 머무름 시간이고, $w_{1/2}^1$ 과 $w_{1/2}^2$ 은 피크의 반치폭(FWHM)이다. Fig. 5의 크로마토그램에서 m -자일렌과 에틸벤젠의 머무름 시간($t_r^{m-X} = 491.8$ s, $t_r^E = 460$ s)과 반치폭($w_{1/2}^{m-X} = 8.75$ s, $w_{1/2}^E = 8.24$ s)으로부터 계산된 분리능(R_s)은 2.2이다. 따라서 분리능이 1.5 이상이 되면 두 성분이 겹치지 않고 완전히 분리된다는 것을 의미하므로 본 평가를 통해 휴대형 GC는 방향족 VOCs의 성분 분리에 적합하다고 할 수 있다.

피크 용량(n_c)은 주어진 조건의 크로마토그램에서 완벽하게 분리($R_s > 1.5$)될 수 있는 피크의 최대 숫자를 의미하며 아래의 식으로 표현된다.

$$n_c = 1 + \frac{\sqrt{N}}{4R_s} \times \ln\left(\frac{t_r}{t_m}\right)$$

클로로에틸렌 피크의 머무름 시간(t_m)과 제일 마지막에 관찰되는 o -자일렌 피크의 머무름 시간(582.8 s)으로부터 피크 용량(n_c)은 61로 계산되었다. 이 값은 머무름 인자 k 와 마찬가지로 현재 실험 조건에서 다양한 혼합 시료를 성분별로 분석할 수 있는 우수한 분해능을 다시 한 번 입증하는 것이다.

시스템 안정성

Fig. 6은 휴대형 GC의 현장 적용성을 확인하기 위해 약 27시간동안 80회를 연속적으로 측정한 결과이다. 실험 조건은 Fig. 5와 동일하다. 가장 나중에 분리되는 o -자일렌의 피크 세기가 2.4%의 RSD를 가졌고 나머지 성분들은 1.6% 이하의 값으로 계산되어 높은 재현성으로 정량 분석의 신뢰도를 가졌다. 더욱이 5분 이내에 검출되는 벤젠과 톨루엔의 경우에는 0.9% 이하의 훨씬 더 낮은 RSD를 가졌다. 머무름 시간의 RSD는 Table 3과 같이 5 가지 모든 성분에 대해서 0.5% 이하의 작은 값이 얻어져서 휴대형 GC의 신뢰도 높은 정성 분석의 가능성을 보여주었다.

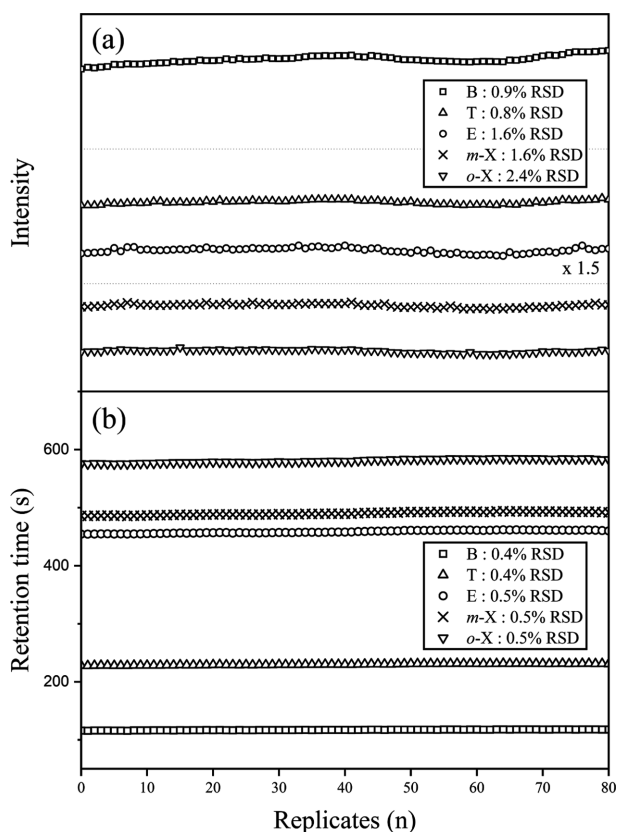


Figure 6. Stability test of a 5-component aromatic mixture for 80 consecutive measurements at an isothermal column temperature of 50 °C and column temperature of 8 psig: (a) peak height intensity; (b) retention time (□ : benzene, △ : toluene, ○ : ethylbenzene, × : *m*-xylene, ▽ : *o*-xylene).

결론

대표적 휘발성 유해물질인 BTEX를 대상으로 휴대형 GC의 성능을 평가하고 상용의 Agilent GC와 성능을 비교하였다. 1~50 ppm 범위의 5가지 농도에 대한 검정곡선의 경우 휴대형 GC의 R^2 은 0.997 이상으로 상용 GC에서 측정된 0.999와 견줄 수 있을 만큼 좋은 직선성을 나타냈다. 20 ppmv 농도 BTEX 혼합시료에 대한 재현성 측정 결과 피크 면적은 0.48% 이하, 머무름 시간은 0.08%의 값을 가져 두 측정인자 모두 좋은 재현성을 가졌다. 방법검출한계 역시 휴대형 GC의 검출 한계가 0.09 ppmv로 계산되어 상용 GC의 0.07 ppmv와 대등한 성능을 보였다.

휴대형 GC의 분리 성능 평가를 통해 평균 유속 \bar{u} 는 33.75 cm/s, o -자일렌의 머무름 인자 k 는 12, 에틸벤젠과 m -자일렌에 대한 분리능 R_s 은 2.2를 보였다. 또한 피크 용량 n_c 은 61로 다양한 성분의 혼합 샘플에 대해서도 충분한 정량 및 정성 분석 능력을 가짐을 확인하였다. 현장 모니터링 장비로 적용성을 확인하기 위해 5 ppmv의 BTEX를

약 27시간 동안 80회를 연속적으로 측정하였고 2.4%RSD 이하의 피크 세기 재현성과, 0.5%RSD 이하의 머무름 시간 재현성을 가져 측정 결과의 신뢰성을 높였다.

본 평가를 통해 휴대형 GC가 농축 샘플링 장치 없이 loop 샘플링 방법만으로도 ppmv 이하의 VOCs를 분석할 수 있는 신뢰성 높은 장비임을 확인하였다. 따라서 산업 현장에서 휘발성 유해물질을 실시간으로 모니터링 하는 장비로 활용될 수 있으며 화학 사고의 신속한 대응에도 기여하리라 판단된다. 특히 공기를 운반 가스로 사용하므로 별도의 가스 실린더를 필요로 하지 않을 뿐만 아니라 외장 배터리를 전원으로 사용할 수 있어 휴대형 분석 장비로 활용 범위가 매우 클 것으로 기대된다.

Acknowledgments. This work was supported by the Advance Institute of Convergence Technology grant (AICT-E2-107).

REFERENCES

1. Derwent, R. G. *Volatile Org. Compd. Atmos.* **1995**, 4, 1.
2. Na, K.; Moon, K. C.; Yong, P. K. *Atmos. Environ.* **2005**, 39, 5517.
3. Leff, J. W.; Fierer, N. *Soil Biol. Biochem.* **2008**, 40, 1629.
4. Celebi, U. B.; Vardar, N. *Atmos. Environ.* **2008**, 42, 5685.
5. Wallace, L. A.; Pellizzari, E. D.; Davis, H. V.; Michael, L.C.; Whitmore, R.W. *Environ. Res.* **1989**, 50, 37.
6. Yamada, Y.; Ohtani, K.; Imajo, A.; Izu, H.; Nakamura, H.; Shiraishi, K. *Tox. Rep.* **2015**, 2, 729.
7. World Health Organization. *Who Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants*, WHO: Copenhagen, Denmark, 2010.
8. Kim, J.-C. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* **2006**, 22, 743.
9. Kim, K.-H.; Choi, G.-H.; Oh, S.-I.; Choi, Y.-J.; Ju, D.-W. *Anal. Sci. Technol.* **2003**, 16, 407.
10. Ezquerro, Ó.; Ortiz, G.; Pons, B.; Tena, M. T. *J. Chromatogr. A* **2004**, 1035, 17.
11. Samuelsson, R.; Nilsson, C.; Burvall, J. *Biomass and Bioenergy* **2006**, 30, 923.
12. Sanchez, J. M.; Sacks, R. D. *J. Sep. Sci.* **2007**, 30, 1052.
13. Jian, R. S.; Huang, Y. S.; Lai, S. L.; Sung, L. Y.; Lu, C. *J. Microchem. J.* **2013**, 108, 161.
14. Lee, J.; Zhou, M.; Zhu, H.; Nidetz, R.; Kurabayashi, K.; Fan, X. *Anal. Chem.* **2016**, 88, 10266.
15. Skog, K. M.; Xiong, F.; Kawashima, H.; Doyle, E.; Soto, R.; Gentner, D. R. *Anal. Chem.* **2019**, 91, 1318.
16. Lee, M.-G.; Oh, J.-S.; Jung, K.-W. *J. Korean Chem. Soc.* **2011**, 55, 157.
17. You, D.-W.; Seon, Y.-S.; Jang, Y.; Bang, J.; Oh, J.-S.; Jung, K.-W. *J. Chromatogr. A*, in press.
18. Lu, C. J.; Zellers E. T. *Anal.* **2002**, 127, 1061.
19. Ballesta, P. P.; Larsen, B. R. *Proceedings of the International Expert meeting*, Ispra, March 6-7, 2003; EC Joint Research Center, European Communities: Italy, 2004.
20. Sarafraz-Yazdi, A.; Amiri, A. H.; Es'haghi, Z. *Chemosphere* **2008**, 71, 671.
21. USEPA. Title 40 CFR Appendix B to Part 136, 2017.
22. Baseline-MOCON, Inc., "piD-TECH[®] plus: Photoionization Sensor User's Manual," 2014.
23. <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0049.html>.