

휘발성 유기물질의 1:10 splitter를 이용한 ECD, FID 동시 분석에 관한 연구

음용수질과

이상미 · 이해식 · 김태랑 · 권승미 · 이정자

Determination of Volatile Organic Compounds using Purge and Trap Gas Chromatography(1:10 splitter) ECD and FID

Division of Potable Water

Sangmi Lee, Haesik Lee, Taerang Kim, Seungmi Kwon and Jungja Lee

= Abstract =

To determine the concentration of 13 Volatile Organic Compounds containing dichloromethane, the method Purge and Trap Gas Chromatography(1:10 splitter) ECD and FID was developed.

In Purge and Trap, the purge volume 440ml and the purge pressure 10psi were the optimum conditions.

The standard calibration curve showed linear relation in both FID and ECD.

Detection limit was 0.1ng/ml in halogenated compounds and 0.5ng/ml in aromatic compounds by ECD and FID.

Because the detection limit of the present standard is 1ng/ml, this developed method is suitable to analyze Drinking Water.

서 론

최근 1970년대 이후 급속한 국가발전에 기초가 되어 왔던 공업화에 따른 결과로 환경오염이 급속히 진행되어 왔고, 생활수준의 향상은 국민보건에 보다 많은 관심과 노력을 요구하고 있다.

건강한 삶을 위해 인체에 필수적인 요소로 깨끗한 물에 대한 국민의 관심과 요구는 사회적 문제화 되어 있는 실정이다. 정부는 보건사회부령 제106호(1963. 3. 13) '수도법에 의한 수질기준, 수질검사 방법, 건강진단 및 위생상

에 관한 규정'을 제정하여 시행한 이래로 THM 허용기준(0.1mg/l)과 (보사부령 제841호, 1990. 1. 11.) 유기인제 농약인 diazinon, parathion, malathion, fenitrothion 등 4종과 무기물인 selenium에 대한 기준을 추가로 설정(보사부령 제871호 1991. 7. 4.)하는 등 독성 또는 발암성물질과 정수처리 공정에 사용되는 산화제, 소독제, 응집제 등에 의한 2차적인 오염물질들에 대한 기준 설정을 계속하고 있는 형편이다. 특히 1994년 1월 낙동강 수질 오염사고시 문제가 되었던 benzene(0.01mg/l), toluene(0.7mg/l) 등을 포함한 dichloromethane(methylenechloride 0.02mg/l), ethylbenzene(0.3mg/l),

xylene(0.5mg/l) 등 5종의 휘발성 물질이 추가로 1995. 7. 1. 이후 시행되어질 예정이다(보건사회부령 제1932호, 입법예고 실시(1994. 4. 16~5. 6)).

본 연구에서는 새로 추가되어진 5종 유기물질을 기존의 THM(chloroform, dichlorobromometane, dibromochloromethane, bromoform), trichloroethylene, tetrachloroethylene, 1, 1, 1-trichloroethane 등 7개 종의 유기물질과 동시에 분석하는 방법에 대해 알아보하고자 한다. 수질중의 휘발성유기물질(Volatile organic compounds; VOCs)에 관한 분석에는 preconcentration이 필요하며, 그 방법으로는 Purge and Trap(P&T)법,¹⁾⁻⁴⁾ headspace analysis,⁵⁾⁻⁶⁾ direct aqueous injection(DAI)법,⁷⁾ closed-loop stripping analysis(CLSA) 및 유기용매 추출법 등이 있다. 이중 headspace법 DAI법 및 유기용매 추출법 등에는 농축시 미량의 VOCs 측정에는 한계가 있다는 문제점이 있다. 새로 추가되어질 5항목과 기존의 7개물질에 대한 EPA에 공인된 실험방법으로 P&T를 이용한 GC/PID, GC/ELCD, GC/PID and ELCD와 GC/MS로 되어 있다.

많은 논문에 이용한 방법을 사용하여 VOCs에 대한 분석을 시도하여 성공적 결과를 보여주었고 이러한 기존의 chloroform 등의 7개 VOCs와 추가되어질 5개 VOCs에 대한 분석은 여러 분석 논문에서 P&T GC/MSD의 SIM mode로 하고 있으나 본 연구에서는 기존의 우리 여건에 맞는 FID와 ECD를 이용 P&T분석을 실시하고자 한다.

P&T방법은 Swinnerton과 Linnenbom(1967)에 의해 처음으로 시도되어진 이후, 특히 물에 있는 낮은 농도의 VOCs에 대해 효과적인 분석방법으로 이용되어지고 있다. 여기에 할로겐 화합물에 대한 검출감도가 매우 좋은 ECD와 모든 화합물의 검출이 용이하나 검출감도가 떨어지는 FID를 사용하기 위해 1:10의 column splitter를 이용하여 두 detector를 동시에 사용하고 또한 검출한계에 알맞도록 하여 현 업무에 가장 적당한 방법을 알아보고자 본 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

1. 시 약

각각의 14개 VOCs에 대하여 표준용액은 KANTO CHEMICAL사의 1mg/l의 2ml vial을 10ml volumetric flask에 methanol 1,000(Wako Pure Chemical)로 희석하여 stock solution을 제조한 후 각각 5µg/ml가 되도록 microliter syringe를 이용, 증류수에 혼합표준용

액을 만든 후 알맞는 표준농도의 시료를 사용하였다. 증류수는 Barnstead Nano Pure UV deionization system을 이용한 18MΩ 이상의 3차 증류수를 사용하였다.

2. 기기 및 장치

본 연구에 사용한 기기는 Hewlet Packard사의 5890 series II Gas chromatograph에 Detector로 FID와 ECD를 부착하여 10:1 ratio fixed outlet splitter(Hewlet Packard사)를 이용하여 FID와 ECD를 동시에 사용하였다.

시료전처리 장치로 Tekmar사의 LSC 2000 Purge & Trap concentrator에 cryofocusing interface를 사용하여 injection온도를 -120°C까지 내렸고 25ml frit sparger를 부착시킨 Tekmar 2016 Automatic Sampler를 사용하였다.

분리 column으로는 HP-VOC Capillary column(90M×0.32mm×1.8µm film thickness)를 사용하였다.

data분석은 HP 3865 Series II chemstation을 사용하였다.

3. 분석방법

GC의 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Analytical condition of GC.

Detector	FID, ECD with 10:1 ratio splitter	
Column Temp.		
Initial	35°C for 8min	
Rate	5°C/min	
Final	170°C	
Detector temp	250°C	
Column head pressure	28psi	
Injection Time	1min at -120°C	

미국 환경보호청(U.S. EPA: Environmental Protection Agency)에서는 수질시료로부터 P&T법을 사용하여 GC/PID/ELCD 및 GC/MS⁹⁾로 분석하고 있다. 그러나 본 실험실 여건상 FID와 ECD를 활용하여 1ng/ml 이하의 검출한계를 갖는 분석방법의 연구가 시급한 실정이었다.

이 방법을 기초로 하여 분석 column을 1:10 ratio splitter를 이용하여 각각 내경 0.32mm, 0.22의 deactivate된 fused silica column으로 FID와 ECD에 연결하여 동시에 검출되도록 하였다.

EPA 502.1, method 및 standard method⁹⁾를 토대

Table 2. Analytical condition of P & T.

Trap Material	Tenax
Standby	35°C
Purge	11min
Dry Purge	5min
Desorb Preheat	220°C
Desorb	4min at 225
Cryo cooldown	-120°C
Inject	1min at -120

로 하여 Table 2와 같은 P & T조건을 실시하였다.

P & T의 과정은 purge, desorb, injection, trap baking의 단계로 진행되며 purge의 과정에서 VOCs는 N₂ gas에 의해 sample matrix로부터 분리되어 trap에 흡착되고 dry purge단계에서 trap과 line에 gas를 흘려줌으로써 purge과정에서 생성된 물을 제거한다. trap에 흡착된 VOCs는 짧은 시간에 빠르게 가열시키어 일정시간 동안 desorb하는 과정과 cryofocusing capillary interface에 응결시키는 과정을 거쳐 GC column으로 주입되어 분석되어지며 trap에 잔류된 물질들을 trap bake과정

에서 제거되어지며, 이 때 baking시키는 N₂ gas가 sparger로 흐르게 하여 sparger에 잔류된 VOCs도 같이 제거하였다.

결과 및 고찰

ECD와 FID에서 1:10 splitter를 이용하여 동시에 방향족 VOCs와 할로젠화VOCs 검출의 가능성을 Fig. 1에 chromatogram에서 보여준다.

P&T를 이용한 VOCs의 분석은 분석하고자 하는 VOCs의 gas-liquid 분배과정인 purge능력에 따르며 화합물들의 활성도와 vapor pressure에 의해 영향을 받는다.¹⁰⁾ 이와 같은 원리에 의해 가장 적당한 분석조건은 불활성 기체인 N₂ gas의 압력과 total volume을 변화시키면서 가장 적당한 purge gas조건을 알아보고자 하였다.

Fig. 2에서와 같이 5ng/ml의 표준농도에서 total purge volume을 1분당 20ml에서 80ml까지 변화시켜가면서 3번의 반복실험에 의해 재현성과 각 VOCs의 분석감도를

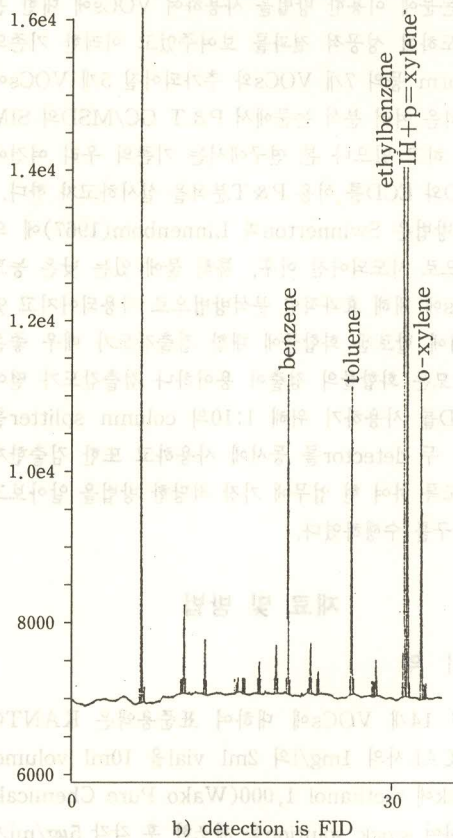
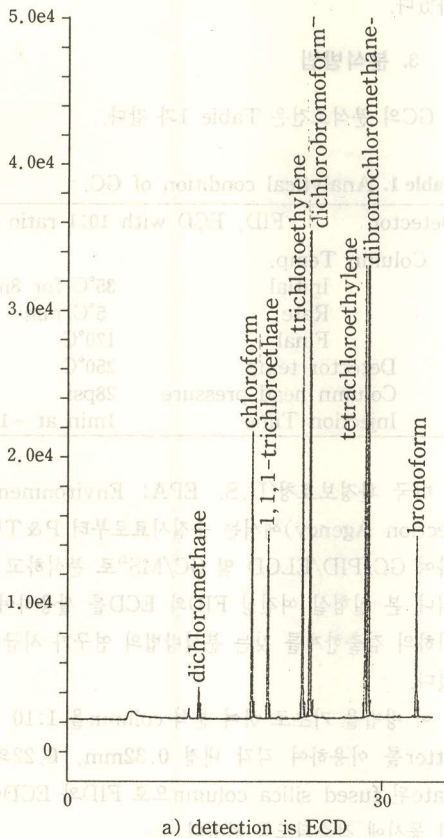


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile organic compounds (concentration 5ng/ml).

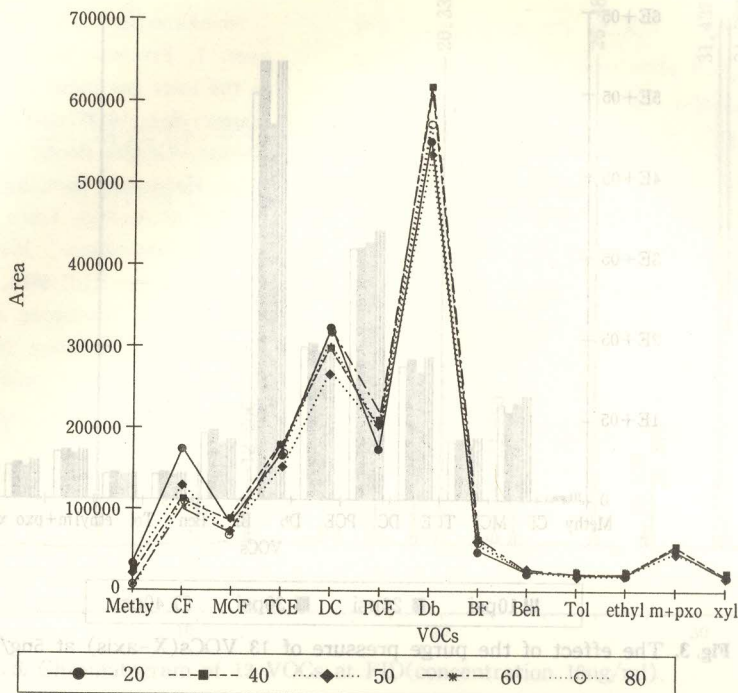


Fig. 2. The effect of the purge volume on the recovery of 13VOCs(X-axis) at 5ng/ml.

Table 3. Relative standard deviation from 3 replicate analyses.

compound	Rsd(%) relative standard deviation				
	20ml/ min	40ml/ min	50ml/ min	60ml/ min	80ml/ min
1. methylenechloride	8.8	2.1	1.2	N	N
2. chloroform	5.1	0.6	10.1	3.0	2.8
3. 1,1,1-trichloroethane	8.2	0.9	1.2	1.0	9.6
4. trichloroethylene	2.0	2.6	4.1	0.9	1.7
5. dichlorobromomethane	0.5	1.9	4.6	2.6	3.6
6. tetrachloroethylene	2.3	1.1	4.9	2.1	11.8
7. dibromochloromethane	3.2	2.9	4.1	0.9	1.7
8. bromoform	4.6	0.7	5.2	1.4	21.5
9. benzene	2.2	0.4	10.8	0.7	4.3
10. toluene	2.5	3.3	1.2	0.5	1.9
11. ethylbenzene	2.2	2.4	4.4	1.1	1.9
12. m+p-xylene	2.4	2.4	4.4	1.1	1.8
13. o-xylene	2.0	2.4	4.9	0.8	1.8

알아본 것을 Fig. 2와 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서와 같이 정밀도를 표현하는 각 VOCs의 상대표준편차를 보면 60ml/min에서 각 VOCs의 평균 상대 표준편차가 1.3%로 가장 낮았으나 dichloromethane(methylenechloride)이 검출되지 않았고 40ml/

Table 4. Peak areas according to purge pressure.

compound	Purge pressure			
	10psi	20psi	30psi	40psi
1. methylenechloride	8374	6799	6667	6541
2. chloroform	132143	126033	112276	123700
3. 1,1,1-trichloroethane	76451	64968	74670	72176
4. trichloroethylene	175331	156189	173634	166494
5. dichlorobromomethane	319379	301932	296632	295801
6. tetrachloroethylene	193073	182933	192301	189844
7. dibromochloroethane	533917	462036	535488	502980
8. bromoform	64417	61544	71932	69367
9. benzene	21906	19825	21281	20508
10. toluene	22057	19945	21580	20768
11. ethyle benzene	54975	48790	54339	51738
12. m+p-xylene	42670	38879	42102	40071
13. o-xylene	22205	20466	21795	20901

min에서 평균 1.8%의 상대표준편차를 가짐으로써 가장 높은 정밀도를 보였다. peak area에서 본다면 dichloromethane(methylenechloride)은 20ml/min 즉 total purge volume이 220ml/min에서 가장 큰 peak area를 나타내었으며 60ml/min의 total purge volume이상에서는 검출되지 않았다. 특히 chloroform은 20ml/min에서 가장 높은 peak area를 나타내었다. total volume이 660ml/min이었을때 dichloromethane(methylene-

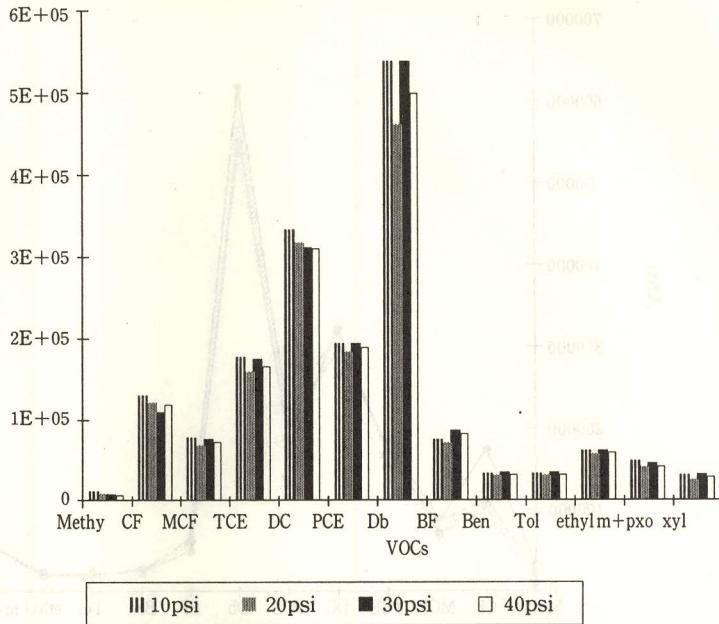


Fig. 3. The effect of the purge pressure of 13 VOCs(X-axis) at 5ng/ml.

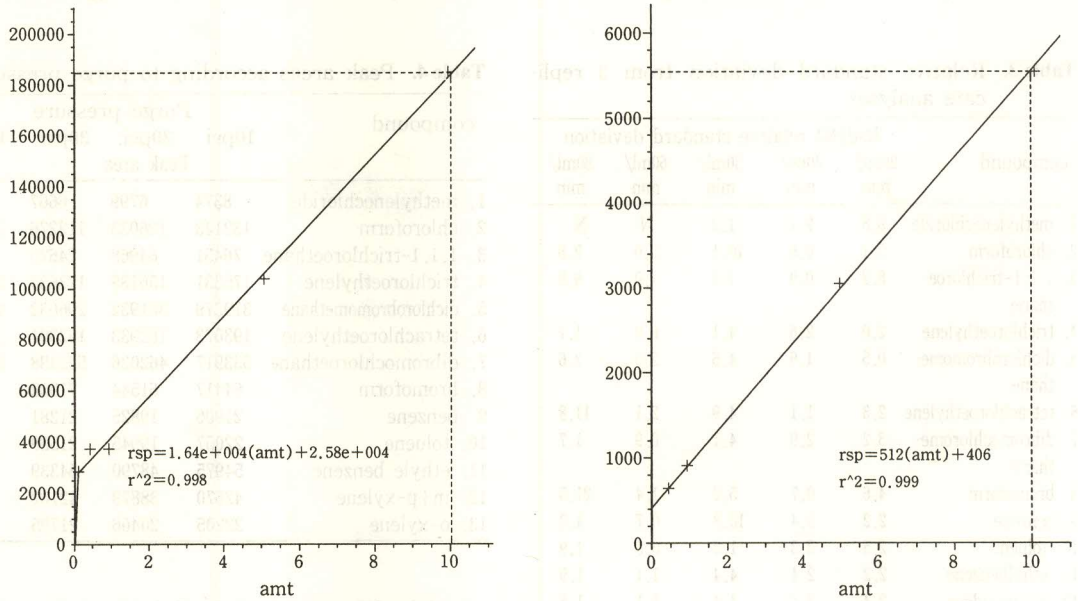


Fig. 4. Calibration plot for chloroform (a) ECD and (b)FID detection.

chloride)을 제외한 12개의 VOCs의 정밀도는 가장 좋았다.

Fig. 3과 Table 4에서는 5ng/ml의 표준농도에서 purge flow를 40ml/min 즉 440ml의 total purge volume 으로 고정하고 purge pressure를 10psi에서 40psi까지

변화시키면서 peak area와의 관계를 나타내었다. 10psi의 purge pressure에서 13개의 peak가 가장 큰 면적을 나타내었다.

다음과 같은 결과를 토대로 1:10 splitter를 이용한 ECD, FID 동시 분석에서의 검출한계를 알아보았다. 13

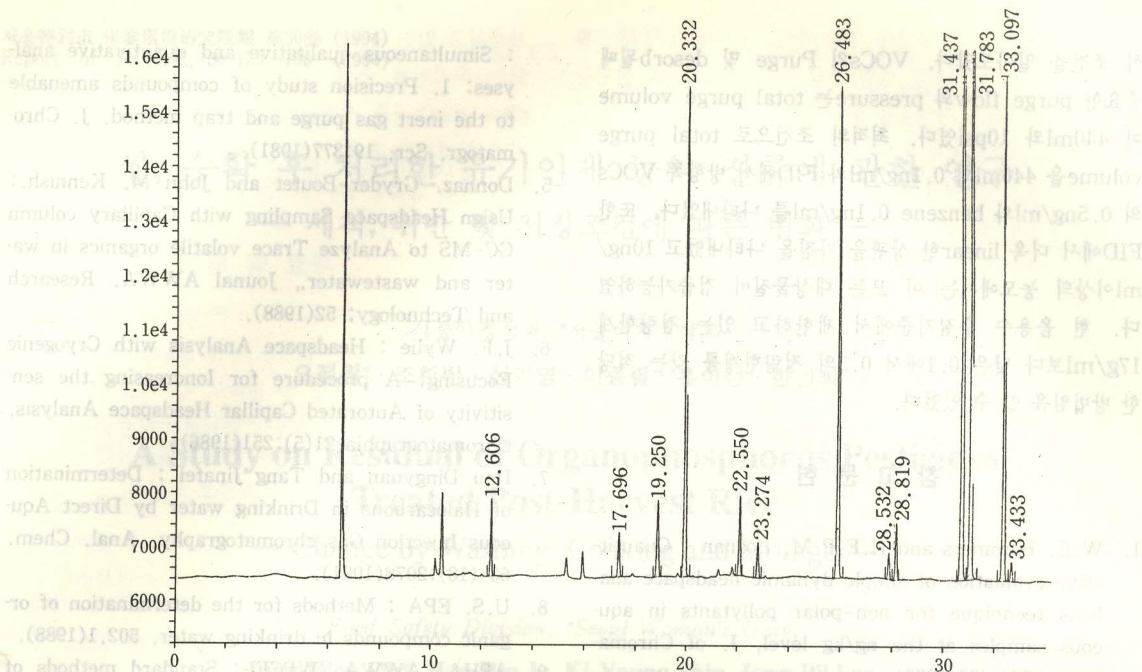


Fig. 5. Chromatogram of 13 VOCs at FID(concentration 10ng/ml).

Table 5. Calibration results of Volatile Organic Compounds(VOCs)

compound	regression equation	r ² (coefficient of correlation)
1. methylenechloride	rsp=1.78e+003(amt)+2.4e+003	0.993
2. chloroform	rsp=1.64e+004(amt)+2.58e+004	0.998
3. 1,1,1-trichoroethane	rsp=1.37e+004(amt)+2.71e+003	0.999
4. trichloroethylene	rsp=2.8e+004(amt)+1.19e+003	1.000
5. dichlorobromomethane	rsp=5.23e+004(amt)-5.03e+003	1.000
6. tetrachloroethylene	rsp=3.44e+004(amt)-2.82+003	1.000
7. dibromochloroethane	rsp=9.31e+004(amt)-1.42e+004	1.000
8. bromoform	rsp=1.27e+004(amt)+158	1.000
9. benzene	rsp=3.97e+003(amt)+1.1e+003	1.000
10. toluene	rsp=3.95e+003(amt)+1.23e+003	1.000
11. ethyle benzene	rsp=1.03e+004(amt)-585	1.000
12. m+p-xylene	rsp=3.95e+003(amt)-318	
13. o-xylene	rsp=4.07e+003(amt)-244	

종류의 VOCs에 각각 0.1, 1, 5, 10(ng/ml)의 농도에
서 분석을 실시하여 Table 5에 농도에 따른 각 VOCs에
대한 직선 회귀 방정식과 상관계수를 나타내었다.

initial threshold값을 1로하여 적분하였을 때 0.1ng/
ml의 농도에서 FID에는 benzene만이 검출되었으며 chl-
oroform은 0.5ng/ml에서 부터는 FID에도 검출되었다.

Fig. 4에 FID와 ECD에서의 chloroform의 calibra-
tion curve를 나타내었다. ECD에서보다 FID에서 농도
와 면적사이의 linear한 관계를 나타내고 있다. 이것을
Table 4에서도 대부분이 FID에서 선적 상관을 보여주었

다.

Fig. 5에서 13개의 VOCs가 10ng/ml의 농도에서는
FID에 모두 검출됨을 보여주었다.

결 론

dichloromethane을 포함하는 14개의 VOCs를 정량하
기 위해 EPA method 등을 토대로 하여 현실시험실의 조
건에 알맞는 분석 조건을 찾고자 1:10 splitter이용하여
ECD보다 10~10²배 감도가 낮은 FID와 ECD의 동시 분

석 조건을 알아보았다. VOCs의 Purge 및 desorb될때 중요한 purge flow와 pressure는 total purge volume 이 440ml와 10psi였다. 최적의 조건으로 total purge volume을 440ml와 0.1ng/ml와 FID에서 방향족 VOCs의 0.5ng/ml와 benzene 0.1ng/ml를 나타내었다. 또한 FID에서 더욱 linear한 상관을 가짐을 나타내었고 10ng/ml이상의 농도에서는 이 모든 대상물질이 검출가능하였다. 현 음용수 수질기준에서 제한하고 있는 검량한계 17g/ml보다 낮은 0.1에서 0.5의 정량한계를 갖는 적당한 방법임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. W.E. Hammers and H.F.P.M. Bosnan : Quantitative evaluation of simple dynamic headspace analysis technique for non-polar pollytants in aqueous samples at the ng/kg level, J. of Chromatogra, 360:425(1986).
2. F.A. Dreish and T.O. Munson : Purge-and-Trap Analysis using Fused Sillica capillary column GC/ MS, J. chromatogra Sci, 21:111(1983).
3. J. Poole and W.D Snyder : A technique for the Reduction of Foaming in purge and trap samples, Application Note AN 228-13 Hewlett Packard Avondale Pennsylvania.
4. P. Olynyk., W.L. Budde and J.W. Eichelberger : Simultaneous qualitative and quantitative analyses: 1. Precision study of compounds amenable to the inert gas purge and trap method, J. Chromatogr. Scr, 19:377(1981).
5. Donnaz, Gryder-Boutet and John M. Kennish. : Usign Headspace Sampling with Capillary column GC-MS to Analyze Trace volatile organics in water and wastewater., Jounal AWWA, Research and Technology; 52(1988).
6. J.F. Wylie : Headspace Analysis with Cryogenic Focusing; A procedure for Ioncreasing the sensitivity of Autorated Capillar Headspace Analysis, Chromatographia 21(5):251(1986).
7. Hou Dingyuan and Tang Jinafei : Determination of Halocarbons in Drinking water by Direct Aqueous Injection Gas chromatography, Anal. Chem. 63 (18):2078(1991).
8. U.S. EPA : Methods for the determination of organic compounds in drinking water, 502.1(1988).
9. APHA, AWWA, WPCF : Standard methods of the examination of water and waste water, 18 thed. APHA, Washington D.C., 6-46(1992).
10. Henk Kessels, wilco Hoogerwerf and JUrgen Lip : The determination of Volatile Organic Compounds from EPA method 524.2 using Purgeand Trap Capillary Gas Chromatography, ECD and FID, J. chromatography. Sci 30:247(1992).