

대기 중 휘발성 유기물질 분석을 위한 On-column-Cryofocussing GC/FID/FPD의 개발

김만구 · 권영진 · 최인자*
강원대학교 환경학과

Development of On-column Cryofocussing Gas Chromatograph with dual Flame Ionization and Flame Photometric Detection for the Volatile Organic Compounds in the Atmosphere

Man Goo Kim, Young Jin Kwon and In Ja Choi*

Department of Environmental Science, Kangwon National University
Hyoja-dong 192-1, Chunchon-shi, Kangwon-do, 200-701, Korea

On-column cryofocussing gas chromatography system consist of thermal desorption device and on-column cryofocussing device were developed and applied to the landfill gas. Thermal desorption system was carried out with an electric pressure controller and an aluminium heating block, then cryofocussing took placed on the stainless steel capillary column by simply using a liquid N₂. Both temperature and pressure programing for the analytical column were utilized to increase separation power of peaks.

Samples were collected at the tubes 100 mm length packed with Tenax-GR, or 200 mm length packed with Tenax-GR and Carbosieve-SIII. Breakthrough volume for n-hexane on the Tenax GR tube was 4.1 l. Collected VOCs were detected by the parallel flame ionization and the flame photometric detection.

Key words : Gas Chromatography, FID, FPD, on-column cryofocussing, VOCs, Stainless Steel Capillary Column, Tenax-GR

1. 서 론

1995년 쓰레기 종량제 실시와 재활용율의 증가로 인해 도시 생활쓰레기 발생량이 96년 49.9천톤/일에서 98년 44.6천톤/일로 감소하였지만, 아직도 생활폐기물의 56.2%에 해당하는 많은 부분을 매립에 의존하고 있다.¹⁾ 폐기물은 안정화되면서 분해되어 휘발성 유기화합물(VOCs, Volatile Organic Compounds)을 대기 중으로 방출한다. 이는 대기질을 저해하며, 도시 주거 지역에 악취물질을 야기시키는 원인물질이 되고 있다.

휘발성 유기화합물은 탄소와 수소만으로 구성된

탄화수소류와 할로젠화 탄화수소, 질소나 황 함유 탄화수소 등 상온 상압에서 기체 상태로 존재하는 모든 유기물질을 총칭한다. 그러나, 규제대상 휘발성 유기화합물 선정은 일반적으로 오존오염의 심각성 정도, 환경질 개선의 목표, 규제 대상 오염원의 범위 등에 따라 국가 및 지역마다 다르다.

EPA(Environmental Protection Agency, U.S.A)에서 대기 중 유해 화학물질로 규정한 189 종을 물질의 증기압에 따라 세부적으로 분류하고 있다. 일반적으로 비점이 200°C 이하이고 물에 대한 용해도가 2% 이하인 물질로 대기 중에서 화학반응에 관여하는 탄소화합물을 휘발성 유기화합물로 정의한다. 그 중 일부는 질소화합물과 함께 광화학 반응에 참여하여 오존, 알데히드, PAN (p-oxycetyl-

* 현재주소 : 노동환경건강연구소, 경기도 구리시 인창동 527-44

nitrate) 등과 같은 2차 오염물질들을 생성한다.²⁾

대기 중 휘발성 유기화합물의 채취방법은 용기를 이용한 방법,³⁾ 매질을 이용한 방법⁴⁾ 그리고 현장에서 채취와 분석을 동시에 하는 방법⁵⁾이 있다. 매질에 농축하는 방법은 흡수액에 시료를 흡수시키는 임핀저법과 흡착제의 고체 표면에 흡착시키는 고체 흡착제법이 있다. 이는 비용이 저렴하고, 사용이 간편하여 대기 중 휘발성 유기화합물의 채취 방법으로 많이 사용한다. 고체흡착제 중 graphitized 탄소계 흡착제는 C₆ 이하의 유기화합물을 정량적으로 회수하지 못한다. 실리카겔이나 molecular sieve 탄소계는 상온에서도 C₂ 이상 유기화합물의 흡착력은 강하지만, 수분에 의해 활성이 떨어지는 단점이 있다. 그래서, 한 종류의 흡착제를 사용하는 것보다 각 흡착제의 단점을 보완하고, 채취대상 범위를 보다 폭넓게 하기 위해 성질이 서로 다른 두 종류 이상의 흡착제를 충전한 다중 흡착관을 사용하는 것이 효과적이다.⁶⁾ 환경시료 중 휘발성 유기화합물의 농도는 ppb나 ppt 수준의 낮은 농도로 존재한다. 이를 크로마토그래프, 질량분석기 등으로 분석하고자 할 경우 농축관의 탈착선속도와 모세관 컬럼의 선속도 차이가 커 농축관에 농축된 시료를 좁은 폭으로 분석 컬럼에 주입하지 못하는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 전 농축 방법을 병행한 크로마토그래피법이 필요하다.⁷⁾

전 농축 방법으로는 미량의 유기물을 고체흡착제를 이용하여 농축한 후 적당한 유기용매를 이용하여 추출하는 용매추출법, 열탈착법이 대표적인 방법이다. 용매 추출법은 추출액으로 농축하는 과정에서 시료가 소실되거나, 크로마토그램에서 머무름 시간이 짧은 화합물은 용매 피크에 묻혀 버리거나 끝림위에 놓여 정량분석이 어렵다. 열탈착법은 극성 유기화합물이 채취관의 흡착제에 강하게 흡착되어 탈착이 어려운 경우, 열에 불안정한 시료가 분해되거나, 부산물이 생성되는 단점이 있다. 하지만 분석 장치의 자동화에 유리한 열탈착법은 최근 가장 많이 사용되고 있다. 열탈착 방법에는 가열된 물이나 공기,⁸⁾ 니크롬선,⁹⁾ 펄스식 전기가열¹⁰⁾ 및 고주파 유도화 가열법¹¹⁾ 등이 보고되었다. 열탈착된 시료의 농축방법에는 시료 성분을 흡착제가 들어

있는 농축관에 농축하는 방법,¹²⁾ 분석 컬럼의 일부를 저온으로 냉각시켜 농축하는 방법¹³⁾ 그리고, 분석 컬럼이 들어 있는 컬럼 오븐 전체를 냉각하여 농축하는 저온농축 방법¹⁴⁾이 있다. 냉각 온도는 일반적으로 여러 가지 냉매를 이용하여 -21°C ~ -196°C까지 온도를 조절하여 목적 성분을 농축할 수 있다.

이상의 저온농축 방법, 가열 방법 및 충전컬럼 기체크로마토그래피를 이용한 미량 유기물 분석에 관한 연구는 액체, 고체 그리고 대기 중 휘발성 유기화합물의 분석 등이 있다. 그리고, 빠른 운반기체의 선속도 문제를 2단 농축하거나 농축 용량이 작은 모세관을 사용하여 극복하고 있다. 최근 외국에서는 매립지에서 방출되는 휘발성 유기화합물이 환경에 미치는 영향¹⁵⁾ 뿐아니라 장시간 노출 시 발생하는 건강상 위해성에 대한 연구가 보고되었다.¹⁶⁾ 또 매립지에서 방출되는 휘발성 유기화합물의 채취 및 확인¹⁷⁾ 등 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 국내에서는 매립지 휘발성 유기화합물의 방출 메커니즘이나 방출 성분, 농도 등에 관한 연구가 거의 없는 실정이다. 특히, 악취물질을 유발하는 휘발성유기화합물의 분석은 주로 관능법에 의존하여 왔으나, 1994년 1월부터 기기 분석법과 공기희석 관능법이 대기오염 공정시험법으로 채택되었다.¹⁸⁾ 국내에서는 대기 중 채취 방법의 비교 평가,¹⁹⁾ 휘발성 유기화합물의 채취와 분석 방법의 이론적 제안,²⁰⁾ Purge & Trap법을 이용한 2단계 농축방법⁴⁾ 등 분석방법에 관한 연구결과는 매우 부족하다. 최근 대도시에서의 휘발성 유기화합물의 농도 비교 등 국내 연구기관 및 대학에서도 새로운 분석 방법의 시도 등 활발한 연구가 진행 중이다.

본 연구에서는 분석 컬럼의 일부를 저온으로 냉각시켜 농축하는 방법으로 흡착관에서 탈착된 시료를 직접 컬럼 선단에서 농축시키고자 하였다. 우선, 시료 채취에 필요한 스테인레스 관을 제작하여 연구 목적에 맞는 흡착제를 충전하였다. 컬럼은 스테인레스 모세관 컬럼(UA5, 30m×0.25mm, 0.3μm)을 사용하였고, 농축시 냉매는 액체 질소를 사용하였다. 컬럼 끝에 이중검출 장치를 연결하여, 두 개의 검출기(FID, FPD)에서 분석 성분이 동시에 검출되

도록 하였다. 이상의 방법들을 사용하여 간단한 On-column cryofocussing GC/FID/FPD를 개발하였다.

2. 실험 방법

2.1. 흡착관 및 탈착장치 제작

연구에 사용된 흡착관은 휴대가 간편하고 다루기 쉬운 스테인레스 관(길이 100 mm, 내경 4.7 mm, 외경 6.45 mm)에 60/80 mesh의 Tenax GR(Part # 4935, Alltech, U.S.A)을 0.5 g 충전하였다. 양면을 유리 솜(Part # 4035, Alltech, U.S.A), 거즈 그리고 스프링의 순으로 막았으며, 양끝은 1/4" Swagelok으로 연결하여 사용하였다.

다중 흡착관은 같은 형태의 200 mm 스테인레스 관에 1.0 g의 Carbosieve S-III(60/80mesh, Supelco, U.S.A)와 0.5 g의 Tenax-GR을 충전하였다. 충전 후 양쪽은 직경 5.54mm, 두께 1.75mm, 공극 크기 20 μm 의 frit(Part# 703325, Alltech, U.S.A)으로 막았으며, 양끝은 1/4" Swagelok으로 연결하였다. 흡착제 사이에는 유리 솜(Alltech, U.S.A)으로 채워 흡착제가 섞이지 않도록 하였다.

충진된 흡착제의 숙성은 250°C에서 고순도 질소(99.999%)를 20 ml/min으로 약 2시간 정도 흘려주어 시료채취 전 오염되지 않은 것을 확인하였다.

흡착관의 열탈착용 가열블럭은 가로 120mm, 세로 60mm, 높이 50mm의 직육면체 알루미늄 블럭 중간에 흡착관이 들어갈 수 있게 구멍을 뚫어 사용하였다. K형의 열전대와 히터(120V, 150W)를 사용하여 실온에서 300°C까지 가열할 수 있게 하였다. 가열블럭 히터의 온도는 온도조절기(E5CS-QKJ, Omron, Japan)를 사용하여 제어하였다.

2.2. 돌파부피 측정

흡착관의 돌파부피(breakthrough volume) 측정은 Tedlar bag에 고순도 질소 10 l를 채우고(20 \pm 2)°C, 1 atm에서 헥산($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$) 0.3 μl 를 주입한 후 오븐에서 기화시켜 제조한 농도 5 ppm을 표준기체

로 하였다. 숙성시킨 흡착관(Tenax GR, 60/80 mesh, 0.5 g, 길이100mm, 내경 4.7mm, 외경 6.45 mm)에 표준기체를 50 ml/min으로 흘려주었다. 흡착관을 통과한 시료기체를 가스 채취용 주사기(Gastight, Hamilton Co., U.S.A)로 500 μl 씩 3분 간격으로 채취하였다. 채취한 시료는 가스크로마토그래프(Hitachi 163, Japan)에 주입하였다. 기록계에 검출된 표준기체 초기농도(C_0 , 5 ppm)와 흡착관 출구농도(C)의 비율(C/C_0)이 약 0.1이 되었을때 흡착관의 돌파부피로 하였다.

2.3. 컬럼 및 이중검출 장치

내경 0.25 mm, 길이 30 m, 정지상이 0.3 μm 두께의(5%-phenyl) methylpolysiloxane인 스테인레스 모세관 컬럼(UA5, Frontier Lab., Japan)을 사용하였다. 스테인레스 컬럼은 극 저온에서도 기존의 용융실리카 모세관 컬럼과는 달리 파손될 위험이 없고, 사용이 편리하여 on-column 방법의 연구에 적합하였다. 저온농축은 스테인레스 컬럼 선단 50cm 정도를 둥글게 말아 -196°C의 액체질소에 직접 담구어 농축하였다. 용기는 시중에서 시판되는 스테인레스 진공병(SK-404, 0.41 l)을 사용하였다. 흡착관의 탈착유량 및 분리 컬럼 내의 유속을 일정하게 유지시키기 위해 전자압력제어(Electronic Pressure

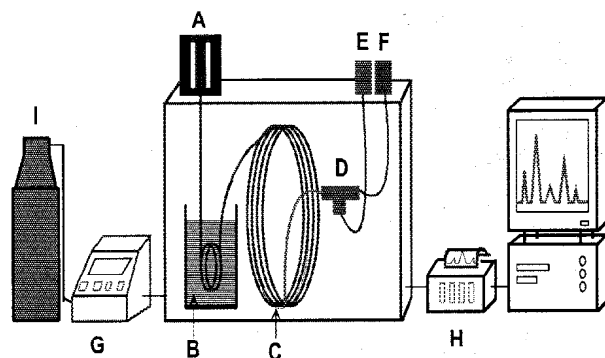


Fig. 1. Schematic diagram of the on-column cryofocussing GC/FID/FPD system. A: Thermal desorption, B: Liquid-N₂, C: Stainless column, D: Outlet splitter, E: FID, F: FPD, G: EPC, H: Integrator, I: Gas cylinder.

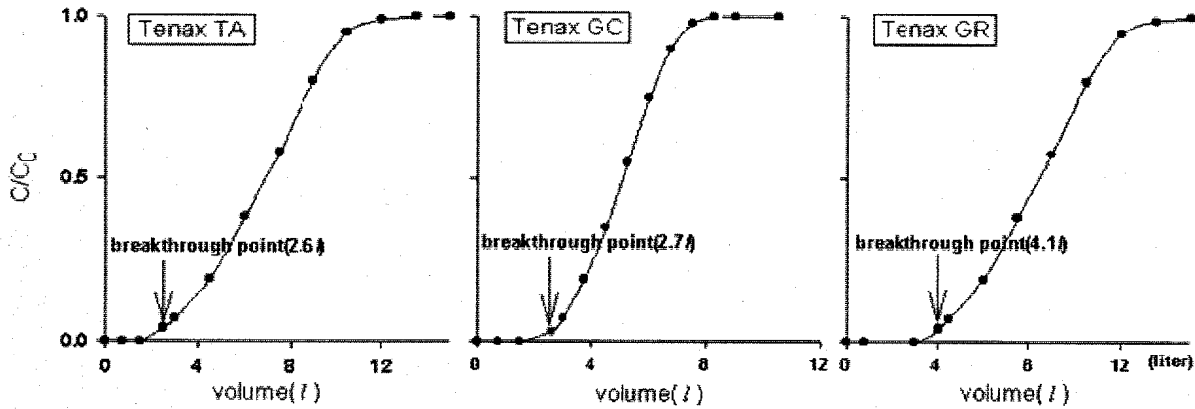


Fig. 2. Breakthrough curve of $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ for Tenax TA, Tenax GC and Tenax GR trap.

Control, EPC 3000, Alltech, U.S.A) 장치를 사용하였다.

이중검출 장치(dual detection system)는 한 개의 채취 시료를 두 개의 검출기에서 동시에 분리, 검출하는 방법이다. 스테인레스 분리 컬럼의 출구에 Yvu-union connector(Cat. # 20432, Restek Co. U.S.A)를 연결하여 컬럼을 두 개로 분리하였다. 분리된 컬럼은 내경이 0.32mm인 용융실리카 모세관 컬럼을 불꽃이온화 검출기(Flame Ionization Detection, FID)와 불꽃광도 검출기(Flame Photometric Detector, FPD)에 연결하였다. 장치의 전체 모식도는 Fig. 1에 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바탕실험

설치한 육방밸브와 유로의 바탕 값을 측정하기 위해 흡착관이 없는 상태에서 운반가스만 흘려주었다. 흡착관은 고순도 질소를 흘려주면서 고온에서 숙성시킨 후 분석하였다. 분석 과정은 실제 시료의 분석 조건과 동일하게 하였다. 분석 결과 불꽃이온화 검출기에서 10~20분 사이에 충전제에서 기인된 것으로 추정되는 몇 개의 작은 피크가 나타났다. 그러나 분석 시 피크로 인식되는 최소면적보다 적은 값으로 무시할 수 있었다. 불꽃 광도 검출기에서는 아무런 시스템 바탕 피크를 보이지 않

았다. 따라서, 흡착관의 숙성 및 분석 장치의 상태가 실제 시료 분석에 적합하였다.

3.2. 흡착관의 돌파부피

제작한 스테인레스 흡착관(길이 100mm, 내경 4.7 mm, 외경 6.45mm)에 Tenax TA(60/80 mesh), Tenax GC(60/80 mesh), Tenax GR(60/80 mesh)을 각 0.5 g 충전하여 유속 50 ml/min에서 측정된 노말헥산($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$)의 돌파곡선을 Fig. 2에 나타냈다. 각 흡착제의 노말헥산에 대한 돌파부피는 각 2.6 l, 2.7 l, 4.1 l이었다. 이는 Tenax GR이 Tenax GC, Tenax TA보다 대부분의 화합물에 대한 돌파부피가 약 2배정도 크다는 사실과 일치한 결과이다.²¹⁾ 따라서, 돌파부피가 크고, 열안정성이 높으며 소수성인 Tenax GR을 흡착제로 사용하였다. Tenax GR이 충전된 흡착관에서 머무름 부피가 큰 벤젠(C_6H_6), 톨루엔(C_7H_8), 자일렌(C_8H_{10})을 동일한 분석 조건에서 각 머무름 시간을 측정하여, 노말헥산($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$)의 머무름 시간에 대한 비로써 돌파부피를 계산하였다.

Tenax GR을 충전한 흡착관의 각 화합물에 대한 돌파부피는 벤젠 8.4 l, 톨루엔 18.2 l, m,p-자일렌 38.5 l, o-자일렌 44.2 l로 나타났다. 그러므로, C_6 이상의 휘발성 유기화합물을 정량적으로 채취하기 위해서는 채취부피를 노말헥산의 돌파부피 보다 작은 4 l로 결정하였다.

3.3. 이중 검출장치의 유량 조절

이중 검출 시스템을 갖춘 가스크로마토그래프 운영시 각 검출기의 민감도와 정확성에 영향을 주는 운반가스 유량을 결정하여야 한다. 특히, 불꽃광도 검출기는 가스의 유속, 검출기의 온도, 분석물질의 구조 및 농도 등이 영향을 미친다. 불꽃광도 검출기를 사용시 분석 목적시료에 대한 최적의 분석 조건을 확립하기 위한 과정이 수행되어야 한다. 불꽃광도 검출기는 불꽃이온화 검출기의 직선성 범위(10^7)에 비해 상대적으로 좁은 범위와 높은 검출한계(20 pg S/sec) 값을 가지고 있다. 그러므로 분리컬럼에서 분리된 물질을 FID보다 FPD에 많이 도입할 필요가 있다. 본 장치에서는 검출기에 도입되는 시료의 량을 조절하기 위하여 FPD로 흐르는 이동상기체의 유량을 FID보다 약 2,3 배정도 크게 조정하였다.

유량은 분석컬럼과 검출기간 연결에 사용한 내경 0.32 mm의 용융실리카 모세관의 길이로 조절하였다.

Table 1. Variation of column flow depend on column head pressure change.

Pi (psi)	Measured flow (ml/min)		ratio of FPD/FID
	FID	FPD	
10	0.81	1.86	2.3
20	0.84	1.99	2.4
30	1.41	3.13	2.2
40	2.19	4.76	2.2
50	2.96	6.59	2.2

FID:FPD의 유량이 약 1:3이 되도록 분리컬럼에서 각 검출기에 내경 0.32 mm의 transfer line을 각각 길이 210mm, 600 mm의 모세관을 연결하였다. 그러나 Table 1에 분석 컬럼 전단의 압력 변화에 따라 실제 검출기에서 측정된 이동상기체의 유량을 나타낸 것과 같이 transfer line의 비와 일치하지 않았다. 각 검출기로의 유량은 내경 0.25 mm, 길이 30 m의 분석컬럼을 통과한 이동상기체가 각 검출기의 연결 모세관 길이의 비와 같이 1:2.9로 예상했다. 그러나 실측한 유량은 분석컬럼을 통과한

후 연결모세관과 검출기 노즐의 저항을 받아 계산된 유량비와 다르게 FID와 FPD에서 측정된 유량의 비율이 약 1:2.2 정도로 나타났다. 그러므로 이중 검출기의 유량 분할시 transfer line의 길이와 내경 및 각 검출기 노즐의 저항도 고려하여야 한다.

3.4. 탈착시료 주입방법

시료를 채취한 흡착관과 열탈착 장치인 가열블럭을 컬럼과 연결하기 위해 주입구 선단에 설치하였다. 설치시 운반가스의 탈착 유로와 컬럼에 주입되는 유로를 변경하기 위해 육방밸브를 사용하였다. 그러나, 탈착 장치에서 컬럼 주입구 유로를 조절하는 육방밸브와 유로가 대기 중에 노출되어 시료 응축의 문제점이 있었다. 탈착 장치의 흡착관에서 컬럼 선단까지 유로부분을 알루미늄 판으로 감싸고, 내부에 히터를 설치하여 온도를 조절할 수 있게 하였다. 외부는 단열재로 보온하고, 내부 온도가 60~70°C 정도 되게 하여 시료응축의 문제를 해결하였다. 유로는 Fig. 3과 같이 육방밸브를 사용하여 열탈착 모드와 분리 모드로 구분하여 사용하였다.

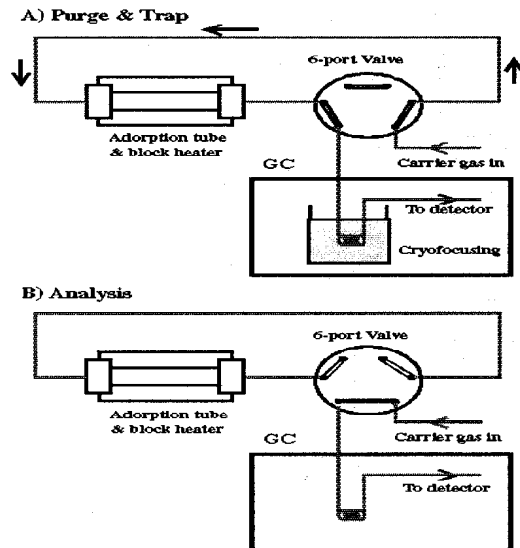


Fig. 3. Schematic diagram of the on-column cryofocussing flow system. A) Purge and Trap mode B) Analysis mode.

A)는 purge & trap 단계로 채취한 시료 흡착관을 200°C 가열 블록에서 열탈착시킨다. 탈착된 시료는 운반가스에 의해 분석컬럼 선단으로 주입된다. 주입된 시료는 액체 질소로 냉각되는 컬럼 선단 부분에서 저온농축된다. 저온농축이 끝나면 액체질소 용기를 꺼내고, 육방밸브의 유로를 B)의 상태로 조절한다. 운반가스가 가열 블록을 통과하지 않고 바로 분리 컬럼으로 흘러간다. 이때 분석컬럼의 선단에 저온농축된 시료는 액체질소를 제거하고 GC 오븐 온도를 올리면 기화되어 분석컬럼에서 분리된 후 FID와 FPD로 나뉘어 도입된다.

3.5. 열탈착 유량과 분리 컬럼 유량의 조절

개발된 시스템은 직경 4.7 mm의 흡착관과 내경 0.25 mm인 분석 컬럼에 직접 연결되어 있다. 그러므로 흡착관에서 탈착된 휘발성 유기화합물들이 split 되지 않고 분리 컬럼에 모두 농축된다. 흡착관에 채취한 시료들을 효과적으로 열탈착하기 위해서는 적어도 수십 ml 이상의 탈착 유량을 확보해야 한다. 이를 위해서는 내경 4.7 mm, 길이 10 cm인 흡착관과 내경 0.25 mm, 길이 30 m인 분리컬럼에 흐르는 이동상 기체의 유량이 같아야 한다. 일반적으로 시판되고 있는 농축장치에서는 흡착관에서 많은 유량으로 탈착을 한 후 split 시켜 일부분만을 분석컬럼에 도입하는 방법을 사용하고 있다. 이는 공기중 시료를 농축해서 분리컬럼에 도입하기 위해 다시 희석하는 것에 해당하므로 효율적인 방법은 아니라고 생각한다. 그래서 본 장치에서는 이를 해결하기 위하여 전자압력제어 장치(EPC 3000, Alltech U.S.A.)를 사용하였다.

Fig. 4에 본 연구에서 사용한 압력 프로그램과 온도 프로그램을 나타냈다. 많은 열탈착 유량을 얻기 위해서 열탈착을 하는 동안에는 컬럼 선단 압력을 50 psi로 조절하여 약 9 ml/min의 유량을 확보할 수 있어, 8분간 약 70 ml의 헬륨으로 흡착관을 열탈착할 수 있었다. Fig. 4에 나타낸 각 단계의 조작은 다음과 같다. 전술한 열탈착 단계인 퍼지 시간동안 압력은 50 psi로 탈착 유량을 유지하고, 컬럼 선단은 미리 액체질소로 냉각시켜 흡착관에서 탈착된 물질들을 분석 컬럼에 저온 농축하였

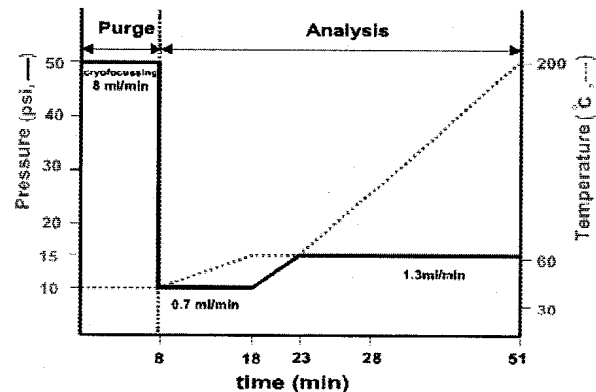


Fig. 4. Temperature and pressure programming of the on-column cryofocussing analysis.

다. 8분 동안 저온농축 후에는 컬럼 선단에서 액체 질소를 제거하고, 컬럼 오븐 온도는 30°C에서 60°C까지 3°C/min으로 오븐 온도를 올린 후 5분간 유지시키고, 그후 200°C까지 5°C/min으로 승온하였다. 입력은 8분부터 10분 동안 10 psi로 유지시키고 그후 1 psi/min으로 15 psi까지 상승시켜 분석하였다. 이와 같이 압력 프로그램은 저온농축 장치에 도입하여 흡착유량의 확보뿐만 아니라 분리 컬럼의 작동시 운반 기체의 유속을 조절하여 분리능을 향상시킬 수 있었다. Table 2에 컬럼 선단의 압력 변화에 따른 에틸벤젠과 파라자일렌의 분리도와 머무름시간을 나타냈다.

Table 2. Resolution between ethylbenzene and p-xylene peak depend on column head pressure.

Pressure (psi)	Flow rate (ml/min)	Resolution (R)	Retention time (min)	
			ethylbenzene	p-xylene
10	0.63	1.78	22.4	22.6
15	1.30	1.74	19.6	19.8
20	2.68	1.36	17.5	17.2

3.6. 단일 · 다중 흡착관의 비교

시료는 춘천시 소재한 쓰레기 매립장 배출구에서 4ℓ 채취하였다. 채취 시료의 분석조건을 Table 3에 나타냈다. Fig. 5는 단일(A), 다중 흡착관(B)으로 채취한 시료를 FID와 FPD로 검출한 분석 결과를 비교하여 나타냈다. 크로마토그램들의

Table 3. Operating condition of the on-column cryofocussing analysis.

Purge & Trap		
Purge temperature	200°C	
Purge gas	He, 9 ml/min	
Cryofocussing coolant	Liquid N ₂ (-196°C)	
Analysis		
GC	HP-5890 Series II, U.S.A.	
Column	Stainless steel capillary column (0.25mm×30m, 0.3μm, UA5, Frontier Lab., Japan)	
Carrier gas	He, 0.7~1.3ml/min	
Outlet splitter	FID : FPD = 1 : 2.2	
Injection temp.	200°C	
Detector temp.	200°C	
Detector supply gas	FID	Air, 330ml/min
		H ₂ , 33ml/min
		Make up gas - He, 30ml/min
	FPD	Air, 100ml/min
		H ₂ , 70ml/min
		Make up gas - He, 30ml/min

앞부분(머무름 시간 8분까지)는 저온농축 단계이므로 각 화합물들의 머무름 시간은 그 이후의 시간들이다.

단일 흡착관(A)에 비해 다중 흡착관(B)에서 저온농축하는 동안에 극 휘발성 화합물(Very Volatile Organic Compounds, VVOC)들은 돌파되어 FID에는 검출되었다. 저온농축 단계에서 검출된 봉우리들도 흡착관 속에 있던 질소, 이산화탄소, 수분 등으로 생각할 수 있다. 그래서, 액체 질소 대신 액체 산소를 사용하여 저온 농축하여 보았으나 동일한 결과를 나타내 흡착관 속의 질소에 의한 영향은 아니라고 생각된다. 그리고, 이산화탄소인 경우 FID에는 검출되지 않는다. 그러나, 드라이 퍼지를 충분히 시키지 않을 경우, 수분이 저온농축관을 막아 운반가스의 흐름을 막거나, 한꺼번에 유입되어 FID 불꽃이 꺼지는 현상도 나타났다. 그러나 분석 전 흡착관을 충분히 드라이퍼지시켜 수분을 제거하고 검출기의 수소 유량을 증가시켜 문제를 보완 할 수 있었다.

C₂ ~ C₅ 의 저비점 유기화합물을 정량적으로 채취하기 위하여서는 carbon molecular sieve계 흡착제인 Carbosieve S-III 가 널리 사용되고 있다. 그러나 수분의 방해작용을 고려한다면 물의 돌파

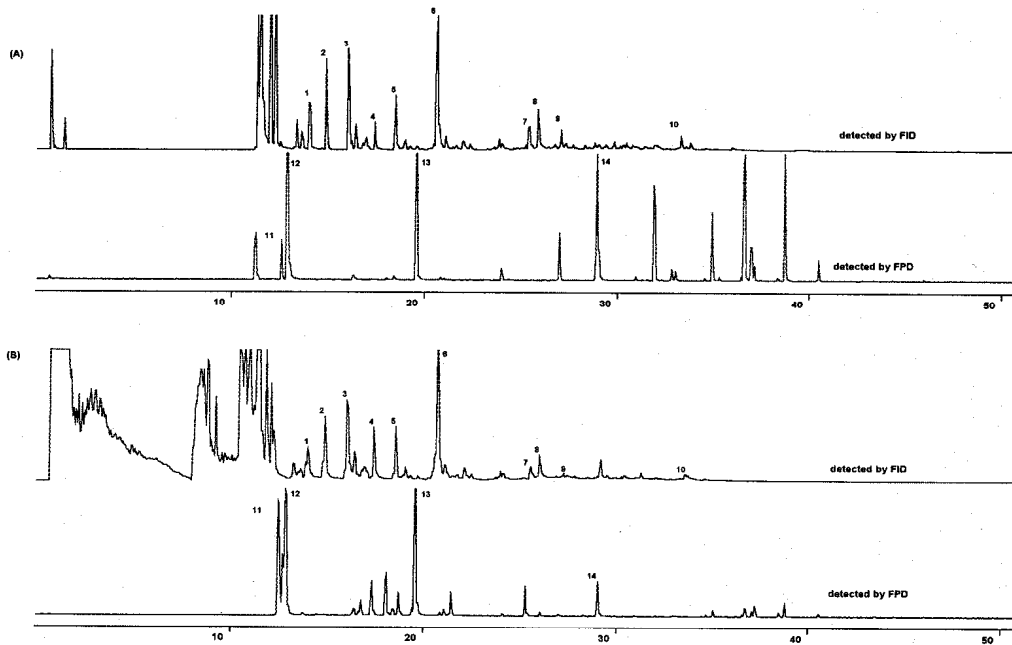


Fig. 5. Chromatogram of the VOCs collected by emitted from landfill place in Chunchon. A) Collected by 100 mm adsorption trap packed with Tenax-GR. B) Collected by 200 mm adsorption trap packed with Tenax-GR and Carbosieve-SIII. 1: benzene 2: cyclohexane 3: 2-methylhexane 4: heptane 5: methylcyclohexane 6: toluene 7: ethylbenzene 8: m,p-xylene 9: styrene 10: limonene 11: dimethyl sulfide 12: carbon disulfide 13: dimethyl disulfide 14: methylpropyl disulfide.

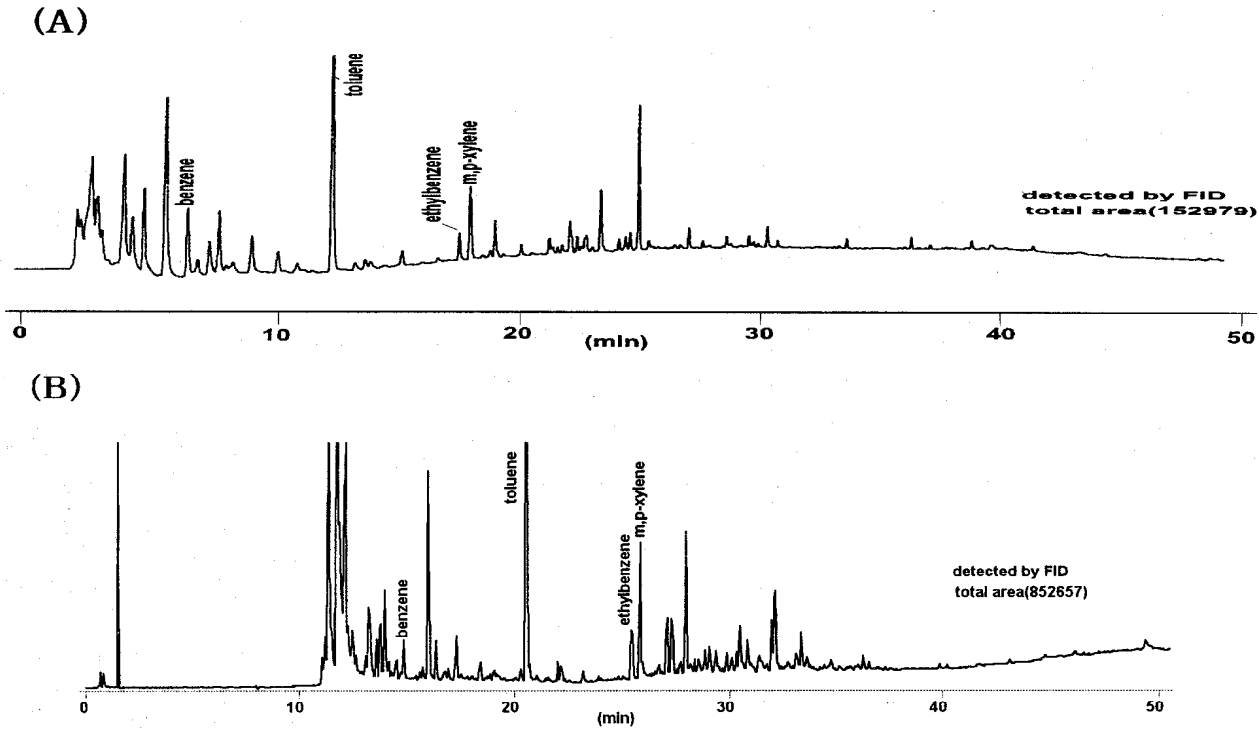


Fig. 6. Comparison of chromatograms obtained by commercial cryogenic preconcentrator(A) and on-column cryofocussing system developed in this study(B).

부피가 그램 당 320 ml인 Carbosieve S-III 보다 그램 당 물의 돌파부피가 60 ml 인 Carboxen-569 등²²⁾이 더 적합할 것으로 생각된다.

Fig. 5의 FID에 검출된 주요 화합물로는 도시 쓰레기 매립지에서 방출되는 대표적 탄화수소류인 톨루엔, 벤젠, 사이크로헥산류, 에틸벤젠, 자일렌 및 스타이렌과 리모넨 등이 확인되었다. FPD로 검출된 황화합물들의 종류에는 두가지 흡착관 간에 큰 차이는 없었으나 량에서는 채취일시가 달라 다소 간의 차이를 나타냈다. 10여종의 황화합물들이 검출되었으나 on-column 저온 농축 GC/MS (JMS-AM 150, JEOL, Japan)로 확인된 것들로서는 이황화탄소, 다이메틸설파이드, 다이메틸다이설파이드, 메틸프로필다이설파이드 등이 주요 피크였다.

3.7. on-column 저온농축과 외부 흡착관 저온 농축 방법의 비교

탈착 시료를 흡착제가 들어 있는 농축관에 전농축하는 방법과 본 연구에서 사용한 컬럼에 직접 농

축하는 방법으로 간이 쓰레기 적재함에서 채취한 시료를 비교하였다. Fig. 6의 (A)는 상용품인 헤드스페이스 채취기를 사용한 2단농축법의 크로마토그램이다. 채취한 시료를 200°C 가열블럭에서 열탈착시키고, 탈착시료는 액체질소를 분사하여 -40°C 까지 냉각시킨 저온농축관(Tenax TA 40 mg, 2 mm i.d., 45 mm long)에 재농축시켰다. 저온농축관은 20°C까지 상승시킨 후 358°C로 유도화 가열하여 시료를 탈착시켰다. 탈착된 시료는 가스크로마토그래프의 주입구에서 split되어 분석 컬럼으로 도입된다.

반면에, (B)의 on-column 저온농축법은 200°C 가열블럭에서 열탈착된 시료를 컬럼에 직접 저온(액체질소, -196°C)농축시켜 탈착시료 전량의 분석이 가능하였다. 탈착 및 분석에 따른 유속은 전자압력제어 장치(EPC 3000, Alltech U.S.A.)로 프로그래밍하였다. 헤드스페이스 장치를 이용한 분석 결과 매립지에서 방출되는 대표적 탄화수소류인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 리모넨과 악취물질인 스티렌 등이 검출되었다. 본 연구에서 제작한

on-column 저온농축장치로 분석한 결과와 상용품인 헤드스페이스 분석 결과와 비교하여 큰 차이를 나타내지 않았다.

상용품인 헤드스페이스 장치를 이용하면 많은 흡착제(-1 g까지)를 사용하는 시료채취 흡착관을 이용하므로 많은 드라이퍼지 가스로 수분을 제거할 수 있어 수분에 대한 영향을 줄일 수 있다. 그러나, 저온농축하여 분석컬럼에 도입할 때 통상 수십대일의 비율로 split하므로 농축 효율은 본 연구에서 제작한 on-column 저온농축법이 더 좋다. Fig. 6에 나타낸 두 방법의 크로마토그램의 전체 봉우리 면적으로 단순비교를 할 경우 on-column 저온농축법이 상용품인 헤드스페이스채취기보다 6배 정도 높은 농축효율을 나타냈다. 이는 헤드스페이스 장치를 이용 할 경우, 외부 저온농축관에 농축하는 단계와 다시 열탈착하는 단계에서 시료의 손실이 예상된다. 또, 저비점 화합물의 경우는 저온농축관의 열탈착시 분해 될 가능성이 있으며, 가열 시간 또한 짧아 충분히 열탈착되기 어려운 점들을 가지고 있다.

4. 결 론

본 연구에서 스테인레스 스틸 모세관 컬럼과 액체질소 및 전자압력장치로 구성하여 개발한 on-column 저온농축 장치는 제작비용이 저렴하고, 성능도 상용품에 비하여 떨어지지 않았다. 그리고 한편 개발한 장치의 GC 분석 컬럼 후단을 Y자관으로 나누어 FID와 FPD에 연결시켜 동시에 검출하였으며, 유량비는 1:2가 적당하였다.

On-column 저온농축 장치는 외부 저온농축관을 사용하는 장치에 비해 좁은 체적의 모세관 컬럼에 농축하므로 수분에 대한 영향을 많이 받았다. 그러나 소수성 흡착제와 드라이 퍼지 및 검출기 수소유량의 상향조정으로 수분 문제를 극복할 수 있었다. 그리고, 전자압력조절 장치를 사용하여 내경 47 mm 흡착관과 0.25 mm의 분리 컬럼간의 유량의 차이를 극복할 수 있었고, 분리능도 향상시킬 수 있었다. 더욱이 흡착관에 채취된 시료들을 split 하지 않고 분석컬럼에 모두 도입하므로 상용품의 저온농축장

치보다 농축효율은 더 높았다.

감사의 글

이 논문은 1998 년도 한국 학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음.

참 고 문 헌

- 1) 환경부, "환경백서", 1999.
- 2) P. D. Lightfoot, *J. Atmos. Environ.*, **1992**, 26A(10), 1805-1961.
- 3) 김영성, 송철환, 심상규, 김용표, 문길주, *J. KAPRA*, **1998**, 14(2), 153-160.
- 4) 김만구, 박춘옥, 권영진, 이용근, 이대운, *J. KAPRA*, **1997**, 13(3), 221-229.
- 5) J. P. Dworzanski, M. G. Kim, A. P. Snyder, N.S. Arnold and H.L.C. Meuzelaar, *Analytical Chimica Acta*, **1994**, 293, 219-235.
- 6) D. Helmig and L. Vierling, *Anal. Chemo.*, **1995**, 67, 4380-4386.
- 7) H. J. Kobus, K. P. Kirbride and A. Maehly, *J. Forensic Sci. Soc.*, **1987**, 27, 307-314.
- 8) R. E. Kaiser, *Anal. Chem.*, **1973**, 45(6), 965-967.
- 9) Y. Yokouchi, Y. Anbe and T. maeda, *Anal. Sci.*, **1986**, 2, 571-575.
- 10) R. Yoder and R. Sacks, *J. Chromatogr. Sci.*, **1987**, 25, 21-28.
- 11) M. G. Kim, H. Inoue and T. Shirai, *J. Anal. Appl. Pyro.*, **1989**, 15, 217-226.
- 12) P. B. Shepson, T. E. Kleindienst and H. B. McElhoe, *Atmo. Environ.*, **1987**, 21, 579-587.
- 13) G. Takeoka and W. Jennings, *J. Chromatogr. Sci.*, **1984**, 22, 177-184.
- 14) J. F. Pankow and M. E. Rosen, *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, 22, 398-405.
- 15) Ken Wilkins, *Chemosphere*, **1994**, 29(1), 47-53.
- 16) R. A. Hallama, E. Rosenberg and M. Grasserbauer, *J. Chromatogr. A*, **1998**, 809,

- 47-63.
- 17) B. Jossee and H. Michele, *Atmo. Environ.*, **1994**, 28(2), 285-293.
- 18) 환경부, **1994**, 환경부 고시 제 1994-3호.
- 19) 백성옥, 최진수, *J. KAPRA.*, **1998**, 14(1), 43-62.
- 20) 나광삼, 김용표, 김영성, *J. KAPRA.*, **1998**, 14(2), 2, 95-105.
- 21) EPA, Method TO-17, **1997**.
- 22) W. R. Betz, S. G. Maroldo, G. D. Wachob and M. C. Firth, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1989**, 50(4), 181-187.