

화학사고 시 실시간 수질감시를 위한 온라인 헤드스페이스 직접질량분석법의 적합성 평가

김기범¹ · 김민희¹ · 정상용² · 신은지³ · 이선홍³ · 최재원³ · 강윤석^{1†}

¹유로핀즈 코리아, ²AT프런티어, ³K-Water 수질안전센터

Compatibility Evaluation of Online Headspace with Direct Mass Spectrometry for Real-time Water Quality Monitoring in Chemical Accidents

Ki-bum Kim¹, Min-hee Kim¹, Sang-yong Chung², Eun-ji Shin³, Sun-hong Lee³,
Jae-won Choi³, and Youn-seok Kang^{1†}

¹Environment Test Division, Eurofins Korea Co. Ltd., Gunpo, Gyeonggido, 15849, Korea

²AT Frontier Co. Ltd., Anyang, Gyeonggido, 14042, Korea

³Water Quality & Analysis Center, K-Water, Daejeon, Chungbuk, 34350, Korea

Received February 28, 2020 / Revised March 8, 2020 / Accepted March 9, 2020

Online headspace-SIFT/MS was evaluated by comparing performance with headspace-GC/MS for 20 types of VOCs. Performance evaluation was determined by comparing the linearity of the calibration curve, the detection limits, and the quantitation limits. The accuracy and precision of the two analytical methods were also compared. Online HSS-SIFT/MS possessed quantification almost equal to HSS-GC/MS. In the case of analysis accuracy and precision, inaccuracies were observed at low concentrations. However, overall, online HSS-SIFT/MS presented sufficient accuracy to determine the concentrations for that defines chemical accidents.

Key words: Chemical accident, Online real time mass spectrometry, Headspace, SIFT/MS, GC/MS, Compatibility evaluation

1. 서 론

최근 우리나라의 화학물질 유출에 의한 안전사고는 지속적으로 증가하는 경향을 보이고 있으며 2012년 이후 급격하게 증가하는 경향을 보이고 있다. 실제로 화학안전정보공유시스템에 의하면 2005년 6건이던 화학사고가 2013년부터 2015년까지 약 382건으로 크게 증가한 것으로 조사되었으며¹⁾ 다양한 형태와 피해의 확산 정도가 커지고 있어 화학사고에 대한 예방 및 사고 발생시 신속한 조치가 무엇보다도 중요한 문제로 대두되고 있다. 한편 화학 사고 발생 시 신속한 조치를 위해서는 현장에서 화학사고 물질의 보다 빠른 확인이 필요한 상황이지만 아직까지도 수계 환경 중에서 이러한

유해 화학물질에 의한 사고가 발생하였을 경우, 실시간으로 사고 현장에서 측정 분석이 가능한 시스템의 개발은 매우 미진한 상태에 있다. 수계환경과는 달리 대기환경의 경우에는 실제 대기질에서 휘발성 유기화합물 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 계통의 유해 물질에 대한 온라인 실시간 분석은 국내에서도 어느 정도 구현되고 있으며, 조사 대상 물질의 수도 80 여종에 이르고 있는 것으로 보고되고 있다.²⁾ 여기서 사용되고 있는 분석 장비는 시료채취 및 전처리 과정 그리고 컬럼을 사용한 물질 분리과정 없이 실시간으로 연속 측정할 수 있는 선택적 다중이온질량분석기 (Selected Ion Flow Tube Mass-spectrometry, SIFT/MS) 혹은 양성자 전이질량분석기 (Proton Transfer Reaction-

[†]To whom correspondence should be addressed.

Mass spectrometry)와 같은 장비가 개발되어 적용되어지고 있다.^{3,4)} 두 시스템 중 상대적으로 보급이 많이 되어 있는 것으로 알려진 SIFT/MS의 경우 공기 중에서 공급되는 반응이온을 사용하여 VOCs등을 실시간으로 분석하는 장비로서 그 활용도가 대기질, 실내공기질 그리고 차량 배기가스뿐만 아니라 의학, 제약, 식품 분야로도 확장되어가고 있는 것으로 알려져 있다.⁵⁻⁷⁾

본 연구에서는 대기 중 가스 상 온라인 실시간 질량 분석 장비로 사용되고 있는 SIFT/MS에 수질 시료의 자동 채취 및 주입 시스템 그리고 기화 시스템 (Online headspace)을 접목시켜 수질 중에 약 20종의 화합물을 현장 측정이 가능하도록 개발 하였으며, 이에 대한 보고는 윤 등⁸⁾에 의해 선행적으로 이루어졌다. 이에 본 보고에서는 기 개발된 수질 중의 VOCs를 현장에서 실시간으로 분석 가능케 한 온라인 실시간 헤드스페이스 질량분석 시스템의 정성 및 정량성의 신뢰도를 평가하고자 한다. 그 방법론으로 기존 실험실에서 범용적으로


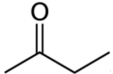

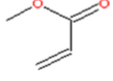

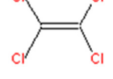



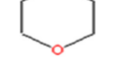

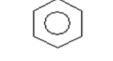

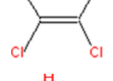

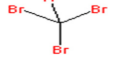



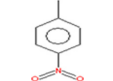
사용되어 왔던 headspace sampler 부착 GC/MS (HSS-GC/MS)를 활용하여 동일 성분을 비교 분석하는 시험을 진행하였으며, 그 평가를 통해 수질에 대한 대한 online headspace sampler 부착 SIFT/MS (online HSS-SIFT/MS)의 적용 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 분석 대상 물질

본 연구에서는 온라인 헤드스페이스 직접 주입장치의 수계 시료에 대한 분석 결과의 신뢰성과 적합성을 평가하기 위해 기존 HSS-GC/MS의 분석 결과를 비교 평가 하고자 하였다. 평가를 위해 사용된 화학 물질은 환경부의 ‘사고대비물질 키인포 가이드’⁹⁾ 등재된 휘발성 유기오염화합물을 중심으로 총 20종을 선정하였으며, 연구 대상 물질에 대한 상세 내역은 Table 1에 그 구조식 등을 포함하여 나타내었다.

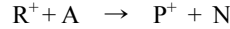
Table 1. Target compounds list for comparative evaluation of two analysis methods

No	Compound	CAS	Structure	No	Compound	CAS	Structure
1	Methyl chloride	74-87-3		11	Butanone	78-93-3	
2	Vinyl chloride	1975-01-04		12	Methyl acrylate	96-33-3	
3	Propylene oxide	75-56-9		13	Tetrachloromethane	56-23-5	
4	Acrolein	107-02-8		14	Benzene	71-43-2	
5	Carbon disulfide	75-15-0		15	1,4-Dioxane	123-91-1	
6	Allyl chloride	107-05-1		16	Toluene	108-88-3	
7	Dichloromethane	1975-09-02		17	Tetrachloroethylene	127-18-4	
8	Acrylonitrile	107-13-1		18	Bromoform	75-25-2	
9	Methyl vinyl ketone	78-94-4		19	Naphthalene	91-20-3	
10	Nitromethane	75-52-5		20	<i>p</i> -Nitrotoluene	99-99-0	

2.2. Online HSS-SIFT/MS 분석 조건

온라인 헤드스페이스 실시간 질량분석장비에 적용된 SIFT/MS (Syft Technologies, New Zealand, Fig. 1) 그리고 헤드스페이스 방식의 시료 자동 주입시스템 (CTC PAL system, Switzerland)의 분석 조건은 Table 2에 기입하였다. SIFT/MS는 기본적으로 chemical ionization 방식을 적용한 질량분석계로서 기존의 GC/MS와 같이 선단에 분리용 컬럼을 장착하지 않고 측정 대상 물질을 화학적 반응으로 분리하여 측정하는 장비이다. 그 화학적 반응은 대기 중에서 질소, 산소와 수분을 이용하여 마이크로 플라즈마로 이온화된 O₃⁺, NO⁺, H₃O⁺를 ionization source로 공급받아 특별히 고안된 flow tube (reaction chamber) 로 주입하여 flow tube안에서 시료 중 목적화합물과 chemical reaction 이 일어나게 조정되어 있다. 이때 화학적 반응은 미리 확인된 reaction rate 로 반응이 일어나며, 이러한 반응이 일어나는 조건은 항상 reaction chamber 내에서 일정하게 유지하게 된다¹⁰⁾.

Reaction chamber의 반응 내역은 다음과 같다.



여기서 R⁺= Reagent ion, A = Analyte sample, P⁺= Product ion, N=Neutral product.

이 후 flow tube 후단에서 사중극자를 거치면서 질량분리가 이루어지게 되어 저분자 질량부터 고분자 질량까지 스캔 또는 정해진 m/z 값만을 SIM (Selected Ion Monitoring) 스캔 할 수 있는 형태로 구성 되어 있으며, 검출기는 Particle multiplier 를 사용하고 있다. 본 연구에서 측정된 20종의 VOCs 분석의 online HSS-SIFT/MS의 기기 운용 조건은 Table 2 그리고 Table 3 에는 각각의 화합물을 측정하는데 사용된 반응이온과 reaction ratio 분석 조건을 기재하였다.

2.3. HSS-GC/MS 분석조건

선행 연구에서 개발된 수질에 대한 온라인 실시간 질



Fig. 1. Online headspace-SIFT/MS system (left) and headspace-GC/MS system.

Table 2. Operating conditions of online HSS-SIFT/MS and HSS-GC/MS

Online Headspace Sampler (CTC PAL)/ SIFT-MS (Syft Tech, Voice 200)		Headspace Sampler (Agilent 7694)/ GC(Agilent 6890)-MSD(5973N)	
Inlet pipe temp.	110°C	Inlet condition	220°C/ Split 2:1
Upstream pressure	1.6E-04 torr	Column	DB-624 (60 m × 0.25 mm × 1.4 μm)
Flow tube pressure	140 m Torr	Flow rate	1 mL/min
Flow tube temp.	120°C	Oven temp.	40°C(5min) → 10°C/min → 240°C(2min) Post run: 250°C(2min)
Downstream pressure	1.0E-06 torr	Source temp.	230°C
Source pressure	420 m torr	Quad. temp.	150°C
Transfer line temp.	90°C	Transfer line temp.	100°C
Agitation time	15 min	Headspace Oven	80°C (30min)
Agitator temp.	80°C	LOOP	°C(Loop fill time : 0.5 min)

Table 3. Reaction ion and reaction ratio condition in online HSS-SIFT/ MS

Compounds	Reaction Ion	m/z	Reaction ratio	Compounds	Reaction Ion	m/z	Reaction ratio	
Methyl chloride	O_2^+	50	0.48	Butanone	NO^+	102	1	
		52	0.52		O_2^+	72	1	
Vinyl chloride	H_3O^+	63	0.07	Methyl acrylate	H_3O^+	87	1	
		65	0.93		NO^+	116	1	
	62	0.73	O_2^+		85	1		
	64	0.27						
Propylene oxide	NO^+	57	0.90	Tetrachloromet hane	H_3O^+	119	0.48	
		88	0.10		O_2^+	117	0.52	
						117	0.52	
Acrolein	NO^+	55	0.7	Benzene	NO^+	78	0.68	
		86	0.3			108	0.32	
Carbon disulfide	H_3O^+	77	1	1,4-Dioxane	NO^+	87	0.53	
	O_2^+	76	1			88	0.47	
Allyl chloride	H_3O^+	77	0.87	Toluene	H_3O^+	93	1	
		79	0.13		NO^+	92	1	
	76	0.75	O_2^+		92	1		
	78	0.25						
Dichlorometha ne	O_2^+	84	0.61	Tetrachloroethy lene	O_2^+	166	0.43	
		86	0.39			164	0.34	
						168	0.23	
Acrylonitrile	H_3O^+	54	1	Bromoform	O_2^+	175	0.26	
	O_2^+	53	1			173	0.48	
Methyl vinyl ketone	O_2^+					171	0.26	
		H_3O^+	71	1	Naphthalene	H_3O^+	129	1
		NO^+	100	1		NO^+	128	1
O_2^+	70	1	O_2^+	128		1		
Nitromethane	H_3O^+	62	1	<i>p</i> -Nitrotoluene	H_3O^+	138	1	
		NO^+	91		1	NO^+	167	1
		O_2^+	61		1	O_2^+	137	1

량분석 장비는 다양한 성분의 VOCs를 동시분석이 가능하도록 제작 되어 있으므로, 이러한 성능 및 정확도의 비교 평가를 위해 수질 분석상에 가장 유사한 성능을 가지고 있는 Headspace sampler 장착 GC/MS (Agilent 6890GC/5973N MSD equipped with 7694 HSS, Fig. 1)를 평가용 대상 장비로 사용하였다. 그리고 비교 평가를 위해 우선적으로 조사 대상 VOCs 성분의 동시 분석이 가능하도록 HSS-GC/MS 분석방법을 확립하고 분석법 유효성 검증을 진행하였다.

본 연구에서 비교 분석을 위해 사용된 매질은 초순수 및 경북지역의 A하수종말처리장에서 채취된 방류수를 활용하였다. 분석대상 화합물 20종의 HSS-GC/MS의

동시 분석 과정은 다음과 같다. 먼저 표준물질을 첨가한 시료 5 mL를 정확히 취하여 헤드스페이스 전용 20 mL 바이알에 옮긴 후 염화나트륨 3 g과 내부표준물질 (10 µL)을 첨가한 후, 바이알을 헤드스페이스 전용 뚜껑으로 밀봉하였다. 여기서 사용된 바이알 뚜껑은 한쪽 면이 두께 0.05 mm 이상의 폴리테트라 플루오로 에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)의 재질로 코팅된 실리콘 마개를 사용하여 분석 전 혹은 과정상 발생할 수 있는 시료의 손실을 최소화 하였다. 최종적으로 GC시료가 담긴 바이알은 Headspace sampler에 옮겨 질량 분석계에 주입한 후 SIM mode로 정성 및 정량 작업을 진행하였다. HSS-GC/MS의 기기 운용 조건은

Table 4. The retention time and SIM conditions of each compound in HSS-GC/MS analysis.

Compound	Retention Time (min)	Quant. Ion (m/z)	Ref. Ion (m/z)	Compound	Retention Time (min)	Quant. Ion (m/z)	Ref. Ion (m/z)
Methyl chloride	5.23	50	52	Butanone	11.64	43	72
Vinyl chloride	5.59	62	64	Methyl acrylate	11.78	55	58
Propylene oxide	8.20	58	29	Tetrachloromethane	12.79	117	119
Acrolein	8.30	56	55	Benzene	13.08	78	77
Carbon disulfide	9.06	76	78	1,4-Dioxane	14.44	88	58
Allyl chloride	9.24	76	78	Toluene	15.89	91	92
Dichloromethane	9.45	84	86	Tetrachloroethylene	16.73	166	164
Acrylonitrile	9.89	53	52	Bromoform	19.20	173	171
Methyl vinyl ketone	11.38	55	70	Naphthalene	24.90	128	129
Nitromethane	11.46	61	46	<i>p</i> -Nitrotoluene	25.73	91	137

Table 2에 그리고 질량 분석계의 분석 조건은 Table 4에 상세를 기재하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Online HSS-SIFT/MS와 HSS-GC/MS의 검출 성능 비교 평가

본 연구에서는 수질 중의 화학사고 관련 유해물질의 실시간 측정시스템으로 개발된 online HSS-SIFT/MS의

성능을 평가하기 위해 기존 수질의 VOCs 분석에 범용적으로 사용되고 있는 HSS-GC/MS를 사용하여 두 방법간의 검출 성능 특성 평가를 진행하였다. 비교 평가를 위한 매질 첨가 시험을 진행하기 앞서 시료 중 검토 대상 물질의 검출 유·무를 사전에 파악하기 위하여 채취 한 방류수를 HSS-GC/MS로 사전 분석할 결과, Dichloromethane이 정량한계 미만으로 미량 검출되었고 그 외의 19종 화합물은 불검출인 것을 확인하였다. 시료 분석을 진행한 결과 두 분석방법의 비교 평가는

Table 5. Comparative evaluation of linearity, MDL and LOQ of each compound

Compound	Online Headspace-SIFT/MS				Headspace-GC/MS			
	Calibration Curve	R ²	MDL (mg/L)	LOQ (mg/L)	Calibration Curve	R ²	MDL (mg/L)	LOQ (mg/L)
Methyl chloride	y = 0.5x - 15.9	0.998	0.089	0.283	y = 55x - 1950	0.998	0.004	0.013
Vinyl chloride	y = 37.2x - 1558	0.998	0.175	0.558	y = 99x - 3420	0.998	0.001	0.002
Propylene oxide	y = 8.7x + 73.5	0.998	0.057	0.181	y = 1070x + 4450	0.996	0.010	0.031
Acrolein	y = 0.9x + 106.1	0.991	0.084	0.267	y = 202x + 15200	1.000	0.021	0.066
Carbon disulfide	y = 150.8x - 13939	0.988	0.155	0.495	y = 333x - 9330	1.000	0.001	0.002
Allyl chloride	y = 8.7x + 506.7	0.995	0.062	0.198	y = 5840x - 82400	0.999	0.001	0.002
Dichloromethane	y = 31.4x - 3668.8	0.999	0.026	0.082	y = 5880x - 4140	0.999	0.001	0.002
Acrylonitrile	y = 1.7x + 33.7	0.993	0.020	0.064	y = 138x + 2260	0.996	0.009	0.029
Methyl vinyl ketone	y = 0.2x + 7.1	0.998	0.290	0.923	y = 695x + 12100	1.000	0.026	0.084
Nitromethane	y = 0.2x + 7.8	0.938	0.071	0.226	y = 207x + 3450	0.999	0.007	0.022
Butanone	y = 1.3x + 144.1	0.990	0.062	0.197	y = 2700x - 6050	1.000	0.016	0.051
Methyl acrylate	y = 2.1x + 296.5	0.999	0.034	0.109	y = 3550x + 2140	0.999	0.007	0.021
Tetrachloromethane	y = 14.4x - 1199.8	0.980	0.057	0.181	y = 278x - 6790	1.000	0.001	0.002
Benzene	y = 11.6x + 718.7	0.998	0.037	0.119	y = 289x + 1470	0.998	0.001	0.002
1,4-Dioxane	y = 0.3x + 29.9	0.942	0.070	0.222	y = 105x + 1830	0.997	0.014	0.046
Toluene	y = 11.5x + 59.9	0.998	0.042	0.133	y = 364x - 2900	0.999	0.001	0.002
Tetrachloroethylene	y = 21.6x + 3445.1	0.992	0.063	0.202	y = 130x - 3550	1.000	0.001	0.002
Bromoform	y = 4.4 x - 1006.5	0.999	0.035	0.110	y = 3350x + 24000	0.999	0.001	0.003
Naphthalene	y = 1.1x + 208.1	0.991	0.059	0.188	y = 190x + 5820	0.995	0.001	0.002
<i>p</i> -Nitrotoluene	y = 0.1x + 4.8	0.986	0.172	0.548	y = 415x + 2070	0.997	0.005	0.016

검정곡선의 직선성, 검출한계, 정량한계로 확인 하였다 (Table 5). 본 연구에서 확인된 online HSS-SIFT/MS의 검량선 결정계수 (R^2)는 GC/MS와 비교하여 다소 낮은 수치를 보이고 있으나 Nitromethane, 1,4-Dioxane 그리고 *p*-Nitrotoluene을 제외하고는 모두 0.99 이상으로 국내 수질 공정시험기준의 검정곡선 기울기 기준 (0.98 이상)을 어느 정도 만족하고 있는 수준임을 확인할 수 있었다. 한편 GC/MS의 직선성은 측정 대상 물질 전체가 0.99 이상을 보이고 있었다.

두 분석방법의 방법검출한계(MDL, Method Detection Limit) 및 정량한계(LOQ, Limit of Quantification)는 앞서 언급한 바와 같이 경북지역의 A 하수종말처리장에서 채취된 방류수에 20종의 화합물을 첨가하여 진행하였다. 본 연구에서 방법검출한계는 미국 EPA의 Clean Water Act에 근거하여 기기 검출이 가능한 최저수준의 농도를 첨가하여 7회 반복 시험을 행하였으며, 최종 산출은 각 반복시험의 표준편차에 3.143 (t 분포값, 신뢰도 98% 자유도 6의 값)을 곱하여 진행하였다. 최소정량한계의 경우도 동일 농도 수준을 첨가하여 7회 반복 시험을 행하여 표준편차의 10배에 해당하는 값을 취하였다. 20종의 화합물에 대한 online HSS-SIFT/MS의 정량한계는 평균 0.26 mg/L이었으며 Acrylonitrile이 0.06 mg/L로 가장 낮은 수치를 보였고, Methyl vinyl ketone이 0.92 mg/L로 가장 높게 확인되었다. SIFT/MS와 비교하여 GC/MS의 정량한계의 경우 평균 0.02 mg/L (0.002 ~ 0.08 mg/L)로 약 10배 정도 낮은 수준을 확인할 수 있었다. 두 분석방법은 동일 한 수질의 기화 수법을 적용하였으나, GC/MS의 경우 GC의 모세관 컬럼에서 대상 물질의 농축 및 분리 기작이 수반되지만 SIFT/MS의 경우에는 이러한 기작이 수반되지 않는 관계로 두 방법간의 정량 한계에 차이가 발생하는 것으로 추정된다. 본 연구 대상 물질과는 차이가 있으나, 우리나라의 먹는 물 공정시험법의 경우 15종의 VOCs를 HSS-GC/MS법으로 측정하게 되어 있으며, 목표 정량한계는 0.001 mg/L를 요구하고 있다. 본 연구에서 수행된 두 분석법은 이 수준에는 미치지 못하고 있다. 그러나 먹는 물이 아닌 화학사고의 관점에서 판단되는 오염 농도 수준은 수백에서 수천 mg/L 이상을 상회하는 농도 수준으로 예상되는 상황이므로 두 분석방법은 화학사고 수준을 판단하기 위한 충분한 정량한계 수준을 확보하고 있는 것으로 판단되며, online HSS-SIFT/MS의 현장 적용성 관점에서 기존 분석법과 유사한 수준에서 충분히 활용이 가능할 것으로 판단된다. 또한

화학 사고가 아닌 경우에도 방류수에서 해당 물질의 오염 수준을 상시 모니터링 하기에는 충분한 정량한계를 보이고 있는 것을 확인할 수 있다. 참고로 2009년도 낙동강 수계 하천수에서 약 36종의 VOCs 성분을 Purge & Trap-GC/MS 방식으로 모니터링을 한 경우, RMDL (Recommended Method Detection Limit)의 범위는 0.00001 ~ 139.2 mg/L 정도의 수준에서 분석이 진행되었음을 보고하고 있다.¹¹⁾

3.2. Online HSS-SIFT/MS와 HSS-GC/MS의 분석 정확도 비교 평가

분석방법의 Method validation을 진행하는 경우 일반적으로 참값을 지니고 있는 인증표준물질 (CRM, Certified Reference Material)을 활용하여 반복적 실험을 통해 정밀도 (Precision)와 정확도 (Accuracy)를 확인한다. 본 연구에서는 검토 대상 20종 화합물의 전체 물질에 대한 CRM 확보가 어려워 실제 하수처리장의 방류수에 표준 물질을 첨가한 매질 첨가법으로 반복 시험을 행하여 정밀도와 정확도를 검토하였으며, 그 결과는 Table 6에 표기하였다.

분석 결과값의 참값에 대한 근접도를 나타내는 정확도는 회수율 (Recovery) 혹은 상대오차(Relative error)로 표현이 되는데 상대오차의 경우 참값에 대한 분석 결과치의 상대적 차이를 의미한다. 정밀도의 경우도 0.2 mg/L 그리고 1 mg/L로 작성된 표준 시료의 반복 시험을 통해 상대표준편차 (RSD, Relative standard deviation)를 확인 하였다. 검토 결과 online HSS-SIFT/MS의 상대오차는 일반적인 $\pm 30\%$ 기준으로 확인하였을 경우 저농도 보다는 고농도에서 상대적으로 안정적인 상태를 보이고 있었다. 저농도에서 정확도가 기준치에서 많이 벗어나고 있는 물질은 Carbon disulfide, Dichloromethane, Methyl vinyl ketone, Bromoform 등으로 추후 기화 조건 등을 면밀히 검토하여 저농도 부근에서의 정확도를 개선해야 할 필요성이 있어 보인다. 반복 시험을 통한 두 분석법의 회수율은 Fig. 2에 나타내었다. 전반적으로 online HSS-SIFT/MS의 회수율은 100% 이상을 상회하고 있었으나, 주로 저농도에서 보이는 경향이였으며 고농도의 경우 70 ~ 130%의 안정적인 회수율 범위를 유지하고 있었다. 반면 HSS-GC/MS의 경우는 평균 80% 수준의 회수율을 보여 주고 있어 SIFT/MS에 비교하여 낮은 수준의 회수율을 기록하고 있었으며, 저농도와 고농도의 조건에서도 회수를 편차는 크지 않은 것으로 확인되었다. 이와 같은 사실을 미루어 볼

Table 6. Accuracy evaluation of online HSS-SIFT/MS and HSS-GC/MS analysis method.

• 0.2 mg/L matrix matching spiking test (n=4, Effluent from sewage treatment plant)

Compound	Online Headspace-SIFT/MS				Headspace-GC/MS				RPD (%)
	Average (mg/L)	SD (mg/L)	Relative error (%)	RSD (%)	Average (mg/L)	SD (mg/L)	Relative error (%)	RSD (%)	
Methyl chloride	0.21	0.07	3.8	34.8	0.14	0.00	-28.0	1.8	29.7
Vinyl chloride	0.27	0.07	35.5	25.0	0.15	0.00	-26.9	2.4	26.6
Propylene oxide	0.18	0.07	-12.5	41.4	0.16	0.01	-20.0	9.1	40.4
Acrolein	0.18	0.04	-10.5	22.0	0.15	0.01	-23.8	8.1	10.0
Carbon disulfide	0.30	0.07	50.3	22.9	0.14	0.01	-28.7	3.6	27.8
Allyl chloride	0.16	0.07	-21.4	42.7	0.15	0.00	-27.0	3.1	13.9
Dichloromethane	0.31	0.05	56.7	14.7	0.19	0.01	-7.0	7.7	25.0
Acrylonitrile	0.19	0.03	-5.8	14.2	0.16	0.03	-17.7	15.4	26.1
Methyl vinyl ketone	0.36	0.20	79.0	55.4	0.16	0.01	-20.4	8.5	33.8
Nitromethane	0.17	0.04	-15.6	26.6	0.17	0.02	-13.1	14.2	17.4
Butanone	0.19	0.02	-5.0	8.5	0.19	0.01	-5.5	7.5	1.4
Methyl acrylate	0.16	0.02	-21.5	13.4	0.16	0.01	-18.9	8.6	13.6
Tetrachloromethane	0.22	0.07	7.8	30.8	0.18	0.01	-7.9	3.4	21.7
Benzene	0.14	0.10	-30.4	71.3	0.16	0.02	-22.4	9.8	42.2
1,4-Dioxane	0.26	0.07	28.0	28.6	0.17	0.02	-14.3	13.5	5.30
Toluene	0.16	0.09	-18.2	53.6	0.16	0.02	-19.9	10.2	41.4
Tetrachloroethylene	0.27	0.03	32.7	10.6	0.19	0.01	-5.1	4.2	5.4
Bromoform	0.33	0.01	63.0	2.1	0.20	0.02	-0.5	7.6	0.50
Naphthalene	0.17	0.02	-15.1	10.4	0.21	0.02	3.5	8.9	28.6
<i>p</i> -Nitrotoluene	0.27	0.03	33.8	10.6	0.21	0.03	2.8	15.3	29.0

• 1.0 mg/L matrix matching spiking test (n=4, Effluent from sewage treatment plant)

Compound	Online Headspace-SIFT/MS				Headspace-GC/MS				RPD (%)
	Average (mg/L)	SD (mg/L)	Relative error (%)	RSD (%)	Average (mg/L)	SD (mg/L)	Relative error (%)	RSD (%)	
Methyl chloride	0.95	0.03	-4.6	2.8	0.73	0.02	-26.6	2.7	26.1
Vinyl chloride	0.83	0.07	-17.2	8.3	0.72	0.02	-27.7	3.4	13.5
Propylene oxide	1.27	0.13	26.8	10.4	0.73	0.02	-26.9	2.8	53.7
Acrolein	1.05	0.12	5.0	11.4	0.76	0.03	-24.3	3.6	30.0
Carbon disulfide	0.86	0.12	-14.2	14.5	0.73	0.02	-27.3	2.7	16.6
Allyl chloride	0.98	0.05	-2.1	5.1	0.72	0.02	-27.6	2.9	30.0
Dichloromethane	0.87	0.09	-13.5	10.4	0.77	0.04	-22.6	5.3	11.1
Acrylonitrile	1.11	0.08	11.2	6.9	0.78	0.07	-22.0	9.3	35.1
Methyl vinyl ketone	1.21	0.15	21.5	12.4	0.76	0.07	-23.7	9.5	45.7
Nitromethane	1.18	0.13	17.6	11.2	0.78	0.08	-21.8	9.6	40.2
Butanone	0.96	0.08	-4.5	8.2	0.78	0.04	-21.7	4.6	19.9
Methyl acrylate	1.01	0.09	1.5	8.4	0.76	0.04	-23.9	5.0	28.5
Tetrachloromethane	1.12	0.07	11.9	6.1	0.76	0.05	-23.7	6.7	37.9
Benzene	1.36	0.02	35.7	1.8	0.73	0.04	-26.7	5.2	59.7
1,4-Dioxane	0.92	0.09	-8.1	9.4	0.80	0.09	-19.6	11.7	13.3
Toluene	1.37	0.07	37.2	4.8	0.77	0.04	-22.9	5.8	56.1
Tetrachloroethylene	0.85	0.04	-15.4	5.3	0.78	0.08	-22.0	9.7	8.1
Bromoform	0.72	0.05	-28.0	7.4	0.83	0.09	-16.9	11.0	14.2
Naphthalene	1.21	0.16	21.0	12.9	0.78	0.07	-22.4	9.1	43.8
<i>p</i> -Nitrotoluene	1.13	0.20	12.7	17.7	0.80	0.06	-20.2	7.4	34.1

Relative error = (experimental value- theoretical value)/theoretical value

RPD (Relative Percent Difference) = |experimental value C₂ - experimental value C₁| / (C₂ + C₁) / 2 × 100

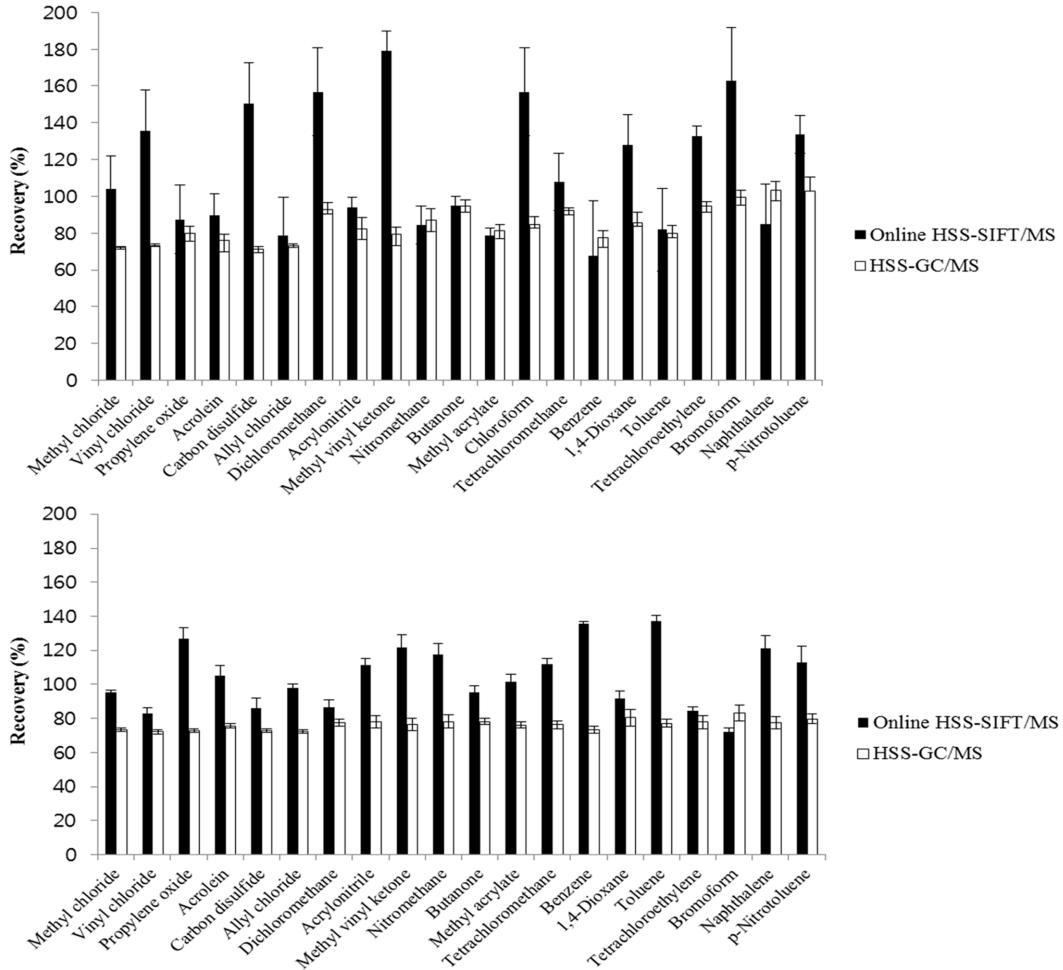


Fig. 2. Recovery rate of spiked sample between two methods (upper : 0.2 mg/L, bottom : 1.0 mg/L)

때 online HSS-SIFT/MS의 정확도는 HSS-GC/MS와 비교하여 다소 부정확한 부분이 있는 것으로 판단되나, 화학사고 상황을 가정할 경우 고농도에서 정확도가 현재 수준을 유지한다면, 충분히 수계에서의 VOCs에 대한 실시간 분석 장치로서 활용도가 높을 것으로 판단된다.

정밀도의 경우에도 online HSS-SIFT/MS의 경우 저농도에서 대부분의 화합물의 상대표준편차가 15% 이상을 초과하고 있는 반면 높은 농도에서는 상대적으로 안정적이고 정확한 수치를 보이고 있었다. HSS-GC/MS의 경우 정밀도는 저농도 및 고농도대역에서 15%의 기준 수준을 유지하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 전반적으로 SIFT/MS의 정확도 및 정밀도가 저농도 근처에서 불확실성이 높아지는 가운데, 그 원인으로는 전처리적 요인이 없이 검출기에 직접 주입되는 SIFT/MS의

특정상 방해성분에 의한 정량치의 과대평가가 그리고 다성분의 동시 분석에 따른 m/z의 중복 현상 등이 좀더 개선되어야 할 부분이라 판단된다.

두 분석 결과 값의 차이는 상대편차백분율 (RPD, Relative percent difference)로 평가하였다. On-line HSS SIFT/MS와 HSS-GC/MS의 반복 분석결과의 평균치를 비교한 결과 두 분석방법의 결과치가 50% 이상으로 차이가 있는 경우는 Propylene oxide와 Benzene 2종의 화합물이 확인되었으며, 주로 고농도에서 두 분석방법 간의 차이가 커지는 경향을 확인하였다.

전반적으로 online HSS-SIFT/MS의 경우 화합물 특성에 따라 정확도 및 정밀도가 기존 HSS-GC/MS 분석법과 비교하여 다소 떨어지는 수준을 보이고 있으며, 일반 하천수를 모니터링 하기에는 정량 한계가 좀더 낮은 수준으로 개선되어야 할 부분도 남아 있다. 이러한

개선점을 보완하기 위해 본 연구팀은 SIFT/MS에 대한 수질시료의 주입방법으로 헤드스페이스법 이외에도 다른 기화 기법 (Heating, purging 및 sonication 기법을 접목한 복합기화 장치)을 적용하는 방안도 검토 중에 있다. 일반적으로 헤드스페이스법을 적용하는 경우 적용할 수 있는 시료량은 최대 10 mL 정도를 적용할 수 있지만, 검토 중인 기화 기법은 최대 200 mL의 시료량을 처리할 수 있도록 설계 되어 있어 SIFT/MS를 적용한 실시간 모니터링 시스템의 기기 정량한계 및 분석 정확도에 대한 큰 폭의 개선이 기대된다. 그리고 online HSS와 복합기화장치를 switching 시키는 방법으로 SIFT/MS에 연동시켜 하나의 시스템으로 적용 함으로써 화학사고의 고농도 오염 상황뿐만 아니라 일상적인 상황 하에서도 하천수까지 실시간 모니터링이 구현되도록 하고자 한다. 물론 현재 개발된 online HSS-SIFT/MS 단일 시스템 역시 추후 대상물질을 좀더 확대 검토하여 SIFT/MS에 가장 적용성과 반응성이 좋은 화합물 위주로 동시분석 조건을 갖춘다면 수계에서 발생하는 화학사고 대응에는 유용한 장비로서 활용 가능성은 매우 클 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 수계의 화학사고 시 빠른 시료 채취와 분석을 위해 개발된 online HSS-SIFT/MS의 분석 성능을 검토 하기 위해 20종의 VOCs를 대상으로 범용적으로 사용되는 HSS-GC/MS법을 비교 대상 분석법으로 선정하여 성능 비교 평가를 수행하였다. 두 분석방법의 성능평가를 위해 각 분석법의 검량 특성 및 방법 검출한계 그리고 정량한계치의 검토가 이루어졌으며, 최종 분석 결과의 정확도 및 정밀도 역시 비교 검토 하였다. 검량선의 경우 SIFT/MS에서는 3종의 화합물 (Nitromethane, 1,4-Dioxane, *p*-Nitrotoluene)을 제외하고 모든 화합물의 결정계수가 0.99 이상으로, 대부분의 화합물이 수질공정시험법에서 요구하는 수준의 직선성을 확보하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 한편 정량한계의 경우는 20종 화합물의 평균 정량한계치가 HSS-GC/MS와 비교하여 약 10배 정도 높은 수준을 보이고 있었으나, 모든 화합물이 sub mg/L 수준의 정량한계를 유지하고 있어 화학사고 등의 상황에서 대응할 수 있는 충분한 정량성을 확보하고 있는 것으로 판단되었다. 분석방법의 정확도는 상대 오차를 그리고 정밀도는 상대표준편차로 평가하였으며, 전반적으로 SIFT/MS의

정확도와 정밀도는 HSS-GC/MS와 비교하여 다소 낮은 경향을 보이고 있음을 확인 할 수 있었다. 특히 저농도에서는 분석결과치의 편차가 큰 것으로 확인되어 이 부분에 대한 검토가 좀더 면밀히 이루어져야 할 것으로 판단된다.

본 연구에서 검토된 online HSS-SIFT/MS는 수질 (하천수 및 방류수) 시료의 샘플링부터 시료 주입, 최종 정량까지 무인화가 가능하며 이 전 과정의 소요 시간 역시 20~30분 정도로 기존의 GC 혹은 LC를 이용한 분석법과 비교하여 약 50% 이상 채취 및 분석시간을 단축할 수 있는 큰 장점을 지니고 있다. 이러한 장점은 앞서 언급한 바와 같이 화학사고와 같은 긴박한 상황에서 수질 오염 상황을 실시간으로 판단하고 대책을 강구하는데 큰 도움이 될 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 및 한국환경산업기술원의 유해화학물질 수 환경 유출모니터링 및 유출방지시스템 개발 프로젝트(RE201704021)의 지원을 통해 이루어졌다.

참고문헌

1. 화학안전정보공유시스템, <http://csc.mego.kr>
2. H. D. Son, J. G. An, S. Y. Ha, G. B. Kim, and U. H. Yim, "Development of Real-time and Simultaneous Quantification of VOCs in Ambient with SIFT-MS" *J. of Korean Soc. for Atmos. Environ.*, **2018**, 34, 393-405.
3. S. Krol, B. Zabiegala, and J. Namiesnik, "Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation" *Trends in Analytical Chemistry*, **2010**, 29, 1101-1112.
4. D. Smith and P. Spanel, "Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis", *Mass Spectrom. Rev.*, **2005**, 24, 661-700.
5. N. K. Sharma, M. Choct, S. Wu, and R. A. Swick, "Nutritional effects on odor emissions in broiler production" *World's Poultry Science J.*, **2017**, 73, 257-280.
6. P. Pakanat and S. Barringer, "The effects of food additives in fruit drinks on the nose space using selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS)" *J. of Food and Agriculture*, **2016**, 1, 1-10.
7. I. P. Spanel and D. Smith, "Progress in SIFT-MS : breath analysis and other applications" *Mass Spectrometry Reviews*, **2011**, 30, 236-267.
8. G. S. Yoon, S. H. Lee, and J. W. Choi, "Development of Online Headspace with Direct Mass Spectrometry for

- Online Monitoring of Chemicals in Water” *J. of Korean Soc. for Environ. Analysis*, **2018**, 21, 181-190.
9. 화학물질안전원, “사고대비물질 키인포가이드, Key Info Guide for Accident Preparedness Substances” **2017**, 개정판, 14-20.
 10. I. P. Spane, D. Smith, T. A. Holland, W. A. Singary, and J. B. Elder, “Analysis of formaldehyde in the headspace of urine from bladder and prostate cancer patients using selected ion flow tube mass spectrometry”, *Rapid Commun. Mass Spectrom*, **1999**, 13, 1354-1359.
 11. S. N. Heo, I. J. Lee, C. G. Lee, Y. K. Lim, and J. K. Lee, “Investigation of Volatile Organic Compounds in Nakdong river system” *J. of Korean Soc. for Atmos. Environ*, **2010**, 13, 131-142.