

## 0.53 mm Wide Bore Capillary Column과 Purge and Trap/GC를 이용한 수중 휘발성유기화합물 분석방법의 최적화

김순흥 · 오은정

한국수자원공사 국제수돗물종합검사센터

### Optimization of Volatile Organic Compounds Analysis in Water using 0.53 mm Wide Bore Capillary Column and Purge and Trap/GC

Soonheung Kim and Eungjeong Oh

Korea Water Resources Cooperation, International Drinking Water Center, Yuseong-gu Jeonmin-dong 462-1, Daejeon, Korea

Liquid/Liquid Extraction (LLE), Purge & Trap (P&T) preparation method were largely used to analyze the VOCs (Volatile Organic Compounds) in water. But recently, it is prefer P&T to LLE because of the conveniency and accuracy. In this study, optimum desorb time can be evaluated by using 0.53mm wide bore capillary column and Purge and Trap/GC. It can enhance the sensitivity and accuracy. After the study, we obtained the result that optimum desorb time is 2.0 minute.

**Key words:** VOC analysis, P&T GC, 0.53 mm capillary column, optimum desorb time

#### 1. 서 론

수중의 휘발성 유기화합물은 주로 용매, 페인트 희석액, 드라이클리닝제의 구성성분으로서 산업폐수와 함께 배출된다. 이러한 휘발성유기물질은 유전자 변형을 일으키고 암을 유발하는 등의 인체에 대한 유해성 때문에 보건학적 측면에서 관심의 대상이 되고 있다. 휘발성유기화합물의 분석방법은 크게 액/액 추출법과 Purge and Trap을 이용하는 방법이 있는데, 간편성과 정밀성 때문에 최근 들어 Purge and Trap을 이용한 방법이 선호되고 있다. 그러나 주로 사용되는 0.22~0.32 mm 내경의 narrow bore column들은 탈착된 시료를 전량 컬럼으로 도입하지 못하고 대부분을 대기중으로 방출해야하는 split 조작이 필요하여 분석값의 오차가 예상되고 또한 보통 8분 이상의 긴 탈착시간이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 탈착시료를 전량 컬럼으로 도입시킬 수 있는 내경 0.53 mm의 wide bore column을 사용하여 수중의 휘발성유기화합물을 충분히 탈착시켜 분석의 감도와 정밀도를 높일 수 있는 purge and trap의 최적 탈착 시간을 산정 하고자 하였다. 또한 이 방

법의 적용성 평가를 위해 trap에서 column까지의 dead volume를 산정하여 최적탈착유량의 적합성 여부를 확인해보고, 또한 Purge and Trap에 의한 시료 도입방법과 직접 주입법(Direct injection)을 이용한 크로마토그래픽 비교와 회수율도 아울러 평가하고자 하였다.

#### 2. 재료 및 방법

##### 2.1. 실험재료

본 연구에서는 수중의 휘발성유기화합물 분석을 위해 Purge and Trap(P&T, Tekmar 3000)과 GC(HP 6890)를 사용하였다. 분석대상물질은 먹는물 수질기준 항목인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 등의 BTEX 물질과 디클로로메탄, 클로로포름, 트리클로로에틸렌 등을 포함한 11가지 휘발성유기물질로 선정하였다.

##### 2.2. 실험방법

분석표준용액으로는 VOC mix A(Supelco, 100 mg/L)를 초순수(Millipore 처리수를 활성탄 컬럼에 24시간 이상 통과시켜 방해물질을 제거)에 희석하여 10 ug/L

†To whom correspondence should be addressed.

의 농도로 제조하여 사용하였다. Purge and Trap의 최적의 탈착시간을 산출하기 위하여 Table 1의 조건으로 각 대상물질을 7회 반복 분석하였다. 또한 분석컬럼에 도입되는 분석대상물질의 총량(50 ng)을 같도록 하여 Purge and Trap에 의한 시료도입방법과 직접주입법(Direct injection)으로 6회 반복 분석한 후 회수율을 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 최적탈착시간 및 회수율

##### 3.1.1. 탈착시간별 검출면적

Purge and Trap의 탈착시간에 따른 분석 대상물질의

평균검출면적과 상대표준편차(RSD)를 산출하여 Table 2와 Fig. 1에 나타내었다. 도시된 바와 같이 탈착시간이 0.5분(유량 5mL)의 경우, column에서 늦게 용출되어 나오는 o, m, p-xylene들은 trap에서 완전히 떨어져 나오지 않고, 혹은 P&T의 line안에 머물거나 일부만이 column으로 도입됨을 알 수 있어 탈착시키기 위한 충분한 유량이 공급되지 않음을 알 수 있었다.

##### 3.1.2. 탈착시간에 따른 회수율 조사

Table 3은 0.5분의 탈착시간에도 1,1-dichloroethylene, methylene chloride 등 일부 물질은 100%이상의 회수율을 보여주고 있는데, 이는 Fig. 4에서도 볼 수 있듯이 direct injection에 있어서 MeOH의 tailing에 의해

Table 1. Purge& trap과 GC의 운영조건

Purge and Trap (Tekmar 3000)		GC (HP6890)	
운전변수	운전조건	운전변수	운전조건
Purge time	실온purge(11분) → dry purge(2분)	Oven temp	35°C@3 min → 5 °C/min → 130°C@2 min → 5 °C/min → 180°C@1 min
Desorb time	0.5~2.5 min	Column flow	10 mL/min (N2) Constant Pressure
Desorb temp	245°C	Detector type	FID
Bake temp	260°C	Detector temp	240°C
Bake time	15 min	Column	Restek 624 0.53 mm, 105 m, 3.0 um
Valve temp	200°C	Signal data rate	20 Hz
Line temp	200°C		
Mount temp	40°C		
Trap type	#K (Vocarb3000, Carboxen B/Carboxen 1000 &1001)		
Injection volume	5 mL		

Table 2. 탈착 시간별 각 물질의 검출 면적에 대한 상대 표준편차(RSD %)

물질명(R.T순)	0.5분		1.0분		1.5분		2.0분		2.5분	
	평균면적	RSD(%)	평균면적	RSD(%)	평균면적	RSD(%)	평균면적	RSD(%)	평균면적	RSD(%)
1,1-dichloroethylene	200.46	1.44	190.71	0.98	187.90	0.45	177.53	4.35	163.39	4.12
methylene chloride	144.49	0.84	142.29	0.88	140.31	0.97	142.62	1.81	142.74	3.25
chloroform	78.39	0.21	77.58	0.81	75.40	0.83	76.62	2.09	77.86	2.67
1,1,1-trichloroethane	116.63	8.07	124.52	0.65	120.69	1.59	119.26	2.66	119.18	3.52
benzene	874.81	0.91	848.39	1.06	815.19	0.61	829.33	1.76	816.85	3.19
trichloroethylene	180.27	1.35	173.93	1.29	162.79	0.55	170.24	1.59	168.10	3.55
toluene	815.19	1.57	809.93	1.53	761.16	0.48	811.44	1.69	801.13	3.48
tetrachloroethene	148.89	1.61	141.09	1.95	127.87	0.88	136.94	2.05	135.02	4.28
ethyl benzene	717.96	2.68	763.91	1.48	709.24	0.48	787.90	1.99	777.12	3.78
m,p-xylene	1187.54	4.71	1414.29	2.01	1383.71	0.94	1558.45	1.79	1556.00	3.87
o-xylene	606.46	5.24	735.28	1.87	736.68	0.93	826.54	1.78	826.57	3.60
평균	-	13.29	-	1.32	-	0.79	-	2.14	-	3.57

측정 면적이 P&T보다 적게 적분되기 때문에 높은 회수율을 보인 것으로 사료된다. 용매의 영향이 없는 ethylbenzene 이후의 경우, 탈착 시간 2.0분까지 회수율이 상승함을 알 수 있는데 이는 P&T에서 GC column까지의 분석 대상 물질 전달이 2.0분 이상의 탈착 시간을 필요로 함을 알 수 있다. 반면에 빨리 유출되고, 용매의 영향이 적은 chloroform(CHCl<sub>3</sub>)의 경우는 0.5분의 짧은 탈착 시간에도 105%의 회수율을 보였으며, 2.5분의 105%와 동일한 회수율은 혼합된 물질에 있어서 휘발성의 차이에 따른 trap에서의 탈착 순서 특성을 보여준다고 하겠다. 결론적으로 시간별 회수율 분석 및 상대 표준편차 비율을 고려할 때 탈착시간 2.0분이 최적의 탈착 시간임을 알 수 있었다.

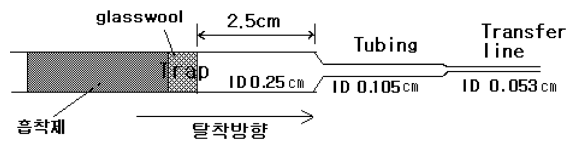


Fig. 3. 길이 실측에 의한 dead volume 산정모식도.

차이는 trap의 흡착제의 흡착, 탈착 특성이나, trap내의 분석 물질들이 탈착되어 이동할 때에 관경의 변화에 의한 흐름의 지체성에 인한 것으로 생각된다.

따라서 두 값 모두 앞서 실험결과에서 구한 최적 탈착시간인 2.0분, 즉 최적 탈착 유량인 20 mL/min에 비해 상당히 작아 분석방법 적용의 문제에서는 무시할 만하였다.

### 3.1.3 Trap에서의 GC column 전단까지의 Void volume(dead volume)의 산출

#### 1) 분석 data를 이용한 산출

분석 데이터의 초기 유출물질인 1,1-dichloroethylene을 이용하여 purge and trap에 의한 절대 RT값(9.187분)과 용매의 direct injection에 의한 절대 RT값(8.970분)을 비교해보니 dead volume는 2.17ml로 산정되었다.

#### 2) 길이의 실측에 의한 산출

Fig. 3과 같이 transfer line, Moisture Control System(MCS), trap 등의 각각의 길이를 실측하여 산정한 결과 dead volume는 0.661 mL이었다.

분석 data를 이용한 산출의 부피(2.17 mL)와 길이의 실측에 의한 산출(0.661 mL)의 비교에서 1.509 mL의

Table 3. 탈착 시간별 각 물질의 검출 면적에 대한 회수율(%)

물질명	탈착시간				
	0.5분	1.0분	1.5분	2.0분	2.5분
1,1-dichloroethylene	153	146	144	136	125
methylene chloride	130	128	127	129	129
chloroform	105	104	99	103	105
1,1,1-trichloroethane	70	75	73	72	72
benzene	117	113	109	111	109
trichloroethylene	105	102	95	100	98
toluene	104	103	97	104	102
tetrachloroethene	91	86	78	84	83
ethylbenzene	89	95	88	98	97
m,p-xylene	74	88	86	97	97
o-xylene	75	91	91	102	102
평균	101	103	99	103	102

### 3.1.4 Direct Injection과의 크로마토그램적 비교

peak 모양 검토, width, column efficiency, selectivity, resolution, symmetry, tailing의 인자들은 HP GC software(Chemstation Rev. A 05.04)의 extended performance를 수행하여 산출하였다.

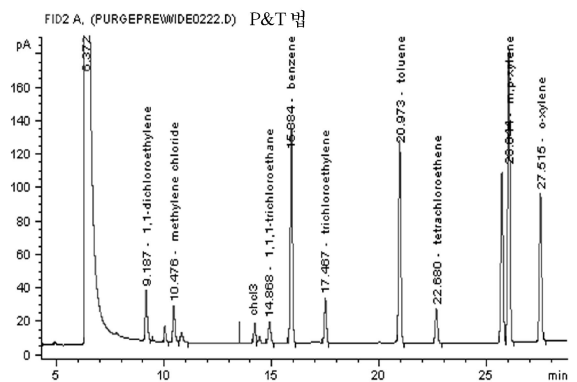
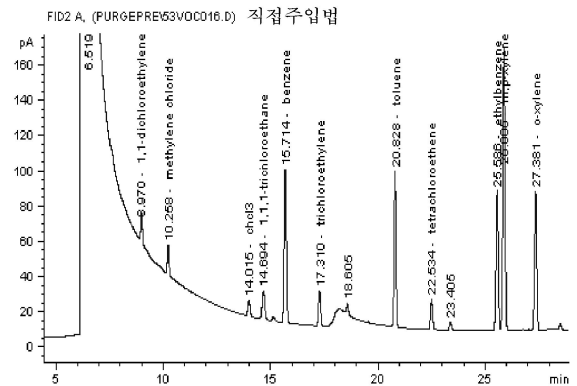


Fig. 4. 직접주입법(Direct injection)과 P&T법으로 분석한 경우의 크로마토그램.

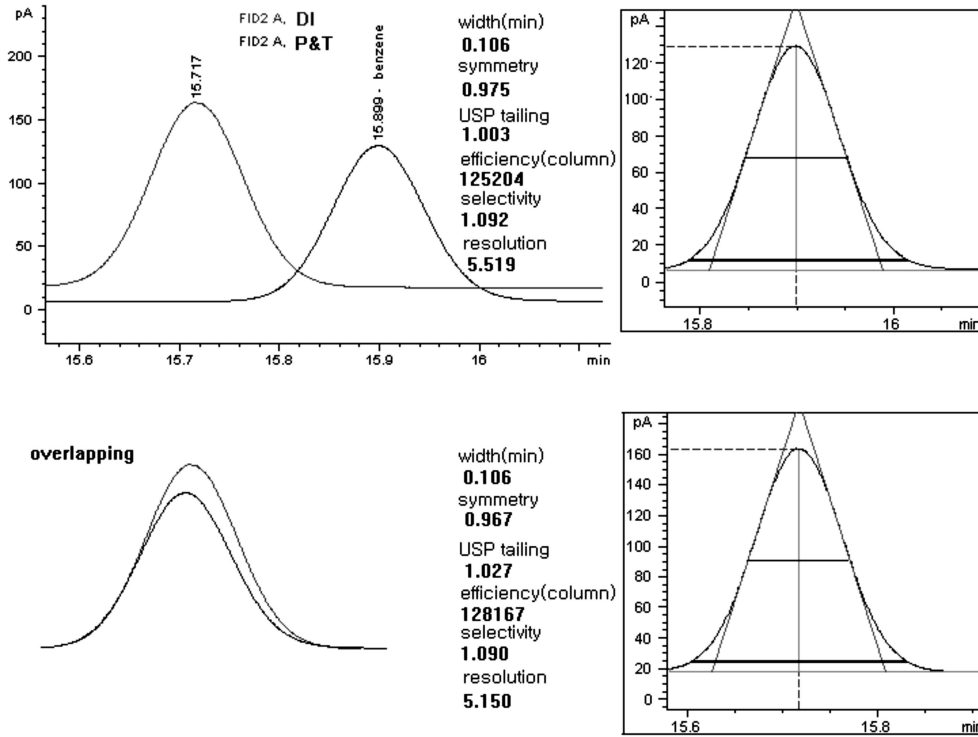


Fig. 5. Benzene peak의 비교 예.

일반적으로 Direct Injection은 시료의 동시 주입이라는 개념으로 peak의 모양에 있어서 대칭적이고, 폭이 좁아서 컬럼이 갖고 있는 resolution의 극대값을 가지게 된다. P&T를 이용하여 분석한 결과에 대한 peak 해석에 있어서 DI의 주입과 거의 근접한 대칭성과 resolution을 갖는다면 별도의 trap desorption bandwidth를 좁게하는 방법의 도입(액체 질소등의 사용) 없이도 좋은 분석값을 얻을 수 있는데, 분석결과, DI의 주입과 거의 근접한 대칭성과 peak width, resolution을 나타냈다. 각 크로마토그램과 벤젠 peak의 예를 Fig. 4, 5에 나타내었다.

석범 조합에 있어, P&T 탈착시간에 따른 분석대상물질의 검출면적에 대한 상대표준편차(RSD)와 회수율을 고려해 볼 때 탈착시간 2.0분이 최적의 조건임을 알 수 있었다. 실제로 2분 이상의 탈착 시간으로 분석을 하였을 경우 회수율이 2.0분의 경우보다도 증가하지 않고 용매인 MeOH만이 증가했다. 또한 분석결과에 대한 Peak 해석에 있어서 DI의 경우와 거의 근접한 대칭성과 peak width, resolution을 갖고 있어 별도의 액체 질소 등의 도입 없이도 좋은 측정값을 얻을 수 있었다.

**참고문헌**

**4. 결 론**

0.53 mm wide bore capillary column을 이용한 분

1. P.J. BAUGH, 1993, "Gas chromatography, A Practical Approach", Oxford University press.
2. TekmarTM, 1995, Methods & Application Notes, Fundamentals of purge and trap, Vol 5, Tekmar.