

GC/NPD를 이용한 Trimethylamine 검량특성에 대한 연구

안지원[†] · 송희남¹ · 임문순² · 김재민³ · 이지원⁴

세종대학교 지구환경과학과, ¹주) 에이스엔, ²주) ITC21, ³송림고등학교, ⁴서울과학고등학교

Some Insights into the Performance Characteristics of the GC/NPD Method for the Analysis of Trimethylamine

Ji-Won Ahn[†], Hee-Nam Song¹, Moon-Soon Im², Jae-Min Kim³, and Ji-Won Lee⁴

Dept. of Earth & Environmental Sciences, ¹Sejong University, Acen Co., Ltd, ²ITC21 Co., Ltd, ³Song Lim High School, ⁴Seoul Science High School

Considering the fact that trimethylamine (TMA) is one of the major offensive odor compounds, we investigated the performance characteristics of GC/NPD from various respects. For this purpose, calibration data sets were derived and compared for both gaseous and liquid phase standard of TMA prepared at varying concentration levels. All of these TMA standards were calibrated and evaluated in terms of absolute injection mass (ng), regardless of matrix phase used for experiments. The results showed that the enhancement of GC sensitivity was accompanied by the decrease in injection volume. When the detection limits were computed for gaseous and liquid-phase standard, the values were 6.1~8.5 ng and 17~53 ng, respectively. The findings of relatively reduced sensitivity of liquid-phase standard (compared to gaseous standard) suggest that liquid-phase calibration can be restricted by a number of factors. The overall results of our study suggest that an accurate assessment of the basic analytical technique is an essential component of TMA analysis.

Key words : TMA (Trimethylamine), NPD (Nitrogen Phosphorous Detection), standard, matrix, calibration

1. 서 론

트리메틸아민 (Trimethylamine, TMA)은 환경부에서 지정한 12가지 지정악취물질을 대표하는 하나의 성분으로, 어류를 위시한 동식물이 부패, 분해할 때 주로 배출된다.¹⁾ 그리고 Trimethylamine oxide (TMAO)가 박테리아나 효소의 분해작용으로 생성된다.²⁾ TMA는 휘발성이 강하며 암모니아와 같이 특 쏘는 비린내를 풍기는 자극성의 악취물질에 해당한다. TMA는 보통 상온에서 무색의 기체상태로 존재하며, 물에 잘 녹는 특성을 지닌다. TMA는 공업화학적 공정의 주요 재료로서 금속의 부식을 야기할 뿐 아니라, 인체흡입 시 호흡기, 눈, 피부에도 자극을 주는 것으로 알려져 있다.^{3,4)} 참고로 TMA의 최소감지농도는 0.03 ppb 수준에 달하며, 국내 환경부에서는 TMA에 대한 악취배출 규제범

위를 5 ppb 수준으로 설정하여 관리하고 있다.⁵⁾

TMA의 분석은 head space (HS) 방법또는 SPME 방법 등을 적용한 gas chromatography (GC)기법에 주로 의존하고 있다.^{5,6)} 그 외에도 liquid chromatography (LC)/UV detector 기법 또는 spectrophotometry 방식 등으로 TMA를 분석한 사례가 보고되고 있다.^{7,8)} 대기 중의 TMA 시료를 안정적으로 분석하기 위해서는 가장 보편적인 GC 분석기법의 특성을 체계적으로 이해하는 것이 필요하다.^{5,6)}

이미 본 연구진은 선행 연구의 일환으로 여러 가지 악취물질들의 검량특성에 대한 연구를 다각도로 진행한 바 있다. 환원황화합물 (reduced sulfur compounds: RSC)과 휘발성유기화합물 (volatile organic compounds: VOC)들의 분석방법과 연계된 기본적인 정도관리를 다양한 각도에서 평가한 바 있다.^{9,10)} 본 연구에서는

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: reika81@empal.com

TMA 분석기술을 보다 체계적으로 이해하기 위한 노력의 일환으로, ppm 농도대로 준비한 TMA 표준시료를 이용하여, GC/NPD (nitrogen phosphorous detection) 분석방식의 기본적인 검량특성을 다단계로 평가해보고자 하였다. 이러한 접근방법은 전처리 과정 등을 적용하므로써 여러 가지 오차요인이 발생할 수 있다는 점을 감안하여, 외부조건의 영향을 배제한 조건에서 GC가 지닌 TMA의 검출특성을 비교 분석하고자 하였다. 이를 위하여, GC에서 곧바로 검출이 가능한 수준인 ppm 대의 고농도 표준시료를 직접 GC에 주입하고 검출하는 방식으로 NPD의 검출능을 조사하였다. 특히, 두가지 상 (기체상과 액상)의 표준시료를 조제하고, 이들을 토대로 검량자료를 도출하였다. 이를 통해, GC방식에 기초한 TMA의 검량 특성을 상변화와 연계하여 설명하고자 하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 GC/NPD 시스템을 이용한 TMA의 분석특성을 조사하기 위하여, Table 1과 2에 제시한 것처럼 우선적으로 기체상과 액상의 표준시료에 대하여 적절한 실험조건을 설정하였다. 그리고 이들 각각의 조건에서 검량특성을 조사하고자 반복적으로 검량자료를 도출하였다. 이때, 기체상 실험은 모두 세 차례에 걸쳐서, 액상 실험은 두 차례에 걸쳐 진행하였다. 따라서 이러한 실험결과는 실험회차를 기준으로 기체상의 경우 G1, G2, G3 그리고 액상의 경우 L1, L2로 명명·분류하였다. 이들 회차별 검량 자료를 토대로 GC의 검출특성을 조사하였다.

2.1. 작업용 표준시료 제작

본 연구에서는 고농도 TMA 시료의 분석방법의 일

Table 1. Results of gaseous TMA standard calibration at fixed injection volumes of 10, 20, 50 and 100 μ l (at 25°C)

Order	STD	Absolute TMA Mass		Peak area		
	ppm	pmol	ng	G1	G2	G3
A. Injection Volume = 10 μ l						
1	10.0	4.09	0.24	272876	276453	88675
2	25.1	10.2	0.61	620847	490971	109442
3	50.1	20.4	1.21	1060011	624343	243002
4	100	40.9	2.42	1681052	1304885	318385
5	501	204	12.1	4139019	4450333	717860
6	1002	409	24.2	11868753	10677993	2497076
B. Injection Volume = 20 μ l						
1	10.0	8.18	0.48	246232	351894	306536
2	25.1	20.4	1.21	420550	646486	394316
3	50.1	40.9	2.42	1141201	945638	636932
4	100	81.8	4.84	2244074	1679605	1512678
5	501	409	24.2	7753336	9008307	8211820
6	1002	818	48.4	16278327	19432254	16696898
C. Injection Volume = 50 μ l						
1	10.0	20.4	1.21	640070	403138	413829
2	25.1	51.1	3.03	1383991	1041989	704451
3	50.1	102	6.06	1909046	2284402	858026
4	100	204	12.1	4651267	2925857	1074013
5	501	1022	60.6	23699690	20597030	11741081
6	1002	2045	121	51564771	45604478	25428218
D. Injection Volume = 100 μ l						
1	10.0	40.9	2.42	546770	320822	507352
2	25.1	102	6.06	1360718	1030566	816167
3	50.1	204	12.1	2221589	1531207	1694993
4	100	409	24.2	5424729	3705694	4234017
5	501	2045	121	38620951	34505126	40124352
6	1002	4090	242	81004361	74062642	82459409

Table 2. Results of liquid-phase TMA standard calibration at fixed injection volumes of 1, 2, 3, 4 and 5 μ l (at 25°C)

Order	STD	Absolute	Peak area	
	Concentration	TMA Mass	L1	L2
	ppm	ng		
A. Injection Volume = 1 μ l				
1	0.50	0.50	155046	95112
2	1.00	1.00	252420	196053
3	1.50	1.50	391709	289582
4	3.00	3.00	552999	391832
5	5.00	5.00	686645	530203
6	10.0	10.0	2340559	1032539
B. Injection Volume = 2 μ l				
1	0.50	1.00	151942	88822
2	1.00	2.00	236828	133836
3	1.50	3.00	318186	274173
4	3.00	6.00	541174	412189
5	5.00	10.0	805299	706695
6	10.0	20.0	2055997	1200397
C. Injection Volume = 3 μ l				
1	0.50	1.50	185066	106030
2	1.00	3.00	353400	238281
3	1.50	4.50	437195	299677
4	3.00	9.00	647876	446258
5	5.00	15.0	1139199	692876
6	10.0	30.0	4261603	1343275
D. Injection Volume = 4 μ l				
1	0.50	2.00	153907	137469
2	1.00	4.00	272306	202042
3	1.50	6.00	390468	274541
4	3.00	12.0	1001909	583236
5	5.00	20.0	1253256	739325
6	10.0	40.0	3003097	2267501
E. Injection Volume = 5 μ l				
1	0.50	2.50	124946	78232
2	1.00	5.00	278545	169302
3	1.50	7.50	356918	224519
4	3.00	15.0	607260	446029
5	5.00	25.0	1083663	874543
6	10.0	50.0	3725893	1979461

환으로 TMA 시료를 GC 주입구에 직접 주입하는 방법으로 진행하였다. 시료의 주입량 (μ l)과 GC에 주입하는 TMA의 절대량 (ng)을 고려하여, 기체상과 액상을 각각 $10\sim 10^3$ 과 $0.5\sim 10$ ppm의 범위대에서 6가지 농도로 준비하였다(Table 1과 2). 표준시료의 정상차이에 따른 검량특성을 비교할 수 있게, TMA 성분의 절대주입량 (질량기준)을 정상에 상관없이 유사한 농도범위에

서 검량자료를 도출할 수 있게 작업용 표준시료를 조제하였다. 각각의 성상을 대표하는 작업용 표준시료의 조제 방식은 다음과 같이 정리할 수 있다.

기체상 표준시료는 1 L Tedlar bag에 5,010 ppm의 고농도 원표준시료 (Ri Gas, Korea)를 (2, 5, 10, 20, 100, 200 ml 만큼씩) 담은 후 헬륨과 혼합시켜주는 방식으로 500, 200, 100, 50, 10, 5배 희석한 작업용 표준시료를 준비하였다. 따라서 기체상 표준시료는 10, 25.1, 50.1, 100, 501, 1002 ppm (v)으로 6가지 농도를 대표한다.

액상 표준시료의 경우, 1000 ppm (m) (= 1 μ g/ μ l) 대의 고농도 원표준시료 (Wako, Japan)를 헥산을 이용하여 희석하는 방식으로 조제하였다. 이를 위해, 원시료를 1차로 약 67배 수준으로 희석하여, 15 ppm의 초기 작업용 표준시료를 만들었다. 그리고 이를 다시 헥산으로 2000, 1000, 667, 333, 200, 100배씩 희석해주는 방식으로, 0.5, 1, 1.5, 3, 5, 10 ppm에 상응하는 6가지 농도대의 작업용 표준시료를 1.5 ml 바이얼에 준비하였다. 참고로 원표준시료는 최초로 에탄올을 용매로 사용하여 조제한 상태이다. 그러나 예비조사 결과, TMA와 에탄올의 머무름 시간 (retention time: Rt)이 인접한 점을 감안하여, 작업용 표준시료는 그보다 분자량이 약 2배 정도 무거운 헥산을 용매로 사용하여 조제하였다. 헥산의 경우, Rt의 차를 충분히 유지하므로 용매에 의한 간섭효과를 줄여주었다.

2.2. 분석방법

고감도로 TMA를 분석하기 위해, NPD를 장착한 GC (Model, 1000 DPC-NPD 86/20: Dani, Italy)를 이용하였다. TMA를 분리하기 위한 컬럼으로는 휘발성 아민류와 알코올류의 분석에 고감도를 보이는 CP 7448-volamin (Length: 60 m, ID: 0.32 mm, Film thickness: 1.8 μ m, Varian)을 사용하였다. 그리고 고농도 TMA 시료의 분석의 한가지 방법으로 각각의 표준시료는 기체상 또는 액상 전용 시린지를 이용하여, GC의 주입부로 바로 주입하였다. 기체상 표준시료의 경우, 100 μ l 가스타이트 시린지로 4개의 주입부피 (10, 20, 50, 100 μ l) 각각에 대해 준비한 모든 농도대의 표준시료를 주입하는 방식으로 각 부피를 대표하는 검량선을 개별적으로 도출하였다. 이와 유사하게 액상표준시료도 10 μ l 시린지를 이용하여, 1, 2, 3, 4, 5 μ l의 주입부피를 대표하는 검량선을 개별적으로 도출하였다. 표준 시료의 분석은 부피가 늘어나는 순서 (기체

Table 3. Changes in gaseous TMA standard calibration slope values as a function of GC-injection volume

(A) Comparison of calibration slope values for TMA standard (FSV)						
Exp No.	Exp date		Injection Vol. (μ l)			
	Start	End	10	20	50	100
G1	2007-03-29	2007-03-29	463,359	334,169	418,441	330,118
G2	2007-03-30	2007-04-01	427,483	394,989	368,265	299,996
G3	2007-04-01	2007-04-01	*	343,147	205,709	336,810
Mean	-	-	445,421	357,435	330,805	322,308
RSE	-	-	4.03	5.30	19.41	3.51
G1X	2007-01-24	2007-01-25	2,478,188	2,111,503	1,893,980	1,789,195
G2X	2007-01-25	2007-01-26	2,424,842	2,203,804	2,022,714	*
G3X	2007-01-26	2007-01-26	2,869,981	2,309,298	1,979,116	1,627,919
Mean	-	-	2,591,004	2,208,202	1,965,270	1,708,557
RSE	-	-	5.42	2.59	1.92	4.72

* Peak area values are excluded because of eccentricity

(B) Comparison of calibration slope values for TMA standard (FSC)						
Exp No.	Concentration (ppm)					
	10	25.1	50.1	100	501	1002
G1	353241	333047	265727	222963	279331	299585
G2	323356	298844	178957	185782	219759	197031
G3	313649	303028	162137	144542	159831	249122
Mean	330,082	311,640	202,274	184,429	219,640	248,579
RSE	36.1	34.6	159	123	157	119

상의 경우 10, 20, 50, 100 μ l, 액상의 경우 1, 2, 3, 4, 5 μ l)로 그리고 동일한 부피대의 경우 저농도에서 고농도 순으로 검량하였다. 그리고 실험은 액체에서 기체의 순으로 진행하였다 (Table 3). 2가지 성상의 표준시료를 이용한 검량은 한 개의 설정 부피에 대해서, 6가지 농도대로 준비한 모든 표준시료를 주입함으로써 6점 검량을 도출하였다.

본 연구의 분석을 위한 GC의 설정 조건은 다음과 같다.

Injector temp. = 230°C

Detector temp. of NPD = 300°C

Oven temp. = 80°C (isothermal)

Flow rate: H₂ = 6.8, He (Aux) = 10.6, Air

Flow rate: H₂ = 175.3 ml min⁻¹

Carrier gas: He = 3 ml min⁻¹

Split: None

Each running cycle: 15 min.

3. 결과 및 토론

본 연구에서는 악취 물질 중의 하나인 TMA에 대한 GC/NPD 분석방식의 특성을 평가하기 위해, 두가지 성상의 표준시료로 검량곡선을 도출하는 비교실험을 진행하였다. 본 연구의 대상인 NPD는 사용횟수가 누적될수록 NPD를 구성하는 루비듐 펄 (rubidium pearl)의 소모에 따른 감도저하가 발생한다. 따라서, 유사한 방식의 실험도 소요시간이 길어짐에 따른 감도의 변화를 고려하지 않을 수 없다. 실제로 이를 감안하여, 시간적 인자의 영향을 실험결과와 해석에 감안하였다(각각의 실험에 실제로 소요한 시간적 정보는 Table 3에 제시하였다).

Table 1과 2에는 기체상과 액상으로 준비한 TMA 표준시료를 절대량 (ng) 기준으로 설정한 실험계획과 이로부터 도출한 각각의 주입부피를 대표하는 검량 결과 (fixed standard volume: FSV 기법⁹⁾)를 쉽게 비교가 가능하게 제시하였다. 그리고 Fig. 1과 2에는 각각의 성상별로 구한 검량결과를 이용하여 각각의 주입부피를 대표하는 검량선을 제시하였다. Table 3에는 이들

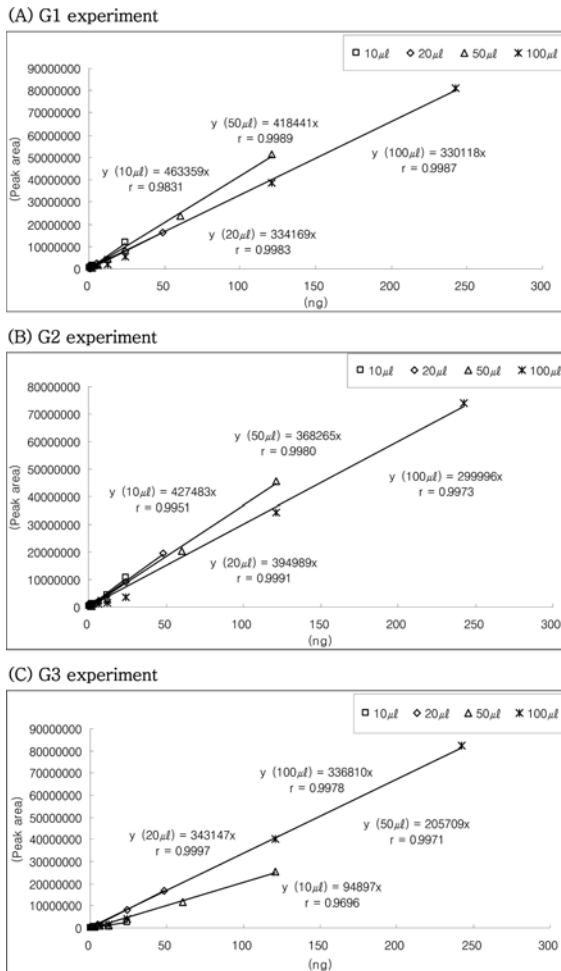


Fig. 1. Calibration results of gaseous TMA standard.

검량결과를 기울기 값을 중심으로 요약 제시하였다. 여기서 실험 결과가 극단적으로 상이한 경향을 보이는 자료 (G3의 10 μl 등)는 비교분석에서 제외시켰다. 검량선의 기울기를 각 실험의 평균값을 기준으로 비교해 보았다. 기체상 표준시료의 경우 100 μl의 주입부피에서 기울기 값은 '322,310', 10 μl의 주입부피에서 기울기 값은 '445,420'으로 나타났다. 즉, 주입부피가 감소할수록 감도 (기울기 값)가 상승하는 경향을 보였다. 여기서 본 연구의 예비실험 단계에서 확보한 기체상 실험 (G1X, G2X, G3X: Table 3)결과도 참고적으로 제시하였다(이 실험결과는 시린지의 바탕값을 완전히 제거하지 못한 조건에서 수행한 연속적인 실험결과에 해당한다. 따라서 예비 자료는 단순히 기체상 표준시료의 상대적 검량경향을 참조하기 위한 목적으로 제시하였다). 결과적으로 이러한 예비실험에서 구한 검량자료도 모

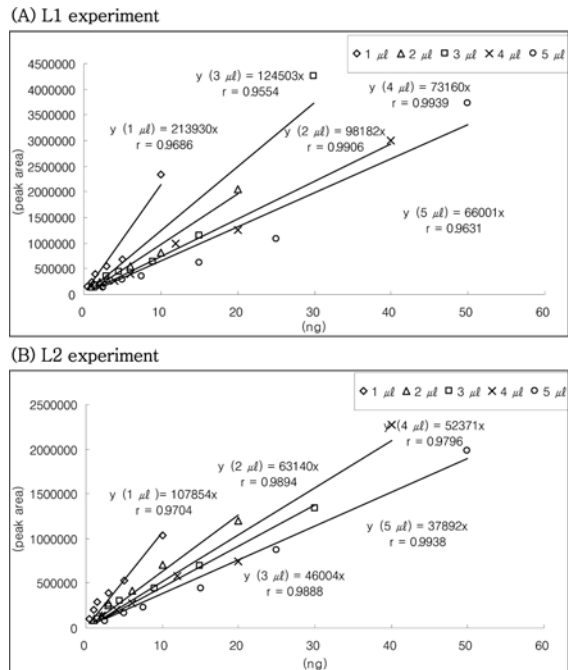


Fig. 2. Calibration results of liquid-phase TMA standard

두 유사한 상대적 경향성을 보이는 것으로 나타났다. 평균값을 기준으로 볼 때, 액상 표준시료에서도 5 μl의 부피에서 기울기 값이 '51,950'으로 가장 낮고, 1 μl의 주입부피에서 '160,890'으로 가장 크게 나타났다. 따라서 기체상과 같이 주입부피가 감소할수록, 감도가 상승하는 경향을 유지하였다. 그러나 전체적으로 액상 표준시료는 기체상보다 낮은 검량기울기 값을 보였다. 그리고 액상 표준시료에서는 상대표준오차 (relative standard error: RSE) 값이 16~46% 정도인 반면, 기체상 표준시료에서는 4~19% 정도로 액상표준시료가 약 5배 이상 차이가 나타났다 (Table 3). 액상표준시료의 분석은 에탄올의 간섭을 최소화 시키기 위해 용매로 사용한 헥산으로 인해, TMA 피크의 Rt도 길어지고 피크의 폭이 넓어지는 영향을 반영한 결과로 사료된다 (Fig. 3). 따라서 분석기기의 상태를 고려하여 액상 검량실험은 2회로 종료하였다. Table 3에는 실제 실험에 소요한 시간을 비교할 수 있게 그와 관련한 정보를 제시하였다. 예비실험의 결과로 제시한 GX계열과 본 연구의 실험인 G계열의 자료를 비교하면, 같은 기체상 표준시료로 진행한 실험임에도 불구하고 큰 차이를 보인다. 예를 들어, 10 μl 기울기 값이 G1X의 경우 '2,478,190'인 반면, G1은 '463,360'으로 약 5배 정도 줄어든 현상을 확인할 수 있다. 이것은 앞서 언급한 바

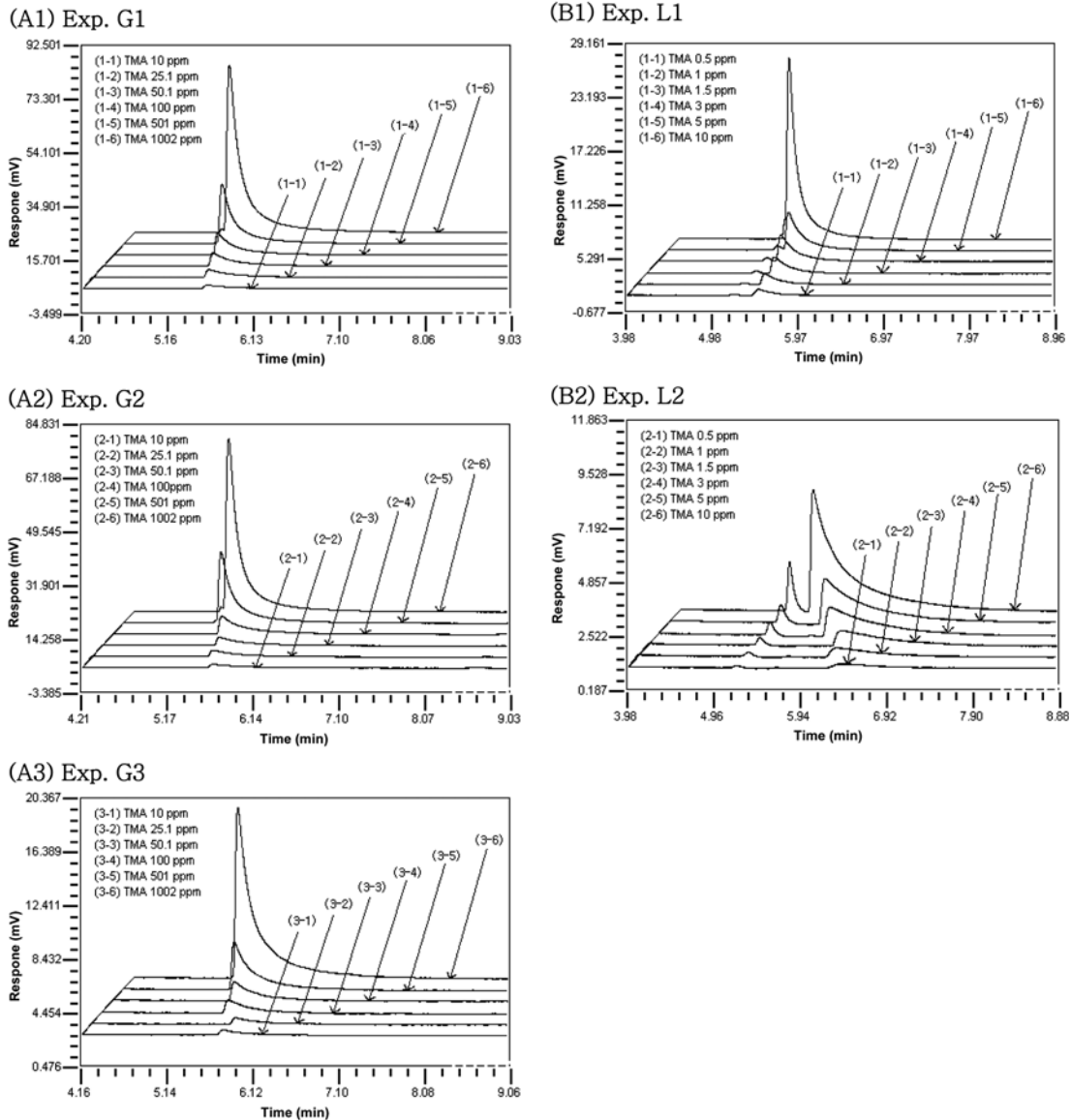


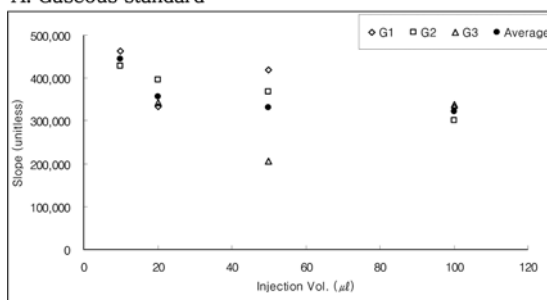
Fig. 3. Comparison of TMA chromatogram obtained by a 10 µL injection of gaseous TMA standard and 1 µL injection of liquid-phase TMA standard prepared at varying concentrations.

와 같이, 약 3개월이라는 시간동안 루비듐 필의 소모로 인한 감도의 변화에 따른 영향도 일부 반영한 것으로 사료된다.

Fig. 4는 G와 L의 검량 기울기 값을 시료의 주입부피에 대비하는 방식으로 양자를 함수의 관계로 나타내었다. G와 L 실험의 결과를 보면, 검량을 실시하기 위해 설정한 시료의 주입량이 감소할수록 검량선의 기울기 값은 체계적으로 상승하는 경향이 일관성있게 나타났다. Fig. 5에서는 Fig. 4에 제시한 G와 L 실험의 검

량기울기로부터 취한 평균값을 다시 로그함수로 전환하여 제시하였다. 주입부피와 검량기울기 사이에 선형관계가 나타나며, 기체상에 대비하여 액상의 검량결과에서 TMA의 검출감도가 현저하게 떨어지는 양상을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 (앞서 언급한 바와 같이) 액상 시료의 분석에서 peak broadening 현상 등으로 인해, 기체상에 비해 감도가 떨어진 결과로 볼 수 있다. Fig. 3에 제시한 chromatogram에서 볼 수 있듯이, 기체상에 비해 액상에서 peak broadening 현상이 확연히 나타났

A. Gaseous standard



B. Liquid-phase standard

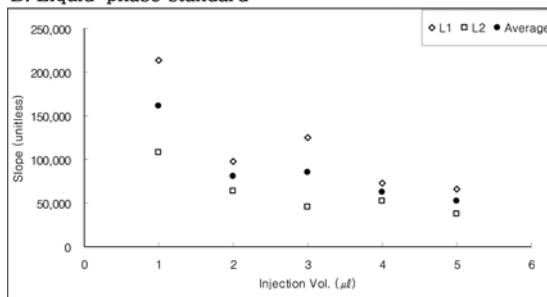


Fig. 4. Changes in TMA standard calibration slope values as a function of GC-injection volume.

다. 그리고 이러한 문제는 L2 실험에서 더욱 두드러지게 나타났다.

Table 5에는 G와 L 실험의 자료를 토대로 기체상과 액상분석에 대한 검출한계 (detection limits: DL) 값을 산출하여 제시하였다. 검출한계 값은 TMA 분석결과에서 S/N = 3 이상인 peak area 값 7개 (N = 7)를 이용하여, 아래와 같은 방법으로 구하였다(여기서, 3.14는 T-분포에서 신뢰구간 90%일 때의 임계값에

Table 4. Changes in liquid-phase TMA standard calibration slope values as a function of GC-injection volume.

(A) Comparison of calibration slope values for TMA standard (FSV)							
Exp No.	Exp date		Injection Vol. (μl)				
	Start	End	1	2	3	4	5
L1	2007-02-20	2007-02-21	213,930	98,182	124,503	73,160	66,001
L2	2007-02-22	2007-02-26	107,854	63,140	46,004	52,371	37,892
Mean			160,892	80,661	85,254	62,766	51,947
RSE			33.0	21.7	46.0	16.6	27.1

(B) Comparison of calibration slope values for TMA standard (FSC)							
Exp No.	Concentration (ppm)						
	0.5	1	1.5	3	5	10	
L1	90689	58713	64381	68923	77604	81981	
L2	48055	41281	43140	47972	51514	55705	
Mean	69,372	49,997	53,761	58,448	64,559	68,843	
RSE	307	174	198	179	202	191	

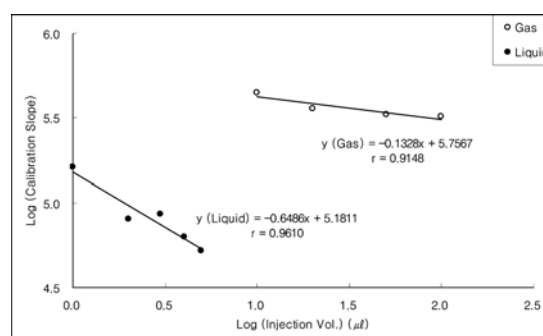


Fig. 5. Relationship between injection volume and GC sensitivity: comparison is made for both gaseous and liquid-phase TMA standard using their mean slope values.

해당한다).

$$DL = SD \text{ (standard deviation) of minimum}$$

$$DL = \text{quantifiable amount} \times 3.14$$

각각의 검출한계 값을 보면 실험 G의 경우, 주입부

Table 5. Comparison of DL values for TMA by the GC/NPD method between gas and liquid phase standard

(A) Gaseous TMA standard					
Injection Vol. (μl)	10	20	50	100	-
DL (pg)	6.13	7.64	8.26	8.48	-

(B) Liquid-phase TMA standard					
Injection Vol. (μl)	1	2	3	4	5
DL (pg)	17.0	33.9	32.0	43.5	52.6

피 10 μ 에서 6.1 pg으로 최소값을, 그리고 주입부피 100 μ 에서 8.5 pg으로 최고값을 나타냈다. 그리고 실험 L의 경우, 주입부피가 1 μ 일 때 17 pg으로 최소값을 나타냈고, 5 μ 일 때 53 pg으로 최고값을 나타냈다. 앞서 언급한 액상시료의 분석과 관련한 문제점으로 인해, 기체상에 대비하여 액상 표준시료에서 검출한계값이 대략 2~6배 정도 높게 나타났다. 이러한 결과는 일반적으로 기체상에 비해 matrix 효과의 영향을 줄이기 용이한 액상시료에서 더 높은 감도를 보이는 경향과 반하는 양상이다¹¹⁾. 이러한 점은 액상 TMA 분석의 기술적인 어려움을 시사한다.

본 연구에서는 모든 검량자료를 1차적으로 FSV 방식을 중심으로 해석하고 제시하였다. 그런데 이들 결과를 단순히 동일한 주입부피를 기준으로 비교하는 것 (fixed standard volume: FSV기법) 외에 다른 각도로 비교하는 것도 의미가 있다. 예를 들어, 동일한 농도의 시료를 부피를 증가시키면서 분석하는 고정농도에 기초한 검량방법 (fixed standard concentration: FSC 기법⁹⁾)을 기준으로 검량결과를 또 다른 각도에서 비교해 보았다. 실험 결과 중, G1과 L1 실험의 결과를

(주입부피 대신) FSC 방식의 검량결과를 Fig. 6과 7에 각각 제시하였다. FSC 방식으로 검량선을 그린 결과, 기체상 표준시료는 고농도대에서 r값이 1에 근접하였다. 그러나 저농도대로 갈수록 검량선이 불안정한 경향 (r값의 감소)을 확인할 수 있었다. 그리고 액상표준시료의 경우는 모든 농도대에서 이러한 불안정한 경향이 보다 뚜렷하게 나타났다. FSC 기법의 검량선에 대한 기술기 값을 Table 3과 4에 제시하였다. 이는 부피가 증가하면서 matrix의 영향으로 기기분석 감도도 낮아지기 때문에 검량선이 직선상으로 나타나지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서 FSV와 FSC 방식을 적용하여 구한 검량결과를 비교해 보면, 대기중 미량의 악취물질의 분석에서 시료의 주입부피 (또는 그로 인한 matrix 효과)가 분석조건을 결정하는 중요한 인자라는 것을 판단할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 대기 중의 악취성분들의 분석 방식을 체계적으로 이해하기 위한 목적의 일환으로, TMA 분

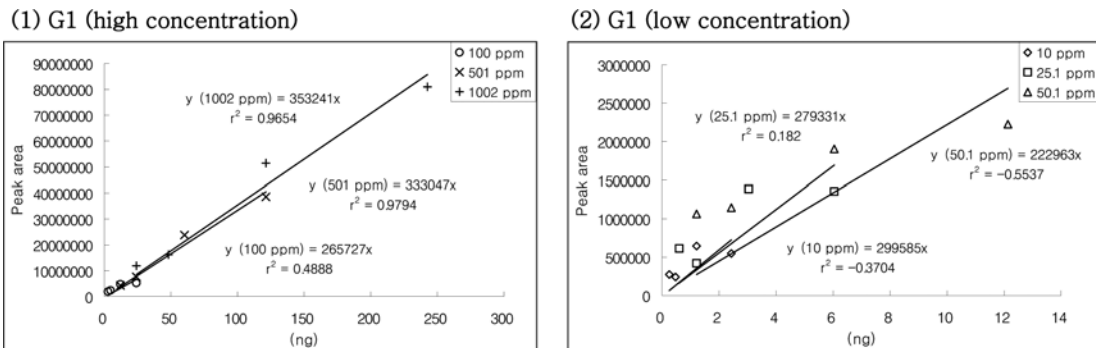


Fig. 6. Comparison of calibration results of gaseous TMA in terms of fixed standard concentration (FSC) method.

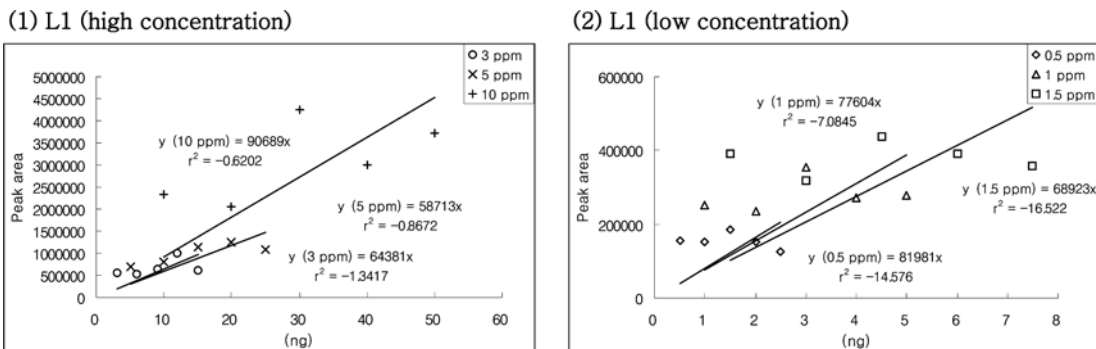


Fig. 7. Comparison of calibration results of liquid-phase TMA in terms of fixed standard concentration (FSC) method.

석의 검량특성을 단계적으로 평가하였다. TMA의 분석 방법에서 가장 보편적으로 사용하는 GC 분석기법의 특성을 묘사하기 위하여, GC/NPD 시스템을 이용한 비교 실험을 실시하였다. 시료는 시린지를 이용하여 GC 주입구에 직접 주입하였으며, 시료주입량과 GC에 주입되는 양을 고려하여 ppm 수준의 농도대로 준비한 기체상과 액상의 표준시료를 주입부피를 변화시켜 가면서 검량선을 도출하였다. 이들 검량선의 자료를 토대로 GC/NPD 시스템의 기본적인 분석특성을 조사하였다. 이러한 비교분석을 위하여, 기체상과 액상 모두 6가지 농도대의 작업용 표준시료를 조제하여 검량에 활용하였다. 그리고 기체상 표준시료의 검량조건을 다양한 주입부피를 기준으로 선정한 후, 각각의 부피를 대표하는 검량결과를 FSV 방식에 기초하여 도출하였다. 그 결과, 기체상과 액상 모두에서 주입 부피가 감소할수록, 검량선의 기울기가 증가하는 반비례적인 경향성을 확인할 수 있었다. 즉, 시료의 주입부피가 감소할수록 GC의 감도가 상승하는 matrix 효과의 영향을 직접적으로 확인할 수 있다. 본 연구에서는 주입부피가 기체상과 액상 각각 10, 1 μ l를 주입하였을 경우 검량선의 기울기가 높게 나타났다. 결과적으로 기체상, 액상 시료 모두 주입 부피량을 감소시킬수록, 검량기울기와 검출한계 값이 개선되는 현상을 뚜렷하게 확인할 수 있었다. 이는 선행연구에서 RSC, VOC 성분들을 조사한 결과와도 유관하다고 볼 수 있다. 그러나 액상시료의 분석감도가 기체상에 비해 현저하게 떨어지는 현상은 액상시료의 분석과 관련한 여러 가지 제한적 인자의 존재를 확인시켜준다. 액상시료의 분석을 최적화하기 위한 여러 가지 검토가 추가적으로 필요하다.

본 연구의 결과를 감안할 때, 대기중의 악취물질인 TMA에 대한 안정적인 분석을 위해서, TMA 성분에 대한 GC 분석기법의 질적인 관리에 대한 필요성을 강

조하지 않을 수 없다. 표준시료를 준비하는 방식이나 GC를 운용하는 조건 등에 따라 검출특성이 다양하게 변화할 수 있다는 점을 감안하면, 여러 단계의 예비적인 조사가 신뢰성이 높은 TMA 분석 결과를 확보하는데 다각도로 도움을 줄 것이다.

감사의 글

본 연구는 학술진흥재단의 지원을 받아 수행한 연구임 (KRF-2006-341-C00026).

참고문헌

1. Z. Zhang, K. Xu, Z. Xing and X. Zhang, *Talanta*, **2005**, 65, 913-917.
2. L.-I. Monser and G.-M. Greenway, *Analytica Chimica Acta*, **1995**, 322, 63-68.
3. 김기현, 현성혁, 임문순, *Analytical Science & Technology*, **2005**, 19(1), 96-102.
4. C.-P. Consuelo, H.-H. Rosa and C.-F. Pilar, *Journal of Chromatography A*, **2004**, 1042, 219-223.
5. 허귀석, 유연미, 김용두, *한국냄새환경학회지*, **2004**, 3(2), 99~108.
6. Y.-C. Chien, S.-N. Uang, C.-T. Kuo, T.-S. Shih, and J.-F. Jen, *Analytica Chimica Acta*, **2000**, 419, 73-79.
7. C.-P. Consuelo, H.-H. Rosa, and C.-F. Pilar, *Journal of Chromatography A*, **2004**, 1023, 27-31.
8. N. Adhoum, L. Monser, S. Sadok, A. El-Abed, G.M. Greenway and R.F. Uglow, *Analytica Chimica Acta*, **2003**, 478, 53-58.
9. K.-H. Kim and T.N. Hang, *J.Sep. Sci.*, **2007**, 30, 367-374.
10. K.-H. Kim, *Analytica Chimica Acta*, **2006**, 566, 75-80.
11. 박신영, 김기현, *한국냄새환경학회지*, **2006**, 5(2), 99~107.