

Triple-bed Adsorbent Tube를 이용한 가스상 극미량 복합 악취 및 휘발성 유기화합물의 동시 분석

서용수 · 이제근[†]

부경대학교 환경공학과
608-737, 부산시 남구 대연 3동 599-1번지
(2009년 11월 17일 접수, 2009년 12월 15일 채택)

Simultaneous Analyses for Trace Multi-Odororous and Volatile Organic Compounds in Gas using a Triple-bed Adsorbent Tube

Yong Soo Seo and Jea Keun Lee[†]

Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, 599-1, Daeyeong3-dong, Nam-gu, Busan 608-737, Korea
(Received 17 November 2009; accepted 15 December 2009)

요 약

본 연구에서는 Triple-bed 흡착튜브를 제작하여 열탈착장치와 GC-MS로써 다성분 복합 악취성물질 및 휘발성유기 화합물을 동시분석 가능성을 평가하고자 하였다. Triple-bed 흡착튜브는 하나의 튜브에 Tenax-TA와 소량의 Carboxpack B 및 Carboxsieve SIII 흡착제를 흡착강도 순으로 3단 배열된 것이다. GC-MS의 분석조건은 mass range 20~350 m/z, 불순물 1 ppm 이하의 헬륨을 운반가스로 하여 저비점 저분자량 물질의 분리동정에 효과적일 수 있도록 하고, 목적이온 추출을 통하여 정량하였다. 그 결과 ppbv 수준의 C₁~C₅의 알코올(4), 알데히드(6), 케톤(2) 그리고 황화합물(2)을 포함한 14종의 물질 모두 99%이상의 회수율과 양호한 재현성 및 직진성으로 동시분석이 가능하였다. 비교적 휘발성이 강하고 분자량이 낮은 물질인 메틸알코올, 아세트알데히드는 상대습도 45% 이하, 흡착유속 50 mL/min, 흡착량 2 L 이하에서 높은 회수율로 보다 안정적으로 정량분석이 가능하였다. 또한 목적이온 추출은 물질피크가 겹쳐 나타난 경우에도 다 성분 물질을 각각 정량 가능하였다.

Abstract – The objective of this study is to assess feasibility of simultaneous analysis for trace multi-components odorous and volatile organic compounds using a Triple-bed adsorbent tube with a thermal desorber and GC-MS. Triple-bed adsorbent tube is 3 bed packed Tenax-TA with small amount of Carboxpack B and Carboxsieve SIII in order of adsorption strength in a tube. The operating conditions of GC-MS was possibly able to and effectively detect high volatile and low molecular weight compounds at the mass range of 20~350 m/z using a below impurity 1ppm of Helium carrier gas, of which quantitatively analyzed by target ion extracts. According to the experiment, C₁~C₅ of 14 components; sulfur containing compounds(2), ketones(2), alcohols(4) and aldehydes(6) were simultaneously analyzed with recoveries of 99%, and good repeatability and linearity. High volatile and low molecular weight compounds such as methyl alcohol and acetaldehyde can be safely quantified with high recovery at a condition of 50mL/min of flow rate, below 2L of adsorption volume, and 45% of relative humidity. Target ion extract can also simultaneously quantify multi-components with odorous and volatile organic compounds in an occasion of piled up two peaks.

Key words: Triple-Bed Adsorbent Tube, Target Ion Extract, Simultaneous Analysis, Odorous and Volatile Organic Compounds

1. 서 론

산업현장에서 악취 및 휘발성 유기화합물(VOCs, volatile organic compounds) 문제해결에 있어서 주요영향물질의 종류와 그 농도는 악취배출특성에 대한 평가에 있어서 중요한 기초 자료가 된다. 그

러나 현장에서는 다성분의 물질이 동시에 배출되고, 미량(ppbv level)에서도 악취를 유발하는 물질들이 다양하게 존재하며, 이들의 정량 분석에는 복잡하고 상이한 시료채취, 보관, 농축 및 검출과정으로 인해 악취특성평가에 어려움이 있다[1,2].

이러한 절차를 간단히 하여 비교적 다른 분석방법에 비하여 다성분을 동시에 시료채취하고, 분석할 수 있는 방법은 휘발성 유기화합물 분석에 주로 이용되고 있는 흡착채취-열탈착법[3]과 캐니스터를 이용한 시료채취와 극저온 농축주입방법[4]으로 농축한 후 GC-

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: leejk@pknu.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 김상돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

Table 1. Guidelines for adsorbent selection in VOCs analyses[3,17]

Sample Tube sorbent	Approx. Analyte Volatility Range	Max. Temp. (°C)	Specific Surface Area, (m ² /g)	Example Analyses
Tenax TA	bp 100 °C~400 °C n-C ₇ ~n-C ₂₆	350	35	Aromatics except benzene, Apolar components(bp>100 °C) and less volatile polar components(bp>150 °C)
CarbopackB	(n-C ₄)n-C ₅ ~n-C ₁₂	>400	100	Wide range of VOCs inc, ketones, alcohols, and aldehydes(bp>75 °C) and all polar compounds within the volatility range specified. Plus perfluorocarbon tracer gases.
Sphercarb*	-30~150 C ₃ ~n-C ₈	>400	1,200	Good for very volatile compounds such as VCM, ethylene oxide, CS ₂ and CH ₂ Cl ₂ . Also good for volatile polars e.g. MeOH, EtOH and acetone.
Carbopac S*	-60~80	400	800	Good for ultra volatile compounds such as C ₂ or C ₃ and C ₄ hydrocarbons, volatile haloforms and freons.

*These sorbents exhibit some water retention. Safe sampling volumes should be reduced by a factor of 10 if sampling a high(>90%) relative humidity. Carbopack B and Carboseive SIII are all trademarks of Supelco, Inc., USA; Tenax is a trademark of Enka Research Institute.

MS로 분석한다[5,6].

흡착채취-열탈착 분석은 보통 전기적 냉각방식을 이용하기 때문에 장치비가 싸고, 액체질소와 같은 캐니스터를 이용한 극저온 농축주입방법보다 경제적으로 활용할 수 있는 장점이 있다[6,7]. 그러나 상온에서 시료를 흡착-채취하기 때문에 끓는점과 분자량이 낮은 물질의 분석에는 어려움이 있는 것으로 보고되고 있다[8,9].

이러한 단점을 보완하기 위하여 다양한 흡착제가 개발되어 왔으며, 범용적인 흡착제의 이용특성을 Table 1에 나타내었다. Tenax-TA는 소수성이고, 350 °C의 열에도 안정할 뿐만 아니라 C₇C₂₆의 광범위의 물질들을 흡착하는 흡착특성을 갖고 있어 미량 휘발성 유기화합물의 정량분석에 많이 활용되고 있다. 또한 Carbopack B는 C₄C₁₂의 물질을 흡착할 수 있으며, Carboseive SIII는 끓는점(-) 60~80 °C의 물질을 흡착하는 흡착제로 알려져 있다[3-10].

그러나 이들 각각의 흡착제만으로는 흡착-채취에 한계를 갖고 있기 때문에, 복합 휘발성유기물질을 분석하기 위한 흡착제의 개발연구가 다양하게 진행되어 왔다. 대표적인 연구사례를 살펴보면, 각기 특성이 다른 흡착튜브를 직렬로 연결하는 방법[8-11], 하나의 흡착튜브에 흡착제를 다단으로 하는 방법[12-14]이 있다. 이중 흡착제를 다단으로 하는 방법은 하나의 튜브를 이용하기 때문에 직렬로 수개의 흡착튜브를 연결하여 이용하는 방법보다 분석절차와 시간을 줄일 수 있는 장점이 있다.

그리고 다성분에 대한 정성 및 정량분석을 동시에 수행할 수 있는 검출기는 전자충돌(EI, electron impact) 방식을 이용한 QP-MS(quadupole mass spectrometer)로써 일반적으로 여러 분야에서 활용되어 오고 있다. QP-MS는 Library와 spectrum 비교를 통한 정성과 total ion chromatography(TIC)에서 피크가 중첩되어 나타난 경우에도 정량대상 이온을 추출하여 정량할 수 있는 장점이 있다[15,16].

그러나 지금까지 다단 흡착튜브를 이용한 연구결과에서는 다성분의 악취 및 VOCs를 동시 분석하기보다는 수종의 비극성 VOCs 분석에 이용되어 왔다. 또한 회수율 시험이 이루어지지 않았으며, 분석조건과 검출기가 상이하여 비교가 어려운 실정이다.

그러므로 각 종 산업현장에서 극성과 비극성이 복합된 다성분의 악취 및 VOCs를 동시 분석하기 위해서는 다단 흡착튜브를 재구성할 필요가 있으며, GC-MS의 분석조건과 검출방법을 극미량 분석에 용이하도록 하여 동시분석 가능성을 평가할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 새로운 Triple-bed 흡착튜브를 자체 제작한 후, 이를 열탈착장치와 GC-MS를 이용하여 미량 다성분 복합 악취 및 VOCs를 동시에 정성 및 정량분석의 가능성을 평가하고자 하였다. Triple-bed 흡착튜브는 하나의 튜브에 Tenax-TA와 소량의

Carbopack B 및 Carboseive SIII 흡착제를 흡착강도 순으로 충전량을 적절하게 배분하여 다단 배열하였다. 또한 본 연구에서는 GC-MS의 분석조건을 비점과 분자량이 적은 물질의 분리 동정에 효과적하도록 mass range 20~350 m/z, 불순물 1 ppm 이하의 헬륨을 운반가스로 하여 목적이온 추출을 통하여 정량하였다. 이러한 분석방법과 조건으로 Triple-bed 흡착튜브의 회수율과 재현성, 표준검량곡선 그리고 검량한계를 평가하였다.

2. 실험

2-1. Triple-Bed Adsorption Tube

Fig. 1은 총길이 90 mm인 스테인레스스틸 흡착튜브(Perkin Elmer, UK)에 가운데 60 mm 구간에 3종류의 흡착제를 다단으로 충전한 Triple-bed 흡착튜브를 나타내고 있다. 흡착제는 일반적으로 상용화되어 판매되고 있는 Supelco사의 제품을 이용하였으며 Tenax-TA (60/80 mesh) 150 mg을 먼저 충전하여 흡착층 길이 40 mm로 되게 하였다. 나머지 20 mm의 구간에는 Carbopack™ B(60/80 mesh)와 Carboseive™ SIII(60/80 mesh)를 각각 흡착강도 순으로 그 양을 적게하여 3단으로 배열하였다.

흡착튜브에 의한 흡착-채취에서 안전한 시료채취량(SSV, safety sampling volume)은 상대습도가 높은 시료의 경우 1/10의 수준으로 감소되어 분석에 있어서 주요한 방해 요소인 것으로 보고하고 있다[17]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 본 연구에서는 Carbon 계열의 흡착제보다 비교적 상대습도에 대하여 방해가 적은 소수성의 Tenax-TA를 전체길이의 상당부분을 차지하게 하였으며, 또한 휘발성이 강한 물질을 양호하게 흡착하기 위하여 흡착력이 우수한 Carbopack

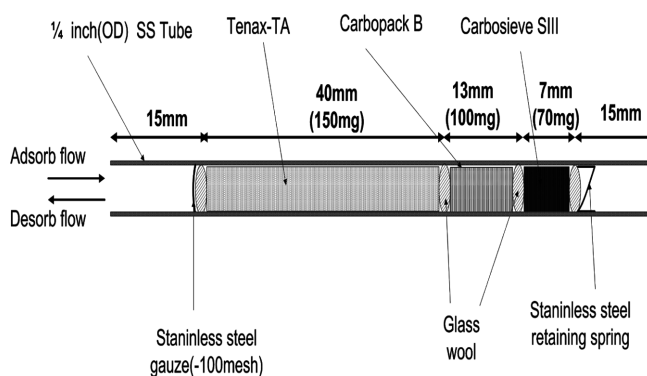


Fig. 1. Triple-bed adsorbent tube used in this experiment.

B와 Carbosieve™ SIII를 소량 충전하여 Tenax-TA의 단점을 보완하였다.

흡착력이 강한 흡착제를 소량 충전한 이유로는 일반적으로 흡착제는 흡착력이 좋을수록 탈착이 양호하지 못한 특성을 지니고 있고, 고온(350 °C)의 탈착온도에서 수 분 이내에 탈착하지 않으면, 열과 수분 등에 불안정한 악취물질은 소실의 우려가 높기 때문에 충전량을 많이 하는 것은 오히려 탈착손실을 증가시키는 문제를 일으킬 수 있기 때문이다. 그리고 Carbosieve SIII와 유사한 흡착강도를 갖는 Spherocharb(Analabs Inc., USA)의 SSV는 메탄을 130 L, 에탄올 3,500 L 인 것으로 보고하고 있다[17].

따라서 Triple-bed tube에서는 휘발성물질의 일부는 Tenax-TA와 Carboxpack B의 일부에 흡착되고 그 나머지가 Carbosieve SIII에 흡착되기 때문에 수백 mL에서 수 L 수준으로 흡착할 경우 흡착층의 길이를 적게하여도 충분히 흡착-채취할 수 있다. Triple-bed tube에서의 흡착과정은 C₇~C₂₆ 물질은 Tenax-TA에서 먼저 흡착되고, C₄~C₁₂ 물질은 Carboxpack B에 흡착되며, 분자량이 적고 휘발성이 강한 C₂~C₄ 물질은 흡착력이 가장 강한 Carbosieve SIII에 흡착되도록 하여, 목적성분이 자신의 흡착수준에 적합한 흡착제에 흡착되며, 전 구간에 걸쳐 넓게 흡착된다.

Triple-bed tube에서의 탈착과정은 각 흡착제에 흡착된 오염물질이 350 °C 부근의 열로써 흡착력이 강한 흡착제에 흡착된 물질은 흡착방향의 역방향으로 탈착되며, 흡착력이 약한 흡착제에 재 흡착이 되지 않고 운반가스와 같이 동시출발을 용이하게 할 수 있을 뿐 아니라 탈착시간도 줄일 수 있다.

본 연구에서 제조된 Triple-bed tube는 흡착-채취 및 열탈착으로 다성분의 악취성물질과 휘발성유기물질을 가능한 동시에 분석할 수 있도록 한 것이며, 기존의 VOCs의 분석에 이용하던 강한 흡착제를 같은 체적으로 충전한 3중 흡착관[12-14]과 그 구성작용이 다른 것으로써 단순히 흡착특성만을 고려한 것이 아니라 상대습도의 영향을 최소화하고, 탈착과정에서 탈착속도를 빠르게 할 수 있도록 구성하였다. 이러한 이유는 열과 수분에 약한 악취물질의 소실율을 적게하여 보다 양호하게 동시 분석하기 위한 것이다.

2-2. 자동 열탈착장치와 GC-MS

본 연구에 이용된 흡착-채취된 흡착튜브를 열탈착 주입하기 위하여 범용적인 자동 열탈착장치(ATD400, perkin elmer, USA)와 GC-MS(QP-2010A, Shimadzu)를 이용하였으며, 세부 분석조건을 Table 2에

Table 2. Analytical conditions

ATD400(Perkin Elmer, UK)	
Cold trap type	Tenax-TA 20 mg
1st Desorption	350 °C-4 min
2nd Cryo temp.	-30 °C
2nd Desorption	350 °C-1min
Desorb flow	50.2 mL/min
Inlet split	No
Outlet split	11.5 mL/min
GC-MS(Shimadzu, Japan)	
Column	AT1-60 m×0.32 mm
Interface temp.	230 °C
Mass range	20~350 m/z
Column pressure	15.9 psi
MS Det. temp.	250 °C
Carrier gas	He(99.9999%)
Mass filter type	Quadrupole

나타내었다. 본 연구에서는 미량 성분의 정성 및 정량분석을 보다 효과적으로 하기 위하여 불순물 1 ppm 이하인 고순도 헬륨을 운반가스로 하고, mass range 20 m/z350 m/z로 하여, 저분자량, 저비점 물질의 분자가 질량분석기 내로 도입되어 전자충돌에 의하여 각 fragmented ion을 보다 많이 검출할 수 있도록 하였다.

또한 복합 VOCs 및 악취물질의 정성 및 정량에 있어서 먼저 정성분석은 GC-MS full scan mode에서 수행되었으며, 정량분석은 정성이 완료된 MS 스펙트럼 자료에서 목적이온추출(TIE, target ion extract)하는 방법을 이용하였다. 기존의 selective ion mode(SIM)에서 수행하는 GC-MS 정량분석 방법은 각 종 현황의 미지의 다성분 복합물질을 동시 정량 및 정성분석하기 위해서는 full scan mode에서 정성분석한 후 다시 selective ion mode에서 정량이 이루어져야 하며, 다성분 동시 분석을 위한 선택이온의 수가 증가할수록 감응도(sensitivity)가 full scan mode와 비슷하게 되는 단점이 있다[17].

2-3. 분석방법

본 연구에 사용된 표준물질의 종류와 농도, 그리고 각 물질의 목적이온을 Table 3에 나타내었다. 표준물질은 환원 황화합물 3종, 알데히드 7종, 아민 1종, 알콜 4종 및 케톤 2종으로 하여 총 17종을 복합제조하였으며, 목적이온은 표준 Library(Nist21, Nist107, Wiley221)로부터 주이온을 확인한 다음 피크가 겹쳐 나타난 경우에도 정량 분석이 가능하도록 하였다.

ppbv수준의 복합 표준물질은 ppmv 수준의 표준물질을 가스회석용 주사기로써 고진공의 15L 캐니스터에 주입한 후 초고순도 질소를 주입하여 총 3기압이 되게 하여 제조하였다. 그리고 상대습도에 대한 영향을 평가하기 위하여 별도의 15L 캐니스터에 증류수를 주사하고, 복합 표준제조과정과 동일한 방법으로 34%의 상대습도를 함유한 표준가스를 제조하였으며, 흡착튜브에 흡착-채취할 때마다 캐니스터의 내부압력을 확인하였다.

제조된 ppbv 수준의 표준가스로써 흡착량과 흡착유속 그리고 상대습도 변화에 따른 회수율, 재현성과 표준검량곡선 특성을 확인하

Table 3. Concentrations of mixed gaseous standard with target ions for quantitative analysis

No	Compounds	Conc. (ppbv)	Target ion(m/z)	Reference ion(m/z)
1	Formaldehyde	50.0	29	29, 30
2	Acetaldehyde	118.7	44	43, 42
3	Methyl alcohol	537.6	31	32, 29
4	Methyl mercapthan	164.0	47	48, 45
5	Trimethylamine	500	58	30, 42
6	Ethanol	358.0	31	45, 46
7	Acetone	20.0	43	43, 36
8	Propionaldehyde	117.1	29	29, 39
9	Isopropyl alcohol	160.0	45	43, 41
10	Dimethyl sulfide	99.0	62	47, 45
11	Isobutyraldehyde	95.6	43	41, 72
12	Butyraldehyde	95.0	44	43, 27
13	Methyl ethyl ketone	180	43	29, 72
14	Isovaleraldehyde	95.6	44	43, 41
15	n-Butanol	160.0	56	41, 31
16	n-Valeraldehyde	97.4	44	41, 29
17	Disulfide, dimethyl	66.0	94	79, 45

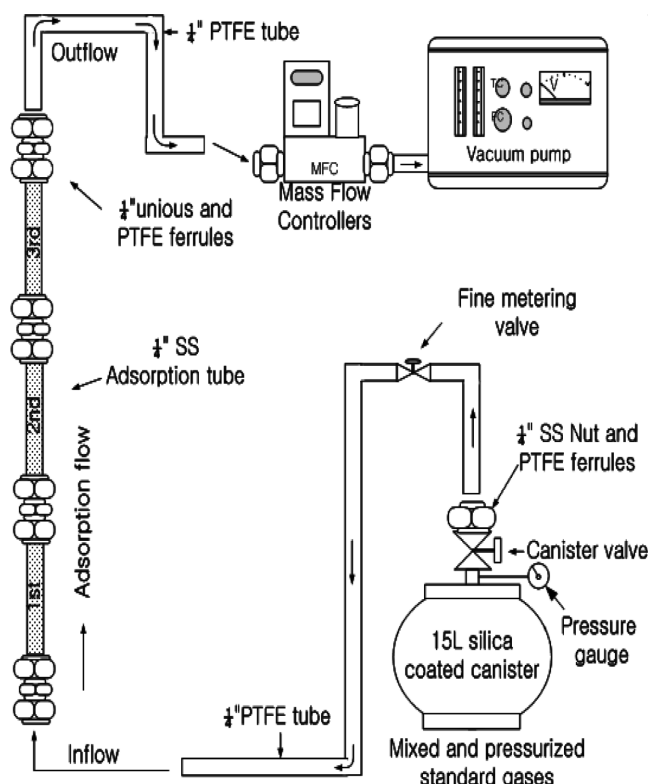


Fig. 2. Recovery test system by three tubes linked in series.

여 악취물질 및 VOCs의 동시분석 가능성을 평가하였다.

Fig. 2는 회수율을 확인하기 위하여 흡착튜브 각각 3개를 직렬로 연결하여 복합 표준물질을 흡착하는 구성도를 나타내고 있다. 회수율은 각 1차, 2차, 3차 튜브 및 1차 튜브의 재탈착으로 나타난 peak area의 합을 total peak area(TPA)으로 하고, 1차 튜브의 탈착으로 나타난 peak area(PA1), 2차 튜브의 탈착으로 나타난 peak area(PA2), 3차 튜브의 탈착으로 나타난 peak area(PA3)로 하여 이들을 각각 TPA로 백분율하여 평가하였다.

검출한계 평가는 method detection limit(MDL, specified by the US EPA, 40CFR136 Appendix B)와 certified reporting limit(CRL)이 일반적으로 널리 이용된다. 기존의 signal 대 noise ratio(s/n ratio)의 3배 정도를 검출한계(limit of detection)로 하는 방법은 농축량에 따라 s/n ratio의 변화를 수반할 수 있기 때문에 정밀한 검출한계를 산정하기에는 어려움이 있다. 따라서 보다 신뢰성 있는 검출한계를 제시하기 위하여 비교적 실험의 모든 과정에 대한 편차를 포함할 수 있는 표준검량곡선으로부터 99% 신뢰구간에서 측정 가능한 최소량을 MDL로 하였으며, 90% 신뢰구간에서 측정 가능한 최소량의 2배 값을 CRL로 하였다.

그리고 US EPA TO17[3]과 US EPA QA Handbook[18]의 권고 기준에 따라 Table 3에 나타난 바와 같이 품질보증기준(quality assurance objectives)을 설정하여 정량분석자료에 대한 신뢰성을 유지하였다. 품질보증의 주요기준으로써 총괄회수율은 8~120% 및 흡착-열탈착 회수율은 80% 이상의 조건에서 2회 반복 상대정밀도(RPD, relative precision duplicate)와 반복재현성의 상대표준편차 20% 이내, 그리고 직진성을 나타내는 결정계수(r^2) 0.99 이상으로 설정하여 다성분 복합물질의 정량분석의 가능성을 평가하였다.

Table 4. Quality assurance objectives

Parameters	Objectives
Standard stability	above 15 days
Sampling recovery	> 80%
Flow check	within 5%
Leak check	Every sampling
Canister pressure check	Every sampling
RPD* % (for all analytes)	≤ 20%
Laboratory blanks	< MDLs
Repeatability (n=3 or more)	%RSD < 20%
Linearity	Square $r \geq 0.980$
Total recovery range	80%-120%

*Relative precision duplicate

3. 결과 및 고찰

3-1. Triple-bed의 흡착능력과 목적이온의 추출 효과

Fig. 3는 3개의 Triple-bed와 Tenax-TA 흡착튜브를 각각 직렬 연결된 상태에서 복합악취 표준물질을 흡착한 후 탈착하여 GC-MS에서 분석한 total ion chromatograph(TIC)를 나타내고 있다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 Triple-bed 흡착튜브를 이용한 분석에서는 1차 튜브에 대부분의 물질이 흡착된 반면 Tenax-TA 흡착튜브에서는 아세트알데히드, 메틸메르캅탄, 메틸알콜, 트리메틸아민, 에탄올, 아세톤이 2차 튜브와 3차 튜브에서 소량 검출되고 있음을 확인할 수 있다. 이는 Triple-bed 흡착튜브가 복합물질에 대하여 회수율이 높음을 의미하며, Tenax-TA에 소량의 Carbopack B와 Carbosieve SIII가 다단으로 배열된 효과에 의한 것으로 판단된다.

다성분을 동시에 정량분석하기 위한 연구사례로써 Rabaud 등[11]은 흡착과 탈착특성이 서로 다른 Tenax-TA와 Carboxen을 직렬로 연결하여 흡착-채취한 다음 Carboxen 튜브에서는 분자량이 낮은 물질(C_2 - C_4)인 포름산과 아세트알데히드를 정량분석하였으며, Tenax-TA 튜브에서는 비교적 분자량이 높은 물질만을 검출하였다. 그러나 이러한 직렬로 연결하여 분석하는 방법은 두개의 튜브에서 흡착된 목적성분의 농도를 각각 열탈착하여 정량하여야 하기 때문에 본 연구에서 제작된 Triple-bed 흡착튜브와 같이 하나의 튜브를 이용하는 방법에 비하여 분석절차와 시간이 길어지는 단점이 있다. 또한 Rabaud 등[11]은 분자량이 낮은 물질(C_2 - C_4)인 포름산과 아세트알데히드를 정량분석시 GC-MS의 검출조건을 불순물 1 ppm 이하의 헬륨을 운반가스로 하고, mass range를 20-200 m/z로 하였다. 이러한 연구는 미량 다성분에 대한 정량분석의 좋은 사례라고 평가되나 GC-MS를 이용한 검출 및 정량방법에 대한 내용은 구체적으로 언급되어 있지 않다.

본 연구에서는 GC-MS total ion chromatograph에서 각각 목적성분별 목적이온을 추출하여 정량하였으며, 같은 머무름시간(retention time)에서 겹쳐 나타난 두 물질 상호간에 방해받지 않고 피크를 추출한 결과를 Fig. 4에 각각 나타내고 있다. Fig. 4에서 아세트알데히드와 메틸알콜, 에탄올과 트리메틸아민 그리고 아세톤과 프로피온알데히드가 피크가 같은 시간에 겹쳐 나타났으나 각 성분별로 각각의 목적이온 추출로써 peak area를 구하여 정량분석이 가능하였다.

이러한 미지의 다성분 복합물질을 동시 정량 및 정성분석하기 위한 목적이온 추출은 기존의 full scan mode에서 정성분석한 후 다시 selective ion mode(SIM)에서 정량이 이루어져야 한다. 그리고

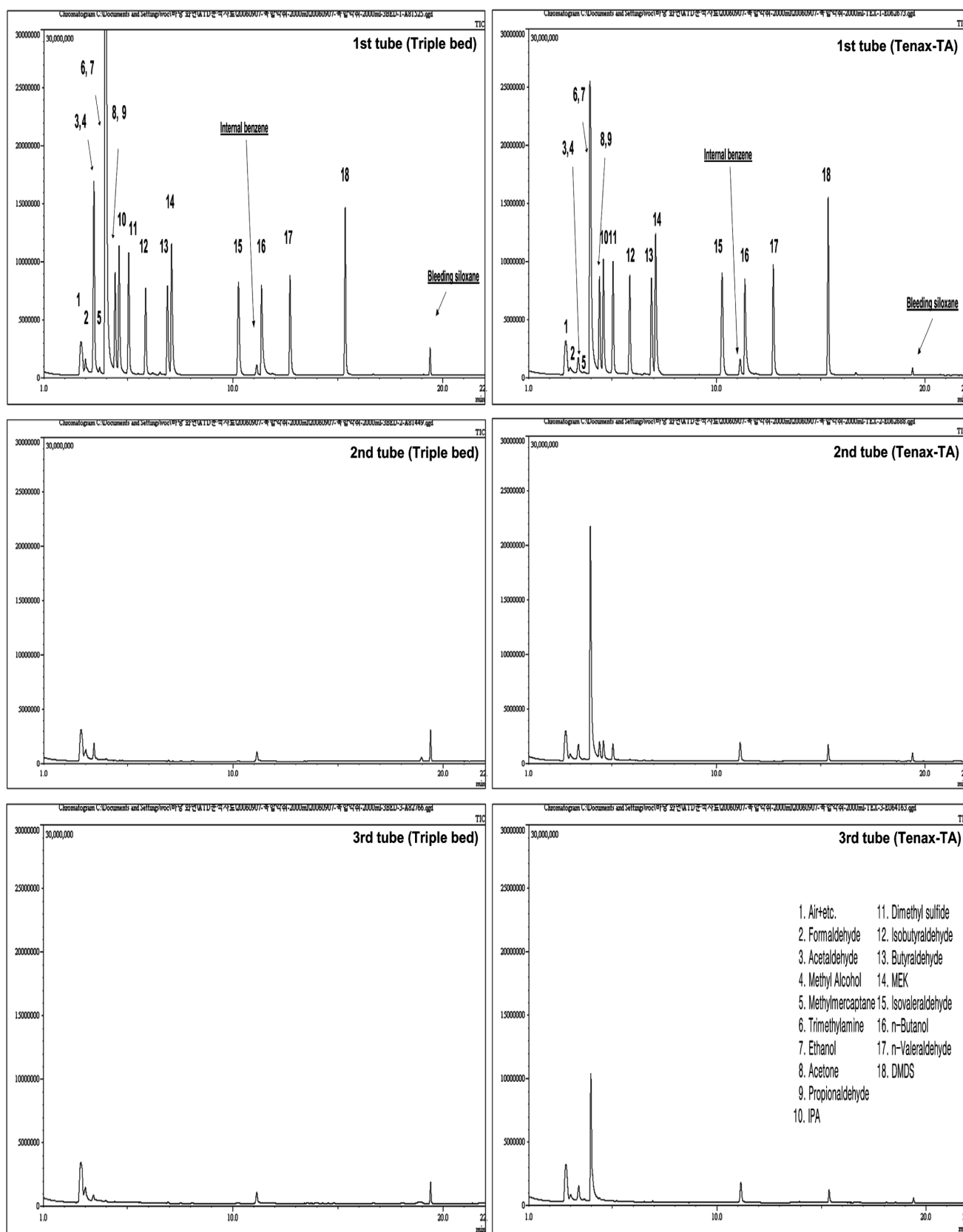


Fig. 3. Total ion chromatograph by three Triple-bed and Tenax-TA adsorbent tubes linked in series.

selective ion mode에서는 다성분 동시 분석을 위한 선택이온의 수가 증가할수록 각 물질별 감응도(sensitivity)가 full scan mode와 비슷하게 되는 단점이 있다[17]. 따라서 다성분 VOCs 및 악취물질의

화학공학 제48권 제2호 2010년 4월

동시분석에 있어서 목적이온 추출은 full scan 및 selective ion mode를 모두 수행하여야 하는 기존의 방법에 비하여 비교적 분석절차와 시간을 간단히 할 수 있었다.

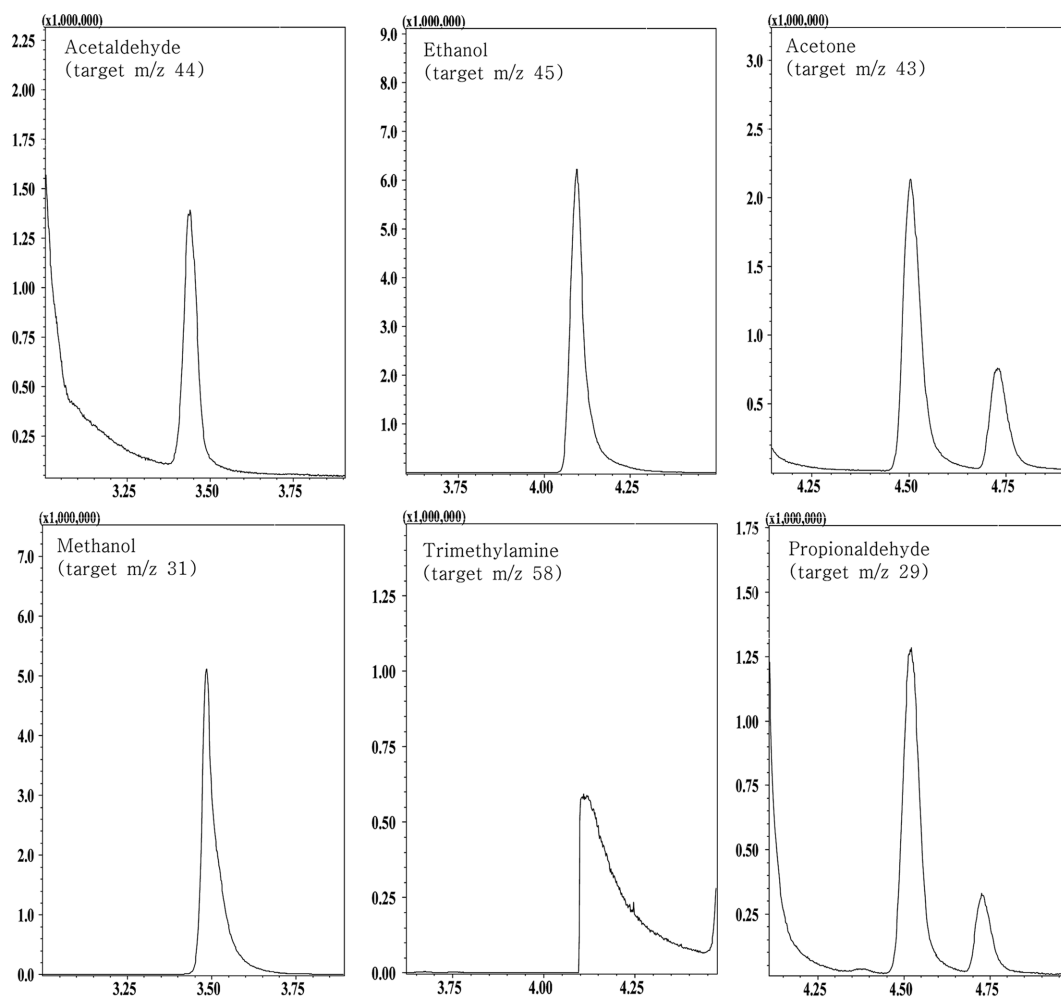


Fig. 4. Peak by target ion extracted from each compounds piled at the same retention time.

Table 5. Recovery percent with different sample volume, relative humidity(RH) and flow rate

Compounds	R1 (Volume, L)		R2 (RH, %)		R3 (flow rate, mL/min)			
	2	0.4	45	80*	50	100	150	200
Formaldehyde	40.2	56.6	43.8	—	44.4	48.4	10.1	22.4
Acetaldehyde	95.9	100.0	91.7	—	100.0	95.3	89.3	75.1
Methyl alcohol	81.2	99.0	75.7	—	90.4	81.2	60.9	8.2
Methyl mercapthan	94.7	100.0	95.4	—	98.9	100.0	94.8	61.0
Trimethylamine	100.0	98.3	100.0	—	100.0	100.0	100.0	100.0
Ethanol	99.0	100.0	99.3	—	99.5	99.2	96.4	95.6
Acetone	98.3	100.0	98.5	—	98.6	98.5	98.2	97.9
Propionaldehyde	99.6	100.0	98.4	—	99.5	98.7	99.2	99.5
Isopropyl alcohol	99.9	100.0	99.9	—	99.9	99.9	99.9	99.9
Dimethyl sulfide	100.0	100.0	100.0	—	100.0	100.0	100.0	100.0
Isobutyraldehyde	100.0	100.0	99.9	—	99.9	99.8	100.0	100.0
Butyraldehyde	100.0	97.5	95.7	—	99.4	98.9	99.9	99.4
MEK	100.0	99.9	99.5	—	99.8	99.8	99.8	99.8
Isovaleraldehyde	99.9	100.0	99.9	—	99.9	99.8	100.0	100.0
n-Butanol	99.7	100.0	94.1	—	99.6	99.5	99.7	99.6
n-Valeraldehyde	99.9	99.4	99.8	—	99.7	99.8	99.9	99.9
Disulfide, dimethyl	100.0	100.0	100.0	—	100.0	100.0	99.9	97.6

R1: Recovery percent in RH zero air 2L and 0.4L adsorption at flow rate 100 mL/min(25 °C)

R2: Recovery percent in RH 45% and 80% air 2L adsorption at flow rate 100 mL/min(25 °C)

R3: Recovery percent in RH zero air 2L adsorption at range of flow rate 50~200 mL/min(25 °C)

*Quadrupole-MS vacuum deterioration by over desorption gas in relative humidity 80%

3-2. 회수율(Recovery)

Table 5는 흡착량(sample volume), 상대습도(relative humidity) 그리고 흡착유량(adsorption flow rate) 변화에 따른 회수율 평가결과를 나타내고 있다. 회수율 시험결과 대부분의 물질들은 모두 90% 이상의 회수율을 나타내고 있으며, 흡착량, 상대습도, 흡착유량 등에 주로 영향을 받고 있는 물질은 포름알데히드, 아세트알데히드, 메틸알콜로 나타났으며, 특히 포름알데히드는 낮은 회수율을 보였으며, 정성분석만 가능한 것으로 평가되었다.

흡착량에 따른 회수율은 0.4L를 흡착한 경우 아세트알데히드와 메틸알콜 모두 99% 이상의 양호한 회수율을 나타내었으며, 2L를 흡착한 경우 메틸알콜의 회수율은 81% 정도로 비교적 낮은 값을 나타내었다. 그리고 상대습도 45%의 경우 메틸알콜의 회수율이 75.7%로 낮아지는 특성을 보였으며, 상대습도 80%의 경우에는 GC-MS의 진공이 깨어지는 현상과 컬럼 내의 압력불균형으로 정량분석이 어려운 분석특성을 보였다.

이러한 이유는 Rabaud 등[11]과 Matz 등[19]이 보고한 바와 같이 가스 중에 상대습도가 높거나 시료채취량이 과다할 경우 탈착과정에서 수분 및 목적성분 등이 가스화됨에 따라 가스량이 과도하게 증가하기 때문으로 판단된다. 탈착가스의 과도한 양은 목적성분이 미세 컬럼 속으로 동시출발하지 못하고, 컬럼 내부 압력의 불균형 등의 현상 등으로 peak broadening과 retention time의 변화가 초래되기 때문인 것으로 판단된다.

이러한 상대습도의 영향을 줄일 수 있는 방법은 크게 흡착-채취 과정에서 제어하는 방법과 탈착주입과정에서 제어하는 방법으로 나눌 수 있다. 흡착-채취과정에서는 공임핀저 트랩을 얼음박스에 넣고, 가스시료를 통과시켜 응축 제거하는 방법이며, 탈착주입과정에서는 purge time을 길게 하거나 split ratio를 크게 하는 방법 등이 있으나 결국 목적성분의 소실이나 검출기로의 도입을 적게하게 되는 원인이 되는 단점이 있다. 일반적으로 상대습도의 영향을 줄이는 방법은 상대습도가 높은 경우 시료의 흡착-채취과정에서 제어하는 것이 효과적이며, 일반적인 시험방법에서도 이러한 방법을 권고하고 있다.

흡착유량에 대한 영향은 50 mL/min일 때 가장 높은 회수율을 보였으며, 유량이 증가할수록 그 효율이 감소하여, 200 mL/min로 흡착한 경우 아세트알데히드는 75.1%, 메틸알콜 8.2%, 메틸메르캅탄은 61%로 낮은 회수율을 보였다. 흡착유량은 흡착튜브 내의 유속과 흡착을 위한 체류시간을 결정하며, 흡착관내에 흐르는 유량은 안전한 시료채취량(SSV, safe sampling volume)에도 영향을 준다. 일반적으로 시료의 흡착-채취에 있어서 흡착유량은 20~200 mL/min의 범위 내에서 휘발성이 강한 물질은 가능한 흡착유량을 적게하고, 유속을 일정하게 하여 흡착할 것을 권하고 있다[3,17,20].

이러한 실험결과로부터 Triple-bed에서 다 성분 복합 VOCs 및 악취 물질을 동시에 흡착-채취하고, 메틸알콜과 아세트알데히드 등의 휘발성이 강한 물질을 보다 높은 회수율을 유지하고자 하는 경우 흡착유속을 50 mL/min 수준으로 하고, 시료의 흡착량 2L 이하 및 상대습도의 영향을 최소화하여 흡착-채취하는 것이 효과적인 것으로 평가되었다.

3-3. 검량곡선, 재현성 및 검출한계

복합 VOCs 및 악취물질을 동시 분석한 17종에 대하여 검량곡선 특성을 Fig. 5에 각각 나타내었다. 검량곡선 특성을 확인한 결과 메틸알콜과 아세트알데히드를 포함한 대부분의 물질이 결정계수(r^2) 0.997 이상의 값으로 양호한 검량곡선 특성을 나타내었다. 그러나

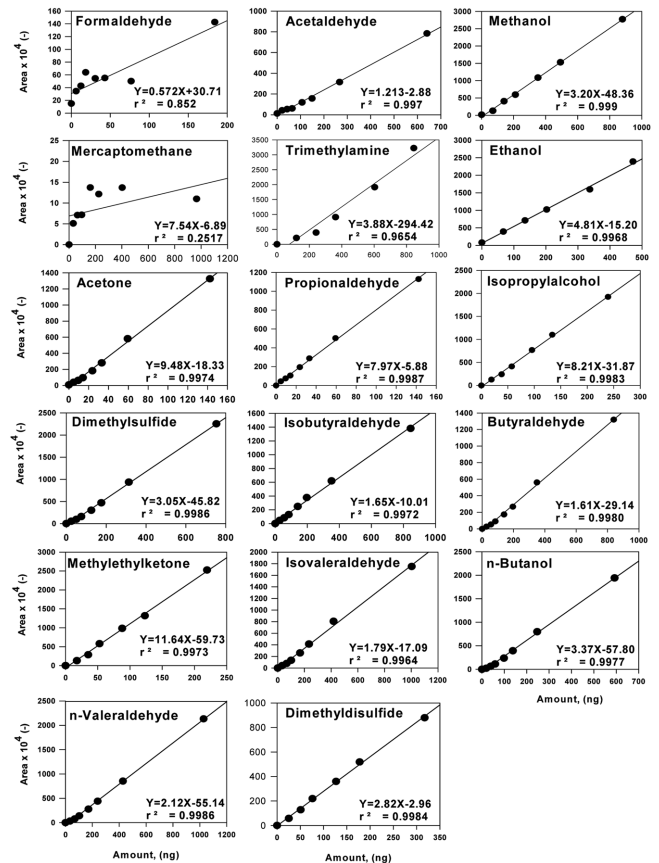


Fig. 5. Calibration curves for multi-gaseous standard samples.

Table 6. Method detection limits and Certified reporting limits

Compounds	RSD (%)	MDL (ng)	CRL (ng)	CRLV (ppbv)
Formaldehyde	40.81	—	—	—
Acetaldehyde	4.27	50	58	16.1
Methyl Alcohol	5.77	32	38	14.5
Mercaptomethane	76.79	—	—	—
Trimethylamine	9.49	310	370	76.7
Ethanol	3.97	51	61	16.2
Acetone	3.26	10	12	2.5
Propionaldehyde	4.09	7	8	1.7
Isopropyl Alcohol	4.15	16	19	3.9
Dimethyl sulfide	4.31	38	45	8.9
Isobutyraldehyde	4.72	61	73	12.4
Butyraldehyde	3.40	50	60	10.2
Methyl ethyl ketone	3.80	17	20	3.4
Isovaleraldehyde	3.70	75	90	12.8
n-Butanol	2.47	38	45	7.4
n-Valeraldehyde	3.22	50	60	8.5
Disulfide, dimethyl	4.05	20	24	3.1

RSD: relative standard deviation(n=4)

MDL: method detection limit

CRL: certified reporting limit

CRLV: CRL in the case of 2L sampling volume

포름알데히드, 메틸메르캅탄은 결정계수가 0.98 이하의 직진성을 보였으며, 트리메틸아민은 꼬리꼬림 현상으로 결정계수가 0.965 수준으로 나타나 품질관리 표준의 범위를 벗어난 것으로 평가되었다.

참고문헌

1. Rappert, S. and Müller, R., "Odor Compounds in Waste Gas Emissions from Agricultural Operations and Food Industries," *Waste Manag.*, **25**, 887-907(2005).
2. Mao, I. F., Tsai, C. J., Shen, S. H., Lin, T. F., Chen, W. K. and Chen, M. L., "Critical Components of Odors in Evaluating the Performance of Food Waste Composting Plants," *Sci. Total Environ.*, (2006).
3. US EPA, "Determination of VOCs in Ambient Air Using Active Sampling Into Sorbent Tubes," *Method TO17A 2nd Ed.*, (1999).
4. US EPA, "Determination of VOCs in Ambient Air Using Specially Prepared Canister with Subsequent Analysis by GC," *Method TO14A 2nd Ed.*, (1997).
5. Jeon, S. J., Kim, B. J., Kim, J. S. and Heo, G. S., "Construction and Evaluation of Cryogenic Preconcentration System for Analysis of VOC with ppb level in Air," *Anal. Sci. Technol.*, **12**(1999).
6. Hallama, A. R., Rosenber, E. and Grasserbauer, M., "Development and Application of a Thermal Desorption Method for the Analysis of Polar Volatile Organic Compounds in Workplace Air," *J. Chromatogr.*, **809**, 47-63(1998).
7. Jeon, S. J. and Heo, G. S., "Measurement of Volatile Organic Sulfur Compounds in Ambient Air by Canister and Tedlar-bag Sampling Method," *J. KSAE*, **15**, 417-428(1999).
8. Evans, J. C., Huckaby, J. L., Mitroshkov, A. V., Julya, J. L., Hayes, J. C. and Edwards, J. A., "32-Week Holding-time Study of SUMMA Polished Canisters and Triple Sorbent Traps Used to Sample Organic Constituents in Radioactive Waste Tank Vapor Headspace," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3410-3417(1998).
9. Riggan, R. M., "Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air," *Methods TO-1 and TO-2, US EPA, Research Triangle Park, NC 27711*, EPA 600/4-84-041(1984).
10. Tang, Y. S., Cheng, W. K., Fellin, P., Tran, Q. and Drummond, I., "Laboratory Evaluation of Sampling Methods for C₁ to C₄ Hydrocarbons," *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **57**, 245-250(1996).
11. Rabaud, N. E., Ebeler, S. E., Ashbaugh, L. L. and Flocchini, R. G., "The Application of Thermal Desorption GC/MS with Simultaneous Olfactory Evaluation for the Characterization and Quantification of odor Compounds from a Dairy," *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 5139-5143(2002).
12. Ahn, D. W., Lim, D. W. and Kim, Y. S., "Sampling and Analysis of Volatile Organic compound in Ambient Air by multisorbent Thermal Desorption," *Environm. Anal.*, **1**, 93-103(1999).
13. Baek, S. O., Huh, M. and Heo, G. S., "A Feasibility Study on the Application of Adsorbent Sampling and Thermal Desorption with GC/MS Analysis for the Measurement of Volatile Organic Odorants," *Korean J. Odor. Res. Eng.*, **3**, 240-249(2004).
14. Daughtrey, E. H. Jr., Oliver, K. D., Adams, J. R., Kronmiller, K. G., Lonneman, W. A. and McClenny, W. A., "A Comparison of Sampling and Analysis Methods for Low-ppbC Levels of Volatile Organic Compounds in Ambient Air," *J. Environ. Monit.*, **3**, 166-174(2001).
15. Sigman, M. E., Ma, C. Y. and Ilgner, R. H., "Performance Evaluation of an In-Injection port Thermal Desorption/Gas Chromatographic/Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectrometric Method for Trace Explosive Vapor Analysis," *Anal. Chem.*, **73**,

Table 6은 Triple-bed tube의 재현성 시험결과와 검량곡선으로부터 산출된 MDL과 CRL을 나타내고 있다. 복합 VOCs 및 악취물질의 동시 분석에서 재현성은 포름알데히드, 메틸메르캅탄이 각각 상대표준편차(RSD, relative standard deviation) 47.12, 76.79%로 품질관리기준을 초과하였으며, 트리메틸아민은 9.49%로 다른 물질에 비하여 비교적 높은 값을 나타내었다. 본 Triple-bed 흡착튜브로써 다 성분 복합 VOCs 및 악취물질의 동시분석 가능성에 대한 평가결과 메틸알콜, 아세트알데히드 등을 비롯한 14종의 물질은 RSD 6% 이내로 동시분석이 가능하였다.

본 분석결과로부터 포름알데히드, 메틸메르캅탄, 트리메틸아민 3종의 경우는 품질관리기준을 초과하여 정량분석은 어려운 것으로 평가 되었으며, 정량 가능한 14종 물질의 검출한계는 가스상 시료 2L를 흡착-채취하는 경우 1.7~16.1 ppb 수준으로 나타났다.

정량분석이 어려운 이유로서 포름알데히드와 메틸메르캅탄은 끓는점과 녹는점이 낮고 열탈착시 열산화 혹은 분해 및 높은 반응성에 기인된 것으로 추정되며, 재현성과 직진성에서 품질기준을 초과하였다. 트리메틸아민은 흡착-채취 회수율은 양호하나 Fig. 4의 peak의 모양에서 확인할 수 있듯이 꼬리끌림 현상이 나타남으로서 비교적 높은 농도로 존재할 경우에만 정량분석이 가능할 것으로 평가되었다. 또한 트리메틸아민의 경우, 보다 신뢰할만한 정량분석을 위해서는 적합한 컬럼을 이용하는 것이 효과적인 것으로 생각된다.

4. 결 론

(1) Tenax-TA와 소량의 Carboxpack B 및 Carboxieve SIII 흡착제를 하나의 튜브에 3단으로 배열한 Triple-bed 흡착튜브와 GC-MS에 의한 ppbv 수준의 휘발성악취물질의 분석은 알콜(4), 알데히드(6종), 케톤(2) 그리고 황화합물(2) 모두 14종의 물질은 99% 이상의 회수율, RSD 6% 이내의 재현성 및 결정계수 0.99 이상의 직진성으로 정성 및 정량분석이 가능하였다.

(2) 목적이온 추출은 피크 겹침 현상이 나타난 아세트알데히드와 메틸알콜, 에탄올과 트리메틸아민 그리고 아세톤과 프로피온알데히드를 각각 두 물질들 상호간에 방해 없이 GC-MS에서 각각 정량분석이 가능하였으며, 14종 물질의 검량한계는 1.7~16.1 ppbv의 범위로 악취배출구에서의 악취측정에 효과적으로 이용가능한 수준이었다.

(3) Triple-bed 흡착튜브에서 메틸알콜, 아세트알데히드 등과 같은 비교적 휘발성이 강하고, 분자량이 낮은 물질은 상대습도 45% 이하, 흡착유속 50 mL/min, 흡착량 2L 이하에서 높은 회수율을 보였다.

(4) Triple-bed 흡착튜브를 이용한 분석방법은 다성분 분석에 있어서 기존의 여러종류의 시료채취, 농축 및 검출기들을 이용하여야 하는 분석방법을 간단히 한 것으로써 산업현장에서 미량 악취성 물질과 휘발성유기물질의 분석에 효과적이고 경제적인 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 한국기초과학연구원의 고가특수 기자재 "멀티메트릭스 극저온 농축 주입장치와 가스크로마토그래피" 지원사업에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

- 792-798(2001).
16. Nobou, O., Shigeki, D. and Daniel, B. C., "Long-Term Measurement of Volatile Organic Compounds in Ambient Air by Canister-based One-week Sampling Method," *J. Environ. Monit.*, **5**, 997-1003(2003).
 17. ASTM D 6196-03, "Standard Practice for Selection of Sorbents, Sampling, and Thermal Desorption Analysis Procedures for Volatile Organic Compounds in Air," *PA, US*(2003).
 18. US EPA QA Handbook, "Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement System,"
 19. Matz, G., Schroder, W. and Ollesch, T., "New Methods Fast On-site of Odorous Compounds," *Waste Manag.*, **25**, 864-871 (2005).
 20. MDHS 96 "Volatile Organic Compounds in Air(4)," *Health and Safety Executive, Sheffield, UK*(2000).