

열탈착 기술 지원

Note 86a: 흡착제 투브와 극저온 환경이 필요 없는 자동 열탈착을 이용하여 대기 중의 공기 독성물질을 모니터링하기 위한 US EPA Method TO-17

응용 자료

환경, 투브, TO-17, 대기 모니터링

MARKES
international

서론

많은 산업 및 도시 환경 중의 휘발성(증기상) 유기 공기 독성물질 또는 유해 대기 오염물질(HAP) 모니터링은 공기 질을 측정하기 위한 수단으로 사용되고 있습니다. 이러한 휘발성 물질의 범위는 methyl chloride로부터 hexachlorobutadiene와 trichlorobenzenes까지 및 극성, 비극성 화합물을 포함합니다. 공기 독성물질 및 관련 응용을 위한 몇 가지 국내 및 국제 표준 분석법은 이미 개발되어 왔습니다. US EPA Method TO-17(흡착제 투브에서 활성 샘플링을 이용한 대기 중 휘발성 유기 화합물 측정)도 그 중의 하나입니다.

갈수록 증가하고 있는 대기 독성물질에 대한 측정의 요구를 해결하기 위해, 극저온 환경이 필요 없는 열탈착(TD) 기술을 개발하여 투브와 캐ニ스터용 자동 분석법 규제 준수 분석 플랫폼을 선보였습니다(US EPA Method TO-15는 TDTs 81 참조). 이 최신 시스템은 일반적으로 투브 반복 분석, 캐ニ스터 및 투브 운용을 위한 내부 표준 추가 옵션과 같은 혁신적 기능을 탑재하고 있습니다.

TD-GC/MS 분석 시스템 소개

본 연구에서는 Markes International Series 2 ULTRA-UNITY TD(그림 1)과 GC/MS를 결합한 분석 시스템을 사용하였습니다.

이 TO-17 규제 준수 시스템을 사용하면, 흡착제 투브는 운반 가스 흐름 내에 가열되어 분석물질을 UNITY 2 내 전자적으로 냉각되는 흡착제 충진 포커싱 트랩으로 운반하게 됩니다.

포커싱 트랩의 흡착제 및 트래핑 온도 간의 최적의 조합을 결정하기 위해 광범위한 평가를 수행하였습니다. 25°C의 트래핑 온도 조건에서 Tenax, Carbopack X 및 Carboxen 1003 흡착제의 조합은 최적의 효과를 나타냈으며, 표적 물질의 정량적 회수 및 물의 선택적 제거 모두 수행 가능하였습니다.



그림 1. ULTRA-UNITY 2



Agilent Technologies

주의. 이러한 포커싱 조건 하에, 또한 해당 트랩을 사용하여 최대 퍼지 부피 2L에서 프로필렌과 같은 휘발성 화합물의 정량적 회수가 가능함이 입증하였습니다.

증기를 시료/흡착제 투브에서 포커싱 트랩까지 이전 완료하면(1차 탈착), 잔류 수분을 제거하기 위해 샘플링 방향에서 건조한 운반 가스로 트랩을 퍼지합니다. 그 후, 운반 가스의 흐름 방향을 반대로 하여 트랩을 빠르게 가열합니다. 잔류한 유기 물질을 운반 가스 스트림에 탈착하고 GC 분석 컬럼에 이전/주입합니다.

효율적인 UNITY 2 포커싱 트랩의 탈착으로 눈에 띠는 피크 넓어짐 현상 없이 비분할 분석 수행이 가능하였습니다. 즉, 모든 잔류 유기 물질을 좁은 증기 띠에서 분석 컬럼으로 이전하여 최적의 감도를 보장합니다.

공기 샘플링 투브

본 연구에서는 주로 Carbograph 1TD와 Carboxen 1003으로 충진된 공기 독성물질 분석기(ATA) 투브를 사용하였습니다. 이 흡착제 조합은 25°C, 2L*가 넘는 공기에서 휘발성이 가장 높은 표적 물질을 포함한 공기 독성물질의 정량 머무름을 입증하였습니다. 이 때, 공기 샘플링 펌핑 유속은 50mL/분으로 유지되었습니다.

일부 실험에는 Tenax TA, Carbograph 1TD 및 Carboxen 1003으로 충진된 범용 투브를 사용하였습니다. 범용 투브는 대부분 휘발성 공기 독성물질의 머무름 부피를 1L로 제한하지만, D-limonene과 같은 불안정한 monoterpenes의 분석을 가능케 합니다.

*주의: 높은 습도 또는 상승된 대기 온도로 인해 표준체를 초과한 부피가 될 수 있습니다.

분석 조건

본 프로젝트는 Agilent J&W DB-624 컬럼과 서로 다른 극성 및 휘발성을 지닌 60가지 이상의 분석물질을 포함하는 공기 독성물질의 표준 혼합물을 사용하여 수행하였습니다.

시료 제조

62가지 구성 성분을 포함한 1ppm 질소 가스 표준물질은 Markes International(p/n CGS15-1PPM)에서 구매하였고, 공기 구동식 6포트 Valco 밸브를 이용하여 순수한 질소로 운반된 표준 가스의 1mL 분취 시료를 흡착제 투브로 주입하였습니다(그림 2).

파라미터	값
UNITY 2 파라미터	
콜드 트랩:	Markes 공기 독성물질 분석기/토양 가스 트랩(p/n U-T15ATA-2S)
투브:	Markes 공기 독성물질 분석기 투브 (p/n C2-AXXX-5270), Tenax, Carbograph 1TD 및 Carboxen 1003으로 충진된 Markes Universal 스테인리스강 투브(p/n C3-AXXX-5266)
콜드 트랩 저온:	25°C
투브 탈착 온도:	320°C
투브 탈착 시간:	10분
트랩 퍼지 시간:	2.0분
콜드 트랩 고온:	3분간 320°C
분할비:	비분할 또는 10:1 배출구 분할
트랩 가열 속도:	40°C/s
TD 유동 경로:	140°C
GC 파라미터	
운반 가스:	He
컬럼:	Agilent DB-624, 60m × 0.32mm, 1.80µm
일정한 압력 모드:	10psi
온도 프로그램:	35°C(5분), 5°C/분으로 230°C까지(0분)
MS 조건	
MS 소스 온도:	230°C
MS 사중극자 온도:	150°C
MSD 이송 라인 온도:	200°C
전체 스캔 모드 질량 범위:	35~300amu
1mL 표준물질 루프	
표준물질 배출	니들 밸브
표준물질 공급	이송
유량계	시료 투브
1단계: 표준물질로 1mL의 루프 채우기	2단계: 표준물질을 투브 안으로 이송

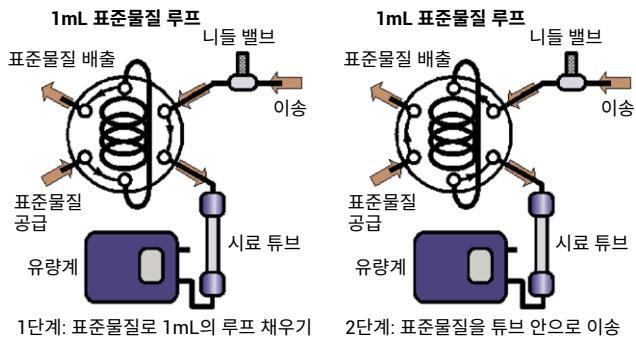


그림 2. 1mL의 표준 가스 분취를 순수한 질소 스트림의 흡착제 투브에 로딩하는 장치

결과 및 토의

그림 3A는 1L의 1ppb 표준물질에 해당하는 시료에서 얻은 비분할 분석 크로마토그램을 보여줍니다. 그림 3B는 1L의

1ppb 표준물질에 해당하는 시료에서 얻은 10:1 배출구 분할 크로마토그램을 보여줍니다. 4.5분에 나타나는 피크는 샘플링 튜브 뒷면에서 사용한 탄소 분자체 흡착제가 방출한 SO_2 로 인한 것입니다.

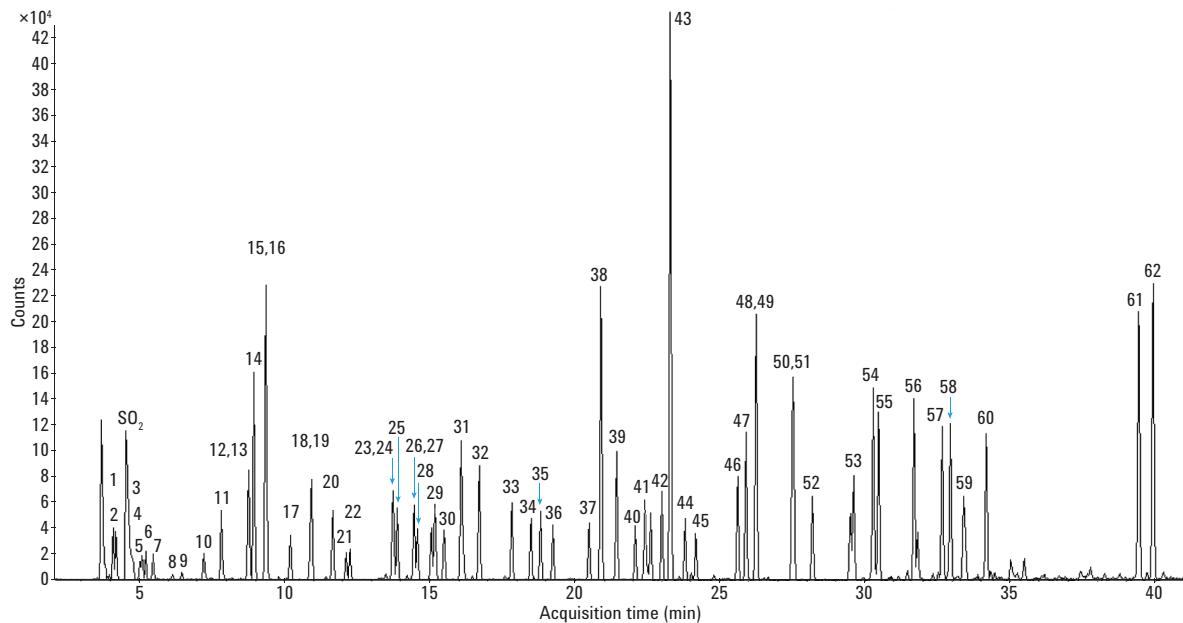


그림 3A. ATA 튜브와 Agilent J&W DB-624 컬럼을 사용하여 비분할 방식으로 분석된 1L, 1ppb 표준물질에 해당하는 시료

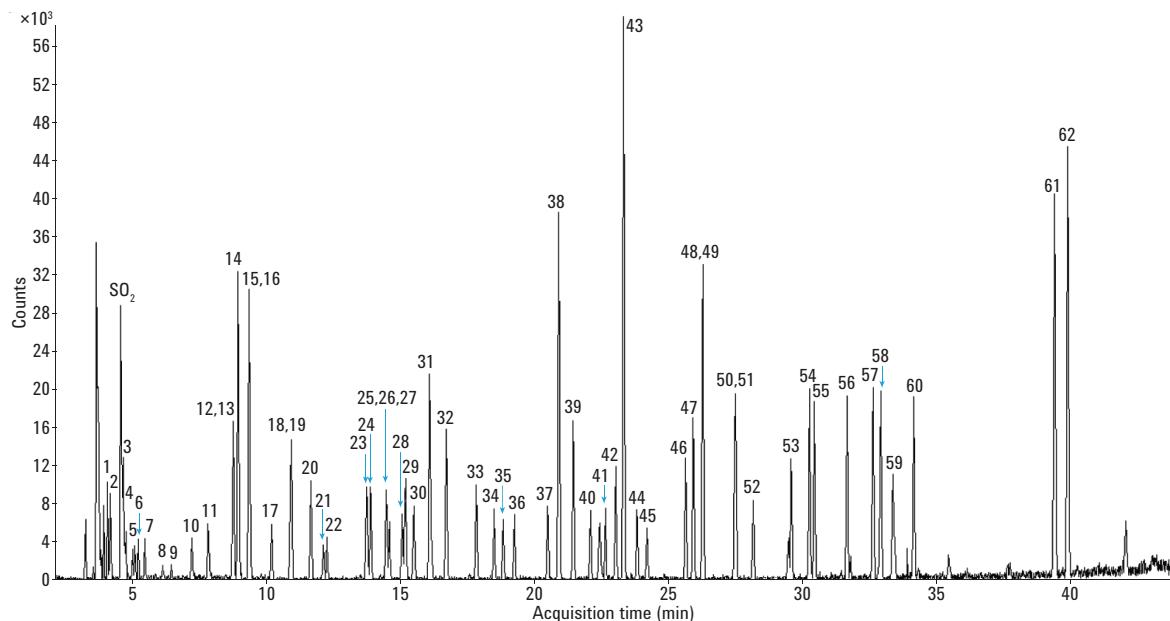


그림 3B. ATA 튜브와 Agilent J&W DB-624 컬럼을 사용하여 10:1 분할 방식으로 분석된 1L, 1ppb 표준물질에 해당하는 시료

표 1. Agilent J&W DB-624 컬럼에서 분석한 공기 독성 표준물질의 용리 순서

번호	화합물	번호	화합물	번호	화합물
1.	Propylene	21.	1,1-Dichloroethane	41.	1,1,2-Trichloroethane
2.	Dichlorodifluoromethane	22.	Vinyl acetate	42.	Tetrachloroethylene
3.	1,2-Dichlorotetrafluoroethane	23.	<i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene	43.	Methyl <i>n</i> -butyl ketone
4.	Methyl chloride	24.	Methyl ethyl ketone	44.	Dibromochloromethane
5.	Chloroethane	25.	Ethyl acetate	45.	1,2-Dibromoethane
6.	1,3-Butadiene	26.	Tetrahydrofuran	46.	Chlorobenzene
7.	Vinyl chloride	27.	Chloroform	47-50)	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene + ethylbenzene
8.	Methyl bromide (bromomethane)	28.	1,1,1-Trichloroethane	51.	Styrene
9.	1,2-Dichloroethane	29.	Cyclohexane	52.	Tribromomethane
10.	Trichlorotrifluoroethane (Freon 113)	30.	Carbon tetrachloride	53.	1,1,2,2-Tetrachloroethane
11.	Ethanol	31.	Benzene	54.	Trimethylbenzene
12.	1,1-Dichloroethylene	32.	<i>n</i> -Heptane	55.	Trimethylbenzene
13.	1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	33.	Trichloroethylene	56.	1-Ethyl-4-methyl benzene
14.	Acetone	34.	1,2-Dichloropropane	57.	Dichlorobenzene
15.	Carbon disulfide	35.	1,4-Dioxane	58.	Dichlorobenzene
16.	Isopropyl alcohol	36.	Bromodichloromethane	59.	Chloromethylbenzene (<i>alpha</i>)
17.	Methylene chloride	37.	<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	60.	Dichlorobenzene
18.	<i>tert</i> -Butyl methyl ether	38.	Methyl isobutyl ketone	61.	1,2,4-Trichlorobenzene
19.	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	39.	Toluene	62.	Hexachloro-1,3-butadiene
20.	<i>n</i> -Hexane	40.	<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene		

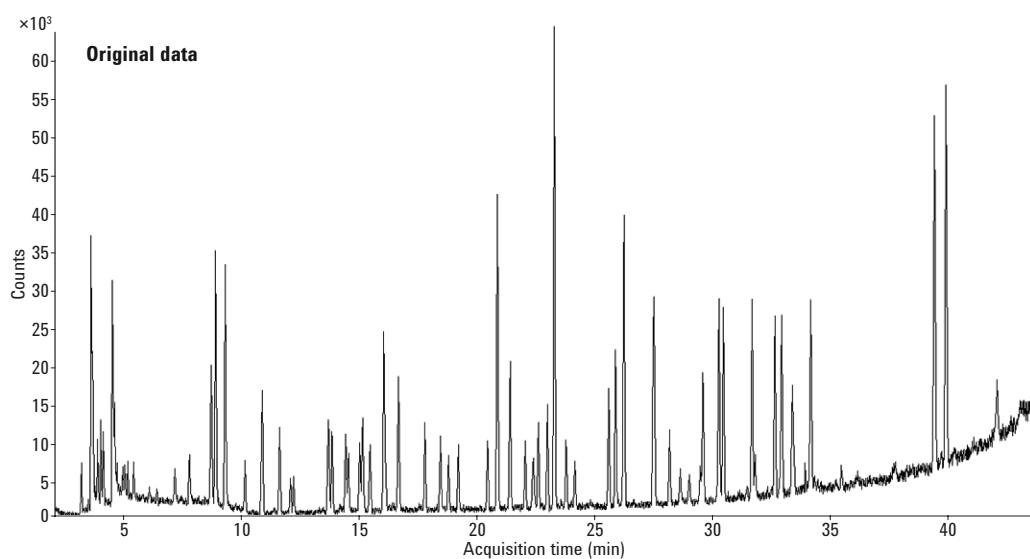


그림 4. 그림 3B에서 확인할 수 있는 것처럼, 1L, 1ppb 공기 독성 표준물질. 분석 초기 단계에서의 잔류 수분으로 인한 작은 베이스라인 이상과 GC 오븐이 최대 온도에 가까워질수록 컬럼 블리딩 및 노이즈가 증가하는 것을 주의

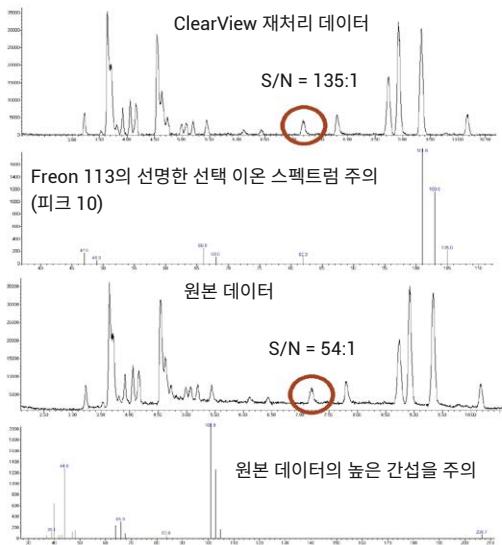


그림 5. 분할로 분석한 공기 독성 표준물질의 확대 부분(그림 3B와 4)

뛰어난 트랩 탈착 효율은 우수한 피크 모양과 최적의 감도를 보장합니다. 이러한 경우, 우수한 트랩 성능은 까다로운 극성 화합물 isopropyl alcohol(IPA)의 결과(확대)를 통해 확인할 수 있습니다(그림 6).

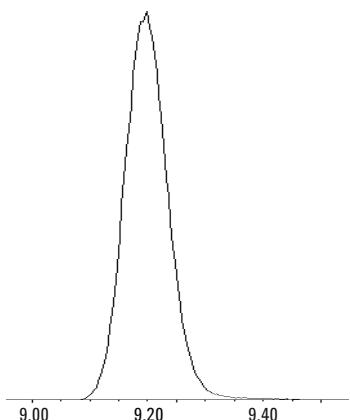


그림 6. ATA 투브와 추출된 질량 이온 45를 사용하여 비분할로 분석한 1ppb에서의 IPA 피크 모양

10:1 분할 및 비분할 조건에서 테스트된 모든 62가지 화합물의 최저 검출 한계는 0.1 ppb 미만으로 나타났습니다. 이 때, 최소 공기/가스 시료 부피를 1L로 가정하고 전체 스캔 모드를 사용합니다. 선택 이온 모니터링(SIM) 모드에서 MS를 사용하면 저농도 측정을 손쉽게 수행할 수 있습니다.

직선성

그림 7은 비분할 조건에서의 시스템 직선성을 보여줍니다. Trichlorotrifluoroethane (Freon 113), dichlorodifluoromethane, chloroform, bromodichloromethane 및 hexachloro-1,3-butadiene의 R^2 값은 0.99이었습니다.

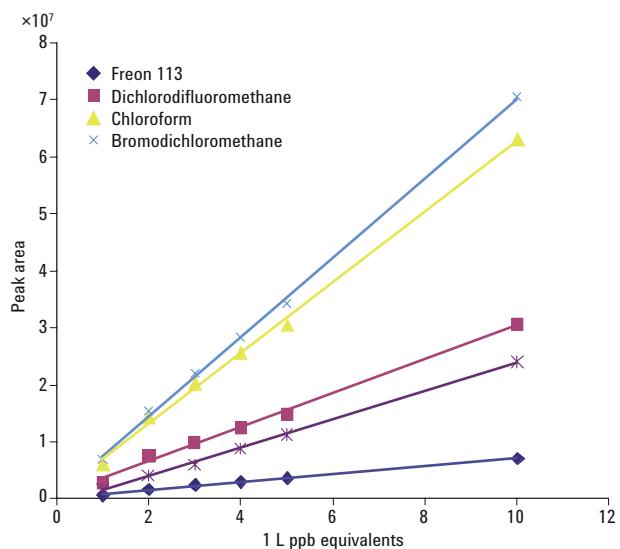


그림 7. ATA 투브를 사용하여 수집되고 비분할로 분석한 1 ~ 10ppb 표준물질의 직선성 도표

비분할로 분석한 1L, 10ppb 표준물질의 교차 오염은 0.5% 미만이었습니다(그림 8).

SecureTD-Q

분할 유속의 정량 재수집은 반복 분석과 TO-17 분석법/데이터의 밸리데이션을 용이하게 합니다. 분할비 10:1에서, 1L, 1ppb 공기 독성 표준물질에 해당하는 시료 반복 분석(그림 9)은 전 분석물질 휘발성 범위에 걸친 정량적 회수를 입증하였습니다.

비분할 조건에서, 1L의 1ppb 표준물질에 해당하는 시료를 6회 반복 분석하였습니다. 표2는 표준물질의 휘발성 및 극성 범위를 포함하는 8가지 화합물의 상대 표준편차(RSD %)의 예를 보여줍니다. RSD는 보통 6% 미만이었습니다.

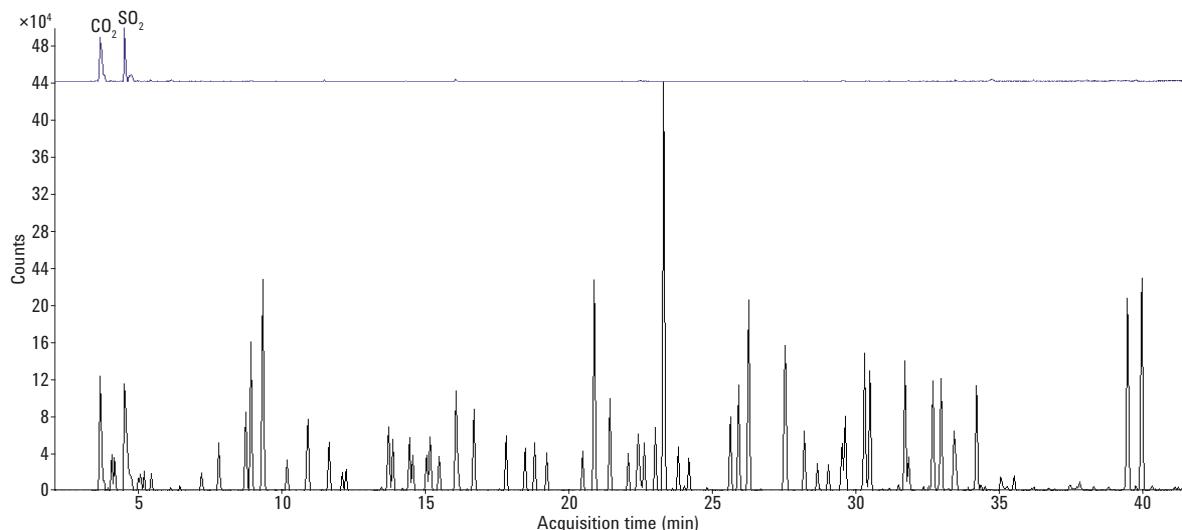


그림 8. ATA 튜브를 사용하여 비분할로 분석한 1L의 1ppb 표준물질(검은색)에서 나타난 <0.5%의 교차 오염(파란색)

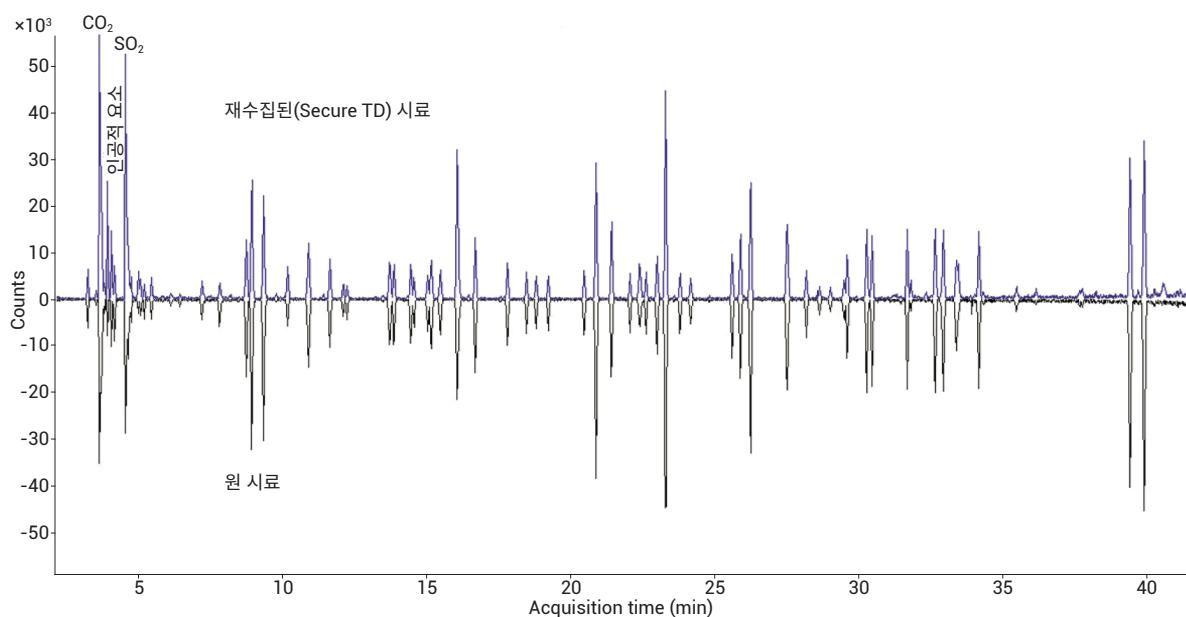


그림 9. ATA 튜브를 사용하여 10:1 배출구 분할로 분석한 1ppb 표준물질의 재수집 및 반복 분석

표 2. 일반적인 공기 독성물질의 휘발성과 극성을 포함하는 8가지 화합물을 사용하여 시스템 재현성 입증($n=6$).

조건: ATA 튜브, 비분할

화합물	%RSD
Dichlorodifluoromethane	2.8
1,3-Butadiene	5.5
Methylene chloride	3.4
Freon 113	1.8
Chloroform	1.8
Benzene	6.0
Toluene	1.7
Hexachloro-1,3-butadiene	3.8

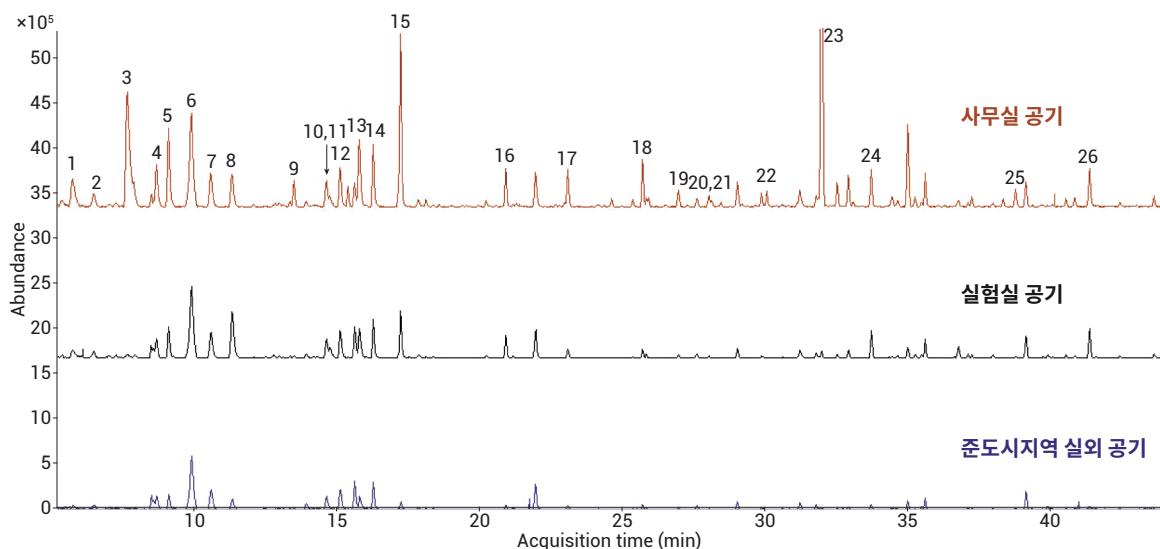


그림 10. 범용 흡착제 튜브 및 탈착 비분할 방법을 사용한 3개 1L의 실제 공기 시료의 크로마토그램

표 3. 3개 실제 공기 시료에서 비분할로 검출된 선택한 화합물

번호	화합물	번호	화합물
1.	Methanol	14.	Acetic acid
2.	2-Methyl butane	15.	1-Methyl-2-propanol
3.	Ethanol	16.	Toluene
4.	Acetone	17.	Hexanal
5.	Isopropyl alcohol	18.	Xylene
6.	2-Methyl pentane	19.	Xylene
7.	3-Methyl pentane	20.	<i>alpha</i> -Pinene
8.	Hexane	21.	Cyclohexanone
9.	Ethyl acetate	22.	<i>alpha</i> -Myrcene
10.	2-Methyl hexane	23.	D-Limonene
11.	Cyclohexane	24.	Phenol
12.	3-Methyl hexane	25.	Menthol
13.	Heptane	26.	2-Phenoxy ethanol

실제 공기 시료

실제 공기 시료를 범용 흡착제 튜브에 수집하였습니다. FLEC 펌프를 사용하여 50mL/분의 유속으로 20분 동안 샘플링하였고 매 번 수집한 총 부피는 1L이었습니다. 사무실, 실험실 및 준도시지역의 실외 공기 등 세 개의 서로 다른 위치에서 샘플링하였습니다. 각 시료 튜브는 비분할로 전체 스캔 MS 분석법을 이용하여 10~300amu의 조건에서 분석하였습니다. ClearView로 데이터를 처리하고 오버레이하였습니다(그림 10).

결론

이들 결과는 GC/MS와 결합한 시리즈 2 ULTRA-UNITY 공기 독성물질 분석기(ATA) 구성의 뛰어난 기본 감도를 입증하였습니다. Methyl chloride에서 hexachloro-1,3-butadiene까지의 TO-17 공기 독성물질의 정량 측정은 흡착제 튜브에서 0.1 ppb까지의 낮은 수준을 분석할 수 있음을 입증하였습니다. SIM 모드의 MS를 사용하거나 보다 큰 공기 양을 샘플링하면, 더 낮은 수준의 분석을 수행할 수 있습니다.

응용은 언급된 분석 조건 하에서 수행되었습니다. 서로 다른 조건으로 분석 또는 호환 불가한 시료 매트릭스로 분석을 수행할 경우, 보여준 분석 성능에 영향을 미칠 수 있습니다.

참고 문헌

1. E. Hunter Daughtrey, K. D. Oliver, J. R. Adams, K. G. Kronmiller, W. A. Lonneman, W. A. McClenney. A comparison of sampling and analysis methods for low-ppbC levels of volatile organic compounds in ambient air. *J. Environ. Monit.* **2001**, 3, 166-174.

자세한 정보

이러한 데이터는 일반적인 결과를 나타냅니다. 애질런트의 제품 및 서비스에 대한 자세한 정보는 애질런트 웹사이트 (www.agilent.com/chem)를 방문하십시오.

www.agilent.com/chem

애질런트는 이 자료의 오류 또는 장비의 설치, 성능, 이 자료의 사용 등과 관련된 사고나 결과적 손상에 대해 법적 책임을 지지 않습니다.

이 발행물의 정보, 설명 및 사양은 사전 공지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc., 2017

2017년 7월 6일

한국에서 인쇄

5991-2828KO

서울시 용산구 한남대로 98, 일신빌딩 4층 우)04418

한국애질런트테크놀로지스(주) 생명과학/화학분석 사업부

고객지원센터 080-004-5090 www.agilent.co.kr



Agilent Technologies