

Markes TD-Agilent 8890/5977 GC/MS를 이용한 배출가스 중 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 분석법 최적화

저자

김병호, 강성훈
한국애질런트테크놀로지스 (주)

개요

우리나라는 대기환경보전법 시행규칙에 특정대기유해물질 35종을 규정하고 있으며, 이 대기오염물질의 발생량에 따라 대기환경보전법 시행령에 사업장 분류기준이 고시되어 있습니다. 이에 해당되는 사업장은 환경부에 배출시설 신고서를 제출해야 하며, 매년 점검보고서도 제출해야 합니다.

에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드는 다른 물질들의 합성에 많이 사용되는 원료물질입니다. 노출 시 피부자극 및 호흡곤란 등을 일으킬 수 있고, 특히 신경계 손상 및 발암성 물질로써 특정대기유해물질 35종에 포함되어 있습니다.

이에 본 응용 자료에서는 Markes TD와 Agilent 8890 GC/FID/5977 MS를 이용하여 대기오염공정시험방법의 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 시험방법에 대해 최적화를 진행하였습니다. 그 결과 검량선의 직선성은 모두 R^2 값 0.999 이상, 방법검출한계(MDL)는 에틸렌옥사이드 0.006 $\mu\text{mol/mol}$ (MS), 0.015 $\mu\text{mol/mol}$ (FID), 프로필렌옥사이드 0.002ppm(MS), 0.017ppm(FID), 정밀성(%RSD)은 에틸렌옥사이드 2.2%(MS), 0.8%(FID), 프로필렌옥사이드 0.5%(MS), 0.7%(FID), 정확성은 에틸렌옥사이드 104.9%(MS), 97.4%(FID), 프로필렌옥사이드 96.3%(MS), 100.7%(FID)로 모두 대기오염공정시험방법의 내부정도관리 기준을 충분히 만족하였습니다.

서론

에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드는 다른 물질들의 합성에 많이 사용되는 원료물질입니다. 노출 시 피부자극 및 호흡곤란 등을 일으킬 수 있고, 특히 신경계 손상 및 발암성 물질로써 특정대기유해물질 35종에 포함되어 있습니다.

따라서 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 배출 사업장에서는 매년 점검보고서를 제출해야 하고, 대기오염공정시험방법에 해당 시험방법이 아래 표 1과 같이 고시되어 있습니다.

표 1. 대기오염공정시험방법 중 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 시험방법.

ES 01515.1b	배출가스 중 에틸렌옥사이드-테들러백-기체 크로마토그래피법
ES 01515.2b	배출가스 중 에틸렌옥사이드-용매추출-기체 크로마토그래피법
ES 01515.3b	배출가스 중 에틸렌옥사이드-HBr유도체화-기체 크로마토그래피법
ES 01522.1	배출가스 중 프로필렌옥사이드 (1) 테들러백-기체 크로마토그래피
ES 01522.2	배출가스 중 프로필렌옥사이드 (2) 용매추출-기체 크로마토그래피
ES 01522.3	배출가스 중 프로필렌옥사이드 (3) HBr유도체화-기체 크로마토그래피

시험방법 중 테들러백-기체 크로마토그래피법이 TD(Thermal Desorption)와 GC(Gas Chromatography)를 이용하는 시험방법으로 본 응용 자료에서는 Markes TD와 Agilent 8890 GC/FID/5977 MS를 이용하여 분석조건을 최적화하고, 대기오염공정시험방법에서 정하고 있는 아래의 내부정도관리 기준에 준하여 그 결과를 평가 하였습니다.

대기오염공정시험방법의 내부정도관리 기준 (연 1회 이상, 주요 변동사항 발생 시)

- 매 배치 마다 Blank 및 검량선을 작성합니다
- 방법검출한계(MDL): 정량한계와 비슷한 농도의 분석대상 표준물질을 첨가한 시료를 7회 분석하여, 얻어진 측정값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값으로 산출합니다. 정량한계(MQL)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출합니다
- 정밀도: 동일한 조건에서 4회 이상 반복 분석하여 크로마토그램의 적분 면적과 봉우리(peak)의 머무름시간 (RT, retention time)의 정밀도를 확인합니다. 상대표준편차(% RSD)로서 구하고 이 값은 10% 이내로 합니다
- 정확도: 표준혼합가스를 4회 이상 반복 분석하여 참값에 대한 접근도를 계산합니다. 참값과의 오차가 $\pm 20\%$ 이내에 있어야 합니다
- 검량선: 정량범위 내의 바탕시료를 제외한 3개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상이어야 합니다

실험

시료채취

ES 01113-배출가스 중 휘발성유기화합물 시료채취방법의 2.3.1 테들러백 방법을 따릅니다.

시약 및 표준물질

본 실험에서는 액상 표준물질(AccuStandard, U.S.A)을 사용하였습니다. 테들러백에 질소를 채우는 중간에(dynamic flow 상태에서) 액상 표준물질을 정확히 취하여 주입하고, 일정량의 질소가스로 채워 표준가스를 조제하였습니다. 가스상 표준물질을 사용하는 경우 자동희석장치를 이용하거나, 테들러백에 질소를 담고 가스용 주사기로 일정량 주입해 표준가스를 조제하여 사용합니다.

분석 기기 및 조건

대기오염공정시험방법의 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 시험방법 중 테들러백-기체 크로마토그래피법의 분석기기로 Markes TD와 Agilent 8890 GC/FID/5977 MS 장비를 사용하였으며, 샘플링백은 CEL사의 테들러백, TD의 Cold 트랩은 Air Toxics, C2-C14, UNITY 2(PN: MKI-U-T15ATA-2S), GC 분석용으로 Agilent DB-1(60 m x 0.32 mm x 1 μ m) 컬럼을 사용하였습니다. 설정한 분석조건은 각각 아래의 그림 1, 표 2, 3, 4와 같습니다.

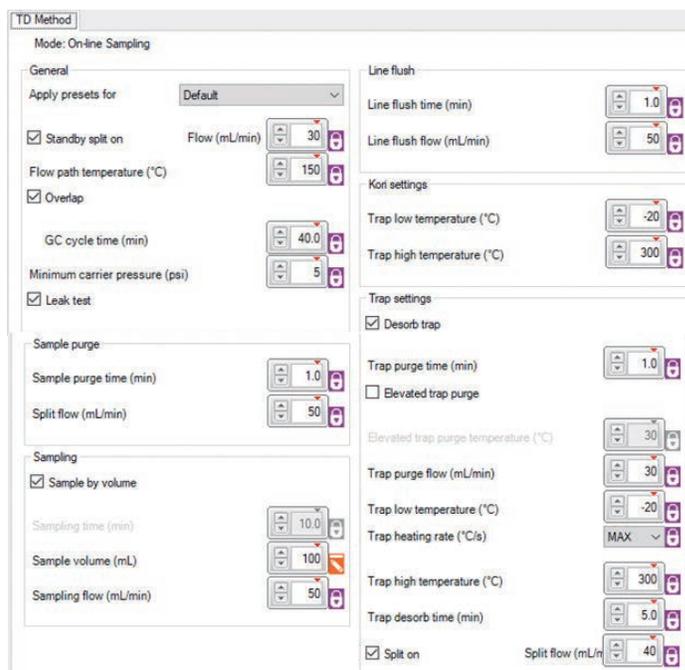


그림 1. TD 분석조건.

표 2. Agilent 8890 GC 분석조건.

파라미터	값
기기	Agilent 8890 가스 크로마토그래피
주입구	Direct column connection
컬럼	DB-1(60m X 0.32mm X 1.0µm)
컬럼 유량	2.0mL/분(일정한 유량, He)
오븐	40°C(5분간 유지) 20°C/분으로 300°C까지 Post run: 300°C에서 5분간 유지
Transfer line 온도	260°C
검출기	FID
검출기 온도	280°C
H2 유량	30mL/분
Air 유량	300mL/분
Makeup 유량(N2)	20mL/분
Carrier Gas Flow Correction 모드	Constant Makeup and Fuel Flow

표 3. Agilent 5977 MSD 분석조건.

파라미터	값
기기	Agilent 5977 MSD
이온 소스	전자 이온화(EI)
전자 에너지	70eV
소스 온도	230°C
사중극자 온도	150°C
검출기 설정	Delta EMV +50
모드	SIM

표 4. SIM 조건.

번호	화합물	RT(분)	TS (분)	Dwell	정량 이온	정성 이온		
1	Ethylene oxide	4.263	1	3.7	50	43	44	-
2	Propylene oxide	5.139	2	4.7	50	58	43	-

결과

크로마토그램

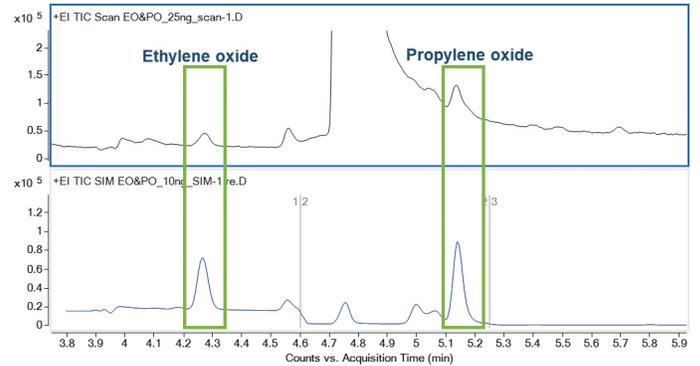


그림 2. 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 Scan, SIM 크로마토그램.

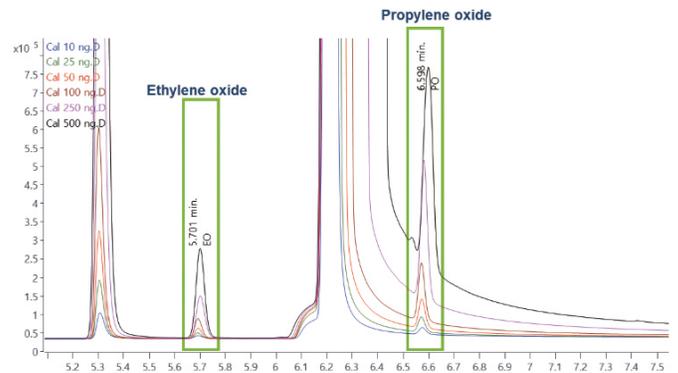


그림 3. 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 FID 크로마토그램.

에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 피크는 특히 실제 시료 분석에서 다른 간섭물질들에 영향을 받을 수 있으므로 보다 좋은 분리능 확보를 위하여 30m 보다 60m 컬럼의 사용을 권장합니다. 위의 그림 2, 3의 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 사이에 큰 피크는 액상 표준물질의 희석 용매인 ACN(acetonitrile) 피크이며, 이와 같이 액상 표준물질 사용 시 희석용매가 간섭영향을 줄 수 있으므로 액상 보다는 가스상 표준물질의 사용을 권장합니다.

검량범위 및 직선성

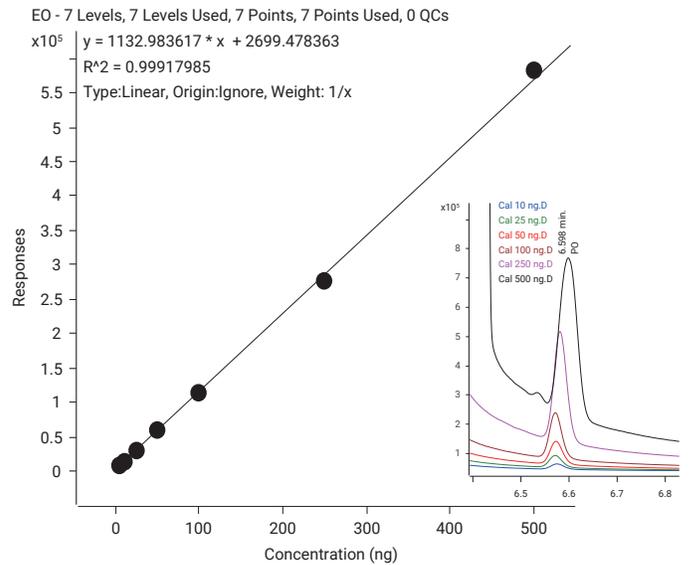
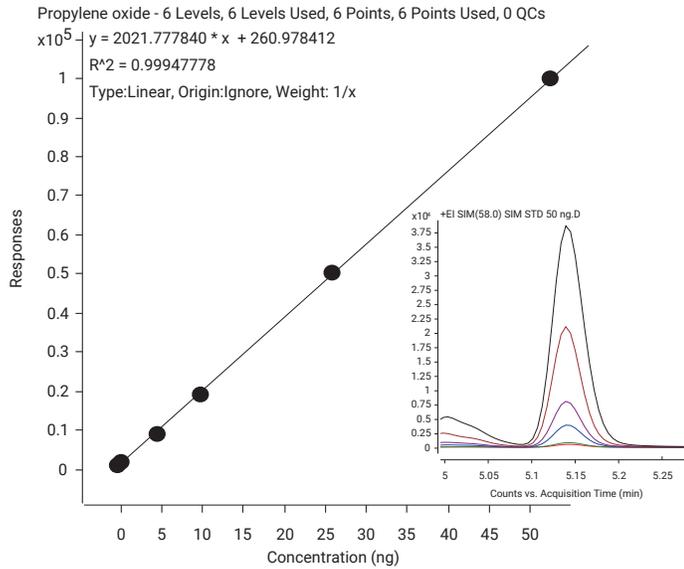
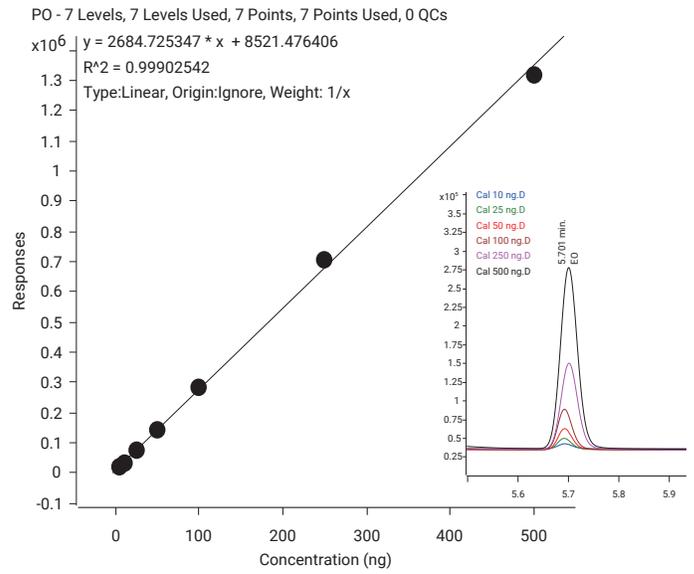
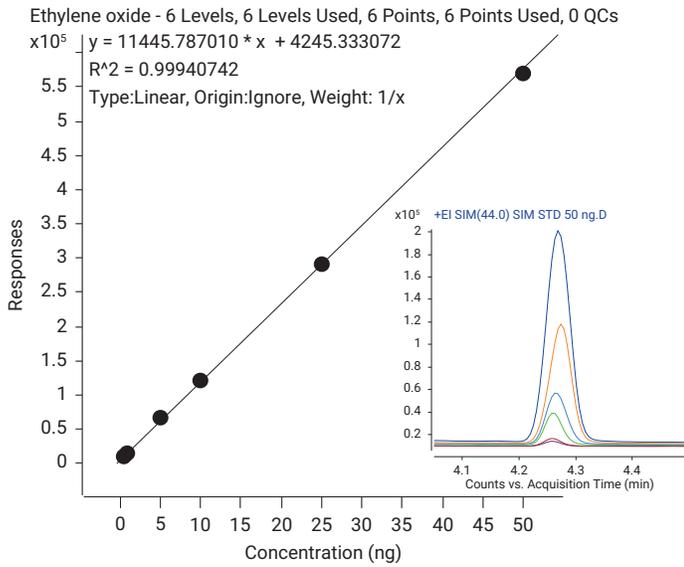


그림 4. 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 GC/MS 검량선.

그림 5. 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 GC/FID 검량선.

그림 4와 같이 GC/MS는 검량범위 0.5~50ng에서 R² 값 0.999 이상으로 좋은 직선성을 나타냈습니다.

그림 5와 같이 GC/FID도 검량범위 5~500ng에서 R² 값 0.999 이상으로 좋은 직선성을 나타냈습니다.

검출한계 및 정량한계

검출한계(MDL) 산출을 위하여 GC/MS는 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 각 1ng에 해당하는 시료를 그리고 GC/FID는 5ng에 해당하는 시료를 각각 7회 분석하여, 얻어진 측정값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값으로 산출하였고, 정량한계(MQL)는 얻어진 각 측정값의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출하였습니다. 그 결과는 아래의 표 5, 6과 같습니다.

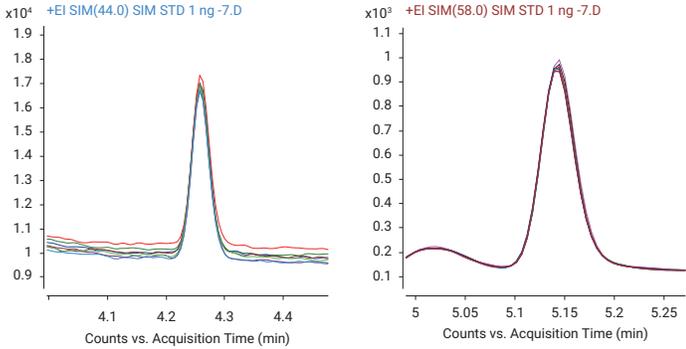


그림 6. 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 1ng 시료를 7회 분석한 GC/MS SIM 크로마토그램 겹쳐보기.

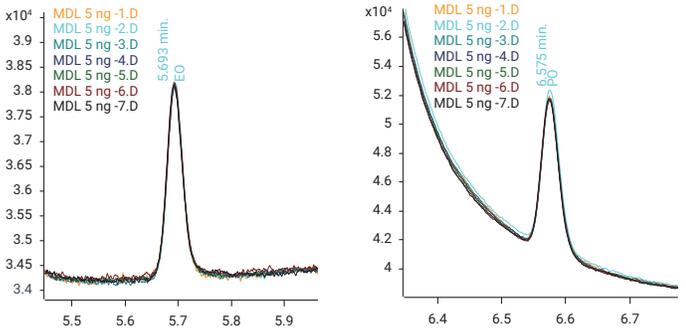


그림 7. 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 5ng 시료를 7회 분석한 GC/FID 크로마토그램 겹쳐보기.

표 5. GC/MS의 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 MDL, MQL 산출결과.

화합물	시료 농도(ng)							평균	표준 편차	%RSD	MDL	MQL
	MDL -1	MDL -2	MDL -3	MDL -4	MDL -5	MDL -6	MDL -7					
Ethylene oxide	1.01	0.96	0.97	1.03	1.04	0.96	0.97	0.99	0.033	3.38	0.11	0.33
Propylene oxide	1.01	0.98	0.96	0.99	0.98	0.97	0.96	0.98	0.016	1.67	0.05	0.16

표 6. GC/FID의 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 MDL, MQL 산출결과.

화합물	시료 농도(ng)							평균	표준 편차	%RSD	MDL	MQL
	MDL -1	MDL -2	MDL -3	MDL -4	MDL -5	MDL -6	MDL -7					
Ethylene oxide	4.94	4.97	4.81	4.89	4.72	4.82	4.87	4.86	0.087	1.80	0.27	0.87
Propylene oxide	4.41	4.58	4.14	4.36	4.39	4.36	4.44	4.38	0.132	3.00	0.41	1.32

정밀성 및 정확성

정밀성 및 정확성 확인을 위하여 GC/MS는 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 각 10ng에 해당하는 시료를 그리고 GC/FID는 50ng에 해당하는 시료를 각각 4회 분석하여, 얻어진 각 측정값의 평균과 %RSD 값을 확인하였습니다. 그 결과는 아래의 표 7, 8과 같습니다.

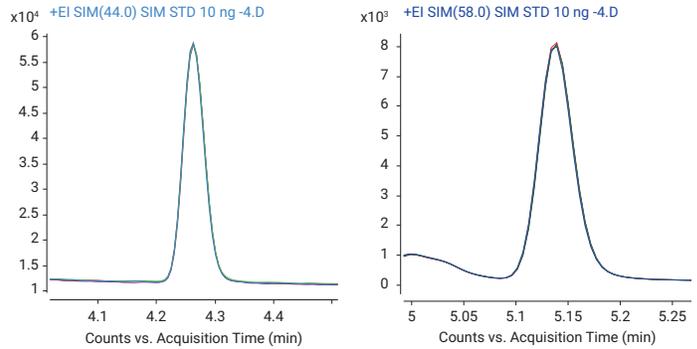


그림 8. 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 10ng 시료를 4회 분석한 GC/MS SIM 크로마토그램 겹쳐보기.

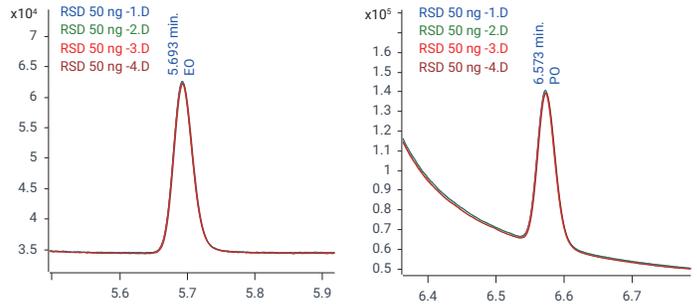


그림 9. 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 50ng 시료를 4회 분석한 GC/FID 크로마토그램 겹쳐보기.

표 7. GC/MS의 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 정밀성, 정확성 확인결과.

화합물	시료 농도(ng)				평균	정확성	표준 편차	%RSD
	RSD -1	RSD -2	RSD -3	RSD -4				
Ethylene oxide	10.39	10.43	10.83	10.32	10.49	104.92	0.231	2.20
Propylene oxide	9.62	9.69	9.62	9.57	9.63	96.25	0.048	0.50

화합물	시료 RT(분)				평균	표준편차	%RSD
	RSD -1	RSD -2	RSD -3	RSD -4			
Ethylene oxide	4.263	4.263	4.263	4.263	4.263	0.000	0.00
Propylene oxide	5.139	5.139	5.139	5.139	5.139	0.000	0.00

표 8. GC/FID의 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 정밀성, 정확성 확인결과.

화합물	시료 농도(ng)				평균	정확성	표준 편차	%RSD
	RSD -1	RSD -2	RSD -3	RSD -4				
Ethylene oxide	48.62	49.25	48.58	48.35	48.70	97.40	0.385	0.79
Propylene oxide	50.74	50.39	49.88	50.47	50.37	100.74	0.360	0.72

화합물	시료 RT(분)				평균	표준편차	%RSD
	RSD -1	RSD -2	RSD -3	RSD -4			
Ethylene oxide	5.693	5.693	5.693	5.694	5.693	0.001	0.01
Propylene oxide	6.573	6.573	6.572	6.573	6.573	0.001	0.01

농도 계산

에틸렌옥사이드 $\mu\text{mol/mol}$ 농도의
(가스상)인증표준물질을 사용하는 경우

$$\begin{aligned} \text{에틸렌옥사이드}(\mu\text{mol/mol}) = & \frac{\text{시료면적(또는 높이)} \times \text{표준물질농도}(\mu\text{mol/mol})}{\text{표준물질면적(또는 높이)}} \\ & \times \frac{\text{표준물질주입량}(\mu\text{L})}{\text{시료주입량}(\mu\text{L})} \end{aligned}$$

프로필렌옥사이드 ppm 농도의 (가스상)인증표준물질을 사용하는 경우

$$\begin{aligned} \text{프로필렌옥사이드(ppm)} = & \frac{\text{시료면적(또는 높이)} \times \text{표준물질농도(ppm)}}{\text{표준물질면적(또는 높이)}} \\ & \times \frac{\text{표준물질주입량}(\mu\text{L})}{\text{시료주입량}(\mu\text{L})} \end{aligned}$$

액상 표준물질과 같이 에틸렌옥사이드와
프로필렌옥사이드를 양으로 사용하는 경우

$$C = \frac{m_{\text{cor}}}{V_{\text{m(std)}}} \times \frac{22.4}{M}$$

여기서, C: 배출가스 중 농도(ppm)

m_{cor} : 환산된 양(μg)

$V_{\text{m(std)}}$: 표준상태로 환산한 시료 가스의 양(L)

M: 분자량

22.4: 0°C, 1atm에서의 이상기체 몰부피(L/mol)

$$V_{\text{m(std)}} = V \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{P_a}{760}$$

여기서, $V_{\text{m(std)}}$: 표준상태로 환산한 시료가스의 부피(L)

V: 가스미터로 측정된 흡인가스량(L)

T: 시료흡착시의 온도(°C)

P_a : 대기압(mmHg)

본 실험에서는 액상 표준물질을 사용하였으므로 환산된 양으로부터 위의 식에 따라 (배출가스)시료 중 농도를 계산하였습니다. 시료채취 시 환경조건은 25°C, 760mmHg로 가정하고, 채취된 시료 10mL를 분석하는 것으로 농도를 계산하면, 아래의 표 9, 10과 같습니다.

표 9. 에틸렌옥사이드 검량농도와 MDL, MQL을 시료 중 농도로 계산한 결과.

GC/MS		
Ethylene oxide	ng	$\mu\text{mol/mol}$
Cal. STD 1	0.5	0.028
Cal. STD 2	1	0.055
Cal. STD 3	5	0.277
Cal. STD 4	10	0.555
Cal. STD 5	25	1.387
Cal. STD 6	50	2.775
MDL	0.11	0.006
MQL	0.33	0.018

GC/FID		
Ethylene oxide	ng	$\mu\text{mol/mol}$
Cal. STD 1	5	0.277
Cal. STD 2	10	0.555
Cal. STD 3	25	1.387
Cal. STD 4	50	2.775
Cal. STD 5	100	5.550
Cal. STD 6	250	13.875
Cal. STD 7	500	27.749
MDL	0.27	0.015
MQL	0.87	0.048

표 10. 프로필렌옥사이드 검량농도와 MDL, MQL을 시료 중 농도로 계산한 결과.

GC/MS			GC/FID		
Propylene oxide	ng	μmol/mol	Propylene oxide	ng	μmol/mol
Cal. STD 1	0.5	0.021	Cal. STD 1	5	0.210
Cal. STD 2	1	0.042	Cal. STD 2	10	0.421
Cal. STD 3	5	0.210	Cal. STD 3	25	1.052
Cal. STD 4	10	0.421	Cal. STD 4	50	2.105
Cal. STD 5	25	1.052	Cal. STD 5	100	4.210
Cal. STD 6	50	2.105	Cal. STD 6	250	10.525
MDL	0.05	0.002	Cal. STD 7	500	21.050
MQL	0.16	0.007	MDL	0.41	0.017
			MQL	1.32	0.056

대기오염공정시험방법의 MDL기준은 에틸렌옥사이드 0.3μmol/mol, 프로필렌옥사이드 0.86ng을 만족하도록 하고 있습니다. 위의 표 9와 10에서 확인할 수 있듯이 본 실험조건 하에서 기준 감도를 충분히 만족하고 있습니다.

결론 및 고찰

Markes TD-Agilent GC/FID와 GC/MS를 이용하여 배출가스 중 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 분석법을 최적화하였습니다. 설정한 조건으로 실험한 결과 GC/MS는 검량범위 0.5~50ng에서, GC/FID는 검량범위 5~500ng에서 R² 값 0.999 이상으로 모두 좋은 직선성을 나타냈으며, 에틸렌옥사이드의 MDL는 GC/MS의 경우 0.006μmol/mol, GC/FID의 경우 0.015μmol/mol로 산출되었고,

프로필렌옥사이드의 MDL는 GC/MS의 경우 0.002ppm, GC/FID의 경우 0.017ppm으로 산출되어 모두 대기오염공정시험방법의 MDL 기준을 만족하였습니다. 정밀성 및 정확성 시험결과 에틸렌옥사이드는 GC/MS의 경우 %RSD 2.2%, 정확성 104.9%, GC/FID의 경우 %RSD 0.8%, 정확성 97.4% 그리고 프로필렌옥사이드는 GC/MS의 경우 %RSD 0.5%, 정확성 96.3%, GC/FID의 경우 %RSD 0.7%, 정확성 100.7%로 좋은 결과를 나타냈습니다. 이와 같이 설정한 분석조건으로 대기오염공정시험방법의 내부정도관리 기준을 충분히 만족하는 결과를 얻었습니다. 참고로 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 표준물질은 독성 및 가연성, 휘발성이 크기 때문에 보관 및 사용에 각별한 주의가 필요합니다.

참고 문헌

1. 대기오염공정시험기준 ES 01515.1b 배출가스 중 에틸렌옥사이드-테들러백-기체크로마토그래피법, 2019.
2. 대기오염공정시험기준 ES 015122.1 배출가스 중 프로필렌옥사이드-테들러백-기체크로마토그래피법, 2019.

www.agilent.com/chem

DE44474.0060069444

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

©Agilent Technologies, Inc.2021
2021년 11월 10일, 한국에서 발행
5994-4268KOKR

한국에질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
A+ 에셋타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com