

Markes TD-Agilent 8890/5977 GC/MS를 이용한 배출가스 중 휘발성유기화합물질의 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.

이 특정대기유해물질 35종 중에서 많은 성분들이 휘발성유기화합물질로써 대부분 발암성 물질에 해당됩니다.

특정대기유해물질 중 휘발성유기화합물질인 14종(Vinyl chloride, 1,3-Butadiene, Acrylonitrile, Dichloromethane, Vinyl acetate, Chloroform, 1,2-Dichloroethane, Benzene, Tetrachloromethane, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene, Ethylbenzene, Styrene, Aniline)에 대해 본 응용 자료에서는 Markes TD와 Agilent 8890 GC/5977 MS를 이용하여 대기오염공정시험방법의 휘발성유기화합물 시험방법을 최적화하였습니다. 그 결과 모든 항목에서 검량선의 직선성은 R^2 값 0.99 이상, 방법검출한계(MDL)는 1ng 이하 수준, 정밀성(%RSD)은 10% 이내, 정확성은 85~110% 사이로 모두 대기오염공정시험방법의 내부정도관리 기준을 충분히 만족하였습니다.

서론

특정대기유해물질 35종 중에서 휘발성유기화합물질인 14종(Vinyl chloride, 1,3-Butadiene, Acrylonitrile, Dichloromethane, Vinyl acetate, Chloroform, 1,2-Dichloroethane, Benzene, Tetrachloromethane, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene, Ethylbenzene, Styrene, Aniline)에 대하여 대기오염공정시험방법에 해당 시험방법이 아래 표 1과 같이 고시되어 있습니다.

표 1. 대기오염공정시험방법 중 휘발성유기화합물질 시험방법.

ES 01509.1b	배출가스 중 사염화탄소, 클로로폼, 염화비닐 -- 기체 크로마토그래피
ES 01510.1b	배출가스 중 벤젠, 이황화탄소, 사염화탄소, 클로로폼, 염화비닐의 동시측정법
ES 01511.1b	배출가스 중 휘발성유기화합물 - 기체 크로마토그래피
ES 01512.1b	배출가스 중 1,3-부타디엔 - 기체 크로마토그래피
ES 01513.1b	배출가스 중 디클로로메탄 - 기체 크로마토그래피
ES 01514.1b	배출가스 중 트리클로로에틸렌 - 기체 크로마토그래피
ES 01519	배출가스 중 비닐아세테이트 열탈착 - 기체 크로마토그래피
ES 01520	배출가스 중 아닐린 열탈착 - 기체 크로마토그래피

이 시험방법 중 ES 01511.1b 배출가스 중 휘발성유기화합물-기체 크로마토그래피 방법은 동시 다성분 분석방법으로 해당되는 14종의 휘발성유기화합물질을 TD(Thermal Desorption)와 GC(Gas Chromatography)를 이용하여 동시분석할 수 있습니다. 본 응용 자료에서는 Markes TD와 Agilent 8890 GC/5977 MS를 이용하여 분석조건을 최적화하고, 대기오염공정 시험방법에서 정하고 있는 아래의 내부정도관리 기준에 준하여 그 결과를 평가하였습니다.

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

- 매 배치 마다 Blank 및 검량선을 작성합니다
- 방법검출한계(MDL): 정량한한과 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 4 회 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.a - 배출가스 중 휘발성유기화합물 시료채취 방법의 2.3.1 흡착관법 또는 테들러백법에 따릅니다.

시약 및 표준물질

시료의 정량을 위해서 흡착관에 휘발성유기화합물을 정량적으로 흡착시켜 사용해야 합니다. 간단한 방법으로 액상 표준원액(휘발성유기화합물을 메탄올에 녹인)을 시료채취 시 채취된 질량의 범위와 동일하게 흡착관에 흡착하여 검정용 흡착관을 만듭니다. 액상 표준용액을 흡착할 때에는 흡착관을 열탈착기 또는 상용화된 액상 표준물질 흡착장치에 장착한 상태로 실온에서 퍼지(purge)하며 기체 흐름 방향으로 흡착하도록 합니다. 가스상 표준물질을 사용하는 경우 정확한 정량을 위하여 실제 시료와 비슷한 농도 수준인 휘발성유기화합물 표준가스를 흡착관에 흡착시켜 각 성분의 흡착효율과 파과부피를 확인한 후 검정용 흡착관을 만들어 사용합니다.



퍼지가스 유량: 50 ~ 100mL/분

그림 1. 액상 표준원액 흡착방법.

분석 기기 및 조건

대기오염공정시험방법의 배출가스 중 휘발성유기화합물-기체 크로마토그래피 시험방법의 분석 기기로 Markes TD와 Agilent 8890 GC/5977 MS 장비를 사용하였으며, 흡착관은 Universal tubes(PN: C-UN010c), TD의 Cold 트랩은 Air Toxics, C2-C14, UNITY 2(PN: MKI-U-T15ATA-2S), GC 분석용으로 Agilent DB-1(60m x 0.32mm x 1µm) 컬럼을 사용하였습니다.

설정한 분석조건은 각각 아래의 그림 2, 표 2, 3, 4와 같습니다.

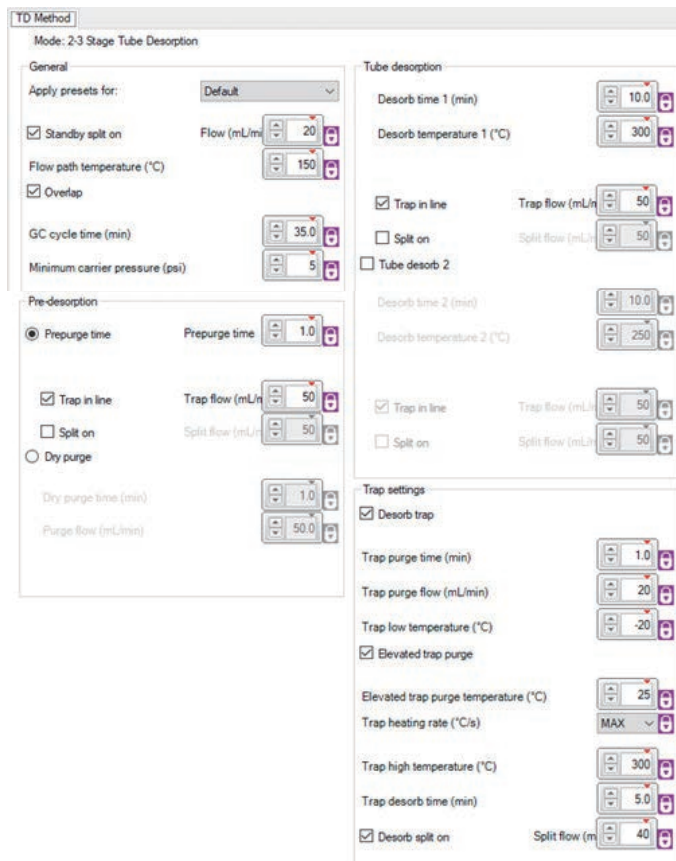


그림 2. TD 분석조건.

표 2. Agilent 8890 GC 분석조건.

파라미터	값
분석 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°C에서 5분간 유지 20°C/분으로 300°C까지 Post run: 300°C에서 5분간 유지
Transfer line 온도	260°C

표 3. Agilent 5977 MSD 분석조건.

파라미터	값
분석 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	정량이온	정성이온
1	Vinyl chloride	3.937	1	3.62	62	61
2	1,3-Butadiene	4.043			54	53
3	Acrylonitrile	5.332	3	4.50	53	52
4	Dichloromethane	5.744			84	86
5	Vinyl acetate	6.750	4	6.30	150	43
6	Chloroform	7.493	5	7.15	150	83
7	1,2-Dichloroethane	8.014	6	7.75	100	62
8	Benzene	8.515	7	8.30	60	78
9	Tetrachloromethane	8.622			117	119
10	Trichloroethylene	9.200	8	9.00	100	130
11	Tetrachloroethylene	11.059	9	10.00	100	166
12	Ethylbenzene	11.689	10	11.40	60	91
13	Styrene	12.017			104	103
14	Aniline	12.821	11	12.40	150	93

결과

크로마토그램

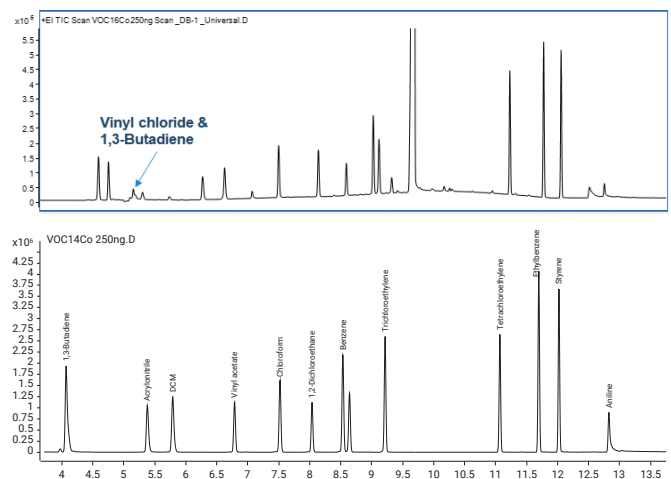


그림 3. 휘발성유기화합물 14종의 Scan과 SIM 크로마토그램.

검량범위 및 직선성

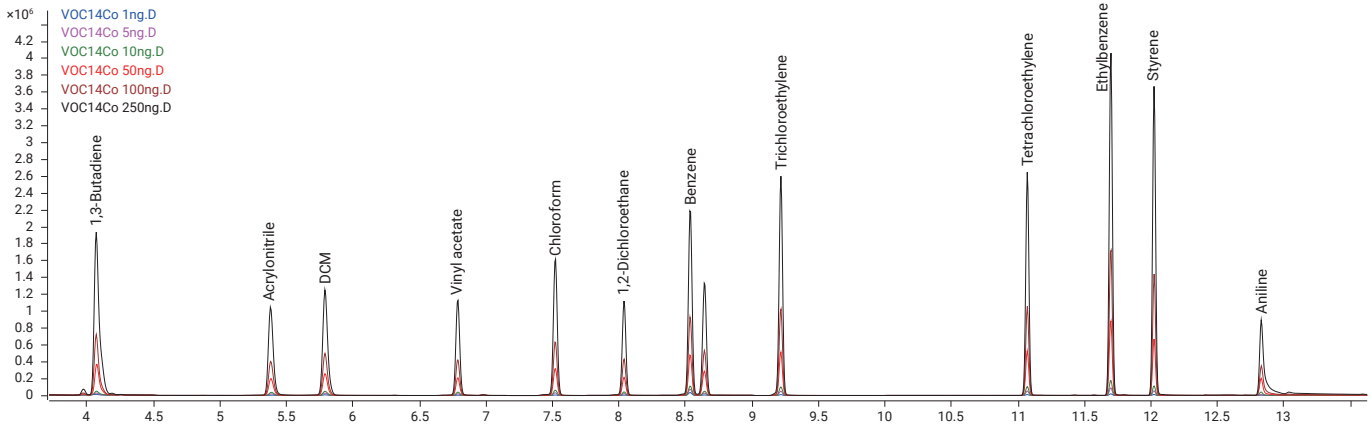


그림 4. 휘발성유기화합물 14종의 검량 농도별 크로마토그램 겹쳐보기.

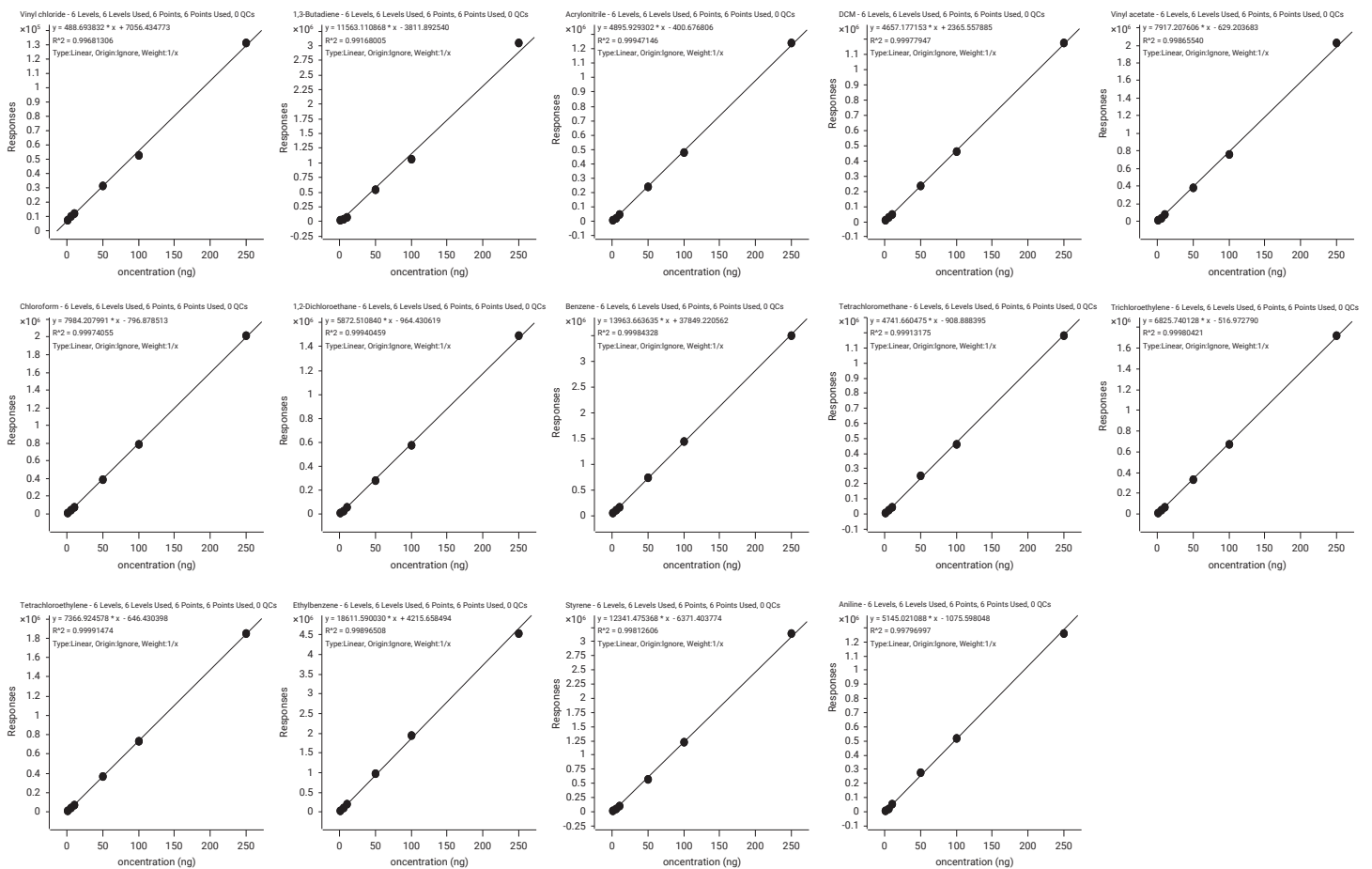


그림 5. 휘발성유기화합물 14종 검량선.

위의 그림 5와 같이 검량범위 1~250ng에서 R² 값 0.99 이상으로 좋은 직선성을 나타냈습니다.

검출한계 및 정량한계

검출한계(MDL) 산출을 위하여 휘발성유기화합물질 14종 각 1ng에 해당하는 시료를 7회 분석하여 얻어진 측정값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값으로 산출하였고, 정량한계(MQL)는 얻어진 각 측정값의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출하였습니다.

표 5. 휘발성유기화합물 14종의 MDL, MQL 산출결과.

화합물	시료 농도(ng)							평균	표준편차	%RSD	MDL	MQL
	MDL-1	MDL-2	MDL-3	MDL-4	MDL-5	MDL-6	MDL-7					
Vinyl chloride	0.82	1.15	0.74	0.44	0.63	0.74	0.75	0.75	0.216	28.72	0.68	2.16
1,3-Butadiene	1.64	1.58	1.66	1.66	1.58	1.51	1.99	1.66	0.155	9.33	0.49	1.55
DCM	0.82	0.96	0.96	0.83	0.87	0.77	1.31	0.93	0.179	19.23	0.56	1.79
Acrylonitrile	1.57	1.68	1.59	1.75	1.82	1.81	1.64	1.69	0.103	6.11	0.32	1.03
Vinyl acetate	1.42	1.31	1.20	1.19	1.30	1.14	1.55	1.30	0.145	11.13	0.45	1.45
Chloroform	1.10	1.11	1.11	1.10	1.13	1.10	1.38	1.15	0.104	9.04	0.33	1.04
1,2-Dichloroethane	1.13	1.12	1.12	1.10	1.14	1.12	1.41	1.16	0.109	9.36	0.34	1.09
Benzene	3.88	4.31	3.85	4.32	3.82	2.56	2.91	3.66	0.676	18.45	2.12	6.76
Tetrachloromethane	1.26	1.16	1.12	1.25	1.22	1.17	1.23	1.20	0.054	4.46	0.17	0.54
Trichloroethylene	1.08	1.08	1.06	1.05	1.10	1.08	1.15	1.09	0.031	2.83	0.10	0.31
Tetrachloroethylene	1.08	1.07	1.06	1.03	1.08	1.08	1.03	1.06	0.022	2.10	0.07	0.22
Styrene	1.08	1.09	1.16	1.08	1.18	1.18	1.13	1.13	0.044	3.91	0.14	0.44
Ethylbenzene	1.38	1.44	1.47	1.39	1.44	1.42	1.37	1.42	0.037	2.58	0.11	0.37
Aniline	0.68	0.89	0.82	0.69	0.66	0.84	0.84	0.77	0.093	12.01	0.29	0.93

위의 표 5와 같이 VOC 14종 중 benzene을 제외한 모든 항목은 1ng 이하의 MDL 값을 확인할 수 있었으며, benzene의 경우 Blank 값이 높은 것이 비교적 높게 산출된 원인으로 작용하였습니다. 감도와 관련하여 주입량 및 분할(Split) 비율 설정 등의 분석조건에 변경 가능한 부분이 있으므로 보다 낮은 검출한계도 가능할 것이며, benzene의 경우 보다 좋은 검출한계와 낮은 농도에서의 정확한 정량을 위해서 Blank 값을 최대한 낮추어 실험할 필요가 있습니다.

정밀성 및 정확성

정밀성 및 정확성 확인을 위하여 휘발성유기화합물질 14종 각 50ng에 해당하는 시료를 4회 분석하여 얻어진 각 측정값의 평균과 %RSD 값을 확인하였습니다. 그 결과는 아래의 표 6과 같습니다.

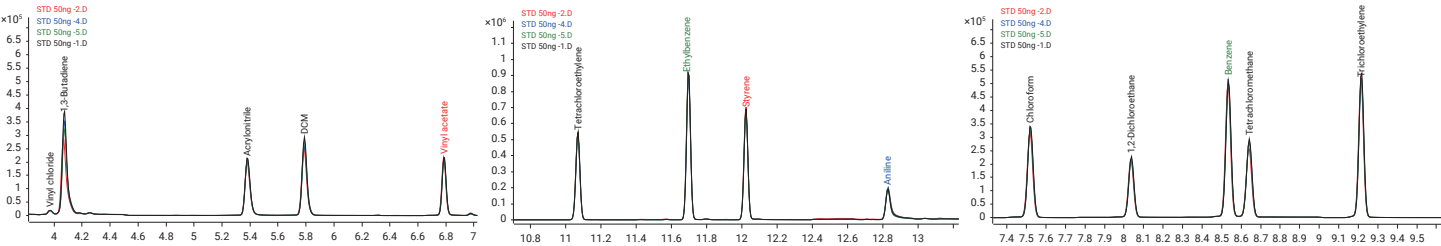


그림 6. 휘발성유기화합물 14종 50ng 시료 4번을 분석한 GC/MS SIM 크로마토그램 겹쳐보기.

표 6. 휘발성유기화합물 14종 분석 농도 및 RT의 정밀성, 정확성 확인결과.

화합물	시료 농도(ng)				평균	정확성	표준편차	%RSD	시료 RT(분)				평균	표준편차	%RSD
	RSD -1	RSD -2	RSD -3	RSD -4					RSD -1	RSD -2	RSD -3	RSD -4			
Vinyl chloride	52.60	46.88	50.68	47.79	49.49	98.98	2.633	5.32	3.972	3.972	3.972	3.972	3.972	0.000	0.00
1,3-Butadiene	48.87	39.04	44.46	43.01	43.84	87.69	4.062	9.26	4.075	4.069	4.075	4.075	4.074	0.003	0.07
DCM	51.92	47.87	50.59	49.88	50.07	100.13	1.689	3.37	5.386	5.379	5.379	5.379	5.381	0.003	0.06
Acrylonitrile	54.93	49.50	50.48	52.66	51.90	103.79	2.418	4.66	5.789	5.789	5.789	5.789	5.789	0.000	0.00
Vinyl acetate	49.78	49.22	48.65	46.35	48.50	97.00	1.504	3.10	6.785	6.785	6.785	6.785	6.785	0.000	0.00
Chloroform	52.25	48.87	50.61	50.62	50.59	101.18	1.381	2.73	7.518	7.518	7.518	7.518	7.518	0.000	0.00
1,2-Dichloroethane	51.23	48.93	49.49	49.57	49.81	99.61	0.991	1.99	8.038	8.033	8.039	8.038	8.037	0.003	0.04
Benzene	53.58	52.21	52.03	54.05	52.97	105.94	1.000	1.89	8.534	8.534	8.534	8.534	8.534	0.000	0.00
Tetrachloromethane	53.76	47.44	52.01	52.19	51.35	102.70	2.721	5.30	8.642	8.641	8.642	8.642	8.642	0.000	0.00
Trichloroethylene	51.70	49.63	50.11	50.44	50.47	100.94	0.885	1.75	9.218	9.213	9.218	9.213	9.215	0.003	0.03
Tetrachloroethylene	50.93	50.37	49.37	50.69	50.34	100.68	0.686	1.36	11.070	11.070	11.070	11.070	11.070	0.000	0.00
Styrene	54.47	54.10	53.04	54.80	54.10	108.20	0.763	1.41	11.694	11.694	11.694	11.694	11.694	0.000	0.00
Ethylbenzene	48.65	49.46	47.38	48.35	48.46	96.92	0.858	1.77	12.023	12.023	12.023	12.023	12.023	0.000	0.00
Aniline	49.34	51.15	55.57	52.30	52.09	104.18	2.618	5.03	12.829	12.829	12.829	12.829	12.829	0.000	0.00

농도계산

고체흡착 열탈착법의 결과 표시

$$m_s = \frac{A_s - A_b}{s}$$

여기서, m_s : 시료 중의 분석물질 양(ng)
 A_s : 시료 중의 분석물질에 해당되는 면적 값
 A_b : 검정곡선의 절편에 해당되는 면적 값
 s : 검정곡선의 기울기(면적/ng)

$$C = \frac{(m_s - m_b)}{V_{m(std)}}$$

여기서, C : 오염물질의 농도($\mu\text{g}/\text{Sm}^3$)
 m_s : 시료 중의 분석물질 양(ng)
 m_b : 바탕시료 중의 분석물질 양(ng)
 $V_{m(std)}$: 표준상태(0°C, 1atm)로 환산된 채취유량(L)

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

여기서, $V_{m(std)}$: 표준상태로 환산한 시료가스의 부피(L)
 V : 가스미터로 측정된 흡인가스량(L)
 T : 시료흡착시의 온도(°C)
 P_a : 대기압(mmHg)

본 실험에서 시료채취 시 환경조건을 25°C, 760mmHg로 가정하고, 5 L의 시료를 채취하여 분석하는 것으로 농도를 계산하면, 아래의 표 7과 같습니다.

표 7. 휘발성유기화합물 14종의 각 검량농도와 MDL, MQL을 시료 중 농도로 계산한 결과.

Cal. 레벨	ng	$\mu\text{g}/\text{Sm}^3$
Cal. STD 1	1	0.218
Cal. STD 2	5	1.092
Cal. STD 3	10	2.183
Cal. STD 4	50	10.917
Cal. STD 5	100	21.834
Cal. STD 6	250	54.585

화합물	MDL(ng)	MQL(ng)	MDL($\mu\text{g}/\text{Sm}^3$)	MQL($\mu\text{g}/\text{Sm}^3$)
Vinyl chloride	0.68	2.16	0.15	0.47
1,3-Butadiene	0.49	1.55	0.11	0.34
DCM	0.56	1.79	0.12	0.39
Acrylonitrile	0.32	1.03	0.07	0.23
Vinyl acetate	0.45	1.45	0.10	0.32
Chloroform	0.33	1.04	0.07	0.23
1,2-Dichloroethane	0.34	1.09	0.07	0.24
Benzene	2.12	6.76	0.46	1.48
Tetrachloromethane	0.17	0.54	0.04	0.12
Trichloroethylene	0.10	0.31	0.02	0.07
Tetrachloroethylene	0.07	0.22	0.02	0.05
Styrene	0.14	0.44	0.03	0.10
Ethylbenzene	0.11	0.37	0.03	0.08
Aniline	0.29	0.93	0.06	0.20

대부분의 휘발성유기화합물질은 정량한계 농도가 대략 $1\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 미만으로 공정시험기준의 감도를 충분히 만족할 수 있습니다.

결론 및 고찰

Markes TD-Agilent GC/MS를 이용하여 배출가스 중 휘발성유기화합물 14종(Vinyl chloride, 1,3-Butadiene, Acrylonitrile, Dichloromethane, Vinyl acetate, Chloroform, 1,2-Dichloroethane, Benzene, Tetrachloromethane, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene, Ethylbenzene, Styrene, Aniline)의 분석법을 최적화하였습니다. 설정한 조건으로 실험한 결과 휘발성유기화합물질 14종은 검량범위 1~250ng에서 R^2 값 0.99 이상으로 모두 좋은 직선성을 나타냈으며, MDL는 대략 1ng 미만으로 대기오염공정시험방법의 MDL 기준을 충분히 만족할 수 있었습니다. 정밀성 및 정확성 시험결과 정밀성(%RSD)은 10% 이내, 정확성은 85~110% 사이로 좋은 결과를 나타냈습니다. 이와 같이 설정한 분석조건으로 대기오염공정시험방법의 내부정도관리 기준을 충분히 만족하는 결과를 얻었습니다. 참고로 본 실험의 분석대상 항목인 휘발성유기화합물 14종을 동시에 분석하기 위해서 샘플링 튜브로는 Universal tubes(PN: C-UN010c), TD Cold 트랩으로는 Air Toxics(PN: MKI-U-T15ATA-2S)이 권장됩니다. 또한 실험 시 튜브 및 트랩의 컨디션닝 그리고 Blank 관리에 주의가 필요합니다.

참고 문헌

1. 대기오염공정시험기준 ES 01511.1b 배출가스 중 휘발성유기화합물 - 기체 크로마토그래피, 2019.
2. 대기오염공정시험기준 ES 01509.1b 배출가스 중 사염화탄소, 클로로폼, 염화비닐 - 기체 크로마토그래피, 2019.
3. 대기오염공정시험기준 ES 01510.1b 배출가스 중 벤젠, 이황화탄소, 사염화탄소, 클로로폼, 염화비닐의 동시측정법, 2019.
4. 대기오염공정시험기준 ES 01512.1b 배출가스 중 1,3-부타디엔 - 기체 크로마토그래피, 2019.
5. 대기오염공정시험기준 ES 01513.1b 배출가스 중 디클로로메탄 - 기체 크로마토그래피, 2019.
6. 대기오염공정시험기준 ES 01514.1b 배출가스 중 트리클로로에틸렌 - 기체 크로마토그래피, 2019.
7. 대기오염공정시험기준 ES 01519 배출가스 중 비닐아세테이트 열탈착 - 기체 크로마토그래피, 2019.
8. 대기오염공정시험기준 ES 01520 배출가스 중 아닐린 열탈착 - 기체 크로마토그래피, 2019.1) 식품의 기준 및 규격 고시전문, 식약처 고시 제2021-26호(2021.3.25).

www.agilent.com/chem

DE44474.0069675926

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

©Agilent Technologies, Inc. 2021
2021년 11월 1일, 한국에서 발행
5994-4267KOKR

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

