

Agilent 8890 GC/5977B MSD 및 열 탈착기를 이용한 차량 내 휘발성 유기 화합물의 측정

저자

Youjuan Zhang
Agilent Technologies, Inc.

개요

HJ/T 400-2007은 차량 내 휘발성 유기 화합물(VOC)의 농도를 측정하는데 사용된바 있습니다. 본 응용 자료에서는 Agilent 8890 GC/5977B MSD와 Markes의 TD 100-xr 자동 열 탈착(TD) 시스템을 이용하여 VOC를 분석하는 방법을 소개합니다.

서론

차량 내 공기 속 VOC에 오랫동안 노출됐을 때 나타나는 영향에 대한 인식이 높아지면서 최근 20년 사이 관련 법이 한층 강화되었습니다. 또한 VOC 농도 허용치를 준수하라는 압력도 계속되고 있습니다. 차량의 VOC 시험법은 차량 전체를 대상으로 한 시험과 부품, 소재를 대상으로 한 시험으로 나뉩니다. ISO 12219-1:2012²는 국제표준기구(ISO)에서 발간하였습니다. 이 표준은 차량 내 공기 속 VOC와 카보닐 화합물을 측정할 때 필요한 차량 테스트 챔버와 증기 샘플링 어셈블리, 운영 조건을 설명하고 규정하고 있습니다. HJ/T 400-2007은 중국 환경보호부에서 발간한 것으로 차량 전체에 대한 시험을 주로 다룹니다. 부품과 소재에서 방출되는 VOC의 검출은 샘플링 방법이 달라 마이크로 스케일 테스트 챔버, 튜브, 소형 챔버, 백(bag) 등을 이용합니다. ISO 12219-3³는 실제 이용 상황을 시뮬레이션한 상태에서 마이크로 스케일 테스트 챔버를 이용해 차량 트림(trim) 소재에서 방출되는 증기상 VOC를 신속하게 정성적, 반정량적으로 스크리닝하는 방법을 규정합니다. 독일 자동차산업협회(VDA)에서는 승용차 트림 구성품에서 방출되는 VOC를 평가하는 방법을 몇 가지 공개하였습니다. VDA method 278⁴는 샘플링 튜브를 이용해 VOC를 분석하는 직접 TD/GCMSD 분석법을 규정하고 있습니다. ISO 12219-4⁵는 차량 내 부품과 소재에서 방출되는 VOC를 소형 챔버를 이용한 분석법을 통해 측정하는 법을 규정하고 있습니다. ISO 12219-2⁶은 차량 내 부품에서 차량 내부로 확산될 수도 있는 VOC와 포름알데히드, 기타 카보닐 화합물을 측정하는 샘플링 백 시험법을 규정하고 있습니다.

몇몇 국가에서는 새 차의 VOC 허용농도에 관한 규정이나 민간 표준을 도입해 시행하고 있습니다. 중국에서는 2011년 중국 환경보호부와 국가방역청에서 민간 국가표준 GB/T 27630-2011⁷ 승용차 대기질 평가 가이드라인을 발표하였습니다. 이 표준은 수정을 거쳐 국가 표준이 되었으며 벤젠족 표준 한계에 대해 더 엄격한 요건이 시행되었습니다.

TD는 공기 중 유기 화합물의 증기상 부분을 모니터링하기에 좋은 GC 시료 주입 기법으로 성능과 기능이 우수합니다. TD는 용매 추출과 비교해 남아 있는 분석물질은 95% 이상 분석 시스템으로 보낼 수 있습니다. 용매 추출에 비해 필요한 인력과 수동 시료 제조 필요성이 줄어듭니다. 본

연구에서는 TD 샘플러가 장착된 8890 GC/5977B MSD가 HJ/T 400-2007 분석법에 따라 VOC의 성능 사양을 손쉽게 충족할 수 있음을 나타내고자 합니다.

실험

본 연구에서는 Agilent 8890A GC와 전자 이온화(EI)원 장착 Agilent 5977B SQ GC/MS를 이용하였습니다. TD를 이용해 비활성 가스에서 시료를 가열하여 흡착제 또는 소재에서 VOC를 추출하였습니다. 추출한 분석물질은 운반 가스를 통해 GC/MSD 시스템으로 보내졌습니다.

표 1과 표 2에 실험에 사용된 TD/GC/MSD 시스템이 설명되어 있습니다.

표 1. TD 100-xr 샘플러 조건

TD	
콜드 트랩	일반 탄소(p/n MKI-U-T11GPC-2S)
튜브	Tenax TA (p/n C-TBP1TC)
파라미터	값
일반 사항	
Standby Split On	20mL/분
유로 온도	150°C
GC 주기 시간	30분
최소 운반 가스 압력	5psi
탈착 전	
사전 퍼지 시간	1분
트랩 유속(라인 내 트랩)	50mL/분
튜브 탈착	
탈착 시간	10분
탈착 온도	250°C
트랩 유속	50mL/분
분할 유속	50mL/분
트랩 설정	
트랩 퍼지 시간	1분
트랩 퍼지 유속	50mL/분
트랩 저온	25°C
트랩 가열 속도	최대
트랩 고온	300°C
트랩 탈착 시간	5분
분할 유속	50mL/분

화학물질, 표준물질, 시료

메탄올(99.9% 순도, J&K)에 순수 용매(neat solvent)(순도 > 98%, ANPEL)를 분취하여 9 가지 VOC에 대한 표준물질을 만들었습니다. 메탄올에 원액을 여러 용량으로 첨가하여 다섯 가지 검량 농도를 만들었습니다. 농도가 다른 다섯 가지 용액 1 μ L를 운반 가스 스트림에 검량 표준 로딩 리그(CSLR, Markes International)를 이용해 별도로 Tenax TA 튜브에 주입했습니다. 튜브에 든 시료의 양은 10, 40, 100, 400, 1,000ng 이었습니다.

시료 수집은 HJ/T 400-2007 분석법에 따라 차량 내부에서 공기 3L를 분당 50mL 속도로 Tenax Ta로 충전된 흡착제 튜브로 끌어오는 방식을 이용하였습니다. 시료 수집 후 튜브를 밀봉하고 실험실로 보내 표1과 2의 조건에 따라 TD/GC/MS 분석을 실시하였습니다.

결과 및 토의

MSD 데이터는 SCAN 모드로 수집해 Agilent MassHunter 10.0 소프트웨어로 분석하였습니다. 그림 1은 튜브 속 400ng 농도에서 9가지 표적 화합물의 일반적인 크로마토그램을 표시하였습니다. 화합물들은 비점이 비슷한 스티렌과 *o*-자일렌을 제외하고 HP-5ms 컬럼에서 잘 분리되었습니다. 이 두 화합물에 대해서는 MSD로 각기 다른 정량 이온을 선택해 베이스라인 분리 없이도 정량 분석에 영향을 받지 않게 할 수 있습니다. 두 화합물, 즉 *m*-자일렌과 *p*-자일렌은 함께 용리되었고 한 피크로 정량하였습니다. 스티렌과 자일렌을 베이스라인 분리해야 할 경우 DB-WAX 컬럼과 같은 극성 컬럼을 이용하면 됩니다.

표 2. 기기 조건

Agilent 8890 GC	
주입구	Splitless, 999.99분일 때 split vent 퍼지 유량
컬럼	Agilent HP-5 ms, 30m × 0.25mm, 0.25 μ m (p/n 19091S-433)
운반 가스	헬륨, 1.5mL/분, 일정 유속
오븐	40°C(5분), 이어서 10°C/분 ~ 200°C
이송 라인 온도	250°C
Agilent 5977B MSD	
이온화 유형	EI
이온화원 온도	230°C
사중극자 온도	150°C
Drawout 플레이트	3mm
튜닝 파일	Atune.u
수집 유형	SCAN
용매 지연	0분
게인 계수	1

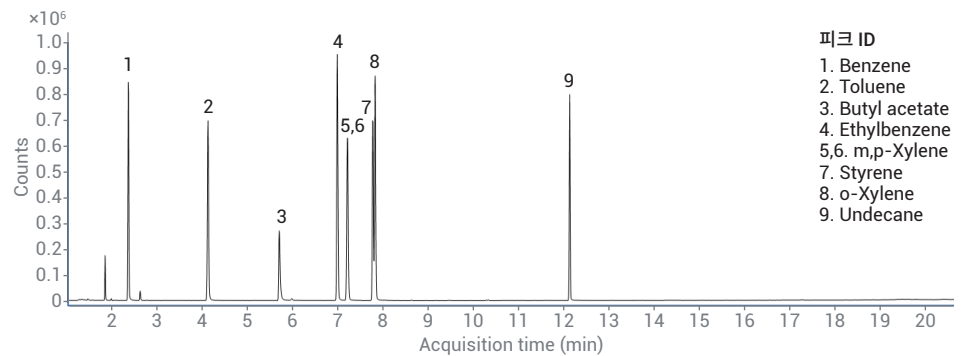


그림 1. 표적 화합물의 총 이온 크로마토그램(튜브에서 400ng)

그림 2는 다섯 가지 검량 수준에 대한 오버레이 크로마토그램으로 검량 직선성과 크로마토그래피 일관성이 우수함을 알 수 있습니다. 표 3은 재현성 결과와 직선성 결과를 상세하게 보여줍니다.

9가지 화합물의 검량선은 튜브 내의 10ng/mL-1,000ng/mL 농도에서 탁월한 직선성을 보였습니다. 표 3은 화합물별 검량 상관계수(R^2)를 나타낸 것입니다. 전체 화합물의 R^2 값은 0.9996을 초과하였습니다. 그림 3A와 3B는 톨루엔과 운데칸의 검량선을 나타낸 것입니다.

표 3은 튜브에서 10ng과 40ng 농도로 각 표준 시료를 8회 연속 주입한 것을 나타낸 것입니다. 전체 화합물의 면적 %RSD는 4% 미만이었으며 머무름 시간 %RSD는 0.05% 미만이었습니다.

검출 한계(LOD) 계산은 EPA 모델, 즉 99% 신뢰도에서 t-값을 이용해 반복하는 방식을 따릅니다.⁸ 본 연구에서는 튜브에서 10ng이라는 낮은 농도로 VOC를 8회 반복 주입하여 LOD를 계산하였습니다. HJ/T 400-2007 분석법에 따르면 튜브를 통해 빼낸 공기의 부피를 MDL 산정에 반영해야 합니다. 빼낸 공기의 부피가 3L임을 감안할 때 튜브의 시료 10ng은 $3.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 동등합니다. 표 3에 결과가 요약돼 있습니다.

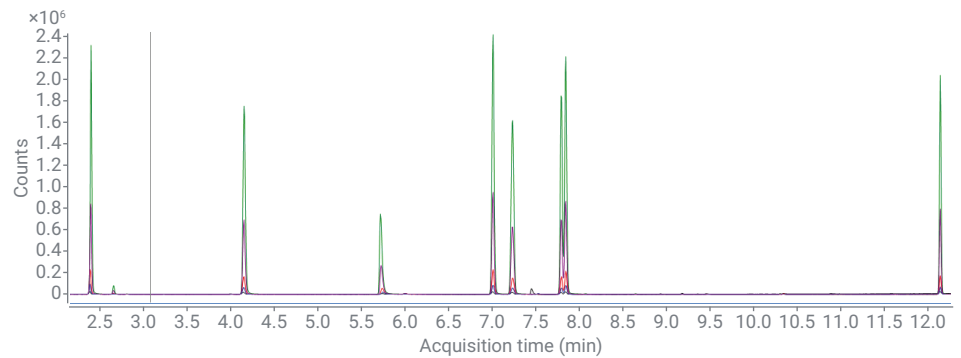


그림 2. 5가지 검량 수준의 오버레이 크로마토그램

표 3. 9가지 화합물의 직선성과 RSD, MDL의 결과

번호	명칭	RT	m/z	CF R^2	%RSD (n = 8)			LOD (ng)	MDL ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
					RT	10ng	40ng		
1	Benzene	2.398	78.1	0.9998	0.014	3	1.8	1.9	0.6
2	Toluene	4.166	91.1	0.9999	0.05	2.1	1.8	1.4	0.5
3	Butyl acetate	5.733	43.1	0.9996	0.037	3.7	2.3	3	1
4	Ethylbenzene	7.025	91.1	0.9999	0.03	1.9	1.4	1.4	0.5
5,6	m,p-Xylene	7.251	91.1	0.9999	0.033	2.3	1.6	1.7	0.6
7	Styrene	7.806	104.1	0.9999	0.027	2.5	2.3	1.8	0.6
8	o-Xylene	7.86	91.1	0.9999	0.027	2.3	1.2	1.6	0.5
9	Undecane	12.152	57.1	0.9998	0.002	2.9	2	2.3	0.8

결론

본 응용 자료에서는 HJ/T 400-2007 분석법에 따라 차량 내 VOC를 분석하는 Agilent 8890 GC/5977 MSD와 TD 100-xr 샘플러 시스템의 성능을 소개하였습니다. 우수한 감도와 재현성, 직선성이 입증되었으며 이는 HJ/T 400-2007 분석법의 성능 사양에 부합하는 것입니다. 본 시스템은 자동 열 탈착 시스템을 갖추고 있어 차량 내 VOC 분석 시 대단히 유용한 도구가 되고 있습니다.

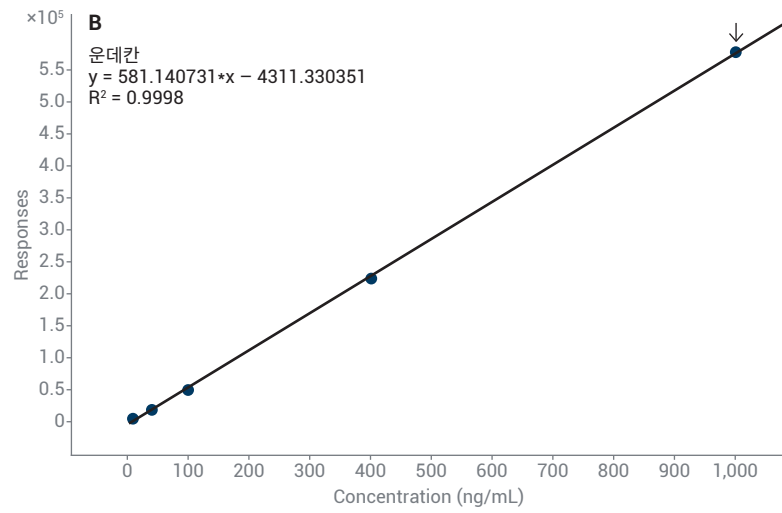
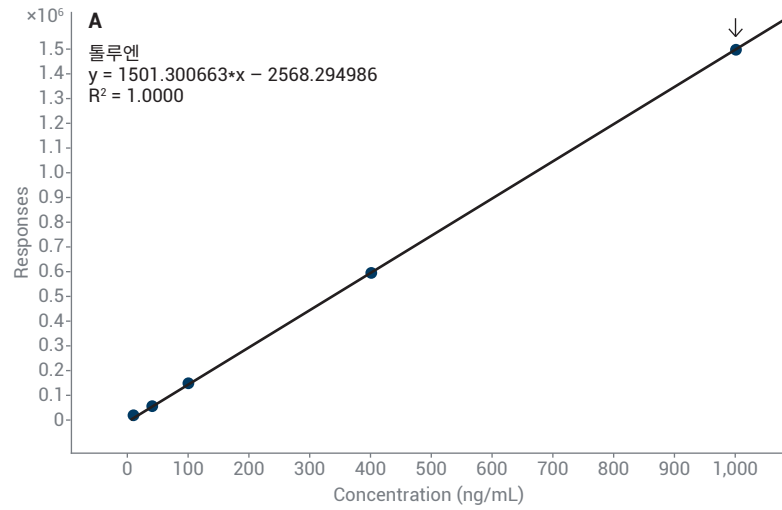


그림 3A. (A) 톨루엔의 검량선 (B) 운데칸의 검량선

참고문헌

1. Determination of Volatile Organic Compounds and Carbonyl Compounds in Cabin of Vehicles. HJ/T 400-2007.
2. ISO 12219-1:2012 Interior Air of Road Vehicles—Part 1: Whole Vehicle Test Chamber—Specification and Method for the Determination of Volatile Organic Compounds in Cabin Interiors.
3. ISO 12219-3: 2012 Interior Air of Road Vehicles—Part 3: Screening Method for the Determination of the Emissions of Volatile Organic Compounds from Vehicle Interior Parts and Materials—Micro-Scale Chamber Method.
4. VDA 278: Thermal Desorption Analysis of Organic Emissions for the Characterization of Non-Metallic Materials for Automobiles, Verband Der Automobilindustrie, 2011.
5. ISO 12219-4: 2013 Interior Air of Road Vehicles—Part 4: Method for the Determination of the Emissions of Volatile Organic Compounds from Vehicle Interior Parts and Materials—Small Chamber Method.
6. ISO 12219-2:2012 Interior Air of Road Vehicles—Part 2: Screening Method for the Determination of the Emissions of Volatile Organic Compounds from Vehicle Interior Parts and Materials—Bag Method.
7. GB/T 27630-2011 Guideline for Air Quality Assessment of Passenger Car.
8. Definition and procedure for the determination of the method detection limit, Revision 2. *United States Environmental Protection Agency*, 2016.

www.agilent.com/chem

연구 용도로만 사용하십시오. 진단 용도로는 사용하지 않습니다.

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
2019년 12월 5일 한국에서 인쇄,
5994-1463KO
DE.4873032407

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