

기술자료

TD-GCMS를 이용한 대기 중 휘발성유기화합물 분석 방법 - 외부 및 내부 표준성분 검량선 비교

Prospects of Standard Analysis for Ambient VOCs using TD-GCMS - Comparison of External and Internal Calibration Methods

송명기, 이현지, 오세호, 박채형, 전윤화, 배민석*

국립목포대학교 환경공학과

Myoungki Song, Hyunji Lee, Sea-Ho Oh, Chaehyeong Park,
Yunhwa Jeon, Min-Suk Bae*

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University, Muan, Republic of Korea

접수일 2021년 3월 16일
수정일 2021년 4월 6일
채택일 2021년 4월 7일

Received 16 March 2021
Revised 6 April 2021
Accepted 7 April 2021

*Corresponding author

Tel: +82-(0)61-450-2485

E-mail: minsbae@mokpo.ac.kr

Abstract Volatile organic compounds have been recognized as one of the environment hazards in air that seriously harm both the environment and human health. However, only a few measurements of VOCs have been conducted due to analytical difficulties. In this study, total of 33 VOCs (e.g., benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, trichloroethylene, and isopropylbenzene) have been determined using thermal desorption - gas chromatography mass spectrometry (TD-GCMS). This study presented that the two criterion methods by the external and internal calibration were evaluated for quantity and quality assurances. As a result, the application of internal standard calibration was strongly suggested for interpretation of the analysis results.

Key words: Volatile organic compounds, Gas chromatography, Thermal desorption

1. 서 론

휘발성유기화합물 (Volatile organic compounds, VOCs)은 상온 및 대기압에서 끓는점 50~260°C인 대기오염물질이다 (Li *et al.*, 2009). VOCs에 대한 정의는 국가별, 주요 국제기구에 따라 다양하다. 미국환경보호국 (U.S. Environmental Protection Agency, EPA)은 VOCs를 일산화탄소, 이산화탄소, 탄산, 금속탄화물 또는 탄산염 및 탄산 암모늄을 제외한 모든 탄소 화합물로 정의한다 (Li *et al.*, 2020). VOCs는 끓는점, 분자구조 및 극성도에 따라 다양한 그룹으로 분류될 수 있다. 세계보건기구 (World Health Organization, WHO)에서는 VOCs의 끓는점에 따라 고휘발성유기화합물 (very volatile organic compounds,

VVOCs), 휘발성유기화합물 (VOCs), 반휘발성유기화합물 (semivolatile organic compounds, SVOCs) 및 미립자 유기물 (particulate organic matters, POMs)로 분류하고 있다 (그림 1) (Zhu *et al.*, 2020). 분자 구조를 기준으로 알칸 (alkanes), 알켄 (alkenes), 방향족탄화수소 (aromatic hydrocarbons), 알코올 (alcohols), 알데히드 (aldehydes), 케톤 (ketones) 등으로 나뉘며, 또는 극성 및 비극성 정도에 따라 분류하기도 한다 (Meng *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2012).

VOCs는 대부분이 독성, 발암성 등 인체 위해성이 높다고 알려져 있다 (Gałęzowska *et al.*, 2016). VOCs는 밀폐된 공간에서 눈, 코, 목 등에 자극을 일으키며 현기증, 두통, 기억력 감퇴, 시각장애 및 사망까지 유발할 수 있으며 (Kamal *et al.*, 2016), 석탄, 석유화학

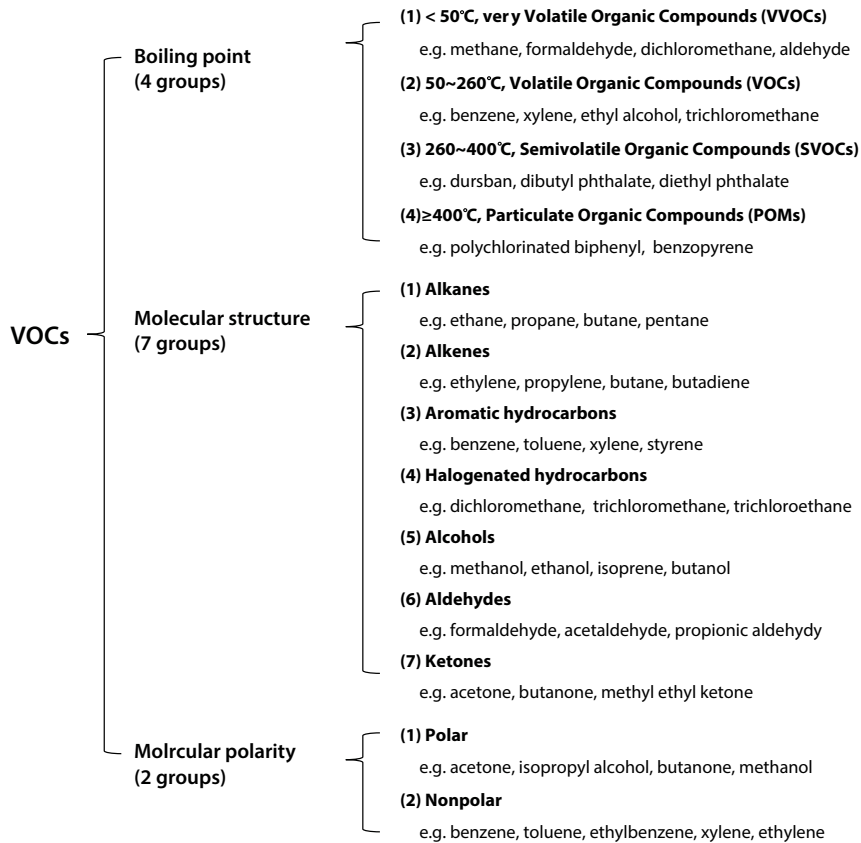


Fig. 1. The classification of VOCs (Zhu *et al.*, 2020).

공정 및 연소에서 주로 배출되는 벤젠 (benzene), 톨루엔 (toluene), 에틸벤젠 (ethylbenzene) 및 자일렌 (xylene) (BTEX) 등은 모두 EPA에서 지정한 유해대기오염물질 (Hazardous Air Pollutants, HAPs)이다. VOCs는 인체 위해성 뿐만 아니라 환경에도 악영향을 미친다. 환경에서의 VOCs는 성층권 오존 고갈 및 지역 오존 형성의 주요 원인이며, 선행 연구에 의하면 VOCs는 CO에 비해 20배 이상의 온실효과를 일으키는 메탄가스의 주요 생성 원인이다 (Li *et al.*, 2020; Zhu *et al.*, 2020). 또한 산화된 휘발성유기화합물 (Oxygenated volatile organic compounds, OVOCs)은 응축과 핵 생성 과정을 통해 대기 환경 중에 자체적으로 미립자를 생성하기도 하며, 광화학반응에 관여하여 2차 생성 유기 에어로졸 (Secondary organic

aerosols, SOA) 및 2차 생성 질소 에어로졸 (Secondary nitric aerosols, SNA) 등의 생성에 관여하기도 한다 (Zhu *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2017; Weber *et al.*, 2007). 따라서 VOCs는 인체 위해성 및 대기환경에 악영향을 미치는 중요한 요소이기 때문에 VOCs 관리를 위해 배출원 및 대기 환경 중 VOCs 농도를 정량, 정성 분석하는 것은 매우 중요하다.

대기 중에 존재하는 VOCs를 분석하기 위한 대표적인 국내 공정시험은 대기오염공정시험기준으로 시험기준에는 ‘배출가스 중 휘발성유기화합물’, ‘환경대기 중 휘발성유기화합물’을 기준으로 분석법을 제시하고 있다. 대기오염공정시험기준에 제시된 VOCs 분석은 일반적으로 2가지 시료 채취 방법에 의해 분석한다. 한 가지는 캐니스터를 이용하여 대기 시료를

채취한 후 저온농축장치를 이용하여 시료 농축 후 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography, GC)를 이용하여 분석하는 방법과, 고체흡착관을 이용하여 시료를 포집한 후 열탈착관, 저온 농축 등의 과정을 통해 GC로 분석하는 방법이다. 대기오염공정시험기준의 정도관리 항목은 중복분석정밀도, 채취유량에 대한 정밀도, 분석 정밀도 및 분석 정확도, 검정곡선의 작성 및 검증 등으로 이루어져 있다. 여기서 검정곡선은 절대검정곡선법(external standard calibration)에 의해 작성되며 최소 4~5개의 농도구간을 이용하여 작성하는 것을 명시하고 있다. 하지만 일반적으로 GC를 이용한 분석을 수행할 경우 검정곡선은 내부표준물질(internal standard)을 이용한 상대검정곡선법(internal standard calibration)이 오래전부터 사용되어 왔다(Urry *et al.*, 1996; Haefelfinger, 1981). 그 이유는 GC를 이용하여 시료를 연속적으로 분석할 경우 분석 시료가 누적될수록 GC의 신호 대 잡음비(signal-to-noise ratio, S/N)가 감소하기 때문에 이를 보정하기 위해서이다. 하지만 2021년 기준 대기오염공정시험법은 비록 총칙에 내부표준물질을 이용한 상대검정곡선법을 제시하고 있으나 VOCs 분석을 위한 세부 방법에는 상대검정곡선법을 의무화하지 않고 있다. 이러한 측정 방법들은 VOCs의 누적 분석에 따라 감도 저하가 크게 발생할 것으로 예측되며, 이는 측정 결과의 신뢰성 저하 및 측정 결과를 바탕으로 수립되는 정책에 큰 오류로 나타날 수 있다. 하지만 현재까지 VOCs를 누적 분석할 경우 발생하는 감도 저하 사례 및 VOCs 분석에 사용되는 상대검정곡선법과 절대검정곡선법을 비교한 문헌은 부족한 상태이다.

본 연구의 목적은 열탈착 가스 크로마토그래피(Thermal Desorption Gas Chromatography/Mass spectrometry, TD-GCMS)를 이용하여 대기 환경 중 VOCs를 분석하는 방법을 제안함에 있다. 이를 위하여 33가지 VOCs에 대한 TD-GCMS 분석을 수행하였으며, 산업단지 지역 대기 환경 중 VOCs를 분석하였다. 또한 분석 결과를 산정하기 위하여 절대검정곡선

법과 상대검정곡선법을 각각 사용하여 측정 결과의 차이를 분석하였으며, 내부표준물질을 이용하여 VOCs의 누적분석에 따른 감도 저하 등을 분석하여 나타냈다.

2. 연구 방법

VOCs 분석을 위한 표준물질은 Kemidas사의 Custom (Q-QC27-1)와 Chem Service사의 M-VAVOC 503M2를 사용하였으며, 내부표준물질은 Kemidas사에서 제조한 chlorobenzene-d5를 사용하였다. 시료 포집 및 검량선 작성을 위한 고체흡착관은 MARKES사의 C2-CAXX-5149를 이용하였다. VOCs 분석은 Thermal Desorption (Unity2, Markes International, Ltd, UK) - gas chromatography (GC, Agilent 7890A) - mass spectrometer (MS, Agilent 5975C)를 이용하였으며, 분석 방법은 미국 EPA TO-17 (고체흡착법)을 적용하였다. 분석 항목은 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene 등을 포함한 33 항목이다.

VOCs 분석을 위한 검량선 작성은 고체흡착관에 2가지 VOCs 표준물질을 혼합하여 희석한 용액 1 µL를 50 mL/min 유량의 질소 가스를 이용하여 포집하는 것으로 하였다. 또한 검량선 작성을 위한 흡착 튜브 및 분석을 위한 모든 시료에 50 mg/L 농도의 chlorobenzene-d5 1 µL를 50 mL/min 유량의 질소 가스를 이용하여 주입하였다. 이후 고체흡착관에 포집된 VOCs는 thermal desorption에 의해 탈착 후 -20°C에서 저온 농축 및 재흡착을 유도한 후 320°C에서 15분간 열 탈착하여 GC로 이동시켰다. GC 주입 후 길이 60 m, 안지름 0.25 mm 및 상 두께 0.25 µm의 컬럼에 의해 분리된 시료들은 Quadruple MS를 통해 최종적으로 정성, 정량되었다. VOCs 분석을 위한 thermal desorption, GC oven, Selected Ion Monitoring (SIM) mode 조건은 표 1과 2에 제시하였다.

본 연구에서는 휘발성유기화합물의 분석 정도관리를 위해 방법검출한계(method detection limit,

MDL), 검량선의 결정계수(r^2), 표준물질에 대한 Calibration Curve Verification (CCV)을 평가하였다. 또한, 자체 제작한 연속 VOCs 포집기를 이용하여 국내 산업단지 주변지역에서 분석용 시료를 포집하였다. 연속 VOCs 포집기는 VOCs 저유량 중간 소실을 최소화하기 위해, 유량 50 mL/min 하에 유입하여, 3시간별 자동개폐기에 의해 자동 포집되었다. 3시간 간격으로 채취한 VOCs 시료에 대하여 연속해서 80회 이상 측정하여 내부표준물질의 감소량을 확인하였으며, 절대검정곡선과 상대검정곡선에 의한 분석 결과의 차이를 분석하였다.

3. 결 과

3.1 TD-GCMS를 이용한 VOCs의 검출시간 및 정량한계

TD-GCMS를 이용하여 33 항목의 VOCs를 분석하기 위해 GCMS SIM 모드를 이용하였다. SIM param-

eter 설정은 15개 그룹으로 분류하여 분석하였으며, 1개의 그룹은 최소 1개, 최대 5개의 성분을 정량하도록 구성하였다. SIM parameter를 구성하기 위한 1개 그룹 내 정량이온의 dwell times 합은 최대 250 ms로 설정하여 저농도 시료의 S/N를 누락하지 않도록 설정하였다. 또한 표준물질을 포함한 모든 분석 시료에 내부표준물질인 chlorobenzene-d5를 동일 농도로 주입하여 분석하였다.

분석 조건에서 표준물질을 분석한 결과 그림 2와 표 3에 나타내었다. 세부적으로 acrylonitrile이 6.62 min에서 검출된 것을 시작으로 1,1-dichloroethane, chloroform, 1,2-dichloroethane 등의 순으로 33 항목이 검출되었으며, 내부표준물질인 chlorobenzene-d5는 33.45 min에 분석되었다. 검출시간을 기준으로 동일 시간에 검출된 항목은 p-isopropylbenzene과 1,2,4-trimethylbenzene이 38.83 min에, n-propylbenzene과 4-chlorotoluene은 37.55 min에 검출되었다. 동일 시간에 검출된 항목 중 p-isopropylbenzene과 1,2,4-trimethylbenzene은 선택이온이 각각 119 및

Table 1. Analytical conditions for VOCs using TD-GCMS.

Parameter	Conditions		
GC	Agilent 7890 A		
MS	Agilent 5975 C		
Column	DB-1 (Length 60 m, Diam 0.25 mm, Film 1.00 μ m)		
Carrier gas	He		
Flow rate	1 mL/min		
Detector temperature	300°C		
Oven temperature	Rate (°C/min)	Value (°C)	Hold time (min)
		35	22
	5	50	0
	10	160	5
	10	260	3
	20	320	3
Post run : 15 min at 320°C			
TD	Tube desorption, 8 min at 320°C Trap purge time, 1 min Split ratio, 16		

105로 차이가 있기 때문에 선택이온 차이에 의해 일부 정량이 가능하나 n-propylbenzene과 4-chlorotoluene은 선택이온이 91로 동일하여 실질적으로 분리가 불가능하였다. 따라서 본 연구에서는 n-propylbenzene과 4-chlorotoluene을 개별적으로 구분하지 않고

합산하여 농도를 산출하였다.

Table 2. Selected ion monitoring and dwell times for VOCs using TD-GCMS.

Group	Start time	Quantitation ion (m/z)	Dwell times (ms)
1	4.00	53	250
2	7.00	49	250
3	8.50	63	250
4	11.00	83	250
5	13.00	62	250
6	15.00	97	250
7	16.50	78, 117	120, 120
8	20.00	130	250
9	25.00	91	250
10	31.00	112, 117, 166	80, 80, 80
11	34.00	91	250
12	35.00	91, 104	120, 120
13	36.00	77, 91, 105	80, 80, 80
14	38.40	91, 105, 119, 146	60, 60, 60, 60
15	42.00	128, 180, 225	80, 80, 80

표준물질을 이용하여 방법검출한계를 2가지 형태로 분석하였다. 첫째, 고체흡착관에 주입된 용액의 농도를 기준으로 분석하였으며, 둘째, 고체흡착관에 시료를 포집하는 유량(50 mL/min) 및 시간(180 min) 등을 고려하여 대기 환경 기준으로 나타냈다. 따라서 전자의 방법 검출한계의 단위는 용액의 농도가 기준이 되기 때문에 mg/L 단위이며, 후자는 대기 환경의 VOCs 농도인 ppb 단위이다. 연구 결과 방법검출한계는 표 3에서와 같이 주입 용액 농도 기준 1,3,5-trimethylbenzene 0.0231 mg/L, n-propylbenzene&4-chlorotoluene 0.0249 mg/L, sec-butylbenzene 0.0271 mg/L 등의 순으로 나타났다. 반면 대기 환경 기준으로 판단한 방법검출한계는 n-propylbenzene & 4-chlorotoluene 0.003 ppb, 1,3,5-trimethylbenzene 0.0005 ppb, sec-butylbenzene 0.005 ppb 등의 순으로 나타나 주입 용액의 농도를 기준으로 판단한 방법검출한계와 차이가 있었다. 이는 고체흡착관에 주입한 용액 농도를 대기 농도로 환산하기 위해 사용되는 분석 성분의 분자량 차이에서 기인하는 결과이다. 따라서 시

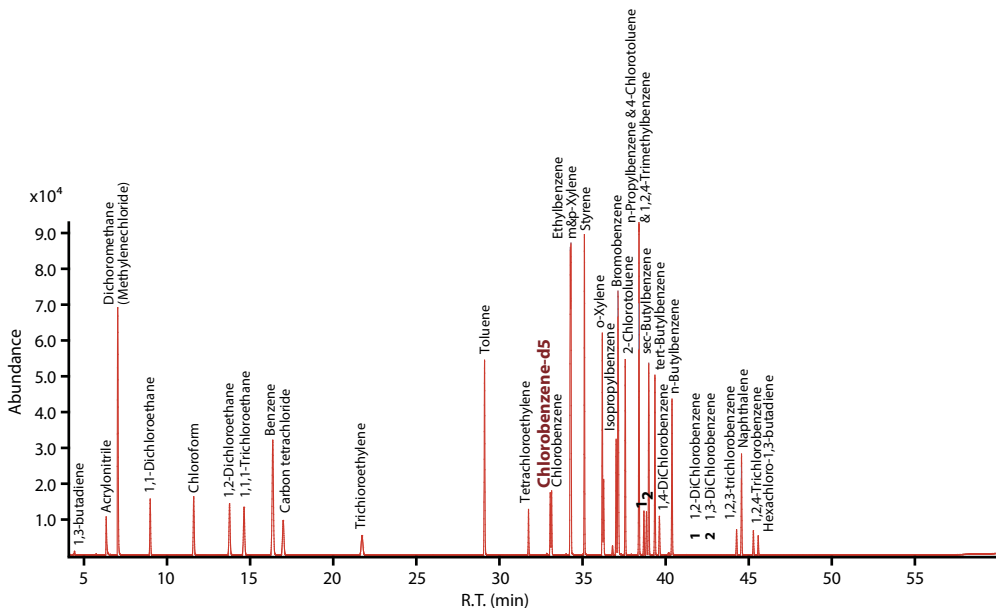


Fig. 2. Chromatogram for VOCs analysis.

Table 3. Method detection limit (MDL) for VOCs using TD-GCMS.

Compounds	Retention time (min)	Target ion (m/z)	MDL	
			Solution conc (mg/L)	Air collection (ppb)
Chlorobenzene-d5	33.043	117		
Acrylonitrile	6.62	53	0.4351	0.0204
1,1-Dichloroethane	9.015	63	0.0361	0.0009
Chloroform	11.635	83	0.1072	0.0022
1,2-Dichloroethane	13.808	62	0.0492	0.0012
1,1,1-Trichloroethane	14.566	97	0.0493	0.0009
Benzene	16.359	78	0.6936	0.0221
Carbon tetrachloride	16.977	117	0.1714	0.0028
Trichloroethylene	21.808	130	0.2741	0.0052
Toluene	29.113	91	0.2329	0.0063
Tetrachloroethylene	32.768	166	0.2481	0.0037
Chlorobenzene	33.45	112	0.0605	0.0013
Ethylbenzene	34.320	91	0.1778	0.0042
m&p-Xylene	35.147	91	1.2292	0.0144
Styrene	35.32	104	0.3044	0.0073
o-Xylene	37.144	91	0.1701	0.0040
Isopropylbenzene	37.523	105	0.0291	0.0006
Bromobenzene	36.68	77	0.0318	0.0005
2-Chlorotoluene	37.44	91	0.2332	0.0046
n-Propylbenzene & 4-Chlorotoluene	37.55	91	0.0249	0.0003
1,3,5-Trimethylbenzene	37.98	105	0.0231	0.0005
p-Isopropylbenzene	38.388	119	0.0549	0.0011
1,2,4-Trimethylbenzene	38.388	105	0.0330	0.0007
1,2-DiChlorobenzene	38.694	146	0.0399	0.0007
1,3-DiChlorobenzene	38.799	146	0.0359	0.0006
sec-Butylbenzene	39.005	105	0.0271	0.0005
tert-Butylbenzene	39.317	119	0.0353	0.0007
1,4-DiChlorobenzene	39.663	146	0.0432	0.0007
n-Butylbenzene	40.386	91	0.0322	0.0006
1,2,3-Trichlorobenzene	44.283	180	0.0441	0.0004
Naphthalene	44.554	128	0.0940	0.0018
1,2,4-Trichlorobenzene	45.281	180	0.0478	0.0007
Hexachloro-1,3-butadiene	45.556	225	0.1901	0.0018

료 채취 기준에 따라 차이가 발생하겠지만, 고체흡착관에 주입된 용액 농도와 시료 채취 조건을 도입한 대기 환경에서의 방법검출한계는 차이가 발생한다. 측정된 방법검출한계가 높은 항목은 m&p-xylene 1.2292 mg/L (0.0144 ppb), benzene 0.6936 mg/L (0.0221 ppb), acrylonitrile 0.4351 mg/L (0.0204 ppb) 및 styrene 0.3044 mg/L (0.0073 ppb)로 확인되었다. 이 중 acrylonitrile은 VVOCs 물질로 매우 휘발성이 강한 성분이며 선택이온이 53, 26, 52로 비교적 분자량이 낮은 물질이다. 따라서 acrylonitrile은 실험실

환경조건 등의 영향을 비교적 강하게 받기 때문에 방법검출한계가 높은 것으로 추정된다. 반면 방법검출한계가 비교적 높게 검출된 m&p-xylene, benzene, styrene 등의 물질은 방법검출한계를 산정하기 위한 본 연구의 표준물질 농도가 다른 항목에 비해 높았기 때문으로 추정된다. 본 연구에서는 33항목의 VOCs 물질을 측정하기 위해 2가지 표준물질을 혼합하여 사용하였다. 두 표준물질에는 m&p-xylene, benzene, styrene 및 toluene 등의 물질이 모두 포함되어 있었으며, 본 연구에서 m-xylene 및 p-xylene의 분리를 수

Table 4. Coefficient of determination of external and internal standard calibration.

	External standard calibration (r^2)		Internal standard calibration (r^2)	
	1 st	2 nd	1 st	2 nd
Acrylonitrile	0.9997	0.9997	0.9994	0.9985
1,1-Dichloroethane	0.9995	0.9996	0.9991	0.9978
Chloroform	0.9986	0.9986	0.9979	0.9986
1,2-Dichloroethane	0.9999	0.9999	0.9998	0.9985
1,1,1-Trichloroethane	0.9996	0.9996	0.9991	0.9988
Benzene	0.9983	0.9983	0.9989	0.9950
Carbon tetrachloride	0.9992	0.9992	0.9986	0.9988
Trichloroethene	0.9999	0.9998	0.9997	0.9991
Toluene	0.9997	0.9997	0.9999	0.9984
Tetrachloroethene	0.9999	0.9999	0.9998	0.9996
Chlorobenzene	0.9999	0.9999	0.9999	0.9995
Ethylbenzene	0.9999	0.9999	0.9998	0.9993
m&p-Xylene	0.9999	0.9999	0.9997	0.9991
Styrene	0.9997	0.9998	0.9999	0.9996
o-Xylene	0.9999	0.9999	0.9998	0.9998
Bromobenzene	0.9999	0.9999	0.9999	0.9989
Isopropylbenzene	0.9990	0.9991	0.9993	0.9992
2-Chlorotoluene	0.9999	0.9999	0.9999	0.9982
n-Propylbenzene & 4-Chlorotoluene	0.9999	0.9999	0.9999	0.9990
1,3,5-Trimethylbenzene	0.9999	0.9998	0.9999	0.9981
p-Isopropylbenzene	0.9999	0.9999	0.9999	0.9980
1,2,4-Trimethylbenzene	0.9999	0.9999	0.9999	0.9979
1,2-DiChlorobenzene	0.9999	0.9999	0.9999	0.9963
1,3-DiChlorobenzene	0.9999	0.9998	0.9999	0.9963
sec-Butylbenzene	0.9999	0.9999	0.9999	0.9970
tert-Butylbenzene	0.9999	0.9999	0.9999	0.9961
1,4-DiChlorobenzene	0.9998	0.9997	0.9998	0.9951
n-Butylbenzene	0.9999	0.9999	0.9998	0.9967
Naphthalene	0.9999	0.9998	0.9999	0.9942
1,2,4-Trichlorobenzene	0.9999	0.9999	0.9999	0.9996
Hexachloro-1,3-butadiene	0.9998	0.9999	0.9998	0.9926

행하지 않았다. 따라서 방법검출한계를 산정하기 위한 표준물질의 농도가 m&p-xylene은 다른 성분에 비해 4배, benzene, styrene, toluene 등은 2배 이상 높았다. 따라서 이들 물질에 대한 방법검출한계는 표준물질의 농도를 조정하여 재분석할 경우 현재의 결과보다 낮은 값을 얻을 수 있을 것으로 판단한다.

3. 2 VOCs 분석을 위한 절대검정곡선법과 상대검정곡선법의 비교 평가

GCMS를 이용하여 VOCs를 정량할 때 표준물질을 사용하여 검정곡선을 작성하고, 이를 미지시료의 S/

N비에 적용하여 최종 농도를 분석하였다. 이때 사용되는 검정곡선은 일반적으로 3가지 방법을 통해 분석할 수 있다. 첫 번째는 절대검정곡선법으로 n개의 시료에 대해 표준물질 제조 농도와 기기의 S/N의 상관관계를 확인하고 이를 이용하여 검정곡선을 작성한다. 두 번째는 표준물질첨가법 (standard addition method)으로 분석대상 시료를 n개로 소분한 다음 분석하고자 하는 대상 성분을 농도구배에 따라 소분된 n개의 시료에 첨가하여 측정하는 방법이다. 표준물질첨가법은 단일 시료를 분석하기 위해 사용되며 최종 농도는 첨가농도의 S/N에 대한 절편값을 이용하

여 농도를 산출한다. 마지막으로 상대검정곡선법은 검량선 작성을 위한 n 개의 표준물질에 동일 농도의 내부표준물질을 주입해서 검량선을 작성하는 방법이다. 상대검정곡선법을 이용한 결과의 산정은 측정 성분의 농도와 내부표준물질의 비, 측정 성분의 S/N과 내부표준물질의 S/N의 비를 이용하여 검정곡선을 작성하며, 시험분석기기 또는 시스템의 변동이 있을 경우 주로 사용되는 방법이다. 3가지 검정곡선 중 표준물질첨가법은 분석하고자 하는 시료를 소분해서 측정하는 방법이기 때문에 고체흡착관을 이용하는 TD-GCMS 분석에는 적합하지 않다. 따라서 주로 사용되는 절대검정곡선법과 상대검정곡선법이 사용되고 있는 실정이다. 본 연구에서는 TD-GCMS를 이용하여 VOCs를 정량에 사용되는 검정곡선을 절대검정곡선과 상대검정곡선을 이용하여 비교하였다. 두 가지 검정곡선을 비교하기 위하여 동일하게 측정된 표준물질을 대상으로 절대검정곡선 및 상대검정곡선을 이용하여 결정계수(r^2)를 분석하였다. 또한 국내 산업단지 지역에서 VOCs 분석용 시료를 채취하였으며, 이를 TD-GCMS를 이용하여 분석할 경우 분석 횟수가 증가함에 따라 감소되는 내부표준물질의 S/N를 평가하였다.

절대검정곡선과 상대검정곡선을 이용하여 동일 표준물질에 대한 검정곡선의 결정계수를 표 4에 나타내었다. 표에서와 같이 33항목의 VOCs의 평균 결정계수는 절대검정곡선에서 0.9997로 나타났으며, 상대검정곡선에서는 1차 0.9996, 2차 0.9979로 나타났다. 또한 절대검정곡선 및 상대검정곡선 모두에서 분석한 전 항목은 0.99 이상의 높은 결정계수를 보였다. 결정계수가 가장 낮은 항목을 살펴보면, 절대검정곡선은 benzene(1차 측정 0.9983, 2차 측정 0.9983)이었으며, 상대검정곡선은 1차 측정에서 chloroform(0.9979), 2차 측정에서 hexachloro-1,3-butadiene(0.9926)으로 나타났다. 각각의 검정곡선으로 작성된 결정계수는 모든 측정 항목에서 0.99 이상으로 나타나 대기오염공정시험기준의 정도관리 목표인 0.98을 만족하며, 결과분석에 적용할 수 있을 것으로 판단하

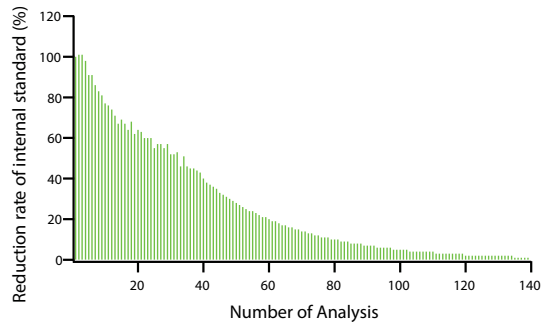


Fig. 3. Reduction rate of internal standard by the number of analysis.

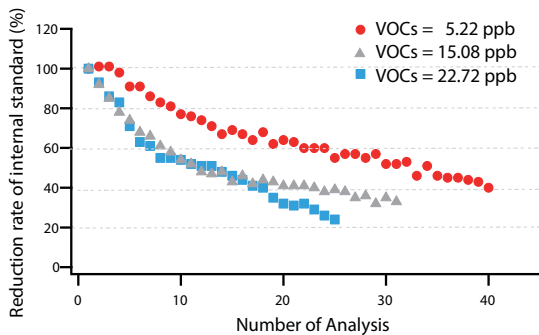


Fig. 4. Reduction rate of internal standard by three VOC concentration levels.

였다.

분석 횟수의 증가가 GCMS 감도 저하에 미치는 영향을 확인하기 위하여 산업단지 주변지역에서 채취한 시료를 연속해서 분석한 후 각각의 시료에 동일하게 주입된 내부표준물질의 감소율을 확인하였다(그림 3). 그림 3에서와 같이 산업단지 주변지역에서 채취한 시료 139개를 분석하는 동안 주입된 내부표준물질은 비교적 일정하게 감소되었음을 확인할 수 있었다. 구체적으로 첫 번째 시료에서 검출된 내부표준물질의 S/N를 100으로 가정하였을 때 누적분석개수 15개에서 내부표준물질은 25% 감소하였으며, 누적분석개수 40개에서 60% 감소, 누적분석개수 139개를 완료했을 때는 90%가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 TD-GCMS를 이용하여 VOCs를 분석할 경우

Table 5. Evaluation of calibration curve using external standard calibration.

ng/ μ L	Reference conc.	Measurement result				Accuracy (%)
		1 st	3 nd	3 rd	4 th	
Acrylonitrile	6.27	5.92	2.83	2.18	2.44	53.29
1,1-Dichloroethane	6.27	5.52	2.97	2.66	2.41	54.07
Chloroform	6.27	6.11	4.00	3.65	2.31	64.11
1,2-Dichloroethane	6.29	5.98	2.65	0.09	0.08	34.96
1,1,1-Trichloroethane	6.26	5.59	3.65	4.15	2.22	62.37
Benzene	12.62	6.93	2.72	-9.95	-14.81	-29.95
Carbon tetrachloride	6.28	5.60	3.94	4.67	2.17	65.26
Trichloroethene	6.29	5.82	3.44	2.30	0.81	49.18
Toluene	12.59	12.63	7.46	3.57	0.65	48.26
Tetrachloroethene	6.31	5.15	3.02	1.76	0.28	40.45
Chlorobenzene	6.34	5.30	2.69	1.53	0.45	39.32
Ethylbenzene	12.58	11.89	7.22	4.12	1.36	48.87
m&p-Xylene	25.14	24.18	15.25	9.05	3.14	51.34
Styrene	12.49	10.92	5.68	0.14	0.04	33.58
o-Xylene	12.59	11.68	7.00	4.55	1.36	48.82
Bromobenzene	6.30	5.51	3.18	5.70	2.29	66.17
Isopropylbenzene	6.26	6.08	3.29	2.78	1.12	52.98
2-Chlorotoluene	6.38	5.33	2.82	5.80	1.82	61.80
n-Propylbenzene & 4-Chlorotoluene	12.67	11.12	5.84	4.33	1.36	44.70
1,3,5-Trimethylbenzene	6.28	5.23	2.70	2.05	0.54	41.86
p-Isopropylbenzene	6.31	5.30	2.74	1.97	0.43	41.34
1,2,4-Trimethylbenzene	6.19	5.07	2.89	2.12	0.53	42.87
1,2-DiChlorobenzene	6.27	5.25	2.61	1.66	0.29	39.05
1,3-DiChlorobenzene	6.29	5.17	2.64	1.71	0.29	38.99
sec-Butylbenzene	6.32	5.22	2.58	1.88	0.46	40.15
tert-Butylbenzene	6.33	5.08	2.56	1.84	0.42	39.10
1,4-DiChlorobenzene	6.26	5.22	2.66	1.69	0.31	39.46
n-Butylbenzene	6.44	5.47	2.86	2.23	0.70	43.69
Naphthalene	6.33	5.15	2.65	1.38	0.27	37.28
1,2,4-Trichlorobenzene	6.27	5.32	2.69	1.44	0.21	38.52
Hexachloro-1,3-butadiene	6.35	5.27	3.38	2.35	0.41	44.93

GCMS의 감도가 저하됨을 확인시켜주는 결과이다. TD-GCMS의 감도 저하에 미치는 영향을 확인하기 위하여 산업단지 주변지역에서 채취한 시료 97개를 3개의 그룹으로 분류하여 분석하였다(그림 4). 그림 4에서와 같이 측정된 VOCs의 평균 농도가 5.22 ppb인 시료 그룹은 분석 40회에 내부표준물질이 60% 감소하였으며, VOCs의 평균 농도가 15.08 ppb인 시료 그룹은 분석 23회에서 내부표준물질이 60% 감소하였다. 마지막으로 VOCs의 평균 농도가 22.72 ppb인 시료 그룹은 분석 18회에 내부표준물질이 60% 감소하였다. 본 연구에서는 고체흡착관에 포집된 성분 중

33항목의 VOCs만을 정량하였기 때문에 고체흡착관에 흡착된 모든 성분을 기준으로 GCMS의 감도 저하를 확인하기는 어렵다. 또한 분석된 각각의 시료는 균질한 농도를 가지고 있지 않기 때문에 특정 시료의 분석을 통해 GCMS의 감도 저하가 발생했을 수도 있다. 하지만, 본 연구의 결과는 고체흡착관에 흡착된 VOCs 농도가 높을수록 GCMS의 감도 저하가 높게 발생한다는 것을 보여주고 있다. 즉, TD-GCMS를 이용하여 VOCs 물질을 분석할 경우 고농도의 다양한 성분들이 GCMS로 유입됨에 따라 GCMS source의 오염도는 증가하고, 이는 기기의 감도를 저하시키는

Table 6. Evaluation of calibration curve using internal standard calibration.

ng/ μ L	Reference conc.	Measurement result				Accuracy (%)
		1 st	3 nd	3 rd	4 th	
Acrylonitrile	6.27	7.07	6.26	6.91	6.57	106.91
1,1-Dichloroethane	6.27	6.59	6.58	6.48	6.20	103.06
Chloroform	6.27	6.30	6.86	6.85	7.82	110.93
1,2-Dichloroethane	6.29	6.14	5.85	6.96	7.07	103.46
1,1,1-Trichloroethane	6.26	6.77	6.23	6.45	5.84	101.01
Benzene	12.62	12.55	13.34	13.28	13.19	103.74
Carbon tetrachloride	6.28	6.69	6.72	6.44	6.16	103.52
Trichloroethene	6.29	6.79	6.44	6.13	5.54	98.98
Toluene	12.59	13.91	13.43	11.86	12.90	103.45
Tetrachloroethene	6.31	6.15	6.68	5.93	6.29	99.26
Chlorobenzene	6.34	6.33	5.95	6.34	6.49	99.03
Ethylbenzene	12.58	12.38	13.25	13.03	13.24	103.13
m&p-Xylene	25.14	26.13	23.23	26.57	22.80	98.19
Styrene	12.49	11.73	11.24	12.77	11.33	94.23
o-Xylene	12.59	13.96	13.50	13.37	13.00	106.88
Bromobenzene	6.30	6.58	7.05	6.80	6.15	105.42
Isopropylbenzene	6.26	6.26	7.28	6.71	7.30	110.01
2-Chlorotoluene	6.38	6.36	6.24	6.31	6.84	100.92
n-Propylbenzene & 4-Chlorotoluene	12.67	13.28	12.93	12.81	13.06	102.74
1,3,5-Trimethylbenzene	6.28	6.24	5.98	6.23	6.75	100.34
p-Isopropylbenzene	6.31	6.33	6.06	6.42	5.98	98.21
1,2,4-Trimethylbenzene	6.19	6.36	6.40	6.32	5.58	99.56
1,2-DiChlorobenzene	6.27	6.27	5.77	6.31	6.05	97.27
1,3-DiChlorobenzene	6.29	6.17	5.84	6.31	6.05	96.88
sec-Butylbenzene	6.32	6.24	5.72	6.19	5.36	92.99
tert-Butylbenzene	6.33	6.06	5.66	6.10	5.99	94.08
1,4-DiChlorobenzene	6.26	6.24	5.88	6.30	6.36	98.96
n-Butylbenzene	6.44	6.53	6.33	6.02	6.58	98.83
Naphthalene	6.33	5.88	5.58	5.80	6.97	95.66
1,2,4-Trichlorobenzene	6.27	6.05	5.95	5.94	6.39	96.98
Hexachloro-1,3-butadiene	6.35	6.29	6.48	6.10	5.05	94.15

원인으로 추정될 수 있다.

절대검정곡선과 상대검정곡선의 정확도 차이를 확인하기 위하여 CCV를 분석하였다. CCV 분석은 산업단지 주변지역에서 채취한 VOCs 분석용 시료를 TD-GCMS를 이용하여 분석하는 과정에 수행하였으며, CCV 확인은 분석용 시료 20개당 1개로 하였다. 측정된 CCV는 절대검정곡선과 상대검정곡선을 이용하여 결과를 각각 산정하였다. 표 5에서와 같이 절대검정곡선을 이용한 정확도 평균은 1차 86.73%, 2차 47.76%, 3차 33.41%, 4차 9.76%로 나타나 분석 시료가 증가함에 따라 정확도가 낮아지는 것을 확인하였

다. 반면 표 6에 제시된 바와 같이 상대 검정곡선을 이용한 정확도 평균은 1차 101.5%, 2차 99.61%, 3차 101.21%, 4차 100.11%로 나타나 분석 시료 증가가 정확도에 큰 영향을 미치지 않았다. 또한 상대검정곡선을 이용한 정확도 평가는 모든 회차 및 모든 항목에서 79.52~124.72%의 정확도를 나타내어 대기오염공정시험기준에서 제시한 정확도 기준인 $\pm 30\%$ 를 유지할 수 있었다. 결론적으로 TD-GCMS를 이용하여 VOCs를 분석할 때 절대검정곡선은 분석횟수 증가에 따라 저하되는 GCMS의 감도를 반영하지 못하였으며, 이는 시료 분석횟수가 증가할수록 정확도가 낮아

지는 결과를 얻었다. 반면 상대검정곡선은 시료 분석 횟수 증가에 따라 저하되는 GCMS의 감도를 내부표준물질로 보정하여 정확도가 유지되었다.

4. 결 론

TD-GCMS를 이용하여 대기환경 중 VOCs를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다. 고체흡착관에 흡착된 VOCs는 열탈착방법과 GCMS SIM 모드를 이용하여 분석할 수 있다. 다만 benzene 등을 포함한 33항목 중 n-propylbenzene과 4-chlorotoluene은 검출시간 및 선택이온의 구분이 어려워 두 성분을 개별적으로 정량하기는 어려웠다. 대기 환경 시료를 고체흡착관에 50 mL/min 유량으로 3시간 시료 채취할 경우 연구의 분석 방법에 의해 성분별로 0.005~0.144 ppb까지 검출할 수 있다. 분석 결과를 해석하는데 사용되는 검정곡선을 절대검정곡선과 상대검정곡선으로 각각 작성하여 비교한 결과 두 검정곡선에 의한 결정계수(r^2)는 모두 0.99 이상으로 나타났다. 하지만 내부표준물질의 S/N으로 평가한 GCMS 감도 저하를 확인한 결과 연속해서 분석하는 시료 개수가 증가함에 따라 GCMS의 감도는 저하되는 것으로 나타났다. 따라서 내부표준물질을 이용하는 상대검정곡선은 GCMS의 감도 저하를 반영하여 결과가 산정되었으며, 절대검정곡선은 GCMS의 감도 저하가 반영되지 않는 결과가 나타났다. 이는 시료 분석 중 확인한 CCV를 통해 보다 명확하게 확인되었는데, 상대검정곡선을 이용한 CCV는 시료가 연속해서 분석되더라도 일정한 정확도를 유지하는 반면, 절대검정곡선을 이용한 CCV의 정확도는 시료 분석 횟수가 증가함에 따라 낮아졌다. 결론적으로 절대검정곡선 및 상대검정곡선을 이용하여 작성된 검량선의 결정계수가 모두 0.99 이상이라 할지라도, 시료를 분석함에 있어 GCMS의 감도 저하를 보정해주는 상대검정곡선이 TD-GCMS를 이용한 VOCs 분석에 더욱 적합하다. 2021년 현 대기오염공정시험법은 TD를 이용한

VOCs를 분석하는데 있어서 내부표준물질에 대한 구체적인 정량법을 명확히 제시하지 않고 있다. 본 연구결과는 내부표준물질을 이용하지 않는 조건에서 사용되고 있는 실시간 VOCs 측정기기들의 정확도에 대한 재평가가 절실히 필요하다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단(NRF-2020R111A3054851, 2020M3G1A115000)의 지원을 받아 수행하였습니다.

References

- Galęzowska, G., Chraniuk, M., Wolska, L. (2016) In vitro assays as a tool for determination of VOCs toxic effect on respiratory system: a critical review, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 77, 14-22.
- Haefelfinger, P. (1981) Limits of the internal standard technique in chromatography, *Journal of Chromatography A*, 218, 73-81. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)82048-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)82048-8)
- Kamal, M.S., Razzak, S.A., Hossain, M.M. (2016) Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review, *Atmospheric Environment*, 140, 117-134.
- Li, L., Sun, Z., Li, H., Keener, T.C. (2012) Effects of activated carbon surface properties on the adsorption of volatile organic compounds, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 62(10), 1196-1202.
- Li, W.B., Wang, J.X., Gong, H. (2009) Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts, *Catalysis Today*, 148(1), 81-87. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.007>
- Li, X., Zhang, L., Yang, Z., Wang, P., Yan, Y., Ran, J. (2020) Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review, *Separation and Purification Technology*, 235, 116213. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116213>
- Meng, F., Song, M., Wei, Y., Wang, Y. (2019) The contribution of oxygen-containing functional groups to the gas-phase adsorption of volatile organic compounds with different polarities onto lignin-derived activat-

- ed carbon fibers, *Environmental Science and Pollution Research*, 26(7), 7195-7204.
- Urry, F.M., Kushnir, M., Nelson, G., McDowell, M., Jennison, T. (1996) Improving ion mass ratio performance at low concentrations in methamphetamine GC-MS assay through internal standard selection, *Journal of Analytical Toxicology*, 20(7), 592-595. <https://doi.org/10.1093/jat/20.7.592>
- Wang, Y., Tao, H., Yu, D., Chang, C. (2018) Performance assessment of ordered porous electrospun honeycomb fibers for the removal of atmospheric polar volatile organic compounds, *Nanomaterials*, 8(5), 350.
- Weber, R.J., Sullivan, A.P., Peltier, R.E., Russell, A., Yan, B., Zheng, M., Holloway, J.S. (2007) A study of secondary organic aerosol formation in the anthropogenic-influenced southeastern United States, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D13).
- Xu, Z., Huang, X., Nie, W., Chi, X., Xu, Z., Zheng, L., Ding, A. (2017) Influence of synoptic condition and holiday effects on VOCs and ozone production in the Yangtze River Delta region, China, *Atmospheric Environment*, 168, 112-124.
- Zhu, L., Shen, D., Luo, K.H. (2020) A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods, *Journal of Hazardous Materials*, 389, 122102. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122102>

Authors Information

송명기 (국립목포대학교 환경공학과 연구교수)
 이현지 (국립목포대학교 환경공학과 학부과정연구원)
 오세호 (국립목포대학교 환경공학과 박사과정연구원)
 박채형 (국립목포대학교 환경공학과 석사과정연구원)
 전운화 (국립목포대학교 환경공학과 학부과정연구원)
 배민석 (국립목포대학교 환경공학과 교수)