

HS-SPME 방식에 기초한 물 중 VOC 성분의 분석기법에 대한 연구: 3가지 실험 조건의 변화와 분석감도의 관계

박신영¹ · 김기현^{1*} · 양혜순² · 하주영² · 이기한¹ · 안지원¹

¹세종대학교 지구환경과학과, ²삼성전자주식회사 생활가전 사업부
(2008. 1. 23. 접수. 2008. 4. 2. 승인)

Determination of VOC in aqueous samples by the combination of headspace (HS) and solid-phase microextraction (SPME)

Shin-Young Park¹, Ki-Hyun Kim^{1*}, H.-S. Yang², Joo-Young Ha², Ki-Han Lee¹ and Ji-Won Ahn¹

¹Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University,

²Samsung electronics co., LTD. digital appliance division

(Received January 23, 2008; Accepted April 2, 2008)

요 약: SPME 분석기법은 헤드스페이스(Headspace: HS) 방식으로 기체상태의 흡착을 유도하거나, 액상시료에 직접 접촉하는 방식으로 분석대상 물질을 추출할 수 있다. 본 연구에서는 CAR/PDMS fiber를 이용하여, 액상시료의 VOC 분석을 시도하였다. 3 가지 변수 (흡착온도, 흡착시간, 교반여부)의 강약을 동시에 감안한 8가지 조합조건에서 분석효율을 조사하였다. (1) 용출온도: 30 대비 50°C. (2) SPME fiber 시료노출 시간: 10과 30 min. (3) 교반적용 여부: 무 교반 대비 1200 rpm. 8가지의 조합형 분석조건에서 HS-SPME 방식을 적용하여 분석한 결과, S50-30 (stirring speed: 1200 rpm, exposure temp: 50°C, exposure time: 30 min)에서 가장 분석효율이 높게 나타났다. 가장 좋은 감도를 보인 S50-30방식의 분석 회수율을 GC에 직접주입하는 방식을 임의의 기준으로 평가하였을 때, 성분에 따라 상대 회수율이 45.5~68.5%로 나타났다. 본 연구의 결과, 3가지 변수 중에서 교반여부는 검량 특성을 결정짓는 가장 중요한 인자로 나타났다.

Abstract: The application of solid phase microextraction (SPME) is generally conducted by directly immersing the fiber into the liquid sample or by exposing the fiber in the head space (HS). The extraction temperature, the time of incubation, and application of stirring are often designated to be the most important parameters for achieving the best extraction efficiencies of HS-SPME analysis. In this study, relative importance of these three analytical parameters involved in the HS-SPME method is evaluated using a polydimethylsiloxane/carboxen (PDMS/CAR) fiber. To optimize its operation conditions the competing relationships between different parameters were investigated by comparing the extraction efficiency based on the combination of three parameters and two contrasting conditions: (1) heating the sample at 30 vs. 50 C, (2) exposing samples at two durations of 10 vs. 30 min, and (3) application of stirring vs. no stirring. According to our analysis among 8 combination types of HS-SPME method, an extraction condition termed as S50-30 condition ((1) 1200 rpm stirring, (2)

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-499-9151 Fax : +82-(0)2-499-2354

E-mail : khkim@sejong.ac.kr

50°C exposure temp, and (3) 30 min exposure duration) showed maximum recovery rate of 45.5~68.5% relative to an arbitrary reference of direct GC injection. According to this study, the employment of stirring is the most crucial factor to improve extraction efficiency in the application of HS-SPME.

Key words : headspace, solid phase microextraction, temperature, exposure time, stirring

1. 서 론

휘발성 유기화합물질(Volatile Organic Compounds: VOC)은 여러 가지 환경매체의 오염 양상을 파악하는 중요한 식별인자로 활용할 수 있다. 액상 매체에 VOC 성분이 함유되었을 경우, 이들 성분의 분석은 여러 가지 처리(현장 시료의 채취 및 초기처리, 시료 전처리, 시료의 추출, 검출, 정량) 단계를 적용함으로써, 최종적인 분석결과를 산출할 수 있다.¹ 이러한 여러 가지 단계적 접근 중에서도 시료분석의 직전 단계에서 최종적인 처리방식으로 막설치 질량분석법(Membrane Inlet Mass Spectrometry: MIMS), 막추출 흡착법(Membrane Extraction with a Sorbent Interface: MESI), 액상-액상 추출법(Liquid-Liquid Extraction: LLE), 액상미량 추출법(Liquid-Phase Microextraction: LPME), 고체상동적 추출법(Solid-Phase Dynamic Extraction: SPDE), 고체상미량 추출법(Solid-Phase Microextraction: SPME) 등을 다양하게 적용하고 있다.^{1,3}

이러한 처리방법 중에서 SPME는 분배계수에 의한 평형 분배기법을 기본원리로 하는 추출법에 해당한다. 이러한 방식은 휘발성이나 준휘발성 물질의 분석에 모두 적용할 수 있다.⁴ SPME 방식은 1989년 Pawliszyn에 의해 처음 소개된 이후, 현재까지 3,000편 이상의 논문에서 연구주제로 다루어졌다.⁵ 분석과정의 간편성과 빠른 분석시간으로 인해, 현재도 그 사용 범위가 점차 확대되는 실정이다.⁶ S-SPME (Head Space-Solid Phase Microextraction: HS-SPME) 분석기술은 음식, 향료, 의학, 생물학, 환경과학 분야에서 다루는 매체를 대상으로 적용이 가능하다.² 또한 SPME 방식의 분석은 다양한 종류(음용수, 과일, 야채, 기름, 토양, 지하수, 해수, 폐기물 슬러지 등)의 시료에까지 적용이 가능하다.^{3,7,8}

SPME 방식은 헤드스페이스(Head Space: HS) 방식으로 기체상태의 흡착을 유도하거나, 액상시료에 fiber를 직접 담구는 방식으로 분석대상 물질의 추출을 유도할 수 있다. 선행 연구자들에 의하면(성분에 따른 차이가 있지만) SPME를 시료에 직접 담그는 방식보

다. HS 방식과 연계할 때 분석 효율이 더 높게 나타난다.⁹ HS-SPME 방식을 적용할 때, 다양한 변수들이 분석결과에 영향을 미치는 인자로 작용한다. 우선, HS 방식에서 HS와 시료의 부피분율의 차이가 분석의 결과에 영향을 미치는 요인으로 작용할 수 있다. 이미 트리메틸아민 성분을 이용한 선행연구에서, HS/Sample의 부피분율의 변화에 따른 분석특성을 비교한 바 있다.¹⁰ 또한, SPME 방식의 적용에 있어, fiber의 선택 여부가 분석결과에 영향을 미칠 수 있다. (SPME fiber의 특징은 크게 극성과 무극성으로 구분할 수 있다.) 또한, 흡착제의 종류에 따른 극성세기의 차이나 흡착제의 코팅 두께 차이에 의해서도 분석결과가 다르게 나타날 수 있다.¹

현재 분석에 사용하는 SPME fiber의 종류로는 (1) 무극성인 polydimethylsiloxane (PDMS), (2) 극성인 polyacrylate (PA), carbowax divinylbenzene (CW/DVB), carbowax templated resin (CW/TPR), (3) 혼합형태인 PDMS/DVB, carboxen/PDMS (CAR/PDMS), DVB/CAR/PDMS 등이 있다. SPME fiber의 종류가 다양한 만큼 fiber 방식의 분석에 적합한 성분들의 범위가 각각 다양하게 나타나기도 한다. 따라서, SPME 방식을 적용하는 데 있어, 분석에 가장 적합한 fiber를 찾는 연구가 매우 중요하다.^{4,11} 일반적으로, 액상 시료 중 VOC의 분석에는 CAR/PDMS과 DVB/CAR/PDMS로 코팅한 SPME fiber를 많이 사용하는 편이다.^{6,12} DVB/CAR/PDMS는 상대적으로 고분자 물질에서, CAR/PDMS는 저분자 물질에서 분석효율이 높은 것으로 알려져 있다.¹³ 실제로 SPME 분석을 위해 fiber의 감도만이 아니라, 분석대상 성분들 간의 간섭, 시료 탈착의 용이성, 파과점, fiber의 수명 등을 포괄적으로 고려할 필요가 있다. HS-SPME 방식으로 액상 시료를 분석할 때에는 fiber의 선택 외에도 HS의 흡착효율을 최적화를 위한 물리적인 조건을 설정하는 것이 중요하다. 예를 들어, 시료의 교반여부 또는 교반속도, 시료흡착 온도, 시료흡착 시간 등을 위시한 물리적 조건들이 분석결과에 포괄적으로 영향을 미칠 수 있다.

본 연구에서는 액상시료의 VOC를 CAR/PDMS

fiber (Supelco, USA)와 HS-SPME 방식을 적용하여 분석할 때, 최적의 조건을 도출하기 위한 예비연구를 수행하였다. 본 연구에서는 시료의 추출에 가장 중요한 3 가지 변수 (흡착온도, 흡착시간, 교반여부)의 적용조건에 따른 가장 효율적인 분석기법을 도출하기 위하여 다양한 비교실험을 실시하였다.

2. 연구 방법

2.1. 표준시료의 준비 및 분석시스템 기본조건

검량을 위한 액상표준시료는 EPA VOC Mix 2 (Supelco)를 기준으로 13가지 개별 VOC 성분들을 조사대상으로 설정하였다. Table 1에는 이들 성분들의 기본적인 정보를 제시하였다. 향후 이들 개별성분들은 Table 1의 약칭을 중심으로 호명하였다. 2000 ng/μL 수준의 원표준시료는 각각 200, 100, 50 배씩 희석조제하여, 세 가지 작업용 표준시료 (10, 20, 40 ng/μL 수준의 세가지 농도)로 사용하였다. 본 연구에서 최고 검량범위로 설정한 40 ng 수준까지 검량곡선의 직선성은 높게 유지되는 것으로 나타났다.

Table 2에는 직접 GC에 주입하는 방식을 적용한 표준시료 분석의 기본정보를 제시하였다. 분석 시스템으로는 GC-FID (gas chromatograph-flame ionization detector: DS 6200, Donam, Korea)를 사용하였다. 표 3에는 HS-SPME 방식을 적용한 분석기본정보를 제시하였다. SPME fiber는 75 μm 두께로 코팅한 CAR/PDMS (Supelco, USA)를 분석에 사용하였다. 검량을

위한 표준시료의 준비는 22 mL 바이얼(Supelco)을 사용하였다. 22 mL 바이얼에 10 mL 만큼 증류수를 채운 후, 테플론 재질의 septum형 캡으로 바이얼을 밀폐하였다. 그리고, 시린지를 사용하여 각 농도대별로 일정량 (1 μL)의 액상 표준시료를(증류수가 들어있는) 22 mL 바이얼에 주입하는 하여 검량을 실시하였다.

위에 제시한 분석조건을 적용하여 방해물질에 의한 영향을 확인하였다. 실제시료에 표준시료를 주입하여 실제시료와 비교평가한 결과, 방해물질이 존재하지 않는 것을 확인하였다.

2.2. 시료흡착조건의 선택

본 연구에서는 VOC분석에 SPME 방식을 적용할 때, 최적의 분석조건을 찾기 위하여 3가지 인자((1) 온도, (2) 노출시간, (3) 교반여부)의 강약 또는 장단조건을 중심으로 비교 분석조건을 설정하였다. SPME를 이용한 분석대상 성분의 흡착효율을 이들 3가지 변수의 조건을 동시에 대조함으로써, 총 8가지의 조합을 도출하였다: (S30-10에서 N50-30까지 총 8가지의 분석조건은 Table 4 참조). 이 때, 각각의 분석은 본 연구에 사용한 분석시스템의 사양을 고려하여, 이들 변수의 영향을 효율적으로 조사할 수 있게 진행하였다. (1) 온도의 영향을 알아보기 위해, 가장 상온상태에 가까우며 heating 시스템으로 등온 상태의 유지가 가능한 30°C를 저온조건으로 선택하였다. 30°C에 대비한 고온기준으로는 수증기가 발생하지 않는 범위 (수증기가 발생하여 fiber에 손상을 주는 것을 막기 위해)에

Table 1. The basic characteristics of the main target VOCs investigated in this study

Order	name		Formula	Number of C	MW	DL (ppb)
	Full name	Short name				
1	Benzene	B	C ₆ H ₆	6	78	0.05
2	Toluene	T	C ₆ H ₅ CH ₃	7	92	0.04
3	Ethylbenzene	EB	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	8	106	0.04
4	m,p-Xylene	m,p-X	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	16	106	0.04
5	o-Xylene	o-X	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	8	107	0.02
6	Styrene	S	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	8	106	0.04
7	Bromobenzene	BB	C ₆ H ₅ Br	6	157	0.07
8	1,3,5-Trimethylbenzene	1,3,5-TMB	(CH ₃) ₃ C ₆ H ₆	9	124	0.04
9	1,2,4-Trimethylbenzene	1,2,4-TMB	(CH ₃) ₃ C ₆ H ₇	9	124	0.04
10	p-Isopropyltoluene	p-IPT	C ₁₀ H ₁₄	10	134	0.04
11	n-Bromobenzene	n-BB	C ₁₀ H ₁₄	10	134	0.04
12	1,2,4-Trichlorobenzene	1,2,4-TCB	Cl ₃ C ₆ H ₃	6	181.5	0.09
13	Naphtalene	NAP	C ₁₀ H ₈	10	128	0.06
14	1,2,3-Trichlorobenzene	1,2,3-TCB	Cl ₃ C ₆ H ₃	6	181.5	0.1

Table 2. The basic calibration conditions of GC/FID with direct GC injection

(a) Absolute amount of VOC standard for the application of direct GC injection (DIR)

Standard conc. ng/ μ L	Calibration point	Injection volume μ L	Absolute amount ng
10	1	1	10
20	2	1	20
40	3	1	40

(b) Operation conditions

Column info.	DB-VRX (Length: 60 m, ID: 0.32 mm, Film thickness: 1.8 μ m, J&W)		
GC info.	DS 6200 GC		
initial oven Temp	50°C	Total Time	40 min
initial hold Time	5 min	injector Temp	250°C
rate	6°C · min ⁻¹	Detector Temp	240°C
final oven Temp	230°C	carr flow	1.15 mL · min ⁻¹
final hold Time	5 min	split flow	15.6 mL · min ⁻¹

Table 3. The basic calibration conditions of calibration with HS-SPME method

(a) Absolute amount of VOC standard mixed in a 10 mL distilled water

Standard conc. ng/ μ L	Calibration point	Injection volume μ L	Absolute amount ng
10	1	1	10
20	2	1	20
40	3	1	40

(b) Basic information of SPME method and sampling method

	SPME (CAR-PDMS)	Sample information	
film thickness	75 μ m	vial volume	22 mL
desorb time	10 min	sample volume	10 mL
desorb temp	250°C		

Table 4. An experimental scheme for the comparison between direct injection (DIR) and 8 combination types of SPME application

EXP order	Type	Method short name	stirring (1200 rpm)	exposure temp (°C)	exposure time (min)	Exp date
1	Direct injection	DIR ^{a]}	NA	NA	NA	
2		S30-10 ^{b]}	Yes	30	10	2007-07-19
3		S30-30	Yes	30	30	2007-07-23
4		S50-10	Yes	30	10	2007-07-24
5	HS-SPME	S50-30	Yes	30	30	2007-07-25
6		N30-10	NO	30	10	2007-07-19
7		N30-30	NO	330	30	2007-07-20
8		N50-10	NO	30	10	2007-07-24
9		N50-30	NO	30	30	2007-07-25

a] DIR: direct injection

b] All the data are classified by three criteria: (a) Stirring effect; (b) exposure temp; and (c) exposure time (For instance, S30-10: S=1200 rpm stirring; 30=30°C exposure; and 10= 10 min exposure)

서 상대적 고온인 50°C 조건을 설정하였다. (2) SPME fiber를 시료에 노출하는 시간은 추출 효율의 증감을 비교할 수 있게, 10과 30 min으로 설정하였다. (3) 세 번째 변수인 교반의 여부에 의한 분석효율을 평가하기 위해, 교반의 적용 유, 무로 구분하였다. 교반을 적용할 경우(선행연구결과를 참조하여), 교반의 영향이 뚜렷하게 나타나는 1200 rpm 조건으로 교반을 가하였다. 이들 8가지 분석조건들은 Table 4에 제시한 약칭(교반여부-온도-시간) 방식으로 조건을 비교할 수 있게 제시하였다.

모든 시료의 분석은 HS-SPME 방식의 8가지 설정 조건의 차이를 제외한 모든 분석조건을 동일하게 유지하였다. 모든 시료는 10 mL 용량의 증류수에 일정량의 표준시료를 주입하여 조제한 후, 밀봉하고 5분 동안 등온상태를 유도하였다. 모든 시료는 이러한 전처리 과정을 거쳐, 시료의 온도를 동일하게 유지한 상태에서 흡착을 유도하였다. S50-30 방식으로 분석한 액상시료 10 mL를 기준으로 평가한 검출한계는 ppb 농도 기준으로 0.04(toluene, ethylbenzene, xylene, styrene)에서 0.05(benzene) 수준으로 나타났다. 이들 주요 5가지 VOC 성분들 외에 표준시료에 함유된 기타 성분들

도 대체로 역시, 검출한계 값이 0.10 ppb 이하 수준을 유지하였다. 검출한계 평가 조건과 동일하게 S50-30 방식으로 재현성을 평가한 결과, benzene (5.68%), toluene (3.08%), ethylbenzene (2.19%), xylene (1.81%), styrene (1.39%) 수준으로 나타났다. 또한, BTEXS 외에 상대적으로 성분을 제외한 비교적 고분자 성분들의 재현성도 5% 내외 수준으로 나타났다.

3. 연구결과

3.1. 직접주입 검량대비 SPME 검량 방식의 상대적 회수를 비교

본 연구에서는 8가지 HS-SPME 방식을 적용하여, 액상시료에 함유된 VOC를 분석할 때, 시료의 흡착조건에 따른 분석특성을 비교분석하고자 하였다. 액상시료를 GC로 직접 주입하는 방식에 대비하여 HS-SPME 방식에 기초한 8가지 분석조건별 회수율을 비교할 수 있게 각 방식으로 산출한 검량기울기를 Table 5에 제시하였다. 따라서 이들 8가지의 HS-SPME 자료를 직접 주입 (DIR)을 통해, 확보한 검량결과에 대비해 줌으로써 8가지 방식의 상대적 회수를 및 분석의

Table 5. The result of VOC calibration derived by both direct injection (DIR) and 8 combination types of HS-SPEM method
(a) Absolute slope values derived for BTEXS

Order	method	B	T	EB	m-X	S
1	DIR	25709	26176	27558	28638	29309
2	S50-30	13360	16239	15991	18207	19668
3	S30-30	14148	16538	15351	16811	16712
4	S50-10	10352	13741	13709	15069	15097
5	S30-10	12470	15161	14242	15495	12862
6	N50-30	10946	12331	10890	11704	12336
7	N30-10	10214	11209	10806	11465	8409.3
8	N30-30	4425	5347	5185	5740	5523
9	N50-10	5030	6270	5851	6356	5434

(b) Absolute slope values of individual VOC (other than BTEXS)

Order	method	BB	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	p-IPT	n-BB	1,2,4-TCB	NAP	1,2,3-TCB	Avg. slope
1	DIR	15211	27630	28148	29252	29069	14422	32491	14337	25227
2	S50-30	10426	18330	18433	17738	18854	9570	14785	8819	15417
3	S30-30	8288	15929	15121	15420	15536	5516	6228	5256	12835
4	S50-10	7171	14581	14549	14170	14752	6307	9383	5310	11861
5	S30-10	5905	14813	13252	14399	14437	3767	3034	3146	10999
6	N50-30	6050	13560	13152	13399	13992	5584	6536	4570	10388
7	N30-10	3628	10525	9272	10640	10373	1961	1764	1823	7853
8	N30-30	2638	6314	6352	6479	7408	3180	4494	2736	5063
9	N50-10	2544	6084	5683	6356	6886	2125	2764	2159	4888

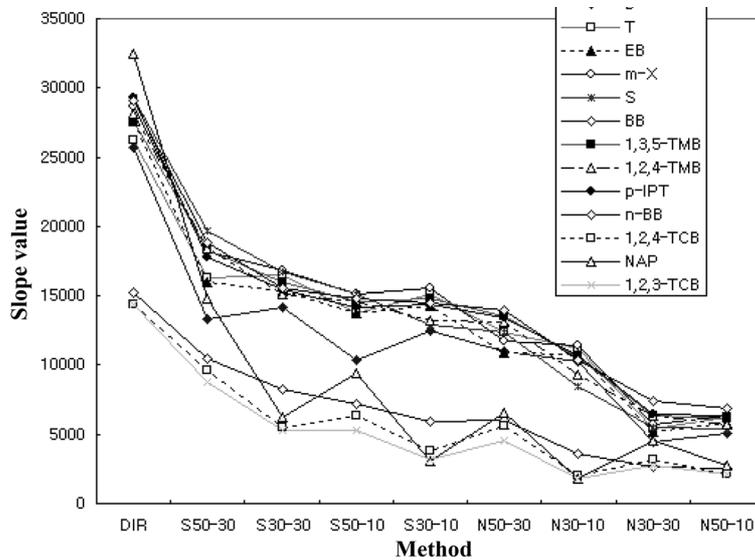


Fig. 1. Comparison of analytical sensitivity between 8 combination of SPME-based extraction treatments for the analysis of aromatic VOC: all SPME-based results are compared against the direct (DIR) GC injection method.

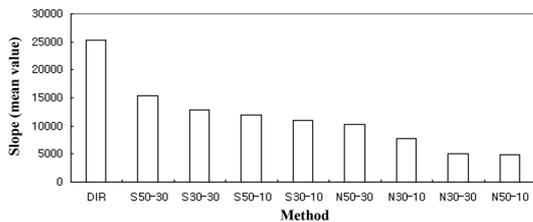


Fig. 2. Comparison of analytical sensitivity between different extraction treatments for SPME: the mean values of calibration slopes are derived for 8 treatment methods by combining all 13 compounds.

적정성을 평가하고자 하였다.

GC에 직접 액상표준시료를 주입하는 방식과 HS-SPME에 기초하여 8가지 방식으로 비교한 분석결과를 Fig. 1에 동시에 제시하였다. 이러한 비교결과에 의하면 HS-SPME를 이용한 8가지 비교 분석결과에서는 50°C, 30분 노출, 교반적용(1200 rpm)을 가한 S50-30 조건에서 최적의 흡착이 이루어지는 것으로 나타났다. Table 2에는 각 방법별로 모든 성분들을 취합하여 기울기의 평균을 산출한 후, 분석조건별 결과를 비교제시하였다. 그 결과, 13가지 성분들 전체를 평균으로 볼 때, 상대적인 감도의 순서대로 나열하면 S50-30>

Table 6. Recovery rates of 8 different HS-SPME method are computed for each individual VOC through a normalization against the direct GC injection method

EXP order	Short name	B	T	EB	m-X	S	BB	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	p-IPT	n-BB	1,2,4-TCB	NAP	1,2,3-TCB
1	DIR*	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	S50-30	0.52	0.62	0.58	0.64	0.67	0.69	0.66	0.65	0.61	0.65	0.66	0.46	0.62
3	S30-30	0.55	0.63	0.56	0.59	0.57	0.54	0.58	0.54	0.53	0.53	0.38	0.19	0.37
4	S50-10	0.40	0.52	0.50	0.53	0.52	0.47	0.53	0.52	0.48	0.51	0.44	0.29	0.37
5	S30-10	0.49	0.58	0.52	0.54	0.44	0.39	0.54	0.47	0.49	0.50	0.26	0.09	0.22
6	N50-30	0.43	0.47	0.40	0.41	0.42	0.40	0.49	0.47	0.46	0.48	0.39	0.20	0.32
7	N30-10	0.40	0.43	0.39	0.40	0.29	0.24	0.38	0.33	0.36	0.36	0.14	0.05	0.13
8	N30-30	0.17	0.20	0.19	0.20	0.19	0.17	0.23	0.23	0.22	0.25	0.22	0.14	0.19
9	N50-10	0.20	0.24	0.21	0.22	0.19	0.17	0.22	0.20	0.22	0.24	0.15	0.09	0.15

*DIR: direct injection

S30-30>S50-10>S30-10>N50-30>N30-10>N30-30>N50-10로 나타났다. 이러한 특성은 조사대상인 대부분의 VOC에서 일관성 있게 나타났다. Table 6에는 8가지 HS-SPME 방식을 적용한 분석결과의 회수율을 (임의의 절대기준인) 직접 주입 방식을 기준으로 제시하였다. 이 때, 가장 높은 감도를 보인 S50-30 방식의 검량기울기는 GC에 직접주입(DIR) 방식으로 검량한 기울기에 비해 약 45.5~68.5% 수준의 회수율을 유지하였다. 결과적으로 S50-30의 조건으로 SPME 방식을 적용할 경우(직접주입에 대비하여) 50% 이상의 회수율로 VOC의 정량분석을 하는 것이 가능하다.

Fig. 3에는 Table 6에서 가장 좋은 감도를 보인 상위 3개 조건의 분석회수율 결과를 성분별로 구분할 수 있게 그래프로 제시하였다. 개별 성분들의 분석 회수율을 비교해 본 결과, S50-30 조건을 적용한 분석결과에서는 naphthalene 성분을 제외한 13가지 성분들의 회수율이 비교적 비슷한 수준으로 나타났다. 그러나 S30-30과 S50-10 조건은 고분자화합물인 trichlorobenzene 성분의 회수율이 다소 떨어지는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 이들 두 가지 분석방법에 국한된 것이 아니라, S50-30 방식을 제외한 7가지 HS-SPME 방식에서 거의 동일하게 나타났다. 또한, 8가지 HS-SPME 방식으로 분석한 결과, 13가지 분석 대상 성분들 중에서 naphthalene 성분은 회수율이 다른 성분들에 비해 평균적으로 26~80% 정도 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해, CAR/PDMS fiber를 사용하는 SPME 방식으로 이들 성분을 분석할 때는 성분별 회수율의 차이에 대한 특성을 감안할 필요성을 확인할 수 있다.

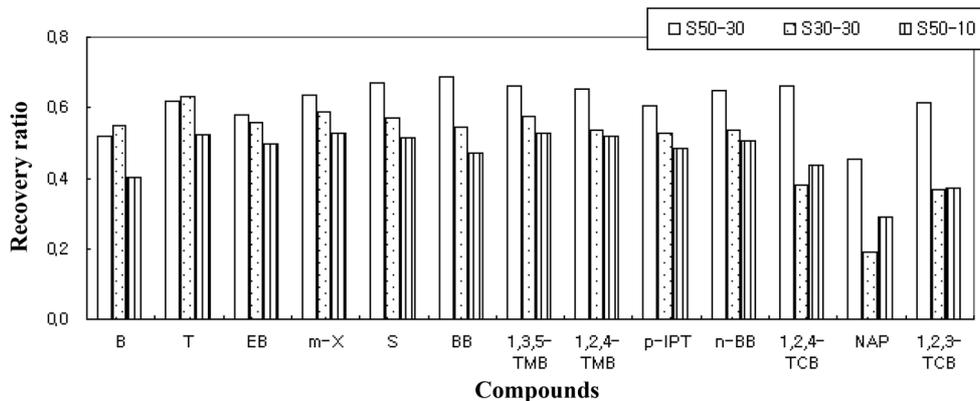


Fig. 3. comparison of 3 HS-SPME method types with the highest recovery rates: slope values of three methods are shown after being normalized to direct GC injection method for all 13 compounds.

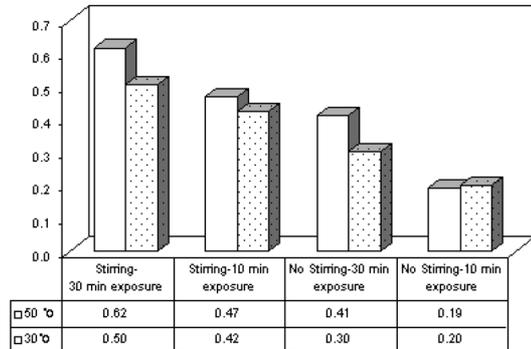


Fig. 4. The effects of temperature on SPME-based VOC analysis are shown as normalized calibration slope values: Normalized calibration slope values are compared to emphasize the effect of a single variable (temperature).

3.2 HS-SPME 검량방식에 대한 온도상승효과의 비교

Fig. 4에는 HS-SPME 방식에 기초한 흡착유도 단계의 온도차이가 감도에 미치는 영향을 비교 제시하였다. 100 μm 두께의 PDMS fiber로 온도변화에 따른 분석효율을 평가한 선행 연구 결과(분석대상성분: benzene, toluene, p-xylene, propylbenzene, butylbenzene, naphthalene)들을 보면, 20~60°C범위로 설정한 조건에서 흡착효율의 변화가 크지 않은 것으로 나타났다.⁹ 이에 반해, PDMS/DVB fiber를 사용하여 PHAs를 분석한 경우, 10~25°C 조건 중에서 20°C 에서 가장 좋은 흡착효율을 보여주었다.¹¹

Fig. 4에는 온도효과를 중심으로 비교할 수 있게 표

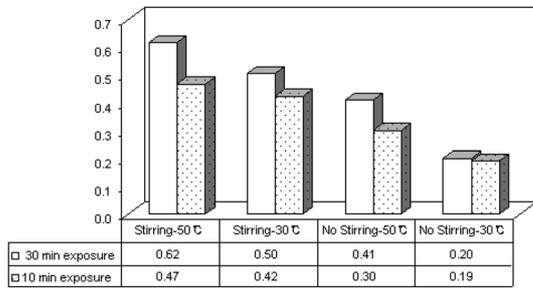


Fig. 5. The effects of equilibration time on SPEM-based VOC analysis are shown as normalized calibration slope values: Normalized calibration slope values are compared to emphasize the effect of a single variable (exposure duration).

6에 산출한 성분들의 회수율을 비교하였다. 총 3가지 변수 중에서 두 가지 조건(교반 여부, 흡착시간)을 동일하게 유지한 상태에서 흡착온도에 따른 회수율의 차이를 비교하였다. 온도변화에 따른 회수율 차이를 비교한 결과, 50°C 분석조건 일 때, 30°C 조건에 비해 1~12% 높은 수준으로 나타났다. 비록 50°C 조건에서 30°C 보다 회수율이 크게 나타났지만, 이러한 차이의 유의성을 확인해 볼 필요가 있다. 실제로 온도조건변화에 의한 분석결과의 차이를 t-test를 통해 확인해 본 결과, 온도 조건에 의한 분석결과의 차이는 단측검정의 결과, 통계적으로 유의하지 않은 것으로 나타났다($P=0.293$).

3.3. HS-SPME 검량 방식에 대한 흡착시간의 효과

Fig. 5에는 앞서 제시한 비교방식과 유사하게 흡착시간의 장단을 주 기준으로 VOC 분석(HS-SPME)의 감도차이를 비교하였다. PDMS/DVB fiber를 사용하여 PHAs를 분석한 선행연구¹¹에서는 흡착시간을 변화(10, 20, 30, 35, 40 min) 시켜주면서 흡착효율을 평가하였다. 그 결과, 분자량이 적은 시료의 경우, 20 min 부터 높은 분석효율을 일정하게 유지하다. 또한, 분자량이 큰 성분들은 각각 35 min부터 분석 효율이 일정하게 유지하는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 흡착온도와 교반조건이 동일하게 짝을 이루는 4 가지 방식의 분석조건들 간에 흡착시간의 차이에 따른 감도차이를 비교하였다. 그 결과, 흡착시간에 따른 회수율은 30 min 동안 흡착하는 조건이 10 min으로 유지한 경우에 비해 평균적으로 1~15% 수준으로 높게

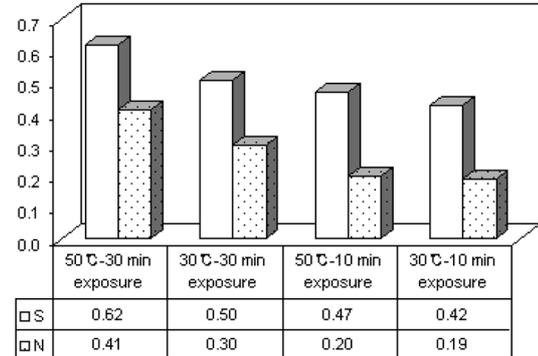


Fig. 6. The effects of stirring on SPEM-based VOC analysis are shown as normalized calibration slope values: Normalized calibration slope values are compared to emphasize the effect of a single variable (stirring).

나타났다. 이들 회수율 결과를 t-test로 평가한 결과, 흡착시간에 의한 분석효율 차이가 있을 확률은 미미한 것으로($P=0.2251$) 나타났다. 이러한 결과를 통해서, CAR/PDMS fiber를 사용할 경우, 흡착시간을 30 min으로 설정하였을 때, 분석효율이 상대적으로 높게 나타나지만 그 차이는 유의하지 않은 것으로 나타났다.

3.4. HS-SPME 검량 방식에 대한 교반여부의 효과

Fig. 6에는 교반여부를 주기준으로 VOC 분석(HS-SPME)의 감도차이를 비교하였다. 흡착온도와 흡착시간이 동일하게 짝을 이루는 4가지 유형의 분석조건들 간에 교반여부의 차이에 따른 감도차이를 비교하였다. 분석조건별 결과들을 비교한 결과, 교반 여부에 따라 회수율 값의 차이가 큰 폭으로 나타났다. 두 가지 방법들 간의 회수율은 평균적으로 20~27% 정도 차이를 보였다. 이 때 50°C 조건에서 10 min 간 흡착한 경우, 교반에 의한 효과가 27%로 가장 크게 나타났다. 회수율 자료를 t-test로 평가한 결과, 교반에 의한 영향이 있을 확률은 유의한 수준으로 나타났다($P=0.0066$). 이러한 결과를 통해, 본 연구에서 정한 3가지 변수들(흡착온도, 흡착시간, 교반여부) 중에서 교반여부에 의한 분석효율의 차이가 가장 유의한 것을 확인할 수 있다. 또한 본 연구조건과 같이 CAR/PMDS fiber를 사용하여 VOC를 분석할 때, 교반에 의한 영향이 여러 가지 변수들 중에서 가장 효과적인 인자라는 것을 추정할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 CAR/PDMS fiber 방식을 적용한 액상시료의 VOC 분석에서 시료의 흡착조건에 따른 분석특성의 차이를 평가하였다. 이를 위해, 검량을 위한 액상표준시료는 13가지 성분을 포함하는 EPA VOC Mix 2(Supelco)를 사용하였다. 시료의 흡착조건은 세 가지 변수(흡착온도, 흡착시간, 교반여부)의 강약을 기준으로 총 8가지의 조합을 설정하였다. 그리고 각 변수들의 조합방식에 따른 분석결과의 차이를 평가하였다.

HS-SPME 방식을 8가지 분석조건으로 적용하여 분석한 결과, S50-30(stirring speed: 1200 rpm, exposure temp: 50°C, exposure time: 30 min)에서 가장 분석효율이 높게 나타나는 것을 확인하였다. 가장 좋은 감도를 보인 S50-30방식의 회수율을 GC에 직접주입하는 방식으로 도출한 결과에 대비하여 성분에 따라 45.5~68.5% 회수율을 보였다. 결과적으로 S50-30의 조건으로 SPME 방식을 적용할 경우(직접주입에 대비하여 50% 이상의 회수율로) 비교적 안정적으로 VOC 정량분석을 제시하는 것이 가능하였다. 가장 높은 감도를 보인 S50-30 조건의 분석결과에 따르면, 13가지 분석대상 성분별 회수율의 차이는 미미했다. 그러나, S50-30 방식을 제외한 조건에서는 상대적으로 고분자 화합물인 trichlorobenzene 성분의 회수율이 20~40% 정도 다소 낮게 나타났다. 또한 naphthalene 성분은 모든 조건에서 분석회수율이 26~82% 정도 낮게 나타났다. 이러한 결과를 감안할 때, CAR/PDMS fiber를 선택하여 이 두 가지 성분을 분석할 때에는 이들의 회수율이 타 성분들에 비해 현저하게 떨어진다는 점을 유의해야 할 것이다.

분석조건에 영향을 미치는 각 변수의 적용여부(또는 강약)를 감안하여, 시료의 흡착에 영향을 미치는 변수들의 차이를 세부적으로 평가하였다. T-test를 통해 평가한 결과, 흡착온도와 흡착시간에 의한 분석회수율의 차이는 미미하게 나타나는 것을 확인하였다. 반면, 교반여부에 의한 효과는 통계적으로 유의하게 나타났다. 본 연구에서 적용한 분석조건을 기준으로 CAR/PDMS fiber로 VOC를 분석할 때, 이들 3가지 변수들 중에서 특히, 교반여부에 대해 신중히 고려해야 한다는 결론을 내릴 수 있다.

본 연구에서는 HS-SPME에 기초하여 시료흡착을 유도할 때, 처리조건에 의한 분석특성을 그에 대한 적용의 강약으로 구분하여 평가하였다. 향후 각각의 변

수적용 조건을 더 확대하여, 분석감도를 최적화하기 위한 조건을 지속적으로 연구할 필요가 있다. 또한, 분석대상 물질을 확대하여, 성분별 분석경향을 더 세부적으로 파악하는 것이 중요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문의 연구를 지원한 삼성전자에 심심한 사의를 표하는 바이다. 좋은 지적을 아끼지 않으신 심사자분들에게 감사의 말씀을 전하는 바이다.

참고문헌

1. W. Wardencki and J. Curylo, J. Namiećnik, *Journal of biochemical and biophysical methods*, **70**(2), 275-288(2007).
2. K. Demeestere, J. Dewulf, B. D. Witte and H. V. Langenhove, *Journal of chromatography A*, **1153**(1-2), 130-144(2007).
3. D. A. Lambropoulou, I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, *Journal of chromatography A*, **1152**(1-2), 70-96(2007).
4. 김종훈, 이경민, *한국분석과학회지*, **20**(3), 237-245(2007).
5. E. E. Stashenko and J. R. Martínez, *Journal of biochemical and biophysical method*, **70**(2), 235-242(2007).
6. W. J. Gaca and G. Wejnerowska, *Talanta*, **70**(5), 1044-1050(2006).
7. 정경미, 정미숙, 김미경, 김건희, *한국식생활문화학회지*, **22**(2), 245-253(2007).
8. C. M. Bravo-Linares, S. M. Mudge and R. H. Loyola-Sepulveda, *Marine pollution bulletin*, **54**(11) (2007).
9. M. Llompart and K. M. Fingas, *Chromatography A*, **824**(1), 53-61(1998).
10. 김만구, 박수미, 정탁교, 장미옥, 이철원, 이민도, 한진석, *한국냄새환경학회지*, **5**(4), 226-236(2006).
11. M. C. Wei and J. F. Jen, *Talanta*, **72**(4), 1269-1274(2007).
12. C. Jhang, M. Qi, Q. Shao, S. Zhou and R. Fua, *Journal of Pharmaceutical And biomedical analysis*, **44**(2), 464-470(2007).
13. N. Luiz, *Journal of chromatography A*, **985**(1-2), 93-98(2003).