

The Evaluation of Solid-Phase Microextraction(SPME) Techniques for Analyzing Mixed Fuel Oxygenates and Products

이재선, 이시진, 장순웅

경기대학교 토목환경공학부 환경공학과

e-mail : soilbank@empal.com

<요 약 문>

Solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography/headspace techniques(HS) and flame ionization detection (GC/FID) have been combined for determination of very polar compounds in water, including the widely used gasoline oxygenates and by-products. A relatively simple extraction method using a CAR/PDMS(75 μ m) SPME fiber was optimized for the routine analysis of gasoline oxygenates and by-products in groundwater and reagent water. A sodium chloride concentration of 25%(w/w) combined with an extraction time of 20 min provided the greatest sensitivity while maintaining analytical efficiency. Replicate analyses in fortified reagent and groundwater spiked with microgram per liter concentrations of gasoline oxygenates and by-products indicate quantitative and reproducible recovery of these and related oxygenate compounds. Method dynamic range was 50 μ g L-1 to 3000 μ g L-1 for gasoline oxygenates and by-products

key word : SPME, GC/FID, CAR/PDMS(75 μ m), gasoline oxygenates

1. 서 론

국내에서 1993년 무연휘발유 공급이 의무화되면서 MTBE와 Related Oxygenate Compounds(ethyl tert-butyl ether(ETBE), tert-amyl ethyl ether(TAME)) 사용이 본격화되어 2001년도 현재 MTBE 6.6-11.6 vol%의 비율로 휘발유에 혼합되고 있다. MTBE의 도입은, 매년 증가하는 자동차수에도 불구하고 대기 중의 일산화탄소를 오히려 감소시키는 등 대기오염의 저감에 공헌하고 있다. 그러나 국내에도 지하유류저장 탱크의 누유에 의한 토양 및 지하수 오염이 가속화되고 있어 MTBE에 의한 오염이 우려되는 실정이다. 이러한 이유로 MTBE와 Related Oxygenate Compounds의 실험이 많이 진행되고 있으나 오염물을 분석하는데 있어서 시료 중 분석물들의 함량이 매우 낮아서 농축이 필요할 때 시료 조제의 필요성이 있다. 시료 조제 단계에서는 추출, 분리에 의한 정제(CLEAN UP) 및 농축 과정이 있다. 일반적으로 사용되는 Soxhlet 추출법은 100여년 전 부터 활용되어 왔으며 이런 전통적인 시료 조제 방법은 유기 용매를 사용하는 추출 및 농축 등의 단계에 의해 분석 결과의 오차와 유해성 문제를 일으킨다. 미량분석에서 시료 중 분석물에 대한 정확한 분석결과를 얻기 위해 일반적으로 시료 채취와 조제

하는 데에 총 분석시간의 75%이상이 소요된다고 알려져 있다. 시료 조제 방법은 좋은 분석 성능, 즉 효율성(efficiency), 선택성(selectivity) 및 다양한 시료와 분석물에 대한 적용성을 가지고 있어야 한다. 1990년 Pawliszyn에 의해 고체상 미량 추출(solid-phase microextraction, SPME) 기법이 처음으로 소개되었다. 이 추출 기법은 기체나 액체시료에 화학평형을 근거로 하는 추출법이다. 액체-액체 추출(Liquid-liquid extraction, LLE)와는 달리 유기 용매를 사용하지 않으며 시료추출시간도 수 분에서 1시간 이내 정도로 신속하게 이루어지고 장치가 간단하게 이루어지기 때문에 분석물의 손실을 최소화할 수 있어 분석결과의 오차를 줄일 수 있다. 현재 많은 활용연구가 진행되고 있으며 그 응용범위는 공기나 물 토양 등과 같은 환경 시료 중 휘발성유기물질이나 반휘발성 유기물질의 분석뿐만 아니라 식품 및 의약품의 분석까지 응용되고 있다. 본 연구에서는 시료 상층부의 채취법(Headspace Solid-Phase Microextraction, HS-SPME)를 이용하여 MTBE, ETBE, TAME, by-products(tert-butyl alcohol:TBA tert-amyl alcohol:TAA) 최적의 분석조건을 Flame Ionization Detector(FID)를 통해 정량·정성 분석하였다.

2. 본 문

실험 재료 및 방법

본 연구를 위해서 사용된 기기로서 기체 크로마토그래피(GC)는 Agilent사의 Agilent 6890N Gas Chromatograph system을 사용하였으며, 검출기로는 FID를 사용하였다.

분석에 사용된 column은 HP 사의 HP-5를 사용하였다. 컬럼의 길이는 50m이며 내경은 0.25mm 이고 컬럼의 두께는 0.33 μ m를 사용하였다. 운반기체로는 99.999%의 질소를 사용하였다. GC의 분석조건은 운반기체로는 질소를 유속 1ml/min로 조절하여 사용하였고 make-up기체는 30ml/min으로 조절하고 컬럼의 온도는 초기 40 $^{\circ}$ C에서 5min유지하고 2 $^{\circ}$ C/min로 승온하고 60 $^{\circ}$ C에서 다시 5min을 유지하였다. 시료주입구의 온도는 270 $^{\circ}$ C이며 유출부의 온도는 270 $^{\circ}$ C로 하였다. 실험에 사용된 Standard는 Supelco 사의 MTBE, ETBE, TAME, TBA, TAA를 HPLC용 시약을 사용하였으며 각각 희석하여 MTBE의 경우는 100ppm ETBE, TAME, TBA, TAA 50ppm의 stock solution으로 사용하였으며 모든 시료는 각각을 0.5ppm으로 희석하여 120ml bottle에 담아서 실험을 모든 조건을 잡았다. 자력 교반기는 5로 맞추었으며 이때의 rpm은 정확히 알 수 없다. 시료의 온도는 항온조를 이용하여 20 $^{\circ}$ C로 고정하여 실험 하였다. 최적의 fiber를 찾기 위해서 대상물질의 극성과 휘발성을 고려하여 fiber를 선택하였다. Fiber의 선택을 위해서 fiber의 종류별로 20분 흡착시간을 정해서 fiber 별로 흡착량을 비교하였다. MTBE, ETBE, TAME, TBA, TAA는 염석효과를 위하여 25%의 NaCl(550 $^{\circ}$ C에서 30분간 처리)을 첨가하였다. 또한 대상물질의 pH=7로 고정하여서 실험을 하였다. 시료의 수착을 위해 SPME 장치는 Supelco 사(U.S.A.)의 SPME manual holder를 사용했으며, fiber 역시 Supelco 사의 fiber를 사용하였다.

3. 결 과

fiber 별 흡착 실험을 위하여 MTBE, ETBE, TAME, TBA, TAA 각각을 0.5ppm으로 혼합하고 NaCl 25%를 첨가 하고 흡착시간을 20분 탈착시간은 5분으로 하였다.

여러 종류의 fiber중에서 CAR/PDMS가 가장 높은 흡착량을 보였으며 다음으로 PDMS 100um >

DVB/PDMS > Polyacrylate 순서로 흡착량을 나타냈다(fig.1).

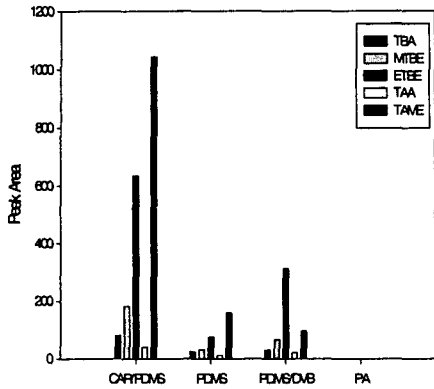


fig.1. fiber 별 흡착

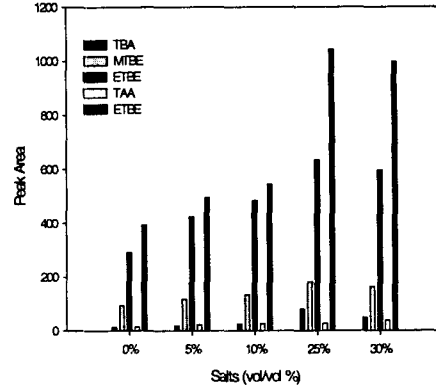


fig.2. 염농도에 따른 흡착량

시료 고체상미량추출법에서 염석효과를 보기 위하여 염화나트륨(NaCl) 0, 5, 10, 25, 30 %로 실험을 하였다. 각각의 0.5ppm의 시료를 CAR/PDMS(75 μ m)를 사용하여 분석하였으며 흡착시간은 10분 탈착시간은 5분으로 하였다. 전체적으로 염의 농도가 25%까지는 증가하다가 30%가 되면 감소하는 것으로 나타났다(fig2). 또한 염석효과와 교반의 따른 흡착량의 실험은 염의농도 25%와 교반을 실험 하였다. (fig3)에 보여 지는 것과 같이 static <static+stirred <static+salts <stirred+salts의 순으로 나타났으며 이것으로 stirred+salts 가장 많은 흡착량을 보인 것으로 나타났다.

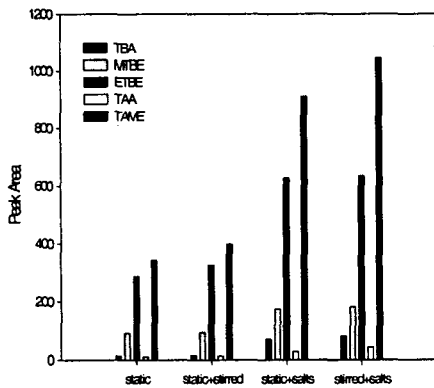


fig.3. 염석효과와 교반

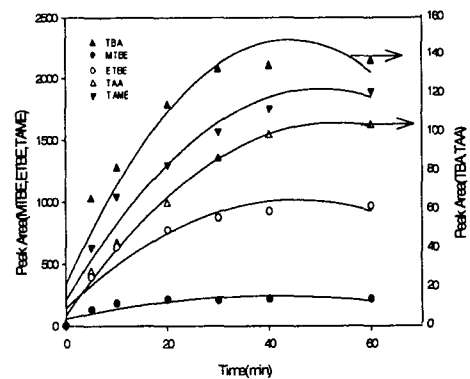


fig.4. 흡착시간의 결정

앞의 실험에서 CAR/PDMS로 결정을 하고 분석을 하기 위하여 fiber의 흡착시간의 결정을 위하여 실험을 진행하였다. MTBE, ETBE, TAME의 경우는 5분에서 10분 사이에 급격한 증가를 보이고 MTBE ETBE, TAME는 둔화되어 증가하는 것을 보였으며 TBA, TAA는 40분까지 증가를 하다가 이후로는 감소하는 것으로 나타났다(fig.4).

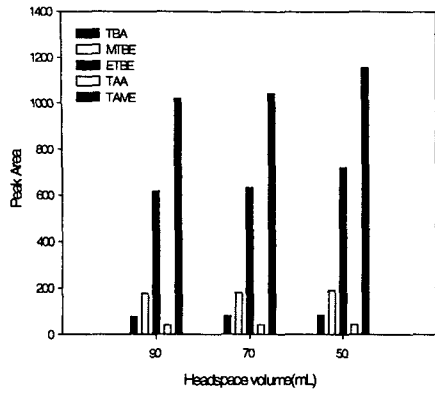


fig.5. 시료온도에 따른 흡착량

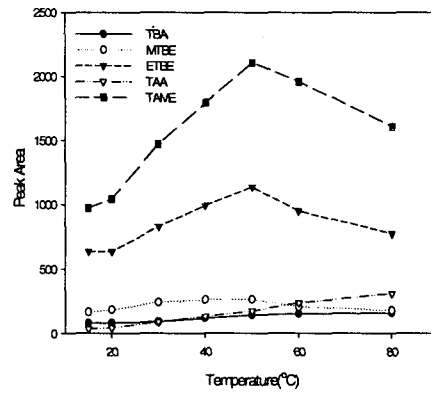


fig.6. Headspace 부피에 따른 변화

시료의 온도에 따른 흡착량의 변화는 (fig. 5)에서 보여지는 것과 같이 MTBE, ETBE, TAME는 50°C까지는 증가를 하다가 그 이상에서는 감소하는 것으로 나타났으며 TBA, TAA는 80°C까지 증가하는 것으로 나타났다.

동일한 액상농도(0.5ppm)에서 headspace의 부피에 따른 실험은 50~90ml로 증가함에 따라서 흡착량은 감소하는 것으로 나타났다(fig.6).

위의 실험조건에서의 MTBE, ETBE, TAME, TBA, TAA의 SPME의 분석에 최적조건은 fiber는 CAR/PDMS(75 μ m)이며 stirred+salts(25%), 흡착시간은 20분, headspace의 부피50ml로 하는 것이 최적으로 나타났다.

4. 참고문헌

- 1) Z. Zhang, M. J. Yang and J. Pawlishzyn, Anal. Chem., 66, 844A-853A(1994)
- 2) 김택제, 고체상 미량추출법의 이론과 활용, analytical science & technology (2002)
- 3) J.Pawlishzyn, Solid phase microextraction-Theory and practice,37,Wiley-VCH (1997)
- 4) Zhouyao Zhang. Anal, Chem. 69, 597-600 (1997)
- 5) Loyd R. Snyder, Anal. Chem., 72, 412A-420A(2000).