

고체상미량분석법(SPME-GC/FID)에서 실험계획법을 이용한 연료첨가제 미량분석의 최적조건

안상우¹ · 이시진² · 장순웅^{2*}

¹한양대학교 토목공학과, ²경기대학교 환경에너지시스템공학과

Optimization Condition of Trace Analysis of Fuel Oxygenated Compounds Using The Design of Experiment (DOE) in Solid-Phase Microextraction with GC/FID

Sang-Woo An¹ · Si-Jin Lee² · Soon-Woong Chang^{2*}

¹Dept. of Civil Engineering, Hanyang University

²Department of Environmental Energy & System Engineering, Kyonggi University

ABSTRACT

In this study, Solid-phase micro-extraction (SPME) with Gas Chromatograph using Flame Ionization Detector (GC/FID) was studied as a possible alternative to liquid-liquid extraction for the analysis of Methyl tert-butyl ether (MTBE) and Tertiary-butyl ether (TBA) in water and an optimization condition of trace analysis of MTBE and TBA using the design of experiment (DOE) was described. The aim of our research was to apply experimental design methodology in the optimization condition of trace analysis of fuel oxygenated compounds in soil-phase microextraction with GC/FID. The reactions of SPME were mathematically described as a function of parameters of Temp (X_1), Volume (X_2), Time (X_3) and Salt (X_4) being modeled by the use of the partial factorial designs, which was used for fitting 2nd order response surface models and was alternative to central composite designs. The model predicted agreed with the experimentally observed result (Y_1 (MTBE, $R^2 = 0.96$, Y_2 (TBA, $R^2 = 0.98$)). The estimated ridge of the expected maximum responses and optimal conditions for MTBE and TBA were 278.13 and (Temp (X_1) = 48.40°C, Volume (X_2) = 73.04 mL, Time (X_3) = 11.51 min and Salt (X_4) = 12,50 mg/L), and 127.89 and (Temp (X_1) = 52.12°C, Volume (X_2) = 88.88 mL, Time (X_3) = 65.40 min and Salt (X_4) = 12,50 mg/L), respectively.

Key words : SPME, MTBE, TBA, Trace analysis, Response surface analysis

1. 서 론

1990년대 초반 이후 자동차 휘발유의 고옥탄 기재로 사용하고 있는 연료 첨가제인 MTBE에 관한 세계적 논란의 핵심은 MTBE이 위해성, 물에 극소량으로 존재하더라도 유발할 수 있는 불쾌한 맛과 냄새, 토양 및 지하수에서의 높은 확산성, 낮은 생분해성에 있다. MTBE의 인체에 대한 위해성 여부는 현재 연구 중이나, 동물에서 확인된 결과를 볼 때, 인체에 대한 발암성, 생식독성, 그리고 내분비계 장애물질로 의심될 만한 여러 징후가 있

며, 수용해도가 높고 토양에 잘 흡착하지 않아서 일단 토양에 유출되면 다른 휘발유 성분보다 단시간에 광범위한 지역에 걸쳐 지하수에 확산된다. 우리나라에서도 1993년 무연휘발유에 MTBE의 사용이 본격화되어 2001년도 현재 6.6~11.6 (vol/vol%)의 비율로 휘발유에 혼합되고 있다(안상우 외, 2004; Achten et al., 2001; Piazza et al., 2001).

이러한 연료첨가제의 분석은 direct aqueous injection method, headspace method, purge and trap method 그리고 SPME 방법으로 검출 할 수 있다. 이들 기법 중

*Corresponding author : swchang@kgu.ac.kr

원고접수일 : 2009. 7. 31 심사일 : 2009. 8. 28 게재승인일 : 2009. 10. 23

질의 및 토의 : 2010. 4. 30 까지

headspace나 purge and trap법을 주로 사용하고 있는데 그 중 가장 많이 사용되고 있는 것은 미국환경청(EPA)에서 개발된 purge and trap법이다. purge and trap법은 시료 분석 시 오염이 쉽게 되며 경제적으로 고가라는 단점을 가지고 있으며, direct aqueous injection의 경우 GC system에 주입 시 전처리 과정 및 내부 표준물질을 첨가하여야 한다(Achten et al., 2001; Piazza et al., 2001). Headspace method의 경우 헨리상수에 의하여 액체 시료 혹은 고체상의 시료에서 기상으로 평형을 이루는 농도를 측정하는 방법으로써 주로 휘발성 물질을 측정하는 방법이다(박교범 외, 2000; 안상우 외, 2004). 1990년 개발된 SPME기법인 경우 새로운 분석 방법으로 조작이 용이하고 값이 저렴하며, 용매를 사용하지 않으면서 쉽게 자동화 할 수 있는 것으로 알려진 방법으로써, 이는 기체나 액체시료에서의 분배계수에 의한 평형 분배에 의한 추출 방법이다.

SPME기법은 고·액·기체 내에 존재하는 VOC와 다른 유기물질을 성공적으로 추출한 것으로 알려졌다. 하지만 GC 전처리 및 분석공정은 다양한 인자에 영향을 받으며 분석조건의 최적화 및 분석 시 각 인자의 영향을 정량적으로 규명할 수 있는 방법이 요구된다. 이와 같이 정량적으로 규명이 불합리한 요소들을 제거하고 GC 분석에 따른 분석조건의 최적화를 예측하기 위하여 기존에 결과들을 통계적으로 분석하여 수식화 하거나, 이론적인 실험 반응 모형연구에 많은 노력을 기울일 필요성이 대두되고 있다. 한편, 경험적 모형연구(empirical simulation)인 실험 Model의 최적조건에 대한 규명과 중회귀식을 도출하는데 반응표면분석(Response Surface Analysis)의 기법이 약학, 식품 및 화학분야 등의 GC 전처리 및 분석에서는 종종 도입되어 GC 분석의 최적화 분석조건과 이를 통한 농도 측정의 신뢰성을 확보 및 적용기 위한 연구가 이루어지고 있다(안상우 외, 2004; Achten et al., 2000; Cassada et al., 2000; Cho et al., 2003; Dron et al., 2002; Grecki et al., 1998; 조일형 외, 2006; 조일형 외 2007).

따라서 본 연구는 연료첨가제인 MTBE와 부산물인 TBA를 동시 분석함으로써 오염된 토양 내 신속 정확하며, GC/FID를 이용하여 미량 정량할 수 있는 방법을 도출하고 MTBE와 TBA 분석함에 있어 영향을 미치는 유의인자에 대한 통계학적 해석, 예측식을 위한 모델식 구축 등 제시하고 또한 여러 가지 분석조건을 위한 변수들 간에 주효과, 교호작용의 해석과 동시에 등고분석(contour plot)과 3-D plot 제시하여 최적의 분석조건을 도출시키고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 표준물제조

본 실험에 사용된 시약은 가능한 분석용 고순도의 시약을 구입하여 사용하였다. MTBE (99%, Methyl tert-Butyl ether), TBA (99%, tert-Butyl alcohol)는 HPLC grade으로 Aldrich Chemical Co. (U.S.A.)로부터 구입하였다. Standard는 Sigma-Aldrich 사(U.S.A.)의 HPLC grade 시약을 120 mL bottle에 탈염수 100 mL로 Henry 상수를 고려하여 용해도를 넘지 않는 범위 내에서 stock solution을 제조하였으며, 120 mL amber serum bottle에 넣어 냉장보관 되었다(안상우 외, 2004).

2.2. 분석기기 및 장비

본 연구에서 사용된 GC는 Agilent 6890N Gas Chromatography system을 사용하였으며, 검출기로는 FID (flame ionization detector)를 사용하였다. 분석에 사용된 column은 Agilent사의 HP-5를 사용하였고, column의 조성은 다음과 같다. 길이는 50 m이며 내경은 0.2 mm이고 column의 두께는 0.33 μm 이었다. 운반기체로는 99.999%의 질소를 사용하였다. 시료의 수축에 의해 SPME 장치는 Supelco사(U.S.A.)의 SPME manual holder를 사용했으며, fiber 역시 Supelco사의 fiber를 사용하였다. SPME 장치는 Fig. 1에서 보여주는 바와 같이 일정한 두께로 된 고분자를 입힌 섬유(fiber)와 일반적인 마이크로 주사기의 변형된 모양으로 되어있다. 교반에 따른 효과를 보기 위해서 사용된 교반기는 Coling사(Korea)의 PL-351형이었고 수축 중 온도를 일정하게 하기 위해 제일과학사(Korea)의 J-431형 항온조를 사용하였다. GC의 분석조건은 운반기체로는 질소를 유속 1 mL/min로 조절하여 사용하였고 make-up 기체는 30 mL/min으로 조절하고 column의 온도는 초기 40°C에서 5 min을 유지하다가 2°C/min으로 승온하고 60°C에서 다시 3 min간 유지하였다. 시료주입부와 유출부의 온도는 270°C로 하였으며 500 ppb 이하 일때와 500 ppb를 초과할 때 각각의 분할비는 기초 분석을 통해 2와 5로 설정하였다(안상우 외, 2004).

2.3. 분석방법

실험계획법을 통해 다양한 환경적 인자들의 영향을 파악하기 위해 fiber에 충분히 흡착 될 수 있는 MTBE와 TBA는 초기농도를 500 ppb로 고정하여 실험하였다. Bottle은 aluminium cap과 silicon/PTFF septum으로 밀봉한 다음 상온에서 혼합하여 실험 조건으로 하였다. 최

적의 fiber는 사용하기 전에 270°C에서 30분간 GC 주입 부에서 불순물 봉우리가 검출되지 않을 때까지 평균 30분간 안정화시켜 사용하였으며, fiber 종류별로 Fig. 2처럼 SPME를 bottle에 20 min간을 흡착시간으로 하여 각각의 fiber별 흡착량을 비교하였다. 그리고 MTBE, TBA의 염석효과를 보기 위해서 550°C에서 30 min간 회화처리한 NaCl를 첨가하여 경향을 살펴보았으며, 흡착시간에 따른 흡착량과 추출온도에 따른 흡착량, 그리고 분석물이 단일 물질과 혼합 물질로 존재하였을 때의 흡착량의 변화도 살펴보았다. 또한 대상물질의 pH는 7로 고정하여 실험을 하였다(안상우 외, 2004).

2.4. 실험계획법

본 실험에서 여러 개의 설계변수 X_1, X_2, \dots, X_k 가 복합적인 작용을 함으로써 어떤 목적함수 η 에 영향을 주고 있을 때 이러한 설계변수의 변화가 이루는 반응표면에 대한 통계적인 분석방법을 말한다. 여기서 독립변수는 어떤 반응에 영향을 미치는 여러 가지 인자(factor)를 말하며, 일반적으로 이 독립변수들은 실험자에 의하여 임의로 조절될 수 있는 양적변수(quantitative variable)들로 구성 되어있다. 실제의 문제, 특히 실험구조에서 독립변수와 종속변수와의 관계를 명확하게 수학적으로 표현하기 힘든 것이 대부분임으로 실험에 의하여 독립변수와 종속변수와의 관계를 추정할 수 있다면 쉽게 최적화에 이용할 수 있기 때문에 반응표면분석법이 유용하다고 할 수 있다.

반응표면 모형의 설정에서 독립변수(설계변수) X_1, X_2, \dots, X_k 와 종속변수(목적함수) y 와의 관계는 식 (1)과 같이 정의된다.

$$\eta = \Phi(X_1, X_2, X_3, X_4, \dots, X_k) \quad (1)$$

반응표면의 통계적 분석과정에 있어서 제일 먼저 하게 되는 가정은 독립변수들의 변화에 따른 함수 f 가 그리는 곡면이 다항회귀곡면으로 표현할 수 있다. 독립변수 X_i 를 선형변환(linear transformation)시켜서 새로이 정의되는 독립변수 x_i 가 한 가운데 위치한다고 하면, 이 새로운 독립변수들은 일차다항식회귀모형(first-order polynomial regression model)은 식 (2)로 표현된다.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k \quad (2)$$

하지만 설계변수 X_1, X_2, \dots, X_k 간에 복합적인 작용에 따라 반응표면 곡면으로 표현될 경우, 이차다항식회귀모형(second-order polynomial regression model)을 사용하게 되며 식 (3)처럼 2 차식으로 나타낼 수 있다.

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (3)$$

종속변수 η 를 최소화시키는 독립변수의 공정조건(operating condition)일 경우 반응표면 모형은 k 개의 독립변수에 대한 중회귀모형(multiple regression model)이며 독립변수에 대하여 전 영역에서 만족하면 된다. 독립변수는 X_1, X_2, \dots, X_k 를 식 (5)과 같이 새로운 독립변수로 식 (4)과 같이 x_i 로 바꿀 수 있다.

$$x_i = X_i - X_{0i} / \Delta X_i \quad (4)$$

$$\Delta X_i = (X_{imax} - X_{imin}) / 2 \quad (5)$$

여기서, X_{0i} 는 보통 X_i 의 평균치로 취하고 ΔX_i 는 부호변수가 +1(상한값), -1(하한값)에 위치하도록 하게 하는 상수이며 새로 정의된 독립변수 x_i 에 대한 회귀모형함수를 구할 수 있다. 또한 독립변수가 x_i 이고 종속변수 y 라 하면 2차 회귀모형함수는 식 (6)과 같이 표현된다.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j$$

식 (6)에서 미지수 β 의 결정은 실험계획법을 이용하여 β 는 각 변수가 목적함수에 미치는 영향을 알 수 있으며 독립변수와 종속변수와의 관계가 2차 다항식으로 식 (6)과 같이 명확히 구해질 수 있다. 식 (6)이 최적화문제의 목적함수가 되고 각 독립변수에 대한 경계치가 주어지면 기존의 최적화알고리즘을 이용하여 쉽게 최적설계 변수의 최적값을 구할 수 있게 된다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 부분 4 요인설계(Factorial designs)

일반적으로 k^n 요인 실험법이란, 인자의 수가 n 이고 각 인자의 수준수가 k 인 실험 계획법으로, 모든 인자간 수준의 조합에서 실험이 이뤄진다. 따라서 실험이 반복되지 않아도 k^n 번의 실험횟수가 실시되어야 한다. 요인실험법에 의한 실험을 요인 실험이라고 하고, 요인 실험에서는 모든 요인효과(인자의 효과와 상호작용)를 추정할 수 있다는 특징이 있다.

본 연구에서는 SPME에 의한 GC 분석시 주요인자로 작용하는 온도, 부피, 시간, 및 염 농도에 대해 통계적 최

적화 조건을 도출하기 위해 실험계획법중 Table 1, 2의 완전요인설계(Full factorial designs)에 따라 4 변수 2 수준 분류인자 일부부분설계 (2^{4-p} -fractional factorial design, $p=1$ (부분설계))로 하여 실험을 수행하였다.

실험점들의 총수는 $N = n_f(\text{요인점}) + n_0(\text{중심점})$ 에 따라 결정하였으며, 본 연구에서는 총 요인점(factorial points)의 수는 $n_f = 2^k$ 로 4개의 요인점들 ($\pm 1, \pm 1, \pm 1, \pm 1$)이며 중심점들(center points)은 중심점의 반복수를 n_0 로 표시하는데 본 실험은 (0, 0, 0, 0)으로 1개의 중심점들을 포함하여 9가지 조건에서 실험을 수행하였다. 이러한 9개의 실험조건은 실험순서로 인한 전이효과 및 학습효과를 방지하기 위하여 모든 실험들은 무작위 순서(random Order)로 제시되었다. 또한 반응표면분석에서 독립변수들의 단위들이 달라 다중회귀방정식을 세우는데 복잡하여 계산을 간편케 하기 위해 원래의 변수(uncoded variables: Temp.(°C), Volume(mL), Time(min), Salt concentration (w/vol, %))대신 부호 변수(coded variable: X_1, X_2, X_3, X_4)를 사용하였다. 즉, SPME를 이용한 GC/FID 분석법에서 관심영역은 각각 $15 \leq \text{Temp.}(\text{°C})$ (X_1) ≤ 80 , $50 \leq \text{Volume}(\text{mL})$ (X_2) ≤ 90 , $5 \leq \text{Time}(\text{min})$ (X_3) ≤ 60 , $0 \leq \text{Salt (w/vol \%)} (X_4) \leq 25$ 로 설정하여 2

차-방정식(second-order prediction equation)에서 수학적 계산을 통해 구하고자 하는 반응값을 찾는다. 또한 극히 주의를 기울이기 위하여 선택된 실험요인으로 선택된 조건들 이외에 다른 모든 조건들은 언제나 동일하게 유지하도록 하였다.

3.2. 요인 분석(Analyze factorial design)

MTBA에 대한 요인들에 대한 영향들은 조사하기 위해 정규 확률 및 Pareto plot를 분석한 결과는 다음과 Fig. 1 (a) 및 (b) 같다. Fig. 1 (a) 및 (b)로부터 $AD(X_1X_4: \text{Temp.}(\text{°C}) \times \text{Salt}(\text{w/vol, \%}))$ 과 $BC(X_2X_3: \text{Volume}(\text{mL}) \times \text{Time}(\text{min}))$ 등의 교호작용이 $p\text{-value} < 0.05$ 로 유의한 것으로 나타났고 나머지 1차 항, 2차 항 등은 유의하지 않은 것으로 나타났다. 1차 항($A(X_1), B(X_2), C(X_3), D(X_4)$)과 2차 항($A^2(X_1^2), B^2(X_2^2), C^2(X_3^2), D^2(X_4^2)$) 등은 중앙에 직선과 멀리 떨어있지 않고 몰려있어 수준이 변해도 별로 변화지 않는다는 의미이다. 따라서 온도와 염 효과에 의한 영향과 headspace의 부피와 흡착시간에 의한 영향이 이 반응모델을 형성하는데 가장 기여를 하는 것으로 나타났다. 이는 시료가 fiber에 수착되는 양을 증가시킬 수 있는 실험인자로서는 추출 시 온도, 염 효과(salt effect)와 headspace SPME의 분석에서 headspace의 부피는 매우 중요한 검출인자로 작용하고 흡착시간은 headspace의 부피가 줄어들면 그 추출량이 증가하여 흡착시간이 증가하게 된다(안상우 외, 2004; Dron et al., 2002)

MTBE의 부산물 중 하나인 TBA에 대한 요인들에 대한 영향을 조사하기 위해 Fig. 2와 같이 정규 확률 및 Pareto plot을 분석하여 실험결과로부터 MTBA에 대한 요인분석과 동일한 결과를 표현하였다(Fig. 2).

Table 1. The experimental condition of SPME/GC between factors and levels

| Original factors | Coded Levels | | |
|------------------------|--------------|----|----|
| | + | 0 | - |
| Temp. (°C, X_1) | 80 | 40 | 15 |
| Volume (mL, X_2) | 90 | 70 | 50 |
| Time (min, X_3) | 60 | 20 | 5 |
| Salt (w/vol %, X_4) | 25 | 10 | 0 |

Table 2. Design of experiment (DOE) on the SPME/GC analysis

| Exp. No | Coded factor | | | | Temp (°C) | Uncoded factor | | | Y_1 Peak area | Y_2 Peak area |
|---------|--------------|-------|-------|-------|-----------|----------------|------------|----------------|--------------------|--------------------|
| | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | | Volum (mL) | Time (min) | Salt (w/vol,%) | | |
| 1 | + | + | + | + | 80 | 90 | 60 | 25 | 178.8 | 122.1 |
| 2 | + | + | - | - | 80 | 90 | 5 | 0 | 118.9 | 55.2 |
| 3 | + | - | + | - | 80 | 50 | 60 | 0 | 158.9 | 60.5 |
| 4 | - | - | + | + | 15 | 50 | 60 | 25 | 163.8 | 77.4 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 40 | 70 | 20 | 10 | 263.0 | 116.1 |
| 6 | - | + | - | + | 15 | 90 | 5 | 25 | 178.9 | 78.4 |
| 7 | - | + | + | - | 15 | 90 | 60 | 0 | 93.80 | 14.9 |
| 8 | + | - | + | + | 80 | 50 | 5 | 25 | 188.4 | 160.7 |
| 9 | - | - | - | - | 15 | 50 | 5 | 0 | 101.8 | 15.1 |

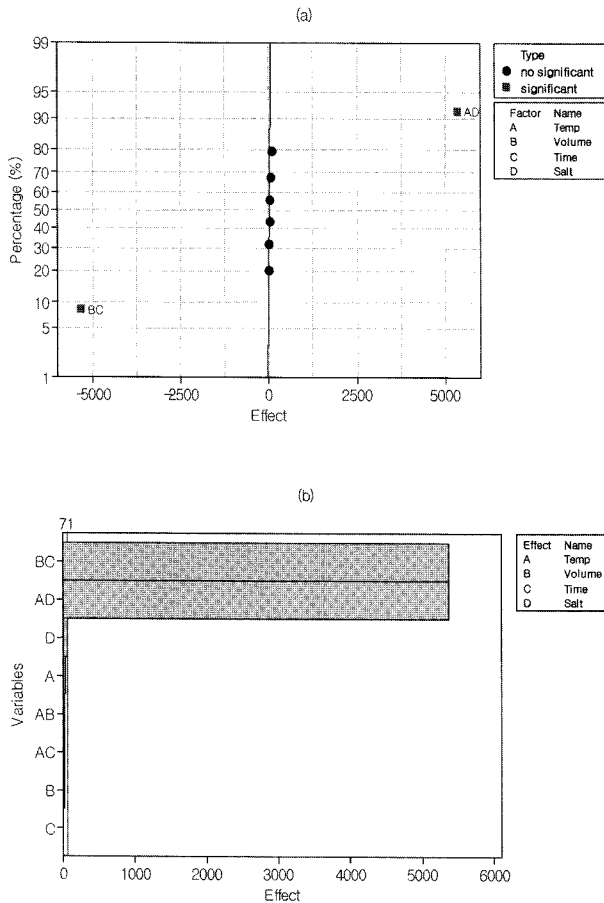


Fig. 1. (a) Normal probability plot of the standardized effects (b) pareto chart of the standardized effects on the MTBE peak area (Alpha = 0.05).

3.3. 요인플롯에 의한 주 효과 및 교호작용 해석

실험결과에 대한 효과를 주 효과(main effect), 상호작용(interaction)으로 나누어 주 효과에 대한 그림, 상호작용에 대한 그림이 어떻게 반응치(MTBE, TBA) 들이 하나 또는 그 이상의 인자와 관련 있는지를 파악한 결과는 Fig. 3과 4에 제시되었다. Fig. 3 (a)과 (b)는 인자 각 수준에서의 평균에 대한 주 효과 그림을 보여주고 있다. 주 효과는 결과 반응값에 대한 1차 항이 선형적(Linear) 곡선을 제시한 것으로 MTBE과 TBA에 대한 주 효과는 유사한 패턴의 효과를 나타나고 있다. 일단 온도(Temp.)에 대한 MTBE 및 TBA에 대한 인자(factor)의 수준(level)을 변경했을 때 40까지 급격히 상승하다가 그 후로 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. MTBE과 TBA를 비교할 경우 인자에 대한 변동은 MTBE가 크게 작용된 것을 확인할 수 있었다. 또한 Headspace 부피(Volume), 흡착시간(Time), 및 염분(Salt) 등에 대한 비교 시 MTBE가 TBA보다 역시 크

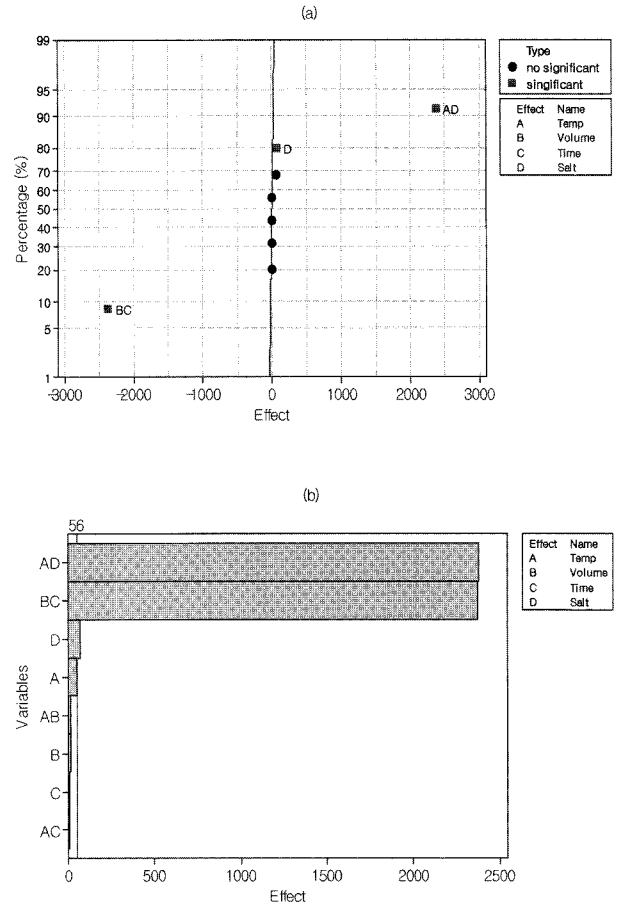


Fig. 2. (a) Normal probability plot of the standardized effects (b) pareto chart of the standardized effects on the TBA peak area (Alpha = 0.05).

게 평균변동이 크게 좌우되는 경향을 확인되었다. 결국 최저(min.) 수준에서 시작하여 중간수준까지 모든 요인들의 주 효과는 상승작용(synergic effect)으로 중간수준에서 최대(Max.) 수준에까지는 상가작용(antagonistic effect)으로 반응값(peak area)에 영향을 주었다. 4인자에 대한 MTBE 및 TBA에 대한 상호작용(interaction effect)에 대한 결과는 다음 Fig. 4 (a) 및 (b)와 같다. Fig. 4 (a) 및 (b)의 결과로부터 염분(Salt)을 중심으로 염분(Salt) × 온도(Temp.), 염분(Salt) × 부피(Volume), 염분(Salt) × 시간(Time)에 대한 상승작용(synergic effect)에 의한 교호작용(interaction effect)이 확연히 큰 영향을 주는 것으로 확인되었다.

그러나, 온도(Temp.) × 부피(Volume)는 상가작용(antagonistic effect)에 의한 교호작용(interaction effect)이 크게 기여하지 못했고 부피(Volume) × 시간(Time)은 상승작용(synergic effect)에 의한 교호작용(interaction effect)이 역시 크게 기여하지 못한 결과를 볼 수 있었다(안상우 외,

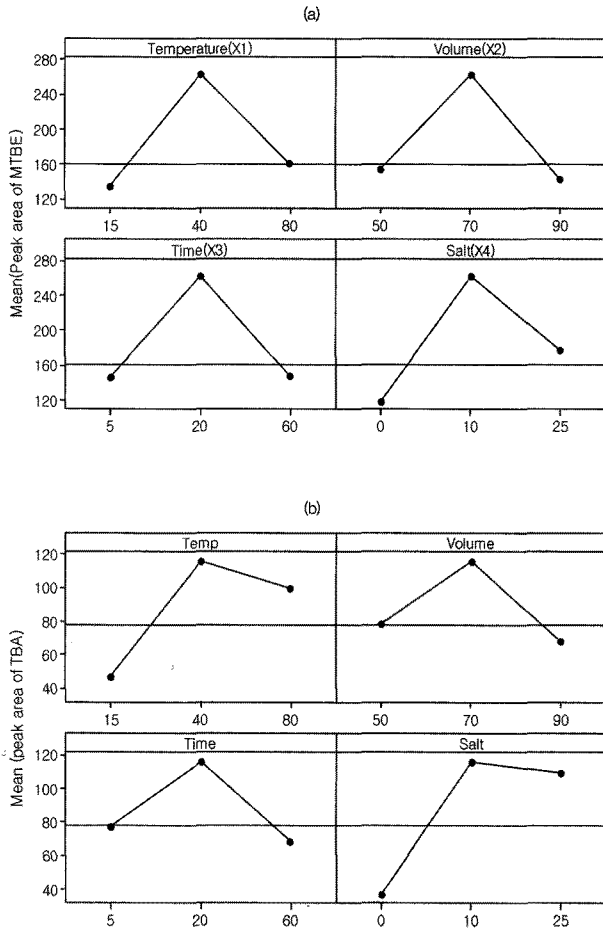


Fig. 3. Main effect plots for mean of peak area (MTBE (a) and TBA (b)).

2004). 이는 결과 반응 값에 대한 2차 항이 비선형(Non-linear) 곡선으로 상승되거나 하강하는 패턴을 나타낼 때 요인간 교호작용이 어떤 방향으로 교차된 효과를 제시하는가를 확인할 수 있다.

3.4. 실험계획법에 의한 반응모델 예측 및 해석

실험계획법에 의해 설정된 조합에 따라 분석된 MTBE 과 TBA의 peak area를 분석하기 위하여 RSREG(SAS 8.0: statistical analysis system, SAS institute U.S.A)로 분석한 결과 Model(Y₁(MTBE), Y₂(TBA))에 대한 유의 확률이 p < 0.001로서 1%이하의 높은 유의성을 나타냈으며 결정계수인 R²값도 0.97(Y₁), 0.98(Y₂)로 종속변수 변이의 97%, 98%를 설명이 가능한 매우 높은 상관관계를 보였다. 다음은 각 반응 Model의 결과는 다음 식 (7)~(10)과 같다. Model Y₁에서 1차 항(양수(상승작용: Temp., Volume, Salt), 음수(감소작용: Time))과 순수 이차항(음수(감소작용: Temp.²)), 그리고 교호 작용(양수(상

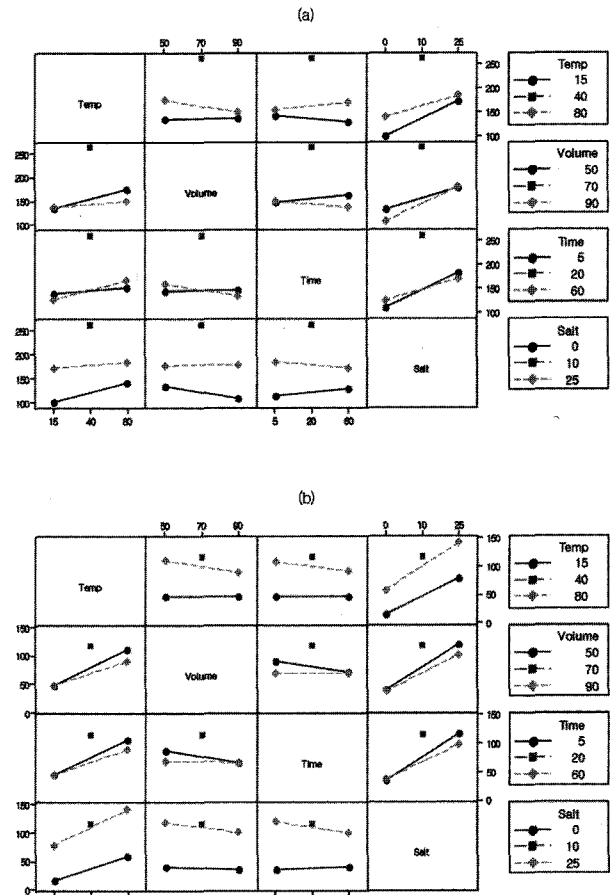


Fig. 4. Interaction effect plots for mean of peak area (MTBE (a) and TBA (b)).

승작용: Temp. × Time), 음수(감소작용: Temp. × Salt)) 등으로 peak area의 수율을 갖는다. Model Y₂에서 1차 항(양수(상승작용: Temp., Salt), 음수(감소작용: Time, Volume))과 순수 이차항(음수(감소작용: Temp.²)), 그리고 음수(감소작용: Temp. × Time, Temp. × Salt)) 등으로 peak area의 수율을 갖는다.

식 (7)~(8)에서 회귀방정식 모델 식으로부터 구한 Y₁, Y₂의 반응이 최대점(Max.)인지 최소점(Min.)인지 여부를 확인하기 위해 정상점(stational point)에 대한 해석을 하였다. MTBE의 경우 Fig. 5와 6에서 peak area의 반응 점은 정상점이 아닌 안장점(saddle point: 즉 변곡점)으로 최대도 최소도 아닌 점이 2개이고 평평한 점(flatness)으로 기록이 없는 점이 2개를 보여주었다. 특히 Fig. 6(a)로부터 온도(Temp.)와 부피(Volume)는 온도 45~55°C 범위에서 벗어난 지역에서 온도와 부피사이에 큰 변화 없이 일정하게 변하였고 부피 50~65 mL과 온도 45~55°C에서는 최대점을 보여주었다. 또한 Fig. 8(c)에서 Salt의 양이 증

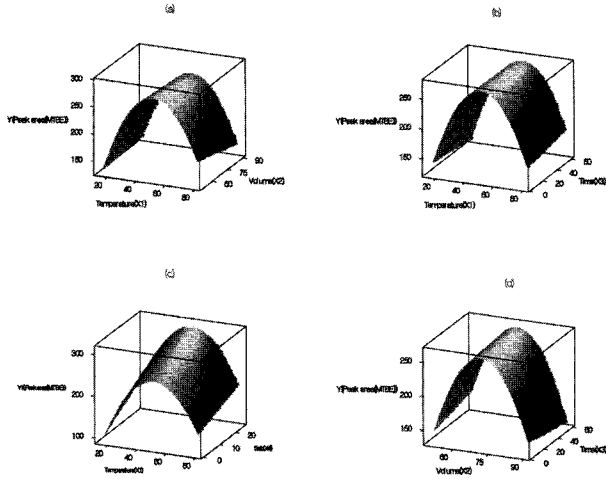


Fig. 5. Response surface (Three-dimensional plot) of MTBE peak area

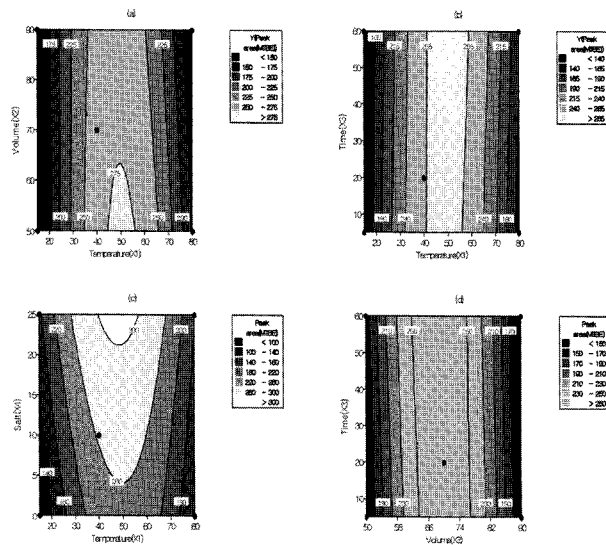


Fig. 6. Contour plot (2-dimensional plot) of MTBE peak area.

가할수록 Temp가 40~50°C 사이에서 가장 높은 수율을 획득할 수 있었다.

Uncoded estimate

$$Y_1 = -67.9 + 12.95(T) + 0.25(V) - 0.32(Ti) + 3.2(S) - 0.12(T^2) - 0.01(T*V) + 0.075(T*Ti) - 0.018(T*S) \quad (7)$$

$$Y_2 = -58.6 + 6.79(T) + 0.17(V) - 0.60(Ti) + 2.93(S) - 0.06(T^2) - 0.009(T*V) - 0.005(T*Ti) - 0.01(T*S) \quad (8)$$

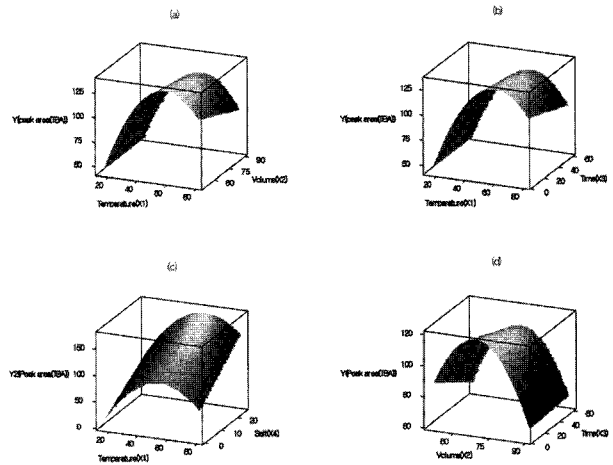


Fig. 7. Response surface (Three-dimensional plot) of TBA peak area.

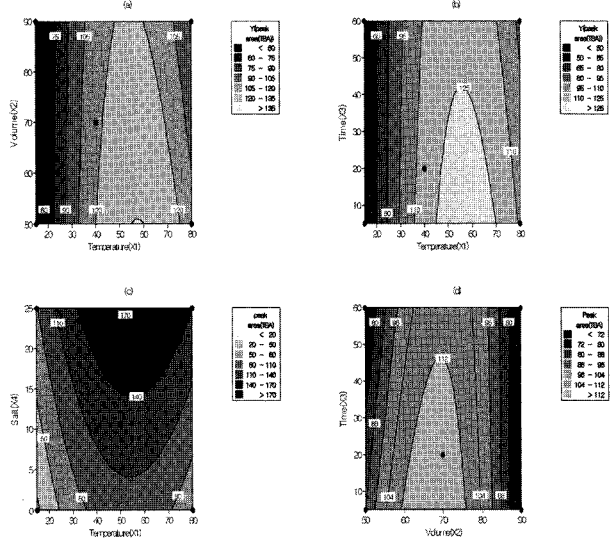


Fig. 8. Contour plot (2-dimensional plot) of TBA peak area.

Coded estimate

$$Y_1 = 278.70 + 13.34(T) - 5.31(V) + 0.91(Ti) + 29.56(S) - 130.1(T^2) - 7.10(T*V) + 6.69(T*Ti) - 7.21(T*S) \quad (9)$$

$$Y_2 = 131.11 + 26.56(T) - 5.38(V) - 4.31(Ti) + 36.62(S) - 58.1(T^2) - 5.58(T*V) - 4.0(T*Ti) + 5.17(T*S) \quad (10)$$

TBA에 대한 반응점의 변화는 Fig. 7 및 8에 제시되었다. 이 때 모든 그래프가 안장점(변곡점)을 형성하였고 Fig. 7(a)의 온도(Temp)와 부피(Volume) 사이에서 부피는 큰 변화 없이 온도변화가 40°C에서 75°C 사이로 증가할

Table 3. Canonical Analysis of Response Surface Based on Coded Data on the SPME/GC

| Y ₁ (MTBE) | | | | | |
|-------------------------------------|----------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Factor | Critical value | | | | |
| | Coded | Uncoded | | | |
| Temp. (°C) (X ₁) | 0.027 | 48.40 | | | |
| Volume (mL) (X ₂) | 0.152 | 73.04 | | | |
| Time (min) (X ₃) | -0.764 | 11.51 | | | |
| Salt (w/vol %) (X ₄) | 0.000 | 12.50 | | | |
| Predicted value at stationary point | | 278.13 | | | |
| Eigenvalues | Eigenvectors | | | | |
| | | Temp(X ₁) | Volume(X ₂) | Time(X ₃) | Salt(X ₄) |
| | 3.783 | 0.0362 | -0.7071 | 0.7062 | 0 |
| | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.0 |
| | -3.61 | -0.00108 | 0.7066 | 0.7076 | 0 |
| -130.96 | 0.9993 | 0.0264 | -0.0248 | 0 | |
| Stationary point is a saddle point | | | | | |
| Y ₂ (TBA) | | | | | |
| Factor | Critical value | | | | |
| | Coded | Uncoded | | | |
| Temp. (°C) (X ₁) | 0.143 | 52.12 | | | |
| Volume (mL) (X ₂) | 0.944 | 88.88 | | | |
| Time (min) (X ₃) | 1.196 | 65.40 | | | |
| Salt (w/vol %) (X ₄) | 0.000 | 12.50 | | | |
| Predicted value at stationary point | | 127.89 | | | |
| Eigenvalues | Eigenvectors | | | | |
| | | Temp(X ₁) | Volume(X ₂) | Time(X ₃) | Salt(X ₄) |
| | 2.77 | -0.0557 | 0.7100 | 0.7019 | 0 |
| | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.0 |
| | -2.58 | 0.00965 | -0.7026 | 0.7115 | 0 |
| -58.27 | 0.9984 | 0.0464 | 0.0323 | 0 | |

Stationary point is a saddle point

수용 수율이 증가하는 패턴을 보여주었고 Fig. 7(b)의 경우 흡착시간은 큰 변화 없이 온도가 일정하게 증가할수록 수율이 증가하였고 Fig. 7(d)의 경우 흡착시간과 관계없이 부피가 60~75°C 사이에서 수율이 증가하여 Fig. 7(a)과 유사한 양상을 확인할 수 있었다. 하지만 Fig. 7(c)의 경우 Salt의 농도가 증가할수록 온도가 최대 55°C까지 증가할수록 수율이 증가하다가 그 이상의 온도에서 점점 감소하는 패턴을 확인할 수 있었다.

3.5. 정준 및 능선분석에 의한 분석 최적조건

정준분석(canonical analysis)과 능선분석(ridge analysis)을 통해 GC/FID 분석에 대한 peak area의 수율을 최대한으로 생산할 수 있는 온도(temp.), 부피(volume), 흡착시간(adsorption time), 염농도(salt concentration) 등을 찾기

위한 결과는 다음 Table 3 및 4에 제시되었다. 앞선 결과로부터 MTBA와 TBA의 모두 정상점이 안장점(변곡점)으로 나타났으며 최적조건을 찾기 위해서는 정준분석(canonical analysis)을 수행하였다. 정준형식(canonical form)은 식 (6)의 2차 반응모형은 적당한 좌표 변환, 즉 원래 좌표축의 중심을 타원체의 중심으로 이동하고 좌표축을 타원체의 축 방향으로 회전시키는 각도 변환을 통하여 다음 아래 식 (11)과 같이 나타낼 수 있다.

$$y = y_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad (11)$$

여기서, y_0 은 정상점 x_0 에서 추정된 반응값, λ_i 는 요인변수 x_i 에 대한 고유값이다. 즉, 원래의 좌표 체계(y, x_1, x_2, \dots, x_k)를 새로운 좌표체계(y, w_1, w_2, \dots, w_k)로 변환한 것이다. 이때, 이 새로운 좌표 체계의 원점은 적합된

반응표면합수 식 (6)에서 구한 정상점이다. 이렇게 제공근으로 모형의 일차항들의 계수벡터와 이차항들의 계수행렬 추정하는 정준분석을 통해 계수행렬의 고유값(eigenvalue)이 전부음수면 정상점이 최대점, 전부 양수이면 최소점, 음수와 양수가 섞였으면 안장점, 0이 하나 이상 존재하면 정상능선으로 판명하는데 이와 같은 결과는 다음 Table 3에 나타났다.

정준분석(canonical analysis)을 통하여 MTBE에 대한 정상점은 부호화(coded data) 자료를 기준으로 (Temperature, Volume, Time, Salt) = (0.027, 0.152, -0.764, 0.000)이고 만일 원래 자료(uncoded data)를 기준으로 하면 정상점의 좌표는 (Temperature, Volume, Time, Salt) = (48.40, 73.04, 11.51, 12.50)이다. 이 때 정상점에서 추측한 반응값은 278.13이다. 또한 TBA에 대한 정상점은 부호화 자료를 기준으로 (Temperature, Volume, Time, Salt) = (0.143, 0.944, 1.196, 0.000)이고 만일 원래 자료(uncoded data)를 기준으로 하면 정상점의 좌표는 (Temperature, Volume, Time, Salt) = (52.12, 88.88, 65.40, 12.50)이다. TBA에 대한 정상점에서 추측한 반응값은 127.89로 나타났다. 적합된 반응모형을 정준형식으로 변환했을 경우 다음 식 (11)-(12)에 나타내었다.

$$Y_1 = 278.13 + 3.783w_1^2 - 3.61w_3^2 - 130.90$$

$$Y_2 = 127.89 + 2.77w_1^2 - 2.58w_3^2 - 58.27w$$

또한 각 요인변수들의 수준에 따른 반응값의 변화추이를 관찰할 경우 다음 능선분석을 통해 원점(0, 0, 0, 0)을 중심으로 최대 반경 1로 추정된 반응값이다. 능선분석은 천상 실험영역을 확장하여 추가 실험을 하거나 수집된 자료에 대한 더 세밀한 분석이 요구될 때 그 결과 값을 제시하고 있다.

4. 결 론

본 연구는 연료첨가제인 MTBE와 부산물인 TBA를 동시 분석함으로써 오염된 토양 내 신속 정확하며, GC/FID를 이용하여 미량 정량할 수 있는 방법을 도출하고 여러 가지 분석조건을 위한 변수들 간에 주효과, 교호작용의 해석과 동시에 등고분석(contour plot)과 3-D plot 제시하여 최적의 분석조건을 도출시키고자 하였다.

1) 시료 검출을 위한 여러 가지 변수들 간의 요인분석 중 정규화를 및 파레토 검정을 통해 MTBE 및 TBA의 경우 공통적으로 Temperature(°C) × Salt concentration (w/vol, %)과 Volume(mL) × Time(min) 등의 교호작용

(interaction effect)가 p-value < 0.05로 유의하여 반응모델 결과에 가장 기여율이 큰 것으로 확인되었다.

2) MTBE 및 TBA에 대한 SPME법에 의한 GC/FID 조건에서 시료 검출의 최적화를 위한 반응표면분석을 적용하여 얻은 중회귀식에서 모델 예측식을 도출한 결과 R² 값이 Y₁(MTBE)가 0.97, Y₂(TBA)가 0.98로 높은 상관성과 유의확률 p < 0.0001로 나타나 Model을 잘 설명할 수 있었다.

3) MTBE 및 TBA에 대한 SPME법 시료 검출영향은 염분(Salt) 농도가 온도(Temperature), 부피(Volume), 시간(Time) 등 상호간 상승작용(synergic effect)에 의한 2차 선형을 나타내는 교호작용(interaction effect)이 가장 크게 영향을 미치고 있음을 확인되었다.

4) 시료 검출의 최적조건 도출을 위한 반응표면분석을 실시한 결과 다음과 같은 모델이 성립되었다.

$$Y_1 = -67.9 + 12.95(T) + 0.25(V) - 0.32(Ti) + 3.2(S)$$

$$-0.12(T^2 - 0.01(T*V) + 0.075(T*Ti) - 0.018(T*S))$$

$$Y_2 = -58.6 + 6.79(T) - 0.17(V) - 0.60(Ti) + 2.93(S)$$

$$-0.06(T^2 - 0.009(T*V) - 0.005(T*Ti) - 0.01(T*S))$$

5) 정준분석(canonical analysis)을 통하여 MTBE 및 TBA에 대한 최적조건은 각각 (Temp., Volume, Time, Salt) = (48.40, 73.04, 11.51, 12.50), (Temp., Volume, Time, Salt) = (52.12, 88.88, 65.40, 12.50)이고, MTBE와 TBA의 모두 정상점이 안장점(변곡점)으로 나타났으며 이를 정준분석으로 변환한 최적조건 모델식은 다음과 같이 성립하였다.

$$Y_1 = 278.13 + 3.783w_1^2 - 3.61w_3^2 - 130.9$$

$$Y_2 = 127.89 + 2.77w_1^2 - 2.58w_3^2 - 58.27w$$

참 고 문 헌

- 박교범, 이석근, 2000, SPME를 이용한 수용액 중의 휘발성 유기 화합물 분석, 분석과학회지, 13(3), 277-281.
- 안상우, 장순웅, 2004, SPME-GC/FID를 이용한 MTBE 및 TBA 분석에 관한 연구, 한국환경분석학회지, 7(2), 83-89.
- 안상우, 이시진, 장순웅, 2004, 고체상 미량분석법을 이용한 GC/FID에서 PCE 및 TCE 최적 분석법, 한국환경과학회지, 13(10), 903-909.
- 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영환, 조경덕, 2006, 실험계획법 중 Box-Behnken(박스-벤펜)법을 이용한 반응성 염료의 광촉

매 산화조건 특성해석 및 최적화, *대한환경공학회지*, **28**(9), 917-927.

조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영한, 조경덕, 2007, 화학적 응집 공정에서 중심합성설계법을 이용한 축산폐수의 COD 제거특성 평가 및 최적화 연구, *한국물환경학회지*, **23**(1), 111-121.

Achten, C. and Püttmann, W., 2000, Determination of methyl tert-butyl ether in surface water by use of solid-phase microextraction, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1359-1364.

Achten, C., Kolb, A., and Püttmann, W., 2001, Sensitive method for determination of methyl tert-butyl ether (MTBE) in water by use of headspace-SPME/GC-MS, *Fresenius J. of Anal. Chem.*, **371**, 519-525.

Cassada, D.A., Zhang, Y., Snow, D.D., and Spalding, R.F., 2000, Trace analysis of ethanol, MTBE, and related oxygenate compounds in water using solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **72**, 4654-4658.

Cho, D.H., Kong, S.H., and Oh, S.J., 2003, Analysis of triha-

lomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography, *Water Research*, **37**, 402-408.

Dron, J., Garcia, R., and Millán, E., 2002, Optimization of headspace solid-phase microextraction by means of an experimental design for the determination of methyl tert-butyl ether in water by gas chromatography-flame ionization detection, *J. Chromatography. A*, **963**, 259-264.

Grecki, T., Khaled, A., and Pawliszyn, J., 1998, The effect of sample volume on quantitative analysis by solid phase microextraction Part 2. †Experimental verification, *The Analyst*, **123**(12), 2819-2824.

Piazza, F., Barbieri, A., Saverio Violante, F., and Roda, A., 2001, A rapid and sensitive method for methyl tert-butyl ether analysis in water samples by use of solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Chemosphere*, **44**, 539-544.