

Application News

No. SSK-GCMS-2301

Gas Chromatograph Mass Spectrometer, TD-30R, GCMS-QP2020 NX

'ISO 16000-6:2021 - Indoor air' 에 따른 TD-GC/MS 를 이용한 준휘발성 유기화합물(SVOCs)의 분석

Analysis of Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) using TD-GC/MS according to 'ISO 16000-6:2021 - Indoor air'

■ 서론

실내의 건축자재나 생활용품 등에서 방출되는 폼알데하이드, 휘발성 유기화합물(Volatile organic compounds, 이하 VOCs), 및 준휘발성 유기화합물 (Semi-volatile organic compounds, 이하 SVOCs) 등의 유해물질은 인간에게 직·간접적으로 건강에 영향을 끼칠 수 있다. 이에 환경부에서는 실내 공기 중 VOCs와 폼알데하이드의 측정에 대한 분석 가이드라인을 제공하고 있다. 실내공기질 공정시험기준에서는 실내 환경 중 VOCs 성분을 평가하기 위해 Total VOCs (TVOCs)를 도입하며 사용 중인데, n-Hexane (C6, b.p. 69 °C)부터 n-Hexadecane (C16, b.p. 287 °C)까지의 범위에서 검출되는 휘발성유기화합물을 총칭하며 톨루엔으로 환산하여 정량한다. 그러나, 현재 실내공기질 공정시험기준에서는 VOCs보다 끓는점이 높은 SVOCs 평가에 대한 가이드 라인은 제공하고 있지 않다. 이에 반해 국외에서는 2021년 국제 기준 'ISO 16000 Indoor air - Part 6 (이하 ISO 16000-6)'에서는 VOCs 및 SVOCs를 포함시켜 대상범위의 폭이 확대된 표준규격을 제공하고 있으며,¹⁾ 이때 컬럼의 분리도를 평가하기 위해 그림 1 과 같이 Cyclohexanone 과 o-Xylene의 피크의 정점이 보일 수 있게 분리하도록 규정하고 있다. 이 밖에 자동차 내장재에서의 유기물질 방출 측정법 VDA278(2011)에서도 휘발성 유기화합물과 응축성 물질(FOG)을 평가하는데 규정을 두고 있다.²⁾ 여기서 응축성 물질은 n-Hexadecane (C16, b.p. 287 °C) 에서 n-Dotriacontane (C32, b.p. 467 °C) 까지의 휘발성을 갖는 화합물로 정의되어 있으며, 더 높은 온도의 탈착 단계를 필요로 하고 있다.

이에 본 뉴스레터에서는 건축자재 방출시험 및 실내공기질 측정 시 Shimadzu TD-30R 과 GCMS-2020 NX를 이용하여 TVOCs 및 SVOCs 를 동시에 분석 할 수 있는 분석법에 대한 적합성을 검토하고자 한다.

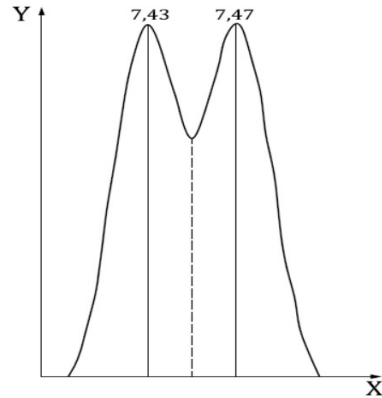


그림 1. ISO 16000-6 에서 요구하는 최소한의 Cyclohexanone 과 o-Xylene 의 분리도²⁾

■ 기기분석

TVOCs 및 SVOCs 동시 분석을 위해 분석 컬럼은 SH-5MS (30 m x 0.25 mm I.D., 0.5 µm) 를 사용하였으며, 세부 기기 분석 조건은 표 1에 나타내었다. 열 탈착 시스템 (TD-30R) 의 온도 설정은 SVOCs 의 특징 중 비점이 높고 휘발성이 낮다는 점을 고려하여 이동 중 흡착, 손실 등을 막기 위해 Valve 및 Transfer line의 온도를 300 °C 로 설정하여 분석하였다.

표 1. TD-GC/MS 분석 조건

Thermal Desorption	TD-30R
Sampling time	: 10 min (60 mL/min)
Tube temp.	: 300 °C
Valve temp.	: 300 °C
Trap cool temp.	: -20 °C
Trap heat temp.	: 300 °C (10 min)
Transfer line temp.	: 300 °C
GC/MS	GCMS-QP2020 NX
Analytical column	: SH-5MS (30 m x 0.25 mm I.D., 0.5 µm)
Column temp.	: 40 °C (5 min) → 3 °C/min → 70 °C → 6 °C/min → 320 °C (20 min)
Gas flow	: 2.0 mL/min
Injection mode	: Split
Split ratio	: 10
Ion source temp.	: 230 °C
Interface temp.	: 250 °C
Scan range	: 29-550 m/z



TD-30R + GCMSTM-2020 NX

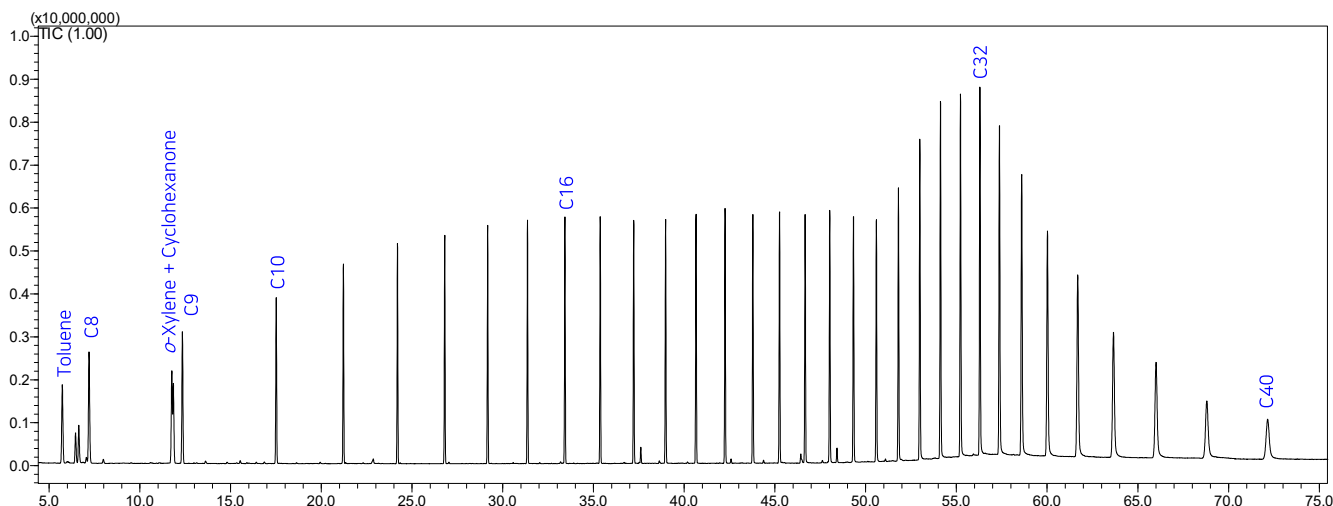


그림 2. Toluene, Cyclohexanone, o-Xylene 및 n-Alkane (C7-C40) 의 크로마토그램 (농도 100 ng)

■ 표준 물질

표준 물질은 C7-C40 Saturated Alkanes Standard (Sigma Aldrich, 49452-u) 1000 µg/mL를 이용하였으며, Toluene (>99.8 %), Cyclohexanone (≥99.0 %) 및 o-Xylene (≥98.5 %)은 SAMCHUN 사에서 구매하였다. 혼합표준물질은 농도가 2.5 µg/mL, 5 µg/mL, 10 µg/mL, 20 µg/mL, 50 µg/mL 및 100 µg/mL 가 되도록 n-Hexane을 사용하여 준비한 후, ISO 16000-6 시험법에 따라 micro syringe를 이용하여 농도별 1 µL를 비활성 가스가 100 mL/min으로 흐르는 상태에서 주입하여 Tenax-TA(60/80 mesh, 90 mm x 6 mm x 4 mm, Supelco) 튜브에 흡착시켜 분석하였다.

■ 분석결과

크로마토그램 및 검정곡선

혼합 표준용액 100 µg/mL 1 µL를 Tenax-TA 튜브에 흡착시킨 후 분석한 결과를 그림 2에 나타내었으며, 제조된 표준 물질의 용매가 n-Hexane이므로 n-Hexane 용매 피크는 제외하였다. 그림 2의 크로마토그램에서 보는 것과 같이 SVOCs가 n-Hexadecane (C16)에서 n-Dotriacontane (C32) 사이에서 용출되는 유기물로 정의되는 것을 고려할 때, n-Dotriacontane (C32) 피크까지 피크의 크기가 감소하는 경향을 보이고 있지 않기 때문에 SVOCs 분석에 적합하다고 볼 수 있다. 또한, 5 ng 농도의 혼합 표준용액 분석 시 n-Dotriacontane (C32) 의 피크가 161 의 높은 S/N비로 검출된 것을 확인하였다.

TVOCs 및 SVOCs의 정량 분석 시, 등가농도로 환산되어 계산되는 Toluene과 n-Hexadecane의 검정곡선은 농도 (2.5 ~ 100) ng 수준에서 확인하였으며, 그림 3과 같이 두 물질 모두 0.999 이상의 우수한 직선성을 보여주었다.

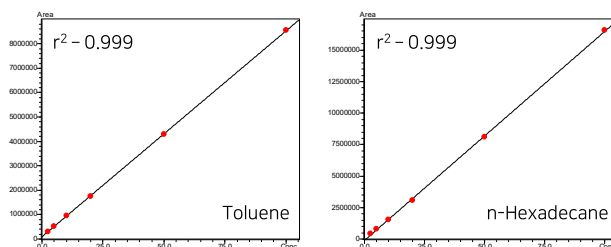


그림 3. Toluene 및 n-Hexadecane의 검정 곡선 (2.5 ~ 100) ng

정량 한계

정량 한계를 평가하기 위해서 정량 한계 수준의 농도에서 12 반복 측정하여 표준편차에 10 을 곱하여 계산하였다. ISO 16000-6 에서 정량 한계를 5 ng 수준으로 언급하고 있으며, 이를 기준으로 5 ng의 Toluene 및 n-Hexadecane을 12 반복 측정하였다.

그 결과, 표 2와 같이 Toluene 및 n-Hexadecane의 정량 한계(LOQ)는 각각 1.0 ng, 1.2 ng 으로 나타났다.

표 2. Toluene과 n-Hexadecane의 정량한계 (n=12)

Sample No.	Toluene Conc. (ng)	Sample No.	n-Hexadecane Conc. (ng)
1	5.6	1	5.6
2	5.7	2	5.6
3	5.5	3	5.4
4	5.7	4	5.5
5	5.6	5	5.3
6	5.7	6	5.5
7	5.4	7	5.6
8	5.6	8	5.6
9	5.8	9	5.7
10	5.5	10	5.5
11	5.6	11	5.5
12	5.5	12	5.7
Average	5.6	Average	5.5
STDEV	0.10	STDEV	0.12
LOQ (ng)	1.0	LOQ (ng)	1.2

Cyclohexanone 및 *o*-Xylene 의 분리

ISO 16000-6 에 따라 Cyclohexanone 과 *o*-Xylene의 분리를 통해 컬럼의 분리도를 확인하였으며, 크로마토그램을 그림 4 에 나타내었다. *o*-Xylene 과 Cyclohexanone 이 검출된 피크는 각각 11.815 분, 11.906 분이며, 분리도(R)는 아래 식을 이용하여 계산한 결과 1.02 로 나타났다.

$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\frac{1}{2}(W_1 + W_2)}$$

where t_{R1}, t_{R2} = 각각의 피크 머무름 시간 ($t_{R1} < t_{R2}$)
 W_1, W_2 = 피크의 폭

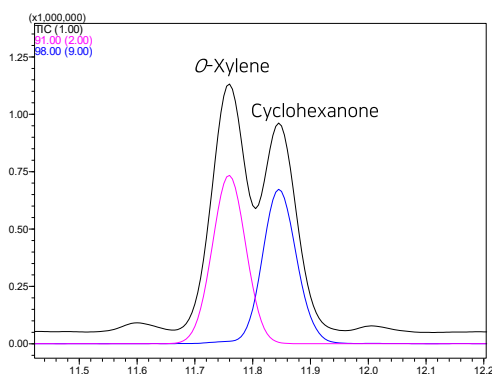


그림 4. Cyclohexanone 과 *o*-Xylene 의 TIC 및 SIM 크로마토그램 (Cyclohexanone 98 m/z (blue), *o*-Xylene 91 m/z (pink))

■ 결론

이 뉴스레터는 Shimadzu TD-30R 및 GCMS-QP2020NX를 이용하여 개정된 ISO 16000-6 분석법에 따라 TVOCs 및 SVOCs의 동시분석법을 검토하였다. Toluene 과 Hexadecane 의 검량선의 직선성은 0.999 로 시험법 기준인 0.99 이상으로 나타났으며, Toluene 및 n-Hexadecane 의 정량한계도 각각 1.0 ng, 1.2 ng 으로 나타났다. 또한, Toluene 과 *o*-Xylene 과 Cyclohexanone 의 분리도(R)는 1.02 로 시험법 기준에 포함되어 TVOCs 및 SVOCs 를 분석하는데 적합함을 확인 할 수 있었다.

■ 참고문헌

- 1) ISO 16000 Indoor Air — Part 6 : : Determination of organic compounds (VVOC, VOC, SVOC) in indoor and test chamber air by active sampling on sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS FID, 3rd edition, 2021
- 2) VDA 278 Thermal desorption Analysis of Organic Emissions for the characterization of non-metallic Materials for Automobiles, 2011