

EPA method 8270E를 이용한 다환 방향족 탄화수소(PAHs) 분석

• GC/MS Application



Abstract

다환 방향족 탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 2개 이상의 벤젠고리가 선형으로 각을 지어 있거나 밀집된 구조로 이루어져 있는 유기화합물의 총칭으로 약 200여종의 이성질체가 존재한다. PAHs는 환경독성학적인 관점에서 변이원성과 발암성을 초래하는 것으로 알려져 있고 미국 환경청에서는 발암성에 근거하여 benzo(e)pyrene을 포함한 17종을, 그리고 WHO에서는 33종(31개 PAH 및 2개의 알킬 유도체)을 관리하고 있다. PAHs는 다양한 경로를 통하여 환경 중으로 배출되는데 주로 산업공정이나 석탄연소 배출물, 자동차 연료 및 배출가스 등 인위적으로 발생되며, 화산이나 산불 또는 원유 등 자연적으로도 발생한다고 알려져 있다. PAHs는 분자량이 낮은 경우 자연환경에서 생분해되지만 대부분 안정적인 화합물로서 높은 융점과 끓는점을 가지는 강한 불용성 물질이다. 벤젠고리의 수가 증가함에 따라 휘발성이 낮아지고, 따라서 먼지 등에 흡착되거나 토양 또는 침적물 내의 고형물질로 발견된다. 이번 연구는 YL6900 GC/MS와 EPA 8270E Semivolatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry 방법을 사용하여 지표수 내에 존재하는 PAHs의 분석을 진행하였다.

Instruments and Software

· YL6900 GC/MS System

Item	Description	Part No.
Oven	6500 GC Oven System Module	6501011012
Inlet	Capillary inlet system for 6500 GC	6501011023
Detector	YL6900 MSD for YL6500 GC incl. built-in turbomolecular pump - Single Quadropole - EI source - Turbo pump(240 L/sec) - Include fore pump and spares kit	6501011440
Install. Option	Start-up kit includes (Without GC Capillary Column) 1) Nuts and ferrules 1/8" 2) Nuts, 1/4" 3) Vespel ferrule, 1/4" 4) Union Tee, 1/8" 5) Septa, 11 mm, 50/pk 6) Tubing cutter 7) Monkey spanner 8) Wrench 1/2" & 9/16" 9) Wrench 1/2" & 7/16" 10) Wrench 3/8" & 7/16" 11) Wrench 1/4" & 5/16" 12) (+) screw driver 6x100 13) (+) screw driver 5x100 14) (-) screw driver 6x100 15) Leak detection fluid 16) 10 µL syringe 17) Copper tubing, 1/8"	1601011110
YL Liquid Autosampler	YL3000A Autosampler for GC. 121 positions tray for 2 mL vials. Includes 10 µL syringe Right Hand Mount	6501432540
	Installation kit for YL3000 series Autosampler to YL6500 GC	6501011240
CDS	YL-Clarity software for single instrument of YL GC	5301011020
	MS module of YL-Clarity(Library 별도)	5301011180
	Autosampler control of YL-Clarity	5301011040
	Library(NIST/EPA/NIH 2017 edition)-306,622 spectra	NIST17-MS-LIB
Column	YL 5ms (30m x 0.25mm i.d. x 0.25µm)	1256120170
ACC	Autosampler vial 100/pk	21154
	Autosampler vial cap, PTFE/silicone septa 100/pk	24485

Reagents and Standards

- Polynuclear aromatic hydrocarbons 18 mix (2000 µg/mL each component in benzene : dichloromethane = 50:50)

Preparation of Standard Solution

Polynuclear aromatic hydrocarbons mix
표준용액 <20.0 mg/L를 0.050 mg/L,
0.100 mg/L, 0.250 mg/L, 0.500 mg/L,
1.000 mg/L>의 농도가 되도록 다이클로로메
탄을 넣어 검량선을 작성한다.

본 연구에서 지표수의 시료량 1000ml를 고려
한 농도는 0.050 µg /L, 0.100 µg /L,
0.250 µg /L, 0.500 µg /L, 1.000 µg /L 이다.



Fig 1. YL6900 GC/MS

Preparation of Water Samples

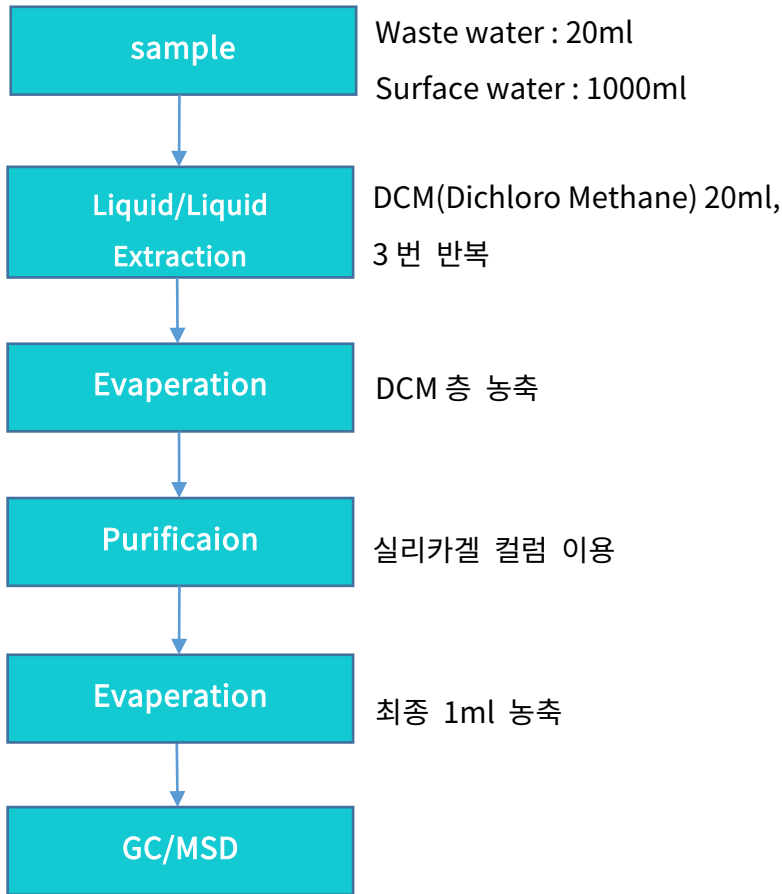


Table 1. Preparation of Water

수질시료 전처리시 시료의 상태에 따라 시료량을 다르게하여 Table 1.에 따라 전처리를 한다. 수질시료에 DCM을 넣어 Liquid/Liquid Extraction에서 층분리가 된 다음, DCM층을 무수황산 나트륨을 이용하여 수분을 제거한 후 모은다. 이 과정을 3번 반복한 다음 모아진 DCM 60ml을 최종 1ml이 되도록 질소농축을 한다. 농축된 시료는 실리카겔을 이용하여 정제를 한 다음, 정제된 시료를 다시 최종 1ml이 되도록 농축을 한다. 이렇게 농축된 시료를 GC vial에 담아 분석을 한다.

GC/MS의 조건은 Table 2.에 명시하였으며, PAHs의 각 물질에 맞는 SIM (Selected Ion Monitoring) Mode로 분석하였다.

GC conditions	MS conditions
Column: YL 5ms (30m x 0.25mm I.D. x 0.25µm)	Ion source 250°C, Transfer Line 280°C
Inlet: split, 1/10 split ratio, 1µl Injection	Detection: SIM mode
Oven temperature program : 70°C, 5min, 8°C/min to 300°C, 10min	

Table 2. GC/MS Condition

	Compound	Formula	Molecular Weight	Selected Ions, m/z
1	Naphthalene	C10H8	128.17	128
2	2-Methylnaphthalene	C11H10	142.20	142
3	1-Methylnaphthalene	C11H10	142.20	142
4	Acenaphthylene	C12H8	152.19	152
5	Acenaphthene	C12H16	154.21	154
6	Fluorene	C13H10	166.22	166
7	Phenanthrene	C14H10	178.23	178
8	Anthracene	C14H10	178.23	178
9	Fluoranthene	C16H10	202.25	202
10	Pyrene	C16H10	202.25	202
11	Benzo(a)anthracene	C18H12	228.29	228
12	Chrysene	C18H12	228.29	228
13	Benzo(b)fluoranthene	C20H12	252.31	252
14	Benzo(k)fluoranthene	C20H12	252.31	252
15	Benzo(a)pyrene	C20H12	252.31	252
16	Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene	C22H12	276.33	276
17	Dibenzo(a, h)anthracene	C22H14	278.35	278
18	Benzo(g, h, i)perylene	C22H12	276.33	276

Table 3. GC/MS Chromatographic Conditions for 18 PAHs

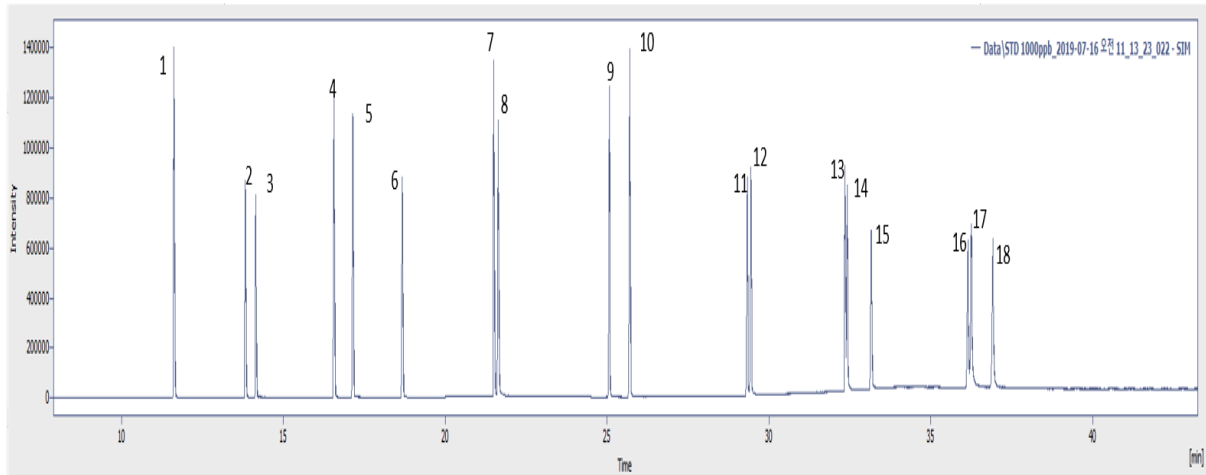


Fig 2. PAHs Chromatogram [1. Naphthalene, 2. 2-Methylnaphthalene, 3. 1-Methylnaphthalene, 4. Acenaphthylene, 5. Acenaphthene, 6. Fluorene, 7. Phenanthrene, 8. Anthracene, 9. Fluoranthene, 10. Pyrene, 11. Benzo(a)anthracene, 12. Chrysene, 13. Benzo(b)fluoranthene, 14. Benzo(k)fluoranthene, 15. Benzo(a)pyrene, 16. Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene, 17. Dibenzo(a, h)anthracene, 18. Benzo(g, h, i)perylene]

Table 4. Validity of Test Method

	Analyte	R.T(min)	MDL($\mu\text{g/L}$)	Accuracy (%)	Precision
1	Naphthalene	11.617	0.022	103.93	2.00
2	2-Methylnaphthalene	13.820	0.013	99.79	2.86
3	1-Methylnaphthalene	14.143	0.009	94.97	4.27
4	Acenaphthylene	16.560	0.020	107.97	5.69
5	Acenaphthene	17.137	0.016	107.97	5.69
6	Fluorene	18.667	0.008	108.39	4.89
7	Phenanthrene	21.497	0.013	99.68	6.93
8	Anthracene	21.633	0.031	99.73	5.15
9	Fluoranthene	25.063	0.021	104.38	6.01
10	Pyrene	25.697	0.008	104.49	3.93
11	Benzo(a)anthracene	29.323	0.016	104.92	1.57
12	Chrysene	29.437	0.025	98.04	1.83
13	Benzo(b)fluoranthene	32.350	0.024	95.92	6.32
14	Benzo(k)fluoranthene	32.413	0.026	101.35	3.33
15	Benzo(a)pyrene	33.157	0.014	101.85	2.31
16	Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene	36.140	0.007	100.32	0.43
17	Dibenzo(a, h)anthracene	36.250	0.027	100.16	7.30
18	Benzo(g, h, i)perylene	36.907	0.011	100.39	2.04

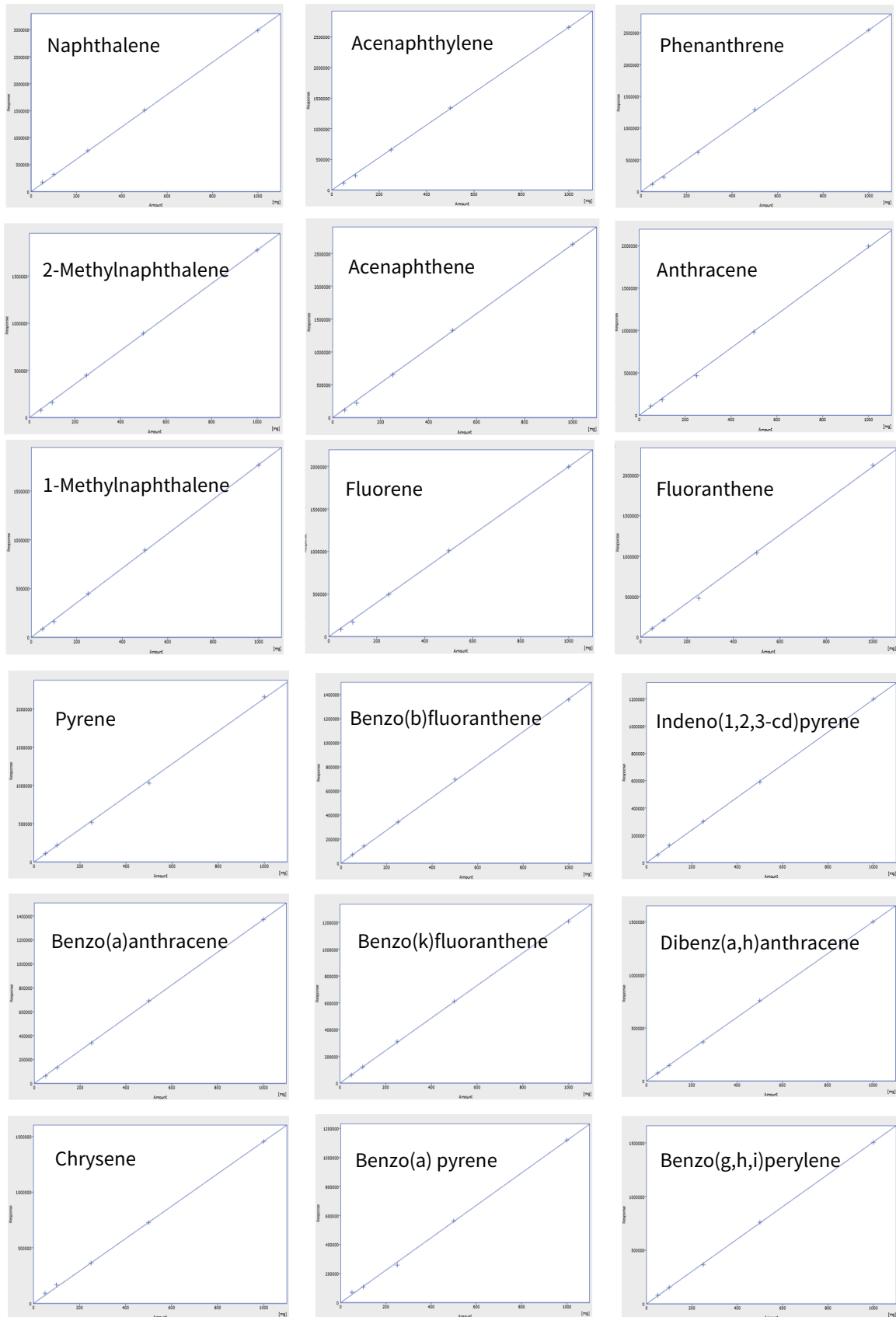


Fig 3. Verification of Calibration Curve

Result

시험 결과의 유효성을 검토하기 위하여 직선성, 정확도, 정밀도(RSD%), 방법검출한계(MDL)를 확인하였다. [Fig 2] [Table 4] 앞에서 제시된 검량곡선 농도에 따라 분석한 결과, 18가지 검량곡선의 R^2 이 0.999이상 나온것으로 확인되었다.[Fig3]

이 결과는 국립환경과학원에서 배포한 ‘환경시험, 검사 QA/QC 핸드북’에 따라 데이터를 산출하였다

수질 시료분석은 지표수를 사용하여 표준품 0.250 mg/L를 spiking하여 분석하였으며 회수율은 90~110%로 만족한 결과가 나오는 것으로 확인되었다.[Fig 4][Table 5]

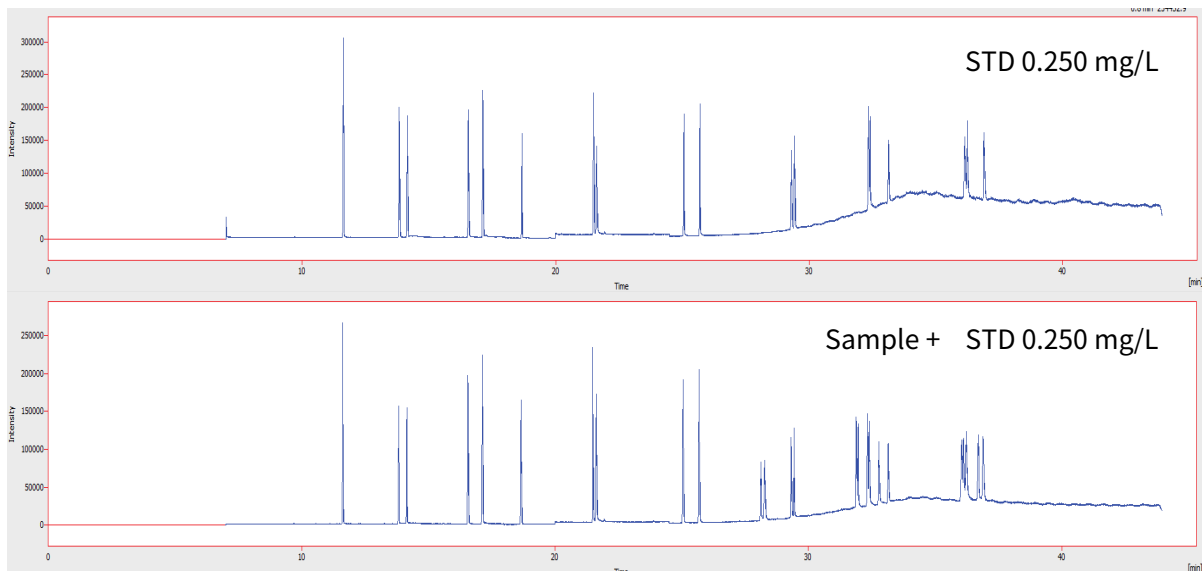


Fig 4. Sample Chromatogram (STD 0.025 mg/L spiking)

Table 5. Sample Recovery

	Analyte	Recovery (%)		Analyte	Recovery (%)
1	Naphthalene	90	10	Pyrene	101
2	2-Methylnaphthalene	91	11	Benzo(a)anthracene	90
3	1-Methylnaphthalene	94	12	Chrysene	94
4	Acenaphthylene	103	13	Benzo(b)fluoranthene	91
5	Acenaphthene	101	14	Benzo(k)fluoranthene	91
6	Fluorene	100	15	Benzo(a)pyrene	90
7	Phenanthrene	109	16	Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene	91
8	Anthracene	107	17	Dibenzo(a, h)anthracene	92
9	Fluoranthene	99	18	Benzo(g, h, i)perylene	92

Conclusion

이번 연구에서는 영인크로매스의 YL6900 GC/MS를 이용하여 수질 중 PAHs 18종 분석하였다. EPA method 8270E를 참고하여 분석하였으며, 분석 결과는 국립환경과학원의 '환경시험, 검사 QA/QC 핸드북' 따라 데이터를 산정하였으며 모두 높은 신뢰성 있는 분석결과를 확인하였다.

Reference

- EPA Method 8270E
- Semivolatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry
- 환경시험 검사 QA/QC 핸드북_국립환경과학원(2011)



14042, 경기도 안양시 동안구 안양천동로 60

TEL: 031-428-8700

FAX: 031-428-8787

E-mail: mkt@youngincm.com

Homepage: www.youngincm.com