

Monitoring Carbonyls in Air Using the LpDNPH S10 Cartridge with Analysis by HPLC

카르보닐계 화합물은 독성과 오존 전구체의 역할로 인해 많은 관심이 집중되고 있다. 그 예로 1990년 시행된 Clean Air Act Amendments은 대기 중의 카르보닐계 화합물의 분석과 포집 방법을 규정하였다. USA EPA TO-11 (1), indoor air method IP-6A (2), PAMS site testing guideline(3), ASTM의 D5197(4)등은 규정된 실험방법의 한 예이다. 이 모든 실험은 실리카 충전물을 사용했으며, 이 충전물은 2,4-DNPH 유도체 시약으로 코팅 처리되었다. 이러한 실험방법에 따라 LpDNPH S10 카트리지 성능을 실험실과 야외필드에서 테스트하였다.

LpDNPH S10 카트리지 (그림 1)는 고순도 실리카로 충전된 SPE 튜브형태로 되어 있다. 충전물의 입자 크기는 150 μ m ~ 250 μ m(60/100mesh)이며, 표면을 DNPH 시약으로 코팅처리 하였다. (카르보닐은 DNPH와 반응하여 좀 더 안정적인 hyrozone으로 바뀐다.) 하나의 LpDNPH S10 카트리지는 포름알데히드 75 μ g까지 포집할 수 있으며, 이를 위해 충전물은 350mg, 코팅제는 0.29% 또는 1mg이 필요하다. 이때 펌프 유속은 0.5-1.5L/min가 적당하다. 샘플 포집 후, vacuum manifold를 이용하여 포집방향과 반대방향으로 5.0 ml 고순도 아세토나이트릴을 넣어 시료를 탈착시킨다. S10 카트리지 reservoir는 시린지 배럴을 추가로 부착하지 않고, 탈착과정을 빠르게 진행할 수 있게 한다. 검량선은 DNPH-카르보닐 유도체를 HPLC/UV로 실험하여 얻었다. 그림 2는 LC-18 컬럼을 이용하여, 15개 카르보닐 유도체를 분석한 결과이다.

그림 1 LpDNPH S10 Cartridge

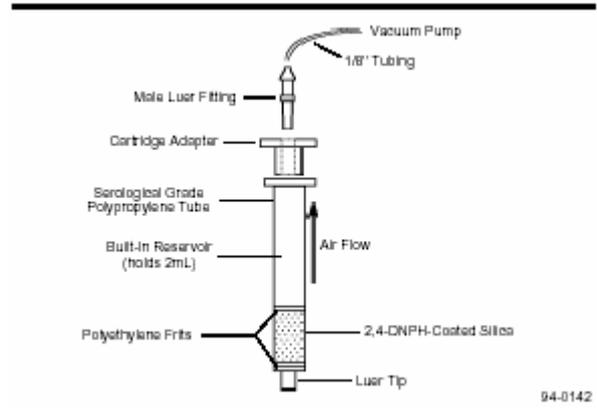
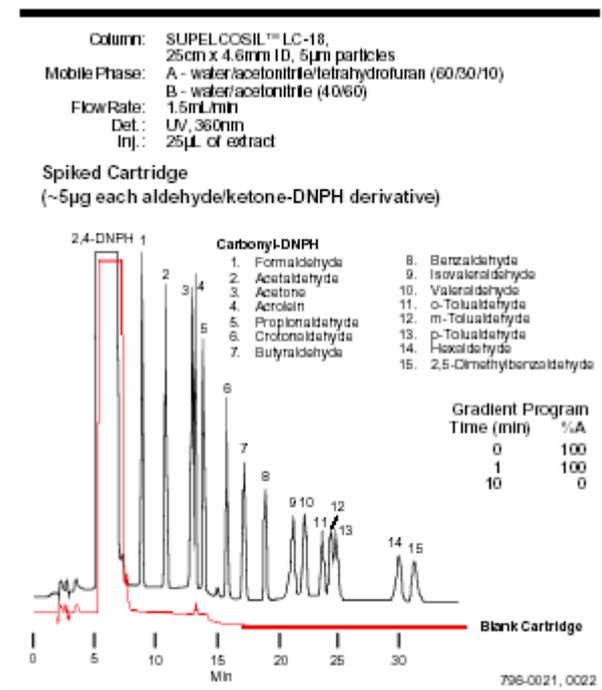


그림 2 Spiked Cartridge vs. Blank



시린지 배열모양과 입자크기가 큰 충전물의 조합으로 된 S10 카트리지는 포집 장비와는 상관없이 압력 변화가 낮다. 예를 들어 유속이 200cc/min인 경우 3.5inch(0.9kPa)의 압력이지만, 빠른 속도 (1.9L/min)에서도 압력은 34inches (8.6kPa)정도로 변화율이 낮다. 이러한 특징이 S10 카트리지를 PAMS monitoring에 사용한 연속 자동 포집기에서부터 개인용 샘플 펌프까지 다양하게 응용할 수 있도록 해준다.

시스템의 검정선은 포집할 카르보닐계의 DNPH유도체를 이용하여 만들었으며, 이 곡선은 다섯 개의 자료로 구성되었다. 포름알데히드-DNPH의 검정선은 0.005µg/mL에서부터 15.0µg/mL사이의 10단계 캘리브레이션 곡선으로써, 상관계수는 0.999이다. 또한 아세톤알데하이드와 아세톤의 검정선도 0.005µg/mL에서부터 7.5µg/mL 사이의 8단계, 상관계수는 0.9999이다.

실험지역의 배경농도를 측정하기 위해, S10 카트리지로 다섯 개 지정에서 얻은 평균값과 다른 장비와의 비교를 표 1에 제시하였다. 캘리포니아 PAMS 지역의 경우, S10 카트리지는 포름알데하이드, 아세톤알데하이드, 메틸에틸 케톤 (methyl ethyl ketone) 성분에 대해 0.00µg 농도, 아세톤인 경우 0.22µg 농도 수치를 보여주었다. 포집 후 12개월 냉동 보관했을 때, S10 카트리지는 포름알데하이드 성분에 대해 0.1µg이하의 농도를 보여주었다.

회수율실험은 여러 가지의 실험 장비를 이용하였다. 먼저 포름알데하이드, 아세톤, 아세톤알데하이드의 희석된 액체표준시약을 소형의 유리 임편저에 넣어 60°C까지 가열하였다. 그 후, 샘플 펌프를 부착한 뒤 임편저 내의 성분을 1.5L/min. 유속으로 카트리지로 이동시켜서 실험하였다. 결과는 표2에 제시하였다. 포름알데하이드, 아세톤알데하이드는 100% 회수율로 재현성이 좋으나, 아세톤인 경우 고농도에서 재현성이 떨어진다. 다른 브랜드의 회수율 비교도 표2에 나타나 있다. 여기서 실시한 모든

실험은 검정화된 포름알데하이드 포집장비를 사용했으며, 특정장비에 편중하지 않았다. 야외 실험 역시 만족할만한 결과를 보여 주었다. 4°C에 보관된 Spiked 카트리지는 8주 후에도 96%이상의 회수율을 보일 만큼 안정적이었다.

LpDNPH S10 샘플장치는 EPA, ASTM에서 요구하는 모든 조건에 부합한다. 낮은 압력변화, 다른 물질과의 낮은 간섭현상, 높은 감도와 유효성은 LpDNPH S10 샘플장치로 하여금 실내, 실외 모두 사용할 수 있도록 해준다.

표 1 Carbonyl Background Comparison

Cartridge	Formaldehyde	µg/Cartridge Acetaldehyde	Acetone
Supelco LpDNPH, avg. 5 lots	0.036	0.008	0.082
Supplier #2, type A, avg. 2 lots	0.063	0.023	0.061
Supplier #2, type B, 1 lot	0.043	0.167	0.118

표 2 Carbonyl Recovery Comparison

Cartridge	Total Carbonyls µg/cart.	Recovery (%)		
		Formaldehyde	Acetaldehyde	Acetone
Supelco LpDNPH, avg. 2 lots, n=3	0.6	103	127	103
	6.0	104	135	93
	60.0	106	120	69
Supplier #2, type A, 1 lot, n=1	0.6	90	103	160
	6.0	104	120	98
	60.0	108	124	88
Supplier #2, type B, 1 lot, n=1	0.6	160	139	111
	6.0	106	123	78
	60.0	104	113	59

표 3 Ordering Information

Description	Cat. No.
LpDNPH S10 Cartridge Starter Kit (10 cartridges, adapters)	21024-U
LpDNPH S10 Cartridges (10 cartridges)	21026-U
LpDNPH S1050 Cartridges (5 packs of 10 cartridges)	21014
SUPELCOSIL LC-18 HPLC column 25m x 4.6mm ID, 5.0µm particles	58298
TO11/IP-6A Aldehyde/Ketone-DNPH Mix 1.5µg/mL each of carbonyl equivalent in acetonitrile, 1mL	47285-U