

자동화된 Liquid Phase Microextraction(LPME)를 이용한 폐수 중 12종의 클로로페놀 분석

김석중 · 조현우 · 명승운★

경기대학교 이과대학 화학과

(2007. 1. 15. 접수. 2007. 2. 12. 승인)

Analysis of 12 chlorophenols in waste-water using automated liquid phase microextracion (LPME) device

Seok-Jung Kim, Hyun-Woo Cho and Seung-Woon Myung★

Department of Chemistry, Kyonggi University, Suwon, Kyonggi-do 443-760, Korea

(Received January 15, 2007; Accepted February 12, 2007)

요 약 : 클로로페놀 12종을 폐수로부터 LPME법을 사용하여 추출하였고, GC/MS로 분석하였다. 최적의 추출조건을 확립하기 위해 추출용매의 종류, 시료의 양, pH, 염석 효과, 플런저 왕복 횟수 및 속도를 고려하여 최적의 조건을 확립하였다. 그 결과, 직선성이 0.9913에서 0.9999를 가지는 12가지의 검정곡선을 얻을 수 있었고, 검출한계와 정량한계도 2,3,4,5-테트라클로로페놀과 펜타클로로페놀(0.05-500 ng/mL)을 제외하고 0.05~10.0 ng/mL범위에서 얻을 수 있었다. 실제 폐수에서 4-클로로-3-메틸페놀(784 ng/mL)을 확인할 수 있었다.

Abstract : Twelve chlorophenols (CPs) were extracted by liquid phase microextraction (LPME) from the industrial waste-water and analyzed by GC/MS. To establish the optimal conditions, species of extraction solvent, sample amount, pH of sample, salting out effect, a number of sampling and plunger movement speed were investigated. As a result, the linearities of calibration curves ranged from 0.9913 to 0.9999, while LODs and LOQs were from 0.05 to 10.0 ng/mL except 2,3,4,5-tetrachlorophenol and pentachlorophenol. Using this method, 4-chloro-3-methylphenol confirmed from waste water at the concentration of 784 ng/mL. The method can be applicable to detect chlorophenols from industrial waste-water.

Key words : chlorophenols, wastewater, GC/MS

1. 서 론

도시산업화가 진행될수록 주변 자연환경의 훼손 및

화학물질에의 오염이 날로 심각해지고 있으며, 또한 수많은 공업 단지의 조성에 따른 각종 폐수에 의한 오염은 특정 지역에서의 오염을 넘어 지구 전체에 대한

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)31-249-9647 Fax : +82-(0)31-249-9647

E-mail: swmyung@kyonggi.ac.kr

심각한 수준으로 다가오고 있다. 기존 산업체별 폐수에 대한 검사는 주로 BOD, COD 및 pH 등 일반항목에 대한 모니터링이 수행되고 있으며 몇몇 중금속에 대한 규제 기준만이 설정되어 있고, 최근에 몇몇 유기물질에 대한 규제를 위한 조사가 수행되고 있는 실정이다. 이 중 페놀류의 경우 살충제, 플라스틱, 항산화제, 목재, 가죽, 방직 등의 산업에서 광범위하게 사용되며 페놀류 화합물들은 어디에나 존재할 수 있는 화합물로 물, 흙, 시료의 잔류물로부터 쉽게 찾을 수 있다. 이것들의 지속성과 독성 때문에 일차 공해물질로 분류되고 법적으로 명시되어 있다. 유럽연합(EU)에서는 마시는 물의 경우 모두 합쳐서 0.5 µg/L, 각각의 페놀류 함량이 0.1 µg/L 이내로 제한하고 있다. 그러나 더 엄격한 제제를 빠른 시일 안에 제정할 것으로 기대된다.

페놀류의 일종인 클로로페놀류는 인체에 유해한 물질로서 페놀에 비해서 300~500배의 불쾌한 냄새를 내고 피부점막, 위장관 등에서 흡수되어 중추신경에 유독작용을 미칠 뿐만 아니라 발암물질로 분류되기 때문에 미국과 유럽연합에서도 이에 대한 규제를 강화하고 있다.¹ 또한 클로로페놀류는 물에 대한 용해도가 크고 높은 증기압을 가지고 있기 때문에 인체와 주변 환경, 특히 수자원에 쉽게 확산될 수 있으므로 일반 페놀에 비해 그 위험성이 더 크다 할 수 있다.²

본 연구에서 대상물질인 클로로페놀류는 2-클로로페놀(2-chlorophenol, 2-CP), 4-클로로페놀(4-chloro-

phenol, 4-CP), 4-클로로-3-메틸페놀(4-chloro-3-methylphenol, 4-C-3-MP), 2,3-디클로로페놀(2,3-dichlorophenol, 2,3-DCP), 2,4-디클로로페놀(2,4-dichlorophenol, 2,4-DCP), 2,6-디클로로페놀(2,6-dichlorophenol, 2,6-DCP), 3,4-디클로로페놀(3,4-dichlorophenol, 3,4-DCP), 3,5-디클로로페놀(3,5-dichlorophenol, 3,5-DCP), 2,3,4-트리클로로페놀(2,3,4-trichlorophenol, 2,3,4-TCP), 2,3,5-트리클로로페놀(2,3,5-trichlorophenol, 2,3,5-TCP), 2,3,4,5-테트라클로로페놀(2,3,4,5-tetrachlorophenol, 2,3,4,5-TeCP), 펜타클로로페놀(pentachlorophenol, PCP) 등 12종으로서 구조는 Fig. 1에 나타내었다.

클로로페놀을 분석하기 위한 방법으로는 전통적이며 일반적인 방법인 액체-액체 추출법(liquid-liquid extraction, LLE)³ 외에도 토양으로부터 고체상미세추출법(solid phase microextraction, SPME)으로 추출 후 GC(gas chromatography)로 분석하거나,^{4,5} Stir Bar sorptive extraction(SBSE)를 이용하여 추출하는 방법,⁶ 흙이나 슬러지로부터 직접 추출하여 GC/MS(gas chromatography/mass spectrometry)로 분석하는 방법⁷ 또는 LC/MS(liquid chromatography/mass spectrometry)로 분석하는 방법,⁸ 수질 중에서 페놀류를 HPLC(high performance liquid chromatograph)로 분석한 방법,⁹ GC/MS로 분석한 방법 등이 있다.¹⁰ 그러나 이상의 방법들은 용매의 소비가 많거나 전처리 시간이 오래 걸리고, 비용이 많이 소모된다는 단점이 있다.

위와 같은 단점들을 개선하기 위해 개발된 SPME

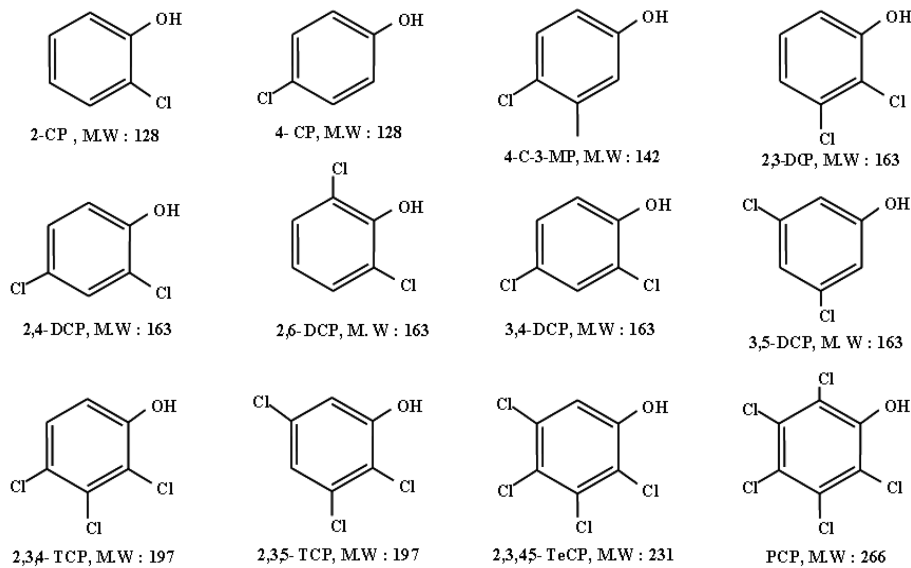


Fig. 1. Structure of 12 chlorophenols used.

(solid phase micro-extraction)법은 유기용매의 사용 없이 시료의 채취, 추출 및 농축을 한 단계로 통합한 방법이다. 이 방법은 코팅된 용융실리카 섬유를 마이크로시린지에 연결한 후 시료에 침지시켜 시료와 섬유 사이의 분배에 의해 분석물질을 섬유에 흡착시킨 후, 주로 GC나 HPLC에 주입하고 열탈착시켜 분석한다. SPME법은 농축 효과와 간단한 전처리를 통해 분석이 가능하다는 장점을 가지고 있지만 시료에 대한 기억 효과에 의해 재현성이 떨어지고 코팅제인 fiber의 가격이 비싸며 수명이 짧기 때문에 경제적인 문제가 발생한다는 단점이 있다.

환경 중 시료를 분석하는데 가장 보편적으로 사용되고 있는 액체-액체추출법의 경우 시료 전처리 시 많은 양의 용매를 사용하고 있고 이 용매들은 대부분 인체에 유해하고 환경오염의 배출원이 되고 있으며 또한 추출 시간이 오래 걸린다. 그러나 1998년에 처음 소개된 LPME(liquid phase micro-extraction)¹¹⁻¹³법은 용매의 사용량이 현저하게 적기 때문에 환경오염과 실험자의 건강에 대한 피해를 최소화 할 수 있고, 시료 전처리에 사용되는 초자기구 및 실험장비가 최소화되기 때문에 경제적이며 전처리 단계가 간단하고 전처리 시간 또한 짧아 노동력과 시간소모를 줄일 수 있다는 장점이 있다.

SPME법과 LPME법은 모두 소량의 시료만 있으면 분석이 가능하고, 유해한 추출용매의 사용이 거의 없다. 그러나 LPME법은 SPME에 쓰이는 고가의 용융실리카 섬유를 사용하지 않고 단순한 마이크로시린지만을 사용하며, SPME법에서 열탈착을 시키기 위한 추출장치와 기기주입이 다른 장치에서 이루어지는 단점이 없다. 따라서 친환경적인 전처리 방법과 효율적인 폐수시료의 분석을 연구하기 위해 SPME의 단점을 극복한 자동화된 LPME법을 사용하였다.

LPME법을 이용한 수질 시료중의 클로로페놀류 분석을 위해서 추출용매, pH, 염석효과 등에 대한 최적의 추출조건을 확립하는 실험이 수행되었으며, 확립된 분석법은 실제 폐수 시료에 적용하여 정성정량 분석에 응용하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

클로로페놀류는 순도 98% 이상의 시약(Sigma-Aldrich, St. Louis, USA)을 사용하였고, 메탄올, 아세톤, 톨루엔, 헥산, 디클로로메탄, 에틸아세테이트, 그리

고 에틸에테르와 같은 추출용매는 HPLC용(J.T Baker, NJ, USA)을 사용하였으며 옥탄올은 시약급 (Junsei, Kyoto, Japan)의 제품을 사용하였다. 내부표준물질은 phenanthrene-d₁₀을 사용하였다. pH 조절을 위해 사용한 염산(Junsei, Kyoto, Japan)은 3차 증류수를 사용해 0.1 N로 묽혀 사용하였고, 염화나트륨(Sigma-Aldrich, WA, USA)은 3차 증류수를 사용해 0.1 N이 되도록 묽혀 사용하였다. 3차 증류수는 1차 증류수를 제조한 뒤, Milli-Q system(Millipore, MA, USA)을 사용하여 제조하였다. 모든 유리제품은 세제로 세척하고 메탄올과 아세톤을 각각 두 번씩 사용하여 헹군 뒤, 오븐에서 60°C의 온도로 1일간 건조하여 사용하였다. 단, 부피플라스크, 눈금실린더와 같이 정확한 부피를 측정해야 하는 유리제품의 경우 상온에서 건조하였다. 마이크로시린지는 10 µL용량의 GC용(Hamilton, NV, USA)을 사용하였다.

2.2. 측정기기 및 장비

GC/MS는 Agilent사의 5890 series II gas chromatograph에 5970 MSD가 연결된 것을 사용하였다. 컬럼은 DB-5(5% phenylmethylpolysiloxane)로 길이는 45 m, 내경은 0.25 mm, 정지상 두께는 0.25 µm였으며 이동상으로는 He(99.999%)을 사용하였다. 이동상의 유량은 0.9 mL/min이었고 분할 모드(10:1)에서 분석하였다. 주입구의 온도는 280°C, MSD 연결부의 온도는 300°C이었다. 컬럼온도는 최초 80°C에서 1분간 머무른 뒤 3°C/min의 비율로 120°C까지 승온시키고 여기서 7°C/min의 비율로 200°C까지 승온시킨 다음 280°C까지 20°C/min의 비율로 승온 후 5분간 머무르게 하였다.

MSD의 이온화 방법은 전자이온화법(electron ionization, EI)을 사용했고 이온화 에너지는 70 eV였으며, 분석관은 사중극자형이었다. 클로로페놀류의 정량을 위해 SIM(Selected ion monitoring) 모드에서 분석하였으며 사용된 SIM 이온 다음과 같다: 2-CP m/z 128, 64, 130; 2,4-DCP m/z 162, 164, 63; 2,3-DCP m/z 162, 164, 126; 4-CP m/z 128, 65, 130; 2,6-DCP m/z 162, 164, 63; 4-C-3-MP m/z 107, 142, 77; 2,3,5-TCP m/z 196, 198, 200; 2,3,4-TCP m/z 196, 198, 160; 3,4-DCP m/z 162, 164, 63; 3,5-DCP m/z 162, 164, 63; PCP m/z 266, 264, 268.

LPME의 추출조건을 확립하기 위해 Agilent(Palo Alto, CA, USA)사의 5890 gas chromatograph에 FID (Flame ionization detector)를 연결하여 사용하였고 컬

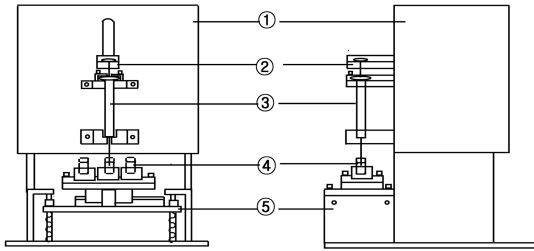


Fig. 2. Configuration of automated programmable LPME device; ① moter box, ② moving plunger, ③ microsyringe, ④ sample vial, ⑤ vial flange.

럼을 비롯한 다른 조건은 GC/MS와 동일하게 설정하여 사용하였다.

자동화된 시린지 디스펜서는 본 연구실에서 직접 설계하여 인터페이스 엔지니어링사(서울, 한국)에서 제작하였으며 프로그램은 Microsoft사의 Windows 운영체제에서 사용할 수 있도록 Visual Basic 6을 사용해 제작하였고, 사용된 실린지는 10 µl 용량의 GC용 실린지였다(Fig. 2).

2.3. 실험방법

2.3.1. 실험절차

자동화된 시린지 디스펜서를 사용해 시료로부터 클로로페놀을 추출하기 위해 다음과 같은 실험과정을 수행하였다. 시린지에 추출용매의 양을 2 µL가 되도록 취하고 2 mL의 시료가 담긴 시료용기에 시린지를 침지시킨다. 시린지 내의 추출용매가 시린지 외부로 빠져나가지 않도록 플런저를 왕복운동시켜 시린지 내에서 추출이 일어나도록 한다.

이 때 1회 취하는 시료의 양은 8 µL로 고정하고 pH에 의한 영향과 염석효과를 확인하기 위해 pH를 각각 2, 4, 6, 8이 되도록 조절하고 염화나트륨의 양을 0, 5, 15, 25, 35%(w/w)가 되도록 조절해 주었다. 다음으로 플런저의 왕복속도를 0.22, 0.44, 0.66, 1.2 µL/sec로 변화시키고, 플런저 왕복 횟수도 20, 30, 40, 50, 60, 70 회로 변화시켜가며 추출한 뒤, GC에 주입하여 추출물의 변화를 확인하였다.

2.3.2. 표준용액 제조 및 검정곡선 작성

메탄올을 용매로 하여 작업표준용액 1000 µg/mL를 만든 후 이를 증류수에 10, 50, 100, 300, 500, 1000, 2000 ng/mL이 되도록 표준용액을 첨가한 후 5 mL 바이알에 2 mL의 시료를 취하여 검정곡선을 작성하기

위한 시료를 제조하였다.

2.3.3. 유효성 실험

정확도와 정밀도를 측정하기 위해서 증류수에 표준물질을 첨가한 후 100, 200, 500 ng/mL의 농도의 시료를 각 3개를 준비하여 시린지 디스펜서로 추출하여 GC에 주입하였으며, 정밀도는 상대표준편차(RSD)로 정확도는 bias로 나타내었다.

검출한계 (LOD, limit of detection)는 전처리를 통해 S/N>3 인 농도, 정량한계 (LOQ, limit of quantification)는 시료를 전처리하여 분석하였을 때 신호 대 잡음의 비가 10 이상이며 상대표준편차가 20% 이내 인 농도로 설정하였다.

검정곡선을 작성하기 위해 증류수에 표준물질의 농도가 10, 50, 100, 300, 500, 1000, 2000 ng/mL이 되도록 첨가 한 후에 확립된 추출조건에 따라 추출하고, GC/MS에 주입하여 검정곡선을 작성하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 동적인 LPME의 최적화

폐수시료 내 클로로페놀류를 추출하기 위한 최적조건 확립을 위해 추출용매, pH, 염석효과, 플런저 왕복속도, 플런저 왕복횟수에 대한 조건들을 변화시켜가면서 최적의 추출조건을 확립하는 실험을 실시하였으며 크로마토그램에 나타난 피크의 면적을 비교함으로써 효율을 측정하였다.

3.1.1. 추출용매에 따른 영향

증류수에 클로로페놀의 농도가 25 µg/mL가 되도록 표준용액을 첨가하여 총 2 mL의 시료를 제조하였다. 추출용매는 분석물에 대해 용해성이 좋은 용매를 사용하여야 하며 용매 점성이 높고, 표면장력이 작은 용매를 사용하여야 한다. 또한 물에 대한 용해도가 낮은 용매가 추출물을 최대화 할 수 있는 점 등을 고려하여 톨루엔, 헥산, 디클로로메탄, 에틸에테르, 에틸아세테이트, 클로로포름을 사용하여 추출물을 비교하였다. 이때의 LPME 조건은 다음과 같다: 용매의 양(2 µL); 시료의 양(8 µL); 플런저 왕복횟수(50회); 플런저 왕복속도(0.22 µL/sec).

이 조건에서 톨루엔이 대부분의 클로로페놀류에 대해서 가장 좋은 추출물을 나타내었으며 펜타클로로페놀의 경우에만 헥산이 높은 추출물을 나타내었다(Fig. 3). 에틸에테르, 에틸아세테이트, 클로로포름의

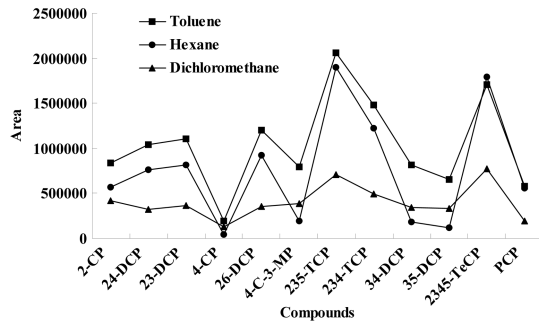


Fig. 3. Effects of the extraction solvents.

경우 주어진 조건에서 검출기(FID)가 꺼지는 현상을 발견할 수 있었는데 이는 에틸에테르와 에틸아세테이트의 경우 수층에 대한 용해도가 다른 용매에 비해 높은 편이기 때문인 것으로 생각되고(용해도(% w/w): 에틸에테르 6.9, 에틸아세테이트 8.7) 클로로포름의 경우는 물보다 비중이 크기 때문에(밀도: 1.5 g/mL) 유기 용매층이 수 층 아래로 내려오고 대신 물이 시린지 내부로 들어가는 것으로 사료된다.

3.1.2. pH에 따른 영향

추출용매를 톨루엔으로 설정하고 다른 파라미터는 추출용매에 따른 영향(3.1.1)과 동일한 조건으로 하였다. pH의 조절을 위하여 0.1M 염산과 0.1M 수산화나트륨 용액을 사용하였으며 pH를 2, 4, 6, 8에서의 추출물을 비교하였다. 용해이론에 따르면 중성물질은 유기용매에 용해가 잘되고, 하전된 물질은 수용액에 잘 용해된다. 따라서 클로로페놀은 약산성의 물질로 약 산성 조건에서 중성형태를 띠므로 유기용매를 통해 추출이 용이하다. 결과적으로 pH 4에서 가장 좋은 추출률을 나타내었다(Fig. 4).

3.1.3. 플러저 왕복속도에 따른 영향

추출용매는 톨루엔, pH 4인 조건에서 시린지 플러

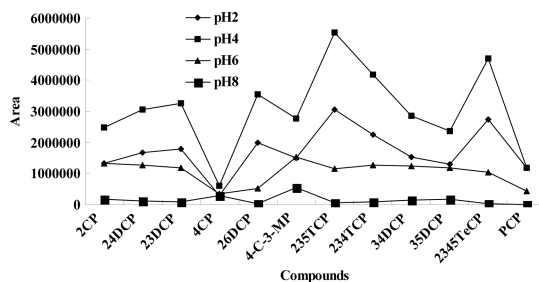


Fig. 4. Effects of the pH.

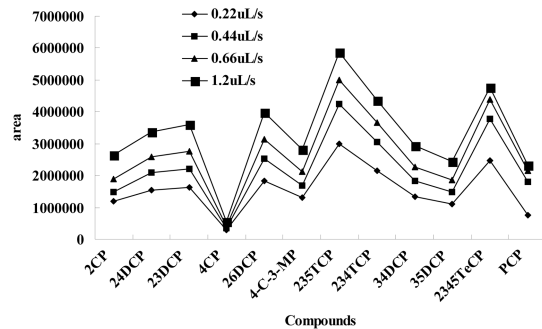


Fig. 5. Effects of the plunger movement speeds.

저의 왕복속도를 4가지 속도로 변화시켜 추출에 대한 영향을 실험하였다. 실험결과 플러저 속도가 빨라질수록 더 추출이 잘 일어남을 알 수 있었다. 플러저의 속도가 빨라지면 시린지 내벽의 유기 필름층이 두꺼워지게 되고, 유기 필름층이 두꺼워지면 수층으로부터의 분배량이 많아지므로 전체적인 추출률이 증가하게 된다. 단, 플러저의 속도가 빨라지게 되면 시린지 내의 유기층이 관성에 의해 시린지 밖으로 조금씩 밀려나가게 되어 재현성이 떨어지는 것을 실험적으로 확인할 수 있었다. 따라서 추출용매의 손실이 없으면서 추출률이 가장 좋은 0.66 $\mu\text{L/s}$ 의 속도로 추출을 하는 것이 가장 적합함을 알 수 있었다(Fig. 5).

3.1.4. 플러저 왕복횟수에 따른 영향

추출용매는 톨루엔, pH 4, 플러저 속도는 0.66 $\mu\text{L/sec}$ 인 조건에서 시린지 플러저의 왕복횟수를 20, 30, 40, 50, 60, 70회로 설정하여 추출효율을 실험하였다. 실험결과 플러저 왕복횟수가 증가할수록 추출량이 증가하는 것을 볼 수 있었으나 70회의 경우 추출용매의 손실이 발생하여 기기에 주입을 하지 못하였다. 60회의 경우 50회 보다 추출률이 좋았으나 용매의 손실이 경우에 따라 발생하였고 분석시간의 증가로 왕복 횟수를 50회로 결정하였다(Fig. 6).

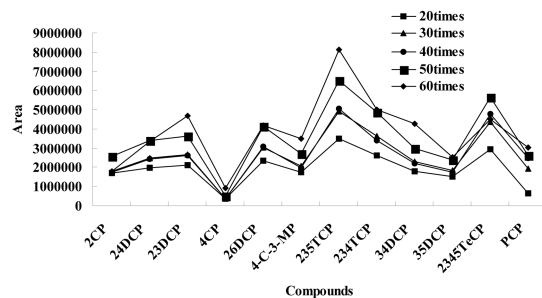


Fig. 6. Effects of the sampling number.

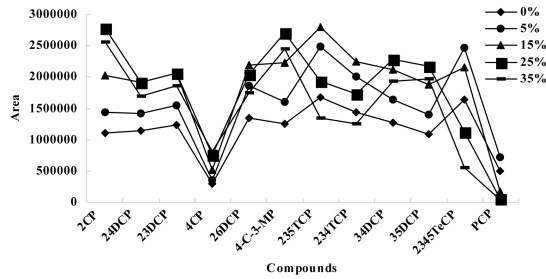


Fig. 7. Results of the salting-out effect.

3.15. 염석효과에 따른 영향

추출용매는 톨루엔, pH 4, 플런저 속도는 0.66 μL/sec, 플런저의 왕복횟수는 50회로 설정한 후 염석효과를 확인하기 위해 시료 중에서 염화나트륨의 농도가 0%~35%(포화)되도록 염화나트륨을 첨가해 추출물에 대한 영향을 비교하였다. 실험결과 클로로페놀의 종류에 따라 다르지만 대체로 15%와 25%일 때의 추출률이 높게 나타났다(Fig. 7). 일반적으로 수용성 시료에서 염의 농도증가는 극성을 증가시켜 추출률을 높이는 염석효과를 일으키지만 분석물질이 용해된 상태에서 염의 활동도가 증가함에 따라 분석물질의 이온화도가 증가하여 유기층으로 추출률이 오히려 감소하는 경우도 있다. 결과적으로 감도가 상대적으로 낮은 펜타클로로페놀의 경우 추출정도가 15%인 경우가 25%인 경우보다 좋으므로 최종적인 염의 농도는 15%로 정하였다.

3.2. 실험의 유효성

증류수에 표준물질을 첨가한 후 100, 200, 500 ng/mL의 농도에서 정확도와 정밀도에 대한 실험을 하였다(Table 1). 상대표준편차(RSD)는 1.6~4.8%를 보여줌으로써 대체적으로 양호한 정밀도를 나타내었다. 하지만 정확도(bias)는 -0.1~188.6의 수치를 나타냄으로써 정확도에서는 대체적으로 흡족한 결과를 얻지 못하였지만 클로로페놀의 오염정도를 1차적으로 스크리닝하는 데에는 유용할 것으로 사료된다. 2,3,4,5-테트라클로로페놀과 펜타클로로페놀을 제외하고는 비교적 양호한 정확도와 정밀도를 얻을 수 있었다(Table 1).

검출한계(LOD, limit of detection)는 전처리를 통해 측정이 가능한 (S/N>3)경우의 농도를 그리고 정량한계(LOQ, limit of quantification)는 시료를 전처리하여 분석하였을 때 신호 대 잡음의 비가 10이상이며 상대표준편차가 20% 이내인 농도로 설정하였다. 4-클로로페놀, 펜타클로로페놀과 2,3,4,5-테트라클로로페놀을 제외하고 모두 LOD는 0.05 ng/mL이었으며 LOQ는 10 ng/mL이었고 4-클로로페놀, 펜타클로로페놀의 검출한계와 정량한계는 각각 0.50 ng/mL와 50 ng/mL였고 펜타클로로페놀은 1.0 ng/mL와 500 ng/mL의 값을 얻을 수 있었다(Table 2).

검정곡선을 작성하기 위해 증류수에 표준물질의 농도가 10, 50, 100, 300, 500, 1000, 2000 ng/mL이 되도록 첨가 한 후에 확립된 추출조건에 따라 추출하고, GC/MS에 주입하여 검정곡선을 작성하였다. 펜타클로로페놀과 4-클로로페놀, 2,3,4,5-테트라클로로페놀의

Table 1. Precision and accuracy data of 12 chlorophenols analyzed by automated LPME method

Compounds	Precision* (% , n=3)			Accuracy** (n=3)		
	100 ng/mL	200 ng/mL	500 ng/mL	100 ng/mL	200 ng/mL	500 ng/mL
2-CP	1.6	1.90	4.65	-2.6	-25.6	-4.3
2,4-DCP	4.9	3.62	7.20	-2.4	-19.9	16.8
2,3-DCP	6.2	2.36	6.74	-4.7	-22.3	16.8
4-CP	14.8	9.33	8.54	51.8	-6.0	-9.6
2,6-DCP	7.7	6.47	6.31	-15.9	-25.7	13.1
4-C-3-MP	4.2	9.06	5.77	-8.7	-26.4	-2.7
2,3,5-TCP	5.1	10.24	5.48	0.5	-12.7	32.2
2,3,4-TCP	5.8	10.67	6.17	-0.1	-15.3	23.4
3,4-DCP	8.5	12.12	5.71	-18.3	-28.3	2.3
3,5-DCP	10.6	11.89	6.84	-13.2	-25.7	-4.2
2,3,4,5-TeCP	12.5	6.11	6.32	129.6	188.6	44.2
PCP	N.D.	N.D.	14.84	-	-	2.2

*Precision was expressed by relative standard deviation (RSD)

**Accuracy was expressed by bias

Table 2. LODs and LOQs in the LPME method proposed

Compounds	LODs (ng/mL)	LOQs (ng/mL)
2-CP	0.05	10
2,4-DCP	0.05	10
2,3-DCP	0.05	10
4-CP	0.50	50
2,6-DCP	0.05	10
4-C-3-MP	0.05	10
2,3,5-TCP	0.05	10
2,3,4-TCP	0.05	10
3,4-DCP	0.05	10
3,5-DCP	0.05	10
2,3,4,5-TeCP	0.50	50
PCP	1.00	500

(LODs: S/N > 3, LOQs: RSD > 20%, S/N > 10)

Table 3. Linearities of calibration curves* of 12 chlorophenols

Compounds	Equation	R ²
2-CP	y = 3363.1x - 92704	0.9979
2,4-DCP	y = 6006.3x - 183348	0.9966
2,3-DCP	y = 8896.0x - 121186	0.9911
4-CP	y = 1922.6x - 220127	0.9995
2,6-DCP	y = 7905.7x - 27064	0.9913
4-C-3-MP	y = 5304.7x - 194036	0.9973
2,3,5-TCP	y = 14811x - 238129	0.9986
2,3,4-TCP	y = 8592.8x - 190368	0.9981
3,4-DCP	y = 11481x - 286927	0.9988
3,5-DCP	y = 7480.4x - 237370	0.9981
2,3,4,5-TeCP**	y = 859.75x - 66055	0.9999
PCP***	y = 1105455x + 1778548	0.9950

*Calibration range: 10~2,000 ng/mL

**Calibration range: 0.05~2,000 ng/mL

***Calibration range: 500~2,000 ng/mL

경우 다른 클로로페놀류에 비해 감도가 낮아 펜타클로로페놀은 0.5~2.0 µg/mL에서 4-클로로페놀, 2,3,4,5-테트라클로로페놀은 0.05~2.0 µg/mL의 범위에서 작성하였으며 나머지 클로로페놀류는 0.01~1.0 µg/mL 사이의 범위에서 검정곡선을 작성하였다. 직선성을 나타내는 R²은 0.9913~0.9999로써 0.99이상의 좋은 값을 얻을 수 있었다(Table 3).

3.3. 실제시료에의 적용

최적화된 LPME법을 통해 12종 클로로페놀류에 대한 머무름 시간을 나타낸 TIC(total ion chromatogram)를 Fig. 8에 나타내었다. 채취된 피혁폐수 4종을 LPME법을 통한 최적 추출조건에 맞추어 분석한 결과,

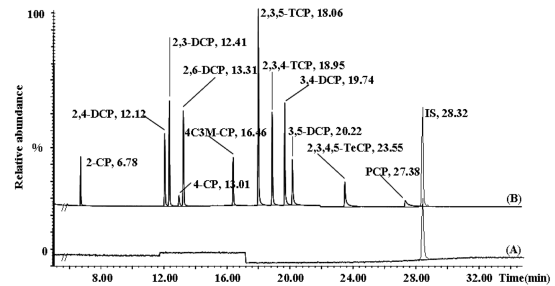
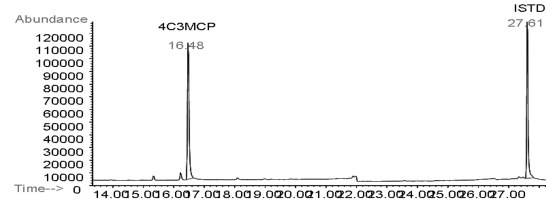
Fig. 8. Total ion chromatogram of 12 chlorophenols and phenanthrene-d₁₀ as an internal standard: (A) blank; (B) 12 chlorophenols.

Fig. 9. Total ion chromatogram of 4-C-3-MP detected in leather wastewater.

4-클로로-3-메틸페놀이 검출되었으며(Fig. 9), 검정곡선을 통해 측정된 농도는 784 ng/mL이었다.

4. 결 론

본 연구에서는 자동화된 시린지 디스펜서를 사용하여 유효성이 검증된 동적인 LPME 방법을 제시하고자 하였으며, 전처리 단계를 단순화시켜 클로로페놀의 분석에 걸리는 시간을 최소화할 수 있었다. 또한 클로로페놀류의 확인을 위한 최적조건을 확립하여 실제 폐수로부터 클로로페놀류의 유무를 확인하고 정량하였다. 클로로페놀을 폐수로부터 추출하기 위한 LPME의 최적조건은 Table 4와 같다.

Table 4. Optimized conditions on the extraction of chlorophenols by dynamic LPME

Parameters	Conditions
Organic solvent	Toluene
Solvent volume	2 µL
Sampling volume	8 µL
pH	4
Concentration of NaCl (% w/w)	15
The number of sampling	50 times
Dwell time	1 second
Plunger movement speed (µL/sec)	0.66

LPME를 통해 클로로페놀류를 추출하기 위한 최적 조건이 확립되었으며 GC/MSD를 사용하여 클로로페놀류 12종의 동시분석이 가능하였다. 동적인 LPME법에 자동화된 시린지 디스펜서를 사용함으로써 실험자의 편의와 정확성 및 정밀성의 향상을 가져왔다. 확립된 LPME법은 실험방법의 간편화, 환경오염의 최소화, 실험시간 단축 등의 장점을 통해서 현장에서 폐수 중 클로로페놀류의 스크리닝에 이용될 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2006년도 경기대학교 “특성화사업 프로그램” 지원에 의한 연구 이었음.

참고문헌

1. L. Montero, S. Conradi, H. Weiss and P. Popp, *J. Chromatogr. A*, **1071**, 163 (2005).
2. D. Li, J. Oh and J. Park, *J. Chromatogr. A*, **1012**, 207 (2003).
3. C. Basheer and H. K. Lee, *J. Chromatogr. A*, **1057**, 163 (2004).
4. M. R. Kee, T. C. Yeh, W. S. Hsiang and B. H. Hwang, *J. Chromatogr. A*, **806**, 314 (1998).
5. M. N. Sarrion, F. J. Santos, E. Moyano and M. T. Galceran, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **17**, 38 (2003).
6. M. Kawaguchi, Y. Ishii, N. Sakui, N. Okanouchi, R. Ito, K. Saito and H. Nakazawa, *Anal. Chim. Acta*, **533**, 57 (2005).
7. K. E. Rasmussen and S. P. bjergaard, *Trends. Anal. Chem.*, **23**, 1 (2004).
8. K. R. Rogers, J. Y. Becker, J. Wang and F. Lu, *Field analytical chemistry and technology* **3**, 161 (1999).
9. L. Zhao and H. K. Lee, *J. Chromatogr. A*, **931**, 95 (2001).
10. Marianna czaplicka, *J. Sep. Sci.*, **26**, 1067 (2003).
11. C. Basheer, R. Balasubramanian and H. K. Lee, *J. Chromatogr. A*, **1016**, 11 (2003).
12. X. Jiang and H. K. Lee, *Anal. Chem.*, **76**, 5591 (2004).
13. C. Basheer, H. K. Lee and J. Obbard, *J. Chromatogr. A*, **1022**, 161 (2004).