

대기 중 악취항 성분들에 대한 GC 분석의 특성

김기현* · 오상인* · 최여진*

* 세종대학교 지구환경과학과 대기환경연구실
경희대학교 환경연구센터
(2003. 10. 28 접수, 2004. 3. 11 승인)

Studies of gas chromatographic analysis of malodorous S compounds in air

Ki-Hyun Kim*, Sang In Oh* and YJ Choi*

* Atmospheric Environment Laboratory, Department of Earth & Environmental Sciences, Sejong University, Seoul, Korea
Center for Environmental Research, Kyung Hee University
(Received Oct. 28, 2003, Accepted Mar. 11, 2004)

요 약 : 본 연구에서는 악취성 황화합물로 지목되는 주요 성분, H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS의 검출특성을 비교 분석하였다. 이러한 특성을 검정하기 위해, GC/PFPD에 루프주입장치를 결합한 시스템을 구성하였다. 본 연구의 결과에 의하면, 개별 황성분들의 검출반응특성이 대단히 다양하게 나타났다. 황화수소의 경우 가장 약한 감도를 보인 반면, 황원소를 두개 함유한 DMDS는 가장 민감한 감도를 보였다. 이러한 특성을 보다 정량적으로 파악하기 위해, 이들의 검량선을 임의로 나누어진 3개의 농도대에서 비교하였다. 그 결과에 의하면, H₂S는 흡착에 따른 손실의 영향이 검량선의 결과에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 반면 DMS와 DMDS의 경우에는 직선성이 변화하는데 따른 영향이 크게 반영되는 것으로 나타났다. 본 연구를 통해 악취황성분의 검량을 위해서는 성분별 검출특성을 정확하게 파악하는 것이 중요한 부분이라는 것을 알 수 있었다.

Abstract : In this study, analytical characteristics of S gas detection technique were investigated against four major reduced S compounds (including hydrogen sulfide; methyl mercaptan; dimethyl sulfide (DMS); and dimethyl disulfide (DMDS)). To analyze such properties, an analytical system was constructed by combining the GC/PFPD system with the loop injection method. The results of our analysis indicated that response behavior of S gases differs greatly between compounds; H₂S exhibited the weakest sensitivity of all compounds, while DMDS with two S-atom compounds the strongest sensitivity. To learn more about their response behavior on GC/PFPD method, their calibration patterns were compared using the three arbitrarily set concentration ranges of low, intermediate, and high. The results showed that calibration patterns of each compound are distinguished because of different factors. There was a line of evidence that calibration of H₂S was affected noticeably by adsorptive loss within the system, whereas those of DMS and DMDS were influenced most sensitively by such factor as the linearity response at a given PMT voltage setting.

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)2-499-9151 Fax : +82+(0)2-499-2354
E-mail : khkim@sejong.ac.kr

The overall results of our study suggest that quantification of malodorous S compounds require a better knowledge of compound-specific response behavior against GC detection.

Key words : Hydrogen sulfide, sulfur gas, malodor, GC detection

1. 서 론

수 많은 종류의 대기 오염물질 중에서 아직까지 환경대기 중에서 정확하게 정량적인 분석결과를 제시하기 곤란한 성분의 하나로 황화수소와 같은 성분을 들 수 있다. 이러한 성분의 분석에는 gas chromatography, spectrophotometry, polarography, fluorometry, coulometry, impregnated filter 등 다양한 방식이 활용될 수 있다.¹ 그런데 이러한 분석이 단순히 황화수소에 국한되지 않고, 환경학적 중요성이 높은 여타 환원 황화합물들 (예를 들어, DMS ((CH₃)₂S), CS₂, COS, CH₃SH, DMDS ((CH₃)₂S₂) 등)의 성분을 동시에 분석하고자 할 때에는 GC를 이용한 방법이 가장 효과적이라고 할 수 있다.² 그런데 GC를 이용할 경우, 일반적으로 환경농도 수준에서 충분하지 못한 검출한계, 분석라인 상에서 시료의 흡착 손실, 표준시료나 분석대상 시료의 화학적인 불안정성 등의 문제로 여러 가지 불확실성의 요소를 내재하고 있다.

본 연구에서는 아직까지 정확한 검량이 용이하지 않은 황화수소 (H₂S)의 검출특성을 정의하고, 이러한 특성을 여타 황성분들과의 관계로부터 설명하기 위하여, DMS, DMDS, CH₃SH와의 비교분석을 수행하였다. 본 연구의 주요 분석 대상으로 이와 같은 성분을 선정한 의의는 다각적으로 확인할 수 있다. 구체적으로, 국내의 경우 황화수소를 위시한 이들 모든 성분들은 환경부에서 지정한 주요 악취성분으로 관리되고 있다.³ 따라서 이들의 분석방법은 공정시험법을 통해 구체적으로 소개되고 있다. 국내에서 뿐만 아니라 미국이나 일본과 같은 주요 선진국가들에서도 이와 유사한 사례를 발견할 수 있다. 미국의 EPA와 같은 기관도 자체적으로 작성한 "환경분석방법과 지침" (Environmental Test Methods and Guidelines) 중 가장 확실한 방법으로 권유하는 실험법 목록 (List of Specific Promulgated Test Methods) 에서도 대기 시료 중의 황성분 분석과 관련된 5가지의 방법을 소개하고 있다.⁴ 그런데 이렇게 소개된 방식들의 대부분은 대개 일정한 배출원의 영향을 받는 고농도 시료의 분석에

국한되어 있다. 그런데 상대적으로 분석이 용이한 조건임에도 불구하고, 정성 정량적인 분석의 결과를 신뢰할 수 있는 여러 가지 제반정보가 결여되어 있는 상태이다. 특히 이러한 분석에서 검출한계에 제한을 받는 Flame Photo metric Detector (FPD)를 활용하고 있어, 여러 가지 추가적인 제한 요인을 안게 된다.⁵

본 연구에서는 황성분의 분석에 가장 높은 감도를 보이는 것으로 잘 알려진 Pulsed-Flame Photometric Detector (PFPD)를 GC와 연계한 분석 시스템을 이용하여, 이들 성분의 검출특성을 여러 가지 관점에서 규명하고자 하였다.⁶ 이러한 목적을 달성하기 위해, 기기에 내제된 검출능을 가장 기본적으로 평가할 수 있게 고농도 표준시료를 루프주입 방식 (loop injection method)으로 GC의 칼럼에 바로 주입할 수 있는 시스템을 구성하였다. 본 연구에서는 4가지 주요 악취황 성분이 GC/PFPD 시스템에 의해 검출되는 특성을 절대적 및 상대적 관점에서 다양하게 비교하고 평가하였다. 이를 위해 GC/PFPD 시스템의 일반적인 검출 영역을 인위적으로 확장시킨 상태에서, 4가지 성분의 검출특성을 비교평가하고자 하였다. 참고로 본 연구진은 본 연구의 연장선상에서, 실제로 환경대기 중에 ppt 수준으로 존재하는 황성분의 분석에 곧바로 적용가능한 열탈착 분석기법 등을 소개한 바 있다.⁷

2. 연구 방법

2.1. 기기의 구성

일반적으로 기기에 내제된 절대적인 검출능은 절대 질량 단위를 이용하여 표기하는 것이 합리적이다. 그런데 대기과 같은 환경매체에 함유된 오염성분을 분석하고자 할 경우, 실제 분석에 소요되는 시료 양의 증감에 따라, 검출한계는 가변적으로 표기될 수 있다. 만약 검출이 되지 않는 어떤 성분이 있다면, (단순히 이론적으로는) 시료의 양을 무한정 늘려 줌으로서 검출을 가능하게 할 수 있다. 이처럼 "분석 시료의 양"과 "기기의 검출능" 간에 형성되는 상호적인 관계는 실제로 환경대

기 중에 극미량으로 존재하는 성분들을 분석하고자 할 때, 복잡한 의미를 내재한다.

본 연구에서는 (배출원의 영향에 직간접으로 노출된) 비교적 고농도의 대기 중 황성분을 분석하기 위한 방법을 개발하고 이러한 방법의 특성을 평가하고자 하였다. 이러한 목적을 위해, 루프주입 방식으로 원시료를 GC의 칼럼에 바로 주입시킬 수 있는 고전적인 방식의 GC 시스템을 구성하였다. 본 시스템의 경우, (일회 분석에) 주입할 수 있는 대기시료의 양이 루프의 내부 부피 (500 mL) 까지로 제한된다. 따라서 이러한 설정 하에서는 GC의 자체적인 검출능이 수 pg 대까지 민감하게 감응하는 조건이 충족되어도, 원시료의 황성분 농도가 수 ppb 대 이하인 시료를 검량하는 것은 구조적으로 불가능하다. 물론 이와 같은 고전적인 시스템 대신에 분석 대상 시료의 양을 자유로이 가감할 수 있는 (수 십 리터 정도까지) "저온농축/열탈착" 시스템을 GC에 결합시킬 경우, 황성분의 검출한계를 어렵지 않게 수 ppt수준으로 낮출 수도 있다.⁷

앞서 언급한 바와 같이 "시료의 주입방식" 또는 "대상 시료의 목표검출한계" 등을 어떻게 설정하느냐의 여부에 따라, 황분석 시스템은 크게 두 가지 형태로 작업 모드를 구성할 수 있다. 본 연구실에서는 다양한 농도대의 시료를 포괄적으로 분석하기 위해, (루프주사방식의) 저농도 모드와 (저온농축/열탈착 시스템을 결합한) 고농도 모드를 가변적으로 활용할 수 있는 듀얼 시스템을 구성하였다. 그러나 본 논문의 경우, GC 시스템을 고농도 모드에 한정시키고, 이러한 분석모드에 내재된 기본적인 검출특성을 다양한 각도에서 조사하고자 하였다.

2.2. 표준시료의 준비 및 시료의 분석

본 연구에서는 10 ppm 등농도로 준비된 4가지 악취 황 성분들의 표준시료를 이용하여, 이들 성분들의 검출 특성을 여러 각도에서 평가하고자 하였다. 이러한 연구 목적을 달성하기 위해, 본 연구실에서는 고감도로 황성분을 검출하는데 적합한 것으로 알려진 PFPD (O.I. Co., Model 5380) 방식의 검출기를 장착한 GC 시스템 (Donam Instruments, Model DS 6200)을 이용하였다. 일반적으로 GC/PFPD 방식을 활용할 경우, 수 pg 영역대의 검출이 가능하므로 기존의 GC/FPD 방식에 비해 약 1000배 가까이 검출능을 향상시키는 것이 가능한 것으로 알려져 있다. 고농도 표준시료를 GC 내부에 주입시키기 위해, 직접 주사기를 이용하여 injector에 주입시키

는 방식 대신, 6구 로터리밸브와 500 mL 용량의 루프를 조합한 간접 주입방식을 구성하였다. (Fig. 1)

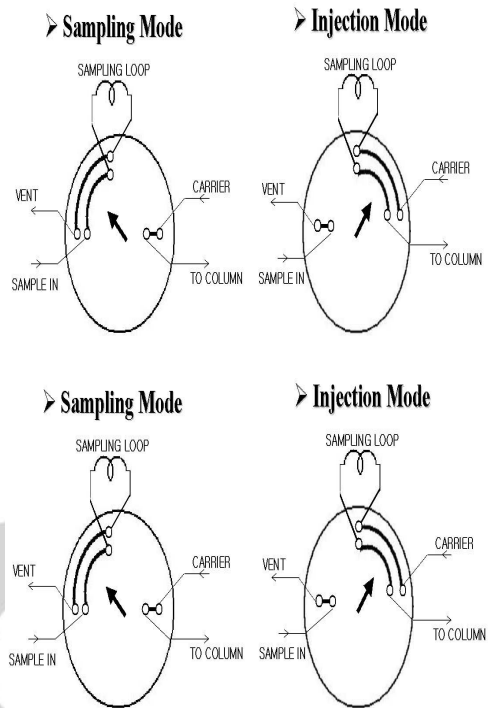


Fig. 1. A schematic diagram of loop injection system built using a 6-port valve and loop. Both sampling and injection mode of the system is compared.

본 연구에서는 4가지 악취황 성분 (H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS)이 모두 등농도인 10 ppm의 표준시료를 이용하여 여러 가지 비교분석에 임하였다 (Ri Gas, Korea). 이들이 등농도로 함유된 원 표준 시료는 모두 +5 % 내외의 정확도의 품질을 보증받은 것으로서 실린더에 충전된 상태로 구매하였다. 표준시료에 대한 분석은 위에서 언급한 일반적인 루프방식의 분석에 의존하였다. 이를 위해 실린더에 함유된 10 ppm 농도의 원표준시료를 3리터 용량의 테들러 백으로 일정량 옮겨 주었다. 이 원표준시료를 10 mL 용량의 가스분석용 주사기 (Supelco)로 일정량 채취하였다.

Table 1에 제시된 바와 같이 분석목적에 맞게 10 mL용량의 주사기 내부에 채취된 시료에 외기를 일정량 주입시키는 방식으로 적정 수준의 농도로 희석시켰다.

Table 1. A summary of GC/PFPD calibration setting for direct analysis of S gases over a wide concentration range (H₂S, CH₃SH, DMS, and DMDS)

| | | | | | | |
|---|-----|----|------------------|--------------------|------|------|
| A. Concentration of standard used (ppm) | 10 | MW | H ₂ S | CH ₃ SH | DMS | DMDS |
| B. Loop size(μL) | 500 | | 34.08 | 48.11 | 62.1 | 94.2 |

*Calibration condition at varying PMT voltage

| Range | Order | PMT Voltage (V) | Amt of std injected (mL) | Dilution Factor (unitless) | Concentration | | | Absolute mass injected | | | |
|--------|-------|-----------------|--------------------------|----------------------------|---------------|-------------------------------|-------------------|------------------------|--------------------------------|-------|-------|
| | | | | | C(v/v) (ppb) | C(m/v) (μmol/m ³) | S quantity (pmol) | H ₂ S | CH ₃ SH (All in pg) | DMS | DMDS |
| Low | 1 | 580 | 5 | 100 | 100 | 4.2 | 2.80 | 71 | 100 | 129 | 196 |
| | 2 | | 10 | 50 | 200 | 8.3 | 4.16 | 142 | 200 | 258 | 392 |
| | 3 | | 20 | 25 | 400 | 16.6 | 8.32 | 283 | 400 | 517 | 784 |
| Medium | 4 | 450 | 20 | 25 | 400 | 16.6 | 8.32 | 283 | 400 | 517 | 784 |
| | 5 | | 40 | 13 | 800 | 33.3 | 16.64 | 567 | 800 | 1034 | 1567 |
| | 6 | | 60 | 8 | 1200 | 49.9 | 24.95 | 850 | 1201 | 1551 | 2351 |
| | 7 | | 100 | 5 | 2000 | 83.2 | 41.59 | 1417 | 2001 | 2584 | 3918 |
| High | 8 | 400 | 100 | 5 | 2000 | 83.2 | 41.59 | 1417 | 2001 | 2584 | 3918 |
| | 9 | | 300 | 2 | 6000 | 249.5 | 124.77 | 4252 | 6003 | 7753 | 11753 |
| | 10 | | 500 | 1 | 10000 | 415.9 | 207.95 | 7087 | 10005 | 12922 | 19589 |

예를 들어, 2,000 ppb의 표준시료를 GC로 주입시키기 시, 주사기로 원시료 2 mL를 취한 후 8 mL의 외기를 취하여 주사기 내부에 원시료가 5배 희석되도록 하였다. (이보다 더 낮은 농도대의 표준시료를 준비하고자 할 경우, 이와 같은 희석단계를 두 번 정도 거쳐야 했다.) 이처럼 10 mL 주사기로 다양한 농도대에서 원시료를 희석시키는 방식으로, 100 배의 차이가 나는 넓은 농도대 (100 ppb-10 ppm)의 분석결과를 비교하는 것이 가능하였다. 물론 이러한 희석용 외기는 블랭크 농도가 검출에 영향을 미치지 않는 것이 확인된 일반 외기를 이용하였다.

이들에 대한 분석은 다음과 같은 순서를 따라 진행되었다. 가장 먼저 6구 밸브를 로드 (load) 모드에 둔 상태에서 위와 같은 방식으로 준비된 적정 농도의 시료를 주사기로부터 500 mL 용적의 루프에 충전시켰다. 6구 밸브 상의 루프 배출구에 튜빙을 연결시키고, 이 튜빙의 끝을 물속에 담구어 두므로써, 기포의 발생 유무로 내부의 충전 상태를 확인하였다. 루프 내부의 충전이 확인되면, 6구 밸브를 주사 (inject) 모드로 전환시키므로써, GC를 통한 정량분석이 개시되도록 하였다. GC 내부로 주입된 시료의 성분별 분리를 위한 목적으로 DB-VRX (60 m x 0.32 mm, 1.8 μm) 칼럼을 사용하였다. 일회 분석에 총 20분이 소요되도록 설정하였다. 기타 분석에 관련된 기기 조건을 정리하면 다음과 같다.

Detector temp of PFPD: 220 °C

Flow rate (mL/min): Air(1) = 10, Air(2) = 10, H₂ = 11.5
 Carrier gas : N₂, 20 psi
 Cold trap : low= -15 °C, high=220 °C, hold time=5.0 min
 Outlet split : 5.0 mL/min (5:1 split ratio)
 Flow path temp : 80 °C

Fig. 2에는 이러한 시스템을 활용하여 4 가지 성분을 100, 200, 500 ppb의 등농도대에서 검량한 크로마토그램을 제시하였다. 그리고 Fig. 3에는 이들 자료에 기초한 검량선을 제시하였다. 이와 같이 500 mL 용적의 루프를 장착한 고농도 모드로 시스템을 가동할 경우, 4가지 성분의 검출한계는 성분별로 약간의 차이가 나타났다. 그렇지만, 500 mL 용적의 표준시료에 대해 대략 1 pg 전후의 수준에서 검출한계가 확인되었다. 그리고 이들을 3회 이상 반복분석한 결과로부터 상대표준오차 (relative standard error: RSE)를 산출하여 정밀도를 평가하면, 이들 성분은 대략 1% 이하의 양호한 수준으로 나타났다. 그렇지만, CH₃SH와 같은 성분은 드물게 수% 범위까지 크게 나타나는 경우도 확인되었다.

3. 결과 및 토론

3.1 다양한 농도대에서 PFPD의 검량기법 개발

본 연구의 경우, 연구의 목적상 고농도 모드에서 전체적인 연구분석이 수행되었다. 그런데 고농도 모드의 사용이 단지 고농도 시료의 분석에만 국한되어야 한다는 제한

적인 특성에도 불구하고, 여전히 이러한 방법의 사용이

K C I

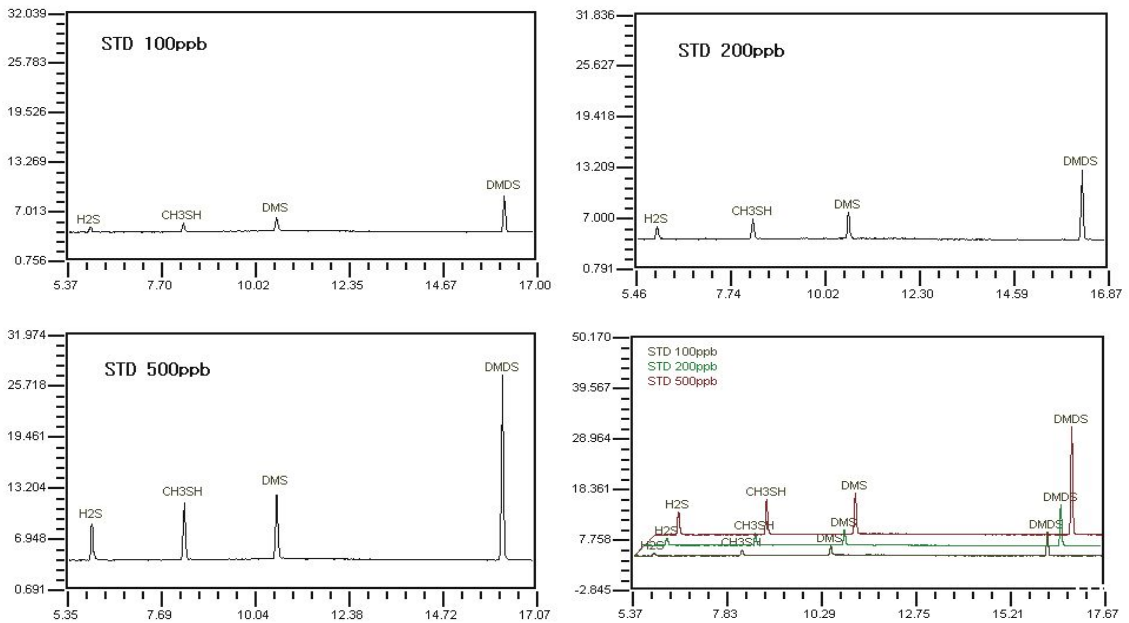


Fig. 2. Chromatograms of four different S compounds at three different equimolar concentration ranges of 100, 200, and 500 ppb. The fourth figure on the bottom left superposes the results made at the above three different concentrations.

| Concentration | Peak Area (unitless) | | | |
|---------------|----------------------|--------------------|---------|----------|
| ppt | H ₂ S | CH ₃ SH | DMS | DMDS |
| 100 | 12,710 | 28,432 | 53,141 | 152,970 |
| 200 | 40,103 | 81,117 | 128,814 | 339,019 |
| 500 | 133,494 | 278,906 | 475,196 | 1.06E+06 |

선호되는 경우도 있다는 사실에 유의할 필요가 있다. 첫 번째로, 분석 대상인 미지의 시료가 일정 수준 이상의 고농도 시료라면, 이를 저농도 전용 모드에 곧 바로 주입시키면, 시스템 내부에 심각한 오염을 초래할 수 있다. 두 번째로 황화수소와 같이 반응성이 강하고 흡착 손실의 가능성이 큰 성분의 처리에는 많은 주의가 요구된다는 부분과 관련이 있다. 만약 저농도 모드만 사용한다면, 고농도 시료는 인위적으로 일정 수준 이상 희석시켜야만 분석이 가능하다. 희석에 따른 변수도 문제지만, 저농도의 표준시료를 안정하게 확보하는 것도 용이하지 않다. 따라서 저농도 모드에서 시료를 분석하고자 할 경우, 고농도 모드에 비해 상대적으로 많은 오차요인들이 개입할 소지가 크진다. 결과적으로 고농도 모드의 경우, 이러한 문제들로부터 자유롭기 때문에, 고농도 시료의 분석에 가장 적합한 방법이라고 할 수 있다.

Table 1에 제시된 바와 같이 주사기 내부에서 원표준 시료를 최대 100배까지 희석하는 방식으로, 100, 200, 400, 800, 1200, 2000, 6000, 10000 ppb까지 8개의 광범위한 농도 영역에서 검량 곡선을 구하기 위한 분석을 시도

하였다. 이와 같은 시도는 앞서 Fig. 2, 3에 제시된 것과 같이 (100, 200, 500 ppb 대 수준의 인접한 농도영역을 대상으로 하는) 제한적 검량과 달리 대단히 넓은 농도영역을 대상으로 한다는 점에서 상당 수준 차별화된다.

특히, 분석대상 농도영역을 이처럼 넓게 선택한 것은, 절대적인 농도의 크기 변화가 PFPD의 검출특성에 어떻게 영향을 미치는 가를 직접적으로 평가하기 위한 데 있다. 일반적으로 시료의 분석은 기기의 감도가 가장 민감한 영역대에서 검량 또는 농도분석을 수행한다. 그런데, 고농도 시료를 희석시켜 분석할 경우, 희석에 따른 분석 대상 성분의 손실이 발생하는 지 또는 이와는 정반대로 양의 오차가 발생하는 지 등의 유무를 직접적으로 판단하는 것이 쉽지 않다. 반대로 고농도를 검출기에 바로 주입시킬 경우, 주입되는 성분의 절대량이 증가하므로써 피크의 크기가 쉽게 정량 스케일을 벗어나는 (off-scale 영역으로) 상황이 발생할 수 있다. 이런 점을 감안하여, 검출시스템을 오염시키지 않는 범위에서 낮은 농도와 고농도를 동시에 분석하는 데에는 여러 가지 기술적 접근이 요구된다.

Table 1에 제시된 바와 같이, 농도단계별 분석을 위해

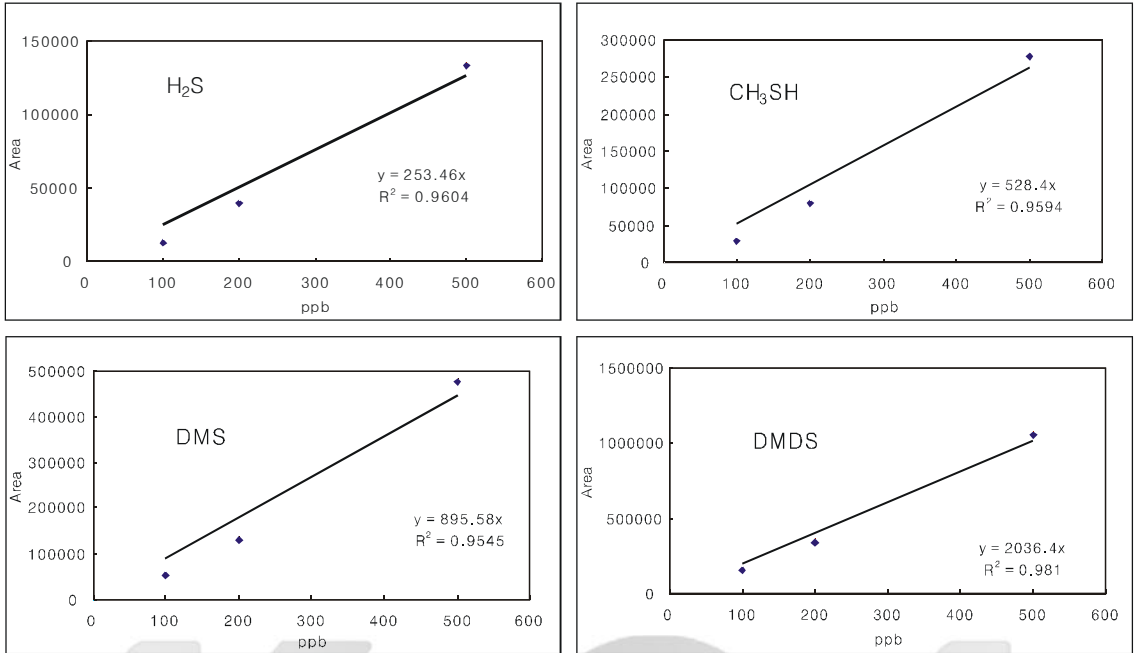


Fig. 3. Calibration plots of four different S compounds: calibration is made using the date sets shown in Fig. 1.

아래 설명과 같이 임의로 세가지 농도영역을 설정하였다. 그리고 각 영역별로 적절한 감도를 보이는 PMT voltage로 조절해 가면서 분석을 수행하였다. 예를 들어, [1] 가장 저농도 영역인 100~400 ppb에서는 일반적으로 사용하는 PMT voltage인 580 V에서, [2] 중간 영역인 400~2000까지는 450V로, [3] 고농도 영역인 2000~10000 ppb까지는 400 V에서 검출하였다. 단 이와 같은 voltage값의 변화가 검출되는 피크의 크기에 직접적인 영향을 미치므로, 각 영역별로 저농도와 중농도의 교차점 또는 중농도와 고농도의 교차점이라고 할 수 있는 400과 2000 ppb 농도에서는 앞뒤 두 개의 voltage 값에서 동시에 측정을 수행하였다. 이처럼 교차점을 설정함으로써, voltage가 가변적으로 설정된 조건에서 검출한 피크의 면적값을 모두 동일한 기준의 voltage (본 연구의 경우, 580 V) 값으로 전환하는데 활용하였다. Table 2에는 이와 같은 전환의 실 사례를 제시하였다.

3.2 다양한 농도대에서 화합물간의 검출특성 비교

Table 2에 제시된 교정된 피크 면적을 이용하여, 각 농도 영역별로 독립된 검량선을 그리고 비교한 결과를 Table 3에 제시하였다.

즉 모든 성분들에 대해, 저농도, 중농도, 고농도 영역의 검량 결과를 분리한 후, 각각의 영역에서 검량선을 그리고 성분별로 비교할 수 있는 근거를 제시하였다. 이 결과들에 대한 전반적인 비교결과에 의하면 성분별로 그리고 농도 영역별로 상당한 검량선의 경향에 상당한 차이가 존재한다는 것을 알 수 있다. 일단 농도의 수준에 상관없이 검량곡선의 기울기 값은 H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS의 순으로 뚜렷하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그리고 주어진 한 개의 성분에 대해, 저, 중, 고농도의 영역의 검량선이 성분마다 대단히 다양하다는 것을 알 수 있다. 가장 일관성이 있는 성분은 저, 중, 고농도에서 거의 동일한 검량 기울기를 보이는 CH₃SH를 들 수 있다. 이 성분은 농도영역의 크기에 전혀 무관하게 거의 동일한 기울기값 (5823±216)을 유지하는 것을 알 수 있다. 반면 나머지 성분들은 완전히 상반된 경향을 보였다.

우선 H₂S의 기울기값을 보면, 저농도에서 2752, 중농도에서 3028, 고농도에서 3660으로 나타났다. 단순히 고농도영역의 기울기에 비해 저농도와 중농도 영역은 각각 25 와 17 % 정도 기울기가 감소한 것을 알 수 있다. 이와 같은 기울기 값의 차이는 회석의 정도에 따라

Table 2. Comparison of integrated peak areas (between prior to and after PMT voltage adjustment)

| Range | Order | C(v/v) (ppb) | Peak Area (raw data) | | | | Peak Area (Adjusted at PMT voltage of 580)* | | | |
|--------|-------|-----------------|----------------------|--------------------------------|-----------|-----------|---|--------------------------------|------------|------------|
| | | | H ₂ S | CH ₃ SH unitless | DMS | DMDS | H ₂ S | CH ₃ SH unitless | DMS | DMDS |
| Low | 1 | 100 | 218,864 | 521,641 | 1,063,937 | 2,231,712 | 218,864 | 521,641 | 1,063,937 | 2,231,712 |
| | 2 | 200 | 487,751 | 1,182,413 | 1,987,030 | 3,915,444 | 487,751 | 1,182,413 | 1,987,030 | 3,915,444 |
| | 3 | 400 | 1,146,574 | 2,414,185 | 3,790,623 | 6,679,443 | 1,146,574 | 2,414,185 | 3,790,623 | 6,679,443 |
| Medium | 4 | 400 | 319,473 | 904,890 | 1,279,191 | 2,540,909 | 1,146,574 | 2,414,185 | 3,790,623 | 6,679,443 |
| | 5 | 800 | 895,414 | 1,865,957 | 2,393,162 | 4,771,524 | 3,213,600 | 4,978,246 | 7,091,650 | 12,543,197 |
| | 6 | 1200 | 984,977 | 2,267,678 | 2,948,377 | 5,700,941 | 3,535,037 | 6,050,011 | 8,736,917 | 14,986,415 |
| | 7 | 2000 | 1,619,706 | 4,233,180 | 5,546,671 | Off-scale | 5,813,051 | 11,293,836 | 16,436,434 | Off-scale |
| High | 8 | 2000 | 1,127,148 | 2,657,476 | 3,467,501 | 5,832,092 | 5,813,051 | 11,293,836 | 16,436,434 | No value |
| | 9 | 6000 | 4,801,275 | 8,400,334 | 9,055,034 | Off-scale | 24,761,660 | 35,700,040 | 42,922,113 | Off-scale |
| | 10 | 10000 | 6,831,591 | Off-scale | Off-scale | Off-scale | 35,232,628 | Off-scale | Off-scale | Off-scale |

* Initial calibration was performed at varying PMT voltage to produce optimal peak patterns at given concentration range; peak areas obtained at different voltage values were adjusted to those measured at 580 using the values obtained at two overlapping points across different voltages.

Table 3. Comparison of calibration at three different concentration ranges*

| Mode type | | Low | Middle | High |
|---------------------------|----------------|---------|----------|------------|
| Concentration range (ppb) | | 100~400 | 400~2000 | 2000~10000 |
| H ₂ S | Slope | 2752 | 3029 | 3661 |
| | r ² | 0.979 | 0.936 | 0.973 |
| CH ₃ SH | Slope | 5973 | 5576 | 5920 |
| | r ² | 0.997 | 0.983 | 0.999 |
| DMS | Slope | 9619 | 8100 | 7260 |
| | r ² | 0.995 | 0.98 | 0.988 |
| DMDS | Slope | 17514 | 13701 | - |
| | r ² | 0.95 | 0.834 | - |

* All curves are plotted with off values as zero.

H₂S 성분이 유실되는 상황을 그대로 반영하는 것으로 사료된다. 이와 같은 유실이 주사기 내부에서 일어나는지 또는 루프부위나 검출기로 진입하는 경로에서 일어나는지 또는 양자의 영향이 동시에 반영된 것인지 이를 뚜렷하게 구분하기는 어렵다. 그러나 이와 같은 H₂S의 유실현상을 감안하면, 실제 검출하는 성분의 농도와 검량선 작성에 사용된 농도의 크기에 피리가 클수록 분석

오차의 크기가 상당한 수준에 달할 수 있음을 알 수 있다. 예를 들어 저농도 영역의 시료를 분석하면서 고농도 영역의 검량선으로 정량한다든가 또는 반대로 고농도 영역의 시료를 저농도 영역의 검량선으로 정량할 경우, 이로 인한 오차는 상당히 심각하다. 보다 구체적으로, 어떤 고농도 시료를 분석하고, 피크면적이 2×10^7 으로 나타났다고 가정하자. 이 때 고농도 검량선 대신 저농도 검량선으로 정량한다면 실제 농도보다 약 33% 가까이 과대평가할 수 있다. 이처럼 H₂S의 검량과 관련한 복잡성은 이미 선행연구들에서도 확인된 바 있다.^{2,7}

H₂S가 내부적인 유실에 의해 저농도 쪽으로 갈수록 기올기가 현저하게 낮아지는 데 반해, DMS와 DMDS는 모두 정반대의 경향을 보인다. 이와 같은 특성은 황화합물의 함량 등 (예를 들어, DMDS와 같이 황이 두 개 함유된 성분의 감응도가 가장 높게 나타나는 현상)이 이러한 특성에 중요한 영향을 미친다는 것을 시사한다. 예를 들어, DMS의 경우, 가장 낮은 농도에서 가장 큰 기올기값인 9619를 보이고 중농도와 고농도 영역으로 갈 때 기올기 값이 8100, 7260으로 줄어 들었다. 이와 같은 현상은 DMDS에서도 유사하게 나타났다. 저농도 영역에서 17,514 그리고 중농도 영역에서는 13,701로 나타났다. (고농도 영역에서는 이미 off-scale의 자료가 발생하므로, 검량선을 구할 수가 없었다) 이들 성분의

검출선 기율기에서 나타나는 반대의 경향은 이미 검량선 작성에 선정된 중간 농도 영역의 상단 (즉, 수 십 pmol 수준의 농도)에서 검출의 직선성이 감소된 결과를 반영한 것으로 이해할 수 있다.

성분별로 검량 특성이 대단히 다양하다는 점을 감안하면, 성분별로 대표성이 가장 강한 검량선들 간의 관계를 비교하므로써, 성분별 감응도의 차이를 비교할 수 있다. 황화수소의 경우, 가장 고농도 영역에서 구한 검량선이 대표성을 띤다면, DMS와 DMDS는 H₂S와 달리 상대적으로 직선성에 문제가 나타나지 않는 저농도 영역에서 구한 검량선이 보다 더 대표성이 강한 결과라고 볼 수 있을 듯 하다. 이들 수식의 기율기를 농도영역에 상관없이 일정한 기율기를 보인 CH₃SH 성분을 기준으로 표준화하면, H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS의 관계는 0.63: 1 : 1.65: 3로 나타났다 즉 황화수소는 가장 반응성이 낮고, 황원소가 두 개나 함유된 DMDS는 멀캡틴에 비해 약 3배 이상 감응도가 높은 것으로 나타났다. 기준으로 검출한계를 계산하였다 이처럼 3 개 농도영역별 비교에 활용된 전체 분석결과를 이용하여, S/N 비값 3을 기준으로 검출한계를 계산한 결과에 의하면, 모든 성분이 1 (DMDS) ~2.6 pg 대 (DMS)에서 검출된다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 실제 GC에 주입되는 시료량이 500 mL였다는 점을 감안할 경우, 0.5 (DMDS) ~2.4 ppb (H₂S) 수준으로 이들 성분을 검출하는 것이 가능하다. 이러한 분석방법으로 아주 낮은 농도의 환경대기시료를 분석하는 것은 곤란하지만, 어느 정도 취기를 느낄 수 있는 오염된 공기시료의 분석에는 훌륭하게 적용할 수 있다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 대기 중에 존재하는 악취성 황화합물의 검출특성을 성분들 간의 관계 및 농도의 증감에 대한 검출시스템의 감응도의 관계로 해석하고자 여러 가지 분석을 수행하였다. 이를 위해 최저 100 ppb에서 최고 10 ppm까지 100 배 정도의 넓은 농도 범위를 포괄하는 3개 농도 영역 (저농도, 중농도, 고농도 영역)에서 각각 3점 이상의 검량선을 작성하고 이들의 검출특성을 평가하였다. 그 결과에 의하면, 이들 모든 성분들의 검출은 수 pg의 영역에 까지 자유롭게 검출이 된다는 사실과 성분들 간에는 반응도의 차이가 상당 수준 이상으로 존재한다는 것을 알 수 있었다. CH₃SH를 기준으

로 H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS를 포괄하는 4 가지 성분들의 감응도 (성분별 검량곡선의 기율기 값의 비로부터 산출한 결과)는 0.63: 1 : 1.65: 3로 나타났다 특히 농도의 증감에 따라 검량특성을 비교한 결과, H₂S는 농도가 감소할수록 유실이 커진다는 사실이 확인되었다. 그렇지만, 반대로 DMS와 DMDS는 농도가 증가할수록 직선성이 떨어져, 고농도대에서 검량의 정확도가 떨어질 수 있다는 점이 발견되었다. 이러한 결과를 감안하면, 이들의 검량을 정확하게 하기 위한 최선의 방법은 실제로 분석대상 성분의 농도대와 유사한 범위에서 검량선을 작성하고, 이로부터 정량하는 것이 필요하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 과정을 따르지 않을 경우, 정량된 농도자료에는 심각한 오차가 존재할 가능성이 증대한다는 것이 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 기초과학연구 지원사업 (2003-015-C0068)의 지원으로 이루어졌습니다

참고 문헌

1. R. Delmas, J. Baudet, J. Servant, Y. Baziard, J. Geophys. Res. 85, 4468(1980).
2. P. A. Steudler, W. Kijowski, Anal. Chem., 56, 1432(1984).
3. 환경 부. 악취배출원 관리제도 (<http://www.me.go.kr>)
4. EPA. Method 16. Semicontinuous determination of sulfur emissions from stationary sources (<http://www.epa.gov>)
5. K.-H. Kim, M.O. Andreae, Anal. Chem., 59, 2670-2673(1987).
6. K.-H. Kim, H. Swan, Z.-H. Shon, G. Lee, J. Kim, C.-H. Kang, Chemosphere 54(4), 515-526 (2004).
7. 김기현*, 오상인, 최여진, 최규훈, ¹주도원, 대기환경학회, 19(6), 679-687(2003)