

GC 분석 시스템의 설정과 그에 따른 감도의 차이: 열탈착 방식 대비 루프주입방식에 의한 황성분의 분석

김기현* · 최여진* · 김성천¹

*세종대학교 지구환경과학과 대기환경연구소

¹경희대학교 환경연구센터, ¹군산대학교 토목환경공학부

(2004. 10. 26 접수, 2004. 12. 6 승인)

Changes in the gas chromatographic sensitivity with its analytical setting: Comparison of TDU and loop-injection system for the analysis of sulfur compounds

Ki-Hyun Kim^{*}, YJ Choi^{*} and SC Kim¹

^{*}Atmospheric Environment Laboratory, Department of Earth & Environmental Sciences, Sejong University, Seoul, Korea,

^{*}Center for Environmental Research, Kyung Hee University,

¹School of Civil and Environmental Engineering, Kunsan National University

(Received Oct. 26, 2004, Accepted Dec. 6, 2004)

요 약 : 본 연구에서는 주요 환원황 화합물에 해당하는 4가지 황성분, H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS 을 이용하여, 이들의 주요 검출방법에 해당하는 GC/PFPD 방식의 검출특성을 대부분의 환경시료 의 분석에 활용할 수 있는 두 가지 기준에서 비교 분석하였다. 우선 수 십 ppb 단위의 고농도 시 료들에 대한 분석특성을 이해하기 위해, GC/PFPD에 루프주입장치를 결합한 고농도 모드 시스템 을 구성하고, 이에 대한 평가를 시도하였다. 그리고 이에 대비하여, 열탈착 시스템을 연계한 저농 도 모드 시스템을 이용하여, 환경대기와 같이 극단적으로 낮은 농도 (ppt 수준)로 존재하는 시료 들의 분석기법을 평가하였다. 양 분석방식의 비교에 의하면, 개별 황성분들의 검출특성은 대단히 규칙적인 특성을 유지하는 것으로 나타났다. 고농도모드를 이용한 비교결과에 의하면, 황화수소 의 경우 가장 약한 감도를 보인 반면, 황원소를 두개 함유한 DMDS는 가장 민감한 감도를 보였 다. 고농도 모드에 대비하여 저농도 모드의 감도를 비교할 경우, 감도가 수십 배 수준으로 감소하 는 것으로 나타났다. 양 방식의 뚜렷한 감도차이에도 불구하고, 선택한 모드에 상관없이 황성분 들의 상대적인 검량특성은 비교적 규칙적인 경향성이 유지되는 것으로 나타났다. 이들 성분에 대 한 정확한 검량을 위해서는 다양한 관점에서 검출특성을 정의하기 위한 노력이 수반되어야 할 것으로 사료된다.

Abstract : In this study, we investigated the gas chromatography (GC) and pulsed flame photometric detection (PFPD) system for the analysis of four major reduced S compounds including hydrogen sulfide

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-3408-3233 Fax : +82+(0)2-499-2354

E-mail : khkim@sejong.ac.kr

(H₂S); methyl mercaptan (CH₃SH); dimethyl sulfide (DMS); and dimethyl disulfide (DMDS) contained in environmental samples. To analyze these compounds in high concentration range (above ppb level), we developed a high mode analytical setting with the loop-injection system. By contrast, we also established a low mode setting for the analysis of low concentration samples (ppt-level samples from ambient air) by the combination with thermal desorption unit (TDU). Comparative analysis of both settings revealed that relative detection properties of four S compounds are systematic enough. The results of high mode analysis indicated that the patterns were systematic among S compounds: H₂S exhibited the lowest sensitivity, while DMDS showed the strongest one. The results were also compared in terms of sensitivity reductions for all compounds by dividing slope ratios between low and high mode system. Although low mode system exhibited significant reductions on the order of a few tens times, their detection characteristics were highly consistent as it was shown in the high mode setting. To learn more about absolute and relative relations between two different modes of S analysis, future studies may have to be directed to cover more complicated nature of GC/PFPD performance.

Key words : Hydrogen sulfide, detection, malodor, PFPD detection, high mode, Low mode

1. 서론

여러 가지 대기 오염물질들에 대한 계측기술은 끊임 없이 향상되었다. 이제는 과거에 감도 또는 검출한계 등과 연계된 문제로 분석하기 어려웠던 여러 가지 성분들의 상당 부분들 조차 계측이 가능한 수준에 도달하였다. 이러한 분석기술의 향상과 관련된 연장선상에서 볼 때, 주요 악취성분으로 간주되는 환원황 성분들에 대한 계측 기술의 향상은 고무적이다. 이들에 대한 계측은 flame photometric detector (FPD), pulsed UV fluorescence (PUVF), lead acetate tape (LAT)와 같은 고전적인 방식들 외에도 sulfur chemiluminescence detector (SCD), pulsed flame photometric detector (PFPD)와 같은 고감도 검출시스템의 도입과 함께 빠른 속도로 진전을 이루고 있다.^{1,2}

이러한 분석기법 및 기술의 발전에 힘입어 개발된 GC/PFPD와 같은 검출시스템을 적용할 경우, 황화수소, 이메틸황 등을 위시한 주요 황성분들을 수 pg의 영역에서 검출하는 것이 가능하다. 그러나 이러한 시스템 조차 환경시료의 분석에 곧바로 적용하는 것이 곤란한 경우가 상당 부분 존재한다. 특히 환경대기에서와 같이 이들 성분이 일반적으로 ppt (=10⁻¹² 부피/부피 또는 몰분율) 영역의 극단적인 저농도 수준에 존재할 경우, 원시료를 GC에 주입하는 방식으로는 이들 성분을 직접적으로 검출하는 것이 불가능하다. 예를 들어, 상온에서 DMS가 100 ppt 수준으로 존재한다면, 이 성분은 1 mL의 공기에

대략 0.25 pg이 존재하는 것에 해당한다. 실질적으로 GC에 1 mL 수준의 시료를 주입시키는 것도 용이하지가 않다. 그런데 막상 이런 시료를 시스템 내부로 어렵게 주입시킨다고 하여도 검출대상 성분의 함량이 검출한계에 가깝기 때문에 적절한 계측이 불가능하다. 따라서 저농도 시료의 분석과 관련된 문제를 해소하기 위한 가장 보편적인 대안으로 열탈착기 (thermal desorption unit: TDU)에 의존한 예비농축 (preconcentration) 기법이 적극적으로 활용되고 있다.³

TDU를 이용한 예비농축 방법의 적용은 GC 시스템과 예비농축 시스템을 연계시킨 후, 분석대상 성분이 충분히 공급될 수 있게 시스템 내부에 주입하는 시료의 양을 수 천 ~ 만배 (수 리터 또는 그 이상까지) 이상으로 증폭시켜 주는 효과를 유도한다. 그러나 이와 같이 인위적으로 시료의 주입조건을 바꾸어 주는 시스템을 사용하는 것은 실제 기기가 분석대상 성분들을 검출하는 특성에도 상당 수준 변화를 초래할 수 있다. 예를 들어, 분석대상 성분들의 머무름 시간 (retention time: t_r), 감도, 검출한계, 재현성 등이다. 본 연구진은 환경대기 중에 존재하거나 또는 매립장과 같은 배출원으로부터 배출되는 황성분들에 대한 검출기법을 개발하기 위해 다양한 연구사업을 수행하였다.⁴ 본 연구에서는 GC 시스템의 운용방식의 차이에 따른 기기의 계측성능을 다양한 기준으로 평가하기 위하여 열탈착시스템과 같이 변형된 운용방식의 도입이 GC의 검출특성에 어떠한 영

향을 미치는 것을 평가하고자 하였다. 이를 위하여 GC의 시료주입 시스템에 다양한 용량 (10~500 μL)의 루프를 연결시켜 GC의 칼럼으로 분석성분들을 직접 주입시키는 방식과 이에 대비하여 열탈착 시스템을 운용한 방식을 활용하여 양 방식의 검출특성을 감도의 차이 또는 변화라는 관점에서 비교 분석하였다.

2. 연구방법

2.1. 분석시스템의 구성: 고농도 모드

본 연구실에서는 우수한 감도로 황성분을 검출하는데 적합한 것으로 알려진 PFPD (O.I. Co., Model 5380) 방식의 검출기를 장착한 GC 시스템 (Donam Instruments, Model DS 6200)을 이용하였다.⁴ 고농도 모드의 경우, 고농도 시료를 GC 내부에 주입시키기 위해, GC의 주입구에 직접 시료를 주입하는 방식 대신 루프주입 방식을 활용하였다. 이를 위해, 분석하고자 하는 시료의 용량을 감안하여 적절한 용량들의 루프들 (본 연구의 경우, 10, 50, 100, 250, 500 μL)을 적절히 선택하여, 6구 로터리밸브

와 조합시키는 간접 주입방식을 구성하였다 (Fig. 1). 이러한 분석방식의 활용방법과 관련된 상세한 표준작업지침서 (standard operation procedure: SOP) 등을 이미 보고한 바 있다.^{5,6} 그리고 이들의 분석방법과 관련된 분석화학적 적정성에 대한 검정결과도 이미 보고한 바 있다.⁷ 이러한 루프주입 시스템의 실제 적용은 다음과 같이 시료의 농도수준에 따라 결정하였다. 예를 들어, 수십 ppb에서 ppm 단위에 이르는 고농도 시료는 10 μL 의 최저 용량을 사용하고, 이에 반해 ppb 수준에 이르는 비교적 낮은 농도의 시료는 500 (또는 250) μL 용량의 루프를 사용하였다.

2.2. 분석시스템의 구성: 저농도 모드

고농도 모드에 대비되는 저농도 모드는 이미 본 연구진이 발표한 환경대기 중 ppt 수준의 황 화합물들을 대상으로 한 분석기법으로 주로 활용되었다.⁸ 이러한 성분들에 대한 분석방식은 온라인 열탈착 시스템 (TDU-UNITY, Markes, LTD, UK)을 GC/PFPD 분석 시스템에 조합하는 방식으로 구성하였다.

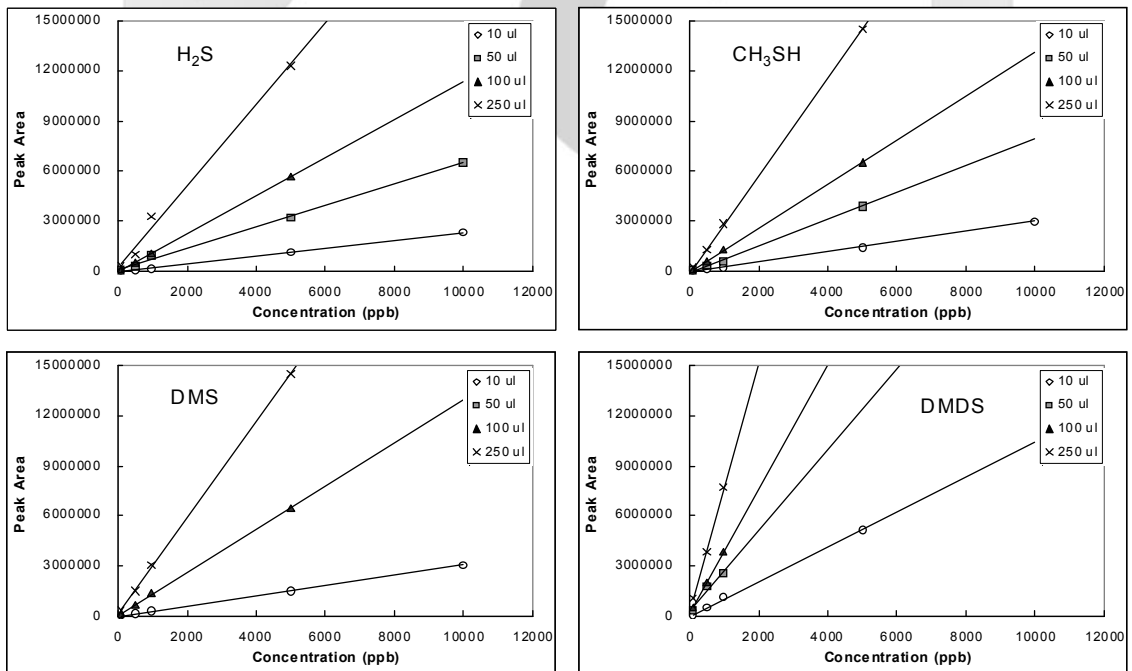


Fig. 1. Performance of high mode, loop-injection system: four different loops with the volume capacity of 10, 50, 100, and 250 μL , as shown as four different symbols, were used to analyze equimolar gaseous S standards prepared at five different concentrations of 100, 500, 1000, 5000, and 10000 ppb. Note that 50 μL results for DMS is not available.

본 연구에서 사용한 UNITY on-line 열탈착기의 세부적인 구성은 다음과 같다. 시스템 내부에는 시료를 적정 수준으로 조절하며 흡입할 수 있는 펌프와 유량계 (Mass Flow Controller: MFC)가 장착되어 있다. 이를 통해 시료 채취 시간과 유속을 각각 0.1~999.9 min 또는 5~100 mL/min 범위 내에서 자유로이 조절할 수 있다. PC 프로그램과를 통해, 원하는 시간 간격으로 자동분석을 수행 하는 것이 가능하다. 본 시스템에서 황성분의 저온농축은 Carbopack B와 Silicagel와 같은 흡착제를 충전한 트랩을 액체질소 대신 -15 °C 수준에서 전기냉각 (Peltier cooling) 하는 방식을 이용하였다. 참고로 이와 같은 저온농축 방식은 상온에서 나타나는 이들 흡착제의 제한적인 흡착능을 보완하기 위해 빙점 이하의 저온에서 흡착하는 방식이다. 이러한 방식은 단순히 모든 분석대상 성분을 액체질소 (LN2) 등을 이용해서, 비등점 이하의 영역, 예를 들어, -180 °C로 냉각농축하는 방식과는 구별된다.⁹ 저농도 모드에서는 작업용 표준시료를 40 mL/min으로 TDU에 10분 정도 유입시킨 상태에서, 열탈착을 유도하는 방식으로 분석하였다. 검량방식 등에 대한 세부적인 정보는 아래에 제시하였다.

2.3. 시스템의 운용 및 표준/작업용 시료의 준비

위에서 언급한 고농도와 저농도 모드에 해당하는 두 가지 시스템의 운용은 다음과 같은 순서로 진행하였다. 먼저 고농도 모드의 경우, 6구 밸브를 로드 (load)와 인젝트 (inject) 모드간의 변환을 통해 운용하였다. 시료채취 모드에서 시료를 루프에 충전시키고, 주입 모드에서 충전된 시료를 GC로 이송되게 설정하였다. 이를 조금 더 구체적으로 설명하면, 로드 모드는 6구 밸브상에 시료의 주입구와 배출구를 미리 설정해 둔다. 특히 배출구의 경우, 미리 6구 밸브에 외장 튜빙을 연결시켜 주고, 그 끝을 물이 찬 용기 내부에 담구어 둔다. 이러한 설정이 완료되면, 주사기를 이용하여 분석 대상 성분에 대한 농도의 조율이 이루어진 시료를 루프에 주입한다. 그러면 루프의 충전 상태를 곧바로 기포의 발생 유무로 확인하는 것이 가능하다. 루프 충전의 확인과 동시에 6구 밸브를 주입 모드로 전환시켜 준다. 그러면, 루프내부의 시료가 GC 칼럼으로 이송되면서, 본격적인 GC 분석이 이루어진다.

저농도 모드의 운용은 분석대상 성분이 함유된 시료를 직접 TDU 내부의 cold trap으로 통과시키며, 황성분의 저온농축을 유도한다. 따라서 이러한 시스템의 운용

은 공기시료에 함유된 극저농도의 황성분을 효과적으로 저온 농축시키는 데 있다. 이와 같은 구성을 조금 더 상세하게 소개하면, 일차적으로 극저농도, 예를 들어, ppt 수준의 황성분들이 함유된 공기시료를 분석에 적절한 용량만큼 충분한 수준으로 cold trap이라 불리는 저온 농축관으로 유입시켜주는 단계를 들 수 있다. 이를 통해, 분석 대상 성분들은 cold trap에 효과적으로 저온 농축되고, 기타 성분들은 시스템 밖으로 배출이 이루어진다. 그 다음 단계에서는 cold trap을 350 °C 수준으로 5분간 열탈착시킨 후, 이를 다시 GC의 칼럼으로 이송시켜줌으로써, PFPD에 의한 황 성분의 분석을 유도한다. 이 때 GC분석은 100도에서 5분 유지 후, 분당 6도씩 상승시켜서 200도로 올려 주는 방식으로 21분 사이클로 진행시켰다. 이와 같은 저농도 모드의 운용은 테들라백/캐니스터와 같이 용기에 채취한 개별 시료를 TDU에 연결시켜 분석하는 방식 또는 외부 대기 시료를 연속적으로 TDU에 통과시켜 줌으로써 연속 측정에 활용하는 방식 등으로 분류할 수도 있다.

분석에 활용된 PFPD 검출기는 황 화합물의 연소를 pulse 형태로 전환하기 때문에, 연소를 통해 발생하는 불꽃의 체류시간 (lifetime)을 연장시키는 것이 가능하다. 이때, 황화물의 고유 과장영역에서 빛의 검출 및 증폭을 통해 신호를 얻고, 이를 데이터 수집 프로그램에 전달하므로써 크로마토그램을 생성한다. Pulse를 이용한 PFPD는 기기의 감도 측면에서 일반 FPD보다 대략 10~100배 이상 더 뛰어난 감도를 보이는 것으로 알려져 있다. 분석대상 시료의 성분 분리를 위해 DB-1 (60 m x 0.32 mm, 1.8 μm) 칼럼을 사용하였다. 기타 분석에 관련된 기기 조건을 정리하면 다음과 같다.

- [1] Basic condition for both low and high mode analysis. Detector temp. of PFPD: 220 °C Flow rate (mL/min): Air(1) = 10, Air(2) = 10, H₂ = 11.5, N₂ (Carrier) = 1.2
- [2] Additional condition for low mode analysis. only Cold trap : low= -15 °C, high=300 °C, hold time=5.0 min Outlet split : 5.0 mL/min (5:1 split ratio) Flow path temp. : 80 °C

본 연구에서는 10 ppm 등농도로 준비된 4가지 황 성분들 (H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS)의 표준시료를 비교의 기준으로 이용하였다 (Ri Gas, Korea). 이들이 등농도로 함유된 원 표준 시료는 모두 +5% 내외로 정확도의 품질을 검정한 것이다. 이들 황성분의 표준시료는

실린더에 충전된 상태로 구매하였다. 고농도 모드와 연계된 루프방식의 분석은 주사기를 이용한 희석방법을 이용하였다. 우선 원표준 시료를 10 mL 용량의 가스분석용 밀폐형 주사기 (gas-tight syringe: Supelco)로 일정량 채취하고, 이를 주사기 내부에서 필요한 농도로 외기와 적절히 혼합해 주므로서, 희석을 유도한 상태에서 분석하였다. 예를 들어, 1 ppm 또는 1,000 ppb의 표준시료를 GC로 주입시키기 위해서, 다음과 같이 희석을 유도하였다. 주사기로 원시료 1 mL를 취한 후, 9 mL의 외기를 추가적으로 취하여, 주사기 내부의 최종농도가 원시료의 10배 수준으로 희석되도록 하였다. 이보다 더 낮은 농도대의 표준시료를 준비하고자 할 경우, 이와 같은 희석단계를 두 번 정도 거쳐야 했다. 이처럼 주사기로 원시료를 희석시키는 방식으로, 최대 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. 이에 반하여 저농도 모드의 검량은 원표준시료를 테들러백과 같은 용기를 이용하여 초순수 공기와 혼합시킨 저농도 작업용 표준시료를 제조하여 사용하였다. 예를 들어, 표준시료를 10:1비율로 희석하는 방식으로 10 ppb 수준의 작업용 시료를 생성하였다. 작업용 표준시료는 앞서 언급한 열탈착 시스템과 연계시킨 방식으로 분석하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 고농도 모드의 검출특성

본 연구의 시발점으로 고농도 모드 상태에서 GC/PFPD시스템의 기본적인 성능을 평가하고자 하였다. 이를 위한 가장 기본적인 방편으로, 본 연구진은 다양한 부피를 가진 루프들 (100, 500, 1000, 5000, 10000 ppb)을 이용해서, 이들의 용적 변화가 GC/PFPD의 감도에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하고자 하였다. 이를 위하여, Fig. 1에 제시한 바와 같이 5개 농도대 (100, 500, 1000, 5000, 10000 ppb)의 작업용 표준시료를 10, 50, 100, 250 μ L의 용량을 갖춘 4개의 루프들에 각각 충전시켜 주고 분석하는 비교연구를 시도하였다. 모든 분석은 PFPD 시스템의 제곱근 기능 (square root function)을 작동한 상황에서 가동하였다. 따라서 PFPD에서 확보된 모든 분석결과는 일반적인 검출기와 같이 선형적인 반응을 보이는 조건에서 비교하는 효과를 유도하였다.

Fig. 1에는 황화수소를 위시한 4가지 비교 대상 성분들에 대하여, 표준시료의 농도 및 루프용적의 함수로 검량결과를 제시하였다. 따라서 Fig. 1은 주입한 시료의 농도 대비 감응 면적을 직접적으로 비교하는 것이 가능하다. 여기서 몇 가지 유의할 부분은 표준시료의 농도가 10,000 ppb 또는 10 ppm에서 대부분의 성분들이 off-scale의 결과로 보여서 비교대상에서 제외시켰다. 또한 이러한 경향은 DMDS와 같이 가장 민감한 성분의 경우, 이미 5 ppm 농도의 표준시료에서부터 이러한 문제가 발견되었다. 그리고 DMS의 경우, 50 μ L 루프의 분석결과를 자료유실로 인해 비교대상에서 제외되었다.

Fig. 2는 이미 Fig. 1에 제시된 동일한 결과들을 이용하여, 감도의 차이를 비교할 수 있게 변형된 방식으로 결과를 제시하였다. 이를 위해, GC에 주입된 황성분의 절대량 (pmol)을 기준으로 루프의 크기에 따른 검량선들 간의 관계를 곧바로 비교하는 방식으로 접근하였다. 이러한 비교에 의하면, 상당히 뚜렷한 경향성들을 다양한 관점에서 확인하는 것이 가능하다. 이러한 경향성들을 요약하면 다음과 같다. [1] 4가지 성분들간에는 상대적 감도의 차이가 일관성있게 유지된다. 동일한 루프 크기에서 확보된 검량선을 보면, 성분들간에는 기울기의 크기가 $H_2S < CH_3SH \sim DMS < DMDS$ 의 크기로 증가하는 규칙적인 경향이 확인되었다. [2] 루프의 크기가 작아질수록, 검량선의 기울기가 가파르게 증가하는 것과 같이 검출시스템의 감도가 향상되는 경향이 규칙적으로 나타났다. [3] 루프의 용적에 대비한 감도증가의 경향은 모든 성분에서 100% 일관성있게 확인되었다.

이와 같이 루프의 크기에 따른 검량결과의 경향성은 GC 분석과 관련된 기본적인 특성 외에도 GC/PFPD를 이용한 황성분의 분석방식의 특성과 관련하여 여러 가지 의미를 부여한다. 특히 전자의 경우, GC로 분석대상 성분을 직접 주입할 때 시료의 총부피가 GC의 감도에 얼마만큼 영향을 미치는가를 뚜렷하게 확인할 수 있다. 본 연구의 결과에 의하면, 주입할 시료의 부피가 증가할수록, 피크의 모양이나 크기가 둔해지면서 감도의 저하가 현저하게 일어나는 것을 확인해 준다. 특히 그 경향은 성분별로 증가 수준의 차이에서 현저하게 차별화되었다. 참고로 H_2S 의 경우, 250 μ L 루프에서 기울기가 243,400을 보인 반면, 10 μ L 루프에서는 이보다 2 배 이상으로 큰 557,950의 기울기를 나타냈다. 반면 가장 높은 감도를 보이는 DMDS의 경우, 250 μ L 루프에서 기울기가 756,310을 보이지만, 10 μ L 루프에

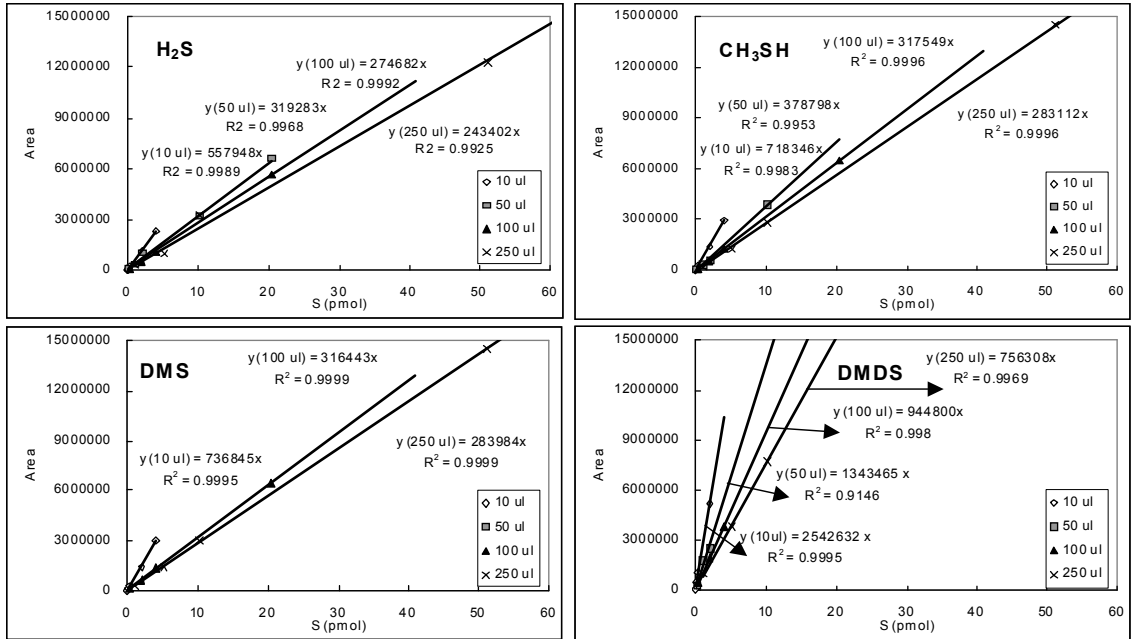


Fig. 2. Changes in GC/PFPD calibration slopes as a function of loop size capacity. All data shown in Fig. 1 are modified to show relationships between absolute S injected (pmol) vs integrated area.

서는 이보다 3 배 이상으로 큰 2,542,630의 기울기를 나타냈다. 이러한 비교를 동일한 성분 내부에서 일어나는 차이를 떠나 이질적인 성분들간에 비교하였을 때도 뚜렷하게 나타난다. 이와 같은 성분들간의 차이는 가장 민감한 감도를 보인 10 μ L 루프의 결과를 비교할 때, 상당히 뚜렷하게 나타난다. 10 μ L 루프의 결과를 보면, DMDS의 기울기는 H₂S 에 비해 약 4.6배 가량 큰 것으로 확인된다. 반면, 가장 감도가 약한 250 μ L 루프의 결과에서는 양자간의 기울기 비가 3.1배 수준으로 줄어든 것이 확인된다. 이보다 중간적인 감도를 보이는 DMS로 DMDS와의 경향을 비교하면, 앞서 경우보다 그 차이가 조금 더 약해진 경향을 볼 수 있다. DMDS/DMS의 기울기 비값은 루프의 부피에 따라 최소 2.7에서 최대 3.5배의 차이를 보인다. CH₃SH는 DMS의 결과와 거의 유사한 수준에 해당한다. 이처럼 황성분들 간에 일정 수준 이상 차별화가 나타나는 경향은 상당히 중요한 의미를 지닌다. 이러한 차이는 앞서 언급한 바와 같이 시료량에 대한 GC 분석의 기본적인 감도변화 특성을 보여주는 것 외에도 다음과 같이 황성분들에 내재된 여러 가지 특성을 동시에 반영하는 것으로 이해할 수 있을 것이다. 예를 들어, 가장 반응성이 강한 황화

수소는 분석라인 상에서 흡착유실 등을 경험할 가능성이 크다. 따라서 가장 낮은 감도를 띄는 것으로 이해할 수 있다. 반면 두 개의 황원자를 함유한 DMDS는 PFPD에 대한 상대적인 감도가 비교를 시도한 나머지 모든 단일자황 성분들에 비해 뛰어남을 것을 의미하는 것으로 사료된다.

3.2 고농도 모드에 대비한 저농도 모드의 검출특성

고농도 모드에서 PFPD의 검출능에 대하여 여러 가지 비교분석을 시도한 결과는 이러한 시스템이 실제로 황성분의 검출에 응용될 때, 황성분들에 대한 PFPD의 근원적인 검량특성들을 여러 관점에서 평가하는 것을 가능하게 한다. 이는 과거에 FPD 등을 대상으로 한 연구에서 확인한 경향과도 어느 정도 유사한 특성을 보인다.¹⁰ 그런데 이처럼 고농도 성분을 분석하는 것도 중요하지만, PFPD 시스템의 고유한 특징점은 환경대기 중에 극저농도인 ppt 수준으로 존재하는 황성분들의 분석을 용이하게 한 부분이라고 할 수 있다. 따라서 앞서 언급된 저농도 분석을 위한 저농도 모드의 활용시 PFPD의 검출능이 고농도모드에 대비하여 어떠한 형태로 유지 또는 변화하는 가를 이해하는 것도 대단히 중

요하다. 특히 저농도모드의 운용시 절대적인 감도는 얼마나 변화하는지 그리고 여러 가지 황성분들간의 상대적인 관계는 어떠한 변화를 보이는지 등을 이해하는 것도 중요한 의미를 지닌다.

저농도 모드의 검량결과를 고농도 모드에 대비하여 비교할 경우, 전체적으로 저농도 모드의 감도저하가 현저하게 일어난다는 것을 예상할 수 있다. 이러한 감도저하에도 불구하고, 검량선 기울기 값의 크기를 기준으로 비교할 때, 저농도 모드에서 나타나는 성분들간의 감도차이는 앞서 고농도 모드에서 나타난 것과 같이 $H_2S < CH_3SH < DMS < DMDS$ 의 순서를 보임으로서, 고농도 모드의 경향과 상당 수준 유사하게 나타났다.

Table 1에는 두 가지 모드를 거의 유사한 기간대에 운용하는 방식으로 양자의 성능을 비교한 결과들을 요약하였다. 이러한 비교는 루프의 부피를 기준으로 두 가지 방식으로 분류하였다. 우선 표의 상단에는 본 연구진이 최대 루프 용량으로 선택한 500 μL 루프 시스템의 감도에 대비하여, 저농도 모드의 감도를 비교할 수 있게 양 방식으로부터 확보한 검량선의 기울기 값에 대한 비율을 성분별로 비교해 보았다. 그리고 하단에는 고농도 모드 중에서 가장 뛰어난 감도를 보이는 10 μL 루프 시스템에 대비하여 저농도 모드를 운용할 때 확보한 기울기 값을 이용하여 양자간의 비를 산출하였다. 이 때, 고농도모드에 대한 저농도모드의 기울기 값 비율은 양 방식의 감도차를 의미한다. 그런데 실제로 본 연구에서 고농도모드의 운용에서는 split을 주지 않았지만, 저농도모드에서는 5:1의 split 상태로 운용하였다. 따라서 양자간의 감도 차는 두 시스템의 회수율을 비교하는 것과 같이 절대적 의미의 비교라고 할 수는 없다. 그 대신 단순히 일반적 또는 보편적인 운용 조건하에 양 시스템의 감도차를 비교하는 것이라고 보는 것이 적절할 것이다. 이러한 비교결과에 의하면, 저농도 모드의 감도저하는 현저하다는 것을 알 수 있다. 고농도모드에서 500 μL 를 사용할 경우, 기울기 비값이 18.5 (DMS, DMDS)에서 43.9 배 (H_2S)까지 차이를 보였다. 반면 10 μL 의 경우, 기울기 비값이 DMS (19.9) < CH_3SH (30.6) < DMDS (40.7) < H_2S (59.5)로 나타났다. 결과적으로 고농도 모드에서 사용한 루프의 크기에 상관없이, 황화수소의 감도저하가 가장 현저하다는 것을 알 수 있다. 이러한 비교결과들에 의하면, 저농도 모드의 운용이 PFPD의 감도를 수 십배 수준으로 떨어뜨린다. 그러나 이와 같은 감도 저하에도 불구하고, 열탈착기에 의존한

저농도 모드 시스템의 운용은 성분들간의 상대적인 검출특성을 상당 수준 이상으로 유지하고 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 분석할 시료량을 수 천배까지 늘려 줌으로써, 이러한 감도 저하를 보상받는다고 볼 수 있다. 즉, 고농도 모드에서 수 백 μL 이상을 시스템에 주입시키기가 어렵지만, 저농도 모드에서 수 리터 또는 그 이상의 시료를 주입할 수 있다.

Table 1. Comparison of slope ratios between high and low detection mode

Exp Date	H_2S	CH_3SH	DMS	DMDS
A. Ratios using a high mode with the loop capacity of 500 μL				
04-8-27	36.8	23.6	16.9	22.6
04-9-5	51.0	26.8	20.0	14.4
Average	43.9	25.2	18.5	18.5
SD	10.1	2.29	2.14	5.80
B. Ratios using a high mode with the loop capacity of 10 μL				
04-1-09	58.4	29.6	15.1	27.9
04-5-8	63.1	28.8	23.2	55.8
04-9-23	57.1	33.5	21.4	38.4
Average	59.5	30.6	19.9	40.7
SD	3.14	2.52	4.27	14.1

SD : standard Deviation

4. 결 론

본 연구에서는 고농도 (배출원) 및 저농도 (환경대기)로 존재하는 환원황 성분들의 분석 특성을 이해하기 위하여, 황화수소를 위시한 4가지 환원황 성분들을 중심으로 GC/PFPD 시스템에 대한 검량특성을 평가 검정하였다. 본 연구의 결과에 의하면, 환원황 성분들은 대단히 규칙적 또는 예상가능한 검량특성을 보인다는 것을 알 수 있다. GC 자체의 기본적인 검출특성을 가장 자세하게 볼 수 있는 고농도 모드를 운용하였을 때, 성분들간의 현저한 감도차이를 확인할 수 있었다. $H_2S < CH_3SH \sim DMS < DMDS$ 의 순서로 검량 기울기가 증가하는 양상을 보이는 결과는 성분들에 내재된 황성분의 함량 등과 같은 요인을 적절하게 반영하는 것으로 나타났다. 고농도모드에 대비하여 저농도 시료의 분석을 위해 설정된 저농도 모드 시스템은 현저한 감도저하를 보여 주었다. 저농도 모드의 운용에 따른 시료의 시스템

내부 유실 등이 일어나기 때문에 결과적으로 약 수 십 배 정도의 감도저하가 일어나는 것으로 나타났다. 그러나 이러한 저농도 모드 시스템에서도 황성분들간의 상대적인 검량경향은 지속적으로 유지되었다. 본 연구의 결과는 황성분들의 분석과 관련하여 여러 가지 방향성을 시사한다. 선택 모드에 따라 절대적인 검량특성에 차별화가 되는 현상을 감안하면, 보다 객관적인 자료를 산출하기 위해 분석 대상 시료의 농도에 알맞은 검출기법을 적용하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있다. 또한 이 때 농도 수준의 크기에 상관없이 황성분들에 내재된 감응특성과 이들을 검출하는 분석시스템의 특성에 대한 상호적인 관계는 양질의 자료를 산출하는데 가장 기본적인 수순이라는 사실을 확인할 수 있다.

감사의 글

본 연구를 지원한 학술진흥재단 (2003-015-C00680)에 사의를 표하는 바이다. 그리고 제 2저자의 경우, 연수사업 (M02-2004-000-10103-0)을 지원한 과학재단에 사의를 표하는 바이다.

참고문헌

1. K. H. Kim, H. Swan, Z. H. Shon, G. Lee, J. Kim, C. H. Kang, *Chemosphere* **54**(4), 515(2004).
2. Z. H. Shon, K. H. Kim, K. N. Bower, G. Lee, J. Kim. *Chemosphere*, **55**, 1127(2004).
3. H.B. Swan, J.P. Ivey, Evaluation of two sulfur specific detectors for the measurement of dimethylsulfide gas concentrations at Macquarie island and Cape Grim during ACE-1. In Baseline Atmospheric Program (Australia) 1996. 15(1999).
4. K. H. Kim, Y.J. Choi, E.C. Jeon, Y. Sunwoo (2005) Characterization of malodorous sulfur compounds in landfill gas. *Atmospheric Environment* (in press).
5. 김기현, 오상인, 최여진, 환경대기 중 악취성분 황화합물 (메틸메르캅탄, 황화수소, 황화메틸, 이황화메틸)에 대한 표준작업지침서 1 -고농도 모드를 중심으로. *첨단환경기술*(2004a).
6. 김기현, 오상인, 최여진, 환경대기 중 악취성분 황화합물 (메틸메르캅탄, 황화수소, 황화메틸, 이황화메틸)에 대한 표준작업지침서 2 -저농도 모드를 중심으로. *첨단환경기술*(2004b).
7. K. H. Kim (submitted) The performanc characteristics of GC/PFPD technique on reduced S compounds in air. *Atmospheric Environment*.
8. 김기현, 오상인, 최여진, 최규훈, 주도원, *한국대기환경학회* **19**(6), 679(2003).
9. H.J. Zimmelink, W.W.C. Gieskes, P.M. Holland, J.W.H. Dacey, *Atmos. Environ.*, **36**, 911(2002).
10. P. A. Steudler, W. Kijowski, *Anal. Chem.* **56**, 1432(1984).