

#### 4D3) GC/PFPD를 이용한 악취성 황화합물의 분석기법에서의 회수율에 대한 연구

### Analytical Techniques for Sulfur Compounds by the Combination of GC/PFPD.

김기현 · 최여진 · 오상인

세종대학교 지구환경과학과 대기환경연구소

#### 1. 서 론

환원황 성분들은 사람들이 일상적으로 생활하는 환경권역에서 고농도 (ppb 수준 이상)로 존재할 경우, 악취의 주요원인물질로 작용한다는 점에서 상당한 주목을 받고 있다. 국내의 경우, 환경부에서는 이미 '92년 8월 대기환경보전 법을 개정하여, 황화수소를 위시한 4개의 황화합물과 트리메틸아민, 암모니아, 아세트알데히드, 스티렌을 포함하는 총 8개 화합물을 악취물질로 지정하여 관리하고 있다. 이러한 황화합물을 분석하는데 spectrophotometry, polarography, fluorescence, coulometry, impregnated filter 방식 등이 활용되고 있다 (Blank et al., 1978). 그런데 이런 방식들의 경우, 대개 분석기법의 복잡성, 정량과 관련된 문제, 다른 물질의 간섭, 검출감도와 관련된 문제 등으로 인해 실질적인 환경시료의 분석에는 여러 가지 제한이 따른다. 따라서 아직까지 실온상태에서 이들 성분을 정량적으로 분석하는 데는 많은 제한이 따른다.

일반적으로 대기오염의 실태를 분명히 하기 위해서는 오염성분의 내용과 분포에 덧붙여 각 성분농도의 시간변동을 알 필요가 있다. 특히 악취현상에 대해서는 직접 감각 피해이기 때문에 장기간에 걸쳐 연속측정 데이터가 악취오염의 방지에 중요한 정보를 제공할 수 있다. 따라서 연속적으로 환원황 화합물들을 분리하고 검출하는 것은 고도의 기술을 요한다. 실제로 ppt수준으로 존재하는 대기시료 중에서 극미량 성분만을 선별적으로 농축하는데 유용한 열탈착 시스템과 황화합물의 검출에 적합한 검출기를 장착한 가스크로마토그래피 기법을 조합한 검출방법이 가장 많이 활용되고 있다. 그러나 이러한 냉각 농축 방식을 이용할 때, 여러 가지 분석 기법과 관련된 제한이 따른다. 열탈착제의 선택, 냉각농축의 효율, 분석시료의 회석배율 등에 따라서 황화합물의 회수율에 큰 차이를 보인다.

본 연구에서는 저온농축 방식을 사용하여 저농도 시료를 GC에 주입한 후 분석하는 시스템 (열탈착 시스템)과 loop를 사용하여 고농도 시료를 GC의 칼럼에 바로 주입되는 시스템(injection 시스템)을 비교함으로써, 냉각단계 또는 회석의 유무와 관련된 황화합물의 손실율에 대해 알아보려고 한다.

#### 2. 연구 방법

본 실험에서는 비교하고자 하는 분석 시스템은 다음과 같다. 먼저 ppt수준의 저농도 시료의 분석에 주로 사용되는 시스템으로서, 열탈착 장치(UNITY/Air server system, Markes, Inc.)를 통해 분리된 황성분의 검출을 위해, pulsed flame photometric detector (PFPD: O.I. Co., Model 5380)를 장착한 Gas Chromatograph (Donam Instruments, Model DS 6200)를 사용하였다. 이러한 방법은 기기 내부의 cold trap이라 불리는 저온 농축관으로 통과시키며, 황성분의 저온농축/고온탈착을 유도한 후, GC내부의 컬럼으로 도입시켜 분석하는 방식이다. 시료 분리를 위한 컬럼으로는 DB-VRX (60M x 0.32mm, 1.8 $\mu$ m)를 사용하였으며 한번 분석에 총 20분이 소요되도록 설정하였다. 이러한 시스템과 비교하기 위한 두 번째 시스템에는 ppm수준의 고농도 시료를 주로 분석하는데 사용되는 방법을 사용하였다. 이러한 방법은 열탈착 시스템을 거치지 않고, loop-injection (Schematic flow Diagram 2 Position Sample Injector)방식으로 GC의 칼럼에 곧바로 주입하는 방식이다. 여기에 사용된 PFPD와 GC칼럼 조건은 열탈착 시스템과 같다. 이러한 두 시스템에서의 차이를 비교함과 동시에 시료의 회석배율에 따른 황화합물의 손실율도 추가적으로 확인해 보고자 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 냉각단계를 거침으로써 발생하는 황화합물의 손실율에 대해 알아보기 위한 실험을 하였다. 표 1에는 2, 4, 6, 10ppb의 농도의 표준시료를 열탈착 시스템과 injection시스템 각각에 주입한 후, 이를 이용하여 검량선을 작성한 결과를 비교한 것이다. Loop 주입식 고농도 시스템에서의 황성분의 회수율을 100으로 가정했을때, 저농도 분석 모드에서 열탈착기를 거치며 저온 농축방식으로 검출이 된 황 성분은 20% 미만의 회수율을 보인다. 특히 가장 불안정한 H<sub>2</sub>S 성분은 10%미만의 낮은 회수율을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 외형적인 회수율의 차이는 각 농도영역에 적합한 강도를 선택하고 분석한 결과를 상당부분 반영한다. 본 연구실에서는 이와 같은 차이가 나타나는 현상을 체계적으로 설명하기 위해 추가적인 실험을 준비 중이다. 열탈착 시스템에서 이렇게 낮은 회수율 보이는 것은 여러 가지 요인들에 의해 영향을 받기 때문이다.

Table1. Results of recovery test from TDU mode and injection mode.

	H <sub>2</sub> S	CH <sub>3</sub> SH	DMS	CS <sub>2</sub>	DMDS
<b>A.Injectionmode</b>					
slope	168766	418022	546718	1530810	1042385
r-sq	0.936	0.983	0.980	0.980	0.834
<b>B.TDUmode</b>					
slope	15383	51266	114272	295983	156295
r-sq	0.994	0.992	0.993	0.908	0.992
<b>C.Recovery</b>					
slope	9.11	12.26	20.90	19.34	14.99

\* TDU: Thermal Desorption Unit.

### 참 고 문 헌

Black, M. S., Herbst, R.P., Hitchcock, D. R. (1978) Solid adsorbent preconcentration and gas chromatographic analysis of sulfur gases. *Analyt. Chem.*, 50(7), 848-851.