

1D5) 시료주입 부피의 증감이 열탈착 회수율에 미치는 영향

The Effect of Sample Volume Change on the Recovery Rate of Thermal Desorption

홍원필 · 김기현

세종대학교 지구환경과학과 대기환경연구실

1. 서론

환경대기 상에서 수십~수백 ppt 수준의 농도로 존재하는 황화수소, 메틸메틸캄텐 등을 위시한 환원황화합물(Reduced Sulfur Compounds: RSC)들은 주요 유해물질 또는 악취성분으로서 다양한 연구의 주제로 다루어지고 있다. 따라서 이러한 성분들을 정확하게 정량분석을 할 수 있는 계측기술에 대한 수요가 꾸준히 증가하고 있다. 그러나 이러한 시스템들도 RSC 성분이 극단적인 저농도(ppt 수준)로 존재할 경우, GC에 직접 주입하는 방식으로는 검출이 불가능하다(김기현 등, 2004). 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해서, 극미량성분의 선별적인 농축에 유용한 열탈착 시스템(thermal desorption: TD)과 황성분을 고감도로 검출할 수 있는 PFPD를 장착한 가스크로마토그래피(gas chromatography: GC)를 연계한 분석 기법을 많이 활용하고 있다(Swan et al., 1996). 본 연구에서는 GC/PFPD와 TD를 연계한 분석 시스템 하에서 각기 다른 농도로 준비한 RSC 표준시료의 주입부피를 40mL에서 1,200mL까지 대폭 확장하는 조건에서 열탈착분석의 특성을 조사 하였다. 이를 통해, 시료부피의 증감이 열탈착 회수율에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 TD를 연계한 저농농축 열탈착 분석시스템의 회수율을 비교할 대상으로 황화수소(H₂S), 메틸메틸캄텐(CH₃SH), 황화이메틸(DMS), 이황화이메틸(DMDS), 이황화탄소(CS₂)를 포함한 5가지 성분을 설정하였다. RSC의 미세한 농도변화를 감지하기 위해, 극미량 황성분의 고감도 분석에 적합한 PFPD를 장착한 GC 시스템과 공기분배기(air server(AS))를 조합한 TD시스템을 연계하여 활용하였다. 본 연구진은 이러한 시스템이 환경대기 시료로부터 수 십~수 백 ppt수준의 RSC성분을 검출 가능하다는 것을 선행연구를 통해 소개한 바 있다(김기현 등, 2003). RSC의 작업용 기체상 표준물질은 각 성분들의 농도가 10ppm 수준인 기체상 원 표준시료(Rigas, Korea)를 초순수 질소(Nitrogen: 이하 N₂)를 사용하여 희석, 제조하였다. 각각의 작업용 표준시료는 원 표준시료를 1000, 500, 200, 100배 희석하여 각각 10, 20, 50, 100ppb(H₂S 기준)의 농도로 제조하였다. 이렇게 제조한 각각의 표준시료를 시료주입 속도 40 mL/min의 고정 조건에서 주입시간을 6단계(1, 2, 5, 10, 20, 30min)로 증가시키며 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

시료부피의 증감에 따른 열탈착 회수율 결과를 그림 1에 나타내었다. 각 농도대에서 RSC성분들에 대한 회수율은 초기단계에 꾸준히 증가하는 경향을 나타내고 있다. CS₂를 제외한 4가지 성분들이 모두 10ppb → 800 mL, 20ppb → 400mL, 50ppb → 200mL, 100ppb → 80mL까지 회수율이 증가함을 알 수 있다. CS₂의 경우는 모든 농도대에서 위의 4가지 성분들보다 1단계 아래까지 회수율이 증가하였다. 이는 시료 부피의 증가가 열탈착 회수율의 증가에 긍정적인 영향을 미침을 보여 준다. 이에 대한 자세한 내용을 표 1에 나타내었다.

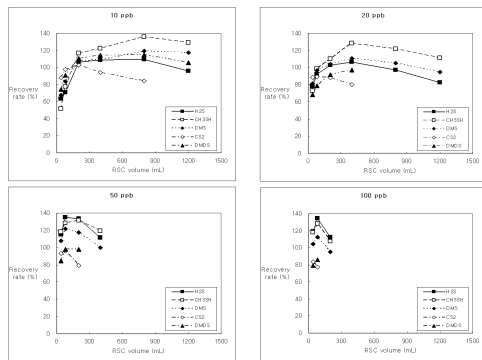


Fig. 1. Comparison of RSC recovery rates as a function of RSC standard gas volume.

Table 1. Recovery rate of RSC as a function of RSC standard gas volume(Flow rate=40mL/min).

RSC Con. (ppb)	TD (N ₂ transfer)		Removal rate (%)				
	Loading Time (min)	Total Volume (ml)	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	CS ₂	DMDS
10	1	40	63.1	51.7	67.8	87.9	74.0
	2	80	70.6	77.6	83.4	97.6	90.7
	5	200	106	117	108	103	111
	10	400	108	122	109	94.1	114
	20	800	109	136	119	83.8	115
	30	1200	96.0	129	117	OS.	106
20	1	40	78.3	72.8	81.3	88.4	68.8
	2	80	92.5	98.2	96.6	89.2	78.8
	5	200	103	110	104	88.3	92.0
	10	400	106	128	111	80.0	97.3
	20	800	97.1	122	105	OS.	OS.
	30	1200	82.7	112	94.9	OS.	OS.
50	1	40	115	118	108	93.0	84.4
	2	80	135	128	122	96.0	98.3
	5	200	134	132	117	79.1	98.3
	10	400	111	119	99.5	OS.	OS.
	20	800	OS.	OS.	OS.	OS.	OS.
	30	1200	OS.	OS.	OS.	OS.	OS.
100	1	40	119	118	104	83.2	79.5
	2	80	134	128	112	77.6	86.0
	5	200	112	108	95.2	OS.	OS.
	10	400	OS.	OS.	OS.	OS.	OS.
	20	800	OS.	OS.	OS.	OS.	OS.
	30	1200	OS.	OS.	OS.	OS.	OS.

* OS. 는 off scale 을 뜻함.

또한, 주입 부피의 증가에 따라 회수율이 증가하는 일정수준을 넘어서면서, 정확한 정량검출이 힘든 cold trap(Carbopack B+Silica Gel (1.5 : 2.5 volume ratio))의 breakthrough가 나타났다. 이는 RSC 성분마다 각각 H₂S → 31.3 g, CH₃SH → 55.3ng, DMS → 58.4ng, CS₂ → 25.8ng, DMDS → 52.7ng으로 직선성의 한계(max linearity range)를 보였다. 이러한 결과는 RSC 환경시료의 선별, 즉 저농도 또는 고농도 분석 시스템을 이용하는 적정 기준을 세우는 데 조금이나마 보탬이 되겠다.

참 고 문 헌

- 김기현, 오상인, 최여진, 최규훈, 주도원 (2003) 환경대기 중 ppt 수준의 황화수소 분석을 위한 GC 방식의 검량기법에 대한 연, 한국대기환경학회지, 19(6), 679-687.
- 김기현, 최여진, 김성천 (2004) GC 분석 시스템의 설정과 그에 따른 감도의 차이: 열탈착 방식 대비 루프주입방식에 의한 황성분의 분석, Analytical Science & technology, 18(1), 66-73.
- Swan, H.B. and J.P. Ivey (1999) 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.