

## 비냉각형 선농축 방식에 의한 대기 중 휘발성 황화합물의 분석방법 개발

### Development of an Analytical Approach to Measure Volatile Sulfur Compounds Using a Non-Cryogenic Preconcentration Method

김 기 현 · 이 강 웅<sup>1)</sup>

상지대학교 환경과학연구소

<sup>1)</sup>한국의국어대학교 환경학과

(1997년 6월 23일 접수, 1997년 11월 10일 채택)

Ki-Hyun Kim, Gang-Woong Lee<sup>1)</sup>

*Institute of Environmental Science, Sang Ji University*

<sup>1)</sup>*Department of Environmental Sciences, Hankook Univeristy of Foreign Studies*

(Received 23 June 1997; accepted 10 November 1997)

#### Abstract

The atmospheric concentration of dimethylsulfide (DMS), known as the predominant volatile organic sulfur compound, is determined at subnanogram level by a combined application of non-cryogenic preconcentration method and gas chromatography with flame photometric detection (GC/FPD). The volatile DMS in air is preconcentrated using a trapping tube containing adsorbent like Molecular Sieve 5A (or gold-coated sands). The tube is then connected to the GC/FPD system via a six-way rotary valve, thermally desorbed at 400°C, separated on OV101 column, and detected by a flame photometric detector. The DMS peak elutes at about 2.5 mins and is integrated electronically. The analytical precision, if expressed in terms of relative standard error, is around 5%. The detection limit of our GC/FPD system is ca 1 ng of DMS. Details of our analytical system are presented:

**Key words** : volatile, organic sulfur, dimethylsulfide (DMS), atmosphere, analytical

#### 1. 서 론

해양환경에 막대한 규모로 존재하는 식물성플랑크톤을 비롯한 다양한 종류의 생물들에 의해, 여러 유형의 환원황화합물들이 생성된다. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S (dimethylsulfide, DMS), COS (carbonyl sulfide), CS<sub>2</sub> (carbon

disulfide), CH<sub>3</sub>SH (methyl mercaptan), H<sub>2</sub>S (hydrogen sulfide) 등은 이렇게 생성되는 대표적인 황화합물질이다. 이들 물질은 인접한 대기면에 비해 해수면에서 과포화상태를 유지하므로써, 해수면과 대기간에 강한 농도구배 (concentration gradient)를 형성한다.

이러한 농도구배는 해수면으로부터 상층의 대기로 엄청난 규모의 황화합물이 방출되게 하는 원동

력으로 작용하는 것으로 알려져 있다 (Andreae, 1990). 이들 물질의 방출이 이루어지면, 대기 중에 존재하는 여러 종류의 산화성라디칼들과 빠르게 반응이 이루어져서 파괴되고, 궁극적으로는 대기환경계의 황순환작용(global atmospheric sulfur cycling)에 종속되는 것으로 알려져 있다. 최근의 많은 연구 결과들에 의하여, 이들 환원황화합물의 순환이 지구의 기후나 환경생태계의 중요한 조절인자로 작용할 수 있다는 사실이 밝혀지고 있다 (Charlson *et al.*, 1987).

비록 이러한 연구결과들은 이들 물질이 어떠한 경로를 거쳐 대기로 방출되며, 대기 중에서는 어떠한 소멸기작에 종속되는 가를 밝히는데 크게 기여하였지만 (Toon *et al.*, 1987), 아직도 이들의 잠재적인 영향력을 파악하기 위해서는 많은 자료의 축적이 필요한 실정이다. 이러한 문제의 주요 원인은 이들 물질의 시공간적 분포특성을 대표할 수 있는 자료의 축적이 지역적으로 큰 편차성을 띤다는 사실 또는 이들을 측정분석하는 방식이 대단히 난해하다는 것과 같은 요인들에 따른 것이다 (Andreae, 1990).

과거에 소외된 지역들에 대해 보다 집중적인 현장실험의 실시를 통해 전자의 문제점을 해소할 수 있다면, 후자와 관련된 여러 가지 문제점들은 이들 물질을 분석하는 방식의 난해성에 대한 문제를 해결하는 방식으로 접근하여야 할 것이다. 과거에 행해진 대부분의 연구들은 여러 종류의 환원황화합물들을 동시에 분석하기 위해, 각각의 물질들에 대해 선별적으로 작용하는 여러 종류의 분석방식을 개발하고 사용하였다 (Andreae and Andreae, 1988; Bingemer *et al.*, 1992; Berresheim, 1993). 그러나 이에 반해, 또 다른 집단의 과학자들은 분석감도의 저감에도 불구하고 여러 화합물의 검출을 단일 구조를 이용하여, 동시에 해결하는 방식의 개발에 몰두하였다 (Stuedler and Kijowski, 1984; Stuedler and Peterson, 1984, 1985; Goldan *et al.*, 1987). 전급한 두 가지 접근방식들은 시료의 포집방식에 따라 다음과 같이 분류가 가능하다. (1) 전자의 경우는 대개 Molecular Sieve나 Tenax와 같은 고형 흡착체에 황화합물을 포집하는 방식을 주로 사용한다. 그러나 (2) 후자의 경우에는, 테플론 튜빙 등을 진공펌프에 연결하여 시료의 유입이 이루어지게 하는데, 이 때 튜빙의 일정 부위를 액화질소용액과 같은 초저온

냉각제에 접촉시켜, 포집대상물질들을 냉각분리하는 방식 등을 주로 사용하였다. 어떠한 선농축방식이 적용되었던 간에, 이렇게 포집된 물질들은 황화합물의 분석에 선별적인 sulfur-specific flame photometric detector (FPD) - 또는 드물게 사용되는 예이기는 하나 황화합물에 대한 선별성이 훨씬 낮은 것으로 알려진 electron capture detector (ECD)나 photo Ionization detector (PID) - 를 장착한 gas chromatography (GC)를 이용하여 검출하는 것으로 알려져 있다.

국내에서도 황화합물에 대한 중요성의 인식에 따라, 양적인 관점에서 뿐 아니라 질적인 관점에서 가장 중요한 황화합물로 인식되고 있는 DMS와 같은 황화합물에 대한 연구가 근자에 활성화되고 있다 (김기현 등, 1996, 1997). 이들 물질은 주로 인위적인 오염원의 영향이 미미한 배경대기환경에서 방출되고, 방출 후에는 신속히 산화반응을 통해 파괴소멸되므로, 이들 물질의 측정분석에는 세심한 배려가 필요하다. 실제 이들 물질의 정량을 위해서는 검출총량의 관점에서 나노그램 이하의 범위(subnanogram) 그리고 환경농도로 환산하였을 때는 수 pptv (몰분율 또는 부피분율로  $10^{-12}$ ) 범위의 극미량농도까지 검출이 가능한 시스템이 필수적이다. 김기현 등(1996, 1997)이 행한 초기단계의 연구에서는 황화합물에 대한 선별성이 낮은 GC/PID 방식의 적용으로 인해, 상대적으로 낮은 검출한계 또는 다른 유기물질의 간섭현상 등과 같은 문제를 겪은 바 있다. 따라서 이러한 문제점들의 해결을 위해, 황화합물의 분석에 가장 이상적인 방식으로 알려진 GC/FPD 시스템을 이용한 DMS의 분석방식의 개발이 꾸준히 시도되었다. 본 연구에서는 이러한 노력의 일환으로 새로이 개발된 DMS의 분석방식을 소개하고자 한다. 본 방식은 (1) 일차적으로 흡착체를 이용하는 비냉각 선농축방식으로 DMS를 포집하고, (2) 이차적으로 이러한 시료를 GC/FPD 측정장치에 주입시키는 부분으로 구성되어 있다.

## 2. 방 법

본 연구에 활용된 분석방법의 설명은 포집과 분석에 대해 개별적으로 기술하였다. 우선 포집방식은 사용의 편리성이나 현장실험의 용이성 등을 감안하

여, Molecular Sieve 5A (MS-5A, Alltech)나 gold-coated sand와 같이 DMS에 대해 우수한 흡착성 (> 99.9%: Davison and Allen (1994))을 지닌 것으로 알려진 흡착제를 이용하여 시료를 포집하는 비냉각형 선농축방식이 사용되었다(참고로 근래에 행해진 대부분의 연구들이 냉각형 선농축방식에 의존하였기 때문에, 흡착제를 이용한 방식이 이에 대칭되는 개념인 비냉각형으로 구분되었다). DMS의 포집관은 약 11 cm 길이의 0.25" OD의 quartz tubing 중앙부에 1 cm 정도의 흡착물질(gold 또는 MS-5A)을 넣은 후, 전후반의 일정 부분을 silyanized glass wool로 충전하는 방식으로 제작되었다. 대기 중의 DMS농도 분석을 위한 시료의 포집은 진공펌프를 이용하여, 약 350 ml/min의 유속으로 6시간 가까이 시행하였다. 포집시료의 농도를 정량화하기 위해서, 30°C에서 100 ng/min의 DMS를 방출하는 permeation tube (VICI Metronics, Santa Clara, CA)를 사용하였다. 표준시료의 정량은 유리관 속에 tube를 넣고 일정 유속을 가한 후, 배출구로 나오는 시료를 앞에서 기술한 포집관을 사용하여 포집하였다. 실제 DMS의 검출이 이루어진 GC/FPD 측정장비는 Varian Star 3600 CX model이 사용되었다. 본 기기를 미량 대기 시료의 분석에 적합하도록 하기 위해, 기기의 캐리어 가스라인에서 시료의 유입부(injector lining system)를 별도의 6-way rotary valve로 연결하고 GC로부터 독립된 열탈착시스템을 연결하는 변형이 가하여졌다. 그림 1은 본 연구에 활용된, interfacing system을 간략하게 소개하고 있다. 그림에서 나타난 것과 같이, DMS 시료의 분석은 일반시료 또는 표준시료를 일차적으로 포집관을 이용해서 포집한 후, GC 라인 상에서 열탈착한 후 두번째 포집관을 이용하여 재포집하는 2중포집법(double trapping method-DTM)이 시도되었다(참고로 DTM의 응용은 field에서 고유속으로 시료를 포집하게끔 설계된 포집관이 상당 부분 dead volume을 지니고 있으므로, dead volume을 경감할 수 있는 2차포집관을 통해 피크의 sharpening (또는 focusing)을 도모하기 위해 배려된 부분이라고 할 수 있다. 그러나 실제의 분석에 있어, 2중포집이 아닌 단일 포집만으로도 충분한 정도의 포커싱효과를 보는 경우가 많았다.). 시료의 분석은 다음과 같은 순서로 진행되었다. (1) 밸브가 부하위치(load position)인 상태에서, 포집시료

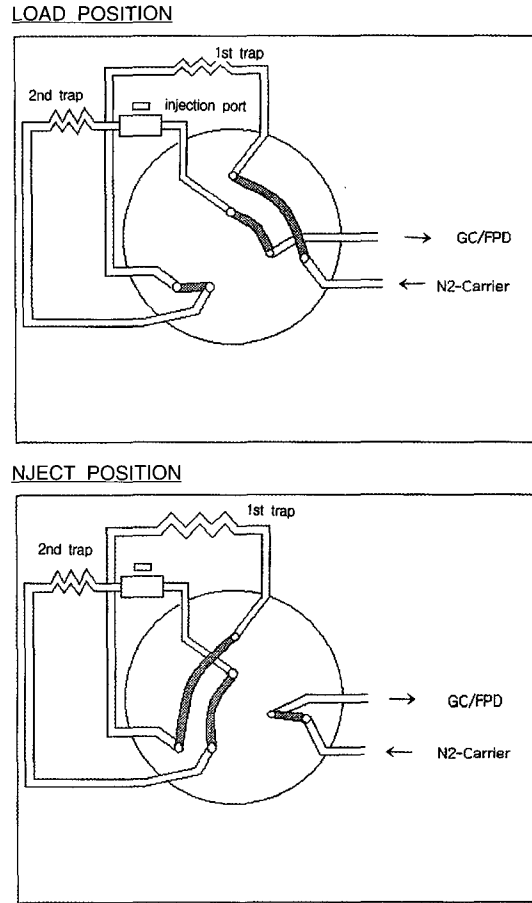


Fig. 1. A schematic diagram of an interfacing system between adsorbent sampling trap and GC /FPD system via 6-way rotary valve. At load mode, a field trap is placed into the first trap. After the completion of loading, valve is positioned to inject mode for desorption process.

를 첫 번째 위치에 설치한다. (2) 설치가 끝나면, 밸브를 주사위치(inject position)로 변환하고, 첫번째 포집관을 약 350°C에서 2분 가량 가열하여 열탈착을 유도하여 준다. (3) 2~3분의 시간이 경과한 후, 2차포집관을 동일한 조건으로 열탈착이 일어나게끔 한다. (4) 2차포집관에서 탈착된 DMS는 GC오븐으로 유입된 후, 칼럼을 거쳐 GC/FPD 시스템에서 검출이 이루어진다. 참고로 이차포집관의 끝부분에는, 필요에 따라 고농도의 vapor시료를 탈착시스템을 거치지 않고 직접 GC로 주입할 수 있게끔 injection

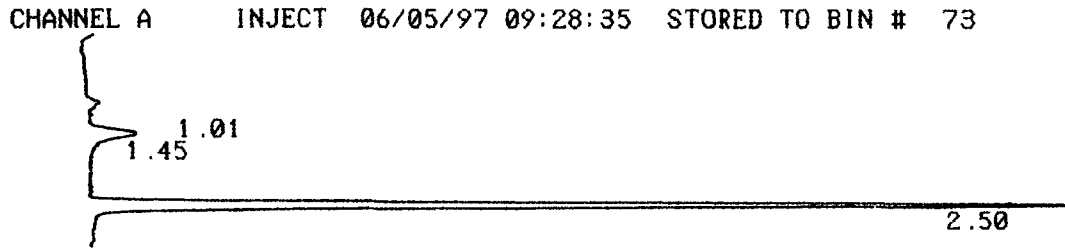


Fig. 2. A typical chromatogram of DMS analysis. The peak merging at 2.5 min represents an environmental sample containing about 25 ng of DMS.

port를 배치해 두었다.

앞에서 언급한 GC/FPD 시스템의 내부적인 운용은 다음과 같은 조건에서 유지되었다. 순도 99.999%의 질소 carrier gas와 검출기의 연소상태를 유지하기 위해 수소 및 공기gas가 각각 25, 140, 250 (80/170) ml/min의 유속으로 공급되었다. DMS의 분리에는 1/8인치 외경에 2 m 길이의 10% OV 101 CWHP 80/100 mesh 칼럼이 활용되었다. 칼럼, 주입부, 검출부의 온도는 40, 150, 250°C로 유지하였을 때, 열탈착을 통한 시료의 주입이 이루어질 경우 약 2.5분대에서 DMS의 피크가 검출되었다(그림 2의 chromatogram 참조).

### 3. 결과와 고찰

#### 3.1 미량검출을 위한 선농축방식의 비교

생물활동이 극단적으로 왕성하거나 또는 부패 및 오염이 심한 지역에서 수천 pptv대의 DMS 농도가 검출된 사례가 있지만, DMS는 그 자체의 화학적인 불안정으로 대기 중에서 높은 농도를 유지하기가 어렵다. 따라서, subnanogram대에 존재하는 초미량 성분인 DMS와 같은 화합물의 검출에는 선농축방식의 응용이 활성화되어있다. 언급한 바와 같이 본 연구에서는 실험의 간편성 등을 추구하기 위해, 포집에서 GC로의 유입이 이루어지는 전단계에 걸쳐, 냉동냉매의 활용이 없이 흡착제만을 이용해서 분석이 이루어졌다. 환원황화합물의 포집에는 MS-5A가 대단히 효율적인 것으로 알려져 있으며 (Davison and Allen, 1994), 모래나 유리 등에 금으로 표면도금한 물질도 오랜 기간 동안 많이 활용되었다 (Andreae and Andreae, 1988). 그의 높은 흡착성을 보이는 여타 물질의 존재가 알려져 있지만, 본 연구에서는 주

로 두 가지 흡착제를 이용하여, 분석을 실시하였다. 실제 20 ng의 DMS를 앞에서 언급한 두 종류의 흡착제에 주입하여 반복실험한 결과 5%이내의 오차를 보여주었다.

#### 3.2 검량선 작성, 검출한계, 검출속성, 정밀도

DMS의 정량은 언급한 바와 같이 permeation tube를 이용하여, 약 20에서 100 ng 내외의 DMS 농도를 포집관에 주입한 후 분석하는 방식으로 이루어졌다. 그림 3에는 주입된 S(DMS)량의 로그값을 그에 상응하는 적분면적의 로그값의 함수로 나타낸 정량곡선이 그려져 있다. 그림에서 나타난 결과는 FPD검출기가 지닌 전형적인 반응 성격, 즉 log-log의 대응이 기울기 값 2.0에 인접하고 있다는 것을 확인할 수 있다 (Adams, 1976; Drushel, 1972). 본 연구에서 이용한 permeation cell의 경우 DMS의 방출율이 높고 (100 ng/min), 그에 따른 희석의 문제점으로 인해 수 ng 대의 낮은 농도에서 표준시료를 이용한 검량이 이루어지지 않는다는 점도 있었다. 그러나 noise의 3배를 검출한계라고 정했을 때, 약 1 ng에 가까운 검출한계치를 나타내었다. 본 분석시스템의 정밀도를 동일한 농도의 표준시료를 이용하여 5회 반복분석한 후, 이들 자료의 상대표준오차 (relative standard error:  $RSE = SE \times 100 / (\text{mean})$ )를 계산한 결과, 약 9% 정도의 정밀도를 구하였다.

#### 3.3 피크의 특성과 분리

본 연구에서 검출기기 시스템을 변형하고자 하는 주요한 목적 중에 하나는 완제품형태로 수천만원을 호가하는 고비용의 가격으로 제작판매되는 열탈착 시스템을 수십만원대의 저비용 수제형제품으로 대체하고자 하는데 있다. 따라서 본 연구에 의해 제작

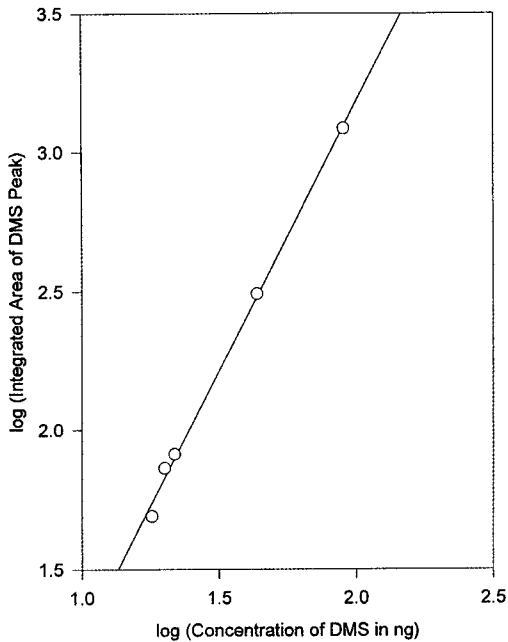


Fig. 3. A typical log-log calibration plot for DMS analysis using a sulfur specific flame photometric detection system. Calibration was conducted at the concentration range of 10 to 100 ng DMS using a permeation cell with release rate of 100 ng DMS/min. The plot demonstrates a typical FPD response of 2 : 1 ratio between log (area) and log (sulfur detected). The equation derived is:  $\log(\text{area}) = 1.94 \log(\text{DMS}(\text{ng})) - 6.69$  with  $r^2$  value of 0.9969.

된 수제형 탈착시스템이 나타내는 검출효율을 피크의 특성이라는 관점에서 해석하는 것도 어느 정도 의미가 있으리라고 본다. 예상과 같이, 포집관의 빈공간(dead space)의 크기를 줄이거나 GC로 연결되는 부분들의 튜빙들에 대한 내경을 줄이므로서(1/8인치에서 1/16인치 스테인레스 스틸 튜빙으로 대체), 피크 폭의 확산(peak broadening) 현상을 상당 부분 해소하고 검출에 적합한 정상적인 형태의 피크를 구할 수 있었다(그림 2에 나타난 결과는 단지 single-trapping에 의해서 취한 크로마토그램이지만, 피크의 형태가 대단히 sharp하다는 것을 확인할 수 있다. 물론 double-trapping을 통해 이러한 피크의 형태를 더욱 더 sharp하게 하는 것이 가능하였지만, 일상적인 작업에서는 single-trapping만으로도 원활

한 검출이 이루어졌다.) 빈공간의 크기와 함께, 또한가지 중요한 변수는 열탈착부위의 탈착효율성을 들지 않을 수 없다. 본 기기에 사용된 열탈착방식은 니크롬선을 포집관의 외경 0.25" 보다 약간 큰 0.28" 정도로 3cm의 길이로 동글게 감은 형태로 제작되었다. 포집관을 GC의 열탈착시스템에 연결할 때는 스프링 형태로 감은 니크롬선 내부에 포집관을 넣고, GC에 연결한 후 전압의 조절이 자유로운 슬라이드스틀을 이용하여 20V의 전압으로 400~500 °C로 2분 정도 가열하였다. 이 때 니크롬선과 포집관의 거리나 니크롬 스프링의 길이 등에 따라 포집관이 받는 열전도량의 차이는 크게 나타났고, 따라서 피크 폭의 broadening 차이가 크게 변하는 것으로 나타났다. 이러한 요인들에 따른 분석결과가 가변성을 보다 정량적으로 구분하기는 어려웠지만, 여러 가지 비교결과는 시스템별로 최적의 운용조건을 구하기 위해 다양한 유형의 예비조사가 필요하다는 것을 확인할 수 있었다.

본 분석시스템을 이용하여, 주요 분석대상물질인 DMS가 여타 물질들과 얼마만큼 잘 분리되는지를 검토해 보았다. 과거의 연구결과를 보면, DMS와 같은 물질은 유사한 환원황화합물인 CS<sub>2</sub>에 의해 심하게 간섭현상을 받는 것으로 알려져 있다(Kim and Andreae, 1987). 이러한 문제의 가능성을 확인하기 위해 두 물질을 동시에 주입한 결과, CS<sub>2</sub>가 DMS의 피크보다 약 0.5분 정도 선행되어 나타나는 것을 알 수 있었다. 이렇게 retention time의 차이가 작을 경우에는 고농도의 DMS가 검출될 경우, 선행하는 CS<sub>2</sub>의 피크를 잠식할 우려가 있다. 그러나 대개의 환경시료에서, DMS의 양이 CS<sub>2</sub>의 양보다 100여배 이상 나타나는 실정으므로, 본 시스템을 이용하여, DMS를 정량하는데는 별 다른 문제가 없을 것으로 사료된다(참고로 SO<sub>2</sub>와 같은 화합물은 DMS의 피크가 나타난 지 1분여의 시간이 경과한 3.5분대에서 검출이 이루어졌다.).

### 감사의 글

본 연구는 국립환경연구원의 동북아 대기오염 장거리 이동 연구과제, 한국과학재단 후원 전략광물자원연구센터, 기초과학 BSRI-96-7405의 지원으로 이루어졌음을 밝힙니다. 서울-원주간의 출장을 아

끼지 않고, 초기 분석시스템의 개발에 적극적인 협조를 제공한 한국배리안의 기술지원팀소속 장동기, 송경진, 양승진, 김종인 님에게 충심으로 감사드립니다. Contribution No. 97-0602 for the Institute of Environmental Science, Sang Ji University.

### 참 고 문 헌

- Adams, D.F. (1976) Air Pollution, Volume III, 3rd edition, edited by Stern, A. C., Academic Press, New York, U. S. A.
- Andreae, M.O. (1990) Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical cycle, *Mar. Chem.*, 30, 1-29.
- Andreae, M.O. and T.W. Andreae (1988) The cycle of biogenic sulfur compounds over the Amazon basin, I. Dry season, *J. Geophys. Res.*, 93, 1487-1497.
- Berresheim, H. (1993) Distribution of atmospheric sulphur species over various wetland regions in the southeastern U.S.A., *Atmos. Environ.*, 27A, 211-221.
- Bingemer, H.G., M.O. Andreae, T.W. Andreae, P. Artaxo, G. Helas, D.J. Jacob, N. Mihalopolous, and B.C. Nguyen (1992) Sulfur gases and aerosols in and above the Equatorial African rain forest, *J. Geophys. Res.*, 97, 6207-6217.
- Charlson, R.J., J.E. Lovelock, M.O. Andreae, and S.G. Warren (1987) Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate: a geophysiological feedback, *Nature*, 326, 655-661.
- Davison, B.M. and A.G. Allen (1994) A method for sampling dimethylsulfide in polluted and remote marine atmospheres, *Atmos. Environ.*, 28, 1721-1729.
- Drushel, H.V. (1972) *The Analytical Chemistry of Sulfur and Its Compounds, Part II*, edited by Karchmer, J.H., Wiley-Interscience, New York, U. S. A.
- Goldan, P.D., W.C. Kuster, D.L. Albritton, and F.C. Fehsenfeld (1987) The measurement of natural sulfur emissions from soil and vegetation: three sites in the eastern United States revisited, *J. Atmos. Chem.*, 5, 439-467.
- Kim, K.H. and M.O. Andreae (1987) Determination of carbon disulfide in natural waters by adsorbent preconcentration and gas chromatography with flame photometric detection. *Anal. Chem.*, 59, 2670-2673.
- Stuedler, P.A. and W. Kijowski (1984) Determination of reduced sulfur gases in air by solid adsorbent preconcentration and gas chromatography, *Anal. Chem.*, 56, 1432-1436.
- Stuedler, P.A. and B.J. Peterson (1984) Contribution of gaseous sulphur from salt marshes to the global sulphur cycle, *Nature*, 311, 455-457.
- Stuedler, P.A. and B.J. Peterson (1985) Annual cycle of gaseous sulfur emissions from a New England *spartina alterniflora* marsh, *Atmos. Environ.*, 9, 1411-1416.
- Toon, O.B., J.B. Kasting, R.P. Turco, and M.S. Liu (1987) The sulfur cycle in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 92, 943-963.