

## 캐니스터와 Tedlar-bag 시료채집법을 이용한 대기 중의 휘발성유기황화합물의 측정

### Measurement of Volatile Organic Sulfur Compounds in Ambient Air by Canister and Tedlar-bag Sampling Method

전 선 주 · 허 귀 석

한국표준과학연구원 물질량표준부

(1999년 4월 9일 접수, 1999년 7월 6일 채택)

Sun Joo Jeon and Gwi Suk Heo

*Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation,  
Korea Research Institute of Standards and Science*

(Received 9 April 1999; accepted 6 July 1999)

#### Abstract

The measurement of VOSCs (volatile organic sulfur compounds) in the air is nowadays a very important environmental research field. It is, however, very difficult because the concentration of the VOSC in ambient air is usually very low and the high reactivity makes it difficult to keep in container without loss of recovery. In this study, sampling method with cryogenic preconcentration is evaluated for analysis of atmospheric VOSC such as  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SCH}_3$ , and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SSC}_2\text{H}_5$  analyzed by GC-MS or GC-FID. Repeatabilities of measurement accompanied with preconcentration for 3-successive runs were in the range of 0.2~1.0% as a relative standard deviation. Stabilities up to 13 days were measured in 6 L canister and 10 L tedlar bag filled with VOSCs in ppb level. Higher stability was observed in tedlar bag as compared to canister with glass coated inner walls, and thiol compounds show dramatic losses in canister within 2~3 days. It is found that recovery over 70% was obtained in a week for all tested VOSCs when the compounds from ambient air matrix were stored in tedlar bag, . It is also found that the stabilities of VOSCs are depending on humidity and coexisting compounds in matrix gas due to sample adsorption onto inner surface and reactivity. The results indicate the possibility and limitations of VOSC analysis in ambient air using container sampling method with cryogenic preconcentration.

**Key words** : sulfur compounds, VOC, canister sampling, preconcentration, stability

#### 1. 서 론

최근 들어 대기 또는 실내공기중의 휘발성유기화

합물 (volatile organic compound, VOC)의 농도를 측정하는 일은 환경과 보건의 측면에서 많은 연구와 관심의 대상이 되고 있다. VOC의 한 종류로서 황 성분을 함유하는 휘발성유기황화합물 (volatile org-

anic sulfur compound, VOSC)은 대기 중에 매우 낮은 농도로 존재하여도 악취를 낼 뿐만 아니라, 반응성이 커서 시료의 채취와 농축과정에서 시료의 손실없이 분석하기가 어렵다. 악취를 내는 물질의 종류는 황화합물 이외에도 암모니아, 아민류, 알데히드류 및 스티렌 등이 있으며 이들 중 알데히드와 스티렌은 EPA의 환경오염공정시험법에서 규정한 분석법(US EPA method TO-5와 TO-15)이 있으며, 아민류와 암모니아의 분석에 관련된 연구(Chang *et al.*, 1997)도 많이 진행이 되어 있으나 황화합물 분석에 대한 연구는 아직 부진한 상태이다.

VOSC의 주요 배출원은 종이와 펄프 공장, 화석 연료, 용매의 휘발, 쓰레기하적장 등이며, 자연적인 배출요인으로는 해양, 토양, 식물, 화산에서의 발생을 들 수 있다. 특히 dimethyl sulfide (MeSMe)는 자연적인 발생원에 의한 주요한 성분으로 바다조류에 의해 생성되며 VOSC의 대부분을 차지한다(Charson *et al.*, 1987). 이 밖에 thiol, sulfide 및 disulfide 등의 화합물들은 독성이 있으며 취기한계농도가 낮으므로 저농도의 시료에 대한 분석을 필요로 한다. 저농도의 VOSC를 측정하기 위해서는 감도가 좋은 검출기가 필요하며 낮은 농도의 시료를 분석하기 위해 농축과정을 거친 후 시료를 GC로 도입하는 방법이 적합하다. Ketola 등(1997)은 MIMS(membrane inlet mass spectrometry)를 이용하여 대기 시료를 농축과정을 거치지 않고 분석하는 방법을 도입하였으나 정확한 분석을 위해서는 시료와 표준물질의 수분함량을 동일하게 조절해야 하는 문제점이 있었다.

농축에 의한 방법으로서 흡착관법과 용기채집법이 있으며 대기시료를 필드에서 연속적으로 채집하여 분석하는데는 흡착관에 시료를 흡착시킨 후 열탈착에 의해 GC에 도입하는 흡착관에 의한 채집법이 경제적이다(Oliver *et al.*, 1996). 그러나 황화합물을 흡착관법으로 채집할 경우(Chen *et al.*, 1997) 흡착관 내벽에 시료가 흡착되어 분석의 정확성이 떨어지며, 특히 흡착제에 대한 흡착효율과 보관안정도의 문제가 발생할 수 있으므로 흡착관의 문제점을 정확히 파악하고 문제점을 해결하기 위해 용기채집법에 대한 시도가 필요하다고 하겠다. 또한 canister를 사용하는 경우에는 시료가 용기 벽면에 흡착될 수 있으며 반응성이 큰 종류가 저온농축 과정에서

손실될 수 있으므로 분석의 정확도를 높이기 위해 보관 및 농축에 대한 여러 가지 조건이 최적화되어야 한다.

황화합물의 분리를 위해 GC를 사용하는 경우 검출기로는 불꽃광도검출기(flame photometric detector, FPD)와 황-화학발광검출기(sulfur chemiluminescence detector, SCD)가 많이 이용되고 있으며 이것은 황 성분에 대한 선택성이 있고 감도가 좋다는 장점이 있다(Machino, 1996; Tang *et al.*, 1995). 또한 최근에 원자방출분광법(atomic emission detector, AED)을 적용하여 황원자의 고유한 스펙트럼선에 대한 방출세기를 측정하는 검출 방식을 이용하기도 한다(Gurka *et al.*, 1997). 본 연구에서는 검출기로서 불꽃이온화검출기(FID)와 질량분석기(MS)를 사용하여 복잡한 대기의 매트릭스에서 여러 가지 탄화수소류의 VOC 성분과 황화합물을 포함하는 VOSC 성분을 동시에 분석하고자 하였다. VOSC 화합물의 안정도를 표준가스로서 조사하는 실험은 FID로서 수행하였으며, 또한 MS 검출방법을 사용함으로써 저농도의 VOSC와 일반 VOC를 동시에 분석할 수 있는 분석법의 개발에 목표를 두고 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 대기 중에 존재하는 저농도의 황화합물의 분석을 위해 용기채집법을 이용한 분석방법을 확립하고자 한다. 이를 위하여 황화합물 분석의 재현성을 조사하고 시료채집용기로서 tedlar bag과 canister를 선택하여 이들 용기에 대한 시료의 안정성 및 시료보관에 영향을 주는 인자들을 조사하였다. 이러한 조사를 통하여 황화합물의 분석법을 확립하고 다양한 악취성분에 대한 측정 능력을 발전시킴으로써 측정의 신뢰성과 정확성을 향상시켜 대기오염에 관련하는 대책을 마련하는 데에 뒷받침할 수 있을 것이다.

## 2. 실 험

### 2.1 표준가스

사용한 표준가스는 독일 MG사의 황화합물로서 표 1에 성분과 농도를 나타내었다. ppm 농도의 표준가스로부터 ppb 농도의 황화합물을 얻기 위해서 가스희석장치(Entech model 4600 diluter)를 사용하여 적당한 농도로 희석하였고, 희석과정에서 humi-

Table 1. Components and concentration of VOSC standard gas.

compound	formula	abbr.	concn (ppm)
methyl mercaptan	CH <sub>3</sub> SH	MeSH	1.42
ethyl mercaptan	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH	EtSH	0.73
dimethyl sulfide	CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	MeSMe	2.00
carbon disulfide	CS <sub>2</sub>	-	1.99
dimethyl disulfide	CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub>	MeSSMe	0.57
ethyl methyl disulfide	CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	MeSMMe	0.81
ethyl ethyl disulfide	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SSCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	EtSSEt	0.44

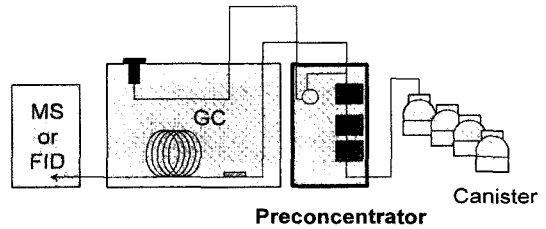


Fig 1. Diagram of VOC analysis system for canister sample.

difier를 사용하여 시료 내의 수분의 양을 조절하였다. VOSC 분석시 내부표준물질은 본 연구원에서 제조한 BTOX (benzene 8.3 ppb, toluene 6.0 ppb, octane 3.6 ppb, o-xylene 7.0 ppb in N<sub>2</sub>) 표준가스를 사용하였다.

### 2.2 Canister과 tedlar bag

저농도의 VOC를 보관하는데 사용하는 canister는 채집된 VOC의 안정성을 유지하기 위해 특별히 제조한 것을 사용해야 한다. 일반적으로 VOC의 채집에 사용하는 canister는 재질이 스테인레스 스틸(SS)이고 내벽이 전기연마된 표면을 갖고 있다. 본 연구에서는 황화합물의 반응을 최소화하고 안정도를 높이기 위해 내면이 특수 coating된 두 종류의 canister를 사용하였는데, 미국 BRC/Ramussen 사에서 구입한 summa canister와 미국 Restek 사에서 구입한 silcocan이다. 두 canister는 용량이 6 L이고 재질은 SS로서 canister의 내면은 summa의 경우 Ni/Cr-oxide coating, silcocan은 비활성 silica로 coating되어 있다. Silcocan의 경우 valve 역시 비활성 silica로 coating된 것을 사용하였으며 SS 표면과 쉽게 반응하거나 흡착성이 나타나는 황화합물의 보관에는 summa canister보다 적당할 것이라고 예측할 수 있다.

Tedlar bag (polyvinyl fluoride)은 일반적으로 유기화합물에 대한 흡착성이 작은 것으로 알려져 있으며 (Wang *et al.*, 1996) 이 실험에서 사용한 tedlar bag은 supelco사의 제품으로 용량이 10 L이며 polypropylene 재질의 valve로 되어 있다. 농축시에는 길이가 2 cm 미만인 tygon tube를 이용하여 농축장치와 직접 연결하였다.

### 2.3 저온농축 과정

용기에 채취한 시료를 자동으로 농축하기 위해 Entech, Inc.의 7100 preconcentrator를 사용하였다. 이것은 냉매로서 액체질소를 이용하는 저온농축 방식으로 온도를 -190°C까지 낮출 수 있으며 농축장치는 그림 1에 나타난 바와 같이 canister와 GC 사이에 놓인다.

일반적인 대기시료는 농축하고자 하는 VOC 성분 이외에도 대기의 주성분인 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>O 등을 포함하고 있으므로 GC column에 이 성분들이 다량으로 도입되는 것을 막기 위해 자동농축장치는 2개의 trap과 1개의 focuser으로 구성되어 있다. 그림 2에서 Trap 1과 2는 U자형의 1/8 inch 스테인레스 스틸(SS) tubing 내부에 glass beads와 Tenax 흡착제를 각각 포함하고 있으며, focuser는 내경 0.53 mm의 megabore tubing으로 GC column 바로 앞에서 trap 1과 2에서 농축한 VOC 성분을 focussing하는 역할을 한다. Trap과 focuser에 의해 시료가 농축 및 전이(transfer)하는 과정은 다음과 같다. 대기시료를 -150°C의 trap 1에 통과시켜 VOC 성분을 응축시키고 N<sub>2</sub> (b.p -196°C), O<sub>2</sub> (b.p -183°C) 및 Ar (b.p -186°C)은 trap 바깥으로 배출시켜 제거한다. 이후 trap 1을 30°C로 높임으로써 농축된 VOC 성분을 휘발시켜 trap 2에 흡착시키고, 반면 휘발성이 작은 수분의 전이는 억제한다. 시료를 농축할 때 trap 2의 온도는 분석하려는 VOC의 종류에 따라 조절한다. 시료를 농축한 후 trap 2를 190°C로 가열하여 시료를 탈착시켜서 -150°C를 유지하는 focuser에 전이시킨다. 이후 focuser를 가열하여 GC column으로 시료가 주입되도록 한다.

황화합물 시료의 농축을 위해 사용한 조건을 아

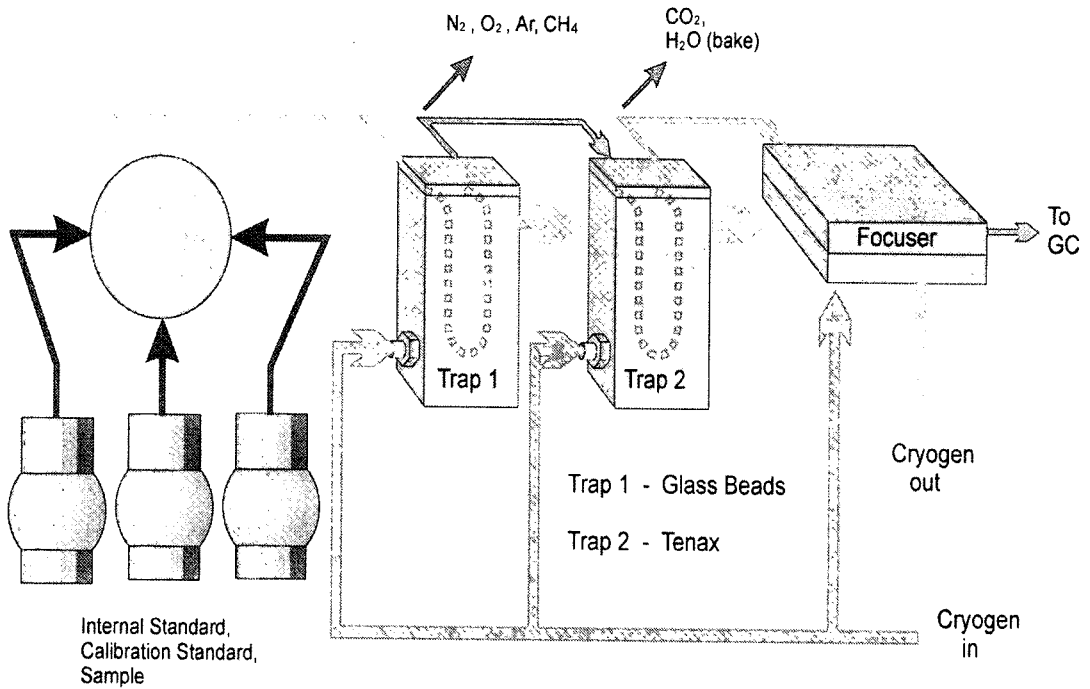


Fig 2. Diagram of automated cryogenic preconcentration system for canister sample.

래에 나타내었으며 benzene, toluene, xylene류의 분석조건(전선주 외, in press)와 비교하면 농축시 trap 1에 도입되는 시료의 속도를 상대적으로 느리게 하여 휘발성이 큰 화합물에 대한 농축효율을 높였고 trap 2의 시료에 대한 흡착능을 증가시키기 위해 온도를  $-70^{\circ}\text{C}$ 로 낮추었다.

· Cryogenic trap

System : Entech 7100

Sample : 400 mL with flow 60 mL/min

Cryogenic temp :  $-150^{\circ}\text{C}$  for trap 1,  $-70^{\circ}\text{C}$  for trap 2,  $-150^{\circ}\text{C}$  for focuser

Desorption temp :  $30^{\circ}\text{C}$  for trap 1,  $190^{\circ}\text{C}$  for trap 2,  $50\sim 90^{\circ}\text{C}$  for focuser (inject for 3 min)

· GC-MS

System : HP 6890

Detector : FID or MS (HP 5973)

Column : Rtx-1, 60 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  3  $\mu\text{m}$

GC oven :  $15^{\circ}\text{C}$  (4 min)  $-7^{\circ}\text{C}/\text{min}$   $-220^{\circ}\text{C}$  (8 min)

Column flow : 0.9, or 1.0 mL/min He

MS scan range : 33 ~ 280 amu

MS ion source temp :  $220^{\circ}\text{C}$

농축장치에 사용한 tubing은 silica coating이 된 재질이며 transfer line과 switching valve들은  $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 유지하여 황화합물 시료의 흡착성으로 인한 장치의 오염과 분석의 불확도를 줄이고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 황화합물의 분석을 위한 canister의 선택

대기 중의 황화합물을 용기에 채집할 경우 시료를 안정하게 보관할 수 있는 용기를 선택하기 위해 우선 농도가 높은 ppm 수준의 황화합물을 summa canister와 silcoan에 각각 주입하여 성분의 존재 여부를 확인하였다. 즉, 황화합물 표준가스를 희석하지 않고 두 종류의 canister에 각각 주입하고 24시간 후에 50 mL를 농축하여 GC-FID로 분석하였다.

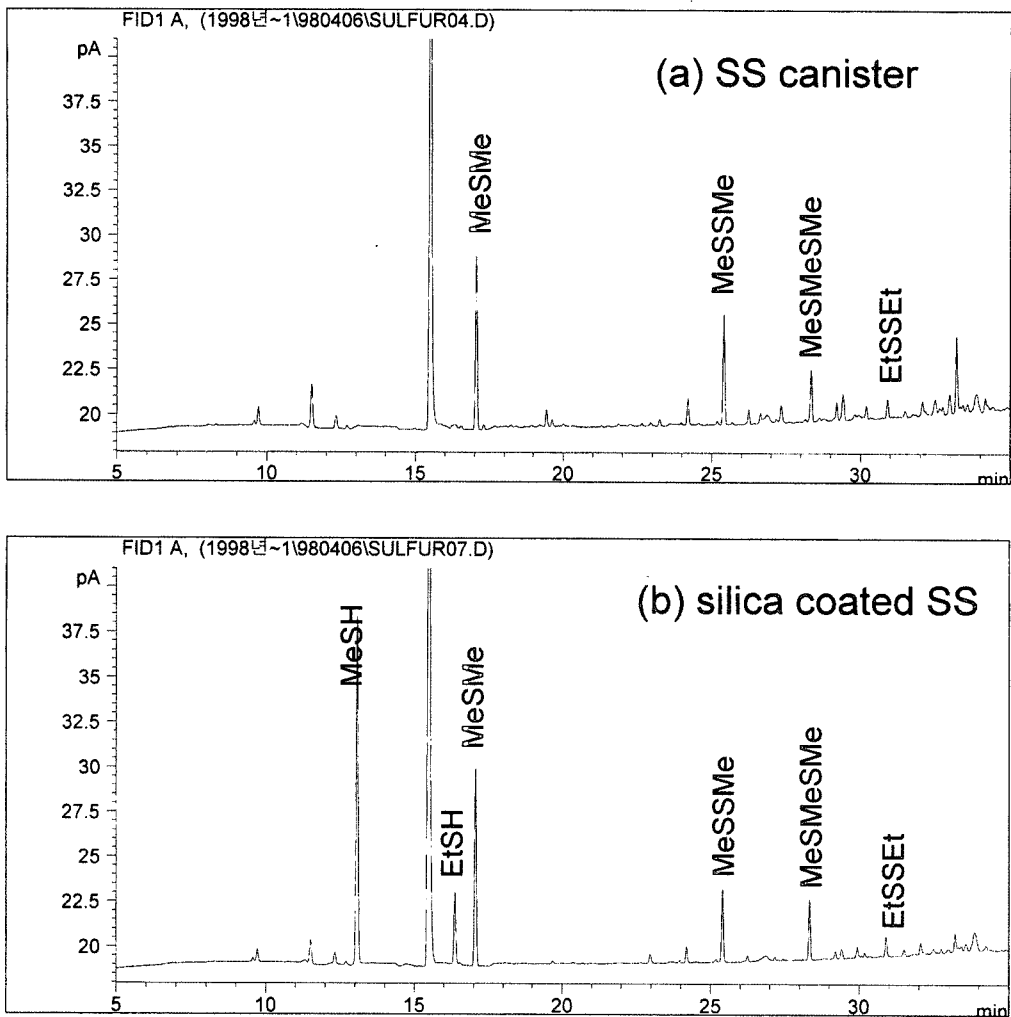


Fig. 3. Stability comparison of VOSCs (0.4~2.0 ppm) in two different canisters with different inner surface characteristics. VOSC standard gas which was collected in different sampling container, Summa canister (a) and Silcocan (b), was analyzed by GC.

그림 3의 크로마토그램 (a)는 summa canister의 결과로 thiol류가 전혀 검출되지 않았으나 (b)의 silcocan의 크로마토그램에서는 thiol류가 검출되었고 기타 성분들의 봉우리는 두 canister에서 모두 검출되었다. CS<sub>2</sub>는 FID 검출기에서 감응하지 않으므로 봉우리가 검출되지는 않았으나 thiol류보다 안정하므로 silcocan에서 비교적 안정할 것으로 예측하였다. 두 종류의 canister에 ppm 농도의 황화합물을 주입하여 cansiter의 적합성을 시험한 결과 sum-

ma canister는 thiol류를 보관하는 용기로는 적합하지 않으며 silica coating이 된 silcocan은 thiol류에 대한 검출신호를 나타내었으므로 대기 중 황화합물에 대한 실험은 silcocan이 더 적합하다고 판단하여 이후의 모든 황화합물 관련 실험에는 silcocan을 사용하였다.

### 3.2 황화합물 분석의 재현성

반응성이 큰 황화합물을 분석하기 위한 기초실험

Table 2. Relative standard deviation (RSD) values in cryogenic preconcentration GC-FID analysis of VOSCs collected in canister.

compound	ppm sample*		ppb sample** (diluted)	
	concn ppm	RSD*** %	concn ppb	RSD*** %
MeSH	1.42	0.2	28	0.4
EtSH	0.73	0.3	15	0.6
MeSMe	2.00	1.0	40	0.4
MeSSMe	0.57	0.6	31	0.5
MeSMeSMe	0.81	0.3	16	0.2
EtSSEt	0.44	0.2	8.8	0.2
AVERAGE		0.5%		0.4%

\* MG VOSC standard gas was transferred without dilution, then 50 mL preconcentrated and injected

\*\* MG VOSC standard gas was diluted and transferred to canister, then 400 mL preconcentrated and injected

\*\*\* determined from 3-runs

의 한 단계로서 용기에 채집하고 저온농축법으로 분석한 결과의 재현성을 조사하였다. ppm 농도의 황화합물 표준가스를 희석하지 않고 canister에 주입한 것과 50 배 희석하여 주입한 것을 각각 농축하여 GC-FID로 분석하였으며 3회 반복실험에 대한 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)를 표 2에 나타내었다. 모든 황화합물에 대한 RSD는 1.0% 이내이며 시료가 ppm 농도인 경우 0.2~1.0%, 희석한 ppb 농도인 경우 0.2~0.6 %로서 동일한 분석기기에서 나타나는 benzene, toluene, xylene류들에 대한 RSD 평균값인 0.8% (Jeon *et al.*, submitted)에 비교할 때 이와 같거나 작은 값을 나타내므로 황화합물 분석에 용기채집법을 이용하는 것이 재현성있는 측정값을 나타낸다고 볼 수 있다. 이로서 황화합물의 채취와 분석에 있어서 용기 내에서의 시료의 안정성을 유지한다면 농축장치에서 발생할 수 있는 시료의 흡착성 및 반응성은 무시할 수 있는 정도이므로 저온농축장치를 황화합물의 분석에 사용하는 것이 타당함을 알 수 있었다.

### 3.3 질소 중의 황화합물의 보관안정성

저농도의 VOC는 보관 도중에 손실될 우려가 있으므로 시료의 보관안정도(회수율)에 유의하여야 한다. 대기 중에 존재하는 저농도의 황화합물 성분을 용기에 채집하여 분석할 때 보관안정성에 따라 측정의 정확도가 달라지므로 용기 내의 보관시간에

Table 3. VOSCs and internal standard used in stability test.

compound	concn ppb	volume mL	selected ion in MS (m/z)
MeSH	28	400	47
EtSH	15	400	62
MeSMe	40	400	47
CS <sub>2</sub>	40	400	76
MeSSMe	31	400	94
MeSMeSMe	16	400	108
EtSSEt	8.8	400	122
benzene (internal standard)	8.3	400, 200	78

대한 황화합물의 안정도를 조사하였다. 먼저 매트릭스로서 순수한 질소와 수분을 포함하는 질소(humidified N<sub>2</sub>)를 선택하여 황화합물 표준가스를 이들 매트릭스로 희석한 후 canister와 tedlar bag에 보관하였다가 GC-FID 또는 GC-MS로 분석하였다. 표 3에는 안정도실험에 이용한 황화합물의 농도, 부피 및 MS 검출기에 사용된 선택이온들을 나타내었으며 보관시간이 길어짐에 따라 검출기의 측정감도가 변할 수 있으므로 BTOX 내부표준물질로서 canister 내에서 안정한 benzene을 선택하여 시료봉우리/benzene의 면적비를 사용하여 안정도를 측정하였다.

그림 4에 황화합물 표준가스를 수분을 완전히 제거한 질소로 희석하여 canister와 tedlar bag에 보관한 것을 시료 주입 당일에 GC-FID로 분석하여 얻은 크로마토그램을 나타내었다. Canister와 tedlar bag에서 시료로서 주입한 황화합물 성분의 봉우리들 외에도 내부표준물질로서 benzene 및 toluene, octane, o-xylene의 봉우리가 함께 나타났는데 이들은 benzene을 포함하는 가스실린더에 같이 포함되어 있던 성분들이다. 주입된 성분들의 봉우리 이외에도 tedlar bag의 바탕선에는 잡음(noise)에 해당하는 작은 봉우리들이 보이며, toluene의 봉우리가 실제로 tedlar bag에 주입한 toluene의 해당봉우리보다 크게 나타났다. 또한 머무름시간 32 min 이후에 탄화수소에 기인한 봉우리들이 비교적 크게 나타난 것을 볼 수 있다. 이것은 새로 구입한 tedlar bag이라 하더라도 blank에서 미량의 탄화수소 성분이 검출되는 것이므로, 사용 전에 적합한 cleaning 과정이 필요하며, 특히 미량의 toluene이 잔존할 수 있으며

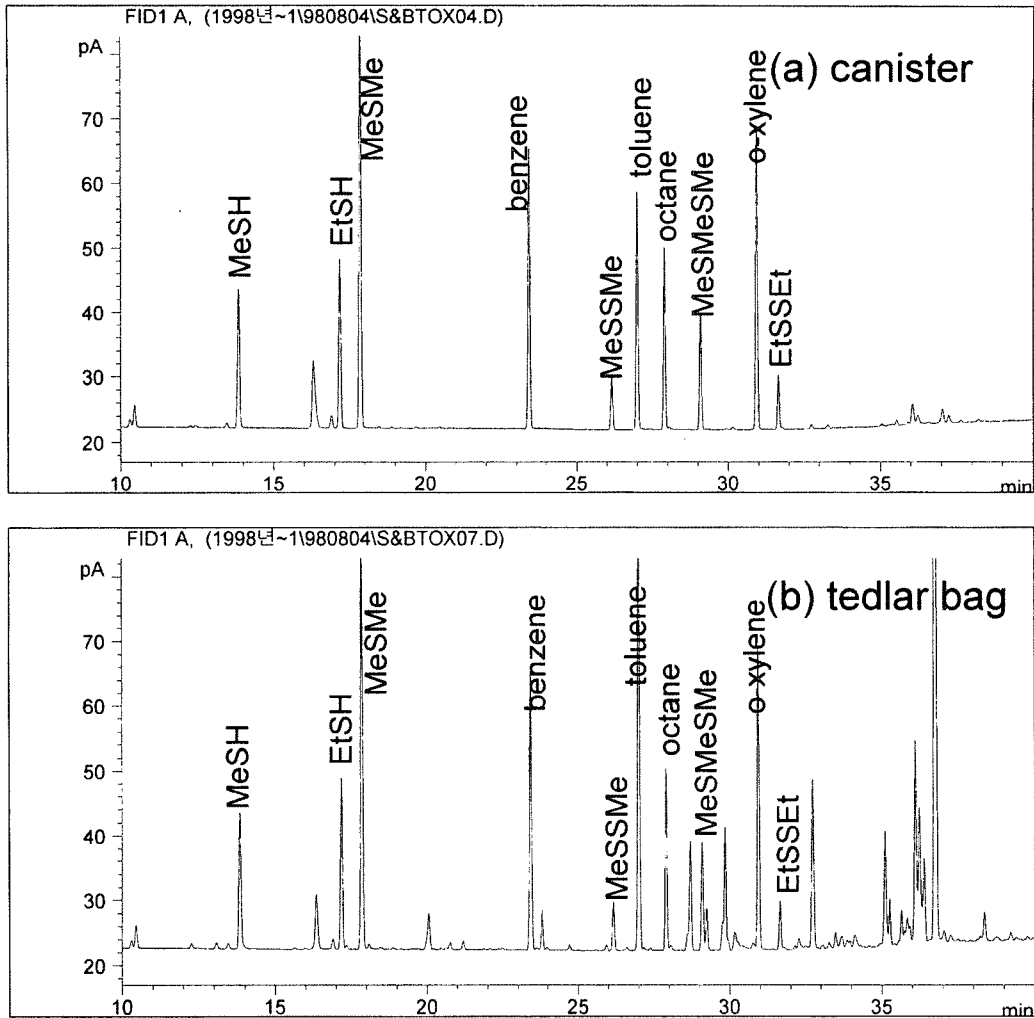


Fig. 4. Stability comparison of VOCs (9~40 ppb) in two different container, canister and tedlar bag. ppm level of VOC standard gas was diluted with dry N<sub>2</sub> (non-humidified), and analyzed by GC.

로 이에 대한 주의가 필요하다.

시료 주입 당일의 분석으로부터 얻은 봉우리면적을 회수율 100%의 기준값으로 하고 시간의 경과에 따른 화합물의 봉우리면적의 변화를 측정하여 그림 5에 안정도의 변화를 나타내었다. Canister에서 CS<sub>2</sub>와 MeSMe는 3일 경과시 90% 이상의 안정도를 나타내었으나 다른 성분들은 증감의 폭이 심하며 thiol류는 3일 경과 시에 전혀 검출이 되지 않았다. Thiol류의 회수율과 sulfide류의 회수율의 증감이 서로 반대의 경향을 보이는 것으로 보아 미량의 황

화합물이 혼합되어 존재할 때 이들이 서로 분해 또는 생성되는 반응을 일으킨다는 것을 알 수 있다. MeSSMe는 공기 또는 질소 하에서 분해하여 MeSH를 형성한다고 보고된 바가 있으며(양성봉 외, 1997) 반면, 그림 5에서는 MeSH가 반응하여 MeSSMe를 생성할 가능성을 보여 주는데 이것을 확인하기 위해서 각 황화합물의 성분을 단일성분으로 채집, 보관하여 조사할 필요가 있다.

한편 tedlar bag의 경우 모든 황화합물의 안정도가 점차적으로 감소하여 8일 경과 후에는 안정도가

60~80%로 감소하였다. 이것은 시료가 수분을 전혀 포함하지 않기 때문에 저농도의 황화합물이 tedlar bag의 내부 표면에 흡착한 것으로 판단된다.

다음은 용기 내에서 황화합물이 표면에 흡착되는 현상을 방지하기 위해 회석 장치 내의 humidifier를 사용하여 황화합물의 회석과정에서 매트릭스인 질소가 약 500 ppm의 수분을 함유하도록 하고 이것을 농축하여 GC-FID로 분석하였다(그림 6). 수분축정

은 같은 조건에서 질소를 회석한 후 회석된 질소가 스를 수분분석기(Moisture Control & Measurement Ltd, Dewluxe)를 사용하여 측정하였다. Canister의 경우 MeSMe가 가장 높은 안정성을 보였으며 다른 성분들은 1일 이후부터 농도가 변화하기 시작하여 1주일이 경과했을 때 상당한 농도의 변화가 있었다. 이때 MeSMe부터 EtSSEt까지의 회수율은 감소하는 반면 thiol류의 회수율은 오히려 증가함으로써

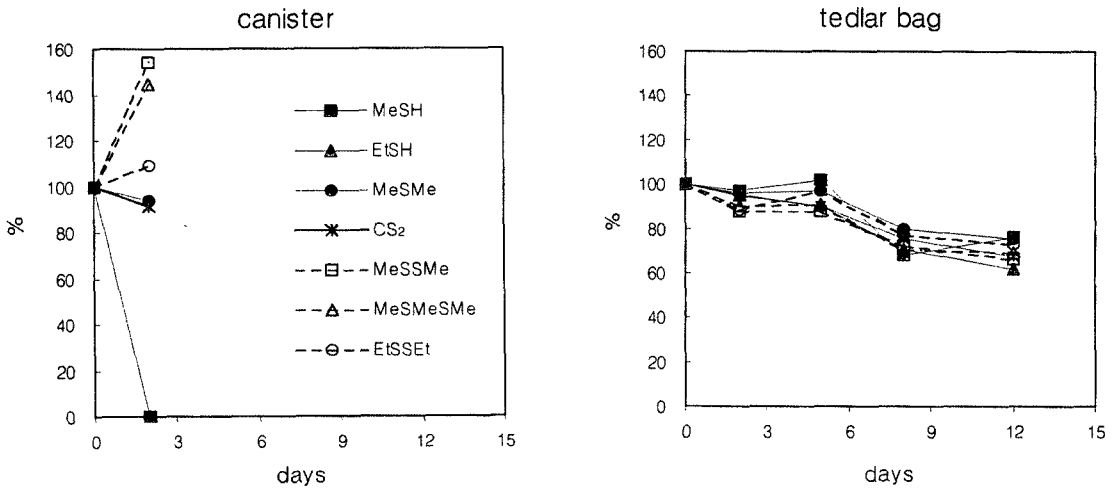


Fig. 5. Stabilities of VOSCs (9~40 ppb) with time in the matrix of dry N<sub>2</sub> (non-humidified) after collected in canister and tedlar bag.

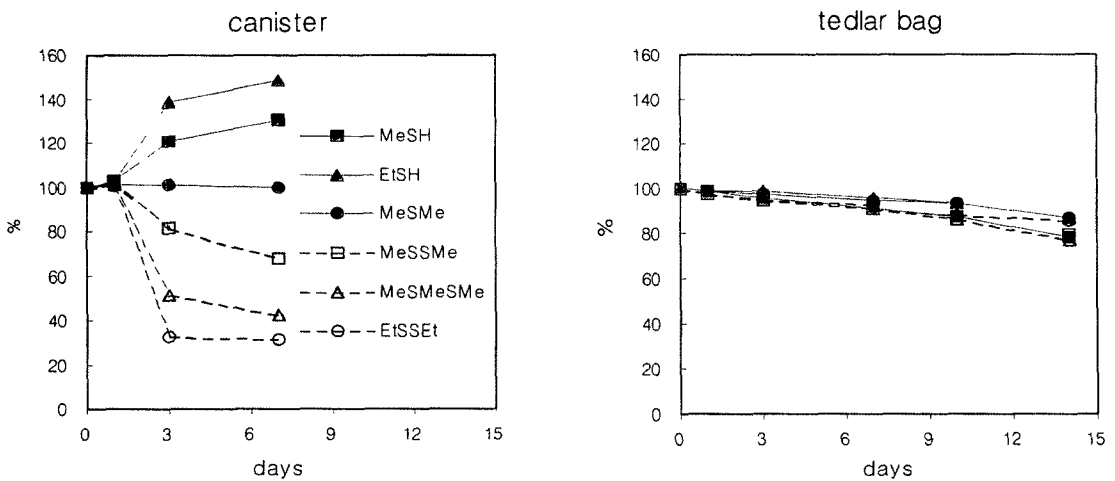


Fig. 6. Stabilities of VOSCs (9~40 ppb) with time in the matrix of humidified N<sub>2</sub> after collected in canister and tedlar bag.



그림 5의 경우와 마찬가지로 손실된 sulfide류가 일부 반응하여 thiol을 형성한 것이라고 할 수 있다. 이에 비해 tedlar bag을 사용한 경우에는 7일 경과 후 90% 이상의 안정도를 보였고, 14일 경과 후에는 80% 이상의 안정도를 나타내었다.

그림 5와 6을 비교하면 매트릭스에 수분이 일정량 포함된 경우에 황화합물의 안정도가 증가하는 것을 알 수 있으며 이것은 용기 내면에 수분이 흡착됨으로써 황화합물 성분과 표면이 반응 또는 흡착할 가능성이 감소하기 때문이라고 생각된다. 또한 저농도의 표준시료인 황화합물은 canister보다 tedlar bag에서 더 안정함을 알 수 있으며 tedlar bag의 경우, 미량의 기타 VOC들이 검출되므로 사용 전에 적합한 cleaning 과정이 필요하다.

3.4 대기 중의 황화합물의 보관안정성

질소를 매트릭스로 하는 저농도의 황화합물의 안정성은 매트릭스가 실제 대기일 경우일 경우에는 달라질 것이므로 이 실험에는 실제 대기사료에 포함된 저농도의 황화합물의 안정도를 조사하였다. 즉 비교적 깨끗한 대기 지역(표준과학연구원 산 위)의 시료를 용기에 채집한 후 여기에 황화합물 표준가스를 소량 첨가함으로써 실제 대기과 거의 유사한 매트릭스를 형성시킨 후 농축하여 GC-MS로 분석

하였다. 용기 내에 첨가된 황화합물 표준가스의 최종 희석된 농도는 표 3과 같도록 하였으며 내부표준물질을 가스실린더로부터 주입하는 대신에 실제 대기 중에 존재하는 benzene(용기 내에서 2주일 이상 안정함)을 기준물질로 이용하여 황화합물 시료/benzene의 면적비로부터 회수율을 계산하였다. 또한 실제 대기 중에는 동일한 머무름시간을 갖는 다른 화학종이 존재할 수 있으므로 검출기로는 FID 대신 MS를 선택하였으며 정량은 각 성분의 선택이온을 사용하여 적분하였다. 그림 7에 canister에 보관한 시료를 채집 당일에 농축하여 분석한 total ion chromatogram (TIC)를 나타내었다. FID에서 검출되지 않았던 CS<sub>2</sub>를 비롯한 모든 황화합물 성분들이 대기에 포함되어 있는 여러 VOC 성분과 함께 검출된 것을 볼 수 있다. 대기 중에 존재하는 toluene의 봉우리가 benzene보다 크므로 면적계산을 위한 내부표준물질로서 toluene을 사용할 수도 있으나 tedlar bag의 경우는 blank에서 toluene이 검출되므로 benzene을 선택하였다.

그림 8에 대기 중에 존재하는 황화합물의 안정도를 측정된 결과를 나타내었다. 변화량이 그림 5과 6에 비해 전체적으로 큰 것으로 보아 황화합물이 실제 대기의 매트릭스에 존재하는 경우 순수한 질소 또는 질소와 수분을 매트릭스로 하는 경우보다 안정

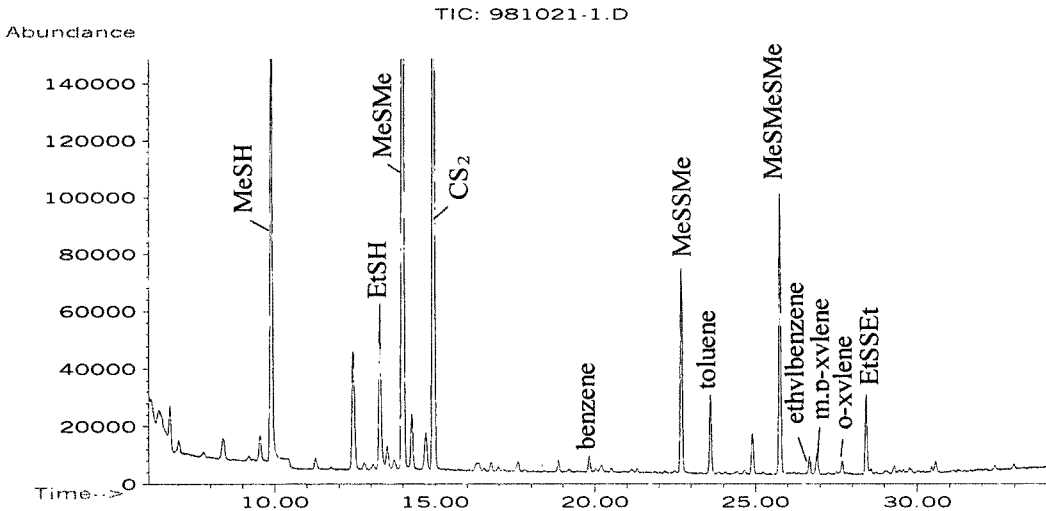


Fig. 7. Total ion chromatogram from analysis of VOSCs (9~40 ppb) and VOCs in air matrix. The components was diluted with ambient air and collected in canister before analysis.

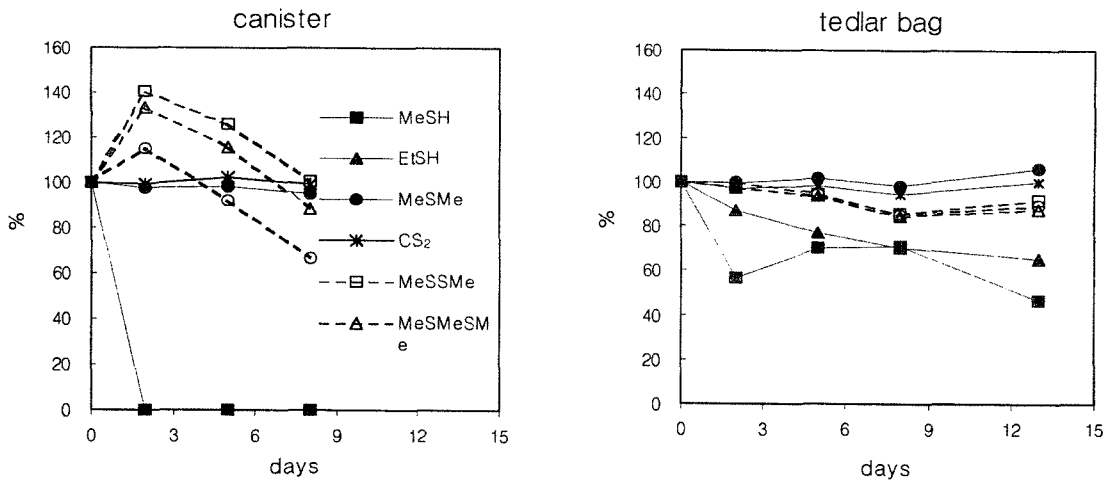


Fig. 8. Stabilities of VOSCs (9~40 ppb) with time in the matrix of air after collected in canister and tedlar bag.

도가 떨어짐을 알 수 있다. Canister의 경우 MeSMe와 CS<sub>2</sub>가 가장 높은 안정성을 보였으며 다른 성분들은 2일 경과시 급격한 증가 또는 감소현상을 나타내었다. 특히 thiol류는 2일 경과시 전혀 검출되지 않는 급격한 감소를 나타내었고 MeSSMe~MeSMeSMe는 2일 경과시 회수율이 증가하였다가 그 이후 회수율이 다시 감소하는 추세를 나타내었다. 이것은 thiol류가 반응하여 disulfide를 형성하였다가 다시 disulfide류가 벽에 흡착됨으로써 나타난 현상으로 해석할 수 있다. 이에 비해 tedlar bag을 사용한 경우는 MeSMe~EtSMe의 성분들이 90~110%의 회수율로서 안정하고 MeSH을 제외하면 13일 동안 60% 이상의 안정도를 나타내어 canister보다 대기 중의 황화합물을 비교적 안정하게 보관할 수 있음을 알았다. 실제 대기 중의 수분의 함량은 10000 ppm (20°C, 상대습도 60%), 또는 그 이상이며 주성분인 질소나 산소 이외에 NO<sub>x</sub>나 SO<sub>x</sub>와 같은 반응을 일으킬 성분들을 다양하게 함유하고 있으므로 대기 매트릭스 중의 황화합물의 안정도는 수분을 적게 함유하고 질소를 매트릭스로 하는 경우보다 감소함을 알 수 있다. 이상의 황화합물의 보관안정도 실험에서 tedlar bag이 canister보다 시료를 안정하게 보관할 수 있음을 알았으며 그림 9에는 tedlar bag의 결과를 황화합물의 종류에 따라 정리하여 나타내었다. Thiol은 MeSH와 EtSH을 나타낸 것

이며, sulfide는 MeSMe를, disulfide는 MeSSMe와 EtSMe를 각각 평균한 것이다. 종류 별로 보면 sulfide와 CS<sub>2</sub>가 가장 안정하고 thiol이 불안정하며, 조건별로는 수분이 함유된 질소의 매트릭스에서 가장 좋은 안정성을 나타내었다. 이것은 매트릭스가 적당한 양의 수분을 포함할 때 순수한 질소를 매트릭스로 하는 경우보다 흡착의 영향을 줄일 수 있기 때문이다. 실제로 대기 시료를 tedlar bag에 채집하였을 때 1주일 동안 보관한 시료를 기준으로 하면 sulfide, CS<sub>2</sub> 및 disulfide는 회수율 90% 이상, thiol은 70% 이상의 회수율을 얻을 수 있을 것이다. 실제 대기 중에서는 황화합물이 공존하는 물질과 반응하므로 안정성이 떨어지는데 환경에 따라 농도의 격차가 큰 ppb 수준의 분석에서 70% 이상의 회수율은 오염의 정도와 분포를 monitoring하는 활동에 충분히 사용할 수 있다고 판단된다.

이와 같이 대기 중에 존재하는 황화합물을 대상으로 시료를 채취할 때 canister보다는 tedlar bag을 사용하는 것이 이상적이라고 할 수 있으나 황화합물 이외의 저농도의 탄화수소류의 분석을 동시에 해야 할 경우는 tedlar bag은 내면을 완전히 cleaning하는 것이 어려우므로 canister와 tedlar bag을 함께 사용하는 것이 타당할 것이다. 또한 모든 황화합물의 안정성을 검토하는 과정에서 여러 성분의 황화합물이 섞여 있을 때 회수율이 증가하는 부분과

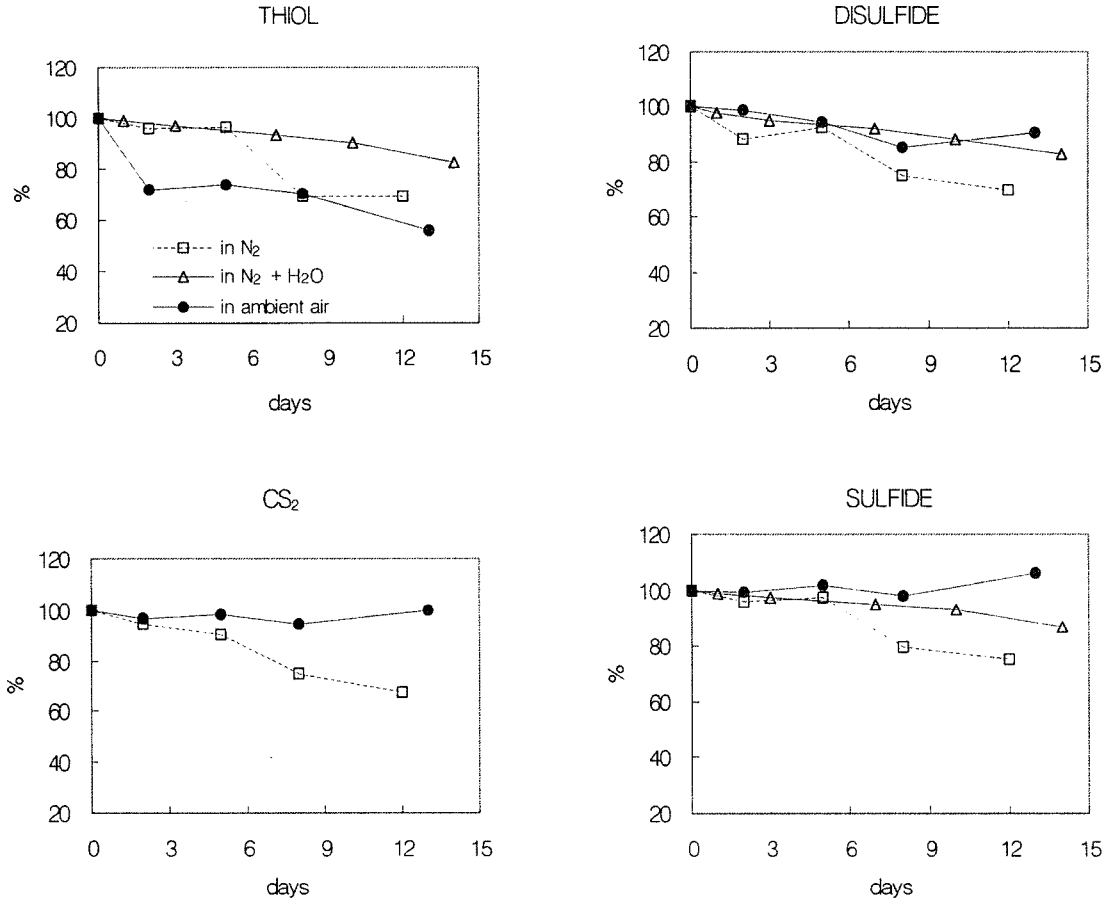


Fig. 9. Stability of VOSCs in tedlar bag at different matrix.

감소하는 부분이 동시에 발견되었으므로 단일 성분  
에 대한 안정성 검토 및 보관시 반응의 요인이 되  
는 인자들을 조사하는 연구가 이루어져야 한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 대기 중에 저농도로 존재하는 유  
기화합물을 대상으로 하여 시료채집에 canister 또  
는 tedlar bag의 용기를 사용할 경우의 분석가능성  
과 한계를 조사하였다. 용기채집에 수반하는 저농  
축 및 GC에 의한 분석과정에서의 재현성은 RSD  
0.2~1.0%로서 최적화된 조건에서 농축 및 분석에  
따른 문제는 없었다. 그러나 용기로서 canister와  
tedlar bag을 선택하여 황화합물의 안정도를 조사한

결과 용기 보관시에 시료가 내부 표면에 흡착되거  
나 용기 내의 다른 성분과 반응 또는 변형되어 보  
관기간이 지남에 따라 안정도가 감소하였다. 내면이  
silica coating이 되지 않은 canister는 ppm 농도에서  
도 thiol류에 대한 안정도가 전혀 없으며, 한편 silica  
로 내면처리가 된 canister에 ppb 농도의 황화합물  
시료를 보관한 결과, sulfide류와 CS<sub>2</sub>가 가장 높은  
안정성을 보였다. 대기 시료에서도 thiol류는 대기  
중에서 불안정하여 2일 이후에는 검출되지 않았다.  
이에 비해 tedlar bag을 사용한 경우에는 canister보  
다 안정하였으며 1주일 경과 시 모든 황화합물에  
대해 70% 이상의 안정도를 보였다. 황화합물의 안  
정도가 수분의 양 또는 공존하는 화합물에 따라 변  
화하였으므로 이에 대한 보완 실험이 요구된다.

이로써 대기 중의 황화합물의 분석에는 채집 용기로서 canister보다 tedlar bag을 사용하는 것이 더 적합함을 알았으나 tedlar bag의 경우 blank에서 미량의 기타 휘발성유기물이 검출되므로 VOC의 전반적인 분석을 동시에 수행하기 위해서는 canister와 함께 이용하는 것이 바람직하다.

### 참 고 문 헌

- 전선주, 허귀석, 김용두 Canister 시료채집법과 GC를 이용한 대기 중의 휘발성유기화합물의 정량, 대한화학회지, in press.
- 양성봉 외 (1997) 악취성분의 분석, 동화기술, 서울.
- Chang, I.H., D.S. Lee, Y.K. Lee, and K.J. Whang (1997) Measurement of atmospheric ammonia by diffusion scrubber-ion chromatography, *Anal. Sci.*, 13, 267-272.
- Charson, R.J., J.E. Lovelock, M.O. Andreae, and S.G. Warren (1987) Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate, *Nature*, 326, 655-661.
- Chen, Y.C. and J.G. Lo (1997) Gas chromatographic analysis of atmospheric sulfur compounds using cryogenic sampling and a modified thermal desorber, *Anal. Sci.*, 13, 199-204.
- Gurka, D.F., S. Pyle, and R. Titus (1997) Environmental applications of gas chromatography/atomic emission detection, *Anal. Chem.* 69, 2411-2417.
- Ketola, R.A., T. Mansikka, M. Ojala, T. Kotiaho, and R. Kostialnen (1997) Analysis of volatile organic sulfur compounds in air by membrane inlet mass spectrometry, *Anal. Chem.* 69, 4536-4539.
- Machino, A. (1996) Continuous determination of total sulfur content in various types of fuel gas with dual-flame photometric detector, *Nippon Kagaku Kaishi*, 7, 656-658.
- Oliver, K.D., J.R. Adams, E.H. Daughtrey, W.A. McClenny, M.J. Young, M.A. Pardee, E.B. Almasi, and N.A. Kirshen (1996) Techniques for monitoring toxic VOCs in Air: sorbent preconcentration, closed-cycle cooler cryofocusing, and GC/MS analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1939-1945.
- Tang, H. and P. Heaton (1995) Analysis of volatile trace sulfur compounds in water with GC-SCD by direct aqueous injection, *Measurement of Toxic and Related Air Pollutants*, VI P-50, 577-582.
- US EPA Method TO-5 (1984) *Determination of aldehydes and ketones in ambient air using high performance liquid chromatography.*
- US EPA Method TO-15 (1997) *Determination of VOCs in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by GC/MS*, 2nd Ed.
- Wang, Y., T.S. Raihala, A.P. Jackman, and R. John (1996) Use of tedlar bags in VOC testing and storage: evidence of significant VOC losses, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3115-3117.