

환경 대기 중 ppt 수준의 황화수소 분석을 위한 GC 방식의 검량 기법에 대한 연구

Calibration Methods for the Gas Chromatographic Analysis of ppt-level Hydrogen Sulfide (H₂S) in Air

김기현* · 오상인 · 최여진 · 최규훈 · 주도원¹⁾
세종대학교 지구환경과학과 대기환경연구실, ¹⁾ITC 21
(2003년 6월 16일 접수, 2003년 10월 22일 채택)

Ki-Hyun Kim*, Sang In Oh, YJ Choi, GH Choi and Do-Weon Ju¹⁾
Atmospheric Environment Laboratory, Department of Earth Sciences, Sejong University
¹⁾ITC 21

(Received 16 June 2003, accepted 22 October 2003)

Abstract

In this study, we investigated the analytical techniques to quantify the ambient concentration of hydrogen sulfide (H₂S) in air at ppt concentration level. For this purpose, an on-line GC analytical system equipped with both pulsed-flame photometric detector (PFPD) and thermal desorption unit (TDU) was investigated by collecting ambient air samples. The results of our study generally indicated that calibration conditions of GC system is highly sensitive to affect the accuracy of the analytical technique.

Most importantly, we found that the use of different matrices in the the preparation stage of working standards was sensitive to control the overall performance of this technique. The calibration of our analytical system was tested by the two types of working standard (prepared by mixing either with high purity N₂ or with the ambient air). According to this test, the latter represented more efficiently the detecting conditions of actual air samples. The peak occurrence patterns of both air samples and standards (prepared by mixing with ambient air) were altered in a similar manner as the function of the loaded volume; however, it was not the case for the N₂-mixed standards. Results of our study suggest that detection of H₂S is highly different from other sulfides and that its quantification requires minimizing interfering effects of non-pure substance (like water vapor) and (either sorptive or destructive) loss effects.

Key words : Hydrogen sulfide, Sulfur gas, GC, Malodor, Ambient air, TDU

* Corresponding author
Tel : +82-(0)2-3408-3233, E-mail : khkim@sejong.ac.kr

1. 서 론

대기 중에는 H₂S, DMS, DMDS, CH₃SH, COS, CS₂ 등 여러 가지 환원황 화합물이 존재한다(Andreae, 1990). 이들의 분석에는 이론적으로 여러 가지 분석 기법들이 활용될 수 있다. 예를 들어, spectrophotometry, polarography, fluorescence, coulometry, impregnated filter 방식 등이 활용된 바 있다(Black *et al.*, 1978). 그런데 이런 방식들의 경우, 대개 분석기법의 복잡성, 정량과 관련된 문제, 다른 물질의 간섭, 검출 감도와 관련된 문제 등으로 인해 실질적인 환경시료의 분석에 응용이 될 경우, 여러 가지 제약이 따른다. 실제로 일반적인 환경권 대기에는 환원황 화합물들의 농도가 수 ppt에서 수 십(또는 수 백) ppt 정도의 극미량 상태로 존재하기 때문에 검출감도와 관련된 문제는 가장 중요한 문제점으로 지적되고 있다.

이들을 정상적으로 검출하기 위해서는, 대기시료 중에서 극미량 성분만을 선별적으로 농축하는데 유용한 열탈착 시스템(thermal desorption unit: TDU)과 황화합물의 검출에 적합한 검출기를 장착한 가스크로마토그래피(gas chromatography: GC) 기법을 조합한 검출방법이 가장 많이 활용되는 상황이다(Kuster and Goldan, 1987; Steudler and Peterson, 1985; e.g., Steudler and Kijowski, 1984). 이처럼 분석에 필요한 시스템들 간에 조합이 이루어질 때, 수 백 ml 또는 수 십 l 범위의 대기시료를 채취하고, 이들 시료 중에 작게는 수십 pg 또는 크게는 수 십 ng대 수준의 극미량으로 내재된 환원황 화합물들을 검출하는 것이 가능하다. 그런데 전반적으로 악취성분이라고 간주할 수 있는 환원황 화합물들이 지닌 물리화학적 특성으로 인해, 이들 성분들에 대한 검출시스템이 지닌 검출능에는 여러 가지 동질성과 이질성이 동시에 확인된다. 예를 들어, 모든 성분들이 동일한 GC검출 기법 하에서 검출이 가능할 수 있지만(성분별로 화학적 안정성의 차이가 존재하기 때문에), 실질적인 검출감도는 분석대상 성분들 간에 상당한 차별화가 이루어질 수 있다. 예를 들어, 이들 성분 중 화학적 안정도가 낮은 H₂S(또는 CH₃SH 등)와 같은 성분들은 공기 중에 잔존하는 수분의 양, 산화제의 양, 산소 함유량 등에 따라 채취효율 또는 회수율과 관련된 불확실성, 시료채취 전후에 여러 가지 화학적인 변화

등에 따른 불확실성이 수반될 수 있다.

이러한 점들을 감안할 때, 여러 가지 환원황 화합물 중에서 H₂S와 같은 성분에 대한 분석은 가장 정교한 기술을 요한다. 특히 환경대기 중에 존재하는 극미량 수준의 농도를 채취하고자 할 때는 이들을 안정성있게 채취할 수 있는 적절한 고체흡착제도 발견하기 쉽지 않고(Steudler and Peterson, 1985), 흡탈착 단계에서 COS 등과의 간섭효과(Andreae *et al.*, 1998), 분석단계에서 산화과피 등등의 요인들이 상존한다. 따라서 아직까지 실온상태에서 이들 성분을 정량적으로 분석하는 데는 많은 제한이 따른다. 본문에서는 온라인 열탈착시스템과 결합된 GC분석방식을 이용하여 황화수소를 정량적으로 검출하는 방식을 소개하기 위하여, 황화수소의 검량과 관련된 기술적 문제점과 개선책을 단계적으로 소개하고자 하였다.

2. 연구 방법

본문에서는 실제로 현재 국내 연구진에 의해 현장 시료로부터 ppt 수준의 극저농도에 존재하는 황화수소와 같은 황화합물을 분석하는데 활용되는 분석방식을 소개하고자 하였다. 이를 위하여, 온라인 열탈착 시스템과 GC/PFPD 시스템의 조합에 의존한 황 분석시스템을 활용한 연구결과를 상세하게 기술하고자 한다. 이와 같은 황 분석 시스템은 다음과 같이 두 가지 기기의 조합으로 구성되었다. 우선 첫 번째로 공기시료에 함유된 극저농도의 황성분을 효과적으로 저농축하여 GC 시스템에서 효과적인 분석이 이루어지도록 보조하는 on-line 방식의 열탈착 시스템(thermal desorption unit: TDU)이 있다. 본 연구에서는 일반적으로 활용되는 열탈착 방식인 UNITY(Markes International, UK)와 국내에서 새로이 개발된(syringe 2 방식으로 루프에 충전하여 열탈착을 완성하는) Syringe Pump Injection System (SPIS: Donam Instruments, Korea) 방식을 모두 활용하였다. 연구의 초기 단계에는 두 가지 열탈착 시스템을 모두 S 성분의 분석에 활용하였다. 비록 양 시스템 모두에서 효과적인 분석이 이루어졌으나, 극저농도 시료의 분석에서(GC 시스템 내부로 주입되는 황의 양을 최대화시키기 위하여) split ratio의 조율이 원활한 UNITY 방식을 주로 활용하였다. 따라서 아래에 제시한 열탈

착 시스템의 구성 등에 대한 소개는 편의상 UNITY를 중심으로 제시하였다.

이와 같은 열탈착 시스템들은 테트라백/캐니스터와 같이 공기시료를 용기에 채취하여 분석하는데 효과적으로 활용될 수 있다(물론 황화합물의 경우, 시료용기에 흡착유실될 수 있기 때문에, 용기별 특성을 적절히 감안하는 것이 대단히 중요한 부분이라는 점에 유의할 필요가 있다). 또는 외부 대기 시료를 직접 기기 내부의 cold trap이라 불리는 저온 농축관으로 통과시키며, 황성분의 저온농축/고온탈착을 유도한 후, GC 내부의 컬럼으로 직접 도입시켜 온라인 방식으로 연속분석을 시도하는데 효과적이다. TDU를 통해 열탈착 분리된 S 성분의 분석 또는 검출에는 pulsed flame photometric detector (PFPD: O.I. Co., Model 5380)를 장착한 Gas Chromatograph (Donam Instruments, Model DS 6200)를 사용하였다. UNITY on-line 열탈착기의 경우, 세부적인 구성 특징들은 다음과 같이 설명할 수 있다. 시스템 내부에는 대기 시료를 채취하기 위한 펌프와 MFC (Mass Flow Controller)가 장착되어 있어, 시료 채취 시간(0.1~999.9 min)과 유속(5~100 ml/min)을 자유로이 조절시킬

수 있다. 또한 PC 프로그램과 연계하여 원하는 시간 간격으로 자동분석을 수행할 수 있다. 본 열탈착기에서 사용하는 저온 농축관은 액체질소 대신 전기 냉각 방식(Peltier cooling)에 의해 -15°C에서 황화합물의 냉각농축이 이루어지도록 하였다(전자적인 저온냉각방식으로 냉각을 시킬 수 있는 온도의 수준이 고전적인 LN2 등을 이용한 방식에 비해 훨씬 제한적이란 점을 감안하면, 이처럼 편리한 방식의 냉각농축 효율이 상대적으로 약할 수 있다는 점은 유의할 필요가 있다.) 저온 냉각 농축을 위한 화학적 매개체를 담은 cold-trap의 흡착 충전물로는 Molecular Sieve 5A와 Chromosorb101를 등부피로 2단 충전하여 사용하였다. 시료 분리를 위한 컬럼으로는 BP-1 (60 M×0.32 mm, 5.0 μm)를 사용하였으며, 총 20분 정도의 시간동안 1회 분석 cycle이 종료되도록 시스템을 설정, 구동하였다. 기타 분석에 관련된 기기 조건을 정리하면 다음과 같다.

Detector temp of PFPD: 220°C
 Flow rate (ml/min): Air (1) = 10, Air (2) = 10,
 H₂ = 11.5
 Carrier gas : N₂, 20 psi

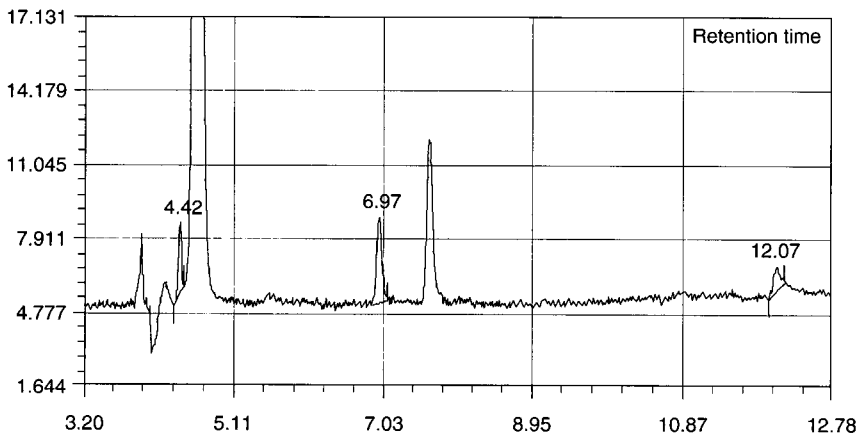


Fig. 1. A chromatogram of outdoor air obtained on 30 Apr. 2003. Detailed experimental conditions given below.

1. Chromatogram : On-line sampling
2. Exp. Date: 03-4-30 (15:00)
3. Total volume loaded (ml) 200 (20 ml/min × 10 min)

Retention time (min)	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS
	4.42	5.47	6.97	12.07
Area integrated (unitless)	1.84	ND	3.50	12.24
Concentration (mass: pg)	14.7	<1.3	11.7	70.1
Concentration (ppb)	1.8	<0.16	1.4	8.4

Cold trap : low = -15°C, high = 220°C,
 hold time = 5.0 min
 Outlet split : 5.0 ml/min (5 : 1 split ratio)
 Flow path temp : 80°C

3. 결과 및 토론

3.1 표준시료와 캘리브레이션에 대한 비교: 성분별 특성과 직선성에 대한 평가

그림 1은 상기 분석조건으로 외기 시료를 20 ml/min의 유속에서 10분간 채취하여 200 ml만큼 분석한 결과에 해당한다. 제시된 크로마토그램은 서울시 군자동 지역에 위치한 세종대 영실관 건물의 4층 대기환경연구실에서 2003년 4월 30일 15시에 외기 시료 중에 존재하는 4가지 황화합물(황화수소(H₂S), 메틸메르캅텐(CH₃SH), 황화메틸(CH₃)₂S(dimethylsulfide(DMS)), 이황화메틸((CH₃)₂S₂(dimethyldisulfide(DMDS)))을 검출하기 위하여 온라인 방식으로

채취, 분석한 결과이다. 본 크로마토그램 상에는 H₂S가 4.42분에 검출되고, 곧 이어서 off-scale 상태로 COS와 공기 중 기타 불순물 등이 결합된 피크가 나타났다. 그리고 이 COS 피크 뒤를 이어 6.97분대에 DMS가 그리고 12.07분에 DMDS가 검출되었다. CH₃SH는 COS 피크가 검출되고 1분 정도 이내에 검출되는데, 그림 1에 제시된 크로마토그램에는 조그만 흔적으로 남아 있다. DMS 뒤로 바로 CS₂ 피크가 검출되는데, 본 연구시점에는 표준시료의 미비로 CS₂에 대한 절대적인 검량은 이루어지지 않았다. 그림 1에 제시된 황화수소를 포함한 총 4가지 환원황 화합물의 농도는 아래에 제시된 설명과 같이 외기로 희석한 작업용 표준시료로 검량한 농도치를 제시한 것이다. 본 연구에서 관측된 성분들간의 상대적 머무름 시간의 배열은 중국의 북경지역을 중심으로 Yujing *et al.* (2002)이 대기 중 COS를 위시한 환원황 성분들을 관측한 결과와 상당히 유사하다.

본 연구에서는 황화수소의 검량을 위해 기본적으로 위에서 설명한 4가지 황화합물들이 혼합된 표준

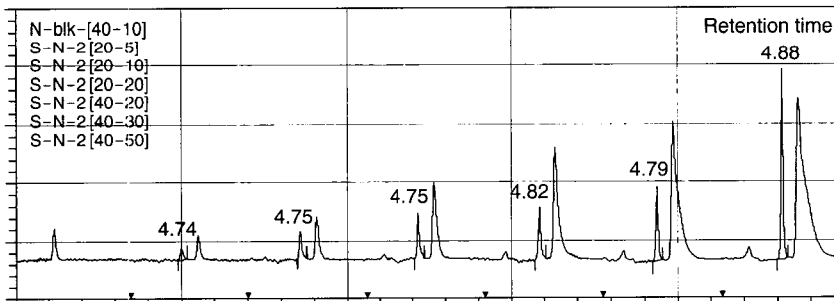


Fig. 2. Chromatograms of S gas analyses at varying concentration ranges between 8.3 and 166 pmol concentrations. For this comparative analysis, 2 ppb standard was prepared by mixing highly concentrated standard (10 ppm) with high purity N₂ gas: Results of H₂S analysis with the retention time in the range of 4.74 to 4.88.

1. Exp. Date: 29 Apr. 2003
2. Chromatogram No. 4-1
3. Target compound: H₂S (MW = 34.08)
4. Preparation of working standard: 2 ppb in pure (99.999%) N₂ gas (29 Apr. 2003)

Order	1	2	3	4	5	6	7
Flow rate (ml/min)	40	20	20	20	40	40	40
Time of injection (min)	10	5	10	20	20	30	50
Total volume loaded (ml)	400	100	200	400	800	1200	2000
Amount loaded (pmol)	Blk	8.32	16.64	33.27	66.54	99.82	166.36
Amount loaded (pg)	Blk	283	567	1134	2268	3402	5670
Area integrated (unitless)	N/D	1.27	2.69	4.05	4.69	6.41	15.12
N	2	1	1	1	1	1	1

가스를 전문제작업체 (Ri gas)로부터 구매하여 사용하였다. 초기 구매 단계의 원시료는 위 4가지 성분을 ISO 6142 방식으로 gravimetric 방법에 준하여, 각 성분이 +5% 수준의 불확도(uncertainty)를 보증하는 수준에서 10 ppm 혼합농도로 제작되었다. 실제 환경 시료의 분석을 위해서는 이 원시료를 10 L 테들라 백을 이용하여 5000배 수준(2 ppb) 또는 1000배 수준(10 ppb) 농도로 희석하여 사용하였다. 표준가스를 희석할 때 희석가스로서 질소와 외부 공기 2가지를 사용하여 그 결과를 비교하였다(외부 공기를 테들라 백에 주입할때는 진공채취기(Supelco)를 사용하였다). 그림 2는 초순수 질소를 이용하여, 원시료를 5000배 수준으로 희석하여 만든 작업용 표준시료로 H₂S를 검량한 결과이다. 본 그림 2에는 앞서 그림 1과 같이 정상적으로 4가지 성분이 검출된 결과에서 H₂S의 크로마토그램 만을 선별적으로 분리하여, 시스템에 로딩되는 시료 양(공기 또는 표준 시료의 부피를 기준으로)의 차이를 동일한 기준으로 비교할 수 있게 제시하였다.

3. 2 환경대기 시료에서 황화수소의 분석과 문제점

본 연구의 초기 단계에는 그림 2에 제시된 것과 같이 초순수 질소를 희석한 작업용 표준시료를 이용하여 모든 검량선을 작성하고 이로부터 미지시료의 농도를 산출하였다.

실제 환경대기 중에 존재하는 H₂S를 검출하기 위하여 외기시료를 분석한 결과를 그림 3에 제시하였다. 그런데 그림 3에 제시된 바와 같이 외기시료를 반복적으로 분석한 결과, 시료의 검량이 GC/TDU 시스템에 부하되는 총 시료 량에 민감하게 반응하는 것을 확인할 수 있었다. 보다 구체적으로 TDU 내부에 시료 양을 기준으로 대략 400 ml 전후의 부하가 걸릴 때, H₂S의 정량적인 검출이 제한된다는 것을 확인하였다. 이러한 현상은 앞서 질소를 이용하여 만든 작업용 표준시료의 결과와는 완전히 배치되는 것이다. 그뿐 아니라 동시에 관측을 시도하는 여타 모든 성분들의 결과와도 완전히 구별이 되는 특이한 결과로 나타났다.

이러한 패턴을 체계적으로 규명하기 위하여, 다양

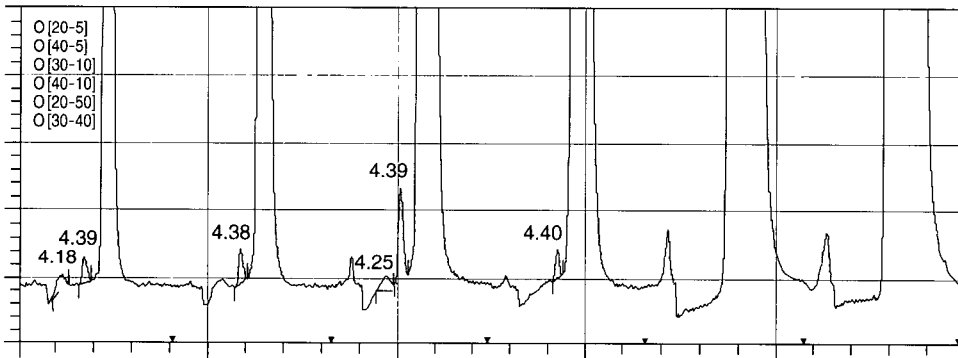


Fig. 3. Chromatogram of outdoor air for S gas analysis (H₂S). Sample run was made six times at varying flow rate and time.

1. Chromatogram No. 3-1
2. Exp Date: 03-4-27 (7:20 ~ 19:50)
3. Target Compound: H₂S in air

Order	1	2	3	4	5	6
Flow rate (ml/min)	20	40	30	40	20	30
Time of injection (min)	5	5	10	10	50	40
Total volume loaded (ml)	100	200	300	400	1000	1200
Area integrated (unitless)	0.44	1.60	4.96	0.90	N/D	N/D
SD	0.04	0.33	0.39	0.39		
N	5	5	5	5	1	1

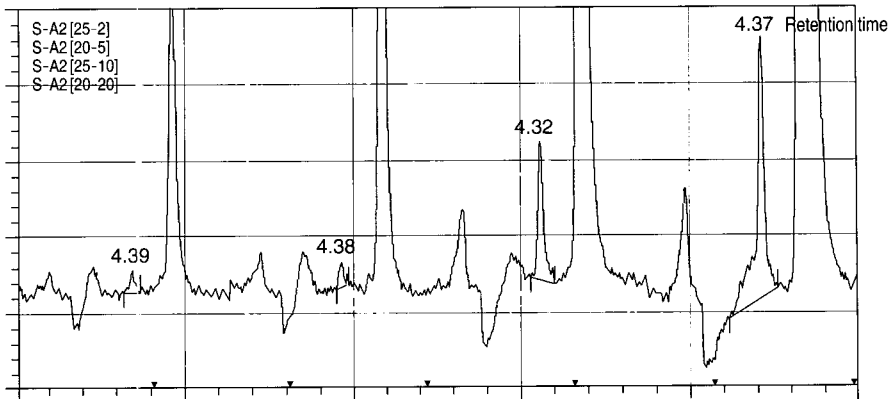


Fig. 4. Chromatograms of S gas analyses at varying concentration ranges between 4.16 and 33.3 pmol concentrations. For this comparative analysis, 2 ppb standard was prepared by mixing highly concentrated standard (10 ppm) with outdoor ambient air: Results of H₂S analysis with the retention time in the range of 4.32 to 4.39.

1. Date of analysis: 26 Apr. 2003
2. Chromatogram No. 1-1
3. Target compound: H₂S MW = 34.08
4. Concentration of working standard: 2 ppb in ambient air (03-4-26, 2:50)

Order	1	2	3	4
Flow rate (ml/min)	25	20	20	20
Time of injection (min)	2	5	10	20
Total volume loaded (ml)	50	100	200	400
Amount loaded (pmol)	4.16	8.32	16.64	33.27
Amount loaded (pg)	142	283	567	1134
Area integrated (unitless)	0.31 ± 0.09	0.41 ± 0.01	0.99 ± 0.04	1.69 ± 0.72
N	8	3	3	5

한 농도대의 작업용 시료를 만들어 비교하였다. 그 결과, 이처럼 시료 부하량과 관련된 검출제한 현상이 일어나는 기준 부피는 약 300~400 ml대에서 규칙적으로 일어나는 현상이란 것을 확인할 수 있었다. 그러나 이러한 현상이 H₂S의 절대 함량과는 거의 무관한 것으로 나타나서, 이러한 현상이 초래되는 기본적인 원인이 TDU의 콜드트랩에 부하되는 공기 시료 중 수분의 양과 상당히 밀접한 관계가 있다는 것을 추정할 수 있었다.

환원항 성분들은 대체로 화학적 안정도가 낮아서, 대기 중에 짧은 체류시간을 보이는 것으로 알려져 있다 (e.g., Kim and Andreae, 1987). 예를 들어, 비교적 많은 연구가 이루어진 DMS와 같은 성분도 대기 중 체류시간이 수 일을 초과하지 않는 것으로 알려져 있다 (Chen *et al.*, 1999; Charlson *et al.*, 1987). 이들 성분에 비해, H₂S와 같은 성분은 더욱 더 안정도

가 낮고 불안정한 상태를 유지한다. 특히 이들 성분의 농도가 ppb 이하 영역에서 존재하는 경우, 외기 중에 산재한 오존이나 과산화수소 래디컬과 같은 여러 가지 산화제에 의해 채취 과정 중 또는 분석단계에서 쉽게 파괴 및 변질될 수도 있다. 그런데 본 연구에서는 황화수소의 검량이 특이한 경향을 보이는 원인을 대략 다음과 같이 추정하는 것이 가능할 것으로 판단된다. 본 분석시스템의 cold trap에 사용한 강력한 흡착능을 지닌 Molecular sieve의 경우, 일정 유량 이상의 공기가 유입되면, 미량의 수분이 Nafion dryer를 통과하여 유입된다. TDU에 부하되는 공기량이 증가할수록, 수분의 양도 증가하고, 이들은 Molecular sieve의 표면에 흡착되어, H₂S의 흡착효율을 떨어뜨리는 방향으로 작용한다. 비록 콜드트랩에 시료가 흡착되고 나면, 시스템 내부에서 purging을 유도하여, 불순성분들을 일정 수준 제거할 수 있지

만, 이러한 조작도 H₂S시료의 흡착능에 별다른 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다.

이런 결과를 종합해 볼 때, 이들 성분에 대한 정량을 초순수 질소와 같이 상대적으로 수분의 유입이 배제된 이상적인 조건에서 검량하는 것이 보다 더 바람직한 선택이 될 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는, 유로 상에서 수분에 의한 간섭효과를 제거하여 주거나, 또는 Molecular sieve 와 달리 수분에 의한 간섭효과가 비교적 심하지 않은 흡착제를 개발하는 것이 바람직하다(현실적으로 전자의 경우, 아직까지 기술적인 제약이 따른다. 따라서 본 연구실에서는 후자의 방향으로 시스템을 개선하는 작업을 진행 중이다). 그러나 현재의 조건에서 이러한 문제점들이 확인되었으므로, 이러한 간섭특성을 정확하게 파악하고 이해하기 위하여, 다음과 같은 비교실험을 수행하였다.

일단 작업용 표준시료를 외기를 이용하여 준비하고, 이를 이용하여 검량하는 방법을 반복비교해 보았다. 그림 4에는 외기를 이용하여 만든 작업용 표준시료를 이용하여 3점 검량을 만들기 위하여 분석한 결과를 제시하였다. 외기시료를 이용하여, 작업용 표준시료를 만들기 위해 다음과 같이 접근하였다. 1차로 테들러 백에 외기를 받은 후, blank 상태를 체크하였다. 대부분의 외기에는 수 백 ppt 수준에서 때로는 1 ppb를 초과하는 농도가 검출될 때가 많으므로, 이러한 부분에 대한 보정을 해 주는 것이 필요하였다. 특히 작업용 표준시료가 2 ppb대와 같이 환경대기와 유사한 수준으로 낮은 농도로 만들어 질 때는 이러한 부분의 보정이 분석의 정도관리 차원에서 중요한 의미를 지닐 수 있다.

3.3 검량선의 작성에 대한 Matrix 효과

대기 중에 황화수소를 검량하기 위한 검량선을 이상적인 조건(초순수 질소와 혼합하여 준비한 작업용 표준시료)과 현실적인 조건(외기와 혼합하여 준비한 작업용 표준시료)에서 동시에 비교해 보고자 하였다. 이를 위해 그림 2와 4에 제시된 초순수 시료 및 외기를 이용하여 만든 작업용 표준시료의 분석결과를 이용하여 확보한 크로마토그램으로부터 산출한 검량선을 그림 5에 제시하였다. 그림 5에는 단순히 “초순수 질소”와 “외기”라는 매트릭스에 대한 효과 뿐 아니라, 분석대상 시료의 안정도와 관련된 효과

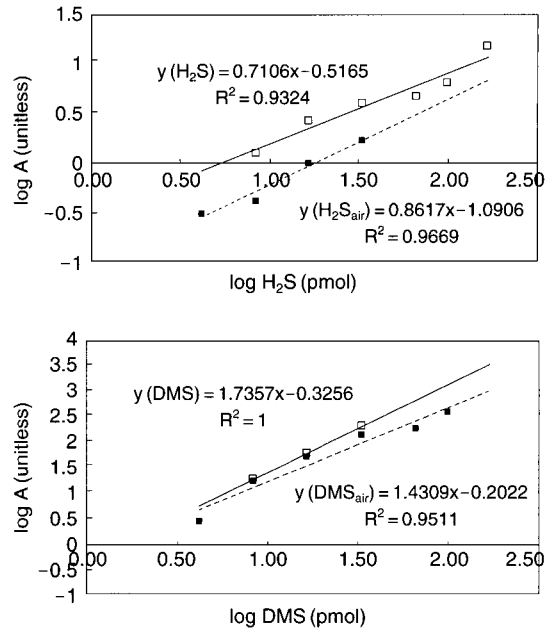


Fig. 5. Comparison of S gas standards prepared by different gas media. Performance of two S gases is compared using 2 ppb standards prepared by both high purity N₂ (empty rectangle) and ambient air (filled rectangle): (a) upper: H₂S; and (b) lower: DMS.

과를 동시에 비교하기 위하여 같은 방식으로 분석이 이루어진 DMS의 검량선을 동시에 제시하였다.

그림 5에 제시된 결과를 보면, 이렇게 매트릭스의 종류나 관측대상 성분의 차이를 기준으로 설정한 비교대상으로부터 여러 가지 사실을 확인할 수 있다. 우선 DMS의 경우 PFPD(또는 FPD)와 같은 검출기가 정상적으로 작동할 때, 로그-로그 스케일의 검량 커브의 기울기가 2.0에 근접하는 이상적인 패턴에 근접한다. 반면 황화수소의 경우, 이미 기울기 값이 양 매트릭스 모두에서 1.0을 하회할 정도로 시료의 흡착유실 등이 일어날 가능성이 확인된다.

위에 제시한 두 가지 기준 요인들의 영향을 보다 면밀하게 비교해 보면, 이들 요인들이 황성분의 분석에 중요한 요인으로 작용할 수 있다는 것을 알 수 있다. 우선 황화수소의 경우 매트릭스의 차이도 검량결과에 상당히 민감하게 작용하였다는 것을 알 수 있다. 외기 표준시료로 검량한 H₂S의 분석 결과를 다시 질소 표준시료로 만든 검량선에 대입하여

등농도점에 대한 농도를 재계산하여, 평균 회수율을 계산해 보았다. 그 결과, H₂S와 DMS의 평균회수율은 각각 27과 69%로 계산되었다. 실제 이와 같은 회수율의 결과는 반복 실험시 외기 시료의 조건 등에 따라 어느 정도 가변적인 것으로 나타났다. 그런데, 거의 예외없이 H₂S의 회수율은 항상 여타 성분들에 비해 최저로 나타나는 것이 확인되었다. DMS의 경우, 70%에 근접하는 수준으로 회수율을 보이는데, 이러한 결과는 H₂S의 결과와는 완전히 또 다른 관점에서 설명이 가능하다.

이를 설명하기 위해서 PFPD로 검출하는 검출대상성분들간의 상대적 및 절대적 검출반응 특성의 차이를 고려해 볼 필요가 있다. 우선적으로 본 연구에서 사용한 분석시스템으로 양 성분을 분석할 경우, 양 화합물 간에는 검출의 직선성에서 현저한 차이가 존재한다는 점을 유념할 필요가 있다. H₂S는 대략 1000 pmol (또는 로그스케일로 그림 5의 x축상에서 3.0) 수준까지 유연하게 직선성을 유지한다. 반면 DMS (또는 DMDS)와 같이 감도가 높은 성분들은 대략 100 pmol 수준에서 직선성의 한계가 드러난다. 따라서 그림 5의 상단에 제시된 H₂S의 결과에서 질소로 검량한 경우는 자료수가 풍부하게 나타났다. 이에 반해, 동일한 질소 표준시료로부터 검출한 DMS의 경우, 이미 100 pmol 부근의 고농도점에서 off-scale이 발생하여 그림 5의 하단에 제시된 DMS 검량선을 결정하는데 활용하는 것이 불가하였다. 따라서 DMS에 대한 분석결과에서 매트릭스에 따른 검량선의 차이가 나타나는 현상은 외기로 검량한 결과 중 100 pmol에 인접하는 두 개의 고농도점의 분석결과가 이미 직선성을 상실하기 시작하는데 따른 결과로 볼 수 있다. 즉, 이들 고농도점의 결과를 제외시키고(3개의 동농도점에 대한 자료를 기준으로) 검량선을 그린다면, 매트릭스의 차이에 따른 분석능의 차이는 발견하기 어려울 것이다. 이를 종합해 보면,

H₂S와 같이 반응성이 강한 화합물의 경우, 실제 이러한 성분이 내장된 매트릭스 내부의 수분 조건 등이 이들의 검출에 실질적인 영향을 미친다는 것을 뚜렷하게 알 수 있다. 특히 이러한 효과는 단순히 검출대상물인 황화수소의 검량선에 대한 기울기나 절편의 크기에 영향을 미치는 것 뿐 아니라, 시료의 채취 부하량에까지 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 열탈착 방식과 GC검출기법을 동시에 적용하여 대기 중 극미량 농도의 황화수소를 검출할 경우에는 분석기법의 설정과 관련하여 세심한 주의가 요구된다.

실제 이러한 분석기법을 적용하여 검량선을 작성하고, 또한 검출한계 및 기타 분석과 관련된 주요 분석변수들을 정량한 결과를 표 1에 제시하였다. 이 결과에 의하면, DMS와 같이 분석감도가 높은 성분은 약 20 pg대에서 검출을 하는 것이 가능한데 반해, H₂S는 약 수 십~수 백 pg의 검출량을 기록하는 것으로 나타났다. 이러한 검출한계의 절대적 단위는 실제 대기 시료를 분석할 때 보다 더 현저하게 나타난다. DMS의 경우, 시료의 유입량에 별다른 제한을 받지 않으므로, 직선성이 보장되는 100 pmol 정도의 범위까지는 시료의 유입량을 조절하므로서 적절한 검출을 유도하는 것이 가능하다. 반면 H₂S의 경우, 절대 유입가능 유량이 300~400 ml 수준으로 제한되므로, 실질적인 대기 시료의 분석에서 그 검출능이 훨씬 더 떨어지게 된다. 보다 구체적으로 분석대상 시료를 4 l 정도 흡착시켜서 성분을 검출한다면, DMS의 경우 대기 시료 중 1 ppt 농도까지 검출이 가능하다. 그러나 본 연구에 사용한 cold trap system의 경우, H₂S의 분석을 위한 시료의 채취유량을 400 ml 이하로 제한시켜야 한다. 따라서 표에 제시된 결과보다 훨씬 높은 수 십 또는 수 백 ppt 정도의 농도가 실질적인 검출한계가 될 것이다. 그러나 우리 나라의 악취배출 허용기준에 명시된 부지경제선상 대기 중 황

Table 1. Basic analytical parameters computed for S-gas determination using a GC-PFPD system.

Order	Type	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	Reference
1	DL (mass: in pg)	168	62	22	39	pg = 10 ⁻¹² g
2	DL (in ppt)	28	5	1	2	Max of 4 L sampling assumed
3	Precision (% in RSE)	3.77	9.02	7.34	0.17	Determined by 5 rep analysis of O-1(A)
4	Linearity	above 100 pmol		100 pmol		in log-log relationships
5	Accuracy	Uncertainty of ±5%				Produced by Rigas

화수소의 기준이 60 ppb 수준이란 점을 감안하면, 본 시스템을 활용할 경우, 그보다 충분히 낮은 수준의 농도를 검출하는데 별다른 무리가 없을 것으로 사료된다. 이처럼 성분간 검출능력에도 현저한 차이가 존재하고, 실제 외기 시료 중에 존재하는 황 성분들 간의 농도 차이도 크게 벌어질 때가 많아서, 여러 성분들을 정량할 때는 대상 성분별로 분석 조건을 감안하여 분석해야 할 경우가 상당히 빈번하게 발생하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 황성분 중에서도 분석이 가장 까다로운 것으로 알려진 황화수소를 환경대기 중에서 검출하는 기법을 연구하였다. 본 연구진의 분석결과에 따르면, 황화수소의 분석을 위해서는 검량단계에서부터 세심한 주의가 필요하다는 것을 확인할 수 있었다. 특히 검량선의 작성에서 검출대상인 황화수소가 혼합되는 매질이 일반적으로 활용되는 초순수 가스 일 때와 외기일 때 현저한 차이가 존재한다는 것을 확인하였다.

이런 점들을 감안할 때, 황화수소의 분석에는 다음 두가지 요인의 중요성이 뚜렷하게 부가되었다. 첫 번째로 분석대상 시료의 양이 증가할수록, 수분에 의한 간섭효과가 증가한다는 점이다. 본 연구에서와 같이 Molecular sieve와 같이 강한 흡착능을 가진 흡착제를 사용할 경우, 황화수소를 잘 흡착하는 것 외에도 동시에 수분에 의한 간섭에 노출되므로, 시료의 유량에 대해 심한 제약을 받을 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 DMS와 같은 성분들과 달리 황화수소의 양과 검량피크의 면적 간에 이상적인 검량기울기의 관계가 형성되지 않는다는 것이 확인된다. 이와 같은 현상은 다른 성분에 비해 황화수소가 흡착손실 또는 산화파괴 등의 영향에 쉽게 노출될 수 있다는 점을 뚜렷하게 시사한다. 본 연구진은 본 연구를 통하여, 환경대기 시료로부터 수 십~수 백 ppt 수준의 황화수소를 검출할 수 있는 기법을 소개하였다. 이와 같은 분석방법을 적용할 경우, 기존의 분석방법에서 경험한 검출한계와 관련된 문제의 상당 부분을 해결할 수 있는 새로운 방식으로 간주할 수 있을 것이다. 그런데 이와 같은 기술이 수분과 같은 간섭인자의 영향 또는 황화수소 자체의 강한 반응성 등에 일정 수준 이상으로 영향을 받는다는 점을 감안하면,

이러한 특성을 명확하게 규명할 수 있는 후속연구의 필요성이 강하게 제기된다. 본 연구진은 후속연구를 통하여, 이러한 문제점의 요인과 해결대책 등을 구체적으로 제시하고자 준비 중이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 세계적 선도과학자 연구과제의 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

- Andreae, M.O. (1990) Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical cycle. *Mar. Chem.*, 30, 1-29.
- Black, M.S., R.P. Herbst, and D.R. Hitchcock (1978) Solid adsorbent preconcentration and gas chromatographic analysis of sulfur gases. *Analyt. Chem.*, 50(7), 848-851.
- Charlson, 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, G., D. Davis, P. Kasibhatla, A. Bandy, D. Thornton, B.J. Huebert, and A.D. Clarke (1999) A photochemical assessment of DMS sea-to-air flux as inferred from PEM-West A and B observations, *J. Geo-phys. Res.*, 104, 5471-5482.
- Kuster, W.C. and P.D. Goldan (1987) Quantification of the losses of gaseous sulfur compounds to enclosure walls. *Environ. Sci. & Technol.*, 21, 810-815.
- 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. *Analyt. Chem.* 56, 1432-1436.
- Stuedler, P.A. and B.J. Peterson (1985) Annual cycle of gaseous sulfur emissions from a new England *Spartina Alterniflora* marsh. *Atmos. Environ.*, 19(9), 1411-1416.
- Yujing, M., W. Hai, X. Zhang, and G. Jiang (2002) Impact of anthropogenic sources on carbonyl sulfide in Beijing city.