

GC의 주입방식 차에 따른 고농도 악취항 성분의  
검량오차 연구 : 주입부피의 고정방식 대비  
주입농도의 고정방식 간 비교연구

The Selection of Sample Injection Modes and Its Effect  
on the Calibration Bias in S Gas Detection  
by Gas Chromatography

김 기 현\* · 최 여 진<sup>1)</sup>

세종대학교 지구환경 과학과 대기환경연구실

<sup>1)</sup>경희대학교 환경연구센터

(2005년 1월 10일 접수, 2005년 3월 8일 채택)

Ki-Hyun Kim\* and YJ Choi<sup>1)</sup>

*Atmospheric Environment Laboratory, Department of Earth & Environmental  
Sciences, Sejong University, Seoul, Korea*

<sup>1)</sup>*Center for Environmental Research, Kyung Hee University*

(Received 10 January 2005, accepted 8 March 2005)

Abstract

In this work, analytical bias arising from the gas chromatographic determination of sulfur compounds was evaluated by the application of direct loop injection method to the GC/PFPD detection of four sulfur compounds including H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, DMS, and DMDS. For the proper evaluation of analytical uncertainties involved in GC calibration, we employed two comparative techniques of calibration at fixed concentration injection (CFCI) vs. calibration at fixed volume injection (CFVI) method. The results of our study indicate that CFCI method exhibits very poor sensitivity due to the matrix effect with varying injection volumes. On the other hand, as CFVI method overcomes such limitation, it can be used to obtain very accurate quantification of S compounds at their high concentration levels above a few to a few tens ppb.

**Key words :** GC, PFPD, Hydrogen sulfide, Malodor, Calibration error

1. 서 론

\*Corresponding author

Tel : +82-(0)2-3408-3233, Fax : +82-(0)2-499-2354,

E-mail : khkim@sejong.ac.kr

악취와 관련한 문제가 주요한 환경분쟁의 주제로  
대두되면서, 관련 분야에 종사하는 많은 연구자들의

관심이 보다 객관적인 분석자료를 확보하는 방향으로 쏠리고 있다. 특히 이러한 관심은 분석기법의 적용에 가장 제한성이 큰 황화수소 또는 트리메틸아민과 같은 성분들 쪽으로 몰리고 있다. 이 중에서도 황계열 가스들에 대한 분석은 단순히 악취관리라는 차원 외에도 지구의 대기환경에 영향을 미치는 중요성으로 인해 수많은 연구자들이 지속적인 연구주제로 다루어 온 분야라고 할 수 있다(Zemmelink *et al.*, 2002; Andreae, 1990). 따라서 분석기술에 대한 새로운 시도 및 검정이 가장 집중적으로 이루어진 분석 대상 성분의 하나로 간주할 수 있다.

현재까지 개발된 수많은 분석기법 중 가장 안정된 그리고 정밀한 악취황 성분의 분석방법은 GC를 이용한 방법의 사용에 있다. 최근까지 FPD 검출기법을 적용한 GC 방식의 활용이 지속적으로 이루어지고 있다. 그렇지만, 최근에는 이러한 기법의 적용과 관련된 검출한계의 제한성을 상당 수준 이상으로 개선한 대안방식들(PFPD, SCD, AED 등)의 사용도 활발하게 이루어지고 있다(Firor and Quimby, 2002). 이러한 대안방식들은 비교적 고가의 비용을 요구하지만, FPD에 대비하여 수 백배 정도 이상 검출한계를 낮추어 주므로 황성분의 분석에 새로운 전기를 마련하였다(Kim *et al.*, 2005). 실제로 이러한 신검출방식들을 적용할 경우, 환경대기 중의 고농도 영역에 해당하는 수 십 ppb 수준의 시료들은 열탈착기와 같은 보조적인 분석수단을 사용하지 않고서도 GC에 의한 직접 분석을 가능하게끔 분석기법의 개선을 유도하였다. 따라서 매립장, 산업단지, 생활하수 시설물 등과 같이 여러 유형의 배출원으로부터 채취한 시료들은 GC에 직접 주입시키는 방식으로 충분한 검량자료들이 생산되고 있다(Kim *et al.*, 2005).

직접 주입방식을 이용한 GC 분석방식의 적용은 일반적으로 대부분의 환경시료 분석과 마찬가지로 표준시료에 대한 검량 및 이를 토대로 미지시료의 농도를 계산하는 방식으로 이루어진다. 본문에서는 직접 주입에 의한 분석과 관련하여 여러 가지 발생 가능한 검량오차의 존재를 확인하고 이러한 인자들의 영향을 최소화할 수 있는 검량기법을 제시하고자 하였다. 이를 위해, 가장 일반적으로 이루어지는 검량 방식과 이에 대비한 대안적 의미의 검량기법을 이용하여 상호간의 검량특성을 비교설명하고자 하였다. 전자의 경우, 하나의 표준시료를 고정된 농도에서 준

비하고, 이 표준시료의 주입량을 조금씩 늘려 가면서 GC의 검량선을 확보하는 고전적인 방식에 해당한다. 예를 들어, 100 ppb의 작업용 표준시료를 준비하고, 이 표준시료로 10, 100, 200  $\mu$ L씩 GC에 주입시켜 3점 검량점을 확보하는 방식을 들 수 있다. 이에 대비하여 GC에 주입시키는 부피를 고정하고, 여러 가지 농도수준으로 준비된 표준시료들을 모두 동일한 부피만큼 GC에 주입시키는 방식으로 검량점을 확보하는 방식이 활용될 수도 있다. 편의상 전자의 경우를 주입농도 고정방식(calibration at fixed concentration injection: CFCI) 검량이라 칭하고 후자를 주입 부피 고정방식(calibration at fixed volume injection: CFVI) 검량이라 분류하였다. 본문에서는 CFCI와 CFVI 방식의 비교를 통해 검량과 관련된 여러 가지 오차를 비교분석하고자 하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 비교연구 방식의 설정 및 표준시료의 제조 계획

본 연구에서는 본 연구진이 선행연구에서 소개한 GC/PFPD방식과 Loop Injection (LI) 기법을 결합한 고농도 황성분의 분석기법(a high mode analytical setting for samples with the high S concentrations)을 토대로 비교분석을 시도하였다(Kim, 2005). 이러한 분석기법의 적용을 통하여 CFCI와 CFVI 방식의 차이를 다각도로 비교분석하고자 하였다. 두 가지 검량 기법의 적용과 관련된 여러 가지 분석학적 차이점을 설명하기 위해, 본 비교연구의 실험계획을 표 1에 제시한 바와 같이 설정하였다. 표 1의 설정은 두 가지 검량방식의 비교조건이 동시에 충족될 수 있는 조건을 설정하기 위해, 여러 가지 사항들을 동시에 고려하였다. 특히 CFVI를 완전하게 구현하기 위해, 본 연구진이 선행연구를 통해 검정한 LI 기법을 모든 비교에서 예외없이 적극적으로 활용하였다. 표 1의 설명과 같이 우선 3가지 루프용적(10, 100, 250  $\mu$ L)을 택한 후, 이들 각각의 루프들에 대해 개별적인 CFVI 검량조건을 정하였다. 예를 들어, 10  $\mu$ L 루프의 경우, 6가지 농도의 표준시료(100, 200, 300, 1000, 2000, 3000 ppb)를 각각 개별적으로 준비하여, 이들 개별 표준시료를 10  $\mu$ L 루프에 하나씩 개별적으로 주입시

**Table 1. An experimental plan for comparing two different calibration tactics: [1] a fixed loop size using standards with varying concentrations (CFVI) and [2] a fixed standard concentration with varying loop capacities (CFCI).**

Loop capacity (μL)	Dilution factor initial STD (10 ppm)	Final concentration required (ppb)	Amt. injected to loop (pmol)	Note <sup>^</sup>
10	10/1000	100	0.04	FC
	20/1000	200	0.08	FC
	30/1000	300	0.12	FC
	100/1000	1000	0.42	
	200/1000	2000	0.83	
	300/1000	3000	1.25	
100	10/1000	100	0.42	FC
	20/1000	200	0.83	FC
	30/1000	300	1.25	FC
	100/1000	1000	4.16	
	200/1000	2000	8.32	
	300/1000	3000	12.48	
250	4/1000	40	0.42	
	8/1000	80	0.83	
	10/1000*	100	1.04	FC
	12/1000	120	1.25	
	20/1000*	200	2.08	FC
	30/1000*	300	3.12	FC
	100/1000*	1000	10.40	
	200/1000*	2000	20.80	

\*FC denotes that these data points can be used again in different aspects such as for the analysis of the fixed concentration effects; for instance, calibration of certain compound at fixed standard concentration (such as 100 ppb) can also be drawn by comparing the peak area values for 100 ppb injected to three different loops with the capacity of 10, 100, and 250 μL.

키는 방식으로 CFVI 방식의 검량에 필요한 자료를 확보하였다. 이와 같은 주사기 희석 방식을 이용한 검량을 100, 250 μL 루프에도 동일하게 적용하였다.

CFVI 방식의 적용을 통해 3개 루프용적에 해당하는 검량선을 확보하는 것과 동시에 CFCI 방식의 적용이 가능한 검량자료를 확보하고자 하였다. 이를 위해, 3가지 루프를 적용한 CFVI 자료에서 CFCI 방식의 적용을 동시에 시도할 수 있는 3개 농도점을 다음과 같이 확보하였다. 예를 들어, 표 1에 제시된 정보를 루프 용적대신 농도를 기준으로 다시 보면, 3가지 (10, 100, 250 μL)의 루프에 모두 동일하게 적용된 농도가 3개 농도대 (100, 200, 300 ppb)에서 확인된다. 따라서 역으로 이러한 점점 부분은 다음과 같이 CFCI 방식으로 자료를 설명할 수 있다. 예를 들어,

100 ppb 표준시료가 단계별로, 10, 100, 250 μL 만큼씩 GC에 주입되었다고 할 수 있다. 이처럼 200 ppb 또는 300 ppb의 농도에서도, 동일한 표준시료를 모두 세 가지의 루프만큼씩 GC에 주입시킨 것과 같은 CFCI 방식의 검량자료를 확보하는 것이 가능하다.

## 2. 2 분석시스템의 구성

본 연구에서 활용한 고농도 분석 모드는 선행연구에서 상세하게 제시하였다(Kim, 2005). 본 연구에 활용된 분석방식을 간략하게 소개하면 다음과 같다. 본 연구실에서는 (우수한 감도로 황성분을 검출하는데 적합한 것으로 알려진) PFPD (O.I. Co., Model 5380) 방식의 검출기를 장착한 GC 시스템 (Donam Instruments, Model DS 6200)을 이용하였다. 고농도 모드의 경우, 고농도 시료를 GC 내부에 주입시키기 위해, GC의 주사구(injection port)에 직접 시료를 주사기로 주사하는 방식 대신 루프주사방식(loop injection (LI) mode)을 활용하였다. 이를 위해, 분석하고자 하는 시료의 용량을 감안하여, 앞서 표 1에서 설명한 바와 같이 세 가지 용량의 루프들(본 연구의 경우, 10, 100, 250 μL)을 이용하여, 6구 로터리밸브와 조합시킨 주입방식을 활용하였다(Kim, 2005). 물론 이러한 분석 방식의 활용방법과 관련된 상세한 표준작업지침서(standard operation procedure: SOP) 등도 이미 보고한 바 있다(김 등, 2004). 그리고 이들의 분석방법과 관련된 분석화학적 적정성에 대한 검정결과도 이미 보고한 바 있다(Kim, 2005, submitted).

이러한 시스템의 운용은 다음과 같은 순서로 진행하였다. 먼저 6구 밸브를 이용하여 로드(load)와 인젝트(inject) 간의 변환 모드를 구축하였다. 로드 모드에서 시료를 루프에 충전시키고, 인젝트 모드에서 충전된 시료를 GC로 이송되게 설정하였다. 이를 조금 더 구체적으로 설명하면, 로드 모드는 6구 밸브상에 시료의 주입구와 배출구를 미리 설정해 둔다. 특히 배출구의 경우, 미리 6구 밸브에 외장 튜빙을 연결시켜 주고, 그 끝을 물이 찬 용기 내부에 담구어 둔다. 이러한 설정이 완료되면, 주사기를 이용하여(분석 대상 성분에 대한 농도의 조절이 이루어진) 시료를 루프에 주사한다. 그러면 루프의 충전 상태를 곧바로 기포의 발생 유무로 확인하는 것이 가능하다. 루프 충전의 확인과 동시에 6구 밸브를 주사(inject) 모드로 전환시켜 준다. 그러면, 루프내부의 시료가 GC 칼

럼으로 이송되면서, 본격적인 GC 분석이 이루어진다.

분석에 활용된 PFPD 검출기는 황 화합물의 연소를 pulse 형태로 전환하기 때문에, 연소를 통해 발생하는 불꽃의 체류시간(lifetime)을 연장시키는 것이 가능하다. 이때, 황화물의 고유 파장영역에서 빛의 수집 및 증폭을 통해 신호를 얻고, 이를 데이터 수집 프로그램에 전달하므로써 크로마토그램을 생성한다. Pulse를 이용한 PFPD는 기기의 감도 측면에서 일반 FPD보다 대략 10~100배 이상 더 뛰어난 감도를 보이는 것으로 알려져 있다. 분석대상 시료의 성분 분리를 위해 DB-VRX (60 M×0.32 mm, 1.8 μm) 칼럼을 사용하였다. (한번 분석에 최소 20분이 소요되도록 설정하였다.) 기타 분석에 관련된 기기 조건을 정리하면 다음과 같다.

Detector temp. of PFPD : 220°C  
 Flow rate (all in ml/min unit) : Air (1) = 10,  
 Air (2) = 10, H<sub>2</sub> = 11.5  
 Carrier gas : N<sub>2</sub>, 20 psi

### 3. 결과 및 토론

그리고 표 1에는 두 가지 검량방식의 결과를 기울기 값으로 제시하였다. 그리고 그림 1에는 CFVI와

**Table 2. Comparison of slope values obtained by two different calibration approaches introduced in Table 1.**

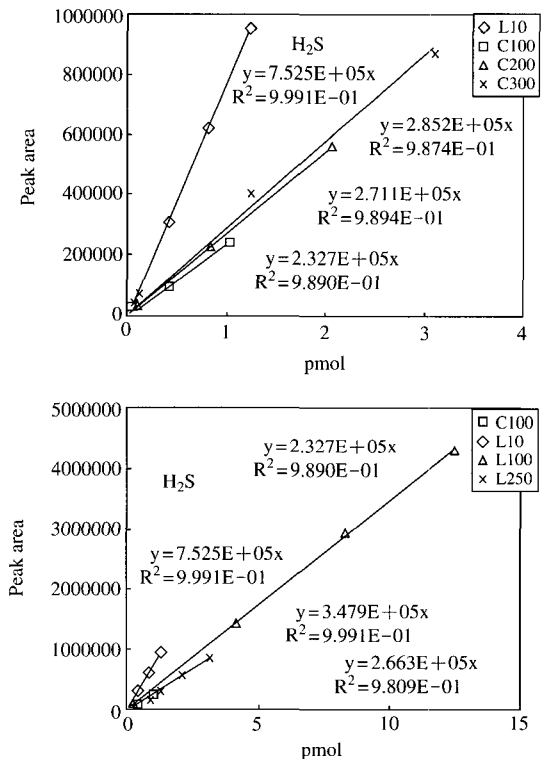
[1] Fixed Injection volume (either one from three loop volumes of 10, 100, or 250 mL) using several standards prepared at varying concentrations

Loop Vol. (μL)	H <sub>2</sub> S	CH <sub>3</sub> SH	DMS	DMDS
10	7.53E+05	9.13E+05	8.51E+05	2.57E+06
100	3.48E+05	4.14E+05	3.85E+05	7.48E+05
250	2.66E+05	3.24E+05	3.25E+05	9.05E+05

[2] Triple injection volume of 10, 100, and 250 mL using the identical STD (either one of the following three concentrations: 100, 200, or 300 ppb)

Concentration (ppb)	H <sub>2</sub> S	CH <sub>3</sub> SH	DMS	DMDS
100	2.33E+05	2.90E+05	2.96E+05	9.37E+05
200	2.71E+05	3.31E+05	3.37E+05	9.37E+05
300	2.85E+05	3.42E+05	3.32E+05	8.90E+05

CFCI 방식으로 각각 확보한 두 가지 검량방식의 결과를 황화수소를 기준으로 이용하여 제시하였다. (이 결과는 표 1에도 동시에 요약정리되어 있다.) 그림의 상단에는 루프의 용적을 고정한 상태 (10 μL)로 CFVI 방식을 활용하여 검량선을 확보한 결과와 표준시료의 농도를 (100, 200, 300 ppb선에서) 고정한 CFCI 방식의 검량선을 동시에 비교하였다. 그리고 그림의 하단에서는 한 개의 CFCI 방식과 그에 대비하여, 3개의 CFVI 방식 (10, 100, 250 μL)을 대비하는 방식으로 결과를 비교하였다. 이러한 비교결과를 보면, 양 쪽 검량방식 간에는 현저한 차이가 존재한다는 것을 알 수 있다. (표 2)먼저 양 방식에서 이렇게 현저한 차이가 나타나는 결과를 보면, 두 가지 검량기법 중에서 특히 CFCI 방식의 적용과 관련된 여러 가지 문제점들에 대한 가능성을 우선적으로 파악할 수 있다. 이 방식이 적용된 모든 결과를 보면, 거의 일관성있게 비교대상인 CFVI 방식의 검량기울기들에 비해 감도가 뒤지는 현상이 확인된다. 이는 CFCI



**Fig. 1. Comparison of CFCI and CFVI methods for H<sub>2</sub>S calibration.**

방식을 적용할 경우, GC에 주입되는 시료의 부피양이 증가할수록 일종의(피크의 모양이 불안정해지고 감도가 떨어지는) 매트릭스 효과가 심화되는 현상을 반영하는 것으로 볼 수 있다. 결과적으로 CFCI 방식으로부터 확보한 검량선은 순수하게 분석대상 성분의 함량변화 자체를 분석하였다기 보다는 그와 수반된 부피의 영향을 동시에 기록하였다고 볼 수 있다. 따라서 이렇게 확보한 검량선에 미지 시료의 분석결과를 적용할 경우, 분석자가 원하는 미지시료의 함량보다는 matrix 효과에 따른 오차의 영향을 감지하는 것에 지나지 않는다고 할 수 있다.

CFCI 방식의 적용과 관련하여 또 하나 더 고려해 주어야 할 문제는 초기 농도의 설정과 관련된 문제를 들 수 있다. 표 1에 제시된 결과를 보면, 일반적으로 초기 농도가 상승할수록 검량선의 기울기 또는 감도도 동시에 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 이와 같은 차이는 황화수소와 같이 반응성이 강한 성분에서 더 두드러지게 나타난다. 즉, 황화수소와 같은 성분의 경우, 표준시료의 초기농도가 내려갈수록, 기울기도 작아진다. 이는 분석라인상에서 황화수소와 같은 성분의 유실효과도 저농도대의 표준시료에서 더 크게 나타나는 현상을 반영하는 것으로 볼 수 있을 것이다. 반면, DMDS와 같이 높은 감도를 띄는 성분은 반대로 100, 200 ppb 농도에서는 차이가 없지만, 오히려 가장 고농도인 300 ppb에서 기울기가 미세하지만 어느 정도 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 차이는 이미 300 ppb 수준에서 직선성이 훼손된 현상의 영향을 반영한다고 볼 수 있을 것이다.

마지막으로 검량의 적용에 있어서 matrix effect를 효과적으로 차단하므로써, 가장 객관적인 자료를 확보할 수 있는 CFVI 방식의 경우에도 몇 가지 유의할 사항들이 있다. 루프의 용적 또는 GC로 주입되는 시료의 부피가 작아질수록 감도의 증가가 뚜렷하게 확인된다. 결과적으로 가장 우수한 감도를 보이는 10  $\mu$ L의 결과는 가장 낮은 감도를 보이는 250  $\mu$ L보다 약 3배 이상 감도가 뛰어난 것으로 나타난다. 이러한 차이점들을 종합해 볼 때, 다음과 같은 결론의 도출이 가능하다. CFCI 방식을 적용한 검량은 현저하게 오차를 유발할 소지가 존재하므로, 직접 주입방식의 적용에서는 사용을 배제할 것이 권장된다. 그리고 보다 객관적인 자료를 확보하는 것이 가능한 CFVI 방식의 적용시에도, 가장 최상의 결과를 도출하기 위해

서는 분석시스템이 최적의 분석효율을 나타내는 최소 용적의 루프를 이용하여 검량선을 유도하고 미지의 시료를 분석할 것이 권유된다. 물론 루프의 용적을 줄일수록 그만큼 검출한계가 상승하는 문제가 상존하므로, 이러한 점들은 동시에 고려되어야 할 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고농도 악취항 성분의 시료분석에 주로 활용되는 GC의 직접주사 방식의 분석과 관련된 여러 가지 오차 요인을 평가하고자 하였다. 본 연구의 결과에 의하면, 일상적으로 실험실에서 GC 내부로 주입하는 표준시료의 양을 증가시키는 방식으로 검량선을 만드는 작업을 수행할 경우, 실제 미지 시료의 분석결과에 상당한 오차가 개입될 수 있다는 것을 알 수 있다. 특히 본 연구의 결과는 GC에 직접 주사하는 것과 같은 직접분석방식을 모세관 분리와 PFPD 검출기법이 결합된 극미량 분석에 적용할 경우, 오차의 폭이 수 백 %까지 확대될 가능성을 시사한다. 본 논문에서 비교한 것과 같이 검량선 작성시 표준시료의 주입방법이 시료의 주입방법과 다를 경우, 이로 인한 불확도 요인을 평가하여 주입방법의 차이로 인한 영향이 시료분석 결과에 영향을 주지 않는지의 여부를 확인한 후 사용유무를 결정하여야 한다. 본 연구의 결과에 의하면, 미세한 영역에서 악취항 성분들의 분석을 시도할 경우, 이러한 문제의 발생가능성을 차단하기 위한 여러 가지 사항들에 대한 감안이 절대적으로 필요하다는 것을 알 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구를 지원한 학술진흥재단(2003-015-C00680)에 사의를 표하는 바이다. 그리고 제2저자의 경우, 연수사업(M02-2004-000-10103-0)을 지원한 과학재단에 사의를 표하는 바이다.

#### 참 고 문 헌

김기현, 오상인, 최여진(2004) 환경대기 중 악취성분 황화합물(메틸메르캅탄, 황화수소, 황화메틸, 이황화메틸)

에 대한 표준작업지침서 1 - 고농도 모드를 중심으로. 첨단환경기술. 1월

Andreae, M.O. (1990) Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical cycle. *Mar. Chem.* 30, 1-29.

Firor, R.L. and B.D. Quimby (2001). A comparison of sulfur selective detectors for low level analysis in gaseous streams. Application Note provided by Agilent Technologies, Inc. 5988-2426EN. 16 Aug. 2001.

Kim, K.-H. (submitted) A development and evaluation of a dual-mode GC/PFPD system for the analysis of atmospheric S compounds over a wide concen-

tration range. *Atmospheric Environment*.

Kim, K.-H. (2005) Performance characterization of the GC/PFPD technique for H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, DMS, and DMDS in air. *Atmospheric Environment*, in press.

Kim, K.-H, YJ Choi, EC Jeon, and Y. Sunwoo (2005) Characterization of malodorous sulfur compounds in landfill gas. *Atmos. Environ.* in press.

Zemmelink, H.J., W.W.C. Gieskes, P.M. Holland, and J.W.H. Dacey (2002) Preservation of atmospheric dimethyl sulphide samples on Tenax in sea-to-air flux measurements. *Atmospheric Environment*, 36, 911-916.