

## Tedlar-bag 시료채집법을 이용한 황화합물의 경시적 농도 변화특성: 시료의 생성방식의 차이에 따른 비교연구

조효재 · 김기현\*

세종대학교 환경에너지융합학과  
(2011. 3. 24. 접수, 2011. 3. 31. 승인)

### Storage stability of reduced sulfur gases in Tedlar bag sampler: Test of two different storing approaches

Hyo-Jae Jo and Ki-Hyun Kim\*

Department of Environment & Energy, Sejong University, Seoul, Korea

(Received March 24, 2011; Accepted March 31, 2011)

**요약:** 본 연구에서는 5종류의 황화합물질( $H_2S$ ,  $CH_3SH$ ,  $DMS$ ,  $CS_2$ ,  $DMDS$ )을 10 ppb (nmol/mol) 수준으로 포함하는 기체상 표준시료를 Tedlar bag에 담은 후 시차를 두고 30일 동안의 기간에 걸쳐 농도변화를 분석하였다. 황성분의 시간적 안정도를 파악하기 위해, 백에 보존한 시료의 보존방식과 분석시점에 대한 결정을 두 가지 상이한 접근방식으로 비교하였다. 이를 통해 시료의 장기적 보관방식과 분석시스템의 일관성에 대한 특성을 동시에 평가하고자 하였다. 이를 위하여, 첫 번째로 전체 보관기간 동안 분석할 시료를 일괄적으로 준비하여 이들을 시간대별로 하나씩 분석하는 Forward(F)보전방식으로 진행하였다. 두 번째로는 시료를 시간의 경과에 따라 순차적으로 준비하고, 종료시점에 모두 일괄적으로 분석하는 Reverse(R)방식으로 접근하였다. 이를 유의수준 90% 기준으로  $t$ -테스트를 적용하여, 두 가지 분석방식의 자료들간에 차이점을 짚 비교 방식으로 검정하였다. 이때  $H_2S$ ,  $CH_3SH$ ,  $DMDS$ 성분의 결과는 유의한 차이가 존재하는 것으로 나타났다. 본 실험의 결과, 분자량이 가벼운 황성분들( $H_2S$ 와  $CH_3SH$ )과 무거운 황성분들( $DMS$ ,  $CS_2$ ,  $DMDS$ )간의 경시적 안정도에는 현저한 차이가 존재하는 것을 확인하였다. 그러나 두 방식 모두 농도가 감소하는 상대적 경향은 성분 별로 일치하였다.

**Abstract:** In this study, temporal stability of 5 reduced sulfur compounds (RSCs) including ( $H_2S$ ,  $CH_3SH$ ,  $DMS$ ,  $CS_2$ , and  $DMDS$ ) was investigated up to 30 days. To learn the temporal changes in RSC concentration levels, two types of long-term storage experiment were carried out by employing two different approaches for sample storing in Tedlar bag samplers. The first one named as a forward (F) storage method consists of preparing all samples in the beginning of experiment. All these samples were analyzed sequentially through time. The second approach named as a reversed (R) storage method was carried out by preparing each sample through time and by analyzing all of them in the last day. For these experiments, RSC standards were prepared at 10 ppb in 10 L Tedlar bag. The results of both methods were consistent enough to show a tendency of the

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-3408-3233 Fax : +82-(0)2-3408-4320

E-mail : khkim@sejong.ac.kr

concentration reduction through time. Moreover, the lightest RSC, H<sub>2</sub>S showed the most significant reduction of 84.8% at the end of experiment. To validate difference between these results, *t*-test was applied to the data obtained between the two methods at 90% significance level. According to *t*-test, the results of the two approaches were greatly distinguished from 3 RSCs (H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, and DMDS). The results also indicated that the temporal reduction of RSC differs greatly between light (H<sub>2</sub>S and CH<sub>3</sub>SH) and heavy RSCs (DMS, DMDS, and CS<sub>2</sub>). The former generally exhibited much significant reduction through time due probably to their lower stability.

**Key words:** reduced sulfur compounds, temporal stability, Tedlar bag, Forward storage method, Reverse storage method

## 1. 서 론

악취와 관련한 문제에 대한 사회적 관심이 크게 높아지면서 악취방지법의 시행과 같은 악취물질들에 대한 관리기술이 주목받고 있다. 이들 물질들은 대체로 강한 반응성을 지니기 때문에 적절하게 채취하고 정확하게 분석하는 방법이 요구된다. 악취물질들은 일반적인 대기오염물질과는 다르게 극미량 수준으로 감지된다. 그러나 그에 적합한 분석을 체계적으로 적용하는 것이 어려운 경우가 발생한다.<sup>1,2</sup> 환원황화합물(reduced sulfur compound: RSC)은 환경학적인 관점에서 여러 가지 중요한 의미를 지닌다. 대기에서 환원상태로 존재하는 주요 황화합물들로는 H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, DMS, OCS, CS<sub>2</sub> 등이 잘 알려져 있다.<sup>3</sup> 환경부는 2005년부터 이들 중 4가지 성분들(H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, DMS, DMDS)을 여타 악취성분들과 함께 지정악취물질로 설정하여 관리하고 있다. 이들은 산업활동과 같은 인위적인 발생원이 중요한 배출원 역할을 하는 것으로 확인되었다.<sup>4</sup> 이들 중에서, DMS의 경우는 해안을 통해서도 활발하게 배출이 이루어지는 것으로 알려져 있다.<sup>5</sup>

황화합물을 현장조건에서 채취하기 위해, Tedlar bag과 같은 비반응성 용기를 사용하는 경우가 일반적이다.<sup>6,7</sup> 이러한 용기는 대개 2 mm 두께의 polyvinyl fluoride (PVF)로 제작하는데, 이들은 다양한 화학종들에 대해 반응하지 않는 특징을 지닌 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 Tedlar bag에 황화합물 표준시료를 충전한 조건에서 이들의 경시적 안정도에 대한 추이변화를 파악하고자 하였다.<sup>4,8</sup> 이를 위하여, 다음과 같이 준비한 시료들을 이용하여, 시료의 준비단계, 보존방식, 검량결과의 활용, 분석시점등에 대한 인자들을 감안하여 두 가지 상이한 방식으로 비교분석을 시도하였다. 첫 번째로 백에 보존한 시료의 장기적 추이

를 평가하기 위해, 전체 조사기간 동안 분석할 시료를 미리 일괄 준비 후 시간대별로 이들을 하나씩 분석하는 방식으로 진행하였다. 두 번째로는 시료들을 시간의 경과에 따라 순차적으로 준비를 하고, 종료시점에 이들을 모두 일괄적으로 분석하는 방식으로 접근하였다. 이와 같이 두 가지 상이한 접근방식의 비교를 통해 시료의 보관방식과 분석시스템의 일관성에 대한 특성을 동시에 파악하기 위해 접근하고자 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 분석시스템의 구성 및 시료의 준비

본 연구에서는 4종의 악취 황화합물들(H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, DMS, DMDS)을 주 분석대상으로 선정하였다. 이들 황화합물들에 대한 검량은 5가지 RSC성분을 10 ppm 수준으로 준비한 실린더(RIGAS, KOREA)방식의 표준시료를 이용하였다. 이 원표준시료를 1000배 수준인 10 ppb농도대로 희석하여 사용하였다. 희석한 시료는 Air Server (AS)와 Thermal Desorber (TD)를 연계한 시스템을 이용하여 Pulsed Flame Photometric Detector (PFPD: Model 5380, OI Co., USA)를 장착한 GC시스템(DS 6200, Donam Instrument, Korea)을 이용하여 분석을 실시하였다(Table 1). 제조한 10 ppb 수준의 작업용 표준 시료는 Tedlar bag을 AS/TD 시스템과 연결시킨 후, 동일한 주입유량(40 mL/min)에서 주입량을 시간에 따라 늘려주는 방식(FSC)<sup>9</sup>으로 분석하였다. 주입량은 1, 2, 3, 5, 10분으로 설정하여 5점 검량하는 방식으로 검량선을 도출하였다. 그리고 이들 각각의 분석결과를 검량선에 도입하여 성분별 경시변화의 경향을 판단하기 위한 평가자료로 산출하였다.

### 2.2. 분석방식의 차이에 따른 시료의 분석

본 연구에서는 Table 2에 제시한 바와 같이 2가지

Table 1. Operation condition and basic information of GC/TD system for the RSC analysis  
(A) GC system<sup>a</sup>

1) Injector			3) PFPD		
off			Model 5380, OI Analytical (USA)		
			Detector ten	250	°C
			Air(1) flow:	10	mL min <sup>-1</sup>
2) Oven			Air(2) flow:	14	mL min <sup>-1</sup>
Initial temp:	80	°C	4) Column		
Rate:	20	°C min <sup>-1</sup>	BP-1, SGE (Australia)		
Final temp:	200	°C	Film thicknes:	5	μm
Initial hold:	4.5	min	Length:	60	m
Final hold:	9.5	min	Diameter:	0.32	mm
Total run time:	20	min			

<sup>a</sup>Model: DS 6200, Donam Instrument, Korea

(B) Thermal desorption conditions of AS/TD<sup>b</sup>

Cold trap: Carbopack B+Silica Gel= 1.5 : 2.5 (Volume ratio)					
Split ratio:	10:1		Trap (low):	-15	°C
Split flow:	15	mL min <sup>-1</sup>	Trap (high):	250	°C
Hold time:	5	min	Flow path ter:	80	°C

<sup>b</sup>Model: UNITY, Markes Intemational, Ltd., UK

Table 2. Information of RSC standard used for the long-term storage tests

	Sample code	Storing Method	Elapsed time (day)	Preparation	Analysis
				Date	Date
1	F0		0	09-16-2010	09-16-2010
2	F1		1	"	09-17-2010
3	F2	Forward	2	"	09-18-2010
4	F5	(F)	8	"	09-24-2010
5	F11		15	"	10-01-2010
6	F30		30	"	10-16-2010
7	R0		0	2010-10-16	10-16-2010
8	R1		1	2010-10-15	"
9	R2	Reverse	2	2010-10-14	"
10	R5	(R)	8	2010-10-08	"
11	R11		15	2010-10-01	"
12	R30		30	2010-09-16	"

의 조건을 설정하여 분석방식에 따른 RSC시료의 농도변화에 대한 특성을 평가하고자 하였다. 또한, 시료의 분석은 시료별로 동일한 주입유량(40 mL/min)에서 주입시간을 2, 5, 10분으로 설정하여 3점 분석하여 재현성을 평가하였다(Table 3). 그리고 3점의 평균값으로 결과를 도출하였다. 첫 번째 조건으로는 정해진 기간 동안 분석할 시료를 모두 일시에 준비한 후, 각각의 시료를 시간의 흐름에 따라 특정 시점에 회수하여 순차적으로 분석하는 방식인 Forward(F)방식의 접근

법을 들 수 있다. F방식은 실험 첫날에 제작한 6개의 시료들을 0, 1, 2, 8, 15, 30일이 지난 날짜에 맞추어 분석하였다. 따라서 F방식으로 분석한 결과는 보관 시간에 따라 F0, F1, F2, F8, F15, F30으로 명명하였다. 그리고 이들 시료의 정량은 초기, 중기, 후기에 확보한 검량결과를 이용하였다. 이에 대비하여 두 번째 방식은 시간의 단계별로 동일한 농도의 시료를 각각 제작하여 실험 마지막 날 일괄적으로 분석하는 Reverse(R)방식으로 분석하였다. R방식은 예

Table 3. Results of temporal stability test using RSC standard samples (concentration in ppb)  
(1) Results of forward (F) storing tests

Order	Sample Date	Elapsed time (days)	H <sub>2</sub> S	CH <sub>3</sub> SH	DMS	CS <sub>2</sub>	DMDS
1	10-9-16	0	10.0	10.5	10.1	10.5	10.8
2	10-9-17	1	8.93	9.81	9.51	10.1	10.1
3	10-9-18	2	9.72	9.55	8.53	9.00	10.3
4	10-9-24	8	5.48	7.26	7.20	8.03	6.92
5	10-10-1	15	4.61	6.35	7.74	8.00	7.80
6	10-10-16	30	3.65	6.08	6.92	6.93	7.96

(2) Results of revers (R) storing tests

Order	Sample Date	Elapsed time (days)	H <sub>2</sub> S	CH <sub>3</sub> SH	DMS	CS <sub>2</sub>	DMDS*
1	10-10-16	0	10.0	10.5	10.1	10.5	10.8
2	10-10-15	1	8.79	9.39	8.95	9.27	10.3
3	10-10-14	2	7.74	9.49	9.12	9.79	10.3
4	10-10-8	8	3.94	6.65	8.21	8.48	9.78
5	10-10-1	15	1.98	6.10	7.82	8.54	9.16
6	10-9-16	30	1.52	5.35	7.78	8.25	9.73

\*Concentration estimated by peak height

를 들어, 실험 첫날에 제작한 시료를 30일이 경과하는 시점에 분석한 것이므로 R30으로 지정하였다. 이와 같이 역순서 방식으로 실험을 진행할 경우, 실험 마지막 날 조제하고 분석한 시료는 당일 제조하였으므로 시료의 보존경과 일이 0에 해당한다. 따라서 R0로 명명할 수 있다. 이러한 규칙을 따를 경우, R 방식의 모든 시료는 R30, R15, R8, R2, R1, R0로 명명할 수 있다. F방식은 측정이 6차례 긴 시간대에 걸쳐 이루어지므로, 기기의 변이에 따른 특성이 검량결과의 활용에 영향을 미칠 수 있다. 반면 R방식은 동시에 모든 시료를 분석하므로 기기의 변이에

따른 변수를 상대적으로 줄일 수 있다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 F방식으로 준비한 RSC시료들에 대한 검량을 위해, 매 회 분석할 때마다 실린더에서 새로운 표준시료를 받아서 검량선을 도출한 후 사용하였다. 그리고 Table 4에는 실린더에서 채취한 5가지 RSC 성분들의 표준시료를 이용하여, 1차(2010-09-16), 2차(2010-10-09), 3차(2010-10-16), 4차(2010-10-16)에 걸쳐 검량을 실시하고 그 결과를 각각 제시하였다. R

Table 4. Comparison of a paired t-test between RSC concentrations stored by two different storing approaches of forward (F) and reverse (R) method

Elapsed time (days)	H <sub>2</sub> S		CH <sub>3</sub> SH		DMS		CS <sub>2</sub>		DMDS	
	F	R	F	R	F	R	F	R	F	R
0	10.0	10.0	10.5	10.5	10.1	10.1	10.5	10.5	10.8	10.8
1	8.93	8.79	9.81	9.39	9.51	8.95	10.1	9.27	10.1	10.3
2	9.72	7.74	9.55	9.49	8.53	9.12	9.00	9.79	10.3	10.3
8	5.48	3.94	7.26	6.65	7.20	8.21	8.03	8.48	6.92	9.78
15	4.61	1.98	6.35	6.10	7.74	7.82	8.00	8.54	7.80	9.16
30	3.65	1.52	6.08	5.35	6.92	7.78	6.93	8.25	7.96	9.73
p	0.0255		0.0350		0.2317		0.2590		0.0844	
t	2.83		2.61		1.31		1.23		2.01	

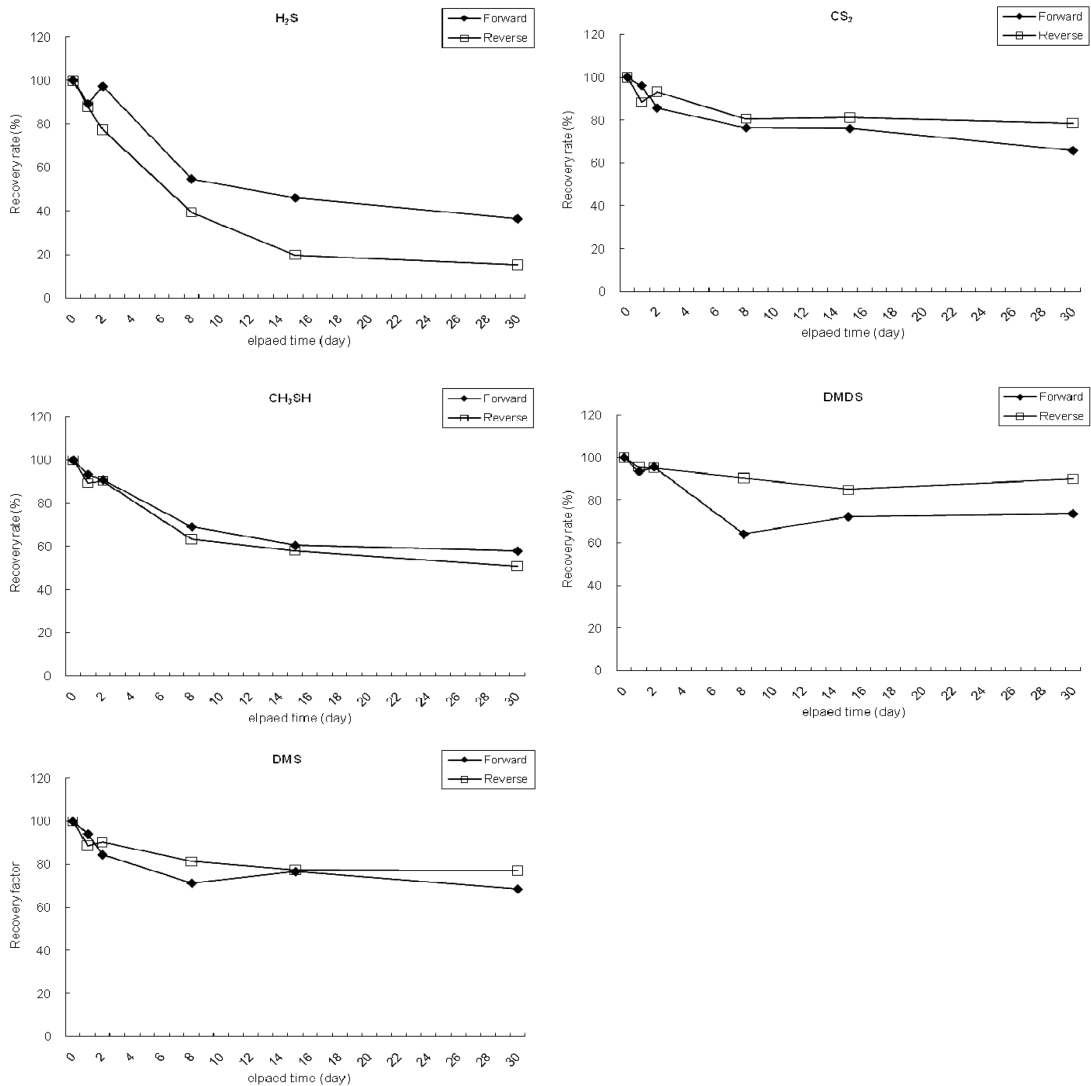


Fig. 1. Changes in RSC concentration as a function of time: comparison between 2 different storing methods of F and R.

방식으로 준비한 RSC시료는 4차 검량결과를 적용하여 일괄적으로 분석자료의 산출에 적용하였다. F방식의 경우, 시료의 분석이 장기간에 걸쳐 이루어진다는 점을 감안하여, 회 차별 검량감도의 변화를 평가하였다. Fig. 3에 제시한 바와 같이, 회 차별 동일 표준시료의 기율기값은 저분자량의 성분들(H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH)에서 비교적 뚜렷하게 감소하는 경향을 보였다. 이러한 기기의 감도 변화를 적용하여 시간의 경과에 따른 Tedlar bag의 황화합물에 대한 농도 변화를 평가하였다. Table 4에는 F와 R방식으로 분석한 시료들의 시간대별 정량결과를 제시하였다.

### 3.1. 분석방식의 차이를 기준으로 황화합물의 보전을 비교

F와 R방식으로 분석한 RSC의 농도변화를 시간의 함수로 평가하기 위해, 임의의 시간 간격으로 시료들 농도변화를 측정하였다. 이들 분석결과로부터 시간의 경과에 따른 경시적 경향성을 비교하기 용이하게 보전율을 Fig. 1에 산출하여 제시하였다. 또한, 초기 시점에 농도변화가 경미하다는 점을 감안하여, 후반기(30일)의 자료를 FSC방식으로 3점 분석한 농도평균값을 적용하여 F와 R방식의 보전율을 비교하였다 (Fig. 2). 그 결과, 보관 마지막 날을 기준으로 H<sub>2</sub>S

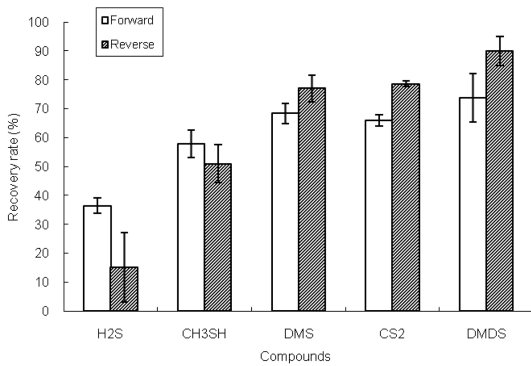


Fig. 2. Comparison of RSC stability test results between forward (F) and reverse (R) storing methods after 30 days.

는 F방식 36.5±2.68%, R방식 15.2±12.0%로 나타났다. CH<sub>3</sub>SH는 F방식 57.9±4.73%, R방식 50.9±6.59%, DMS는 F방식 68.5±3.49%, R방식 77.0±4.73%, CS<sub>2</sub>는 F방식 66.0±2.06%, R방식 78.6±0.96% 그리고 DMDS는 F방식 73.7±8.34%, R방식 90.1±5.09%로 나타났다. 두 가지 방식 모두에서 상대적 경향성은 상당히 유사하게 나타났다. 또한, 이들 2개 유형의 시료에 대한 보존율을 비교하면, H<sub>2</sub>S가 R방식보다 F방식이 약 20% 수준으로 높은 값을 보였다. 그리고 반대로 DMS, CS<sub>2</sub>, DMDS의 경우 F방식보다 R방식이 성분 별로 약 7~16% 수준으로 높은 값을 나타냈다. 이러한 비교분석에서 가장 두드러진 점은 두 가지 방식 모두 성분들간에 뚜렷한 차이가 존재한다는 점이다. 전반적으로 저분자량의 H<sub>2</sub>S와 CH<sub>3</sub>SH가 빠르게 농도 감소가 일어난 반면, 고분자 성분들은 작은 수준의 변화가 일어났다.

실제로 선행연구들을 보면, 이러한 성분들간의 경시 변화는 저분자 성분인 H<sub>2</sub>S와 같이 반응성이 높고 화학적으로 불안정한 저분자 성분들이 채취단계에서 주변환경과 혼합된 성분들과의 반응에 의한 손실 또는 Tedlar bag내 자체적인 흡착에 따른 손실 등과 같이 다양한 인자에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다.<sup>8,10</sup> 그리고 분석단계에서 저분자 성분인 H<sub>2</sub>S는 저농도대에서 손실이 커지고 직선성이 떨어져, 검량의 정확도가 떨어질 수 있다는 점을 확인할 수 있었다.<sup>11</sup> 따라서 시료채취와 분석단계에서 저분자 성분일수록 손실이 크다는 것을 확인할 수 있다.

### 3.2. 시료간 특성에 대한 통계적 유의성 검정

농도 보존율의 크기를 단순 비교하는 것만으로 실

제 두 방식의 차이여부를 명확하게 판단하기 어렵다. 따라서, 본 연구에서는 통계적 기준을 감안하여, 본 논문에서 제시한 2가지 분석방식들간의 차이가 농도 변화에 영향을 미칠 가능성을 4차례 각각의 시료량으로 분석한 결과들을 *t*-테스트의 짝 비교 방식으로 검정하였다(Table 4). 그 결과, 유의수준 90%를 기준으로 *t*-테스트의 결과를 보면, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, DMDS 양자간에 통계적으로 유의한 차이를 보였다. DMS와 CS<sub>2</sub>는 통계적으로 유의하지 않다는 것을 알 수 있다. 결과적으로 F와 R방식은 DMS와 CS<sub>2</sub>를 제외한 나머지 H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH 그리고 DMDS의 농도변화는 시료의 보존방식(특히 R과 F)에 따라 차이를 보인다는 것을 확인하였다. 이러한 두 방식으로 구한 결과의 차이를 선행연구들의 결과와 비교해 보면, Tedlar bag내에서의 농도변화뿐만 아니라 시료채취 및 분석에서 이루어지는 시료의 손실과 같은 요인이 시료의 농도변화에 어느 정도 영향을 미칠 수 있다는 점을 확인할 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 Tedlar bag을 이용하여, 두 가지 조건에 따라 황화합물시료를 보존하면서 각 성분들에 대한 경시적 안정도를 평가하고자 하였다. 이를 위해, 실험의 시작단계에 준비한 모든시료를 시간의 경과에 따라 순차적으로 하나씩 분석하는 F방식으로 분석하였다. 그리고 이에 대비하여 시간대 별로 시료를 제작하여 일괄적으로 이들을 모두 취합하여 동시에 분석하는 R방식으로 분석하였다. 그 결과, 농도 감소폭이 성분마다 큰 차이를 보였다. 그러나 두 방식 모두 농도가 감소하는 상대적 경향은 성분별로 상당히 높은 일치도를 보였다. 또한, 5가지 성분 중 특히 저 분자인 성분인 H<sub>2</sub>S는 가장 심각한 손실을 보였다. 그리고 R방식이 F방식에 비해 회수율이 약 20%정도로 낮은 것을 확인하였다. 이를 유의수준 90%를 기준으로 *t*-테스트를 적용하여 F와 R방식을 짝 비교 방식으로 검정하였을 때, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, DMDS 성분들에서 보존방식에 따른 유의한 차이를 나타내었다. 따라서 본 논문에서 제시한 두 가지 분석방식에 따라서 농도변화의 영향을 미칠 수 있을 가능성을 확인할 수 있었다. 그리고 저분자 성분인 H<sub>2</sub>S와 CH<sub>3</sub>SH는 F방식보다 R방식으로 분석하였을 때, 낮은 안정도를 보였다. 특히, R방식으로 분석을 하였을 때, H<sub>2</sub>S성분의 손실이 증가하는 경향을 확인하였다. 반대로 고분자 성분인 DMDS

는 F방식보다 R방식으로 분석하였을 때, 상대적으로 높은 안정도를 보였다. 그러나 두 방식간에 차이는 7%수준의 경미한 차이를 보였다. 따라서 상대적으로 시료의 손실과 변형이 쉬운 H<sub>2</sub>S성분에 대한 특성을 객관적으로 진단하기 위해서는 R방식을 적용하는 것이 더 객관적이라는 점을 유추할 수 있다. 따라서 실제로 대기중에 저농도 환원황화합물을 Tedlar bag으로 채취하여 분석할 경우, 가능한 채취당일로부터 3일이 내에 분석을 실행해야 분석오차를 줄일 수 있을 것으로 유추할 수 있다. 또한, 보관기간이 길어진 경우에는 이를 보정하여 분석할 필요성이 있음을 확인하였다. 따라서, 보다 더 다양한 조건을 설정하여 보관기간에 따른 농도보정인자에 대한 후속적인 연구를 시도할 필요가 있을 것으로 사료된다.

### 감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2009-0093848).

### 참고문헌

1. J. Nagata, *Japan Air Cleaning Association*, **41**(2), 17-25 (2003).
2. K. H. Kim, *J. Separation Sci.*, **31**(10), 1761-1768 (2008).
3. K. H. Kim, G. H. Choi, Y. J. Choi, H. N. Song, H. S. Yang and J.-M. Oh, *Sci. Direct, Talanta*, **68**, 1713-1719 (2006).
4. S. Y. Park and K. H. Kim, *KOSAE*, **11**(1), 12-21 (2008).
5. B. R. Seo, K. S. Jeon, E. G. Jung, J. G. Lee, D. F. Choi and J. H. Kim, *KOSAE*, 355-356 (2008).
6. K. H. Kim and G. G. Lim, *J. Korean Earth Science Society*, **25**(4), 265-269 (2004).
7. Y. S. Shon, S. Y. Kim, J. C. Kim, N. G. Park and J. S. Mun, *Analytical science & Technology*, **10**(2), 66-71 (2007).
8. S. J. Jeon and G. S. Heo, *KOSAE*, **15**(4), 417-428 (1999).
9. K. H. Kim, *Anal. Chim. Acta*, **566**(1), 75-80 (2006).
10. A. T. Nielsen and S. Jonsson, *J. Chromatography A*, **963**, 57-64 (2002).
11. K. H. Kim, S. I. Oh and Y. J. Choi, *Analytical science & Technology*, **17**(2), 145-152 (2004).