

테들러 백 샘플러의 대체 소재로서 폴리에스터 알루미늄 백에 대한 예비연구: 환원황화합물을 중심으로

A Preliminary Study on Polyester Aluminum Bag as the Possible Substitute for Tedlar Bag Sampler in RSC Analysis

김 기 현* · 조 상 희

세종대학교 지구환경과학과

(2011년 6월 12일 접수, 2011년 7월 25일 수정, 2011년 7월 26일 채택)

Ki-Hyun Kim* and Sang Hee Jo

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

(Received 12 June 2011, revised 25 July 2011, accepted 26 July 2011)

Abstract

In this study, the recovery rate of Tedlar bag (T) sampler was investigated in comparison to polyester aluminum bag (P) sampler. To derive the comparative data sets for the relative performance between different samplers, a series of calibration experiments were performed by using 1 ppb standard of four offensive reduced sulfur compounds (RSC) odorants (H_2S , CH_3SH , DMS, and DMDS) along with SO_2 and CS_2 . All the analysis was made by gas chromatography/pulsed flame photometric detector (GC/PFPD) combined with air server/thermal desorber (AS/TD). The measurement data were obtained by loading gaseous standards (1 ppb) at 3 injection volumes (250, 500 and 1,000 mL) at three intervals (0, 24 and 72 hrs). The recovery rates (RR) of P sampler were computed against the slope values of T sampler. According to our analysis, P sampler exhibits slightly enhanced loss relative to T, especially with light RSCs (H_2S and CH_3SH). At day 0, RR for the two were 88 and 85%, respectively. Such reduction proceeded rather rapidly in the case of H_2S through time. However, P sampler was more stable to store SO_2 unlike others. Despite slightly reduced recovery, P sampler appears as a good replacement of T sampler.

Key words : Recovery rate, Reduced sulfur compounds (RSC), Tedlar bag, Polyester aluminum bag

1. 서 론

악취물질에 대한 민원이 대기질관리의 중요한 과제로 자리잡고 있다. 대기 중에 존재하는 여러 가지

악취물질들 중에서 황화수소, 중메틸황 등을 위시한 환원황화합물들 (Reduced Sulfur Compounds: RSC)은 여러 가지 악취문제의 중요한 척도로 많은 관심을 받아왔다 (Pandey and Kim, 2009). 이들은 다양한 배출원들 (산업공정, 폐기물의 부패, 생물의 생체활동 등)로부터 배출이 이루어진다 (Traube *et al.*, 2008). RSC 성분들의 환경학적 중요성을 감안하여, 이들에 대한

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-499-9151, E-mail : khkim@sejong.ac.kr

정확한 정량분석 기술을 제시하기 위하여 많은 연구자들이 노력하고 있다(Rafson, 1998; Scobbie and Groves, 1998). 기존에 잘 알려진 flame photometric detector (FPD)와 같은 gas chromatography (GC) 방식의 기술은 sulfur chemiluminescence detector (SCD), pulsed flame photometric detector (PFPD), GC-MS와 같은 새로운 GC 기술들의 도입으로 지속적으로 발전하였다(Ochiai *et al.*, 2001). 그러나 아직까지 이들의 채취와 관련한 여러 가지 오차요인들은 앞으로도 상당 부분 개선이 필요한 연구영역에 속한다.

현재 RSC 성분들을 채취하기 위해, 많은 연구자들이 테들러 백 (Tedlar bag: T 방법)과 같은 그랩샘플링 (grab sampling)을 가장 보편적으로 활용하고 있다. 그러나 테들러 소재의 생산이 중단되므로써, 이를 대체할 수 있는 대체 소재에 대한 관심이 집중되고 있다. 본 연구에서는 Tedlar bag에 대한 대체 소재의 하나로 Polyester aluminum bag (P 방식)의 가능성을 확인해 보고자 하였다. 이를 위해, 두 가지 샘플러에 동일한 저농도 수준의 RSC 표준시료(1 ppb)를 주입하고, 0, 1, 3일의 시간 간격을 두고 검량선을 확보하는 방식으로 대체 소재의 안정성을 평가하였다. 본 연구에서는 이러한 분석결과를 바탕으로 대체 소재의 안정성에 대한 가능성을 다양한 각도에서 평가해 보고

자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 표준물질

본 연구에서는 저농축 열탈착 분석시스템의 회수율을 비교할 대상으로 황화수소(H₂S), 메틸메틸캡탄(CH₃SH), 황화이메틸(DMS), 이황화이메틸(DMDS)을 포함하는 4가지 지정악취물질과 그 외에 이황화탄소(CS₂)와 이산화황(SO₂)을 포함하는 총 6가지 성분을 설정하였다. RSC의 작업용 기체상 표준물질은 각 성분들이 30 ppm의 농도 수준인 원 표준시료(Rigas, Korea)를 이용하여 준비하였다. 원시료를 희석하기 위한 희석용 gas는 초순수 질소(Nitrogen: 이하 N₂)를 사용하였다. 각각의 작업용 표준시료는 10L Tedlar bag과 Polyester aluminum bag을 이용, 원 표준시료를 30,000배 희석 혼합하여, 1 ppb의 농도로 제조하였다(표 1). 이와 같이 준비한 표준시료를 3점 검량을 하는 방식으로 백소재의 차이와 시간 경과의 차이에 따른 회수율 평가의 척도로 활용하였다.

2.2 분석시스템의 구성

본 연구에서는 미세한 범위에서 RSC의 농도변화

Table 1. Comparison of calibration results obtained using 1 ppb RSC standard.

[1] Experimental conditions: loading amount of RSC at each calibration point

TD operation flow rate (mL min ⁻¹)	Time (min)	Sampling volume (mL)	Mass (ng)					
			H ₂ S	SO ₂	CH ₃ SH	DMS	CS ₂	DMDS
50	5	250	0.35	0.66	0.49	0.64	0.78	0.94
	10	500	0.70	1.31	0.99	1.28	1.55	1.89
	20	1000	1.39	2.62	1.97	2.56	3.11	3.78

[2] Calibration slope values between two samplers as a function of time

Bag material	Time interval (Day)	Sample code	Slope					
			H ₂ S	SO ₂	CH ₃ SH	DMS	CS ₂	DMDS
Tedlar	0	T-0	31249	21726	27222	32618	64492	45316
	1	T-1	26118	2801	21656	29306	58431	39136
	3	T-3	28687	1786	22528	30079	57756	40172
Polyester aluminum	0	P-0	27451	25406	23120	31551	62298	45760
	1	P-1	21259	17361	20656	29258	56824	40984
	3	P-3	19657	5743	22065	28855	54038	38504
Slope (PA/TD)	0		0.88	1.17	0.85	0.97	0.97	1.01
	1		0.81	6.20	0.95	1.00	0.97	1.05
	3		0.69	3.22	0.98	0.96	0.94	0.96

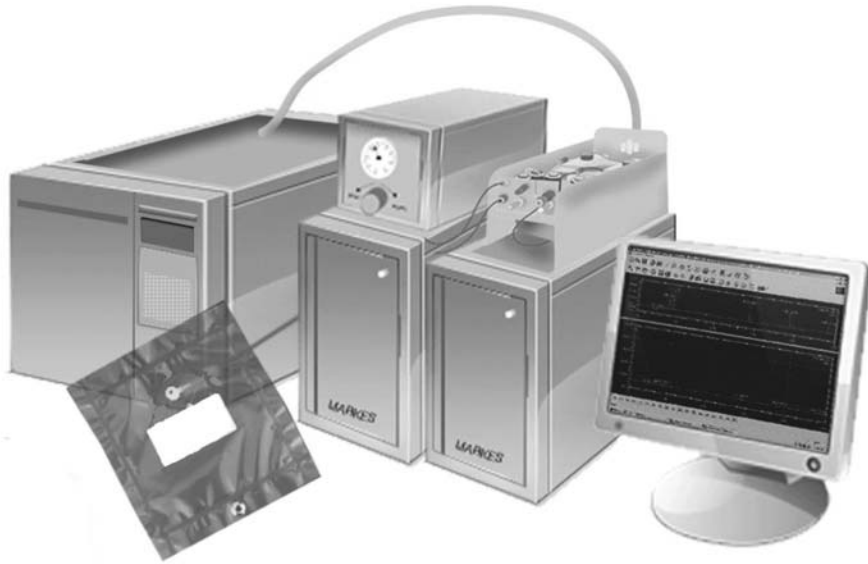


Fig. 1. An experimental set-up for the RSC analysis by the combination of GC/PFPD and AS/TD system.

를 감지하기 위해, 고감도로 RSC를 분석하는 데 적합한 pulsed flame photometric detector (PFPD)를 장착한 GC (CP 3800, Varian, CA, USA) 시스템을 사용하였다. 이때, 실제 환경대기상의 농도에 근접한 저농도 RSC성분들의 분석이 가능하도록 Air server (AS)를 결합한 열탈착기 (Thermal desorption: TD-Unity, Markes International, Ltd, UK)를 이용하여, 저온농축 방식의 분석을 실시하였다(그림 1). RSC의 분리는 BP-1 칼럼 (직경 5 μm , 60 M \times 0.32 mm, SGE)을 사용하여, 매회 15분의 사이클로 분석하였다. RSC를 흡탈착하기 위한 저온농축관(cold trap)은 Carbopak B와 Silicagel을 1.5 : 2.5의 부피비로 혼합하여 제조하였다. 이러한 시스템의 운전은 액체질소 대신 전기냉각 방식을 이용하여 -15°C 에서 냉각농축이 이루어지게 하였다(표 2). 본 연구진은 이러한 시스템을 구동하여 환경대기 중 수십~수백 ppt 수준으로 존재하는 RSC성분의 검출에 유용하게 활용할 수 있다는 것을 다수의 선행연구를 통해 소개한 바 있다(Kim *et al.*, 2006, 2005).

2. 3 연구방법

시료채취 용기의 차이에 따른 RSC의 회수율에 대한 변화를 조사하기 위하여, 본 실험은 다음과 같이

Table 2. Operational condition of GC/PFPD/TD system for RSC analysis.

[1] GC system^a

1) Injector	3) PFPD
Off	Detector temp: 200°C Air (1) flow: 17 mL min^{-1} Air (2) flow: 10 mL min^{-1} H ₂ flow: 14 mL min^{-1}
2) Oven	4) Column
Initial temp: 80°C Rate: 20°C/min Final temp: 200°C Initial hold: 5 min Final hold: 4 min Total time: 15 min	BP-1, SGE (Australia) Film thickness: $5\ \mu\text{m}$ Length: 60 m Diameter: 0.32 mm

^aGC (CP 3800, Varian, CA, USA)

[2] Thermal desorption condition of AS/TD^b

Cold trap: Carbopak B+Silica Gel=1.5 : 2.5 (Volume ratio)	
Split ratio: 10 : 1	Trap low: -15°C
Split flow: 15 mL min^{-1}	Trap high: 250°C
Hold time: 5 min	Flow path temp: 80°C

^bTD (UNITY, Markes International, Ltd., UK)

진행하였다. 1 ppb 농도대로 6가지 성분을 함유하는 표준시료를 각각 비교 대상인 T와 P 용기에 준비하였다. 그리고 이들 시료를 함유한 용기들을 제작 직

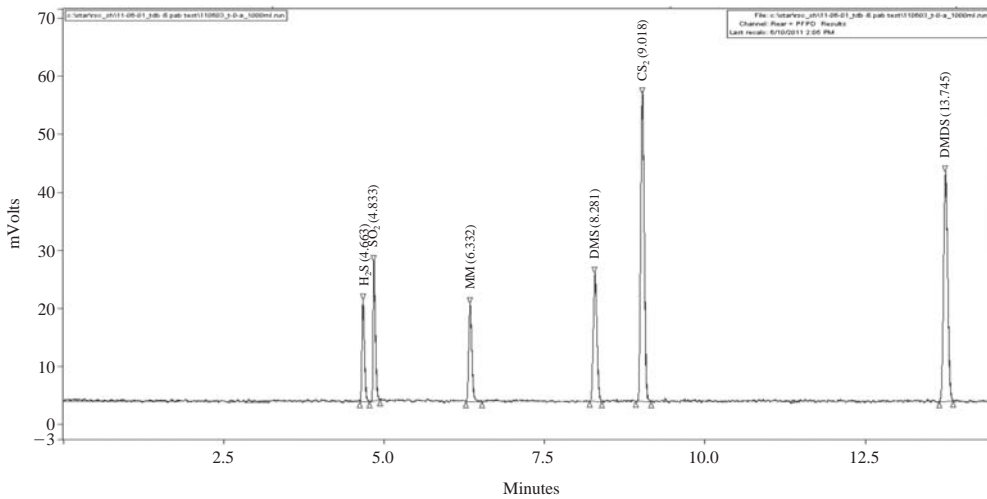


Fig. 2. Chromatogram of T-0 sample after loading 1,000 mL of 1 ppb RSC standard (50 mL min⁻¹*20 min) using AS/TD: see Table 1 for the corresponding mass of each sulfur compound.

후, 1일 (24시간), 3일 (72시간) 경과 후 각각 비교분석하는 방식으로 조사하였다. 이들을 분석하기 위해 TD로 주입할 때, 시료의 유속을 50 mL min⁻¹으로 고정시켜 주었다. 이러한 조건에서 표준시료를 3단계의 주입시간 (250, 500, 1,000 mL)으로 각각 주입하면서 검량자료를 확보하였다. 그림 2에는 1 ppb 시료를 50 mL min⁻¹의 유속으로 20분간 로딩한 후 분석한 결과를 제시하였다. 이때 검출이 이루어진 개별 성분의 절대 함량은 표 1에 제시하였다(예를 들어, H₂S=1.4 ng). 이러한 비교방법을 통해, P 샘플러의 검량결과를 T 샘플러에 비교하는 방식으로 회수율의 변화 경향을 파악하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 정량 및 QA

본 실험에 앞서, 10 ppb의 표준시료를 50 mL min⁻¹의 유속으로 2분씩 총 3회를 반복 분석하는 방식으로 분석정밀도를 상대표준오차(relative standard error: RSE=(SE/MEAN)*100, %)로 계산하였다(여기서 RSE (%)=상대표준오차, SE=3회 반복분석 측정치의 표준오차, mean=반복분석 측정치의 평균에 해당한다). RSE (%)로 표현한 분석정밀도는 각 성분별로

H₂S 2.34%, SO₂ 2.49%, CH₃SH 2.79%, DMS 2.24%, CS₂ 1.68%, DMDS 0.77% 수준으로서 모두 2% 수준 이하로 양호하게 나타났다. 본 연구에 사용한 시스템의 검출한계 (minimum detection limit: MDL)는 각 성분별로 H₂S 0.06 ng, SO₂ 0.10 ng, CH₃SH 0.06 ng, DMS 0.06 ng, CS₂ 0.03 ng, DMDS 0.04 ng으로 나타났다. 이는 공정시험법에 제시한 RSC의 분석방식에 따라, 검출한계에 근접한 조건(10 ppb, 10 mL min⁻¹, 1 min)으로 7회 반복 측정된 농도의 표준편차값에 3.14(여기서 3.14는 7회 반복분석에 대한 99% 신뢰구간에서 자유도 값)를 곱하여 계산하였다. 그리고 이들 분석결과에 대한 크로마토그램을 그림 2에 제시하였다.

3.2 RSC의 주입시간 변화와 열탈착 회수율의 관계

표 1에 두 가지 용기를 이용하여 보관한 1 ppb 시료의 회수율을 평가할 수 있게 일별 검량결과를 제시하였다. 그리고 이들 결과를 용기 간의 비값으로도 제시하였다. 이들 분석자료를 이용하여, 검량한 황화수소와 DMS의 결과는 그림 3에 제시하였다. 표 1에 제시한 결과를 상세히 보면, 저분자량의 RSC와 고분자량의 RSC 간에 회수율의 차이가 뚜렷하게 나타난다. 저분자량을 대표하는 황화수소와 메탄치올은 각

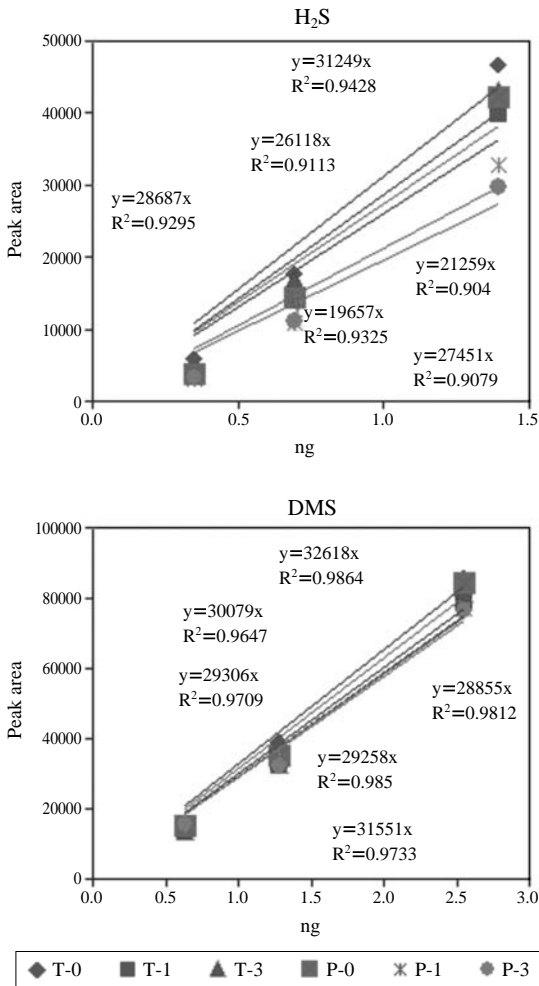


Fig. 3. Comparison of calibration results derived using 2 different bag samplers.

각 시작일의 회수율이 88과 85% 수준으로 P 샘플러에서 회수율이 떨어지는 것을 알 수 있다. 반면 나머지 고분자량을 대표하는 DMS, DMDS 성분들은 97% 수준 이상의 회수율을 보일 정도로 안정적이란 것을 알 수 있다. 이에 반해, 오히려 SO₂와 같은 성분은 P 샘플러가 T 샘플러에 비해 오히려 더 안정적인 경향성을 보이는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 일반적으로 용기방식을 사용할 경우, 대략 3일 이내에 시료의 보전성이 높다는 것을 감안하였다. 기간대별 경향성을 비교할 수 있는 자료를 생성하였다(Jo and Kim, 2011; Jo et al., 2011). 따라

서, 이들 시료가 시간대별로 경감하는 경향을 감안하면서, 동시에 양 샘플러의 안정도를 P/T 비 값으로 비교해 보았다. 그 결과 저분자량과 고분자량 RSC 간의 경향성에 더 현저한 차이가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 후자의 경우, 시간의 경과에도 안정적인 경향성을 보이지만, 전자의 경우 감쇠의 경향성이 더 뚜렷하다는 것을 알 수 있다. 특히, 이러한 안정도의 문제는 황화수소에서 가장 두드러지게 나타난다. 초기에 88% 수준에서 1일 경과 후 81% 그리고 3일 경과 후 69% 수준으로 P 샘플러의 안정도가 더 두드러지게 떨어지는 것으로 나타났다. 따라서 P 샘플러를 이용하여 황화수소와 같이 반응성이 큰 성분을 분석할 경우, 가급적 24시간 이내에 분석하는 것이 이상적일 것으로 사료된다. 이와 같이 황화수소의 특이한 경향성은 여러 가지 선행연구의 결과에서도 잘 나타난다(Kim, 2005).

4. 결 론

본 연구에서는 GC/PFPD와 AS/TD를 연계한 저온 농축-열탈착 시스템의 운전조건 하에서 황화합물의 보전 용기에 대한 회수율을 비교분석하였다. 이를 통해, 기존에 사용하던 테들러 백 채취용기와 이에 대한 대체 용기로 폴리에스터 알루미늄 백의 가능성에 대한 평가를 시도하였다. 1 ppb 농도대로 준비한 표준시료를 0, 1, 3일의 기간을 두고 분석한 결과, 폴리에스터 알루미늄 백은 테들러 백에 대비하여 양호한 회수율을 보이는 것으로 나타났다. 저분자량의 황화합물은 85% 이상의 회수율을 보였고, 고분자량의 황화합물은 97%대 이상의 회수율을 보였다. 전반적으로 80% 이상의 회수율을 띠는 점에서 폴리에스터 알루미늄 용기는 테들러 백의 대체 소재로 활용하는 것이 가능한 것으로 사료된다. 그러나 이 대체 소재를 사용할 경우, 황화수소와 같이 반응성이 강한 저분자 성분들의 보존기간에 대해 조금 더 짧게 설정하는 것과 같이 각별한 주의가 필요한 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원

으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2009-0093848).

참 고 문 헌

- Jo, H.-J. and K.-H. Kim (2011) Storage stability of reduced sulfur gases in Tedlar bag sampler: Test of two different storing approaches, *Analytical Science & Technology*, In press. (in Korean with English abstract)
- Jo, H.-J., Z.-H. Shon, O.-F. Hong, and K.-H. Kim (2011) Temporal variability of reduced sulfur compounds (RSC) collected in Tedlar bag: Simulation of sample stability in the emission sources, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, In press. (in Korean with English abstract)
- Kim, K.-H. (2005) Some insights into the gas chromatographic determination of reduced sulfur compounds (RSC) in air, *Environ. Sci. & Technol.*, 39(17), 6765-6769.
- Kim, K.-H., D.-W. Ju, and S.-W. Joo (2005) The evaluation of recovery rate associated with the use of thermal desorption system for the analysis of atmospheric reduced sulfur compounds (RSC) using the GC/PFPD method, *Talanta*, 67, 955-959.
- Kim, K.-H., J.-W. Ahn, Y.-J. Choi, and H.T. Nguyen (2006) The loss patterns of reduced sulfur compounds in contact with different tubing materials, *Journal of Chromatography A*, 1132, 228-233.
- Ochiai, N., T. Masahiko, S. Daishima, and D.B. Cardin (2001) Analysis of volatile sulphur compounds in breath by gas chromatography-mass spectrometry using a three-stage cryogenic trapping preconcentration system, *J. Chromatog. B*, 762, 67-75.
- Pandey, S.K. and K.-H. Kim (2009) A review of methods for the determination of reduced sulfur compounds (RSCs) in air, *Environ. Sci. & Tech.*, 29, 3020-3029.
- Rafson, H. (1998) *Odor and VOC control hand book*, McCraw-Hill professional, 4, 16-31.
- Scobbie, E. and J.A. Groves (1998) *Determination of diemethyl sulphate and diethyl sulphate in air by thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry*, British occupational hygiene society, Published by Elsevier Science Ltd.
- Trabue, S., K. Scoggin, F. Mitloehner, H. Li, R. Burns, and H. Xin (2008) Field sampling method for quantifying volatile sulfur compounds from animal feeding operations, *Atmos. Environ.*, 42, 3332-3341.