



악취측정용 10 $\mu\text{mol/mol}$ 황화수소 표준가스 개발

김용두^{*,**} · 배현길^{*} · 김달호^{*} · 오상협^{*,***} · 이진홍^{**} · [†]이상일^{*,***}

*한국표준과학연구원 화학의료표준본부, **충남대학교, ***과학기술연합대학원대학교
(2017년 12월 21일 접수, 2018년 4월 5일 수정, 2018년 4월 6일 채택)

Development of 10 $\mu\text{mol/mol}$ Hydrogen Sulfide Primary Standard Gas for Odor Measurements

Yong-Doo Kim^{*,**} · Hyun-Kil Bae^{*} · Dalho-Kim^{*}
Sang-Hyub Oh^{*,***} · Jin Hong Lee^{**} · [†]Sangil Lee^{*,***}

**Center for Gas Analysis, Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS),
Daejeon 34113, Republic of Korea*

***Department of Environmental Engineering, Chungnam National University, Daejeon
34134, Republic of Korea*

****Science of Measurement, University of Science and Technology, Daejeon 34113, Korea
(Received December 21, 2017; Revised April 5, 2018; Accepted April 6, 2018)*

요약

산업이 급속하게 발전함에 따라 자연 대기에서 악취를 유발하는 매우 적은 양의 황화수소가 존재합니다. 매립 및 하폐수처리장에서 나오는 황화수소 성분은 대기에 존재하므로 많은 민원이 발생합니다. 민원이 발생하는 악취가스를 측정하기 위해 10 $\mu\text{mol/mol}$ 농도 수준의 황화수소 인증표준물질(Certified reference material)을 개발하고자 하였다. 질소 안에 10 $\mu\text{mol/mol}$ 수준의 황화수소 가스 제조는 ISO 6142에 의한 중량법을 사용하였다. 4 개의 알루미늄 실린더에 가스 CRM을 제조하고 GC-AED로 그 농도를 확인했습니다. 제조의 불확도는 0.50 % 미만이었으며, 제조일치성은 0.22 %이었다. 실린더의 내부 흡착은 1500 psi에서 0.10 %이었으며 1년 동안 장기 안정한 것으로 평가되었다. 이 황화수소 CRM의 제조 일치성, 실린더의 흡착 및 장기 안정성에 대한 상대 확장불확도는 1.05 % (신뢰도 95 %, $k = 2$) 이내로 개발되었다.

Abstract - Hydrogen sulfide from landfill and sewage treatment plant is a major odor component and causes many civil petitions. Rapidly developing industries release hydrogen sulfide, an odorous gas, to the atmosphere. This study aims to develop a 10 $\mu\text{mol/mol}$ concentration level hydrogen sulfide primary standard gas for odor measurement. The hydrogen sulfide gas was prepared at a nominal concentration of 10 $\mu\text{mol/mol}$ in nitrogen using the gravimetric method described in ISO 6142. Replicate standard gases were produced in 4 aluminium cylinders, and their concentrations were verified by GC-AED. The uncertainty of production was less than 0.50 %, and the variation of the 4 replicates was 0.22 %. The wall adsorption of hydrogen sulfide in cylinders was 0.10 % at 1500 psi, and the concentration was estimated to be long-term stable for one year. The relative expanded uncertainty of the preparation consistency, adsorption and long-term stability of this hydrogen sulfide standard gas was less than 1.05 % (95 % of confidence level, $k=2$).

Key words : hydrogen sulfide, certified reference material, consistency, adsorption, stability, uncertainty

[†]Corresponding author: slee@kriss.re.kr

Copyright © 2018 by The Korean Institute of Gas

1. 서론

악취는 산업이 발전함에 따라 급격히 늘어나는 환경공해 중의 하나이다. 악취의 발생원은 도시의 생활쓰레기 처리장소, 축사, 분뇨, 하폐수처리장, 비료공장 등으로 환경부의 악취방지법 에서, 악취오염물질인 황화합물의 배출허용기준을 부지경계기준으로 일정하게 유지되고 있다[1]. 황화수소는 매우 자극성 있는 가스로서 약 0.025 $\mu\text{mol/mol}$ 농도에서 사람의 후각을 자극하여 불쾌감, 혐오감, 과민작용, 호흡곤란과 점막의 통증, 그리고 암을 유발하는 물질이다[2]. 생활수준의 향상에 따라 어느 때보다도 쾌적한 환경에 대한 관심이 높은 현시점에서 대기환경오염은 사회적인 문제로 부각되고 있으며, 이와 더불어 대기환경오염물질 관리를 위해서는 환경오염 물질에 대한 정확한 측정이 매우 중요하다[3]. 그러므로 국내 대기환경오염 측정기관의 측정 신뢰성 확보가 필수적이며 이를 위해 신뢰할 수 있는 수준의 황화수소의 인증표준물질이 필요하다. 황화수소는 실린더 내벽에 흡착 및 수분반응으로 정확한 표준가스를 제조 및 측정이 어려운 가스 중의 하나이다[4][5]. 따라서 중량법을 이용해 저농도 CRM(Certified Reference Material) 개발이 필요하다. 국내의 2차 기관에서 제조되는 100 $\mu\text{mol/mol}$ ~1000 $\mu\text{mol/mol}$ 농도의 황화수소는 안정하나 10 $\mu\text{mol/mol}$ 농도의 알루미늄 실린더(Luxfur, Australia)는 장기 안정성이 낮은 상태에서 유통되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 황성분용 알루미늄 실린더(Scott Aculife Cylinder, Netherlands)가 안정하게 유지되는 실린더를 구입하여 가스 인증표준물질을 제조하였다.

본 연구에서는 원료가스에 대한 순도분석이 완료된 가스를 ISO 6142에 근거하여 10 $\mu\text{mol/mol}$ 농도의 황화수소 가스 4병을 제조하였다[6]. 제조된 황화수소 표준가스를 가스크로마토그래프(GC; Gas Chromatograph, Agilent, 7890N, U.S.A)의 황화화발광검출기(SCD; Sulfur Chemiluminescence Detector, 7090S, Anteck, U.S.A)와 원자방출검출기(AED; Atomic Emission Detector, 2390AA, JAS, Germany)를 이용하여 분석하였다. 표준가스간의 상대비교 분석을 통하여 정확하게 제조되었는지 내부일치성을 확인하고, 실린더 내벽의 흡착여부, 안정성 변화, 원료가스의 순도를 평가하여 10 $\mu\text{mol/mol}$ 황화수소 표준가스를 제조하였다[7]. 제조된 황화수소의 불확도 평가는 ISO-GUM에 의하여 측정 불확도를 평가하였다[8]. 제조된 표준가스는 향후, 악취 원인 물질인 황화수소의 농도를 정확하게 측정하기 위한 국가 소급성이 있는 황화수소 인증표준물질로

사용되어질 것으로 예상된다.

2. 실험방법

2.1 실험 기기 및 조건

황화수소는 99.5 cmol/mol(Aldrich, U.S.A)의 제품을 사용하고 바탕가스인 질소가스는 99.9999 cmol/mol(덕양, Korea)를 사용하였다. 제조에 사용된 실린더는(Aculife IV+III(long cycle), Scott Aculife Cylinder, Netherlands) 5 L 체적의 알루미늄 실린더로 내면이 화학적으로 특수처리 된 것이고, 밸브는 부식성가스에 안전한 재질의 밸브(Din-1 Stainless steel, Germany)를 사용하였다. 가스의 질량을 정확하게 측정하기 위하여 고정밀 전자저울(Mettler-Tolede PR10003 Comparator, Capacity 10 kg, 정밀도 0.001 g, Switzerland), Mass Comparator-balance(Mettler-Tolede AX1005, Capacity 1.0 kg, 정밀도 0.01 mg, Switzerland)를 사용하고 저울의 교정에 사용한 분동은 질량의 소급성이 있는 OIML Class E2급을 사용하였다. 가스를 제조하기 전 알루미늄 실린더의 진공 배기는 고진공 펌프(Turbo pump, TV301-NAV, Varian, U.S.A)를 사용하였다. 고농도 분석에 사용된 분석기는 가스크로마토그래프(GC 6890N, Agilent, U.S.A)의 열전도율검출기(TCD; Agilent, U.S.A)와 저농도 분석에 사용된 분석기는 원자방출검출기와 황화화발광검출기를 이용하였다[9].

2.2 원료가스의 순도 분석

표준가스 제조에 사용된 원료가스의 순도 분석은 표준가스의 정확한 농도값 결정과 불확도 평가를 위하여 필수적으로 수행하여야 한다. 본 연구에 사용된 원료물질인 황화수소(99.5 cmol/mol, Aldrich, U.S.A)와 바탕가스인 고순도 질소(99.9999 cmol/mol, 덕양, Korea) 가스로 순도분석을 수행하였다. 황화수소 순도분석은 GC/FID(Flame Ionization Detector), GC/SCD, GC/AED, GC/DID(Discharged Ionization Detector), Precision Gas Mass Spectrometer(MAT271, Finnigan, U.S.A)와 FTIR(Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, Bruker, IFS120HR, Germany)를 사용하였고, 질소가스 순도 분석에는 Precision Gas Mass Spectrometer, GC (HP6890, Agilent, U.S.A), 산소분석기(MK3/Y, OSAKA, JAPAN), 수분분석기(DP-30, Switzerland)를 사용하였다.

2.3 2 cmol/mol와 10 μmol/mol 황화수소 표준 가스의 제조

황화수소 표준가스는 국제적으로 소급성이 유지된 ISO-6142에 따라 중량법으로 제조하였다[10][11]. 실험에 사용된 실린더는 내부 표면에 흡착된 수분을 제거하기 위하여 가열 테이프를 사용하여 60 °C로 가열하면서 1.0×10^{-5} Pa까지 2일 동안 진공 배기하였다. 황화수소의 고농도 제조는 2 cmol/mol에 해당하는 양을 실린더에 주입하여 무게를 측정하는 방법으로 4병을 제조하였다. 황화수소와 질소의 양은 주입 전후의 실린더 무게 차이로부터 알 수 있으며, 이로부터 제조된 표준가스에 포함된 각 성분의 농도를 계산하였다[12]. 저농도 황화수소 가스는 실린더 내면 흡착 및 수분에 영향이 있으므로 특수한 실린더를 사용하여야 한다. 이를 위해 화학적으로 처리된 sulfur 가스 전용 aculife 실린더를 사용하였다. 10 μmol/mol 황화수소 제조는 앞서 중량법으로 제조된 2 cmol/mol 황화수소 표준가스를 2000 배 희석하여 제조하였다. 일정량의 황화수소를 미니 실린더(용량 75 mL)에 원하는 압력으로 충전하여 무게를 측정하고 고순도 질소를 주입하여 무게를 측정하였다. 황화수소와 질소의 농도는 고정밀 전자저울에서 주입된 황화수소 성분의 무게와 질소 무게로부터 계산하였다.

2.4 황화수소 내부일치성 평가

중량법으로 제조된 황화수소 표준가스 2 cmol/mol와 10 μmol/mol 농도 4병의 실린더를 중량법 농도와 실린더간의 내부일치성을 확인하기 위하여 가스 크로마토그래피의 열전도율검출기 (GC/TCD), 원자 방출검출기(GC/AED)와 황화화발광검출기(GC/SCD)를 이용하여 분석하였다. 분석 조건은 분리관 CP-Sil 5CB capillary 50.0 m × 530 μm × 5 μm(Agilent, U.S.A), 6-port gas switching valve에 0.25 mL loop, 운반기체 He의 유속은 5 mL/min, GC oven의 온도는 35 °C, injector 온도는 100 °C, AED transfer line의 온도는 250 °C, valve box 온도는 100 °C, 그리고 sulfur mode(181 nm)로 설정하여 분석하였다. 제조된 4병의 표준가스 중에 한 병(A)을 기준으로 선택하여 다른 표준가스(B, C, D)를 반복하여 각 10회씩 분석하였다. 이때 기준이 되는 표준가스(A)의 감도(피크 면적/제조농도)를 구하고 다른 표준가스(B, C, D)의 감도는 기기 drift를 보상하기 위하여 A-B-A-C-A-D-A 순으로 분석하여 표준가스들의 감도가 일치하는지를 조사하는 방식으로 내부일치성 실험을 수행하였다[13].

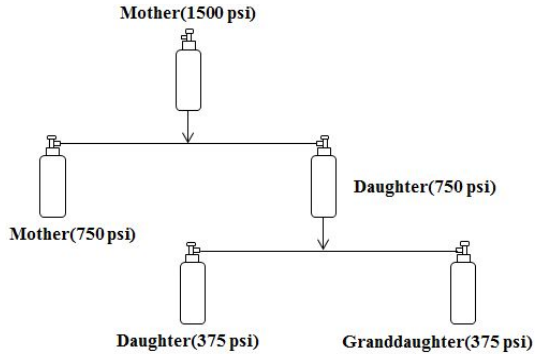


Fig. 1. System divide for the H₂S evaluation.

2.5 황화수소 흡착성 평가

중량법으로 제조일치성이 확인된 표준가스 10 μmol/mol 농도 1병으로 2차에 걸쳐 소분하여 흡착 실험을 하였으며, 그 과정은 다음과 같다. 즉 2개의 알루미늄 실린더를 준비하여 10^{-5} Pa까지 진공 배기한다. 표준가스 D518944(Mother 실린더)를 선택하여 표준가스 제조하는 과정과 동일한 조건으로 진공 배기시킨 실린더에 1차(D518942-Daughter) 및 2차(D518945-Granddaughter)로 소분하였다(Fig. 1). 1차 및 2차 소분된 실린더를 mother 실린더(D518944) 기준 물질로 비교 분석하여 흡착여부를 조사하였다.

2.6 황화수소 장기안정성 평가

제조한 표준가스의 장기 안정도 실험은 인증표준물질로 보급되는 표준가스를 안정한 농도로 사용하기 위하여 유효기간을 설정하기 위함이다. 황화수소 10 μmol/mol 농도로 제조된 2015년 제조된 표준가스(D518946)와 2016년 제조된 표준가스(D518937)로 안정성 실험을하였다. 2016년과 2015년에 제조된 표준가스를 사용하여 내부일치성 실험 방법과 같이 GC-AED로 분석하여 황화수소에 대한 안정성 평가를 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 원료가스의 순도분석 평가

황화수소와 질소 원료가스 순도분석 결과는 황화수소 99.5213 cmol/mol, 바탕가스인 질소 99.9998 cmol/mol로 Table 1에 나타냈으며, 불확도 평가를 위해 GUM Workbench Pro 프로그램으로 결과 값을 중량법 불확도에 합성하여 표준불확도를 계산하였다.

Table 1. Results of purity analysis of hydrogen sulfide and nitrogen gases

Components	Maker purity (cmol/mol)	Analysis	
		Purity (cmol/mol)	Standard uncertainty (μmol/mol)
H ₂ S	99.5	99.5213	913
N ₂	99.9999	99.9998	90

3.2 제조에 대한 불확도 평가

황화수소의 제조농도를 구하기 위하여 원료가스 황화수소 순도와 성분 원소의 중량 측정값을 이용하여 식(1)로부터 제조 농도를 결정하였다.

$$C_{H_2S}^0 = \frac{f_{purity} \times \frac{m_{H_2S}}{M_{H_2S}}}{\left(f_{purity} \times \frac{m_{H_2S}}{M_{H_2S}} + \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} \right)} \quad \text{식 (1)}$$

여기서 C_{H₂S}⁰는 중량법으로 제조된 황화수소의 농도, f_{purity}는 황화수소의 순도, m_{H₂S}는 황화수소의 질량 측정 값, M_{H₂S}는 황화수소의 분자량, m_{N₂}는 질소의 질량 측정 값, M_{N₂}는 질소의 분자량이다. 이와 같이 제조한 4개 실린더에 대한 황화수소의 제조 농도는 Table 2에 나타내었다. 제조 과정의 불확도 평가를 위하여 원료 가스의 순도, 분자량, 실린더 핸드링 및 질량 측정값의 불확도를 구한 후, ISO-GUM에 의해서 제조에 대한 확장불확도를 구했다.

3.3 황화수소 내부일치성 평가

중량법으로 제조된 4개 황화수소 10 μmol/mol 표준가스의 내부일치성을 정량적으로 확인하기 위하여 각 실린더로 비교 분석하였다. 각 실린더를 10 회씩 분석하여 표준가스의 감도를 구하고 이를 바탕으로 황화수소의 감도(식 2)에 대한 비율(식 3)을 Fig. 2에 나타내었다. 제조한 4개 표준가스의 감도 비는 Fig. 2와 같으며, 감도에 대한 상대확장불확도(RSD, %)는 0.19 %이었다. 따라서 10 μmol/mol 황화수소 표준가스에 대한 제조의 내부일치성은 표준 불확도가 0.19 %이므로 4개 실린더가 일치하는 것을 확인되었다.

$$Sensitivity = \frac{Average\ peak\ area}{Mole\ fraction} \quad \text{식 (2)}$$

$$Ratio = \frac{Sample\ sensitivity}{Reference\ sensitivity\ average} \quad \text{식 (3)}$$

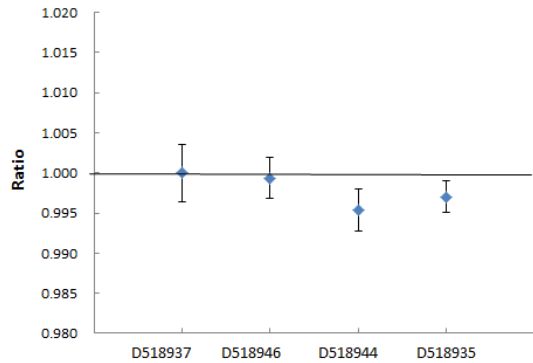


Fig. 2. Internal consistency of 10 μmol/mol hydrogen sulfide.

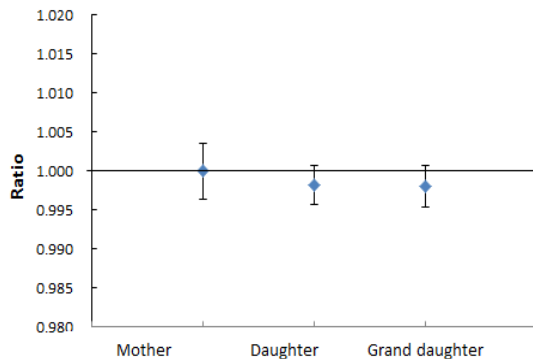


Fig. 3. Adsorption of hydrogen sulfide for divide cylinder.

3.4 실린더 단기안정성(흡착성) 평가

실린더 내부 표면의 흡착성 평가에 대한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실린더에서 분배한 각 가스를 분석하여 mother(10 MPa) 표준가스의 피크면적에 대한 상대값의 비는 daughter(5 MPa)와 granddaughter(2.5 MPa)의 감도가 0.17 %, 0.20 %이었다. 이 결과로부터 1, 2차로 소분한 가스의 농도가 0.20 % 감소한 것을 볼 때 10 MPa 기준으로 보정하면 0.10 %

Table 2. Certificial concentration and its uncertainty of H₂S standard gases

Cylinder No	Concentration (μmol/mol)	Relative expanded uncertainty %, (k=2)	Shelf life (years)
D51 8937	9.991	1.00	1
D51 8946	10.069	1.05	1
D51 8944	10.009	1.01	1
D51 8935	10.056	1.04	1

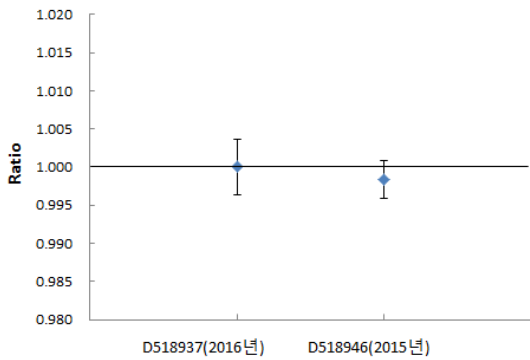


Fig. 4. Long-term stability of hydrogen sulfide for preparation date.

감도차이며 제조 및 분석불확도 이내로 흡착이 적음을 알 수 있었다. 따라서 aculife 실린더는 10 μmol/mol 수준 황화수소 제조에 적절하다는 것이 확인되었다.

3.5 실린더의 장기안정성 및 유효기간 평가

실린더 내부 표면에 장기안정성 평가에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 2015년과 2016년에 제조한 가스를 분석하여 각 농도별 상대분석 결과 표준물질 간의 분석 감도는 상대오차의 약 0.14 %로 제조 및 분석불확도 이내이었다. 따라서 aculife 실린더의 10 μmol/mol 수준 황화수소 표준가스는 1년 동안 안정하게 사용할 수 있음을 확인되었다.

3.6 10 μmol/mol 황화수소의 농도와 불확도

황화수소 표준 가스의 인증값은 식(1)로 계산된 값과 같으며, 불확도 계산은 식(4)를 이용하여 계산하였다. 제조된 4개 실린더의 인증 농도 값과 불확도 및 유효기간은 Table 2에 나타내었다 [14].

$$C_{H2S} = C_{H2S}^0 \times f_{consistency} \times f_{adsorption} \times f_{stability} \quad \text{식(4)}$$

여기서 C_{H2S} 는 황화수소 표준가스의 인증값, C_{H2S}^0 는 중량법으로 제조된 황화수소의 농도, $f_{consistency}$ 는 내부일치성에 의해 발생하는 불확도, $f_{adsorption}$ 는 실린더 흡착에 의해 발생하는 불확도, $f_{stability}$ 는 1년 동안 농도 변화에 의해 발생하는 불확도이다. 최종적으로 식(4)에 의해 인증값의 합성표준불확도를 구하고, ISO-GUM에 따라서 확장불확도(신뢰의 수준 약 95 %, $k=2$)를 구하였다[15]. 각 실린더의 황화수소 인증값은 상대확장불확도 약 1.05 % (신뢰의 수준 약 95 %, $k=2$) 수준이었다. 개발된 황화수소 표준가스는 국제 표준기관들간 주관기관으로서 비교분석을 수행하는 중이며, 국가 표준가스로 활용 및 보급하고 있는 중이다[16][17][18].

4. 결론

본 연구에서는 중량법을 이용하여 황화수소 10 μmol/mol 표준가스를 aculife 알루미늄 실린더에 제조하였다. 실린더에 제조된 표준가스는 1년 동안 측정 불확도 내에서 변하지 않는 것을 확인하였다. 본 연구를 통해 개발된 10 μmol/mol 황화수소 표준가스는 순도, 중량법의 불확도, 내부일치성, 흡착 및 장기안정성을 모두 고려하여 결정한 인증값의 상대확장불확도 1.05 % (신뢰의 수준 약 95 %, $k=2$)를 갖는다

감사의 글

본 연구는 환경부의 화학사고 대응 환경기술개발사업과 국가과학기술연구회에 [대기환경 측정표준 기술개발(16011025)] 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

[1] "Clean air environment conservation act", Odor emission standards, (2005)

- [2] Choi, Y. N., Kim, Y. D., Kim, M. R., Heo, G. S., "Development of on-line continuous measuring method for hydrogen sulfide in ambient air", Korean Journal of Odor Research and Engineering, Cheongju, 213-219, (2010)
- [3] Poruthoor, S. K.; Dasgupta, P. K.; Genfa, Z., "Indoor air pollution and sick building syndrome. monitoring aerosol protein as a measure of bio aerosols", Environmental science & technology, 32(8); 1147-1152, (1998)
- [4] L.S.S. Nunes, T.M. Tavares, J. Dippel, W. Jaeschke., "Measurements of atmospheric concentrations of reduced sulphur compounds in the all saints bay area in bahia", Brazil, J. Atmos. Chem, 50, 79-100, (2005)
- [5] Richard I. Masel., "Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Wiley interscience", New York, (1996)
- [6] ISO 6142., "Gas analysis-preparation of calibration gas mixtures-weighing methods", (2001)
- [7] Rhoderick, G.C., "Long-term stability of hydrocarbons in NIST gas standard reference material (SRM) 1800", Analytical and bioanalytical Chemistry, 383(1), 98-106. (2005)
- [8] ISO/IEC., Guide 98-3 "Uncertainty of measurement, Guide to the expression of uncertainty in measurement", (2008)
- [9] ASTM D7652-11., "Determination of trace hydrogen sulfide, carbonyl sulfide, methyl mercaptan, carbon disulfide and total sulfur in hydrogen fuel by gas chromatography and sulfur chemiluminescence detection", ASTM International, Pennsylvania, (2011)
- [10] M.J.T. Milton, G.M. Vargha, A.S. Brown., "Gravimetric methods for the preparation of standard gas mixtures". Metrologia, 48, R1-R9, (2011)
- [11] N. Matsumoto, T. Watanabe, M. Maruyama, Y. Horimoto, T. Maeda, K. Kato., "Development of mass measurement equipment using an electronic mass comparator for gravimetric preparation of reference gas mixtures". Metrologia, 41, 178-188. (2004)
- [12] ISO 6143., "Gas Analysis - comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures", (2001)
- [13] Heo, G. S., You, Y. M., Y. D., Kim, "Evaluation of measurement uncertainties in analysis of trace sulfur compounds", Korean Journal of Odor Research and Engineering, 3(1), 31-40, (2004)
- [14] Woo, J. C., Oh, S. H., Kim, B. M., Bae, H. K., Kim, K. S., Kim, Y. D., "Measurement uncertainty for QC/QA applied to the chemical analysis", Analytical science & technology, 18(6), 475-482, (2005)
- [15] M.J.T.Milton, F.Guenther, W.R.Miller, A.S. Brown., "Validation of the gravimetric values and uncertainties of independently prepared primary standard gas mixtures", Metrologia, 43, L7 - L10, (2006)
- [16] Kim, Y. D., Heo, G. S., Lee, Sangil., Han, Wu, Konopelko, Kustikov, Malginov, Gromova, Pankratov, Pavlov, Botha., "Final report on international key comparison APMP.QM-K41(10 $\mu\text{mol/mol}$ Hydrogen sulfide in Nitrogen)". Metrologia, Vol. 51, 08012, (2014)
- [17] "Development and dissemination of reference materials., Korea Research Institute of Standard and Science", KRIS/IR-2004-011, (2004)
- [18] Franklin R Guenther, Walter R Miller, David L. Duewer, Gwi Suk Heo, Yongdo Kim, M.H. van der Veen, Leonid Konopelko, Yury Kustikov, Nina Shor, Chris Adriaan Brookes, Martin Milton, Florbela Dias, Han Qiao., "International comparison CCQM-K41(Hydrogen sulfide in Nitrogen)", Metrologia, 44, 08004, (2007)