

대기 중 휘발성 황화합물의 분석방식 비교 : SCD와 FPD 검출방식의 특성

이강웅 · 김기현* · 이미혜** · 강성현** · 오재룡** · 김지영*

한국의국어대학교 환경학과 대기화학연구실, *세종대학교 지구과학과 대기환경연구실

**한국해양연구소 해양화학실

Comparison of Two Analytical Approaches to Measure Volatile Sulfur Compounds in the Atmosphere : SCD vs. FPD

Gangwoong Lee, Ki Hyun Kim*, Mee Hye Lee**, Sung Hyun Kang*,

Jae Ryong Oh** and Ji Young Kim*

*Atmospheric Chemistry Laboratory, Department of Environmental Sciences,
Hankook University of Foreign Studies*

**Atmospheric Environment Laboratory, Department of Earth Sciences, Sejong University*

***Chemical Oceanography Laboratory, Korea Ocean Development and Research Institute*

The analytical characteristics of two different types of GC detection systems were compared for the analysis of volatile sulfur compounds (represented by dimethylsulfide (DMS)) under ambient atmospheric pressure. Two different methods were examined in terms of major analytical parameters including precision, detection limit, calibration procedure, and so forth. According to our comparative analysis, GC-SCD system is superior in almost all respects. Among those, SCD's strong linearity and low detection limit (reaching at around 1 pg level of sulfur) appear to be exceptionally advantageous in the analysis of reduced sulfur compounds in various environmental samples.

Key word : volatile, organic sulfur, dimethylsulfide (DMS), GC, atmosphere, analytical

1. 서 론

지구상의 대기환경 중에는 다양한 종류의 환원성 황 화합물(reduced sulfur compounds)들이 존재한다. 이들은 대개 수십 또는 수백 pptv(part-per-million by volume)의 극미량 농도대에서 발견된다.¹ 이들 화합물들을 대표하는 주 성분으로는 (CH₃)₂S(dimethylsulfide, DMS), COS(carbonyl sulfide), CS₂(carbon disulfide), CH₃SH(methyl mercaptan), H₂S(hydrogen sulfide) 등이 포함된다.² 그런데, 특히 DMS와 같은 화합물은 대기 중에서 "지구적인 규모로 진행되는 황 화합물의 순환현상"을 설명하는데 있어 가장 기본적인 인자로서의 역할을 맡기 때문에 환경학적인 관점에서 중요한 의미를 내포한다.

특히 이들의 농도가 ppb 수준 이상으로 존재할 경우 악취물질로서 작용한다는 점도 많은 과학자들의 관심을 유발하는 계기가 되었다. 실제로 대기환경에서 발견되는 악취 물질의 대부분이 극미량의 황 화합물질로 보고되고 있다.³

대기 중에 존재하는 극미량의 환원성 황 화합물류의 분석에는 고전적으로 electron capture detector (ECD) 또는 flame photometric detector(FPD)가 장착된 가스크로마토그래피(gas chromatography : GC)를 이용하여 왔다. 그러나 전자의 경우, 할로겐 화합물에 의한 간섭현상이 발견되므로 인해, 가끔씩 그 사용이 자제되었다.⁴ 따라서 80~90년대에 구미지역을 중심으로 왕성하게 진행된 대기 중 환원성 황 화합물의 분석분야에 관한 연구는 대체로 FPD

를 이용한 검출방식에 의존하는 경향이 뚜렷하게 나타났다.⁵ 그러나 FPD의 경우에도, 주입량(solute) 대 피크(peak)가 지수함수의 형태로 대응하는 비직선성, 감도의 불안정성, 낮은 재현성, 낮은 검출한계 등과 같은 여러 가지 문제가 지적되었다.

이를 사용하던 많은 과학자들은 이를 대체하기 위한 노력을 지속적으로 이어왔다.⁶ 이와 같은 노력에 의해 sulfur chemiluminescence detector(SCD)와 같은 새로운 검출방식이 출현하게 되었다.⁷ SCD는 높은 가격에도 불구하고, 기존에 FPD가 지니고 있던 대부분의 문제점을 기술적으로 극복하였고, 우수한 감도와 황화합물에 대한 선택적인 반응, 다양한 황화합물에 대하여 거의 구별 없이 당량적 반응을 보이고, 시료를 통하여 소광(quenching) 효과가 거의 나타나지 않는 장점 때문에 최근에는 많은 황 화합물의 분석에 활발히 이용되고 있다.⁸⁻¹¹

본문에서는 FPD의 대체용 검출기로 지목되는 SCD의 우수성을 객관적으로 파악하기 위해, 동일한 조건하에 대기시료를 채취하고, 이렇게 채취된 시료의 비교검정을 통해 두 가지 분석방식의 차이를 평가하고자 하였다. 본문에서는 이러한 목적의 달성을 위해 두 가지 검출기가 지닌 감도, 검출한계, 정밀도 등의 변수를 가급적 동일한 조건에서 비교하고 설명하였다.

2. 방 법

본 연구에서는 두 가지 검출방식의 특성을 효과적으로 비교하기 위해, 동일한 방식으로 가스상의 표준시료를 만들고, 이를 다시 흡착제로 채취한 후, 각각의 검출기가 장착된 GC를 이용하여 분석하였다. 이와 같은 목적을 위해, 대기시료의 채취와 분석은 독립적으로 시행하였다. 우선 환경대기권에서 쉽게 검출되는 극저농도 수준의 DMS와 유사한 표준시료를 만들고 채취하기 위해, 다음과 같은 단계적인 접근방식을 이용하였다. 1차적으로 30°C에서 1분당 10 ng의 DMS를 배출하는 permeation tube(VICI Metronics, Santa Clara, CA)를 준비하였다. 2차적으로 유량의 조절이 가능하게 제작된 유리관 속에 permeation tube를 넣고, 30°C의 항온상태를

유지하며, 입구로부터 고순도의 질소가스를 주입하였다. 마지막으로 지속적으로 희석된 상태에서 배출되는 저농도의 DMS를 Carbosieve 흡착제(Alltech) 또는 molecularsieve(MS-5A; Alltech)로 고정해 줌으로써 채취단계를 완성하였다. 이렇게 채취된 DMS의 표준시료는 열탈착장치(Thermal Desorption Unit: TDU)가 연계된 SCD 또는 FPD를 활용하여 각 기기가 지닌 DMS의 검출관련 특성을 비교분석하는 단계로 마무리하였다.

GC/FPD를 이용한 DMS의 검출은 이미 김과 이⁶에서 자세하게 다룬 바 있다. 따라서 본문에서는 FPD와 관련한 DMS의 검출은 김과 이⁶의 결과를 중심으로 서술하고, 이러한 기법을 유사하게 GC/SCD 방식에 적용함으로써 두 가지 검출시스템의 특성을 비교하고자 시도하였다. 우선 GC/FPD는 Varian Star 3600 CX 모델을 기초로 장착되었다. 본 기기는 미량의 대기시료를 분석하는데 알맞게, 기기의 운반기체(carrier gas line)에서 시료의 유입부(injector lining system)를 별도의 6-way rotary valve로 연결하고, GC로부터 독립된 열탈착시스템과 조합하였다. GC/SCD를 이용한 DMS의 검출도 대략 이와 유사한 방식으로 조합되었다. SCD를 이용한 황 화합물의 측정방법은 시료 중의 황 화합물이 GC에서 분리되면 이들을 반응기 내부에서 적절한 비율의 수소와 산소를 함께 주입하면서 산화시키면 SO가 형성된다. 이렇게 형성된 SO에 오존을 반응시키면 SO₂가 형성되는데 이 때의 SO₂는 들뜬 상태로 빠르게 낮은 에너지로 떨어지면서 형광을 발하게되며 이 형광의 세기를 측정하여 황 화합물의 농도를 측정하는 원리이다.

여기된 SO₂가 보통의 대기압에서는 소광에 의해 형광이 약해지기 때문에 SCD 내부의 압력은 진공 펌프를 이용하여 수 Torr 내로 유지하도록 되어있다. SCD는 미국 Sievers사의 모델 355형 세라믹 반응기를 사용하였고 반응기 내부의 온도는 800°C, 수소 유량은 100 ml/min, 공기의 유량은 40 ml/min으로 고정하였다. 진공 펌프를 이용하여 오존과 반응이 실제 일어나는 SCD 내부의 압력은 5 Torr 이하로 유지되게 하였고 에너지 상태가 여기된 SO₂에서 발생하는 형광은 400 nm 이하의 빛을 감지하는 PMT로 분석하였다. GC/SCD에 시료와 표준시

료를 주입하는 방법은 GC/FPD와 동일하게 열탈착 장치를 이용하여 구성하였다. 극저농도 대기시료의 분석을 위한 GC 시스템의 설정과 관련한 설명은 이미 김과 이⁶에서 자세하게 제시한 바 있다.

3. 결과와 고찰

3.1. DMS의 선농축방식

환경권대기에서 발견되는 DMS는 대개 입방미터 (m³) 체적의 공기에 약 수 ~수백 ng 정도의 극미량으로 존재한다(1 ng/m³ = 0.36 pptv at 0°C and 1 atm). 따라서 이런 물질을 효율적으로 검출하기 위해서는 다양한 선농축방식(preconcentration method)의 활용이 필요하다. DMS의 선농축에는 어는점 이하의 온도에 공기를 통과시켜 DMS를 냉동고정하는 방식 또는 상온에서 흡착제를 사용하여 상온고정하는 방식이 있다. 후자의 경우, Au와 같이 흡착성이 강한 흡착표면을 이용하거나 이미 앞서 언급한 Carbosieve나 molecularsieve(MS)와

같이 상업적으로 제작된 흡착제를 사용하는 방식이 있다. GC/FPD를 이용한 DMS의 분석에서, 이미 김과 이⁶는 두 가지 흡착제에서 약 5% 내외의 오차를 보고하였다. 그러나 본 연구에서 GC/SCD를 이용하여, 두 가지 흡착제의 성분을 동일한 방식으로 비교하였다. MS의 경우, 고온 열탈착으로 선정제(pretreatment)한 흡착제에서도 일정기간이 경과하면, DMS의 피크가 간헐적으로 발견될 정도로 memory effect가 확인되었다. 그러나 이에 반해 Carbosieve의 경우 그러한 영향을 무시할 수 있을 정도로 미약한 것으로 나타났다.

3.2. 검량선 작성, 검출한계, 검출속성, 정밀도

GC/SCD 시스템이 GC/FPD 시스템에 비해 우수한 특성의 하나로 뛰어난 검출한계를 들 수 있다. 직접적으로 농도의 산정이 곤란한 작은 피크값의 3 배수를 검정곡선(calibration curve)에 대입하여 검출한계를 계산하면, GC/SCD의 검출한계는 약 수 pg 대로 나타난다.

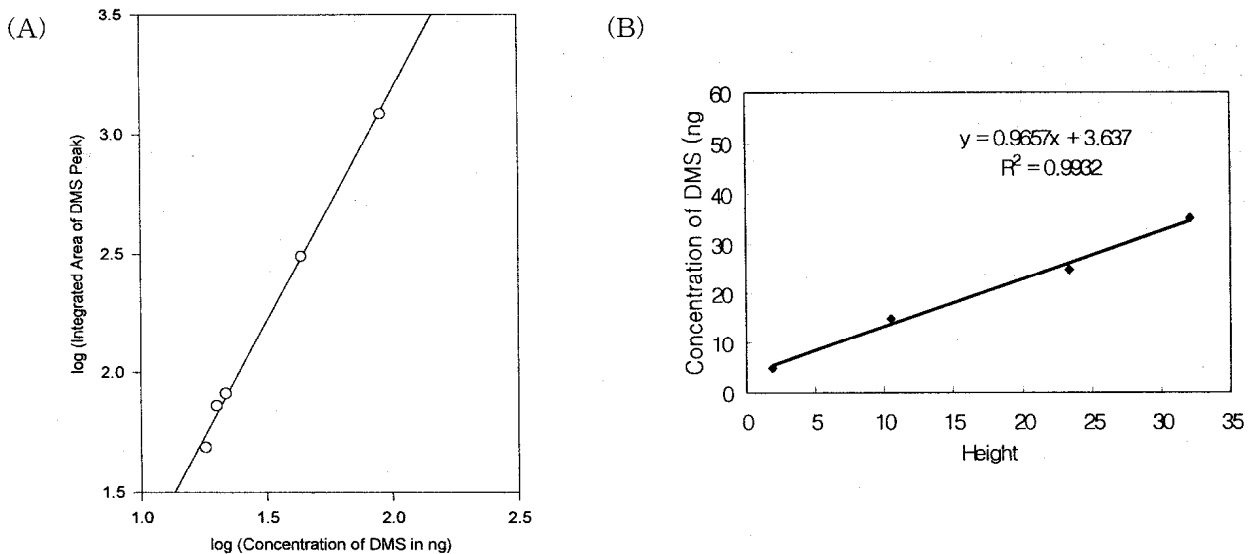


Fig 1. (A) A typical log-log calibration plot for DMS analysis using a sulfur specific flame photometric detection system. Calibration was conducted at the concentration range of 10 to 100 ng DMS using a permeation cell with release rate of 100 ng DMS/min. The plot demonstrates a typical FPD response of 2: 1 ratio between log (area) and log (sulfur detected). The equation derived is: $\log(\text{area}) = 1.94 \log(\text{DMS}(\text{ng})) - 6.69$ with r^2 value of 0.9969. (B) The same one for the GC-SCD system. Improvement of DL and linearity is clearly confirmed for SCD relative to FPD.

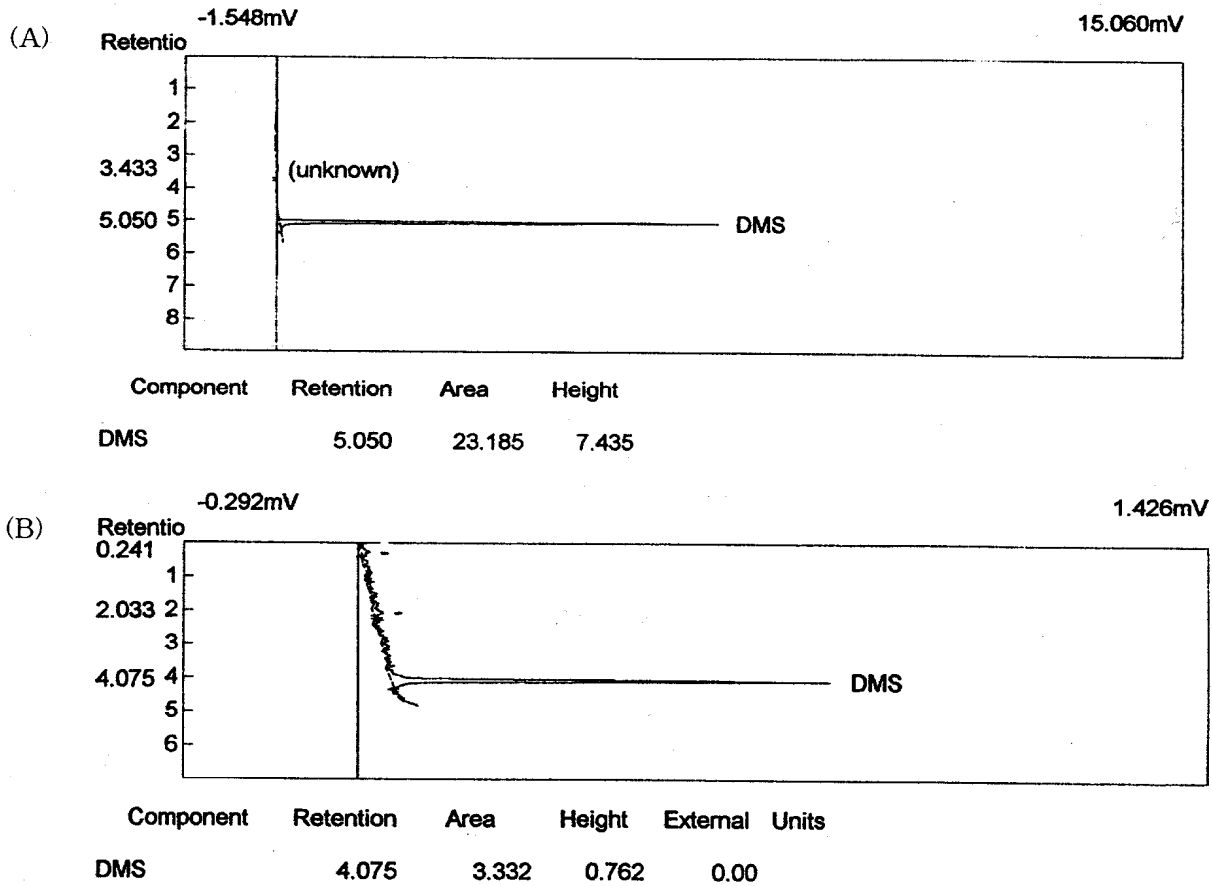


Fig. 2. Typical chromatograms of 10 ng DMS determined using (A) GC-FPD and (B) GC-SCD. The integrating scales in (B) is about 10 times larger than those in (A).

GC/FPD가 1~10 ng 대의 높은 검출한계를 보 인다는 사실을 감안하면, 두 시스템간에는 약 수 백여배의 차이가 난다고 할 수 있다. Fig. 1에는 두 가지 시스템으로 만든 검량곡선이 제시되었다. FPD의 경우 피크의 높이와 주입량이 2:1의 비로 log-log의 대응을 하는데 반해, SCD의 경우 1차함수로서 1:1의 비로 반응하였다. 특히 FPD는 피크의 면적과 주입된 황의 양 사이에 상관성의 크기가 불규칙하게 변화하는 경향을 나타낸 반면, SCD는 상관 계수가 거의 일정하게 1.0에 인접하는 결과를 반복적으로 확인할 수 있었다. SCD의 우월한 특성은 동일시료의 반복분석을 통한 정밀도의 비교에서도 확연하게 나타났다. FPD는 상대표준오차(relative standard error: $RSE = SE \times 100 / (mean)$)를 계산한 결과, 약 9%정도의 결과를 보이지만, 반면 SCD는 동일한 방식으로 RSE를 구했을 때 5% 이

내로 나타났다.

3.3. 피크의 특성과 분리

두 가지 시스템 모두 피크의 분리는 GC 오븐 내에 장착된 Chromosil 330 컬럼을 사용하였다. 두 시스템 모두 DMS의 피크는 온도프로그램이 된 상태에서 5분 내외에서 검출되었다(Fig. 2). GC/FPD 시스템의 경우, 피크의 분리특성 등이 이미 면밀히 조사된 바 있다.⁶ GC/SCD의 경우, 앞에서 언급한 여러 가지 분석변수들의 비교에서 확인된 바와 같이 상대적으로 우수한 분석특성을 갖는데 반해, 시료의 채취시에 동반 유입되는 수분에 역시 민감하게 영향을 받는 것으로 나타났다. GC/FPD의 경우 수분유입이 클 경우 불꽃이 꺼져버리는 경우가 발생한다. SCD의 경우 수분유입이 일어날 경우, (불

꽃이 꺼지고 검출이 되지 않는 현상은 발생하지 않지만) 피크의 폭이 수배 늘어나서 피크의 인식에 심각한 지장이 초래되는 것으로 확인되었다. 이와 같은 피크 형태의 변형은 수분이 분리컬럼에서 시료와 같이 용리되면서 시료의 머무름 시간(retention time)을 심하게 변형시키기 때문에 나타나는 결과로, SCD에서만 나타나는 현상이라고 할 수는 없다. 그렇지만 반응기로 유입되는 수분이 SCD의 감도를 현저히 저하시키는 역할을 하므로, GC/SCD를 사용하기 위해서는 sampling line 상에서 효과적으로 수분을 제거하는 방안이 절대적으로 필요하다. 특히 표준시료와 같이 상대적으로 높은 농도를 단 시간대에 채취하여 분석하는 경우와 달리, 실제 현장에서 채취하는 시료는 일반적으로 오랜 기간 동안 채취가 이루어지기 때문에 수분의 유입이 심하게 일어난다. 이런 문제를 해결하기 위해, 본 연구진의 경우 실제 현장에서의 시료채취에서 채취관의 상당 부분을 영하 5°C 내외의 온도가 유지되는 냉각형 수분제거관을 사용하였다. 채취되는 공기를 수분제거관으로 통과시켜 물의 수증기압을 현저히 줄인 후, 흡착제에 접촉시키면 흡착제와 컬럼에서 수분의 부하가 거의 발생하지 않는 것으로 나타났다.

본 비교연구에서 기술한 바와 같이, GC/SCD는 과거에 GC/FPD가 지닌 문제점을 극복한 훌륭한 기기로 판명되었다. 이러한 기기를 환경시료의 분석에 사용할 때는, 기기가 이상적인 조건에서 운전될 때와 달리 여러 가지 가변적인 요인들에 대한 충분한 배려가 요구된다. 특히 장기간 운전이 필요한 환경대기권의 시료채취에는 수분의 과다유입과 같은 문제에 대한 배려가 피크의 확산을 막기 위한 가장 중요한 기본전제 조건임이 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 '항해안의 자연적 황화합물의 배출'과제의 연구지원과 1997년도 교육부 학술연구조성비(BSRI-97-7405)에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. B. M. Davison and A. G. Allen, **1994**, A method for sampling dimethylsulfide in polluted and remote marine atmospheres, *Atmos. Environ.*, 28: 1721-1729.
2. K. H. Kim and M. O. Andreae, **1992**, Determination of carbon disulfide in natural waters by adsorbent preconcentration and gas chromatography with flame photometric detection. *Anal. Chem.*, 59: 2670-2673.
3. J. G. Henry and R. Gehr, **1980**, Odor control: an operator's guide, *Jour. Water Poll. Control Fed.*, 52, 2523-2537.
4. K.-H. Kim 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.
5. M. O. Andreae and T. W. Andreae, **1988**, The cycle of biogenic sulfur compounds over the Amazon basin, I. Dry season, *J. Geophys. Res.*, 93:1487-1497.
6. 김과 이, **1997**, 비냉각형 선농축방식에 의한 대기중 휘발성 황화합물의 분석방법 개발, *한국대기보전학회지* 13(5), 355-360.
7. R. L. Shearer, D. L. O'Neal, R. Rios and M. D. Baker, **1990**, Analysis of Sulfur Compounds by Capillary Column Gas Chromatography with Sulfur Chemiluminescence Detection, *J. Chromato. Sci.*, 28, 24-28.
8. R. L. Benner and Stedman, **1994**, Chemical Mechanism and Efficiency of the sulfur Chemiluminescence Detector, *Applied Spectroscopy*, 48, 848-851.
9. C. M. Jodwalis and R. L. Benner **1996**, Sulfur gas fluxes and horizontal inhomogenities in the marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 101, D2, 4393-4401.
10. D. E. Schorran, C. Fought, D. F. Miller, G. Coulombe and R. E. Kelslar, **1994**, Semi-continuous Method for monitoring SO₂ at Low Parts-Per-Trillion Concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1307-1311.
11. R. L. Shearer and E. B. Poole, **1993**, Application of Gas Chromatography and Flameless sulfur Chemiluminescence Detection to the Analysis of Petroleum Products, *J. Chromato. Sci.*, 31, 82-87.