

공기 중 황화합물 약취의 GC/MS 분석

김지훈^{1,2} · 정보라¹ · 옥 곤^{1,3,†}

¹부경대학교 대학원 지구환경공학과, ²영인과학, ³부경대학교 다이옥신연구센터

Analysis of Odorous Sulfur Compounds in Air by GC/MS

Jee-Hoon Kim^{1,2}, Bo-Ra Jung¹, and Gon Ok^{1,3,†}

¹Department of Earth Environmental Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

²Young In Scientific Co., LTD.

³Dioxin Research Center, Pukyong National University

Capillary column gas chromatography method was applied for the analysis of sulfur compounds such as hydrogen sulfide (H₂S), methanethiol (CH₃SH), dimethyl sulfide ((CH₃)₂S), and dimethyl disulfide ((CH₃)₂S₂) in the ambient air. The concentration of sulfur compounds is usually very low in the ambient air, while their high reactivity makes them difficult to keep in the preconcentrating method without sample loss. In this study, an analytical method is evaluated for the analysis of sulfur compounds using an automated preconcentration system with GC/MS. The preconcentration system was set to reach to -180°C by supplying liquid nitrogen, and sulfur compounds were analyzed under the dry (or humid) air condition. The recovery rates of H₂S, CH₃SH, (CH₃)₂S and (CH₃)₂S₂ were turned out to be 79, 74, 77 and 86% respectively under the humid air. The results show that the possibility and limitations of sulfur analysis of ambient air using the preconcentration system with GC/MS.

Key words: Sulfur compounds, Preconcentration system, GC/MS, Recovery

1. 서 론

생활의 질적 향상을 위한 욕구는 국가적인 차원의 체계적인 환경 관리를 요구하게 되었다. 악취방지법의 시행과 더불어 그동안 대기환경보전법에 의해 대기오염 물질과 같은 방법으로 관리해오던 악취화합물에 대한 체계적인 법적관리가 시작되었다. 규제대상 악취화합물 12종 중 4개의 화합물에 해당하는 황화합물은 극미량에서(ppb) 악취를 발생시키는 대표적인 악취물질임에도 불구하고 화학적 특성상 분석방법 및 정확도에 많은 어려움을 갖고 있다.¹⁾

황화합물(H₂S, CH₃SH, (CH₃)₂S, (CH₃)₂S₂)은 환경 대기 중에 미량의 가스성분으로 존재한다. 이들은 악취를 유발하는 특성을 가지고 있으며, 황화합물 중 H₂S는 물 100 g에 대하여 473 g의 용해도를 가지고 있다. 그러나 그 외의 황화합물은 거의 불용해의 특성으로 분

자량이 작고, 비중도 낮다. 액상의 (CH₃)₂S₂를 제외한 황화합물은 융점이 -80°C 이하를 가지고 있으며, 비점 또한 낮은 성상의 특성을 가지고 있다.

기존의 환경대기 중의 악취 황화합물의 측정분석은 염화 제 2수은을 포집시약으로한 비즈법과 여지법에 의하여 시료가스를 채취한다. 이것에 염산을 넣어 유리시킨 황화합물을 농축하여 GC-FID(가스크로마토그래피-수소 불꽃염 이온화검출기)를 장착한 가스크로마토그래피로 분석하는 방법이 개발되어 활용되어왔다. 이후 선택적 고감도 분석이 가능한 GC-FPD(가스크로마토그래피-염광광도검출기)의 개발에 따라 진공병 및 백을 활용한 저온농축에 의한 분석방법이 개발되어 사용되어왔다.²⁾

환경 대기 중 존재하는 극미량의 악취 성분을 분석하기 위해서 대기시료를 필드에서 흡착관에 흡착시킨 후 GC에 도입하여 분석하는 방법은 경제적인 분석법

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: gonok@pknu.ac.kr

중 하나이다.³⁾ 그러나 황화합물을 흡착관법으로 포집할 경우 흡착관 내벽에 흡착제에 대한 흡착효율의 저하와 보관상의 안정도의 문제가 발생할 수 있는 것으로 지적하고 있다.^{4,5)}

시료를 농축하기 위하여 사용하는 냉매는 액체산소, 액체알곤을 채택하고 있다. 일반적으로 액체질소를 냉매로 사용하는 경우, 시료흡착관에 시료 중의 공기가 포집될 정도로 냉각이 일어난다. 따라서 가열 탈착 시에 공기가 급격히 확장하게 됨으로서 검출기의 불꽃이 꺼지는 분석이 불가능하게 되는 문제점을 가지고 있다.

하지만, 본 연구에서는 용기에 포집한 미량의 황화합물을 액체 질소를 사용하여 저온 농축하고 GC/MS로 분석하는 방법을 검토하였다. 본 연구에서 GC/MS를 이용함으로써 검출기의 불꽃 소멸의 문제를 극복할 수 있고, 정성과 정량의 확인의 용이성 및 선택적 고감도의 분석을 달성할 수 있다는 점을 고려하여 환경 대기 중의 황화합물의 분석에 대한 회수율, 재현성, 검출한계를 검토하였다. 대기 중 황화합물 분석을 위한 적용 방법 및 정도관리의 향상을 위해 활용될 수 있는 자료를 도출하고자 하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 저온 농축 조건

본 연구에서 사용한 황화합물의 저온 농축 방법은 액체질소(LN₂)를 이용하여 황화합물을 극저온 농축하는 자동화 시스템인 Entech社의 7100 Preconcentrator를 사용하였다. 7100 Preconcentrator의 경우 대기 중 휘발성 유기화합물 및 황화합물을 농축 전처리하는 전용 분석기기이다. 현재까지 대기 중 황화합물 분석에 대한 응용의 예가 거의 없으며, 또한 정확한 황화합물 전처리 기기조건이 확립되지 않은 상황이다. 대부분 EPA-TO14A method에 따른 휘발성유기화합물 전처리에만 국한되어 사용되어 지고 있는 실정이다.

황화합물의 경우 환경대기 중에 여러 유형의 산화성분과 함께 반응 메커니즘이 존재하는 환경적 여건에서 시료를 채취하여 stainless steel과 같은 금속성분을 유로에 적용하는 것은 불확실성을 증폭하는 것으로 알려져 있다.^{6,7)} 따라서 본 연구에서는 사용한 전처리 시스템에서는 시료도입부부터 GC 주입부까지의 모든 유로 및 밸브, 농축관이 silonite coating 처리된 제품을 사용하였다. 또한, 대기 중에 존재하는 저농도의 황화합물의 분석을 위하여 농축의 단계를 변경하였다. 기존의

Table 1. Preconcentrator conditions for sulfur compounds

Method	Cold Trap Dehydration	H ₂ S&SULECTD
Module 1	-10°C→10°C	Elimination of water
Module 2	-180°C→130°C	Concentration and desorption
Module 3	-180°C→80°C	Focusing and desorption

경우는 휘발성 유기화합물을 분석하기 위하여 3단계 module 전처리 조건을 채택하여 왔다. 그렇지만, 본 연구에서는 module 1과 module 2가 동시에 작동하는 2단계 전처리 조건으로 설정을 변경하여 분석하였다. 전처리 방법 및 조건은 Table 1에 나타내었으며, 전처리 모식도는 Fig. 1에 나타내었다.

채취한 시료에 황화합물과 함께 시료 중에 수분이 포함되어 있는 경우, 농축과정에서 회수율 및 재현성에 악영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 따라서 악취공정 시험법상에서는 황화합물의 농축전 Nafion dryer 혹은 냉각트랩을 이용하여 수분을 제거하도록 하고 있다. 따라서, 이러한 문제를 극복하기 위하여 본 연구에서는 사용한 전처리기 Entech 7100 Preconcentrator에서 Module 1을 -10°C로 냉각한 냉각트랩 방식으로 수분을 제거하여 이 문제를 극복할 수 있게 하였다. 특히, 황화수소의 경우 비점이 -60.7°C로 낮기 때문에 트랩에 농축이 어려운 것으로 지적되고 있으며⁸⁾, 이러한 문제를 해결하기 위하여 흡착력이 강한 충전제가 충전된 트랩을 사용할 경우는 이황화메틸의 memory effect의 문제가 발생하는 경우가 있는 것으로 지적되고 있다.⁹⁾ 따라서, 본 연구의 전처리 방법에서는 module 2에서 -180°C로 극저온 냉각된 empty trap을 적용하여 황화수소의 농축과 이황화메틸의 memory effect 문제를 동시에 해결하고자 하였다. 또한, module 3은 캐필러리 컬럼 GC 분석의 효율을 높이기 위한 최종 focusing 기능으로 사용하였으며, focusing 온도는 module 2에서와 같은 -180°C를 설정하였고 열탈착 시 황화합물의 분해 및 손실을 방지하고자 80°C의 탈착 온도를 사용하였다. module 2에서는 시료가 농축된 트랩과 온도센서의 위치차이로 인한 실제 시료에 전달되는 탈착온도 보정을 위하여 130°C의 고온탈착을 설정하였다.

2.2. GC/MS의 분석조건

황화합물 분석을 위하여 사용된 분석기기는 Agilent 6890N GC/5973 MSD이며, 선택적 이온 모니터링 분석법인 SIM(Selected Ion Monitoring) 모드로 정량

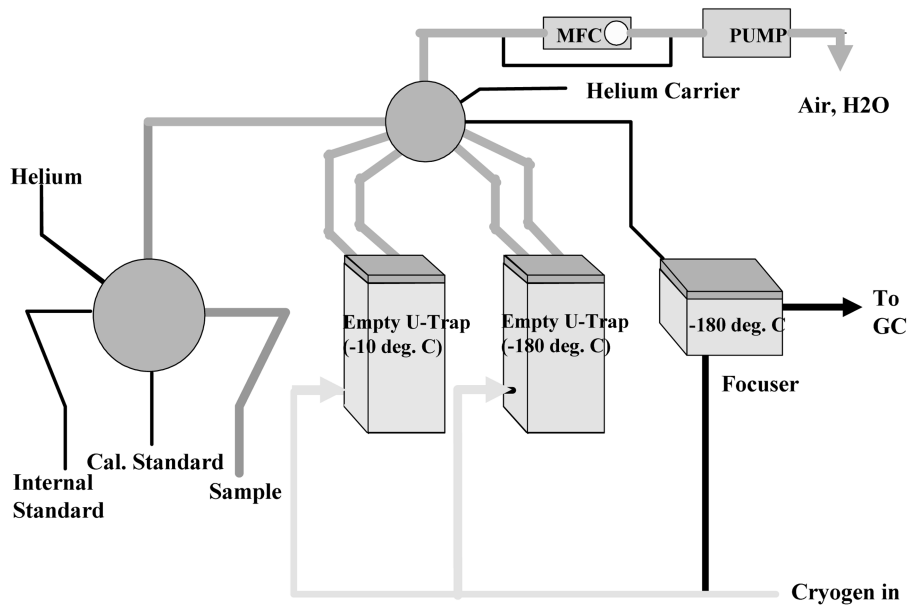


Fig. 1. Scheme of cryogenic preconcentrator for sulfur compounds.

분석하였다. GC/MS에 사용한 Column 및 분석조건은 Table 2에 나타내었다.

2.3. 시료의 제조, 재현성 및 회수율 확인 방법

RIGAS社에서 제조한 표준가스를 H₂S: 9.75 ppm, CH₃SH: 9.83 ppm, (CH₃)₂S: 10.1 ppm, (CH₃)₂S₂: 9.82 ppm을 사용하였다. 건조 가스는 순도 99.999%의 질소가스를 사용하였으며, 상대습도 80%의 가스는 polyester aluminum bag에 순도 99.999%의 질소가스 2.95 L를 채우고 증류수 41.46 µL를 주입하여 약 5시간 방치하는 방법으로 제조하여 사용하였다.

황화합물 전처리 방법의 회수율 확인을 위한 방법으로는 동일 농도 표준물질을 GC inlet과 전처리기 inlet에 각각 주입하고 비교하는 방법을 사용하였다. 또한,

재현성 평가는 회수율 확인을 위한 시료주입법과 동일한 방법으로 3회 반복 분석한 자료를 바탕으로 평가하였다. 검출한계 확인은 검출한계에 이르는 농도 수준으로 예상되는 농도의 황화합물의 희석시료를 polyester aluminum bag에 제조하여 연속 7회 반복 분석한 결과를 이용하여 산출하였다.

표준물질 GC 직접 주입은 GC inlet에 목적 표준물질(약 10 ppb, 100 µL)을 gas tight syringe를 이용하여 직접 주입하였다. 또한, 건조가스 희석 표준물질 및 상대습도 80% 희석 표준물질의 주입은 전처리기의 inlet에 T자 주입구를 연결하고 건조가스 또는 상대습도 80%의 가스 300 mL가 흐르는 동안 목적 표준물질(약 10 ppb, 100 µL)을 gas tight syringe를 이용하여 주입 분석하였다.

시료 주입 모식도를 Fig. 2에 나타내었다.

Table 2. GC/MS conditions for sulfur compounds

Column	Sulpeco VOCOL Capillary (60 m × 320 µm × 3 µm)
Oven Temp.	30°C (4 min) → 15°C/min → 180°C (2 min), Post Run : 200°C(4 min)
Injection Temp.	100
Injection mode	Split 3 : 1
Carrier Gas	Helium 1.5 ml/min
Acq. Mode	SIM (4 group)
Solvent delay	3 min

3. 결과 및 고찰

3.1. 회수율 및 재현성

GC 직접주입에 대한 전처리기 주입 건조가스 희석 표준물질의 회수율은 3회 반복 분석한 결과 평균 회수율로서 H₂S는 105%, CH₃SH는 88%, (CH₃)₂S는 84%, (CH₃)₂S₂는 104%로 결과를 나타내었다. 한편, 상대습도 80% 희석가스 표준물질의 회수율에 대하여 3회 반복 분석결과 평균회수율로서 H₂S는 79%,

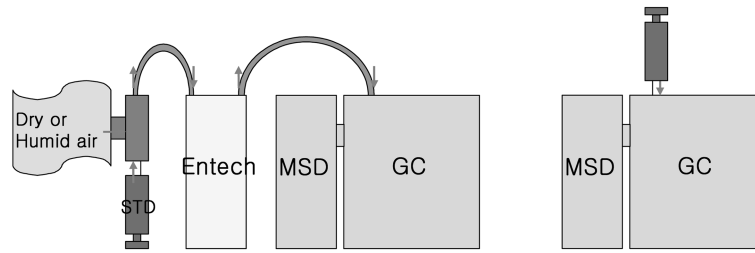


Fig. 2. Schematic diagram of GC/MS with and without preconcentrator system.

CH_3SH 는 74%, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 는 77%, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 는 86%의 결과를 나타내었다. 황화합물의 농축과정을 통한 전처리 시 건조가스의 평균 회수율은 95%를 보였다. 반면, 상대습도 80% 수분함유의 경우 평균 79%의 회수율을 나타내어 수분이 황화합물의 전처리에 영향을 미치는 것을 확인 할 수 있었다.

화합물별로는 H_2S 가 건조가스에 대한 수분함유가스의 회수율이 75%로 가장 낮게 나타났으며, 그다음으로는 $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 82%, CH_3SH 85%, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 91% 순으로 나타났다.

각각의 시료 및 주입방법에 대하여 동일한 조건에서 3회 반복 분석한 결과로서의 크로마토그램을 Fig. 3, 4 및 5에 나타내었으며, 각 주입방법에 따른 회수율과 재현성에 대한 비교 자료를 Fig. 6에 나타내었다.

이상의 결과에 대하여 상대표준편차를 도출한 결과, GC 직접 주입 분석의 경우 H_2S 1.5%, CH_3SH 0.9%, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 0.3%, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 2.8%로 황화합물의 평균 상대표준편차가 1.4%라는 아주 양호한 결과를 나타내었다. 이러한 직접주입 분석의 결과는 본 연구에서의 주요 실험 대상인 Preconcentrator를 제외한 나머지 분

석상의 파라미터 항목들(Gas Tight Syringe 및 GC inlet, Column 그리고 MS)의 조건이 황화합물 분석에 큰 영향을 미치지 않으며 양호한 분석방법 및 조건이 확보된 것으로 판단할 수 있다.

건조가스 희석 표준물질의 전처리 주입의 경우는 H_2S 3.4%, CH_3SH 6.9%, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 6.1%, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 6.2%로 직접 주입의 경우보다 상대표준편차가 평균 약

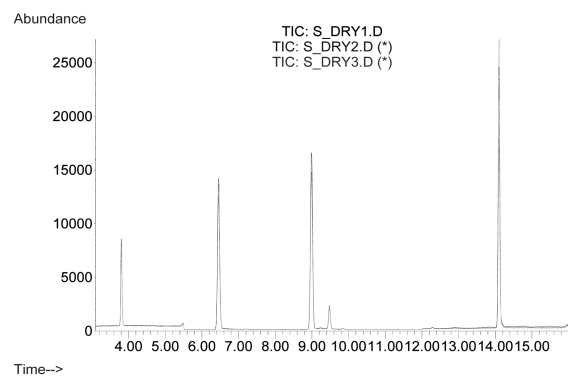


Fig. 4. Chromatogram of sulfur compounds based on dry preconcentrator.

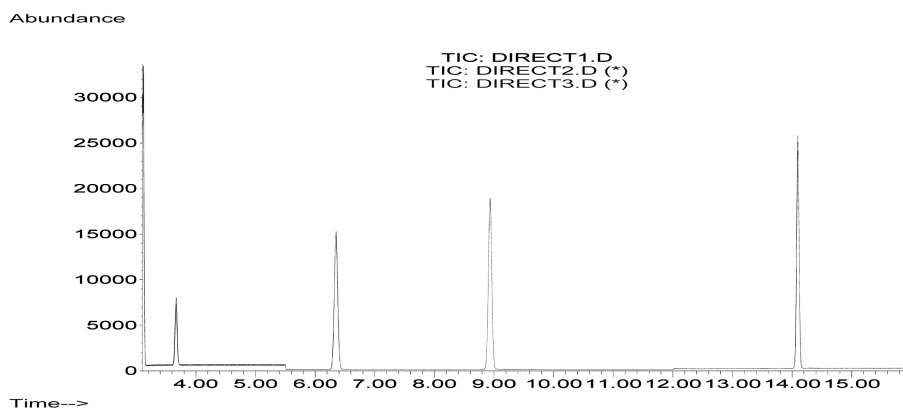


Fig. 3. Chromatogram of sulfur compounds injected directly to GC/MS (H_2S : 3.8 min, CH_3SH : 6.5 min, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$: 9.0 min, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$: 14.1 min).

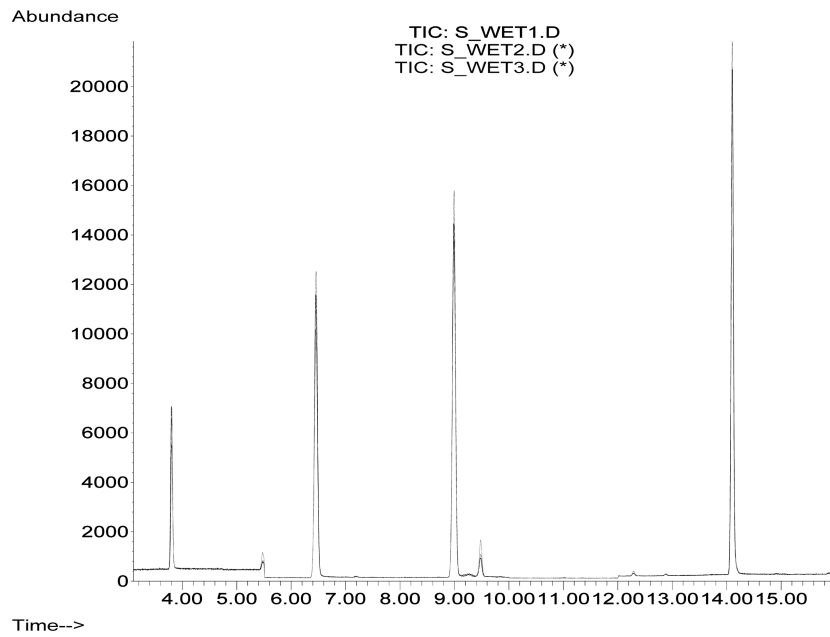


Fig. 5. Chromatogram of sulfur compounds based on humid air for preconcentrator.

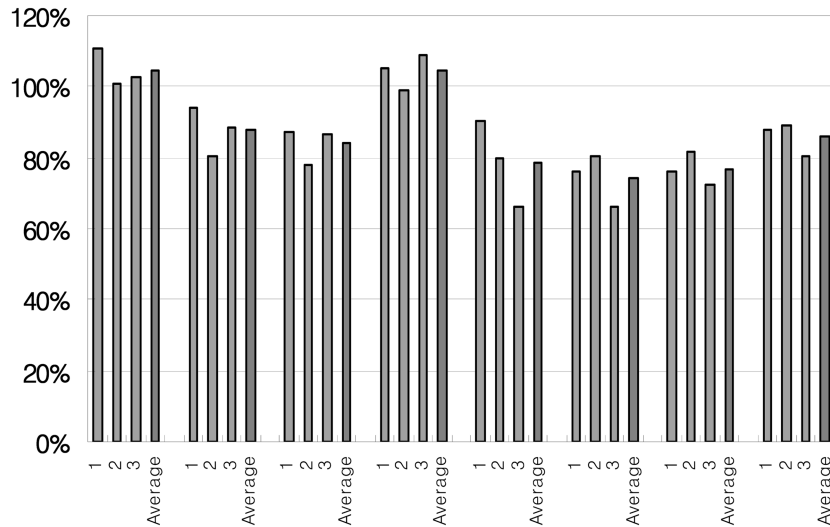


Fig. 6. Recovery and reproducibility of sulfur compounds.

4배 정도 크게 나타났다. 건조가스 중 황화합물을 포함한 시료의 경우에도 농축 전처리과정을 거치는 동안 어느 정도의 영향을 받고 있는 것으로 판단된다.

상대습도 80% 희석가스 전처리기 주입의 경우는 H₂S 14%, CH₃SH 9.9%, (CH₃)₂S 6.2%, (CH₃)₂S₂ 4%로 나타났으며, 직접 주입의 경우보다 평균 약 6배 정도 상대표준편차가 크게 나타났다. 이러한 원인은 수분의 영향에 의하여 회수율이 저하된 결과를 초래한

H₂S의 재현성저하에 의한 영향에 기인한 것으로 판단된다.

3.2. 검출한계

검출한계 평가를 위하여 순도 99.999%의 질소로 희석된 약 0.04 ppb 농도의 표준시료를 제작하였다. 제작된 시료 500 mL를 7회 연속 반복 분석한 크로마토그램을 Fig. 7에 나타내었으며, 비교 분석한 결과를 그래

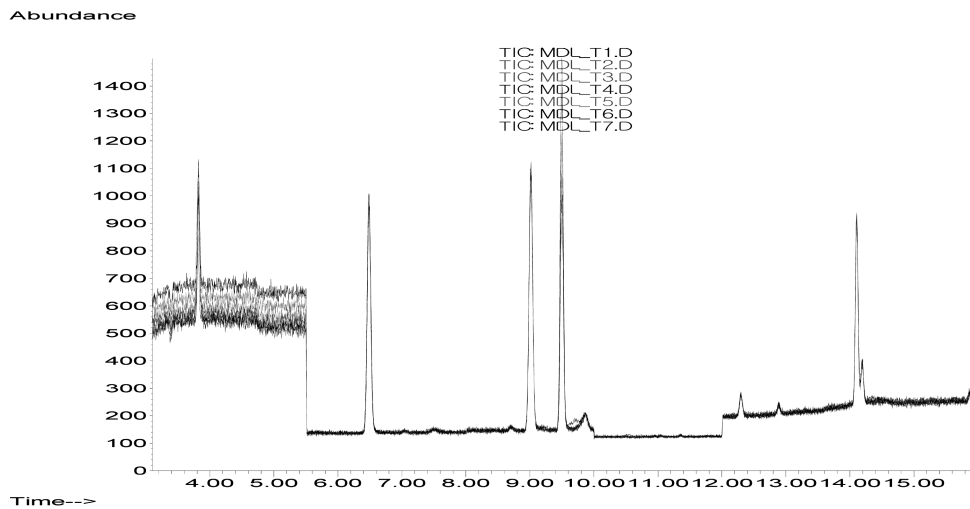


Fig. 7. Chromatogram of sulfur compounds for 7 times analysis (H_2S : 3.8 min, CH_3SH : 6.5 min, $(CH_3)_2S$: 9.0 min, $(CH_3)_2S_2$: 14.1 min).

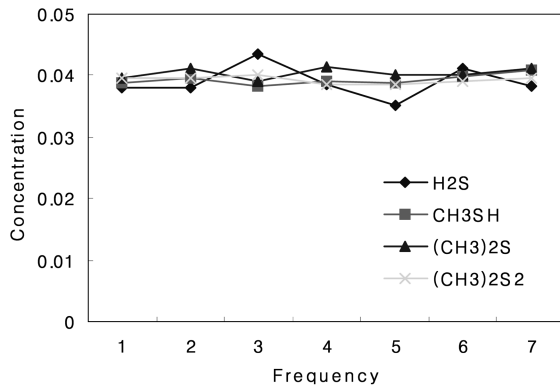


Fig. 8. Stabilities of sulfur compounds according to the injection times.

프로 Fig. 8에 나타내었다.

본 연구결과 신뢰구간 99%의 범위에서 $(CH_3)_2S_2$ 가 가장 낮은 0.002 ppb로 나타났으며, CH_3SH 와 $(CH_3)_2S$ 는 0.003 ppb로 나타났고, H_2S 가 가장 높은 0.008 ppb로 확인되었다.

분석된 황화합물의 검출한계는 모두 최소 감지농도¹⁰⁾ (H_2S 0.5 ppb, CH_3SH 0.1 ppb, $(CH_3)_2S$ 0.1 ppb, $(CH_3)_2S_2$ 0.3 ppb) 보다 낮은 농도로 확인되었으며, 본 연구에서 사용된 전처리 및 분석방법이 황화합물을 평가하기 위한 감도를 충족시키는 것으로 확인되었다.

3.3. 검량선의 평가

직선성 평가를 위해 99.999%의 질소에 gas tight

syringe를 이용하여 표준물질을 희석 제조하였으며, 이와 같은 방법으로 제작된 표준시료(0, 3.3, 10, 33 ppb)의 농도 범위에서 r^2 값은 분석대상 모든 황화합물에서 0.99이상의 양호한 결과를 나타내었다. Fig. 9에 검량선 결과를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 preconcentrator의 전처리장비를 이용하여 높은 반응성 및 환경 중 존재하는 미량의 농도로 인하여 분석에 어려움을 겪고 있는 악취 황화합물 4종류(hydrogen sulfide(H_2S), methylmercaptan(CH_3SH), demethyl sulfide($(CH_3)_2S$), and demethyl disulfide($(CH_3)_2S_2$))를 빠르고 정확하게 분석하기 위한 기기적 조건을 정립하는데 중점을 두었다.

Module 1과 module 2를 동시에 작동하여 수분제거와 황화합물의 농축이 동시에 이루어 질 수 있도록 설정하였다. 이것은 기존 휘발성 유기화합물 분석조건 보다 한 단계의 전처리 단계를 줄여 황화합물의 안정된 회수율을 도출할 수 있었다. 특히 황화수소의 회수율을 높이는데 큰 효과가 큰 것으로 확인되었다.

모든 trap에 흡착제를 충전 하지 않은 empty trap을 채택하게 됨으로서 $-180^\circ C$ 의 극저온 농축방식으로 농축 및 열탈착에 따른 이황화메틸의 memory effect 영향을 제거하여 황화합물 전처리 재현성을 높이는 효과를 달성하였다.

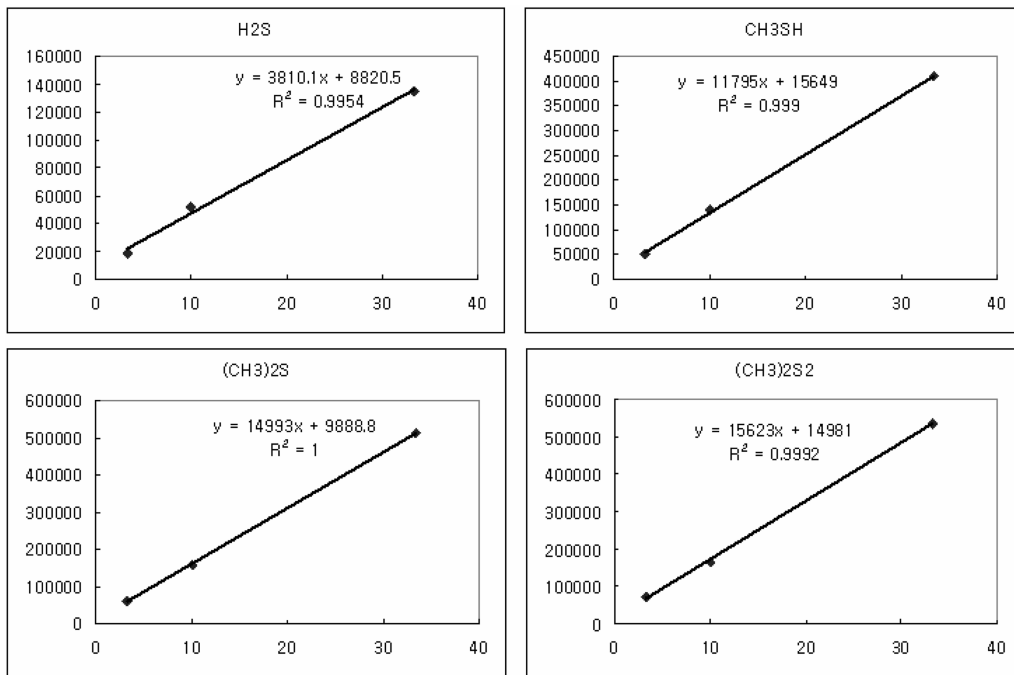


Fig. 9. Calibration plot of sulfur compounds.

상대습도 80% 시료의 경우, 건조 상태 시료에 비해 상대적으로 수분에 의한 황화합물 손실을 확인하였다. 이때 수분의 함유량에 따른 손실의 극복하기 위한 기술적 검토가 향후 필요한 것으로 평가되어 이에 대한 극복의 방안을 검토가 진행 중에 있다.

또한, 본 연구에서는 환경 중 시료의 채취방법에 따른 영향을 완전히 배제하였다. 그러나 황화합물의 경우 높은 반응성으로 인하여 시료 채취방법이 큰 영향을 끼칠 가능성에 대하여 환경대기시료의 채취방법을 고려한 일련의 측정분석방법을 더욱 상세하게 연구할 필요가 있다.

참고문헌

1. 허귀석, 김대원, 윤영경, 정용순, 대기중의 악취성 황화합물분석을 위한 SPME 분석법, 한국대기환경학회, 2000 추계학술대회 논문집.
2. 加藤 龍夫 등(1989) 悪臭の器械測定, 講談社.
3. Oliver, K.D., J.R. Adams, E.H. Daughtrey, W.A. MacClenny, M.J. Young, M.A. Pardce, E.B. Almasi, and N.A. Kirshen (1996) Techniques for monitoring toxic VOCs in Air: sorbent preconcentration, closed cycle cooler cryofocusing, and GC/MS analysis, Environ. Sci. Technol., 20, 1939-1945.

4. Chen, Y.C. and J.G. Lo(1997) Gas chromatographic analysis of atmospheric sulfur compounds using cryogenic sampling and a modified thermal desorber, Anal. Sci., 13, 199-204.
5. 전선주, 허귀석, 캐니스터와 Tedlar-bag 시료채집법을 이용한 대기 중의 휘발성유기황화 합물의 측정, 한국대기환경학회지, 1999, 제15권, 제4호, 417-428.
6. Black, M.S., R.P. Herbst, and D.R. Hitchcock(1978) Solid adsorbent preconcentration and gas chromatographic analysis of sulfur gases, Analyt. Chem., 50(7), 848-851.
7. Nobuo, O., Masahiko, T., Shigeki, D., Daniel, D.C. (2001) Analysis of volatile sulphur compounds in breath by gas chromatography-mass spectrometry using a three-stage cryogenic trapping preconcentration system. Journal of chromatography B, 762, 67-75.
8. James R.K., Das, K.D., Nathan, D.M. (2002) Catalytic oxidation of gaseous reduces sulfur compounds using coal fly ash. Journal of Hazardous materials B95, 81-90.
9. Steudler, P.A. and B.J. Peterson(1985) Annual cycle of gaseous sulfur emissions from a new England Spartina Alterniflora marsh, Atmospheric Environment, 19(9), 1411-1416.
10. 환경부 (2005) 소규모 영세사업장에 대한 악취관리 편람.