

## 환원 황화합물의 열탈착 분석기법에 대한 감도의 경시변화 및 재현성에 대한 연구

홍원필 · 김기현<sup>★</sup>

세종대학교 지구환경과학과

(2009. 10. 15. 접수, 2009. 11. 3. 승인)

### Examination of GC-TD sensitivity for reduced sulfur compounds in relation to temporal stability and reproducibility

One-Feel Hong and Ki-Hyun Kim<sup>★</sup>

Department of Earth & Environmental Sciences, Sejong University, Seoul, Korea

(Received October 15, 2009; Accepted November 3, 2009)

**요약:** 본 연구에서는 GC-PFPD와 열탈착 분석기법을 이용한 환원 황화합물(reduced sulfur compounds: RSC)에 대한 열탈착 검량방식의 시간적 재현성을 기존의 외부 검량기법에 덧붙여, 내부표준시료 기법을 연계하여 평가하고자 하였다. 이를 위하여, 4종류의 악취성 황화합물질( $H_2S$ ,  $CH_3SH$ , DMS, DMDS)과 이들에 대한 내부 표준시료로  $CS_2$ 를 준비하였다. 이들 표준시료는 저농도(10, 20, 50, 100 ppb)와 고농도 그룹(100, 200, 500, 1000 ppb)을 대표할 수 있게 넓은 범위로 준비하였다. 그리고 외부검량(external calibration)방식의 분석 결과를 부피고정방식(fixed standard volume: FSV)과 농도고정방식(fixed standard concentration: FSC)로 비교하였다. 또한, 2차적으로 FSV 방식의 결과에 외부 및 내부 검량기법을 동시에 적용하여 검량방식의 경시변화(안정도)를 평가하였다. 본 실험의 결과, 감도에 대한 경시변화는 FSC 방식에 비해 FSV 방식에서 작게 나타났다. 따라서 RSC 분석에서 FSV방식이 경시변화를 줄여주는데 상대적으로 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 2차적으로 FSV 방식의 결과에 대해 외부 및 내부방식의 감도(기울기 값)를 비교하였다. 이러한 비교를 상대표준편차(RSD)값으로 평가하면, GC-PFPD-TD 시스템의 감도가 비교적 강한 경시변화를 보인다는 것을 알 수 있다. 따라서 이러한 분석기법의 시간적 재현성을 확보하기 위해서는 여러 가지 검정노력이 필요한 것으로 사료된다.

**Abstract:** To learn more about the calibration properties of reduced sulfur compounds (RSCs) by the combination of gas chromatography(GC)-pulsed flame photometric detector (PFPD) and thermal desorption method, a series of calibration experiments were conducted on the basis of both internal and external calibration approaches. For these experiments, gaseous standards of 4 RSCs ( $H_2S$ ,  $CH_3SH$ , DMS, and DMDS) were prepared at two different concentration levels of both low (10, 20, 50, and 100 ppb) and high ranges (100, 200, 500, and 1000 ppb) along with  $CS_2$  as an internal standard. First, the external calibration results were compared between fixed standard volume (FSV) and fixed standard concentration (FSC) method. Secondly, FSV-based calibration results

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-499-915 Fax : +82-(0)2-499-2354

E-mail : khkim@sejong.ac.kr

were compared between external and internal calibration results. As FSV method suffers from sensitivity variations less significantly than FSC, the former is recommended to maintain the consistency in GC-TD sensitivity for RSC analysis. In addition, when the calibration data were examined in terms of RSE between external and internal calibration data, the results were not consistent enough to show improvements in internal method. Hence, diverse efforts are desirable to optimize the reproducibility in terms of GC-TD sensitivity for RSC analysis.

**Key words :** Reduced sulfur compounds, external calibration, internal calibration, internal standard, FSC, FSV

## 1. 서 론

환경대기 중에서 수십~수백 ppt의 극저농도 수준으로도 존재하는 환원황 성분들(reduced sulfur compounds: RSC)에 대한 분석은 아직도 여러 가지 측면에서 분석 오차의 발생 소지가 크다. H<sub>2</sub>S와 같이 반응성이 높고 화학적으로 불안정한 성분들은 채취 및 분석 단계에서 여러 유형의 시료손실 가능성을 배제할 수 없다.<sup>1</sup> 이러한 RSC 분석기법의 특이성을 감안하여, 많은 연구자들이 보다 정확한 정량분석을 확보하기 위한 노력을 다양한 방식으로 시도해 왔다. 이미 시료의 채취 및 보관 단계에서 Tedlar bag의 사용이 다른 채취방식에 비해 상대적으로 안정하다는 사실이 알려졌다.<sup>2</sup> 또한 분석단계에서 pulsed flame photometric detector (PFPD)를 연계한 gas chromatography (GC) 시스템과 같은 방식을 적용할 경우, 기존의 검출방식(flame photometric detector: FPD)에 비해 10~100배 이상으로 감도를 향상시켜주는 것이 가능하다.<sup>3</sup> 그러나 이러한 분석기법도 직선성의 영역이 여타 검출기(예를 들어, flame ionization detector (FID) 방식에 비해) 제한적이어서, 분석가능한 농도의 영역이 한정적인 편이다. 따라서 분석감도에 민감하게 영향을 받는 저농도 시료의 경우, 열탈착(thermal desorption: TD) 기법의 적용이 불가피하다. 따라서 이런 방식을 적용할 경우, ppb 수준 또는 그 이하로 존재하는 환원황 성분을 선별적으로 농축·분석하는 것이 가능하다.<sup>4</sup> 그러나 이렇게 흡·탈착 기법의 적용과 같이 보완적인 분석 단계를 추가하는 일은 여러가지 새로운 유형의 오차를 발생시키는 원인으로 작용할 수 있다.<sup>5</sup>

지난 십여 년간 RSC 성분의 채취, 전처리, 분석에 이르기까지 여러가지 기술적 개선이 이어져 왔다. 그러나 실제로 TD 기법을 적용하여 환경시료를 분석할 경우, 표준시료의 농도선정(고농도와 저농도), 주입방식(보편적인 주입 대비 변형방식의 주입<sup>6</sup>), 검량기준의

선정(fixed standard concentration (FSC) 대비 fixed standard volume (FSV)<sup>7</sup>) 등에 영향을 받는 오차요인은 여전히 중요한 역할을 한다. 본 연구진은 이와 같이 검량의 적용방법과 관련, 세부적인 요인들에 대한 특성을 다양한 방식으로 보고한 바 있다.<sup>6,8,9</sup> 선행 연구들의 연장선상에서 본 연구에서는 RSC 분석에서 열탈착 검량감도의 시간적 안정성을 내부검량 기법과 연계하는 방식으로 조사하였다. 우선 1차적으로 각기 다른 농도대로 준비한 표준시료를 외부검량방식인 농도고정방식(FSC)과 부피고정방식(FSV)을 동시에 고려하는 방식으로 검량의 안정도를 평가하였다. 그리고 2차적으로 FSV에 기초한 외부검량(external standard calibration) 결과를 내부검량(internal standard calibration)의 결과와 연계 비교하는 방식으로 열탈착 기법의 분석감도에 대한 경시적 변화가능성 및 동일 회차의 검량자료들에 대한 재현성의 정도를 비교하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 GC-TD 시스템의 성능을 평가하기 위해, 4종의 악취성 황화합물질(H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, DMS, DMDS)을 주 분석 대상으로 그리고 이들에 대한 internal standard로 CS<sub>2</sub>를 선택하였다. 그리고 주입량과 peak area 간의 관계에 기초한 외부검량(external calibration)자료를 1차적으로 분석하였다.<sup>10</sup> 또한, 2차적으로 외부검량 방식으로 확보한 FSV의 결과에 internal standard로 설정한 CS<sub>2</sub>의 결과를 동시에 적용하는 방식으로 비교하였다. 일반적으로 internal standard를 이용한 검량방식은 기존의 외부 검량 방식에 비해 보다 높은 재현성을 확보하는데 유용한 것으로 알려져 있다. 이미 이러한 방식의 응용은 다양한 분야에서 시도하고 있다. Zn, Cd, Pb, Cu 등의 성분을 internal standard로 선정한 선행연구의 결과, RSD값

Table 1. Basic information on two types of RSC standards used in this study

		Target compounds				Internal STD	
		H <sub>2</sub> S	CH <sub>3</sub> SH	DMS	DMDS	CS <sub>2</sub> <sup>b</sup>	
RSC Primary standard <sup>a</sup> (10 ppm)	MW	34.1	48.1	62.1	94.2	76.0	
	Conc. (ppm)	10.0	9.90	10.0	9.90	20.0	
	Threshold <sup>c</sup>	0.41	0.07	3.00	2.20	210	
RSC working standard	Dillution ratio	Mixing volume (mL)			Total volume	Concentration (ppb)	
		STD-1 <sup>d</sup>	STD-2 <sup>e</sup>	Int. STD	(mL)	Working STD	Int. STD
Low concentration	1000	1	1	1	1000	10	10
	500	2	2	1	1000	20	10
	200	5	5	1	1000	50	10
	100	10	10	1	1000	100	10
High concentration	100	10	10	5	1000	100	100
	50	20	20	5	1000	200	100
	20	50	50	5	1000	500	100
	10	100	100	5	1000	1000	100

<sup>a</sup>Rigas (Korea): 10 ppm, balance gas (N<sub>2</sub>), Lab temp.: 24 °C

<sup>b</sup>CS<sub>2</sub> is an internal standard originally prepared at 262 ppm(from permeation tube) and is used after being diluted into 20 ppm.

<sup>c</sup>Odor threshold (ppb): odor threshold values were measured by the triangle odor bag method (Nagata, 2003).

<sup>d</sup>STD-1 is made as a mixture of H<sub>2</sub>S and CH<sub>3</sub>SH.

<sup>e</sup>STD-2 is made as a mixture of DMS and DMDS.

(%)으로 표현한 재현성이 평균적으로 5~6% 내외로 좋아지는 것으로 나타났다.<sup>11</sup> 또한, solid-phase micro extraction (SPME)를 이용한 VOC 분석의 정도관리에도 내부검량을 다양하게 적용하고 있다.<sup>12</sup> 그러나 internal standard 방식을 적용한 이러한 선행연구들의 대부분은 액상 표준시료의 활용을 기반으로 한다.<sup>13</sup> 그러나 GC/PFPD 시스템과 연계한 황화합물의 선행 연구에서도 기체상 내부표준 방식을 적용한 사례는 찾아 보기 어렵다.<sup>14</sup> 본 연구에서는 4가지 악취항 계열의 분석에 이들과 유사한 황성분인 CS<sub>2</sub>를 internal standard로 적용하여, 다양한 농도대로 준비한 표준시료를 이용하여 이러한 분석기법의 객관성을 평가하기 위한 방법으로 활용해 보았다.

## 2.1. 표준물질

본 연구에서는 주 검량대상으로 4종의 황화합물을 선정하였다. 작업용 표준시료를 만들기 위하여, 4가지 조사대상 RSC의 원표준시료는 모두 10 ppm 수준으로 확보하였다(Rigas, Korea). 그리고 internal standard인 CS<sub>2</sub>성분의 원표준시료는 20 ppm 수준으로 준비하였다. 작업용 표준시료는 원표준시료와 초순수 질소(N<sub>2</sub>)를 1 L Tedlar bag에 희석·주입하는 방식으로 조제하였다. 작업용 표준시료는 TD의 농도대별 특성을

평가하기 위하여 저농도대와 고농도대로 준비하였다. 저농도대 표준시료는 원표준시료를 1000, 500, 200, 100배 희석하여, 각각 10, 20, 50, 100 ppb 수준으로 준비하였다. 이렇게 각기 다른 4가지 농도대의 작업용 시료에 internal standard인 CS<sub>2</sub>는 동일한 농도(10 ppb)를 유지하도록 첨가해 주었다. 또한 고농도 작업용 표준시료는 원표준 시료를 100, 50, 20, 10배 희석하여, 각각 100, 200, 500, 1000 ppb로 제조하였다(Table 1). 또한 internal standard는 동일한 농도로 100 ppb를 유지하게 각각 첨가하여 주었다. 이와 같이, 조사대상 표준시료를 넓은 농도범위로 준비함으로써, TD의 운전조건을 차별화한 상태에서 검량특성을 비교하였다.

## 2.2. 분석시스템의 구성 및 운전

5가지 RSC 성분들에 대한 분석을 위해, PFPD (Model 5380, OI Co., USA)형 검출기를 장착한 GC 시스템(DS 6200, Donam Instrument, Korea)을 사용하였다. 본 연구에 사용한 분석기기의 세부적인 설정 조건은 Table 2에 제시하였다. 본 연구의 특성상 저농도 그룹과 고농도 그룹의 다양한 농도변화를 수용하는 것이 중요하다. 이를 위해, 저농도 그룹의 분석은 GC/PFPD에 TD (Unity, Markes International, Ltd,

Table 2. Compilation of GC/PFPD instrument set-ups and the corresponding experimental conditions employed for RSC analysis in this study

[A] GC system <sup>a</sup>			PFPD		
Injector			(Model 5380, O.I. Analytical, USA)		
off (no temp. control)					
Oven			Column		
initial temp:	80	°C	detector temp.:	250	°C
rate:	20	°C/min	air(1) flow:	10	mL/min
final temp:	200	°C	air(2) flow:	10	mL/min
initial hold	4.5	min	H <sub>2</sub> flow:	11.5	mL/min
final hold	9.5	min	name:	BP-1	SGE
total time:	20	min	film thickness:	5	µm
			length:	60	m
			diameter:	0.32	mm

<sup>a</sup>GC (DS 6200, Donam Instrument, KOREA).

[B] Conditions of AS/TD <sup>b</sup> operation					
cold trap:	Carbopack B+Silica Gel = 1.5 : 2.5 volume ratio				
split ratio:	10:1		trap low:	-15	°C
split flow:	15.0	mL/min	trap high:	250	°C
hold time:	5.0	min	flow temp:	80	°C

<sup>b</sup>TD (UNITY, Markes International, Ltd., UK).

UK) 시스템을 조합하여, 저농축을 유도하는 방식으로 분석하였다. 이러한 방식은 극미량 RSC 성분의 정량분석에 높은 효율을 보이는 것으로 알려져 있다.<sup>15</sup> 우선적으로 4가지 농도대의 저농도 표준시료 그룹(10, 20, 50, 100 ppb)의 분석을 위해, TD의 운전조건을 10 mL/min으로 고정하였다. 이러한 조건에서 모든 표준시료의 주입을 5단계(1, 2, 3, 4, 5 min)로 설정하여, 주입함으로써 각 표준시료별로 5점 검량도를 도출하였다. 이러한 실험방식을 적용하여 검량특성의 차이를 비교하는 방법은 이미 선행연구를 통해 발표한 바 있다.<sup>16</sup> 또한 고농도 그룹의 경우, 소량의 시료를 주입해야 한다는 점을 감안하여, AS/TD 시스템의 운전조건을 변형 적용하는 방식으로 접근하였다. 일단 AS/TD에 N<sub>2</sub> 백업 가스를 40 mL/min 유속으로 흘려주도록 설정하였다. 이러한 조건에서 N<sub>2</sub>를 2분간 흘려주면서 고농도의 표준시료를 AS의 multistream 라인 상에 주사기를 이용하여 100~500 µL 규모로 주입하였다(modified TD injection method<sup>6</sup>). 이 때, 각 농도대별 시료에 대한 주입 부피를 1, 2, 3, 4, 5 mL까지 단계별로 늘려줌으로써, 5점 검량 자료를 확보하였다(Table 3).

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 저농도 그룹(10~100 ppb)과 고농도 그룹(100~1000 ppb)으로 구분하여 준비한 표준시료들을 이용하여, GC-TD 분석기법에 대한 개별 RSC의 검량특성을 평가하였다. 이 때 검량방식의 안정도를 감도의 경시변화라는 관점에서 판단하기 위하여, Table 3에 제시한 것과 같이 두 가지 농도 범위의 표준시료를 여러 가지 기준으로 비교 가능한 검량실험을 총 3회에 걸쳐 시차를 두고 반복하였다(2009년 6월 24일부터 7월 29일). 이러한 결과에서 도출한 각 검량방식의 기울기 값을 시간의 변화에 대비하여 비교하는 방식으로 재현성을 평가하였다. 실제 이러한 경시변화의 영향으로 동일한 성분에 대하여 농도나 주입부피를 다양한 조건으로 변화시켜 주면서 반복 실험한 결과가 실험 차수에 따라 감도의 변화가 비교적 큰 폭으로 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 감도의 경시적 변화규모는 3차례의 실험 결과 중 기울기값의 최대치를 최소치로 나누어 주는 방식으로 간단하게 비교할 수 있다. 모든 분석기준을 감안해도 H<sub>2</sub>S의 감도변화가 가장

Table 3. An experimental design for RSC calibration experiments using standards prepared at two different concentration levels\*

A. Low concentration standard <sup>a</sup> (Normal TD injection)					B. High concentration standard <sup>b</sup> (Modified TD injection)				
Sample No.	Sampling concentration		Total loading Volume (mL)	Quantity (pmol)	Sample No.	Sampling concentration		Total loading Volume (mL)	Quantity (pmol)
	(ppb)	nmol/L				(ppb)	nmol/L		
1	10	0.41	10	4.12	1	100	4.12	1	4.12
			20	8.23				2	8.23
			30	12.4				3	12.4
			40	16.5				4	16.5
			50	20.6				5	20.6
2	20	0.82	10	8.23	2	200	8.23	1	8.23
			20	16.5				2	16.5
			30	24.7				3	24.7
			40	32.9				4	32.9
			50	41.2				5	41.2
3	50	2.06	10	20.6	3	500	20.6	1	20.6
			20	41.2				2	41.2
			30	61.8				3	61.8
			40	82.3				4	82.3
			50	103				5	103
4	100	4.12	10	41.2	4	1000	41.2	1	41.2
			20	82.3				2	82.3
			30	124				3	124
			40	165				4	165
			50	206				5	206

<sup>a</sup>TD operating flow rate = 10 mL/min<sup>b</sup>TD operating flow rate=40 mL/min and back up gas loading time=2 min

\*Experiment date: 1st=2009-6-24, 2nd=2009-07-02, 3rd=2009-07-27.

Table 4. Comparison of RSC calibration reproducibility by relative standard deviation (RSD (%)) of response factors derived by 3 types of calibration

Low concentration (10, 20, 50, and 100 ppb)																
Calibration method	H <sub>2</sub> S				CH <sub>3</sub> SH					DMS				DMDS		
	1 st	2 nd	3 rd	avg <sup>a</sup>	1 st	2 nd	3 rd	avg	1 st	2 nd	3 rd	avg	1 st	2 nd	3 rd	avg
FSC	35.6	28.4	20.0	28.0	22.2	27.5	20.5	23.4	17.0	25.2	18.6	20.3	10.8	18.2	19.1	16.0
FSV - External	9.23	5.38	22.8	12.5	2.38	1.89	6.72	3.66	1.85	3.17	6.05	3.69	2.09	5.50	15.4	7.66
FSV - internal	11.9	7.34	23.9	14.4	7.97	11.8	8.83	9.52	7.44	12.7	9.45	9.86	5.74	12.8	16.6	11.7
High concentration (100, 200, 500, and 1000 ppb)																
Calibration method	H <sub>2</sub> S				CH <sub>3</sub> SH					DMS				DMDS		
	1 st	2 nd	3 rd	avg	1 st	2 nd	3 rd	avg	1 st	2 nd	3 rd	avg	1 st	2 nd	3 rd	avg
FSC	17.4	8.97	41.6	22.7	28.9	13.0	33.9	25.3	10.7	12.9	31.3	18.3	12.9	8.63	14.7	12.1
FSV - External	19.5	18.9	20.5	19.6	13.3	19.4	18.9	17.2	22.1	20.0	11.5	17.9	21.6	17.8	4.27	14.6
FSV - internal	16.6	7.56	50.0	24.7	27.3	7.04	49.6	28.0	10.0	6.81	44.0	20.3	8.85	8.98	37.6	18.5

<sup>a</sup>Representative RSD value for a given compound.

심하다는 점을 감안하여 H<sub>2</sub>S 성분을 중심으로 각 농도 그룹별 최대 농도대(저농도 그룹: 100 ppb 또는 고농도 그룹 1000 ppb) 또는 최대 주입부피(저

농도 그룹: 50 mL 또는 고농도 그룹: 5 mL)에서 확보한 3차례 반복실험의 감도 변화율을 살펴보았다. Table 4의 H<sub>2</sub>S 결과에 최대기울기/최소기울기

비를 적용할 경우, FSC 방식의 저농도 그룹에서는 1.44배(139326(최대기울기값)÷96473(최소기울기값)), 고농도 그룹에서는 2.42배로 나타났다. 외부검량방식인 FSV 방식에서는 각각 1.38배와 2.97배, 그리고 내부검량방식에서는 각각 2.01배와 2.28배로 나타났다. 이와 같이 동일한 농도(FSC 방식)나 주입 부피대(FSV 방식)를 기준으로 시차를 두고 검량을 할 때, 시간의 경과(실험의 차수)에 따라 그 기울기 값의 변화가 약 1.5배~3배까지 큰 폭으로 나는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 각 검량방식을 적용하여 확보한 기울기 값들을 실험 차수를 기준으로 묶어준 후, 동일 실험차수의 결과들(기울기값)에 대한 검량기준별 RSD 값(%)을 구하는 방식으로 감도의 안정성(재현성)을 평가하였다.

### 3.1. 외부검량 결과의 비교

이렇게 확보한 자료는 우선 외부검량의 관점에서 FSC와 FSV로 구분한 조건으로 검량특성을 평가하였다. 또한 3회에 걸쳐 확보한 검량 기울기 값들을 두 가지 외부검량 조건(부피나 농도)으로 실험차수별 구분이 가능하게 Fig. 1~4까지 제시하였다. Fig. 1에는 FSC 방식으로 저농도 그룹을 분석한 결과 그리고 Fig. 2에는 FSC 방식으로 고농도 그룹을 분석한 기울기 값들을 사용한 표준시료의 농도에 대비하여 각각 제시하였다. 그리고 이때, 3차례 실험별 기울기 값의 변화 추이를 동시에 구분 가능하게 제시하였다. 그리고 FSV방식의 검량 기울기 값의 변화 추이는 Fig. 3(저농도 그룹)과 Fig. 4(고농도 그룹)로 각각 분리·제시하였다. 이 들 FSC와 FSV 방식의 세부적인 결과는 각각 Table 4에 총괄적으로 정리·제시하였다. FSC방

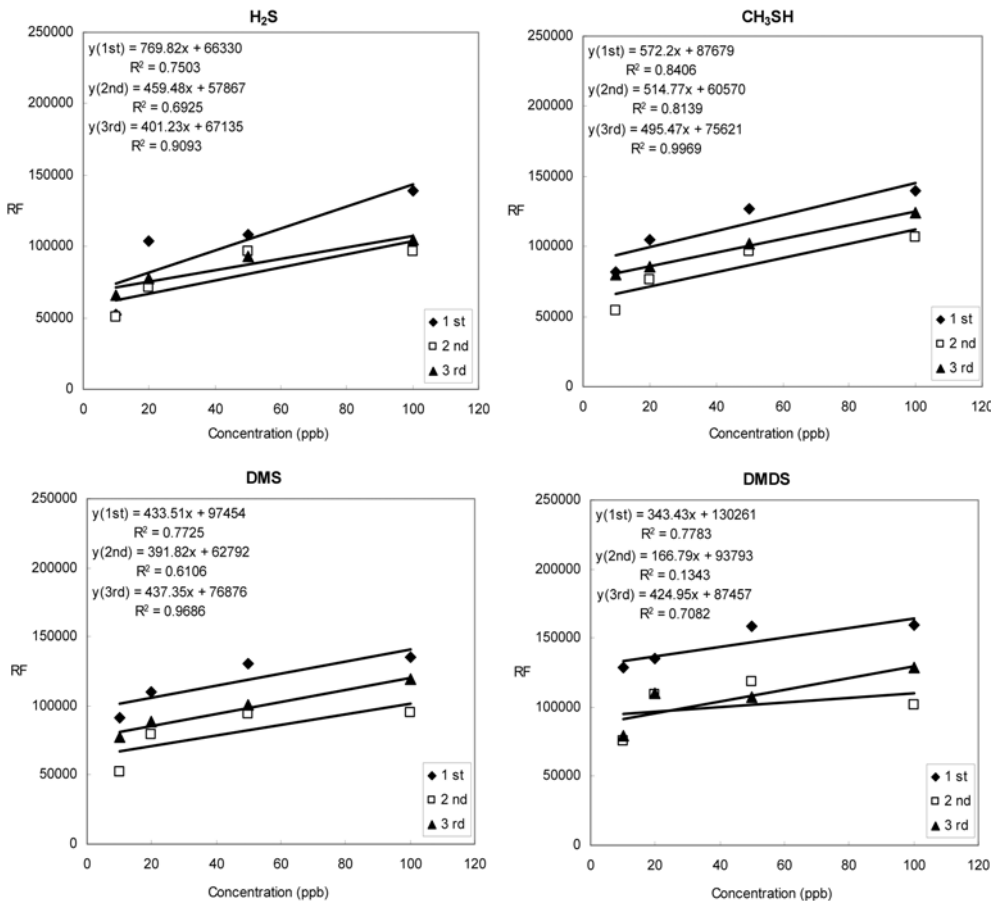


Fig. 1. Comparison of FSC-based calibration results (response factor: RF) of low concentration standard (10, 20, 50 and 100 ppb) as a function of standard concentration.

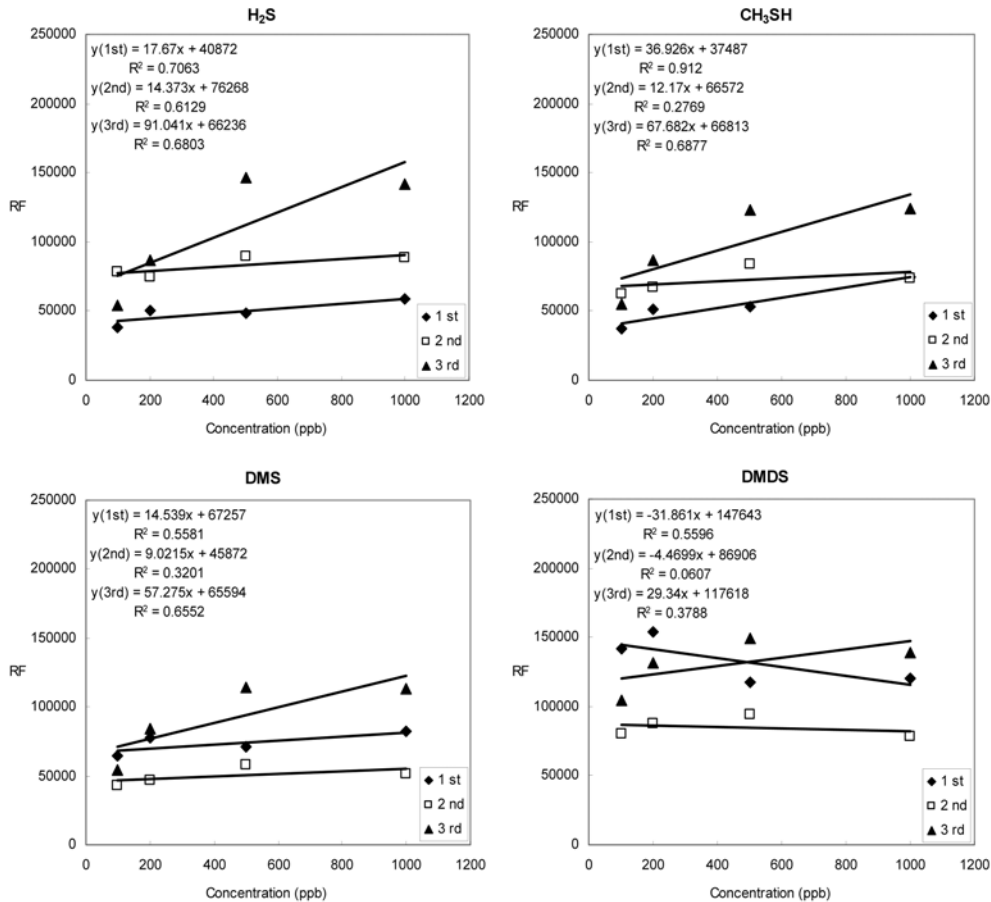


Fig. 2. Comparison of FSC-based calibration results (response factor: RF) of high concentration standard (100, 200, 500 and 1000 ppb) as a function of standard concentration.

식을 적용한 검량결과, 농도가 증가할수록 검량선의 기울기가 비교적 완만하게 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다. 대표적으로 H<sub>2</sub>S성분의 경우, 저농도 그룹 1차 실험에서는 약 160%, 고농도 그룹 3차 실험에서는 162% 수준으로 기울기 값이 커지는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 저농도 RSC를 FSC 방식으로 분석할 때, (표준)시료의 농도증가가 감도의 증가를 유도하는 요인으로 작용할 수 있다는 선행연구의 결과와 상당부분 일치한다.<sup>7</sup> 그러나 FSV 방식을 적용한 선행연구에서 주입부피의 증가에 따른 감도의 증가가 뚜렷한 데 반해, 본 연구에서는 주입부피의 증가에 따른 성분별 증감의 경향이 다양하게 나타났다. 이러한 결과는 주입부피의 설정범위와 같은 차이가 FSV의 결과에 다양하게 반영되는 것으로 해석할 수 있겠다. 따라서 보다 포괄적 범위에서 이러한 변수들의 관계

를 정의하기 위한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

Table 4에는 총 3회에 걸쳐 2가지 다른 검량방식(FSV와 FSC)으로 확보한 각각의 실험의 결과를 실험차수를 기준으로 구분하여 결과를 나열하였다. 이들 자료를 각 실험차수별로 4가지 농도대(FSC)별로 또는 5가지 주입 부피(FSV)별로 개별 성분의 기울기값을 묶은 후, 이들에 대한 일관성의 판단근거로 상대표준편차(relative standard deviation: RSD)값을 산출하였다. 그리고 개별성분에 대해 1, 2, 3 차수별로 구한 RSD값들을 다시 취합하여 각 성분을 대표하는 RSD값을 산출하였다. 즉, 경시변화가 감도의 변화를 야기한다는 점을 감안하여, 경시변화의 요인을 최대한 배제하기 위하여 가장 결과가 일치하기 쉬운 차수별 결과로부터 확보한 RSD로 GC-TD 방식의 재현성을 비교하고자 하였다. 우선 저농도 그룹에서 FSC 방식의 경우,

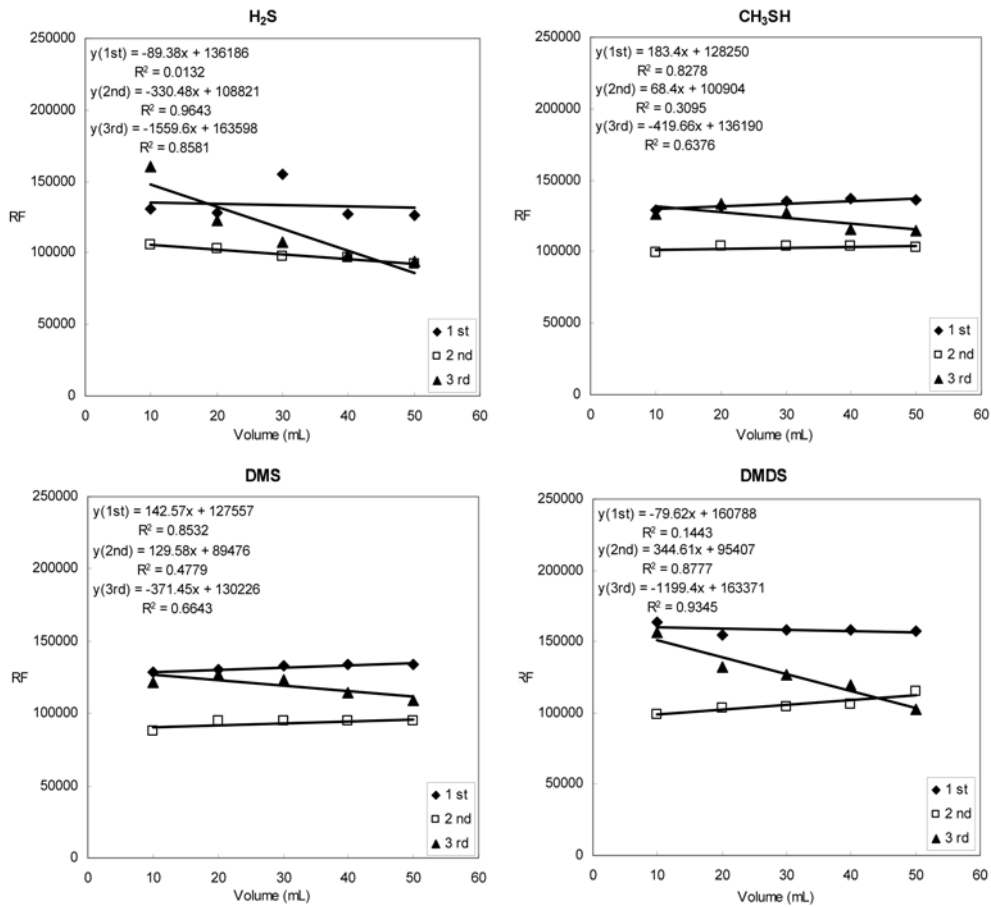


Fig. 3. Comparison of FSV-based calibration results (response factor: RF) of low concentration standard (10, 20, 50 and 100 ppb) as a function of sample loading volume.

개별 성분별 대표 RSD값을 구한 결과를 보면 H<sub>2</sub>S=28.0%, CH<sub>3</sub>SH=23.4%, DMS=20.2%, DMDS=16.0%로 나타났다. 4가지 성분의 대표 RSD를 모두 합하여 구한 FSC 방식의 총평균 값은 22.0(±2.52)%로 제시되었다. 이와 같은 기준들을 FSV 방식에도 동일하게 적용할 경우, 개별성분 별로 각각 H<sub>2</sub>S=11.1%, CH<sub>3</sub>SH=3.28%, DMS=3.3%, DMDS=6.86%로 나타났다. 따라서 FSV 방식의 총 평균은 6.1(±1.86)%로 개별성분 별로 또는 4가지 성분의 총합으로 비교해 보아도 FSC 방식에 비해 동일차수의 검량에서 감도의 변화가 안정적이란 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 PFPD의 감도가 시간의 경과에 따라 불규칙하게 변화함에도 불구하고, 동일한 차수(또는 같은 시간 범위대)에서 분석할 때, FSV 방식의 결과가 가장 중요한 비교기준인 시료 주입부피의 변화에 크게 영향받지 않고 일관성이 있는 결과를 산출할 수 있다는 것을 보

여준다.

이러한 두 가지 검량 방식에 따른 비교를 고농도 표준시료의 결과에 적용해 보았다. 고농도 그룹에서의 FSC방식의 경우, 개별 성분별로는 H<sub>2</sub>S=22.6%, CH<sub>3</sub>SH=25.2%, DMS=18.3%, DMDS=12.1%로, 4가지 성분을 모두 합하여 구한 총 평균 재현성 값은 19.6(±2.88)%로 나타났다. FSV방식의 RSD값을 각각 H<sub>2</sub>S=17.6%, CH<sub>3</sub>SH=15.4%, DMS=16.0%, DMDS=13.0%로 나타났다. 따라서 총 평균은 15.5(±0.94)%로 나타났다. 고농도 그룹에서도 마찬가지로 FSV방식으로 검량한 기울기 값의 차수별 재현성이 상대적으로 안정적으로 나타났다. 그러나 이들 결과는 저농도 그룹의 결과에 비해 전체적으로 RSE값이 보다 높고 안정도가 떨어진 것이다. 그리고 FSV와 FSC 방식과의 차이도 상대적으로 근소한 수준으로 나타났다. 또한, DMDS성분의 경우에는 오히려 FSV방식의 재현성이 상대적으로 떨어지

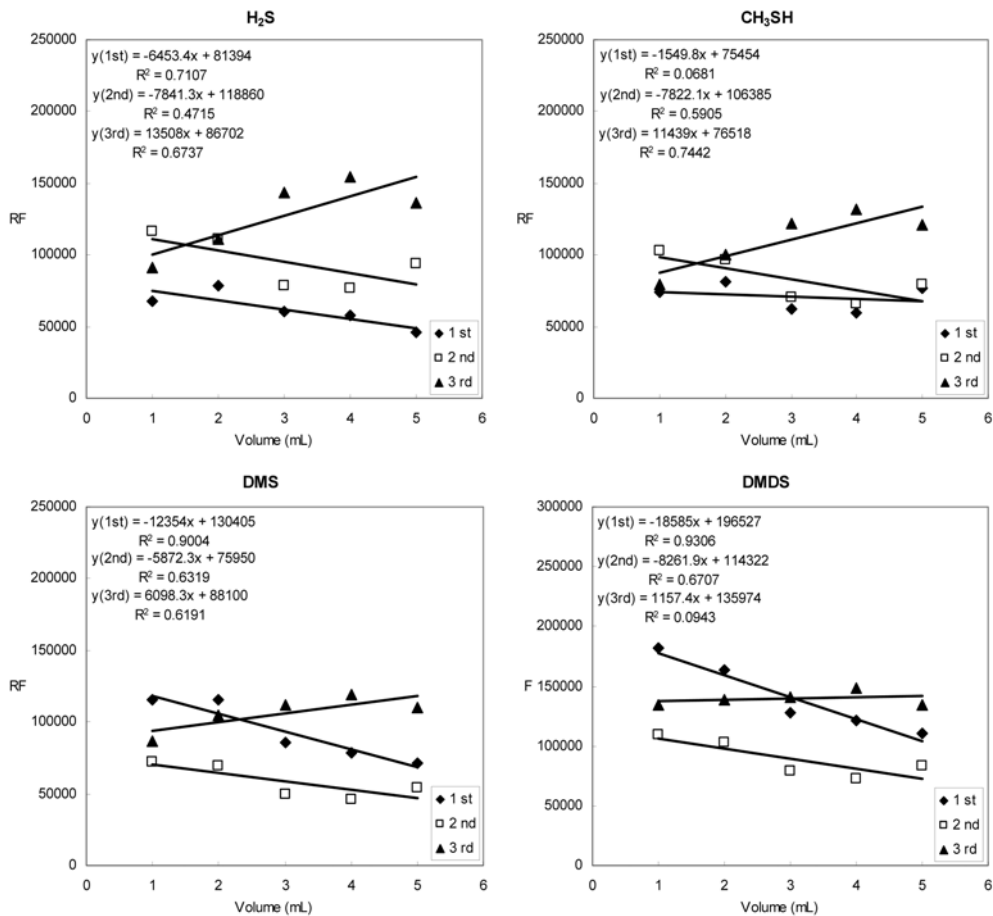


Fig. 4. Comparison of FSV-based calibration results (response factor: RF) of high concentration standard (100, 200, 500 and 1000 ppb) as a function of sample loading volumes.

는 것으로 나타났다.

이러한 결과는 고농도 시료의 분석을 위해 변형 주입방식을 적용하여 분석할 때, 시료의 주입부피 조건을 과다하게 설정한 문제점을 반영한 것이 아닌가 의심할 수 있다. 선행연구에서 변형주입의 적용은 multistream라인으로 최소부피(예, 수백  $\mu\text{L}$  이하)의 시료를 주입하는 방식을 유지해 주었다. 본 연구에서 주사기 주입부피로 1~5 mL 수준으로 높게 설정하였기 때문에 수백  $\mu\text{L}$  수준으로 고농도 주입기준을 설정한 선행연구의 결과들에 비해 상대적으로 재현성이 떨어진 것으로 보인다.<sup>17</sup> 따라서 본 연구에서는 고농도 표준시료들에 대한 검량실험에서 저농도 시료의 주입량의 수준과 유사하게 맞추어 주기 위해, RSC의 절대주입부피를 인위적으로 과다하게 설정한 데 따른 부차적인 문제를 반영한 결과로 사료된다. 따라서 이

러한 부분에 대해서는 추가적인 연구를 통해 세부적인 검증이 필요한 것으로 사료된다. .

### 3.2. 내부 검량결과의 비교

본 연구에서는 검량방식의 안정도를 평가하기 위하여 2차적으로 외부검량방식과 내부검량방식의 차이에 기초하여 열탈착 기법의 재현성을 평가하고자 하였다. 이러한 비교는 internal standard로 설정한 CS<sub>2</sub>의 주입량을 내부검량의 원리에 맞게 항상 동일한 주입부피에서 동일한 양으로 주입한 FSV 방식의 결과에 국한하여 조사할 수 있다(FSC 방식의 경우, 주입부피의 변화에 따라 CS<sub>2</sub>의 양도 같이 비례적으로 변화하기 때문에 이러한 기준을 적용하여 비교하는 것이 불가능하다). 내부 및 외부표준물질을 이용한 검량결과를 비교하기 위해, 각 주입 부피 별 peak area값과 주입

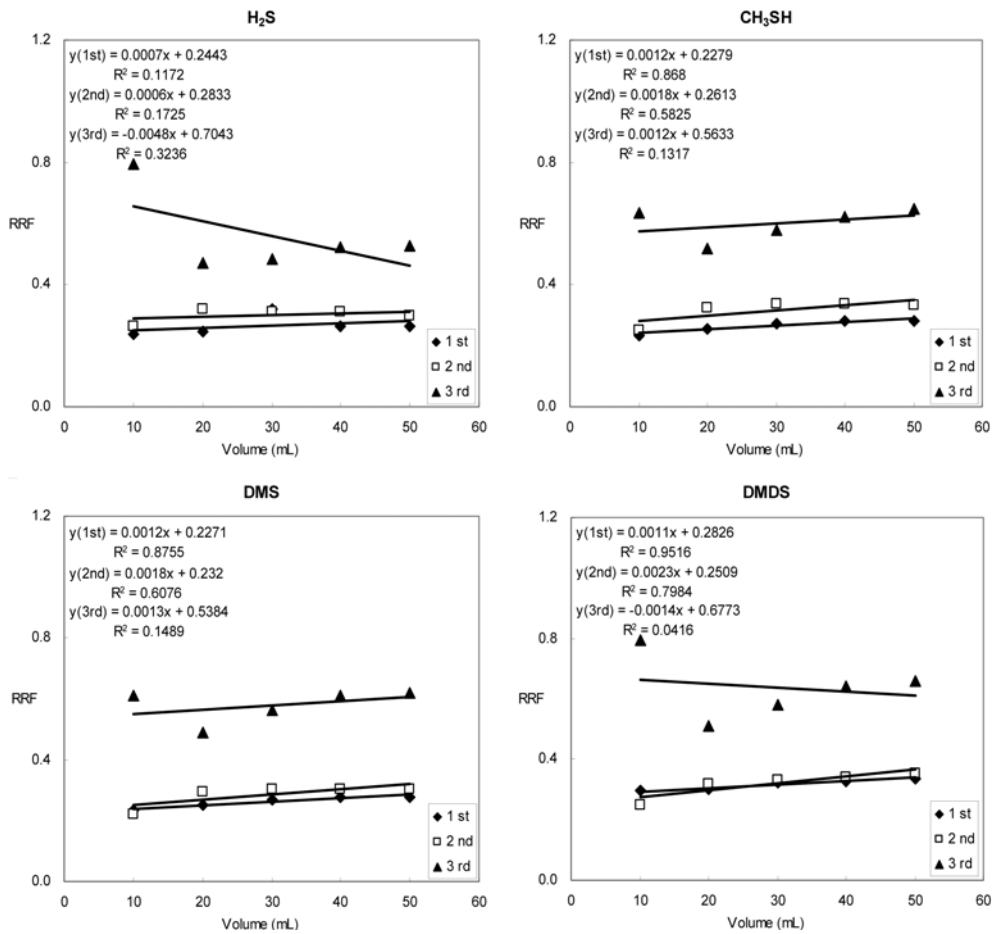


Fig. 5. Comparison of internal calibration results (relative response factor: RRF) of low concentration standard (10, 20, 50 and 100 ppb) as a function of sample loading volumes.

절대량(ng)을 이용하여 1, 2, 3차의 각 실험에 대한 외부검량방식의 기울기 값을 internal standard로 설정한 CS<sub>2</sub> 성분의 상응한 결과로 나누어 주는 방식으로 내부검량결과(relative response factor: RRF)를 도출하였다. 또한 이러한 방식으로 구한 검량 기울기 값의 비교가 용이하도록 그 결과를 Fig. 5와 6에 제시하였다.

앞서 3.1절의 비교방식을 적용한 결과 우선 저농도 그룹의 경우, H<sub>2</sub>S=12.9%, CH<sub>3</sub>SH=8.52%, DMS=8.82%, DMDS= 10.5%로 나타났다. 4가지 성분을 모두 합하여 구한 총 평균 재현성 값은 10.2 (±1.0)%에 해당한다. 이러한 결과는 FSV방식을 적용한 외부검량방식의 RSD값에 비해 개별성분별로 1.72~5.52%, 그리고 4가지 성분의 총 평균에서는 4.04% 정도 높은 수준에 해당한다. 따라서 상대적으로 재현성이 저하된 것으로 판정할 수 있다. 이러한 비교를 고농도 그룹의 결과에

확장할 경우, 개별 성분별로 각각 H<sub>2</sub>S=22.2%, CH<sub>3</sub>SH=25.0%, DMS=18.1%, DMDS=16.5% 그리고 4가지 성분을 모두 합하여 구한 값은 20.4 (±1.92)%로 나타났다. 고농도 그룹의 결과 역시, 외부검량방식에 비해 개별성분별로 2.16~9.62% 그리고 4가지 성분의 총평균에서는 4.92% 정도 높은 RSD값을 기록하였다. 따라서 본 연구에서 의도한 GC-TD 시스템하에서의 개별 RSC의 분석 중 내부검량방식을 통한 재현성의 향상은 기대에 미치지 못한 결과로 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 4가지 환원 황화합물을 대상으로 열탈착 검량방식의 차이에 따른 감도특성을 경시적 안정도(temporal stability) 또는 동일 차수 실험의 재현성

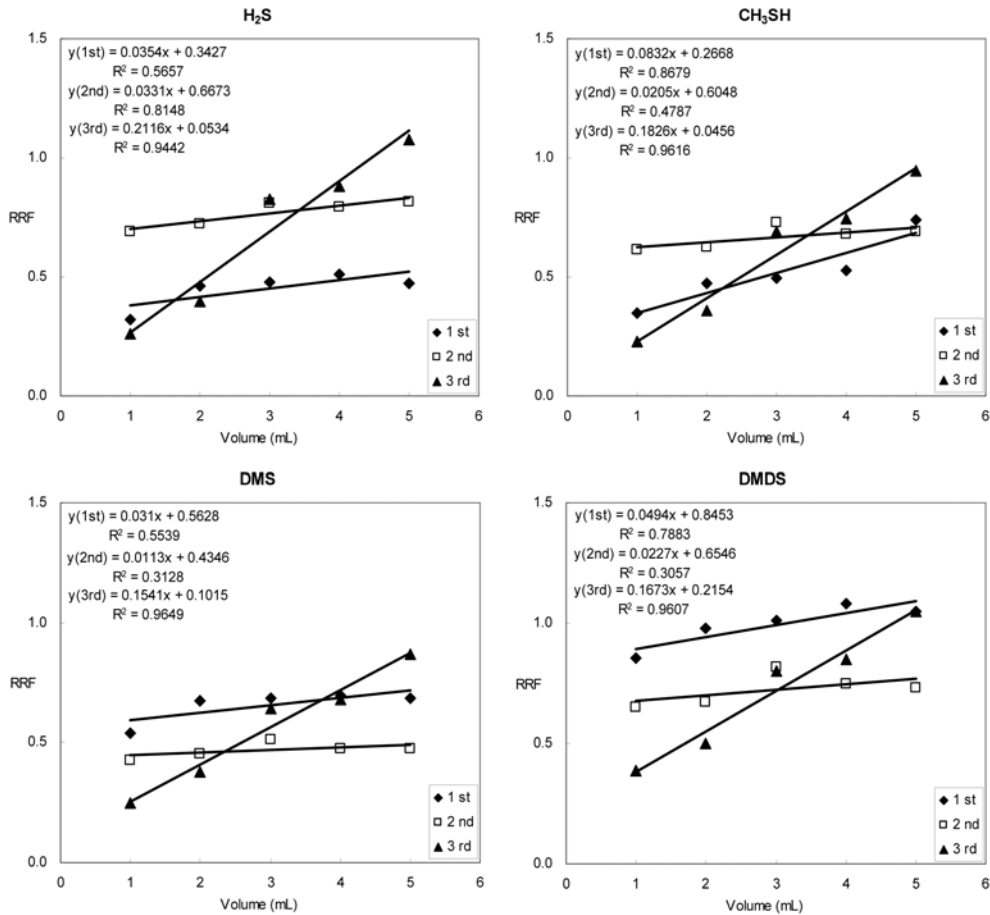


Fig. 6. Comparison of internal calibration results (relative response factor: RRF) of high concentration standard (100, 200, 500 and 1000 ppb) as a function of sample loading volumes.

(reproducibility)을 기준으로 평가하고자 하였다. 이를 위하여, 농도고정방식(FSC)과 부피고정방식(FSV)의 2가지 검량기준을 적용하여 외부 검량(external standard calibration)결과를 분석하였다. 그리고 이에 덧붙여 FSV 방식으로 산출한 결과를 CS<sub>2</sub> internal standard를 중심으로 정리한 후, 외부 검량방식에 대비한 내부 검량방식(internal standard calibration)으로 비교하였다. 이러한 비교결과를 생성하기 위하여, 저농도 그룹(10~100 ppb)과 고농도 그룹(100~1000 ppb)의 2가지 농도대의 기체상 표준시료를 준비, 이를 각각 normal TD method와 modified TD injection method로 GC/PFPD 시스템에 주입하여 분석하였다. TD 분석 방식의 경시변화 요인을 평가하기 위하여, 동일한 조건에서 총 3회에 걸쳐 반복적으로 실험을 수행하였다.

우선 외부검량에 해당하는 FSC 방식과 FSV 방식

의 결과를 비교할 경우, FSC 방식에서는 농도가 증가할수록 검량선의 기울기가 넓은 범위로 증가하였다. 반면에 FSV방식에서는 주입부피의 증가에 검량선의 기울기가 일정한 방향으로 증감을 보이는 대신 불규칙한 양상을 보였다. 그러나 동일한 실험차수 내에서 각각의 기준에 대한 감도의 변화는 FSC 방식보다 FSV 방식이 더 안정적으로 나타났다. 그 다음으로 외부 및 내부 검량방식의 차이를 기준으로 검량감도의 안정성을 평가해 보았다. 그 결과, 저농도 및 고농도 그룹 모두에서 내부검량방식의 RSD값이 외부검량방식에 비해 2% 수준으로 높게 나타났다. 따라서 외부 검량방식이 오히려 내부검량방식에 비해 상대적으로 안정적인 검량결과를 보였다. 결과적으로 TD분석의 재현성을 향상시키기 위해서 보다 적절한 내부표준시료를 찾아 볼 필요가 있다. 본 실험에서는 이러한 연

구결과를 감안할 때, 적절한 내부표준시료의 선택 유무, 본 연구에서 설정한 표준시료의 농도조건의 문제점, TD의 운전조건 등과 같은 요인들이 객관적인 비교를 도출하기 어려운 조건으로 기능하였을 가능성을 배제할 수 없다. 따라서 후속적으로 이러한 여러 가지 조건들을 동시에 고려·조절하며 추가적인 연구를 진행 할 필요가 있을 것으로 사료된다. 본 연구에서 확인한 것과 같이 PFPD를 운전하는 과정에서 기기의 감도가 심한 경시변화를 나타낼 때, 분석감도의 안정성 또는 재현성을 확보하기 위하여 여러가지 검정노력이 필요한 것으로 사료된다. 그리고 TD 조건을 설정할 때, 내부표준시료의 선택이나 검량기준을 적절하게 선택하기 위해 보다 많은 연구가 필요할 것으로 보인다.

### 참고문헌

1. A. T. Nielsen and S. Jonsson, *J. Chromatography A*, **963**, 57-64(2002).
2. 전선주, 허귀석, 한국대기환경학회지, **15**(4), 417-428(1999).
3. K. H. Kim, H. Swan, Z. H. Shon, G. Lee, J. Kim and C. H. Kang, *Chemosphere*, **54**(4), 515-526(2004).
4. W. C. Kuster and P. D. Goldan, *Environ. Sci. Technol.*, **21**(8), 810-815(1987).
5. 최여진, "대기 중 VOC와 악취성 환원황화합물의 관측기술에 대한 연구," 세종대학교 석사학위논문, (2004).
6. K. H. Kim, *J. Separation Sci.*, **31**(10), 1761-1768(2008).
7. 이기환, 김기현, 한국냄새환경학회지, **6**(3), 183-193(2007).
8. 김기현, 오상인, 최여진, 최규훈, 주도원, 한국대기환경학회지, **19**(6), 679-687(2003).
9. S. K. Pandey and K. H. Kim, *Analytica Chimica Acta*, **615**(2), 165-173(2008).
10. M. Eriksson, J. Fäldt, G. Dalhammar and A. K. B. Karlson, *Chemosphere*, **44**(7), 1641-1648(2001).
11. R. J. C. Brown, M. R. Roberts and D. J. L. Brett, *Analytica Chimica Acta*, **635**, 1-5(2009).
12. R. J. Bartelt and B. W. Zilkowski, *Anal. Chem.*, **72**, 3949-3955(2000).
13. J. Malicki, A. Montusiewicz and A. Bieganowski, *Wat. Res.*, **35**(9), 2333-2335(2001).
14. H. Sela, Z. Karpas, M. Zoriy, C. Pickhardt and J. S. Becker, *International Journal of Mass Spectrometry*, **261**, 199-207(2007).
15. J. R. Fernndsz, R. Pereiro and A. S. Medel, *Analytica Chimica Acta*, **471**, 13-23(2002).
16. 홍원필, 김기현, 한국냄새환경학회지, **7**(4), 238-245(2008).
17. 김기현, 한국냄새환경학회지, **7**(3), 170-178(2008).