

PA14) 대기중의 악취성 황화물분석을 위한 SPME 분석법 Analysis of Odorous Sulfur compounds in Air by Solid Phase Microextraction

허귀석·김대원*·윤영경·정용순*

한국표준과학연구원 유기분석그룹 *충북대학교 화학과

1. 서 론

대기중의 황화합물 분석은 현행 우리나라 악취공정시험법에 고시되어 있으나 복잡한 농축장치를 필요로 하고 조작법이 복잡하고 시간이 많이 소요된다. 특히 황화합물은 주요 악취물질로서 대기오염을 일으키고 있으며, 극미량에서(ppb) 악취를 발생시키는 악취물질임에도 불구하고 분석방법 및 정확도에 많은 문제점을 갖고 있다. 본 연구에서는 황화물 시료농축이 간단하며, 직접 주입, 분석할 수 있는 SPME(Solid-phase microextraction)을 이용하여 황화물을 신속하게 분석할 수 있는 분석법을 개발하고자 하였다. 분석방법에 대한 분석재현성, 분석한계를 조사하였으며, 이 분석방법이 대기중 황화물분석 방법으로 활용될 수 있도록 분석법을 확립하고자 하였다

2. 연구 방법

본 연구에서는 직접 제조한 황화물 혼합 표준가스(H₂S, MeSH, MeSMe, MeSSMe)를 사용하여 분석법 개발을 수행하였다. 혼합 표준가스를 희석하여 ppb농도에서 실험을 수행하였다. 실온에서 시료채취, 농축 및 정성, 정량과정이 이루어지게 하였고, 동시에 각종 황화합물이 분리될 수 있도록 분석조건을 설정하였다. 검출한계는 우리나라에서 실행되고 있는 악취물질 규제기준 하한치까지 검출할 수 있도록 GC-MS와 GC-AED(Atomic Emission detector)에 의한 고감도 분석법을 사용하였다. 황화물은 특히 화학 반응성이 큰 관계로 담는 용기의 재질이 분석결과에 많은 영향을 준다. 그러므로, 본 연구에서는 황화물에 대한 반응성이 적은 Tedlar bag을 시료 용기로 사용하였다. SPME 농축법을 사용함으로써 복잡하고 불편한 저온조건이 아닌 실온에서 황화물을 농축, 분석 할 수 있게 하였다. 정성, 정량분석은 GC/MS의 TIC와 SIM mode를 사용하였으며, 최적 분석조건(SPME fiber의 최적흡착 평형시간의 결정, 용기내의 시료감소율)을 설정하였다. 또한 GC-AED을 이용하여 직선성과 재현성을 확인하였다. 최적화된 분석조건을 실제 대기 시료의 분석에 적용하여 효율적인 분석법으로서의 가능성을 점검하였다.

GC-MS 와 GC-AED 분석조건은 다음과 같다.

Varian Saturn and HPMSD

GC column : DB-1 (60 m × 0.32 mm × 1 μm)

Temperature : 40 °C (4 min) - 7 °C/min - 190 °C - 10 °C/min - 250 °C

MS Ion source temp : 190 °C

EI : 70 eV

HP 6890 GC with G2350 AED

GC column : Chrompak CP-Sil 5cb 30m × 0.53mm i.d., 5.0um film thickness

Temperature oven : 30 °C(isothermal), injector : 250 °C

Column flow rate : 5 mL/min, Split ratio : 10 : 1

3. 결과 및 고찰

위의 분석조건에서 Sulfur 화합물은 성분에 따라 2-13 % 의 재현성을 나타내었으며, 좋은 직선성을 보여 주었다(그림 1). SPME의 fiber의 coating 물질의 종류에 따른 흡착 효율의 차이를 보였으며, PDMS에 Carboxen이 코팅된 fiber가 가장 좋은 흡착효율을 나타내었다. 흡착시간은 15분 정도에서 흡착 평형에 도달되었으며, 탈착도 3분안에 모두 일어났다. 위 혼합 표준물질은 희석 후 저농도(10 ~ 100 pp)에서 농도변화가 30% 이내 였으며, 초기 농도 변화 후에는 이 범위에서 3 일간 안정하였다.

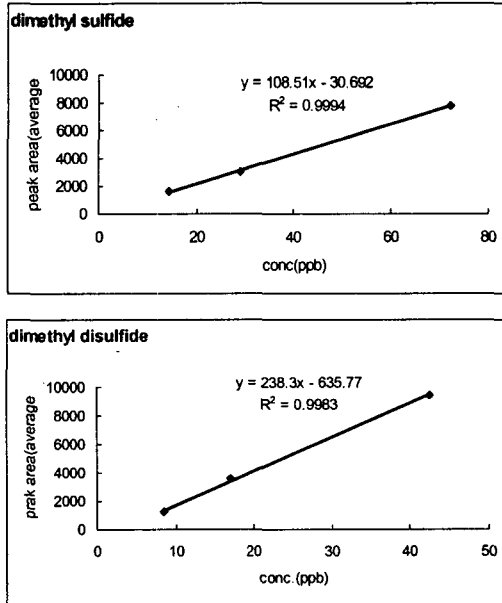


Fig. 1. SPME calibration curve for dimethyl sulfide and dimethyl disulfide

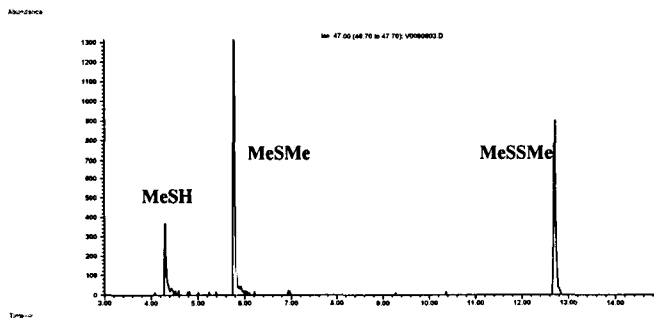


Fig. 2. GC-MS chromatogram of ppb sulfur standard mixture.

참 고 문 헌

1. 전선주, 허귀석(1999), "캐니스터와 Tedlar-bag 시료채집법을 이용한 대기중의 휘발성 유기황 화합물의 측정," 한국대기환경학회지, 15(4), 417-428.
2. C. L. Arthur and J. Pawliszyn(1990), Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Anal. Chem*, 62, 2145-2148.