

환원황화합물의 분석과 검량기준의 선택에 따른 오차발생의 특성

Selection of Calibration Approaches and Their Impact on the Quantification of Unknown Samples: Case Study on Reduced Sulfur Gases

조 효 재 · 홍 원 필 · 김 기 현*

세종대학교 환경에너지융합학과

(2010년 6월 16일 접수, 2010년 9월 2일 수정, 2011년 1월 12일 채택)

Hyo-Jae Jo, One-Feel Hong and Ki-Hyun Kim*

Department of Environment & Energy, Sejong University, Seoul, Korea

(Received 16 June 2010, revised 2 September 2010, accepted 12 January 2011)

Abstract

In this study, different calibration approaches for reduced sulfur compounds (RSCs) were investigated by using thermal desorption coupled with gas chromatography (GC) and pulsed flame photometric detection (PFPD). To evaluate the effects of calibration procedures, gaseous standards of 4 RSCs (H_2S , CH_3SH , DMS, and DMDS) prepared at 10 ppm level were analyzed at 7 loading injection volumes (40, 60, 80, 100, 160, 240, and 320 μL). The results were then compared with calibration curves made with the Z (zero offset) and N (non-zero offset) method. The concentrations of unknown samples were then quantified by using R (ratio) method in which the slope values are compared between standards and samples. Secondly, in A (average) method, results obtained from a multi-point analysis of unknown samples were also averaged to extract representative values for each sample. Results of both experiments showed that analytical error of low molecular weight components (such as H_2S and CH_3SH) was greatly expanded with the Z method. In conclusion, the combined application of N-A method was the more realistic approach to reduce biases in the quantification of RSCs.

Key words : Reduced sulfur compounds, H_2S , Calibration, Standard

1. 서 론

H_2S , CH_3SH , DMS, DMDS 등을 포함하는 환원황

화합물들(reduced sulfur compounds: RSC)은 환경부가 지정악취물질로 설정하여 관리 중인 주요 악취물질에 해당한다. 이들 화합물들은 사람들이 일상적으로 생활하는 환경권역에서 아주 낮은 농도(ppb 수준)로 존재하지만, 낮은 농도대에서도 악취의 중요한 원인물질로 작용하는 특징을 지니고 있다(Kim *et al.*,

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-499-9151, E-mail : khkim@sejong.ac.kr

2004; Nagata, 2003). 또한 RSC성분들은 일정 수준 이상의 농도에서 인체에 해로운 영향을 초래하는 유해물질로도 작용하기도 한다. 일반적으로 환경대기 중에 저농도로 존재하는 환원황성분들은 여러 가지 분석오차에 종속되기 쉬운 특성을 지니고 있다(Kim *et al.*, 2003). 실제로 H₂S와 같은 성분은 반응성이 높고 불안정하기 때문에, 채취 및 분석단계에서 시료의 흡착손실과 같은 문제를 경험한다. 특히, 사용용기의 종류에 따른 흡착손실의 발생은 여러 가지 분석오차를 수반할 수 있다는 점을 보여주었다(Jeon and Heo, 1999). RSC 분석의 특이성을 감안하여, 많은 연구자들이 보다 정확한 정량분석자료를 확보하기 위하여 다양한 노력을 기울여 왔다.

본 연구에서는 RSC의 분석에 있어 검량방식의 적용기준에 따른 분석오차의 발생특성을 다각도에서 조사하고자 하였다. 임의의 농도로 제조한 미지시료의 농도를 산정하기 위해, 다음과 같이 두 가지 기준 - (1) 절편의 선택 유무 및 (2) 농도값의 산출기법의 차이로 결과를 비교하였다. 구체적으로 (1)의 절편 선택은 검량선의 작성단계에서 y-절편을 0으로 고정하거나 고정하지 않는 방식을 기준으로 하였다. 그리고 (2)의 기준은 이러한 미지시료의 농도산출을 위해 미지시료를 다점분석한 후 산출한 기울기값을 검량기울기에 대비하는 방식 또는 미지시료를 다점 분석한 후, 그 결과를 검량선에 주입하여 농도를 구하고 그 모든 농도값의 평균을 취하는 방식을 들 수 있다. 이들 두 가지 기준의 조합에 따른 차이점을 평가하였다. 그리고 이러한 기준들을 동시에 적용할 때, 선택 가능한 각각의 방식별 차이에 따른 오차의 발생특성과 그에 대한 범위를 평가해보고자 하였다. 또한, 두 가지 해석방식을 비교·평가하여 농도를 산출함으로써, 기존의 검량결과를 개선여부를 판단하기 위한 가능성을 여러 가지 기준으로 평가해 보고자 하였다.

2. 연구방법

본 연구에서는 4종의 악취 황화합물질들(H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS)을 주 분석대상으로 선정하였다. 이들 황화합물들에 대한 검량자료를 도출하기 위해, Pulsed Flame Photometric Detector (PFPD: Model

5380, OI Co., USA)를 장착한 GC시스템(ds 6200, Donam Instrument, Korea)을 이용하여 분석을 실시하였다(표 1). 원 표준시료를 이용하여 구한 검량자료를 기준으로 하여, 아래에 소개한 4가지 정량방식을 적용하여 미지시료의 농도를 산출하였다. 이렇게 각각의 방식으로 구한 농도 값들을 비교하여 검량기법의 차이에 따른 농도오차의 발생특성을 평가하였다.

2.1 시스템의 운용 및 표준/작업용 시료의 준비

황 화합물의 검량선을 도출하기 위해, 4가지 조사대상 RSC를 모두 동시에 10 ppm 수준으로 조제한 표준시료실린더를 확보하였다. 이들 외에 각각의 RSC를 개별적으로 함유한 permation tube (PT)를 이용하여, 임의로 고농도(약 40 ppm 이상)의 미지시료를 조제하였다(Black *et al.*, 1978). PT를 이용한 미지시료의 조제에 대한 기본 정보는 표 1에 제시하였다. 고농도의 시료를 AS/TD상에 직접분석하기 위하여, 시료는 변형주입방식(Kim, 2008)으로 분석하였다. 변형주입방식은 일단 AS/TD에 N₂를 백업가스로 40 mL/min 유속으로 1분간 흘러주면서, 고농도의 표준시료를 AS의 multistream 라인상에 주사기로 40~320 µL 규모의 시료를 곧바로 주입하였다. 이때, 반응성이 높은 H₂S의 손실을 최소화하기 위해, 표면처리를 한 needle을 사용하였다. 이때, 원 표준시료는 1차 4점, 2차 6점, 3차 7점으로 검량하였다. 차수 별로 검량점이 다른 이유는 실제 실험하는 과정 중에 보다 더 정확한 표준시료의 검량을 위해, 1차 4점 검량에서 3차 7점으로 검량점을 상향조정하였다. 그리고 미지시료는 주입부피를 4가지 단계로 변화를 주면서 표준시료를 취급하는 것과 유사하게 분석하였다(표 2). 여기서 표 2(B)에 표기하였듯이, 1차 분석 시 넓은 농도범위로 검량을 하여 DMS와 DMDS성분에서 off scale(OS)이 생기는 현상이 발생하였다. 따라서 2차 분석 때부터 모든 성분을 동일하게 4점 검량을 하기 위해, 검량의 농도범위를 조정하여 분석하였다.

2.2 검량기법에 따른 농도산출의 방법

검량기법의 차이에 따른 농도결정방식의 오차를 확인하기 위해, 본 연구에서는 2가지의 검량기준을 활용하였다. 그 첫 번째로 검량선의 y-절편을 인위적으로 0점을 통과하느냐의 기준에 따라 Z(zero offset)와 N(non-zero offset)방식으로 구분하였다(여기서 Z

Table 1. Operation condition: GC/TD system for RSC analysis and basic information of permeation tube used for the unknown samples.

(A) GC system^a

1) Injector		3) PFPD	
off		Model 5380, OI Analytical (USA)	
		detector ten	250°C
		air (1) flow:	10 mL/min
		air (2) flow:	14 mL/min
2) Oven		4) Column	
initial temp:	80°C	BP-1, SGE (Australia)	
rate:	20°C/min	film thicknes:	5 µm
final temp:	200°C	length:	60 m
initial hold:	4.5 min	diameter:	0.32 mm
final hold:	9.5 min		
total run time:	20 min		

^aGC (DS 6200, Donam Instrument, Korea)

(B) Thermal desorption conditions of AS/TD^b

cold trap:	Carbopack B+Silica Gel=1.5 : 2.5 (Volume ratio)		
split ratio:	10 : 1	trap (low):	-15°C
split flow:	15 mL/min	trap (high):	250°C
hold time:	5 min	flow path ter:	80°C

^bTD (UNITY, Markes International, Ltd., UK)

(C) Basic information of RSC permeation tube

RSC	MW (g)	Size (cm)	P0 ^a (ng/min)	Degree (°C)	K ^b	F ^c (mL/min)	Time (min)	Concentration (ppm)
H ₂ S	34.1	15.0	11925 ± 15%	40.0	0.75	180	55.6	50.0
CH ₃ SH	48.1	20.0	17100 ± 15%	40.0	0.53	174	57.5	52.5
DMS	62.1	20.0	32000 ± 15%	70.0	0.45	287	34.8	50.5
DMDS	94.2	20.0	15800 ± 15%	90.0	0.32	92.5	108	54.0

^aP=permeation rate (ng/min), ^bK=molar constant (RT/MW), ^cF=flow rate (mL/min)

와 N은 y절편을 0으로 선택하느냐의 여부에 따른 분류로 볼 수 있다). 그리고 두 번째로 미지시료의 농도를 결정하는 기준을 다음과 같이 2가지로 세분화하였다. 가장 먼저, 미지시료의 분석도 표준시료 분석과 유사하게 주입부피를 다양하게 조절하여 주었다. 그 결과로부터 검량선을 도출하듯이 기울기를 산출한다. 이 때 미지시료로부터 구한 기울기값을 표준시료로부터 확보한 검량선의 기울기값과 대조하는 방식으로(기울기의 비를 이용하여) 미지시료의 농도를 결정할 수 있다. 이와 같이 기울기값의 비를 이용하는 방식을 R(ratio)방식으로 명명하였다. 그리고 이런 방식에 대비하여, 다점으로 분석한 분석결과를 각각 대표 검량선에 주입하여 개별적인 농도를 산출한다. 그 다음 그렇게 구한 농도값들의 평균을 취하는 방식으로 미지시료의 농도를 산출하였다. 이와 같이

미지시료의 분석결과를 여러 농도값에서 평균을 구한다는 점을 감안하여, 후자는 A (average)방식으로 명명하였다. 그림 1에는 (1) y-절편값의 선택방법(Z와 N방식)과 (2) 농도계산 방법(R과 A방식)과 같은 두 가지 기준들의 활용방식을 간략히 제시하였다. 결과적으로 두 가지 기준을 동시에 적용할 경우 Z-R, Z-A, N-R, N-A와 같이 4가지 미지시료의 농도결정은 대략 4가지 방식의 조합으로 가능하다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Z방법과 N방법에 의한 표준시료의 검량 결과 비교

표준시료를 이용한 검량은 시료를 장시간 보관하

Table 2. An experimental design of three continuous calibration of RSC standard and multiple point analysis of unknown samples prepared using permeation tubes (at 23°C).

(A) Calibration of RSC standard																			
Injection volume (μL)	Concentration			Mass (ng)			1st run			2nd run			3rd run						
	ppb	pmol	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	
40	1250	16.5	0.56	0.83	1.03	1.67													
60	1875	24.7	0.84	1.25	1.55	2.51													
80	2500	32.9	1.12	1.66	2.07	3.35	30713	19725	201327	366147	19470	13685	82356	176201	25233	15834	87096	197687	
100	3125	41.2	1.40	2.08	2.58	4.19					40823	32972	154760	351867	45360	33880	138251	280640	
120	3750	49.4	1.68	2.49	3.10	5.02					89229	54222	251747	494626	78519	62626	213323	423378	
160	5000	65.8	2.24	3.33	4.13	6.70	123888	151475	583374	1080568	109355	82708	325537	679749	134305	125802	339059	627402	
180	5625	74.1	2.52	3.74	4.65	7.54									252391	236768	529817	998055	
240	7500	98.8	3.37	4.99	6.20	10.05	221352	244298	782258	1395565	375929	366578	808852	1588697	383662	377463	788714	1546604	
320	10000	132	4.49	6.65	8.27	13.40	301511	361720	1187795	2433322	539921	571455	1165299	2266826	541135	557769	1026734	1767169	

(B) Multiple point analysis of a single unknown sample produced using permeation tubes: Comparison of peak areas													
Injection volume (μL)	1st run			2nd run			3rd run						
	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	
40	NM ¹	NM ¹	NM ¹	1044325	203104	48716	537500	1175471	266431	60368	519974	1091473	
60					355056	109605	869589	1816684	414829	134767	802167	1646597	
80	389066	150126	1236068	2710099	535996	189991	1195101	2563249	593447	211883	1136368	2413545	
100					736190	285053	1536774	2914544	771903	285053	1422260	2814578	
160	972064	480993	2265155	OS ²									
240	1525203	832097	3709181	OS ²									
320	1798049	1333685	OS ²										

Exp 1st (10-02-19), Exp 2nd (10-02-22), and Exp 3rd (10-02-24)

¹Not measured, ²Off scale

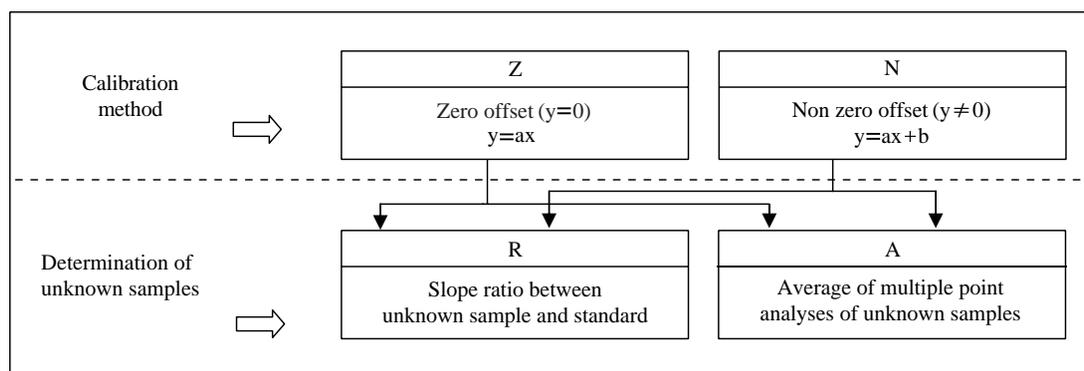


Fig. 1. Information of 4 different approaches for the quantification of unknown RSC samples.

Table 3. Comparison of correlation strengths between two calibration approaches Z method and N method.

(A) Calibration results of RSC standard

RSC	No. of run	Z		N			PD ^a (%)
		Slope	r	Slope	Offset	r	
H ₂ S	1st	895.25	0.9716	1137.3	-58099	0.9992	2.76
	2nd	1565.5	0.9781	1872.5	-66358	0.9991	2.10
	3rd	1542.1	0.9748	1875.2	-69941	0.9973	2.25
CH ₃ SH	1st	1042.7	0.9584	1398.5	-85398	0.9980	3.96
	2nd	1574.8	0.9579	2014.9	-95145	0.9952	3.76
	3rd	1531.4	0.9616	1956	-89158	0.9953	3.39
DMS	1st	3527.5	0.9855	3947.9	-100884	0.9923	0.68
	2nd	3481.8	0.9941	3779.6	-64390	0.9989	0.48
	3rd	3126.1	0.9935	3424.2	-62596	0.9988	0.54
DMDS	1st	6853	0.9647	8145.7	-310230	0.9796	1.52
	2nd	6841.3	0.9963	7254.1	-89244	0.9988	0.25
	3rd	5724.5	0.9904	5986.3	-54970	0.9917	0.13

(B) Slope values of unknown sample

RSC	No. of run	Z		N			PD ^a (%)
		Slope	r	Slope	Offset	r	
H ₂ S	1st	5875.4	0.9881	5975.1	-23927	0.9883	0.02
	2nd	6755.8	0.9657	8901	-165483	0.9981	3.25
	3rd	7417.3	0.9905	8475.2	-81609	0.9990	0.86
CH ₃ SH	1st	3726.3	0.9609	4877.2	-276220	0.9947	3.40
	2nd	2418	0.9093	3947	-117948	0.9953	8.64
	3rd	2590.6	0.9454	3755.9	-89892	0.9999	5.45
DMS	1st	15084	0.9950	15457	-69645	0.9953	0.04
	2nd	14952	0.9944	16617	-128426	0.9999	0.55
	3rd	13984	0.9959	15205	-94178	0.9994	0.36
DMDS	1st	32323	0.9718	41644	-621449	1	2.82
	2nd	30210	0.9906	29819	30163	0.9907	0.01
	3rd	28565	0.9929	29681	-86144	0.9936	0.08

^aPD (Percent difference)=[(r(N)-r(Z))/r(N)*100 (%)]

는 과정에서 손실이 발생할 가능성을 최소한으로 줄이기 위해 매 회 분석 때마다 실린더에서 새로이 시료를 받아 사용하였다. 그리고 그림 1과 2에는 실제 Z와 N방식의 검량기법을 4가지 RSC성분에 1, 2, 3차례로 적용하여 작성한 검량결과를 각각 제시하였다. 표 3에선 검량선의 평가를 위해, Z방식과 N방식의 검량결과를 상세하게 제시하였다. 또한, 상대적으로 높은 R값을 나타내는 N방식의 상관계수(R)를 기준으로 N방식과 Z방식의 차이를 퍼센트 차이(Percent difference)=[(r(N)-r(Z))*100/r(N)]를 계산하였다. 표준시료를 기준으로 차수 별, 평균 PD값은 상대적으로 분자량이 적고 반응성이 큰 H₂S와 CH₃SH이 각

각 4.68%와 7.27%로 비교적 큰 차이를 보였다. 그리고 고분자량의 DMS와 DMDS는 각각 1.13%과 1.26%로 비교적 적은 차이를 보였다. 결과적으로 전자에 비해 후자는 질편값의 선택유무에 따른 차이가 크게 영향을 주지 않았다. 결과적으로 Z방법보다 N방법으로 검량결과를 작성하였을 때, 상관계수의 평균값이 H₂S는 0.9504에서 0.9971 그리고 CH₃SH는 0.9203에서 0.9924로 큰 폭 상승하는 것을 알 수 있다. 이처럼, 고분자 성분인 DMS와 DMDS의 검량은 0점의 선택유무에 의한 차이가 미미하다는 점을 감안하여, noise에 의한 간섭오차가 현저하게 미미한 수준으로 작용한다는 것을 알 수 있다. 이러한 차이

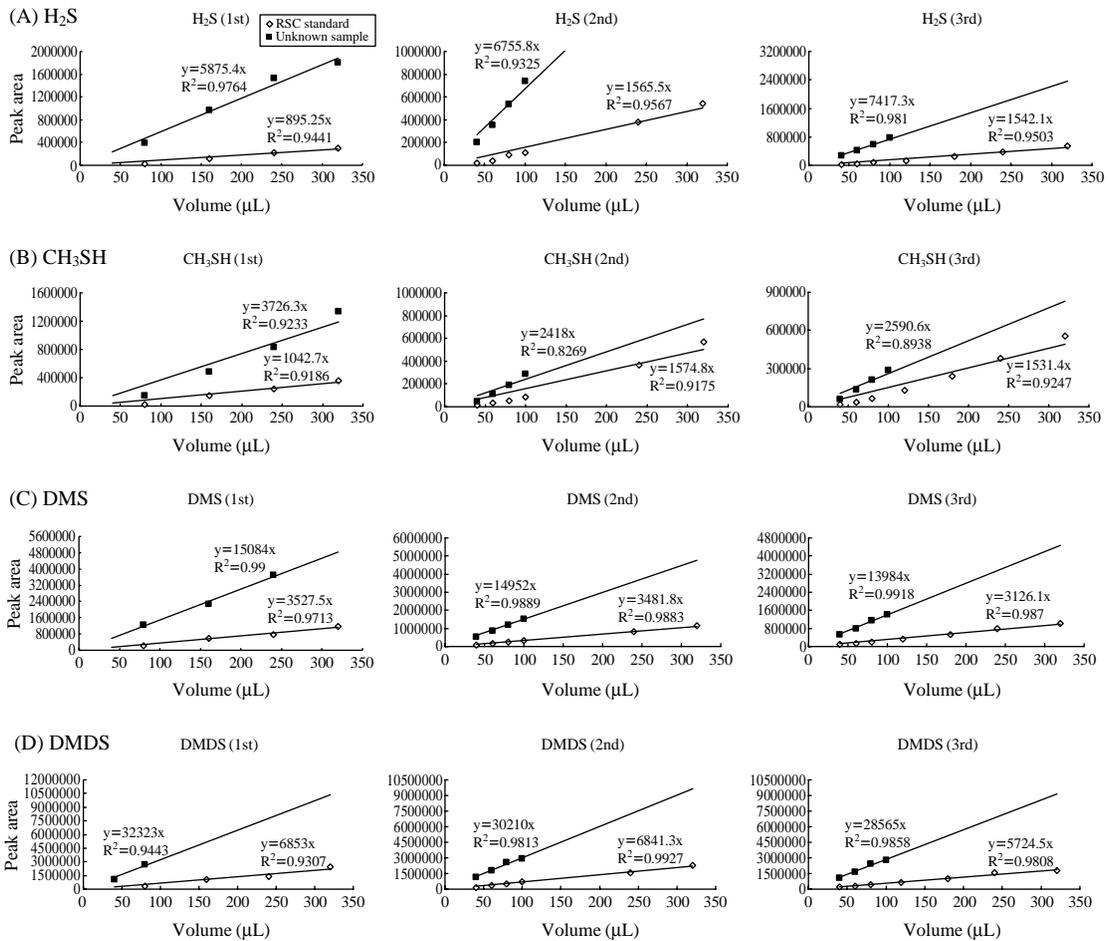


Fig. 2. Comparison of calibration results between standard and unknown sample based on Z type calibration approach (offset=0).

를 감안할 때, 모든 RSC를 일괄적으로 검량하기 위해서는 Z방식보다 N방식을 사용하는 것이 보다 안정적이란 것을 유추할 수 있다.

**3. 2 농도산출을 위한 검량식의 활용:
R방법과 A방법의 비교**

본 연구에서는 미지시료의 농도를 산출하기 위해, 앞서 설명한 R과 A의 두 가지 정량기법의 선택에 따른 결과차이를 여러 각도로 비교하였다. 앞서 그림 2와 3에서 R방식으로 농도를 산출하기 위해 표준시료와 미지시료의 검량결과에서 검량기울기를 산출한 결과를 제시하였다. 미지시료와 표준시료간의 기울기

를 직접비교하기 위하여, 두 가지 방식 모두 시료의 주입 부피에 peak area값을 대비하는 방식으로 분석 결과를 도출하였다. 결과적으로 절편의 선택과 농도 산정 방식을 조합한 4가지 검량기법을 이용하여 산출 가능한 모든 미지시료의 농도 추정치를 표 4에 제시하였다. 이 자료를 이용하여, 각 실험차수 별로 4가지 성분의 분석결과를 평균과 상대표준편차(relative standard deviation: RSD)로 산출하였다. 여기서 회차별 농도 오차의 RSD 평균 값은 순서대로 Z-R, Z-A, N-R, N-A방식일 때, H₂S=13.0%, 4.47%, 14.3%, 9.3%, CH₃SH=28.9%, 21.0%, 27.4%, 12.5%, DMS=1.45%, 3.96%, 1.37%, 2.06%, DMDS=3.52%, 6.59%,

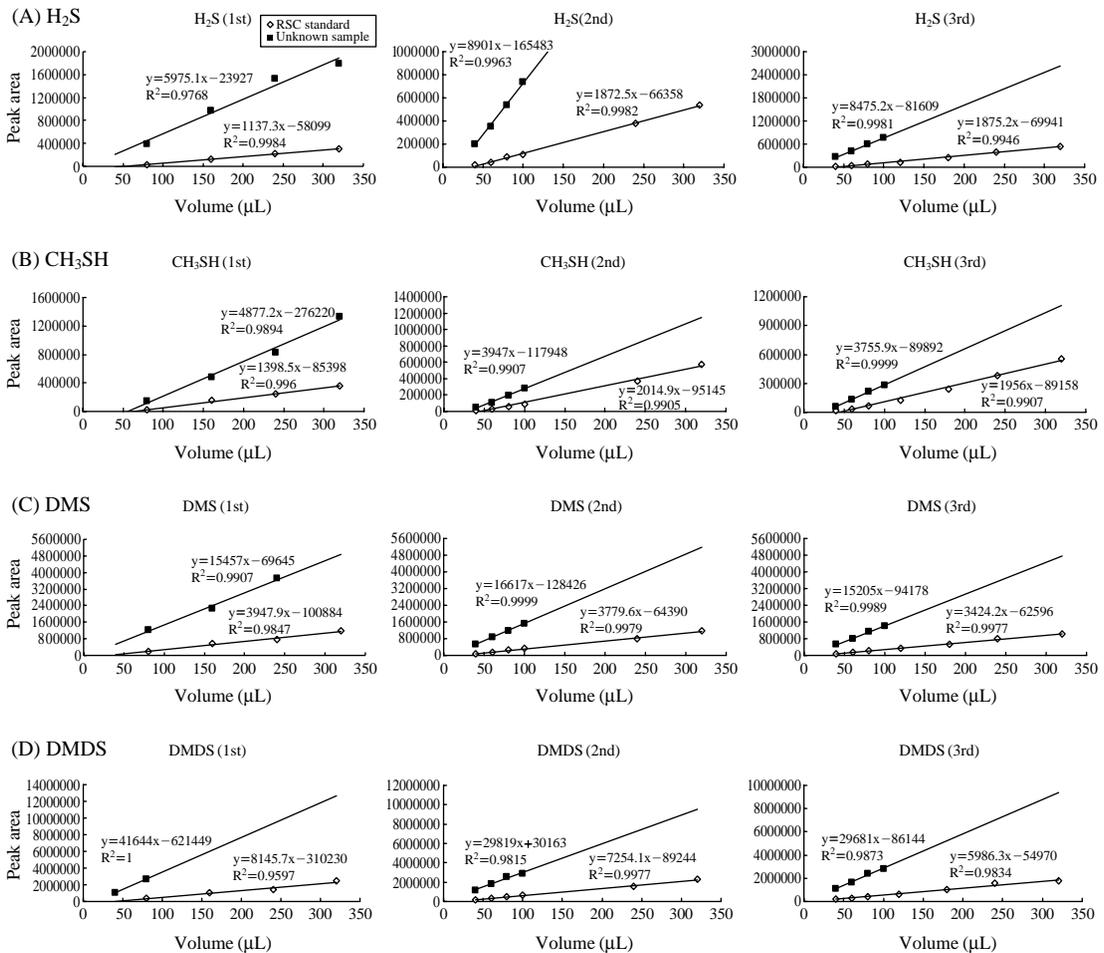


Fig. 3. Comparison of calibration results between standard and unknown sample based on N type calibration approach (offset ≠ 0).

Table 4. Derivation of RSC concentration by 4 different types of calibration approaches.

Order	Concentration (ppb)			
	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS
[1] Z-R				
1st	65629	37524	43189	50940
2nd	43154	16122	43373	47691
3rd	48099	17762	45180	53892
Mean	52294	23803	43914	50841
RSE (%)	13.0	28.9	1.4	3.5
[2] N-R				
1st	52538	36618	39544	55214
2nd	47535	20569	44405	44395
3rd	45196	20162	44849	53548
Mean	48423	25783	42932	51052
RSE (%)	4.5	21.0	4.0	6.6
[3] Z-A				
1st	63984	31513	43008	47266
2nd	40014	13785	42234	47695
3rd	46546	15863	44260	53319
Mean	50182	20387	43167	49427
RSE (%)	14.3	27.4	1.4	3.9
[4] N-A				
1st	53692	27670	40400	47477
2nd	39139	18728	41666	47113
3rd	44261	20097	43368	52578
Mean	45697	22165	41812	49056
RSE (%)	9.3	12.5	2.1	3.6

3.94%, 3.60%로 나타났다. DMS와 DMDS는 4가지 접근 방법들 간에 큰 차이를 보이지 않고, 평균적으로 5% 수준의 높은 재현성을 보였다. 그러나 그에 반해, H₂S (8%)와 CH₃SH (15%)는 상대적으로 낮은 재현성을 보였다. 이러한 DMS와 DMDS가 높은 재현성(또는 낮은 오차)을 유지하는 것은 크게 2가지 관점에서 설명할 수 있다. 그림 2와 그림 3에 제시한 것처럼, 검량실험의 차수에 상관없이 표준시료의 검량 기울기값에 큰 변화가 없다는 점을 지적할 수 있다. 그리고 두 번째로 기본적으로 검량절편이 noise에 영향을 받지 않으므로 높은 일관성을 유지한다. 반면, H₂S와 CH₃SH결과는 noise에 크게 영향을 받으므로 Z와 N방식의 결과가 크게 다르다. 또한 여기에 덧붙여 1차 검량의 감도가 2, 3차 검량의 감도에 비해 뚜렷하게 구분이 될 정도로 낮게 나타났다기 때문이다. 이러한 문제는 표준시료의 1차 검량에서 H₂S와

CH₃SH의 기울기가 2, 3차에 비해 너무 작게 나오는데 따른 문제로 볼 수 있다. 그러나 표준시료와 미지시료 간에 상관성은 1차와 2, 3차 모두 유사한 경향을 보이므로, 강한 연계성을 띠는 것을 유추할 수 있다. 이러한 현상의 원인을 정확하게 설명하기는 쉽지 않지만, 1차 검량에 일정 수준 오차가 개입하였을 가능성을 배제할 수 없다. 이런 부분의 문제는 장기적으로 검량의 안정도를 평가하기 위한 후속적인 연구를 통해 보다 구체적인 검량특성을 정의할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 4가지 환원황화합물을 대상으로 검량이나 농도산정의 기준에 따른 농도 산출오차범위를 평가하고자 하였다. 또한 이런 평가방식의 일관성을 확인하기 위하여, 동일한 조건에서 총 3회에 걸쳐 반복적으로 실험을 수행하였다. 즉, 검량선의 절편선택방식과 농도산출의 2가지 기준을 적용하여, 결과를 분석하였다. 이러한 비교 결과를 생성하기 위하여, 표준시료를 이용하여 검량선을 작성한 후, 미지시료의 농도산출에 각각의 방식을 적용하였다. 그 결과, 첫 번째로 검량결과를 비교하면 Z방식보다 N방식으로 검량선을 도출하였을 때, 모든 성분에서 높은 상관성을 확인하였다. 두 번째로 농도산정방식의 차이에 따른 오차범위를 비교하면 다점검량의 기울기를 이용하는 것보다 개별 산출치의 평균을 이용하는 것이 더 효과적이다. 결과적으로, Z방식의 검량선 작성에 있어 0점을 강제로 통과시켜 검량할 때, 저분자 물질인 H₂S와 CH₃SH의 결과가 상대적으로 고분자 물질인 DMS와 DMDS보다 noise의 의한 오차가 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서, N방식으로 검량선을 작성한 뒤, A(또는 R)방식으로 농도를 산출하는 방식이 오차의 범위가 큰 저분자성 황화합물에까지 포괄적으로 적용이 가능한 최적의 검량기법에 근접하는 것으로 보인다. 그러나, TD를 이용한 시료의 분석은 사용하는 기기의 검량특성을 객관적으로 평가하고 그에 대한 기준을 체계적으로 적용하는 것이 중요한 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2009-0093848).

참고 문헌

Black, M.S., P.H. Richard, and R.H. Dian (1978) Solid adsorbent preconcentration and gas chromatographic analysis of sulfur gases, *Analyt. Chem.*, 50(7), 848-851.

Jeon, S.-J. and G.-S. Heo (1999) Measurement of volatile organic sulfur compounds in ambient air by canister and tedlar-bag sampling method, *J. Korean Soc. Atmos.*

Environ., 15(4), 417-428. (in Korean with English abstract)

Kim, K.-H., S.-I. Oh, Y.-J. Choi, G.-H. Choi, and D.-W. Ju (2003) Calibration methods for the gas chromatographic analysis of ppt-level hydrogen sulfide (H₂S) in air, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 19(6), 679-687. (in Korean with English abstract)

Kim, K.-H., S.-I. Oh, and Y.-J. Choi (2004) Studies of gas chromatographic analysis of malodorous S compounds in air, *Analytical Science & Technology*, 17(2), 145-152. (in Korean with English abstract)

Kim, K.-H. (2008) A method to test the detectability of GC/PFPD for an extended concentration range with respect to reduced sulfur compounds, *J. Separation Sci.*, 31(10), 1761-1768.

Nagata, Y. (2003) Odor intensity and door threshold value, *J. Japan Air Cleaning Association*, 41(2), 17-25.