

Markes TD-Agilent 8890/5977 GC/MS를 이용한 악취물질 중 황화합물의 분석법 최적화

저자

김병호, 강성훈
한국애질런트테크놀로지스(주)

개요

악취는 자극성 있는 기체상 물질로 사람에게 불쾌감과 혐오감을 불러일으키는 냄새입니다. 우리나라 환경부는 2005년 2월 10일부터 악취방지법에 따라 악취물질을 관리하고 있습니다. 악취관리지역으로 지정되면 지자체에서 배출 사업자에 대해 시설 개선명령 및 사용중지명령 등의 행정처분이 가능하며, 악취 배출시설을 설치한 사업자는 배출시설 설치신고 및 악취방지계획을 수립·시행하여야 합니다. 악취관리 지역 이외 지역에서도 악취 배출허용기준을 준수하여야 하며, 초과 시 행정처분(개선 권고->조치명령->과태료)을 받을 수 있습니다. 악취 측정방법으로 복합악취는 공기희석 관능법을 그리고 지정악취물질들은 기기분석법으로 측정하게 됩니다.

이에 본 응용 자료에서는 Markes TD와 Agilent 8890 GC/FPD/5977 MS를 이용하여 악취공정시험방법의 황화합물(황화수소, 메틸메르캅탄, 황화메틸, 이황화메틸, 이황화탄소) 시험방법에 대해 최적화를 진행하였습니다.

그 결과 검량선의 직선성은 모두 R^2 값 0.995 이상, 방법검출한계(MDL)는 모두 $0.0002\mu\text{mol/mol}$ 이하, 정밀성(% RSD)은 대략 2% 이내(MS), 대략 5% 이내(FPD), 정확성은 모두 80~120% 범위 이내로 모두 악취공정시험방법의 내부정도관리 기준을 충분히 만족하였습니다.

서론

약취 측정방법으로 복합약취는 공기희석 관능법을, 지정약취물질들은 기기분석법으로 측정하게 됩니다. 공기희석 관능법은 채취한 시료를 실험실에서 냄새가 전혀 없는 공기로 냄새가 전혀 나지 않을 때까지 희석하였을 때의 공기 희석배수로 판정하는 방법이며, 기기분석법은 현장에서 채취한 시료를 실험실에서 측정분석 기기를 이용하여 지정약취물질의 농도를 분석하는 방법입니다. 약취방지법 시행규칙 [별표1]에 따라 약취물질 22종이 지정되어 있습니다. 이 지정약취물질 중 황화합물에 대한 기기분석법으로 약취공정시험방법에 아래 표 1과 같이 고시되어 있습니다.

표 1. 약취공정시험방법 중 황화합물 시험방법.

ES 09303.1a	황화합물-저온농축-모세관 컬럼-기체 크로마토그래피법
ES 09303.2a	황화합물-저온농축-충전 컬럼-기체 크로마토그래피법
ES 09303.3a	황화합물-전기냉각 저온농축-모세관 컬럼-기체 크로마토그래피법

이 시험방법 중 전기냉각 저온농축-모세관 컬럼-기체 크로마토그래피법이 TD(Thermal Desorption)와 GC(Gas Chromatography)를 이용하는 시험방법으로 본 응용 자료에서는 Markes TD와 Agilent 8890 GC/FPD/5977 MS를 이용하여 분석조건을 최적화하고, 약취공정시험방법에서 정하고 있는 아래의 내부정도관리 기준에 준하여 그 결과를 평가하였습니다.

약취공정시험방법의 내부정도관리 기준 (연 1회 이상, 주요 변동사항 발생 시)

- 방법검출한계(MDL): 검출한계에 다다를 것으로 생각되는 황화합물의 농도를 7회 반복분석한 후 이 농도 값을 바탕으로 구한 표준편차에 3.14를 곱하여 구합니다. 분석에 사용하는 시료부피 범위에서 분석하며, 각물질의 방법검출한계는 메틸메르캅탄으로 0.2ppb 이하여야 합니다
- 정밀도: 동일한 시간 동안 동일한 조건에서 3회 반복분석하여 크로마토그램의 적분 넓이와 봉우리(peak)의 머무름시간(RT, retention time)에 대한 정밀도를 확인합니다. 상대표준편차(%RSD)로 구하고 이 값은 10% 이내로 합니다
- 검량선: 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상이어야 합니다
- 회수율 측정: 농축장치의 회수율 측정은 황화합물 표준물질을 저온농축장치에 주입한 결과와 같은 ppb 농도의 표준물질을 기체 크로마토그래피에 직접 주입하여 구한 결과로부터 산출합니다. 또한, 농축장치의 황화수소 회수율은 높이 비(ratio) 또는 넓이 비(ratio)를 이용하여 계산할 수 있습니다. 상대습도 10% 이하인 바탕시료와 함께 주입된 황화수소의 저온농축장치의 회수율은 80% 이상 혹은 상대습도 80%인 바탕시료와 함께 주입된 황화수소의 회수율은 60% 이상으로 유지합니다

실험

시료채취

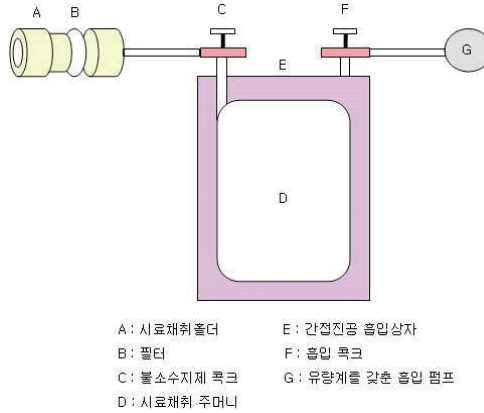


그림 1. 시료채취장치(흡입 상자).

- 시료채취장치는 그림 1과 같이 구성하고, 시료주머니는 폴리테트라플로로에틸렌(PTFE), 폴리비닐플로라이드 (PVF) 등 불소수지와 폴리에스터(polyester) 재질 또는 동등 이상의 보존성능을 갖고 있는 재질로 만들어진 내용적이 3~20L 정도의 것을 사용합니다
- 흡입상자는 투명수지로 밀폐 가능한 구조여야 하고, 흡입 펌프는 1~10L/분의 공기를 흡입 가능해야 합니다
- 시료주머니는 사용 전에 고순도 질소가스로 1회 이상 채우고 배기하여 세척하고, 흡입상자를 이용하여 시료주머니에 시료를 1회 이상 채우고 배기한 후 1~10L를 채취합니다
- 시료는 채취한 시점으로부터 3일 내에 분석해야 합니다

시약 및 표준물질

약취공정시험방법에는 소급성이 명시된 ppm 농도의 가스상 인증표준물질을 사용하도록 되어 있으며, 가스상 표준물질을 사용하는 경우 자동희석장치를 이용하거나, 시료주머니와 가스용 주사기를 이용하여 표준물질을 희석할 수 있습니다. 또는 ppb 농도의 표준물질을 발생시킬 수 있는 투과관법을 사용할 수 있는데, 본 실험에서는 액상 표준물질(AccuStandard, U.S.A)를 사용하여 테들러 백에 질소를 채우는 중간에(dynamic flow 상태에서) 액상 표준물질을 정확히 취하여 주입하고, 일정량의 질소가스로 채워 표준가스를 조제하였습니다. ppb 농도의 표준물질은 필요할 때마다 매번 제조하여 사용합니다(24시간 이내).

분석 기기 및 조건

약취공정시험방법의 황화합물 시험방법 중 전기냉각 저온농축-모세관 컬럼-기체 크로마토그래피법의 분석 기기로 Markes TD와 Agilent 8890 GC/FPD/5977 MS 장비를 사용하였으며, 또한 황화합물 분석은 시료 중 수분의 영향을 최소화해야 하므로 Kori xr(수분제거장치)를 사용하였습니다. 샘플링 백은 CEL사의 테들러 백, TD의 Cold 트랩은 Cold Trap, H2S(PN: MKI-U-T14H2S-2S), GC 분석용으로 Agilent DB-1(60m x 0.32mm x 1µm) 컬럼을 사용하였습니다.

설정된 분석조건은 각각 아래의 그림 2, 표 2, 3, 4와 같습니다.

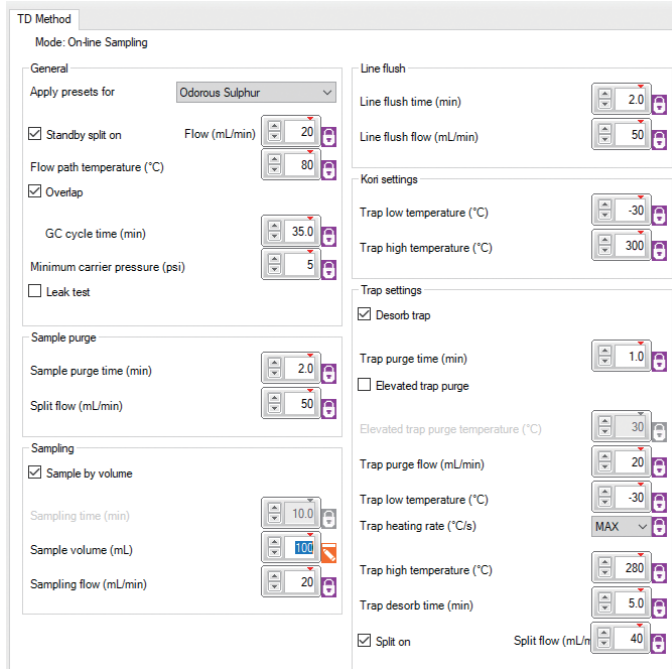


그림 2. TD 분석조건.

표 2. Agilent 8890 GC 분석조건.

파라미터	값
기기	Agilent 8890 가스 크로마토그래피
주입구	Direct column connection
컬럼	DB-1(60m X 0.32mm X 1.0µm)
컬럼 유량	2.0mL/분(일정한 유량, He)
오븐	40°C(5분간 유지) 7°C/분으로 110°C까지, 30°C/분으로 300°C까지 Post run: 300°C에서 5분간 유지
Transfer line 온도	260°C
검출기	FPD+
Heater, Aux Transfer line 온도	250°C
Emission Block 온도	125°C
H2 유량	60mL/분
Air 유량	60mL/분
Makeup 유량(N2)	60mL/분
Carrier Gas flow Correction 모드	Constant Makeup and Fuel Flow

표 3. Agilent 5977 MSD 분석조건.

파라미터	값
기기	Agilent 5977 MSD
이온 소스	전자 이온화(EI)
전자 에너지	70eV
소스 온도	230°C
사중극자 온도	150°C
검출기 설정	Delta EMV + 50
모드	SIM

표 4. SIM 조건.

번호	화합물명	RT(분)	TS (분)	Dwell	정량 이온	정성 이온
1	Hydrogen sulfide	3.665	1	0.0	100	34 33 36
2	Methyl mercaptan	4.389	2	4.2	100	47 45 48
3	Methyl sulfide	5.843	3	5.2	100	62 45 47
4	Carbon disulfide	6.300	4	6.1	100	76 44 78
5	Methyl disulfide	12.307	5	10.0	100	94 79 45

결과

크로마토그램

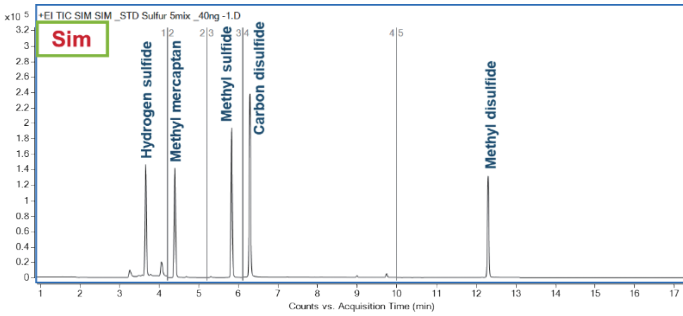
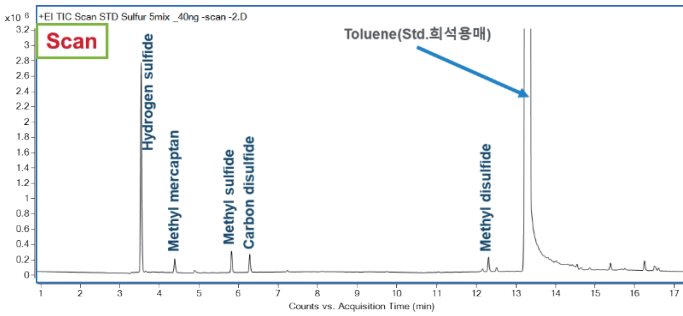


그림 3. 황화합물의 Scan, SIM 크로마토그램.

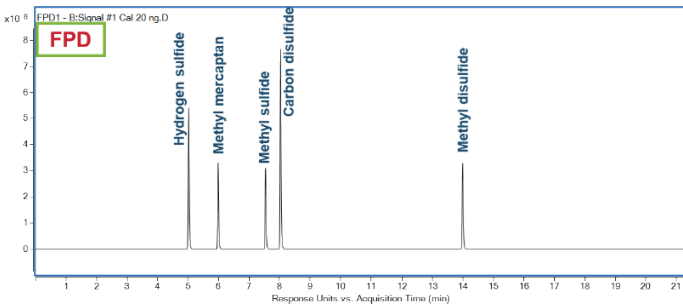


그림 4. 황화합물의 FPD 크로마토그램.

황화합물 분석 시 다른 간섭물질들에 영향을 받을 수 있으므로 보다 좋은 분리능 확보를 위하여 30m 보다 60m 컬럼의 사용을 권장합니다.

위의 그림 3의 크로마토그램에서 확인할 수 있듯이 본 실험에 사용한 액상 표준물질의 회석용매는 Toluene 입니다. 분석대상인 황화합물질 피크들과는 완전히 분리되지만, toluene은 어떠한 경우 분석대상 성분이 될 수도 있습니다. 따라서 액상 표준물질을 사용하는 경우 회석용매가 시스템에 잔류하지 않도록 충분히 baking 되는 조건을 사용하거나, 이러한 이유로 가스상 표준물질의 사용을 권장합니다.

검량범위 및 직선성

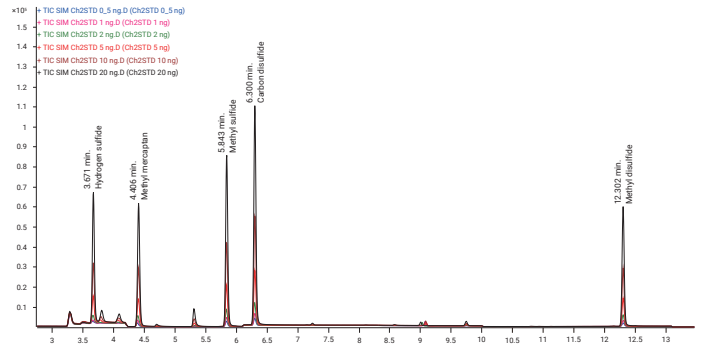


그림 5. 황화합물 5종의 검량 농도별 크로마토그램 겹쳐보기_GC/MS SIM.

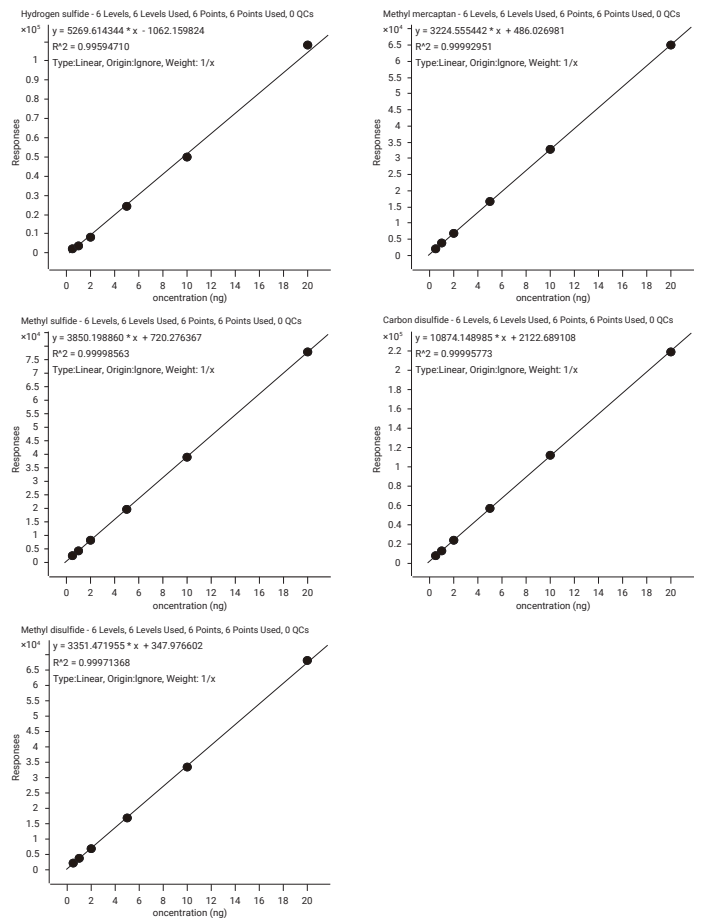


그림 6. 황화합물 5종의 GC/MS 검량선.

그림 6과 같이 GC/MS는 검량범위 0.5~20ng에서 황화수소의 R² 값 0.995 이상, 나머지는 R² 값 0.999 이상으로 좋은 직선성을 나타냈습니다.

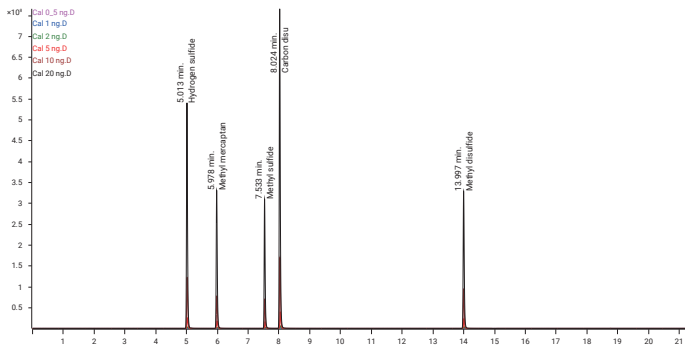


그림 7. 황화합물 5종의 검량 농도별 크로마토그램 겹쳐보기_GC/FPD.

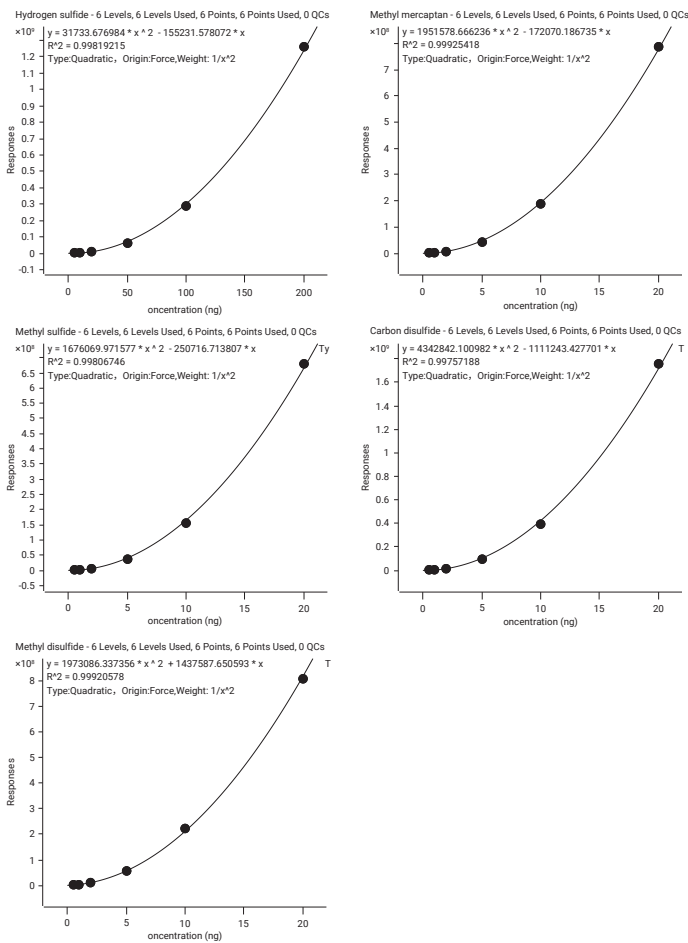


그림 8. 황화합물 5종의 GC/FPD 검량선.

FPD의 황성분에 대한 감응은 농도의 제공에 비례하므로 피크 면적에 제공근을 취하여 검정곡선을 작성하거나 그림 8과 같이 Quadratic type으로 검량해야 합니다. 또한 GC/FPD는 감도 때문에 황화수소의 검량범위만 10배 높은 5~200ng에서 설정하였으며, 나머지는 GC/MS와 동일하게 0.5~20ng에서 검량선을 작성하였습니다. 그 결과 그림 8과 같이 5종 모두 R^2 값 0.997 이상으로 좋은 직선성을 나타냈습니다.

검출한계 및 정량한계

검출한계(MDL) 산출을 위하여 GC/MS는 황화합물 5종 각 0.5ng에 해당하는 시료를 그리고 GC/FPD는 황화수소 10ng, 나머지 4종은 1ng에 해당하는 시료를 각각 7회 분석하여, 얻어진 측정값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값으로 산출하였고, 정량한계(MQL)는 얻어진 각 측정값의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출하였습니다. 그 결과는 아래의 표 5, 6과 같습니다.

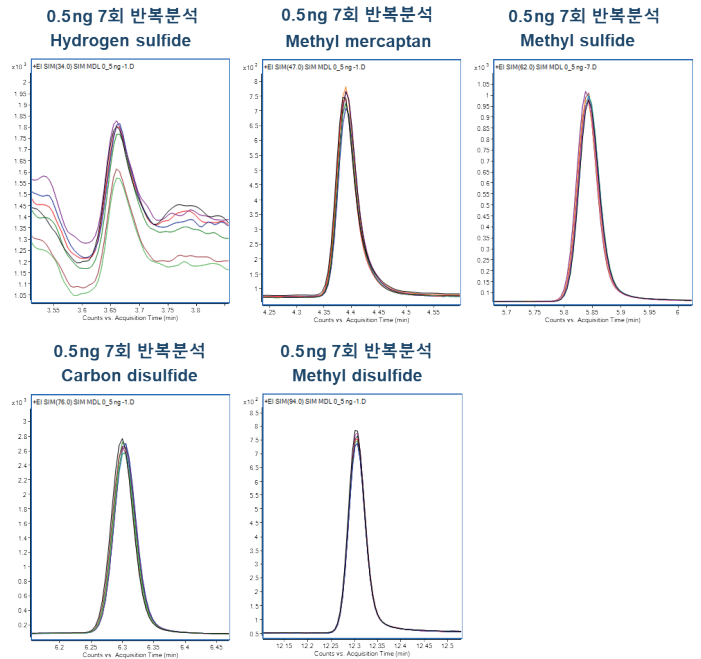


그림 9. 황화합물 5종 각 0.5ng 시료를 7회 분석한 GC/MS SIM 크로마토그램 겹쳐보기.

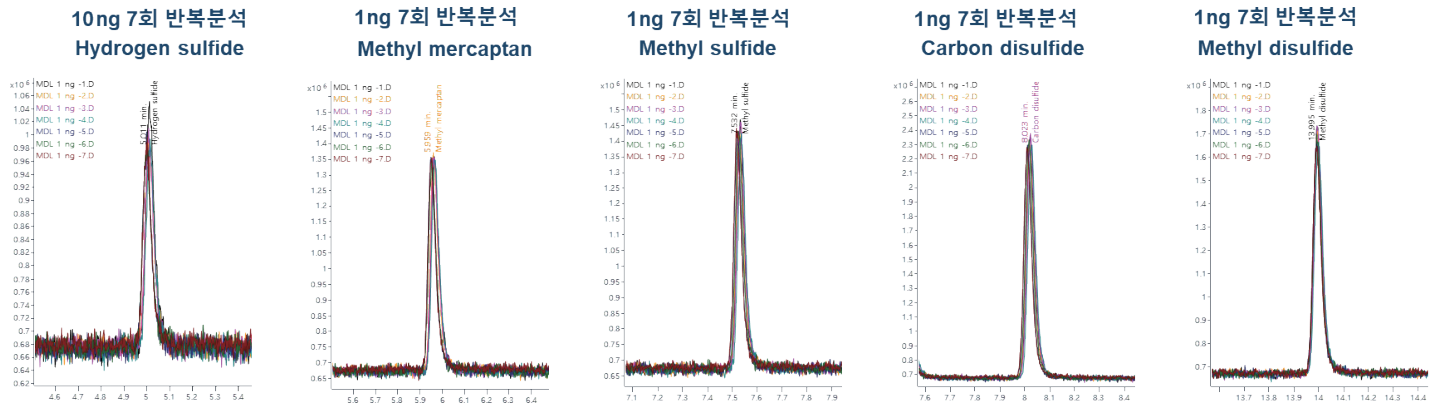


그림 10. 황화수소 10ng, 나머지 황화합물 4종 각 1ng 시료를 7회 분석한 GC/FPD 크로마토그램 겹쳐보기.

표 5. GC/MS의 황화합물 5종 MDL, MQL 산출결과.

화합물명	시료 농도(ng)							평균	표준편차	%RSD	MDL	MQL
	MDL - 1	MDL - 2	MDL - 3	MDL - 4	MDL - 5	MDL - 6	MDL - 7					
Hydrogen sulfide	0.51	0.50	0.51	0.51	0.49	0.47	0.48	0.50	0.017	3.43	0.05	0.17
Methyl mercaptan	0.44	0.45	0.44	0.44	0.42	0.40	0.40	0.43	0.021	4.78	0.06	0.21
Methyl sulfide	0.49	0.49	0.47	0.47	0.47	0.46	0.46	0.47	0.013	2.84	0.04	0.13
Carbon disulfide	0.47	0.46	0.44	0.45	0.44	0.42	0.43	0.44	0.016	3.50	0.05	0.16
Methyl disulfide	0.50	0.49	0.48	0.48	0.48	0.47	0.49	0.49	0.011	2.19	0.03	0.11

표 6. GC/FPD의 황화합물 5종 MDL, MQL 산출결과.

화합물명	시료 농도(ng)							평균	표준편차	%RSD	MDL	MQL
	MDL - 1	MDL - 2	MDL - 3	MDL - 4	MDL - 5	MDL - 6	MDL - 7					
Hydrogen sulfide	8.68	8.52	8.34	8.33	8.24	8.18	8.29	8.37	0.174	2.08	0.55	1.74
Methyl mercaptan	1.01	1.00	1.01	1.00	0.99	0.98	0.97	0.99	0.014	1.37	0.04	0.14
Methyl sulfide	1.11	1.11	1.11	1.08	1.10	1.10	1.09	1.10	0.013	1.16	0.04	0.13
Carbon disulfide	1.09	1.08	1.09	1.07	1.08	1.08	1.07	1.08	0.009	0.86	0.03	0.09
Methyl disulfide	0.85	0.83	0.85	0.82	0.80	0.81	0.79	0.82	0.022	2.68	0.07	0.22

정밀성 및 정확성

정밀성 및 정확성 확인을 위하여 GC/MS는 황화합물 각 10ng에 해당하는 시료를 그리고 GC/FPD는 황화수소 100ng, 나머지 4종은 10ng에 해당하는 시료를 각각 4회 분석하여, 얻어진 각 측정값의 평균과 %RSD 값을 확인하였습니다. 그 결과는 아래의 표 7, 8과 같습니다.

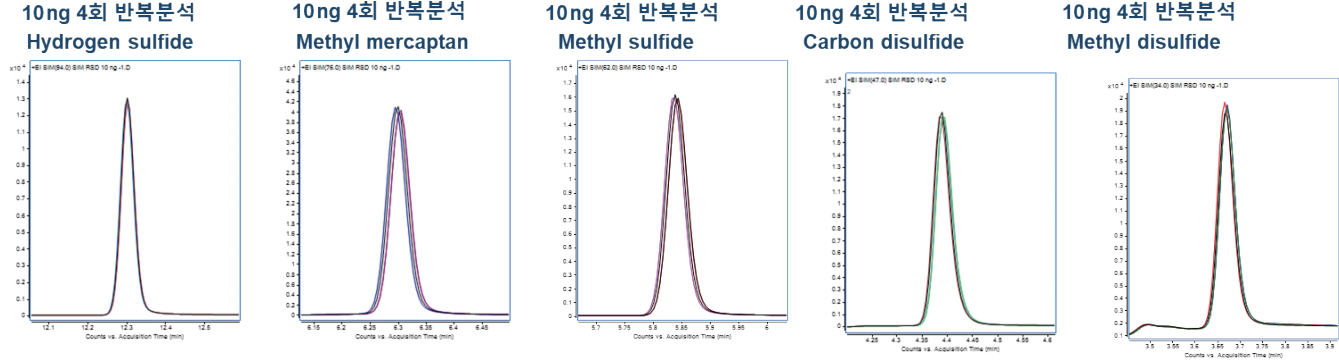


그림 11. 황화합물 5종 각 10ng 시료를 4회 분석한 GC/MS SIM 크로마토그램 겹쳐보기.

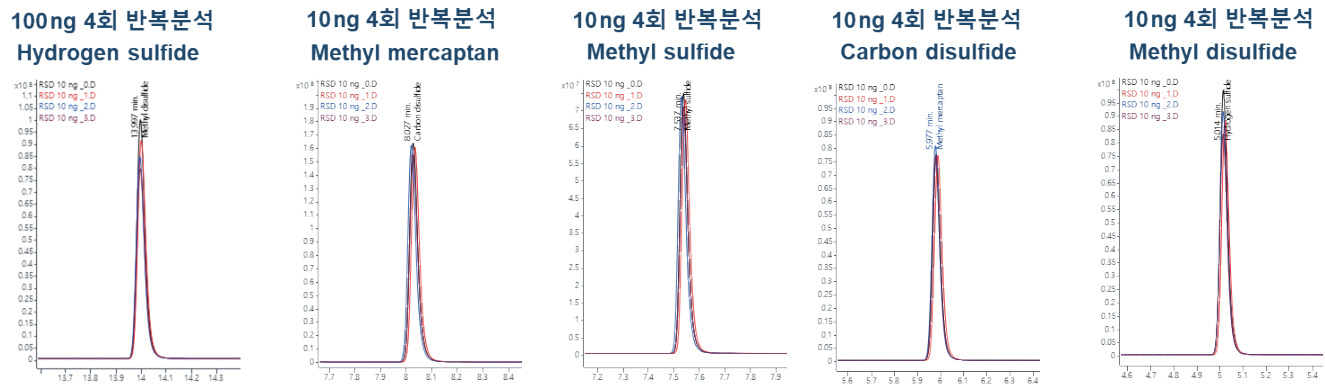


그림 12. 황화수소 100ng, 나머지 4종 각 10ng 시료를 4회 분석한 GC/FPD 크로마토그램 겹쳐보기.

표 7. GC/MS 황화합물 5종 정밀성, 정확성 확인 결과.

화합물명	시료 농도(ng)				평균	정확성	표준편차	%RSD	시료 RT(분)				평균	표준편차	%RSD
	RSD -1	RSD -2	RSD -3	RSD -4					RSD -1	RSD -2	RSD -3	RSD -4			
Hydrogen sulfide	8.69	9.03	8.83	8.85	8.85	88.49	0.139	1.57	3.665	3.665	3.671	3.671	3.668	0.003	0.08
Methyl mercaptan	11.97	11.64	11.71	11.47	11.70	116.97	0.210	1.80	4.389	4.384	4.389	4.390	4.388	0.003	0.06
Methyl sulfide	10.47	10.41	10.39	10.31	10.40	103.98	0.066	0.63	5.838	5.838	5.843	5.843	5.841	0.003	0.05
Carbon disulfide	9.64	9.56	9.52	9.42	9.53	95.34	0.088	0.93	6.300	6.294	6.305	6.305	6.301	0.005	0.08
Methyl disulfide	9.78	9.73	9.65	9.57	9.68	96.82	0.093	0.96	12.302	12.302	12.302	12.302	12.302	0.000	0.00

표 8. GC/FPD 황화합물 5종 정밀성, 정확성 확인 결과.

화합물명	시료 농도(ng)				평균	정확성	표준편차	%RSD	시료 RT(분)				평균	표준편차	%RSD
	RSD -1	RSD -2	RSD -3	RSD -4					RSD -1	RSD -2	RSD -3	RSD -4			
Hydrogen sulfide	88.25	83.06	84.55	81.09	84.24	84.24	3.025	3.59	5.014	5.021	5.013	5.013	5.016	0.004	0.08
Methyl mercaptan	9.81	9.82	9.99	9.76	9.84	98.44	0.099	1.01	5.980	5.988	5.977	5.979	5.981	0.005	0.08
Methyl sulfide	9.97	9.87	9.93	9.72	9.87	98.72	0.113	1.14	7.537	7.544	7.529	7.537	7.537	0.006	0.08
Carbon disulfide	9.46	9.36	9.42	9.20	9.36	93.59	0.114	1.21	8.027	8.034	8.020	8.028	8.027	0.006	0.07
Methyl disulfide	10.55	10.07	9.69	9.38	9.92	99.23	0.504	5.07	13.997	14.000	13.995	13.997	13.997	0.002	0.02

농도 계산

- ppm($\mu\text{mol/mol}$)농도의 인증표준물질을 사용하는 경우:
검량선으로부터 산출된 농도 ($\mu\text{mol/mol}$)ppm
- 액상 표준물질과 같이 황화합물의 양으로 사용하는 경우

$$C = \frac{m_{\text{cor}}}{V_{\text{m(std)}}} \times \frac{22.4}{M}$$

여기서, C: 시료 중 황화합물의 농도($\mu\text{mol/mol}$)ppm

m_{cor} : 환산된 황화합물의 양(μg)

$V_{\text{m(std)}}$: 표준상태로 환산한 시료 가스의 양(L)

M: 황화합물의 각 분자량(g/mol)

22.4: 0도, 1atm 에서의 이상기체 몰부피(L/mol)

$$V_{\text{m(std)}} = V \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{P_a}{760}$$

여기서, $V_{\text{m(std)}}$: 표준상태로 환산한 시료가스의 부피(L)

V: 가스미터로 측정한 흡인가스량(L)

T: 시료흡착시의 온도($^{\circ}\text{C}$)

P_a : 대기압(mmHg)

본 실험에서는 액상 표준물질을 사용하였으므로 환산된 양으로부터 위의 식에 따라 시료 중 농도를 계산하였습니다. 시료채취 시 환경조건은 25°C , 760mmHg로 가정하고, 채취된 시료 200mL를 분석하는 것으로 농도를 계산하면, 아래의 표 9, 10과 같습니다.

표 9. GC/MS의 황화합물 5종 분석 시 검량농도와 MDL, MQL을 시료 중 농도로 계산한 결과.

	Hydrogen sulfide		Methyl mercaptan		Methyl sulfide		Carbon disulfide		Methyl disulfide	
	ng	$\mu\text{mol/mol}$	ng	$\mu\text{mol/mol}$	ng	$\mu\text{mol/mol}$	ng	$\mu\text{mol/mol}$	ng	$\mu\text{mol/mol}$
Cal. STD 1	0.5	0.002	0.5	0.0013	0.5	0.001	0.5	0.001	0.5	0.0006
Cal. STD 2	1	0.004	1	0.0025	1	0.002	1	0.002	1	0.0013
Cal. STD 3	2	0.007	2	0.0051	2	0.004	2	0.003	2	0.0026
Cal. STD 4	5	0.018	5	0.0127	5	0.010	5	0.008	5	0.0065
Cal. STD 5	10	0.036	10	0.0254	10	0.020	10	0.016	10	0.0130
Cal. STD 6	20	0.072	20	0.0508	20	0.039	20	0.032	20	0.0260
MDL	0.05	0.000	0.06	0.0002	0.04	0.000	0.05	0.000	0.03	0.0000
MQL	0.17	0.001	0.21	0.0005	0.13	0.000	0.16	0.000	0.11	0.0001

표 10. GC/FPD의 황화합물 5종 분석 시 검량농도와 MDL, MQL을 시료 중 농도로 계산한 결과.

	Hydrogen sulfide		Methyl mercaptan		Methyl sulfide		Carbon disulfide		Methyl disulfide	
	ng	μmol/mol	ng	μmol/mol	ng	μmol/mol	ng	μmol/mol	ng	μmol/mol
Cal. STD 1	5	0.018	0.5	0.0013	0.5	0.001	0.5	0.001	0.5	0.0006
Cal. STD 2	10	0.036	1	0.0025	1	0.002	1	0.002	1	0.0013
Cal. STD 3	20	0.072	2	0.0051	2	0.004	2	0.003	2	0.0026
Cal. STD 4	50	0.179	5	0.0127	5	0.010	5	0.008	5	0.0065
Cal. STD 5	100	0.359	10	0.0254	10	0.020	10	0.016	10	0.0130
Cal. STD 6	200	0.717	20	0.0508	20	0.039	20	0.032	20	0.0260
MDL	0.55	0.002	0.04	0.0001	0.04	0.000	0.03	0.000	0.07	0.0001
MQL	1.74	0.006	0.14	0.0004	0.13	0.000	0.09	0.000	0.22	0.0003

약취공정시험방법에서 각 물질의 MDL기준은 메틸메르캡탄으로 0.2ppb 이하로 표 9와 10에서 확인할 수 있듯이 본 실험조건 하에서 기준 감도를 만족하고 있습니다.

결론 및 고찰

Markes TD-Agilent GC/FPD와 GC/MS를 이용하여 약취물질 중 황화합물의 분석법을 최적화하였습니다. 설정한 조건으로 실험한 결과 검량범위 0.5~20ng에서(GC/FPD 분석 시 황화수소의 검량범위만 5~200ng에서) 모두 R² 값 0.995 이상으로 좋은 직선성을 나타냈으며, 방법검출한계(MDL)는 GC/MS와 GC/FPD 모두 약취공정시험방법의 MDL 기준을 만족하였습니다. 그리고 정밀성 및 정확성 시험결과 GC/MS의 경우 %RSD 2% 미만, 정확성 88~117%, GC/FPD의 경우 %RSD 6% 미만, 정확성 84~99%로 좋은 결과를 나타냈습니다. GC/MS는 보다 좋은 직선성과 정밀성, 감도를 나타냈으며, GC/FPD는 매우 좋은 선택성을 나타냈습니다. 이와 같이 설정한 분석조건으로 약취공정시험방법의 내부정도관리 기준을 충분히 만족하는 결과를 얻었습니다. 참고로 황화합물은 시료주머니 및 유로상의 흡착에 의한 영향을 받으므로 적합한 재질로 만든 시료 주머니와 유로를 사용하여야 하며, 분석배치를 시작할 때 Priming(표준시료 3회정도 분석)을 진행해 주는 것을 권장합니다. 또한 황화수소 등은 시료 중의 수분에 영향을 크게 받기 때문에 반드시 Kori 시스템과 같은 수분제거장치를 연결하고 사용하여 수분의 영향을 최소화해야 합니다.

참고 문헌

1. 약취공정시험기준 ES 09303.3a 황화합물 - 전기냉각 저온농축 - 모세관컬럼 - 기체크로마토그래피법, 2018.

www.agilent.com/chem

DE44474.0050231482

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

©Agilent Technologies, Inc.2021
2021년 11월 1일, 한국에서 발행
5994-4266KOKR

한국에질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
A+ 에셋타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com

