

A Study on the Measurement of Atmospheric Ozone with Fluorescence intensity

임봉빈, 김선태

대전대학교 환경공학과

1. 서론

현재 광화학스모그의 주범인 오존의 측정은 전국 주요도시에 설치되어 운용되고 있는 대기오염자동측정망에 의존하고 있는 실정이다. 그러나 오존은 지역에 따라 농도분포 및 시간적인 변화가 다양하기 때문에 대기오염자동측정망만으로는 대기오염정체를 결정하기에 그 자료의 수가 매우 부족하다. 그리고 대기오염공정시험법상의 요오드화칼륨법에 의한 수동측정법도 측정방법의 정확도 및 정밀도에서 많은 문제점을 안고 있는바, 다수의 지점에서 동시에 측정이 가능하고 대기중의 오존농도를 정확히 반영할 수 있으며 감도좋은 측정방법이 필요하게 되었다.

본 연구에서는 해열진통제로 사용되고 있는 p-Acetamidophenol (AAP, $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OH}$)이 약알칼리성에서 오존과 산화축합반응을 하여 정량적으로 강하게 발산하는 형광을 측정함으로써 오존을 정량화하는 방법을 소개하기로 한다.

2. 실험방법

대기오염공정시험법상의 알칼리성요오드화칼륨법은 초산법 또는 Smith-Diamond법으로 알려져 있으며, 최초의 Smith-Diamond법은 1%의 요오드화칼륨(KI)과 1N 수산화나트륨(NaOH)을 흡수액으로 사용하였고 산성액으로 36%의 인산(H_2PO_4)을 사용하였다. 그러나 그 후 이 방법은 흡수액의 NaOH농도를 1N에서 N/10로, 산성액을 36%의 인산에서 1:5의 초산으로 바꿈으로써 유리된 요오드의 색이 안정된다고 하여 수정된 방법이 제시되었다.⁽¹⁾ 형광광도법(습식법)은 개시액과 반응액을 각각 50mL씩 임핀저(impinger)에 넣고 환경대기중에 0.5L/min의 유속으로 24시간 측정하였다. 측정을 마친 후 정지액 50mL을 넣고, 이 중 15mL를 취해 DMF(Dimethylformamide, $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$)를 20mL 넣은 후 증류수를 가해 최종 50mL로 만든다.

형광광도법에 의한 passive sampler는 분자확산을 이용한 것으로 원통형의 관에 개시액과 반응액 1mL씩 넣고 환경대기중에 폭로시켜 공기가 자연확산에 의해 포집되는 원리로 공기중의 오존과 AAP가 반응하여 형광을 발산한다. 형광광도법은 시료채취 후 여기파장 337nm, 형광파장 425nm에서 형광도를 측정한다. 형광광도법에 사용되는 시약은 다음과 같다.⁽²⁾⁽³⁾

- 반응액: AAP(4-acetamidophenol, $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OH}$) 0.25g을 증류수에 녹여 1L로 만든다.
 - 개시액: Boric Acid(H_3BO_3) 9.9g과 Potassium Iodide(KI) 11.9g을 증류수 800mL에 녹이고 0.2M Sodium Carbonate(Na_2CO_3) 약 200mL를 첨가해 1L로 만든다(이 용액의 pH는 약8.5이다).
 - 정지액: L-Ascorbic Acid($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 2.5g을 증류수에 녹여 1L로 만든다.
- 그리고 passive sampler에 의한 측정치를 검증하기 위해 대기오염자동측정기와 동시에 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

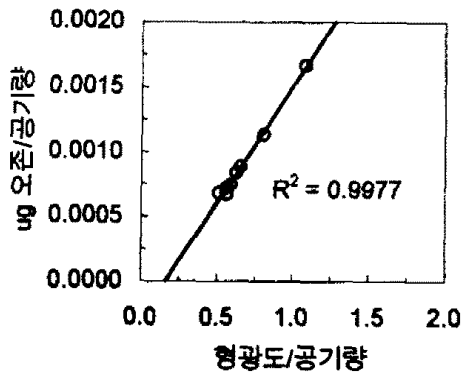
일반 대기중에서 알칼리성 요오드화칼륨법과 형광광도법(습식법)을 이용하여 오존을 동시에 측정하여 분석한 결과가 <그림 1>과 같다. 알칼리성 요오드화칼륨법에 의한 오존의 측정은 요오드의 안정성, 포집효율 등의 문제로 있었으나, 두 방법에 의한 오존의 절대량에 있어서는 상관계수가 0.9977로 매우 높게 나타났으며, passive sampler와의 동시측정에서도 <그림 2>와 같이 상관계수가 0.9843으로 매우 높은 상관도를 나타내고 있다. 형광광도법에 의한 습식법도 요오드화칼륨법과 같이 흡수액을 이용한 강제 흡입방식으로 포집효율 및 유량 등의 문제가 있었지만, 분자확산에 의한 passive sampler와 동시에 측정

한 결과, <그림 3>에서 보는 것과 같이 형광광도법에 의한 측정치와 passive sampler에 의한 측정치를 비교하면 양호한 선형성을 나타내고 있고, 양 오존측정치의 상관계수는 0.9858이며, 1차 회귀직선식은 $Y = 457.38X + 13.619$ 와 같이 나타났다.

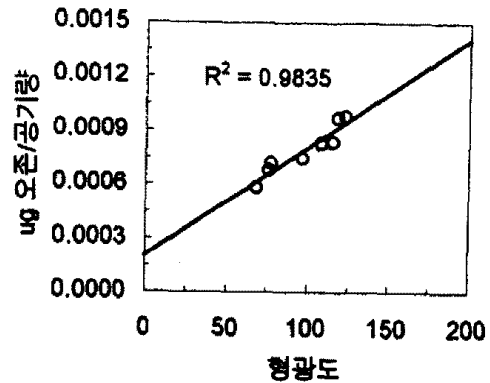
passive sampler의 측정을 검증하기 위해 대기오염자동측정기와 passive sampler를 동시에 측정한 결과, <그림 4>와 같이 상관계수가 0.9829로 높은 상관도를 나타내고 있으며, 형광도와 오존농도 사이의 1차 회귀식은 $Y = 0.105X + 3.1425$ 와 같이 나타났다.

4. 결론

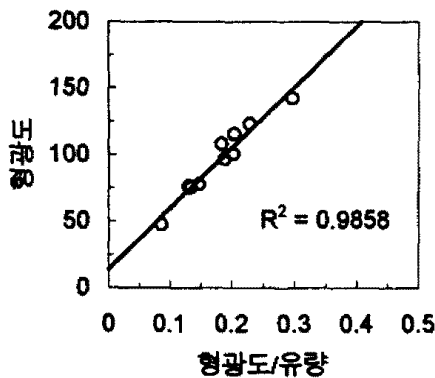
위의 결과를 보면, 형광광도법에 의한 대기중의 오존농도 측정은 아주 의미있는 측정방법으로 제시되었다. 즉, 대기오염자동측정망에 의한 자료를 이용하여 환경정책을 결정하기 어려운 지역이나 광범위하고 집중적인 오존측정을 위한 가능성을 제시할 수 있게 되었다. 또, passive sampler의 경우는 간편하게 제작 및 분석이 가능하기 때문에 시간적인 변화와 공간분포의 변화가 심한 오존을 측정하는데 적당한 방법이라 할 수 있다. 그러나, 형광광도법으로 분석할 때 오존의 표준물질을 구하기 어려운 점이 다소 있지만, 형광광도법과 대기중 오존의 실제농도를 반영한다고 할 수 있는 대기오염자동측정기를 이용하여 동시에 측정함으로써 형광광도법에 의해 측정된 오존의 절대량을 대기중 농도로 환산한다면 대기오염물질을 측정하는 한 방법으로서 활용가치가 크다고 할 수 있다.



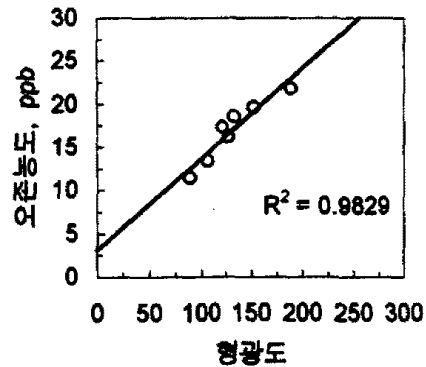
<그림 1> 알카리성 요오드화칼륨법과 형광광도법사이의 상관관계



<그림 2> 알카리성 요오드화칼륨법과 passive sampler사이의 상관관계



<그림 3> passive sampler와 형광광도법 사이의 상관관계



<그림 4> 대기오염자동측정기와 passive sampler사이의 상관관계

5. 참고문헌

- 1) 환경부, "대기측정조사", 1995.
- 2) 池浦太莊, "高感度オゾン簡易測定器", 環境技術, Vol 19, No. 4, 1990.
- 3) 池浦太莊, 構口次夫, "高感度オゾン簡易測定器", 日本化學會誌, No. 6, 1991.