

MA4) CFCs 자동연속측정시스템 구축 On the Continuous Monitoring System of CFCs in the Ambient Air

한진석, 김창국, 노혜란, 이덕희*, 최양일

국립환경연구원 대기연구부, *(주)영인과학 분석센터

1. 서론

불소나 염소가 수소대신에 치환 되어있는 할로젠화 화합물인 염화불화탄화수소(CFCs : chlorofluoro carbons)는 오존층 파괴물질 그리고 지구온난화 기체물질로 널리 알려져있다. 이러한 CFCs는 Mauna Loa, Niwot Ridge, South Pole과 같은 지구배경농도지역에서 70년대 후반부터 지속적으로 측정되어 오고 있다. 대기중 CFCs농도는 일반적으로 수백 ppt 수준으로 매우낮아 측정이 매우 어려운 것으로 알려져왔다. Norman등은 1974년 Porasil A에 10% Na₂SO₄를 코팅한 충전물질을 이용하여 GC ECD로 CFC-12와 CFC-11을 포함한 할로젠화탄화수소를 분석한 결과로 보고한 바 있다. 시료의 농축이 고려되지 못한 Norman의 시험에서는 peak의 분리가 명확치 못한 관계로 정량분석에 오차를 유발하였을 것으로 판단된다. 시료농축방법으로 CMS흡착튜브를 이용한 할로젠화탄화수소의 분석은 H.Schlitt등에 의해서 OV-101과 같은 capillary column을 사용하여 적용된 바 있다. 우리나라에서는 CFCs 분석이 Tenax-GC 흡착튜브 상온농축방법으로 시료를 채취하고 Porapak Q 분리관을 사용하여 실시된 바 있다. 우리나라에서의 정기적인 CFCs측정은 김 등에 의해서 1991년 이후 CFC-11, CFC-12의 측정결과가 보고되고 있으나 기타 CFCs의 측정과 측정 정밀도의 향상이 필요한 상태이다. 1987년 몬트리올의정서가 입과 함께 각국은 자국내의 배경농도지역에서 CFCs농도를 측정보고 하도록 되어 있으며, 제주도 한경면 고산리등에서 분기별로 플라스크 채취법을 이용하여 간헐적으로 측정되어 왔다. 우리나라의 경우 지구규모 배경농도지역이 존재하지 않으므로 제주고산의 경우에도 CFCs 농도 변화폭이 크게 나타나고 있고 우리나라의 CFCs 배경농도수준과 농도변화의 패턴을 파악하기 위해서는 연속적인 CFCs의 측정이 요구되고 있다. 따라서 원격지역에서의 연속적인 CFCs 측정을 위하여 원격조정 및 제어가 가능한 자동 연속 CFCs 측정시스템을 제주 고산에 구축하였으며 측정 정밀도의 향상방안과 CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114의 동시 분석방법이 검토되었다.

2. 분석방법

2.1 측정시스템의 구성

측정시스템은 시료채취부, 시료주입부, GC분석부, 표준가스희석부, 자료처리부등으로 구성되어 있으며 대기중 공기를 측정일정에 따라 펌프로 자동흡입하여 Loop에 시료가 채취된후 ECD가 부착된 GC에 자동 주입되어 분석되는 시스템이다. 시료채취 Loop 전단에는 두 개의 시료채취관, 표준가스유입관, 주사기유입관이 연결되어 있는 Stream Selection Valve가 장착되어 있어 자유로운 연결관 선택과 자동제어가 가능하도록 구성되어 있다. 표준가스의 자동 희석을 위해서는 Entech 4600 Diluter가 사용되었으며 표준가스와 제로 공기가 희석기에 연결되어 있으며 일정 희석비의 설정이 가능하다. 분석결과는 PC에 입력되며 Modem과 PC ANYWARE S/W에 의해 원격에서 분석조건, 분석일정의 설정, 분석기의 자동 교정 및 분석결과와 취득이 가능하다.

2.2 분석조건

3 ml loop의 CFCs시료는 split mode(2 : 1)에서 GC에 주입되고 유입부 온도는 100 °C, 압력 1.11 psi 이고 분리를 위하여 HP-PLOT/Al₂O₃ capillary 칼럼을 사용하였으며 40 °C에서 100 °C까지 승온시키고 검출부는 온도는 260 °C이었다. 칼럼내 잔류물질 제거는 위하여 180 °C(4분)로 승온한 후, 연속적으로 다음분석을 위한 초기조건을 준비하도록 설정하였다.

3. 결과

기존의 CFCs 분석방법은 산소 peak 에 의한 영향으로 CFC-12 분석 재현성에 문제가 있었으며 PE-1 과 같은 capillary 칼럼에서는 수분 peak에 영향이 문제된 바 있어 시료중 수분의 제거가 분석시스템의 문제점으로 지적된 바 있다. 그러나 본 분석시스템에서는 산소와 수분 peak를 CFCs peak 들과 분리시키므로서 CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114의 동시 분석이 가능하였다. 표준가스의 회석장치 또한 대기중 농도 수준인 수백 ppt로의 회석 정밀도가 1% 미만으로 나타났으며 CFC-12, CFC-113, CFC-114의 경우는 약 300 ~ 1200 ppt 범위에서 직선성 있는 것으로 확인 되었고 CFC-11의 경우는 농도 증가에 따라 반응면적이 감소하는 것으로 나타났다.

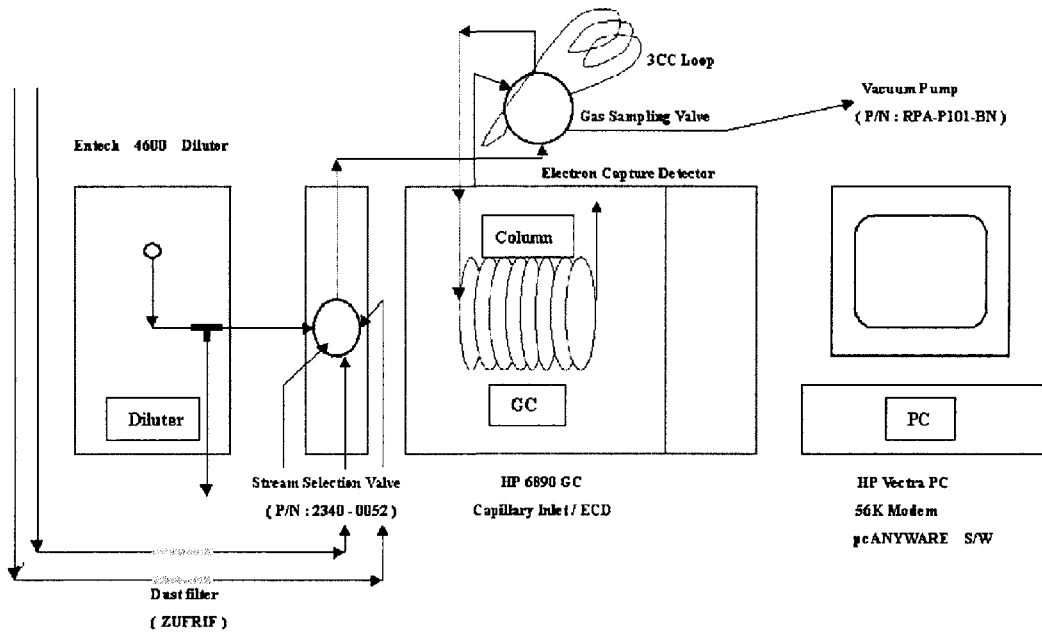


Fig. 1. Analyzing system of CFCs.

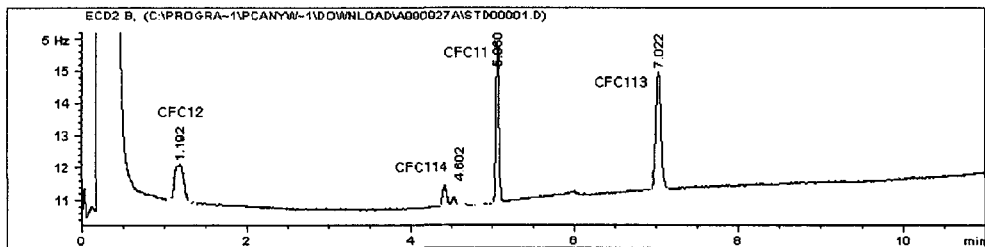


Fig. 2. Chromatogram of CFCs.