AC7) 대기 중 암모니아 가스 및 암모늄 에어로졸의 실시간 측정 방법 개발

Methodology development for measurement of gas phase ammonia and aerosol ammonium(NH_4^+) in the atmosphere at real time

강은하 · 이재훈
광주과학기술원 환경공학과

1. 서론

암모니아는 대기 중에서 가장 대표적으로 존재하는 염기성 미량기체로서 SOx나 NOx와 같은 산성기체와 반응하여 대기중 산성도를 중화시키고 2차적 에어로졸을 생성한다. 암모니아가스는 이 반응에 의하여 에어로졸 내에서는 암모늄 이온(NH_4^+)으로 존재하게 된다. 산성기체를 중화시킨다는 입장에서 염생성 반응은 산성기체의 제거 기작이 될 수 있으나 이 때 생성된 에어로졸은 주로 PM2.5 이하의 2차적 에어로졸로 존재하여 호흡기장애, 건물 부식, 시정 감소 등의 피해를 주는 오염물질이 된다. 더욱이 이 에어로졸은 지구로 들어오는 태양광선을 반사하여 그 자체로서 냉각효과를 일으킬 뿐만 아니라 구름 생성에 있어서 CCN (cloud condensation nuclei)으로 작용하여 냉각효과에 간접적인 영향을 주기도 한다. 따라서 2차 에어로졸 생성과정 규명을 위하여, 그리고 지구온난화 및 냉각효과를 규명하기 위한 연구인 GCM (Global Circulation Model)의 중요한 입력데이터로서 암모니아 및 암모늄의 분리 측정이 절실히 요구되고 있다.

이와 같은 중요성에도 불구하고 국내외적으로 대기중 가스상 암모니아 및 입자상 암모늄 측정기술개발에 대한 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 암모니아 가스가 에어로졸 생성에의 기여도 및 대기 중 존재하는 암모니아와 에어로졸내 암모늄의 성분비를 밝히고자 암모니아 가스 및 암모늄 이온의 실시간 동시 측정방법을 개발하고자 하였다. 이 방법은 대기 중에 존재하는 암모니아 가스와 암모늄 에어로졸을 분리하고 농축시켜 샘플링하고 샘플링과 동시에 분석하기 때문에 매우 감도가 좋으며 실시간(in-situ)측정이 가능하여 시간에 따른 농도변화를 현장에서 바로 알 수 있는 방법이다.

2. 연구방법

본 연구에서 개발한 측정기술은 그림 1.의 모식도와 같이 샘플링부분과 분석부분이 동시에 연결되어 있다. 샘플링 부분에는 암모니아 가스와 에어로졸 내 암모늄의 분리를 위한 산성코팅된 디누더(denuder)와 기체를 액상으로 용해시켜 포집하기 위한 glass coil sampler가 연결되어 있는데 암모니아 가스와 에어로졸 내 암모늄을 동시에 분리해서 측정하기 위하여 2개의 채널로 되어 있다. 첫 번째 채널에서는 암모니아 가스는 디누더를 통과하면서 제거되고 암모늄 에어로졸만을 포함한 공기샘플이 coil sampler로 들어가 포집용액인 증류수에 용해되어 암모늄 이온의 상태로 포집된다. 다누더가 없는 두 번째 채널에서는 암모니아 가스와 암모늄 에어로졸을 포함한 공기 샘플이 포집되는데 암모늄 에어로졸 뿐 아니라 암모니아 가스도 증류수에 용해되어 암모늄 이온의 상태로 포집되게 된다. 따라서 두 번째 채널에서 암모니아 가스와 암모늄 에어로졸이 합하여 측정되고, 첫 번째 채널에서는 암모늄 에어로졸만이 측정되기 때문에 두 번째 채널과 첫 번째 채널의 농도차이로 암모니아 가스의 농도가 계산된다. 포집된 샘플은 바로 분석부분으로 들어가게 되는데 peristaltic pump를 이용한 연속주입방식을 통하여 샘플 중 암모늄 이온은 OPA (*o*-phthaldidldehyde)와 sulfite와 반응하여 형광유도체를 형성하고 fluorescence detector를 이용하여 분석하게 된다.

샘플링부분에서 사용된 디누더는 1%의 citric acid로 코팅하였고, 포집 용액으로는 pH 6이하인 증류수를 사용하였으며 coil sampler의 길이는 140.7 cm, 공기 주입량은 2*l*/min, 포집용액 주입량은 0.3*ml*/min을 유지하였다. 최적의 분석조건을 충족시키기 위하여 OPA와 sulfite의 농도는 각각 10mM, 3mM을 선

택하였고, sulfite는 pH 11의 phosphate buffer에 제조하였다. 또한 반응코일내의 온도는 상온, 반응시간은 2분으로 결정하였으며 fluorescence detector의 λ_{ex}과 λ_{em} 은 각각 370nm, 440nm로 고정시켰으며 data processing은 Autochro-WIN 2.0을 사용하였다.

검량선 작성을 위한 standard로 $(NH_4)_2SO_4$ 용액를 이용하였으며, collection efficiency는 standard gas phase ammonia를 generation한 후 2개의 glass coil sampler를 직렬로 연결하여 포집된 샘플의 농도차를 이용하여 계산하였으며 구한 collection efficiency와 effective henry's law를 이용하여 대기중의 암모늄의 농도를 계산한다.

$$\text{포집효율 } \beta(\%) = (1-C_2/C_1)\times 100$$

C_1 = 1차 coil sampler에서 측정한 NH_4^+의 농도

C_2 = 2차 coil sampler에서 측정한 NH_4^+의 농도

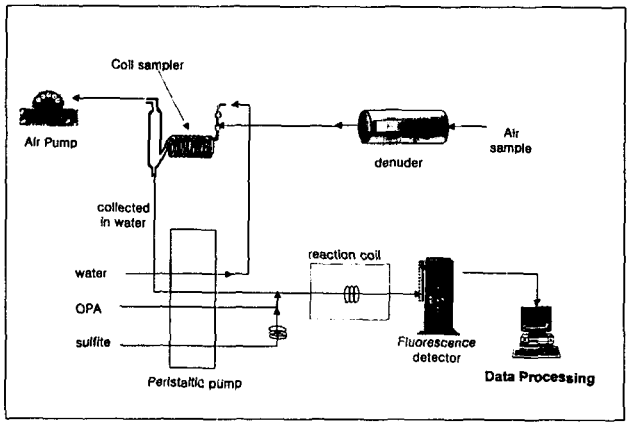

그림 86. schematic diagram of sampling and analysis of ammonium aerosol and ammonia gas

3. 결과 및 고찰

그림 2.는 본 방법을 이용하여 구한 액상 암모늄이온의 검량선이다. 본 방법에서는 peristaltic pump를 통한 연속시료주입방식을 택하여 피크의 높이로 농도를 계산하였다. 이 검량선과 collection efficiency, 그리고 effective henry's law를 이용하여 대기 중 농도를 계산할 수 있다.

공기 샘플의 주입량은 포집 용액의 주입량을 0.3*ml*/min으로 고정한 후 공기 주입량을 1*l*/min에서 5*l*/min로 변화시키면서 공기 샘플과 포집 용액이 접촉하는 residence time에 따른 collection efficiency test를 통하여 2*l*/min으로 결정하였는데 이 실험에 대한 자세한 결과는 발표시 제시하기로 한다.

그리고 현재 실험실에서 창문과 후드를 통하여 실외공기를 흡입시키는 경우와, 실외공기 유입을 차단하고 실내의 암모니아 오염원이 있는 경우의 total ammonia (NH_3 + NH_4^+)을 측정하고 있으며 광주과학기술원 생명과학과 건물 옥상에 있는 동물사육장에서 2 채널을 이용한 암모니아 가스와 암모늄 에어로졸의 동시 분리측정을 실시하고 있다. 이 실험은 실시간(in-situ)으로 측정하고 있으며 매 3시간마다 zero-air를 측정하여 baseline에 대한 보정을 하고 있다. 이에 대한 측정 데이터 및 결과 해석도 발표시 제시하기로 한다.

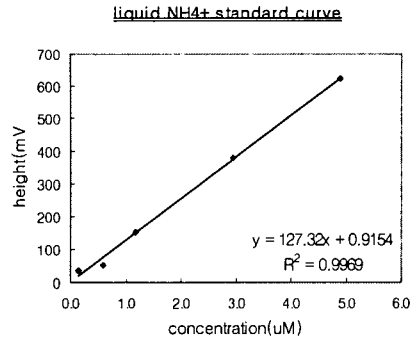

그림 87. standard curve of liquid phase NH_4^+

감사의 글

본 연구는 광주과학기술원 환경모니터링 신기술 연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 및 두뇌한국21 사업에 의하여 지원되었으며, 도움을 주신 분들께 감사드립니다.

참고문헌

Zhang Genfa, Purnendu K. Dasgupta (1989) Fluorometric Measurement of Aqueous Ammonium Ion in a Flow Injection System, Analytical Chemistry. 61, 408-412

Sham S. Goyal (1988) Determination of Ammonium Ion by fluorometry or spectrophotometry after on-line derivatization with OPA, Analytical Chemistry. 60, 175-179

D.F. Leahy (1984) The Brookhaven National Laboratory Real-time Ammonia Detector Operation and Calibration Procedures, BNL informal report

P.K. Dasgupta (1986) Solubility of Ammonia in Liquid water and Generation of Trace Levels of Standard Gaseous Ammonia, Atmospheric Environment, vol.20, No.3, 565-570