

PA15) 대기 중에 존재하는 오존전구체 화합물의 분석방법 간 비교연구 Comparison of Analytical Methods in Ozone precursors analysis using Absorption tube and Canister

허귀석, 이재환¹, 김대원, 이대운¹

한국표준과학연구원 유기분석그룹, ¹연세대학교 화학과

1. 서론

최근 대도시 지역의 오존농도가 환경 규제기준을 초과하는 빈도가 증가하고 있는 실정이다. 이들은 대부분 탄화수소로 이루어진 유기화합물로 구성되어 있다. 따라서 이러한 물질들은 오존의 생성과 관련된 있는 전구체(precursor)로 작용을 하기 때문에 집중적인 모니터링이 요구되고 있다.(한국대기보전학회 측정분석분과위원회, 1998). 오존은 산화제인 H₂O₂, O₂, OH와 더불어 대기중 수분과 NO_x, SO_x가 반응을 하여 황산, 질산을 포함하는 산성비, 산성안개등의 생성에 중요한 역할을 한다고 알려져 있다.(이기원 외, 1993). 또한 오존의 생성과정은 대부분 NO_x와 VOCs(휘발성유기화합물)에 의해서 조절된다고 알려져 있으며, 특히 VOCs의 농도가 증가할수록 오존의 생성은 증가한다고 알려져 있다.(Sanford Sillman, 1999)

본 연구에서는 대기중의 오존농도 증가에 크게 기여하는 오존 전구물질인 탄화수소계 휘발성 유기성분의 정확한 분석법을 확립하기 위해서 분석방법간의 비교연구를 수행하였다. 오존 전구물질의 경우 ppb 이하의 미량으로 50여종 이상의 휘발성 유기물로 이루어져 이를 정확하게 분석하는데 많은 어려움을 갖고 있다. 따라서 본 연구에서는 캐니스터를 이용한 저온농축법 분석법과 흡착제를 이용한 현장시료 농축법 간의 오존 전구물질에 대한 분석 정확도를 비교 하였다. 또한, 온라인 측정망에서 널리 사용되고 있는 GC-FID법과 정확도가 우수한 GC-MS법과의 분석 정확도를 비교하였다.

2. 연구방법

본 연구에서 사용된 시료는 2000년 5월 25일 서울 방이동 올림픽공원에서 실시된 대기 중 오존전구체 화합물의 공동관측실험(국립환경연구원, 대기환경학회 주최)에서 채취되었다. 오전 11시부터 다음날 26일 오후 3시까지 흡착제를 이용한 active sampling과 canister를 이용한 용기포집법의 2가지 방법을 이용하여 시료를 채취하였다.

2.1. 시료채취

흡착관을 이용한 시료 채취는 Carbo-pack B 300mg(60/80 mesh, Supelco, USA)과 Carbosieve SIII 150mg(60/80 mesh, Supelco, USA)을 스테인레스 스틸 튜브(1/4" × 9cm, Perkin Elmer, U.K.)에 충전시켜 연속샘플러(STS25 Sequential Tube Sampler, Perkin Elmer)를 이용하여 3시간 단위로 시료를 포집하였다. 시료채취시 유량은 디지털 유량조정기를 이용하여 25 mL/min로 맞춘 후 시료채취 전, 후에 유량의 변화를 측정하여 평균하였다. 흡착관은 하루전에 고온오븐에서 baking하고 2개의 튜브를 임의로 선택하여 ATD-GC/MS로 오염여부를 확인후 사용하였다. 이동시 흡착관의 오염을 방지하기 위하여 흡착관 양끝을 PTFE ferrule과 Swagelok으로 밀봉한 후 다시 유리vial에 넣어 이중으로 밀봉하여 시료채취 장소까지 운반하였다.

Canister시료 채취는 Xon-tech 910A VOC sampler를 사용하였다. 이 sampler는 유량과 채취시간을 조절하는 기능을 갖추고 있으며 air pump가 부착 되어있어 시료를 대기압보다 높은 압력으로 채취할 수 있었다.

2.2. 분석방법

흡착관법에서 분석에 사용한 자동열탈착기는 Perkin-Elmer 사의 ATD 400이다. GC/MS는 Finnigan 사의 GCQ를 이용하였다. 분석컬럼은 Supelco SPB-1 으로 길이가 60 m, 내경이 0.32 mm, 필름 두께가 1 μ m이다. 컬럼 온도는 -40 $^{\circ}$ C에서 4분간 유지한 후 190 $^{\circ}$ C까지 분당 5 $^{\circ}$ C씩 승온하여 0 분간 유지하고, 다시 분당 10 $^{\circ}$ C씩 승온하여 250 $^{\circ}$ C(0 min)로 유지하였다. MS의 이온화는 EI(Electron Ionization)방식을 선택하였고, 질량 범위는 35 ~ 280amu이었다. Ion trap의 온도는 190 $^{\circ}$ C, transfer-line temp는 250 $^{\circ}$ C로 유지하였다. 표준 시료의 제조는 Matheson 사의 1 ppm ozone precursor standard를 흡착관에 흡착(200 μ l, 1 mL, 2 mL)시켜 검량선(calibration curve)을 작성하였다. 시료의 정량은 크로마토그램에서 얻어진 시료의 면적을 대표적인 한 개 이온을 선택한 후, EIC(extracted ion chromatogram)로 부터 적분하여 시료의 농도를 계산 하였다

Canister를 이용하여 포집한 시료는 Entech, Inc.의 7100 preconcentrator를 사용하여 자동으로 농축하였고 농축된 시료를 GC/MS를 연결하여 분석하였다. Entech 사의 7100 자동농축기는 2개의 trap과 1개의 focuser로 구성되어 있다. Trap 1과 2에는 U자형의 스테인레스 스틸 tubing 내부에 glass bead와 Tenax 흡착제를 포함하고 있고, focuser는 내경 0.53mm의 megabore tubing으로 GC column 앞에서 trap-1과 2에서 농축한 VOC성분들을 focusing하는 역할을 한다. Trap과 focuser에서의 시료농축과정은 다음과 같다. 대기시료를 -150 $^{\circ}$ C의 trap-1에 통과시켜 VOC성분들을 응축시키고, 이후 trap-1을 30 $^{\circ}$ C로 높임으로써 농축된 VOC성분을 휘발시켜 trap-2에 흡착시키게 된다. 반면에 휘발성이 낮은 수분들은 이 과정에서 제거가 된다. Trap-2는 -50 $^{\circ}$ C로 유지되어 있어 trap-1에서 통과한 VOC성분을 재응축시킨다. 이후 trap-2를 180 $^{\circ}$ C로 가열하여 시료를 탈착시켜서 -180 $^{\circ}$ C로 유지된 focuser에 전이시킨다. 이후 focuser를 90 $^{\circ}$ C로 가열시켜 시료가 최종 GC column으로 주입되도록 하였다.

Canister 시료분석에 사용된 GC/MS, HP-5973 MS는 FID가 상호연결되어 있어 시료에 종류에 따라 검출기를 선택할 수 있도록 하였다. 분석컬럼으로는 RTX-1으로 길이가 60 m, 내경이 0.32 mm, 필름 두께가 3 μ m이었다. 컬럼 온도는 -40 $^{\circ}$ C에서 4분간 유지후, 분당 5 $^{\circ}$ C로 승온하여 180 $^{\circ}$ C에서 0분간 유지후, 다시 분당 10 $^{\circ}$ C로 승온하여 250 $^{\circ}$ C로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 방이동 올림픽공원 시료를 열탈착 가스크로마토그래피 방법(thermal desorption Gas Chromatography)을 이용하여 얻은 크로마토그램을 나타내었다. 오존전구체 표준물질의 컬럼에서의 각각의 머무름시간을 시료와 비교하여 각각의 성분에 대해 정성하였다.

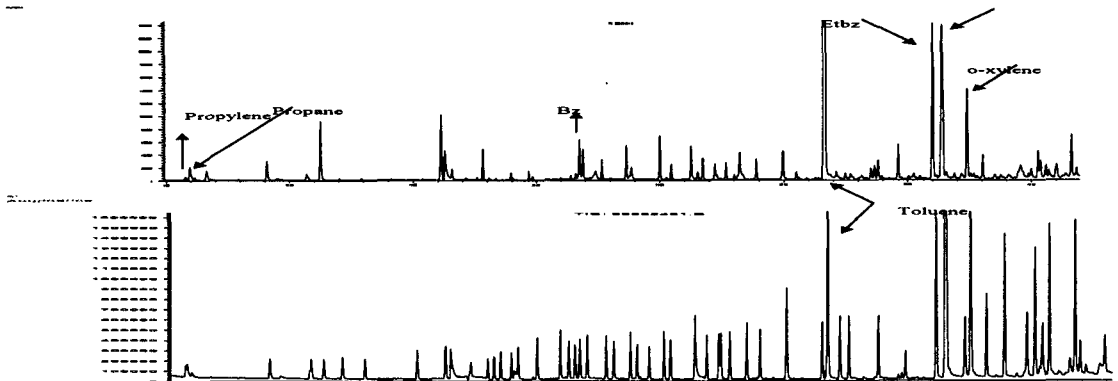


Fig. 1. Typical ATD-GC/MS chromatogram for field sample(above) and Ozone precursor standard(bottom)

4. 결 론

흡착관법과 canister법의 오존전구체 물질의 분석간 차이는 검출된 화합물에 대해 평균 37%로 나타났으며, canister법으로 검출기를 MS와 FID를 사용하여 검출된 화합물에 대한 분석간 차이는 평균 26%로 나타났다. 검출된 화합물의 농도가 1ppb 이상의 농도에서는 비교적 세 방법간(흡착관법GC-MS, canister GC-MS, canister GC-FID)의 비교분석이 잘 맞는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 한국대기보전학회 측정분석분과위원회(1998) 대기환경과 휘발성유기화합물질, 4-5
이기원, 권숙표, 정 용(1993) 서울시 대기중 오존오염도의 연도별 변화와 그 영향인자 분석, 한국대기보전학회지, 9(1), 107-115
Sanford Sillman(1999) The relation between ozone, NOx and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. Atmospheric Environment 33, 1821-1845.