

## PA4) 대기오염 측정용 nmol/mol 농도의 NO 및 SO<sub>2</sub> CRM 개발 Development of nmol/mol level NO and SO<sub>2</sub> CRM (Certified Reference Material) for Air Pollution Measurement

김성철<sup>1)</sup> · 오상협 · 김병문 · 이진홍<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>충남대학교 환경공학과, 한국표준과학연구원

### 1. 서 론

현재 전국의 대기오염 실태를 파악하고, 대기질 개선대책 수립에 필요한 기초자료를 확보하기 위하여 환경부와 각 지자체에서는 지역대기측정망 등 10여 개의 측정망에서 약 360 개의 측정소를 설치하여 운영하고 있다. 이 중 NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> 측정망은 광화학, 지역배경, 국가배경, 산성강하물, 지역대기 그리고 도로변 측정망 등에 걸쳐서 중요한 역할을 하고 있다. 이들 측정망들로부터 정확한 자료를 얻기 위해서는 측정 기기의 주기적인 교정이 반드시 필요하며, CRM은 이러한 기기들의 교정에 사용된다. 측정기기를 교정하는데 사용되는 CRM의 농도는 현재 측정중인 대기오염 기준농도보다 천 배 이상 높은 농도인 80 μmol/mol의 CRM이 보급되고 있다. 기기 교정 과정에서 CRM을 희석하여 사용하며 희석에 따른 측정 불확도의 증가에 따라서 교정된 기기의 측정 불확도도 커져 대기오염 측정에서 얻는 자료 또한 불확도가 커질 수밖에 없는 상황이다. 따라서 보다 정확한 측정자료를 얻고, 측정기기의 교정을 쉽게 하기 위해 nmol/mol 수준의 저농도 CRM의 개발이 필요한 상황이다.

### 2. 연구 방법

정확한 CRM 제조를 위해서는 사용하는 원료 가스의 순도가 중요하기 때문에 NO 및 SO<sub>2</sub> 원료가스에 대해 FTIR(IFS120HR, BRUKER), Gas-MS(MAT271, Finnigan) 그리고 GC/AED(GC6890, Agilent) 등을 이용하여 불순물 분석을 하였다. 또 각 제조 단계별로 제조된 PRM(Primary Reference Material)에 대해 정확한 농도 계산, 불확도 평가 및 균질도 분석을 수행하였다. NO 분석에는 화학발광법을 이용한 NO/NO<sub>x</sub> Analyzer(Model 42C and 42, Thermo Environmental Instruments Inc, USA)를 사용하였고, SO<sub>2</sub> 분석에는 NDIR 방식의 SO<sub>2</sub> Analyzer(Ultramat6, SIEMENS)와 자외선형광법의 SO<sub>2</sub> Analyzer(Model 43C, Thermo Environmental Instruments Inc, USA)를 사용하였다. 그리고 nmol/mol 농도의 CRM 분석에서 레귤레이터에 의한 영향을 제거하기 위하여 one regulator system을 고안하여 사용하였다. 그 외에 제조 시 사용하는 실린더와 밸브 등의 선택은 이전의 여러 방법을 사용해 본 후 가장 적절한 것을 선택하였다. 이렇게 제조된 nmol/mol 농도의 CRM은 한 달 전, 그리고 일년 전에 동일한 방법으로 제조된 CRM과 비교 분석하여 장기 안정도를 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 NO 및 SO<sub>2</sub> PRM 제조 단계를 나타낸 것이다. 제조에 사용되는 NO 및 SO<sub>2</sub> 원료가스의 불순물 분석 결과를 표 1에 나타내었다. 불순물 실험 결과 NO는 순도는 99.739 ± 0.02 mol/mol% (99.685 ± 0.025 wt/wt%)이었고 SO<sub>2</sub>는 99.891 ± 0.02 mol/mol% (99.937 ± 0.012 wt/wt%)이었다. 그림 1과 같이 네 단계의 과정을 거쳐 제조된 NO 700 nmol/mol과 SO<sub>2</sub> 300 nmol/mol 농도의 CRM은 그림 2와 3에 나타낸 것과 같이 장기 안정도를 확인하였다.

Table 1. Results of impurity test of pure NO and SO<sub>2</sub> source gases.

	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	He	Ar	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	THC	H <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
Method	MS	MS	MS	MS	MS	GC	MS	MS	GC	FTIR	FTIR	FTIR
NO	ND	231	ND	ND	519	ND	ND	ND	ND	354	32	1,470
SO <sub>2</sub>	ND	60	ND	ND	60	ND	ND	733	ND	240	ND	ND

1. 농도 단위는  $\mu\text{mol/mol}$ .
2. H<sub>2</sub>, He, Ar의 Detection limit은  $5 \mu\text{mol/mol}$ , CH<sub>4</sub>, THC의 Detection limit은  $1 \mu\text{mol/mol}$ .
3. O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 불확도는  $\pm 50 \mu\text{mol/mol}$ , CO<sub>2</sub>의 불확도는  $10 \mu\text{mol/mol}$ .

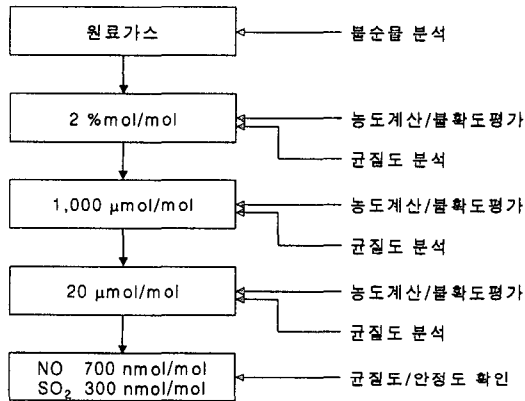


Fig. 1. Manufacturing plan for NO and SO<sub>2</sub> PRMs.

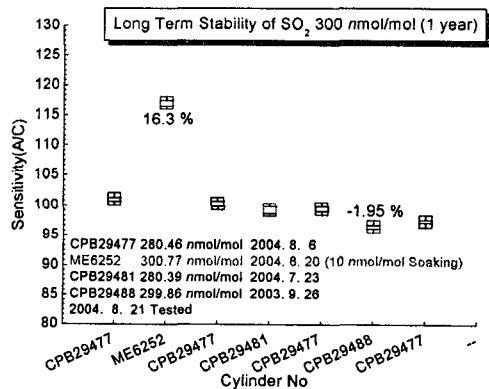
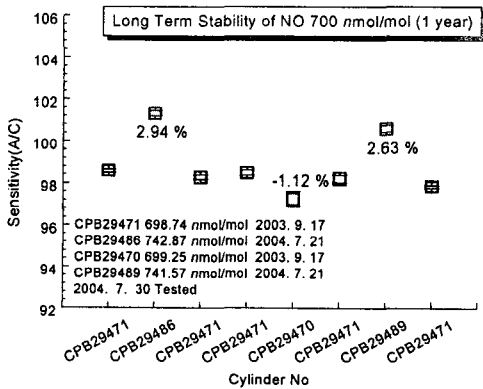


Fig. 2. Long term stability of NO 700 nmol/mol. Fig. 3. Long term stability of SO<sub>2</sub> 300 nmol/mol.

### 참고 문헌

- 환경부 (2003) 대기오염 측정망 설치·운영 현황.
- KRISS (2004) 저농도 NO, SO<sub>2</sub> 인증표준물질 개발, 제 5 회 가스분석의 신뢰도 향상을 위한 워크샵, 129-148.