

PA26)

뱃지형 단기이산화질소 passive sampler 개발 및 평가

Development and Evaluation of a Badge-type Passive Sampler for the Measurement of Short-term Nitrogen Dioxide in Ambient Air

김선규 · 임봉빈 · 정의석 · 김선태¹⁾ · 장영기²⁾

(주)엔버스 부설기술연구소, ¹⁾대전대학교 환경생명공학과,

²⁾수원대학교 환경공학과

1. 서 론

자동차 등의 선오염원에 의해서 다량 발생하는 이산화질소(Nitrogen dioxide, NO₂)는 2ppm 이상에서 건강한 성인의 폐기능을 약화시키거나 상당한 변화를 초래하는 등(WHO, 1987)의 건강상 피해와 오존(O₃)의 생성에 관여하는 1차 오염물질로 잘 알려져 있다. 국내에서 공식적으로 인정되는 이산화질소 측정법은 Saltzman법, Jacobs-Hochheiser법과 같은 비연속 방법과 연속측정이 가능한 자동 Saltzman법, 화학발광법 등이 대표적이다(대기오염공정시험방법, 2003). 그러나, 이러한 측정 방법은 숙련된 기술과 고가 장비가 필요하며 일부 제한된 지점에서만 측정이 가능하다는 단점을 가지고 있어, 광범위한 지역에 대한 이산화질소 오염 현상을 규명하기 어렵다. 따라서, 전원 및 기타장비, 기술등이 필요치 않아 상대적으로 간편하며, 경제적이고, 광범위한 지역에 대한 동시 측정이 가능한 passive samplers(PSs)법이 주목받고 있다. 이에 본 연구에서는 tube-type에 비해 시료채취율과 감도가 좋은 것으로 알려진 badge-type PSs(BPSs)에 Sulfanilic acid, N-1-naphthylethylenediamine(NEDA), Phosphoric acid 등의 존재하에서 이산화질소가 반응하여 붉은 계열의 Azo 색소를 생성하는 원리를 적용하여, 일반 환경 대기 중의 이산화질소 농도를 단기간에 측정할 수 있는 sampler를 개발하고자 한다.

2. 연구 방법

본 연구에 사용된 BPSs는 그림 1에 나타낸 것 같이 high density polyethylene (HDPE)으로 만들어졌으며, 매우 가볍고(약 29 g) 다루기 쉬운 재질로 제작되었다. 이산화질소 흡수를 위해 여지에 코팅하는 흡수액은 샘플러를 제작하기 전에 Triethanolamine(TEA) 용액을 초순수로 회석하여 사용하였으며, 채취된 시료의 발색액은 Sulfanilic acid 5 g, NEDA 50 mg, 그리고 Phosphoric acid 30 mL를 초순수에 녹여 최종액량을 1 L로 하여 사용하였다.

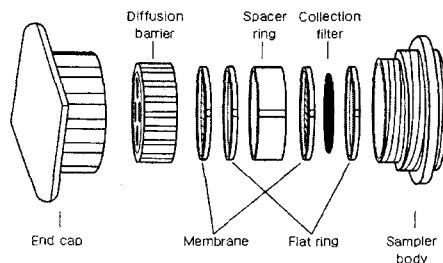


Fig. 1. Schematic diagrams of badge-type nitrogen dioxide passive sampler.

BPSs를 활용하여 채취된 이산화질소의 량을 대기중의 농도와 비교하기 위한 Reference 측정은 국내 대기오염공정시험방법에서 규정하고 있는 화학발광법을 활용한 이산화질소 자동측정기(Advanced Pollution Instrumentation INC., API, model 200A)를 사용하였으며, 실시간 측정자료를 5분간격으로 저

장하여 사용하였다. 이산화질소가 선택적으로 흡수된 여지는 시료채취 종료 후 바로 샘플러로부터 꺼내어 유리병으로 옮긴 후 발색액을 주입하여 분석시료를 준비하였다. 붉은색의 분석시료는 흡광광도계 (Spectrophotometer, Hitachi U-1800)를 활용하여 파장 540 nm에서 흡광광도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

PSs의 제작과정에서 이산화질소를 흡수하는 역할을 수행하는 여지의 세척 및 건조는 표 1과 같은 다양한 방법을 활용하여 평가하였으며, 그림 2와 같이 물과 초음파를 이용하여 세척한 후 진공데시케이터에서 건조하는 것이 가장 우수하였다.

Table 1. Rinsing and Drying conditions of filters.

Class	Details
Rinsing	A. rinsed with water
	B. rinsed with water and ultrasonic
	C. rinsed with 2% H ₂ O ₂
	D. rinsed with methanol
	E. Acetone with ultrasonic
Drying	A. dried in a vacuum desiccator
	B. dried in an oven at 60 °C for 24 h
None	Not rinsed and not dried

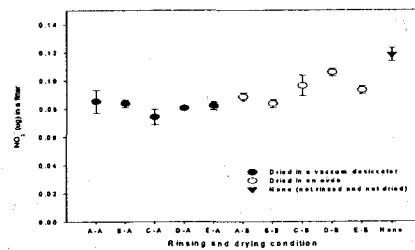


Fig. 2. The effect of rinsing and drying filters with various methods.

여지에 주입하는 흡수액인 TEA 용액의 농도는 그림 3과 같이 20%를 사용할 경우 시료 채취율과 재현성이 모두 우수한 것으로 나타났으며, 20% TEA 용액의 주입량은 그림 4와 같이 공시료의 안정성이 우수한 100 μL로 결정하였으며, 시료 추출시간은 그림 5의 결과에 의해 60분으로 결정하였다.

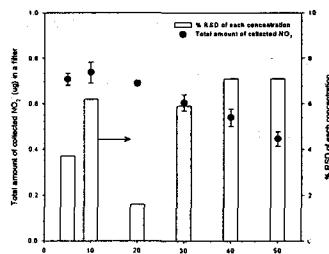


Fig. 3. NO₂ (μg) and % RSD versus the concentration of absorbing solution.

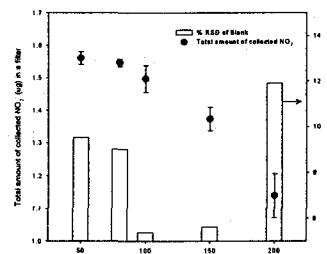


Fig. 4. NO₂ (μg) and % RSD versus the amount of absorbing solution.

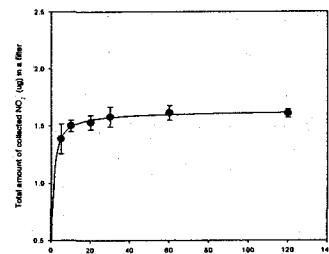


Fig. 5. NO₂ (μg) versus extraction time.

제작후 일정기간 보관한 공시료의 평가를 통해 BPSs의 평균 공시료 값은 2.3 ± 0.4 ppb 수준이며, 1.3 ppb 수준의 방법검출한계를 갖는 것으로 나타났다. 또한, 이 측정방법의 검출한계는 3.5 ppb이며, 정밀한계는 6.3 ppb로 결정되었다. BPSs의 재현성 평가($n=114$)를 실시한 결과, 동일측정 시료간 상관계수가 0.994로 나타났으며, 전체측정결과의 편차가 15% 미만으로 나타나 passive sampling 참값에 대한 평가기준인 25%를 만족하는 것으로 나타났다. BPSs의 정밀도 평가를 위해 수행한 금간상관계수 계산 결과, 95% 신뢰구간이 0.992 ~ 0.996이고, 추정치가 높은 정밀도를 의미하는 1에 가까운 0.994인 것으로 나타났다. 또한, reference 측정법과 함께 실시한 BPSs의 정확성 평가 결과를 활용하여 paired t-test를 수행하였으며, 95% 오차신뢰구간이 0(zero) 값을 포함하는 $-1.710 \text{ ppb} < \delta < 0.788 \text{ ppb}$ 수준의 오차범위를

갖는 것으로 계산되어, 두 방법에서 얻어진 결과값 간 차이가 크지 않은 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

환경부, (2003) 대기오염공정시험방법, 제4장 환경기준시험방법.

WHO, (1987) Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications, European Series No. 23., Regional Office for Europe, World Health Organization, Copenhagen, Denmark.