

서울대기중 아질산기체의 계절별 농도변화

Concentration and Seasonal Variation of Gaseous Nitrous Acid in Seoul Air

이 용 근 · 김 종 욱* · 이 동 수 · 백 선 영

연세대학교 이과대학 화학과
(원고접수 : 1993. 12. 13)

Yong-Keun Lee, Jong Uk Kim, Dong Soo Lee and Seon Young Baek

Dept. of Chemistry, Yonsei University
(Received 13 December 1993)

Abstract

Hourly variation of gaseous nitrous acid(HNO_2) concentration in Seoul air was monitored from Jan. 11 to Sep. 12. Nitrous acid concentration was determined by DS/IC over nine months of observation, HNO_2 range from 0.04 ppb to 5.5 ppb. Gore-tex tube as gaseous HNO_2 generator in this study is thought to be more convenient and reproducible device than previous generator. As a result of NaOH instead of $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ solution as the IC eluent, we could obtain more stable baseline. The concentration of the NaOH eluent was 15 mM. The limit of detection (3σ) of the liquid-phase and gas phase nitrous acid of this method are $1.1\text{ng}/\text{m}^3$, $0.04\text{ n}^3/\text{m}^3$, respectively. The precisions evaluated by 10 replicate analysis of standard solution and standard gas generated are ± 1.59 , $\pm 2.89\%$ RSD, respectively. Due to the lack of standard material for air, direct assessment of the accuracy was not possible. This study was applied to the analysis of Seoul ambient air and their results are reported herein.

1. 서 론

대기중의 아질산(HNO_2)기체가 오존, 포름산, PAN등 광화학 스모그 관련 대기오염물 생성을 유발하는 OH 라디칼의 주요공급원이 될 수 있다는 제안이 있는 후부터 HNO_2 에 대한 관심이 커지고 있다(Harris et al., 1982; Pitts et al., 1984; Sjödin, 1988). 그러나 HNO_2 는 대기중에 ppb 수준의 낮은 농도로 존재하는 까닭에 이를 짧은 시간 간격으로 정확히 정량하는 일이 쉽지 않아서 이 기체에 관한 연구에 가장 큰 장애물 역할을 해 왔다. HNO_2 기체 연구 초기에는 흡수셀의 길이가 긴 미분흡광도법

이나 레이저 유도형광법(Rodgers and Davis, 1989) 같은 분광법과 알칼리 흡수체에 기체를 포집한 후 용액을 분석하는 방법(Sjödin and Ferm, 1985)이 이용되었으나 전자의 방법은 기기값이 매우 비싼 단점이 있고, 후자의 방법은 긴 측정시간으로 인한 NO_2^- 의 산화손실 등 여러 단점을 가지고 있다. 따라서 HNO_2 기체에 대한 연구는 중요한데도 불구하고 지금까지는 제한적일 수 밖에 없었다.

그러나 최근에는 상기의 두 방법보다 경비, 감도, 신속도, 자동화등 여러면에서 우수한 성능을 갖는 확산포집-이온크로마토그래프법(Diffusion Scrubber-Ion Chromatography, DS/IC)이라는 새로운 분

* Present Address : PPG Industries, Inc. Automotive Present. Global Lab. 3800 West 143rd St., Cleveland, OH, 44111, U.S.A.

석법(Večera and Dasgupta, 1991; Tanaka et al., 1991)이 개발되어서 HNO₂ 연구는 이제 매우 용이해졌다. 대기를 막모세관에 들어있는 용액에 일정 시간동안 흡수시킨 후 이 용액을 IC에 주입하여 UV 검지기로 검출하여 0.02 ppbv까지 낮은 농도의 HNO₂를 25분 마다 자동적으로 정량할 수 있다. 이 방법을 이용하여 HNO₂ 기체를 분석한 사례는 Dasgupta(Večera and Dasgupta, 1991) 외에는 아직까지 보고된 바 없고, HNO₂의 대기화학 연구도 아직까지 많은 진전은 보지 못하고 있다.

이 연구에서는 DS/IC법이 오염이 심한 대도시 공기분석에도 유용한지를 평가하고 아울러 광화학 스모그 현상이 심화되고 있는 서울 대기의 관련자료 축적을 목적으로 1993년 계절마다 일주일동안 DS/IC법으로 HNO₂를 측정하였다. 이 논문에는 측정 결과를 소개하고, 아울러 타 방법보다 제작과 사용이 용이한 새로운 HNO₂ 기체 생성 방법을 소개한다.

2. 실험

2.1 시약 및 장치

시약

15mM NaOH 용액의 제조에 사용한 수산화 나트륨은 J.T.Baker사의 CO₃²⁻ free sodium hydroxide (10N)이고, HNO₂기체 발생에 사용한 NaNO₂는 Wako 사의 시약급 NaNO₂이며, IC컬럼의 재생액 (4.5mM H₂SO₄)은 Wako사의 분석용 시약을 각각 사용하였다.

용액이나 표준용액 제조시 사용된 증류수는 비저항값이 18MΩ 이상인 HPLC용 초순수(Milli-Q)이고, IC 컬럼을 통과하는 모든 용액은 0.45μm Millipore 거름종이를 통과시켜 부유물질을 제거하였고 측정시 컬럼에 주입하기 전에는 고순도 He가스를 통과시켜 용존기체 (O₂ 또는 CO₂)를 제거하였다.

장치 및 기구

NO₂⁻이온측정에는 Dionex사의 series 4000i 이온 크로마토그래프를 사용하였고, 분리 컬럼과 보호 컬럼으로는 Dionex사의 HPIC-AS4A 와 HPIC-AG4A를 각각 사용하였다. IC의 분석조건은 표 1과 같고 DS/IC system은 그림 1에 나타내었다.

대기시료포집장치로 사용한 DS는 다음과 같이 자체 제작 하였다. 안지름 5 mm인 polytetrafluoroethylene(PTFE)관 안에 있는 microporous polypropylene 막모세관(Celgard X-20, 0.02 μm pore

size, 40% porosity, 400μm i.d., 25μm wall, thickness, 50cm length; Hoechst-Celanese Corp., Charlotte, NC)로 구성되어 있고, 막모세관에는 구멍 부피를 줄이기 위해 직경 300μm의 nylon monofilament가 들어있다. 기체는 PTFE 관 안에서 액체와 반대방향으로 흐른다.

Table 1. Instrumental and Analytical Conditions for Ion Chromatographic Analysis.

Ion Chromatograph	Dionex 4000i
Sample Loop Volume	150 μl
Guard Column	HPIC- AG4A
Separator Column	HPIC- AS4A
Detector	Conductivity Detector
Eluent	15 mM Sodium Hydroxide
Eluent Flow Rate	0.6 ml/min
Regenerant	4.5 mM Sulfuric Acid
Regenerant Flow Rate	5 ml/min
IC Output Range	1 μS
Recorder Voltage	500 mV

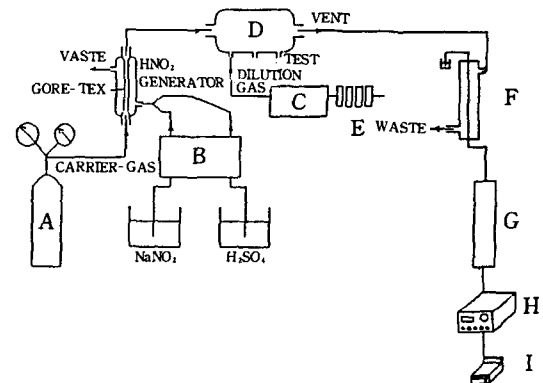


Fig. 1. Schematic diagram for HNO₂ gas generator. A, N₂ gas; B, peristaltic pump; C, air pump; D, manifold; E, silica gel-molecular sieve-activated carbon-soda lime column; F, diffusion scrubber; G, ion chromatograph; H, conductivity detector; I, recorder.

검정선작성에 필요한 HNO₂ 기체발생장치는 자체 제작하였는데 그 구조는 그림 1과 같고 발생조건은 표 2와 같다. 아질산기체의 확산장치로는 유리관 (17cm length, 0.6cm O.D.)에 다공성의 PTFE 멤브레인 Gore-tex 관을 삽입하여 제작하였다. 이때 Gore-tex관 안으로 운반기체(N₂)가 90ml/min으로 흐르고, Gore-tex관과 유리관 사이에는 5.0×10⁻⁵M

NaNO₂와 1.0×10⁻²M H₂SO₄ 용액을 정량펌프 (Rikakikai MP-3)로 유리관 입구에서 0.5ml/min 유속으로 섞여 흘러들어가게 하였다. 이때 발생하는 아질산기체는 Gore-tex관 안으로 확산되어 운반기체에 의해 운반된다. 실내공기를 실리카겔, molecular sieve, 활성탄, 소오다석회관을 통과시켜 정제한 희석기체는 3.5 l/min로 manifold에서 아질산기체를 희석시켜 DS로 흐르게 된다. 이 방법은 다른 방법(Braman and Cantera, 1986; Taira and Kanda, 1990)과 비교해서 장치가 간단하면서도 재현성있는 HNO₂기체를 얻을 수 있었다. 그리고 모든 분석의 단위조작은 Chrontronic사의 MODEL CD-03 타이머를 사용하여 자동측정하였다.

Table 2. Parameters for HNO₂ Generation Device.

Conc. of NaNO ₂	0~7.0×10 ⁻⁵ M
Conc. of H ₂ SO ₄	1.0×10 ⁻² M
Flowrate of Reagents	0.5 ml/min
Flowrate of Carrier gas	90 ml/min
Flowrate of Dilution gas	3.5~14 l/min
Room Temperature	20±1°C

아질산 기체의 측정에 있어 방해물질로 예상되는 질소산화물의 방해효과를 알아보기 위해 Kimoto사의 Field Calibration System(RG-30A, DS-30)을 사용하여 일정농도의 NO_x를 발생시켰다. 또한, 아질산기체의 생성에 주요 공급원인 질소 산화물(NO_x)과 총 질소 산화물(TNO_x)의 상관관계를 알아보기 위해 서울시 보건환경연구원 남가좌동 측정소의 NO_x자료를 사용하여 대기중의 HNO₂와 비교하였다.

HNO₂기체 측정기간중의 일사량(solar radiation intensity)과 절대습도(mixing ratio)는 기상청의 자료를 이용하였다.

2.2 대기 시료의 포집과 DS/IC를 이용한 분석

시료의 포집장소는 연세대학교 과학관 4층 창밖으로 이 곳은 지상에서 15m 정도에 위치하며 300m전방에 10차선 도로가 위치하고 있어서 자동차 배기 가스에 의한 대기 오염이 예상되는 곳이다. 이 대기 시료는 1.8 l/min 유속으로 Teflon 관을 통해 DS에서 일정량이 흡수액에 포집되고 나머지는 펌프를 통해 방출된다.

대기 시료가 흡수액에 흡수되어 IC의 시료루우프에 채워지는데 6분이 걸리고, IC의 분리컬럼을 통하여 전도도 검출기로 측정하는데, 약 35분이 소요되므로 한 시료를 처리하는데 약 40분이 소요된다. 밸브작동등 모든 조작은 타이머를 사용해서 자동적

으로 이루어진다. 이때 크로마토그램을 분석하는 방법으로는 봉우리 높이를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분리와 검출조건 최적화

종래의 음이온분석 크로마토그래피 용리액으로 가장 많이 쓰이던 NaHCO₃/Na₂CO₃ 용리액은 여러 음이온을 효율적으로 분리시키나, 높은 바탕전도도(20~30 μS) 때문에 검출도가 떨어진다. 또한, 이 용리액은 미생물번식에 좋은 환경이므로 이 용리액으로 컬럼을 채운 상태로 보관하면 컬럼오염의 직접적인 원인이되므로, 분석 후 증류수로 충분히 씻어 주어야 하는 번거로움이 있어서 이 용리액은 사용하지 않았다.

한편, NaOH용리액은 상대적으로 낮은 바탕전도도(1.5~2.5 μS)를 나타내는 관계로 더욱 미량의 검출이 용이하고 컬럼을 그대로 보관할 수 있는 편리한 점도 있어서 NaOH의 농도에 따른 분리도를 조사하였다. IC로 HNO₂ 기체를 정량하는데 걸리는 시간이 대기시료포집에 소요되는 시간보다 긴 까닭에 가능한 한 NaOH농도를 높여서 분석시간을 짧게 하는 것이 바람직하다. 일차로 Dasgupta가 사용한 28mM를 조사한 결과 NO₂⁻이 Cl⁻와 겹치고 NO₃⁻도 CO₃²⁻와 겹쳐 나왔다. 따라서 분석시간이 길어지는 단점은 있으나 분리가 더욱 잘되는 15mM NaOH를 택하여 그림 2와 같은 결과를 얻었다.

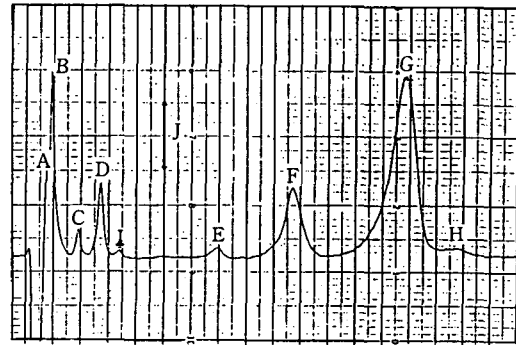


Fig. 2. Ion chromatogram of air sample solution collected by diffusion scrubber.

A, CH₃COO⁻; B, HCOO⁻; C, Cl⁻; E, NO₃⁻; D, NO₂⁻; F, peak due to CO₂; G, SO₄²⁻; H, SO₃²⁻; I, unknown; J, 0.05 μS.

3.2 흡수액과 희석기체의 선택

HNO₂가 산성기체인 것을 감안하여, 0.05, 0.10M NaOH용액을 알칼리흡수액으로 사용하여 보았으나,

증류수를 흡수액으로 사용했을때 포집효율보다 크게 향상되지 않았고, 오히려 NaOH시약에 함유된 불순물로 인하여 바탕값만 더 커지는 단점만 발생하여 흡수액으로는 Milli-Q 탈이온수를 사용하였다. 이 외에도 NaOH용액을 사용하면 공기중 CO₂ 흡수로 CO₃²⁻ 붕우리가 매우 커지는 단점도 발생하였다.

3.3 포집조건의 최적화

HNO₂기체의 포집효율은 대기시료기체와 흡수액의 유속에 따라 변한다. 포집효율은 시료기체의 유속이 느릴수록 흡수액과의 접촉시간이 길어져서 효율은 높아진다. 그러나 검출한계를 지배하는 것은 포집효율이 아니고 신호의 크기이다. 실제로 기체의 유속을 높일수록 포집효율은 떨어지나 단위시간당 통과한 기체의 부피가 커져서 붕우리의 크기는 증가한다. 따라서 검출한계를 낮추기 위해서는 가능한 한 기체의 유속을 높여야 하나 분당 2ℓ 이상의 유속에서는 역방향으로 흐르는 흡수액이 기체의 저항으로 말미암아 DS의 접속부위에서 흡수액이 누출되는 문제가 발생한다. 실제 시료분석에서는 붕우리의 크기에 영향을 주는 또다른 인자로 흡수액의 유속이 있다. 흡수액의 유속이 작을수록 단위부피당 접촉한 기체의 부피가 커지므로 농축배율이 높아져 신호도 커지게된다. 그러나 유속을 너무 느리게 할 경우 IC의 시료 루우프를 채우는데 너무 긴 시간이 소요되는 문제가 발생한다. 따라서 실제 실험에서는 150μℓ 루우프를 6분에 채울수 있도록 25μℓ/min 유속을 택하였다.

상기의 조건에서의 포집효율은 HNO₂ 농도를 알고 있는 표준기체의 분석을 통하여 결정하였다. HNO₂ 발생장치에서 나오는 HNO₂ 함유기체를 증류수가 들어있는 fritted bubbler를 통과하여 일정시간 동안 흡수시켜 이 흡수액을 IC로 분석하여 104.2 ppbv의 HNO₂ 농도를 얻었고, 이 기체를 희석기체 3.5 ℓ/min로 묶여서 2.61 ppbv의 HNO₂ 농도를 발생시켰다. 대기시료 포집과 같이 데프론관을 통하여 2.61 ppbv의 HNO₂ 기체를 DS에 흡수시켜 0.58 ppbv 농도를 얻음으로서 22%의 포집효율을 얻었다.

3.4 방해 물질의 영향

HNO₂기체의 측정에 방해가능성이 있는 기체로는 질소 산화물(NO_x; NO, NO₂)를 생각할 수 있다. NO와 NO₂기체가 증류수흡수액에 녹은 후 반응하여 NO₂⁻를 생성하는것은 거의 무시될 정도로 적다는 것이 보고되어 있다(Večeřa and Dasgupta, 1991).

이를 확인하기 위하여 NO_x Field Calibration System을 사용하여 50 ppbv NO_x를 발생시켜서 본 방법으로 HNO₂를 정량해 본 결과 HNO₂ 기체농도가 0.16 ppbv로 관측되었다. 이 농도는 서울에서 겨울철에 실제로 관측되는 HNO₂ 기체의 최저치 농도에 가까운 낮은 농도이다. 그러나 NO_x 농도가 200 ppbv 이상되는 경우 이로 인한 매우 큰 양(+)의 오차에 상당할 것으로 예상되나 실제 HNO₂는 NO나 NO₂가 수용액에 녹아서 생성된 HNO₂라기 보다는 발생시킨 50 ppbv의 표준기체내에 처음부터 공존되었던 HNO₂라고 생각된다.

표준기체를 사전에 Na₂CO₃ 침윤거름종이에 통과시켜 HNO₂를 제거하였다면 바탕 값은 더욱 낮게 나타났을 것으로 예상된다.

3.5 검출 한계

이온크로마토그래프법에 의한 NO₂⁻성분의 검출한계(baseline noise의 3σ)는 1.1 ppb(1.1 ng/ml)인데, 이를 기체농도로 환산한 값은 0.04 ppbv(0.04 nℓ/ℓ)가 된다. 그러나 본 실험에서 희석기체에 대한 바탕값이 0.2 ppbv이므로 실제 검출한계는 이보다 다소 높다.

3.6 정밀도 및 정확도

우선, IC자체의 정밀도를 평가하기 위하여 NO₂⁻이온 표준용액(70 ppbv)과 HNO₂ 기체 발생장치에서 발생시킨 HNO₂기체(5.0 ppb)들을 각각 10회 주입하여 얻은 붕우리의 높이를 표 3에 나타내었다. 이들의 상대표준편차는 각각 ±3.0% 이내로서 양호하였다.

Table 3. Reproducibility of Ion Chromatographic Analysis.

Reproducibility	n (No. of Sample)	Peak Height(mm) Mean ± RSD
NO ₂ ⁻ Std Solution(70 ppv)	10	63.0 ± 1.59
HNO ₂ Std Gas(5 ppbv)	10	64.2 ± 2.89

이 방법의 정확도는 주요 방해물질이 없음을 감안할때 정밀도와 유사할 것으로 본다. 다만 실제시료의 경우 기온, 수분등 다른 요인에 의해 오차가 다소 발생할 것이나 이에 대한 평가는 수행하지 않았다. 한편 이와 같은 시료포집법을 사용한 과거의 연구결과를 보면 대기중의 HNO₂기체 측정시의 수분이나 기온에 의한 측정오차는 크지 않은 것으로 보고된 바 있다(Večeřa and Dasgupta 1991).

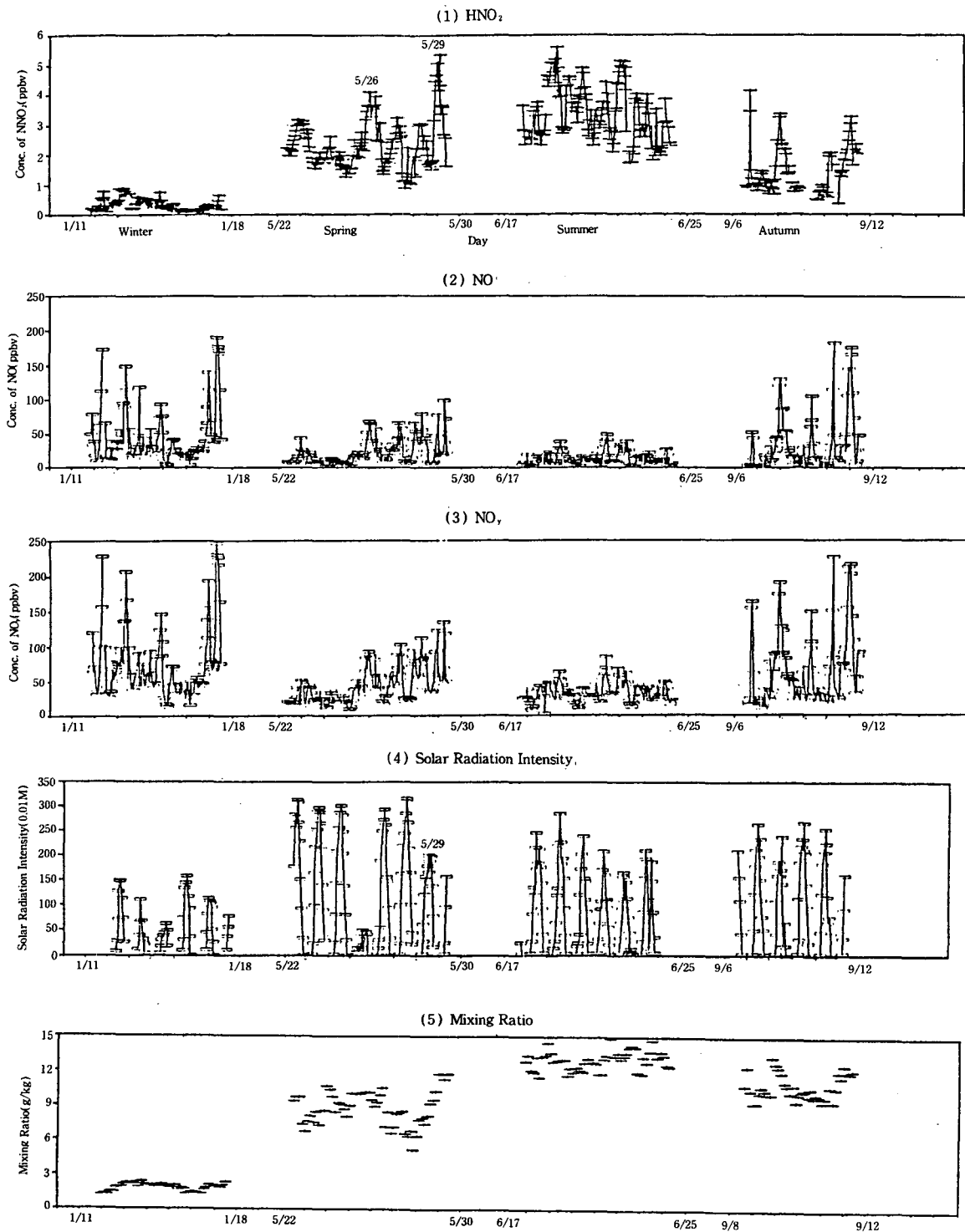


Fig. 3. Concentration and Seasonal Variation of HNO_2 , NO , NO_2 , Solar Radiation Intensity and Mixing Ratio.

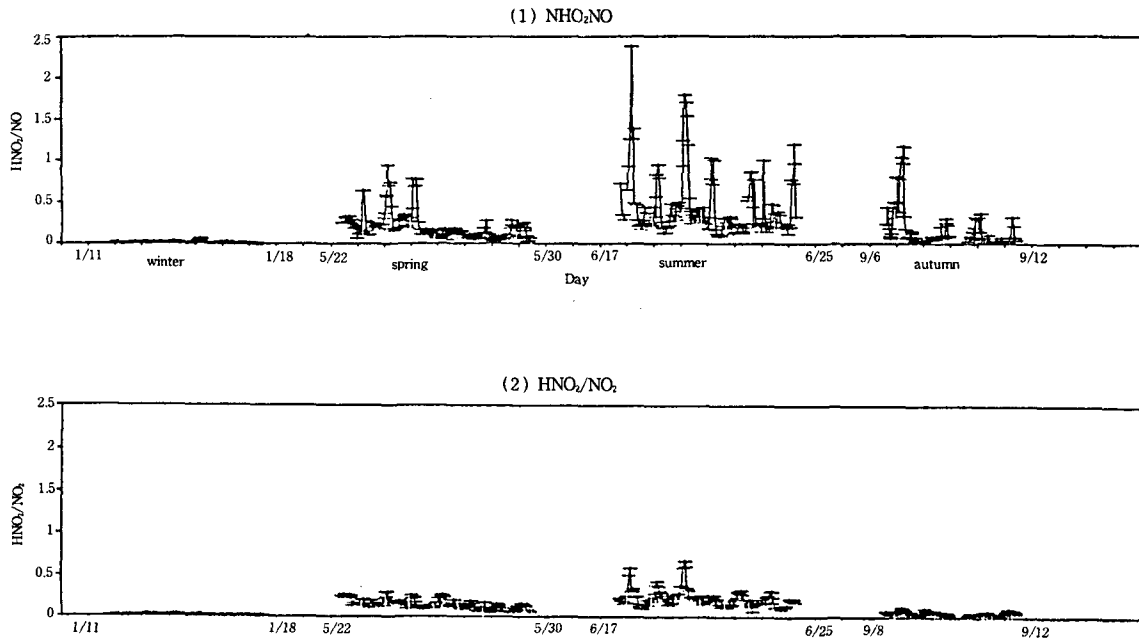


Fig. 4. Ratio of HNO₂ and NO_x.

3. 7. 실제대기시료에 대한 응용

1993년 1월, 5월, 6월, 9월에 약 1주일동안씩 40분마다 1시간 간격으로 대기중의 HNO₂ 기체농도를 측정된 결과는 그림 3-(1)과 같다. 이와 같이 장기간에 걸쳐 짧은 시간 간격으로 500여 관측을 한 예는 없다.

그림 3-(1)에서와 같이 HNO₂의 절대농도가 계절에 따라 크게 변하고 있고, 하루동안의 시간변동도 매우 심하다. HNO₂기체농도는 1월에는 검출한계인 0.2~1 ppbv로 상대적으로 낮고, 최대값을 보이는 6월에는 2 ppbv에서 5 ppbv 이상으로 매우 높다. 이 연구와 같이 매우 조밀하게 측정된 계절별 HNO₂ 기체농도변화에 대해 보고된 자료가 없는 관계로 서로 비교할 수는 없었다. 지금까지 알려진 HNO₂ 기체의 생성과정으로 NO_x와 H₂O 간의 열반응과 내연기관에서 나오는 1차배출기체를 들 수 있는데 NO_x량과는 무관하게 나타났다. 그림 3-(2), (3)의 NO와 NO₂자료를 보면 오히려 여름철이 높고 겨울철이 낮은 HNO₂ 기체와는 상반된 분포를 보이고 있다. 다른 요인으로 대기중 수분농도를 생각해 볼 수 있는데 그림 3-(5)에 mixing ratio로 나타낸 절대습도 분포는 일차적으로는 HNO₂ 기체농도의 분포와 유사하다.

이 외에 기온도 고려해 볼 수 있다. 즉 열반응 속도는 온도가 높을수록 증가하므로 HNO₂ 기체가 여

름철에 더 빠른 속도로 생성될 수 있다(그림 3-(4)).

HNO₂ 기체 농도분포의 두번째 특징은 하루동안의 시간변화(diurnal variation)가 뚜렷하다는 점이다. 즉 낮에는 낮고 밤에는 높는데 이와같은 변화는 낮에 HNO₂ 기체가 광분해하기 때문에 발생하는 것으로 이미 다른 연구에서도 많이 관찰된 바 있다 (Sjodin, 1988; Kitto and Harrison, 1992).

본 실험에서도 HNO₂ 기체농도 [그림 3-(1)]는 복사량 [그림 3-(4)]과 좋은 대조적인 분포를 보인다. 즉 복사량이 많은 낮의 HNO₂ 기체농도는 크게 감소한다. 매우 흥미있는 것은 복사량이 매우 적은 5월 26일과 29일의 저녁이 매우 높은 농도를 보인 점이다. 그림 4-(1), (2)의 HNO₂/NO 또는 HNO₂/NO₂의 값이 밤이 최대가 되는 것은 Sjodin (1988)의 관측과 동일하며 이는 밤에 HNO₂기체가 생성됨을 의미한다.

HNO₂농도가 밤에 높고 낮에 낮아지는 뚜렷한 경향외에 미국 Lubbock에서 관측한 rush hour에 갑자기 높아지는 2차 미세분포 양상은 볼수 없다. 즉 서울의 경우 Lubbock과 같이 rush hour가 뚜렷하게 나타나지 않기 때문이다. 다만 HNO₂/NO 또는 HNO₂/NO₂비에는 관련이 있는 지는 알수 없다. 하루동안의 변화양상이 1월에는 비교적 뚜렷하지 않은데, 이는 겨울철에 수평적인 대기 움직임이 더욱

활발하여 이들의 농도가 화학적 과정보다는 물리적 과정에 의한 희석으로 더 많은 영향을 받는데 그 원인이 있는것 같다. 겨울철에도 밤에 HNO₂ 기체가 항상 증가하지는 않으나 낮의 감소는 항상 관측되었다.

HNO₂기체 측정과정에서 NO₃⁻붕우리도 함께 나타날 것이나 측정기간 중 대부분의 경우에는 HNO₂의 검출한계(1.1ppb)이하였으므로 크로마토그램 상

에서 나타나지 않았다. 이 현상은 Lubbock에서 관측한 결과와 같았다(Večera and Dasgupta 1991).

마지막으로 서울대기중 HNO₂ 농도를 다른 지역과 비교해보면, 표 4에서 보는 바와 같이 광화학 스모그가 가장 심한 LA 다음으로 높은 것을 볼 수 있다. 따라서 앞으로 광화학 스모그를 연구하기 위하여 도시 대기환경 중의 HNO₂기체의 지속적인 관측이 필요하리라고 생각된다.

Table 4. Comparison of HNO₂ measurements at different locations.

Location	Conc. of HNO ₂ (ppbv)	Reference*
Gothenberg, Sweden	0.1-1.3	Sjodin와 Ferm(1985)
Rome, Italy	0.4-1.7	Allegrini et al.(1987)
Mainz, Germany	0.1-3.0	Kessler와 Platt(1984)
Los Angeles	1.0-4.5	Pitts et al.(1984c)
Los Angeles	0.6-1.4	Appel et al.(1990)
Lubbock, USA	0.4-1.0	Večera et al.(1991)
Lubbock, USA	0.1-2.5	Večera et al.(1991)
Seoul, Korea	0.1-0.9 winter	This work(1993)
Seoul, Korea	1.0-5.5 summer	This work(1993)

*Kitto와 Harrison(1992)

사 사

이 논문은 1992년도 연세대학교 학술연구비에 의하여 연구된 것입니다.

참 고 문 헌

- Braman, R.S. and M.A. de la Cantera(1986) Sublimation Sources for Nitrous Acid and Other Nitrogen Compounds in Air, *Anal. Chem.*, 58, 1533-1537.
- Harris, G.W., W.P.L. Carter, A.M. Winner and J.N. Pitts(1982) Observations of nitrous Acid in the Los Angeles Atmosphere and Implications for Predictions of Ozone-Precursor Relationships, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 414-419.
- Kitto, A.M.N. and R.M. Harrison(1992) Nitrous Acid and Nitric Acid Measurements at Sites in South-East England, *Atmos. Environ.*, 26A, 235-241.
- Pitts, J.N., H.W. Bierman, A.N. Winer and E.C. Tuazon(1984) Spectroscopic Identification and Measurement of Gaseous Nitrous Acid in Dilute Auto-Exhaust, *Atmos. Environ.*, 18, 847-854.
- Rodgers, M.O. and D.D. Davis(1989) A UV-Photofragmentation/Laser-Induced Fluorescence Sensor for the Atmospheric Detection of HONO, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1106-1112.
- Sjodin, A. and M. Ferm(1985) A Sodium Carbonate Coated Denuder for Determination of Nitrous Acid in the Atmosphere, *Atmos. Environ.*, 6, 979-983.
- Sjodin, A.(1988) Studies of the Diurnal Variation of Nitrous Acid in Urban Air, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1086-1089.
- Taira, M. and Y. Kanda(1990) Continuous Generation System for Low-Concentration Gaseous Nitrous Acid, *Anal. Chem.*, 62, 630-633.
- Tanaka, S., K. Tukamoto, M. Suka and Y. Hasimoto(1991) An Automatic Measurement of Gaseous Nitric Acid in the Urban Atmosphere by Using a Diffusion Scrubber and Ion Chromatography, *Proc. 2nd*

- IUAPPA Regional Confe. Air Pollution, I, 105-112.
- Večeřa, Z. and P.K. Dasgupta(1991) Measurement of Atmospheric Nitric and Nitrous Acids with a Effluent Diffusion Denuder and Low-Pressure Ion Chromatography- Postcolumn Reaction Detection, Anal. Chem., 63, 2210-2216.
- Večeřa, Z. and P.K. Dasgupta(1991) Measurement of Ambient Nitrous Acid and a Reliable Calibration Source for Gaseous Nitrous Acid, Environ. Sci. Technol., 25, 222-260