

확산포집-이온크로마토그래프법을 이용한 대기중 SOx의 자동정량

Automated Determination of SOx in Air by Diffusion Scrubber-Ion Chromatography

이 용 근 · 이 동 수 · 백 선 영
연세대학교 이과대학 화학과

Yong-Keun Lee, Dong Soo Lee, Seon-Young Baek
Dept. of Chemistry, Yonsei University

Abstract

An automatic method is developed for the determination of SOx in atmosphere. The method involves SOx sampling in diffusion scrubber followed by ion chromatographic analysis. Filtered air is withdrawn at 1.8ℓ/min through a diffusion scrubber of which inner tube is made of PTFE(Gore-tex) membrane tubing. 1mM H₂O₂ is used as absorbing solution so that SOx is oxidized to SO₄²⁻. The scrubbered solution is automatically injected into ion chromatography with conductivity detection for sulphate determination.

Replacement of commonly used polypropylene membrane with PTFE gives several merits such as easy preparation of diffusion scrubber, better durability, better collection efficiency. No measurable memory effect is experienced, and this is in contrast to previous work for ammonia.

Detection limit of this method defined by three times standard deviation is 0.56ppbv. The precision is 0.4% RSD at SOx concentration of 7.3ppbv. Results for Seoul atmosphere are presented.

1. 서 론

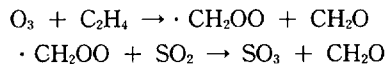
산업시설, 교통수단, 가정의 난방 등에서 배출되는 SO₂는 그 양과 환경영향이 지대하여 현대 대기오염의 주요성분으로 간주되고 있다(Park et al., 1991).

대기로 배출된 SOx 기체는 산화되고 물과 반응하여 결국은 H₂SO₄를 형성하고 이로 인하여 산성침적을 일으킨다(Wellburn, 1990).

첫번째로 SO₂는 제3의 기체분자(M) 존재하에서 단원자 산소와 반응하여 SO₃를 형성하거나

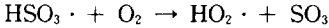
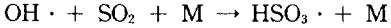


두번째로 오염된 도시 대기중에 존재하는 탄화수소 라디칼에 의해 산화되거나



세번째로 SO₂를 형성하기 위해 산소와 결합하는 SO₂는 높은 에너지를 갖는 SO₂⁺ 형태로서 선택적인 광화학 반응을 하거나 네번째로 O₃, O으로부터 형성된 OH· radical이 SO₂와 반응하여 HSO₃· radical을 형성하고

다시 $\text{HO}_2 \cdot$ 와 SO_3 로 산화된다.



대기중 SO_x 측정방법으로는 임핀저(impinger)를 이용한 수동방법에서 펄스 레이저 광음향분광계(pulsed laser photoacoustic spectrometer)(Cvijin et al., 1987)와 같은 최신장비를 이용한 자동방법에 이르기까지 매우 다양하다. SO_x 측정에는 여과지나 용액에 포집한 후 SO_3^{2-} 나 SO_4^{2-} 를 측정하는 방법과 기체상대인 SO_x 를 직접 재는 방법으로 크게 분류된다.

필터에 기체를 포집하는 방법은 포집 도중에 사전필터(prefilter)에 잡힌 입자들이 해리되어 나온 기체가 흡착되거나 또는 흡수된 기체가 재기화되어 오차를 발생하는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점들이 없는 기체 포집법으로 확산계수의 차이를 이용한 확산 벗김(diffusion denuder)장치가 개발되었는데 이 장치는 사염화수은염(tetrachloromercurate) 같은 기체 흡수시약을 입힌 관으로 구성되어 있다. 이 장치로는 20ℓ/min의 높은 유속에서도 SO_2 기체만을 선택적으로 100%에 가까운 높은 효율의 포집이 가능하다(Possanzini et al., 1983). 그러나 벗김관은 코팅, 세척, 재코팅 등을 매번 거쳐야 하는 번거로움과 자동화가 어려운 단점을 가지고 있다.

한편 감도나 방해작용 측면에서 위에 기술한 어느 방법보다 우수한 확산포집-이온크로마토그래프법(diffusion scrubber-ion chromatography: DS/IC)이 최근에 개발되었으며(Lindgren and Dasgupta, 1989) 최근 본 연구실에서 대기중 sub-ppb 수준의 HNO_2 측정에 이용한 방법이기도 하다(Lee et al., 1994). SO_x 는 묽은 H_2O_2 용액(1mM)에 흡수되어 SO_4^{2-} 로 산화되고 IC에 의해 정량되는데, 확산포집법은 임핀저 방법보다 농축 배율이 월등히 높고, 제작 및 사용이 벗김포집에 비해 훨씬 편리한 장점을 가지고 있다. 또한 검출에 선택성이 우수한 IC를 사용하므로 방해물 받지 않는 관계로 특수 대기에 적용하는 데 가장 이상적인 방법이기도 한다.

그러나 폴리프로필렌(PP)막으로 제작된 기존의 DS는 기체의 유속을 2ℓ 이상 높일 경우 막의 연결 부위에서 흡수액이 새는 문제가 있고 또 수명도 2주 정도로 다소 짧은 단점이 있다(Lee et al., 1994; Tanaka et al., 1991; Večeřa and Dasgupta, 1991). 본 연구에서는 PP 재질 DS의 단점을 보완할 목적으로 테프론

막 재질의 DS를 제작하여 이의 성능을 평가하고 서울 대기중 SO_x 정량에 응용한 결과를 보고한다.

2. 실험

2. 1 시약 및 장치

2. 1. 1 시 약

용리액은 5N 무탄산 수산화나트륨(CO_3^{2-} free: J. T. Baker)를 5mM로 묽혀 제조하였고, 이온 크로마토그래피용 음이온 컬럼의 세척에는 일반분석용 수산화나트륨(Junsei Co, Japan)으로 제조한 0.5N NaOH를 사용하였다. 음이온 표준용액은 이온 크로마토그래피용 표준용액(1,000ppm: Wako. Co. Japan)을 10 ppm으로 100배 묽힌 후 다시 0.1, 0.4, 0.7, 1.0, 1.3ppm으로 묽혀 만들었다. IC 써프렛사 재생액으로는 분석급 H_2SO_4 (Wako, Japan)를 5mM로 묽힌 것을 사용하였다.

SO_x 흡수액 1mM H_2O_2 제조에는 분석급 H_2O_2 (Junsei, Japan, 30%)를 사용하였다.

용리액이나 표준용액 제조에는 사용된 증류수는 Milli-Q 정수기를 통과시킨 비저항값이 18MΩ 이상인 탈이온수이며, IC 컬럼을 통과하는 모든 용액은 0.45μm 여과 장치를 통과시키고, 또 컬럼에 주입하기 전에 고순도 He 가스를 통과시켜 용존기체(O_2 등)를 제거하였다.

2. 1. 2 장치 및 기구

SO_4^{2-} 이온 농도 측정에 사용한 이온 크로마토그래프는 Dionex사의 series 4000이며, 봉우리는 Yokogawa 사(Model 3021)펜기록계와 크로메이트(Chromate) 소프트웨어(Interface Engineering Co., Korea)로 기록하였다. 이온 크로마토그래프 분석조건은 표 1과 같다. 음이온의 분리컬럼 및 보호컬럼으로 Donex사의 HPIC-AS4A-SC와 HPIC-AG4A를 각각 사용하였다.

용액의 주입에는 Rheodyne사의 주입밸브(Model 9126)를 타이머(Model CD-03, ChronTrol Co. U.S.A.)에 연결하여 사용하였다.

SO_2 표준기체는 Thermo Electron Instruments사의 기체발생장치(Model 360)를 사용하여 제조하였다. 이때 사용한 SO_2 유출관은 Gastec사의 Permeacal이다.

표준기체 발생조건은 표 2에 나타내었다. 희석기체로 실내 공기를 실리카겔, 활성탄, 소다회 충전컬럼을 통과시켜 사용하였다.

SO₂표준기체 및 실제 대기 시료가 흡수액에 흡수되어 IC에 의해 분석되기 위해 사용한 확산포집기는 Dasgupta의 것과 유사한 것으로 테프론(Gore-tex, 1000 μm i.d., 50% surface porosity)을 5mm i.d., 500mm 길이의 관의 가운데에 팽팽히 고정시키고, 나머지는 실리콘 접착제로 봉해 주었다. 용액이 흐르게 되는 막과 관은 에폭시 접착제로 이어주었고, PTFE관의 양 끝을 통해 액과 반대방향으로 기체가 흐르도록 제작하였다. 막은 입구에서 5~7cm 안으로 위치시켜 입구에서 입자충돌에 의한 흡수를 최소화 하였으며 큰 입자에 의한 중력침강을 막고자 DS는 항상 수직의 위치를 유지시켰다.

2. 2 분석절차

대기중 SOx의 자동 연속 분석시스템 전체 구성은 그림 1과 같고, 분석절차는 다음과 같다.

SO₂유출관을 사용한 표준기체 발생장치(C)에서 나오는 SO₂기체는 혼합챔버(D)에 들어가서 과량의 희석기체로 희석된다. 실제 대기와 표준 기체(SO₂)는 매니폴드(manifold), (F)에서 선택적으로 솔레노이드 밸브(E)에 의해 유로가 연결되며 흡입펌프(J)에 의해 일정 유속(1.8ℓ/min)으로 확산포집기(DS), (G)를 통과한다. 이때 흡수액의 흐름은 기체흐름과 반대 방향인데 대기중의 SOx의 일부가 용액에 흡수된다. 흡수되는 도중 멤브

Table 1. Instrumental and analytical conditions for ion chromatographic analysis.

Ion chromatograph	Dionex 4000i
Sample loop volume	370μl
Guard column	HPIC-AG4A
Separation column	HPIC-AS4A-SC
Detector	Conductivity detector
Eluent	5mM Sodium hydroxide
Eluent flow rate	1.2ml/min
Regenerant	5mM Sulfuric acid
Regenerant flow rate	3ml/min
IC output range	3μS
Recorder voltage	1 V

Table 2. Specification and operation parameters for SO₂ generation device.

Permeation rate	393ng/min
Length of permeation tube	5cm
Flow rate of carrier gas	90ml/min
Flow rate of dilution gas	1935ml/min
Temperature	30°C
SO ₂ concentration	7.78ppbv

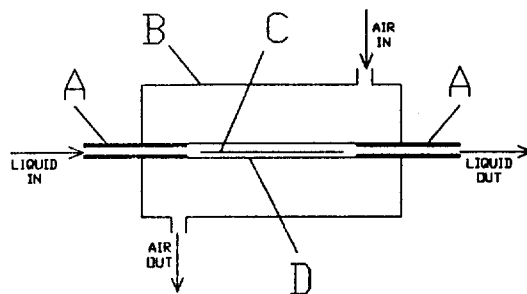


Fig. 1. Configuration of the Diffusion-Scrubber.
A, PTFE liquid in/out tube ; B, jacket tube ; C, nylon monofilament ; D, membrane tube

레인으로 공기 유입을 막기 위하여 흡수액이 든 용기(H)를 DS(G)보다 높게 위치해 놓았다. 흡수액을 밀어주는 것 보다는 당기는 것이 중발 손실에 의한 흡수액의 유량변화를 없앨 수 있다. 또한 기체중의 입자들의 중력침강을 최소화하기 위해 DS를 수직으로 세워 장치하였고, 기체가 흡입되는 입구에서 입자의 침강을 최소화하기 위해 Gore-tex관을 입구로부터 5cm 안쪽에서 연결하였다.

주입밸브(K)의 유로를 부하(loading)쪽으로 돌리면 기체가 흡수된 흡수액이 시료루우프(L)에 차게 되고 밸브를 주입(injection) 방향으로 변경하면 시료루우프에 찬 흡수액이 보호컬럼(N)을 거쳐 분리컬럼(O)에서 흡수액 중에 흡수된 화학종의 성분이 분리되고, 서프래서(P)를 지나 전도도 검출기(Q)에서 검출되어 기록계(R)에 의해서 SO₄²⁻ 농도가 기록된다.

대기중의 SOx기체는 흡수액내에서 SO₄²⁻로 산화되므로 SO₄²⁻이온을 분리, 정량하였다. 대기 시료가 흡수액에 흡수되어 시료 루우프에 채워지는데 약 4분이 걸리고, IC로 흡착, 용리, 분리, 검출되는 분석시간은 약 30분이 소요된다. 밸브 작동은 타이머에 의해 자동적으로 이루어지며, SO₄²⁻ 농도는 크로마토그램 봉우리의 면적으로 계산한다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 분리와 검출 조건의 최적화

HPIC-AS4A-SC 컬럼을 사용하여 음이온 분석을 할때 가장 일반적으로 사용하는 1.7mM NaHCO₃/1.8mM Na₂CO₃ 완충용액을 용리액으로 사용하면 10분 이내에 음이온들(F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻,

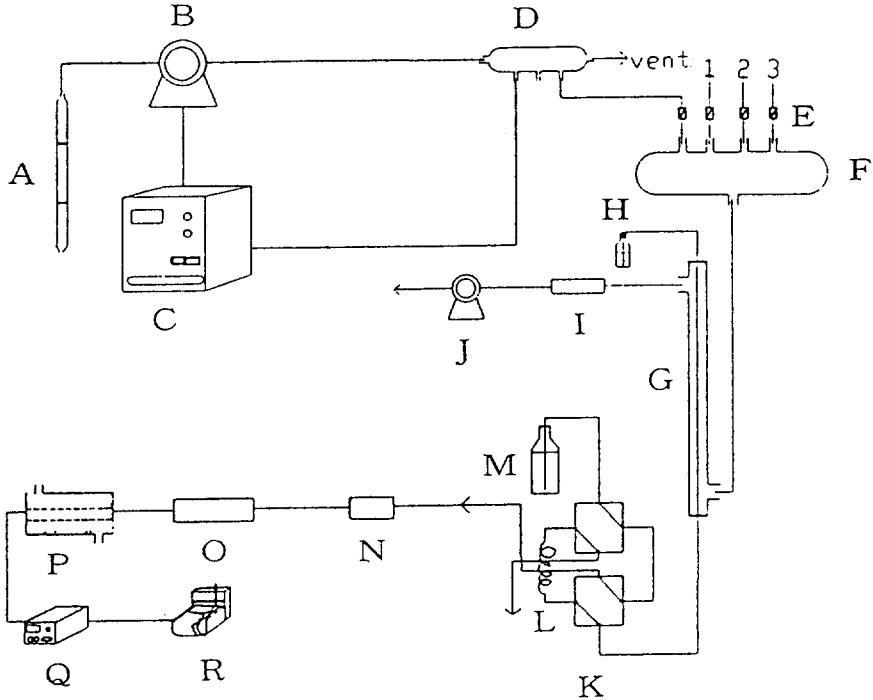


Fig 2. Schematic diagram of DS/IC system used in this study.

A: silica gel-activated carbon-soda lime column; B: air pump; C: standard gas generator; D: mixing chamber; E: solenoid valves; F: manifold; G: diffusion scrubber; H: absorbing solution reservoir; I: flow meter; J: air pump; K: injection valve; L: Sample loop; M: eluent; N: guard column; O: separation column; P: suppressor; Q: conductivity detector; R: recorder

Br⁻, SO₄²⁻이 높은 분리도(resolution)로 분리된다. 그러나 높은 바탕 전도도(background conductivity; 20~30μS)때문에 전도도 검출기의 감도를 높일수록 바탕선(baseline)이 불안정해져서(Lee et al., 1994) 시료용액을 농축하지 않고 ppm 이하 농도의 측정은 사실상 불가능하다. 또한, 이 용리액은 미생물 번식에 좋은 환경이므로 이 용액으로 컬럼을 채운 상태로 보관을 하면 컬럼오염의 직접적인 원인이 되고, 분석후, 초순수로 충분히 씻어주어야 하는 번거로움도 있다.

한편, NaOH용리액은 상대적으로 낮은 바탕 전도도(1.5~2.5μS)를 주기 때문에 검출한계도 낮출수 있고, 보관도 용이한 장점이 있어서 NaOH용리액을 선택하여 최적화 실험을 수행하였다. 일차로 Lindgren과 Dasgupta(1989)가 사용한 28mM을 시도한 결과 NO₂⁻이 Cl⁻와 겹치고 NO₃⁻도 CO₃²⁻와 겹쳐지는 문제가 발생하였다.

NaOH농도를 아질산 기체의 정량에 사용한 바 있는 15mM과 10mM를 0.6ml/min 유속에서 시험한 결과

분석시간은 길어지는 단점이 있으나 분리가 더욱 잘 되었다(Lee et al., 1994). 그러나 7가지 음이온 외에 대기 중의 유기산(CH₃COOH, HCOOH 등)도 분리가 농성을 검토하기 위해서 더 낮은 농도로 시도한 결과 분리 시간이 너무 길어지게 되어 단위 시간당 분석할 수 있는 시료의 수가 적어지고 크로마토그램상에서는 한 봉우리의 머무름 시간(retention time)이 길어질수록 작고 폭이 넓게 나타나므로 유속을 1.2ml/min으로 하여 5mM 용리액으로 분리하였다.

3. 2 흡수액과 회석 기체의 선택

흡수액으로 증류수를 사용하면 SO₂와 SO₃는 각각 수용액내에서 SO₃²⁻와 SO₄²⁻로 존재하므로 이들의 분별정량이 가능해진다. 반면 증류수 대신에 1mM H₂O₂를 사용하면 SO₂는 산화되어 SO₄²⁻로 되므로 SO₂와 SO₃의 합, 즉 SO_x의 정량이 가능해진다. SO₄²⁻는 그림 3의 크로마토그램에서 보는 바와 같이 다른 화학종과 잘 분리되므로 정량에는 문제가 없다.

표준기체의 제조를 위한 희석기체로는 일반적으로 질소(N₂) 기체를 주로 사용하나, 본 실험 조건에서는 분당 3.3ℓ라는 많은 양의 기체를 필요로 하므로 비경제적이고 또 용기를 자주 바꿔줘야 하는 번거로움이 발생한다. 따라서, 실제 공기를 실리카겔, 활성탄, 소다회 순서대로 채운 유리컬럼을 통과시켜 SOx를 비롯한 공존기체들을 제거하여 사용하였다.

SOx기체의 포집효율은 대기시료기체와 흡수액의 유속에 따라 변한다. SOx기체가 DS를 통과할 때 기체의 유속이 느릴수록 흡수액과 기체의 접촉하는 시간이 길어져서 포집 효율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 일정한 흡수액의 유속에서 일정한 시료루우프(370μl)에 흡수액이 다 채워지기 위해서는 유속이 클수록 많은 양의 기체가 흡수되므로 봉우리의 높이가 높아져서 포집 효율이 증가하는 것처럼 보이지만 실제로 포집 효율은 떨어지고 단위 시간당 통과한 기체의 부피가 커져서 봉우리의 크기는 증가한다. 본 실험에서는 포집 시간과 봉우리 면적을 고려하여 기체시료의 포집유속을 1.8ℓ/min로 선택하였다.

봉우리의 크기에 영향을 주는 또 다른 인자로는 흡수액의 유속이 있다. 흡수액의 유속이 작을수록 흡수액 단위부피당 접촉한 기체의 부피가 커지므로 흡수액에 더욱 많이 포집되어 신호가 커지겠으나 액체의 유속을 무한정 줄일 수는 없다. 실제 실험 결과도 예상대로 나타나 가장 낮은 유속인 35±1.0μl/mim에서 제일 높은 신호를 보였으나, 시료의 증가에 비해 흡수액이 시료 루우프에 채워지는 시간이 지나치게 길어 이후의 실험에서는 90±1.0μl/mim 유속을 채택하였다.

위의 조건에서 DS/IC장치에 의한 메모리 영향을 알아보기 위해 표준기체(7.3ppbv)를 측정 한 후, 이어서 제로기체를 연속적으로 측정 한 결과 DS/IC장치에 의한 메모리의 영향은 없는 것으로 확인되었다.

이 실험조건에서의 기체 포집효율은 액체표준용액으로 검량한 결과로부터 78%로 나타났다. 즉 7.3ppb인 SOx표준기체를 포집한 흡수액 중의 SO₄²⁻농도는 액체표준용액으로 정량하여 450ppb를 얻었는데, 이는 100% 흡수시 예상 흡수액 농도, 580ppb의 78%에 해당된다. 또, SO₂기체 농도의 변화에 따른 포집 효율을 알아보기 위해서 SO₂기체발생장치에서 희석기체의 유속을 바꾸어 가며 희석된 SO₂기체의 농도를 크로마토그램 상에서 SO₄²⁻이온 봉우리의 면적을 관찰한 결과 낮은 농도(12 ppbv 이하)에서 직선이 다소 벗어나는 것 외에 양호한 직선성을 보였다. 낮은 농도에서 직선이 벗어나는 원인은 고농도에서 저농도로 희석시켜가면서 검량할 때 발생

하는 혼합 챔버에서의 메모리 영향으로 추측된다. 이온 크로마토그래프법에 의한 음이온 성분의 정량에서 검출 한계(limit of detection)는 바탕 노이즈의 σ (standard deviation) 값의 3배에 해당하는 3σ법에 의하여 구하였다. 이때 액체상 SO₄²⁻의 검출 한계는 5.8 ppb(5.8ng/ml), 기체상 SO₂의 검출 한계는 0.56 ppbv(0.56nℓ/ℓ)이었다. 그림 4에는 액체상 SO₄²⁻이온의 검량선을 나타낸 것이다.

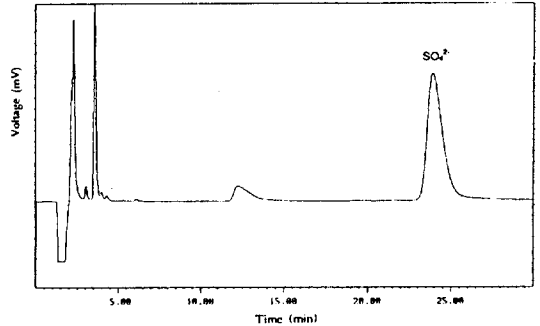


Fig 3. Typical chromatogram for Seoul air.

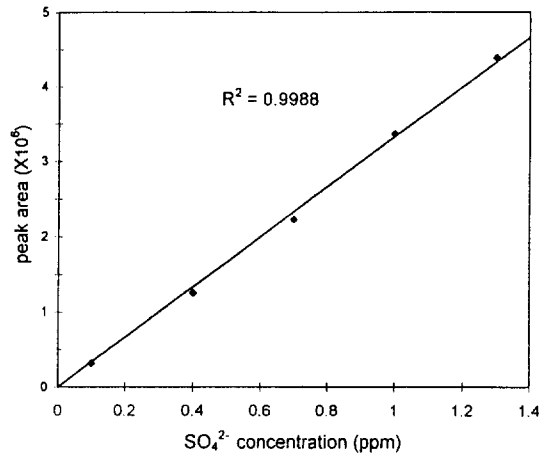


Fig 4. The calibration curve for SO₄²⁻ ion by IC.

3. 3 정밀도 및 정확도

SO₄²⁻이온 표준 용액(0.7ppm)을 10회 반복 측정하여 얻은 용액에 대한 IC분석법의 정밀도는 0.59% RSD 이었다(표 3).

표준기체 7.3ppb SO₂를 10회 반복 측정하여 평가한 이 분석법의 정밀도는 0.4%RSD로 용액 분석에 대한 정밀도와 유사한 값을 얻었다(표 4).

본 방법의 정확도는 측정에 방해 물질이 없고, 또 IC에서 SO₂-만 분리되므로 정밀도와 유사할 것으로 본다. 다만 실제대기중에 존재하는 SO₂와 SO₃각각의 정확한 농도는 측정할 수 없었으므로 SO₂표준기체만으로 검량하여 SOx의 농도를 환산하였다. 기온, 수분 등 다른 요인에 의해 오차가 발생할 것이나 이에 대한 평가는 수행하지 않았다.

Table 3. Reproducibility of ion chromatographic analysis(0.7ppm SO₄²⁻ standard solution).

Run No.	Peak area of SO ₄ ²⁻ (×10 ⁶)
1	1.94
2	1.95
3	1.96
4	1.96
5	1.97
6	1.97
7	1.97
8	1.97
9	1.98
10	1.98
mean	1.97
RSD(%)	± 0.59

Table 4. Reproducibility of ion chromatographic analysis for standard gas(7.3ppbv).

Run No.	Peak area of SO ₄ ²⁻ (×10 ⁶)
1	1.48
2	1.48
3	1.48
4	1.49
5	1.49
6	1.49
7	1.49
8	1.49
9	1.50
10	1.50
mean	1.49
RSD(%)	± 0.36

3. 4 실제 대기 측정

1994년 6월 7일 0시 30분부터 6월 7일 12시 00분까지 연세대학교 과학관 432-A호 창 밖 대기중 SOx의 농도를 30분 간격으로 측정하여 그림 5에 나타내었다. 자정~정오까지의 측정기간 중 서울대기 중의 SOx농도는 예상대로 아침의 출근 시간 때에 가장 높은 것으로

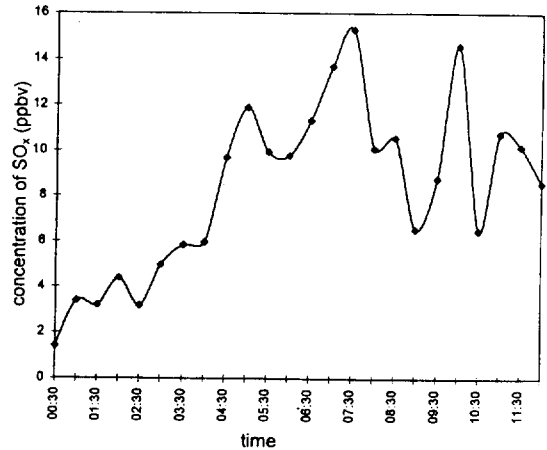


Fig. 5. Diurnal variation of SOx in Seoul air(94. 6. 7).

관찰되었다.

4. 결 론

테프론(Gore-tex)재질의 멤브레관으로 제작한 확산포집장치는 지금까지 주로 사용된 폴리플로필렌 재질에 비해 포집효율도 높고 제작도 용이한 것으로 나타났다. 최적조건에서 메모리효과도 나타나지 않아 이를 이온크로마토그래프에 연결하여 30분마다 SOx의 연속관측도 가능하였다. 서울과 같은 오염된 대기에 대해서도 또 기체포집라인에 사전필터를 부착하는 경우 2주 이상 사용 하여도 성능이 변하지 않아 오염대기의 장기관측에도 매우 유용한 것으로 평가된다.

DS/IC법은 SOx이외에도 HNO₂, HNO₃, HCl, 유기산 등 다른 수용성기체의 분석에도 유용할 것으로 평가되며, 특히 여러기체의 동시 관측에 매우 유용할 것으로 보인다.

이 연구는 1994년도 교육부 기초과학육성지원비의 지원에 의한 것임. (과제번호 BSRI 94-3425)

참 고 문 헌

Cvijin, P. V., D.A. Gilmore, M.A. Lengers and G.H. Atkinson(1987) Determination of Sulfur Dioxide By Pulsed Ultraviolet Laser Photoacoustic Spectroscopy, Anal. Chem., 59, 300-304.
 Lee, Y.K., J.U. Kim, D.S. Lee and S.Y. Baek

- (1994) Concentration and Seasonal Variation of Gaseous Nitrous Acid in Seoul Air, *J. Kor. Air Poll. Assoc.*, 10(1), 24-31.
- Lindgren, F. and P.K. Dasgupta(1989) Measurement of Atmospheric Sulfur Dioxide by Diffusion Scrubber Coupled Ion Chromatography, *Anal. Chem.*, 61, 19-24.
- Meltzer, R.L.(1985) *Annual Book of ASTM Standards*, 11.03.
- Park, I.S., D.G. Rhee and I.G. Kang(1991) The Meteorological factors Governing SO₂ Concentrations During the Wintertime in Seoul Area, *J. Kor. Air Poll. Assoc.*, 7(2), 96-104.
- Possanzini, M., A. Febo and A. Liberti(1983) New Design of A High-Performance Denuder for the Sampling of Atmospheric Pollutants, *Atmos. Environ.*, 17, 2605-2610.
- Tanaka, S., K. Tukamoto and Y. Hasimoto (1991) An Automatic Measurement of Gaseous Nitric Acid in the Urban Atmosphere by Using a Diffusion Scrubber and Ion Chromatography, *Proceedings of the 2nd IUPPA Regional Conference on Air Pollution*, I, 105-112.
- Večeřa, Z. and P.K. Dasgupta(1991) Measurement of Ambient Nitrous Acid and a Reliable Calibration Source for Gaseous Nitrous Acid, *Environ. Sci. Technol.*, 5, 255-260.
- Wellburn, A.(1990) *Air Pollution and Acid Rain*, Longman Scientific & Technical, Essex, England 23-27.