

대기오염물질의 분석법 개발 및 그 응용

Improved Analytical Methods of Atmospheric Pollutants and their Applications to Air Quality Assessment

이 용 근
연세대학교 이과대학 화학과

Young-Keun Lee
Dept. of Chemistry, Yonsei University

인류의 생산 및 생활 활동에 의해 환경에 미치는 영향은 광범위하고 복잡하다. 따라서 그 실태를 규명하여 그 기구를 해석하기 위해서는 자연과학 전반에 걸친 전문분야의 연구성과를 종합적으로 해석하지 않으면 안된다. 그러나 무엇보다도 그 기초적인 자료를 제공할 수 있는 것은 분석기술이므로, 환경오염의 실태를 알려면 분석기술의 도움없이 어렵다. 지금까지 환경오염성분의 정량법은 화학분석법으로부터 각종 분광법을 사용한 자동측정법까지 여러 방법이 이용되고 있다.

본 연구에서는 대기오염성분에 대하여 종전의 분석법보다 한층 신속 간편하고 실용화 할 수 있는 새로운 분석법을 개발하였다. 여기서는 지면관계로 그 중 몇 가지를 간략하게 그 개요를 소개한다.

1. 배기가스중 질소산화물의 신속정량법^{1,14)}

대기중의 질소산화물(NO_x)은 0.03% 과산화수소를 함유한 0.1N NaOH의 알칼리성 흡수액에 시료기체를 흡수시킴으로서 정량이 가능하였다. 일산화질소(NO)는 과산화수소수에 의해 이산화질소(NO₂) 혹은 오산화이질소(N₂O₅)로 빠르게 산화되었으며 완전한 흡수를 위해서는 흡수액과 3분간의 접촉이 필요했으나 고농도의 NO_x인 경우에는 공기나 산소기체를 첨가시켜 반응물을 맹렬히 진탕하여 줌으로서 3분내에 흡수가 가능했다. 남아있는 과량의 과산화수소는 흡광도에 미치는 영향이 매우크지만 아연분말 0.5g 첨가로 완전히 분해할 수 있었으며 환원이전의 시료용액은 질산이온에서 아질산이온으로의 환원이 가능하도록 pH 6.1~6.6으로 조정하여야 했다.

흡수된 NO_x는 NEDA를 coupling agent로 사용하여 비색정량 하였다. 분석과정은 그림 1에 정리하였다. 이 방법은 일본공업규격(JIS)나 한국공업규격(KS)에

채택된 과거의 오존을 산화제로 사용하거나 산성흡수액을 사용하는 방법보다 높은 흡수율과 재현성을 보이며 NO_x에 대한 분석 감도도 향상되었다. 또한 다른 방법에 비하여 분석과정도 간단하여 신속한 분석을 진행할수 있는 장점도 있었다.

2. 질산 이온 선택성 전극의 제작 및 환경 분석에의 응용^{2, 10-12)}

에폭시수지를 지지체로한 고분자막에 이온교환체와 각종 가스제를 첨가하여 질산이온 선택성 피복전 전극을 제조하였다. 제작된 전극으로부터 전극형상, 실용성, 피복막조성, 응답특성 및 선택성을 검토하였다. 전극은 탄소를 입힌 피복전전극(carbon paste coated wire electrode, CWE) 혹은 탄소를 입히지 않은 피복전전극으로 나누어 제작하였다. 전극은 aliquat 336S를 질산이온 선택성 액상이온 교환체로하여 에폭시 수지와 이온교환체 및 가스제를 여러 비율로 혼합한 결과 2 : 1 :

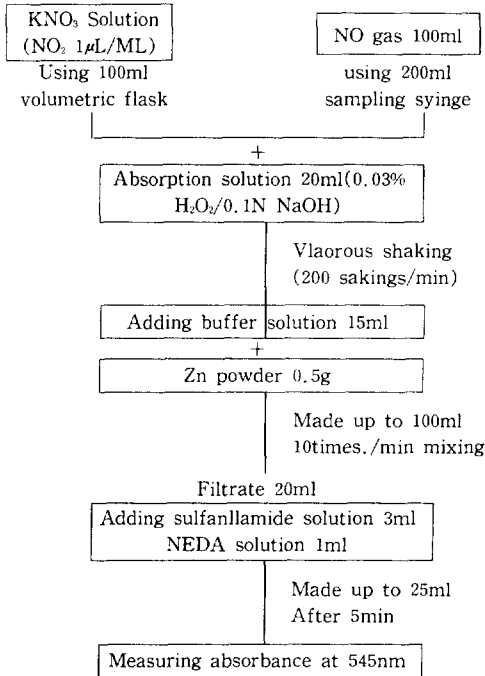


Fig. 1. Analytical scheme for determination of oxides of nitrogen.

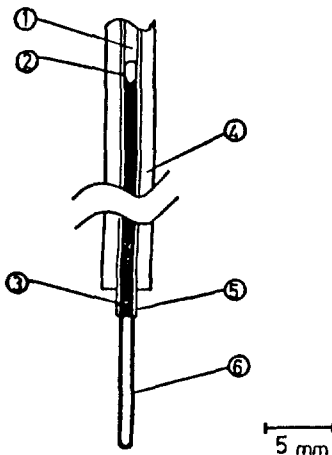


Fig. 2. Structure of carbon paste nitrate-CWE(stick type).

- ① Shield cable ② Soft solder ③ Cu wire
- ④ Glass holder ⑤ Teflon tube ⑥ polymer membrane incorporating ion exchanger, plasticizer and carbon powder

0.3 0.5(고분자 : 이온교환체 : 가소제)의 무게비가 Nernst 응답에 가장 가까운 전위 응답을 보였다. 전극

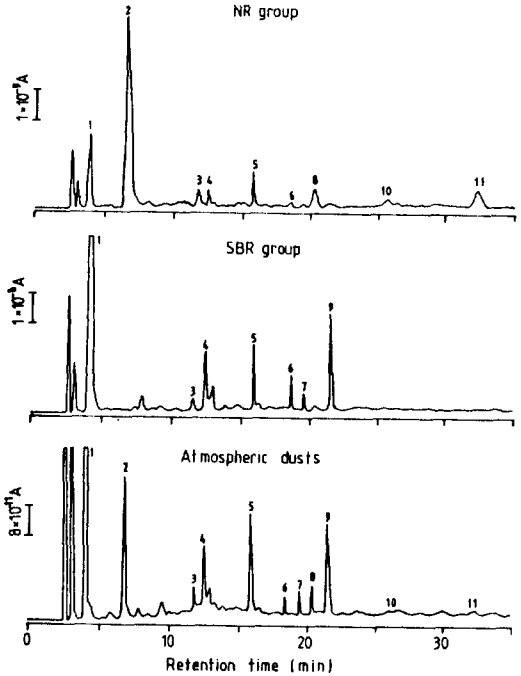


Fig. 3. Pyrograms of tire tread rubbers and atmospheric dusts.

Peaks: 1=1, 3-butadiene; 2=isoprene; 3=C₈H₁₀; 4=benzene; 5=toluene; 6=vinylcyclohexene; 7=ethylbenzene; 8=xylene; 9=styrene; 10=C₁₀H₁₆; 11=dipentene

의 대략적인 모양은 그림 2에 도시하였다. 막대모양 nitrate-CWE의 응답특성, 내구성 및 선택성이 방울모양 nitrate-CWE보다 우수하였으며, 직선응답범위는 $6 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ M NO₂였다. 가소제의 첨가는 유전상수와 전기전도도를 증가시켰으며, 더구나 종래 액막형전극에서 커다란 방해가 되어왔던 I⁻, ClO₄⁻ 등의 음이온에 대해서도 보다 좋은 선택성을 나타냈으며, 본법을 배기 기체중의 NO_x에 적용하여 S.D ±1.15%의 좋은 결과를 얻었다.

3. 열분해 GC를 이용한 대기 분진중 타이어 성분 분석^(3,4,9,13)

대기 부유분진중에 존재하는 고무성분은 거의 대부분이 자동차의 타이어 트레드가 마모되어 대기중에 방출된 것이다. 부유분진은 교통량이 많은 도로근처에서 8단으로 분급된 Andersen 시료채취기를 28.3 L/min로 작

동하여 10일 단위로 석영으로된 backup 필터를 사용하여 폴리에스터판위에 포집하였다. 부유분진의 입도분포는 포집시기에 관계없이 1~2 μ m 부근에서 큰입자와 미세입자의 두집단으로 나누어져 나타났다. 각층의 분진은 Curie-point 열분해 기체크로마토그래프로 740°C에서 열분해시켜 Apiezon Grease L 컬럼을 사용하여 고무성분을 승용차용과 트럭 및 버스용 타이어 트레드 고무로 나누어 분석하였다. 열분해 크로마토그램중 NR계(트럭과 버스용 타이어 트레드)는 isoprene 봉우리를 이용하였고, SBR계(승용차용 타이어 트레드)는 styrene 봉우리를 이용하여 정량하였다. 서울 시내에서 채취된 부유분진(87. 1.13~1.22)중의 고무성분의 농도는 NR계가 0.13 μ g/m³이고 SBR계가 1.98 μ g/m³이었고 전체 부유분진중의 1.40% 정도였다.

4. 대기 분진의 XRF 분석용 거름종이 표준 물질의 제조^{하, 이}

대기 부유분진중 금속성분들에 대한 분석법으로서 거름종이에 일정량의 금속성분을 흡수시켜 표준시료를 제작하는 거름종이 점적법으로 대기부유분진중 금속성분을 형광X선 분석하는 방법을 개발하였다. 이 방법으로 대기시료중 금속성분을 간편하게 분석할 수 있었으며 시료의 전처리 없이 필터에 포집된 대기 부유분진 상태 그대로 효과적인 분석이 가능하였다. 거름 종이 점적법으로 만든 표준시료로 부터 작성된 검량선은 좋은 직선성을 보였으며 속빈 알루미늄 컵을 시료의 지지체로 사용하여

Table 1. Concentrations of metals in SRMs.

Element	NIST ^a		NIES ^b	
	A	B	A	B
Fe	391000±1100	36959±2141	4850±500**	4420±44
Zn	4760±140	4517±243	1010±40	1008±298
Pb	6650±80	6373±383	223±3	221±7
Cu	609±27	663±119	67±1.1	67±2
Mn	860*	727±39	75±6.6*	67±1
Ni	82±3	80±11	19±0.9	21±3

Conc. *unit : μ g/g

a : National Institute of standards and Technology(formerly National Bureau of Standards)

b : National Institute for Environmental Studies (Japan Environment Agency)

A : Certified values,

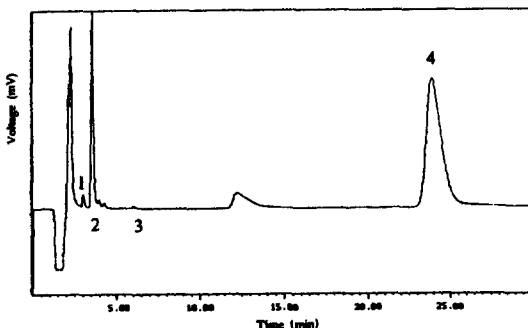
B : The results obtained in this work by ICP-AES

* : Uncertified value, ** : May not homogeneous

금속원소를 측정할때 matrix의 보정은 불필요 하였다. 형광X선 분석시 각 금속에 대한 감도는 Fe, Zn, Pb, Cu, 그리고 Mn이 각각 100, 161, 75.0, 136 그리고 71 cps/ μ g/cm²를 나타내었고, 검출한계는 각 금속에 대해 95.0, 90.0, 406, 73.0 그리고 132 ng/cm²을 나타내었다. 또한 low volume air sampler로 포집된 시료의 형광 X선 분석법으로 분석된 측정값과 유도 결합 플라즈마 방출분광법으로 분석한 측정값은 잘 일치하였으며 NIST와 NIES의 분진 SRM의 분석결과도 표 1과 같이 보증값과 잘 일치하였다.

5. DS-IC를 이용한 미량기체 대기오염물의 동시 정량^{가, 이}

대기중 미량기체분석의 필요성은 환경과 산업분야에서 계속 증대되고 있다. 도시 대기의 경우 주요 오염기체는 상시 모니터링되고 있으며 최근들어 반도체칩과 같은 정밀기술분야에서도 제품의 성능에 영향을 주는 기체에 대해 모니터링을 시작하고 있다. 따라서 지금까지 많은 분석기술들이 이 목적으로 개발되어 있다. 예로 UV-VIS 흡수분광법, FTIR, 광음향분광법, 화학발광법, 전기전도도법을 들 수 있다. 그러나 이들 분석법은 대부분의 기체의 분석에 적용될 뿐 여러가지 기체들을 동시에 분석하기는 어렵다. 동시분석 능력을 가지고 있는 몇가지 기기분석법은 가격 등 다른 제한요인으로 아직까지 일반화되어 있지 않다. 따라서 대기중 여러기체의 동시분석법으로 기체확산포집-이온크로마토그래프법(Diffusion Scrubber-Ion Chromatography: DS-IC)을 개발하였다. DS-IC법도 아세트산과 포름산 기체의 동시분석에 대한 연구를 제외하고는 지금까지는 한가지



1. Cl₂, 2. NO₂, 3. NO_x, 4. SO₄²⁻

Fig. 4. A chromatogram for Seoul air.

기체의 분석에만 이용되어 왔다.

DS-IC를 여러기체 동시분석에 응용하는데 있어서 가장 어려운 점은 낮은 검출한계와 분리능력에 있다. 수용액내에서 이온을 형성하는 이온은 모두 전기전도도 검출기를 연결한 IC로 정량될 수 있다. 그러나 현실적으로 많은 기체는 이 방법으로 검출되기에는 농도가 너무 낮고 분리도 충분치 못하다. 이와같은 문제점은 바탕전도도를 낮추는 방법으로 검출능력을 향상시키고 또 보다 분리효율이 우수한 분리칼럼을 채택하여 봉우리 중첩문제를 해결하였다.

이 분석법은 한걸음 더 나아가 기체포집과 분석과정을 모두 온라인화함으로써 매 20분마다 여러기체가 자동으로 분석되도록 자동화 되었다. 그림 4는 이 분석법을 서울대기에 응용하여 얻은 이온 크로마토그램이다. 그림 4에서 적어도 여덟개의 봉우리가 나타나며 이중 Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 를 확인하였다. 물피이크 다음에 나타나는 큰 비대칭 피이크가 무엇인지는 확인되지 않았으나 유기산과 F^- 이온으로 추정된다.

참 고 문 헌

- 이용근, 서동오, 팽기정, 김만구, 황규자(1985) 배기 가스중 질소산화물의 신속측정법과 그 제거에 관한 연구(제1보) NO_x 의 신속 정량법, 대한화학회지, 29(1), 52-60
- 이용근, 김창규, 박정태, 김경섭, 황규자(1985) 질산 이온 선택성 전극의 제작 및 환경분석에의 응용, 한국대기보전학회지, 1(1), 99-107
- 이용근, 원정호, 김경섭, 황규자(1986) 대기부유분진 중의 고무성분 및 납과 아연의 입도별 거동, 한국대기보전학회지, 2(2), 60-65
- 이용근, 김만구, 김남훈, 황규자(1987) 열분해 가스 크로마토그래피에 의한 대기입자상 물질중의 타이어 트래트 고무성분의 정량, 한국대기보전학회지, 3(2), 39-45
- 이용근, 맹현재, 이보경, 황규자(1989) 형광 X선에 의한 대기부유분진중의 미량성분의 측정(I) 거름종이 표준시료에 의한 부유분진중 금속성분의 형광X선 분석, 한국대기보전학회지, 5(2), 21-29
- 이용근, 박현미, 이동수, 이보경(1993) 형광 X선에 의한 대기부유분진중의 미량성분의 측정(II) 대기부유분진중 환경원소의 X선 형광분석, 한국대기보전학회지, 9(3), 247-254
- 이용근, 김종욱, 이동수, 백선영(1994) 서울대기중 아질산기체의 계절별 농도변화, 한국대기보전학회지, 10(1), 24-31
- 이용근, 이동수, 백선영(1995) 확산포집-이온크로마토그래피법을 이용한 대기중 SO_x 의 자동정량, 한국대기보전학회지, 11(4), 인쇄중
- Kim, M.K., K. Yagawa, H. Inoue, Y.K. Lee and T. Shirai(1990) Measurement of Tire Tread in Urban Air by Pyrolysis-Gas Chromatography with Flame Photometric Determination, Atmos. Environ., 24A(6), 1417-1422
- Lee, Y.K., J.T. Park and C.K. Kim(1987) Carbon Paste Coated Wire Selective Electrode for Nitrate Ion, Anal. Chem., 58(9), 2101-2103
- Lee, Y.K., N.H. Kim and K.J. Whang(1987) Carbon Paste Coated Wire Electrode for Nitrate Ion: Construction and Use in Determination of Nitrogen Oxides in Ambient Air, Proc. 2nd Japan-Korea Joint Symp. on Anal. Chem., 15-23
- Lee, Y.K., N.S. Myung and K.J. Whang(1989) Construction of a Carbon Paste-Wire Electrode and its Application to Ambient Air Analysis, Proc. 8th World Clean Air Congr., 3, 741-746
- Lee, Y.K., M.K. Kim and K.J. Whang(1989) Simultaneous Determination of Natural Styrene-Butadiene Rubber Tire Tread Particulates in Atmospheric Dusts by Pyrolysis-Gas Chromatography, J. Anal. App Pyrol., 16(1), 49-55
- Shirai, T., Y.K. Lee, K.J. Whang, S. Fukushima, H. Kalayama, H. Inoue and S. Yanagisawa(1980) Method for Rapid Determination of Oxides of Nitrogen in Flue Gases, Proc. 5th World Clean Air Congr. 2, 317-320