

대기중 이산화황 관측 방법들의 실측 비교 연구

An Intercomparison of Atmospheric SO₂ Measurement Techniques

김 경 렬¹⁾ · 이 동 수²⁾ · 이 강 웅³⁾

¹⁾서울대학교 해양학과

²⁾연세대학교 화학과

³⁾한국의국어대학교 환경학과

(1996년 6월 8일 접수, 1996년 10월 28일 채택)

Kyung-Ryul Kim¹⁾, Dong Soo Lee²⁾, Gangwoong Lee³⁾

¹⁾*Department of Oceanography, Seoul National University*

²⁾*Department of Chemistry, Yonsei University*

³⁾*Department of Environmental Sciences, Hankuk University of Foreign Studies*

(Received 8 June 1996; accepted 28 October 1996)

Abstract

An intercomparison experiment was implemented to assess the uncertainties and precisions on atmospheric SO₂ measurement techniques including a pulsed fluorescence (P-F), a diffusion-scrubber/ion chromatography (D-I), and a mist-chamber/ion chromatography (M-I).

Each of those three techniques was investigated by researchers at Seoul National University, Yonsei University, and Hankuk University of Foreign Studies, respectively. The concentrations of atmospheric SO₂ were determined concurrently using three independent measurement techniques at the Seoul National University campus, Korea during Nov. 22 to Dec. 2, 1995. While the results from the P-F and D-I techniques showed the very close agreements (within $\pm 5\%$) throughout the experiment period, M-I technique showed systematically smaller values (up to 30%) than the other two techniques. Although sources of larger discrepancy between different techniques were not identified, the lower SO₂ values of the M-I method may be related to the errors associated with sample collection efficiency, mass flow rate measurements, and standardization of ion chromatography.

Key words : SO₂, pulsed fluorescence, diffusion scrubber, mist-chamber

1. 서 론

전지구적으로 대기로 유입되는 황화합물중 인간 활동의 직접적인 영향에 의해 유입되는 양이 전체의 50% 이상을 차지하고 있는 것으로 보고되어 있다(Charlson *et*

al., 1992; Ivanov 1983).

인간 활동에 의한 황화합물의 유입은 화석 연료의 사용이나 금속 제련과정 등을 통해 SO₂의 형태로 대기 중으로 방출되는 것이 거의 대부분을 이루는 것으로 알려져 있으며(Moller, 1984), 대기 중으로 대량 유입된 SO₂는 국지적, 광역적으로 심각한 오염원으로 작용한다.

SO₂의 직접적인 영향으로는 건축, 금속 재료에 부식을 야기시키고, 직물의 성질을 약화시키며, 거의 모든 식물체의 조직에 피해를 주는 것으로 알려져 있다(EPA 1969). SO₂ 산화의 최종 산물인 입자상 황산염(sulfate aerosol)은 입자상 물질 중에 상당한 부분을 차지하며, 가시도를 저하시키고 대기와 강우의 산도를 증가시키는 결정적인 역할을 한다. 인간에 직접적인 영향의 정도는 아직 잘 알려져 있지 않지만 입자상 물질 중의 황산염과 서로 상승 효과를 일으켜 그 피해 정도를 더욱 강화시키는 것으로 알려져 있어(EPA, 1982), SO₂는 측정 필수 대기오염 물질로 지정되어 매우 다양한 방법을 통해 분석이 이루어지고 있다.

SO₂의 포집과 분석은 크게 화학적인 방법과 광학적인 방법으로 구분할 수 있는데, 화학적인 방법으로는 West-Gaeke method (West and Gaeke, 1956), hydrogen peroxide method (Mulik *et al.*, 1978), coulometric method (Bruckenstein *et al.*, 1980), impregnated filter method (Huygen, 1962), diffusion denuder (Durham *et al.*, 1978) 등이 이용되고 있으며 광학적인 방법으로는 pulsed fluorescence (Okabe *et al.*, 1973), flame photometric method (Garber *et al.*, 1983), tunable diode laser spectroscopy (Cassidy and Reid, 1982), differential optical absorption spectrometry (Platt and Perner, 1980) 방법 등이 이용되고 있다. 화학적인 방법의 경우 사용이 비교적 간단하고 이동이 용이한 장점이 있으나, 장기적이고 연속적인 측정에는 부적합한 것이 단점이다. 반면에 광학적인 측정 방법에 있어서는 장기적이고 연속적인 측정에 적합하나 기계적으로 복잡하고 고가이며 전문 관리자의 운영이 요구된다. 이와 같이 각각의 분석 방법들이 가지고 있는 서로 다른 장단점들로 인해 대기 중의 SO₂ 측정에 있어서 통일된 한가지 방법이 이용되기보다는 측정 목적과 여건에 따라 다양한 측정 및 분석 방법이 적용되고 있다.

본 연구에서는 현재 SO₂ 측정법으로 가장 널리 이용되고 있는 pulsed fluorescence법과 최근 서울시 대기 중의 SO₂ 측정에 적용된 바 있는 diffusion-scrubber/ion chromatography법(이용근 등, 1995), 그리고 SO₂ 분석에는 아직 이용되지 않았던 mist-chamber/ion chromatography (Talbot *et al.*, 1990)방법으로 서울시 관악산 주위의 대기를 같은 시간 같은 장소에서 독립적으로 분석하고 그 결과를 상호 비교하여 각 분석 방법이 갖고 있는 문제점을 파악하는 동시에 분석방법 및 결과의 신뢰성을 비교하고자 하였다.

2. 실험방법

1995년 11월 23일부터 12월 1일까지 약 10일 동안 관악산 북쪽 기슭에 위치한 서울대학교 19동 건물 옥상의 대기를 표 1과 같이 pulsed fluorescence (P-I법), diffusion-scrubber/ion chromatography (D-I법), mist-chamber/ion chromatography (M-I법)로 SO₂ 분석을 실시하였고 P-I법은 서울대학교 해양학과, D-I법은 연세대학교 화학과, M-I법은 한국외국어대학교 환경학과에서 운영 관리하였다. Mist chamber는 옥상에 설치하고 직접 옥상의 대기를 채취하였고, P-F와 D-I의 경우 장비를 3층 실험실에 설치하고 내경 1인치 길이 10m인 Teflon tube를 통해 옥상의 대기를 연속적으로 유리 분류관 내부로 흡입/배출하고 그 중에 필요한 유량만큼을(표 1) 취하여 분석하였다. 각 분석 방법상의 대기유량, 분석 소요시간, 측정한계는 표 1과 같다. P-F법 분석을 위해 사용한 기기는 Thermo Electron Instruments사 Model 43A로 Gastec (USA)사의 10 cm permeation tube (3566 ng/min, 35°C)와 희석기체(zero air) 발생장치(Thermo Electron Instruments, Model 146)를 이용하여 정량 보정하였다. 관측기간 동안 기기의 측정 농도 범위는 가장 감도가 좋은 0~100 ppb로 고정시켰으나, 이 때 장비의 출력전압(output voltage)은 0~10 V DC이었고 실험에 사용한 자료입력 장치의 입력 범위는 0~5 V로 실제 측정 농도 범위는 0~50 ppb이었다. D-I법에 의한 SO₂ 분석원리와 기기운영은 이용근 등(1995)에 의한 것과 동일하다. M-I법에 사용한 mist-chamber는 Talbot 등이(1990) 사용한 유사한 방법으로 채취액은 3차 증류수 10 ml를 사용하였으며, 채취가 끝난 뒤 회수하여 분석용 H₂O₂ (Junsei Chemical, 30%)를 100 µl 첨가하여 녹아 있는 SO₃를 SO₄²⁻ 산화시킨 뒤 이온크로마토그래피(ion chromatography)로 분석하였다(표

Table 1. Operational conditions for SO₂ analytical instruments.

Instruments	Air Sampling Flow Rate (l/min)	Sampling Frequency (minute)	Detection Limit (ppb)
P-F ¹⁾	0.5	1	1
D-I ²⁾	1.8	35	0.6
M-I ³⁾	8	90	0.8

P-F¹⁾: Pulsed fluorescence method

D-I²⁾: Diffusion-scrubber/Ion chromatography

M-I³⁾: Mist-chamber/Ion chromatography

Table 2. Ion chromatographic conditions for mist-chamber/ion chromatography analysis.

Ion Chromatograph	Waters Action Analyser 620S
Sample Volume	100 µl
Separation Column	Waters IC-Pak Anion
Guard Column	Waters IC-Pak Anion Guard-Pak
Detector	Waters 432 Conductivity Detector
Eluent	1.0 mM NaHCO ₃ /1.0 mM Na ₂ CO ₃
Base Conductivity Suppressor	Altech Solid Phase Suppressor
Eluent Flow Rate	1.2 ml/min

2). Mist-chamber의 채취효율과 표준화 분석은 실험실 공기를 소다, 실리카겔을 차례로 통과시킨 뒤 항온조에 VICI (USA)사의 1 cm permeation tube (160 ng/min, 30°C)를 설치하여 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

각 SO₂ 분석방법에 따른 정밀도와 채취효율에 대한 결과가 표 3에 나타나 있다. 정밀도 산정은 permeation tube를 이용하여 같은 농도의 기체를 반복적으로 분석하여 얻어진 값의 표준편차를 이용하였다. 정밀도의 경우 본 연구에서는 D-I가 가장 우수한 결과를 나타내는 것으로 밝혀졌다. 일반적으로는 P-F분석 방법은 정밀도가 1% 정도로 알려져 있지만 이번 연구에서와 같이 P-F의 기계감도를 가장 높은 조건에서 운영할 경우에는 정밀도가 오히려 낮아지는 것 (3%)으로 추측된다. P-F나 D-I와는 달리 채취액의 주입, 추출, 시료의 분석이 자동화가 되지 못해 분석과정에 포함되는 오차들에 의해 M-I는 상대적으로 낮은 정밀도를 보였다.

SO₂ 기체 발생 장치에서 나오는 SO₂의 농도는 항상 일정한 것이 아니고, 약 5% 정도 변동이 언제든지 있을 수 있으며, 각각의 표준 시료 채집 중에 소요된 시간 동안에는 질량 차이가 작아서 그 양을 정량화하기가 어려워 절대적인 정확도의 분석은 이루어지지 못했다. 하지만 세 가지 측정방법 모두 특정한 방해물질의 영향을 받지 않으므로 정확도는 정밀도와 비슷한 정도일 것으로

Table 3. Sampling precision and efficiency of SO₂ measurements.

	Precision	Collection Efficiency
P -F	3%	NA
D -I	0.59%	78%
M -I	8.5%	10 ± 3%

NA: non-applicable

생각할 수 있다.

채취 효율의 분석결과 D-I는 78% (이용근 등, 1995)이지만 M-I법의 경우에는 온도에 따라 변하며, 2°C에서 13%, 25°C에서 7%의 낮은 효율을 나타냈다. Mist chamber를 이용할 경우, 아세트산, 포름산, 질산 등 헨리상수 값이 큰 기체들의 경우에는 90% 이상의 (Talbot *et al.*, 1990, 1988) 채취 효율을 보이는 것과 대조적이며, 이렇게 낮은 채취 효율의 경우 분석 오차가 상대적으로 크게 증가할 수 있다. 시료채집시에 mist chamber내 온도 측정이 불가능하여 농도 계산에는 일률적으로 평균 채취 효율 10%를 적용시켰다. 이와 같은 일률적인 효율 적용으로 M-I법에 의한 농도 결정에 최대 30%의 추가적인 오차를 줄 수 있다.

약 10일간 서울시 관악산 주위 대기를 D-I법과 M-I법을 이용하여 실측한 SO₂ 농도의 비교 결과가 그림 1에 나타나 있다. P-F법의 경우 50 ppb 이상의 농도에서는 자료의 수집이 이루어지지 못해서 그림에 포함시키지 않았다. M-I의 경우에 23일 아침 시간중에 mist chamber 장치중 3세트가 영하의 기온으로 결빙되어 농도 분석이 되지 못했고, 11월 28일 낮과 29일 낮 각각 8개의 시료 경우에는 H₂O₂를 넣어주지 않은 상태에서 보관과 분석이 이루어져 자료해석에서 제외시켰다. 관측 기간 중 SO₂ 농도는 약 10 ppb에서 100 ppb 정도까지 심한 변화를 보여주었으며, 대개의 경우, 새벽에 작은

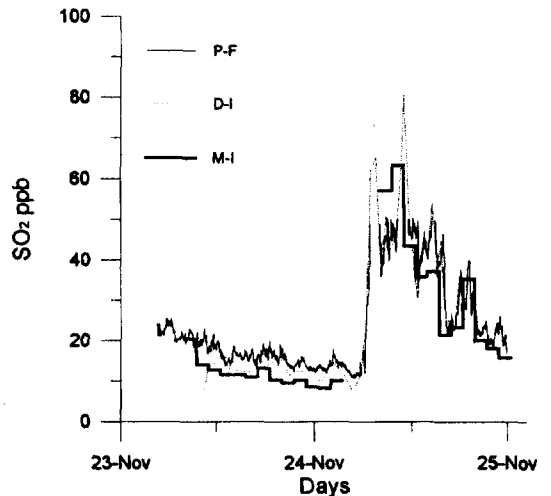


Fig. 1. Comparisons of SO₂ mixing ratios measured by diffusion-scrubber/ion chromatography (D-I) and mist-chamber/ion chromatography (M-I) during Nov. 23 to Dec. 2, 1995.

값을 갖다가 이른 아침에 급격하게 상승하는 것이 반복적으로 관측되었다. 이것은 비교적 높은 고도에 있는 측정지점으로 서서히 역전층이 상승되어 올라오에 따라 기인한 것이며 그 현상이 목측으로 확인되었다.

P-F법의 경우는 SO₂ 농도 관측 범위가 0~50 ppb로 제한된 반면 실제 SO₂ 농도가 50 ppb 이상인 경우가 많았으며 mist chamber 분석이 이루어지지 못한 기간 등으로 인해 3가지 분석 방법을 동시에 장기적으로 비교할 수 있는 기간은 제한적이었다. 분석 시작 일인 11월 23일 (Julian 327) 부터 24일 (Julian 328) 동안에는 비와 눈이 약간씩 내렸고, 그에 따라 상대적으로 SO₂ 농도가 낮아서 3가지 방법 모두의 결과를 비교적 장기적으로 분석할 수 있는 조건이 되었으며, 그 결과가 그림 2에 나타나 있다. 23일 오전중 약 2시간 동안에 SO₂ 농도가 50 ppb 이상이 되어 P-F의 농도자료 일부와 결빙으로 인한 mist chamber 자료의 일부가 소실되었지만 상대적으로 비교 분석에 충분한 기간이었다. 비교 분석 실험이 처음 시작된 23일을 제외하고는 P-F법과 D-I법에 의한 농도 값은 대부분의 경우 약 5% 범위 내에서 서로 유사한 결과를 보여 주었다(그림 2). 이것은 이미 설명한 각각의 분석 방법상에 나타난 정밀도 범위와 유사한 값이다. 초기 하루 동안에 나타난 다소 큰 차이는 D-I 장비가 초기 설치된 후에 안정화가 되지 못해서 나타난 결과로 이해된다. M-I 분석 결과는 일부 경우에는 다른 결과와 유사한 값을 보여 주었지만 심한 경우 30% 까지 차이를 보여 주었다. Mist chamber의 정밀도에 관계된 오차 8.5%만으로는 이와 같은 큰 차이는 설명되어질 수 없고, 효율 산정에 있어 온도에 따른 불확실성에서 유래된 오차인 것으로 짐작된다. 그림 1과 2에서 볼 수 있듯이 M-I법에 의한 결과가 P-F와 D-I법에 의한 것보다 대부분의 경우에 있어서 상대적으로 낮은 농도를 보이는 양상은 M-I법이 특히 내재적인 오차(systematic errors)를 포함하고 있을 가능성을 시사한다. M-I법에 있어서 존재 가능한 내재적인 오차를 나열하면, 이미 언급된 바와 같이 실험실 조건에서 산정된 평균효율이 실제효율보다 높을 경우, 채취 기체 유량이 과대산출 된 경우, 이온크로마토그래피의 분석시 표준용액에 있어서의 오차가 있는 경우 등이 있을 수 있고, 이들을 확인하고 보정하기 위해서는 채취액의 온도 관찰, 기체유량기(mass flow meter)와 표준용액의 상호 검증을 통해야 하지만 그와 같은 과정을 확인하지 못해 정확한 이율을 밝힐 수 없었다. 결국, 채취액의 온도, 표준용액 및 기체 유량기 등의 상호 보정과 같은 기초적인 기기와 실험방법상의 요소들에 포함되어있는 내

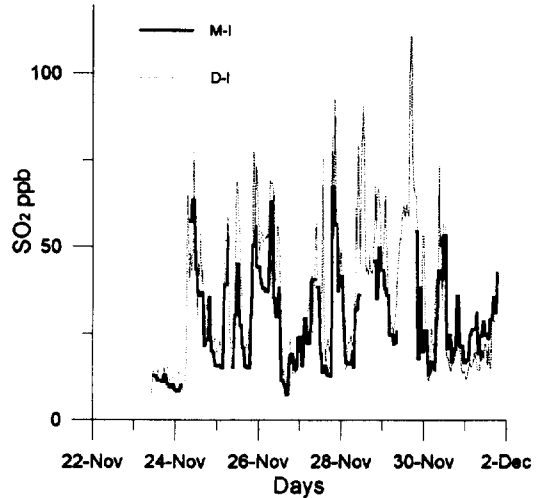


Fig. 2. Comparisons of SO₂ mixing ratios measured by pulsed fluorescence (P-F), diffusion-scrubber/ion chromatography (D-I), and mist-chamber/ion chromatography (M-I) between Nov. 23 and Nov. 24.

재적인 오차를 최소화하거나 확인하는 작업이 선행되어야 앞으로 다양한 분석방법의 결과를 더욱 정확히 비교하고 검증할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

겨울철 서울시 관악산 대기 중의 SO₂ 농도를 P-F법, D-I법, M-I법으로 동시에 10일간 관측한 결과 농도는 10~100 ppb 사이에서 변화하였으며, 서울시 도심대기의 영향이 관측장소에 미치는 영향의 정도가 가장 큰 변화요인으로 확인되었다. P-F, D-I, M-I법에 의한 SO₂ 분석 비교 결과, 세 가지 방법 모두 30% 범위 내에서는 서로 일치하는 것으로 밝혀졌다. P-F법과 D-I법에 따른 농도 관측 결과의 경우, 기기가 안정화되어 있는 조건에서는 그 차이가 각각의 정밀도에 나타난 오차범위의 합과 비슷한 5% 정도인 반면에 M-I법으로 산출된 SO₂의 농도는 앞의 두 가지 방법과 비교할 때 많은 경우에 있어서 과소 평가된 것으로 나타나며, 최대 30% 정도 차이가 나는 것으로 밝혀졌다. 이와 같은 차이는 효율산정, 기체유량기, 표준용액 등에서 나타나는 오차일 수 있으며, 정확한 규명을 위해서는 단순한 관측 결과의 비교 전에 기체유량기와 표준용액 등의 상호 비교와 검증이 앞서 이루어져야 할 것이다.

사 사

본 관측 실험을 위해 실험 장비의 설치 및 운영을 도와준 박미경, 장인형, 배민석, 이태형, 박주영 등 여러분에게 진심으로 감사드립니다. 이 연구는 1995년도 교육부 기초과학 육성연구비(BSRI-'95-7403)에 의한 것이며, 이 중 일부 연구는 1995년 교육부 기초과학육성연구비(BSRI-95-3425, 이동수)에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

이용근, 이동수, 백선영 (1995) 확산포집-이온크로마토그래피법을 이용한 대기중 SOx의 자동정량, 한국대기보전학회지, 11(4), 307-313.

Bruckenstein, S., K.A. Tucker, and P.R. Gifford (1980) Determination of sulfur dioxide by reaction with electrogenerated bromine in a thin-layer cell having a gas-porous wall, Anal. Chem., 52, 2396-2400.

Cassidy, D.T. and J. Reid (1982) Atmospheric pressure monitoring of trace gases using tunable diode lasers, Appl. Opt., 21, 1185.

Charlson, R.J., T.L. Anderson, and R.E. McDuff (1992) *The Sulfur Cycle, in Global Biogeochemical Cycles* edited by S.S. Butcher, R.J. Charlson, G.H. Orians, and G.V. Wolfe, Academic Press. 285-300pp.

Durham, J.L., W.E. Wilson, and E.B. Bailey (1978) Application of an SO₂ denuder for continuous measurement of sulfur in submicrometric aerosols, Atmos. Environ., 12, 883-886.

EPA (1969) *Air Quality Criteria for Sulphur Oxides*, Environmental Protection Agency Publ. No. AP-50.

EPA (1982) *Air Quality Criteria for Particulate Matter and Sulfur Oxides*, Environmental Protection Agency Publ. No. EPA-600/8-82-029.

Garber, R.W., P.H. Daum, R.F. Doering, T. D'ottavio, and R.L. Tanner (1983) Deter-

mination of ambient aerosol and sulfur using a continuous FPD-III. design and characterization of a monitor for airborne applications, Atmos. Environ., 17, 1381-1385.

Huygen, C. (1962) Anal. Chem. Acta, 28, 349.

Ivanov, M.V. (1983) Major fluxes of the global biogeochemical cycle of sulphur, in *The Global Biogeochemical Sulphur Cycle*, edited by M.V. Ivanov and J.R. Freney, John Wiley, 449-463pp.

Moller, D. (1984) Estimation of the global man-made sulphur emission, Atmos. Environ., 18, 19-27.

Mulik, J.D., A. Todd, E. Estes, R. Puckett, E. Sawicki, and D. Williams (1978) Ion chromatographic determination of atmospheric sulfur dioxide, in *Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants*, edited by E. Sawicki, J.D. Mulik, and E. Wittgenstein, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.

Okabe, H., P.L. Splitstone, and J.J. Ball (1973) Ambient and source SO₂ detector based on a fluorescence method, J. Air. Pollut. Contr. Assoc., 23, 514-516.

Platt, U. and D. Perner (1980) Direct measurements of atmospheric CH₂O, HNO₂, O₃, NO₂, and SO₂ by differential optical absorption in the near UV, J. Geophys. Res., 85C, 7453-7458.

Talbot, R.W., K.M. Beecher, R.C. Harriss, and W.R. Cofer III (1988) Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site, J. Geophys. Res., 93, 1638-1652.

Talbot, R.W., A.S. Vijgen, and R.C. Harriss (1990) Measuring tropospheric HNO₃: Problems, and prospects for nylon filter and mist chamber techniques, J. Geophys. Res., 95, 7553-7562.

West, P.W. and G.C. Gaeke (1956) Fixation of sulfur dioxide as sulfitomercurete (II) and subsequent colorimetric determination, Anal. Chem., 28, 1816-1819.