

형광물질을 이용한 대기 중 오존 Passive Sampler의 개발

Development of a Passive Sampler using a Fluorescence Material for the Ambient Ozone

임 봉 빙* · 정 익 석 · 김 선 태¹⁾

(주) 엔버스 부설기술연구소, ¹⁾대전대학교 환경공학과

(2003년 12월 30일 접수, 2004년 6월 9일 채택)

Bongbeen Yim*, Euisuk Jung, Suntae Kim¹⁾

R & D Center, Envors Co., Ltd.

¹⁾Department of Environmental Engineering, Daejeon University

(Received 30 December 2003, accepted 9 June 2004)

Abstract

The purpose of this study is to develop an ozone passive sampler and to evaluate its performance. *p*-Acetamidophenol using as the reagent for ozone reacts specifically with the ambient ozone to produce a fluorescence material (*p*-acetamidophenol dimer). The volume of absorbent solution and the extraction time determined as suitable conditions for measuring ozone were 100 μL and 60 min, respectively. The changes of fluorescence were observed with increasing the storage period of passive samplers in ambient air, but the cool storage in a refrigerator did not remarkably influence the increase of fluorescence. The measurement for the precision of the passive sampling was carried out with duplicate measurement of passive samplers. The intra-class correlation coefficients of passive samplers using dry and wet filters were 0.992 and 0.962, respectively. The results from field validation tests indicated practical agreement (dry filter : $r=0.963$, wet filter : $r=0.995$) between the passive sampler and an UV photometric O₃ analyzer. The limit of quantification of ozone passive samplers with sampling time of 8 hr (wet filter) and 24 hr (dry filter) were 8.0 ppb and 2.7 ppb, respectively.

Key words : Ozone, Passive sampler, Fluorescence, Air monitoring

1. 서 론

오존은 다양한 오염원에서 배출된 질소화합물, 휘발성 유기화합물 등 대기오염물질이 광화학반응을

통해 생성된 무색의 가스상 물질로 고농도에서는 강한 산화력을 가진 불안정한 물질이며, 광화학 스모그의 중요한 지표물질로 간주되어 광화학현상에 의한 대기오염 감시라는 측면에서 중요한 오염물질이다. 환경대기 중 오존을 포함한 옥시단트를 측정하는 방법으로는 크게 자동연속측정법(화학발광법, 중성 요오도화 칼륨법, 자외선광도법)과 수동측정법(중성 요

* Corresponding author

Tel : +82-(0)42-635-9947, E-mail : envsono@hanmail.net

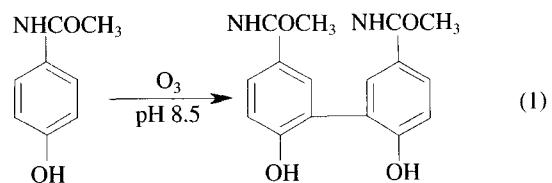
오드화 칼륨법, 알카리성 오오드화 칼륨법)이 있으며, 이 중 자외선광도법을 주 시험방법으로 정하고 있다(환경부, 2002). 국내에서는 주로 고가의 장비와 전문인력이 요구되는 자동측정망을 설치하여 오존을 비롯한 대기오염물질을 모니터링하고 자료를 수집하고 있으나, 실측 자료로부터 시공간적 자료의 확보는 어려운 현실이다. 또한 각 지역의 환경기준을 달성하기 위해서는 대상오염물질의 지역분포와 시간적 변화가 대기오염 대책상 중요하기 때문에 다수의 지점에서 동시에 조사를 실시하는 것이 필요하나 기존의 측정법만으로는 어려운 실정이다.

한편, 공기 중에서 오염물질의 분자확산을 이용한 passive samplers (PSSs)는 전원이 필요하지 않기 때문에 공간적 제약 없이 설치가 가능하여 경제적으로 다양한 측정자료를 확보할 수 있으며, 대상오염물질의 공간적인 분포를 파악하고 해석하는데 용이하다. 그리고 PSSs를 자동 및 수동측정법과 같은 기존의 방법과 동시에 이용한다면 오염물질의 이동에 의해 발생하는 오염현상의 해석과 기준 측정방법의 측정을 보완하는데 도움을 줄 수 있을 것이다.

PSSs는 공기의 동적인 움직임을 배제시켜 가스상 오염물질이 정적인 공기층이나 막을 통한 분자확산을 통해 흡수제에 도달되는 점을 이용한 것으로 1973년에 Palmes와 Gunnison이 발전시킨 확산현상을 이용한 샘플러와 Reiszner와 West가 발전시킨 확산 및 투과현상을 이용한 샘플러가 소개되었다(UNEP/WHO, 1994). 환경대기 중 오존측정을 위한 PSSs 개발에 관한 연구는 tin (II) diphenylcarbazide (Lambert *et al.*, 1982), 10, 10'-dimethyl-9, 9'-biacridylidene (Surgi and Hodgeson, 1985), phenoxazine (Lambert *et al.*, 1987), 3-methyl-2-benzothiazolinone acetone azine과 2-phenylphenol (Lambert *et al.*, 1989), indigo carmine (Grosjean and Hisham, 1992), sodium nitrite (Kourakis *et al.*, 1993)와 같이 오존과 반응하는 물질을 이용하여 수행되었으며, 국내에서의 대기 중 오존측정을 위한 간이측정기의 개발은 indigo carmine과 3-methyl-2-benzothiazolinone acetone과 같은 착색제를 이용한 연구가 진행되었다(정상진, 2002). 이러한 기존의 passive sampling 방법의 측정감도가 낮은 점을 극복하고자 식(1)과 같이 무형광의 *p*-acetamidophenol (*p*-AAP)과 오존과의 산화축합반응에 의해 생성된 강한 형광성을 가진 이

중체(dimer)를 이용한 고감도 오존 PSSs가 소개되었다(Ikeura and Mizoguchi, 1996). 그러나 이 샘플러는 액체상태의 흡수액을 이용하여 측정한 것으로 샘플링 시간에 따라서는 흡수액의 증발손실 및 샘플러를 취급하는데 어려운 점이 많다.

따라서, 본 연구에서는 베지형(badge-type) 오존 PSSs를 개발하기 위하여 챔버 및 일반 대기 중에서 안정한 데이터를 얻기 위한 기초사항 및 정확도와 정밀도 등을 평가하고, 실제 대기 중 오존측정을 위한 passive sampler를 개발하고자 한다.



2. 실험방법

2. 1 Passive sampler

PSSs의 가장 기본적인 원리인 분자확산은 샘플러와 대기가 접촉하는 고농도 지역에서 샘플러 안쪽의 흡수제가 있는 저농도 지역으로 가스상 물질의 분자가 확산, 이동하는 현상이다. 이것은 다음 식과 같은 Fick's의 법칙(Fick's first law)에 의해 지배된다.

$$\phi = -D \times \frac{dC}{dl} \quad (2)$$

여기서, ϕ 는 기체의 유동(flux), D는 공기 중에서의 확산계수(diffusion coefficient), dC/dl 는 농도구배(concentration gradient)이다.

실제적으로 PSSs를 이용한 시료채취는 분자의 확산(diffusion)과 막투과(permeation)의 원리를 이용하는 것으로 대기와 접한 PSSs의 경계층과 샘플러 내부에 존재하는 오염물질의 농도구배에 비례하여 오염물질이 공기의 역동적인 흐름이 없는 분자확산에 의해 이동하여 축적된다. 채취되는 오염물질의 양은 샘플러의 길이와 직경, 오염물질의 물리화학적 특성에 의해 제어된다. 즉, 시료채취율은 대기 중 오염물질의 확산계수, 샘플러 길이 및 전단면적(cross sectional area), 막(semi-permeable membrane) 등과 같이 오염물질의 확산 및 흡수에 영향을 주는 샘플러의 구성

에 의해 결정된다.

그림 1에 나타낸 것 같이 본 연구에 사용된 뱃지형 오존 PSs는 HDPE(high density polyethylene)로 만든 걸뚜껑(upper cap, 54.7 × 54.7 × 18.0 mm), 밑뚜껑(bottom cap, 내경: 36.0 mm), 확산조절용 뚜껑(diffusion barrier, 내경: 33.4 mm)과 PE(polyethylene)로 만든 링(support ring과 spacer, 내경 28.0 mm), O-ring, 소수성 멤브레인 막(semi-permeable membrane)과 흡수여지(absorbent filter, 직경: 26.0 mm, 두께: 0.22 mm)로 구성되어 있어 매우 가볍고(약 29 g) 다루기 쉬운 재질로 이루어져 있다.

2. 2 챔버시스템

본 연구에서 PSs를 이용하여 시료채취 할 때 측정

조건을 일정하게 유지시키기 위하여 그림 2와 같이 챔버시스템을 구성하였다. 챔버는 혼합챔버(mixing chamber)와 노출챔버(exposure chamber)로 구성되어 있으며 아크릴로 제작하였다. 혼합챔버는 zero-air, 오존, 수분 등의 혼합을 유도하는 곳으로 챔버내에서 온도조절을 위한 heating 장치와 균일한 혼합을 위한 mixing fan과 baffle를 설치하여 완전한 혼합을 유도하였으며, 혼합되는 가스의 농도값이 순간적으로 변화하는 것을 방지하고자 충분한 용량(33 L)을 갖도록 제작하였다. 노출챔버(70L)는 가스도입시 챔버내에서 가스가 균등한 분포를 갖도록 네 곳의 가스도입부와 미세철망, baffle를 설치하였으며, 가스 배출부는 챔버내 가스량의 불균형을 최소화시키기 위하여 원뿔형태로 제작하였다.

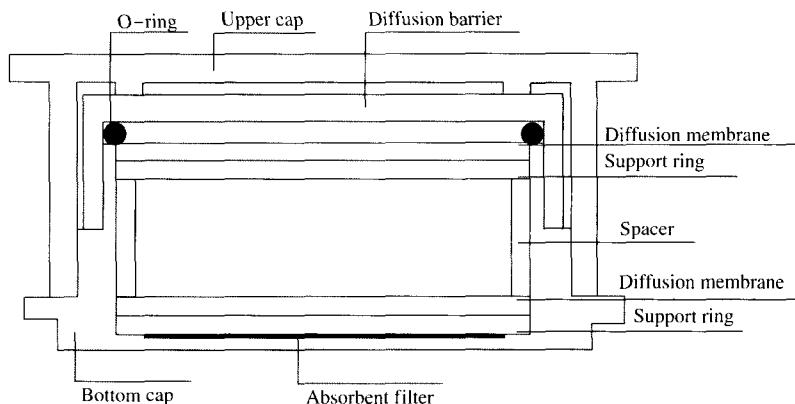


Fig. 1. Schematic diagrams of badge-type ozone passive sampler.

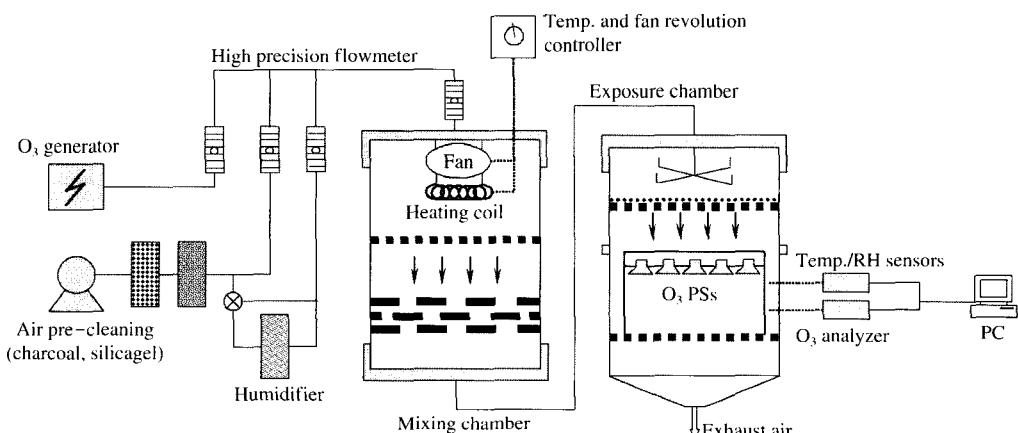


Fig. 2. Schematic diagrams of the exposure chamber system.

가스혼합을 위한 순수한 공기는 zero-air 발생기를 이용하여 대기 중에서 공기를 흡입한 후 오염물질과 수분을 제거하기 위해 스크러버를 통과시켜 순수한 공기를 만들었다. 챔버내 오존농도를 모니터링하기 위하여 자외선광도법을 이용한 photometric O₃ analyzer(API, model 400)를 사용하였으며, 실시간 오존농도 데이터는 컴퓨터와 연결하여 5분간격으로 저장하였다. 챔버내 온도와 습도 조건을 알아보기 위해 probe 형태의 센서(TSI, velocical plus model 8386)를 챔버내 설치하여 모니터링하였다. 챔버시스템에 사용된 pipe은 모두 PTFE(polytetrafluorethylene, 1/4") 또는 STS pipe(1/4", ASTM A264)를 사용하였으며, 가스유량은 ball 유량계(Dwyer, RMA-21-SSV)를 사용하여 재어하였다. 챔버시스템을 이용할 경우 챔버내 오존농도는 약 2시간 경과 후 안정되었다.

2. 3 시약 및 재료

본 연구에 사용된 시약은 모두 특급시약을 사용하였으며, 사용 전에 특별한 정제과정을 거치지 않았다. 실험과정에서 사용된 물은 일반 중류수를 ultra-pure water system(저항률>18.0 MΩ cm)에서 정제한 초순수를 사용하였다.

흡수액은 p-AAP 1g을 초순수에 녹여 1L로 만들고, potassium chloride 11.9 g과 boric acid 9.9 g을 초순수 800 mL에 녹이고 0.2 M sodium carbonate용액 200 mL를 첨가하여 최종적으로 1L로 만든다. 시료채취 후 반응을 정지시키기 위한 환원제로는 L-ascorbic acid 2.5 g을 초순수에 녹여 1L로 만든다. 추출액은 N, N-dimethylformamide(DMF)와 초순수를 4:3의 비율로 혼합하여 제조하였다.

샘플러와 흡수여지는 사용 전에 표면에 존재하는 유기성분과 먼지를 제거하기 위하여 초음파세척기와 초순수를 사용하여 반복해서 세척하였으며, 세척 후 전조기(약 50°C)에서 완전히 건조하여 사용하였다.

2. 4 측정 및 분석방법

시료채취를 위한 흡수체의 제작은(1) 흡수여지에 흡수액을 넣고 바로 샘플러를 조립한 후 측정하는 방법(wet filter), (2) 흡수여지에 흡수액을 넣고 진공데시케이터를 이용하여 진공상태에서 완전히 건조시킨 후 조립하여 측정하는 방법(dry filter)과 같이 두 가지 방법으로 실시하였다. 샘플러는 측정을 하기

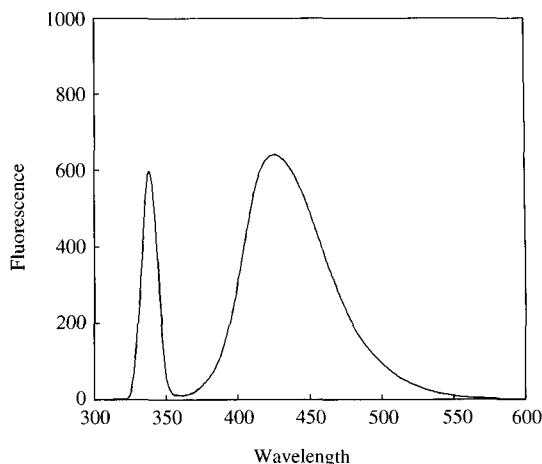


Fig. 3. Typical fluorescence spectrum of *p*-acetoamidophenol dimer.

바로 전에 조립하여 사용하였으며, 항상 공시험(blank test)을 동시에 실시하였다. 측정을 끝낸 후 바로 샘플러에서 흡수여지를 꺼내 유리병에 넣고 환원제인 L-ascorbic acid를 100 μL 주입하여 반응을 정지시키고 DMF를 7 mL 넣고 추출하여 분석용 시료를 만들었다.

시료의 분석은 형광광도계(fluorescence spectrometer, HITACHI F2500)를 이용하여 여기파장(excitation wavelength) 337 nm, 형광파장(emission wavelength) 425 nm에서 형광도를 측정하였으며, 측정된 형광스펙트럼의 한 예를 그림 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

목적성분(오존)을 흡수하기 위해 일정한 크기의 흡수여지를 사용할 경우 흡수액의 양에 따라 채취되는 목적성분의 양이 변할 수 있다. 흡수여지에 주입한 흡수액 양과 형광도와의 관계를 살펴보면, 그림 4(a)와 같이 각각 다른 오존농도에서 흡수액 양의 변화에 따른 형광도의 변화는 흡수액 양이 적은 앞부분에서는 반응성은 다소 떨어지는 것으로 나타났으나, 70 μL 이상에서는 흡수액 양과 형광도의 값이 양호한 비례관계를 나타내었다. 그러나 흡수액량이 너무 과도하게 주입될 경우 흡수여지가 위치하고 있는 PSs의 내벽에 흡수액이 존재하여 측정에 오차를 유발할 수 있

는 원인이 될 수 있으며, 흡수여지 위에 위치하는 소수성 멤브레인막의 성능을 저하시킬 수 있는 가능성 이 있다. 따라서 본 연구에서는 실험에 의해 경험상 얻어진 결과에 따라 흡수액 양과 형광도가 양호한 비례관계를 보이는 범위 중에서 100 µL를 흡수액의 적정 주입량으로 결정하였다.

흡수여지에서 오존과의 반응에 의해 생성된 형광 물질을 추출과정을 통해 안정된 시료로 만드는 것은 분석과정에서 정확한 정량을 위해 중요한 사항이다. 추출은 실온에서 추출액 7 mL를 추출용 유리병에 넣고 가볍게 흔든 후 추출하였다. 그림 4(b)은 각각 다른 오존농도에서 채취된 PSs를 이용하여 추출한 결-

과로 처음 30분까지는 형광도가 다소 불안정한 결과를 나타내고 있으나, 그 후 점점 형광도가 일정하게 유지된 것으로 나타나 추출시간은 최소 30분 이상 유지하는 것이 바람직한 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 추출시간을 60분으로 정하여 분석과정에 서 일정한 조건을 유지하였다.

오존과 반응하는 흡수액을 흡수여지에 주입하여 사용하는 PSs의 경우 흡수액 주입 후 전조여부에 따라 흡수효율 및 경향이 달라질 수 있다. 그럼 5는 dry filter와 wet filter를 이용한 PSs의 보관기간에 따른 형광도의 변화를 나타낸 것으로 wet filter의 경우 보관기간이 길어짐에 따라 형광도의 증가가 거의 직선적으로 나타나 계속적으로 주변 조건의 영향을 받는 것으로 나타났으며, dry filter의 경우 제작 후 약 3일 정도까지 형광도가 증가하였으나 그 이후에는 일정한 형광도를 나타냈다. 14일동안 저장한 PSs에서 관측된 형광도를 오존농도로 계산하면 wet filter의 경우 최고 1.8 ppb, 평균 0.94 ppb(표준편차: ±0.38 ppb)로 나타났고, dry filter 경우 최고 1.5 ppb, 평균 0.54 ppb(표준편차: ±0.52 ppb)로 나타났다. 반면에, 냉암소(4°C)에 보관된 PSs(wet filter 사용)의 경우 제작 후 14일이 경과하였지만 형광도의 증가는 관찰되지 않았고, 계산된 바탕농도 값은 0.06 ppb(표준편차: ±0.004 ppb) 이었다. 따라서 PSs를 이용하여 대기 중 오존을 측정할 때는 동시에 측정한 공시험용

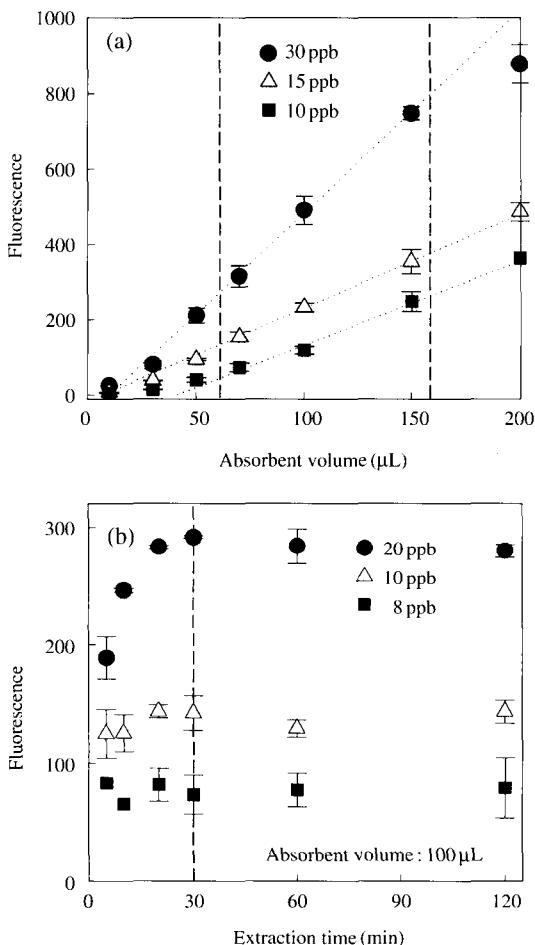


Fig. 4. Change of fluorescence by absorbent volume (a) and extraction time (b) on the performance of passive samplers.

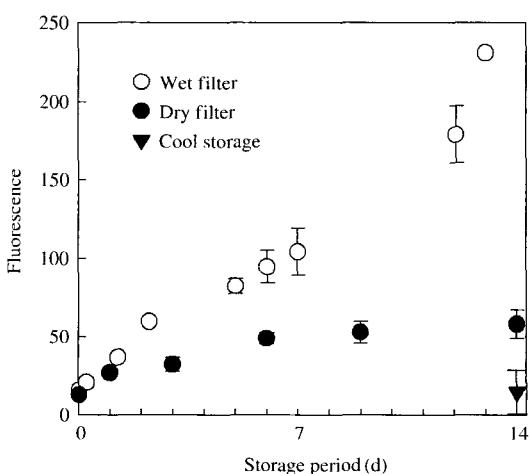


Fig. 5. Change of fluorescence by storage period on the performance of passive samplers with dry and wet filters.

PSs의 분석자료를 이용하여 보정하는 과정이 필요하며 PSs는 냉암소에 보관하는 것이 바람직하다.

그림 6은 dry filter와 wet filter를 이용하여 챔버내에서 시간가중평균(time weighted average concentration, TWAC)과 형광도의 관계를 살펴보기 위해 오존농도 및 시간을 변화시켜 시료를 채취하였다. 챔버내 온도는 $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 습도는 $50 \pm 5\%$ 를 유지하였으며, 챔버내 오존농도가 10%내에서 안정하게 유지된 것을 확인한 후 시료채취를 실시하였다. 전체적으로 보면, wet filter를 사용하였을 때 동일한 시간가중평균에서 나타나는 형광도의 값이 dry filter를 사용했을 때보다 높게 나타났으며, 본 실험의 측정범위에서는 양호한 직선성($r = 0.998$)을 보였다. 그러나 dry filter의 경우 처음에는 형광도가 완만한 증가를 보이다가 시간가중평균이 $300 \text{ ppb O}_3 \times \text{h}$ 이후부터는 직선성($r = 0.992$)을 가지고 급격한 증가를 보였다. 이러한 현상은 대기 중에서 풍속이 낮은 경우와 마찬가지로 공기의 흐름이 아주 작은 챔버안에서 PSs 입구에 존재하는 오존 양이 챔버내 다른 곳에 존재하는 오존의 양보다 순간적으로 적어질 수 있을 것이다. 즉, PSs로 유입되는 오존양에 비해 챔버내 다른 곳에서 PSs 입구로 이동되는 오존의 양이 순간적으로 적어지기 때문이다. 이러한 현상을 starvation effect라 하여 뱃지형 PSs를 이용하여 공기의 흐름이 적은 상황(예를 들면 대기 중에서 풍속이 상당히 작을 때)에서 시료채취를 할 경우 발생될 수 있는 현상이

다(De Santis *et al.*, 1997). 한편, 온도($10 \sim 40^{\circ}\text{C}$), 습도($20 \sim 80\%$) 조건에서 시료채취를 했을 경우 온도 및 습도에 대한 영향은 거의 나타나지 않았으나, 기류방향의 경우 본 연구에서와 같이 샘플러의 입구가 기류방향과 반대일 경우 다른 방향에 비해 약 10% 정도 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 기상요소와 시료채취와의 관계는 passive sampler의 성능평가를 위해 중요하기 때문에 추가적인 연구가 필요하다.

Passive sampler를 이용하여 오존농도의 산정은 passive sampler에서 측정된 형광도값과 자동측정기에서 측정된 오존농도값과의 관계로부터 계산된 환산계수를 이용하였으며, 환산계수는 오존농도 $10 \sim 100 \text{ ppb}$, 상대습도 50%, 온도 25°C 등 제한된 조건에서 산정된 결과이다. 따라서 이러한 과정을 통해 구해진 환산계수는 정기적인 passive sampler와 자동측정기의 비교실험을 통해 수정, 보완될 필요가 있다. 그림 7은 두개의 동일한 PSs(dry filter: 24시간, wet filter: 8시간)를 이용하여 동일지점에서 시료를 채취하여 두 개의 결과를 비교한 것으로 먼저 상관관계를 보면 상관계수가 각각 0.992와 0.962로 나타났으며, 그림 7에 나타낸 결과를 보면 편차가 대부분 15% 이내로 미국 국립산업안전보건연구원(The National Institute for Occupational Safety and Health)가 제시한 passive sampling의 정확도 평가기준인 25%의 참값에 대한 편차범위를 만족하는 것으로 나타났다(Cassi-

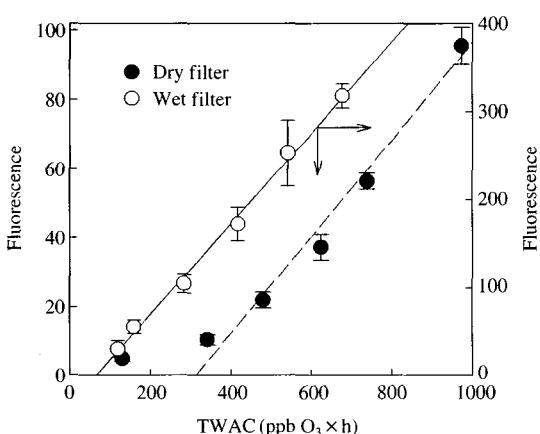


Fig. 6. Correlation between fluorescence and time-weighted concentration in the an exposure chamber.

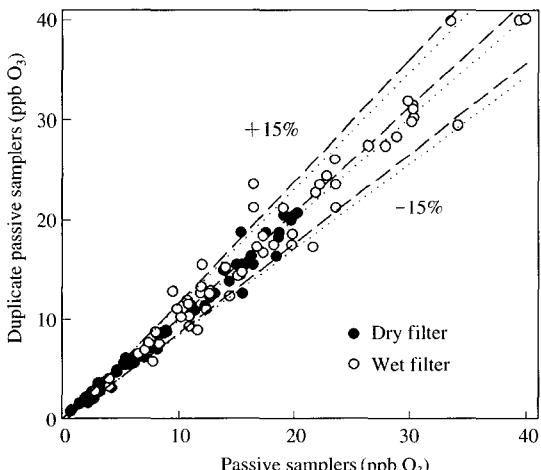


Fig. 7. Correlation between duplicate passive samplers in the atmosphere(error bounds of $\pm 15\%$).

Table 1. Precision of the duplicated passive samplers using dry and wet filters in the ambient air.

	<i>n</i>	ICC ^a	95% CI of ICC ^b	$ d \pm s^c$ (ppb)	$ RE \pm s^d$ (%)
Dry filter	66	0.992	0.986, 0.995	0.48 ± 0.63	6.82 ± 8.44
Wet filter	63	0.962	0.939, 0.977	1.77 ± 2.37	9.28 ± 8.98

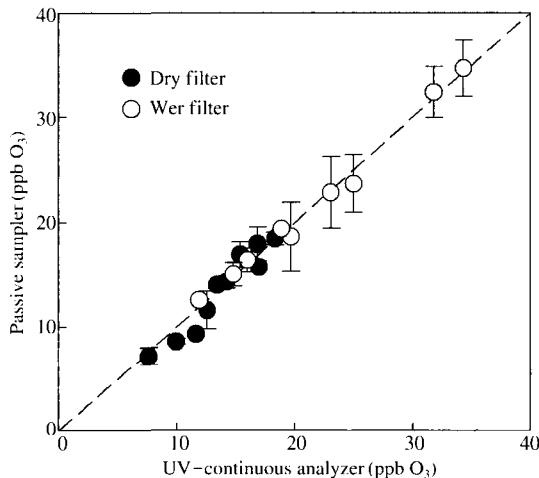
^aIntra-class correlation coefficient.^b95% confidence interval of ICC^cMean absolute value of concentration difference \pm standard deviation.^dMean absolute value of relative error \pm standard deviation.

nelli *et al.*, 1987). 동시에 측정된 두 PSs 사이의 정밀도(precision)에 관한 결과는 표 1에 자세히 나타내었다. 여기서 intra-class correlation coefficient는 동시에 측정한 두 개의 측정값이 상대적인 유사성을 가리키는 하나의 값으로 PSs의 평가척도로 사용된다. 또한 confidence interval은 정밀도를 판단할 때 불확실성의 범위를 가리킨다. 두 PSs 사이의 재현성(reproducibility)을 판단하기 위해 두 개 측정농도차의 평균값과 상대오차의 평균값을 사용하였다. 이러한 결과를 종합하면, PSs의 두 개 측정농도차의 절대평균값은 각각 0.48 ppb(dry filter)와 1.77 ppb(wet filter), 상대오차의 절대평균값은 각각 6.82%(dry filter)와 9.28%(wet filter)로 정밀도는 양호한 것으로 나타났으며, dry filter를 이용한 PSs가 wet filter의 경우보다 다소 재현성이 좋은 것으로 나타났다. 또한 wet filter를 이용한 PSs가 감도가 높고 반응성이 더 좋은 것으로 판단할 수 있어 오존농도가 낮거나 단기간 측정에는 wet filter, 장기간 측정 및 고농도에서의 측정은 dry filter를 이용함으로써 측정상황에 맞는 방법을 선택할 수 있다.

그림 8에 대기 중에서 PSs와 오존 자동측정기를 이용하여 비교 측정한 결과를 나타내었다. PSs는 각 측정시 5개를 한 세트로 하여 측정하였으며, 동시에 공시험용 PSs를 3개를 이용하여 동일한 조건에서 보관하였다. Dry filter 또는 wet filter를 이용한 PSs와 오존 자동측정기 사이의 상관관계를 보면, 상관계수는 0.963(dry filter)과 0.995(wet filter), 기울기는 1.152(dry filter)과 0.990(wet filter)으로 매우 좋은 상관성을 갖는 것으로 나타났다. 또한 paired sample Student's t-검정을 실시한 결과 PSs와 오존 자동측정기 사이에는 측정값의 차이가 크게 나타나지 않았다. PSs의 정확도(accuracy)를 알아보기 위하여 표 2

Table 2. Accuracy of the passive samplers using dry and wet filters in the atmosphere.

	<i>n</i>	d^a (ppb)	LOA ^b (%)	95% CI of the difference ^c
Dry filter	10	0.3090	-2.080, 2.698	-0.5454, 1.1634
Wet filter	9	0.0044	-1.473, 1.482	-0.5633, 0.5721

^aMean concentration difference.^bLimits of agreement ($d \pm 2s$).^c95% confidence interval of the difference.**Fig. 8. Comparison of results obtained with ozone passive samplers and UV-continuous analyzer in the atmosphere. Deployment time was 24 h for dry filter and 8 h for wet filter.**

에 나타낸 것과 같이 mean concentration difference, limits of agreement 및 95% confidence interval of the difference를 계산하였다. 이 통계결과를 보면 PSs filter의 dry, wet 상태에 관계없이 *P*값이 0.05보다 크고 95% confidence interval of the difference의 범위가 0(zero)를 포함하고 있기 때문에 PSs와 오존 자동측정기에 의해 측정된 값 사이의 차이는 없는 것으로 생각된다. 즉, PSs에 의해 대기 중에서 측정된 오존농도 결과는 정확성에서도 매우 양호한 것으로 생각된다.

두 종류의 filter(dry와 wet)를 이용한 PSs의 공시험값은 각각 6.6 ppb, 1.5 ppb이었다. 이 값을 이용하여 다음 식에 의해 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of qualification, LOQ)를 구하였다(Gillett *et al.*, 2000).

$$LOD = \bar{b} + 3s \quad (3)$$

$$LOQ = \bar{b} + 10s \quad (4)$$

여기서, \bar{b} 는 공시험값의 평균(mean of blanks), s 는 공시험값의 표준편차(standard deviation of blanks)이다. 8시간 측정에 사용된 PSs(wet filter)의 경우 LOD는 7.0 ppb, LOQ는 8.0 ppb로 나타났으며, 24시간 측정에 사용된 PSs(dry filter)의 경우 LOD는 1.9 ppb, LOQ는 2.7 ppb로 나타났다. LOD나 LOQ값은 오존농도 및 측정시간에 의존하기 때문에 측정하려는 오존농도가 높거나 측정시간이 길수록 작아진다. 따라서 실제 시료채취시 오존농도나 측정시간을 잘 고려한다면 낮은 농도에서도 안정적이고 정확한 측정이 이루어질 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 오존과 *p*-AAP의 산화축합반응에 의해 생성된 *p*-AAP dimer의 강한 형광성을 이용한 오존 PSs를 개발하기 위하여 정확도와 정밀도 등을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) PSs를 제작시 최적의 흡수액의 양은 100 μ L로 결정하였으며, 안정된 추출을 위하여 추출시간은 60분으로 결정하였다.

2) 흡수여지에 흡수액을 주입한 후 건조여부에 따라 흡수효율 및 경향이 달라졌으며, 14일의 저장기간 동안 관측된 형광도를 오존농도로 계산하면 wet filter는 1.8 ppb, dry filter는 1.5 ppb로 나타났다. 그러나 냉암소에 보관된 PSs의 경우 형광도의 증가는 관찰되지 않았다.

3) Dry filter와 wet filter를 이용한 오존측정에서 단시간의 시료채취에서는 wet filter의 경우가 시료채취율이 큰 것으로 나타났다. 따라서 24시간 측정에는 dry filter, 8시간 측정에는 wet filter를 이용한 PSs를 사용하는 것이 대기 중 오존측정에 효과적인 것으로 생각된다.

4) 두개의 동일한 PSs를 동시에 설치하여 두 개의 결과를 비교한 결과 상관계수가 0.992(dry filter)와 0.962(wet filter)로 나타났으며, $\pm 15\%$ 의 오차범위를 만족하여 재현성이 양호한 것으로 나타났다.

5) PSs와 오존 자동측정기의 비교실험에서 두 측

정방법이 매우 좋은 상관성(dry filter: $r = 0.963$, wet filter: $r = 0.995$)을 나타내어 정확도 또한 매우 양호한 것으로 나타났다.

6) 오존 PSs의 정량한계는 8시간 측정시 8.0 ppb(wet filter), 24시간 측정시 2.7 ppb(dry filter)로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 산업자원부 한국산업기술평가원 신기술창업보육(TBI)사업의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- 정상진(2002) 오존 간이측정기에 대한 연구(1) – 필터의 민감도, *한국대기환경학회지*, 18(5), 383–391.
- 환경부(2002) 대기오염공정시험방법, 제4장 환경기준시험방법.
- Cassinelli, M.E., R.D. Hull, J.V. Crable, and A.W. Teass (1987) Protocol for the evaluation of passive monitors. Diffusive sampling. In: A. Berlin, R.H. Brown, and K.J. Saunders (eds) An alternative approach to workplace air monitoring. Royal Society of Chemistry, London, 190–192.
- Gillett, R.W., H. Kreibich, and G.P. Ayers (2000) Measurement of indoor formaldehyde concentrations with a passive sampler, *Environmental Science & Technology*, 34, 2051–2056.
- Grosjean, D. and M.W.M. Hisham (1992) A passive sampler for atmospheric ozone, *Journal of Air & Waste Management Association*, 42, 169–173.
- Ikeura, T. and T. Mizoguchi (1991) Sensitive passive sampler for ozone, *Nippon Kagaku Kaishi*, 6, 811–815.
- Koutrakis, P., J.M. Wolfson, A. Bunyaviroch, S.E. Froehlich, K. Hirano, and J.D. Mulik (1993) Measurement of ambient ozone using a nitrite-coated filter, *Analytical Chemistry*, 65, 209–214.
- Lambert, J.L., M.H. Beyad, J.V. Paukstelis, and M.J. Chejiava (1982) Reflectance studies of the tin(II) diphenylcarbazide solid monitoring reagent for atmospheric oxidants, *Analytical Chemistry*, 54, 1227–1229.
- Lambert, J.L., Y.L. Liaw, and J.V. Paukstelis (1987) Phenoxazine as a solid monitoring reagent for ozone, *Env-*

- ironmental Science & Technology, 21, 503–505.
- Lambert, J.L. and J.V. Paukstelis (1989) 3-Methyl-2-benzothiazolinone acetone azine with 2-phenylphenol as a solid passive monitoring reagent for ozone, Environmental Science & Technology, 23, 241–243.
- De Santis, F., I. Allegrini, M.C. Fazio, D. Pasella, and R. Piredda (1997) Development of a passive sampling technique for the determination of nitrogen dioxide and sulphur dioxide in ambient air, *Analytica Chimica Acta*, 346, 127–134.
- Surgi, M.R. and J.A. Hodgeson (1985) 10, 10'-Dimethyl-9-9'-biacridylidene impregnated film badge dosimeters for passive ozone sampling, *Analytical Chemistry*, 57, 1737–1740.
- UNEP/WHO, (1994) GEMS/AIR methodology reviews: Passive and active sampling methodology for measurement of air quality, Vol 4, 1–80.