

가스상 암모니아 측정을 위한 분석방법별 특성 연구 Analysis Methods for Measurement of Ammonia Concentration

사재환¹⁾ · 윤석경 · 노기환²⁾ · 전의찬*

¹⁾세종대학교 환경·에너지연구소, ²⁾광주보건대학 환경행정과
세종대학교 지구환경과학과

(2007년 7월 23일 접수, 2008년 1월 3일 채택)

Jae-Hwan Sa¹⁾, Seok-Kyung Yoon, Gi-Hwan Roh²⁾ and Eui-Chan Jeon*

¹⁾Research Institute for Environment and Energy, Sejong University

²⁾Department of Environmental and Administrator, Gwangju Health College
Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University

(Received 23 July 2007, accepted 3 January 2008)

Abstract

Management and control of ammonia at the sources and ambient largely depend on sampling and measurement techniques. Good sampling and measurement techniques provide high quality data.

The main purpose of the study is compare the analytical characteristics of the Indolphanol method which is one of the standard method in Korea with automatic analyzers for continued measuring gaseous ammonia.

For comparison with other analytical methods, the verification test was designed to evaluate performance parameters; linearity, absorption efficiency, reproducibility and repeatability test, accuracy, and response time test.

R² of calibration curve using IPM and CLM was very high (value is 1.000), but for EcSM R² value was estimated to be lower than IPM and CLM (as 0.991). The RSD of the CLM ranged from 0.1 to 2.3% over the nine concentration levels measured, %Ds was 0.1 to 10.7%, and average RA over all the measurements was 3.3%. The RSD of IPM and EcSM was ranged from 1.0 to 8.1, 3.9 to 14.0 respectively, and average RA were 8.71, 4.9% respectively. Rise in response times of EcSM was estimated to be 1 minute. It is found to be more sensitive than response time (which ranged from 2 to 9 minute) of CLM. For ammonia concentration measured using the IPM and the CLM from the same ammonia source, linear regression of IPM versus CLM show a slope of 0.805, an intercept of 637 ppb, and R² of 0.868.

Key words : Ammonia, Ammonia measurement, Chemiluminescence analysis method, Electrochemical sensor method, Indolphanol method

1. 서 론

암모니아(NH₃)는 자극성 악취물질로서 악취로서

의 영향뿐만 아니라, 생태계의 질소순환에도 중요한 영향을 미치고 있다. 암모니아의 주요 배출원은 농경지 및 가축사육 등의 농업부문이며, 특히 도시 인근에 위치하고 있는 하수처리장도 암모니아의 주요 배출원 중 하나이다.

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-3408-3968, E-mail : ecjeon@sejong.ac.kr

암모니아는 대기 중에서 일반적으로 알카리성이지만 대기 중의 질산이나 황산 등과 같은 산성 대기오염물질과 반응하여 입자상물질인 질산암모늄(NH_4NO_3), 황산암모늄(NH_4HSO_4) 등의 생성에 관여한다 (Irwin and Williams, 1998). 이와 같은 2차생성 입자상물질 (SPM: Secondary Particulate Matter)은 대부분 미세입자($\text{PM}_{2.5}$)로서 가시거리를 저하시키고 인간의 호흡기 건강에 잠재적인 영향을 미친다 (Adams, 2001; Battye *et al.*, 1994). 전의찬 등 (2006, 2005)에 의하면 하수처리장에서 배출되는 암모니아는 악취물질로서의 영향뿐만 아니라 대기오염물질로도 인근지역에 상당한 영향을 미칠 것으로 판단하였다.

또한, 황산암모늄, 질산암모늄 등과 같은 암모늄에어로졸의 대기 중 체류시간은 15일 정도로서 가스상 암모니아의 4일에 비해 긴 체류시간을 가지고 있다. 이는 대도시에서 비교적 멀리 떨어진 농경지 등의 배출원으로부터 배출된 암모니아가 대도시의 대기오염에 영향을 줄 수 있음을 의미한다.

암모니아 측정방법은 산성용액을 이용한 습식측정방법 (wet methods) (국립환경과학원, 2005; Hesse, 1994), 고체흡착제와 암모니아가 반응하여 변색하는 것을 이용한 가스검출튜브법 (gas detection tubes) (Meyer and Bundy, 1991), 적외선 전자기 방사를 이용한 FTIR 분광법 (fourier transform infrared spectroscopy method) (White, 1990), 적외선 스펙트럼을 이용한 비분산적외선분석법 (non-dispersive infrared gas analysis method) (Phillips *et al.*, 2001), 자외선 흡수 스펙트럼을 이용한 UV DOAS법 (ultraviolet differential optical absorption spectroscopy method) (Myers *et al.*, 2000), 컨버터에 의해 암모니아를 이산화질소(NO)로 전환시킨 후 오존과 반응하여 이산화질소로 변환시켜 분석하는 화학발광법 (chemiluminescence analysis method: 이하 CLM) (TEI, 1999), 암모니아를 반응하는 전자센서를 이용한 전자화학 센서법 (electrochemical sensor method: 이하 EcSM) (Hoy *et al.*, 1992) 등이 있다. 그리고 가스크로마토그래피와 화학발광법을 결합한 GC-CLD법 (gas chromatography-chemiluminescent nitrogen detector method) (Kashihira, *et al.*, 1982) 등이 있다.

우리나라에서는 산성용액을 이용한 습식측정방법인 인도페놀법 (indophenol method: 이하 IPM)과 암모니아 확산 디누더를 이용한 이온 크로마토그래피

법을 공정시험방법으로 하고 있다 (국립환경과학원, 2005). 인도페놀법은 유리재질의 흡수병에 흡수액을 넣어 흡수시킨 후 이를 실험실로 옮겨 복잡한 분석 단계를 거쳐 분석되어진다. 비교적 저렴한 비용으로 암모니아 가스 채취장치 및 분석장치를 구비할 수 있으나, 검출한계가 높기 때문에 저농도의 암모니아 농도를 측정하기 위해서는 장시간 동안 시료채취를 실시해야 하며, 연속측정이 어렵다. 이온 크로마토그래피법은 저농도 암모니아의 연속 측정이 가능하지만, 운반이 용이하지 않아 현장 적용성이 떨어진다. 우리나라에서는 주로 산성흡수액을 이용한 IPM을 적용하고 있으나 (사재환 등, 2006; 전의찬 등, 2005), 암모니아 연구가 활발히 진행되고 있는 미국 등 주요 선진국의 연구자들은 연속측정기기를 주로 이용하고 있다 (Aneja *et al.*, 2001; Secrest, 2000).

본 연구에서는 수십 ppm의 고농도로 배출되는 배출원에 적용할 수 있을 뿐만 아니라 ppb 수준의 낮은 농도를 수 본내에 측정할 수 있는 연속측정기기를 대상으로 암모니아 농도변화에 따른 응답속도, 재현성 등과 IPM과의 분석 특성을 비교하고자 한다.

분석방법간의 분석 특성을 비교하기 위해서는 동일한 조건 (시료채취유량 및 시간 등)하에서 실시되어야 한다. 하지만, 분석방법 혹은 분석기기별로 분석 조건 등이 상이하므로, 동일한 조건하에서 비교실험을 하기에는 다소 어려운 점이 있다. 따라서, 본 연구에서는 분석방법별 서로 상이한 분석조건을 극복하기 위하여, 동일한 조건하에서 제조된 암모니아 표준가스를 이용하여 동일한 시간대에서 분석 특성 실험을 실시하고자 한다.

본 연구의 결과는 우리나라 암모니아 공정시험법의 단점인 연속측정과 수 ppb 수준의 저농도 분석을 극복할 수 있는 연속측정기기의 선정과 현장 활용에 유용한 자료로 활용될 수 있을 것이다.

2. 연구 방법

2.1 암모니아 측정 방법

2.1.1 인도페놀법 (IPM)

본 연구에서 사용한 IPM은 암모니아를 산성용액에 흡수한 후 분석하는 습식분석방법으로서, 암모니아 흡수액은 연구자들에 따라 다양하다. Vali *et al.* (1991)은 황산용액 (H_2SO_4), Asteraki *et al.* (1997)과

Kay and Lee (1997)는 오토로인산(H₃PO₄)을 IPM에 의한 가축사육시설에서의 암모니아 측정에 사용하였다. 그리고 전의찬 등(2005)과 사재환 등(2006)은 붕산(H₂BO₃)용액을 이용하여 하수처리장에서의 암모니아 측정에 사용하였다.

본 연구에서는 우리나라의 공정시험법(국립환경연구원, 2005)에 준하여 암모니아 시료채취장치를 제작하여 측정을 실시하였다. IPM의 시료채취장치는 시료유입관, 암모니아 흡수병, 흡입펌프로 구성되어 있다. 암모니아 시료유입관은 유입관내에서의 암모니아 흡착을 최소화 하기 위하여 1/4 inch 내径의 테프론 재질을 사용하였으며, 흡수병은 경질 유리 재질로 제작하였다. 흡수병은 크게 하단부, 중간부, 상단부로 구성되어 있으며, 흡수액이 담겨지는 하단부는 내경 25 mm, 높이 130 mm이며, 중간부의 볼록한 부분은 내경 83 mm, 높이 80 mm로서 구형으로 제작하였다. 그리고 상단부는 내경 25 mm, 높이 40 mm이다. 여과구의 재질도 흡수병의 재질과 동일한 경질 유리로 제작하였다. 암모니아 흡수액은 99.99%의 고순도 붕산(Sigma-Aldrich, USA) 5g을 정확히 칭량한 후 1L의 증류수에 용해시켜 사용하였다.

암모니아 시료채취는 2개의 흡수병을 직렬로 연결한 후 흡수액 20 mL를 각각의 흡수병에 취하였다. 시료 흡수는 전자식 적산유량 기능이 내장된 공기용 펌프(SIBATA, Japan)를 이용하였으며, 흡수병과 공기펌프사이에는 흡수병에서 발생한 수분이 펌프에 유입되는 것을 방지하기 위하여 실리카겔 트랩을 장착하였다.

시료채취가 끝나면, 각각 흡수병의 흡수액을 합하여 50 mL의 용량플라스크에 각각 옮기고, 흡수병의 내부를 흡수액으로 세척하였다. 세척된 용액을 용량플라스크에 옮긴 후 흡수액을 채워 전량 50 mL로 하였으며, 이 용액 10 mL를 시험관에 옮기고 분석용 시료용액으로 사용하였다. 그리고 시료용액에 페놀렌타사이아노나이트로실철(III)산나트륨 용액 5 mL를 가하여 잘 흔들어 섞은 후, 차아염소산나트륨 용액 5 mL를 혼합하여, 실온에서 1시간 동안 방치하였다. 발색한 시료는 분광광도계(Shimadzu 17A, Japan)를 이용하여, 640 nm 파장에서 흡광도를 측정하였다. 대조액(blank solution)으로는 흡수액과 동일한 것을 사용하였다.

암모니아 표준용액의 제조는 130°C에서 건조한

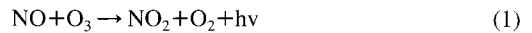
황산암모늄(Sigma-Aldrich, USA) 0.295 g을 증류수에 녹여 전량을 1L로 제조하였으며, 이를 1차 표준용액으로 하였다. 검량선 작성 실험에 사용되는 2차 표준용액은 1차 표준용액을 증류수로 일정량씩 희석하여 사용하였다.

2. 1. 2 화학발광법(CLM)

화학발광법을 이용한 암모니아 측정은 미국 Thermo Environmental Instruments사의 모델 17C를 이용하였다. 모델 17C는 대기 중의 암모니아 뿐만 아니라 일산화질소(NO), 이산화질소(NO₂)를 동시에 측정할 수 있는 분석기기이며, 많은 연구자들에 의해 다양한 배출원과 대기 중 농도 측정에 사용된 바 있다. Heber *et al.* (2001, 2000, 1997a, b), Ni *et al.* (2000a, b), Aneja *et al.* (2001a, b)은 본 연구에서 사용한 모델 17C를 이용하여 대기 중과 가축사육시설에서의 암모니아 측정에 사용하였다.

모델 17C는 그림 1에서 보는 바와 같이, 몰리브덴 컨버터, 스테인레스 스틸 컨버터, 화학발광 반응 챔버로 구성되어 있으며, 시료는 3가지 경로로 유입된 후 분석된다.

첫 번째 경로로는 대기 중의 가스상 시료가 직접 화학발광 반응 챔버로 유입되며, 시료 중의 일산화질소는 오존발생장치에서 생성된 오존과 반응하여 식(1)과 같이, 이산화질소, 산소, 광자(luminescence)로 전환된다.



식(1)에서 이산화질소는 여기(들뜬)상태가 되며, 다시 기저(바닥)상태로 되는 과정에서 빛을 방출하게 된다. 빛의 세기는 이산화질소의 농도와 비례하므로, 이를 이용하여 일산화질소의 농도로 환산된다. 두 번째 경로로는 가스상 시료가 몰리브덴 컨버터로 유입되어, 가스상 시료 중의 이산화질소가 일산화질소로 전환된 후, 다시 화학발광 반응 챔버로 유입되어, 첫 번째 경로와 같이 일산화질소로 측정된다. 세 번째 경로로는 가스상 시료가 스테인레스 스틸 컨버터를 통과하게 되는데, 이때 가스상 시료 중의 암모니아는 일산화질소로 전환된다. 일산화질소는 다시 화학발광 반응 챔버로 유입되어 일산화질소로 측정된다.

따라서, 첫 번째 경로를 통하여 분석된 일산화질소 농도는 시료 중의 순수 일산화질소의 농도이며, 두

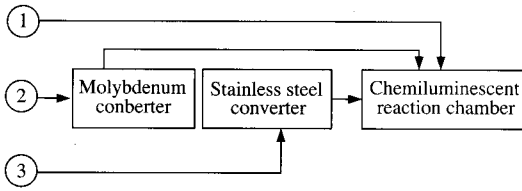


Fig. 1. Schematic of the model 17C using chemiluminescence method.

번째 경로를 통하여 분석된 일산화질소의 농도는 시료 중의 일산화질소와 이산화질소 농도의 합(NO_x)이다. 측정된 NO_x의 농도에서 첫 번째 경로를 통하여 측정된 일산화질소의 농도를 빼면 이산화질소의 농도가 된다. 그리고 세 번째 경로를 통하여 분석된 일산화질소의 농도는 일산화질소, 이산화질소, 암모니아 농도의 합(NT)이다(TEI, 1999).

따라서, 암모니아 농도는 식(2)에서 보는 바와 같이, NT와 NO_x 농도와의 차와 같다.

$$[NH_3] = [N_T] - [NO_x] \quad (2)$$

모델 17C는 암모니아를 분석하기 전에 암모니아 및 질소산화물이 함유되어 있지 않은 순수한 공기를 제로가스로 하고, 암모니아와 일산화질소 표준가스(Rigas, Korea)를 스펠가스로 하여 농도 교정을 실시하였다.

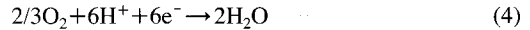
본 연구에서 사용한 모델 17C는 수 ppb에서 20,000 ppb까지 측정이 가능하나, 고농도의 암모니아를 분석하는 경우에는 분석기기 내에 장착된 암모니아 스크러버의 수명이 급격히 단축되기 때문에 10,000 ppb 이하의 농도에 한하여 사용하였다.

2.1.3 전자화학센서법(EcSM)

전자화학센서법을 이용한 암모니아 측정은 영국 Geotechnical Instruments사의 GA2000PLUS의 모델을 이용하였다. 전자화학센서법은 분석기의 가격이 저렴하며, 응답속도가 빠르고, 자동 측정이 가능한 장점이 있다. 또한 고농도(0~100 ppm)의 암모니아 측정이 가능하기 때문에 비교적 고농도의 배출원에 주로 이용되고 있다(Hoy et al., 1992).

전자화학 센서는 크게 두 개의 전극과 암모니아 검출기로 구성되어 있으며, 전자화학 반응을 이용하여 암모니아를 검출한다. 식(3)에서 보는 바와 같이,

전자센서에 가스상의 암모니아가 접촉되면 산화되어 질소(N₂), 수소양자(H⁺) 그리고 전자(e⁻)로 전환된다. 이때 발생하는 전자의 전류세기를 측정하여 암모니아 농도로 환산한다.



전자화학센서는 센서표면에 먼지나 수분에 의해 영향을 받기 때문에, 테프론 재질의 필터와 수분제거 트랩을 사용하여, 분석기내로 먼지와 수분이 유입되는 것을 방지하였다.

GA2000PLUS의 교정은 모델 17C와 같이, 암모니아 함유되어 있지 않은 순수한 공기를 제로가스로 하고, 암모니아 표준가스(Rigas, Korea)를 스펠가스로 하여 농도 교정을 실시하였다.

본 연구에서 사용한 GA2000PLUS는 수 ppm에서 500 ppm까지 측정이 가능하나, 수 ppm의 범위에서는 정밀도가 낮기 때문에 암모니아 농도 10 ppm 이상의 경우에 적용하였다.

2.2 분석용 표준가스 제조

분석용 암모니아 표준가스는 고농도의 암모니아 표준가스를 여러 단계의 농도범위별로 희석하여 제조하였는데, 암모니아 표준가스는 50 ppm과 1,005 ppm 농도의 표준가스를 각각 구매하여 사용하였다(Rigas, Korea).

표준가스의 희석은 0~5,000 mL/min의 전자질량 유량계(Brooks, USA; 이하 MFC)와 0~100 mL/min의 암모니아 전용 MFC를 이용하였다. 각각의 MFC를 통과한 희석된 분석용 표준가스는 직경 1/4 인치인 테프론재질의 연결관 1m를 원형으로 감아, 희석용 공기와 완전 혼합 한 후에 측정기기에 유입되도록 하였다. 제조한 분석용 표준가스는 측정기기의 유입량보다 많으므로 측정기기 유입구 전단에 T자형 유니온을 장착하여 여분의 유량을 유출시킴으로써 측정기기 유입구에 압력이 발생하는 것을 방지하였다.

2.3 분석방법에 따른 실험 방법

암모니아 분석기기의 분석 특성과 상호간의 비교 분석을 위하여 각 측정기기별 특성에 적합한 검증실험을 실시하였다. 본 연구에서 사용한 암모니아 분석

기기에 대하여 공통적으로 검량선을 작성하여 암모니아 농도에 따른 기울기와 R²를 분석하였다. IPM은 CLM, EcSM과 측정방법이 다르며, EcSM은 500 ppm까지 측정할 수 있는 반면, IPM과 CLM은 수 ppm 수준에 적합하는 등 검출범위 및 측정방법이 분석기 기별로 상이하다. 따라서, 모든 분석기기를 동일한 조건 및 방법을 이용하여 비교하기에는 다소 어려움이 있다. 따라서, 본 연구에서는 분석방법의 특성을 고려하여 실험계획을 수립하였다. IPM은 흡수유량별로 암모니아 농도를 각각 달리하여 정확도와 재현성 평가, 1차 흡수병과 2차 흡수병의 흡수효율을 살펴보았다.

CLM와 EcSM은 공통적으로 암모니아 농도변화에 따른 응답시간 분석과 설정 농도에 도달한 시점전부터 일정 시간동안 측정함으로써 정확도 분석을 실시하였다. 이때 응답시간 분석은 증가 응답시간과 감소 응답시간으로 각각 구분하였다. 증가 응답시간은 저농도에서 고농도로 암모니아 농도를 변화시킨 시점부터 측정기기가 목표 농도의 95%에 도달한 시점까지의 시간을 기준으로 하였다. 감소 응답시간은 고농도에서 저농도로 암모니아 농도를 변화시킨 시점부터 측정기기가 목표농도의 5%에 도달한 시점까지 시간을 기준으로 하였다.

그리고 암모니아 검출범위가 비슷한 IPM과 CLM과의 분석 특성 비교는 2가지 방법을 이용하였다. 첫 번째 방법은 실험실에서 임의의 농도로 제조한 분석용 표준가스를 이용하여 분석 특성을 비교하는 것이다. 이때 분석용 표준가스 농도를 4등급으로 하였으며, 각각의 농도별로 IPM의 흡수유량은 3 L/min, 총 흡수유량은 30 L로 하였다. IPM의 채취시간과 동일한 시간에 CLM을 이용하여 암모니아를 분석하였으며, IPM의 시료채취 횟수는 각각의 농도별로 4회에 걸쳐 실시하였다. 두 번째 방법은 암모니아가 비교적 고농도로 배출되는 돼지 사육시설에서 실시하였는데, IPM의 시료채취 시간과 동일한 시간 동안 CLM을 이용하여 암모니아를 측정하였다.

3. 연구 결과

3.1 측정방법별 검량선 결과

본 연구에서 평가하고자 하는 암모니아 측정기기별 검량선을 작성하기 위하여 IPM의 경우에는 암모

니아 표준용액 10, 20, 30, 40 mL를 각각의 흡수용액에 가하여 50 mL로 하여 검량선 작성에 사용하였다. 이때 제조된 표준 용액의 암모늄이온의 함량은 각각 20, 40, 60, 80 μL이다. 그 결과는 그림 2(a)에서 보는 바와 같이, R²는 1.000으로서 매우 우수한 직선성을 보였다.

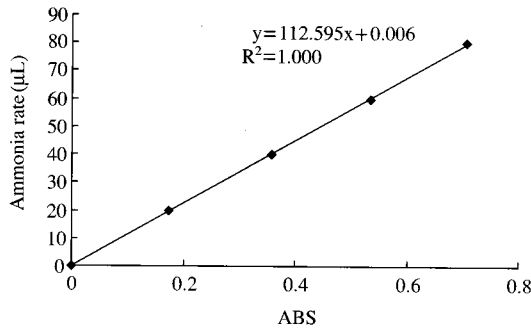
CLM의 경우에는 분석용 표준가스를 분석기기에 유입시킨 후 설정된 농도의 95%에 도달되었을 때부터 약 10~15분 동안 측정한 후 평균 농도를 이용하였다. 그 결과는 그림 2(b)에서 보는 바와 같이, R²는 1.000으로서 IPM과 같이 매우 우수한 직선성을 보였으며, 표준가스 농도와 측정 농도와의 비율을 나타내는 기울기값도 1.000로서 매우 우수한 직선성을 보였다. 그리고 앞서 작성된 검량선 결과를 상대적으로 저농도 수준인 0, 295, 1,000 ppb 범위에 한해서 검량선을 재 작성하였다. 그 결과 R²는 0.998로서 고농도 수준까지 작성한 검량선의 결과에 비해 다소 낮은 직선성을 보였으나, 여전히 우수한 직선성을 보였으며, 기울기값 또한, 1.075로서 매우 우수한 상관성을 보였다. 이런 결과는 미국 EPA(2004)에서 실시한 실험 결과와 유사한 수준을 보이고 있다.

ECISM의 경우에는 고농도를 측정하는 분석기기이므로, 분석용 표준가스의 농도도 최고 205 ppm까지 이용하였다. 그 결과는 그림 2(c)에서 보는 바와 같이, R²는 0.991으로서 IPM과 CLM에 비해서는 다소 낮은 수준이지만, 우수한 직선성을 보이고 있으며, 기울기값은 CLM에 비해 다소 높은 1.112를 보였다. 저농도 수준(0~30 ppm)의 농도를 이용한 검량선에 대한 R²는 0.973으로서 고농도에 비하여 상대적으로 낮은 직선성을 보일뿐만 아니라 기울기값도 0.7431로서 낮게 평가되었다. 따라서, 저농도의 경우 고농도에 비해 보다 많은 주의가 필요할 것으로 판단된다.

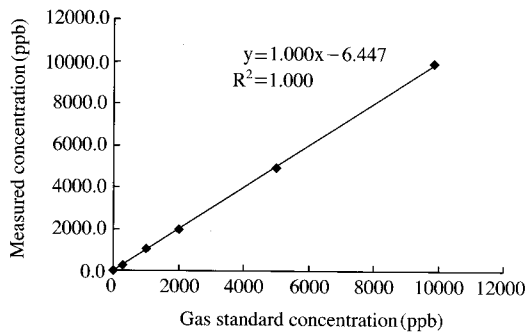
3.2 IPM의 흡수유량별 흡수효율 및 재현성

IPM의 암모니아 흡수유량별 흡수효율 평가는 표 1(a)에서 보는 바와 같다. 먼저 흡수유량을 1 L/min으로 유지하면서 고농도 암모니아 표준가스를 희석하여 농도를 201.0, 502.5, 1005.0 ppb로 각각 제조하였다. 각각의 암모니아 농도에서 동일한 방법으로 시료채취를 3회 실시하였다. 흡수유량 2, 3 L/min에서도 동일한 방법으로 실험을 하였다.

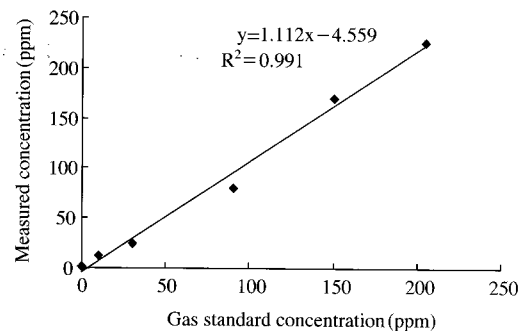
흡수유량 1 L/min로 유지하면서, 암모니아 표준가



(a) Calibration curve by IPM



(b) Calibration curve by CLM



(c) Calibration curve by EcSM

Fig. 2. Result of Calibration curve for each analysis methods.

스 농도를 변화시켰을 경우, 표준편차는 5.4~10.2 ppb이었으며, RSD는 1.0~2.9%로서 우수한 재현성을 보였다. 흡수유량 2 L/min의 경우, 표준편차는 11.6~18.2 ppb로서 흡수유량 1 L/min에 비해 상대적

으로 높은 표준편차를 보이고 있을 뿐만 아니라 RSD도 1.3~7.9%로서 다소 높았다. 그리고 흡수유량 3 L/min의 경우 표준편차는 15.2~18.1 ppb, RSD는 1.4~8.1%로서 흡수유량 2 L/min과 유사한 수준의 결과를 보였다.

표준가스 농도 201.0 ppb의 경우, 흡수유량을 1 L/min로 하였을 때 측정된 평균 농도는 185.8 ppb로서 표준가스의 농도와 약 7.55%의 %D(percent difference)를 보였으며, 회수율은 92.5%를 보였다. 흡수유량 2, 3 L/min의 경우에도 %D는 각각 9.87, 6.83%로 낮았으며, 회수율은 90.1, 93.2%를 보였다. 표준가스 농도 502.5 ppb에서는 흡수유량별로 표준가스 농도에 비해 6.97~7.81% 높게 측정되어 표준가스 농도 201.0 ppb와는 달리 모든 흡수유량에서 표준가스에 비해 높게 측정되었다. 그리고 표준가스 농도 1005.0 ppb의 경우에는 흡수유량 1, 2 L/min에서는 표준가스 농도에 비해 낮게 측정되었으나, 3 L/min에서는 높게 측정되었다. 또한, 흡수유량별 암모니아 농도에 따른 RA(Relative Accuracy)는 각각 7.49, 9.10, 9.55%를 보여, 흡수유량 혹은 암모니아 농도에 따른 특정한 경향을 보이지 않았다.

그리고 흡수병별 흡수효율을 살펴보기 위하여 암모니아 표준가스 농도를 600.5 ppb로 일정하게 유지한 후 흡수유량을 각각 1, 2, 3 L/min으로 하여 흡수병별로 각각 분석하였다. 그 결과는 표 1의 (b)에서 보는 바와 같이, 첫 번째 흡수병에서는 암모니아가 검출되었으나, 두 번째 흡수병에서는 암모니아가 검출되지 않았다. 이는 첫 번째 흡수병에서 암모니아 흡수가 모두 이루어짐을 알 수 있다.

3. 3 CLM과 EcSM의 정밀도 및 응답시간

CLM과 EcSM은 암모니아를 연속적으로 측정하는 방법이므로, 현장측정 시 변화하는 암모니아 농도에 대하여 민감하게 반응하여야 한다. CLM과 EcSM과 같은 연속분석기기 등은 분석원리 및 시료채취관의 재질, 길이, 시료의 상태(습도 및 온도)에 따라 차이를 보일 수 있다. 본 연구에서는 암모니아 농도 변화에 따른 분석 정밀도 및 응답시간 특성을 비교하기 위하여, 동일한 분석용 표준가스 희석장치를 사용하였으며, 시료채취관도 동일한 재질 및 길이를 사용하였다.

CLM의 암모니아 농도별 정밀도와 응답시간 특성

Table 1. Test of absorption efficiency and reproducibility test.

(a) Absorption efficiency of ammonia for sampling flow rate and concentration

Sampling flow rate (L/min)	Total flow (L)	Standard gas concentration (ppb)	Measured concentration (ppb)				SD	RSD	%D ¹⁾
			1st	2nd	3rd	Average			
1	20	201.0	191.5	11480.6	185.4	185.8	5.4	2.9	-7.55
	20	502.5	526.4	556.3	534.7	539.1	10.2	1.9	7.29
	20	1005.0	901.3	958.6	925.4	928.4	9.6	1.0	-7.62
RA									7.49
2	20	201.0	170.6	190.3	182.6	181.2	14.3	7.9	-9.87
	20	502.5	532.2	556.9	536.1	541.7	18.2	3.4	7.81
	20	1005.0	863.9	950.5	910.6	908.3	11.6	1.3	-9.62
RA									9.10
3	20	201.0	180.9	210.6	170.3	187.3	15.2	8.1	-6.83
	20	502.5	559.6	510.7	542.3	537.5	18.1	3.4	6.97
	20	1005.0	1,259.0	1,098.0	1,106.0	1,154.3	16.3	1.4	14.86
RA									9.55
Average RA ²⁾									8.71

$$^1)\%D = \left(\frac{\text{Measured conc.} - \text{Standard gas conc.}}{\text{Standard gas conc.}} \right) \times 100$$

$$^2)\text{Average RA} = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n \%Di \right)$$

(b) Absorption efficiency between 1st with 2nd absorption bottle for sampling flow rate (Unit: ppb)

Sampling flow rate (L/min)	Absorption bottle	
	1st	2nd
1	607.8	ND
2	627.1	ND
3	614.8	ND

ND: Not detected

을 파악하기 위하여 암모니아 농도를 0~4,300 ppb 까지 9 등급으로 구분하여 실험을 실시하였으며, 그 결과는 표 2와 그림 3에서 보는 바와 같다.

측정된 각각의 농도에 대한 표준편차는 1.0~9.7 ppb, RSD는 0.1~2.3%로서 비교적 우수한 재현성을 보였다. 각각 농도별 %D는 -4.0~10.7%, 회수율은 97.0~110.7%의 범위를 보였으며, 전체 농도에 대한 RA는 3.3%를 보였다. 이는 본 연구의 IPM에 의한 암모니아 측정 실험에 비해 우수한 재현성 및 회수율을 보여, 비교적 안정된 암모니아 측정이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 고순도 공기만을 분석기기로 유입시켰을 경우에도 평균 0.3 ppb를 보였는데, 이것은 분석기기의 분석오차에 의한 것으로 판단된다. 이런 결과는 미국 EPA(2004)에서도 유사한 특성을 찾

아 볼 수 있다.

그리고 각각의 농도 변화에 따른 CLM 분석기기의 응답시간은 표 3 (a)에서 보는 바와 같다. 암모니아 표준가스의 농도를 0 ppb에서 95 ppb로 변화시켰을 경우, 응답시간은 약 11분을 보였으며, 이후의 농도 변화에 대한 응답시간은 2~7분을 보였다.

본 연구의 결과와 같이, 0 ppb에서 95 ppb로 변화 되었을 때 가장 긴 응답시간을 보이는 것은 표준가스 회색장치와 CLM 분석기기와의 연결관 또는 분석기기 내의 유로관에 암모니아 흡착이 일부 발생되기 때문인 것으로 판단된다. 본 연구에서는 연결관 등에서의 암모니아 흡착을 최소화 하기 위하여 테프론 재질을 사용하였으나, 일정량은 연결관 혹은 유로관에 흡착되어질 수 있다. 따라서, 암모니아가 함유되어

Table 2. Accuracy result for the model 17C and EcSM.

(a) CLM (Unit: ppb)

Gas standard concentration	Average concentration measured	Min.	Max.	N	SD	RSD (%)	%D
0	0.3	0	2	19	8.8	NA	NA ¹⁾
95	105	98	108	37	2.4	2.3	9.7
310	298	286	300	58	3.5	1.2	-4.2
580	564	544	568	44	4.5	0.8	-2.9
930	914	896	926	46	5.4	0.6	-1.7
1,100	1,126	1,124	1,128	38	1.0	0.1	2.3
2,200	2,134	2,102	2,166	70	9.7	0.5	-3.1
3,900	3,905	3,898	3,916	28	5.2	0.1	0.1
4,300	4,235	4,227	4,239	50	2.7	0.1	-1.5
Average RA							3.2

¹⁾NA: Not applicable

(b) EcSM (Unit: ppb)

Gas standard concentration	Average concentration measured	Min.	Max.	N	SD	RSD (%)	%D
0	0.9	0.9	0.0	3	1.1	NA	NA
20	23.3	23.3	19.0	28	2.9	12.4	14.0
48	52.2	42.0	59.0	22	6.1	11.8	8.0
100	88.9	81.0	96.0	21	6.0	6.8	-12.5
150	161.1	151.0	172.0	17	6.4	4.0	6.9
200	217.9	196.0	234.0	23	8.5	3.9	8.2
Average RA							4.9%

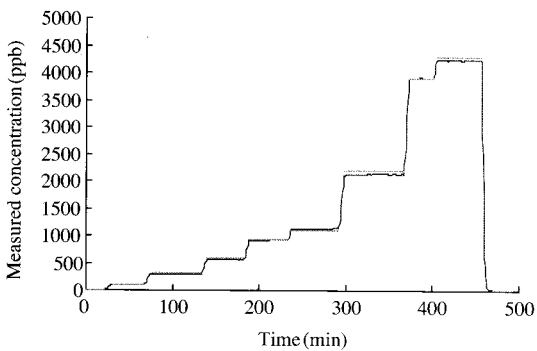


Fig. 3. Accuracy result for CLM.

있지 않은 제로공기만 흐르는 상태에서 일정한 농도를 가진 암모니아가 함유된 공기가 흐르게 되면, 암모니아는 연결관이나 유로관 내에 흡착이 포화상태가 될 때까지 이루어지며, 이런 결과 때문에, 최초 농도에서 응답시간이 상대적으로 길게 나타난 것으로

판단된다.

또한, 암모니아 농도를 4,300 ppb에서 0 ppb로 감소시켰을 경우, 감소 응답시간은 16분으로서, 암모니아 농도를 0 ppb에서 4,300 ppb로 증가시켰을 때보다 다소 긴 응답시간을 보였다. 이는 연결관이나 유로관에 흡착된 암모니아가 서서히 탈착되어지기 때문인 것으로 판단된다. 본 연구의 결과를 볼 때, 현장에서 암모니아 측정에 사용되는 연결관의 재질, 길이 혹은 가스의 습윤상태에 따라서도 응답시간이 달라질 수 있으므로, 암모니아 농도변화가 빈번한 경우에는 현장측정이 실시되기 전에 응답시간에 대한 실험이 우선적으로 이루어져야 할 것으로 판단된다.

EcSM의 암모니아 농도별 RSD와 응답시간 특성을 파악하기 위하여 암모니아 표준가스의 농도를 0 ~ 200 ppm까지 6 등급으로 구분하여 실험하였으며, 각각의 농도별 RSD와 %D의 결과는 표 3(b)과 그림 4에서 보는 바와 같다.

각각의 농도별 표준편차는 1.1 ~ 8.5 ppm의 범위를

Table 3. Response time determinations of the model 17C.

(a) CLM	
Change of concentration (ppb)	Rise/Fall time (min)
0 → 95	11
95 → 310	7
310 → 580	5
580 → 930	5
930 → 1,100	2
1,100 → 2,200	5
2,200 → 3,900	4
2,200 → 4,300	2
4,300 → 0	17

(b) EcSM	
Change of concentration (ppm)	Rise/Fall time (min)
0 → 20	1 <
20 → 48	1 <
48 → 100	1 <
100 → 150	1 <
150 → 200	1 <
200 → 0	1 <

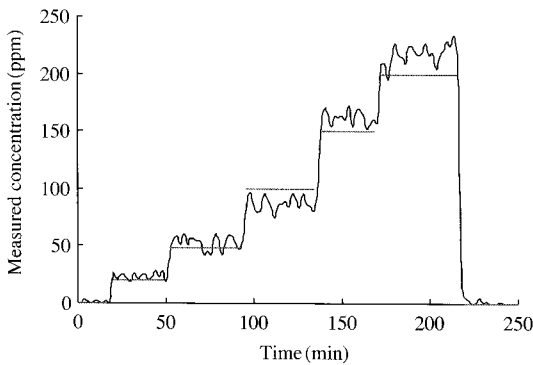


Fig. 4. Accuracy result for the EcSM.

보였으며, RSD는 3.9~12.4%로서 CLM의 결과에 비해 낮았다. 암모니아 표준가스 농도가 높을수록 RSD는 우수한 경향을 보이고 있는데, CLM에서는 특정한 경향을 보이지 않는 것과는 다소 상이한 결과를 보였다. 그리고 EcSM의 %D는 -12.5~14.0로서, 평균 RA는 9.9%이며, 회수율은 88.9~116.3%를 보였다. 그리고 농도 변화에 따른 EcSM 분석기기의 응답시간은 대부분의 농도에서 1분 이내로서, CLM에 비해 농도변화에 대해 민감한 특성을 보였다.

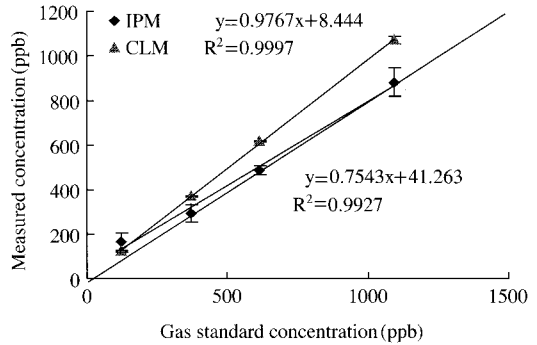


Fig. 5. Result of linearity check between the IPM with CLM using ammonia standard gas.

3. 4 IPM과 CLM의 농도 분석 특성 비교

동일한 농도의 암모니아에 대해서 분석방법이 서로 다른 IPM과 EcSM과의 분석 특성을 살펴보기 위하여, 표준가스를 123.9, 369.9, 613.6, 1,093.6 ppb로 각각 설정하였다. IPM의 경우, 농도별로 각각 4회씩 시료를 채취하였으며, CLM의 경우에는 IPM의 시료 채취 동안의 평균 농도를 이용하였다. 그 결과는 그림 5에서 보는 바와 같다.

암모니아 표준가스 농도 123.9 ppb를 측정된 IPM의 평균 농도는 163.8 (±42.0) ppb로서 표준가스와 비교적 큰 차이로 측정되었을 뿐만 아니라 RSD도 25.6%로서 비교적 낮은 수준을 보였다. 동일한 표준가스 농도에서 CLM은 123.5 (±2.9) ppb로서 거의 유사한 수준의 농도로 측정되어, CLM이 IPM에 비해 우수한 측정결과를 보였다. 이런 경향은 다른 표준가스 농도에서도 유사한 특성을 보였다. 이런 결과는 IPM의 경우, 먼저 시료를 채취한 후에 분석을 실시하는 등 복잡한 분석 단계를 거치는 동안 오차가 발생할 수 있는 요인이 있는 반면, CLM은 IPM과는 달리 오차를 발생시킬 수 있는 요인이 상대적으로 적기 때문인 것으로 판단된다. 전체적으로 IPM의 측정값이 CLM의 측정값에 비해 낮은 수준으로 측정되었다.

대부분의 가스상 대기오염물질 분석방법들은 다른 가스상 오염물질에 의하여 분석에 간섭을 받는다. IPM은 암모니아와 이산화질소(NO₂), 아민류, 황화수소(H₂S) 등이 공존할 경우에 영향을 받으며(동화기술, 2000), CLM은 황화수소, 이산화질소, 1,3-부타디

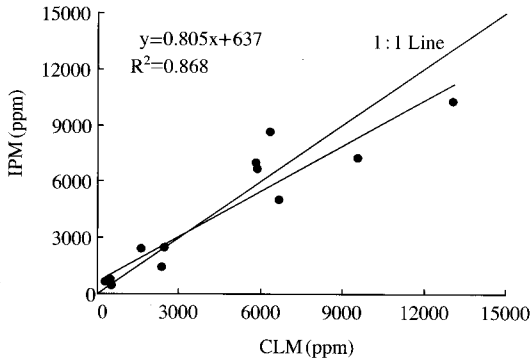


Fig. 6. Comparison of ammonia concentration measured by IPM and CLM at pig housing and manure storage.

엔, 이에틸아민 등에 의해 분석에 간섭을 받는 것으로 알려져 있다(US EPA, 2004).

따라서, 본 연구에서는 고농도의 암모니아를 비롯하여 IPM과 CLM의 분석간섭물질이 배출되는 돈사(Chang *et al.*, 2001; Hobbs *et al.*, 1999)를 대상으로 IPM과 CLM을 동시에 측정하여 분석 결과를 비교하였다. 비교 분석에 사용된 시료의 수는 12개 이며, 그 결과는 그림 6에서 보는 바와 같다.

현장측정 시료에 대한 CLM의 측정값과 IPM의 측정값의 기울기는 0.805로서 표준가스를 대상으로 한 실험과 유사한 수준의 기울기를 보였으며, IPM에 의한 측정값이 CLM에 비해 다소 낮은 수준으로 측정되고 있음을 알 수 있다. 또한, 두 분석방법간의 상관성은 0.868으로서, 암모니아 표준가스를 대상으로 한 실험에서의 상관성 0.984에 비해 다소 낮은 수준을 보였다. 이처럼 분석방법간에 측정값이 차이를 보이는 것은 분석방법간의 측정 및 분석에 대한 오차뿐만 아니라 서로 다른 간섭물질에 의한 영향이 복합적으로 작용한 결과라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 가스상 암모니아 측정을 위한 분석방법간의 특성을 살펴보기 위하여 우리나라 공정시험법인 IPM과 미국 등에서 암모니아 연구에 활용되고 있는 연속측정방법을 비교하였다. IPM의 경우에는 흡수유량별 흡수효율과 재현성을 살펴보았으며,

CLM과 EcSM은 정밀도와 응답시간을 각각 살펴보았다. 그리고 암모니아 검출범위가 비슷한 IPM과 CLM은 표준가스와 실제 배출원에 적용하여 분석 특성을 비교하였다.

IPM의 흡수유량별 재현성은 흡수유량에 따라 1.0~8.1%의 범위를 보였으며, 흡수병간의 흡수효율은 두 번째 흡수병에서 암모니아가 검출되지 않아, 첫 번째 흡수병에서 모두 흡수되는 것으로 판단하였다. 그리고 RA는 7.49~9.55%를 보였다.

CLM의 암모니아 농도별 RSD는 0.1~2.3%로서 IPM에 비해 우수한 결과를 보였으며, 전체 농도에 대한 RA는 3.3%로서 IPM에 비해 우수한 결과를 보였다. 그리고 증가 응답시간은 암모니아 농도에 따라 2~9분이었으나, 감소 응답시간은 약 17분으로 나타났다. 이런 결과는 암모니아 농도가 수분 단위로 변화하는 배출원에 대해서는 증가 응답시간을 고려한 측정이 실시되어야 할 것으로 판단된다.

EcSM의 암모니아 농도별 RSD는 3.9~12.4%로서 IPM과 CLM에 비해 상대적으로 다소 정밀도를 보였으며, 저농도에서의 %D가 12.4%로서 다소 높은 수준을 보였으며, 평균 RA도 9.9%로서 높게 나타났다. 응답시간은 대부분의 농도에서 1분이내로서 CLM에 비해 민감한 특성을 보였다.

IPM과 CLM의 분석 특성 비교 결과 CLM을 기준으로 하였을 때, IPM의 기울기는 0.805로서 IPM에 의한 측정값이 CLM에 비해 다소 낮은 수준으로 측정되고 있음을 알 수 있었다. 그리고 두 분석방법간에 상관성은 표준가스를 이용한 경우, 현장측정 시료보다 높은 상관성을 보였다.

본 연구의 결과, CLM에서는 저농도(수십 ppb)와 고농도(20 ppm 이하)수준에서도 안정적으로 분석할 수 있는 것으로 평가되어, 연속적인 측정에 적용이 가능할 것으로 판단된다. IPM은 CLM에 비해 상대적으로 다소 낮은 정밀도로 평가되었으나, 연속측정이 아닌 경우에는 충분히 적용될 수 있으며, EcSM은 높은 농도(수십 ppm 이상)수준의 암모니아를 연속측정에 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 수도권대기환경연구지원단 사업 중 “대

기중 암모니아 배출량 산정 및 인벤토리 구축”의 일환으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

국립환경연구원 (2005) 대도시 대기질 관리방안 조사 연구 (미세먼지 생성과정 규명과 저감대책 수립: 요약 보고서), 8-15.

동화기술(2000) 대기오염 공정시험법, 82.

사재환, 전의찬, 정재학 (2006) 하수처리장에서 암모니아 플릭스 산정을 위한 물질전달모형 개발, 한국대기환경학회지, 22(5), 701-711.

전의찬, 사재환, 김선태, 홍지형, 김기현 (2006) 생활악취 배출원의 악취 배출 특성 연구: 하수처리장을 중심으로, 한국대기환경학회지, 22(3), 337-351.

전의찬, 사재환, 박종호 (2005) 부유형 챔버를 이용한 하수처리장에서 암모니아 배출 특성 연구, 환경영향평가학회지, 14(5), 263-273.

Adams, P.J. (2001) Deneral circulation model assessment of direct radiative forcing by the sulphate-nitrate-ammonium-water inorganic aerosol system, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 106, 1097-1111.

Aneja, V.P., B. Bunton, J.T. Walker, and B.P. Malik (2001a) Measurement and analysis of atmospheric ammonia emissions from anaerobic lagoons, *Atmospheric Environment*, 35, 1949-1958.

Aneja, V.P., B. Bunton, J.T. Walker, and B.P. Malik (2001) Measurement and analysks of atmospheric ammonia emission from anaerobic lagoons, *Atmospheric Environment*, 35, 1949-1958.

Aneja, V.P., B.P. Malik, Q. Tong, D. Kang, and J.H. Overton (2001b) Measurement and modeling of ammonia emissions at waste treatment lagoon-atmospheric interface, *Water, Air, and Soil Pollurtion: Focus*, 1, 177-188.

Asteraki, E.J., R.A Matthews, and B.F. Pain (1997) Ammonia emissions from beef cattle bedded on straw, In *International Symposium on Ammonia and Odour Control from Animal Production Facilities*, des, J.A.M. Voermans and G.J. Monteny. Vol. I, 343-347, Vinkeloord, The Netherlands, 6-10 Oct. Rosmalen, The Netherlands: NVTL.

Battye, R.W., C. Overcash, and S. Fudgd (1994) Development and selection of ammonia emission fac-tors, EPA Contract Number 68-D3-0034, Work Assingn, 0-3 USEPA, Research Triangle Park, North Carolina.

Chang, C.W., H. Chung, C.F. Huang, and H.J.J. Su (2001) Ecpo-*s*ure assessment to airborne endotoxin, dust, ammonia, hydrogen sulfide and carbon dioxide in open style swine houses, *Ann. Occup. Hyg.*, 45(6), 457-465.

Heber, A.J., J.Q. Ni, B.L. Haymore, R.K. Duggirala, and K.M. Keener (2001) Air quality and emission measurement methodology at swine finishing buildings, *Trans. ASAE*, (44), 1765-1778.

Heber, A.J., J.Q. Ni, T.T. Lim, C.A. Diehl, A.L. Sutton, R.K. Duggirala, B.L. Haymore, D.T. Kelly, and V.I. Adamchuk (2000) Effect of a manure additive on ammonia emission from swine finishing buildings, *Transactions of the ASAE*, 43(6), 1895-1902.

Heber, A.J., R.K. Duggirala, J.Q. Ni, M.L. Spence, B.L. Haymore, V.I. Adamchuk, D.S. Bundy, A.L. Sutton, and K.M. Keener (1997a) Field performance of a pit additive tested in 34 commercial grow-finish houses, In *Swine Day '97*. 97-106, August 28. Purdue University Cooperative Extension Service, West Lafayette, Indiana.

Heber, A.J., R.K. Duggirala, J.Q. Ni, M.L. Spence, B.L. Haymore, V.I. Adamchuk, D.S. Bundy, A.L. Sutton, D.T. Kelly, and K.M. Keener (1997b) Manure treatment to reduce gas emissions from large swine houses. In *International Symposium on Ammonia and Odour Control from Animal Production Facilities*, eds, J.A.M. Voermans and G.J. Monteny. Vol. II. 449-458. Vinkeloord, The Netherlands, 6-10 Oct. Rosmalen, The Netherlands: NVTL.

Hesse, D. (1994) Comparison of different old and new fattening pig husbandrys with focus on environment and animal welfare, In *Proceedings of the XII World Congress on Agricultural Engineering*, 559-566, Milano, 29 Aug. 1 Sept.

Hobbs, P.J., T.H. Misselbrook, and T.R. Cumby (1999) Production and emission of odours and gases from aeing pig waste, *J. Agric. Res.*, 72, 291-298.

Hoy, S., R. Willing, and I. Buchholz (1992) Results from continuous measurements of ammonia in keeping fattening pigs on deep litter with additives in comparison with housing on slatted floors, In *Workshops: Deep Litter Systems for Pigs*, ed. J.A.M. Voermans, 37-50.

Irwin, J.G. and M.L. Williams (1998) Acid: chemistry and transport, *Environ. Pollut*, 50, 29-59.

Kashihira, N., K. Makino, K. Kirita, and W. Watanabe (1982)

- Chemiluminescent nitrogen detector-gas chromatography and its application to measurement of atmospheric ammonia and amines, *Journal of Chromatography*, 239, 617-624.
- Kay, R.M. and P.A. Lee (1997) Ammonia emission from pig buildings and characteristics of slurry produced by pigs offered low crude protein diets, In International Symposium on Ammonia and Odour Control from Animal Production Facilities, eds, J.A.M. Voermans and G.J. Monteny. Vol. I, 253-260, Vinkeoord, The Netherlands, 6-10 Oct. Rosmalen, The Netherlands: NVTL.
- Meyer, V. and D. Bundy (1991) Farrowing building air quality survey, ASAE Meeting Paper No.914012, St. Joseph, Mich; ASAE.
- Myers, J., T. Kelly, C. Lawrie, and K. Riggs (2000) Environmental technology verification report: Opsis Inc, AR-500 ultraviolet open-path monitor, Battelle, Columbus, OH. September, 31.
- Ni, J.Q., A.J. Heber, C.A. Diehl, and T.T. Lim (2000a) Ammonia, hydrogen sulphide and carbon dioxide from pig manure in under-floor deep pits, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 77(1), 53-66.
- Ni, J.Q., A.J. Heber, T.T. Lim, C.A. Diehl, R.K. Duggirala, B.L. Haymore, and A.L. Sutton (2000b) Ammonia emission from a large mechanically-ventilated swine building during warm weather, *Journal of Environmental Quality*, 29(3), 751-758.
- Phillips, V.R., D.S. Lee, R. Scholtens, J.A. Garland, and R.W. Senath (2001) A review of methods for measuring emission rates of ammonia from livestock buildings and slurry or manure stores, part 2: monitoring flux rates, concentrations and airflow rates, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 78(1), 1-14.
- Secrest, C.D. (2000) Field measurement of air pollutant near swine confined animal feeding operations using UV DOAS and FTIR, In international Optical Engineering Society 2000.
- TEI (1999) Model 17C Chemiluminescence NH₃ analyzer instruction manual, Thermo Environmental Instruments Inc., Franklin, Massachusetts, P/N 7763, April.
- Vali, L., S. Piccinini, and G. Bonazzi (1991) Ammonia emission from two poultry manure drying systems. In cost 681 Expert Odours Group Workshop: Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming, eds, V.C. Nielsen *et al.*, 50-58, Siloe, UK, 26-29 March Elsevier Applied Science, London/New York.
- White, R. (1990) Chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy and its applications. Vol. 10, New York: M. Dekker, 328.
- US EPA (2004) Environmental Technology Verification Report; Thermo electron corporation Model 17C ammonia analyzer, 25-26.