

## 챔버 내 발생 입자를 이용한 CPC 수농도 비교 평가

### Intercomparison of Number Concentrations by CPCs using Generated Particles in Chamber

배민석\* · 박다정 · 박승식<sup>1)</sup> · Wei-Nai Chen<sup>2)</sup>

국립목포대학교 환경공학과 <sup>1)</sup>전남대학교 환경에너지공학과

<sup>2)</sup>RCEC, Academia Sinica, Taiwan

(2014년 10월 13일 접수, 2014년 11월 11일 수정, 2014년 11월 24일 채택)

Min-Suk Bae\*, Da-Jeong Park, Seung-Shik Park<sup>1)</sup> and Wei-Nai Chen<sup>2)</sup>

*Department of Environmental Engineering, Mokpo National University*

<sup>1)</sup>*Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University*

<sup>2)</sup>*Research Center for Environmental Changes, Academia Sinica, Taiwan*

(Received 13 October 2014, revised 11 November 2014, accepted 24 November 2014)

### Abstract

Two butanol-based Condensation Particle Counters (CPC 3022, CPC 3025), three water-based CPCs (CPC3781, CPC3785 × 2), a Gardner Counter, a Fast Mobility Particle Sizer (FMPS), and an Aerosol Electrometer (AE) were deployed to measure the number concentrations from atomized aerosol under six different conditions. Comparisons of particle number concentrations measured by the CPCs, FMPS, and AE were conducted to evaluate the performance of the each CPCs using laboratory generated artificial particles such as NaCl, succinic acid (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>), and particles generated by propane torch & heat gun in the chamber. Good correlation between the CPC3025 and FMPS was observed for the total particle number concentrations in the size range 15 nm to 90 nm. In addition, this paper suggests that photometric mode in water-based CPC3785 could not be used as quantitative of number concentrations for CPC3785.

**Key words** : CPC, FMPS, Aerosol Electrometer, Size distribution, Comparison

### 1. 서 론

대기 중에 부유하는 입자의 생성 및 원인을 정확히 이해하기 위해서, 물리, 화학, 생물학적 등 다양한 측면에서의 종합적인 연구가 오래전부터 활발히 진행되

고 있다(González-Castanedo *et al.*, 2014; Ruths *et al.*, 2014; Yu *et al.*, 2014). 대기 중 입자는 크게 원소탄소를 포함한 탄소물질, 무기물질, 중금속으로 이루어져 있으며, 이를 분석할 수 있는 기술은 계속 발전되고 있다(Bae *et al.*, 2013). 이와 동시에 입자의 입경 분포 및 수농도와 같은 물리적 특성과 직접적으로 관련된 화학 성분 분석 연구 또한 활발히 진행되고 있다. Plaza *et al.* (2011)의 연구에 의하면 SO<sub>2</sub> 산화에 따른

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)61-450-2485, E-mail : minsbae@hotmail.com

황산염이온( $\text{SO}_4^{2-}$ )의 입경 분포 변화를 나타내고 있고, Park *et al.* (2013)의 연구에서는 생체연소(biomass burning) 입자 중 수용성 유기탄소와 입경 분포와의 관계를 나타내는 등 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근에는 실시간 분진질량분광계(aerosol mass spectrometer, AMS)를 이용하여, 화학적 이온질량과 입경 분포를 동시에 측정하여 입자의 생성과 관련된 물리화학적 성분을 보다 자세히 분석하는 연구가 진행되고 있다(Li *et al.*, 2013). 하지만, 분진질량분광계는 개별 유기성분을 분석하기에 한계가 있고, 100 nm 이하의 입경분포에 대해서 분석 민감도가 급격히 떨어지기 때문에, 아직까지는 입자의 생성 및 기원을 밝히기에 한계가 있다(Bae *et al.*, 2007). 따라서 각각의 화학성분 측정 및 분석과, 입자의 입경 및 수농도를 독립적으로 측정하여, 이에 대한 상관관계를 분석하는 연구가 진행되고 있다(Freutel *et al.*, 2013).

입자의 입경별 수농도를 측정하기 위해 다양한 분석법이 이용되지만, 일반적으로 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)가 널리 사용되어 왔다(Kang *et al.*, 2011; Bae *et al.*, 2010). SMPS는 크게 DMA (Differential Mobility Analyzer)를 포함하는 EC (Electrostatic Classifier)와 CPC (Condensation Particle Counter)로 이루어져 있으며, EC에서 입경별로 분리된 입자를 최종적으로 CPC에서 수농도를 측정함으로써 입경별 수농도를 분석한다. 또한, CPC는 독립적으로 입자의 수농도를 분석할 수 있으며, 이 경우 입경별 수농도 값이 아닌 CPC가 분석할 수 있는 감도 내에서 전체 입경에 대한 총 수농도를 분석한다. CPC의 측정원리는 입자를 응축핵으로 이용하여, 큰 입경으로 응축 성장시킨 다음, 입자의 단면적과 관련된 광산란 강도 측정을 통해 수농도를 산출한다.

입자를 응축 성장시키기 위해서 1980년대 초에 고안된 butanol (Agarwal and Sem, 1980)과 2000년도에 고안된 water (Hering and Stolzenburg, 2005)를 이용한 두 가지 방법이 주로 연구되고 있다. 하지만, CPC를 교정 검증하는 표준물질이 존재하지 않기 때문에, 측정값의 신뢰성을 검증하기 위해 butanol과 water를 바탕으로 한 측정법 비교 연구가 활발히 진행되고 있다(Jeong *et al.*, 2009; Biswas *et al.*, 2005; Sem, 2002). CPC의 분석 효율은 유량 및 입경 분포와 관련된 확산손실(diffusion loss)이 가장 큰 것으로 알려져 있지만(Bae and Oh, 2010), 입자의 입경별 화학적 성분 등

에 따라 분석 효율이 다르게 나타날 것으로 예상되므로, 다양한 조건에서의 비교를 통해 CPC의 성능 평가 및 검증이 이루어져야 한다.

본 연구에서는 챔버 내에서 발생한 입자를 (1) 대기 내 무기 성분의 일종인 NaCl과 (2) 2차 유기분진 중 succinic acid ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ ), (3) 그리고 코일 및 프로판 가스 가열기를 통해 다양한 화학성분을 동시 발생하여, 저농도에서 초고농도 등 6가지의 다양한 조건 하에서 동시에 분석하였다. 이에 CPC 간의 무기성분, 유기성분에 대한 (1) 저농도 비교 분석, (2) 고농도 비교 분석, 그리고 (3) 초고농도 한계점 분석 등을 통해 CPC 성능을 비교 평가하였다. 본 연구에 사용한 주 CPC는 총 5대로, 2대의 butanol CPCs (CPC 3022, CPC 3025), 3대의 water CPCs (CPC3781, CPC3785 × 2)가 비교 분석되었고, 이와 더불어 고전적 수농도 측정 방법인 GC (Gardner Counter) (Hogan and Gardner, 1968), 입경 분포 측정기 중 FMPS (Fast Mobility Particle Sizer), 그리고 AE (Aerosol Electrometer)를 동시에 비교 측정하여 CPC의 성능을 최종 비교 평가하였다.

## 2. 방 법

### 2.1 CPC 및 FMPS 측정 원리

본 연구에 사용한 5대의 주 CPC는 크게 butanol을 입자 응축핵으로 사용하는 CPC3022 (TSI Inc., Shoreview, MN, USA)와 CPC3025, 그리고 water를 입자 응축핵으로 사용하는 CPC3781과 두 대의 CPC3785를 사용하였다. Butanol을 입자 응축핵으로 사용하는 CPC3022와 CPC3025는 전도냉각(Conductive cooling) 원리에 의해 측정되고(Agarwal *et al.*, 1980), water를 입자 응축핵으로 사용하는 CPC3781과 CPC3785는 부등확산(differential diffusion) 원리에 의해 수농도를 측정한다(Hering and Stolzenburg, 2005). 간략히, 그림 1에서 나타낸 바와 같이 CPC3022는 고유량(1.5 liter per minute, LPM)과 저유량(0.3 LPM) 분석 조건에 따라 입자를 유입시킨다. 이후, 고온 포화기(가열 온도 37°C)에서 입자 응축핵인 butanol을 증기화하여 과포화 상태로 만든다. 유입된 입자를 저온 응축기(냉각 온도 10°C)에서 응축 성장한 후 광도계에서 수농도를 측정한다. 분석 절단입경(50%)은 7 nm이다. CPC 3025는 CPC3022와 같은 분석 원리인 전도냉각 및

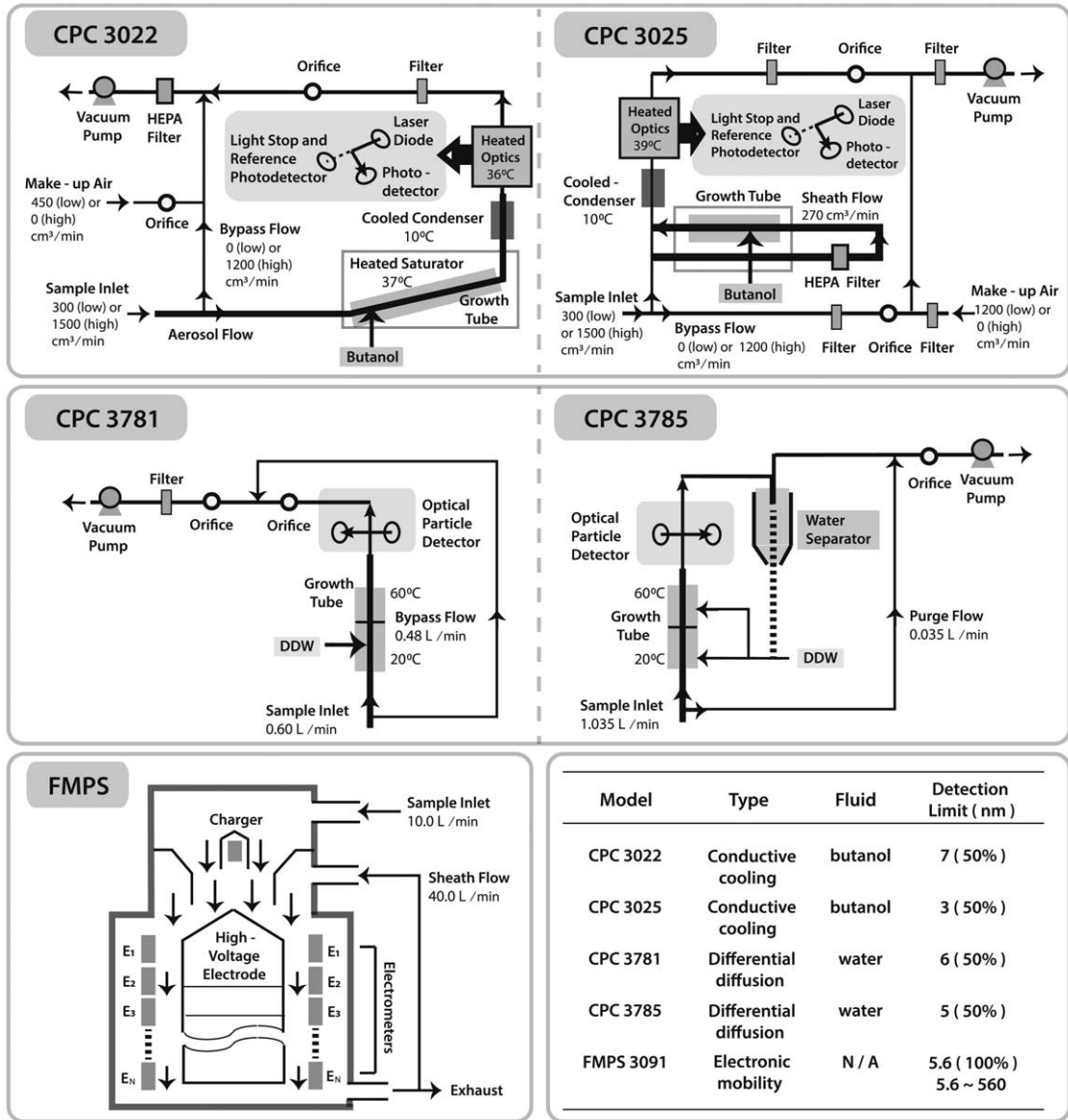


Fig. 1. Schematic diagrams of the CPCs (CPC3022, CPC3025, CPC3781, and CPC3785) and FMPS operation.

광도계에 의해 수농도를 측정한다. 하지만, CPC3022와는 달리, HEPA 필터로 유입 입자가 제거된 외각유동(Sheath Flow)에 의해, 고온 포화기에서 입자 응축액인 butanol을 증기화하여 과포화 상태로 만든 후, 유입 입자를 포함한 공기와 결합을 형성하여 측정하는 면이 다르다. 이는 고온 포화기에서 butanol을 과

포화시키는 과정에서, 유입 입자가 이동 중 판에 의해 확산 손실되는 것을 최소화한다는 장점이 있다. 이에 분석 절단입경이 CPC3022와 비교하여 3nm으로 작은 입경크기에서 고효율을 나타낸다.

CPC3781은 0.6LPM으로 유입된 유량 중 0.12LPM이 water를 이용한 부등확산 원리에 의해 응축 성장

하여, 광도계부터 수농도를 측정한다. 간략히, 유입 입자 성장관(growth tube)은 크게 20°C의 전반 부분과 60°C의 후반 부분을 통과하게 된다. 저온의 전반 부분을 통과한 유입 입자가 후반 고온의 성장관을 통과하면서, 수증기확산에 의해 응축 성장한 후 광도계에서 수농도를 측정한다. 분석 절단입경은 6 nm이다. CPC3785는 CPC3781에 비해 고유량(1.0 LPM)으로 응축 성장하여 분석함으로써, 관에 의해 확산 손실되는 것을 최소화하고, 응축액인 water를 싸이클론 형태인 수분 분리기(water separator)에서 분리하여 재이용한다. 이는, (1) 역류 현상을 최소화하고, (2) 응축액 사용을 줄일 수 있다는 장점이 있다. 이에 분석 절단입경이 CPC3781과 비교하여 5 nm으로 작은 입경크기에서 고효율을 나타낸다. 마지막으로 본 연구에서는 CPC와 비교 측정하기 위해, FMPS (Fast Mobility Particle Size, Model 3091, TSI Inc., USA)를 이용하였다 (Jeong *et al.*, 2009). 간략히, FMPS는 5.6~560 nm 사이의 입경을 총 32채널 1.0 Hz 해상도로 실시간 분석할 수 있는 장점이 있다. 이는 10.0 LPM의 유입유량과 함께, 고유량의 외각유동(40.0 LPM)을 발생시킨으로써 초단위의 분석이 가능하다. 고속의 유입 입자가 전기적으로 대전되어, 입경별로 분리된 후 총 22개의 전위계에 의해 측정하게 된다. 이에 분석 최소 입경은 이론적으로 5.6 nm에서 100% 효율을 나타낸다.

## 2.2 비교 측정 및 분석 방법

본 연구에서는 CPC의 비교 측정을 수행하기 위해 서 그림 2와 같이 입자 발생 챔버 장치를 미국 알바니 대기과학연구소(atmospheric science research center, ASRC, albany, NY, USA)에서 독자적으로 설계하여 운용하였다. 간략히, (1) 입자 발생부(atomizer), (2) 1차 희석기(dilution capillary), (3) 2차 희석기 및 혼합기(dilution chamber & mixing barrel), 마지막으로 (4) CPCs 등 측정기 부분으로 나눌 수 있다. 앞서 나타낸 바와 같이, NaCl, succinic acid, 그리고 코일 및 프로판 가스 가열기에 의한 입자를 저농도에서 초고농도 등 6가지의 다양한 인위적 조건 하에서 발생하여 분석하였다. 본 연구의 발생 입자 농도는 1차 희석에서 유량을 변화하여 조절하였다.

Setup 1에서는 1.0 g L<sup>-1</sup> NaCl 용액을 3배의 희석배율과, 0.8 LPM 입자 발생기(atomizer, Model 3076, TSI Inc., USA)로 입자를 분무시킨 다음, 고하전된 입자를

중화시키기 위한 중화기(AN, aerosol neutralizer, Model 3054, TSI Inc., USA)를 통과시켰다. 이후 발생된 입자를 모세관 희석기에 의해 1차적으로 농도를 낮추었다. 미세 밸브를 이용하여 모세관을 통과하는 입자 유량을 조절하고, 이를 모세관 통과 전후의 압력차를 측정하여 나타내었다. 이후, 모세관을 통과한 1차 희석 입자는 건공기와 함께 챔버에서 2차 희석되고, 공기 혼합기를 거쳐, CPC3022, CPC3025, CPC3781, 1번 CPC3785(이하 CPC378501), FMPS에 의해 분석되었다. Setup 1에서는 두 가지의 조건하에서 실험을 진행하였다. 첫째, 모세관 희석기를 저유량 상태로 유지하여 저농도 NaCl 분석조건과, 둘째, 고농도의 NaCl 분석조건이다. 참고로, 고농도 분석조건에서 분석 농도가 높아지는 것을 방지하기 위하여 NaCl 0.4 g L<sup>-1</sup>로 발생시켜 미세 밸브로 유량 조절 후 고농도를 분석하였다.

Setup 2에서는 Setup 1과 같은 농도인 1.0 g L<sup>-1</sup> NaCl 용액을 3배의 희석배율과, 0.8 LPM 조건에서 입자를 발생시킨 다음, AN을 거쳐, 모세관 희석기의 유량을 변화시켰다. 저농도에서 중저농도의 입자를 순차적으로 발생시킨 다음, 챔버 내에서 건공기 희석 후, 혼합기를 거쳐 최종적으로 CPC3022, CPC3025, CPC3781, CPC378501, GC, FMPS로 각각 분석하였다. 참고로 GC는 장치 내 안개 발생기를 이용하여 입자를 응축 성장시킨 후 광도계로 분석하는 고전적인 방법이다.

Setup 3에서는 Setup 1과 2에서 같은 농도인 1.0 g L<sup>-1</sup> NaCl 용액을 3배의 희석배율과, 0.8 LPM 유량 하에 입자를 발생시킨 다음, AN을 거쳐, 모세관 희석기의 유량을 변화시켰다. 저농도에서 최고농도의 입자를 발생시킨 다음, 챔버 내 건공기 희석 후, 혼합기를 거쳐 최종적으로 CPC3022, CPC3025, CPC3781, CPC378501, FMPS로 각각 분석하였다. Setup 2와 Setup 3의 차이점은 모세관 희석기의 유량조절에 의한 입자 발생 최고농도의 차이이다. 이에 각각의 CPC가 분석할 수 있는 최고농도 한계점을 비교 분석하여 나타내었다.

Setup 4에서는 두 가지의 조건 하에서 실험을 진행하였다. 첫째는 0.05 g L<sup>-1</sup> 농도의 유기물질인 succinic acid를 0.9 LPM으로 발생(희석 7.0 LPM)시켰다. 참고로, succinic acid는 dicarboxylic acids 등과 함께 대기 중 2차 유기물질로 알려져 있다(Hsieh *et al.*, 2007). 그 다음, 모세관 희석기에 의해 1차 희석된 후, 챔버 내

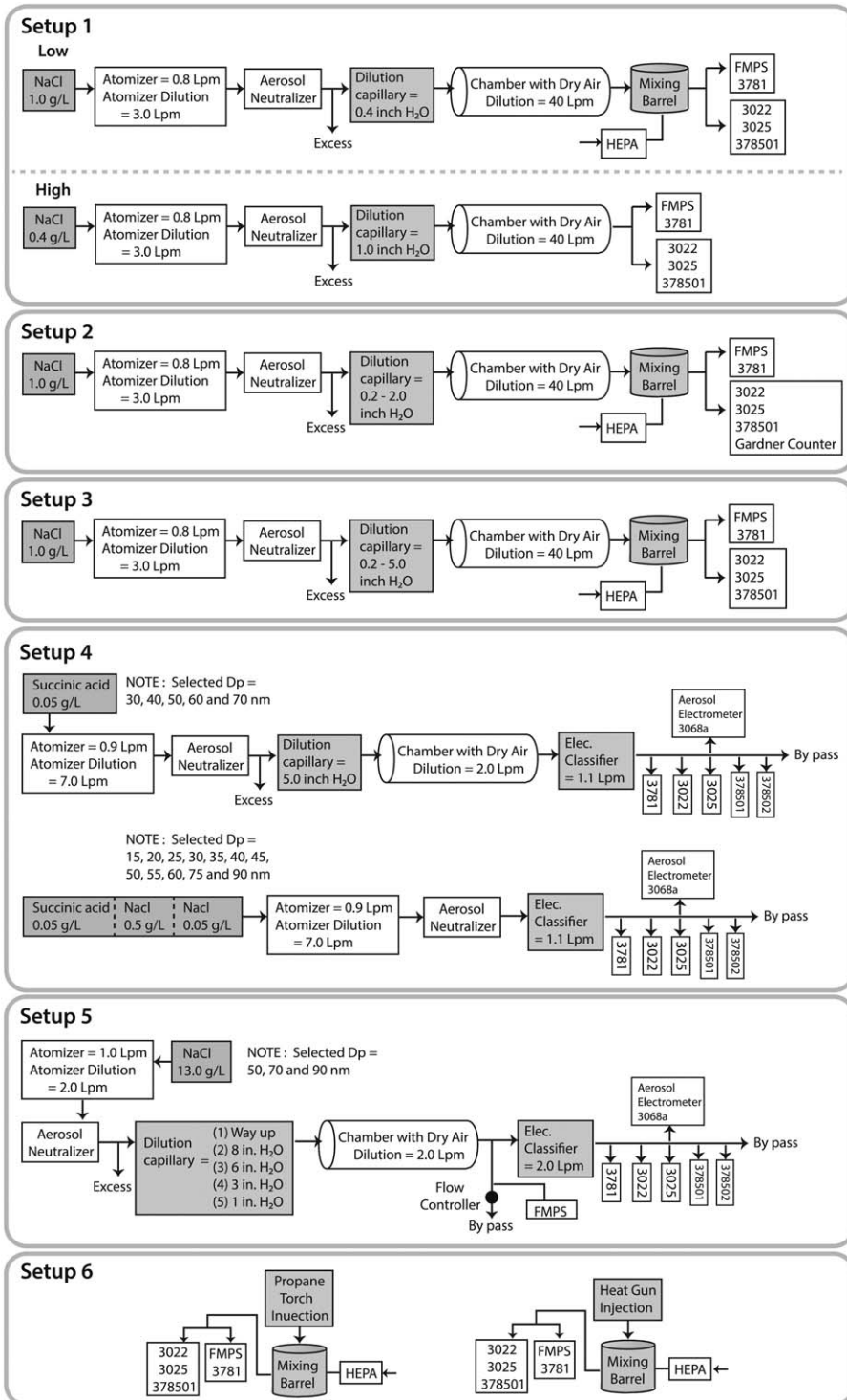


Fig. 2. Schematic diagrams of 6 different measurement system for the comparison of CPCs.

진공기 회석 후, EC (Electrostatic Classifier, Model 3080, TSI Inc., USA)에 의해 유입된 입자를 5개의 서로 다른 입경별(30, 40, 50, 60, 70 nm)로 선택적 재발생시켰다. 최종적으로 CPC3022, CPC3025, CPC3781, CPC 378501, 2번 CPC3785 (이하 CPC378502), AE (Aerosol Electrometer, Model 3068a, TSI Inc., USA)에 의해 입경별 수농도를 각각 분석하였다. 둘째는 중간 단계인 모세관 회석기와 챔버를 거치지 않고, 0.5 g L<sup>-1</sup>, 0.05 g L<sup>-1</sup> NaCl, succinic acid 0.5 g L<sup>-1</sup>을 각각 발생시켜 다른 농도 범위의 입경별(15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 75, 90 nm)로 선택적 재발생하여 수농도를 비교 측정하였다.

Setup 5에서는 13.0 g L<sup>-1</sup> NaCl 고농도 용액을 2배의 회석배율로, 1.0 LPM 조건에서 입자를 발생시켰다. 이후, AN을 거쳐, 모세관 회석기 통과 유량을 증가시켜 저농도에서 최고농도의 입자를 발생시켰다. 챔버 내 진공기 회석 후, 유량을 공기 분배로 나누어 일부는 FMPS로 바로 분석하고, 다른 일부는 EC의해 유입 발생 입자를 3개의 서로 다른 입경별(50, 70, 90 nm)로 선택적 재발생시켰다. 최종적으로 CPC3022, CPC 3025, CPC3781, CPC378501, CPC378502, AE에 의해 입경별 수농도를 각각 분석하였다.

마지막으로 Setup 6에서는 프로판 가스와 코일 가열기에 의해 입자를 발생시켜, CPC3022, CPC3025, CPC3781, CPC378501, FMPS로 입경별 수농도를 각각 분석하였다.

### 3. 결과 및 토의

전도냉각 방식 및 부동확산 방식의 CPC 수농도를 비교 분석한 결과는 다음과 같다. Setup 1에서 CPC 3022와 CPC3025의 분석 유량은 고유량 분석조건(1.5 LPM)에서, CPC3781은 0.6 LPM, CPC378501은 1.0 LPM, FMPS은 고정 값인 10.0 LPM 유량 조건하에서 발생 입자를 분석하였다. 앞서 설명한 것과 같이 이론적으로 FMPS가 (1) 가장 작은 입경에서 고효율(5.6 nm, 100%)을 나타내고, (2) 상대적으로 큰 입자 유입 유량(10.0 LPM) 및 외각유체(40.0 LPM)로 인한 확산 손실이 다른 CPC에 비해 최소화 될 것으로 예상하며, (3) 입경 분포 측정을 동시에 분석할 수 있는 장점을 가지고 있어, 각각의 CPC 수농도를 FMPS와 비교

분석하였다. 단, FMPS로 분석된 수농도가 CPC의 표준농도 값이 될 수 없음을 밝힌다. 첫 번째 분석 결과, 그림 3(a)에서 볼 수 있듯이, 저농도 분석 조건에서는 CPC3025가 최저 711 #cm<sup>-3</sup>에서 최고 6,628 #cm<sup>-3</sup>을 나타냈으며, 평균 2,806 #cm<sup>-3</sup>으로 가장 높은 값을 나타내었다. 이어, CPC378501, CPC3022, CPC3781, FMPS 순으로 나타나, FMPS와 CPC간의 기울기(m)를 살펴보면, CPC3022 vs. FMPS (m=1.37), CPC3025 vs. FMPS (m=1.68), CPC3781 vs. FMPS(m=1.34), CPC378501 vs. FMPS(m=1.54)로 분석되어, FMPS가 저농도에서 상대적으로 낮은 측정값을 나타내었다. 이에 CPC와 FMPS간의 정확한 상관관계를 분석하고자, 모세관 회석기의 유량을 조절하여 고농도 NaCl 발생조건 하에서 분석하였다. 분석결과, 그림 3(b)에서 볼 수 있듯이, 고농도 분석 조건에서는 FMPS가 최저 15,900 #cm<sup>-3</sup>에서 최고 52,200 #cm<sup>-3</sup>을 나타냈으며, 평균 32,519 #cm<sup>-3</sup>으로 첫 번째 분석결과와는 반대로 가장 높은 값을 나타내었다. 이어, CPC3025, CPC 378501, CPC3781, CPC3022 순으로 나타나, FMPS와 CPC간의 기울기를 다시 살펴보면, CPC3022 vs. FMPS (m=0.74), CPC3025 vs. FMPS (m=1.09), CPC3781 vs. FMPS (m=0.76), CPC378501 vs. FMPS (m=0.92)로 분석되어, FMPS가 고농도에서 가장 좋은 감도를 나타내었고, CPC3025와 좋은 상관성을 나타내었다. 전체적인 기울기와 상관관계 결정계수(r<sup>2</sup>)를 살펴보면, CPC3022 vs. FMPS (m=0.74, r<sup>2</sup>=0.96), CPC3025 vs. FMPS (m=1.09, r<sup>2</sup>=0.98), CPC3781 vs. FMPS (m=0.76, r<sup>2</sup>=0.99), CPC378501 vs. FMPS (m=0.92, r<sup>2</sup>=0.95)로, 고농도의 기울기와 같은 값을 나타냈으며, 모두 0.96 이상의 높은 상관관계 결정계수를 나타내었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 CPC3025의 측정 절단 입경이 가장 낮은 3 nm를 나타내고, FMPS의 최저 측정 입경이 5.6 nm에서 시작되는 것을 감안할 때 예상되는 결과라 사료된다. 단, 저농도에서 FMPS의 낮은 측정값은 빠른 유입 유속(10 LPM)임에도 불구하고, 분석 시간이 1 Hz로, 입자가 분석기 내에서 분석 되기에는 상대적으로 적은 대전량이 유입된 결과라 생각한다. 참고로, 그림 3(c)~(f)의 상관관계 그래프에서 보이는 이상치는 농도의 급격한 변화에 따른 분석 반응 시간 및 감도가 다르기 때문에 나타난 결과이다.

Setup 2 실험 결과는 다음과 같다. Setup 2의 실험

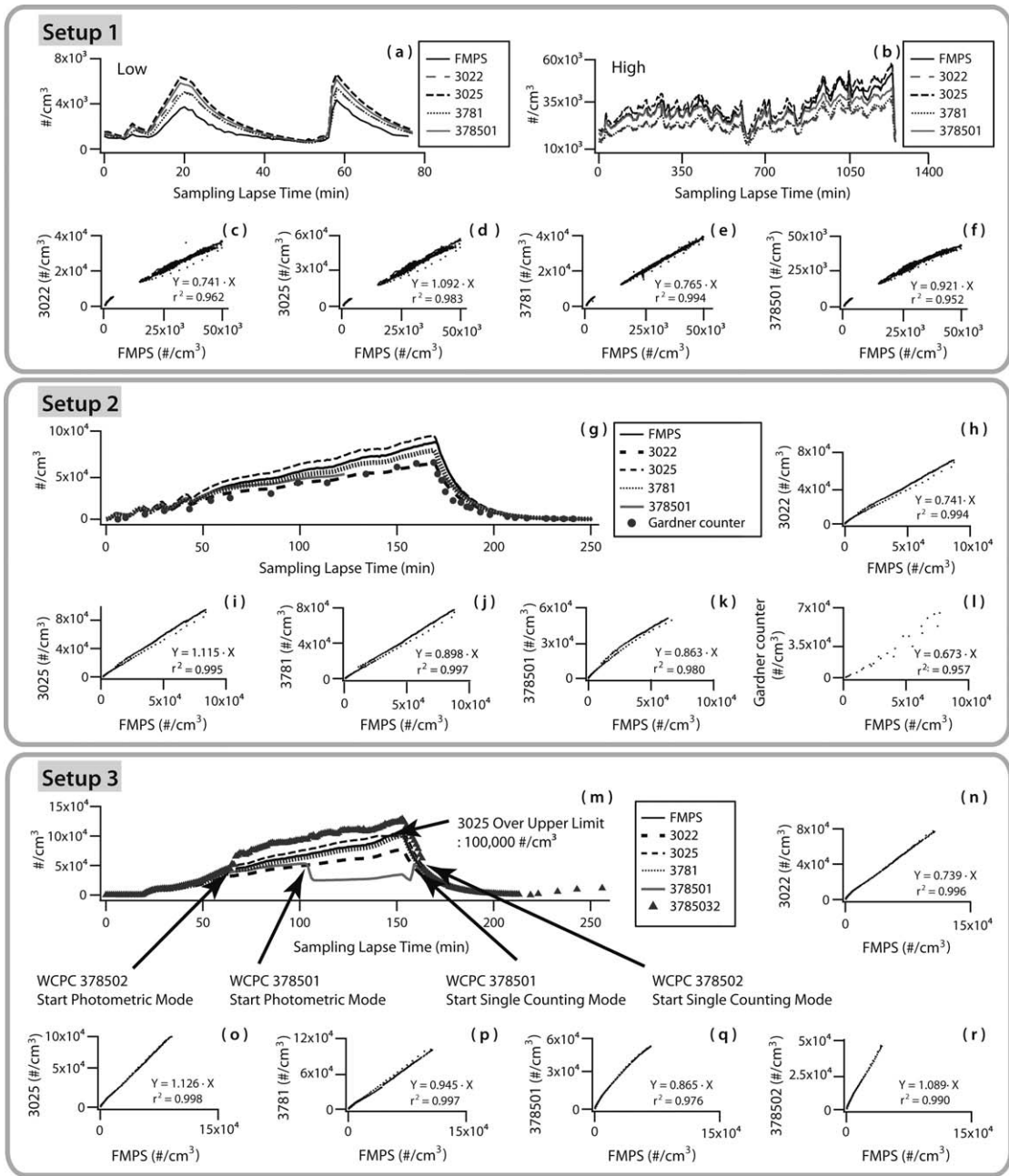


Fig. 3. Measurement results of CPC comparisons for Setup 1, Setup 2, and Setup 3.

조건은 Setup 1의 저, 고농도의 두 번의 실험을, 한 번의 연속실험을 통해 나타난 결과라 하겠다. 분석 유량은 Setup 1과 같은 조건으로 설정하였다. 그 결과, 그

림 3(g)에서 나타내듯이 FMPS가 최저  $47 \text{ # cm}^{-3}$ 에서 최고  $87,000 \text{ # cm}^{-3}$ 을 나타냈으며, 평균  $37,870 \text{ # cm}^{-3}$ 으로 가장 높은 값을 나타내었다. 전체적인 기술품위와

상관관계 결정계수( $r^2$ )를 살펴보면, CPC3022 vs. FMPS ( $m=0.74$ ,  $r^2=0.99$ ), CPC3025 vs. FMPS ( $m=1.11$ ,  $r^2=0.98$ ), CPC3781 vs. FMPS ( $m=0.90$ ,  $r^2=1.00$ ), CPC378501 vs. FMPS ( $m=0.86$ ,  $r^2=0.98$ ), GC vs. FMPS ( $m=0.67$ ,  $r^2=0.96$ )로, 모두 0.96 이상의 높은 상관관계 결정계수를 나타내었다. 이는 Setup 1과 유사한 결과 값을 나타냈으며, Setup 1과 Setup 2를 종합적으로 살펴볼 때, CPC3025의 측정값이 FMPS와 높은 상관성을 나타내는 것을 알 수 있다.

Setup 3에 대한 실험결과는 다음과 같다. Setup 3의 실험 목적은 (1) Setup 1 & 2 조건보다 고농도의 입자를 발생시켜 CPC가 분석할 수 있는 최고 농도 및 (2) 기울기와 상관관계 결정계수를 분석하기 위함이다. 분석 유량은 Setup 1 & 2와 같은 조건에서 입자를 발생하여 실험 분석하였다. 그 결과, 그림 3(m)에서 볼 수 있듯이, 흥미로운 결과가 나타났다. CPC378502가 최저  $15 \# \text{cm}^{-3}$ 와 최고  $128,767 \# \text{cm}^{-3}$  사이에서 평균  $51,885 \# \text{cm}^{-3}$ 으로 가장 높은 값을 나타내었다. 같은 기종의 CPC인 CPC378501은 최저  $11 \# \text{cm}^{-3}$ 와 최고  $53,392 \# \text{cm}^{-3}$  사이에서 평균  $23,504 \# \text{cm}^{-3}$ 으로 가장 낮은 값을 나타내었다. 그 결과, CPC378501의 경우 약  $5 \times 10^4 \# \text{cm}^{-3}$ 까지, CPC378502의 경우에는  $4 \times 10^4 \# \text{cm}^{-3}$ 까지, 레이저에 의한 실제 광산란 강도 측정값으로부터 산출된 수농도 값을 나타내었다. 이후 고농도에서는 광산란 강도 실측값이 아닌, 내부적으로 미리 설정한 선형 값에 의해 계산된 광도측정(photometric mode, 이하 PMM)값을 출력하게 된다. 본 비교분석 실험 결과 CPC378501, CPC378502는 매우 다른 분석 값을 나타냈으며, 이는 다른 CPC와 FMPS 측정 값과도 매우 상이한 결과를 나타내었다. 본 분석 결과로부터 CPC3785를 이용하여 SMPS 또는 단독 수농도 분석 시 고농도결과 분석에 있어 매우 주의해야 한다는 사실을 알 수 있다. 이에 PMM값을 모두 이상치(outlier)처리하여, 상관관계 기울기와 결정계수를 분석하였다. 그 결과, CPC3022 vs. FMPS ( $m=0.74$ ,  $r^2=1.00$ ), CPC3025 vs. FMPS ( $m=1.13$ ,  $r^2=1.00$ ), CPC3781 vs. FMPS ( $m=0.94$ ,  $r^2=1.00$ ), CPC378501 vs. FMPS ( $m=0.87$ ,  $r^2=0.98$ ), CPC378501 vs. FMPS ( $m=1.09$ ,  $r^2=0.99$ )로, 0.98 이상의 높은 상관관계 결정계수를 나타내었다. 이는 앞서 설명한 이상치 제거 시 Setup 2와 유사한 결과 값을 나타냈었다.

Setup 4와 Setup 5에서는 발생 입자의 (1) 입경 크기

별, (2) 농도별, 그리고 (3) 화학성분별 수농도를 비교 분석함이 목적이다. 이를 위해서 발생된 다입경 입자가 EC에서 단입경으로 선택되어, 각각의 분석기에 의해 측정되었다. 그림 4에 나타냈듯이, 15~90 nm 사이에서 4~12개 입경을 차례로 선택하여 각각 분석하였다. Succinic acid와 NaCl를 각각  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $0.05 \text{ g L}^{-1}$  농도의 용액에서 발생시켜, 입경별 저농도와 고농도를 비교 분석하였다. 좀 더 정확한 비교분석을 위해 Setup 4에서는 AE를 추가하여 비교 측정하였다. AE는 (1) 실질적인 대전된 입자를 측정하여, (2) AN의 성능(대전 분포(charge distribution))을 평가할 수 있어, (3) CPC의 교정에 많이 이용되고 있다. 그림 4(a1)~(a5)에 나타난 것과 같이, NaCl의 경우 저농도 입경 분포(15, 20, 25, 30, 35, 40, 60, 75, 90 nm)에서 AE와 CPC3022, CPC3025, CPC3781, CPC378501, CPC378502가 좋은 상관관계를 나타낸 반면, 고농도 입경 분포(45, 50, 55, 60 nm)인 경우 CPC3022와 비교해 볼 때 가장 큰  $8,700 \# \text{cm}^{-3}$ 의 차이를 나타냈다. 반면에, CPC3025와는  $1,100 \text{ cm}^{-3}$ 으로 가장 적은 차이를 나타내어, CPC3025가 좋은 분석 효율을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한, 그림 4(b1)~(b5)에 나타난 것과 같이, succinic acid의 경우 고농도 입경분포(15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 75, 90 nm)에서 AE와 CPC3022를 제외하고, CPC3025, CPC3781, CPC378501, CPC378502에서 좋은 상관관계를 나타낸 반면, 저농도 입경분포(30, 40, 50, 60, 70 nm)인 경우 모든 CPC에서 좋은 상관관계를 나타내었다. Setup 4의 결과로부터 CPC의 수농도 분석 효율은 succinic acid와 NaCl이 무관하게 나타난다는 결론을 얻을 수 있었다.

Setup 5에서는  $13.0 \text{ g L}^{-1}$  NaCl 고농도 용액을 이용하여 Setup 4보다 고농도의 입자를 발생하여, 일부는 FMPS로 바로 분석하고, 다른 일부는 EC의해 다른 입경별(50, 70, 90 nm)로 선택적 재발생시켜 CPC3022, CPC3025, CPC3781, CPC378501, CPC378502, AE로 입경별 고농도의 수농도를 각각 분석하였다. 그 결과, 저농도(그림 4(c5))인 경우보다 고농도(그림 4(c1))인 경우에 AE와 각각의 CPC에서 큰 분석 차이 값을 나타내는 것을 알 수 있었다. 그 결과 그림 4(d1)~(d5)에 Setup 4와 Setup 5의 전체적인 상관관계 기울기와 상관관계 결정계수를 나타내었다. 결과 값을 살펴보면, CPC3022 vs. AE ( $m=0.59$ ,  $r^2=0.94$ ), CPC3025 vs. AE ( $m=0.92$ ,  $r^2=0.99$ ), CPC3781 vs. AE ( $m=0.77$ ,  $r^2=$



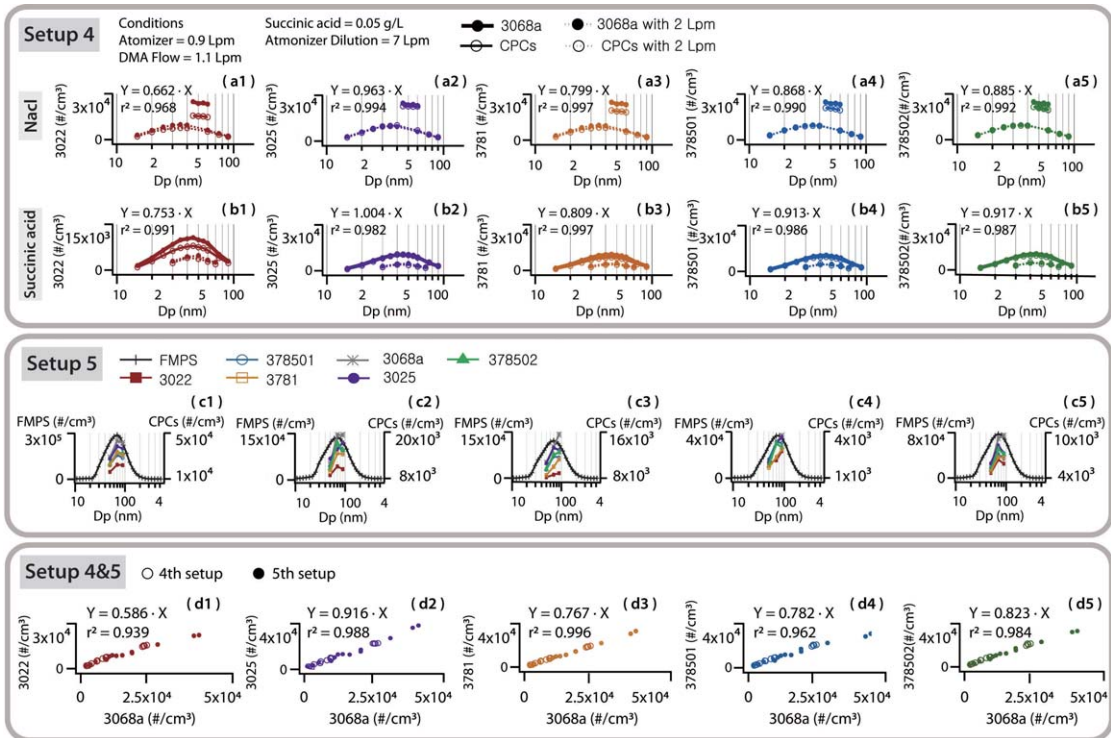


Fig. 4. Measurement results of CPC comparisons for Setup 4 and Setup 5.

1.00), CPC378501 vs. AE ( $m=0.78, r^2=0.96$ ), CPC 378502 vs. AE ( $m=0.82, r^2=0.98$ )로, 모두 0.94 이상의 높은 상관관계 결정계수를 나타내었다. 하지만, CPC 3022와는 낮은  $m$ 값을 나타내는 것을 볼 때, 상대적으로 낮은 분석 효율을 가지며, CPC3025와는 1:1에 가까운 기울기 값을 나타내는 것을 볼 때, 상대적으로 가장 높은 수농도 분석 효율을 나타냄을 알 수 있다.

마지막으로 Setup 6에서는 프로판 가스 가열기와 코일 가열기에 의해 초고농도 (ultra-high number concentrations)의 입자를 발생시켜, CPC3022, CPC3025, CPC3781, CPC378501, FMPS로 수농도를 각각 분석하였다. 첫 번째, 프로판 가스 가열기 분석 결과, 각각의 CPC와 FMPS를 비교하여 볼 때, CPC3022의 경우  $1.0 \times 10^6 \# \text{cm}^{-3}$  이상 농도에서 매우 불안한 값을 나타냈으며, CPC3781의 경우  $3.5 \times 10^5 \# \text{cm}^{-3}$  이상 농도에서 매우 불안한 값을 나타내었다. 이는 기기의 초고농도에 대한 분석 한계치에 따른 분석 효율의 차이 해석할 수 있다. 또한 CPC378501과 CPC378502

의 경우 앞서 설명한 PMM 이상치 제거 후, 비교한 결과 0.98 이상의 좋은 상관관계 결정계수를 나타내었다. 둘째, 코일 가열기 분석 결과, 각각의 CPC와 FMPS를 비교하여 볼 때, 프로판 가스 가열기 분석 결과와 다른 상관관계를 나타내었다. 그림 5에서 볼 수 있듯이, CPC3025를 제외하고, 비선형성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 프로판 가스 가열기와 코일 가열기에 의해 발생한 수농도가 각기 다른 화학성분 및 수농도 발생속도에 따른 분석 반응 속도 등 여러 가지 원인이 존재함을 알 수 있다. 이에 향후 후속 연구를 통해 수농도 측정에 따른 분석 효율을 연구할 예정이다.

#### 4. 요약 및 제언

본 연구는 챔버 내에서, NaCl과 succinic acid, 그리고 가열기를 통해 다양한 화학성분을 동시 발생하여,

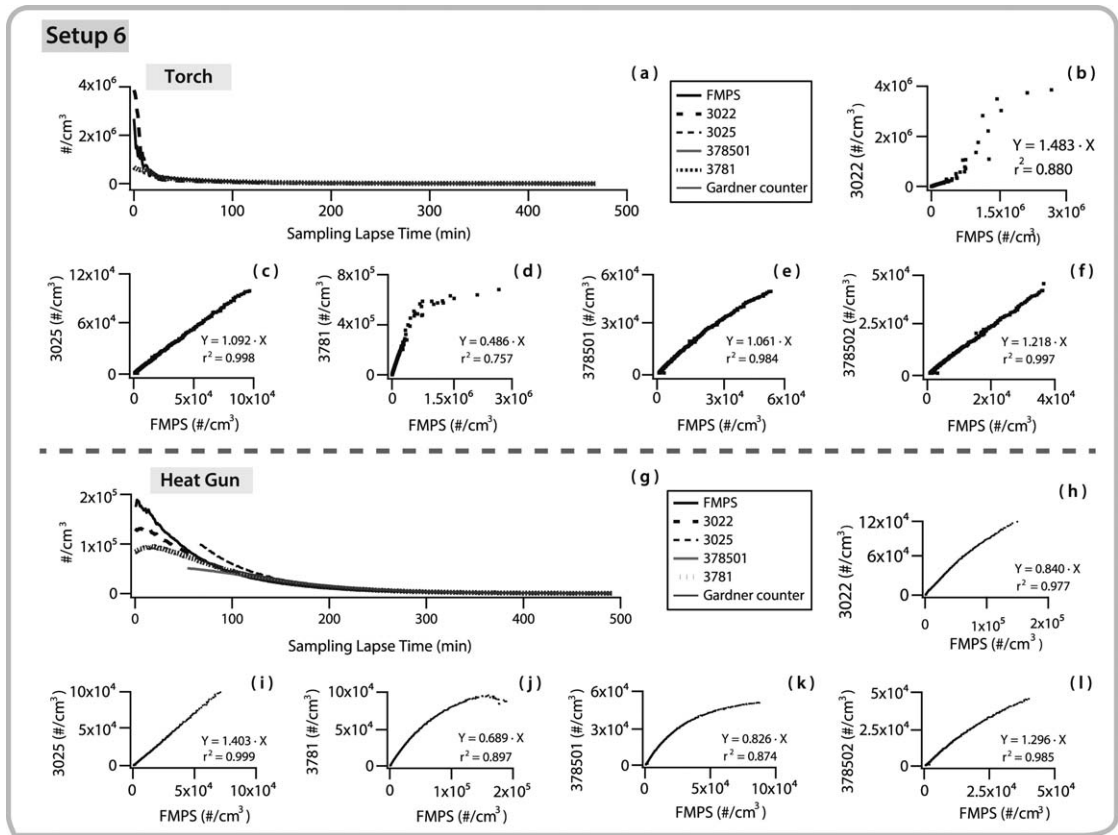


Fig. 5. Measurement results of CPC comparisons for Setup 6.

저농도에서 초고농도 등 6가지 분석조건을 통해 다양한 조건 하에서, CPC의 성능을 최종 비교 평가하였다. 본 연구에 사용한 주 CPC는 butanol CPCs (CPC 3022, CPC 3025), water CPCs (CPC3781, CPC3785 × 2)가 비교 분석되었고, FMPS, 그리고 AE를 동시에 비교 측정하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다. 첫째, 저농도에서 고농도로 발생시킨 NaCl을 여러 CPC로 분석한 결과 CPC3025의 측정값이 FMPS와 높은 상관성을 나타내었다. 이는 향후 연구자들이 전도냉각 방식 및 부동화산 방식 중에서 CPC 선택을 고려할 때, 참고자료로 활용 가능하며, CPC를 사용하는 SMPS의 입경별 수농도 산출 값을 이해하는 데 도움이 될 것이다. 둘째, CPC3785의 경우 고농도에서는 실측값이 아닌, 내부적으로 미리 설정된 선형 값에 의해 계산된 광도측정 값에 의해 수농도를 출력한다. 두 대의 CPC3785에서 분석된 광도측정 값

을 FMPS의 농도와 비교한 결과 한 대 (CPC378501)는 평균값이 FMPS에 비해 35% 수준으로 매우 낮게 산출되었고, 다른 한 대 (CPC378502)는 오히려 35% 높게 측정되어, 기기에 따른 오차의 일관성을 분석할 수 없었다. 이에 SMPS 또는 단독 수농도 분석 시, 본 연구 Setup 3과 Setup 6에서 실험한 초고농도 수치를 참고로 하여, 이를 주기적으로 보정할 필요가 있다. 셋째, 두 가지 화학성분 succinic acid와 NaCl에 있어서 CPC3025가 선택적 입경 수농도 분석 효율이 가장 높게 나타났다. 마지막으로 프로판 가스 가열기와 코일 가열기에 의해 초고농도의 입자를 발생시킨 경우, 발생한 수농도가 각기 다른 화학성분 및 수농도 발생 속도에 따른 분석 반응 속도 등 여러 가지 원인이 존재하므로, CPC 간의 비선형성 관계를 나타내었고, 추가 연구를 통해 이를 밝힐 예정이다.

## 감사의 글

본 논문은 2013년도 목포대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었습니다. 본 연구를 위해 조언을 주신 James J. Schwab (Atmospheric Sciences Research Center, Albany, USA) 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

## References

- Agarwal, J.K. and G.J. Sem (1980) Continuous flow, single-particle-counting condensation nucleus counter, *Aerosol Sci. Technol.*, 11(4), 343-357.
- Bae, M.S. and J.S. Oh (2010) Comparison of Nano Particle Size Distributions by Different Measurement Techniques, *J. Korean Soc. for Atmos. Environ.*, 26(2), 219-233.
- Bae, M.S., J.J. Schwab, O. Hogrefe, B.P. Frank, G.G. Lala, and K.L. Demerjian (2010) Characteristics of size distributions at urban and rural locations in New York, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4521-4535.
- Bae, M.S., J.J. Schwab, Q. Zhang, O. Hogrefe, K.L. Demerjian, S. Weimer, K. Rhoads, D. Orsini, P. Venkatachari, and P.K. Hopke (2007) Interference of organic signals in highly time resolved nitrate measurements by low mass resolution aerosol mass spectrometry, *J. Geophys. Res.*, 112, D22305.
- Bae, M.S., S.S. Park, and Y.J. Kim (2013) Characteristics of Carbonaceous Aerosols Measured at Gosan - Based on Analysis of Thermal Distribution by Carbon Analyzer and Organic Compounds by GCMS, *J. Korean Soc. for Atmos. Environ.*, 29(6), 722-733.
- Biswas, S., P. Fine, M. Geller, S. Hering, and C. Sioutas (2005) Performance Evaluation of a Recently Developed Water-Based Condensation Particle Counter, *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 419-427.
- Chang, H.Y., L. Huang, J.Y. Shin, F. Artigas, and Z.H. Fan (2014) Characterization of concentration, particle size distribution, and contributing factors to ambient hexavalent chromium in an area with multiple emission sources, *Atmos. Environ.*, 94, 701-708.
- Freutel, F., J. Schneider, F. Drewnick, S.L. von der Weiden-Reinmuller, M. Crippa, A.S.H. Prevot, U. Baltensperger, L. Poulain, A. Wiedensohler, J. Sciare, R. Sarda-Esteve, J.F. Burkhardt, S. Eckhardt, A. Stohl, V. Gros, A. Colomb, V. Michoud, J.F. Doussin, A. Borbon, M. Haeffelin, Y. Morille, M. Beekmann, and S. Borrmann (2013) Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009: meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 933-959.
- González-Castanedo, Y., T. Moreno, R. Fernández-Camacho, A. Campa, A. Alastuey, X. Querol, and J. Rosa (2014) Size distribution and chemical composition of particulate matter stack emissions in and around a copper smelter, *Atmos. Environ.*, 98, 271-282.
- Hering, S.V. and M.R. Stolzenburg (2005) A Method for Particle Size Amplification by Water Condensation in a Laminar, Thermally Diffusive Flow, *Aerosol Sci. Technol.*, 39(5), 428-436.
- Hogan, A.W. and G. Gardner (1968) A nucleus counter of increased sensitivity, *J. Res. Atmos.*, 3, 59-61.
- Hsieh, L.Y., S.C. Kuo, C.L. Chen, and Y.I. Tsai (2007) Origin of low-molecular-weight dicarboxylic acids and their concentration and size distribution variation in suburban aerosol, *Atmos. Environ.*, 41(31), 6648-6661.
- Jeong, C.H. and G.J. Evans (2009) Inter-Comparison of a Fast Mobility Particle Sizer and a Scanning Mobility Particle Sizer Incorporating an Ultrafine Water-Based Condensation Particle Counter, *Aerosol Sci. Technol.*, 43(4), 364-373.
- Kang, E., W.H. Brune, S.W. Kim, S.C. Yoon, M.H. Jung, and M. Lee (2011) A Preliminary PAM Measurement of Ambient Air at Gosan, Jeju to Study the Secondary Aerosol Forming Potential, *J. Korean Soc. for Atmos. Environ.*, 27(5), 534-544.
- Li, Y.J., B.Y.L. Lee, J.Z. Yu, N.L. Ng, and C.K. Chan (2013) Evaluating the degree of oxygenation of organic aerosol during foggy and hazy days in Hong Kong using high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry (HR-ToF-AMS), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8739-8753.
- Park, S.S., S.Y. Sim, M.S. Bae, and J.J. Schauer (2013) Size distribution of water-soluble components in particulate matter emitted from biomass burning, *Atmos. Environ.*, 73, 62-72.
- Plaza, J., M. Pujadas, F.J. Gómez-Moreno, M. Sánchez, and B. Artñano (2011) Mass size distributions of soluble sulfate, nitrate and ammonium in the Madrid urban aerosol, *Atmos. Environ.*, 45, 4966-4976.

Ruths, M., C. Bismarck-Osten, and S. Weber (2014) Measuring and modelling the local-scale spatio-temporal variation of urban particle number size distributions and black carbon, *Atmos. Environ.*, 96, 37-49.

Sem, G.J. (2002) Design and performance characteristics of three continuous-flow condensation particle counters: a summary, *Atmos. Res.*, 62, 267-294.