

MA2

GC-ECD를 이용한 PAN(Peroxyacetyl Nitrate)의 정량 분석에 대한 연구

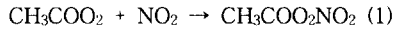
A case study of in-situ PAN(Peroxyacetyl Nitrate) analysis using GC-ECD

김 세 응 · ¹⁾이 감 응 · 김 경 렬

서울대학교 해양학과, ²⁾한국의대 환경학과

1. 서 론

PAN은 Stephens와 그의 동료연구자들의 스모그 생성실험에서 처음 확인된 광화학 2차 생성물질(Stephens *et al.*, 1959; Stephens, 1969)로서 (1)의 반응에 의해 대기 중에서 생성된다.



여기서 CH_3COO_2 (PA)는 acetaldehyde와 $\text{OH}\cdot$ 의 반응이나, 아세톤의 광분해에 의해 또는 methylvinyl ketone과 methacrolein의 반응에 의해 생성되게 된다. 이렇게 생성된 PAN은 열에 의하여 역반응으로 열분해 되는 성질을 가지고 있다(오염된 대기, 낮, 25°C 정도의 기온, life time 약 2.7시간, Cox and Roffey 1977).

PAN은 광화학 반응이 활발할 경우 주로 생성되는 물질이기 때문에 PAN의 농도와 다른 광화학 오존의 전구물질(NO_x , Hydrocarbon *etc*)과의 농도 비교를 통하여 광화학 반응의 진행정도를 추론하는 연구(Singh *et al.*, 1985)가 활발히 진행되어 왔다. 또한 광화학 반응이 활발할 경우는 PAN의 농도가 약 30ppbv이상 올라가는 것으로 알려져 있는데(Gaffney *et al.*, 1997), PAN의 불안정성으로 인하여 이중 상당한 부분은 NO_2 의 잠정적인 공급원 혹은 소모원으로 작용될 수 있어 대류권의 오존생성에도 중요한 변수가 되며 대류권 오존생성 모델에서도 오차를 유발시키는 결정적인 인자로 작용한다(Frost *et al.*, 1998). 또한 PAN의 열분해 성질로 인하여 다량의 PAN이 차가운 free troposphere으로 부터 청정지역의 대기로 유입되어 NO_2 의 공급원이 된다는 사실이 확인되어 청정지역의 광화학 연구에 중요한 변수로 자리매김 하였다(Singh *et al.*, 1986; Singh 1987).

이번 연구에서는 PAN 분석을 위한 GC-ECD system을 set-up하고 PAN의 정량을 위한 표준시료의 제조 및 대기에서의 분석결과와 O_3 , 질소산화물의 농도와와의 비교를 통하여 광화학 반응연구에 PAN의 활용가능성에 대하여 고찰였다.

2. PAN분석을 위한 GC-ECD system의 set-up

GC-ECD system의 개요도를 Fig.1에서 나타내었다. 대기분석을 위하여 실험실 건물 옥상에 설치된 teflon sample 주입부로 부터 vacuum pump를 이용하여 sample loop으로 주입하여 이를 6-port switching valve를 이용 시료를 injection하였다. system의 사양을 Table 1.에 요약하였다.

Table 1. The specifications of GC-ECD system

Column	4.8% QF-1 Chromosorb G-AW DMCS 80/100, 1.2m with 1/8" O.D. Teflon tube
Loop	7.4 cc, with 1/8" O.D. Teflon tube
GC	Simadzu GC8A
Integrator	HITACHI D-2500
Column Temp.	35°C
Detector Temp.	70°C

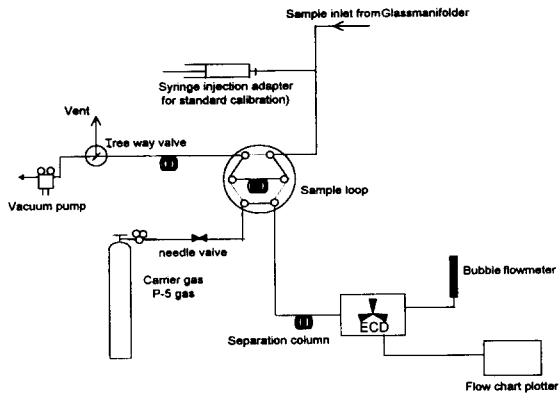


Fig. 1. Schematic diagram for ECD system

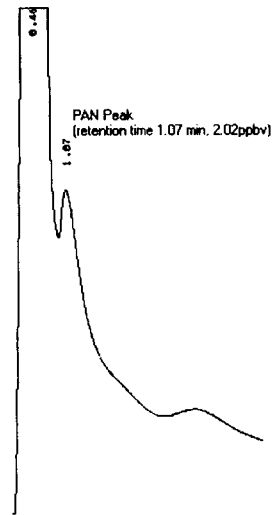


Fig. 2 Chromatogram of Ambient sample (1.07 min retention time, 2.02ppbv)

분석system에 사용된 모든 tube는 Teflon재질의 1/8' O.D. tube를 이용하였다.

PAN은 매우 불안정하여 표준시료를 실험실에서 직접 제조, 정량하여 사용하여야 한다. 표준시료의 제조는 여러가지 방법이 사용된다. NASA주관의 CITE(Chemical Instrument Test and Evaluation)실험 이후 많은 연구자들에 의해 불순물이 매우 적고 제조가 간단한 장점을 가지는 n-tridecane을 이용한 wet chemistry법이 채택되었다(Gregory *et al.*, 1990;). 이번 연구에서도 n-tridecane을 이용한 wet chemistry법을 사용하여 제조하였다. 제조한 표준시료를 tedler bag(Alltech, 5L)에 주입한 후 질소 80%, 산소 20%의 혼합공기(Zero Air)를 채운 후 이를 Mo-converter가 장착된 NO analyzer(TECO 42C)를 이용 Tedler bag내의 PAN의 농도를 정량하고, 이를 gas-tight syringe(SERIES II SYRINGE SGE)로 50ml의 시료를 채취 후, ECD로 injection하여 표준시료로 사용하게 된다. 위에 서술한 방법을 통하여 일반 대기 시료를 분석한 크로마토그램을 Fig.2에 나타내었다.

3. 결 론

현재 CO, O₃, NO_x, UV intensity 등 광화학 오존의 생성에 관계되는 여러 물질 및 인자에 대한 관측을 지속하고 있다(김세웅 *et al.*, 1998 a, b). 이러한 자료와 PAN의 농도자료와의 관계에 대한 분석은 광화학 스모그의 특성을 밝히는데 매우 유용한 자료가 될 것이며, 이에 대한 정량적인 논의는 발표시간에 더욱 자세히 논의될 것이다.

참 고 문 헌

- *김세웅, 이강웅, 김경렬 (1998) 서울시 대기 중 오존의 광정류 상태에 대한 연구, 한국대기보전학회 춘계학술대회 요지집, 265-266.
- *김세웅, 이강웅, 김경렬 (1998) UV radiometer를 이용한 J_{NO2}의 실측과 이를 이용한 청정대기에서의 광정류 상태에 관한 연구, 한국대기보전학회 추계학술대회 요지집, 180-182.
- Cox R. A. and M. J. Roffey (1977) Thermal Decomposition of Peroxyacetyl Nitrate in the Presence of Nitric Oxide, *Env. Sci. & Tech.*, Vol 11, 900 - 906
- Frost *et al.* (1998) Photochemical ozone production in the rural southeastern U. S., *J. G. R.*, Vol 103, 22,491 - 22,508
- Gaffney J. S., R. Rajar and G. I. Senum (1984) An improved procedure for high purity gaseous peroxyacyl nitrate production: use of heavy lipid solvents, *Atmospheric Environment*.
- Gafney *et al.* (1997) Mexico City Peroxyacyl Nitrate and Hydrocarbon measurements, *Monthly Update*, Vol 8, 1 - 2.
- Gregory *et al.* (1990) An intercomparison of airborne PAN measurements, *J. G. R.*, Vol 95, 10,077 - 10,087
- Singh *et al.* (1985) Relationship between PAN and NO in clean troposphere, *Nature*, Vol 318, 347 - 349.
- Singh H. B., L. J. Salas and W. Viexee (1986) Global Distribution of PAN, *Nature*, Vol 321. 588 - 591
- Singh H. B. (1987) Reactive nitrogen in the troposphere, Vol. 21, *Env. Sci. & Tech.*, 1987
- Stephens E. R., Hanst P. L., Doerr R. C. and Scott W. E. (1956) Reaction of nitrogen dioxide and organic compounds in air. *Ind. Engng. Chem.* 48, 1498-1504