

MA10) Fluorometer를 이용한 대기중 H₂O₂의 분석

Analysis of Gaseous Hydrogen Peroxide Concentrations using Fluorometer

갈충민 · 최민규 · 임종억 · 김연하 · 김희강
건국대학교 환경공학과

1. 서론

대기중 가스상 H₂O₂(Hydrogen Peroxide)는 액상 화학반응과 기상 라디칼반응 사이에 연결고리의 역할을 할 뿐만 아니라, 대기중의 SO₂를 H₂SO₄로 산화시키는 산화체로서 구름, 안개, 이슬 및 빗물의 산화에 중요한 역할을 담당한다. 또한 가스상 H₂O₂는 연쇄종결자와 HO₂·(hydroperoxyl radical)농도의 지표로서 광화학 스모그에 있어 중요한 화학종이기도 하다. H₂O₂농도의 증가는 결국 대기의 산화율 및 속도를 증가시키고 대류권내의 액상중에서 H₂SO₄ 생성을 가속화시킨다는 것은 이미 잘 알려져 있는 사실이다. 일반적으로 Peroxides는 H₂O₂(Hydrogen Peroxide)와 ROOH(Organic peroxide)로 분류되며, 1874년 Schöne에 의해 처음으로 빗물중의 H₂O₂를 분석한 이래, 많은 분석방법이 발표되었다. 현재까지 알려져 있는 바에 의하면, H₂O₂를 비롯한 ROOH(Organic peroxide)의 peroxides 농도는 광화학 활성도(photoactivity), 광화학 스모그의 원인물질(O₃, NO_x 등) 및 기상인자들간에 상관성이 존재한다고 한다. 따라서 이들간의 관계로부터 대기중의 H₂O₂는 전구물질의 대기화학반응과 관련된다는 것을 알 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 대기중 peroxides중 비교적 높은 농도로 존재할 것으로 추정되는 H₂O₂를 Fluorometer를 이용하여 분석하였다. 또한 서울시 대기중에서의 계절별 특성과 생성 및 소멸과 관련된 인자에 대하여 고찰하였다.

2. 시료채취 및 분석방법

가스상 H₂O₂를 측정하기 위하여 최근까지 많은 방법이 사용되어 왔지만, H₂O₂가 반응성이 크고, 대기중 농도가 미량으로 존재하기 때문에 신뢰성 있는 측정결과를 얻는 것은 어려운 일이라 하겠다. 따라서 본 연구에서는 비교적 서구지역에서 널리 사용되었던 극저온법에 의한 Cold Trap법을 이용하여 시료채취 하였다. 사용된 극저온법에 의한 Cold Trap법은 트랩(350mm×35mm)을 드라이아이스-아세톤용액이 채워진 드웨어플라스크(Dewar Flask)에서 극저온상태(-70~-60℃)로 유지시켜, 수증기와 H₂O₂(m.p. -0.4℃)를 완전히 포집하고 휘발성이 높은 유기화합물과 N₂, NO, O₂, O₃, CO 및 CO₂와 같은 대기중의 주 요소가스들은 그대로 통과시켜 선택적으로 목적성분만을 응결시켜 포집하는 방법이다.

트랩을 이용한 시료의 포집은 sakugawa 등(1986)의 방법을 이용하였다. 시료채취지점에서 옮겨진 시료는 O₃에 의한 artifact생성을 방지하기 위하여, 즉시 1mM HgCl₂를 함유한 인산염 완충용액(phosphate buffer solution) 5~8 ml를 가하여 해동하였다. 해동된 시료는 전체 액량을 측정하여 두 개의 바이얼(vial)에 각각 2 ml씩 넣고 진척리를 한 후 형광계(Fluorometer)로 분석하였다.

표 1에는 대기중 H₂O₂농도를 정량하기 위해 사용된 형광계의 분석조건을 나타냈다.

Table 1. Analytical condition of Fluorometer.

Instrument	SFM25 (KONTRON)
Excitation Wavelength	320nm
Emission Wavelength	410nm
Cell	Quartz Cell
Light Sources	Xenon-High pressure lamp 150W
Sample detector	Photomultiplier R 212
Reference detector	Photo diode
	Raman band of water
Sensitivity	Ex 350nm; Em 397nm; slit 10nm;
	Response time 8sec;
	S/N better than 70:1

3. 결과 및 고찰

서울시의 H₂O₂ 측정농도는 겨울철에는 3일간(1997년 2/14, 2/16, 2/19), 여름철에는 6일간(1997년 8/12~8/17) 수행한 결과를 일평균농도로 나타냈고, O₃과 NO₂농도는 본 연구의 측정지점과 동일한 서울시 및 환경부 대기오염 자동측정소에서 측정된 농도를 측정시간대와 동일하게 평균하여 나타냈다. 기상자료중 기온과 풍속은 본 연구의 측정지점에서 가장 근접한 국지기상측정소(GIS)의 자료를 이용하였으며, 상대습도와 일사량은 서울시 종로구에 위치한 기상청에서 측정된 자료를 이용하였다. 그림 1은 여름철 측정기간중 H₂O₂의 측정시간대별 농도경향을 나타낸 그래프이다.

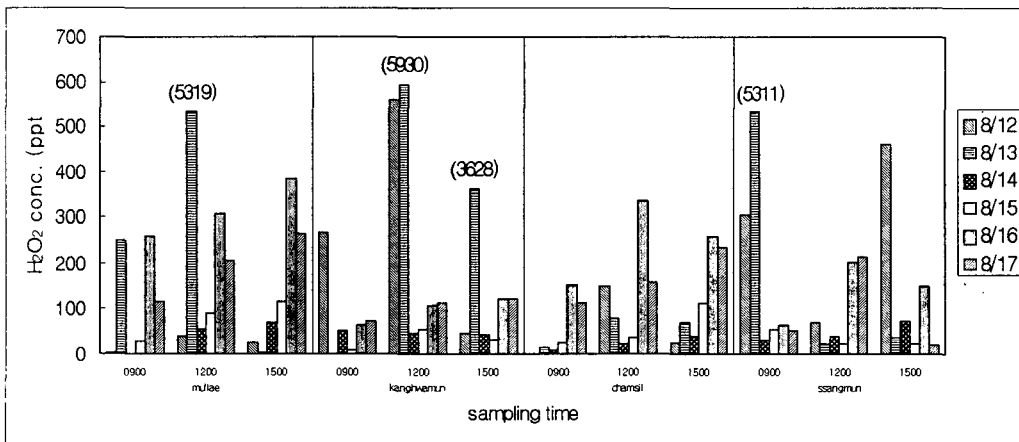


Fig. 1. Concentrations of H₂O₂ in each sampling sites(summer).

참고 문헌

- Calvert J. G., A. Lazrus, G. L. Kok, B. G. Heikes, J. G. Walega, J. Lind and C. A. Cantrell(1985) Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere. *Nature*, 317, 27-35.
- Dodge M. C.(1989) A comparison of three photochemical oxidant mechanisms. *J. geophys. Res.* 94, 5121-5136.
- Hoffmann M. R. and J. G. Calvert(1985) Chemical transformation modules for eulerian acid deposition models. Vol II, The Aqueous-phase Chemistry. National Center for Atmospheric Research, Boulder, CO, NTIS PB85-198653.