

PA18) 대기중 HCHO의 측정을 위한 pyrex coil- HPLC법에 관한 연구

A study on pyrex coil-HPLC method for the measurement of HCHO in ambient air

홍상범 · 정용국 · 이재훈 · 김민영¹ · 여인학¹

광주과학기술원 환경공학과, 서울시 보건 환경연구원¹

1. 서 론

대기 중 포름 알데하이드 연구의 중요한 이유는 인체에 대한 악영향을 끼치는 화합물이라는 점과 대기 중 거의 모든 유기화합물들의 광산화 반응 1차 생성물인 카르보닐 화합물 가운데 가장 풍부하게 존재하고 라디칼의 중요한 기원자로 작용하기 때문이다. 인체에 대한 악영향의 현상으로는 눈, 코, 목을 자극하고 기관지 천식, 피부 알레르기를 유발시키는 것으로 나타나고 최근에는 동물과 인간의 발암물질로도 확인되어지고 있다. 한편 포름 알데하이드 화합물이 OH 라디칼과의 반응 및 광분해(photolysis) 반응에 의해 생성되는 HO₂ 라디칼은 대류권에서 발생하는 알짜오존 생성 반응에 중요한 역할을 수행한다.

대기 중 포름 알데하이드의 측정에 관한 연구는 다양한 방법으로 수행되어지고 있다. 일반적으로 대기질의 연구 방법으로는 Silica에 DNPH 화합물을 흡착시킨 cartridge법(DNPH-treated silica gel sorbent)이 주로 이용되고 있다. 이 방법은 현재 미국의 EPA에서 공인하는 대기중 카르보닐 화합물의 정량방법(TO-11, IP-6A)으로 많은 기관에서 활용하고 있다. 한편, 대기 중 2차 광 화학 생성물질인 오존 저감대책 연구에서는 보다 짧은 시간 간격의 대기중 포름 알데하이드의 농도를 필요로 함에 따라 1990년대부터 연속적인 측정 개념의 방법들이 개발되어지고 있다(Parrish and fehsenfeld, 2000). 따라서 본 연구에서는 여러 가지 포름 알데하이드 측정법 가운데 연속적인 시료의 흐름으로 인해 시료 채취 시간을 임의로 조절할 수 있는 pyrex coil에서의 HCHO - DNPH 유도체화를 이용한 pyrex coil - HPLC 법에 대한 기초 실험 및 나아가 실제 현장시료를 대상으로 적용하였다.

2. 연구 방법

2.1) 예비 실험

본 실험에 사용한 포름 알데하이드의 표준용액은 HCHO(Yakuri, 37%, extra pure reagent)를 대략 1000ppm 수준으로 희석한 후 Na₂SO₃를 이용한 EPA Method 8315A 및 BNL 51725의 방법으로 순도를 결정하고 이 결과는 다시 HONH₂·HCl(hydroxyl amine hydrochloride)을 이용한 순도 결정방법과 비교한 후 적절한 농도로 희석한 후 사용하였다.

2.2) 연구 내용

우선 실험실에서 pyrex coil의 길이, DNPH(2,4-dinitrophenylhydrazine) Scrubbing 용액의 pH 및 흐름 속도, 표준가스발생장치를 통해 발생하는 가스의 적절한 흐름 속도 등 다양한 인자들을 변화시킨 후 최적의 포집 효율(collection efficiency)을 구하는 실험을 수행하였다(Lee and Zhou, 1993) 위의 결과를 가지고 지난 2001년 5월 28일부터 31일까지 서울시 성북구 방학동 제 1동사무소에서 1시간 간격으로 연속 포집 하였다.

3. 결과 및 고찰

우선 하나의 pyrex coil을 가지고 HPLC에서 가장 큰 피크 면적을 얻기 위한 조건을 찾는 실험을 수행하였다. 그 결과 가스의 흐름속도는 낮을수록 pyrex coil 내에서의 체류시간이 길어짐에 따라 유리하였고, Scrubbing 용액의 pH 조건은 2.5와 2.75근처에서 pH 2와 3일 때에 비해 보다 큰 피크면적을 얻을 수 있어 HCHO-DNPH의 반응이 pH에 의존한다는 것을 보여주고 있음을 알 수 있었다. 한편 위의 결과

를 가지고 HCHO의 표준가스의 포집 효율($1-C_2/C_1$, C_1 :coil1의 농도, C_2 :coil2의 농도)을 구한 결과 그림 1에서 보듯이 선행 연구자의 결과와 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 포름 알데하이드의 포집 효율을 10 turn coil 및 20 turn coil을 가지고 수행한 실험결과는 다음과 같다.

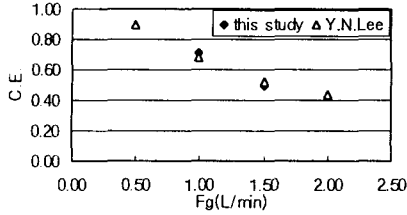


Fig. 1. Collection efficiency of the pyrex coil for HCHO : 10 turn coil, DNPH solution pH-2.5, flow rate- 0.30 ± 0.01 ml/min

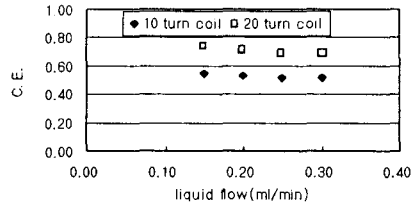


Fig. 2. Collection efficiency of the pyrex coil for HCHO : Fg(gas flow)-2SLPM, DNPH solution pH-2.5

위의 실험결과들을 토대로 2001년 5월 28일부터 31일까지 서울 성북구 방학1동 동사무소에서의 자체 제작한 자동 시료채취장치를 이용 1시간 간격으로 연속적으로 측정된 결과는 다음과 같고 다른 측정치와의 비교 및 측정자료의 해석은 발표시 좀더 자세히 제시하기로 한다.

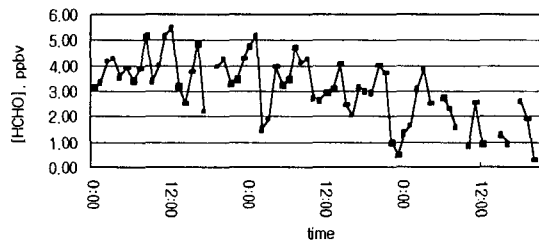


Fig. 4. Diurnal variation of HCHO

참고 문헌

- Lee, Y-N, X.zhou(1993) Method for the determination of some soluble atmospheric carbonyl compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 749-756
- Parrish, D.D. and Fehsenfeld, F.C.(2000) Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors, *Atmos. Environ. Special Issue*, 1921-1958