

## 3A1) 대기중 기체상 유기산의 실시간 자동 분석에 관한 연구

### Real-Time and Automated Analysis of Gaseous Organic Acids in the Atmosphere

황보연 · 이동수 · 이보경<sup>1)</sup> · 장인형<sup>2)</sup>

연세대학교 화학과, <sup>1)</sup>연세대학교 학부대학, <sup>2)</sup>삼성전기 연구소

#### 1. 서 론

유기산 기체는 대기 중에서 광화학 반응을 통해 생성되거나 화학공장에서 직접 유입되어 대기입자나 강수의 산성도 인자로 작용하고 이차미세입자를 형성하여 시정악화를 초래하는 주요 대기오염물질이다. 또 이들의 농도가 높아지게 되면 눈과 코, 피부의 세포막을 손상시키는 등 인체에 치명적인 해를 미치게 된다. 이러한 악취문제는 생활주변에서 직접적으로 흔히 접하게 되며, 이것은 일반 대기오염물질과는 달리 매우 낮은 농도에서도 쉽게 감지된다. 주요 악취 대상 물질 중의 하나로 유기산 분석법의 개발은 꼭 필요한 과제 중의 하나이다. 특히 중 C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> 유기산 기체들은 낮은 농도에서도 매우 강한 냄새를 풍기는 주요 악취물질이며, C<sub>4</sub> 이상의 유기산 분석 연구는 거의 희박하다. 그 이유는 대기 중 초미량으로 존재하여 검출이 어렵기 때문이다. 그러나 일반적으로 분자량이 클수록 악취가 심해지는 사실을 고려할 때 분자량이 큰 유기산들에 대한 분석 기술을 확립하는 것은 매우 시급한 일이다. 또한 유기산 기체들은 무기산 성분과 마찬가지로 대기 중 다른 오염성분의 농도 및 습도, 기온, 일사량 등의 기상인자에 의해서 매우 빠르게 변화하는 반응성 기체들로 실시간 연속적으로 분석하는 것 역시 최근 대기화학에서 풀어야 하는 중요한 과제이다. 본 연구에서는 대기 중에 미량으로 존재하는 C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> 휘발성 유기산 기체(Formic Acid, Acetic Acid, Propionic Acid, Butyric Acid, Valeric Acid, Isobutyric Acid, Isovaleric Acid)와 수용성 무기산 기체(Hydrochloric Acid, Nitrous Acid, Nitric Acid, Sulfur Dioxide)의 동시 분석법을 개발을 위해 실험을 진행하였다.

#### 2. 연구 방법

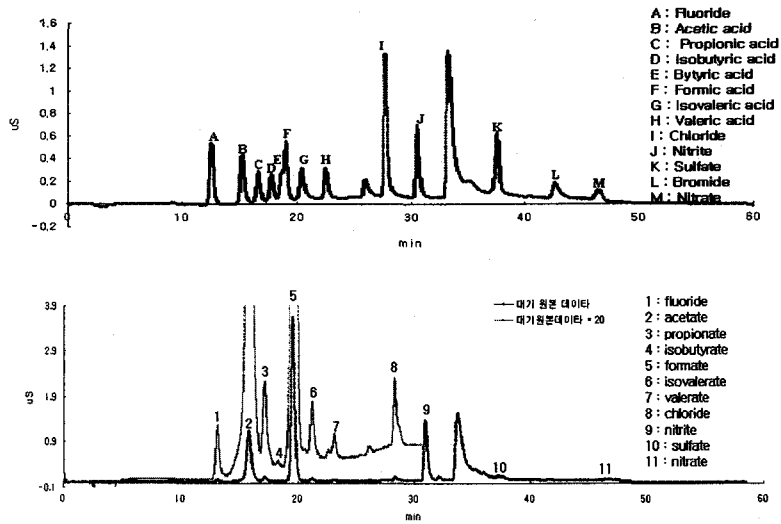
본 연구에서는 암모니아, 휘발성 아민, 알데히드류, 휘발성 무기산 분석에 유용한 확산 스크러버(Parallel Plate Diffusion Scrubber, PPDS), 이온 크로마토그래피 시스템(DX-500, Dionex Co. USA)를 이용하였다. 이 모든 장비는 Chronrol Co. Model CD-03 timer로 자동제어 하였으며 본 시스템은 60분 간격으로 휘발성 유기산 성분과 수용성 기체 성분을 실시간 분석하였다. 용리액과 표준용액의 제조, 흡수용액에 모두 비저항 값이 18M $\Omega$ 이상인 Mill-Q 정제수(초순수, Millipore사, USA)를 사용하였으며, 이온크로마토그래피 분석을 위해서 음이온의 용리액은 전자급 Potassium hydroxide.(J.T. Baker 45%)을 사용하였다. 표준용액으로 수용성 음이온 분석에는 Dionex 사의 anion-mix. 표준용액(Fluoride, Chloride, Nitrite, Bromide, Nitrate, Sulfate)을, 유기산 분석에는 Supelco 사의 Volatile free acid standard mix. 표준용액(Acetic Acid, Butyric Acid, Formic Acid, Heptanoic Acid, Hexanoic Acid, Isobutyric Acid, Isocaproic Acid, Isovaleric Acid, Propionic Acid, Valeric Acid)을 초순수에 물려 사용하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 대기 중에 미량으로 존재하는 C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> 휘발성 유기산 기체와 수용성 무기산 기체의 동시 분석법을 개발을 위해 실험을 하였다. 동시분석을 위해 PPDS의 흡수액과 기체 유속에 따른 흡수율 시험, IC의 칼럼 및 그 분리 조건 선택, 방해효과를 시험하여 이 방법의 성능을 최적화 하였다. 그리고 이를 서울대기분석에 적용시켜 보았다. 컬럼은 총 3가지 종류(AS4A-SC, AS10, AS11)를 이용하여 실험을 진행하였으며, 흡수액은 1mM 과산화수소와 초순수(DIW) 두 종류를 이용하여 실험을 진행하였다. 그리고 유기산 기체들은 수용성 무기산 기체에 비해 머무름 시간이 상대적으로 빠르므로 이들의 효율적

인 분리를 위해서 용리액 제조장치(Eluent Generator)로 이용하여 KOH의 농도를 조절하여 Gradient Elution 방식으로 실험을 진행하였다.

서울대기에 적용하여 얻은 크로마토그램은 아래 그림과 같다. 서울시 대기 중에는 유기산이 상당수 존재하며, 특히 formic acid와 acetic acid가 가장 많은 양으로 존재하였다. 특히 여름철에는 이들 유기산의 농도가 SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, HONO 등과 같은 무기산보다 많거나 거의 비슷한 양으로 존재하여, 서울시 대기를 산성화시키는 중요한 원인으로 보인다. 대기의 유속에 따른 흡수율의 변화 및 주요 유기산 이온의 시간에 따른 변화 등에 대해서도 발표할 예정이다.



### 참고 문헌

- 장인형 (2001) 「확산 포집-이온 크로마토그래피법에 의한 대기 중 미량 기체 정량에 관한 연구」, 연세대학교 대학원 박사학위논문
- F. Schuette; Y. S. Park and D. S. Lee (2004) Development of an Automated Monitoring System for Various Gas-Phase Organic Carbonyls in Ambient Air, Vol. 84