

Methyl yellow와 Methyl orange 지시약을 이용한 실내공기중의 포름알데히드 간이측정기에 대한 연구

A Study on a Passive Sampler for Indoor Formaldehyde Using Methyl Yellow and Methyl Orange Indicator

정 상 진* · 장 재 철

경기대학교 토목환경공학부 환경공학전공
(2004년 9월 22일 접수, 2004년 11월 29일 채택)

Sang Jin Jeong* and Jae Chul Jang

Department of Environmental Engineering, Kyonggi University

(Received 22 September 2004, accepted 29 November 2004)

Abstract

A passive sampler has been developed for measuring formaldehyde in air using methyl yellow and methyl orange indicator. It is based on the color change of the TLC plate on reaction with formaldehyde. TLC plates impregnated with three kinds of solutions containing methyl orange, methyl yellow, mixing of methyl yellow and methyl orange were shown rectilinear response to formaldehyde concentration at constant exposure time. The color change of impregnated TLC plate with criteria air pollution, such as NO₂, SO₂, CO, O₃, was investigated. The color change of TLC plate with O₃ is larger than other gases.

Key words : Air monitoring, Formaldehyde, Passive sampler, Color change

1. 서 론

포름알데히드(HCHO)는 발암성 자극성 화학종으로 작업장과 실내공기오염의 중요한 오염물이다. 세계보건기구(WHO)에서는 30분 평균농도를 0.08 ppm으로 설정하고 미국 산업 위생국(ACGIH)에서는 최대 노출 농도를 0.3 ppm으로 규정하고 있다. 국내에서는 다중이용시설공간에서 포름알데히드 농도를 30분 샘플링에서 0.09 ppm 이하로 정하는 등 실내공간

에서 포름알데히드 농도에 대한 관심이 고조되고 있는 실정이다(환경부, 2004). 따라서 대기 중 포름알데히드를 측정할 수 있는 방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

대기 중 포름알데히드를 측정하는 방법은 발색법과 화학적 유도체화법을 이용한 크로마토그래피법 그리고 분광법(spectroscopy) 등이 있다. 이들 중 광도법으로 측정하는 발색법에는 파라로자닐린법과 크로모트로프산법이 있으며, 화학적 유도체 방법을 사용하는 측정법에는 하이드라진(DNPH), 덴실 하이드라진(Dansyl Hydrazine, DNSH) 나이트로아로메틱 하이드라진(4-nitrophenylhydrazine; pNPH, 1-methyl

*Corresponding author
Tel : +82-(0)31-249-9734, E-mail : sjjung@kyonggi.ac.kr

-1-(2,4-dinitrophenyl-hydrazine; MDNPH), 벤조옥사디아졸(benzo-oxadiazole), 인덴(indane), 할로겐 아로메틱 화합물을 사용하는 방법 등이 있다(Vogel *et al.*, 2000). 대기 중 포름알데히드를 측정하는 분광법(spectroscopy)으로는 TDLAS(tunable diode laser absorption spectroscopy), FTIR(fourier transform infrared spectroscopy), DOAS(differential optical absorption spectroscopy) 등이 있다(Friedfeld and Fraser, 2000).

국내에서 대기 중 포름알데히드를 측정하는 방법에 대한 최근의 연구로는 황윤정 등(1996, 1998), 홍상범 등(2001)의 연구가 있다. 황윤정 등(1996)은 DNPH-실리카 카트리지로 시료를 포집하여 공중시설에서 포름알데히드를 포함한 카르보닐 화합물을 HPLC법으로 분석하였으며, 황윤정 등(1998)에서는 국내 대기오염공정시험법으로 지정된 크로모토르포산 분석법과 DNPH/HPLC 분석법을 비교 분석하였다. 홍상범 등(2001)은 pyrex coil-HPLC 분석법으로 포름알데히드를 측정하였다. 포름알데히드 측정을 위한 간이측정기를 사용한 예로는 Levin(1989), Grosjean and Williams II(1992) 등의 연구가 있다. Levin(1989)은 DNPH와 인산을 폴리스티렌 필터에 함침하여 시료를 포집하고 실험실에서 추출하여 분석하였다. Grosjean and Williams II(1992)는 DNPH를 코팅한 C₁₈ 카트리지에 포름알데히드를 포집하여 HPLC로 분석하였다.

이상의 문헌 고찰에서 알 수 있는 바와 같이 대부분의 과거 연구들은 모두 현장에서 시료를 채취하여 실험실에서 추출하여 확인하는 번거로운 작업을 거쳐야한다. 또한 이들 방법은 대부분 현장 시료 채취와 실험실에서 분석과정을 거치므로 분석시간과 경비가 많이 드는 작업이다.

본 연구에서는 분석시간과 경비의 측면에서 매우 경제적이고 간편하게 포름알데히드를 분석할 수 있는 방법을 개발하고자 한다. 색도 분석을 이용한 환경대기 중 포름알데히드 농도 측정기술은 최근에 개발되고 있는 방법으로 시약이 함침된 여지가 대기 중 포름알데히드와 반응함에 따라 변화되는 색도 변화를 색도의 관측 수치로 정량화하여 구할 수 있다. 이러한 색도 분석법은 대기 중 포름알데히드와 시약이 함침된 여지가 반응하여 색도가 변화하고 반응후 화학적 처리가 필요 없으며 결과를 신속히 확인할 수 있는 장점이 있는 반면 포름알데히드와 반응시간

이 있으므로 단기 농도를 측정하기는 곤란하다.

본 연구에서는 시약에 함침된 여지를 만들기 위하여 Nakono and Nagashima(1999)의 연구를 참고로 Methyl yellow와 Methyl orange 지시약이 포함된 용액을 제조하고 이들 용액을 TLC plate에 함침 하여 착색여지를 구성하고 실험실에서 챔버를 이용한 포름알데히드 노출실험을 통하여 포름알데히드와 색도 변화의 관계를 정량화 하였다. 또한 본 연구에서는 대기 중 공존하는 대기 오염물 중 기준성 오염물인 NO, O₃, CO, SO₂가 함침여지의 색도 변화에 미치는 영향에 대하여 실험하고, 착색여지의 장기간 보관에 대해서 관측하고 논의하였다.

본 연구가 수행되면 대기 중 포름알데히드를 측정할 수 있는 간편한 방법이 제시된다. 또한 색도법을 이용한 다른 대기 오염물의 측정 방법의 개발에 참고 자료로 활용될 것이다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험 장치

본 연구에서 개발하는 색도분석법은 착색여지에 함침된 시약이 대기 중 포름알데히드와 반응함에 따라 변화되는 색도 변화를 관측하여 포름알데히드 농도를 결정하는 방법이다. 본 연구에서는 포름알데히드 노출에 따른 색도 변화를 관측하기 위해서 포름알데히드 노출 챔버를 사용하여 색도 변화를 관측하였다.

그림 1에서는 본 연구에서 사용한 포름알데히드 노출을 위한 실험 장치의 구성도를 나타내었다. 실험 장치는 크게 공기공급 장치, 포름알데히드 발생장치, 여지 반응챔버로 구성된다. 포름알데히드 노출을 위한 챔버에 공급되는 포름알데히드 가스의 농도는 항온수조 내 포름알데히드 용액의 농도와 제로 회석공기 유량을 이용하여 조절하였다. 회석된 포름알데히드 가스가 튜브에 흡착되는 것을 방지하기 위하여 튜브를 80°C로 보온하였다. 포름알데히드 발생은 Sekine(2002)이 사용한 방법과 유사하게 항온수조 속에 포르말린 용액을 넣고 항온수조 온도를 25°C로 유지하였다. 회석 가스는 일반 대기 중의 공기를 흡입하여 실리카겔과 활성탄으로 전처리 하여 사용하였다. 반응 챔버에 들어가는 회석된 포름알데히드 가스의 유량은 2.5 L/min으로 하였다. 챔버 내 포름알데히드

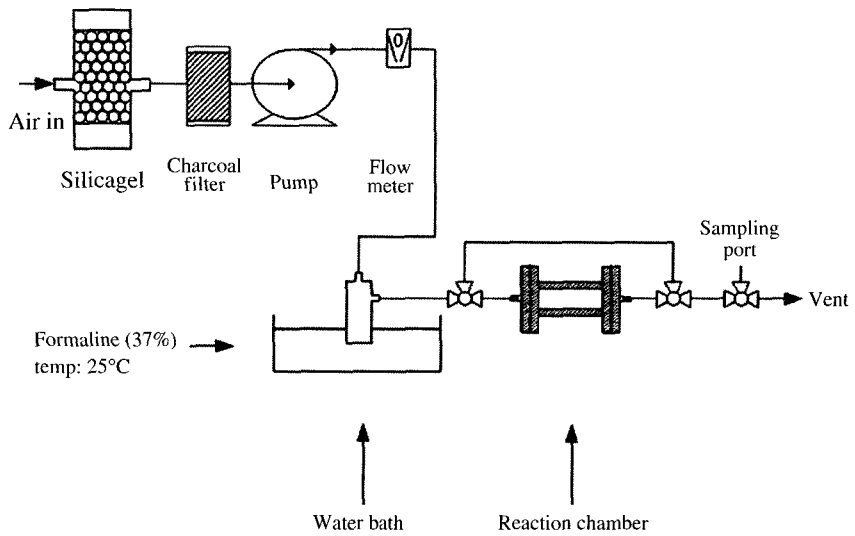


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system.

농도는 대기오염 공정시험법에 따라 크로모트로프산법을 이용하여 측정하였다.

2. 2 색도 분석을 위한 영상획득 장치와 영상 분석 장치

본 연구에서 포름알데히드 가스에 노출 후 색도가 변화된 필터의 영상 저장 및 분석을 하기 위하여 사용한 시스템은 1) 영상획득과 저장을 위한 상용 시스템으로 엠슨사의 스캐너 (Model : EPSON PERFECTI-ON 1250 Model, 1200 dpi)를 사용하였고, 2) 획득된 영상을 분석하기 위한 상용 프로그램으로 포토샵 6.0을 사용하였다. 색도 분석은 RGB (Red : 빨간색, Green : 녹색, Blue : 파란색) 색도 좌표계 값을 사용하였으며, 색도 분석을 위해 획득된 영상 중 가로×세로 50×50 Pixel을 취하여 평균색도를 구하였다.

2. 3 착색여지의 준비

포름알데히드에 의한 색도 변화를 관측하기 위한 지시약은 다양한 종류가 있다. 본 연구에서는 이들 중 다음의 6가지를 선택하여 테스트하고 사용가능성을 검토하였다. 검토에 사용된 6가지 착색시약은, 1) Purpald, 2) Phloroglucinol (1, 3, 5-Trihydroxybenzene), 3) MBTH (3-Methyl-2-benzothiazolinone hydrazone hydrochloride hydrate), 4) Methyl orange, 5) Methyl

yellow, 6) Mixing (Methyl orange와 Methyl yellow를 1:1로 혼합) 이다. 착색 필터는 정상진(2002)의 연구를 참고로 TLC plate를 사용하였다.

Quesenberry and Lee(1996)에 의하면 Purpald는 포름알데히드와 산화제(NaIO₄)와 반응하여 청색을 나타낸다. 그러나 이 방법은 포름알데히드와 Purpald가 먼저 반응한 후 산화제를 첨가해야 하므로 포름알데히드를 제외한 모든 시약이 함침된 필터를 먼저 제조한 후 포름알데히드에 노출해야 하는 본 연구에는 적합하지 않은 것으로 나타났다.

Phloroglucinol시약을 이용한 함침시약의 제조는 Gayathri and Balasubramanian(2001)에 따라 Phloroglucinol, Sodium Hydroxide 그리고 농황산을 넣어 제조하였다. 제조된 시약을 가로 8cm×세로 1.2cm로 잘라낸 필터(TLC plate)에 1분간 함침 시킨 후 40°C dry oven에 5분간 건조 한 후 건조 시킨 필터에 0.1% 포르말린 용액을 스폿팅 하였다. 실험 결과 착색용액에 함침 시킨 함침필터의 균일성이 매우 좋지 않았으며, 포름알데히드와의 반응도 매우 느리게 진행되었다.

MBTH(3-Methyl-2-benzothiazolinone hydrazone hydrochloride hydrate)를 이용한 함침시약은 Hauser & Cummins(1964)에 따라 0.05% MBTH 용액에 sulfamic acid와 ferric chloride(III)를 혼합하여 제조하였다. 그림 2는 MBTH를 지시약으로 하여 TLC plate 필터

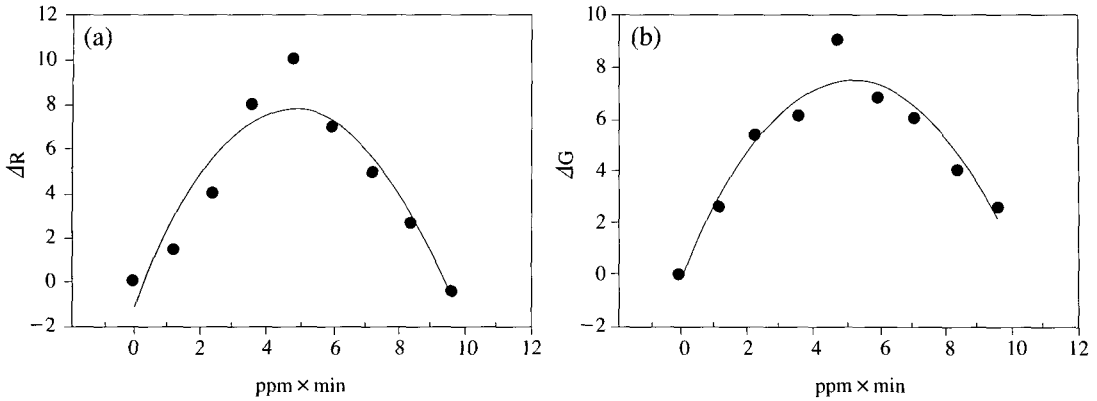


Fig. 2. Color change of TLC plate impregnated with MBTH. (a) Red color, (b) Green color.

에 1분간 함침 시킨 후 40°C dry oven에 5분간 건조 시킨 함침필터를 포름알데히드 가스에 노출시키기 전과 5시간 동안 노출 후의 Red, Green의 색도 변화를 나타내었다. 색도 분석은 포름알데히드에 30분간 노출시킨 후 실행 하였다. 그림에서 알 수 있듯이 단 기간에 선형 응답이 나타났으나 일정 시간이 지나면 응답성에 상관관계가 없었다.

Methyl orange와 Methyl yellow를 사용한 실험에서는 3가지 지시약 즉, Methyl orange, Methyl yellow, Mixing (Methyl yellow + Methyl orange 혼액)을 포함하고 있는 착색 용액에 TLC plate 필터를 1분간 함침 시킨 후 40°C dry oven에서 5분간 건조하였다. 건조된 TLC plate 필터는 착색 상태도 양호하였고 포름알데히드에 노출 시킨 후의 색도 변화 범위도 규칙적인 선형성을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 Methyl yellow와 Methyl orange, Methyl yellow와 Methyl orange 지시약을 포함하는 용액을 1 : 1로 혼합한 Mixing 3가지 지시약을 착색 시약으로 선별하였다.

2. 4 색도 변화 측정

지시약이 함침된 여지의 색도 변화를 관측하기 위하여 제작한 함침용액에 함침 시킨 필터를 포름알데히드 가스에 노출시키기 전에 스캐너(Model: EPSON PERFECTION 1250)를 이용하여 영상 획득하였다. 획득된 영상은 포토샵 6.0을 이용하여 초기의 색도 값을 저장하였다. 동일 여지를 포름알데히드에 노출한 후 스캐너로 영상획득을 하고 포토샵 6.0을 이용하여 변화된 색도를 저장하였다. 색도의 변화량은 식

(1)을 사용하여 ΔRGB 값으로 나타내었다.

$$\Delta RGB = \sqrt{\Delta R^2 + \Delta G^2 + \Delta B^2} \quad (1)$$

여기서 $\Delta R = R_s - R_i$ (R_s : 노출 후의 Red 값, R_i : 초기의 Red 값)이고, ΔG , ΔB 도 동일한 방법으로 계산하였다.

2. 5 실험 조건

표 1에서는 포름알데히드 노출 실험 동안 실험 챔버의 온도, 상대습도를 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 온도는 15°C에서 30°C에 걸치고, 상대습도는 25에서 80%로 비교적 넓은 범위를 나타내었다.

표 2에서는 희석 가스에 포함된 O_3 , SO_2 , CO 의 농도를 나타내었다.

Table 1. Experimental condition of HCHO chamber.

Experimental condition	Temp (°C)	Relative humidity
Range	15 ~ 30	25 ~ 80

Table 2. Concentration of experimental input gas (unit : ppm).

Input gas	CO	SO ₂	O ₃
Range	0.62 ~ 1.85	0.003 ~ 0.015	0.005 ~ 0.01

3. 실험결과 및 고찰

3. 1 포름알데히드 발생가스의 변화

포름알데히드 가스의 발생은 대기오염 공정시험법

에 나와 있는 포름알데히드 분석방법 중 크로모트로프산법에 있는 포름알데히드 표준용액제조 방법을 참조하여 발생시켰다. 발생된 포름알데히드 가스의 분석은 크로모트로프산법을 이용하여 분석하였다. 이때, 포름알데히드 가스는 포르말린 37% 수용액 (SIGMA-ALDRICH)을 사용하였고 농도 범위는 0.02 ppm~0.1 ppm까지 5가지 경우로 발생시켰다.

크로모트로프산법을 이용하여 농도를 분석할 때 포름알데히드 시료채취는 공기 포집기 (HANDY SAMPLER HS-7, KIMOTO)를 사용하였고 유량은 1 L/min으로 하였다. 농도는 흡광광도기기 (SPECTRONIC 20D, MILTON ROY)를 이용하여 구한 흡광도를 이용하여 식(2)에서 구하였다.

$$\text{포름알데히드 농도 (ppm)} = 5 \times A / A_s \times 1 / V_s \quad (2)$$

여기서 A는 분석용 발색 액의 흡광도, A_s는 표준발색액의 흡광도, V_s는 건조시료 가스량(L)을 나타낸다.

그림 3에서는 챔버내 포름알데히드 농도 변화를 보기 위하여 크로모트로프산법으로 측정된 포름알데히드 농도의 시간에 따른 농도 변화를 나타내었다. 챔버내 포름알데히드 농도는 평균 0.025 ppm에 대한 것으로 변화범위가 ±0.002 ppm으로 비교적 안정적임을 나타낸다.

표 3에서는 크로마트로핀산법으로 시료를 포집할 때 효율을 보기 위하여 임핀저를 2개 직렬로 연결한 경우 실험 결과를 나타내었다. 각 임핀저의 포집효율은 포집된 포름알데히드의 흡광도를 측정하여 정하였다. 표에서 알 수 있듯이 임핀저를 1개 사용하는 경우 포집 효율은 97% 정도로 나타났으며 임핀저를

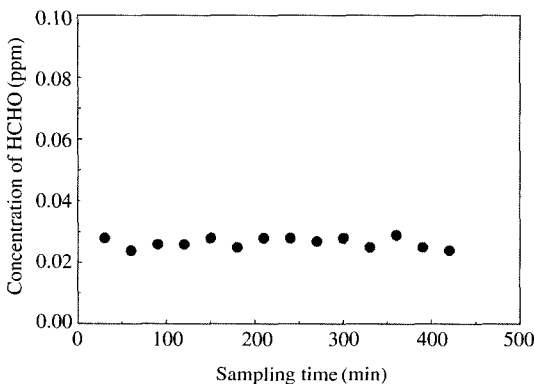


Fig. 3. Variation of HCHO gas in chamber.

Table 3. Formaldehyde collection efficiency of impingers.

Concentration (HCHO)	First stage	Second stage	Total
0.1 ppm	0.097 (97.1%)	0.003 (2.9%)	0.1 (100%)
0.104 ppm	0.101 (97.2%)	0.003 (2.8%)	0.104 (100%)
0.103 ppm	0.1 (97.2%)	0.003 (2.8%)	0.103 (100%)
0.104 ppm	0.1 (96.3%)	0.004 (3.7%)	0.104 (100%)
0.103 ppm	0.1 (97.2%)	0.003 (2.8%)	0.103 (100%)

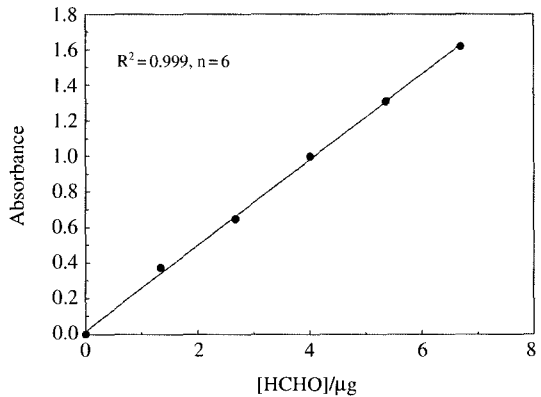
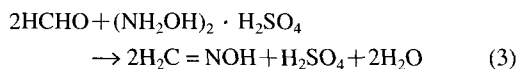


Fig. 4. Plot of the absorbance at 570 nm as a function of HCHO standard solution.

두 개 사용하는 경우 100%의 효율을 나타내었다. 그림 4에서는 포름알데히드 표준용액과 흡광도의 상관 관계를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 X축에 표시된 농도와 Y축의 흡광도 사이의 결정계수는 0.999로 높은 선형 관계를 나타내었다.

3. 2 착색시약의 응답 특성

암모니아와 관련된 몇 가지 화합물은 카르보닐기에 첨가되어 유도체를 형성한다. 이 원리는 알데히드와 케톤을 식별하는데 사용된다(이인규 등, 1993). 본 연구에서는 포름알데히드와 아민류가 결합하여 옥심이 형성되는 원리를 이용하였다. Nakono and Nagashima (1999)에 따르면 식 (3)에서와 같이 포름알데히드와 hydroxylamine sulfate가 반응하면 옥심 (oxime)과 황산으로 된다. 이때 유리된 황산은 지시약의 색도를 변화시킨다.



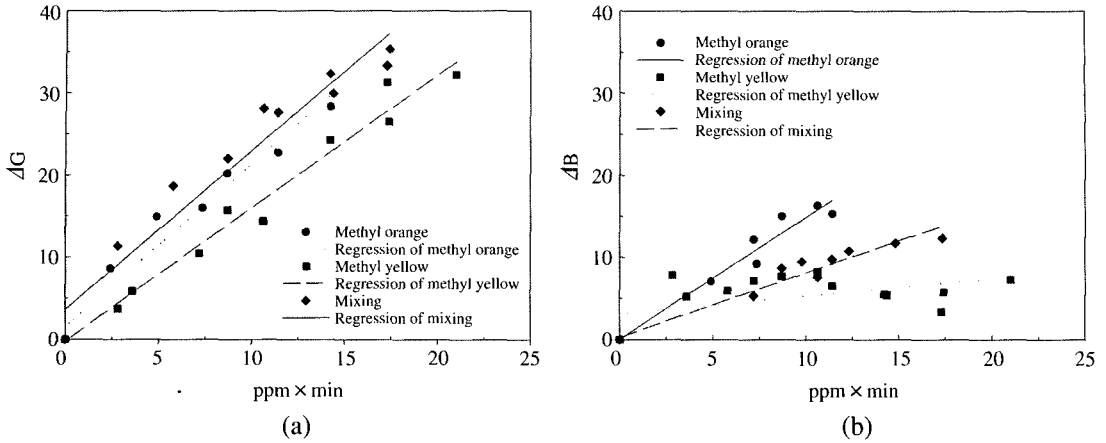


Fig. 5. Color response of TLC plate impregnated with 3 acid-base indicator (a) Green color, (b) Blue color.

Methyl yellow를 포함하는 착색시약은 hydroxylamine sulfate 1.0 g과 Methyl yellow 0.02 g을 증류수 6 mL에 녹이고, 그리세린 15 mL와 메탄올 79 mL를 넣어서 제조하였다. 착색여지는 제조된 착색시약에 폭 1.2 cm 길이 8 cm인 TLC plate를 함침하여 1분간 방치하였다. 1분간 방치 시킨 후 착색시약이 함침된 TLC plate를 40°C로 고정시킨 건조기에 5분간 건조시켰다. Methyl orange를 포함하는 착색시약은 hydroxylamine sulfate 1.0 g과 Methyl orange 0.029 g을 넣어 동일한 방법으로 착색여지를 제조하였다. 혼합착색시약은 위의 방법으로 제조한 Methyl yellow와 Methyl orange를 포함하는 착색시약을 1:1의 비율로 혼합하여 제조하였다.

그림 5에서는 3가지 지시약 Methyl orange, Methyl yellow, Mixing (Methyl yellow와 Methyl orange를 1:1로 혼합한 것)한 지시약을 포함하고 있는 착색용액에 함침 시킨 필터가 챔버 내에서 포름알데히드 가스와 반응하여 나타나는 색도 변화를 나타내었다. 그림에서 X축은 노출 농도와 노출 시간을 곱한 값을 나타내고 Y축은 식(1)에서 표시한 ΔG와 ΔB를 나타낸다.

그림 5의 (a)에서는 3가지 지시약에 대한 Green색의 색도 응답변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 전체적으로 3가지 지시약을 포함하고 있는 TLC plate는 Green값에 대하여 변화 패턴이 모두 선형성을 가지는 것으로 나타났다. 이들 중 응답 범

위가 가장 큰 것은 혼합액으로 ΔG가 0에서 35로 나타났으며 3가지 시약 중 Methyl yellow를 함침한 필터의 변색 범위가 가장 작은 것으로 나타났다.

그림 5의 (b)에서 알 수 있듯이 Blue 값에 대해서는 전체적으로 변색범위가 Green에 대한 것보다 작은 것으로 나타났다. 또한 Methyl orange와 Mixing 지시약에 함침된 여지의 노출에 대한 변색범위는 Methyl yellow의 변색 범위 보다 넓은 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 Methyl yellow 지시약이 Blue 값에 대해 초기반응이 너무 빨리 진행되는 것이 부분적인 이유로 생각된다.

그림 6에서는 본 연구에서 사용한 3가지 지시약을 포함하는 착색용액에 함침 시킨 각각의 필터에 전체 노출 농도(0.02에서 0.1 ppm 사이)에 대한 색도 변화 경향을 비교하기 위하여 나타낸 것이다. 이들 자료의 샘플링 시간은 30분이고, 추세선은 포름알데히드의 농도를 0.02~0.1 ppm 범위의 5단계로 하여 실험한 결과 자료를 이용하여 구하였다.

그림에서 X축에는 시간 × 포름알데히드로 표시되는 누적농도 값을 나타내었고 Y축에는 식(1)의 색도의 변화량 값(ΔRGB)을 나타내었다.

그림 6에서 알 수 있듯이 3가지 경우 모두 포름알데히드 가스와 반응하여 변화되는 색도의 변화범위는 거의 비슷한 범위를 나타내고 있다. Methyl orange 지시약을 포함하는 용액에 TLC plate 필터를 함침 시켜 사용하는 것은 포름알데히드 가스와 빠르

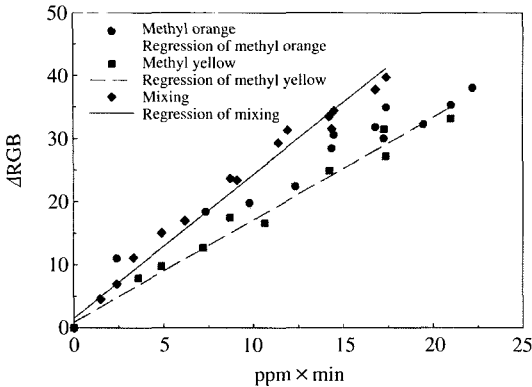


Fig. 6. Linear regression fits of TLC filter impregnated with 3 Acid-base indicator (Δ RGB color).

Table 4. Regression equation of 3 acid-base indicator.

Indicator	Regression equation	Correlation coefficient	Number of sample
Methyl yellow	$Y = 0.606X - 0.418$	0.991	20
Methyl orange	$Y = 0.566X - 0.859$	0.982	20
Mixing	$Y = 0.456X - 1.051$	0.984	20

게 반응하는 것으로 나타났다. 그러나 두 가지 지시약을 포함하는 용액을 1:1 비율로 섞어서 만든 용액에 TLC plate 필터를 함침 시켜 포름알데히드 가스에 노출시켰을 경우 반응속도나 색도 변화범위 오차 범위에 대해 다소 안정적인 것으로 나타났다.

표 4에는 3가지 착색시약을 사용하여 포름알데히드 농도에 따른 노출실험을 통해 도출된 회귀식과 상관계수를 나타내었다.

3.3 착색여지의 보관성

그림 7은 각각의 지시약을 포함하고 있는 착색용액에 함침 시킨 TLC plate 필터의 보관성을 보기 위하여 나타낸 것이다. 보관성을 검토하기 위하여 세 가지 지시약에 함침된 TLC plate 필터를 공기의 유출입을 억제하기 위하여 지퍼 백에 넣어 보관시킨 후 하루에 한 번씩 15일간 색도 변화를 관측하였다.

그림에서 알 수 있듯이 3가지 지시약 모두 보관기간이 증가할수록 색도 변화가 증대되는 경향을 나타내고 있다. 보관 초기 7일간 후의 Δ RGB는 5.7을 나타내며 이는 착색시약의 선형 변색범위(선형 변색범

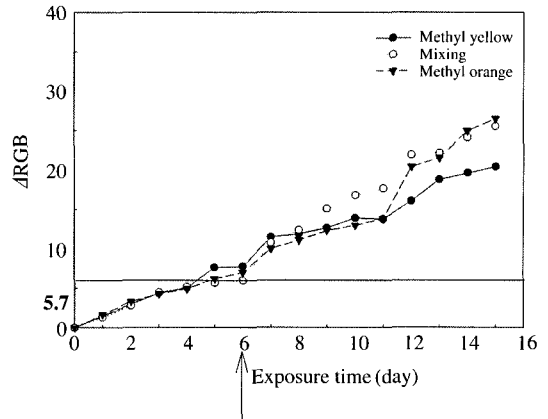


Fig. 7. Comparison of shelf life for three passive sampler.

위의 한계 Δ RGB = 40으로 할 경우)의 14%를 나타낸다.

3.4 함침여지의 기준성 오염물에 대한 반응성

표 5에서는 CO, SO₂, O₃, NO 등 4가지 기준성 오염물에 대한 영향을 보기 위하여 착색여지에 노출한 노출 농도를 나타내었다. 이들 농도는 대기 환경기준을 참고로 결정하였다.

Table 5. Experimental condition of interference gas (unit: ppm).

Interference gas	CO	SO ₂	O ₃	NO
Exposure range	5~20	0.02~0.1	0.02~0.08	0.02~0.1

그림 8은 표 5에서 나타낸 NO, CO, O₃, SO₂를 포름알데히드와 같은 농도에 노출될 때 착색여지의 색도 변화량(%)을 나타내었다. 그림에서 X축은 각 오염물질의 농도(노출시간 60분 기준)를 나타내고, Y축은 Methyl yellow와 Mixing 지시약을 포함하는 함침용액에 함침 시킨 필터와 포름알데히드와의 반응에 의한 색도의 변화와 기준성 오염물들에 대해 변화되는 색도의 변화를 나타낸 것이다. 막대그래프의 가장 아래쪽은 HCHO에 노출되었을 때의 색도 변화량을 나타낸 것이며, 다른 기준성 가스에 대한 변화량은 NO, CO, O₃, SO₂ 순서로 나타내었다. 그림에서

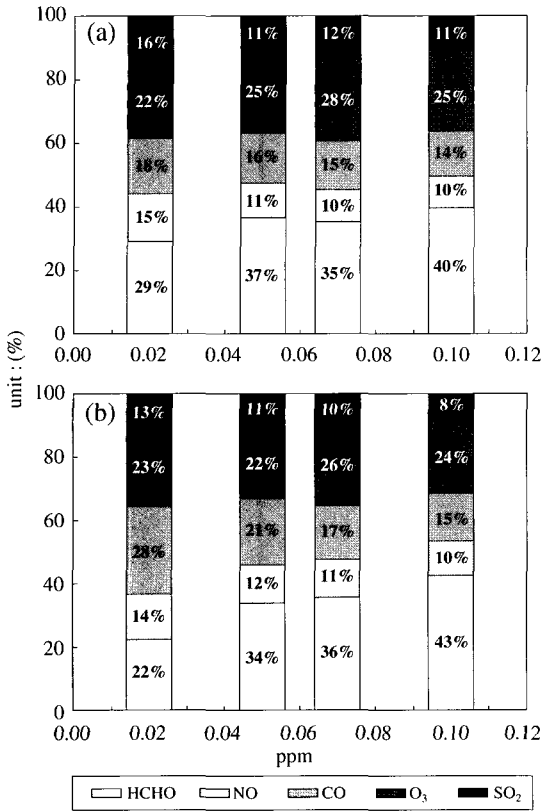


Fig. 8. The response of impregnated filter on various gases. (a) Mixing, (b) Methyl yellow.

CO의 농도는 노출농도에 0.01배한 값을 나타내었다.

그림 8의 (a)에는 Mixing 지시약을 포함하고 있는 함침용액에 함침시킨 TLC filter를 함침필터로 하여 노출 실험을 한 후의 선택적 반응성의 정도를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 저농도에서는 기준성 오염물질에 의한 변화가 크고 고농도 노출에서는 포름알데히드에 의한 색도 변화가 증가한다. 이와 같은 결과에서 포름알데히드의 농도가 0.1 ppm 이하의 저농도 보다는 0.1 ppm 이상의 고농도에서 포름알데히드와의 반응이 더 클 것으로 생각되어진다.

그림 8의 (b)에는 Methyl yellow 지시약을 포함하고 있는 함침용액에 함침시킨 TLC filter를 함침필터로 하여 노출 실험을 한 후의 선택적 반응성의 정도를 나타내었다. Methyl yellow 지시약 또한 혼합지시약에서와 같이 저농도에서는 기준성 오염물질에 의

한 색도 변화가 크고 고농도에서는 기준성오염물에 의한 색도 변화 비율이 감소하는 경향을 나타낸다. Mixing 지시약이나 Methyl yellow 지시약 모두 기준성 오염물질 중 O₃에 의하여 가장 높은 색도 변화를 나타내는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 본 연구에서 개발된 방법으로 포름알데히드를 정확히 측정하기 위해서는 간섭가스에 대한 전 처리에 관한 연구가 보완되어야 함을 의미한다.

4. 결 론

포름알데히드 간이 측정기 제작을 위한 Methyl yellow와 Methyl orange 지시약을 이용하여 제조한 착색여지의 포름알데히드 노출에 따른 색도 변화와 기준성 오염물질에 의한 색도변화를 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Methyl yellow는 포름알데히드와의 반응에 의한 색의 변화 중 Red, Green 값의 변화는 일정한 상관성을 가지고 안정적으로 변화하지만 Blue값의 변화는 상관성이 없는 것으로 나타났다. Methyl orange는 포름알데히드와의 반응에 의한 색의 변화 중 Red, Green, Blue값의 변화에 있어 모두 일정한 상관성을 가지는 것으로 나타났다. 하지만 포름알데히드와의 반응속도가 빠른 것으로 나타났다. Methyl yellow와 Methyl orange를 1 : 1로 혼합한 Mixing 용액은 Methyl yellow의 반응속도의 안정성과 Methyl orange의 Red, Green, Blue값 모두 일정한 상관관계를 가지는 특성을 갖는 것으로 나타났다.

제조된 필터의 보관성을 알아보기 위해 3가지 지시약을 사용한 함침용액을 사용하여 필터를 제조하여 보관하였을 경우 7일간은 본 실험에서 사용한 필터의 총 색도 변화범위의 14% 내의 변화를 가지는 것으로 나타났다. 이 이후로는 비교적 큰 폭으로 변화되어 15일간의 보관기간의 색도변화는 Methyl yellow 색도변화 ($\Delta RGB = 20$), Mixing 색도변화 ($\Delta RGB = 25$), Methyl orange 색도변화 ($\Delta RGB = 30$)로 나타났다. 이와 같은 결과는 Methyl yellow와 Methyl orange를 함침한 착색여지를 포름알데히드 간이측정기로 사용할 때 대기 중 노출을 방지하기 위한 보관성에 주의해야함을 의미한다.

대기중 기준성 오염물질(NO, CO, O₃, SO₂) 화학종들

에 대한 함침필터의 반응성을 알아보기 위한 실험에서는 함침필터가 기준성 오염물질이 저농도 (0.02 ppm)에서는 색도변화를 많이 나타내지만 고농도 (0.1 ppm)로 갈수록 기준성 오염물질에 의한 색도 변화는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 기준성 오염물질 중 O₃에 의한 색도 변화가 가장 큰 것으로 나타났다.

앞으로의 연구과제로는 안정성 있는 포름알데히드 간이측정기의 제작을 위해서 1) Methyl yellow나 Mixing한 지시약의 보관성이 매우 짧은 단기간(7일)인 것에 착안하여 장기간 안정적으로 보관할 수 있는 새로운 시약을 발굴 하는 작업과 2) 이들을 이용한 현장 테스트 작업이 필요하고, 3) 기준성 오염물질과 포름알데히드의 복합 노출에서 일어날 간섭현상에 대한 차후 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 2003학년도 경기대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

이인규, 김정환, 노영희, 신대현, 윤성화, 조인호, 하현준 (1993) 유기화학, 회중당, 704.
 정상진 (2002) 오존 간이측정기에 대한 연구(I)-필터의 민감도, 한국 대기환경학회지, 18(5), 383-391.
 환경부 (2004) 다중 이용시설등의 실내공기질 관리법령.
 황윤정, 박상곤, 백성욱 (1996) 대기 중 카르보닐화합물의 농도 측정-분석 방법의 평가와 실제에의 적용, 한국 대기보전학회지, 12(2), 199-209

황윤정, 박상곤, 백성욱 (1998) 공기 중 포름알데히드 측정을 위한 크로모트로핀산법과 DNPH/HPLC방법의 비교·평가, 한국대기보전학회지, 14(3), 519-524.
 홍상범, 정용국, 이재훈, 김민영, 여인학 (2001) 대기 중 HCHO의 측정을 위한 pyrex coil-HPLC법에 관한 연구, 한국대기환경학회 2001 추계학술대회 논문집, 33-334.
 Fieldfield, S. and M. Fraser (2000) Field intercomparison of novel optical sensor for formaldehyde quantification, Geophysical Research Letters, 27(14), 2093-2096.
 Gayathri, N. and N. Balasubramanian (2001) Determination of Formaldehyde in Effluents of Electroless Plating Baths Metal Finishing, Pollution control, November, 2001, 33-36.
 Grosjean, D. and E.L. Williams II (1992) A passive sampler for airborne formaldehyde, Atmospheric Environment, 26(16), 2923-2928.
 Hauser, T.R. and R.L. Cummins (1964) Increasing Sensitivity of Aliphatic Aldehydes in Air, Anal. Chem., 36, 679-681.
 Levin, J., R. Lindahl, and K. Andersson (1989) Monitoring of Parts-Per-Billion Levels of Formaldehyde Using a Diffusive Sampler, JAPCA, 39, 44-47.
 Nakano, N. and K. Nagashima (1999) An automatic monitor of formaldehyde in air by a monitoring tape method, J. Environ. Monit., 1, 255-258.
 Quesenberry, M.S. and Y.C. Lee (1996) A Rapid Formaldehyde Assay Using p urpald Reagent : Application under Periodation Conditions, Anal. Biochem., 234, 50-55.
 Sekine, Y. (2002) Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature, Atmospheric Environment 36, 5543-5547.