

PA33) GC-Luminol을 이용한 PAN 측정 연구

GC-Luminol Analysis of Atmospheric Peroxyacetyl nitrate(PAN)

장유운 · 윤시영¹⁾ · 김성희¹⁾ · 이강웅¹⁾

한-중남미녹색융합센터, ¹⁾한국의국어대학교 환경학과

1. 서 론

대기의 PAN을 측정하기 위한 방법으로는 GC-ECD(Electron Capture Detector) 검출기 사용이 일반적이며, 감도가 높고 검출한계도 수 ppt로 평가되고 있다. 일반적인 GC 측정법과 같이 수분과 산소에 민감하고 프레온과 같은 할로젠 화합물로 인하여 농도 측정에 방해받을 수 있다.

PAN은 NO₂를 저장할 수 있는 능력이 있어서 바람의 영향으로 다른 지역에서 O₃의 전구물질로 역할을 할 수 있다. 따라서 상층의 PAN 농도를 분석하기 위해서는 장비가 경량화 되어야 하며, 현재의 40~50분이 소요되는 GC-ECD 측정법보다 높은 해상도를 갖는 새로운 방법을 적용하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 2분 이내의 분석이 가능케 하기 위하여, 이동성이 좋은 GC-Luminol을 이용한 NO₂와 PAN의 동시 측정방법을 적용한 시스템을 개발하였다.

2. 연구 방법

GC-Luminol을 이용하여 NO₂와 PAN 성분을 측정하기 위해서는 표 1과 같이 화학발광을 위한 Luminol과 방해물질의 영향을 배제하기 위한 성분들을 이용하여 Eluent를 제조할 수 있다. 시료의 NO₂와 PAN은 캐필러리 칼럼을 통하여 분리되어서 이 루미놀 용액과 반응하면 화학발광의 결과로서 425 nm의 복사선을 순간적으로 방출하게 된다.

대기 시료를 분석하는 시간은 Carrier gas의 이동속도와 칼럼의 길이에 따라 1~2분 정도 소요되기 때문에 기존의 GC-ECD보다 향상된 분석 해상도를 나타낼 수 있다. GC-Luminol 측정 방법은 액상의 Eluent를 이용하기 때문에 기체와 Eluent의 반응이 효율적으로 발생할 수 있도록 반응셀을 제작하여야 한다. 본 연구에서는 대기 시료와 Eluent의 반응 면적을 향상하고 일정한 반응을 유도하기 위하여 반응면에 나일론 필터를 장착하여 화학반응으로 인한 발광 효과를 증가시키도록 하였다.

Table 1. Eluent 용액 제조법(source: Gaffney et al., 1998).

시약	농도
Luminol (5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione)	$1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{M}$
Na ₂ SO ₃	0.01~0.1 M
tert-butyl alcohol	0.05%
NaOH	0.05 M

3. 결과 및 고찰

PAN 측정은 화학발광을 이용하기 때문에 측정 장비의 내부는 PMT를 중심으로 밀폐하도록 제작하였다. 또한 PAN은 열에 민감한 특성 때문에 장비 내부에 환기 장치를 통하여 온도가 일정하게 유지되도록 하였다. Eluent의 유입과 유출은 장기간 PAN 관측 시 교체를 해 주어야 하기 때문에 PAN 측정 장비 외부에 설치함으로써 빛에 대한 민감성을 감소하였다. 그림 1은 PAN 기기의 내부의 장치 구성도를 나타낸 것이다.

PAN 장비의 가장 중요한 구성은 반응셀이다. 기체와 액체가 반응하는 곳이기 때문에 누수 현상이 발생할 수 있고, 따라서 고가의 PMT의 성능을 감소시키고 파손시킬 염려가 있다. 본 연구에서는 Eluent의 누수 방지를 위하여 반응면 주위로 O 링을 장착하였으며, PMT 보호를 위해서 반응면에 유리 덮개를 설치하였다. PAN 반응면에는 2개의 유입구와 1개의 유출구를 설치하였다. 유입구는 칼럼에서 분리되는 시료가 캐리어 가스로 운반되어 유입하는 곳이고 나머지 유입구는 루미놀 Eluent가 유입되는 곳이다. 나일론 필터가 장착된 반응면에서 화학 발광 반응이 끝나면, Eluent는 유출구로 배출할 수 있도록 하였다. 유입구와 유출구는 대기 시료와 루미놀 용액의 반응 시간을 향상시키기 위하여 반대 방향에 위치시켰다.

PMT, 밸브, 2개의 유량계를 제어하기 위하여 NI 제품의 Serial Communicator와 연결하였다. PAN 장비의 실행을 위하여 Labview를 이용한 전용 소프트웨어를 개발하였으며, NO₂와 PAN 성분이 실시간으로 측정되는 결과를 그림 2에 나타내었다. 측정된 결과의 크로마토그램은 왼쪽의 화면에 표시하도록 하였으며, x축의 시간 제어는 사용자가 운영할 수 있도록 하였다. 또한 프로그램 화면의 우측에는 측정 결과가 표로 표현되고 있으며, retention time, peak width, peak area가 표시된다.

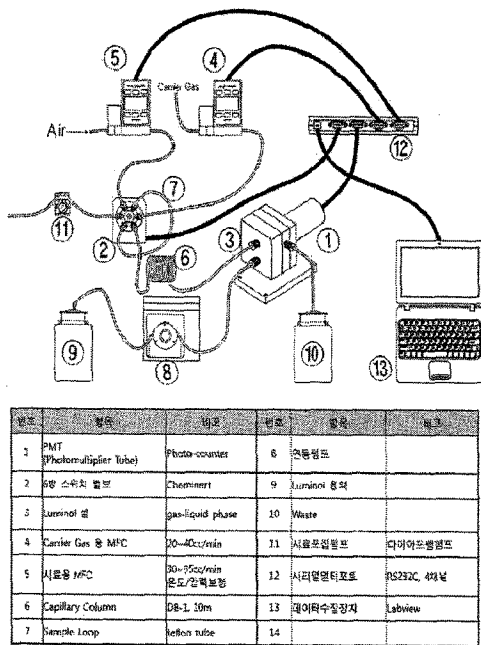


Fig. 1. Diagram of PAN System.

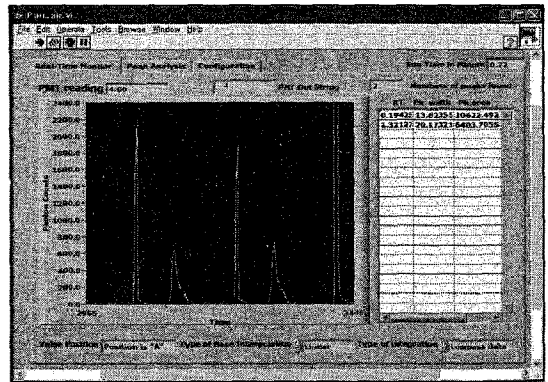


Fig. 2. The result of PAN Standard.

참고 문헌

- Gaffney, J.S., R.M. Bornick, Y.-H. Chen, and N.A. Marley (1998) Capillary gas chromatographic analysis of nitrogen dioxide and pans with luminol chemiluminescent detection, *Atmospheric Environment*, 32, 1445-1454.
- Jacob, D.J. (2000) Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmospheric Environment*, 34, 2131-2159.
- Logan, J.A., M.J. Prather, S.C. Wofsy, and M.B. McElroy (1981) Tropospheric Chemistry: A global perspective, *Journal of Geophysical Research*, 86, 7210-7254.