

Ion Chromatography를 利用한 排出 Gas중 窒素酸化物과 黃酸化物의 定量에 관한 研究

許恒祿・全在植・趙基燦・尹重燮・趙錫柱
林栽榮・申道澈・鄭好珍・申正植・李圭南

Study on Determination of NO_x and SO_x in Exhaust Gas by Ion Chromatography

Hang-Rok Heo, Jae-Sik Jeon, Gi-Chan Cho, Joong-Sup Yun
Seog-Ju Cho, Jae-Young Lim, Do-Chul Shin, Ho-Jin Jeong

Jung-Sik Shin and Kyu-Nam Lee

= Abstract =

In order to investigate the effect of detector on determination of NO_x and SO_x in exhaust gases by ion Chromatography, it was examined as absorption (deionized water) and detection effect of 210nm UV detector and conductivity.

The results were as follows;

1. The analytical data of NO_x and SO_x in municipal refuse incineration exhaust gases by the present method were in fair agreement with those obtained by Zn-reduction method and Acid-basic titration method, respectively.
2. When the absorption solution is the deionized water, the determination of nitrogen oxides and sulfur oxides by both detector was resulted good resolution without any inhibition.

序 論

大氣를 汚染시키는 物質을 形態的으로 粒子狀物質과 가스狀物質로 區分할 수 있으며, 氣體狀物質은 그 自體가 汚染物質이 됨과 同時 粒子狀物質이나 다른 가스狀物質을 運搬하기 때문에 더욱 重要한 意味를 갖는다고 볼 수 있다^{1,2)}.

가스狀 汚染物質은 黃酸化物(SO_x), 一酸化炭素

(CO), 窒素酸化物(NO_x), Ammonia(NH₃) 및 Methane(CH₄) 等과 같이 人爲的發生源에서 또는 自然發生的으로 生成되는 物質의 경우도 있다. 이들 중 黃酸化物과 窒素酸化物에 대한 人體, 生態系被害程度 및 物性에 관한 研究는 比較的 활발히 進行되어 왔다고 할 수 있다³⁻⁶⁾.

黃酸化物은 주로 燃料 中의 硫黃含有物質의 燃燒過程에서 酸化되어 大氣中으로 排出되어 大氣를 汚染시키고 있으며 窒素酸化物은 주로 都市地域에서 自動車 및

Boiler 等에서도 많이排出되고, 燃燒操作이 高溫일수록 增加되어 炭化水素等과 反應하여 光化學스모그發生의 原因이 되는 것으로 알려져 있다⁷⁻⁹⁾. 특히 清淨燃料로 알려진 天然gas 使用時에도 窒素酸化物이 問題가 되고 있다¹⁰⁾.

여러 大氣汚染物質 中 그 影響이 크고 比較的 汚染源이 많은 이 두 汚染物質系列의 管理를 위해서는 正確한 濃度測定이 重要하며 現在 排氣gas 中 黃酸化物의 测定方法으로는 沈澱適定法(Arsenazo III Method), 中和適定法(Acid-basic titration Method)이, 窒素酸化物의 测定方法으로는 亞鉛還元나프틸에틸렌디아민法(Zinc reduction naphthyl ethylene diamine Method)과 폐놀디설폰산法(phenol disulfonic acid Method)이 大氣污染公定試驗法¹¹⁾으로 規定되어 施行되고 있다. 그러나 黃酸化物의 實驗方法에서는 實際로 分析時間의 소요가 比較的 많으며, 窒素酸化物에 대한 實驗方法에서도 實務에서 分析時間이 많이 소요되고 試驗操作이 複雜하며 亞鉛粉末의 種類 및 添加量이 分析值에 影響을 많이 주므로 亞鉛粉末의 添加量과 混合條件을 항상一定하게 해주어야 하는 번거로움이 따른다¹²⁾.

이에 本研究에서는 降水物, 河川水中 이온成分의 定量-定性分析에 既存 且 水質污染公定試驗法¹³⁾에서도 Ion Chromatography(I.C)法이 採擇되고 있으며, 排出ガス 中 黃酸化物과 窒素酸化物의 경우에도 완벽하게 吸收할 수 있다면 Ion Chromatography法을 導入 前處理 없이도 簡便하고 迅速하게 試料中에 含有된 여리 이온을 同時に ppb水準까지도 正確히 测定할 수 있다는 점에 着眼하여 Ion Chromatography法을 導入 比較分析한結果를 제시하여 배출ガ스 중 窒素酸化物 및 黃酸化物의 分析에 Ion Chromatography法을 導入할 수 있는지의 與否를 調査하였다.

實驗 方法

1. 器具 및 裝置

試料採取器具는 Fig. 1에서와 같이吸引pump, 保溫材, 容量 20ml 및 100ml 注射筒을 使用했다.

Ion Chromatography 裝置는 Ion Chromatography(Module(LCM3) USA Dionex사)를 使用했으며 이때 檢出器는 conductivity detector와 variable wavelength detector를 直列로 連結했으며 각각에 spectra phsics data jet integrator와 varian 4270 integrator

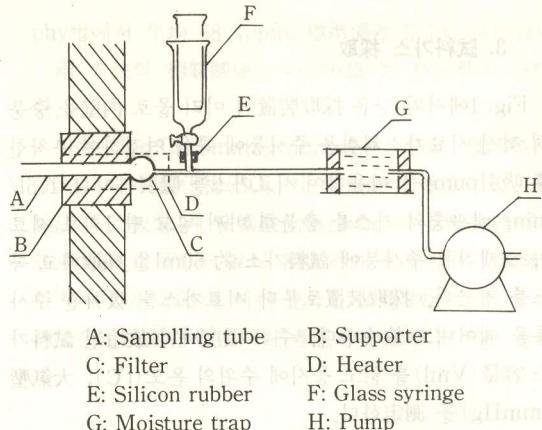


Fig. 1. Schematic diagram of sampling apparatus.

를 附着했고 음이온분석 Column Ion Pac AS9(4mm), 保護Column AG9(4mm), 化學的 suppressor(AMMS) 및 50μl sample loop 및 spectrophotometer (DU spectrophotometer BECKMAN 사제)를 使用했다¹⁴⁾.

2. 試藥 및 製造

大氣污染公定試驗方法에 의한 窒素酸化物 및 黃酸化物測定을 위한 試藥은 각각 亞鉛還元나프틸에틸렌디아민法(Zinc reduction naphthyl ethylene diamine Method)에서와 같이 중류수를 사용하였고, 中和適定法(Acid-basic titration Method)에서와 같이 산화수소수(1+9) 용액을 사용하였다.

Ion Chromatography에 쓰이는 溶離液이나 standard solution, regenerant solution을 만드는데 사용되는 물은 반드시 17.8MΩ 이상의 Type I Reagent grade 脫이온수^{15,16)}를 사용했으며 NO₃⁻ 및 SO₄²⁻ 이온의 1000mg/l 標準溶液은 105°C에서 30분간 乾燥한 特級試藥 질산나트륨(NaNO₃) 1.3710g, 황산나트륨(Na₂SO₄) 1.479g을 물에 녹여 각각 1l로 하였으며 아질산이온(NO₂⁻)의 1000mg/l 標準溶液은 황산데시케타에서恒量한 아질산나트륨(NaNO₂) 1,4900g을 물에 녹여 1l로 하였다.

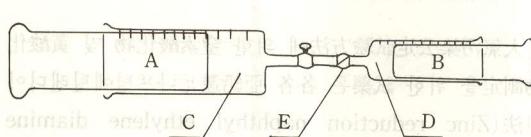
溶離液은 200mM NaHCO₃ 및 250mM Na₂CO₃을 調製하기 위하여 NaHCO₃ 16.8g과 Na₂CO₃ 26.5g을 물에 녹여 1l로 하였으며 사용시 100倍 稀釋하여 0.22μm membrane filter로 濾過하여 사용하였다.

再生試液은 진한 황산 2.8ml를 물로 混合 4l로 하여 0.025N H₂SO₄을 만들어 사용하였다.

3. 試料ガス採取

Fig. 1에서와 같은採取裝置에 미리 물로 내壁을 충분히 적신 시료가스채취용 주사통에 콕을 연결하여 부착한 후吸引pump를 이용하여 시료가스를吸引하여 (1-1.5l/min) 배관중의 가스를 충분히 바꿔 넣고 단 1회로 시료가스 채취용 주사통에試料ガス約 50ml를採取하고 콕크를 잠근다. 採取裝置로부터 시료가스를吸引한 주사통을 떼어내고 放冷한다. 주위 溫度까지 放冷된 試料ガス容量(Vml)를 읽고 동시에 주위의 온도(t°C), 大氣壓(mmHg)을 测定한다.

다음에 酸素 30ml를吸引하고 콕크를 잠근다. 이것에吸收液이 들어있는 주사통(容量 20ml)을 Fig. 2와 같이連結해서吸收液 20ml를注入한 다음 콕크를 잠근 후 주사통을 떼어낸다. 이것을 약 1분以上 심하게 흔들어 섞고 黃酸化物과 窒素酸化物을酸化吸收시킨 다음 25ml mess flask에 옮기고 주사통 内壁을 본래의吸收液으로 씻어 옮겨 標線까지 채워 分析用試料溶液으로 한다.



A: Sampling syringe, B: Syring for absorption solution
C: Sample gas, D: Absorption solution
E: Silicon rubber tube

Fig. 2. Diagram of sampling absorption syringe.

4. 分析方法

Pump, 각 檢出器에 電源을 넣고 傳導度檢出器 cell을 켜고, UV檢出器의 電源을 넣은 다음 檢出器의 full scale을 傳導度檢出器는 10μS, UV檢出器는 0.1AUFS로調整하고 20여분간 平衡을 시킨 후 檢出器의 offset을 zero로 하였다.

한편 suppressor의 再生試液流速은 2.5~3.0ml/min, 溶離液의 flow rate은 2.0ml/min로維持되도록 하였다.

檢量線作成은 標準陰이온을注入하고 나서 Column에서 分離溶出되는 이온의正確한 retention time을測定하고 傳導度檢出器에連結된 Integrator는 Table 2와 같이 NO₂⁻, NO₃⁻ 및 SO₄²⁻, UV檢出器에連結된

Integrator에는 Table 3과 같이 NO₂⁻와 NO₃⁻의濃度를 0.25~8.0ml/l를段階적으로 입력시키고順序에 따라输入된濃度의標準溶液을 50μl의試料量을Injector를통하여注入하였다.

試料의分析은試料를 0.22μm membrane filter로濾過한 다음 10ml syringe를 사용하여 50μl의sample loop가완전히 씻기도록 0.5ml 이상의試料를注入하였다. load에서 injection mode로 switching한 다음 마지막 SO₄²⁻의 peak가나온 다음檢出器의 signal이base line으로떨어져安定된 후에 다음試料를注入하였다. 또한 대기오염 공정시험법에 따라 황산화물과 질소산화물의 시험방법을 병행하여 비교하였다.

5. 定量

試料ガス의採取量은 다음式에 의하여標準狀態(0°C, 760mmHg)로환산한다.

$$Vs = Va \times \frac{273}{273 + tf} \times \frac{Pa + Pnf}{760}$$

여기에서 Vs는 檢査시료가스채취량(l), Va는 시료채취량(l), tf는 Pf를 측정하였을 때의 온도(°C), Pnf는 tf에 있어서의 포화수증기압(mmHg), Pa는 대기압(mmHg)이다.

窒素酸化物과黃酸化物은Integrator로부터 구한 아질산이온, 질산이온 및 황산이온의 농도(mg/l)를 다음과같이 공기에대한 백만분율(PPMV)로환산하여계산한다.

* NO_x(NO₂로서)

$$\text{ppmV} = \left(\text{NO}_2^-(\text{mg/l}) \times \frac{22.4\text{ml}}{46\text{mg}} \right) + \left(\text{NO}_3^-(\text{mg/l}) \times \frac{46(\text{NO}_2)}{64(\text{NO}_3)} \times \frac{22.4\text{ml}}{64\text{mg}} \right) \times 0.025 \times \frac{1}{Vs} \times 10^3$$

* SO_x(SO₂로서)

$$\text{ppmV} = \text{SO}_4^{2-}(\text{mg/l}) \times \frac{64(\text{SO}_2)}{96(\text{SO}_4)} \times \frac{22.4\text{ml}}{64\text{mg}} \times 0.025 \times \frac{1}{Vs} \times 10^3$$

結果 및 考察

우리나라大氣污染公定試驗方法에서 窒素酸化物測定

方法 중 主試驗法인 亞鉛還元나프틸에칠렌디아민법에서 試料ガス의 吸收液은 물을 使用하고 있다. 이 방법은 一酸化窒素ガス를 二酸化窒素로 酸化시키고 이것은 $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ 혹은 $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3$ 와 같이 窒酸과 亞窒酸으로 물에 吸收되는 것으로 알려져 있다¹⁷⁾. 黃酸化物은 물과 反應하여 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$, $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ 와 같이 反應하며 과산화수소수가 있는 경우 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ 로 쉽게 反應하는 것으로 알려져 있다¹⁸⁾.

배출가스 중 窒素酸化物과 黃酸化物 測定結果 Table 1에서 나타난 바와 같이 Ion Chromatography에 의한 窒素酸化物이 平均 161.6ppm으로 이것은 아질산이온으로 計算된 結果值가 115.6ppm이고 질산이온으로 計算된 結果值 45.4ppm의 合算值이다.

Table 1. Comparison of methods for NO_x and SO_x in municipal refuse incineration exhaust gas.
(unit : ppm)

Replicate Analysis	Zn-NEDA Methods	Acid-basic titration M.	Ion Chromatography Methods			
			NO_x	SO_x	NO_x	NO_2
1	161	71	159	111	48	69
2	165	70	163	120	43	70
3	160	68	161	117	44	65
4	159	69	160	109	51	71
5	163	73	162	121	41	72
mean	161.6	70.2	161.0	115.8	45.4	69.4
	r=0.7878	r=0.7023				
Standard Deviation	2.40	1.92	1.58	5.36	4.00	2.70

窒素酸化物이 물에 녹으면 아질산이온과 질산이온으로 되는 것으로 알려져 있으며 Saltzman은 이산화질소가 아질산이온으로의 ($\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^-$) 轉換率은 0.72로 報告¹⁹⁾한 바 있으며 本 實驗에서 蒸溜水를 吸收液으로 했을 경우 약 71%가 아질산이온으로 檢出되었음을 보여주고 있는 것과 거의一致하고 있다.

이러한 結果는 藤村一郎等²⁰⁾과도 거의一致한 結果를 보였다.

Ion Chromatography法과 亞鉛還元나프틸에틸렌디아민法과의 相關關係($r=0.7878$)로 良好하게 나타났다. 黃酸化物은 中和適定法으로 測定한 結果 平均 70.2 ppm, 標準偏差 1.92로 나타났고, Ion Chromatogra-

phy法에서 平均 68.4ppm, 標準偏差 3.7로 나타났다.

兩 方法의 相關關係($r=0.7023$)는 良好하게 나타났다.

이에 Ion Chromatography法에 의한 窒素酸化物(NO_x)과 黃酸化物(SO_x)의 定量法이 大氣污染公定試驗法과 比較할 때 窒素酸化物(NO_x)과 黃酸化物(SO_x)을 同時定量하면서 보다 簡便하고 迅速하게 定量할 수 있기에 차후 本法에 대한 充分한 研究 檢討을 거쳐 大氣污染公定試驗法에 채택이 考慮되어야 할 것으로 생각한다.

結論

Ion Chromatography를 이용하여 排出ガス중 窒素酸化物과 黃酸化物의 定量에서 吸收液으로 蒸溜水를 사용하여 檢出器로 210nm 紫外線 檢出器와 전기전도도 检출기를 直列로 연결하여 定量分析한 결과는 다음과 같았다.

1. 排出ガス 중 窒素酸化物을 물을 吸收液으로 하여 Ion Chromatography法과 亞鉛還元나프틸에틸렌디아민法과 比較한 結果 相關關係가 0.7878로 나타났고 黃酸化物을 中和適定法과 比較한 結果 相關關係가 0.7023으로 거의一致함을 보여주었다.

2. 吸收液으로 蒸溜水만을 使用하였을 때에는 兩 檢出器에서 妨害因子 없이 同等한 吸收效果를 얻을 수 있었다.

参考文獻

- 趙光明. “大氣污染”, 清門閣, Seoul, 7-1(1992).
- 童宗仁 大氣污染과 防止技術, 新光出版社, Seoul, 223(1987).
- Shy, C.M., J.P. Creason, M.E. Pearlman, K.E. McClain, F.B. Benson and M.M. Young, “The Chattanooga school study: Effect of community Exposure to Nitrogen Dioxide”, J. Air pollution control Assoc., 20 : 539 (1972).
- Stanley E. Manahan, “Environmental Chemistry”, Boston: Willard Grant Press, (1979).
- Eugene P. Odum “Ecology and endangered Life -Support systems” U.S.A (1989).
- Paolo Zannetti “Air Pollution Modeling” CA. 6 (1990).
- Robinson, E. and C.E. Moser, “Global Gaseous Pol-

- lutant Emission and Removal Mechanisms Proc.", in Second International Clean Air Congress Washington, D.C. (1970).
- JEROME GREYSON, "Carbon, Nitrogen and Sulfur pollutants and their Determination in Air and Water", New York: M. Dekker, 102 (1990).
 - Jozef M. Pacyna, Steinar Larssen and Arne Semb, "European SURVEY FOR NOX Emissions with EMPHASIS ON EASTERN EUROPE", Atmospheric Environment, 25A (2) : 425 (1991).
 - 金潤信 "室內空氣污染(二氧化硫を中心으로)" 環境管理人聯合會報, 5(51) : 6 (1991).
 - 環境處 "大氣污染公定試驗法" 環境處告示 第91-73, 74號, p. 172 (1991).
 - 李敏熙, "環境污染公定試驗法解說(大氣分野)", 新光出版社, p. 247 (1985).
 - 環境處, "水質污染公定試驗法", 環境處告示 第91-85號, p. 102 (1991).
14. 嚴石源, 朴聖培, "Ion Chromatography에 의한 地表水中의 亞硫酸性 및 硫酸性窒素의 定量分析", 大韓環境工學會誌, 10(3) : 81 (1988).
15. 藤井敏昭, イオンクロマトグラフィによる排ガス中窒素酸化物, 硫黄酸化物及び塩化水素の迅速定量法, 分析化學, 31 : 677 (1982).
16. "ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS", 11(1) : 1193 (1992).
17. "Standard Method" For the Examination of water and wastewater 17th 1080A 1-56, American Public Health Association, Washington (1989).
18. 荒木 峻外 2人 編輯, "環境科學辭典", 大日本印刷(株), p. 35 (1985).
19. 朴勝祚, "大氣污染物調查方法", 東和技術, Seoul, p. 91 (1989).
20. 藤村一郎, 澤田嗣郎, 窒素酸化物 定量, 分析化學, 39 : 415 (1990).

論文摘要

1991년 7월 6일 ~ 1992년 6월 25일까지, 韓國大氣環境研究所는 대기 중에 있는 아연과 철의 양을 측정하기 위해 Ion Chromatography를 사용한 분석법을 개발하였다. 이 연구는 아연과 철의 양을 정밀하게 측정하는 데 있어 Ion Chromatography가 유용한 도구로 활용될 수 있는지를 확인하는 목적으로 수행되었다. Ion Chromatography는 아연과 철의 양을 정밀하게 측정하는 데 있어 Ion Chromatography가 유용한 도구로 활용될 수 있는지를 확인하는 목적으로 수행되었다. Ion Chromatography는 아연과 철의 양을 정밀하게 측정하는 데 있어 Ion Chromatography가 유용한 도구로 활용될 수 있는지를 확인하는 목적으로 수행되었다. Ion Chromatography는 아연과 철의 양을 정밀하게 측정하는 데 있어 Ion Chromatography가 유용한 도구로 활용될 수 있는지를 확인하는 목적으로 수행되었다.

Ion Chromatography는 아연과 철의 양을 정밀하게 측정하는 데 있어 Ion Chromatography가 유용한 도구로 활용될 수 있는지를 확인하는 목적으로 수행되었다. Ion Chromatography는 아연과 철의 양을 정밀하게 측정하는 데 있어 Ion Chromatography가 유용한 도구로 활용될 수 있는지를 확인하는 목적으로 수행되었다. Ion Chromatography는 아연과 철의 양을 정밀하게 측정하는 데 있어 Ion Chromatography가 유용한 도구로 활용될 수 있는지를 확인하는 목적으로 수행되었다. Ion Chromatography는 아연과 철의 양을 정밀하게 측정하는 데 있어 Ion Chromatography가 유용한 도구로 활용될 수 있는지를 확인하는 목적으로 수행되었다.