1999 춘계 심포지움 초청논문
한국환경분석학회지 제 2권(제 2호) 99~113, 1999
J. of the Korea Society for Environmental Analysis

온라인 모니터링 시스템의 의한 대기환경오염물질 자동측정분석

김 민 영
서울특별시보건환경연구원

1. 서 론

환경대기질 상시 측정의 목적은 종래의 환경기준적합여부 판정과 요일, 계절 변동상황 그리고 장기적인 경년 변동상황을 파악하는 것에서 최근에는 예·경보체제와 함께 긴급시 대책은 물론이고 상시 측정망에서 얻은 데이터를 처리하여 환경영향평가와 도시계획, 토지계획, 수송기관의 설치계획 등 시책입안 및 시책실시 후의 평가 등 환경보전계획 등의 입안에 기초자료를 취득하는 데 중점을 두는 추세이기 때문에 실시간대에서 신속·정확한 데이터의 확보가 필요한 것이다.

외국에서의 대기오염자동측정기 역사는 약 45년 정도이나 우리나라에서는 1973년 서울지역의 4 개소(남산, 양남동, 광화문, 동대문 등)에 처음 설치운영하였으니 거의 30여년 가까이 되는 것으로 평가할 수 있다. 당시에는 질소산화물, 이산화황, 산화제 등의 측정은 흡수액을 사용하는 습식법이 주류를 이루었다.

대기오염물질의 환경기준판정을 위한 측정방법이 규정[1]되어 있어 이것에 따라서 상시 측정감시가 이루어지고 있다. 전술한 바와 같이 과거 환경대기용의 자동측정기는, 일산화탄소, 부유입자상물질을 제외하고는, 흡수액에 시료대기를 접촉하여, 그 반응으로부터 측정하는 방식, 즉 습식법이라고도 불리고 있는 방법을 많이 사용하여 왔다.

그러나 대기오염공정시험방법에서 환경대기용의 측정기로서 흡수액을 쓰지 않고 가스 상태 그대로 측정하는 방식, 소위 건식법이라고 말하는 방법이 규격화되었으며, 환경대기의 연속측정에 대응하기 위한, 감도, 안정성 등에 관한 실증이나 여러가지 시험보고가 축적되어, 이미 완전한 실용화가 확립되어 있다. 더우기 지구규모적 대기오염물질조사의 측정평기기 국제적으로도 필요하게 되어 가는 것을 고려하여, 자외선형광법 이산화황, 화학발광법 질소산화물, 및 자외선흡수법 오존과 화학발광법 오존의 각 자동측정기의 실용화가 이미 달성되어 이른바 습식법을 앞서고 있는 실정이다.

또, 이들 측정기의 눈금교정에 쓰는 표준 가스의 공급이 아직 충분하지 않으므로, 환경대기측정의 정밀도 향상을 위해서는, 안정한 저농도 표준가스의 확보 및 공급과 국가표준과의 소급성(traceability)확보체제가 중요한 일로 평가된다.

2. 환경기준 설정항목과 측정법

우리나라의 환경기준은 환경정책기본법 제 10조 규정에 의하여 국민의 건강을 보호하고 쾌적한 환경을 조성하기 위하여 환경기준을 설정하여야 하며, 환경여건의 변화에 따라 그 적정성이 유지되도록 하여야 하는 것으로 되어 있다.

Table 1은 국가환경기준과 서울시 지역환경기준 그리고 측정방법을 요약해 놓은 것이다. 탄화수소는 1995년 1월 1일부로 삭제하였다.

3. 대기질 자동측정망의 설치현황

1998년 12월 기준으로 전국에 설치운영관리중인 대기오염측정소는 총 143 개소로서 이중 환경부에서 관리중인 곳이 101 개소, 지방자치단체에서 관리하고 있는 측정소는 42 개소이다(Table 2, Table 3 참조). 최근에는 도시지역의 대기오염측정소는 지방자치단체의 관심이 증대됨에 따라 지방자치단체가 직접 운영하는 측정소가 점차 확충되는 경향을 보이고 있다.

Table 1. 대기환경기준과 측정방법

항 목		국 가 기 준	서울시 기준	측 정 방 법
아황산가스 (SO_2)	연간평균치	0.03ppm이하	0.01ppm이하	자외선형광법 (Pulse UV fluorescence method)
	24시간평균치	0.14ppm이하	0.04ppm이하	
	1시간평균치	0.25ppm이하	0.12ppm이하	
일산화탄소 (CO)	8시간평균치	9ppm이하	9ppm이하	비분산적외선분석법 (Non-dispersive infrared method)
	1시간평균치	25ppm이하	25ppm이하	
이산화질소 (NO_2)	연간평균치	0.05ppm이하	0.04ppm이하	화학발광법 (Chemiluminescent method)
	24시간평균치	0.08ppm이하	0.07ppm이하	
	1시간평균치	0.15ppm이하	0.14ppm이하	
먼지 총먼지 (TSP)	연간평균치	150$\mu g/m^3$이하	-	베타선흡수법 (β-ray absorption method) 고용량공기포집법 (High volume air sampler method)
	24시간평균치	300$\mu g/m^3$이하		
먼지 미세먼지 (PM_{10})	연간평균치	80$\mu g/m^3$이하	60$\mu g/m^3$이하	베타선흡수법 (β-ray absorption method)
	24시간평균치	150$\mu g/m^3$이하	120$\mu g/m^3$이하	
오존 (O_3)	8시간평균치	0.06ppm이하	0.06ppm이하	자외선광도법 (UV photometric method)
	1시간평균치	0.10ppm이하	0.10ppm이하	
납 (Pb)	3개월평균치	1.5$\mu g/m^3$이하	1.0$\mu g/m^3$이하	원자흡광광도법 (Atomic absorption spectrophotometry)

비고
1. 1시간, 8시간, 24시간의 평균치는 연간3회이상 그 기준을 초과하여서는 아니된다.
2. 총먼지는 2000년 12월 31일 삭제 예정임
3. 국가기준 '94. 1. 1부터 시행, 서울시 기준은 서울특별시조례 제3462호 ('98. 3. 10)제정공포
4. 미세먼지와 CO는 95년 1월 1일부터 시행

4. 교정용 가스발생장치

대기오염측정범위는 매우 넓고 측정에 대한 요구도 매우 다양하다. 그러나 환경에 관한 모든 연구분야는 서로 연관되어 있기 때문에 동일한 오염물질을 다른 방법으로 측정한 경우에 이 측정치 사이에 차이가 크게 나타난다면 측정 자체는 아무런 의미가 없게 된다.

측정법은 그 자체가 "표준 잣대"와 같은 것으로 절대정량법 이외에는 반드시 "눈금매김"을 시행치 않으면 안 된다. 이것이 교정(calibration)이다.

여기서도 측정원리는 여러 가지가 있는데다 미량측정인 점 등에서 현재는 각각의 측정법에 적합한 간편한 교정법이 쓰이고 있다. 예를 들면 용액전도율 방식의 SO_2 측정기나 Saltzman 흡광도방식의 NOx 측정기는 오염물질을 그대로 용액에 흡수시켜 그의 흡수액 중의 이온농도를 측정하는 원리이기 때문에 교정은 표준이온농도용액에 의하여 진행된다. 이같은 교정법을 정적교정(static calibration)[3]이라 부르고 있다. 이 방법은 그 측정법 자체에는 유용하지만 측정원리가 다를 경우 당연히 사용이 불가능하게 된다. 서로 다른 측정원리 사이에 데이터 차이가 발생할 우려가 많다. 이에 대하여 측정대상인 오염물질을 환경농도에 맞도록 조성하여 인공적으로 합성발생시켜 이를 써서 교정을 행하면 측정원리가 다르더라도 동일척도로서 교정이 가능하게 된다. 엄밀하게는 간섭성분의 문제 등이 없지는 않으나 정적 교정법보다도 일반적이며 traceability 확보도 용이하게 된다. 이것이 바로 동적교정법(dynamic calibration)[4]이며 여러 측정법에서 사용되는 간편한 정적교정간의 교차교정을 한다는 의미에서도 중요한 교정법이라 할 수 있다.

그러나 측정대상인 오염물질농도는 지극히 미량

Table 2. 전국 대기질자동 측정망 설치·운영현황[2](1998. 12. 31 기준)

구 분	국가측정소수	지자체 측정소수	측 정 항 목*
대기질 자동측정망 (49개시 143개소)	101개소	지자체 42개소	SO_2, NOx, O_3, TSP(PM_{10}), CO(HC) (BTEX) WD, WS, Temp, Hum, UV
산성우측정망 (49개시 96개소)	자동56개소 수동10개소	산림청65개소 기상청 9개소 지자체29개소	pH, 강수량, 전기전도도
중금속측정망 (12개시 40개소)	35개소	지자체 4개소	Pb, Cd, Cr, Cu, Mn, Fe, Ni
장거리이동오염물질측정망 (6개시군 6개소)	6개소		SO_2, NOx, O_3, TSP(PM_{10}, $PM_{2.5}$), CO, (CFCs)
자동차배출가스측정망(7개시 16개소)	11개소	지자체 5개소	NOx, O_3, CO, HC(PM_{10}, SO_2), WD, WS, Temp, Hum, UV

* 괄호내는 일부측정소에만 설치

Table 3. 대기질자동측정망 설치현황(1998. 12. 기준)

구 분	계	설 치 지 점	
		환 경 부	지 방 자 치 단 체
서 울	30	시청앞, 길음동, 불광동, 마포, 면목동, 신실동, 문래동, 대치동, 관악산, 잠실동	한남동, 구의동, 성수동, 쌍문동, 구로동, 오류동, 반포동, 화곡동, 방이동, 남가좌동, 이화동, 번동, 상계동, 신정동, 시흥동, 사당동, 천호동, 남산(고공&저공), 북한산소귀고개
부 산	9	광복동, 신평동, 감전동, 덕천동, 범천동, 대연동, 동삼동, 연산동, 재송동	-
대 구	6	삼덕동, 이현동, 대명동, 복현동, 노원동, 만촌동	-
광 주	4	농성동, 두암동, 송정동	충금동
대 전	3	대흥동, 읍내동, 구성동	-
인 천	10	구월동, 부평동, 숭의동	만석동, 연희동, 계양동, 신흥동, 논현동, 석남동, 송해면
울 산	9	성남동, 개운동, 여천동, 야음동, 상남리, 화산리, 원산리	신정동, 덕신리
경 기	24	(수원)신풍동, 우만동, (안양)호계동, 안양동, 부림동 (성남)단대동, 성남동, 신기동 (광명)철산동, (안산)고잔동, 원시동, 본오동, (의정부)의정부동, (부천)심곡동, 내동, 상1동, (과천)별양동, (시흥)정왕동, (의왕)오전동, (평택)신평동, (구리)수택동, (군포)당동, (고양)행신동	(수원)우만동, (군포)당동
강 원	6	(원주)학성동, 명륜동, (춘천)조원동, (강릉)옥천동	(춘천)효자동, (동해)천곡동
충 북	4	(청주)송정동, 내덕동, (충주)충인동, (제청)서부동	-
충 남	3	(천안)원성동, (서산)동문동, 독곶리	-
경 북	9	(구미)공단동, 원평동, 형곡동, (김천)평화동, (경주)성건동, (포항)장흥동, 죽도동, 대도동, (안동)남문동	-
경 남	10	(창원)가음정동, 명서동, 웅남동, (마산)봉암동, 회원동, (진해)경화동, (진주)상봉동, (김해)동상동	(진주)대안동, 상평동
전 북	7	(군산)중앙로, 개정동, 소룡동, (익산)남중동, (전주)팔복동, 효자동	(전주)경원동
전 남	8	(목포)용당동, (여천)삼일동, 월내동,(광양)중동, 태인동, (영암)나불리, (여수)광무동, (순천)장천동	-
제 주	1	(제주)이도동	-
계	143	101개소	42개소

이므로 이를 재현하는 동적교정용 표준가스의 조제는 여러 가지 난관이 있게 마련이다.

교정용 가스발생장치에는 분석장치의 교정에 사용되는 표준가스 발생장치. 표준가스 농도분할장치(희석장치, 혼합장치), 제로가스 발생장치 등이 있다.

4.1. 표준가스 발생장치

표준가스 발생장치에는 유량비혼합법,[5] 용적비혼합법,[6] 확산관법,[7] 화학반응법,[8] 광화학반응법[9]에 의한 방법이 있다.

4.1.1. 유량비 혼합법

원료가스와 희석가스의 유량을 각각 정확히 계측, 조정하여 유량비에 의해 혼합하는 방식이다. 각각의 가스유량의 계측, 조정은 모세관 유량계나 float형 면적유량계(플로우미터 혹은 로타미터), 질량 유량계(MFC)가 사용되고 있다. Fig. 1은 모세관 유량계와 질량유량계를 사용한 장치의 구성예이다.

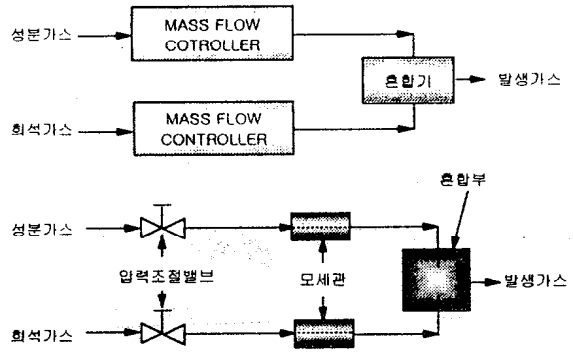


Fig. 1. 표준가스발생장치의 구성(유량비혼합법).

4.1.2. 용적비 혼합법

혼합펌프나 회전밸브를 써서 원료가스와 희석가스의 혼합비를 조정하는 방식이다.

4.1.3. 확산관법(permeation tube method)

확산관을 일정온도로 유지, 관벽 또는 막에서 침투 기화하는 원료가스를 유량조절된 희석가스 중에 혼합하는 방법이다. SO_2, NO_2, H_2S 등 230여 가지의 확산관이 제조 판매[10]되고 있다. 확산관의 중량감소율에서 NO_2 발생율을 구하는 시험과 교정용 NO_2의 제조에 쓰이는 장치를 Fig. 2에 나타내었다.

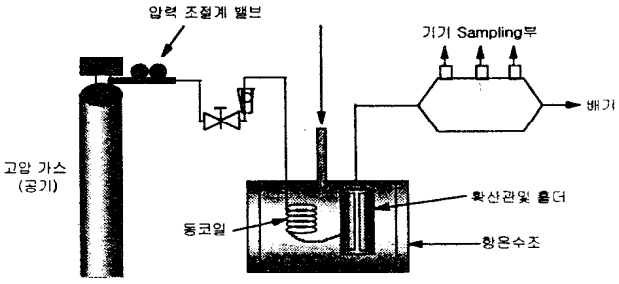


Fig. 2. 표준가스발생장치의 구성(확산관법).

4.1.4. 화학반응법

원료가스전부 또는 일부를 화학반응시키면서 표준가스를 얻는 방법이다. 이 방법을 이용한 장치로서는 기상적정법(gas phase titration)에 의한 NO, NO_2, O_3 발생장치[11] 등이 있다. GPT 법에 의한 장치의 구성예는 Fig. 3과 같다.

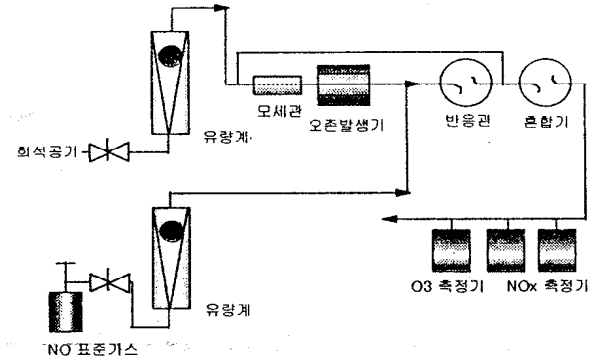


Fig. 3. 표준가스발생장치의 구성(화학반응법).

4.1.5 광화학반응법

희석가스에 수은등(수은방전램프)에 의한 자외선을 조사하여 희석가스의 일부를 광화학 반응시켜 표준가스를 얻는 방법이다. 오존발생에 사용되고 있으며 Fig. 4는 광화학 반응법에 의한 오존발생장치의 구성예이다.

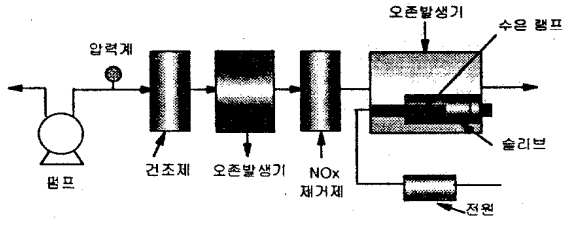


Fig. 4. 표준가스발생장치의 구성(광화학반응법).

4.2. 제로가스 발생장치

대기를 정제하여 제로가스나 희석용가스를 얻는 장치로서 일반적으로 대기 중의 불순물을 촉매를 이용하여 가열 또는 오존으로 산화한 후 분자 체 등의 흡착제를 통하여 정제하는 방법이다. Fig. 5는 제로가스 조제장치의 구성예이다.

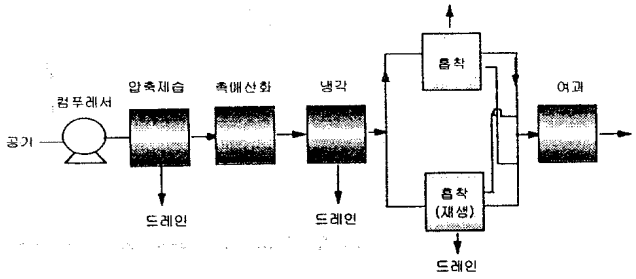


Fig. 5. ZERO GAS조제장치의 구성 예.

4.3. 측정기용 순수

측정기기의 흡수액이나 등가액의 조제 또는 탄화수소측정기나 BTX 측정기의 수소발생기에 사용되는 순수는 이온교환수를 사용하는 것으로 되어 있다. 이온교환수의 제조는 이온교환수지법에 의존하고 있으나 현재는 원수가 오염된 경우가 많으므로 이온교환장치를 통과한 정제법만으로는 전도율 1 ㎲/㎝ (20℃)이하의 순수를 얻기가 쉽지 않다. 예를 들면 SO_2의 흡수액이나 질소산화물 측정기용 산화액의 조제용 순수, 수소발생기용의 순수 등을 얻기가 어려우므로 유기물의 영향도 발생한다. 따라서 이러한 순도의 순수를 얻기 위하여는 증류법, 역침투법 등 기타 정제법과 조합하여 제조할 필요가 있다. 이들 정제법을 조합한 장치가 상품화되어 있으나 원수의 수질에 맞는 장치를 선택할 필요가 있다.

4.3.1. 역침투법-이온교환수지법(또는 역침투법-증류법)

역침투법은 무기이온이나 유기물질을 제거할 수는 있으나 이온교환수지법이나 증류법에 비하여 제거율이 낮다. 때문에 이온교환수지법의 전단부에 설치하여 이온교환수지의 이온교환능력저하를 막는 전처리장치로서 이용한다.

4.3.2. 이온교환수지법-증류법(또는 증류법-이온교환수지법)

총유기탄소가 많이 함유된 원수의 경우에는 이온교환수지법으로 충분히 제거하기가 곤란하므로 증류법을 조합시킨 장치가 바람직하다. 이러한 정제법으로 얻은 탈이온 증류수는 흡수액 조제용으로 적합하다.

적어도 4.3.1과 4.3.2의 방법으로 조제한 순수를 사용하지 않으면 안된다.

ASTM의 순수품질기준[12]은 Table 4와 같다.

Table 4. 시약급 순수의 품위(ASTM)

품위	최소성분함유 (㎎/ℓ)	최고전도율 (㎲/㎝, 25℃)	비저항 (㏁, ㎝, 25℃)	pH	$KMnO_4$ 차색유지시간 (분)
Ⅰ형	0.1	0.06	16.67	-	60
Ⅱ형	0.1	1.0	1.0	-	60
Ⅲ형	1.0	1.0	1.0	6.2-7.5	10
Ⅳ형	2.0	5.0	0.2	5.0-8.0	10

5. 대기질 종합감시 시스템

우리나라는 이같이 여러 가지 대기질 측정기와 telemeter를 각각으로 접속연결하여 측정망을 구축하여 왔다. 그러나 최근에는 건식측정기가 주류를 이루고 이러한 건식측정장치와 데이터 수집장치를 접속하는 대기질 종합감시시스템이 하나의 측정소를 이루는 것으로 되어 있다.

기본구성은

① 데이타수집제어장치
② 각 항목측정부
③ 교정장치
④ 시료채취장치
⑤ 기상인자 측정부

각 측정파트는 유니트화되어 일정규격의 rack에 수납되어 있다. 이들 건식 측정기의 측정법은 아래와 같다.

SO_2 : 자외선 형광법
NO_x : 화학발광법
O_3 : 자외선흡수법
CO : NDIR법

HC : FID-GC법

SPM : β선 흡수법

이상의 측정장치는 SPM(PM_{10})이외에는 기본적으로 연속측정방식이다. 과거의 건식방식의 측정기는 표준가스에 의하여 동적교정을 하기 위하여 오염물질을 연속적으로 측정할 수 있지 않으면 맞추기가 어려웠다. 물론 습식법의 측정기(1시간 batch 방식)에서도 동적 교정을 할 수 없는 것은 아니지만 조정에 많은 시간이 소요되므로 비실용적이다. 습식방식에서 통상의 교정은 등가액으로 불리는 표준액을 써서 정적교정을 행하고 있다.

시스템 전체를 총괄하고 있는 데이터 수집제어장치가 있지만 이 장치는 각 측정기에서 측정치를 수집하는 기능만 있는 것이 아니고 자동교정이나 고장진단 등의 역할을 맡고 있다. 장치의 표시기에는 각 측정항목의 1분평균치기 표시되고 1시간평균치는 3.5인치 플로피 디스크와 프린터에서 기록된다. 플로피 디스크 드라이버는 2세트이어서 사용중 드라이버가 고장난 경우에도 다른 하나가 그 기능을 대신하도록 되어있다. 시스템의 다른 하나의 큰 특징은 telemeter의 디지틀화 대응이다. 종래의 측정소에서는 개개의 측정기와 telemeter가 아날로그 신호로 접속되어 있다. 어떤 방법에 의해 정확하게 조정된 측정기도 측정기측의 데이터와 telemeter에서 수신한 수치 사이에 일치하지 않는 현상이 자주 일어난다. 예를 들면 SO_2의 경우 1~1000 ppb의 측정 범위에서 측정치가 5 ppb인 경우 측정기의 아날로그 출력은 5 ㎷로 되지만, telemeter와의 사이에서 +2 ㎷의 오차가 생기면 환경관리 전산센터에서 수신한 수치는 7 ppb로 된다. 0~1000 ㎷의 출력 범위에서 보면 겨우 0.2%의 오차이지만 농도값만을 보면 의외의 큰 차이가 된다. 기존의 장치는 많은 범위를 채용하고 있어 일단 오차를 줄이고는 있으나 근본적으로 어느 정도 오차를 피할 수 없게 되어 있다. 이에 대하여 서울시의 시스템은 디지틀 출력으로 telemeter와 접속되어 있어 이런 종류의 오차는 발생되지 않는다. 또한 데이터 수집 제어장치가 자동교정시 디지틀 값으로 제로 및 스판을 기억하여 이를 바탕으로 농도연산을 하고 있으므로 시스템 내에서도 오차요인을 배제하고 있다. 최근 아날로그 신호로서는 PC, 무선전화 등 고주파 발생기의 잡음 발생원이 증가하는 경향이 있으므로 이같은 의미에서도 디지틀화는 필수적인 사항으로 생각된다.

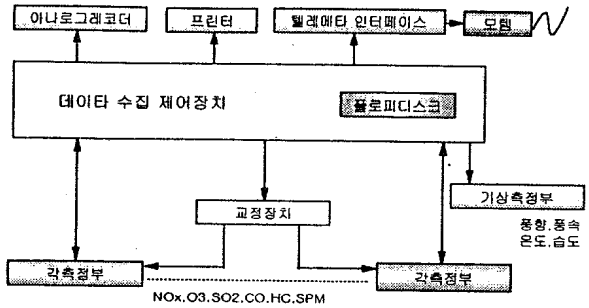


Fig. 6. 대기질 종합 측정 시스템의 구성도.

5.1. 부유입자상물질 자동측정기

5.1.1. 개요

부유입자상물질은, 대기중에 부유하는 입경 10 μm 이하의 입자상물질이며, 표준측정법은 10 μm를 넘는 입자를 cut하는 분립장치를 장착한 low volume air sampler를 이용하여, 유량 20 ℓ/min로서 흡인하여, 여과지상에 포집한 입자상물질을 온도 20℃ 상대습도 50%의 조건하에서 항량으로 하여, 포집량과 흡인대기량으로부터 중량농도를 구하는 방법[13]이다.

그러나 이러한 측정법으로는 환경기준이 정하고 있는 부유입자상 물질농도의 1시간값을 측정할 수가 없기 때문에, 질량농도 측정법으로서 베타선흡수법이 환경부고시에 의해서 정해지고 있다.

현재, 환경대기 자동측정장치로서는 측정원리가 다른 광산란법, 베타선흡수법 및 압전천칭법(Piezo balance method)의 3 가지 방식에 의한 기기가 개발사용[14]되고 있다.

또, 광산란법에 의한 측정치를 이용하여 환경기준의 평가를 하기 위해서는, 중량농도로의 환산계수(F치)를 표준측정법과 비교하여 구하는 것이 필요[15]하다.

5.1.2. 베타선흡수법 자동측정기

5.1.2.1. 측정원리

베타선흡수법은 낮은 에너지 β선을 물질에 조사한 경우, 그 물질의 질량에 비례하여 베타선의 흡수량이 증가하는 것을 이용한 측정방법이다.

여과지상에 포집한 입자상물질에 베타선을 조사하여, 투과 베타선 세기를 측정함으로서 부유입자상물질의 질량농도를 측정하는 것이다. 베타선원으로서는 ^{147}Pm (반감기 2.623년. 최대에너지 0.225MeV) 또는 ^{14}C (반감기 5730년, 최대에너지 0.156MeV)의 3.7 MBq (100 μC_i)이하의 선원이 쓰이고 있다. 투과 베타선 세기와 채취된 부유입자상물질의 질량과의 관계는 다음 식과 같다.

$$I = I_0 \exp(-\mu_m \cdot X_m) \quad (1)$$

I : 여과지와 포집입자상물질을 함께 통과한 베타선 세기

I_0 : 여과지만을 통과한 투과 베타선 세기

μ_m : 질량흡수계수(cm^2/g)

X_m : 입자상물질의 질량(g/cm^2)

베타선흡수법에 있어서의 베타선 세기의 흡수에 의한 감쇠의 정도에 관한 하나의 예를 Fig. 7에 나타내었다.

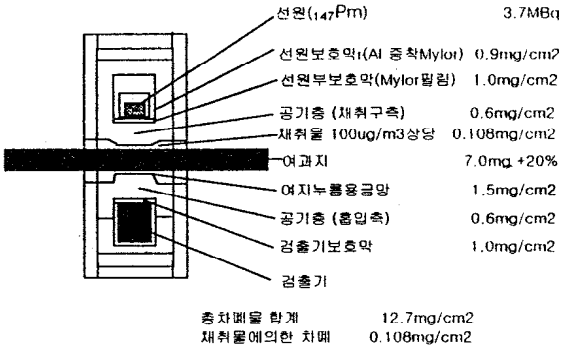


Fig. 7. BETA선 흡입법에 따른 채취물에 의한 BETA선의 감쇄 정도.

5.1.2.2. 측정계통도

시료채취·계측방법은, 그 구조와 계측방식에 의해서 다음의 3 가지로 분류된다.

(1) 선원·검출기를 움직여 시료포집의 전후에 계측하는 방식

(2) 선원·검출기를 고정하여, 시료포집의 전후에 계측하는 방식

(3) 선원·검출기를 고정하여, 포집하면서 계측하는 방식

각각에 관한 모식도를 Fig. 8에 나타내었다. 유량조정부는, 질량유량 센서 또는 광센서가 있는 float형 면적유량계를 이용하여 설정유량으로 펌프 바이패스밸브를 개폐하여 조절하는 방식과 2차압력을 일정하게 하는 정차압밸브를 사용하는 방식의 2종류가 있다.

5.2. 자외선형광 이산화황 자동측정기

5.2.1. 측정원리

이산화황이 비교적 짧은 파장의 220nm 부근의 자외선에 의해서 들떠서, 바닥 상태에 되돌아가는 때에 발생하는 형광을 이용하는 방법이다. 황산화물 중, 이산화황만을 선택적으로 정량할 수가 있다.

이산화황이 자외선(220 nm)을 흡수하여, 들뜬 상태의 SO_2^*가 된다. 이 들뜬 상태로부터, 바다 상태에 되돌아갈 때 형광을 발생하기 때문에, 이 형광세기를 측정함으로써, 이산화황농도를 구하는 방법이다.

반응기구는 다음과 같다.

$$SO_2 + h\nu_1 \xrightarrow{K_f} SO_2^* \quad (2)$$

$$SO_2^* \rightarrow SO_2 + h\nu_2\# \quad (3)$$

$$SO_2^* \xrightarrow{K_d} SO + (O) \quad (4)$$

$$SO_2^* \xrightarrow{K_{q[SO_2]}} SO_2 \quad (5)$$

$$SO_2^* + M \xrightarrow{K_{q[M]}} SO_2 + M \quad (6)$$

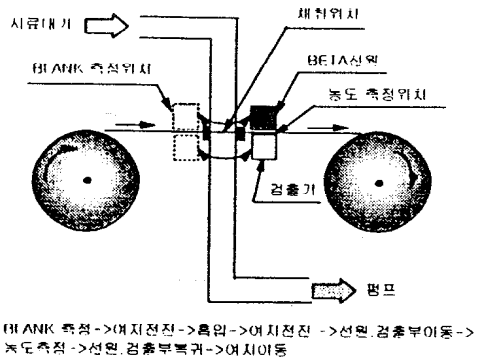
식(2)에서 이산화황이 들뜨고 식(3)에서 바닥 상태에서 되돌아갈 때 에너지 $h\nu_2$를 방출한다.

그러나, 식(4)에서는 들뜬 분자의 빛을 분해하고, 식(5)에서는 SO_2^*가 220 nm에 의하여 SO_2를 분해한다. 식(6)에서는 다른 분자 M에 들뜬 분자가 충돌하여, 광에너지를 잃는 quenching 현상을 일으킬 수도 있다.

일반적으로 이산화황 분자에 자외선을 조사하면, 다음 3 파장 영역에서 흡수가 일어난다. 스펙트럼은 Fig. 9와 같다.

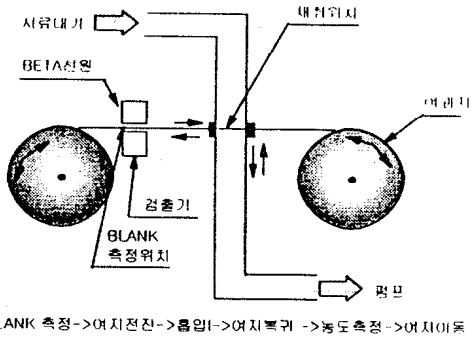
1. 390~340 nm 2. 320~250 nm 3. 230~190 nm

이 중, 영역1은 흡수가 약하므로 또한 영역2는 질소 또는 산소에 의한 quenching이 강하기 때문에, 측정에 쓰이지 않는다. 따라서, 흡수의 가장 큰 230~190 nm 범위를 들뜸선택용 필터로 처리하여



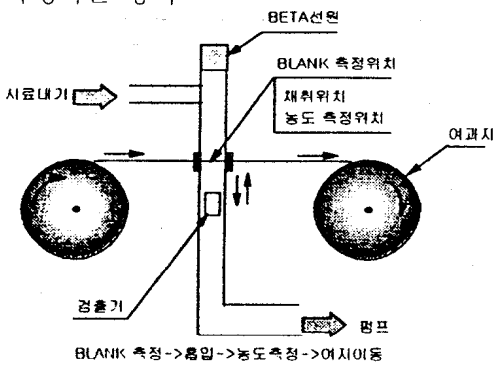
BLANK 측정->여지전진->흡입->여지전진 ->선원.검출부이동->농도측정->선원.검출부복귀->여지이동

1) 선원, 검출기를 움직여 시료채취전후에 측정하는 방식



BLANK 측정->여지전진->흡입->여지복귀 ->농도측정->여지이동

2) 선원, 검출기를 고정시, 시료채취전후에 계측하는 방식



BLANK 측정->흡입->농도측정->여지이동

3) 선원, 검출기를 고정시, 채취하면서 계측하는 방식

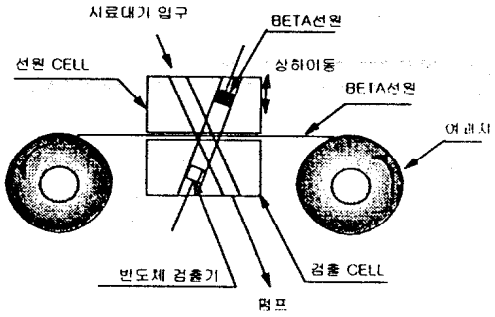


Fig. 8. BETA선 흡수법에 의한 채취, 측정방법의 모식도.

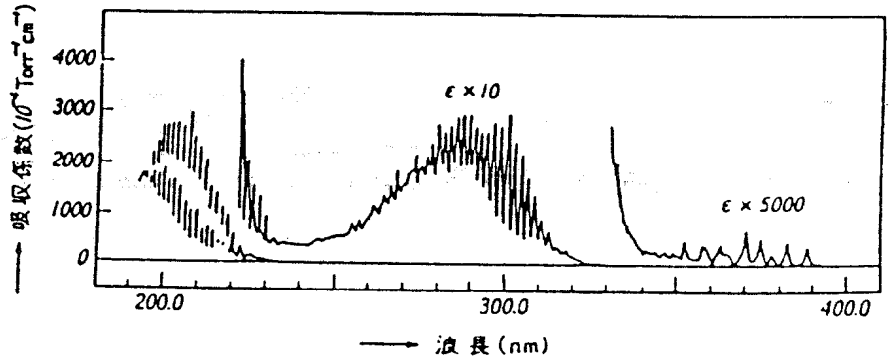


Fig. 9. SO_2 흡수스펙트럼.

조사한다. 이산화황 분자의 광에너지 흡수는 식(7)로 표시되어, 램버트-비어의 법칙[16]에 따라 이산화황농도를 얻을 수 있게 된다.

$$I = I_0\{1-\exp(-\varepsilon \cdot l \cdot c)\} \quad (7)$$

I : 투과광 세기

I_0 : 입사광 세기

ε : SO_2의 분자흡광계수

l : 광로의 길이(cm)

c : SO_2의 농도

여기서 $\varepsilon \cdot l \cdot c < 1$로 하면

$$K_{[SO_2]} = \frac{G \cdot K_f \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot c}{K_f + K_{q[M]} + K_d + K_{q[SO_2]}} \quad (8)$$

K는 상수, G는 형광실의 기하학정수, 입사되는 자외선 세기는 이산화황량에 비례하므로, 이 자외선조사에 의한 형광광도를 측정하면 된다.

5.2.2. 측정계통도

자외선 형광이산화황 자동측정기의 측정계통도는 Fig. 10과 같고 자외선형광검출부의 구성 예는 Fig. 11과 같다.

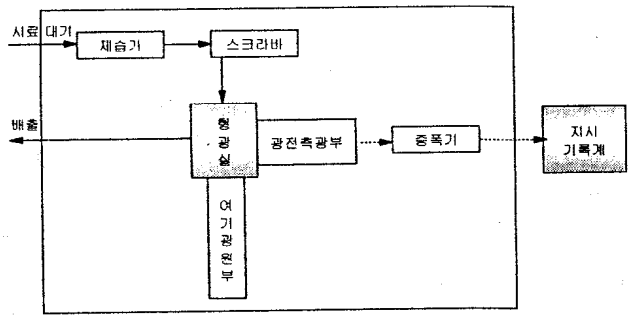


Fig. 10. 자외선 형광이산화황 자동계측기의 측정계통도.

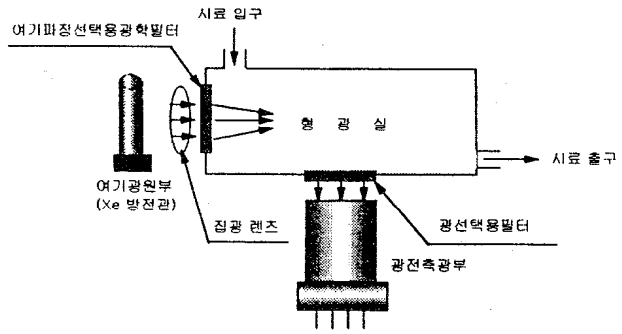


Fig. 11. 자외선 형광검출부의 구성.

들뜸 자외선은 220 nm를 선택하여 입사하고 발광 후의 형광은 광전자증배관으로 검출하여 SO_2 농도에 비례한 광전류로 변환한다. 들뜸 광은 광전소자등으로 검출하여 들뜸량과 형광의 세기를 비교연산한다. 여기서 광원 자외선의 광량 변화에 의한 드리프트를 보상하는 회로를 구성하여 형광세기측정에서는 0~수천 ppm에 걸쳐 직선성이 있다.

5.3. 화학발광법 질소산화물 자동측정기

5.3.1. 측정원리

일반적으로 화학반응에 수반하여 반응물질이 들떠거나 원자가 다른 분자, 또는 원자에 충돌함으로써 그 원자가 들떠서, 바닥 상태에 되돌아갈 때, 빛을 방출하는 현상을 화학발광이라고 한다. 대기중의 목적성분을 이 화학발광한 원자를 이용하여 측정하는 방법이 화학발광법이다. 목적성분의 농도와 화학발광효율의 사이에는, 다음 식이 성립한다.

$$I(t) = E \cdot \frac{dc(t)}{dt} \quad (9)$$

I : 화학발광세기(photon/초)

E : 화학발광효율(photon/반응분자수)

t : 시간(초)

c : 목적성분농도(반응분자수)

따라서 I를 측정함으로써 C를 얻을 수 있다. 기상반응에서는, 시료 및 시약에 해당하는 것 모두가 기상이다. 대기 중의 일산화질소나 오존의 측정은 이 화학발광법을 원리로 한 분석법이다.

화학발광법에 의한 분석법은, 기상반응에서 발생하는 고유의 발광반응과, 그 발광파장을 선택적으로 끄집어냄으로써 공존물질을 포함하는 시료에 대하여도, 용액흡수법에 비교하여 간섭없이 효율적으로 측정할 수가 있다. 또한, 응답시간이 빨라서 완전한 연속측정이 가능하게 된다. 이와 같이 화학발광에 의해 여기되어 바닥 상태에 되돌아갈 때의 발광 세기를 측정함으로써, 일산화질소를 구하는 방법이다. 일산화질소와 반응하여 화학발광하는 물질로서 오존이 있고, 반응기구는 다음과 같다.

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (10)$$

$$NO + O_3 \xrightarrow{k_1} NO_2^* + O_2$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu \quad (11)$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + M^* \quad (12)$$

식(10)에 의한 반응이 대기측정에 이용된다.

즉, 일산화질소와 오존이 반응하면 이산화질소가 생성하지만, 그 일부가 일정한 비율로서 들떠서, NO_2^*도 생성된다. 이 NO_2^*가 바닥 상태에 되돌아갈 때, 식(11)에서 들뜸 에너지를 광에너지로서 방출하기 때문에 이 세기를 측정한다.

여기서 반응속도정수 k_1는 상온에서 1×10^{-7}/(mol·초)이다.

일산화질소와 오존과의 방출 스펙트럼은 Fig. 12와 같이 600~3000 nm의 가까이 있고, 극대흡수파장은 1200 nm 부근이다.

자동측정기로서는 수광부의 광학 필터의 특성과 광전자증배관 광전면의 특성이 있기 때문에 더불

어 그림에 나타내었다. Fig. 9와 같이 겹치는 파장 영역이 있으므로 측정에 이용할 수 있는 것은 610 ~857 nm 이다. 또한, 식(12)와 같이 다른 물질의 화학발광이 있는 경우와 같이, 공존하는 성분 M과 들뜸 분자가 충돌하여 들뜸 에너지를 잃는 quenching 현상을 일으키는 계도 있다. 여기서 가리키는 대로 화학발광법에 의해서 측정할 수 있는 것은, 질소산화물 중 일산화질소만이다. 따라서, 대기 중의 질소산화물의 1차발생물질인 일산화질소 외에 이산화질소의 양쪽을 측정하는 경우에는 이산화질소는 $NO_2 \rightarrow NO$ 변환기에 의해서 일산화질소로 환원하여 측정해야 한다.

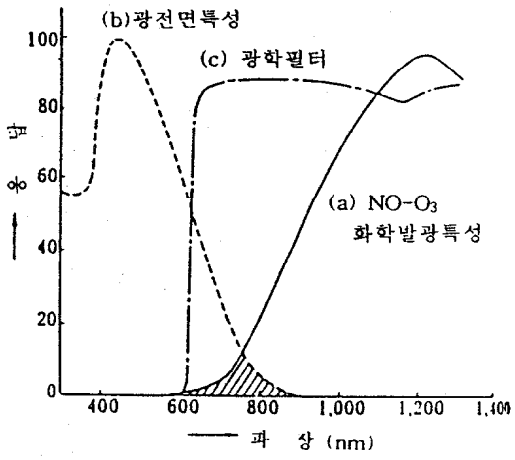


Fig. 12. $NO-O_3$ 화학발광의 분광특성.

5.3.2. 측정계통도

측정계통도는 Fig. 13의 반응실 그리고 측광부의 구성 예는 Fig. 14와 같다.

반응 후의 발광은 광전자 증배관으로 검출하여, 질소산화물 농도에 비례한 광전류로 변환한다. 화학발광 세기측정은 수 ppb~수%에 걸치어 직선성이 있다. 자동측정기로서는 일산화질소와 이산화질소의 분별측정을 할 수 있게 되어 있다. 요컨대, 이산화질소는 일단 일산화질소로 환원하여, 여기에 원래부터 존재하는 일산화질소와 같이 질소산화물로서 측정한다. 이 때문에 이산화질소로서는 질소산화물에서, 한편에서 측정한 일산화질소 부분을 감하는 계산처리를 하여 측정치를 얻는 방법을 쓰고 있다.

5.4. 자외선 흡수법 오존자동측정기

5.4.1. 측정원리

많은 물질은 자외선영역에 흡수부를 갖고 있다. 따라서 측정목적성분에 명확한 자외부흡수가 있는 경우, 그 흡광도로부터 성분농도를 비파괴적 방법으로 측정할 수가 있다. 자외선흡수 스펙트럼의 예는 Fig. 15와 같다.

오존은 254 nm에 극대흡수파장을 가져 이 부근의 흡광을 측정함으로써 오존농도를 구하는 방법이다. 극대흡수파장은 연구자에 의해서 약간 다르지만, 250~260 nm의 범위에 있다. 흡광도와 오존농도의 사이에는 4-2 자외선형광이산화황 자동측정기에서 나타낸 바와 같이 램버트-비어의 법칙이 성립, 254 nm 부근의 흡광도를 측정하여 오존농도를 얻을 수 있다.

환경대기 중에 공존하는 일산화탄소, 이산화탄소, 일산화질소 및 이산화질소는 이 자외영역에 흡수가 없기 때문에 측정영향은 비교적 받지 않는 것으로 되어 있다.

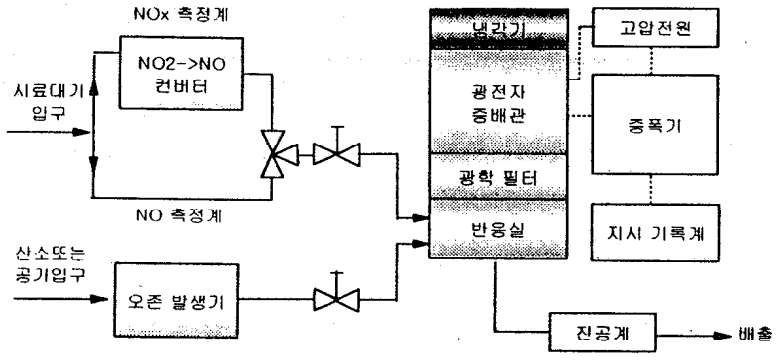


Fig. 13. 화학발광법 질소산화물 자동측정기의 측정계통도.

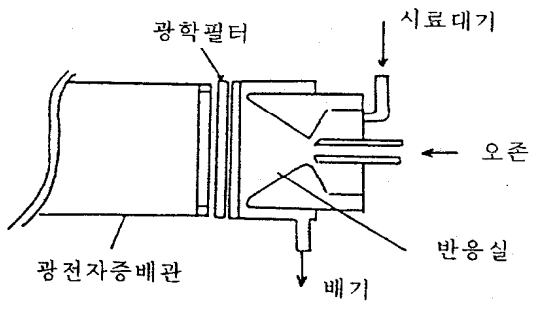


Fig. 14. 반응실과 측광부의 구성.

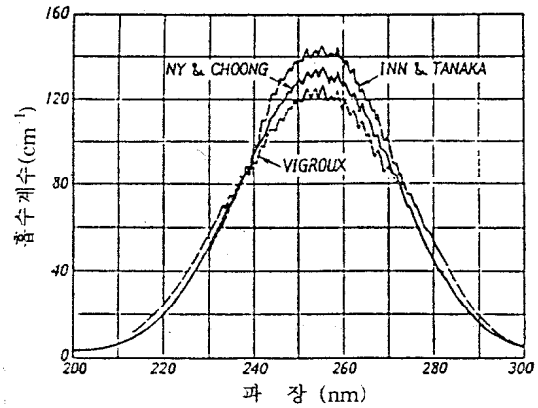


Fig. 15. 오존의 흡수스펙트럼.

5.4.2. 측정계통도

측정계통도예는 Fig. 16과 같다.

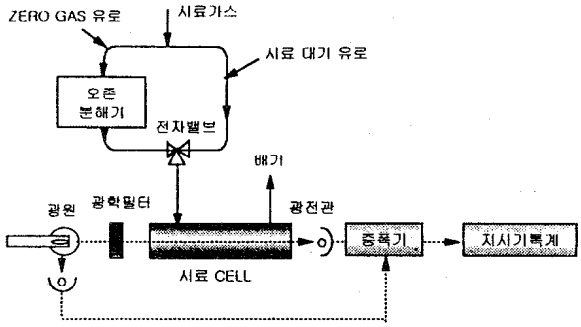


Fig. 16. 자외선흡입법 오존측정 계통도.

측정방식은 비분산형과 분산형이 있지만, 비분산형 중 단파장방식은 광학 필터를 통과시킨 광원에서의 자외선광을 측정광으로 하여, 오존에 의한 흡광도를 측정하는 방법으로, 광학계통은 비분산형 적외선분석계와 동일하다. 2 파장방식은 분할한 2 광로로 구성하여, 한편의 광로에 시료대기를 도입하여 자외선흡수를 측정함과 함께, 별도의 광로에 적당한 광학 필터를 마련하여, 오존의 흡수에 무관한 파장의 빛을 측정하여, 이것을 비교광으로 앞서의 측정광과 비교하는 방식이다. 즉, 광원, 광로계의 간섭을 배제하는 측정법이다.

분산형은 분광기에 의해서, 오존의 흡수파장을 선택하여, 그 흡광광도를 측정하는 방법이다.

이와 같이, 측정방법은 비분산형과 분산형이 있지만, 오존의 자동측정에는 분산형이 채용되어 있다. 자외선흡수법 오존분석기 계통도는 Fig. 17과 같다.

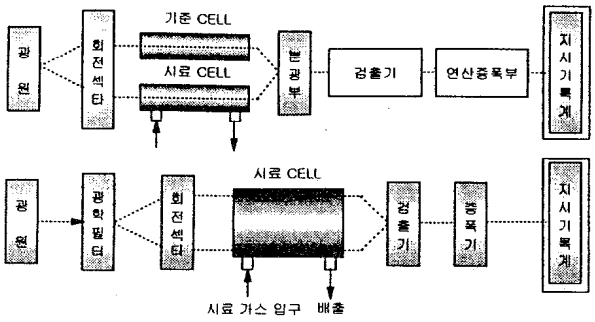


Fig. 17. 자외선흡수법분석계의 구성.

측정기의 구조는 단일 광원, 단일 수광부로서, 시료 대기도입로와 동일한 시료대기를 오존분해기에 의해서 오존을 제거한 공기도입로를 마련하고 있다. 이 유로를 일정시간간격으로 교체하여 시료대기를 교대로 측정 셀(광로)에 도입한다. 즉, 시료대기 중의 오존을 분해한 시료를 비교용의 가스로서, 무처리한 시료대기를 254nm 부근에서 흡광도를 측정한다. 그 흡광도차를 연산회로로 처리하여 흡광도에 해당하는 전류량으로부터 오존농도를 구한다. 이 방법에서는 광학계의 오염이나 공존 가스의 영향을 받지 않고 측정할 수 있다. 광원자외선의 광량변화에 의한 드리프트는 보상회로를 구성하여, 안정화를 꾀하고 있다. 측정가능 범위는 0~10 ppm 정도에서 직선성이 있지만, 측정하한계는 약 10 ppb이다.

5.5. 일산화탄소 자동측정기

5.5.1. 측정원리

다른 이원자분자는 각기 특정 파장역의 적외선을 흡수하며 압력이 일정한 가스체에서는 농도에 대응하는 흡수를 나타낸다. 비분산적외선분석법은 이 원리를 기초로 하여 4.7㎛ 부근의 적외선흡수를 측정함으로서 성분농도를 측정하는 방법이다(Fig. 18).

최근에는 일산화탄소농도 10 ppm 이하의 저농도역에서의 선택성, 안정성의 향상이나 잡음 수준을 낮추기 위한 여러 가지가 고려된 기기가 보급되고 있다.

선택성 향상을 위하여 일산화탄소와 흡수 스펙트럼이 일부 중첩된 이산화탄소 등의 가스영향을 배

제할 목적으로 다음과 같은 방법이 이용되고 있다.

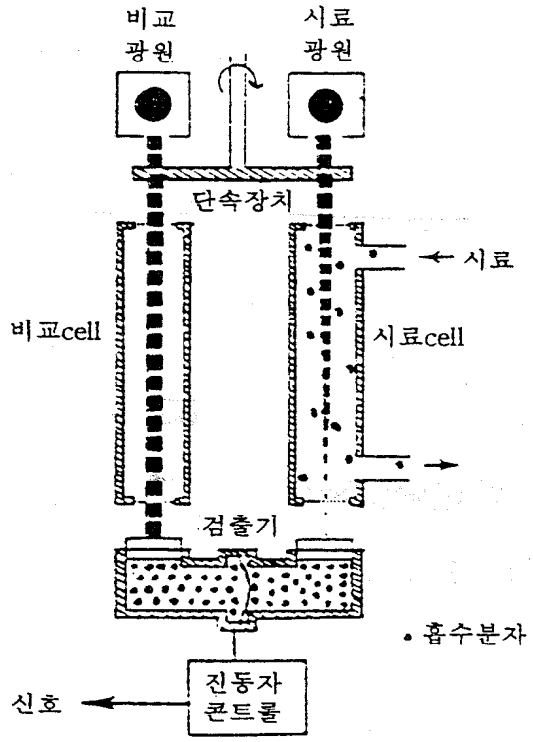


Fig. 18. 비분산적외선흡수(NDIR) 분석기-분석부.

5.5.2. 가스필터법

이산화탄소에 의한 흡수를 미리 이산화탄소가스 필터로 제거하는 방법

5.5.3. 대역(帶域) 필터법

일산화탄소의 흡수 스펙트럼 중 방해성분의 흡수스펙트럼과 중첩되지 않는 부분의 빛만을 통과시키는 대역필터를 광로에 삽입하는 방법

또한, 간섭성분인 수분의 영향을 없앨 목적으로 습도조정장치를 이용하는 기종도 있으나 최근에는 시료가스 중의 일산화탄소를 촉매에 의하여 제거하여, 일산화탄소 이외의 성분이 시료가스와 동일한 가스를 만들어서 흡수 스펙트럼을 비교하는 방법이 주류를 이루고 있다.

이같이 비교가스와 측정가스의 흡수스펙트럼을 비교하는 방법으로는

① 교대로 다른 셀에 유로를 바꾸는 복광원 방식
② 일정주기로 유로를 바꾸는 단광원 단일셀방식
③ 회전섹터를 이용한 단광원방식 등이 있다.

이들 방식이 채용됨으로서 2 개의 광로의 광량 균형이 변하여도 원리적으로 제로드리프트가 일어나지 않아 저농도에서도 안정성이 과거에 비하여 향상되었다.

한편 잡음 수준을 낮추는 방법으로는

① 단시간에 비교가스와 시료가스를 바꾸는 방식
② 광원이나 회전섹터의 구조를 진동 등의 방법으로 광량의 변화가 2 개의 셀에 균등히 영향을 미치도록 고안된 방식 등이 채용되어 있다.

이들 방법의 조합이 환경대기공정시험방법에서 유체변조방식(cross modulation method) 샘플변환(switching method, Flow-chopper method) 등으로 부르고 있다.

또한 광원, 셀의 오염, 검출기 등에 의한 감도변화의 연속자동 감도보정기능(스판드리프트 free)의 채용 등에 의하여 장기적인 안정성의 향상이 도모된 기종도 있다.

5.6. 탄화수소자동측정기

대기 중의 탄화수소의 측정은, 일반적으로 광화학 스모그 생성에 관여하는 비메탄계 탄화수소에 중점이 두어지고 있지만, 최근에는 메탄에 관해서도 지구규모의 온난화에 관여하는 소위 온실효과 물질로서 관심의 대상이 되고 있다.

5.6.1. 측정원리

시료대기를 계량관으로 일정량을 계량하여, 분리컬럼에 도입한다. 컬럼으로서는 시료대기 중의 산소, 메탄, 비메탄탄화수소 성분이 각각 분리되어, 컬럼에서 처음에 산소와 메탄이 용출한다. 용출하는 메탄을 수소염 이온화검출기(FID)로 측정하여, 메탄농도를 구한다. 컬럼에서 산소와 메탄이 용출한 후, 즉시 컬럼내의 캐리어 가스유로를 backflush (逆洗) 유로로 바꾸어, 컬럼에 남아있는 비메탄계 탄화수소를 용출시킨다. 용출하는 비메탄 탄화수소를 수소염 이온화검출기로 측정하여, 비메탄 탄화수소 농도를 구한다.

수소염 이온화검출기는, 탄화수소를 수소불꽃 중에서 연소할 때에 생기는 이온에 의한 미세한 전류를 측정하는 방법이다. 이 전류의 강약은 탄화수소

중의 탄소수에 비례하기 때문에 전류의 강약을 측정함으로서, 탄화수소농노를 탄소수환산농도로서 알 수 있다.

5.6.2. 측정기의 측정계통도

5.6.2.1. 메탄, 비메탄 탄화수소의 분리방식

컬럼에 의한 메탄, 비메탄 탄화수소의 분리는 Fig. 19와 같이 주컬럼 1 개로 행하는 방식(메인컬럼방식)과 pre-컬럼과 주 컬럼의 2 가지로 행하는 방식(pre-컬럼·주 컬럼방식)이 있다. 이들 컬럼 구성은 수소염이온화 검출기가 산소의 영향을 받기 때문에 메탄과 비메탄계 탄화수소를 분리함과 동시에 산소의 분리도 고려한 방식이다.

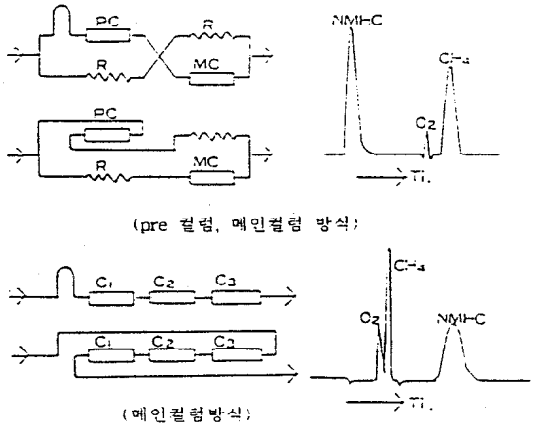


Fig. 19. 탄화수소자동측정기의 메탄 비메탄 탄화수소 분리방식.

6. 서울특별시 환경정보관리 시스템

대기질 상시측정 시스템의 기능은 측정데이터를 매시 환경관리전산센터에 전송하여 온라인 처리하여 오염상황을 실시간에서 파악함으로써 사람의 건강에 영향을 줄 수 있는 긴급사태에 대하여 즉시 필요한 대책을 강구하며, 인접한 지방자치단체 혹은 환경부의 감시체계와 연계시킴으로써 광역적인 오염상황을 즉시 파악할 수 있으며, 가로 전광표시판으로 오염상황을 시민들에게 주지시키고, 측정기의 가동상황을 일괄하여 파악할 수 있으므로 고장 등에 즉각 대처할 수 있는 등 최근의 광역적인 오염상황에 대하여 적절한 대응을 행할 수 있다.

대기질 상시측정 시스템 확보시에는 효율화(인력 및 기능포함)와 측정의 동시성 및 즉시대응성 그리고 계통감시의 고효율화 등의 효과를 기대할 수 있다.

대기질 상시측정 시스템의 역할은 여러 가지 많지만 상시감시의 관점에서 보면

첫째, 측정 및 측정데이터의 수집 : 각 측정소에서 관측된 자료는 TMS에 의하여 환경관리전산센터에 수집된다(제 1단계).

둘째, 데이터의 처리 및 보고 : 센터의 주전산기에 의하여 측정소, 측정항목 등의 check가 이루어지며 시보를 작성하게 된다(제 2단계).

셋째, 처리된 데이터의 판단결정 : 제 2단계와 동시에 측정치가 긴급시의 대상치인지 아닌지의 여부를 판정한다(제 3단계).

넷째, 결정에 따른 작업실행 : 제 3단계의 결과 긴급시 발령에 이르게 된다. 예를 들면 해당주민의 행동지침요령, 오염물 배출업소에 대한 부분 혹은 전면가동 중지, 차량 통행제한 등 이상의 일련의 작업이 순식간에 이루어질 수 있다.

7. 유해화학물질의 모니터링

현재 공업적으로 합성된 화학물질이 수만 내지 수백만 종류에 이르고 있고 이들 화학물질 중 적어도 수만 가지는 반도체산업을 비롯 많은 산업계에서 이용되고 있다. 또한 각종 플라스틱류, 식품첨가물, 방부제, 합성세제, 의약품, 화장품, 살충제, 제초제 등도 모두 화학물질이다. 그러나 이들 화학물질은 환경중에 방출되어 장기간 잔류함으로써 인체나 동식물에 영향을 주는 것이 적지 않다. 또한 폐기물의 소각과정 등에서 2차적으로 생성되는 다이옥신은 맹독성 유해물질로서 현재 큰 사회문제를 일으키고 있음은 주지하는 바와 같다. 이들 유해한 화학물질에 대한 환경중에서의 거동을 밝히거나, 유해한 화학물질로부터 인간의 안전을 지키기 위해서는 고감도, 고정도의 모니터링이 필요하다. 또한 한두번의 단편적인 조사로는 불충분하고 장기적이고도 지속적인 모니터링이 필수적이다. 유기화합물의 분석에는 각종 크로마토그라피법이 유효하

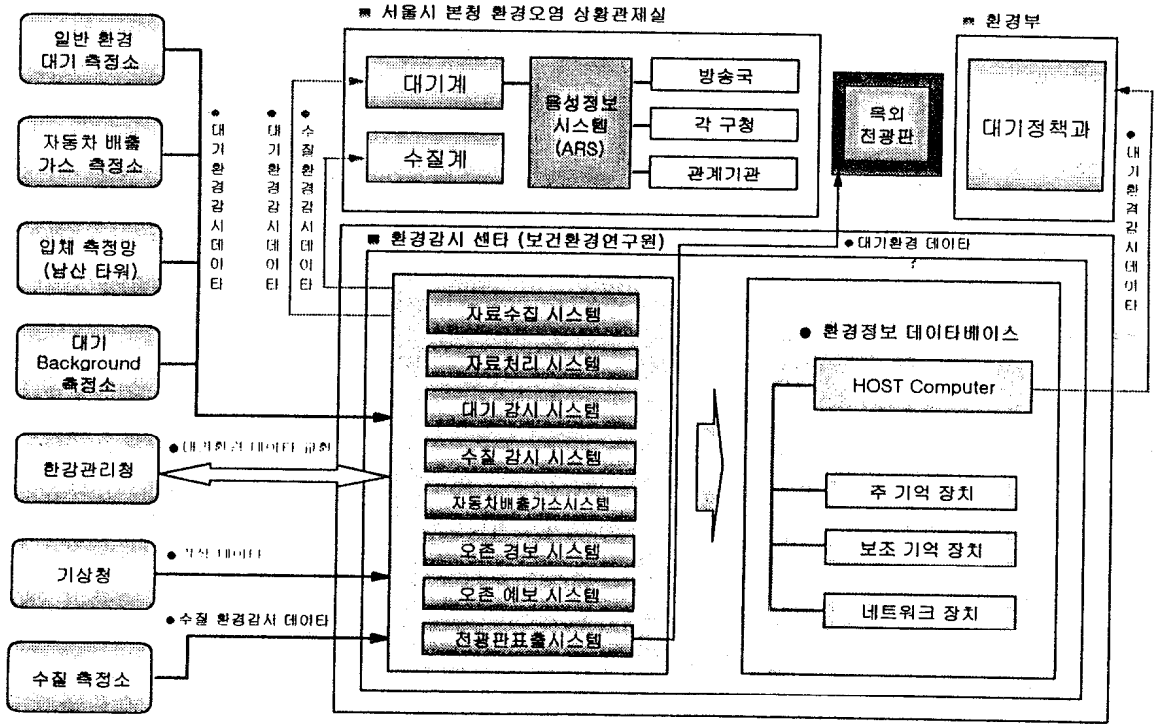


Fig. 20. 환경정보관리시스템 계통도.
Schematic Diagram of Environment Information Management System

며 급속한 발전과 보급이 이루어져 있다. 가스크로마토그라피는 검출기의 진보와 함께 컬럼의 발전이 중요하나, 여러 종류의 컬럼 및 충전제가 현재 개발되어 있다. GC는 미지물질의 정성시험에는 문제가 있었으나 GC와 질량분석계를 직결한 GC-MS가 이러한 결점을 해소해 주었다.

GC/MS는 소량의 시료(ng~μg)로 다성분이 동시에 존재하는 물질의 동정을, 고 정도로 실행이 가능하고 GC/MS의 개발발전에 따라 대기 중 유기화합물의 분석은 현저한 진전을 이루었다. 또한 최근에는 고분해능 질량분석계의 개발이 이루어져 미량성분의 이성체의 동정도 알 수 있게 되었다. 모세관 컬럼을 이용한 GC/MS에 의한 환경시료분석은 백 가지 성분 이상의 미지물질이 검출이 되고 각각의 물질의 동정이 조사되기 때문에 컴퓨터를 이용한 검색수법의 연구도 상당히 이루어져 있다.

참 고 문 헌

1. 환경부, **1998**, 대기오염공정시험방법, 환경부고시 제97-98호(97.11.5).
2. 환경부, **1999**, 2000년대 대기오염측정망 기본계획(안).
3. P. James and Jr. Lodge, **1988**, Methods of air sampling and analysis, Lewis Publishers, Inc., 3-16.
4. Gary O. Nelson, **1976**, Controlled test atmosphere, principles and techniques, Lawrence Radiation Laboratory, University of California Livermore, 95-100.
5. W. G. Cummings and M. W. Redfearn, **1957**, Chem. Ind., London, 1950, 809.
6. 計量管理協會, **1979**, 公害計量技術指導書, コロナ社, 147.
7. U.S. Dept of HEW, NAPCA, **1969**, AMES study No.2 Instruction "The use of permeation tubes in preparing NO_2 in air, in the sub-ppm range, Instructions to collaborating laboratories".
8. B. E. Saltzman, **1961**, Anal. Chem., 33, 1100.
9. L. B. Piercc, K. Nishikawa and N.O. Fansah,

1967, Validation of calibration techniques, "Paper presented at the 8th conference on methods in air pollution and industrial hygiene studies, Oakland, California".

10. G. O. Nelson, **1971**, in "controlled test atmospheres," Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mishigan
11. 平野耕一郎 外, **1979**, オゾン計の校正のための1% 中性 よう化カリウム吸收液による測定方法と氣相適正による測定方法との比較檢計, 横浜市公害研究所報, Vol. 3, 25-34.
12. EPA 600/4-79-019, March **1979**, Handbook for analytical quality control in water and waste water laboratories.
13. 김민영, **1999**, 입자상과 가스상 오염물질의 채취, 대기오염측정기술, 한국대기환경학회, 한국환경분석학회, 20-35.
14. JIS B7954, **1988**, 大氣中の浮游粒子狀物質自動測定器.
15. 環境廳大氣保全局, **1990**, 環境大氣常時監視 マニュアル, 86.
16. 環境測定分析法編集委員會, **1984**, 環境測定分析法註解第1卷, 78-79.