

기술자료

준-실시간 대기 중 HNO_3 측정 시스템 개발

Development of Semi-continuous Measurement System for Atmospheric HNO_3

황지현[†], 강석원[†], 김경훈, 박태현, 반지희, 송정인, 박인선, 신혜정¹⁾,
정해진¹⁾, 강공언²⁾, 배민석³⁾, 이권호⁴⁾, 이태형*

한국외국어대학교 환경학과, ¹⁾국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과,
²⁾원광보건대학교 의무행정과, ³⁾국립목포대학교 환경공학과,
⁴⁾국립강릉원주대학교 대기환경학과

Jihyun Hwang[†], Seokwon Kang[†], Kyunghoon Kim, Taehyun Park, Jihee Ban,
Jeongin Song, Inseon Park, Hye-Jung Shin¹⁾, Hae-Jin Jung¹⁾,
Gong-Unn Kang²⁾, Min-Suk Bae³⁾, Kwon-Ho Lee⁴⁾, Taehyoung Lee*

Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin,
Republic of Korea

¹⁾Climate and Air Quality Research Department, Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research,
Incheon, Republic of Korea

²⁾Department of Medical Administration, Wonkwang Health Science University, Iksan, Republic of Korea

³⁾Department of Environmental Engineering, Mokpo National University, Muan, Republic of Korea

⁴⁾Department of Atmospheric & Environmental Sciences, Gangneung-Wonju National University, Gangneung, Republic of Korea

접수일 2023년 3월 22일
수정일 2023년 4월 4일
채택일 2023년 4월 4일

Received 22 March 2023

Revised 4 April 2023

Accepted 4 April 2023

[†]These two authors contributed
equally to this work as co-first authors.

*Corresponding author

Tel : +82-(0)31-330-4039

E-mail : thlee@hufs.ac.kr

Abstract Nitric acid (HNO_3) is formed to ammonium nitrate (NH_4NO_3) of secondary aerosols by the photochemical reaction. A semi-continuous HNO_3 measurement system was developed for the concentration of HNO_3 in the atmosphere through ion chromatography after it is sufficiently absorbed by deionized water. In order to correct the Nitrate (NO_3^-) concentration, an experiment was conducted to simulate the concentration of atmospheric nitrogen dioxide (NO_2) and hydrogen peroxide (H_2O_2) which produce additional NO_3^- . To evaluate the performance of the instrument, it compared the denuder method, Vocus PTR-TOF (Vocus proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer), and semi-continuous HNO_3 measurement systems at high concentrations of HNO_3 using a standard gas. In addition, an experiment to measure HNO_3 in the atmosphere was conducted using both the denuder method and the semi-continuous HNO_3 system. The concentration of HNO_3 additionally generated by H_2O_2 and NO_2 inside the measurement system was measured lower than the detection limit of the previously performed QC/QA, indicating that it was suitable for measuring HNO_3 . In the comparison experiment between the different equipment using a standard HNO_3 gas, a difference of 4.7% to 8.4% was observed, demonstrating that the results of HNO_3 concentration measurements were similar. When measuring HNO_3 in the air, the comparison experiment between the semi-continuous HNO_3 system and the denuder method showed a high correlation with a coefficient of about 0.98 and a difference of only 0.2%. The semi-continuous HNO_3 measuring system was found to be hardly impacted by interference from other materials in the sample and produced results that were similar measured values to using other equipment. Also, it is easy to analyze the concentration and chemical properties of HNO_3 during the measurement period because the data is acquired in real-time.

Key words: Nitric acid, Semi-continuous measurement, Nitric dioxide, Ion chromatography

1. 서 론

미세먼지는 가시도 저하뿐만 아니라 기후 변화, 생태계 및 인체에 미치는 위해성으로 인해 전 세계의 많은 국가들이 미세먼지의 생성, 오염원에 대한 연구 및 미세먼지 저감을 위한 방안을 마련하고 있는 추세이다(Kang *et al.*, 2020; Aksoyoglu *et al.*, 2017; Lang *et al.*, 2017). 미세먼지의 고농도 발생에는 2차 무기 이온 성분들(황산염(Sulfate, SO_4^{2-}), 질산염(Nitrate, NO_3^-) 및 암모늄(Ammonium, NH_4^+)이 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Zhang *et al.*, 2011). 2차 무기 이온성분들과 관련이 있는 2차 무기성 미세먼지 성분에는 질산암모늄(Ammonium nitrate, NH_4NO_3), 황산암모늄(Ammonium sulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 및 염화암모늄(Ammonium chloride, NH_4Cl) 등이 있으며, 이 중 NH_4NO_3 를 생성하는 주요 가스상 전구물질인 질산(Nitric acid, HNO_3)은 광화학 스모그의 주성분으로써 높은 반응성으로 인해 강우의 산성도 증가 및 습윤 침적되어 지표로 흘러 들어갔을 때 생태계 부영양화, 식생의 악영향을 끼치는 것으로 보고되었다(Aikawa *et al.*, 2010; Bytnerowicz *et al.*, 2005). HNO_3 는 낮 시간 동안 수산화기(Hydroxyl radical, $\text{OH}\cdot$)와 이산화질소(Nitrogen dioxide, NO_2)의 반응에 의해 주로 생성되며, 밤 시간에는 더 이상 광분해되지 않은 오존(Ozone, O_3)과 NO_2 의 반응에 의해 형성된 $\text{NO}_3\cdot$ (Nitrate radical)과 휘발성 유기화합물질(Volatile Organic Compounds, VOCs)의 반응 및 오산화이질소(Dinitrogen pentoxide, N_2O_5)의 이질적 가수분해(Heterogeneous hydrolysis)로 생성된다(Liakakou *et al.*, 2022; Cheng and Wang, 2019; Huey *et al.*, 1998). 따라서 차량 등과 같은 이동오염원으로 인한 많은 양의 질소산화물(Nitrogen oxides, NO_x)이 배출되는 도심지역에서 HNO_3 는 위와 같은 반응을 통해 2차 미세먼지 생성에 많은 기여를 할 가능성이 높다. HNO_3 를 측정하는 방법 중 하나인 디누더 측정법은 가스상 및 입자상 물질이 혼합된 시료에서 가스 성분을 선별적으로 수집할 수 있다(Keuken *et al.*, 1988). 디누더 측정법은 측정하고자 하는 물질

을 흡착시킬 수 있는 화학물질을 디누더 내부에 코팅하고, 펌프를 이용해 외부의 공기를 디누더 내부로 유입시켜 흡착시킨 후 흡착된 가스 성분을 용매를 이용하여 시료를 추출하고 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, IC) 등의 분석 장비를 이용하여 가스상 물질을 분석한다. Passive sampler 측정법 또한 측정 장소에 설치하여 HNO_3 를 포집 후 IC로 농도를 분석하지만, 디누더 측정법과 같이 장시간 포집이 필요하기 때문에 측정 당시의 기상 상황 및 주위 환경을 반영할 수 없다. 특히 대기 중 미량의 HNO_3 는 다른 화학물질과의 반응 속도가 빠르기 때문에, 위의 기술된 포집을 통한 간접적인 측정법으로 HNO_3 의 화학적 특성 및 실시간 변화를 파악하기에 한계가 있다. HNO_3 를 실시간으로 직접 측정할 수 있는 장비 중 하나인 화학적 이온화 질량 분석기(Chemical ionization mass spectrometry, CIMS)는 특정 이온을 선별하고 높은 정밀도 및 빠른 데이터 분석이 가능하지만, 초기 구입비용이 높고, 장비 운영 및 유지 보수에 대한 전문적인 교육이 필요하여 단일 물질을 측정하는 장비로 활용하기에는 어려움이 있다(Sobanski *et al.*, 2022). 중적외선 범위에서의 레이저 흡수 분광 측정법(LAS, Laser absorption spectroscopy, LAS)은 CIMS에 비해 교정 빈도수가 적고 유지 보수가 덜 필요하지만, optical path length와 absorption line strength와 같은 두 가지 요소에 따라 기기의 성능이 달라진다는 단점이 존재한다(Sobanski *et al.*, 2022). 또한 준실시간 이온 분석기(Monitor for Aerosols and Gases in ambient Air, MARGA)를 통해 HNO_3 측정이 가능하지만 Rumsey *et al.* (2014)에서 디누더와 MARGA를 통한 HNO_3 측정 비교 실험 결과, MARGA가 디누더보다 24시간 평균 농도 기준 11~31% 낮게 측정된 것으로 보고되어 MARGA를 통해 HNO_3 농도를 측정할 때 실제 농도보다 과소평가될 가능성이 있다. 본 연구에서는 대기 중에서 빠르게 반응하는 미량의 HNO_3 를 실시간으로 측정할 수 있으며 이에 대한 연구를 수행하기 위하여 준-실시간 HNO_3 측정 시스템을 개발 및 검증하였다.

2. 실험 방법

2.1 준-실시간 HNO₃ 측정 시스템

2.1.1 시스템 구성

준-실시간 HNO₃ 측정 시스템은 외부에 진공펌프를 장착하여 대기 중 HNO₃를 장비 내부로 유입시키고, 연동펌프 및 시린지펌프를 이용하여 시료를 분석 장비로 이동시켜 대기 중 HNO₃의 농도를 분석한다. 그림 1에서 HNO₃를 포함한 기기 외부의 대기는 약 2.5 L/min으로 장비 내부로 유입되며¹⁾, 외부의 유입구에는 PTFE 25 mm 멤브레인 필터 (Polytetrafluoroethylene Membrane, GVS Filter Technology, U.S.A)²⁾를 이용하여 입자상 물질이 들어오는 것을 차단하였다. 또한, 시료가 유로를 지나면서 내벽에 흡착되는 것을 방지하기 위해 유로 외벽에 약 50°C의 온도를 유지하는

열선³⁾을 부착하였다. 장비 내부로 들어온 공기 시료는 0.5 mL/min으로 주입되는 내부표준물질 브롬화물 (Br⁻, Bromide)이 포함된 18.2 MΩ의 초순수 (Deionized Water, DI water)와 코일⁴⁾에서 혼합되는데, 대기 중 공기 시료가 용해되는 증류수에는 20 ppb 농도의 Br⁻이 사용되었다. HNO₃는 강한 수용성을 가지기 때문에 초순수와 혼합될 때 수용액 상태로 바뀌어 NO₃⁻로 전환된다. 이때, 파이렉스 (pyrex) 재질의 혼합 코일은 대기 중 HNO₃가 용액에 충분히 흡수될 만큼 회전하도록 설계되었다. 혼합 코일을 지난 시료는 액체 및 기체 분리기⁵⁾에서 성상에 따라 분리된다. HNO₃ 시료를 이송시키는 연동펌프 (Peristaltic pump, Masterflex®, U.S.A)⁶⁾에는 화학물질의 흡착을 방지하는 퍼메드 (Pharmed) 재질의 3 stop tubing (Pharmed tubing, Ismatec IDEX Health & Science, U.S.A)을 사용하였다. 시료는 연동펌프를 통과하여 일정한 속도로 유리 시

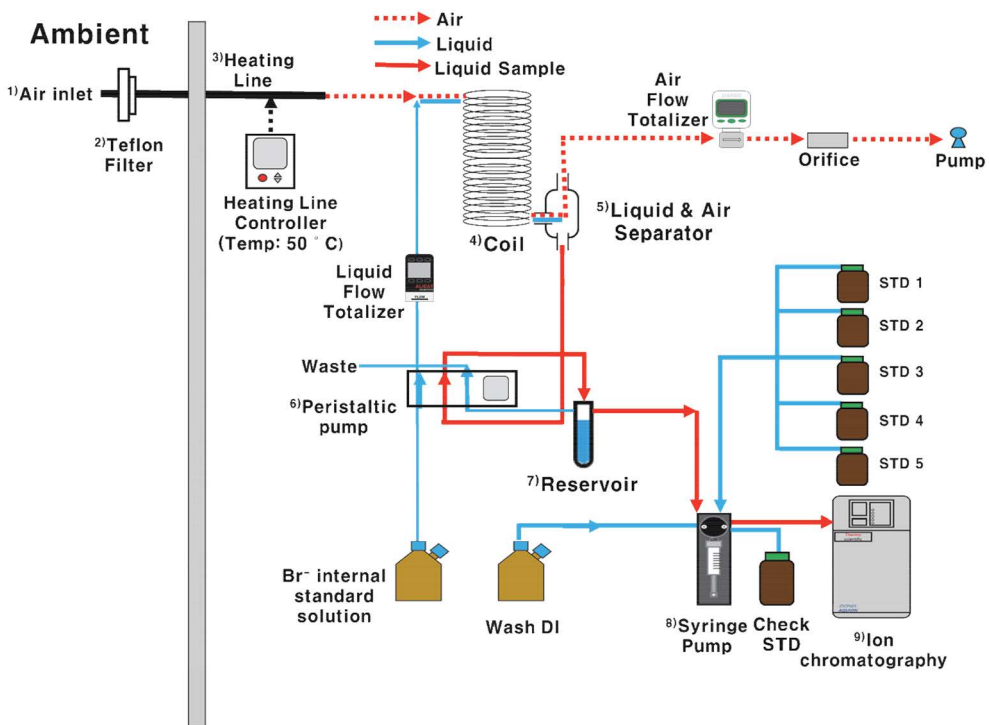


Fig. 1. Schematic of semi-continuous HNO₃ measurement system. The flow order of samples is indicated by numbers (¹⁾Air inlet, ²⁾Teflon filter, ³⁾Heating line, ⁴⁾Coil, ⁵⁾Liquid & Air Separator, ⁶⁾Peristaltic pump, ⁷⁾Reservoir, ⁸⁾Syringe pump, ⁹⁾Ion chromatography).

험관⁷⁾에 모이게 되며 유리 시험관에서 20분마다 시린지 펌프(V6 48K Syringe Drive Pump, Norgren Kloehn Inc., U.S.A)⁸⁾를 통해 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, Thermo AQUION, U.S.A)⁹⁾로 이동되어 분석된다. 시료의 분석 전 IC의 교정에는 표준용액을 사용하였으며 최소 5 ppb, 최대 40 ppb의 농도를 사용하여 검량선을 구하였다. 또한 대기 중 HNO₃의 농도는 미량으로 존재하기 때문에, Anion concentrate column을 사용하여(TAC, Thermo Scientific Dionex IonPac, U.S.A) 시료를 농축시켜 분석하였다. 분석된 NO₃⁻ 데이터는 기체 유량 적산계(Air flow totalizer, Siargo Ltd., U.S.A), 액체 유량 적산계(Liquid Flow totalizer, Alicat Scientific, U.S.A)에 기록된 유량 데이터를 사용하여 HNO₃ 농도로 환산하였다. 액체 유량계는 코일과 연동펌프 사이에 위치하여 0.5 mL/min으로 흐르는 내부표준물질 용액의 유량을 모니터링하고, 기체 유량계는 액체 및 기체 분리기와 펌프 사이에 위치하여 2.5 L/min으로 흐르는 대기 시료의 유량을 모니터링한다.

2.1.2 농도 산출 방법

IC에서 측정된 포집된 시료의 NO₃⁻ 농도를 대기 중 HNO₃ 농도로 전환하기 위해 식 (1)~(3)을 사용하였다. $C_{*NO_3^-,IC}$ 는 포집된 시료에서 측정된 NO₃⁻ 농도인 $C_{NO_3^-,IC}$ 에 보정계수를 통해 보정하였으며, 보정계수는 시료에서 측정된 내부표준물질의 농도와 1일 1회 측정되는 초순수와 혼합된 내부표준물질 용액의 농도를 이용하여 계산하였다(식 (1)). 식 (2)의 $C_{HNO_3, \mu g m^{-3}}$ 는 유량계를 통해 실시간으로 기록된 V_{Ext} , V_{air} 와 변환상수 C_f , 식 (1)을 이용하여 보정된 $C_{*NO_3^-,IC}$ 농도를 통해 계산하였다. 또한 식 (2)에서 계산된 대기 중 HNO₃의 농도는 MW_{HNO_3} , T 를 사용하여 식 (3)과 같이 ppb 농도로 환산하였다.

$$C_{*NO_3^-,IC} = \frac{\text{Bromide solution Conc.}}{\text{Sample Bromide Conc.}} \times C_{NO_3^-,IC} \quad (1)$$

$$C_{HNO_3, \mu g m^{-3}} = \frac{C_{*NO_3^-,IC} \times V_{Ext} \times C_f}{V_{air}} \quad (2)$$

$$C_{HNO_3, ppb} = C_{HNO_3, \mu g m^{-3}} \times \frac{22.4}{MW_{HNO_3}} \times \frac{T}{273} \quad (3)$$

$C_{*NO_3^-,IC}$ = Concentration of corrected NO₃⁻ measured by IC ($\mu g L^{-1}$)

$C_{NO_3^-,IC}$ = Concentration of NO₃⁻ measured by IC ($\mu g L^{-1}$)

V_{Ext} = Collecting solution volume (L)

C_f = Conversion factor of NO₃⁻ - HNO₃

V_{air} = Collecting air volume (m³)

$C_{HNO_3, \mu g m^{-3}}$ = Concentration of atmospheric HNO₃ ($\mu g m^{-3}$)

$C_{HNO_3, ppb}$ = Concentration of atmospheric HNO₃ (ppb)

MW_{HNO_3} = Molecular weight of HNO₃ (g mol⁻¹)

T = Atmospheric temperature (K)

2.2 대기 중 NO₂에 의한 장비의

HNO₃ 측정 신뢰도 검증

외부 대기로부터 유입되는 시료는 HNO₃뿐만 아니라 다양한 화학 성분을 포함하고 있으며 특히 반응성 질소산화물(Reactive nitrogen species, NO_y (NO_x, N₂O₅, HONO, PAN, HNO₃ 등))은 코일을 지나면서 증류수에 용해되는 동안 화학반응을 일으키며 대기 중 미량의 HNO₃ 성분의 농도 측정을 방해할 가능성이 있다. NO_y 중 NO_x, 아질산(Nitrous acid, HONO), 퍼옥시아세틸 질산염(Peroxyacetyl nitrate, PAN)은 수용성이 낮아 측정 시스템 내부에서 HNO₃ 농도 측정에 영향을 끼치지 않을 것으로 판단되지만, 대기 중 NO₂의 경우 과산화수소(Hydrogen peroxide, H₂O₂)와 반응할 시 HNO₃를 생성할 수 있다(Anastasio and Chu, 2009; Frenzel *et al.*, 2000). 일반 대기 중 H₂O₂의 농도는 국내, 국외에서 약 0.1~2.4 ppb로 보고되었으며(Ye *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2018; Hong *et al.*, 2008) H₂O₂가 물에 용해되었을 때 OH⁻를 생성하며 외부에서 유입된 NO₂와 H₂O₂가 수용액 상에서 반응할 경우, HNO₃를 생성하게 된다(식 (4)~(6)) (Ghriss *et al.*, 2020; Thomas and Vanderschuren, 1997; Lee and Schwartz, 1981).

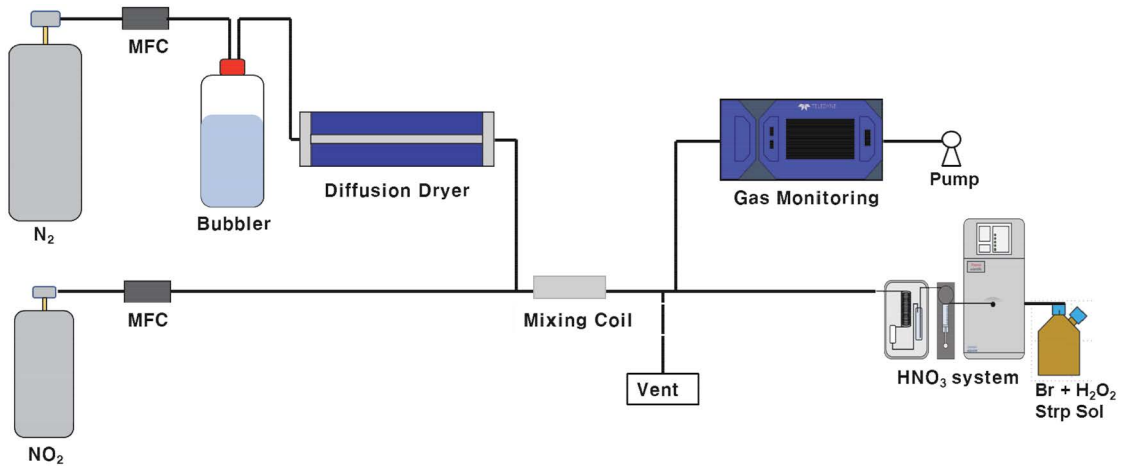
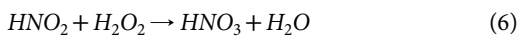
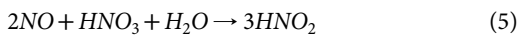
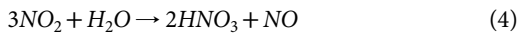


Fig. 2. Schematic of the influence of the HNO₃ measurement by NO₂ using the standard gas.



또한 IC는 시료에 존재하는 모든 NO₃⁻ 농도를 분석하기 때문에 외부에서의 유입물질로 인한 시스템 내부에서 화학반응에 의해 생성된 NO₃⁻까지 측정되어 환산된 HNO₃ 농도값이 과대평가될 가능성이 있다. 따라서 시스템 내부에서 장비 외부로부터 들어온 HNO₃가 아닌 NO₂ 및 H₂O₂에 의해 생성된 NO₃⁻ 농도를 평가하기 위해 그림 2와 같이 실험을 수행하였다. NO₂ 가스 이외의 영향을 제거하고자 질소 가스는 초순수가 담겨진 Bubbler 를 통과하게 하여 증류수에 용해될 수 있는 물질을 제거하였고, 습도에 의한 영향을 최소화하기 위해 확산식 건조기(Diffusion Dryer)를 이용하였다. 가스 유량제어기(Mass Flow Controller, MFC)를 통해 질소(nitrogen, N₂) 가스와 희석시켜 약 7~85 ppb로 희석된 NO₂를 장비 내부로 주입하였으며 주입된 가스는 NO₂ 가스 모니터(NO_x analyzer T200, Teledyne API, U.S.A)를 이용해 농도를 기록하였다. 장비 내부에서 실험에서의 충분한 H₂O₂에 의한 산화반응을 보기 위해 H₂O₂ 수용액(Hydrogen peroxide 30%,

Junsei Chemical Co., Ltd., Tokyo)을 사용하여 H₂O₂ 내부표준물질 용액을 만들어 장비 내부로 주입하였다. Lee et al. (2008)은 국내 수도권에서의 대기 중 H₂O₂의 농도가 약 0.05~1.61 ppb로 존재하는 것으로 보고되었으며, 이를 통해 충분한 H₂O₂와 NO₂의 반응을 보기 위하여 약 1.5 ppb의 H₂O₂ 내부표준물질 용액을 사용하였다.

2.3 표준물질을 이용한 HNO₃ 측정 장비 간 비교 실험

준-실시간 HNO₃ 측정 시스템의 성능을 검증하기 위해 디누더와 실시간으로 HNO₃를 측정할 수 있는 Vocus proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (이하 Vocus PTR-TOF, Aerodyne Inc.) 장비를 이용하여 비교 실험을 수행하였다. 그림 3과 같이 U자 유리관에 들어있는 HNO₃ permeation tube (Nitric acid (68%) PERMEATION DEVICE, VICI Metronics Inc., U.S.A)를 항온 수조에 넣은 후 HNO₃ 가스를 발생시켜 3개의 장비에 동시에 주입하였고 비교측정에 사용된 장비의 데이터 추출 시간을 표 1에 나타내었다.

디누더의 HNO₃ 포집 효율을 평가하기 위해 설치된 디누더(1 stage) 뒤에 같은 디누더(2 stage)를 추가로 설치하였으며 디누더 내부에 탄산나트륨(sodium

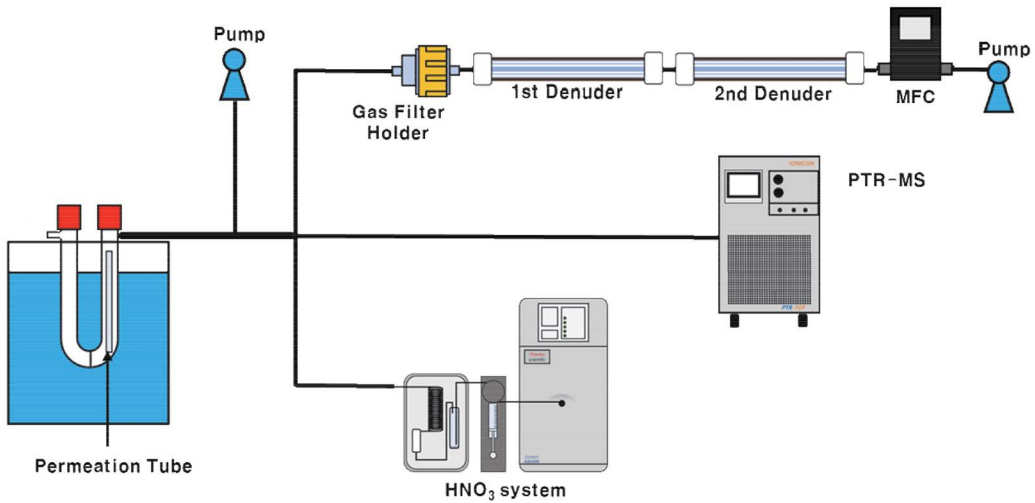


Fig. 3. Schematic of comparison between semi-continuous HNO₃ measurement system, Vocus PTR-TOF, and denuder using HNO₃ standard gas.

Table 1 . Measurement time of each device used in the test.

Equipment	Measurement time (per 1 sample)
Vocus PTR-TOF	1 second
Semi-continuous HNO ₃ system	20 min
Denuder	Min: 4.9 (hour), Max: 31.3 (hour)

carbonate, Na₂CO₃) 용액으로 코팅하여 permeation tube로부터 디누더로 유입된 HNO₃를 포집하였다. HNO₃를 포집한 각각의 디누더는 증류수 10 mL를 용매로 사용하여 시료를 추출하였다. 시료를 추출할 때 디누더 자체에서도 HNO₃가 검출될 수 있기 때문에 외부 대기를 포집하지 않은 디누더를 이용하여 농도를 보정하였다. 추출된 시료는 IC를 통해 NO₃⁻ 농도를 분석하였고, 디누더에 흡착된 HNO₃의 농도는 식 (7)에 의해 계산되었다.

$$C_g(\text{HNO}_3) = \frac{1.016(\text{NO}_3^-(d) - \text{NO}_3^-(b)) \times \text{Sample volume (L)}}{\text{Air sampling volume (m}^3\text{)}} \quad (7)$$

$C_g(\text{HNO}_3)$ = Concentration of HNO₃ (μg m⁻³)

$\text{NO}_3^-(d)$ = Amount of NO₃⁻ extracted from denuder (μg)

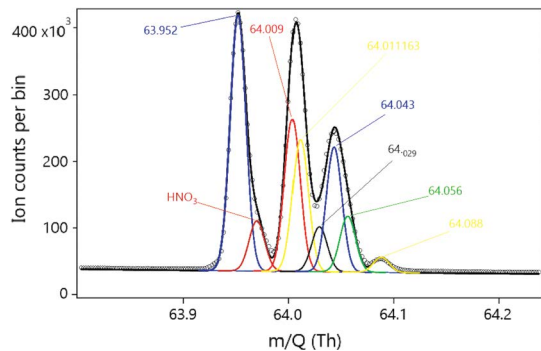


Fig. 4. HNO₃ peak position in Vocus PTR-TOF.

$\text{NO}_3^-(b)$ = Amount of NO₃⁻ extracted from denuder of blank (μg)

Sample volume (L) = Amount of DI used to extract samples collected in a denuder (L)

Air sampling volume (m³) = The total amount of air captured during the sampling period (m³)

Vocus PTR-TOF는 장비 내부 진공 상태의 반응챔버에서 외부로부터 유입된 공기와 하이드로늄(H₃O⁺, hydronium) 이온과의 양자 전이 반응(proton transfer

reaction)을 발생시킨 후 질량 분석기로 유입되어 실시간으로 이온을 분석하는 장비이다(Pagonis *et al.*, 2019). 일반 PTR-MS보다 고해상도 및 높은 감도를 제공하여 빠른 분석 시간을 통해 실시간 모니터링이 가능하기 때문에 실시간 HNO₃ 측정 장비 간 비교 실험에 사용되었다. HNO₃ 농도를 측정하기 위하여 HNO₃ peak의 위치를 파악하고자 회귀직선식을 사용하였으며, 액상의 질산표준물질을 가스상으로 기화시킨 후 측정값을 통해 결정 계수가 1에 가까운 비전하(m/Q)를 확인한 결과 $m/z = 63.97$ 로 파악되어 HNO₃의 peak로 정의하였다(그림 4).

2.4 준-실시간 HNO₃ 측정 시스템의 QC/QA

준-실시간 HNO₃ 측정 시스템의 전반적인 성능과 장비 측정값의 신뢰성을 평가하기 위하여 정도관리(quality control/quality assurance; QC/QA)를 수행하여 최저 검출한계 농도 (minimum detection limit,

MDL), 정확도(accuracy), 정밀도(precision)를 산출하였다. 사용된 수식은 표 2, 결과값은 표 3에 나타내었다. 장비의 시료 포집 과정 중 시스템 내부 오염을 확인하기 위해 바탕시료(blank)를 측정하였다. 바탕시료는 공기를 포집하는 유입구에 Bubbler를 설치하여 외부 대기로부터 유입된 공기를 증류수에 녹여 용해되는 물질들을 제거한 시료를 뜻한다. Bubbler를 통과한 시료는 시스템 내부로 유입되며 시료와 동일한 과정을 거쳐 IC를 통해 측정되어 바탕시료 값으로 MDL 계산에 사용되었다. 동일한 시료를 반복하여 측정할 수 없기 때문에 준-실시간 HNO₃ 측정 시스템의 정확성 및 정밀성을 평가하기 위하여 NO₃⁻ 표준 물질 용액을 반복적으로 주입하여 농도를 측정하였다. 약 1 ppm의 NO₃⁻ 시약(Nitrate Ion Standard Solution, KANTO CHEMICAL CO., INC., JAPAN)을 사용하여 최소 5 ppb, 최대 40 ppb의 농도를 가지는 5개의 표준 용액을 제조하였으며 연속적 희석 방법을 이용하여 용액 제조에서 나올 수 있는 오차를 최소화하였고 20 ppb의 표준용액은 이온크로마토그래피의 상태를 점검하기 위해 반복적으로 측정되었다. 수식에 사용된 값은 실험 시작 전, 장비를 교정할 때의 측정된 표준 물질 용액 농도값을 참값, 반복 측정된 표준물질 용액의 농도값을 측정값으로 사용하였다.

Table 2. Equations for QC/QA (Skoog *et al.*, 2017).

Minimum detection limit (ppb)	$t \times S_b \times \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{(N_1 \times N_2)}}$
Accuracy	$\frac{(X - X_t)}{((X - X_t)/X_t)} \times 100\%$
Precision	$RSD = S_{std}/X_{std} \times 1000 \text{ ppt (or \%)}$ $CV = S_{std}/X_{std} \times 100\%$

t = Value of *t* for confidence level
S_b = Standard deviation of blanks
N₁ = The number of blank measurements
N₂ = The number of blank points
X = Observed value
X_t = True value
S_{std} = The standard deviation of check standards
X_{std} = The average of check standards

Table 3. QC/QA results of semi-continuous HNO₃ measurement system.

QC/QA	HNO ₃
Minimum detection limit (MDL) (ppb)	0.29
Absolute error (ppb)	0.22
Relative error (%)	5
Relative standard deviation (RSD) (ppb)	0.05
Coefficient of variation (%)	4.8

3. 결 과

3.1 대기 중 NO₂의 영향에 따른 장비의 HNO₃ 측정 신뢰성 검증

대기 중 NO₂가 장비 내부로 유입되었을 때 HNO₃로 전환될 가능성이 있기 때문에 NO₂ 표준가스 및 H₂O₂가 첨가된 내부표준물질 용액(약 1.5 ppb)을 사용하여 준-실시간 HNO₃ 측정 시스템의 HNO₃ 측정 신뢰성을 검증하였다. 주입된 NO₂ 가스는 가스 모니터를 통하여 최소 7 ppb, 최대 85 ppb로 관측되었고, 이산화질소(NO₂, nitrogen dioxide) 가스 농도에 따라 장비에서 측정된 NO₃⁻의 평균 농도를 대기 중 HNO₃

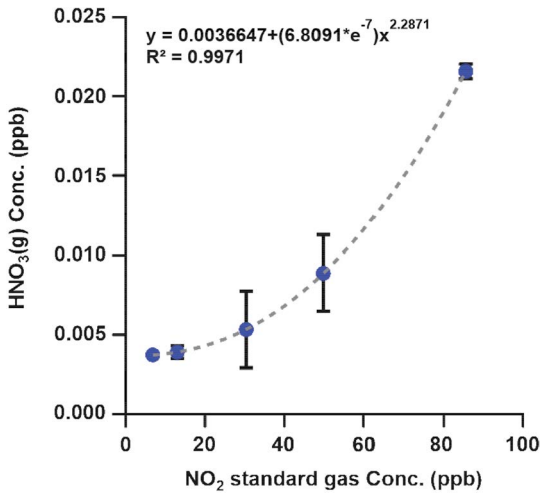


Fig. 5. Verification of the HNO₃ measurement reliability of semi-continuous HNO₃ measurement system according to the effect of NO₂ from standard gas.

의 농도로 환산하여 검량선으로 나타내었다(그림 5). 측정된 HNO₃의 농도는 최소 0.0037 ppb, 최대 0.022 ppb로 관측되었고, 이는 앞서 수행하였던 QC/QA에서 나타난 검출 한계값보다 낮아 NO₂ 가스가 장비 내부로 유입되었을 때 HNO₃ 농도 측정에 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다. 또한 그림 5에 나타난 검량선 식으로부터 약 300 ppb 이상의 NO₂가 장비 내부로 유입 시 HNO₃ 농도는 장비의 MDL 값을 초과하는 것으로 나타났다. 이는 약 300 ppb 이상의 고농도의 이산화질소 가스가 유입될 때 측정되는 HNO₃ 농도값은 과대평가될 가능성이 있지만, 일반 대기 중 HNO₃ 측정 환경에서는 신뢰성 있는 HNO₃ 측정값을 얻을 수 있는 것으로 검증되었다.

3.2 표준물질을 이용한 HNO₃ 측정 장비 비교

HNO₃ 측정 장비 비교 실험 중 디누더의 HNO₃ 포집 효율을 평가하기 위해 두 개의 디누더를 순차적으로 설치하였다. 총 11번의 실험이 수행되었으며, 포집 효율은 1 stage 디누더와 2 stage에서 포집된 HNO₃를 추출하여 IC로 농도를 측정하고 식 (8)을 사용해 계산되었다. 실험에 사용된 디누더의 HNO₃ 포집 효율은

Table 4. The efficiency of denuder and comparison with semi-continuous HNO₃ measurement system.

Test #	Test time (hr)	Denuder (µg/m ³)	Denuder efficiency (%)	Semi-Cont. (µg/m ³)
Test_01	15.8	11.0	100	9.1
Test_02	6.3	13.2	100	12.0
Test_03	18.2	20.3	99.8	16.1
Test_04	5.5	55.8	94.6	50.2
Test_05	16.2	71.9	99.9	66.2
Test_06	4.9	67.6	99.9	63.6
Test_07	8.3	7.5	98.6	4.9
Test_08	14.4	11.8	99.5	8.4
Test_09	7.3	7.7	100	11.2
Test_10	7.7	6.9	100	4.2
Test_11	15.4	12.1	100	11.4

표 4와 같이 최소 94.6%, 최대 100%, 평균 99.3%, 표준편차 1.7%로 산출되었다. HNO₃의 농도가 높아질수록 디누더의 포집 효율이 감소하지 않았으며 추가적으로 디누더와 준-실시간 HNO₃ 측정 시스템 비교 실험 시, 1개의 디누더만을 사용해도 충분한 포집 효율이 나타나는 것으로 확인되었다.

Efficiency of Denuder:

$$\frac{1^{st} \text{ Den HNO}_3 \text{ Conc.}}{1^{st} \text{ Den HNO}_3 \text{ Conc.} + 2^{nd} \text{ Den HNO}_3 \text{ Conc.}} \times 100(\%) \quad (8)$$

1st Denuder HNO₃ Conc. = Concentration of HNO₃ collected in the first denuder (µg m⁻³)

2nd Denuder HNO₃ Conc. = Concentration of HNO₃ collected in the second denuder (µg m⁻³)

준-실시간 HNO₃ 측정 시스템과 Vocus PTR-TOF로 측정된 HNO₃ 농도 및 디누더를 통해 포집된 농도를 비교 분석하여 그림 6에 나타내었다. 세 장비 모두 동일한 실험 조건에서 수행되었으나 세 장비 간의 시료 포집 시간이 다르기 때문에 실험 결과 비교를 위해 디누더 포집 시간에 맞춰 측정 결과의 평균값을 사용하였다. 디누더로 측정된 실험 결과와 준-실시간 HNO₃ 측정 장비의 결과를 비교했을 때, 그림 6a와 같이 준-실시간 HNO₃ 측정 장비가 디누더보다 약 8.4%

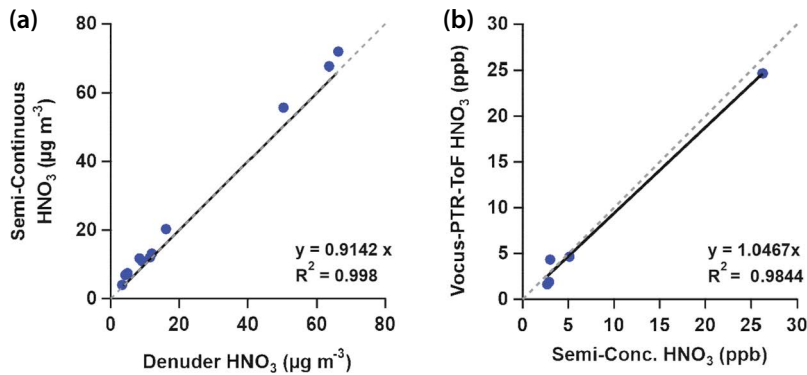


Fig. 6. Results of comparison between devices ((a) semi-continuous HNO₃ system vs. denuder, (b) Vocus PTR-TOF vs. semi-continuous HNO₃ system).

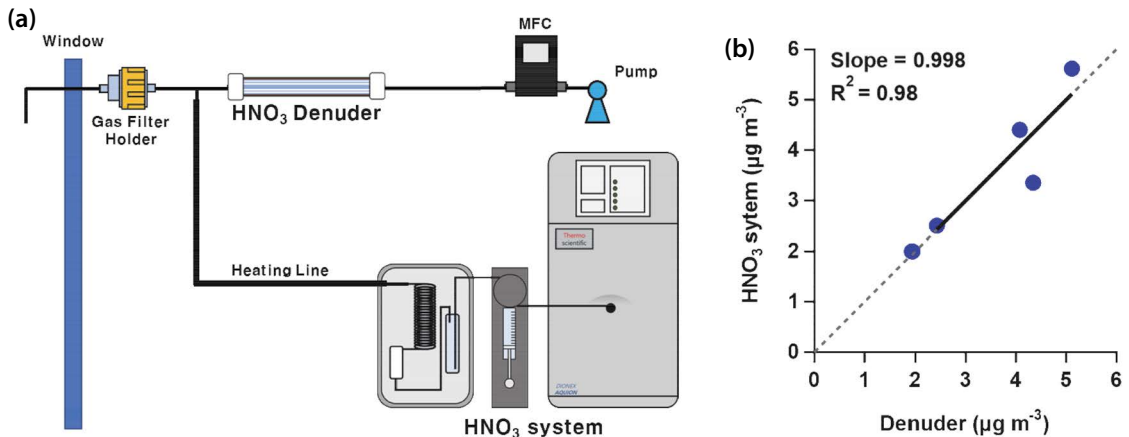


Fig. 7. HNO₃ measurement test in ambient air between denuder and semi-continuous HNO₃ measurement system ((a) Schematic of test, (b) The result of comparison).

낮게 측정되었고, 결정계수 값은 0.99 이상으로 높은 상관관계를 나타내었다. 그림 6b에서는 Vocus PTR-TOF에서 측정된 평균 농도값으로 준-실시간 HNO₃ 측정 장비와 비교하였으며, 준-실시간 HNO₃ 측정 장비가 약 4.7% 높게 측정되었고 결정계수 값은 약 0.98로 나타났다.

3.3 디누더 및 준-실시간 HNO₃ 측정 장비의 활용한 대기 중 HNO₃ 측정

준-실시간 HNO₃ 측정 시스템의 측정 성능을 평가

하기 위해 한국외국어대학교 글로벌 캠퍼스 자연과학 대학 5층(127.27°E, 37.34°N, 해발고도 167 m)에서 대기 중 HNO₃ 농도를 디누더와 함께 측정하여 비교 실험을 수행하였다(그림 7a). 측정 장소는 서울에서부터 남동쪽으로 약 35 km 거리에 있으며, 동쪽으로 산지가 위치해 있고 서쪽으로는 1.4 km 거리에 있는 국도와 경안천 주변의 소규모 건물, 농경지가 분포되어 있는 지역으로써 인근 도심 지역으로부터의 오염물질의 이동 및 광화학 반응에 의한 2차 입자상 물질 생성, 교외지역의 배출 특성 등을 조사하기에 이상적이다

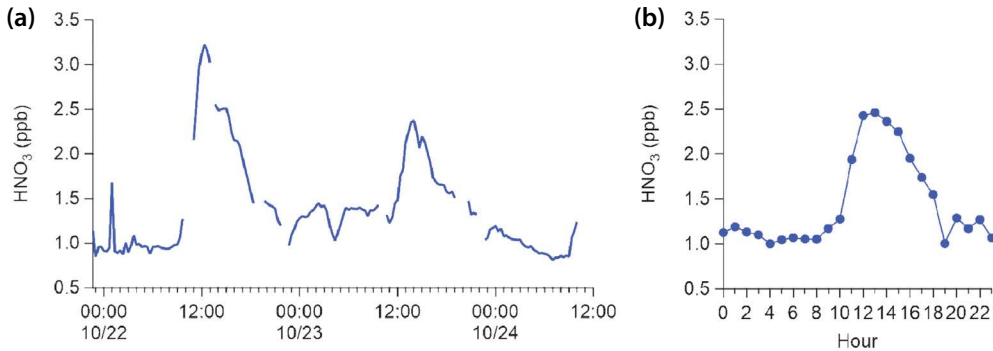


Fig. 8. Results of HNO_3 measurement in ambient air ((a) Timeline, (b) Diurnal pattern).

(Ghim *et al.*, 2017; Park *et al.*, 2017). 외부 공기가 동일한 시료 유입구를 통과하여 각 장비에 같은 유량(약 2.5 LPM)으로 유입되도록 비교 실험을 수행하였으며, 디누더의 포집은 약 12시간씩 총 5회 실행하였다. 각 실험당 디누더의 포집 시간에 맞춰 준-실시간 HNO_3 측정 시스템에서 나온 데이터의 평균값을 비교한 결과, 준-실시간 HNO_3 측정 시스템이 디누더보다 약 0.2% 낮게 측정되었고 결정계수 값(R^2)은 0.98로 높은 상관관계를 나타냈다(그림 7b).

준-실시간 HNO_3 측정 시스템에서 측정된 데이터의 시계열을 확인하였을 때 HNO_3 의 농도값이 실시간으로 변화되었기 때문에, 디누더로 포집한 시료는 포집 시간 동안의 기상 상황 및 주위 환경이 반영된 HNO_3 농도를 나타내기엔 한계가 있다(그림 8a). 준-실시간 HNO_3 측정 시스템을 통해 측정된 HNO_3 데이터를 이용하여 일변화 패턴을 확인하였을 때, 낮 시간에 농도가 증가하고 밤 시간으로 갈수록 서서히 농도가 감소하는 경향이 나타났다. 이는 측정 장소 인근에 광역 버스 승차장과 4차선 도로가 존재하고 있어 이동오염원 배출의 영향이 큰 지역이며 낮 시간 동안 측정 장소 인근 이동오염원에서 배출되는 질소산화물의 광화학 반응으로 인한 HNO_3 생성 현상이 활발하게 나타났지만, 밤 시간에 광화학 반응과 이동오염원의 배출이 감소하여 HNO_3 생성 현상이 줄어들기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 측정 장소가 일반 도심 지역보다 해발고도가 높고 산지가 위치해 있어 야간

시간 산곡풍 현상으로 인해 대기오염물질이 이동한 것으로 사료된다. 이를 통해 농도가 실시간으로 변화되는 HNO_3 를 디누더 방법보다 기상 상황 및 주변 환경을 고려하여 HNO_3 를 측정할 수 있는 것을 확인하였다(그림 8b).

4. 결 론

본 연구는 가스상 전구물질 HNO_3 에 대한 실시간 측정 및 분석이 가능하도록 준-실시간 HNO_3 측정 시스템 개발 및 검증에 하였다. 준-실시간 HNO_3 측정 시스템은 필터와 열선이 장착된 유입구와 HNO_3 를 초순수에 용해시켜 포집하는 부분, 포집된 수용액 상의 시료를 이송시키는 연동펌프 및 시린지펌프와, 시료를 분석하는 IC로 구성되어 있다. 준-실시간 HNO_3 측정 시스템은 1) 외부 대기로부터 유입된 HNO_3 를 초순수에 용해시킨 후 2) IC를 통해 NO_3^- 을 분석하고 3) 공기 및 수용액 유량이 반영되어 HNO_3 농도를 산출한다. 대기 중 H_2O_2 와 NO_2 가 시스템 내로 유입되었을 때 시료에서의 NO_3^- 추가 생성에 대한 영향을 평가하기 위하여 NO_2 를 장비 내로 주입하여 이에 대한 HNO_3 농도를 산출하여 분석하였다. H_2O_2 가 첨가된 용액 및 NO_2 가스를 주입하였을 때 장비 내부에서 NO_3^- 가 측정되었으나 장비의 검출 한계값보다 낮기 때문에 H_2O_2 및 NO_2 가 장비 내로 유입되어 부정확한

HNO₃ 농도 산출을 야기하지 않았다. 준-실시간 HNO₃ 측정 시스템과 타 장비를 비교하기 위하여 실시간 측정 장비인 Vocus PTR-TOF와 장시간 시료를 포집하여 분석되는 디누더를 이용하였으며, 포집 시간을 제외한 실험조건은 동일하게 진행하였다. 준-실시간 HNO₃ 측정 시스템과 디누더 방법을 비교하였을 때, HNO₃ 측정 시스템이 디누더 방법보다 약 8.4% 낮게 측정되었고, 상관계수는 0.99 이상으로 높은 상관관계를 나타냈다. Vocus PTR-TOF와 비교하였을 때는 준-실시간 HNO₃ 측정 시스템이 약 4.7% 높게 측정되었으며 상관계수는 0.984로 나타나 타 장비와의 측정값이 유사함을 보였다. 디누더와 준-실시간 HNO₃ 측정 시스템을 활용한 대기 중 HNO₃ 측정 비교 결과, 디누더보다 약 0.2% 낮게 측정되고 상관계수는 0.98로 높은 상관관계를 나타냈다.

본 장비는 VOCUS PTR-ToF와 CIMS와 같은 실시간 HNO₃ 측정 장비에 비해 초기 비용이 낮아 장비의 보편화에 더 유리하다. 또한 HNO₃ 농도를 측정하는데 있어, IC의 주기적인 교정과 바탕시료를 측정할 값을 활용하여 HNO₃ 농도를 최종적으로 산출하기 때문에 신뢰할 수 있는 실시간 농도를 파악할 수 있다. 따라서 본 장비의 확대 도입 시 배경지역 및 도심지역을 포함한 다양한 지역별 HNO₃ 농도 현황을 파악할 수 있고 측정된 HNO₃ 농도를 활용하여 HNO₃에 의한 질산염 생성 반응 및 기작에 대한 연구와 대기 중 HNO₃의 화학반응에 의해 생성되는 2차 미세먼지에 대한 연구가 더 활발하게 이루어질 것으로 판단된다. 또한 본 장비로부터 측정된 HNO₃와 질산염 생성 간의 상관관계 분석을 통해 지역별 질산염 최적 관리 방안을 제안함에 있어 기초 자료로 활용될 것으로 기대하고 있다.

감사의 글

이 논문은 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단-동북아-지역 연계 초미세먼지 대응 기술개발

사업의 지원(2020M3G1A1114997), 국립환경과학원의 지원(NIER-2021-03-02-012) 및 추가적인 데이터 분석 및 과제 수행을 위해 한국외국어대학교 교내 학술연구비(20221050001)의 지원에 의해 이루어졌습니다.

References

- Aikawa, M., Nishikawa, Y., Yamagami, M., Hiraki, T., Murano, K., Mukai, H. (2010) Determination and Evaluation of Sampling Velocity in a Simple Passive Sampling Method to Monitor HNO₃ (g) in Ambient Air, Water, Air, and Soil Pollution, 208(1), 183-191. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0158-x>
- Aksoyoglu, S., Ciarelli, G., El-Haddad, I., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H. (2017) Secondary inorganic aerosols in Europe: sources and the significant influence of biogenic VOC emissions, especially on ammonium nitrate, Atmospheric Chemistry and Physics, 17(12), 7757-7773. <https://doi.org/10.5194/acp-17-7757-2017>
- Anastasio, C., Chu, L. (2009) Photochemistry of Nitrous Acid (HONO) and Nitrous Acidium Ion (H₂ONO⁺) in Aqueous Solution and Ice, Environmental Science & Technology, 43(4), 1108-1114. <https://doi.org/10.1021/es802579a>
- Bytnerowicz, A., Sanz, M.J., Arbaugh, M.J., Padgett, P.E., Jones, D.P., Davila, A. (2005) Passive sampler for monitoring ambient nitric acid (HNO₃) and nitrous acid (HNO₂) concentrations, Atmospheric Environment, 39(14), 2655-2660. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.01.018>
- Cheng, B., Wang-Li, L. (2019) Responses of Secondary Inorganic PM_{2.5} to Precursor Gases in an Ammonia Abundant Area In North Carolina, Aerosol and Air Quality Research, 19(5), 1126-1138. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.10.0384>
- Frenzel, A., Kutsuna, S., Takeuchi, K., Ibusuki, T. (2000) Solubility and reactivity of peroxyacetyl nitrate (PAN) in dilute aqueous salt solutions and in sulphuric acid, Atmospheric Environment, 34(21), 3641-3644. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00132-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00132-1)
- Ghim, Y., Choi, Y., Park, J., Kim, P., Han, Y. (2017) Comparison of PM_{2.5} Concentrations by Measurement Method, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 33(5), 515-520, (in Korean with English abstract).

- <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2017.33.5.515>
- Ghriss, O., Ben Amor, H., Chekir, H., Jeday, M.R. (2020) NO_x scrubbing with H₂O₂/HNO₃ solutions achieved with a laboratory bubble contactor, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 22(1), 56-64. <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00912-7>
- Hong, S.B., Kim, G.S., Kang, C.H., Lee, J.H. (2008) Measurement of ambient hydroperoxides using an automated HPLC system and various factors which affect variations of their concentrations in Korea, *Environmental Monitoring and Assessment*, 147, 23-34. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-0094-4>
- Huey, L.G., Dunlea, E.J., Lovejoy, E.R., Hanson, D.R., Norton, R.B., Fehsenfeld, F.C., Howard, C.J. (1998) Fast time response measurements of HNO₃ in air with a chemical ionization mass spectrometer, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D3), 3355-3360. <https://doi.org/10.1029/97JD02214>
- Kang, S., Park, G., Park, T., Ban, J., Kim, K., Seo, Y., Choi, J., Seo, S., Choi, J., Bae, M., Lee, T. (2020) Semi-continuous Measurements of Water-soluble Organic Carbon and Ionic Composition of PM_{2.5} in Baengnyeong Island during the 2016 KORUS-AQ (Korea-United States Air Quality Study), *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 14(3), 307-318. <https://doi.org/10.5572/ajae.2020.14.3.307>
- Keuken, M.P., Schoonebeek, C.A.M., van Wensveen-Louter, A., Slanina, J. (1988) Simultaneous sampling of NH₃, HNO₃, HCl, SO₂ and H₂O₂ in ambient air by a wet annular denuder system, *Atmospheric Environment*, 22(11), 2541-2548. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(88\)90486-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(88)90486-6)
- Lang, J., Zhang, Y., Zhou, Y., Cheng, S., Chen, D., Guo, X., Chen, S., Li, X., Xing, X., Wang, H. (2017) Trends of PM_{2.5} and chemical composition in Beijing, 2000-2015, *Aerosol and Air Quality Research*, 17(2), 412-425. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.07.0307>
- Lee, M., Kim, J.-A., Kim, Y.-M., Lee, G. (2008) Characteristics of atmospheric hydrogen peroxide variations in Seoul megacity during 2002-2004, *Science of The Total Environment*, 393(2), 299-308. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.11.037>
- Lee, Y.N., Schwartz, S.E. (1981) Evaluation of the rate of uptake of nitrogen dioxide by atmospheric and surface liquid water, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 86(C12), 11971-11983. <https://doi.org/10.1029/JC086iC12p11971>
- Liakakou, E., Fourtziou, L., Paraskevopoulou, D., Speyer, O., Lianou, M., Grivas, G., Myriokefalitakis, S., Mihalopoulou, N. (2022) High-Resolution Measurements of SO₂, HNO₃ and HCl at the Urban Environment of Athens, Greece: Levels, Variability and Gas to Particle Partitioning, *Atmosphere*, 13(2), 218. <https://doi.org/10.3390/atmos13020218>
- Pagonis, D., Sekimoto, K., de Gouw, J. (2019) A library of proton-transfer reactions of H₃O⁺ ions used for trace gas detection, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 30(7), 1330-1335. <https://doi.org/10.1007/s13361-019-02209-3>
- Park, J., Choi, Y., Ghim, Y.S. (2017) Columnar Aerosol Properties at Yongin According to Transport Paths of Back Trajectories, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 33(2), 97-107, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2017.33.2.097>
- Rumsey, I.C., Cowen, K.A., Walker, J.T., Kelly, T.J., Hanft, E.A., Mishoe, K., Rogers, C., Proost, R., Beachley, G.M., Lear, G., Frelink, T., Otjes, R.P. (2014) An assessment of the performance of the Monitor for AeRosols and GAses in ambient air (MARGA): a semi-continuous method for soluble compounds, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(11), 5639-5658. <https://doi.org/10.5194/acp-14-5639-2014>
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. (2017) Principles of instrumental analysis, Cengage learning, U.S.A.
- Sobanski, N., Tuzson, B., Scheidegger, P., Looser, H., Hglin, C., Emmenegger, L. (2022) A High-Precision Mid-Infrared Spectrometer for Ambient HNO₃ Measurements, *Sensors*, 22(23), 9158. <https://doi.org/10.3390/s22239158>
- Thomas, D., Vanderschuren, J. (1997) Modeling of NO_x Absorption into Nitric Acid Solutions Containing Hydrogen Peroxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(8), 3315-3322. <https://doi.org/10.1021/ie960436g>
- Ye, C., Xue, C., Liu, P., Zhang, C., Ma, Z., Zhang, Y., Liu, C., Liu, J., Lu, K., Mu, Y. (2022) Strong impacts of biomass burning, nitrogen fertilization, and fine particles on gas-phase hydrogen peroxide (H₂O₂), *Science of The Total Environment*, 843, 156997. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156997>
- Zhang, T., Cao, J.J., Tie, X.X., Shen, Z.X., Liu, S.X., Ding, H., Han, Y.M., Wang, G.H., Ho, K.F., Qiang, J., Li, W.T. (2011) Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: seasonal variations and sources, *Atmospheric Research*, 102(1-2), 110-119. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.06.014>
- Zhang, Q., Liu, J., He, Y., Yang, J., Gao, J., Liu, H., Tang, W., Chen, Y.,

Fan, W., Chen, X., Chai, F., Hatakeyama, S. (2018) Measurement of hydrogen peroxide and organic hydroperoxide concentrations during autumn in Beijing, China, *Journal of Environmental Sciences*, 64, 72-81. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.12.015>

Authors Information

황지현 (한국외국어대학교 환경학과 석사과정)
(07jh06@naver.com)

강석원 (한국외국어대학교 환경학과 박사과정)
(kangsw0701@naver.com)

김경훈 (한국외국어대학교 환경학과 박사과정)
(khkim159@hufs.ac.kr)

박태현 (한국외국어대학교 환경학과 박사후 연구원)
(tpark@hufs.ac.kr)

반지희 (한국외국어대학교 환경학과 박사과정)
(cbjh0822@naver.com)

송정인 (한국외국어대학교 환경학과 박사과정)
(sji980115@naver.com)

박인선 (한국외국어대학교 환경학과 석사과정)
(qqtjs1001@naver.com)

신혜정 (국립환경과학원 기후대기 연구부 대기환경연구과 연구관)
(shjoung@korea.kr)

정해진 (국립환경과학원 기후대기 연구부 대기환경연구과 연구사)
(haejin13@korea.kr)

강공언 (원광보건대학교 의무행정과 교수)
(gukang@wu.ac.kr)

배민석 (국립목포대학교 환경공학과 교수)
(minsbae@mnu.ac.kr)

이권호 (국립강릉원주대학교 대기환경과학과 교수)
(khlee@gwnu.ac.kr)

이태형 (한국외국어대학교 환경학과 교수)
(thlee@hufs.ac.kr)