

마이크로 입자의 습식 수집 및 분획 장치 개발

음철현¹, ★ · 강동영² · 이승호³

¹한국지질자원연구원 지질자원특성분석센터,
²환경대학교 환경분석센터, ³한남대학교 화학과
(2011. 11. 8. 접수, 2011. 11. 14. 수정, 2011. 11. 14. 승인)

Development of wet-sampler for collection and fractionation of micron-sized particles

Chul Hun Eum¹, ★, Dong Young Kang² and Seungho Lee³

¹Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea
²Hankyong Analysis Center, 167, Chungang-ro, Anseong-si, Gyeonggi-do 456-749, Korea
³Department of Chemistry, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea
(Received November 8, 2011; Revised November 14, 2011; Accepted November 14, 2011)

요 약: 본 연구에서는 마이크로 크기의 입자(안료, 대기입자, 등)를 수집과 동시에 물에 분산된 상태로 분획가능한 장치를 개발하였다. 이 장치에서는 물을 넣은 입자수집용 실린더 세 개를 직렬로 연결하여 공기를 통과하게 하였다. 그럼으로써 크기가 다른 입자들이 다른 실린더에 모아지도록 하였고, 수집과 동시에 분획이 가능하도록 하였다. 이 장치의 중요한 특징은 막필터(membrane filter)를 사용하지 않는다는 점이다. 즉, 필터를 사용하지 않고 마이크로 크기의 입자를 직접 시료 수집용 실린더에 수집되도록 하였다. 또한 수집된 시료는 수집되는 동안 물에 분산된 상태로 장치 내에서 동시분획이 가능하다. 이 장치를 에어본 입자의 수집에 응용하였다. 수집된 에어본 입자는 침강 장-흐름 분획법(sedimentation field-flow fractionation, SdFFF)을 이용하여 입자 크기별로 분획하였고, 광학현미경(optical microscopy, OM)을 이용하여 입자 크기와 모양을 관찰하였다. 또한 AAS와 ICP-AES를 이용하여 에어본 입자들의 조성을 분석하였다. 본 연구를 통하여 개발한 입자 수집 및 분획장치는 다양한 종류의 입자의 수집 및 크기분포 분석에 활용이 가능할 것으로 기대한다.

Abstract: In this study, a wet-sampler was developed for collection in water and simultaneous fractionation of micron-sized particles (e.g., pigment, airborne, etc.). In this new device, three cylinders (partially filled with water) through which air was forced to pass for sample collection are connected in a series. Particles of different sizes are collected in different cylinders, allowing simultaneous fractionation. An uniqueness of this new device is that it does not use any membrane filter. Microparticles are collected directly in cylinders filled partially with water. Also the particles are simultaneously fractionated within this device while they are being collected. The new device was employed for collection of airborne particles. The collected airborne particles were fractionated by using sedimentation field-flow fractionation, SdFFF), and observed with an optical microscopy

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-3675 Fax : +82-(0)42-868-3421

E-mail : cheum@kigam.re.kr

(OM) for size and shape analysis. Also AAS and ICP-AES were used for composition analysis of the airborne particles. It is expected that the new device is applicable to collection and analysis of size distribution of various types of microparticles.

Key words : micron-sized particle, wet-sampler, collection and simultaneous fractionation, sedimentation field-fractionation (SdFFF)

1. 서 론

최근에 입자의 수집 및 분산에 따른 크기에 관한 연구는 다양한 형태로 진행되고 있고 입자의 크기는 최종 물질의 물리·화학적 성질 및 특성 파악에 있어서 매우 중요한 인자로 작용한다.¹ 유화 중합이나 합성공정에 있어서 입자의 크기 및 분산도의 정확한 측정에는 중합 속도론을 다루는데 필수적일 뿐만 아니라² 대기 중 입자상 물질은 크기(직경)가 대략 0.001~500 μm 의 넓은 범위에 걸쳐서 존재하는데 이러한 입자의 크기 분포에 따라 침강특성, 산란특성 등과 같은 물리적 성질들이 달라지며 특히 인체 및 환경에 미치는 영향은 입자의 크기에 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다.³ 화학공정 중에서는 크기가 다른 입자들을 분리하기 위하여 여과지에 의한 여과 방법이나 원심분리 등의 과정이 주로 이용되고 있고 환경 연구에는 주로 Anderson sampler나 입자의 공기역학적 직경을 이용한 Electrical low pressure impactor (ELPI)를 이용하여 입자의 크기별로 여과지에 수집하여 연구에 활용하고 있다.^{4,5}

일반 가정의 실내와 사무실 내에 존재하는 입자에 관한 연구에서 거주자의 활동과 관련한 입자의 주요 발생원은 옷 섬유, 머리카락, 토양 입자, 피부 각질, 움직임에 의한 비산 먼지를 포함한 실내에 존재하는 먼지가 주요한 원인으로 보고되고 있다.⁶ 이러한 입자들에 의한 대기오염과 위해성 문제를 과학적으로 확인하고 규명하기 위해서는 우선 정확한 입자의 수집이 필수이며, 입자의 수집 이후 입자들의 화학성분 분석과 발생원인, 인체 유입의 실태 등의 다양한 조사 연구가 선행되어야 하며 이러한 조사를 바탕으로 실내 공간 및 공기중에 존재하는 다양한 형태의 입자에 관한 합리적 관리 및 원인 분석이 이루어져야 할 것이다.

기존에 널리 사용되고 있는 재래식 입자 수집장치는 대량의 공기를 흡입하고 필터 등에 의하여 입자 시료를 장시간 수집한 후 용매에 녹여서 다양한 분석

장비를 이용하여 분석하는 방법이 있으나 입자의 크기를 확인하거나 극소량의 독성 물질들이 혼합되어 있을 경우 확인하기 매우 어려운 한계가 있다. 특히 필터를 사용하여 크기에 따라 입자를 수집하여 PM10, PM2.5 등으로 구분하여 입자의 크기를 확인하는 방법은 실제 공기 중에 존재하는 입자의 크기를 정확히 파악하기는 매우 어렵다.⁷⁻⁸ 또한, 시료 수집 과정에서 필터에 시료가 흡착되어 응집 및 변형의 가능성도 내포하고 있다. 수집장치에 의해서 수집된 입자시료나 다양한 크기의 입자시료들을 분획하기 위해서 필터, 원심분리 등의 방법이 흔히 이용되는데 이러한 방법은 대기 중 입자시료의 수집과 동시에 분획이 어려워 수집 이후에 분획과정이 수반되어야 하며, 여과나 원심분리에서는 두 가지 크기 군으로 분획되는 한계를 가진다.

장-흐름 분획법(Field-Flow Fractionation, FFF)는 1980년대 중반에 Giddings에 의해 분리 기술의 하나로 연구되었다.⁹ FFF는 크로마토그래피와 달리 내부에 충전된 정지상이 없고, 속이 비어 있어 단지 유체의 흐름만을 이용하여 입자 물질들과 거대분자 물질들을 입자의 크기에 의해서 분리가 이루어지므로 분석 과정 중에 발생 할 우려가 있는 분석 물질들의 흡착 또는 변형을 제거 할 수 있는 장점을 지니고 있다. FFF는 이론이 간단하여 분석물질의 머무름을 이론적으로 예측할 수 있으므로 용리 곡선을 통하여 분석물질의 물리적인 특성(즉, 분자량, Stokes직경, 밀도, 전기적 성질, 열확산계수(thermal diffusion coefficient) 등)의 여러 가지 정보를 각각의 부수적인 기술의 사용으로 확보할 수 있다. 작동 면에서 부수적인 기술을 사용할 수 있는 다양성 외에도 장 흐름 분획법의 장점은 외부장의 세기를 조절함으로써 분석물질에 알맞은 실험조건을 결정하기 용이하다. 또한, 용리한 시료들의 손상이 없기 때문에 이들을 다시 분리하여 2차 분석에 사용할 수 있다.¹⁰

본 연구는 안료 입자들을 용액에 분산된 상태로 크기별 분획이 가능하며 공기 중에 존재하는 입자들

운데 특히 마이크로 크기를 가지는 입자들을 대상으로 수집과 분획이 동시에 가능한 장치의 개발에 관한 것으로 기존의 입자 수집장치는 필터를 사용하여 수집했기 때문에 시료가 필터에 의해 흡착 또는 변형의 가능성이 존재하게 되어 공기 중에 떠다니는 시료를 그대로 확인하기 어려우며 전처리 과정이 필요하다는 한계를 줄이고자 입자 수집 및 분획장치를 새롭게 개발하고 공기 중 입자 크기에 관한 연구를 위하여 FFF를 이용하여 분리하고 수집된 마이크로 크기를 가지는 입자의 크기정보를 얻고자 하는데 있다. 이와 같은 새로운 방식의 시료수집 및 분획장치는 생물학적 물질이나 입자 시료를 공기 중에 떠다니는 상태 그대로를 재현하여 수집할 수 있고, 여러 개의 수집 실린더를 사용하여 시료를 크기별로 분획하여 수집할 수 있고, 다양한 크기를 가지는 입자들을 용액에 분산된 상태로 크기별로 분획하는 부수적인 효과도 기대할 수 있다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

입자시료의 수집은 사무실 실내에서 3일간 동안 수집하였고 수집시 흡입속도는 분당 30 mL/min, 수집 및 분획장치의 수집 위치는 지면으로부터 1.5 m 높이를 유지하였다.

수집 및 분획장치 내부 실린더 별 크기 분획이 가능한지 확인하기 위하여 크기분포가 다른 두 가지 안료입자를 사용하였다. 1~4 μm 크기와 7~12 μm 를 갖는 안료입자를 혼합하여 실린더 내부의 용매에 분산시키고 입자들의 이동을 관찰하였고 사용된 안료입자는 일본 Soken사의 CMX-600-O, CMX-600-Pur를 실험에 이용하였다.

시료 분산 및 박테리아 생성을 방지하기 위하여 수집/분획장치와 SdFFF 0.02% NaN₃를 포함한 용매를 사용하였다.

수집된 입자의 시료를 분석하기 위하여 고순도 염산 5 mL를 첨가하고 15분간 교반하여 금속성분을 충분히 용해시킨 후 장비에 도입하여 측정하였다.

2.2. 기기

수집된 마이크로 크기 입자의 분리 및 분획을 위하여 이용된 중력장-흐름 분획법(Sedimentation FFF, SdFFF)은 0.0127 cm 크기의 높이와 너비 1.1, 길이 89.1 cm 채널을 사용하였고 254 nm 파장에서 UV/

VIS 검출기(Linear Instruments, Reno, USA)를 사용하였고 펌프는 YOUNG-LIN M930(Seoul Korea), DMX-2003T(SMK Inc. Japan) Piston 펌프와 GILSON Model M312(Middleton, WI, USA) Peristaltic 펌프를 사용하였다.

화학분석에 사용된 장비는 Perkin Elmer 사 (Norwalk, CT)의 3100 AAS와 Optima 5300 ICP-AES를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 입자 수집 및 분획장치

본 연구에서 개발한 입자 수집 및 분획장치의 단면도는 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 새롭게 개발한 수집 및 분획장치는 두 개의 펌프와 세 개의 실린더로 구성되어 있다. 공기 중의 입자를 실린더로 흡입하기 위한 흡인(suction)펌프와 실린더 내부에서 시료의 순환을 위한 연동(peristaltic)펌프가 있으며 입자가 직접 흡입되는 첫 번째 실린더는 다른 두 개의 실린더와 달리 공기를 흡입할 수 있는 깔대기 형태의 흡입구와 흡입된 공기가 용매까지 이르도록 공기 흡입관으로 구성되어 있다. 실린더는 세 개를 사용하였는데 각 실린더 가운데는 그물망(sieve)을 설치할 수 있도록 하여 실험자가 입자의 크기를 조절할 수 있도록 하였다. 그림에서 보이듯이, 흡인펌프에 의해 주변 환경에 존재하는 입자들은 흡입구를 통하여 수집장치로 이용되는 실린더 내로 포집되어 흡입관을 통해 첫 번째 실린더 내부의 물 속으로 수집된다. 수집된 미세입자는 연동펌프에 의해서 실린더 내부에서 순환되며 각기 다른 크기의 그물망에 의해 수집과 동시에 분획된다.

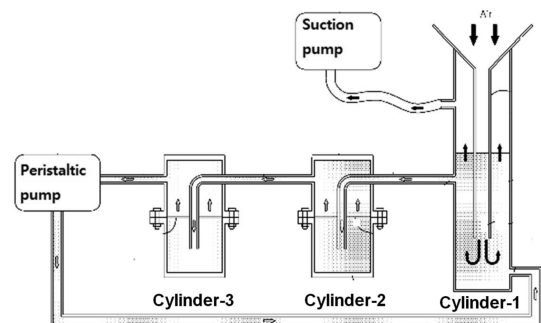


Fig. 1. Schematic diagram of wet-sampler designed collection and simultaneous fractionation of micron-sized particles.



Fig. 2. Picture of sample collection cylinders in wet-sampler.

본 연구에서 Fig. 1에 보인 구성도에 따라 제작된 수집/분획장치는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 첫 번째 실린더에서 흡인펌프에 의해 공기가 흡입되고 흡입된 공기는 두 번째 실린더로 연동펌프에 의해서 이송됨을 확인할 수 있다. 공기의 흡입시 흡입 유량을 조절하기 위하여 흡인펌프와 첫 번째 실린더 사이에 유량조절장치(regulator)를 설치하였다.

3.2. 안료입자에 의한 분획성능 실험

대기 중 마이크로 크기의 입자시료 수집과 동시에 장치 내부에서 크기별로 분획이 가능하도록 실린더 내부에 그물망을 설치할 수 있는 장치를 추가하였는데 이러한 장치의 구성도와 실제 사진은 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는바와 같이 두 개의 그물망 지지체가 위와 아래로 위치하고 그 사이에 원하는 크기의 그물망을 설치할 수 있을 뿐만 아니라 멤브레인도 사용할 수 있도록 제작하였다.

수집된 입자시료들이 실린더 내부에서 순환되며 원하는 크기로 분획되어지는지 확인하기 위하여 1~4 μm 크기와 7~12 μm 를 갖는 두 가지 크기의 안료입자를 혼합하여 실린더 내부의 용매에 분산시킨 다음 연동펌프를 작동하여 안료 입자들의 이동을 확인하였다. 두 가지 크기분포를 가지는 안료입자를 혼합하여 실린더-1에 분산하고 나머지 두 개의 실린더-2, 3에는 각각 7, 1 μm 크기를 가지는 그물망을 설치하

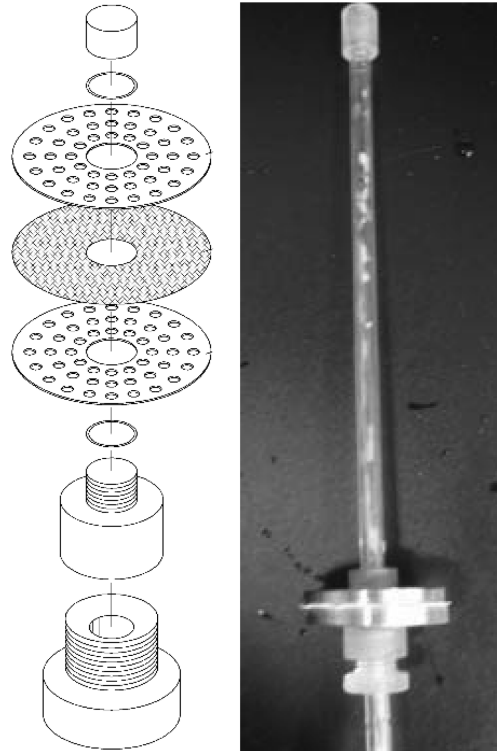


Fig. 3. Schematic diagram and picture of sieve part of wet-sampler.

고 실린더-1에 분산된 안료입자들을 실린더 내부에서 순환시킨 후 각 실린더에 있는 안료입자를 광학현미경 (optical microscope, OM)을 관찰한 결과는 Fig. 4에 보였다. Fig. 4에서 두 가지 크기를 가지는 실린더-1의 안료입자들이 실린더-2와 3으로 이동하면서 실린더 내부에서 크기에 따라 분획되어지고 있음을 OM 사진을 통해서 확인할 수 있다. 따라서 실험자의 선택에 따라 목적하는 입자의 크기대로 시료 수집과 동시에 크기 별로 시료를 분획할 수 있을 것으로 기대한다.

3.3. 실내 대기 중 입자의 수집과 분석

실제 제작된 수집/분획장치를 이용하여 실내에서 입자를 수집하고 실린더-1, 2, 3번을 각각 AAS로 분석하였고 분석 결과는 Table 1에 나타내었다. 실린더-1에는 20, 실린더-2에는 7, 실린더-3에는 1 μm 크기를 가지는 그물망을 설치하여 실내 입자를 수집하였다. Table 1에서 나타나듯, Fe의 경우 5.51에서 0.68으로, Mn은 0.21에서 0.03, 구리의 경우 0.33에서

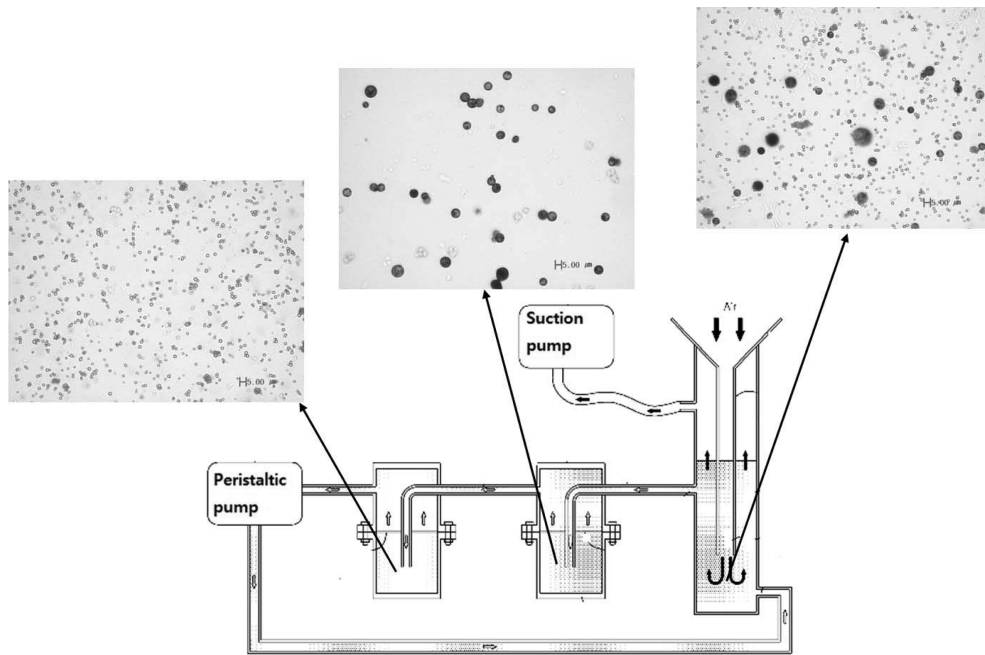


Fig. 4. OM Pictures of fractionated pigment particles obtained by wet-sampler.

Table 1. Results from AAS analysis of airborne particles collected by a wet-sampler

Elements	Concentration (mg/L)			Sum
	Cylinder-1 <20 μm	Cylinder-2 <7 μm	Cylinder-3 <1 μm	
Fe	5.51	2.57	0.68	8.76
Mn	0.21	0.11	0.03	0.35
Cu	0.33	0.11	0.03	0.47
Zn	2.65	1.78	0.53	4.96

Table 2. Results from ICP-AES analysis of airborne particles collected by a wet-sampler

Elements	Concentration (mg/L)			Sum
	Cylinder-1 <20 μm	Cylinder-2 <7 μm	Cylinder-3 <1 μm	
Ca	0.81	1.28	0.71	2.80
Sr	0.005	0.011	0.003	0.019
Mg	0.12	0.17	0.09	0.38
Pb	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

0.03, Zn은 2.65에서 0.53 mg/L로 농도가 감소하는 경향을 보인다. 이렇게 각 성분의 농도 감소는 수집/분획장치에 설치된 sieve 크기의 감소에 영향을 받는 것으로 예상된다. 이는 입자의 크기가 클수록 성분분석에 사용되는 입자의 질량이 크므로 높은 농도를 나타내는 것으로 판단된다. AAS를 이용한 성분분석 결과를 통하여 수집된 실내입자의 경우 특히 철과 아연 성분이 높게 나타남을 확인할 수 있었다. ICP-AES로 Ca, Sr, Mg, Pb의 성분분석결과는 Table 2에 나타내었다. AAS 분석결과와 달리 수집된 실내입자의 크기 감소에 따라 농도가 감소하는 경향이 관찰되지 않았다. Ca, Sr, Mg의 경우 1~7 μm 크기를 가지는 실린더-2에서 가장 높은 농도를 나타내었다. AAS와 ICP-AES 분석결과는 안료입자를 관찰한 결과와 함께 분

연구에서 개발한 수집/분획장치는 시료 수집과 함께 sieve 크기에 따른 분획이 이루어짐을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통하여 실린더-1,2,3에 분산된 입자들이 동일하게 모든 실린더에 분산되어 있지 않고 각기 다르게 분산되어 있으므로 유사한 분석결과가 나타나지 않음을 확인하였다.

실내에서 수집된 마이크로 크기를 가지는 입자를 SdFFF에 주입하여 실험한 결과는 Fig. 5에서 확인할 수 있다. Fig. 5에서 점선은 입자를 포함하지 않은 바탕용액의 결과인데, 바탕용액의 실험결과와 비교할 때 입자가 포함된 시료의 경우 용리가 잘 이루어짐을 확인할 수 있었고 머무름 시간에 따라 분획되고 있음을 보여준다. 머무름 시간 1분에서 2분동안 4 mL의 용액을 분취하여 OM으로 확인한 결과 또한 Fig. 5에

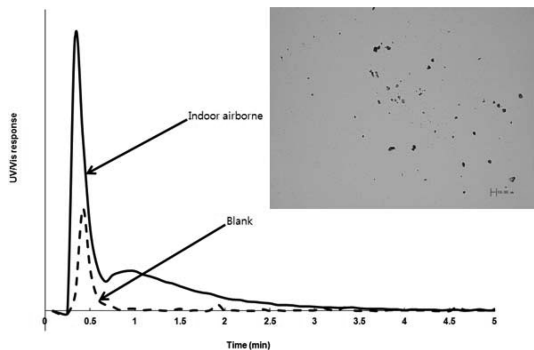


Fig. 5. SdFFF fractograms and OM Picture of fractionated indoor-airborne particles obtained by a wet-sampler. Flow rate = 4.0 mL/min, Field strength = 300 rpm.

나타내었다. OM을 통해 용리와 함께 입자들의 분포를 확인할 수 있었다. Fig. 5의 결과를 통하여 본 연구에서 개발된 수집/분획장치가 입자를 수집한다는 것을 알 수 있었으며, 수집된 실내입자 시료는 특별한 전처리과정 없이 FFF에 직접 도입하여 크기별로 분획할 수 있다는 가능성을 확인하였다.

본 연구에서 새롭게 개발된 마이크로 크기의 입자를 수집 및 분획하는 장치는 향후 보다 세밀하고 다양한 화학분석과 안료입자와 같은 구형입자와 달리 실제 바다침전물, 황사 등의 환경시료에 대한 실험을 통하여 최적화과정이 필요하며 다양한 크기를 가지는 입자들의 분획을 위한 도구로서 실험도 요구되어진다.

4. 결 론

두 가지 크기분포를 가지는 안료입자를 물에 분산된 상태로 크기 별 분획하였고 기존에 필터를 이용하여 입자를 수집하는 수집장치와 달리 필터를 사용하지 않고 공기 중에 마이크로 크기를 가지는 입자를 효과적으로 수집하고 장치 내에서 분획이 이루어짐을 FFF와 OM 결과를 통하여 확인하였다. 본 연구에서 새롭게 개발된 수집 및 분획장치를 이용하여 실내에서 실제 마이크로 크기를 가지는 입자를 수집하였고, 수집된 입자는 AAS와 ICP-AES를 통하여 성분분석을 수행하였다. 수집된 입자 시료를 SdFFF에 주입하여 크기별로 분리하였다.

새로운 방식의 수집 및 분획장치를 통하여 보다 정밀한 실험과정과 장치의 최적화를 통하여 실제 공기 중에 존재하는 다양한 형태와 크기를 갖는 입자들의

전체적인 크기 분포를 확인하고 각 시료가 가진 독특한 크기분포를 FFF를 통하여 확인한다면 환경연구에 보다 좋은 자료로 활용할 수 있을 것이다. 대기 중 입자의 수집장치의 활용과 더불어 다양한 크기를 가지는 입자시료를 용매에 분산하고 분산된 상태로 원하는 크기별로 분획이 가능하므로 분획장치의 활용성도 클 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 “지질 자원 특성분석 체계 구축” 과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. R. J. Hunter, 'Zeta Potential in Colloid Science: Principle and Application', Academic Press, New York, 1981.
2. R. G. Gilbert, 'Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer', Wiley, Chichester, 385-436, 1997.
3. D. W. Dockery, C. A. Pope, X. Xu, J. D. Spengler, J. H. Ware, M. E. Fay, B. G. Ferris Jr. and F. E. Speizer, An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *The New England Journal of Medicine*, **329**, 1753-1759 (1993).
4. A. A. Anderson, 1956 Developmental work on the Andersen sampler. Dugway Proving Ground Research Report 108, Dugway, Utah, November **13**, 1956.
5. I. S. Abdul-Khalek and D. B. Kittelson, SAE, paper No. 98-353 (1998).
6. C. Monn, A. Fuchs, D. Hogger, M. Junker and H.-U. Wanner, *Sci. Total Environ.*, **208**, 15-21 (1997).
7. U. S. Environmental Protection Agency, "National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter - Final Rule", 40 CFR part 50, Federal Register, 62(138): 38651-38760, July 18 (1997).
8. C. H. Johansson, P.-A. Johansson, *Atmos. Environ.*, **37**, 3-9 (2003).
9. F. J. F. Yan, M. N. Myers and J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **46**, 1924-1930 (1974).
10. R. Bekett, "Influence of Aquatic Humic Substances on Fate and Treatment of Pollutants", Chapter 5, Wiley, Washington DC, U.S.A., 1988.