



## SL5(MA)

# 국가간 대기 환경오염물질의 측정 정확도 향상을 위한 국가 표준기관의 국제비교 연구

## International Intercomparison between National Standard Institutes for the improvement of accuracy in air pollution measurement

허귀석·문동민·김용두·김광섭·김진석  
한국표준과학연구원 물질량 표준부 유기분석그룹

### 1. 서론

국제간의 무역이 갈수록 활발해지고, 지구적인 환경오염 문제에 대한 인식이 전 세계적 문제로서 각 국가간의 관심이 커짐에 따라 이를 국가간에 유기적 협조를 통해서 관리하기 위한 화학 측정의 중요성이 날로 커지고 있다. 이를 위하여 국제도량형국(BIPM)의 국제도량형위원회(CIPM)에서도 화학 측정 능력의 향상과 화학분석의 정확도를 유지하기 위한 working group을 형성하였고, 국가간 비교를 통한 화학 측정 능력 향상에 필요한 작업을 하고 있다.

표준과학연구원은 1994년 9월 프랑스에서 개최된 국제도량형 위원회(CIPM 제83차 연례회의)에서 화학 측정과 관련된 물질량 자문위원회(CCQM, Consultative Committee for the Quantity of Material)의 창립회원 기관으로 선정되어 적극 활동하고 있다. 이는 국가 표준기관으로서 화학측정 능력에 관한 국제적 위상을 확실히 할 수 있는 중요한 역할이다. 화학 측정 분야의 중요성이 커짐에 따라 지금까지 추진하여오던 물리 측정 관련 8개 자문 위원회(길이, 질량, 시간, 전기, 온도, 광도, 복사도, 방사선)외에 화학 측정 자문 위원회가 처음으로 구성되었다. 물질량 자문위원회의 임무는 다음과 같다.

#### CCQM(물질량자문위원회)의 임무

1. 정량적 화학 측정의 정확도 및 소급성에 관련된 업무에 대하여 국제도량형위원회에 자문 제공
2. 국가측정과학연구기관에 의한 최고 수준의 소급성 확립을 위한 활동의 조건
3. 화학측정에 있어 불확도의 개념과 불확도의 표시에 대한 이해의 촉진 및 관련 지연활동 및 국제활동과 연계한 소급성 확립의 장려
4. 위 활동의 지원을 위한 BIPM의 사업확대의 필요성에 대한 지속적 검토.

위와 같은 임무를 수행하기 위하여 우선 이 위원회는 가스 성분의 분석에 대한 국제 비교를 시작하였다. 널리 사용되는 분석 방법을 사용하여 몇몇 중요한 표준 물질에 대한 국제간의 비교 분석을 각 국가의 표준기관간에 실시하여, 국제간의 화학 측정의 소급성 확립을 위한 기반을 구축하고자 하였다. 이러한 기본적인 기반이 구축되면 더 많은 분석 방법과 표준 물질에 대한 소급성을 관리 유지할 수 있게 될 것이다.

1998년도 부터는 국제 비교에서는 0.3% 까지 정확도를 낮추어 표준기관의 측정능력을 더욱 향상시키는 제안이 선진국 표준기관에서 있어, 자동차 배기가스에 대한 국제비교에서는 목표를 0.3%로 잡고 실시하였다. 이는 앞으로 더욱더 높은 정확도를 표준기관이 구현할 수 있는지를 가늠해 보고자 하는 것으로서 국제 표준기관간의 측정능력의 경쟁이 은밀히 진행되고 있음을 증거하고 있다.

지난 5년동안 표준과학연구원에서 CIPM의 화학관련 working group에 적극 참여하였다.<sup>(1~4)</sup> 질소 기체 속에 함유한 CO<sub>2</sub> 및 CO의 비교측정과, NO, SO<sub>2</sub>에 대한 비교측정을 하여 그 일차 표준 가스의 정확도

와 정밀도 결과가 선진국 수준의 1%에 도달하고 있음을 확인하였다. 그 다음에는 천연가스의 국제비교를 실시하여 다시 선진국과 같은 수준의 분석능력을 확인할 수 있었고, 1998년도에는 위에서 언급한 자동차 배기가스에 대한 국제비교에 참가하여 분석불확도를 0.3% 까지 도달할 수 있었다.

## 2. 연구 방법

본 연구에서는 가스 성분 측정에 대한 국제 비교에서 측정의 정확도 향상을 위하여 아래의 사항이 면밀히 검토 분석되었다.

1. 분석에 사용된 표준 가스(혹은 검정 가스, calibration standards)의 제조 방법
2. 참고 분석 방법
3. 사용 기기의 교정
4. Sample 취급
5. 불확도 관리

예를들면, 1998년도에는 자동차배기가스 CRM에 대한 비교분석이 수행되었다. 성분 및 농도 범위는 이산화탄소  $6 - 16 \times 10^2$  mole/mole, 일산화탄소  $0.5 - 5.0 \times 10^2$  mole/mole, 프로판  $200 - 4000 \times 10^6$  mole/mole로서 **target uncertainty 0.3%**를 목적으로 추진되었다. 본 연구원에서는 이 국제비교를 위하여 예정된 농도의 실린더를 전년도 보다 개선된 제조 환경아래서 치환 중량법으로 제조하였으며 제조된 농도의 불확도를 평가하기 위하여 비슷한 농도를 5 병 만들고 각 실린더를 반복하여 비교 분석을 실시하였다.

국제비교에 참여하여 측정 결과를 보고하기 위해서는 불확도에 영향을 주는 모든 요인을 고려하고 정량화하여야 한다. 그러므로, 분석에 관련된 요인, 비교 분석에 사용된 일차표준가스의 제조 및 농도에 관련된 요인 등을 체계적으로 고려하고 각각을 정량화하였다. 아래 본문에서 나열한 항목들은 비교분석에 관련된 중요한 불확도 원인 30가지를 분석하였으며, ISO Guide에 따라서 평가하였다. 제조 및 분석에 관련된 불확도를 평가는 KRISS에서 각 항목들을 측정하거나, 기기의 특성과 공표된 상수 등에서 추정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

CCQM 국제비교에 참여한 표준기관들은 한 두 성분 및 농도를 제외하면 비교분석 결과가 중량법에 의한 제조값과 상호 1% 이내에서 일치함을 보여 주었다. 한국표준과학연구원의 결과도 모든 측정 결과가 1% 불확도 범위 내에 들었다. 본 연구원이 제출한 불확도는 위에서 정리한 바와 같이 각각의 요인별 불확도 추정 또는 반복측정에 의한 표준 편차를 바탕으로 산출하였다. 국제적으로 측정치의 불확도를 보고할 때 각 단계의 불확도의 추정근거와 실제값 그리고 이들이 최종결과 값의 불확도에 어떻게 관여하는지를 상세히 표기할 것을 요구하고 있다 (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO 참조). 본 연구원도 이와 같은 지침을 바탕으로 본 연구 결과를 보고하였다 (표 1)

지금까지 CCQM 국제비교 연구결과는 상당히 고무적인 것으로 1998년 연차 회의에서 언급되었다. 화학측정의 가스측정 분야의 국제적인 소급성 유지를 위하여 시도되었던 지난 5년 동안의 노력의 결과로 참여국 대부분이 만족할 만한 측정 정확도를 유지하였다. 중량법에 의한 일차 가스CRM 제조가 혼합가스 제조시 추정되는 추정 불확도를 벗어나지 않는 것으로 보아 각국간 소급성을 인정할 수 있는 계기를 마련하였다.

본 연구를 통하여 한국표준과학연구원에서 수행하는 혼합 가스의 분석 정확도와 중량법에 의한 일차 가스CRM의 제조 정확도는 CCQM 가스분석 국제비교에 참여한 선진 외국기관과 비교하여 뒤떨어지지 않음을 확인할 수 있었다. 이러한 수준을 유지하기 위하여 본 연구원에서는 일차 가스CRM 제조실과 고정밀 가스 칭칭실을 향한 향습이 유지되는 clean room에서 설치하고 있으며, 가스 balance는 진동으로

인한 영향이 없도록 제작하여 사용하고 있다. 이렇게 하여 중량법 제조과정에서 먼지, 수분, 진동 등으로부터 천칭의 불안정이 일어나지 않도록 하였다. 앞으로는 보다 자세한 용기의 내면처리 연구, 반응성 가스 흡착연구, 혼합 액화성 가스 제조연구, 순수가스 순도분석 연구등 기본적인 연구를 수행하여 보다 정확한 가스 CRM의 개발을 위해 노력할 계획이다.

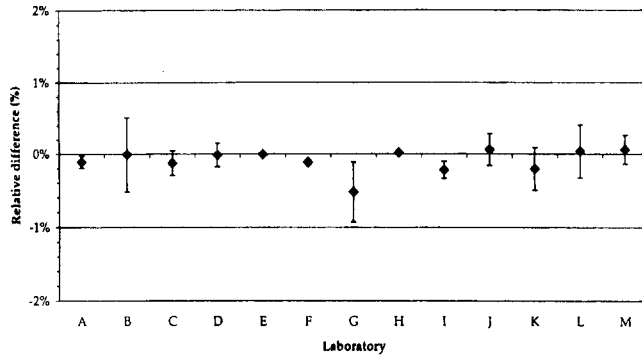
### CCQM-10 국제비교에 참여한 표준기관간의 비교결과

참가국 및 표준기관

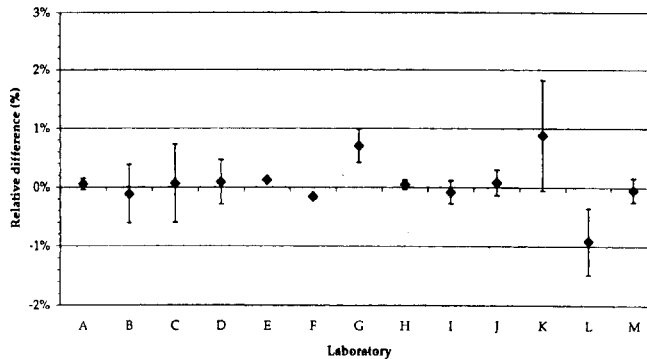
KRISS(한국, 표준과학연구원), NIST(미국), NPL(영국), BAM(독일), LNE(프랑스), NMi(네델란드), IRMM(벨기에), VNIIM(러시아), NRCCRM(중국), NRLM(일본), OMH(헝가리), SMU(슬로바키아)

표준과학연구원(KRISS : H)

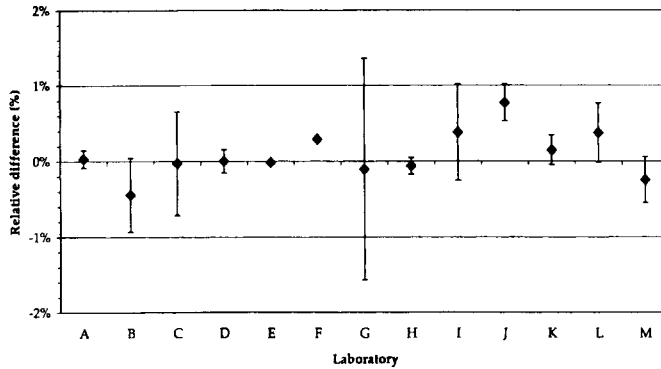
CCQM-10 : Results for Carbon Dioxide



CCQM-10 : Results for Carbon Monoxide



### CCQM-10 : Results for Propane



#### 4. 결 론

일차 가스CRM의 국제비교 측정결과로부터 본 연구원에서 제조한 가스 CRM에 대한 인증농도의 정확도가 국제적인 수준(<1%)에 도달해 있음을 확인할 수 있었다. 이 결과를 바탕으로 한국표준과학연구원에서 보유 관리하는 가스 CRM들의 정확도에 대하여 확신할 수 있었으며, 국가 표준기관으로서 화학 측정의 신뢰도를 확보하였다. 계속해서 가스분석관련 CCQM 국제비교 활동에 적극 참여하여 선진국 수준의 화학측정 능력의 확보 및 유지에 노력하여 명실공히 세계적으로 인정받는 표준기관으로서 역할과 위상을 확고히 하고자 한다. 이러한 기반을 바탕으로 국내 표준가스 업체와 표준가스를 이용하는 측정기관의 측정능력 비교(proficiency test)를 계속할 예정이며, 이를 통해서 국내 가스분석 관련분야의 화학 측정 정확도 향상을 위한 기반 구축마련에 노력할 계획이다.

일차 가스CRM에 대한 5차 년도까지의 국제비교를 통하여, 대기 환경 오염성분 및 천연가스 성분의 정량 분석을 위한 KRISS의 일차 가스CRM이 선진국 표준기관의 수준에 도달하여 있음을 확인하였다. 지금까지 국제비교를 실시한 일차 표준 가스는 이산화탄소, 일산화탄소, 일산화질소, 이산화황 가스, 그리고 천연가스에 포함된 6 성분, 그리고 자동차 배기가스 3성분이며 이 성분들에 대한 국제비교를 통하여 국가간의 소급성을 유지할 수 있는 근거를 마련하였다.

국내의 경우 악취로 인한 사회적 문제가 많아 이로 인한 대기오염의 문제가 커지고 있다. 악취 규제 항목이 늘어나고 있으나 악취성분의 정확한 측정이 이루어지지 않아 이의 관리에 많은 어려움이 있다. 본 연구원에서는 이를 위해서 황화물 계통의 악취관련 가스CRM을 개발하여 이의 보급을 위해 노력하고 있다. 일부 선진국 표준기관 실험실에서 이미 황화물 가스CRM의 개발과 분석연구를 수행중이다. 그러므로, 악취물질에 대한 국제비교 연구가 향후 실시될 가능성이 크므로 이에 대한 지속적인 연구를 수행하고 있다.

#### 5. 앞으로의 연구 방향

여섯 번의 국제간의 비교 측정으로부터 본 연구원에서 제조한 여러 가지 농도의 일차 표준 가스를 분석하여 그들의 정확도를 확인할 수 있었다. 1999년도 에는 대기중 미량 휘발성 유기오염물질인 BTEX에 대한 비교분석을 수행할 예정이다. 이는 50ppb 이하의 매우 미량으로서 지금까지 추진하던 ppm 수준과는 다른 분석능력을 검증하는 중요한 계기가 될 것이다. 대기중 CO<sub>2</sub> 분석을 위한 국제비교가 계획중에 있어 현재 보다 더 정확한 (0.1%) 측정능력의 확보를 위한 연구를 수행할 예정이다. 음주측정기 교정용 가스인 ethanol gas CRM의 정확도 향상에 대한 연구도 계획중인데 이는 흡착성이 큰 조성의 가스를

얼마나 정확하게 제조, 분석가능한 지를 가늠할 수 있는 중요한 연구이다. 흡착성이 큰 NH<sub>3</sub> 나 흡착성과 부식성이 큰 Cl<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 의 분석 정확도 향상을 위한 연구도 계획하고 있다. 이를 위해서 증량법과 permeation을 이용한 dynamic standard gas generation에 대한 연구를 계획중이다.

제조 정확도를 보다 정확하게 검증하기 위해서 동위원소 회석법 (IDMS)에 의한 가스 분석법에 대한 연구도 추진예정이다. 이는 동위원소비 질량분석기의 고 정밀도 (0.01%)를 이용하면 분석불확도를 제조 불확도 보다 낮출 수 있으므로 보다 정확한 제조 불확도에 대한 검증이 가능할 수 있다. 현재 표준원에서 확립된 가스 동위원소비 질량분석 능력을 활용하여 선진국과 대등한 수준의 정확한 가스CRM의 개발을 위한 연구를 계속할 계획이다.

#### 참 고 문 헌

- 허귀석, 김진석, 문동민, 민병진, 김광섭, 김용두, “일차 가스CRM 정밀 측정능력 향상을 위한 국제비교 연구(1차년도),” KRISS-95-038-IR (1995).
- 허귀석, 김진석, 문동민, 민병진, 김광섭, 김용두, “일차 가스CRM 정밀 측정능력 향상을 위한 국제비교 연구(2차년도),” KRISS-96-049-IR (1996).
- 허귀석, 김진석, 문동민, 민병진, 김광섭, 김용두, “일차 가스CRM 정밀 측정능력 향상을 위한 국제비교 연구(3차년도),” KRISS-97-045-IR (1997).
- 허귀석, 김진석, 문동민, 민병진, 김광섭, 김용두, “일차 가스CRM 정밀 측정능력 향상을 위한 국제비교 연구(4차년도),” KRISS-95-014-IR (1998).
- “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”, 1993 ISO.
- “Quantifying Uncertainty In Analytical Measurement”, 1995 Eurachem.

Table 1 자동차배기가스 CRM 제조 및 분석에 관련된 불확도 요인의 평가.

불확도 요인	세부 불확도 요인	불확도	비 고
제조시 저울사용 관련 불확도 (2.74 mg)	저울의 분해능 불확도	0.58 mg	
	저울의 직선성의 불확도	1.15 mg	E <sub>2</sub> 급 분동
	영점 기준의 불확도	0.58 mg	
	저울의 drift로 인한 불확도	1.15 mg	
	저울팬위에 시료를 올려놓을 때 불안정도	negligible	
	저울팬위의 실린더 위치 영향	2 mg	
	사용한 분동의 불확도	0.09 mg	100g 분동
	사용한 분동의 부력보정 영향	0.43 mg	
가스 실린더에 관련된 불확도 (3.44 mg)	실린더 표면의 금속, 페인트, 레이블의 떨어짐	0.5 mg	
	밸브/핏팅의 나사산의 마모	0.5 mg	
	실린더, 밸브, 핏팅의 먼지나 이물질	0.5 mg	
	실린더 외부표면에 흡탈착 영향	1 mg	
	실린더 자체의 부력의 영향	1.67 mg	
	가스를 채울 때 실린더 부피의 변화	2.7 mg	
	주변 대기의 밀도변화	negligible	
	실린더 부피의 측정 불확도	negligible	
조성 가스에 관련된 불확도 (2.40 mg)	실린더 안에 남아있는 잔류가스량	negligible	
	실린더 leak	1.2 mg	
	가스를 채울 때 실린더에서 가스의 leak	1.2 mg	
	실린더로부터 연결관으로 가스의 역이동	1 mg	
	무게 감소법이 사용되었을 때 연결관에 남아있는 가스	N/A	
	실린더 내면에 가스의 흡착/반응	1 mg	
	조성 가스들간의 반응	negligible	
	조성 가스의 불순물	CO <sub>2</sub> 0.87 mg CO 0.80 mg C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 0.52 mg	
	제2의 조성가스의 불순물	negligible	
	발런스 가스의 불순물	<0.35 mg	
	불충분한 균질화	negligible	
	분자량의 불확도	negligible	
분석에 관한 불확도 (0.03%)	반복성 및 분석자의 선택	0.03%	%농도CO, CO <sub>2</sub> 경우
	사용한 검정선의 부적절성	negligible	