

MA1

환경대기중 휘발성유기화합물의 샘플링 및 분석과정에서의 Quality Assurance

김 조 천 · 전 의 찬

동신대학교 환경공학과

1. 서 론

1990년대 초부터 미국을 비롯한 선진 각국들은 당면한 광화학 스모그 문제를 해결하기 위해 적극적인 노력의 일환으로 VOC의 측정분석 및 제어 분야에 보다 많은 연구와 투자를 아끼지 않았다. 대기중의 VOC는 단순한 오존기인 물질이라는 것 외에도 발암성과 관련된 환경보건 및 기타 복잡한 대기화학과도 긴밀하게 연루되어 있어, 학계 및 산업계에 점점 더 많은 관심사로 떠오르게 되었다. 국내에서도 최근들어, VOC가 국제적 공동관심사로 떠오르면서 상당한 관심의 대상이 되고 있다. 그러나, 이러한 문제 해결의 가장 기본이 되는 샘플링 및 분석 분야가 국내에서의 경우에는 초기의 정립단계에 있어 정확한 VOC 배출량의 산정에 많은 어려움이 따르고 있는 실정이다.

Quality Assurance는 두개로 분리된, 그러나 연관된 행위 즉, Quality control (QC)과 Quality Assessment (QA)로 구성된다. QC란 어떤 제품 또는 데이터나 또는 서비스의 질(Quality)을 제어하는 것이 그 목적인 활동시스템이며, 그렇게 함으로써 사용자의 요구를 충족하게된다. QC의 목표는 만족스럽고 충분하며 신빙성이 있고, 경제적인 데이터의 질을 제공하는 것이다. Quality Assessment (QA)란, 총괄적인 QC작업이 효과적으로 잘 진행되는 가 하는 것을 보장하기 위한 것이 그 목적인 총괄적인 활동시스템이다. QA는 주어진 제품 또는 데이터와 생산(또는 측정분석) 시스템의 성능을 연속적으로 평가하는 것을 포함한다. QC의 근본적인 목적은 알맞은 안정도와 정밀도를 유지하며 측정분석과정을 잘 조절하고 조정하는 것이다. 그러한 관점에서 볼 때 제품을 생산하는 공정과 측정분석의 공정이 상당한 유사점을 갖는다.

특히, VOC의 샘플링은 일반적인 무·유기성기체의 샘플링과는 달리 상당한 주의를 요구한다. 많은 공학자 또는 연구자들이 VOC의 분석에는 상당한 주의를 기울이면서도 샘플링은 아주 단순히 다루는 경향이 있다. 샘플링의 오류들을 최소화하기 위하여 유량장치의 작동원리 및 샘플링장치의 조작변수와 환경변수의 영향을 이해한다는 것은 매우 중요하다. 따라서 샘플링과정도 분석과정과 마찬가지로 기본적인 Quality Assurance가 요구된다. 가장 기본적으로 고려되는 것이 부피측정장치의 calibration, 샘플링 트레인의 누출확인, 샘플링효율이라고 할 수 있다.

본 연구에서는 C5이상의 VOC (특히, C8 - C10) 들의 샘플링 및 분석 결과들을 중심으로 관련된 QC/QA 및 문제점들을 논하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 샘플링방법으로써 흡착트랩법을 사용하였고, 분석을 위해서는 두 개의 독립적인 GC(PE8500)/FID/Tekmar 5010GT 및 GC(PE8420)/ITD/Tekmar 5010GT 시스템을 이용하였다. 측정분석의 대상 물질들이 C5 이상의 비극성 물질들이기 때문에 이와 관련된 흡착(Tenax TA, Carbosieve SIII) 방법이 사용되었다. 분석과정에서는 정량분석을 위해 GC/FID/Tekmar 시스템이 사용되었고, 정성분석만을 위해 GC/ITD/Tekmar 시스템이 사용되었다. 또한, 이러한 연구와 관련된 기타의 연구들을 토대로 VOC 측정분석의 문제점과 앞으로의 방향을 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 VOC의 본 연구와 관련된 일반적인 샘플링 및 분석에 관한 종합적인 계통도를 보여주고 있다. 본 연구에서는 이러한 일련의 과정에 따라 샘플링 및 분석을 수행하였다. 샘플링과정도 기본적인 QA/QC가 요구되며, 가장 기본적으로 고려되는 것이 부피측정장치의 calibration, 샘플링트레인의 누출확인, 샘플링효율, Field 및 Lab Blank의 샘플링, 샘플의 안전한 저장 및 운반이라고 할 수 있다.

실제 VOC분석에 앞서서 정확한 검량선(Calibration curve)을 작성하는 것은 매우 중요하다. 그러한 작

업을 위해 표준기체를 정확하게 만드는 것은 VOC 분석에 있어서는 특히 중요하다. 잘못된 표준기체를 만드는 경우 2~100배 정도의 데이터 오류가 발생할 수 있으므로 주의가 요구된다. Accuracy (정확도)는 데이터의 값이 어느 정도 옳은가를 나타내준다. 어떤 측정을 반복하여 행했을 때 그 값이 서로 약간씩은 다를 수가 있다. 값이 분산된 정도를 Precision(정밀도)의 척도로 삼으며, 분산된 정도가 적을수록 그 데이터 값들은 정밀하다라고 할 수 있다. 안정된 측정 과정에서는 많은 수의 개개의 데이터 값들은 실제, 또는 실제 값이 아닐 수도 있는 제한 평균값(limiting mean)에 모이게 되는데, 그렇지 않을 경우 그 과정은 편향(biased)되었다고 할 수 있다. VOC분석에 있어 정밀도와 정확도를 추정하는 것은 얻어진 데이터의 QC를 위해 대단히 필요한 정보이다. 실험 디자인이 duplicate 샘플과 이에 따른 replicate 분석을 요구하게 될 때, 그 분석결과는 샘플링 변이도와 분석 변이도 사이의 중요한 차이점을 추정하기 위해 사용될 수도 있다. QC차트(quality control chart)는 샘플링, 분석, 검량과정이 통계적 제한 범위내에 있는지를 확인하기 위한 수단으로써, duplicate 샘플링, replicate 분석, 그리고 검량선 check에 대한 정밀도를 알아보는데 중요한 기구이다. 다음의 표 1 과 표 2에는 분석과정에서의 기기조작 조건 및 VOC에 대한 분석결과가 나타나 있다.

Table 1. Operating conditions for VOC analysis.

GC Model	PE 8500	PE 8420
Column type	J&W Fused Silica Megabore Liquid Phase, DB-5	J&W Fused Silica Megabore Liquid Phase, DB-5
Film thickness	1.5 μm	1.0 μm
Dimension	30 m \times 0.536 mm	29.5 m \times 0.32 mm
He flow rate	4.4 mL/min @ 200°C	0.98 mL/min @ 200°C
He flow velocity	32.5 cm/min @ 200°C	20.3 cm/min @ 200°C
Detector	FID	ITD
He pressure	6.0 psig	12.0 psig
Injection T (°C)	100	100
Detector T (°C)	225	200 (Transfer line)
Air flow	410 mL/min	-
H ₂ flow	38 mL/min	-

Table 2. Comparison of Mass/Charge ratios of fragment ions for a standard and a field sample of alpha-pinene using the Perkin Elmer 8420 GC/ITD.

Standard Sample			Field Sample		
Mass	Intensity	% Base	Mass	Intensity	% Base
93	60784	100	93	38718	100
91	34232	56.3	91	22715	58.7
39	30940	50.9	39	20650	53.3
92	26113	43	92	16623	42.9
79	19968	32.9	79	13319	34.4
41	16457	27.1	77	11770	30.4
77	15360	25.3	41	9808	25.3
81	8996	14.8	53	5885	15.2
53	8777	14.4	51	5369	13.9
67	8777	14.4	67	4852	12.5
51	6802	11.2	105	4336	11.2
105	6802	11.2	65	4130	10.7

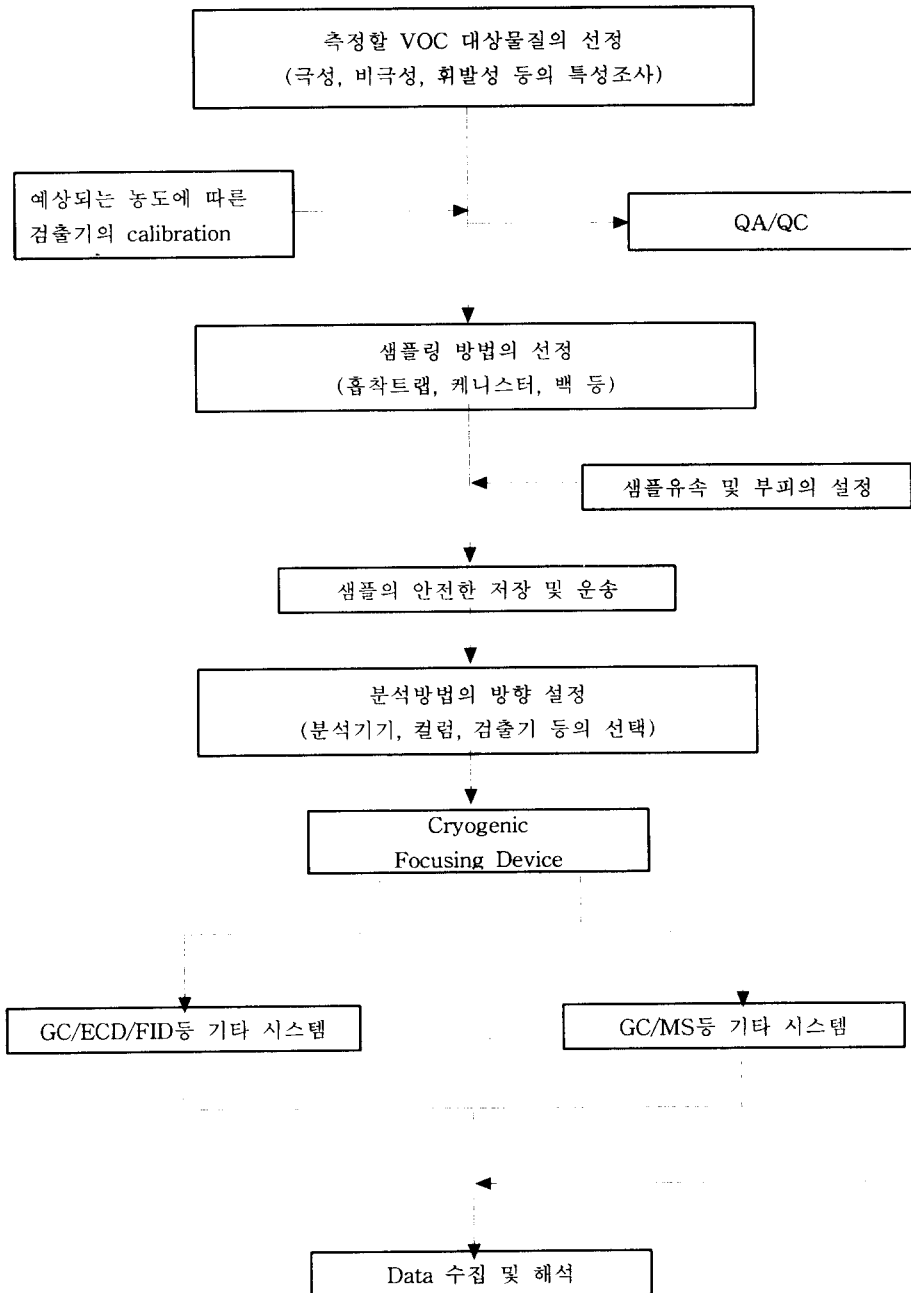


Fig. 1. A systematic flow chart of VOC sampling and Analysis.

VOC의 경우에는 샘플링이 분석보다 앞선다고 해도 과언이 아닐 정도로 매우 중요하다. 따라서, VOC의 샘플링시에는 많은 주의가 요구되며 분석과정에도 세심한 주의가 필요하다. 흡착트랩과 canister를 이용한 초저온 농축방법은 각각 장단점이 있는 것으로 보고 되고 있다. Canister의 경우에 분석과정에서 수분이 상당한 장애요인으로 나타나고 있는 바, 극성 VOC성분들의 손실을 방지하는 drier나 새로운 용기내의 벽내면 처리기술이 필요하다. 흡착트랩의 경우에 artifact가 매우 적고 매우 휘발성 (C3 이하)이 강하며 대상 VOC도 쉽게 흡탈착할 수 있는 다단계(다중) 흡착트랩의 개발이 시급하다. 또한, 위의 두가지 샘플링방법 모두 한번 샘플링할 때마다 심하게는 2시간 이상의 샘플채취시간이 소요되므로 단시간의 농도변화를 관찰하기 위해서는 적합하지 않을 수도 있다. 따라서, 샘플링 소요시간을 줄일 수 있는 새로운 기술의 개발, 즉 직접적으로는 샘플유량을 크게 하거나, 간접적으로는 적은 샘플 용량을 가지고도 분석이 가능하도록 검출기의 검출한계를 현재의 수백배 수천배로 낮추는 샘플링 및 분석기술의 혁신이 필요하다.

국내에는 VOC에 대한 샘플링 및 분석기술이 잘 정립되어 있지 않은 경향이 있다. 특히 국내실정에 맞는 Quality Assurance (QA/QC) 프로그램을 자체적으로 개발하여 보다 정확하고 신빙성있는 데이터 값을 체계적으로 정립해 나가는 것이 무엇보다도 중요하리라 본다. 하나의 예로서, VOC 표준가스의 제조관리 또는 수입 문제를 들 수 있다. 일반적으로 이러한 VOC 표준가스는 외국의 공인된 기관으로부터 수입하여 오는 실정이기 때문에 매우 고가이며, 소요되는 기간도 많이 걸리는 애로점들이 있다. 그러므로, 국내의 어느 특정기관이 중심이 되어 표준가스의 공동보유제도를 활성화시키거나, 국산 표준가스의 제조 및 관리 (QA/QC) 를 활성화한다면 국내의 미래 VOC연구에 많은 도움이 될 것이다.

참 고 문 헌

- Apel, E. C. and Calvert J. G. (1994) The Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment. *Journal of Geophysical Research*. 99, 16651-16664.
- Brown, R. H. and Purnell, C. J. (1979) Collection and Analysis of Trace Organic Vapour Pollutants in Ambient Atmospheres. *Journal of Chromatography*. 178, 79-90.
- Kim J-C (1995) Monoterpene emissions from pine trees and their contributions to ambient air quality in a southeastern pine forest. Ph.D. Dissertation, UF, Gainesville, FL., pp88-102.
- Kim J-C, E.R. Allen and J.D. Johnson (1995) Terpene emissions in a southeastern pine forest, in technical session of 88th national AWMA annual conference proceeding (paper # 95-WA74A.03) San Antonio, Texas, June 18-23
- Pollack, A.J. and Holdren, M. W. (1991) Multi-adsorbent Preconcentration and Gas Chromatographic Analysis of Air Toxics with an Automated Collection/Analytical System. *Air & Waste Management Association*. 41, 1213-1217.
- Riggin, R.M., Purdue, L.J., and Richter, H.G. (1983) Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. EPA-600/4-83-027.
- Riggin, R.M. and Markle, R. A. (1986) Comparison of Solid Adsorbent Sampling Techniques for Volatile Organic Compounds in Ambient Air. EPA/600/S4-85/077.
- Rothweiler, H., Wager, P. A., and Schsatter C. (1991) Comparison of Tenax-TA and Carbotrap for Sampling and Analysis of Volatile Organic Compounds in Air. *Atmospheric Environment*. 25B, 231-235.
- Rudolph, J., Ehhalt, D. H., Khedim, A., and Jebsen, C. (1981) Determination of C2-C5 hydrocarbons in the atmosphere at low parts per 10⁹ to high parts per 10¹² levels. *J. of Chromatography*. 217, 301-310.
- Russwurm, G. M., Kagann, R.H., Simpson, O. A., McClenny, W. A. and Herget, W. F. (1991) Long-path FTIR Measurements of Volatile Organic Compounds in an Industrial Setting. *Air & Waste Management Association*. 41, 1062-1066.
- Seila, R.S. and Lonneman, W. A. (1988) Determination of Ambient Air Hydrocarbons in 39 U. S. Cities. EPA/600/D-88/138.