

AC1) 환경대기 중 NO_x 측정의 불확도 평가 Uncertainty Evaluation of NO_x Measurement in Ambient Air

임종명 · 이진홍 · 우진춘¹⁾

충남대학교 환경공학과, ¹⁾한국표준과학연구원

1. 서 론

대기환경 기준물질(criteria pollutants)은 NO_x를 비롯하여 O₃, CO, SO_x, PM 10, Pb 인데, 이러한 물질은 환경부에서 법적으로 규정한 대기오염공정 시험법에 따라서 분석된다. 대기오염공정 시험법이 충분한 과학적 근거를 갖는 분석법이 되기 위해서는 분석방법, 분석기기, 분석자 등에 의해 발생하는 불확실성을 최소화시키는 체계적인 관리가 필요하고, 분석기술의 발달수준, 측정분석의 요구수준, 새로운 국제 규격 등에 맞게 지속적으로 보완되어야 한다.

현재 대기환경 기준물질에 대한 상당한 자료가 국내에 축적되고 있음에도 불구하고 각 기준물질에 대한 측정 불확도가 거의 평가된 적이 없다. 인체 피해의 최소화 및 삶의 질 향상을 위한 대기환경 기준물질에 대한 정확한 농도분석 및 불확도 평가는 매우 시급한 사항이나 지금까지 소홀히 다루어져 왔다. 대기환경 기준물질들은 모두 정확한 측정의 중요성이 강조되지만 특히, 국내 도시대기의 고농도 오존오염과 관련하여 주요 원인 물질인 NO_x의 정확한 농도 측정 및 불확도 평가는 매우 중요하다.

이미 1993년에 분석과 관련된 세계의 주요 기관들은 합의를 토대로 "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements"(ISO Guide)를 발간하였고 이로써 측정값의 불확도를 산출하여 표기하는 방법은 국제적으로 통일되었다. ISO Guide에 따른 불확도 평가(uncertainty evaluation)과정은 엄격하여 기존의 품질 관리 및 보증 기법들과 얼마간 다르기 때문에, 기존의 품질관리 및 보증방법을 이용하는 경우 측정값의 불확도를 정해진 방법에 따라 평가하는데 어려운 점이 있다. 따라서 정도관리와 불확도를 평가하기 위해 각 분석 방법에 대한 불확도 산출방법이 예시되어야 하고 정도관리기법을 적절한 수준에서 수정, 보완하여 불확도 평가와 병행, 이용할 수 있는 방법의 연구가 필요하다. 따라서, 본 연구는 환경대기 중 NO_x에 대한 국제 공인분석법인 그리스-살츠만법 (Griess-Saltzman method)에 대한 정도관리 (QA/QC)와 ISO Guide에 따른 분석 불확도를 평가하고자 한다.

2. 연구 방법

대기중 이산화질소의 농도 분석을 위해 충남대학교 공과대학 3호관 옥상(지상 20m)에 설치한 handy sampler (HS-7, Kimoto, Japan)를 이용하고 유량을 0.5 l/min으로 하여 시료 당 공기량이 약 30 l가 되게 1시간씩 채취하였다. 시료대기에 함유되어 있는 수분과 먼지를 제거하기 위해 시료대기 도입부에 설치된 filter holder에는 GN-4 membrane filter (Gelman Sciences, Ø37mm with support pad)를 사용하고 유리재질 흡수병과의 연결관으로 silicone tube(5×9mm, 50mm)를 사용하였다. Handy sampler의 유속변화에 따른 공기 흡인량은 시료채취 시작시와 종료시의 유량을 측정하여 보정하고 유속의 변화를 유발할 수 있는 요인으로 수분과 먼지를 함유한 GN-4 membrane filter를 시료 채취할 때마다 교환하였다.

대기중 이산화질소 시료의 균질도를 측정하기 위하여 동일 지점에서 0.5m의 간격을 두어 7개의 시료를 동시에 채취하였고 채취일은 2000년 10월 24일부터 11월 9일까지 맑은 날만을 선택하여 3인의 실험자가 각각 3번씩 총 시료 수 63개를 채취하였고 이중 62개의 유효시료가 분석되었다. 도시 대기중의 이산화질소의 농도는 오전 10~12시 사이에서 가장 높기 때문에 시료 채취 시간은 모두 오전 11시경으로 하였고 채취 후 정확히 15분을 방치하여 완전히 발색시키고 흡광광도계 (model V-530, Jasco, Japan)로 550 nm에서의 흡광도를 측정하여 표준상태 (0°C, 760mmHg)에서의 대기중 농도로 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

공인분석법인 그리스-살츠만법에 의해 분석된 연구지점의 이산화질소 농도는 10월 30일이 9.8 ppb로 가장 낮았고 10월 24일에 25.9 ppb로 가장 높은 것으로 나타났지만, 10월 24일의 농도 값을 제외한 평균 값이 10.8 ppb이고 표준편차가 1.08 ppb로써 측정기간 중 매우 균일한 농도분포를 보였다. 그러나, 동일 지점에서 같은 시간대에 채취한 시료의 농도가 상당히 차이가 나기 때문에 측정분석에 대한 불확도 평가는 필수적이다.

그리스-살츠만법을 이용하여 분석한 대기중의 이산화질소 농도에 대한 불확도는 Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements (GUM)(ISO, 1993)를 엄격히 준용하여 평가하였는데, 2001년 11월 5일의 동일 지점, 같은 시간대에 채취한 7개 시료의 평균 농도는 9.91 ppb이고 확장 불확도의 최대 범위는 약 ± 6 ppb로 나타났으나 7개 시료의 개별 농도는 모두 이 분석 값의 95% 신뢰구간에 포함된다. 총 62개의 전체 시료를 대상으로 시료별로 평가한 농도의 불확도는 최대가 11.85%, 최소가 5.17%로 비교적 넓은 범위에 걸쳐 있고 대기중 이산화질소의 농도가 15~30 ppb일 때 확장 불확도가 상대적으로 작은 것으로 나타났다.

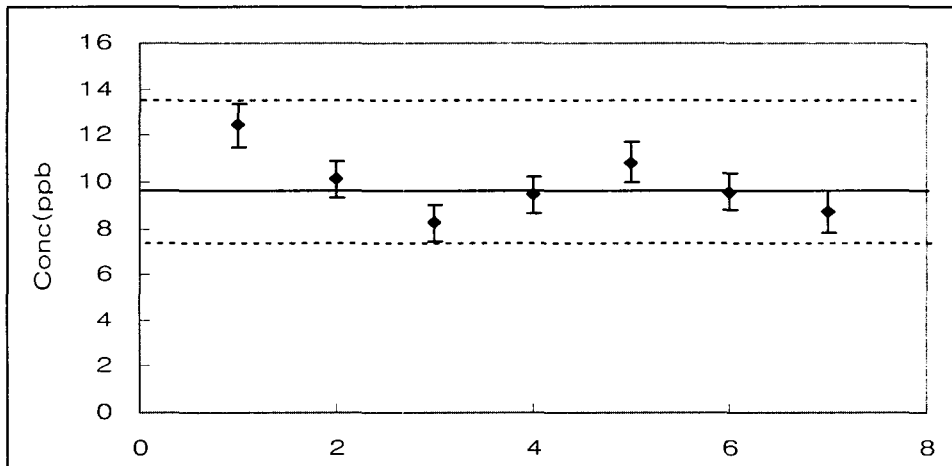


Fig. 1. NO₂ concentration for samples of Nov. 5 in 2001. Points and error bars represent concentration and expanded uncertainty of each sample, respectively.

참고 문헌

- 소현영 등(1998) 국가 환경측정분석의 정도관리 체계확립, KRISS-98-028-IR.
- ISO (1993) Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, ISO.
- 환경부 (1996), 대기오염공정시험법, 465 pp.
- EURACHEM/CITAC Guide (2000) Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd ED, EURACHEM.