

4D4) 미량 황화물계 악취물질 측정의 불확도 평가 Uncertainty Evaluation in Measurement of Trace Sulfur Compounds

허귀석 · 유연미 · 신상만¹⁾ · 이진홍¹⁾

표준과학연구원, 유기분석그룹, ¹⁾충남대학교 환경공학과

1. 서 론

대기중의 황화물은 대표적인 악취물질로서 악취오염원 관리시에 이에 대한 측정이 자주 이루어지고 있다. 황화물의 경우 nmole/mole(ppb) 또는 그 이하의 농도의 극미량에서도 사람이 악취를 느끼게 하고 있어 이를 관리하기 위해서는 이렇게 매우 낮은 농도까지 측정이 이루어져야 한다. 황화물은 반응성이 크고, 흡착성이 커서 일반 휘발성 유기물과는 달리 낮은 농도에서 더욱 안정성이 떨어지므로 정확한 측정이 매우 어렵다. 본 연구에서는 이러한 황화물의 측정 정확도를 확립하기 위해서 측정 단계별 불확도 평가를 수행하였다. 모든 불확도 평가는 ISO의 불확도 평가방법에 따라서 실시하였다.¹⁾

2. 연구 방법

대상 황화물은 국내 악취 규제 대상물질중 황화물 계열에 대해서 측정불확도를 평가하고자 하였다. 시료 sampling 과정과 분석과정의 불확도평가를 통해서 전체 측정과정의 불확도 평가를 수행하였다. Sampling은 Tedlar bag을 사용하였으며, 측정의 기준으로 사용되는 표준시료는 표준과학연구원에서 중량법으로 제조한 umole/mole(ppm)농도의 일차 표준가스를 사용하였으며, ppb 저농도에서는 이를 희석하여 정량분석에 사용하였다. 분석기기는 GC-AED(atomic emission detector)를 사용하였으며, GC-FPD와의 비교 분석을 통해서 분석과정의 불확도 차이를 비교하였다.

분석조건: GC-AED

Air sample: volume 100 mL (or 200 mL)

Concentration: cryogenic concentration at -180 °C

GC column: Chrompak SP-Sil 5 30 m x 0.53 mm x 5 um (non-polar methyl silicone 계열)

GC oven temp program: -10 °C ---> 15 °C/min ---> 200 °C

AED emission line: 181 nm

Transfer-line temp to AED: 220 °C

AED cavity temp: 250 °C

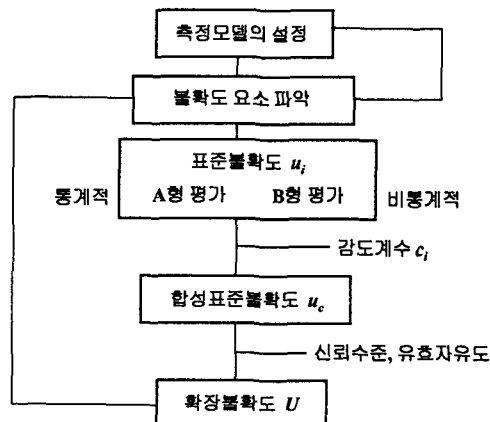


Fig. 1. Schematic of uncertainty evaluation following to ISO Guide.

3. 결과 및 고찰

표준시료의 제조 불확도 평가: low ppb 수준의 황화물 악취물질 측정에 필요한 표준시료는 중량법으로 제조한 일차 표준가스를 희석하여 직접 사용하였다. 희석방법은 MFC를 이용하는 희석장치로서 온라인으로 발생시킨 표준가스를 분석에 사용하였다.

측정기기별 비교: FPD와 AED의 농도변화에 대한 직선성을 비교한 결과 FPD는 log식의 직선성을 나타내었으며, AED의 경우에는 일차식의 직선성을 보여 주었다. 재현성은 FPD와 AED가 비슷하였으며, signal 안정도는 FPD가 AED에 비하여 낮은 결과를 보였다. 많은 양의 시료를 측정시에 FPD의 경우에는 AED에 비하여 자주 calibration을 필요로 하였으며, 분석과정의 불확도가 AED에 비하여 크게 나타났다. 테들라백에서의 황화물성분의 안정도는 안정도 측정결과에서 평가된 결과를 반영하였다. 그 외의 평가된 불확도 요인은 다음과 같다.

- ① Sampling 불확도 : 테들라 백에서의 황화물 성분의 안정도
- ② 표준시료의 불확도 : ppm 농도 표준시료의 불확도(type B), ppb 농도 표준시료 제조 불확도(type B) : diluter MFC, 시스템 흡착
- ③ Cryogenic preconcentration 불확도 : 시료, Std 중의 수분, MFC, 시스템 흡착
- ④ GC-AED 분석 불확도 : GC-AED 분석 정밀도 (type A), 기기안정성
- ⑤ 측정농도 범위에서 분석시스템의 직선성 (type A)

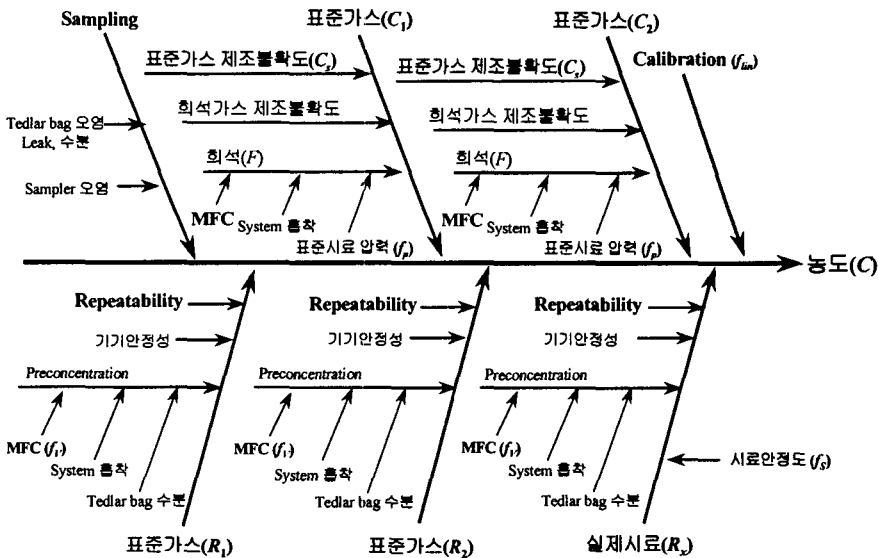


Fig. 2. Uncertainty evaluation tree and uncertainty factors counted in S-analysis.

위에 열거된 개별 불확도 요인을 합성한 불확도 요인으로 부터 전체적인 불확도를 평가하였다.

4. 결론

본 연구에서는 악취성분의 대표적인 물질인 미량의 황화물의 측정 정확도를 평가하기 위하여 저농축 GC-AED에 의한 측정법의 측정불확도를 평가하고자 하였다. 이 연구에서 밝혀진 측정 불확도 요인에 대한 이해를 통해서 앞으로 많은 측정기관들이 대기중 미량 황화물 악취물질의 측정 결과에 대한 신뢰성을 체계적으로 확립할 수 있을 것으로 기대한다.

참고 문헌

Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO (1993).