

PA32) 대기 중 VOC 측정의 총괄 불확도 평가 - 흡착/열 탈착/GC MS 방법을 대상으로 Expanded Uncertainty Evaluation of VOC Measurement based on Adsorbent Sampling with Thermal Desorption and GC/MS Analysis

박선열 · 서영교 · 박대권 · 이여진 · 백성욱
영남대학교 환경공학과 대기환경연구실

1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, 이하 VOC)은 환경 대기 중에서는 물론 최근에는 실내 공기오염 물질로도 그 중요성이 커지고 있다. 이에 정확한 VOC 자료의 산출은 필수적이며, 정확한 자료를 제공하기 위한 측정의 중요성 또한 커지고 있다. 그러나 시료의 채취과정에서부터 Calibration 과정까지의 불확도 요인을 잘 파악하지 못할 경우 측정 결과의 신뢰성은 크게 떨어질 수 있다.

본 연구에서는 국내에서 아직 환경기준치가 설정되지 않은 향후 기준설정이 예상되는 Benzene 과 같은 VOC 측정에 대해서, 이미 TO-17을 통하여 개발·보고된 흡착/열 탈착/GC MS 방법을 사용하였다. 이 방법을 통한 시료채취 및 분석 상의 측정 불확도 및 요인별 불확도를 파악함으로써 기존 시험 방법의 검증에 필요한 기초자료로 활용될 수 있을 것이다.

2. 연구 방법

본 연구는 저농도 VOC 측정에 많이 사용되는 흡착관 채취법을 이용한 시료 채취와 열 탈착, GC/MS 에 의한 VOC 측정 과정에서의 불확도 요인을 체계적으로 평가하는데 주안점을 두었다. 분석 대상 VOC 는 일반 대기에서는 물론 실내에서도 많이 검출되고 있는 Benzene, Trichloroethylene, Toluene, Ethylbenzene, *m,p*-Xylene, *o*-Xylene, 1,2,4-Trimethylbenzene이며, 물질의 정량·정성 분석은 독성 VOC 41종의 물질이 들어있는 표준혼합시료를 사용하였다. 시료채취 용 매체로는 Carbotrap C, Tenax TA, Carbotrap을 이용하여 스테인리스 스틸 흡착관에 충전하여 사용하였으며, 모든 흡착관은 시료채취 전 적절히 전처리 한 후 swagelok 타입의 마개와 PTFE 패럴로 막았다. VOC 시료 채취는 대기공정시험법 및 미국 EPA TO-17 분석방법의 근본 원리와 특성에 준하는 동일한 방법을 채택하여 현장시료 채취를 수행하였다. 현장시료채취는 휴대용 펌프를 이용하여 흡착관을 연결한 후 각각 약 50~200 ml/min의 유량으로 120분 동안 중복 채취 하였다. 흡착관을 통과하는 유량은 Mass Flow Meter를 사용하여 현장에서 직접 측정하였다. VOC 농도 정량을 위한 calibration은 표준 시료 함침 장치로 표준 혼합 가스를 흡착관에 함침 받아 만든 표준 시료들을 분석하여 정량하였으며, 표준시료 및 현장시료에 함유된 대기 중 VOC 대상물질의 분석에는 자동 열 탈착장치가 GC칼럼으로 직접 연결된 GC/MS 시스템을 사용하였다. 모든 불확도 평가는 ISO의 불확도 평가 방법에 따라서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

시료 채취에 사용될 흡착제의 선정에서부터 GC/MS를 이용한 시료의 분석까지의 과정에서 일어날 수 있는 불확도 요인을 단계별로 살펴보면 다음과 같다.

- ① 시료 채취 불확도 : 흡착제 선정에 따른 불확도, 보관 및 저장 중 흡착관 내의 VOC 안정도, 흡착관 Cleaning에 의한 불확도, 공기유량 측정 불확도(Air Sampling pump의 유량 정확도, 정밀도)
- ② 표준 시료의 불확도 : 표준 시료의 불확도, 표준 시료의 함침 불확도
- ③ 분석 불확도 : ATD의 1, 2차 탈착에 의한 회수율에 대한 불확도, GC/MS의 분석 정밀도
- ④ 측정 농도 범위에서의 분석 시스템의 직선성

표준시료 중 Benzene의 분석 재현성과 직선성의 평가는 시료의 정량·정성 분석에 사용된 표준혼합 시료를 5가지 수준(Benzene 약 10 ng, 20 ng, 50 ng, 100 ng, 200 ng)으로 함침 받아 분석하였으며 각각 최소 2회에서 최대 5회 중복 측정하였다. Benzene의 일간 재현성은 16.5%, 일중 재현성은 4.35%, 직선성(R^2)은 0.9999로 우수하게 나타났다. Benzene의 최소 검출 한계는 0.1 ppb이다.

동일한 지점과 조건에서 각각 다른 유량으로 중복 채취한 6개 시료를 동일한 방법으로 분석한 결과, 실제 시료 중 Benzene의 분석 재현성은 24%, 직선성(R^2)은 0.9964, 중복 정밀도는 약 30%였다.

흡착/열 탈착/GC MS 분석 방법으로 실제 시료를 분석했을 때의 불확도 요인을 측정 과정 단계별로 평가하였을 때, Benzene 0.52 ppb 수준의 확장 불확도($k=2$, 95% Confidence level)는 ± 0.30 ppb로서 약 $\pm 57\%$ 정도의 상대 확장 불확도를 갖게 측정할 수 있었다. 어떤 불확도 요인이 측정 결과에 영향을 주는지 표준 불확도와 감도 계수를 이용하여 각 요인별 불확도 기여율을 알아보았다. 전체 불확도 중 표준시료를 함침 받는 과정에서의 불확도가 약 20%, 실제 시료의 기기분석 관련 불확도가 약 20%, 시료 흡인펌프의 불확도가 약 60%로 가장 크게 나타났다.

대기 중 존재하는 Benzene의 경우 그 농도가 1 ppb 이하인 경우가 대부분인데, 흡착/열 탈착/GC MS 방법을 이용하여 실제 시료를 분석할 때 측정 불확도가 매우 큰 이유는 Benzene이 이처럼 매우 낮은 농도에 존재하기 때문이라 할 수 있다. Benzene 0.3 ppb 수준에서 5 ppb 수준까지의 상대 확장 불확도를 측정해 본 결과, 그림 2에서 볼 수 있는 것과 같이 1 ppb 이하의 Benzene 농도에서는 불확도의 크기가 기하급수적으로 크게 증가함이 밝혀졌다. 실제 시료를 측정할 경우 다른 여러 요인으로 인하여 불확도는 더욱 커질 것이라 예상된다.

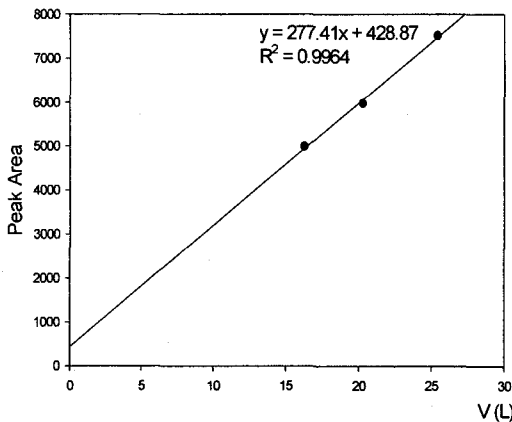


Fig. 1. Calibration Curves of Benzene in Sample.

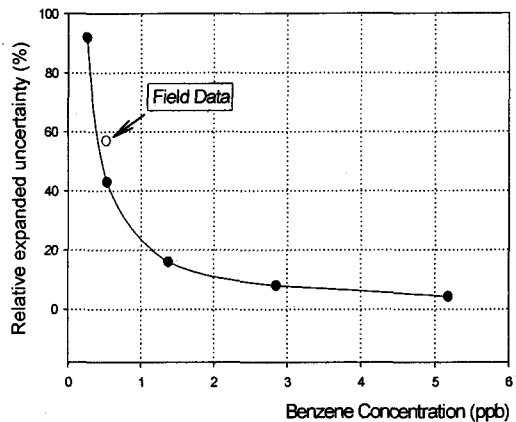


Fig. 2. Relative expanded uncertainty of measurement results.

참고 문헌

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

‘측정불확도 표현 지침’, KRIS-99-070-SP, 한국표준과학연구원 (1999).

백성욱, 황승만, 박상관, 전선주, 김병주, 허귀석 (1999) 흡착포집 및 열 탈착/GC 분석에 의한 공기 중 휘발성 유기화합물의 측정방법론, 한국대기환경학회지, 15(2), pp. 121~138.

우진춘 (2000) 측정 및 분석 결과의 불확도(I) -국제 규범(GUM)에 맞는 불확도 산출 및 표현-, Analytical Science & Technology, 13(2), pp. 19A~26A