

## PG9) 실내공기질 측정용 캐니스터 숙련도 시료 개발

### Development of Canister Proficiency Test Materials for Indoor VOC Pollutants

허귀석 · 최윤남<sup>1)</sup> · 김병문 · 오상철 · 유연미 · 김미연 · 이진홍<sup>1)</sup>  
 한국표준과학연구원 환경측정연구단, <sup>1)</sup>충남대학교 환경공학과

#### 1. 서 론

실내 공기오염에 대한 체계적인 관리를 위해서는 실내공기 오염에 대한 정확한 측정이 뒷받침 되어야 한다. 이를 위해서는 국내 실내공기오염 측정기관의 측정 신뢰성 확보가 매우 중요하며, 이 기관들의 측정 신뢰성 확보를 위한 숙련도 시험이 매우 중요하다. 이전의 흡착관 숙련도시료를 이용한 숙련도시험은 시료 분석과정의 숙련도만을 평가하고 시료채취를 포함한 측정 전 과정을 평가하지 못하는 문제점을 갖고 있었다. 본 연구에서는 이를 보완할 수 있는 평가방법을 개발하고 이 방법에 의한 숙련도 평가를 수행하였다. 새로운 숙련도 시험은 새로 개발한 ppb 저농도의 캐니스터 숙련도 시료를 사용하였다.

#### 2. 연구 방법

##### 2.1 실내 VOC 측정용 캐니스터 기준시료 제조

숙련도 시험의 기준시료는 nmol/mol VOC CRM을 사용하였다. 이 CRM은 6 $\mu$ mol/mol(ppm) 실내 VOC CRM<sup>1)</sup>을 증량법으로 희석하여 제조하였다.

##### 2.2 실내 VOC 측정용 캐니스터 숙련도 시료(Proficiency Test Material, PTM) 제조

숙련도 시료는 증량법으로 제조한 6ppm 실내 VOC CRM을 희석장치로 50배 희석(고순도 질소 유량 4900 mL/min, 고농도 표준가스 유량 100mL/min)하여 캐니스터에 100nmol/mol(ppb) 수준의 농도로 제조하였다. 숙련도 시료의 정확한 농도는 기준시료와 비교 분석하여 결정하였다.<sup>2)</sup>

Table 1. Measured concentrations of indoor VOC PTM samples obtained from comparison with the reference CRM.

Compositions	Concentration (nmol/mol)	Expanded Unc ( $\mu$ mol/mol) ( $k=2$ )	Relative Exp Unc(%)
Benzene	141.48	3.02	2.15
Toluene	137.40	2.91	2.12
Chlorobenzene	139.99	3.01	2.15
Ethylbenzene	136.77	3.13	2.29
m-Xylene	134.78	3.11	2.31
Styrene	142.55	4.45	3.12
o-xylene	137.46	3.11	2.27

분석 정밀도는 반응성이 큰 styrene은 2%의 정밀도로서 분석이 되었고, 나머지 VOC는 1% 이하의 정밀도로 분석이 가능하였다. 숙련도 시료의 균질도는 15개의 캐니스터에 각각 제조된 ppb level의 VOC 숙련도 시료를 같은 조건에서 4회 이상씩 분석한 결과, 반응성이 큰 styrene은 2%의 균질도를 보였고, 나머지 VOC

1) 유해대기환경 측정표준 확립 보고서 참조(2007)

2) 분석조건(GC/FID): column : DB-1, 60m $\times$ 0.53mm $\times$ 1 $\mu$ m, sample volume : 100mL, concentration by auto preconcentrator, oven temp. : 40 $^{\circ}$ C(4min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 200 $^{\circ}$ C, carrier gas flow(He) : 7mL/min, FID temp : 250 $^{\circ}$ C.

는 1% 내외의 균질도를 보였다.

시료의 안정도는 분석기관에 시료를 발송하기 전에 분석한 값과 분석기관에서 분석이 끝나 반송된 시료의 농도 값의 차이로 검증하였고, 1~2% 내외로 매우 좋은 안정도를 보였다.

Table 2. Analytical precision of GC-FID analysis.

Compound	RT(min)	Area	Area	Area	Area	Area	Mean	RSD(%)
benzene	9.08	796.4	800.2	800.4	801.4	802.7	800.2	0.3
toluene	11.58	898.6	906.5	906.9	907.8	910.5	906.1	0.5
chlcorebenzene	13.28	772.6	781.5	784.2	785.8	788.3	782.5	0.8
ethylbenzene	13.63	984.4	996.6	999.3	1001.1	1003.9	997.1	0.8
m,p-xylene	13.79	989.7	999.6	1002.3	1003.6	1006.3	1000.3	0.6
styrene	14.17	951.0	971.8	978.7	983.0	987.2	974.3	1.5
o-xylene	14.29	1019.3	1028.5	1031.2	1032.5	1035.6	1029.4	0.6

ppb 수준의 실내 VOC 숙련도 시료의 불확도를 산정하기 위하여 기준 시료 불확도, 제조 재현성, 안정도, 비교 분석의 표준 불확도를 각각 평가한 후 합성표준불확도와 확장불확도를 산정하였다.

Table 3. Uncertainty results of PTM canister.

	기준시료 표준불확도, %	제조재현성 표준불확도, %	안정도 표준불확도, %	분석 표준불확도, %	합성 표준불확도, %	확장 불확도, %(k=2)
benzene	0.77	0.54	0.51	0.12	1.07	2.15
toluene	0.77	0.51	0.50	0.15	1.06	2.12
chlcorebenzene	0.74	0.54	0.52	0.25	1.07	2.15
ethylbenzene	0.76	0.65	0.50	0.24	1.14	2.29
m,p-xylene	0.77	0.66	0.51	0.23	1.15	2.31
styrene	0.76	1.00	0.75	0.55	1.56	3.12
o-xylene	0.76	0.63	0.51	0.25	1.13	2.27

확장불확도의 경우 반응성이 큰 styrene(3.12%)를 제외하고는 모두 2% 수준을 보였다. 측정결과의 주요 불확도 요인은 기준시료의 불확도가 가장 큰 기여를 하고 그 다음이 제조재현성이었다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 실내 VOC 측정의 전체 과정에 대한 측정 능력을 평가할 수 있는 ppb 수준의 실내 VOC 캐니스터 숙련도 시료를 개발하였다. 캐니스터 숙련도 시료의 균질도는 1~2% 내외로 조사되었고, 시료는 숙련도 평가에 충분히 안정하였다. 제조 불확도는 2~3% 수준의 숙련도 시료를 개발하였다. 실내 공기질 관리법에 의하여 현재 모든 주거공간의 실내 공기질 평가가 이루어지고 있는데, 정확한 실내 공기질 오염 측정이 되기 위해서는 이러한 숙련도 시험을 통하여 측정기관의 측정능력 평가 및 관리가 매우 중요하다. 향후에는 더 낮은 농도범위의 측정에 대한 숙련도 시험을 할 수 있는 숙련도 시료를 개발할 예정이다. 측정 전 과정에 걸친 측정능력을 정확하게 평가할 수 있는 숙련도 시험방법이 본 연구에서 개발됨으로서 국내 실내 VOC 측정의 수준을 향상시키는데 기여할 수 있게 되었다.

### 참 고 문 헌

한국표준과학연구원, 국가 인증표준물질 체계 확립(KRISS/IR--2002-006).

한국표준과학연구원, 화학분석의 불확도 평가.

ISO 6142, Gas analysis -Preparation of calibration gas mixtures- Gravimetric method ISO 1994.