

PA7) 실내VOC 측정용 불확도 프로그램 개발

Development of Uncertainty Calculation Program for Indoor VOC Measurement

김미연 · 허귀석 · 오상협 · 김병문 · 최윤남¹⁾ · 이진홍¹⁾

한국표준과학연구원 환경측정연구단, ¹⁾충남대학교 환경공학과

1. 서 론

모든 측정에는 불확도 평가를 통해서 측정의 신뢰도를 가늠할 수 있다. 그러므로 불확도 평가 없이는 측정이 이루어질 수 없다. 즉 불확도 평가가 되지 않은 측정 결과는 value, 측정 값 만을 표기한 것으로 그 측정 값이 얼마나 정확하게 이루어졌는지를 알 수 없어 측정결과로서 사용할 수 없으며 사용해서도 안 된다. 일반적으로 그동안 많은 환경오염 측정은 오차라는 개념으로 측정결과를 표현하고 있었다. 그러나 1993년부터 ISO에서 국제적으로 측정불확도를 측정결과와 표현으로 정하고 있다. 그러므로 모든 측정결과는 반드시 측정값과 측정불확도를 함께 표시하여야 한다. 국내의 경우 아직 측정 불확도 계산에 대한 숙지가 부족하여 측정 결과에 문제가 나타나고 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해서 실내 VOC 측정의 불확도 계산을 쉽게 할 수 있는 프로그램을 개발하였다.

불확도 평가는 측정결과와 신뢰성을 나타내는 것뿐만 아니라 불확도 평가를 통해서 주요 불확도 요인이 무엇인지 알 수 있으며, 이러한 불확도 요인을 어떻게 개선하면 측정 능력을 보다 향상시킬 수 있는지를 파악할 수 있게 한다. 많은 실내 VOC 측정 실무자들이 불확도 개념에 대한 이해 부족 등으로 인하여 측정 불확도의 계산과 평가에 어려움을 겪고 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점 해결에 도움을 주기 위해서 실내 VOC 측정용 불확도 평가 프로그램(PRISM)을 개발하였다.

2. 연구 방법

실내공기질 공정시험방법에서 제안하고 있는 고체흡착 열탈착 GC/MS 분석방법을 기준으로 실내 VOC 속도도시험 항목인 6개의 성분(benzene, toluene, ethylbenzene, m-xylene, styrene, o-xylene) 각각에 대하여 측정 전 과정에 대한 불확도 계산을 할 수 있도록 불확도계산 프로그램 PRISM을 개발하였다. 불확도 계산에 사용한 불확도 계산식 (at 20°C, 1atm)은 다음과 같다.

$$C_s = \left\{ \frac{(C_R \times (I_s/I_R) \times f_{CA} \times f_s \times)}{V_s} \times 1000 \right\} (\mu g/m^3)$$

불확도 계산은 크게 다음의 6개 불확도 요인으로 구성하였다.

2.1 시료채취 불확도

PRISM에서는 공정시험방법에서 제안하고 있는 20°C, 1기압인 경우로 시료채취 부피를 계산하였다. 시료채취 불확도에서 시료흡착유량 Q의 표준 불확도를 결정하는 방법은 2가지를 고려하였다. 교정기관으로부터 교정한 pump를 사용한 경우에는 교정 성적서 상의 불확도를 사용할 수 있고, pump를 실험실에서 교정된 유량계로 자체 교정하는 경우에는 pump의 교정에 사용한 유량계의 교정성적서와 이 유량계로 pump를 반복 측정하여 측정불확도의 합성 불확도를 표준불확도로 결정할 수 있다. 본 프로그램에서는 각 방법으로 구한 불확도를 입력하게 하였다.

2.2 표준흡착관제조 불확도

표준흡착관을 제조방법은 가스상 표준물질을 이용하는 방법과 액상 표준물질을 이용하는 2가지 방법이 있다. PRISM은 2가지 제조방법에 대하여 고농도의 표준물질을 희석하여 제조하는 과정의 불확도 평가가 될 수 있게 하였다. 각각의 표준물질 불확도를 입력하게 하였으며, 가스상 표준물질을 사용하는 경우에는

흡착유량은 시료채취와 같은 방법으로 유량 불확도를 입력하게 하였다. 액상 표준 물질을 사용하는 경우에는 흡착관에 흡착시킨 용액의 부피 측정불확도가 다음과 같이 계산되게 하였다. 용액의 주입에 사용한 syringe 불확도와 시린지 눈금측정 불확도로부터 용액 부피측정 불확도를 계산할 수 있게 하였다.

2.3 표준흡착관분석 불확도

검량선 작성에 사용한 표준흡착시료들 중 기기분석감도가 실제 시료흡착관의 기기분석감도와 가장 비슷한 수준을 나타내는 표준흡착관의 기기분석감도를 입력하면 불확도 계산이 되게 하였다.

2.4 시료흡착관분석 불확도

대기시료를 채취한 시료흡착관을 표준흡착관과 동일한 조건에서 분석하여 획득한 기기분석감도를 입력함으로써 시료흡착관분석 불확도가 계산되게 하였다.

2.5 검량선 불확도

표준가스를 사용한 경우에는 입력창에 흡착시킨 시간과 각 시간에서의 기기분석감도를 입력하고, 표준용액을 사용한 경우에는 흡착시킨 주입량과 각 주입량에서의 기기분석 감도를 입력하게 하였다. PRISM 프로그램 내에 검량선 불확도를 구하는 식을 넣어 해당 데이터만 입력하면 자동으로 검량선 불확도가 산출되게 하였다.

2.6 흡착관의 안정도 불확도

측정자가 자체적인 측정을 통하여 흡착관 내 각 성분의 안정도 불확도를 구하여 입력하거나 PRISM에서 default 값으로 제공한 불확도 값을 그대로 적용하여 구할 수 있다.)



Fig. 1. Uncertainty calculation program(PRISM) for Indoor VOC measurement.

1) PRISM에서 제공한 default 값은 한국표준과학연구원서 흡착관에서의 실내 VOC 성분의 안정도 시험으로부터 구한 값이다.

3. 결과 및 고찰

PRISM의 입력창에 측정 값 및 표준불확도를 입력한 후 계산을 실행하면, 결과가 엑셀 파일에 생성된다. 결과 파일의 Result sheet 상단에는 계산된 최종 결과 값과 확장불확도가 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 nmole/mole (at 20 °C, 1 기압) 단위로써 보고되며(그림 2), 하단에는 각 불확도 항목에 대하여 측정 값과 표준 불확도를 비롯한 상대불확도와 감도계수, 기여도 그리고 자유도 등의 정보가 표시된다(그림 3). 검량선 불확도와 관련하여 표준흡착관에 흡착된 각 성분의 양(ng)과 각각의 기기감도에 대한 표 및 검정곡선 그래프가 결과파일의 가장 하단에 생성되는데, 최종 결과 값은 이 검정곡선으로부터 자동적으로 계산되었다. 이 밖에도 각 불확도 요소의 불확도 기여율과 세부적인 불확도 기여율이 그래프에 나타나게 하였으며(그림 4), 세부적인 불확도 항목도 독립적인 sheet에 생성되므로 개별적인 확인이 가능하게 하였다.

$$C_S = \{(C_R \times I_S \times f_{CA} \times f_S) / I_R\} / V_S \times 1000 \quad (\text{at } 20 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$

C_S ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$U(C_S)$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	k (95%신뢰수준)	$rel\ U(C_S)$, %	$u_C(C_S)$	$rel\ u_C(C_S)$, %	ν_{eff}
340.7	41.6	2.0	12.2	21.2	6.2	6786.7

C_S (nmol/mol)	$U(C_S)$ (nmol/mol)
104.9	12.8

Fig. 2. Concentration of benzene in indoor air calculated by PRISM.

표준흡착시료의 농도 (C_R)						
C_R (ng)	$u(C_R)$	$rel\ u$, %	$c(C_R)$	기여도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ν of C_R	기여도 (%)
397.2	22.4	5.6	0.8	18.9	50	55.5

시료흡착튜브의 기기분석 감도 (I_S)						
I_S	$u(I_S)$	$rel\ u$, %	$c(I_S)$	기여도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ν of I_S	기여도 (%)
14212422.3	15924.4	0.1	0.0	0.4	2	1.1

표준흡착튜브의 기기분석 감도 (I_R)						
I_R	$u(I_R)$	$rel\ u$, %	$c(I_R)$	기여도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ν of I_R	기여도 (%)
17377801.3	139316.3	0.8	0.0	-2.7	2	7.9

표준상태로 환산된 공기시료의 채취량 (V_S)						
V_S	$u(V_S)$	$rel\ u$, %	$c(V_S)$	기여도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ν of V_S	기여도 (%)
970.3	25.8	2.7	-0.3	-8.9	50	26.2

검량선 보정인자 (f_{CA})						
f_{CA}	$u(f_{CA})$	$rel\ u$, %	$c(f_{CA})$	기여도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ν of f_{CA}	기여도 (%)
1.0	0.0	0.8	334.8	2.5	10	7.4

시료흡착튜브의 안정도 보정인자 (f_S)						
f_S	$u(f_S)$	$rel\ u$, %	$c(f_S)$	기여도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ν of f_S	기여도 (%)
1.0	0.0	0.2	334.8	0.7	50	2.0

Fig. 3. Informations of uncertainty parameters.

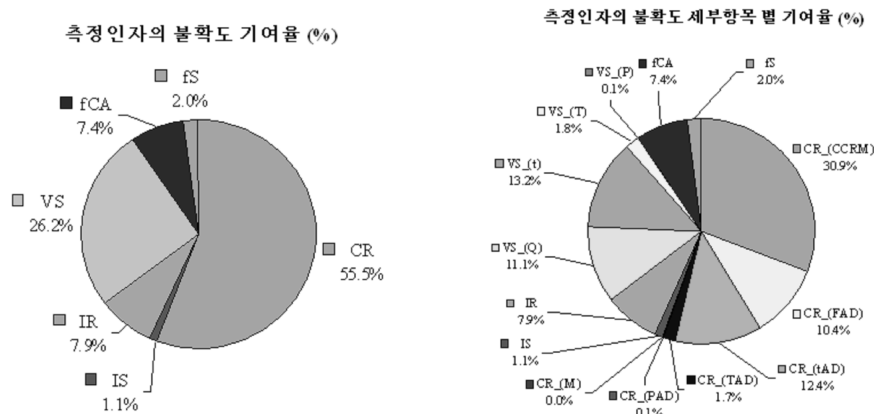


Fig. 4. Uncertainty contributions(%) of benzene in indoor air evaluated by PRISM.

위와 같이 PRISM은 측정 전 과정에 대한 신뢰성 있는 불확도 평가를 가능하게 하며, 각각의 불확도에 대한 세부 정보를 얻을 수 있다. 프리즘 결과로부터 어떠한 불확도 요인을 개선하면 측정 능력을 보다 향상시킬 수 있는지를 쉽게 파악할 수 있다. 또한 검정곡선의 불확도와 같이 복잡한 불확도 계산식을 프로그램 내에서 자동으로 계산해 줌으로서 불확도 평가를 쉽게 할 수 있게 한다. 실내 VOC 측정 실무자들이 이러한 프로그램을 사용함으로써 업무를 효율적으로 할 수 있을 것이고, 신뢰성 있는 측정 불확도 계산이 가능할 것이다. 동시에 전체적인 측정의 질을 개선하는데 많은 도움을 받을 수 있을 것으로 기대한다.

참 고 문 헌

- 소현영, 우진춘, 황의진, 최종오 (2001) 화학분석의 불확도 평가, 한국표준과학연구원.
 ISO guide (1993) The expression of uncertainty in measurement, ISO.