

3C2) 실내 건축자재의 VOC 방출량 측정용 숙련도 시료의 개발

Development of the Proficiency Test Materials for Determination of the Emission of VOC from Building Products and Furnishing

윤은규^{1,2)} · 허귀석¹⁾ · 오상협¹⁾ · 이진홍²⁾ · 김미연¹⁾ · 정재호¹⁾

¹⁾한국표준과학연구원, ²⁾충남대학교 환경공학과

1. 서 론

현재 우리나라는 환경부의 “다중이용시설 등의 실내공기질 관리법”에 의하여 실내 공기 중의 오염물질 측정을 통한 실내공간 오염을 관리하고 있을 뿐 아니라, 건축 내장재로 사용되는 일반자재(벽지, 도장재, 바닥재, 목재 및 그 밖에 건축물 내부에 사용되는 건축자재) 및 접착제에서 방출되는 유해오염물질을 평가하여 건축자재 품질에 대한 관리를 하고 있다. 건축자재의 품질에 대한 보다 체계적인 관리를 위해서는 숙련도 시험을 통한 건축자재 방출량 측정기관의 측정 신뢰성 확보가 매우 중요하다. 그러나 현재까지 건축자재의 오염물질 방출량 측정능력을 평가하는데 필요한 숙련도 시료가 없어 방출량 측정기관의 측정 능력 평가를 제대로 하지 못하고 있다. 단순히 실내오염 측정 숙련도 평가에 참가하여 실내 오염 측정 능력으로 대신해서 측정능력을 제시하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 실내 건축자재의 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOC) 방출량을 측정하는데 기준으로 사용되거나 숙련도 시료로서 사용할 수 있는 VOC 방출량 측정용 표준 시료를 개발하였다. 일정한 VOC가 방출되는 표준시료로서 이를 활용하면 건축자재 방출량 측정기관의 방출량 측정 전과정에 대한 측정 능력을 객관적으로 평가할 수 있을 것이다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 일정한 방출량을 갖는 표준물질을 개발하여 이를 숙련도 시료로 사용하고자 하였다. 상단에 내경 1.25mm의 모세관이 연결되어 있는 10mL 용량의 확산병에 순도 99.8%의 톨루엔 10mL를 채워 넣어 VOC 방출량 측정용 표준물질(혹은 표준시료)을 제조하였다. 이 방출시험용 표준물질의 VOC 방출량 기준값을 설정하기 위하여 환경부 ‘실내공기질 공정시험방법’과 ISO 16000-9에 제시되어 있는 소형챔버법을 근거로 하여 연구를 진행하였다. 그림 1은 시험에 사용한 VOC 방출량 측정용 표준시료와 방출챔버장치의 개략도를 나타낸 것이다.

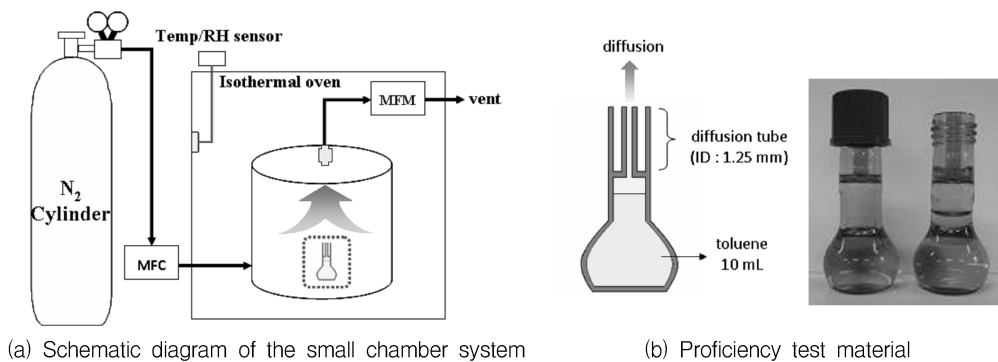


Fig. 1. Schematic diagram of the small chamber system for the evaluation of VOC emission rate.

30℃로 유지되는 20L 소형 챔버에 VOC 방출량 평가용 표준 시료를 넣고 질소가스를 167mL/min의 유량으로 챔버 내로 공급하였으며, 표준시료에서 가스상으로 방출되는 톨루엔은 챔버 내의 질소가스와 함께 챔버 출구로 배출된다. 이 방출챔버 시스템에서 방출시험용 표준시료의 VOC 방출량 기준값을 설정하는데 사용된 방법은 중량법으로서 0.01mg 단위까지 측정이 가능한 chemical balance를 사용하였다. 챔버 시스템이 약 48시간 동안 가동되는 동안 감소된 표준 시료의 무게를 측정하여 단위 면적에서 단위 시간당 방출되는 VOC의 양($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)을 산출하였으며 이를 표준시료의 VOC 방출량 기준값으로 설정하였다. 또한 챔버 출구에서 배출되는 가스를 테들라 백에 채취하여 GC-FID로 분석한 후 VOC 방출량을 구하고, 이 결과로부터 중량법에 의해 획득한 표준 시료의 VOC 방출량 기준값을 비교 평가하였다. VOC 방출시험용 표준시료의 VOC 방출량 기준값을 설정하기 위한 챔버방출실험은 약 1개월에 걸쳐 7회 반복 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 건축자재 방출량 측정용 숙련도 시료로서 만든 확산병에 대해서 방출량을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 표준시료의 무게 측정 결과 본 연구에서 개발한 방출시험용 표준시료는 2일 동안의 무게감소량이 약 10mg으로 일정한 방출속도를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 이를 단위면적당 방출량으로 환산할 경우 7회의 방출량 측정값 평균 $5.49\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 로 나타났고, RSD 1.5%로 재현성 있는 결과를 보여주었다. 방출량 기준값의 비교 평가를 위해 사용된 GC분석법에서는 표준시료의 VOC 방출농도를 단위 면적당 방출량으로 환산한 결과 8회 측정값 평균 $5.57\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, RSD 1.2%로 나타났다. GC분석법의 결과를 중량법으로부터 구한 VOC 방출량 기준값과 비교해 보면 1.46%의 차이로 두 방법 간의 결과가 상당히 일치함을 확인할 수 있었다. 표 1과 표 2는 중량법과 GC분석에 의한 표준시료의 개별 방출량 측정값과 그에 대한 표준불확도 및 상대확장불확도를 정리한 것이고, 그림 2와 그림 3에 평균값과 함께 각각을 표시하였다.

Table 1. The emission rate of VOC emission CRM measured by weighing method.

	1	2	3	4	5	6	7	Mean
value($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)	5.51	5.52	5.57	5.54	5.38	5.37	5.37	5.49
uc($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)	0.032	0.036	0.038	0.032	0.040	0.036	0.033	-
Rel.U(%)	1.2	1.3	1.4	1.2	1.5	1.3	1.2	-

Table 2. The emission rate of VOC emission CRM measured by GC analysis.

	1	2	3	4	5	6	7	8	Mean
value($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)	5.58	5.66	5.49	5.58	5.67	5.49	5.58	5.53	5.57
uc($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)	0.069	0.058	0.061	0.056	0.061	0.058	0.066	0.056	-
Rel.U(%)	2.5	2.1	2.2	2.0	2.1	2.1	2.3	2.0	-

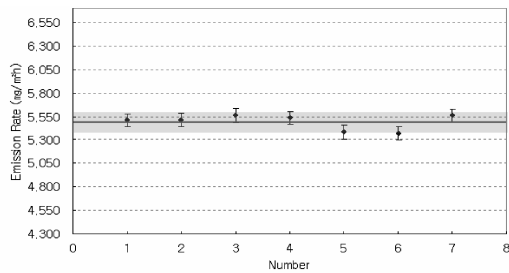


Fig. 2. The emission rate of VOC emission CRM measured by weighing method.

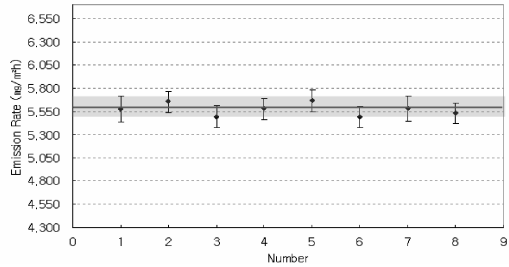


Fig. 3. The emission rate of VOC emission CRM measured by GC analysis.

표 1과 표 2에서 표준시료의 VOC 단위면적당 방출량의 개별 측정값들에 대한 불확도 산정은 GUM Workbench에 의해 실시하였다. 중량법에 의한 VOC 방출량의 개별 측정값에 대해서는 상대확장불확도(신뢰수준 95%, k=2)가 최소 1.2%에서 최대 1.5%로 나타났으며, 비교평가를 위한 GC분석법에서는 상대확장 불확도(신뢰수준 95%, k=2)는 최소 2.0%에서 최대 2.5%로 나타났다. 다음 식은 본 연구에서 표준시료의 VOC 방출량 개별 측정값에 대한 불확도를 산정하기 위해 사용한 모델식이다. 식(1)은 중량법에 대한 불확도 모델식이고 식(2)는 GC분석에 대한 불확도 모델식을 나타낸다.

$$EF_a = \frac{\Delta m}{\Delta t \times A}, \Delta m = (w_1 - w_2) + \delta W \dots\dots\dots \text{식(1)}$$

$$EF_a = \frac{C_t \times n V}{A}, n = F_d/V, C_t = \frac{C_e \times MW}{0.082 \times 273.15}, C_e = \frac{A_{spl}}{A_{CRM}} \times C_{CRM} \times f_s \dots\dots \text{식(2)}$$

EF_a : 단위면적당 방출량($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)

w_1 : 챔버장치 가동 전 표준시료의 무게(mg)

Δt : 방출챔버장치 가동시간(hr)

δW : balance의 교정불확도 인자

n : 환기횟수 (회/h)

F_d : 공급가스의 유량(m^3/h)

A_{spl} : 챔버방출가스의 GC 피크 면적

C_t : 방출시험챔버 내의 톨루엔 농도(mg/m^3)

C_{CRM} : 비교분석용 CRM 가스의 농도($\mu\text{mol}/\text{mol}$)

w_2 : 챔버장치 가동 후 표준시료의 무게(mg)

Δm : 시간 t동안의 표준물질의 무게감소량(mg)

A : 시험편의 표면적(m^2)

V : 방출시험챔버의 용적(m^3)

MW : 톨루엔의 분자량(g/mol)

A_{CRM} : CRM 가스의 GC 피크 면적

C_e : 방출시험챔버 내의 톨루엔 농도(mg/m^3)

f_s : 챔버배출가스 안정도에 대한 불확도 인자

본 연구에서 개발한 VOC 방출시험용 표준시료는 확산병의 모세관으로부터 방출이 이루어져 표면적을 결정할 수 없으므로, 이 모델식에서 시험편의 표면적은 소형챔버법에서 일반적으로 사용되는 시편 면적값인 0.0432 m^2 를 적용하였으며, 확장불확도 0.1%로 가능한 낮은 수준으로 산정하였다. VOC 방출량의 불확도 요인별 기여도는 그림 4와 같이 중량법 결과에서는 주로 시간측정에 의한 불확도와 balance 교정불확도 요인이 대부분을 차지하였다. 그림 5의 GC분석에 의한 결과에서는 공급가스의 유량 불확도가 약 30%로 가장 높았으며 비교분석용 CRM 가스의 농도불확도와 테들라 백 흡착에 의한 챔버배출가스의 안정도 불확도가 각각 20%로 뒤를 이었다.

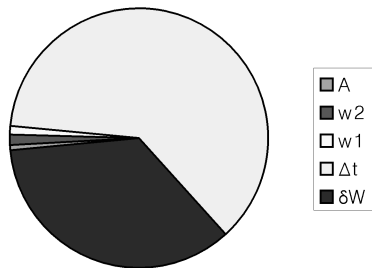


Fig. 4. Ratio of uncertainty contribution parameters in the measurement of VOC emission rate of the emission CRM measured by weighing method.

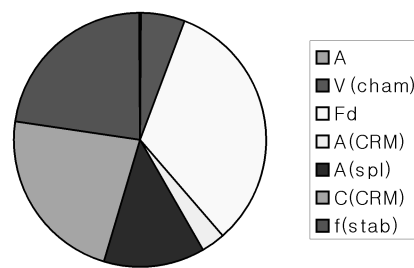


Fig. 5. Ratio of uncertainty contribution parameters in the measurement of VOC emission rate of the emission CRM measured by GC method.

방출량 개별 측정값들의 평균값에 대한 전체불확도는 각 측정값들의 표준편차로부터 구한 반복분석 불확도에 B형 불확도를 평가하여 합성한 후 결정하였다. 방출량 측정의 전체불확도에 대한 세부사항은 표 3 과 표 4에 정리하였다. 먼저 중량법에서의 B형 불확도 요인은 chemical balance의 불확도(δW)로서 무게 측정에 사용한 balance의 calibration, linearity, sample position 등을 종합적으로 고려하여 결정하였다. 이를 7회의 방출량 측정값들의 반복분석 불확도와 합성하여 계산한 결과, 기준값 $5.49\text{mg/m}^2 \cdot \text{h}$ 에 대하여 합성표준불확도 $0.05\text{mg/m}^2 \cdot \text{h}$, 상대확장불확도 1.8%(신뢰수준 95%, $k=2$)수준으로 나타났다. GC분석법에서는 B형 불확도 요인으로서 비교 분석에 사용된 가스상 인증표준물질(Certified Reference Materials, CRM)의 농도불확도, 공급가스유량 불확도, 챔버용적 불확도 등을 고려하였고, 이를 8회의 방출량 측정값들의 반복분석 불확도와 합성한 결과 측정값 $5.57\text{mg/m}^2 \cdot \text{h}$ 에 대하여 합성표준불확도 $0.05\text{mg/m}^2 \cdot \text{h}$, 상대확장 불확도 1.8%(신뢰수준 95%, $k=2$)수준으로 나타났다.

Table 3. The uncertainty factor and uncertainty for the average emission rate of VOC emission CRM measured by weighing method.

value ($\text{mg/m}^2 \cdot \text{h}$)	repeatability Rel.u(%)	δW Rel.u(%)	uc ($\text{mg/m}^2 \cdot \text{h}$)	$U(k=2)$ ($\text{mg/m}^2 \cdot \text{h}$)	Rel.U(k=2) (%)
5.49	0.6	0.7	0.05	0.10	1.8

Table 4. The uncertainty factor and uncertainty for the average emission rate of VOC emission CRM measured by GC method.

value ($\text{mg/m}^2 \cdot \text{h}$)	repeatability Rel.u(%)	C_{CRM} Rel.u(%)	Fd Rel.u(%)	V_{cham} Rel.u(%)	uc ($\text{mg/m}^2 \cdot \text{h}$)	$U(k=2)$ ($\text{mg/m}^2 \cdot \text{h}$)	Rel.U(k=2) (%)
5.57	0.4	0.5	0.6	0.3	0.05	0.10	1.8

4. 결 론

국내에서는 현재까지 실내 건축자재에서 방출되는 VOC 방출량 측정의 기준이 되는 인증표준물질이 없어 방출량 측정기관의 측정 전 과정에 대한 측정능력을 정확히 평가할 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 일정한 VOC 방출량을 갖는 VOC 방출량 측정용 표준시료를 개발하였다. 이 표준시료는 내부에 톨루엔으로 채워져 있는 10mL 용량의 확산병으로서 상단에 연결되어 있는 1.25mm 내경의 모세관으로부터 톨루엔의 방출이 이루어진다. 방출시험용 표준시료의 VOC 방출량은 ISO 16000-9에 제시되어 있는 소형챔버장치를 이용하여 중량법으로 실험한 결과 VOC 방출량 $5.49\text{mg/m}^2 \cdot \text{h}$, 상대확장불확도 1.8%(신뢰수준 95%, $k=2$)의 특성값을 나타내었다. 이 값을 비교 평가하기 위하여 방출챔버 배출가스를 채취하여 GC로 분석한 결과 VOC 방출량 $5.57\text{mg/m}^2 \cdot \text{h}$, 상대확장불확도 1.8%(신뢰수준 95%, $k=2$)로 나타났으며, 기준값과 비교해 보면 1.46%의 차이로 두 방법 간의 결과가 상당히 일치함을 확인할 수 있었다. 이러한 일정 VOC 방출 특성값을 가지는 VOC 방출량 측정용 표준시료를 건축자재 VOC 방출량 측정의 숙련도 시료로서 활용하면 방출량 시험기관의 측정 전반에 대한 측정 능력을 객관적으로 평가할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

환경부고시 제2004-80호(2004. 6. 5) “실내공기질 공정시험방법”중 “소형챔버법에 의한 건축자재 방출 오염 물질 측정방법.”

ISO 16000-9 Indoor air - Part 9 : Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing - Emission test chamber method.

KS M ISO 16000-9 실내공기-제9부: 휘발성 유기화합물의 방출 측정법-방출 시험 챔버법.