

흡착포집 및 열탈착/GC 분석에 의한 공기 중 휘발성 유기화합물의 측정방법론 평가

Evaluation of Methodology for the Measurement of VOCs in the Air by Adsorbent Sampling and Thermal Desorption with GC Analysis

백성옥 · 황승만 · 박상곤¹⁾ · 전선주²⁾ · 김병주²⁾ · 허귀석²⁾

영남대학교 환경공학과, ¹⁾혜천대학 환경관리과,

²⁾한국표준과학연구원 유기분석연구소

(1998년 5월 25일 접수, 1999년 4월 21일 채택)

Sung-Ok Baek, Seung-Man Hwang, Sang-Kon Park,¹⁾

Sun-Joo Jeon,²⁾ Byung-Joo Kim²⁾ and Gwi-Suk Heo²⁾

Dept. of Environmental Engineering, Yeungnam University,

¹⁾*Dept. of Environmental Management, Hyecheon College,*

²⁾*Organic Analysis Lab., Korea Research Institute of Standards and Science*

(Received 25 May 1998; accepted 21 April 1999)

Abstract

This study was carried out to evaluate the performance of a sampling and analytical methodology for the measurement of selected volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air. VOCs were determined by the adsorbent tube sampling and automatic thermal desorption coupled with GC/FID and GC/MSD analysis. Target analytes were aromatic VOCs, including BTEX, 1, 3, 5- and 1, 2, 4-trimethylbenzenes (TMBs), and naphthalene. The methodology was investigated with a wide range of performance criteria such as repeatability, linearity, lower detection limits, collection efficiency, thermal conditioning, breakthrough volume and calibration methods using internal and external standards. Stability of samples collected on adsorbent tubes during storage was also investigated. In addition, the sampling and analytical method developed during this study was applied to real samples dublicately collected in various indoor and outdoor environments. Precisions for the duplicate samples and distributed volume samples appeared to be well comparable with the performance criteria recommended by USEPA TO-17. The audit accuracy was estimated by inter-lab comparison of both duplicate samples and standard materials between the two independent labs. The overall precision and accuracy of the method were estimated to be within 30% for major aromatic VOCs such as BTEX. This study demonstrated that the adsorbent sampling and thermal desorption method can be reliably applied for the measurement of BTEX in ppb levels frequently occurred in common indoor and ambient environments.

Key words : VOC, benzene, adsorption, thermal desorption, QC/QA, GC/FID, GC/MSD

1. 서 론

대기 중 VOC는 그 종류와 발생원이 복잡·다양할 뿐만 아니라 시료의 채취와 분석방법에 내재된 기술적 어려움으로 인하여 아황산가스나 분진과 같은 다른 일반적인 대기오염물질에 비해 여러 가지 측면에서 적절한 관리가 힘든 항목으로 인식되어 왔다 (Evans *et al.*, 1992).

대기질과 관련한 측정치의 유효성은 측정 대상 오염물질의 채취와 분석방법의 정확성에 달려 있다. 따라서 채취된 시료는 주어진 공간에서의 대표치로서나 혹은 각 개인의 피폭정도를 정확하게 대변할 수 있어야 한다. 현재 각 나라별 작업환경에서 대상오염물질을 측정하기 위해 사용되는 방법은 부분적이거나 공통적인 부분이 적지 않으나 작업환경이 아닌 일반 대기나 실내환경에서의 VOC 측정에 있어서는 국제적으로 통일된 방법론은 아직 마련되지 못하고 있다. 국내의 경우도 최근 들어 각종 환경을 대상으로 VOC 측정이 활발히 시도되고 있으나 (김용표 등, 1997; 이진홍 등, 1997; Baek *et al.*, 1997; 김영민, 1995). 연구자 마다 측정된 VOC 항목과 측정방법에 있어서 일관성이 없는 실정이어서 측정결과를 상호 비교하는 데는 어려움이 따른다. 더욱이 국내에서는 측정 결과의 정확성 평가에 가장 핵심이 되는 자료의 정도관리(QC/QA)분야에 관한 연구가 소홀히 취급되고 있는 경향이 있어 간혹 측정결과와 신뢰성에 대한 논란이 야기되기도 한다 (대기보전학회, 1996). 따라서 호환성 있는 자료의 산출을 위해서 VOC의 채취와 분석방법의 표준화 및 VOC 관리대상물질의 범위와 영역을 조속히 설정해야 할 필요성이 있다고 사료된다.

환경대기 중 VOC의 채취방법은 크게 나누어 canister와 같은 적정용기를 사용하여 VOC를 함유한 공기자체를 채취하는 방법과 흡착제나 흡수액과 같은 채취매체를 사용하는 방법으로 구분할 수 있다. 이들 방법의 원리와 특징은 기존 문헌에서 상세히 설명되고 있다 (백성욱, 1996). VOC 시료 채취방법은 어느 방법도 그 자체로 완벽하지는 못하며 각 방법마다 상호 보완적인 장·단점을 가지고 있으므로 현실적으로는 특정된 연구의 목적과 분석대상물질의 특성을 고려하여 가장 적절한 방법을 선택하

여야 한다. 그러나 특정된 방법으로 얻어진 VOC 측정자료의 불확실 정도는 방법에 따라 서로 다르게 나타날 수가 있다. 따라서 일반적으로 저 농도의 유해성 대기오염물질의 측정에 있어서 분석정확도 평가 및 정도관리계획 수립은 특정된 목적의 연구과제 수행 그 자체에 못지 않게 매우 중요한 의미를 갖는다고 할 수 있다.

이러한 관점에서 본 연구에서는 환경 대기 중 VOC 농도측정을 위하여 현재 가장 많이 이용되고 있는 방법 중의 하나인 흡착제를 이용한 시료채취와 열탈착을 병용한 GC 분석 방법론 전반을 여러 측면에서 평가하고자 하였으며, 이를 위하여 한 실험실내의 분석정도관리 뿐만 아니라 서로 다른 두 실험실간의 분석정확도를 표준시료와 실제시료를 대상으로 각각 평가하였다. 연구대상물질은 일차적으로 환경학적 중요성이 큰 C6-C10 영역의 주요 방향족 화합물을 선정하였으며, 연구의 주된 내용은 크게 나누어 (i) 열탈착/GC 분석방법의 성능평가, (ii) 흡착제의 시료채취 특성평가, (iii) 중복 채취된 VOC 시료에 대한 실험실간의 분석정확도 비교·평가의 세 부분으로 구성된다. 결과적으로 본 연구에서 파악된 VOC 측정 방법상의 문제점 및 측정 결과의 정확성에 대한 정량적인 정보는 향후 VOC 농도 자료의 이용과 해석에 있어서 뿐만 아니라 이와 유사한 실험을 계획하고 있거나 진행 중인 타 연구자들에게도 유의한 정보를 제공해 줄 것으로 사료된다.

2. 재료 및 방법

2.1 VOC 시료의 채취

본 연구에서 사용한 VOC 시료 채취용 매체로는 500 mg의 Carbotrap (20/40 mesh, Supelco, USA)을 충전한 스테인레스 스틸 흡착관(1/4"×9 cm, Perkin Elmer, UK)을 사용하였다. 흡착관의 VOC 채취특성 및 열탈착/GC 분석방법의 성능평가를 위한 일련의 실험에서는 액체상 혹은 기체상 표준물질 적정량을 blank 흡착관에 spike하여 제작한 표준시료를 사용하였다. 이외는 별도로 실제 현장시료에 대한 분석정확도 평가를 위하여 울산과 대구 등 여러 지역에서의 다양한 실내·외 환경에 대한 현장시료를 각 장소마다 2개씩 동시에 채취하였다. 이때 샘플링 유량과 시간은 대부분 50 mL/min에서 2시간 정도로

설정하였으며 휴대용 펌프(SP15, Casella London, UK)를 사용하여 시료를 채취하였다. 시료채취 시 흡착관을 통과한 공기량의 산출을 위해 샘플링 시작 전·후의 유량을 측정하여 그 평균치를 적용하였다. 시료채취 전·후의 유량차이는 대부분 2~3% 이내로 나타나 샘플링이 진행되는 동안 유량변화는 거의 없는 것으로 나타났다.

2.2 VOC 시료의 열탈착 및 GC 분석

표준시료 및 현장시료에 함유된 VOC는 자동열탈착장치(ATD 400, Perkin Elmer, UK)가 연결된 capillary column GC/FID 혹은 GC/MSD를 사용하여 분석하였다. 본 연구에 포함된 VOC 시료 중 대부분은 영남대학교(YNU) 대기오염실험실에서 분석하였으나 실험실간 분석정확도 평가를 위한 일부 중복시료는 YNU와 한국표준과학연구원(KRISS) 유기분석실의 두 실험실에서 각각 별도로 분석하였다. 두 실험실 모두 열탈착장치는 동일한 모델을 사용하였으나 GC 시스템은 서로 다르게 구성되어 있으며 상세한 내용은 표 1에 나타내었다.

2.3 VOC 표준물질

본 연구에서는 기본적으로 대기 중에서 검출빈도가 높고 인체에의 유해성이 높은 것으로 알려진 BTEX를 포함하는 C6~C10영역의 방향족 화합물을 연구대상물질로 선정하였다. VOC의 정성·정량을 위한 표준물질로는 특정된 실험의 목적에 따라 액체상 표준시료와 기체상 표준시료를 각각 사용하였다. 액상표준물질로는 시판되고 있는 10종의 VOC 혼합표준용액(Revised PVOC/GRO Mix, Supelco, USA)을 사용하였으며, 이외는 별도로 VOC 개별 표준물질(Aldrich, USA)을 구입하여 혼합표준액 시료에 대한 GC retention time을 확인하는데 사용하였다. 액체표준시료를 이용한 점량선 작성에 있어서는 표준혼합원액을 적절한 농도로 희석하여 사용하였다. 본 연구에서 사용한 표준혼합용액과 실제시료에 대한 GC/FID 크로마토그램의 일례는 그림 1에 나타내었다.

한편, VOC의 정성·정량에 있어서 외부표준물질 보정법(external standard calibration)과 내부표준물질 보정법(internal standard calibration)을 비교할 목적

Table 1. Instrumentations and operating conditions for thermal desorption and GC analysis.

Parameter	YNU Lab	KRISS Lab
Thermal desorption Apparatus		
Model	ATD 400(Perkin Elmer, UK)	ATD400(Perkin Elmer, UK)
Desorb Temp	320°C	250°C
Desorb Time	10 min	10 min
Valve Temp	200°C	190°C
Cold Trap Hold	3 min	3 min
Cold Trap High	350°C	250°C
Cold Trap Low	-30°C	-30°C
Transfer Line Temp	200°C	200°C
Desorb Flow	80 ml/min	40 ml/min
Min Pressure	12 psi	10 psi
Inlet Split	Splitless	Splitless
Outlet Split	12 ml/min	14 ml/min
Cold Trap	Carbotrap (20/40)	Tenax TA (60/80)
Gas chromatographic system		
Model	Autosystem GC(Perkin Elmer, USA)	GCQ GC/MSD(Finnigan, USA)
Column	J&W DB-1 (60 m, 0.32 mm, 1 µm)	Supelco SPB-1 (60 m, 0.32 mm, 1 µm)
Initial Temp	30°C for 10 min	35°C for 6 min
Final Temp.	200°C for 6 min	250°C for 2 min
Ramp Rate	5°C/min	5°C/min to 180°C, 10°C/min to 250°C
Column Flow	1~2 ml/min	1 ml/min
Detector	FID at 300°C	MSD (ion trap) - Transfer line 200°C - Ion source 190°C

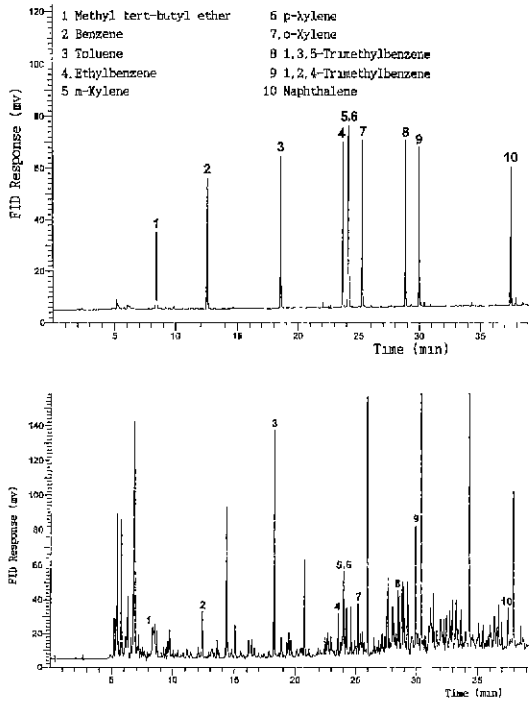


Fig. 1. Typical GC/FID chromatograms for a liquid standard mixture (top) and a field sample collected in ambient air (bottom).

으로 수행한 일련의 실험에서는 d_6 -benzene, d_8 -toluene 및 d_5 -bromobenzene 등 3종의 deuterated 물질을 내부표준물질로 사용하였다. 액상 표준물질과 함께 사용한 기체상 표준물질은 미국 EPA의 TO-14 분석용으로 제조된 각 1 ppm 농도의 총 40개 VOC의 혼합표준가스(Matheson Gas Products Inc., USA)를 이용하였다. 혼합표준가스에 함유된 40종의 VOC에 대한 GC/FID 및 GC/MSD 크로마토그램은 그림 2에 나타내었다.

2.4 흡착관으로의 표준물질 주입 (Spiking) 방법

본 연구에서는 액상시료가 기화되어 흡착관에 채워지게 하기 위해 GC의 packed column injector를 사용하였다. 이 때 GC 오븐은 상온(대략 20~30°C)을 유지하고 injector의 온도는 150°C, 운반가스의 유량은 100 mL/min인 조건에서 syringe를 사용하여 일정량(보통 1~2 µl)의 액상 혼합표준용액을 pack-

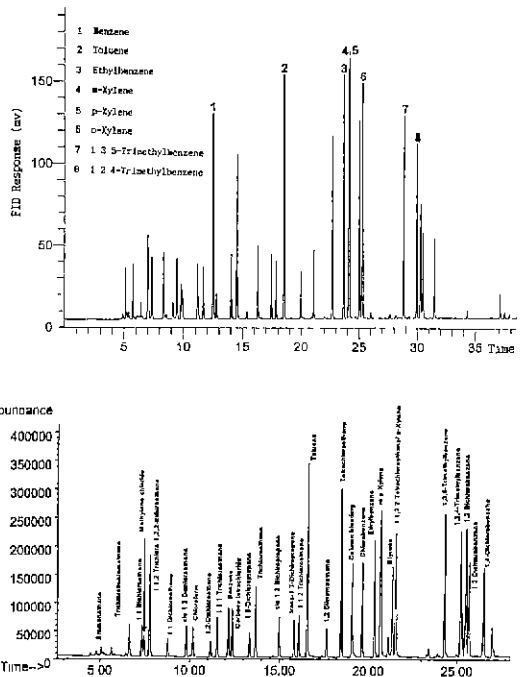


Fig. 2. Typical chromatograms of GC/FID (above) and GC/MSD (bottom).

ed column 대신 흡착관이 연결된 injector에 주입한 후 1분간 흡착되게 하였다. 위와 같은 spiking방법의 적용에 있어서 injector에 주입된 표준물질의 흡착관으로의 전달 효율은 다음과 같은 두 가지 방법으로 검증하였다. 첫째, injector 내부의 purging 상태에 대한 점검으로서 시료주입 후 1분간 흡착관에 흡착이 진행되게 한 직후에 운반가스의 흐름을 멈추고 새로운 흡착관을 injector에 연결하여 다시 운반가스를 흐르게 한 후 1분간 방치하여 injector 내부의 표준물질의 잔류상태를 점검하였다. 그 결과 어떤 분석대상물질의 잔류도 일어나지 않음을 확인하였다. 둘째 방법은 흡착관에서의 breakthrough 발생 여부를 점검하기 위하여 GC injector에 동일한 두 개의 흡착관을 직렬로 연결하고 고농도의 표준 혼합용액을 spike한 후 두 개의 흡착관을 각각 분석하였다. 그 결과 분석대상물질 각 1000 ng 수준을 spike한 경우에도 후반부 흡착관에서는 어떤 대상물질도 검출되지 않아 본 연구에서 일반적으로 사용한 표준혼합물질(각 물질당 최저 5 ng, 최대 800

ng 수준)의 spike 효율은 아주 좋은 것으로 나타났다. 또한 injector 온도에 따른 영향을 평가하기 위하여 150°C, 200°C 및 250°C의 세 경우에 대하여 위의 과정을 비교분석하였으며 그 결과 온도에 따른 영향은 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 이 삼과 같이 제조된 표준시료용 흡착관 혹은 실제시료에 내부 표준물질을 spiking하는 과정 역시 위의 과정과 동일하게 처리하였다. 한편, 기체상의 표준물질은 상온에서 VOC 표준물질을 함유한 실린더에 열탈착과정을 거쳐 전처리된 깨끗한 흡착관을 연결하고, 질량유량계를 이용하여 일정한 유량으로 고정된 후 채취시간을 조절함으로써 각 흡착관 마다 흡착되는 표준물질의 양이 다르게 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 GC 분석방법의 재현성과 선형성 평가

본 연구에서는 열탈착/GC/FID를 이용한 VOC 분석방법의 재현성을 각 표준물질의 체류시간과 피크 면적의 측면에서, 하루 중 (within-a-day)과 일간 (between-days)으로 구분하여 분석결과의 상대표준편차(relative standard deviation, 이하 RSD)로 평가하였으며 그 결과는 표 2에 요약하였다. 체류시간에 대한 하루 중 재현성(repeatability)은 전반적으로

상대표준편차가 0.5% 이내인 것으로 나타났으며, 일간 재현성(reproducibility)은 1% 이하로 나타나 자동열탈착장치와 연계된 GC 분석의 피크 체류시간에 대한 재현성은 매우 우수한 것으로 조사되었다. 한편, 피크 면적에 대한 하루 중 재현성은 비교적 휘발성이 강한 methyl tert-butyl ether (MTBE) 및 상대적으로 휘발성이 약한 naphthalene을 제외하고는 모든 항목이 5% 이하로 나타났으며, 일간 재현성의 경우 역시 이 두 물질을 제외하고는 10% 이하의 재현성을 보였다. 또한 분석방법의 선형성 평가는 표준혼합용액을 3~5 단계로 희석하여 실행하였으며, 이때 검량선의 상관계수는 모두 0.99 이상으로 나타났다.

3.2 검출저한계 평가

본 연구에서는 검출저한계 (lower detection limits, 이하 LDL)의 평가에 있어서 기기검출한계 (instrumental detection limits, 이하 IDL)와 방법검출한계 (method detection limits, 이하 MDL)의 두가지 측면에서 검토하였다. IDL은 통상적으로 GC 크로마토그램상의 signal to noise ratio (S/N 비)를 기준으로 추정되는데, 본 연구에서는 IDL의 추정을 위해 일반적인 방법인 S/N 비 3을 적용하였다. IDL에 의한 검출한계 추정은 분석당사자의 주관적 판단과 GC 운전조건 및 검지기의 감도에 따라 변할 수 있으므로 그 자체로 절대적이라고 할 수 없으며 상대적인 의미가 크다고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 대략적으로 추정된 IDL을 기준으로 결정한 저농도 수준의 자료에 대한 신뢰성을 검증하기 위해 각 분석대상물질의 MDL도 함께 추정하였다. US EPA에 의하면 MDL은 99%의 신뢰도로 분석대상물질의 최저농도가 zero와 다르다고 보고할 수 있는 수준으로 정의된다 (US EPA, 1990). MDL의 추정 방법은 보통 IDL의 3~5배 정도 되는 낮은 농도의 표준물질을 대상으로 최소한 7회 이상의 반복분석을 수행한 후 각 물질의 측정 농도에 대한 표준편차(S.D.)를 이용하여 다음과 같은 식을 이용하여 계산할 수 있다 (Glaser et al., 1981). 즉, $MDL = t(n-1, 0.99) \times S.D.$, 여기서 $t(n-1, 0.99)$ 는 자유도 $n-1$, 1% 유의수준에서의 student-t 값이며 n 은 반복분석횟수를 의미한다.

본 연구에서는 MDL의 추정을 위해 분석대상물

Table 2. Precision and and linearity of thermal desorption with GC/FID analysis for target VOCs.

VOC	Mean Retention Time (min)	Precision ^{a)}				Linearity (R ²)
		Retention Time		Area		
		Within-run	Between-run	Within-run	Between-run	
MTBE ^{b)}	8.350	0.5%	0.8%	5.8%	12.5%	0.994
Benzene	12.605	0.4%	0.9%	3.4%	9.1%	0.993
Toluene	18.650	0.4%	0.9%	3.5%	7.7%	0.989
Ethylbenzene	23.707	0.4%	0.9%	3.4%	6.8%	0.989
m-Xylene	24.233	0.4%	0.8%	3.7%	6.4%	0.990
p-Xylene	24.280	0.5%	0.8%	4.3%	7.2%	0.990
o-Xylene	25.314	0.4%	0.8%	4.8%	6.2%	0.989
1,3,5-TMB ^{c)}	28.849	0.3%	0.8%	4.1%	6.3%	0.988
1,2,4-TMB	30.068	0.3%	0.7%	4.3%	6.5%	0.989
Naphthalene	37.495	0.4%	0.8%	6.7%	13.4%	0.988

a) Precision was expressed as a relative standard deviation of 10 replicate analyses for within-run (repeatability) and 46 replicate analyses for between-run (reproducibility). b) Methyl tert butyl ether. c) Trimethylbenzene

Table 3. Estimation of lower detection limits for target VOCs.

VOC	Spiked ^{a)} (ng)	Measured (ng) Mean ± S.D.	RSD (%)	IDL ^{b)} (ng)	Method Detection Limit		
					Mass (ng)	Concentration ^{c)}	
						µg/m ³	ppb ^{d)}
Benzene	5	6.1 ± 0.3	4.9	1.5	0.9	0.09	0.028
Toluene	5	5.9 ± 0.3	5.9	1.2	0.9	0.09	0.026
Ethylbenzene	5	4.7 ± 0.2	4.3	1.2	0.6	0.06	0.014
m-Xylene	5	5.1 ± 0.2	3.9	1.5	0.6	0.06	0.014
p-Xylene	5	5.2 ± 0.2	3.8	1.5	0.6	0.06	0.014
o-Xylene	5	5.0 ± 0.2	4.0	1.2	0.6	0.06	0.008
1,3,5-TMB	5	5.1 ± 0.2	3.9	1.2	0.6	0.06	0.012
1,2,4-TMB	5	5.3 ± 0.4	7.5	1.2	1.2	0.12	0.025
Naphthalene	5	4.9 ± 0.6	12.2	1.8	1.8	0.18	0.035

a) 10 replicate analysis; b) Instrumental detection limit based on the signal-to-noise ratio of 3.

c) Method detection limit (or concentration unit) was estimated on the assumption of 10 L of air sampling.

d) The ppb unit was converted from µg/m³ at a condition of 25°C, 1 atm

질 각 5 ng의 표준혼합용액을 10개의 흡착관에 spiking 한 후 각각을 분석하여 얻은 결과를 위의 식을 이용하여 계산하였으며, 그 결과는 표 3에 IDL과 함께 나타내었다. 본 연구에서 추정된 MDL은 분석대상물질의 질량기준으로 볼 때 약 0.9~1.8 ng 정도로 나타났으며 전반적으로 IDL 추정치보다는 약간 낮은 수준으로 나타났다. 이와 같이 추정된 MDL 값을 기준으로 실제 공기시료 10 L를 채취하는 것으로 가정하여 VOC의 농도로 환산하면 benzene의 경우 약 0.025 ppb까지 측정할 수 있다는 것을 의미한다. 이 값을 국내에서 측정된 대기환경중의 일반적인 benzene 농도 수준인 1~10 ppb와 비교해 볼 때 (김용표, 1997; 이진홍, 1997; Baek *et al.*, 1997; Evans *et al.*, 1992; Field *et al.*, 1992) 실제 공기중 농도의 1/400~1/40 수준이므로 본 연구에서 평가한 분석방법의 감도는 매우 우수하다고 할 수 있다. 참고로 미국 EPA의 TO-17 시험법에 의하면 흡착채취법을 이용한 VOC 측정에 있어서 분석대상물질의 MDL은 0.5 ppb 이하가 되어야 한다고 규정하고 있다 (US EPA, 1997).

3.3 Calibration 방법의 평가

본 연구에서는 정량방법에 따른 분석 결과에 대한 신뢰성을 검증하기 위해 외부보정법 (external calibration)과 내부보정법 (internal calibration)을 함께 사용하였다. 내부보정법은 다시 단일 내부표준물질 (internal standards, 이하 I.S.)를 시료채취 전단계

에 미리 흡착관에 spike하여 surrogate standard로서의 기능도 같이 할 수 있도록 한 경우 (Case I)와 다수의 내부표준물질을 시료를 이미 채취한 흡착관에 분석 전단계에서 spike하는 경우 (Case II)의 두 방법으로 구분하였으며 두 경우 모두 실제 대기 중 VOC 시료를 분석대상으로 사용하였다.

Case Study 1: 먼저 한 개의 I.S.를 이용한 실험에서는 d₅-bromobenzene을 전처리된 흡착관에 일정량 (약 200 ng) spiking한 후 시료를 채취하였다. 이 실험을 위해 1995~1996년 기간 중에 대구지역 공중이용시설의 실내·외 공기를 대상으로 총 76개의 시료를 채취하였으며 (황윤정, 1997), 채취 후 분석된 시료의 농도는 외부표준법과 내부표준법을 각각 적용하여 계산하였다. 각 방법의 계산결과에 대한 비교는 두 그룹 각 쌍의 자료간의 차이분율 (두 자료의 차이를 그 평균으로 나눈값 × 100)에 대한 평균 (mean of percent differences, 이하 MPD)과 상관성 및 회귀분석 등을 통해 종합적으로 평가하였다 (표 4). 이와 같은 비교결과 분석대상물질의 MPD는 모든 항목이 10% 이하로 나타났다. 또한 두 그룹의 자료간의 상관계수는 모든 항목에서 0.99 이상을 나타내었으며 기울기와 절편 역시 1과 0에 가까운 분포를 보이는 것으로 나타났다. 결과적으로 두 방법간의 상대오차는 random error로부터 유발되는 분석과정의 재현성 수준 (표 2)과 유사함을 알 수 있으며, 두 방법 사이에 심각한 systematic error는 없는 것으로 판단할 수 있다.

Table 4. Comparison of VOC concentration data calibrated by external and internal standard methods-Case I (one internal standard).

VOC (ppb)	n	External (Y)	Internal (X)	MPD ^{a)}	Regression, Y=a X+b		
		Mean±S.D.	Mean±S.D.		a	b	R
Benzene	76	3.7±2.3	3.7±2.2	4.3%	1.018 [†]	0.006 [†]	0.996
Toluene	76	46.1±43.6	44.9±42.1	4.5%	1.033 [*]	-0.272 [†]	0.998
Ethylbenzene	76	2.9±7.2	2.9±6.8	4.4%	1.061 [*]	-0.100 [*]	0.999
m+p-Xylene	76	7.4±14.8	7.1±13.6	4.2%	1.086	-0.366 [†]	0.999
o-Xylene	76	3.9±8.9	3.8±8.0	7.9%	1.118	-0.274 [*]	0.999
1,3,5-TMB	76	0.8±0.5	0.8±0.5	8.8%	1.050	-0.056	0.996
1,2,4-TMB	76	1.7±1.3	1.7±1.3	8.0%	1.039 [†]	-0.079	0.997
Naphthalene	76	1.3±1.2	1.2±1.1	4.3%	1.034 [*]	-0.022 [*]	0.996

a) mean of percent differences, where the percent difference for each pair is defined as $|X - Y| \times 100 \div (\text{mean of X and Y})$

[†] indicates that slope and intercept does not differ from 1 and 0 at a significance level of 0.05

Case Study II : 외부보정법과 내부보정법의 타당성에 대한 또 다른 비교방법으로서 이번에는 3종의 I.S.를 이용한 내부보정법에 의한 분석결과를 앞의 경우와 동일한 방법으로 비교하였다. 이를 위한 실험에는 1997년 6월에 울산공업단지 내에서 대기 중 VOC를 채취한 총 30개의 시료를 이용하였으며 그 중 분석과정에서 불가피하게 손실된 일부 시료를 제외한 나머지 시료들에 대한 비교분석결과는 표 5에 나타내었다. Case II의 실험에서 나타난 결과(표 5)를 Case I의 결과(표 4)와 비교해 볼 때 전반적으로 MPD가 크게 나타나고 있어 외부표준법과 내부표준법으로 계산된 두 그룹간의 측정결과의 차이가 상대적으로 커짐을 알 수 있다.

예상과는 달리 3종의 I.S.를 사용한 Case II의 실험결과가 1개의 I.S.만을 이용한 Case I의 실험결과에 비해 외부표준법에 의한 정량결과와 큰 차이를 보이는 결과가 얻어진 이유는 확실치는 않으나 다음과 같은 두 요인과 연계하여 설명할 수 있다. 첫째, 시료채취 방법상의 차이점을 들 수 있다. 즉, Case II의 실험에서는 operator가 manual로 시료를 채취한 Case I과는 달리 현장에서 24시간 연속 측정을 목적으로 한 또 다른 연구와 연계되어 있었던 관계로 자동 연속시료채취기(STS 25, Perkin Elmer, UK) 2대를 이용하였다. 이와 같이 채취된 두 세트의 시료 중 한 세트는 열탈착/GC 분석 전단계에서 내부표준물질을 spiking하고 다른 한 세트는 이런 과정을 거치지 않고 바로 분석하였다. 따라서 비록 동일한 구조를 가진 2대의 장치를 이용하였다고 하더라도 이와 같은 기계식 시료채취 과정에서 발생

할 수 있는 불확실성이 농도측정결과의 상대적 차이에 부분적으로 기여한 것으로 추정된다. 또 다른 이유는 내부표준물질의 spiking 방법에 관한 것으로서 Case I에서는 시료채취 전단계에 I.S.를 spiking 하였으나 Case II에서는 시료채취 후에 spiking 하였다. 따라서 Case II의 경우 비록 다수의 I.S.를 사용하여 benzene이나 toluene 등과 같은 분석대상물질의 확인에는 도움이 될 수 있었으나 샘플링이 진행되는 동안이나 시료의 운반과정상에서 발생할 수 있는 상황을 대변하기 위한 surrogate standard로서의 기능은 하지 못하였다고 볼 수 있다.

그럼에도 불구하고 전반적으로 볼 때, 35~45%의 MPD를 보인 1,3,5-와 1,2,4-trimethylbenzene(TMB) 및 naphthalene을 제외한 다른 VOC의 경우 두 방법에 의한 농도계산결과에 대한 회귀분석결과 모두 기울기와 절편이 각각 1 및 0과 유의적으로 다르지 않다고 나타나고 있으므로 양자간에 유의적인 systematic error는 없는 것으로 판단된다. 그러나 표준시료에 대한 분석에서도 다른 VOC에 비해 상대적으로 재현성이 떨어지는 것으로 나타난 naphthalene과 1,3,5- 및 1,2,4-TMB의 분석 정확도는 실제 시료에 대해서도 휘발성이 높은 다른 VOC에 비해서 크게 떨어지는 것으로 나타났는데 이에 대한 원인을 보다 정확히 규명하기 위해서는 지속적인 향후 연구가 필요하다고 판단된다. 또한 분석과정상 발생할 수 있는 변동요인으로 인한 영향을 배제하기 위한 I.S.의 사용과 함께 시료채취과정과 운송 및 저장과정상에서 발생할 수 있는 시료의 특성 변화를 파악할 수 있는 적절한 surrogate standard의

Table 5. Comparison of VOC concentration data calibrated by external and internal standard methods—Case II (three internal standard).

VOC (ppb)	n	External (Y)	Internal (X)	MPD ^{a)}	Regression, Y=a X+b		
		Mean±S.D.	Mean±S.D.		a	b	R
Benzene	26	3.32±2.18	3.30±1.84	19.6%	1.080 ^{a)}	-0.134 ^{b)}	0.894
Toluene	26	8.63±4.34	8.72±3.61	7.2%	1.120 ^{a)}	-0.643 ^{b)}	0.983
Ethylbenzene	26	1.35±0.80	1.30±0.74	12.7%	1.041 ^{a)}	0.053 ^{b)}	0.996
m+p-Xylene	26	5.14±4.82	5.05±4.59	9.9%	1.044 ^{a)}	0.068 ^{b)}	0.994
o-Xylene	26	1.68±0.87	1.64±0.85	10.5%	1.002 ^{a)}	0.108 ^{a)}	0.984
1,3,5-TMB	26	0.36±0.28	0.29±0.25	42.3%	1.131	0.072	0.862
1,2,4-TMB	26	0.49±0.29	0.36±0.25	44.8%	1.097	0.094	0.792
Naphthalene	26	0.55±0.24	0.48±0.21	36.5%	1.110	0.108	0.794

a) mean of percent differences, where the percent difference for each pair is defined as $|X - Y| \times 100 \div (\text{mean of } X \text{ and } Y)$.
 indicates that slope and intercept does not differ from 1 and 0 at a significance level of 0.05

사용은 매우 중요한 사안으로 사료된다.

3.4 시료채취용 흡착튜브의 전처리과정 평가

시료채취용 흡착관은 흡착제를 충전하는 과정에서 불가피하게 오염될 수 있다. 따라서 시료채취에 사용하기 직전에 항상 전처리하여 사용하여야 한다. 본 연구에서는 이와 같은 전처리과정(conditioning)의 성능을 점검하기 위하여 새로운 흡착제가 충전된 동일한 흡착관들을 conditioning하기 전과 후에 대하여 각각 분석하여 흡착제의 오염상태를 비교하였다. 실험결과, conditioning 전에는 비록 새로이 충전된 흡착관이라 하더라도 상당히 많은 물질들로 오염되어 있음을 알 수 있었다. 그러나 1차로 300°C에서 10분간 80~100 mL/min의 헬륨가스로 열탈착 conditioning 후 다시 분석한 결과에서는 부분적인 몇 개의 peak만 보일 뿐 대체로 양호한 cleaning이 일어났음을 알 수 있었다. 연속하여 350°C에서 10분간 2차 conditioning한 후의 분석결과는 극소수의 interference peak들을 제외하고는 거의 완벽하게 오염물질이 purging된 것을 확인할 수 있었다. 따라서 새로이 충전된 흡착관 뿐만 아니라 이미 시료채취에 사용되어 분석을 위한 열탈착과정을 거친 흡착관이라 하더라도 VOC 시료 채취 직전 단계에서 흡착관을 강도 높게 conditioning하는 과정은 매우 중요하다고 할 수 있다. 결과적으로 본 연구에서는 모든 흡착관에 대하여 250°C, 300°C 및 350°C에서 각 30분간 연속으로 conditioning한 후 시료채취에 사용하였다.

3.5 시료채취효율 및 Breakthrough 평가

채취과정 중에 야기될 수 있는 시료의 손실율은 실제 샘플링과 동일한 조건하에서, 채취된 시료의 breakthrough 발생 유무를 평가함으로써 알 수 있다. 미국 EPA의 TO-17에서 규정된 바에 의하면 위와 같은 실험방법에 있어서 전반부의 흡착관에서 검출된 분석대상물질의 질량(혹은 농도)의 약 5%가 후반부 흡착관에서 검출될 경우 그 물질은 breakthrough가 발생한 것으로 판단하게 되며 실제 시료 채취시에는 이에 대한 안전율을 고려하여 breakthrough가 발생하는 공기용량의 약 2/3 정도를 안전채취유량(safe sampling volume, 이하 SSV)으로 간주하여 실험계획을 수립하도록 권장하고 있다(US EPA, 1997).

본 연구에서는 흡착관에 충전된 carbourap에 채취된 VOC의 breakthrough를 평가하기 위해 VOC가 고농도로 검출될 수 있는 인위적으로 설정된 환경에서 공기시료를 채취하였다. 즉, 등유를 사용하는 heater를 밀폐된 공간에서 가동하여 인위적으로 고농도의 VOC를 발생하게 한 후 PTFE 패럴과 Swage-Lok adaptor로 2개의 흡착관을 직렬로 연결한 채취장치를 구성하여, 실제 현장시료 채취실험과 동일한 조건하에서 시료를 3회 채취하였다(각 6L의 시료채취). 시료채취 후 상단과 하단의 흡착관 각각을 별도로 분석하여 각 흡착관에서 검출된 분석대상물질의 양을 비교하였다. 그 결과 분석대상물질 중 휘발성이 가장 강한 benzene의 경우 전반부의 흡착관에서는 최고 49.3 ppb(질량으로 약 930 ng에 해당)가 검출되었으나 뒷부분에 위치한 튜브에서는 이의

0.6%에 해당하는 0.3 ppb(약 6 ng)만이 검출되었다. 2차, 3차 시험결과도 이와 유사한 양상으로 나타났으며, 3회의 실험 모두 benzene을 제외한 나머지 항목들은 모두 후반부의 흡착관에서는 검출되지 않아 breakthrough는 발생하지 않은 것으로 나타났다. 한편, Baek *et al.* (1997)이 국내에서 수행한 VOC 측정 연구결과에 의하면 본 연구와 동일한 채취 및 분석 조건으로 서울과 대구의 다양한 실내·외 환경에서 400여개의 실제 시료를 채취·분석한 결과 실제 시료에서 검출된 benzene의 최대농도는 약 32 ppb였으며 평균은 그 10% 수준인 약 3 ppb로 조사된 바 있다. 그러나 이와 같은 추정방법은 매우 상대적인 것이어서 측정대상 현장의 조건과 경우에 따라 매우 불확실할 수 있으므로 특정된 목적의 실험을 위한 보다 정확한 SSV의 추정을 위해서는 실험계획 수립 전에 pilot 실험 등을 통하여 특정된 흡착제에 대하여 경험적으로 breakthrough 용량을 반드시 확인할 필요가 있다.

3.6 시료채취 후 흡착관의 보관방법 평가

흡착관에 채취된 VOC 시료의 저장안정성은 사용 흡착제의 종류와 저장온도 외에도 흡착관의 밀봉(sealing) 방법에 따라 많은 영향을 받을 수 있다. 본 연구에서는 carbotrap을 채운 흡착관의 저장안정성을 평가하기 위해 총 41개의 흡착관에 일정량(각 100 ng)의 표준물질을 주입하고 random하게 섞은 후 당일에 5개의 흡착관을 분석하고 나머지 36개의 시료는 각 그룹당 12개씩 3가지 그룹(즉, Teflon cap과 SwageLok으로 밀봉한 그룹 및 밀봉하지 않은 그룹)으로 구분하여 저온(2~4°C)에서 보관하였다. 이렇게 보관된 흡착관 시료는 7일, 14일, 28일 및 42일 후에 각 그룹별로 3개의 흡착관을 임의로 선정하여 분석한 후 저장시작일의 분석결과와 비교하였다. 이와 같이 흡착관의 저장기간 중에 발생하는 VOC흡착량의 변화는 그림 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 Teflon cap이나 SwageLok으로 밀봉한 흡착관의 경우 42일간의 저장기간 중에도 흡착된 VOC량에 큰 변화가 없는 반면에 밀봉하지 않은 흡착관은 계속적으로 주변 공기 중의 VOC를 흡착하고 있음을 알 수 있다. 또한 Teflon cap과 SwageLok으로 밀봉한 두 그룹의 VOC 분석 평균치에 대한 차이를 각 저장기간별로 t-test로 검

정한 결과 toluene을 제외하고는 모두 밀봉방법에 따른 차이는 없는 것으로 나타났다. Toluene의 경우 28일간 저장한 경우와 42일간 저장한 경우 모두 Teflon cap만으로 밀봉한 경우가 SwageLok으로 밀봉한 경우에 비해 VOC 흡착량이 큰 것으로 나타났으며 그 차이는 유의적(p=0.05)인 것으로 나타났다. 다른 물질의 경우 toluene과 같은 경향을 보이지 않은 것은 밀봉방법에 영향을 받지 않아서가 아니라 spike된 표준물질의 량에 비해 흡착된 물질의 량이 상대적으로 너무 적은 량이었기 때문으로 보인다. 일반적으로 toluene은 방향족 VOC 중에서는 일반 실내환경에서 가장 높은 농도로 나타나는 물질로 알려져 있다. 따라서 저장기간 중에 외부 공기로부터 흡착되는 toluene의 량 역시 다른 저농도 VOC에 비해 많았을 것으로 추정되며 결과적으로 toluene의 경우 저장기간 중의 흡착량의 증가율은 상대적으로 커진 것으로 볼 수 있다. 이러한 결과들을 종합해 볼 때, 시료를 채취한 흡착관을 2주 이상 보관해야 할 경우에는 Teflon cap만으로 sealing한 시료는 저장기간 중에 흡착량이 변화될 수 있으므로 SwageLok을 이용한 밀봉방법이 더 나은 것으로 판단된다. 보다 완벽을 기하기 위해서는 밀봉한 흡착관을 다시 밀봉용 두껍이 달린 vial이나 기타 적절한 밀폐된 용기에 넣어 이중으로 외부공기와의 접촉을 차단하는 것이 바람직하다고 사료된다.

3.7 중복 시료에 대한 실험실내의 측정 재현성 평가

흡착제를 이용한 VOC의 측정분석에 있어서 시료채취과정과 열탈착 및 분석과정 전반에 대한 총괄적인 정밀성(혹은 재현성, overall precision) 및 정확성을 평가하기 위해서는 실제상황을 대상으로 동시에 동일한 조건에서 중복적으로 채취된 시료간의 분석결과에 대한 상대오차를 비교·평가하여야만 한다. 이 때 중복시료에 대한 재현성은 동일한 유량으로 채취한 경우(duplicate sample pairs)와 서로 다른 유량으로 채취한 경우(distributed volume pairs)로 구분하여 평가하여야 하며 양자 모두 샘플링 지속시간은 두 시료에 대하여 동일한 조건을 유지하여야 한다(US EPA, 1997).

본 연구에서는 실제 현장시료에 대한 중복채취(duplicate sampling)을 통하여 동시에 2개씩 채취된

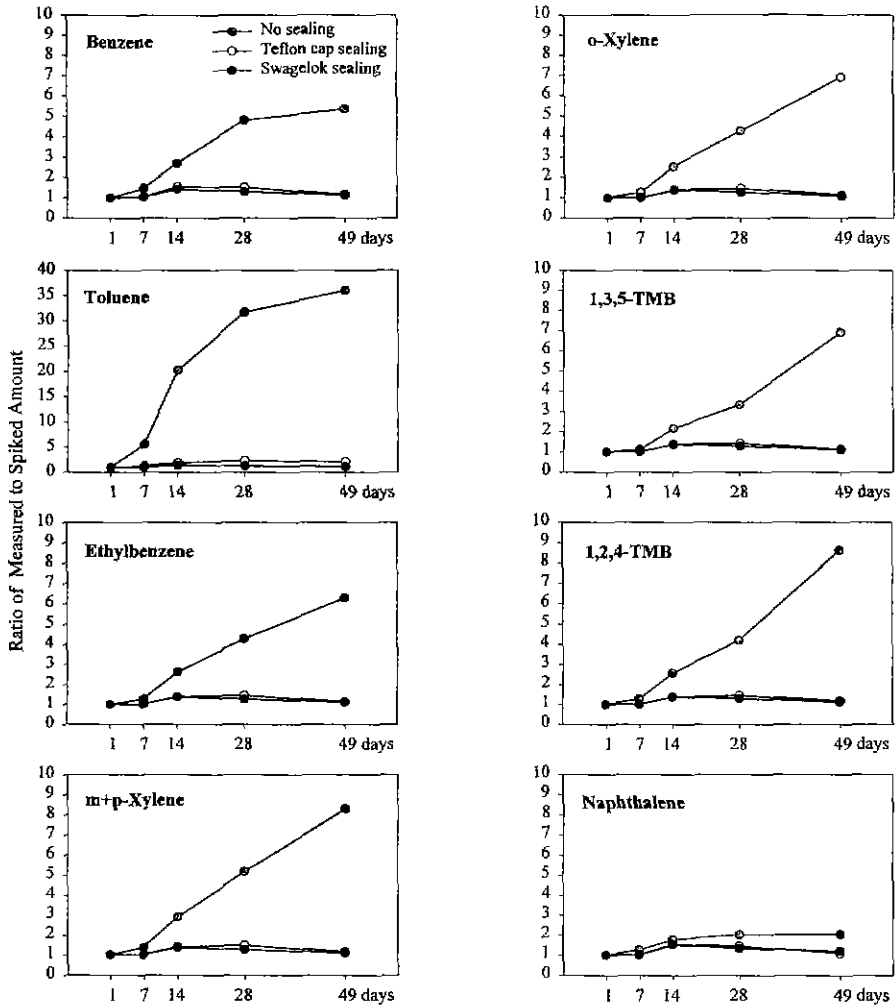


Fig. 3. Variation of ratios of measured to spiked amounts of VOCs during storage.

시료 쌍을 대상으로 분석대상물질의 측정결과에 대한 재현성과 정확성을 평가하였다. 이를 위하여 중복 채취된 시료 쌍을 다시 한 실험실내에서 모두 분석하는 경우와 서로 독립적인 두 실험실에서 각각 별도로 분석하는 경우로 구분하였다. 먼저 동일한 유량으로 채취된 중복시료를 모두 한 실험실(YNU)에서 분석하여 양자간의 차이와 상관성을 분석한 결과는 그림 4에 나타내었으며 실험실간 분석 결과는 다음節에서 논의된다. 그림 4는 다양한 실내·외 환경에서 동일한 샘플러 두 대로 채취된 총 10쌍의 VOC 농도자료를 나타내고 있는데 전반적으

로 10% 내·외의 MPD를 보이고 있어 양자간에 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 참고로 미국 EPA의 TO-15 및 TO-17에서는 중복시료에 대한 정밀성은 MPD로서 20% 이내가 되도록 criteria를 설정해 두고 있다(US EPA, 1997). 또한 회귀분석 결과에 의하면 상관계수는 0.98~0.99로 매우 높게 나타났으며 기울기와 절편 역시 유의수준 0.05에서 각각 1 및 0과 서로 다르지 않다고 나타나 본 실험에서 사용한 VOC 측정방법의 총괄 재현성은 매우 우수한 것으로 보인다.

동일한 유량에 대한 재현성 평가와는 별도로 서

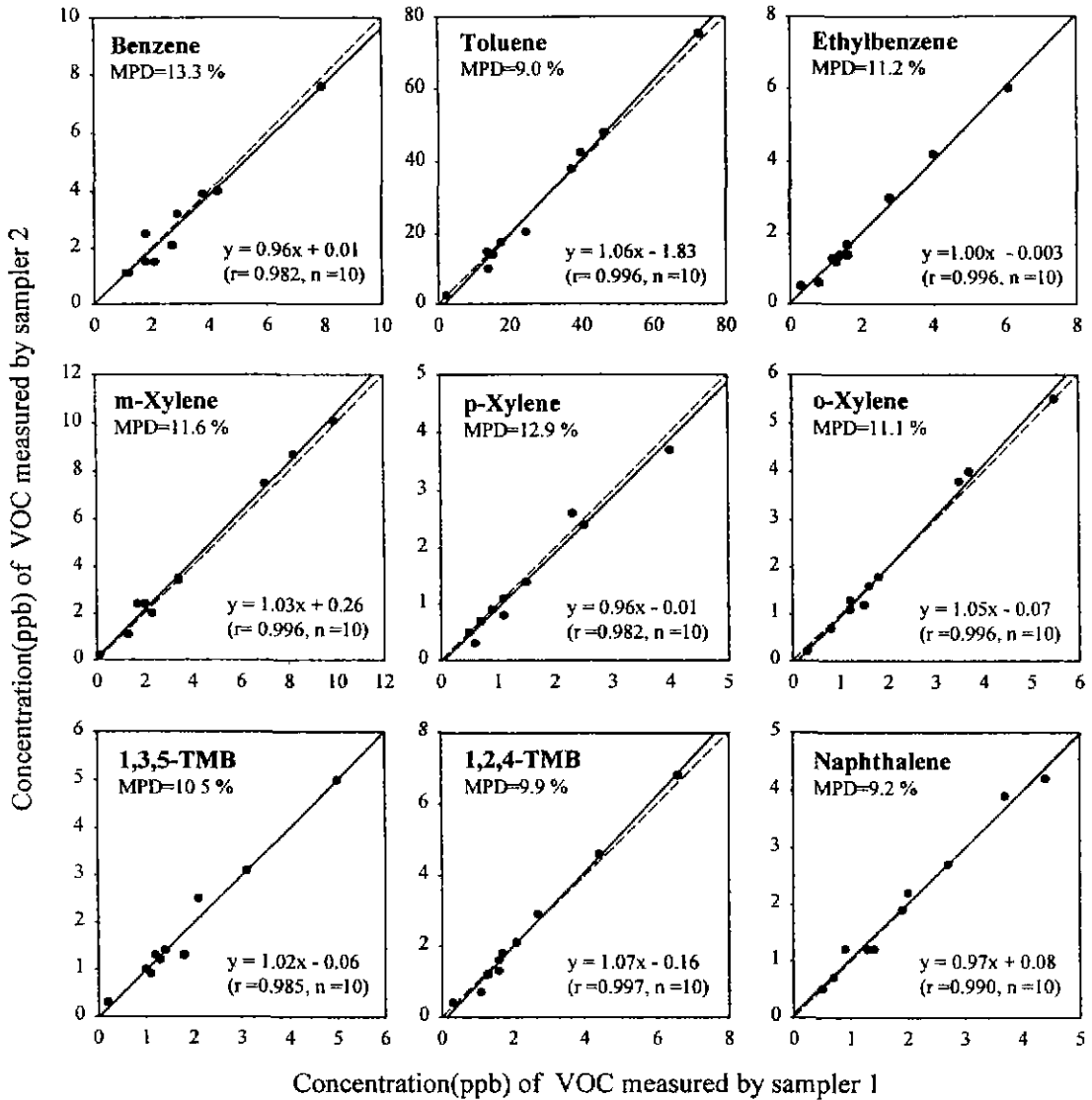


Fig. 4. Comparison of VOC concentrations for duplicate pairs with a same sampling volume.

로 다른 유량으로 채취된 증복시료의 재현성 분석 결과는 그림 5에 나타내었다. 이 실험을 위하여 두대의 샘플러를 이용하여 총 7쌍의 시료를 실내 공기 중에서 채취하였으며, 시료채취 유량은 각각 50 ml/min 및 150 ml/min로 조절하고 동시에 1시간 동안 샘플링하여 시료 당 3L 및 9L의 공기가 채취되게 하였다. 그림 7에서 볼 수 있는 바와 같이 MPD는 BTEX의 경우 30% 이내로 나타났으며, 1,3,5-

TMB 및 naphthalene은 35~40% 수준으로 나타나 그림 4에 나타낸 동일한 유량에 대한 재현성에 비해서는 약 2~3배 정도 재현성이 떨어짐을 알 수 있다. 참고로 미국 EPA의 TO-17에서는 서로 다른 유량에 대한 측정 재현성은 약 25% 수준 이하가 되도록 권장하고 있다(US EPA, 1997). 본 실험에서는 BTX 및 1,2,4-TMB 등은 대체로 이 기준에 근접한 수준을 나타내고 있다고 보아지나 본 연구의 결

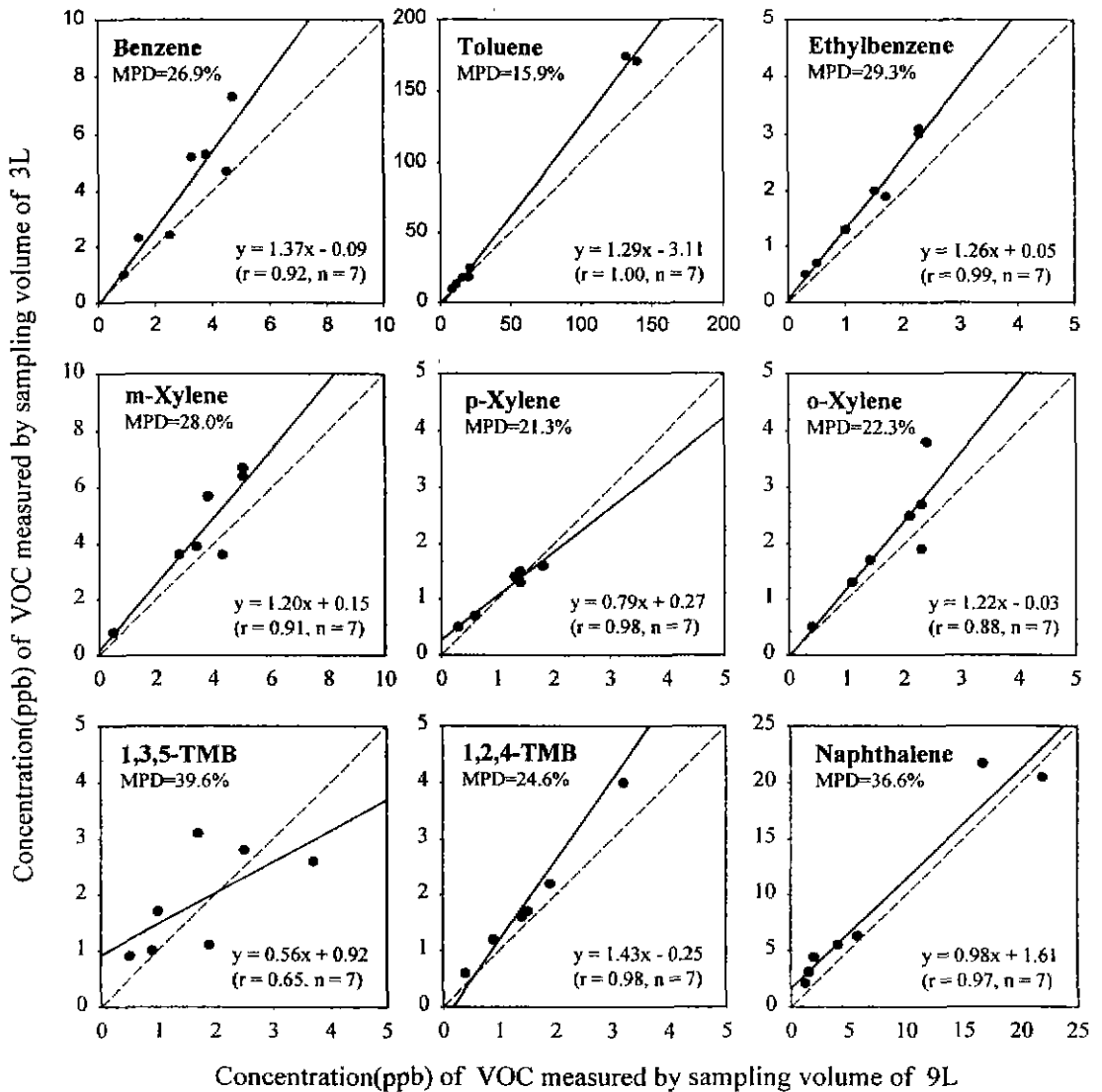


Fig. 5. Comparison of VOC concentrations for duplicate pairs with different sampling volumes.

과에 의하면 샘플링 유량의 변동에 따른 측정결과
의 변동은 비교적 큰 것으로 나타났다. 이러한 원인
으로는 고유량에서의 압력손실 증가 및 유량측정에
있어서의 불확실성, 또는 비교대상 자료수가 너무
적은 이유 등 여러 가지가 있을 수 있으나 본 연구
의 결과만으로는 확실한 원인 규명이 어려우며 향
후 보다 구체적으로 연구되어야 할 과제인 것으로
사료된다.

3.8 중복 시료에 대한 실험실간 측정 재현성 평가

동일한 유량으로 중복 채취된 시료에 대한 실험
실간의 분석결과를 비교·평가하기 위하여 대구지
역의 다양한 실내 및 실외환경에서의 실제 공기를
대상으로 총 25쌍의 시료를 채취하였다. 그 중 극심
한 고농도를 나타낸 시료 1쌍을 이상치(outlier)로
간주하여 제외한 나머지 24쌍의 시료에 대한 YNU
와 KRISS의 두 실험실에서 각각 별도로 분석한 결

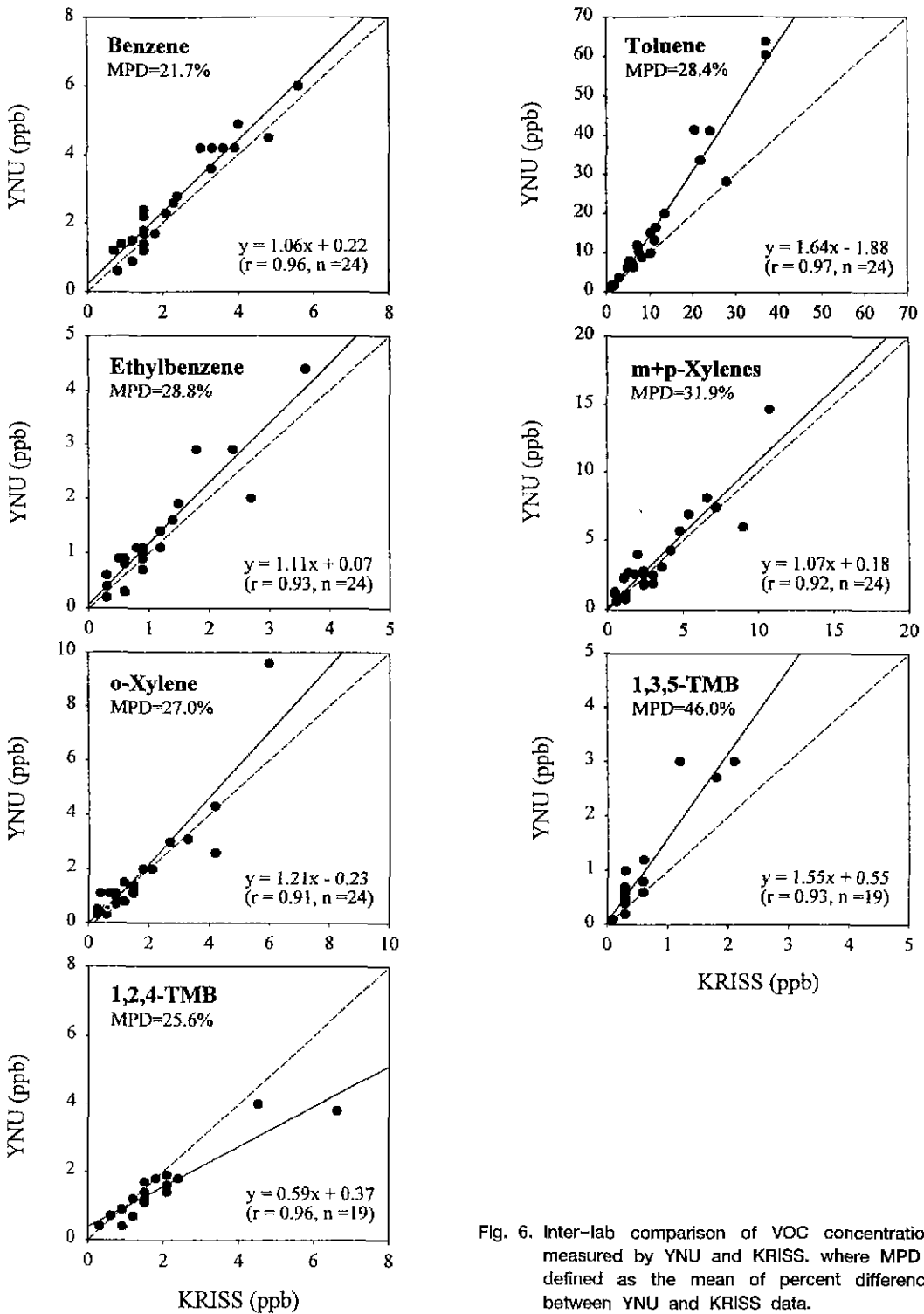


Fig. 6. Inter-lab comparison of VOC concentrations measured by YNU and KRISS. where MPD is defined as the mean of percent differences between YNU and KRISS data.

과는 그림 6에 나타내었다. 이러한 과정에서 시료채취는 전적으로 YNU측이 담당하였으나 시료의 분석은 두 실험실에서 완전히 독립적으로 이루어졌다. 즉, 정성·정량에 사용된 표준물질은 각 실험실별로 자체적으로 마련된 것을 사용하였으며, YNU는 액체상 표준물질을 GC/FID로, KRISS는 기체상 표준물질을 GC/MSD로 각각 분석하였다. KRISS측의 혼합표준물질에는 naphthalene은 포함되어 있지 않은 관계로 논의에서 제외하였으며, 또한 KRISS측에 보내진 일부 시료 중 1, 2, 4-TMB와 1, 3, 5-TMB는 분석되지 않았으므로 결과적으로 이들 물질에 대해서는 BTEX와는 달리 총 19쌍의 자료를 비교대상으로 하였다. 그림 6에서 볼 수 있는 하나의 특징은 1, 2, 4-TMB를 제외하고는 YNU실험실에서 분석한 결과가 KRISS측에서 분석된 농도에 비해 전반적으로 높게 검출되었다는 점이다. 또한 MPD 역시 BTEX의 경우 21.7~31.9%로 나타나 증복시료에 대한 한 실험실내에서의 측정결과(그림 4)와 비교해 볼 때 실험실간의 측정 재현성은 상대적으로 떨어지는 것을 알 수 있다.

3.9 표준물질에 대한 실험실간 교차검정 실험

위와 같은 두 실험실간 분석결과의 차이점에 대한 원인을 파악하기 위해 각 실험실에서 사용한 표준시료를 대상으로 상호교차 검정하는 실험을 추가적으로 수행하였다. 이를 위하여 KRISS측 실험실에서 사용하고 있는 기체상 혼합표준물질을 다양한 농도수준으로 조절하여 총 10개의 흡착관에 spiking하여 표준시료를 만들고 이들 시료를 실제 공기시료와 같이 취급하여 YNU 실험실에서 분석·정량하였다. 이 때 YNU측의 검량선은 기존 방법과 같이 액상 표준물질을 근거로 작성하였다. 이와 같은 실험을 통하여 얻어진 두 실험실간의 표준물질에 대한 분석결과는 그림 7에 나타내었으며, 회귀식(실선)을 1:1 대응선(점선)과 대비하여 함께 나타내었다. 또한 두 그룹간의 정확도는 평균상대오차(mean relative error, 이하 MRE)의 측면에서 평가하였다. 여기서 상대오차란 주입된(spiked) 량과 측정된(measured) 량의 차이값을 주입된 량에 대한 백분율으로 정의되며(US EPA, 1997), MRE는 개별 자료에 대한 상대오차의 전체 평균치를 의미한다.

그림 7에서 나타난 뚜렷한 특징은 BTEX의 경우

KRISS의 기체상 표준물질 주입량에 대하여 YNU의 분석된 량이 대체로 높게 나타나고 있으며, TMBs에 대해서는 모두 그 반대현상이 나타난다는 점이다. 이와 같은 양상을 회귀식의 기울기 측면에서 비교해 보면, 분석대상물질의 휘발성이 강할수록(예로서 benzene, toluene) 기울기가 1보다 커지고(즉, YNU>KRIS), 휘발성이 약할수록(예로서 1, 3, 5- 및 1, 2, 4-TMB) 기울기가 1보다 작아지는(즉, YNU<KRIS) 일관된 패턴을 보이고 있음을 알 수 있다. 더욱 흥미롭게도 그림 7을 그림 6과 비교해 볼 때 두 실험실간의 실제시료에 대한 비교분석결과와 표준물질에 대한 분석결과가 1, 3, 5-TMB를 제외하고는 매우 유사한 양상을 보이고 있다. 따라서 일단 1, 3, 5-TMB를 논의에서 제외하고 볼 때, 한가지 분명한 사실은 그림 6에 나타난 실제시료의 실험실간 분석오차는 무엇보다도 두 실험실에서 사용한 표준물질의 차이에서 기인한 것으로 유추할 수 있다.

이 점을 재확인하기 위하여 이번에는 위의 경우와는 정반대되는 개념으로 표준물질에 대한 비교실험을 수행하였다. 즉, YNU측의 액상 표준물질 적정량을 spiking하여 마련한 총 10개의 흡착관 표준시료를 KRISS측에서 실제시료와 같은 방법으로 분석하고, 기체상 표준물질로 마련한 검량선으로 정량하였다. 그 결과는 그림 8에 나타내었으며 예상한 바와 같이 자료의 전반적인 분포는 그림 7과 매우 상반되는 양상으로 나타나고 있음을 알 수 있다. 즉, BTEX의 경우에는 YNU측의 주입량에 비하여 KRISS측의 분석된 량이 적은 것으로 나타난 반면, BTEX에 비해 상대적으로 휘발성이 약한 TMBs의 경우에는 모두 KRISS 측의 분석된 량이 주입된 량보다 큰 것으로 나타났다.

따라서 일단 기체상 표준물질의 농도가 정확한 것으로 간주할 경우, 그림 8에 나타난 결과에 의하면, benzene과 toluene은 액상 표준시료의 농도가 실제보다는 낮은 것으로 나타났으며, TMBs는 모두 실제보다 높은 농도로 측정된 것으로 볼 수 있다. 반면에 benzene, toluene 보다는 휘발성이 약하나 TMBs 보다는 휘발성이 강한 ethylbenzene과 xylenes 등은 대체로 실제농도와 유사한 것으로 나타나고 있다. 이상과 같은 결과로 미루어 볼 때 VOC 분석용 액상 혼합표준물질의 경우 실험실내에서 장

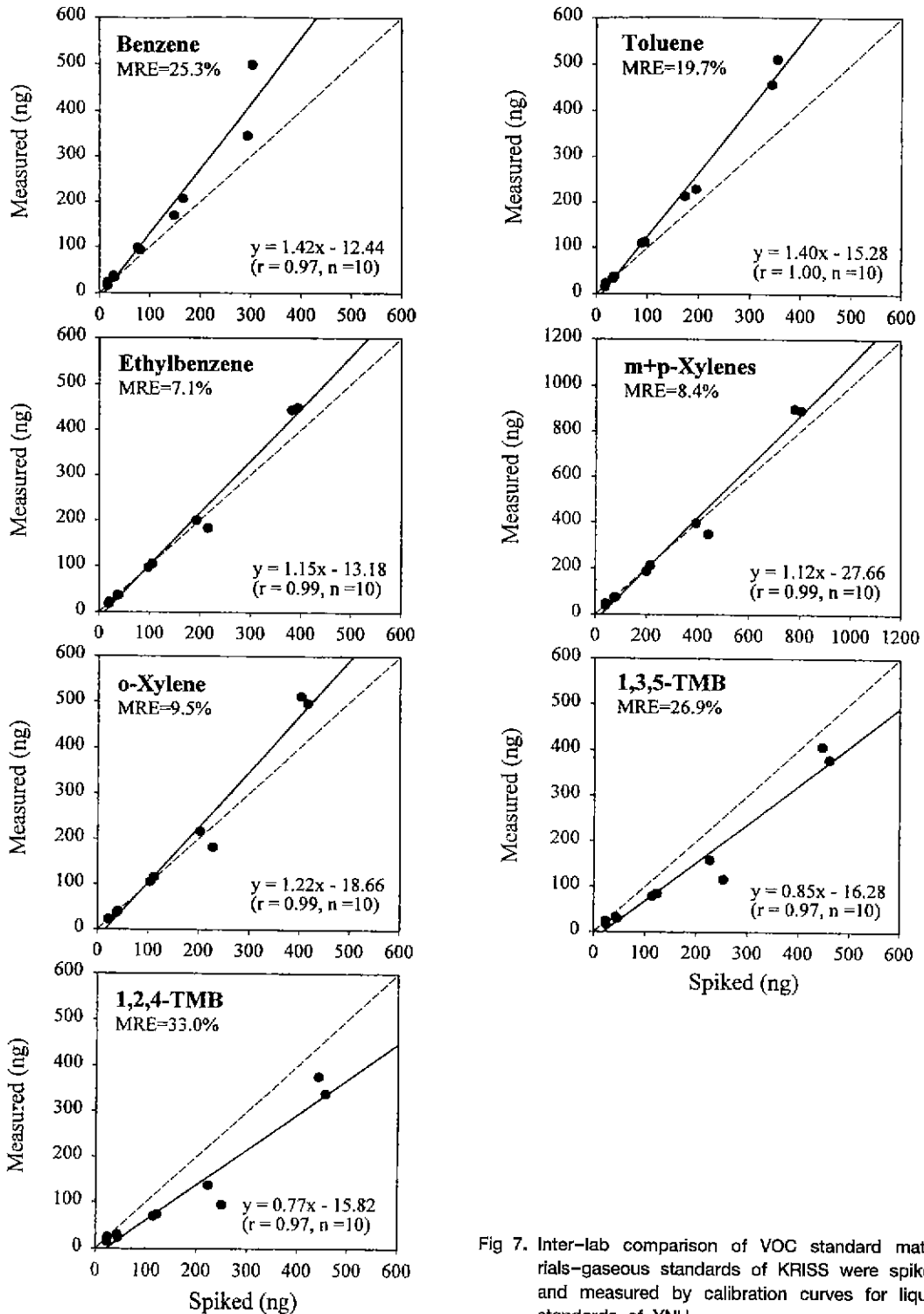


Fig 7. Inter-lab comparison of VOC standard materials-gaseous standards of KRISS were spiked and measured by calibration curves for liquid standards of YNU.

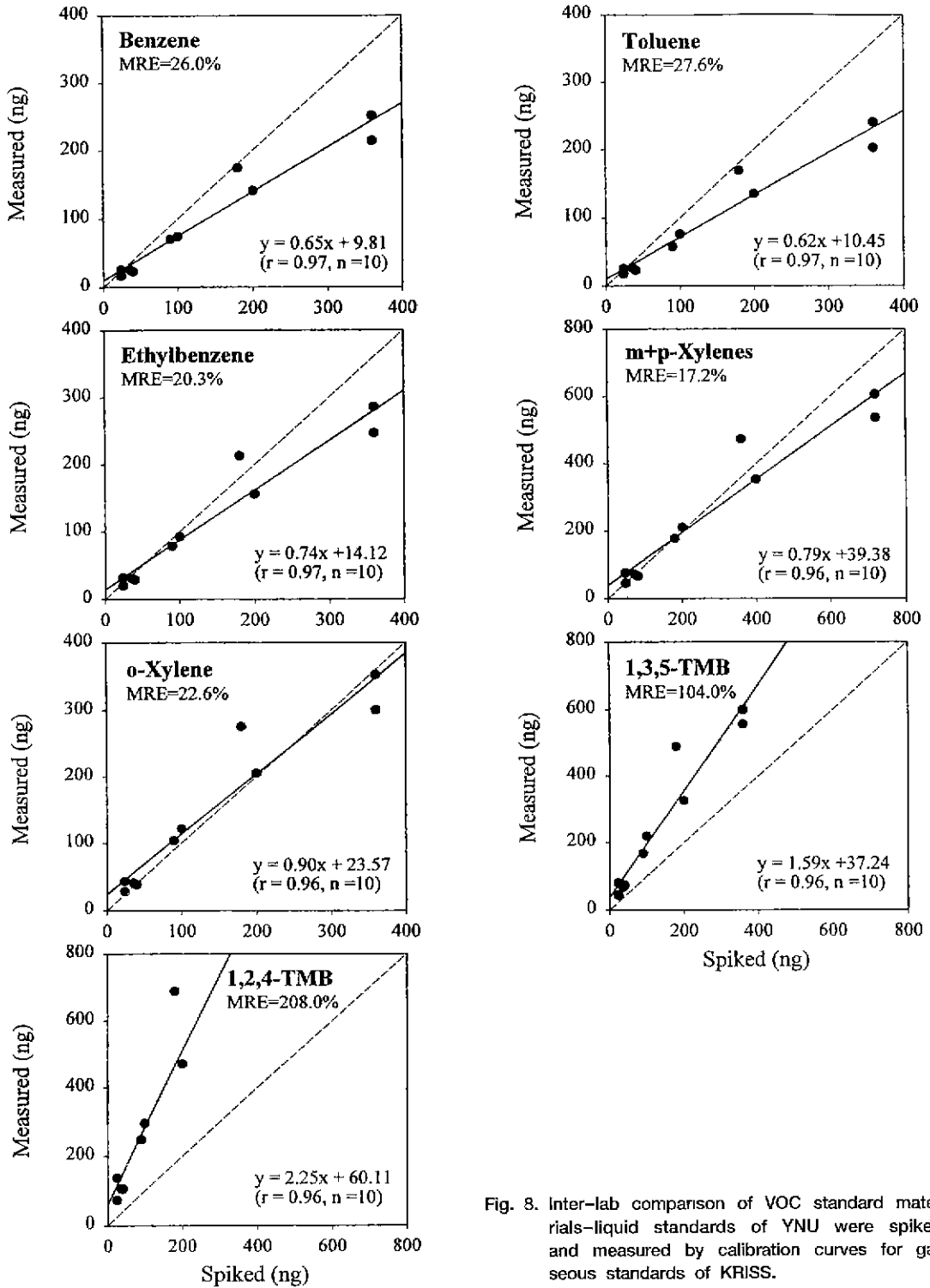


Fig. 8. Inter-lab comparison of VOC standard materials—liquid standards of YNU were spiked and measured by calibration curves for gaseous standards of KRISS.

기간 사용할 경우 용매의 휘발로 인해 분석대상물질의 농도가 변할 수 있다는 가능성을 배제할 수 없다. 특히 TMBs와 같이 용매(메탄올)에 비해 휘발성이 약한 물질들은 점차적으로 농축될 수 있어 결과적으로 검량선 자체가 왜곡될 수 있다. 따라서, 표준혼합용액을 사용한 VOC의 분석 결과는 특정된 물질의 경우(예를 들면, TMBs) 상당한 불확실성이 유발될 수 있으므로 무엇보다 VOC 분석에 있어서 표준시료에 대한 정기적 점검 및 실험실간의 교차실험을 통한 정도관리는 매우 중요한 사안으로 사료된다.

한편, 그림 6에 대한 논의에서 일단 제외하였던 1,3,5-TMB의 경우 실제시료에서는 YNU측의 농도가 KRISS 보다 높게 나타난 반면 표준물질은 그와 반대되는 양상을 보이고 있는데, 그 주된 이유는 GC/FID와 GC/MSD의 분석방법 차이와 연계하여 설명할 수 있다. 즉, FID로 분석할 경우 대부분의 시료에서 1,2,4-TMB와는 달리 1,3,5-TMB 주변에는 co-elution 되는 물질이 존재하는 것으로 나타났으며, FID의 특성상 이들 물질들을 선택적으로 분리할 수 없으므로 peak area가 실제보다 큰 값으로 계산될 가능성이 매우 높다. 그러나, MSD로 정량할 경우에는 FID 보다는 더 선택적으로 1,3,5-TMB를 분리해 낼 수 있으므로 보다 정확한 농도를 추정할 수 있다고 보아진다. 표준시료의 경우에는 이러한 문제는 발생하지 않으므로 그림 6에 나타난 1,3,5-TMB의 농도 중 YNU측의 측정결과는 실제농도에 비해 더 높은 것으로 파악되었을 가능성이 크다고 사료된다.

그럼에도 불구하고 본 연구에서 적용한 VOC 측정방법의 성능을 환경보건학적 중요성이 높은 BTEX의 경우에 국한하여 보면, 두 실험실간의 비교분석 결과는 실제시료의 측정 재현성은 20~30% 수준으로 나타났으며, 표준시료에 대한 정확성은 7~28%로 나타나 미국 EPA의 TO-17에서 권장하고 있는 흡착채취방법에 의한 VOC 측정방법의 성능평가기준(재현성 25% 이내 및 정확도 30% 이내)을 대체로 만족하는 수준으로 보아진다. 그러나 TMBs에 대한 분석 정도는 상대적으로 불확실 요인이 큰 것으로 나타나 향후 이들 물질에 대한 측정정도개선방안을 강구해 나가야 할 것으로 사료된다. 무엇보다도 두 실험실간의 측정결과에서 나타난

가장 근본적인 차이는 각 실험실의 분석방법(GC/MSD와 GC/FID 방법) 및 표준물질을 이용한 농도 보정방법의 차이에서 유발된 것으로 추정되며 각 실험실내에서의 자체적인 정도관리나 분석기술상의 숙련성 등은 대체로 일관성 있는 수준을 유지한 것으로 평가된다.

4. 결론 및 향후과제

본 연구에서는 VOC의 채취, 저장, 분석 등 측정과정 전반에서 야기될 수 있는 시료의 손실율과 분석방법의 재현성, 감지저한계, 보정방법 등의 측면에서 흡착튜브를 이용한 펌프 샘플링방법과 자동열탈착/GC/FID 방법을 평가하였으며, 이러한 평가에 대한 신뢰성을 높이기 위해 다양한 실내환경에서 실제 적용하였다. 그 결과 VOC의 측정과정에서 야기될 수 있는 시료의 손실율은 무시할 정도로 평가되었으며, 분석방법의 재현성과 감지저한계 또한 만족할 만한 수준으로 나타나 다양한 실내환경 중 폭넓은 농도범위로 존재하는 방향족 VOC에 대한 신뢰성 있는 측정이 가능할 것으로 평가되었다. 전반적으로 BTEX의 경우 한 실험실내의 측정 재현성은 상대편차가 10% 수준으로 나타난 반면, 두 실험실간의 재현성은 30% 이내 수준으로 나타났다. 또한 두 실험실의 표준물질에 대한 교차점정 실험 결과 정확성 역시 30% 이내 수준으로 나타나 대체로 미국 EPA의 TO-17에서 규정한 흡착채취에 의한 VOC 측정방법의 성능기준을 만족하는 수준임을 알 수 있었다. 그러나, trimethylbenzenes의 경우 재현성과 정확성 모두 BTEX에 비해 상대적으로 떨어지는 것으로 나타났으며 그 주된 원인은 각 실험실의 분석기기와 방법 및 사용한 표준물질의 차이 등에서 유발된 것으로 추정된다.

본 연구는 VOC 분석에 있어서 실험실간 측정정확도를 비교·평가하였다는 측면과 VOC 측정상의 QC/QA의 중요성을 제고하고 그 실제적 방법론을 제시할 수 있었다는 점에서 의의를 찾을 수 있다. 향후의 연구과제로서는 무엇보다도 VOC 측정자료의 신뢰성을 높이기 위하여 고가의 기체상 표준시료를 대체할 수 있는 저렴하고도 정확한 표준시료 제작방법이 개발되어야 하며, 이와 함께 국내 공인된 기관에서의 VOC 표준인증물질의 개발과 공급

및 실험실간 정도관리계획의 수립 등이 학술적 뿐만 아니라 국가적 차원에서도 강구되어야 할 것으로 보인다.

사 사

본 연구는 한국표준과학연구원의 97년도 연·학 협동연구사업 과제로 수행된 연구의 일부이며 연구비 지원에 감사를 표합니다.

참 고 문 헌

김영민 (1995) 도시지역 실내·외 공기 중 휘발성 유기화합물의 농도 측정, 영남대학교 대학원 석사학위논문, 74 p.

김용표, 이종훈, 전현철, 문길주 (1997) 여천공단 대기 중의 입자상 및 기체상 이온성분과 유기화합물의 농도, 한국대기보전학회지, 13(4), 269-284

대기보전학회 (1996) 여천공단 대기오염 평가에 대한 한국대기보전학회의 견해, 한국대기보전학회지, 12(3), 354-355.

백성옥 (1996) 환경대기 중 휘발성 유기화합물의 채취와 분석방법, 한국대기보전학회지, 12(1), 1-13

이진홍, 김윤신, 류영태, 유인석 (1997) 석유화학단지의 휘발성 유기화합물로 인한 인체 위해도 평가에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 13(4), 257-268.

Baek, S.O., Kim, Y.S., and Perry, R. (1997) Indoor Air Quality in Homes, Offices, and Restaurants in Korean Urban Areas Indoor/Outdoor Relationships, Atmos Environ., 31(4), 529-544.

Evans, G.F., Lumpkin, T.A., Smith, D.L. and Somerville, M.C. (1992) Measurements of VOCs from the TAMS Network, J Air Waste Manage Assoc., 42, 1319-1323.

Field R Goldstone, M., Lester, J., and Perry, R. (1992) The Sources and Behaviour of Tropospheric Anthropogenic Volatile Hydrocarbons, Atmos Environ., 26A, 2983-2996.

Glaser, J.A., Forest, D L., McKee, G.D., Quave, S.A., and Budd, W.L. (1981) Trace analysis for wastewaters, Environ. Sci Technol., 15, 1426-1435

Winberry, Jr., W T., Murphy, N.T., and Riggan, R.M. (1988) Methods for Determination of Toxic Organic Compounds in Air-EPA Method, Noyes Data Corporation, New Jersey, 583pp.

US EPA (1990) Definition and procedure for the determination of the method detection limit, Code of Federal Regulations, Part 136, Appendix B, pp 537.

US EPA (1997) Compendium Method TO-17- Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, Compendium of Method for the Determination of Toxic organic Compounds in Ambient Air, 2nd ed., EPA/625/R-96/010b