

대기오염측정에 대한 정도관리의 필요성 -  
1998년도 한국대기환경학회 측정분석분과회의  
실험실간 비교분석사업 시행과 전개방향

The Need for QA/QC in the Measurements of Airborne Pollutants -  
Conduction of and Directions towards an Interlaboratory  
Comparison Test in 1998 by the Measurement  
and Analysis Division of KOSAE

김기현\* · 이강웅<sup>1)</sup> · 김조천<sup>2)</sup> · 서영화<sup>3)</sup> · 이종해<sup>4)</sup> · 허귀석<sup>4)</sup>  
세종대학교 지구과학과 대기환경연구실, <sup>1)</sup>외국어대학교 환경학과  
<sup>2)</sup>동신대학교 환경공학과, <sup>3)</sup>수원과학대학 환경공학과  
<sup>4)</sup>한국표준과학연구소

(1998년 12월 18일 접수, 1999년 3월 10일 채택)

Ki-Hyun Kim, Gang-Woong Lee<sup>1)</sup>, Jo-Chun Kim<sup>2)</sup>  
Young-Hwa Seo<sup>3)</sup>, Jong-Hae Lee<sup>4)</sup> and Gwi-Suk Heo<sup>4)</sup>  
*Atmospheric Environment Laboratory, Department of Earth Science, Sejong University*  
<sup>1)</sup>*Dept. of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies*  
<sup>2)</sup>*Dept. of Environmental Engineering, Dongshin University*  
<sup>3)</sup>*Dept. of Environmental Engineering, Suwon College of Science*  
<sup>4)</sup>*Korean Research Institute for Standards and Science*

(Received 18 December 1998; accepted 10 March 1999)

### Abstract

To offer a general guideline for the quantitative analysis of airborne pollutants, we designed and conducted a comprehensive QA/QC test using two different strategic approaches, namely (1) field-based comparative measurement and (2) laboratory-based comparative analysis. The former task was performed to make meaningful comparison of combined errors occurring from both sampling and analytical techniques in the measurements of such components as: (1) criteria pollutants, (2) volatile organic compounds (VOCs), and (3) particulate matters with the associated metals and ions. The latter task was also conducted to compare various types of bias arising mainly from the laboratory analytical procedures of (1) gaseous standards of VOCs and (2) of aqueous standards of metals and ions. The concentration data derived from each of these two different types of major tasks were evaluated per chemical species categorized as above. While the very details of these studies are to be reported on an individual basis according to the above classification of the project, this paper is presented to provide an overview of the whole project - its aim and direction.

**Key words :** QA/QC, pollutant, analysis, sampling, field, laboratory

\*Previously at Sang Ji University

## 1. 서 론

대기, 토양, 물과 같은 모든 종류의 환경매개(environmental matrices)에 존재하는 오염물질의 농도측정과 관련된 측정의 객관성을 확보하기 위해 가장 중요한 기준은 측정농도의 신뢰도를 확보하는 것을 들 수 있다. 특히 토양이나 물과 달리 비정형화된 매개인 대기 중에 존재하는 오염물질을 채취·분석하고 비교할 때, 분석화학적 관점에서의 객관성을 확보하고 유지하기 위해서는, 연구를 주관하는 모든 연구주체들이 기존 측정방식에 대한 철저한 검증을 시도하고, 이를 바탕으로 새로운 분석방식의 개발을 추진하는 것이 중요하다. 이러한 목적의 정도관리 사업을 수행하기 위해, 크게 두 가지 접근방식이 많이 활용되어왔다. 우선 유사한 오염물질의 측정에 공통적으로 관심을 갖고 있는 많은 과학자들이 대상 물질(들)이 함유된 농도미상의 표준시료나 특정 시료를 제작·배분하여 모든 연구참여자들이 각자의 실험실에서 최적의 조건으로 분석을 실시하여 분석단계에서 발생가능한 오차를 체계적으로 비교하는 '실험실간 비교분석 사업'(laboratory-based comparative analysis) 단계를 들 수 있다. 두 번째로는 이와 같은 선행사업의 참가를 통해 확보된 신뢰도를 바탕으로 분석단계는 물론 채취 등을 포함한 모든 단계에서 발생가능한 오차의 소지를 가리기 위한 현장중심의 확장실험 단계를 들 수 있다('현장비교측정사업' - field-based comparative measurement). 실제로 두 번째 단계에서는 현장에 모든 참여 연구진이 모여서, 동일한 환경의 시료를 가급적 동일한 기간 및 조건으로 채취 및 분석을 시행하는 것이 중요하다. 실제로 구미 선진국가들의 경우, 여러 연구기관들의 협조를 통해, 여러 종류의 변형된 형태로 대기오염측정과 관련된 정도관리를 시도한 바 있고, 현재에도 활발하게 추진중이다. 예를 들어, 비교적 최근의 시점에 유럽지역의 14개 실험실이 동시에 현장분석방식으로 PM-10의 측정을 실행한 PEACE study (Hoek *et al.*, 1997)가 있다. 그리고 또 다른 10개의 유럽지역 실험실들에도 휘발성 유기화합물(VOC) 성분인 테르핀(terpine)에 대한 채취 및 분석방식의 정밀도에 대한 상호비교연구 등을 실시한 바 있다(Larsen *et al.*, 1997). 구미 각국에서 이러

한 분야의 연구가 다양하게 시도된 것과는 달리, 아직까지 국내에서는 이러한 사업이 체계적으로 시도되지 않고 있다.

국내에서 대기오염현상과 관련된 연구분야에 가장 전문적인 학술단체로 공인받고 있는 한국대기환경학회(구: 한국대기보전학회)는 산하 측정분석분과회의의 1998년도 분과회사업의 일환으로 대기오염물질 측정의 정도관리 사업을 그 목표로 설정하였다. 당 분과회는 1998년 5월 한양대학교에서 현장측정사업(1단계 사업) 그리고 한국표준과학연구원(KRISS)의 중심적 역할을 통한 실험실간 비교사업(2단계 사업)을 수행하였다. 본문은 현장 및 실험실 중심의 2대 분야 비교분석 사업의 추진배경, 목적, 접근방법 등에 대해 간단하게 소개하고, 본 사업의 수행과정이나 방법 등에 대해 개괄적으로 정리하기 위하여 작성하였다. 참고로 동 사업을 통해 취득한 개별 연구분야의 연구결과들은 분야별로 독립적으로 정리하여, 본 학회지의 논문 또는 학술대회 초록 등의 형태로 발표되었거나 또는 될 예정이다(e.g., 김세웅 *et al.*, 1998; 김조천 *et al.*, 1998; 서영화 *et al.*, 1998; 허귀석 *et al.*, 1998; 이종해 *et al.*, 1998 등).

## 2. 연구방법

이미 서론에서 언급한 바와 같이, 이러한 비교사업의 추진은 단계적 접근방식(선 실험실간 비교 및 후 현장비교사업의 시행)을 따르는 것이 가장 이상적이다. 그러나 본 사업의 참여자들이 대개 특별한 예산의 배정없이 자발적인 참여를 기초로 이루어졌기 때문에, 그로 인한 경제적 및 시간적 제한에 따라 두 가지 사업을 거의 동시간대에 추진하게 되었다. 아래에는 두 가지 사업의 내용과 전개방향을 소개하였다.

### 2.1 현장비교측정사업

현장비교사업은 1998년 5월 29일~6월 1일 기간 동안 한양대학교 자연과학대학 건물의 7층에 위치한 대형실험실과 건물 옥상을 이용하여, 크게 3대분야의 대기오염항목에 측정을 시도하였다. 본 사업의 측정대상물질과 개별 항목의 측정에 참여한 연구진의 목록을 표 1에 제시하였다. 세부 자료의 기술을

Table 1. Items of field-based comparative measurements and the list of participating organization.

측정항목	참여기관 및 연구책임자
1. 기준항목 CO, NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> 등	서울대학교 해양학과 (김경렬/김세웅) 한국표준과학연구소 (김진석) 대전대학교 환경공학과 (김선태)
2. 먼지, 중금속, 이온	수원과학대 환경공학과 (서영화) 한국자원연구소 (홍 완, 최한우) 한국원자력연구소 (정용삼) 울산대학교 (이병규) 한국의국어대학교 (이강웅)
3. 휘발성 유기화합물	동신대학교 (김조천) 울산대학교 (이병규) 한국의국어대학교 (이강웅) 한국표준과학연구소 (허귀석)

할 때는, 각 참여 연구진의 익명성을 보호하기 위해, 어느 정도 제한된 범위내에서 밝히고자 하였다. 각 항목의 측정은 대략 다음과 같은 방식으로 이루어졌다.

기준 가스상 오염물질의 경우, 서울대 (SNU)에서 CO, NO<sub>x</sub> (NO plus NO<sub>2</sub>), O<sub>3</sub>에 대한 측정을 그리고 표준과학연구원에서 CO와 NO<sub>x</sub>를 측정하였다. 이들 항목의 측정은 양기관 모두 Thermo Environmental사에서 제작한 자동계측기를 사용하여 수십초 단위의 주기를 기준으로 측정하고 수 분간격의 단위로 자료를 정리한 후, 비교분석을 실시하였다. 공동관측은 5월 29일부터 31일까지 2박 3일의 기준으로 시행되었지만, SNU의 경우 공동분석기간인 5월 31보다 연장된 6월 1일 기간까지 연장실시하였다. 이들 자료에 대한 비교분석에는 성수동에 위치한 환경부의 대기오염 모니터링지소에서 동 기간대에 측정된 자료를 제 3의 기준으로 활용하였다 (김세웅 *et al.*, 1998).

휘발성 유기화합물의 측정에는 동신대, 외국어대, 울산대, 대전대, 표준과학연구원을 포함한 5개 기관이 참가하였다. 각 참여기관들은 고체흡착제, 슈마케니스터, 테들러 백 (Tedlar bag) 등을 이용하여 2시간 간격의 짧은 주기로 연속적인 채취를 하거나 또는 동시에 13시간 정도에 달하는 긴 주기로도 채취를 실시하였다. 채취된 시료는 열탈착법 또는 저온응축법 등을 GC 또는 GC-MS와 연계하여, 분석을 실시

하였다. 상호간의 비교를 위한 성분분석은 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (m-, p-, o-형) 등을 포함하는 6가지 성분을 위주로 하였다.

본진과 그에 관련된 중금속 및 이온성분 등의 연구는 수원과학대, 울산대, 한국원자력연구소, 한국자원연구소 등을 포함한 4개 기관의 참여로 이루어졌다. 시료는 Wedding Hi-vol PM-10, Kimoto PM-10, 자체 제작한 2단 채취기 등을 이용하여 대략 1 m<sup>3</sup>/min 전후의 유속으로 채취하였다. 시료에 함유된 주요 원소나 중금속 성분의 분석을 위해, 각각의 연구진들은 비파괴방식 또는 혼합산 용액류로 전처리한 후, ICP, ICP-AAS, INAA, INAA-ICP, PIXIE 등의 기기를 이용하여, 성분분석을 실시하였다.

## 2.2 실험실간 비교분석사업

### 2.2.1 중금속 및 이온성분의 숙련도시험

총 11개 실험실이 금속 및 이온성분에 대한 숙련도시험에 참여하였다 (표 2). 이 중 4개 실험실은 금속 또는 음이온 중 한 가지 항목의 분석에만 참여하였다. 본 연구를 위해, 한국표준과학연구소는 금속 원소 및 음이온성분에 대해 두 가지 농도대의 미지 시료를 각각으로 제조하여 모든 참여 연구진에 배분하였다. 이들 시료의 매질은 표 3에 제시된 바와 같은데, 그 농도는 대략 0.5 내지 1.6 µg/mL 범위로 제조하였다. 미지시료는 미리 2 M HCl과 2.5 M HNO<sub>3</sub>에서 24시간 이상 처리후 세척·건조한 100 mL polyethylene (PE) 병에 분취한 후, 각 참여실험실로 배분하기 전에 4°C 냉장고에서 보관하였다.

각 실험실로 배분된 미지시료는 미리 측정의 범위를 어느 정도 예측할 수 있도록 원소별 예상농도의 범위를 대략적으로 제시하였다. 각 실험실로부터 측정결과를 회수한 후, 미리 상온에서 보관한 여분의 미지시료와 새로이 동일한 농도로 제조한 또 다른 미지시료를 ICP-AES나 IC로 분석하여 시료의 안정도를 확인하였다. 그 결과 신·구 미지시료간에 1%내의 일치성을 확인하였다. 이는 측정방법으로 사용한 ICP-AES 및 IC의 측정재현성을 고려할 때, 숙련도 시험 기간동안 시료의 농도가 제조 농도로부터 크게 벗어나지 않았으리란 것을 추정케 한다.

### 2.2.2 휘발성 유기화합물 (VOC)의 실험실 비교분석

본 연구에는 7개의 기관이 참여하였다 (표 4). 본

연구를 위해, 우선 대기 중에 많이 존재하는 VOC 인 benzene, toluene, xylene류의 aromatic hydrocarbon과 non-aromatic hydrocarbon 인 octane 등을 비교대상 성분으로 선정하였다. 먼저 BTX, nonane의 혼합 표준가스를 1 ppm 수준으로 중량법 (gravimetry)으로 제조한 후, 이를 다시 중량법으로 희석

하여 일반 대기 중의 BTX 농도 수준인 5~10 ppb 농도의 BTXN VOC 표준가스를 개발하였다. 중량법 제조과정의 불확도 (uncertainty)는 10%로서 실험실간 비교분석의 정확도 비교에 충분한 정확도를 갖게 하였다. 처음으로 실시하는 실험실간 저농도 VOC 비교분석이므로 예상되는 실험실간 비교분석의 차이는 40%의 목표치를 갖고 시작하였다.

저농도의 VOC 표준가스를 개발하기 위해서는 모세관튜브를 이용한 Gravimetry 제조법을 사용하였다. 용기는 특수 내면처리된 aluminum 용기를 사용하였다. 모세관 튜브의 무게 측정은 0.5%의 불확도로서 이루어 졌으며, 이를 ppb 농도로 전환시 0.1% 정확도의 중량법으로 제조하여, 저농도 VOC 표준가스는 20%의 제조 정확도로서 제조하였다.

저농도 VOC 표준가스의 개발과 안정도 조사에는 2개의 분석 장치를 사용하였다. 세부적인 분석조건은 표 5에 제시된 바와 같다. 제조된 저농도 VOC 표준가스가 얼마나 오랜 기간동안 안정도를 유지하는가를 5개월간 조사한 결과, 16% 정도로 확인되었다. 그러므로, 본 비교분석 사업의 목표치인 40% 이내에 적합할 것으로 사료된다. 외국의 경우, ppb 수준의 VOC 표준가스는 (미국의 표준기관 NIST의 예는) 개발되어 있지 않으므로, 국내의 수준에서 20% 이하대의 불확도로 저농도 BTXN 표준가스를

Table 2. A list of participating organizations for interlaboratory comparison of VOC analysis.

기관명	금속	이온
강원대 환경화학연구소	-	o
원사직물시험연구원 환경자원 분석센터	o	o
한국과학기술연구원 지구환경 연구센터	-	o
군산대 대기오염실험실	o	o
한국자원연구소 화학분석실	o	o
제주대 분석화학실험실	o	o
가천길대	o	o
순천향대 대기연구실	o	o
군산대 환경공학과	o	o
수원과학대	o	-
울산대 공동기기센터	o	-
계	9	9

Table 3. The conditions of unknown samples for the interlaboratory comparison of ions and metals.

시험항목	측정원소 (이온)	농도 (µm/mL)		매질농도
		MC-A	MC-B	
금속원소	Fe	1.00	1.50	HNO <sub>3</sub> 0.5% (v/v)
	Pb	0.75	1.25	
	Zn	1.50	1.00	
음이온		AN-A	AN-B	H <sub>2</sub> O
	Cl	0.50	1.20	
	NO <sub>3</sub>	0.80	1.30	
	SO <sub>4</sub>	1.60	0.90	

Table 4. A list of participating organizations for interlaboratory comparison of VOC analysis.

참여기관	연구책임자	참여기관	책임자
울산대학교	이병규, 양성봉	한국의국어대학교	이강용
Perkin Elmer Korea	주도원	KIST	이강봉
동신대학교	김조천	수원과학대학	서영화
강원대학교	김만구		

Table 5. Operational conditions of instruments used for the analysis of ambient-level VOCs standards (KRISS).

1) HP 5890GC-FID, with gas switching valve, LN <sub>2</sub> 저온 농축 탈착분석 Column: HP-5, 30 m × 0.53 mm × 2.76 µm, Temp program : 40°C (0 min) - 5°C/min - 95°C - 1°C/min - 150°C (5 min).
2) Entech 7100 VOC concentrator - HP 6890 GC-FID 저온 농축탈착 (2 stages) sample transfer-line heating : 80°C 농축 : 400 mL of sample (유속, 60 ml/min) concentrated by cold trap dehydration mode (Tenax - 30°C 흡착, 2nd cryofocusing at - 150°C), 탈착온도 190°C column : Rtx-1(0.32 mm, 60 m, 3.0 µm film), oven 15°C hold 4 min, then 7°C/min to 250°C 비교 분석 standard gas : NIST SRM 1800

개발한 것은 나름대로 의의를 찾을 수 있다.

### 3. 토 론

#### 3.1 현장 비교측정 사업의 정도관리

대기시료를 분석할 경우, 관측대상인 오염물질의 농도변화가 매우 빠르게 진행될 수 있으므로, 채취 시간이 일치하지 않을 경우 동일한 결과를 보증할 수가 없다. 그러므로 대기시료를 일상적으로 사용하는 분석화학적 절차에 따라, 동일 시료를 반복분석하고 그로부터 오차를 검증하는 것이 쉽지 않다. 특히 대기시료의 정량 분석은 시료의 분석 및 채취 과정에서 발생하는 오차가 다같이 중요하므로, 단순히 한번 채취된 동일시료를 반복적으로 분석하고, 그 결과를 표준물질에 대비하는 것만으로 정확한 오차 값을 평가할 수가 없다. 따라서 본 비교사업은 오차분석을 통하여 서로 다른 기관들이 산출한 결과들이 무작위 오차의 범위 내에서 일치하는지의 여부를 비교하는 방식으로 비교를 시도 중이다.

채취 및 분석과정에 대한 무작위 오차의 분석에는 적절한 error propagation을 고려하여야 한다. 이를 위해 일반적으로 표준화된 error propagation 방법을 다음과 같이 활용할 수 있다. 우선 정량분석의 대상인 물질의 대기 중 측정 농도를  $x$  라고 가정하자. 산출된 농도  $x$ 는 식(1)과 같이 다양한 요인( $p, q, r, \dots$ )에 따른 함수로 표시될 수 있다.

$$x = f(p, q, r, \dots) \quad (1)$$

이 경우 여러번 반복 측정 중에서 측정 횟 수가  $i$  번째인 측정에서 발생하는 변동치 ( $dx$ )는 결국 각 요인들의 변동에 따른 함수로 식(2)와 같이 표시할 수 있다.

$$dx_i = f(dp_i, dq_i, dr_i, \dots) \quad (2)$$

측정 중에 발생하는 변동값은 미분식으로 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{q,r,\dots} dp + \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)_{p,r,\dots} dq + \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_{p,q,\dots} dr + \dots \quad (3)$$

식(3)의 양변을 제곱하면 다음과 같다.

$$(dx)^2 = \left[ \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right) dq + \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right) dr + \dots \right]^2 \quad (4)$$

위 식의 우측을 제곱하면, 다음과 같다.

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)\left(\frac{\partial x}{\partial q}\right) dpdq, \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)\left(\frac{\partial x}{\partial r}\right) dpdr, \dots$$

만약 농도  $x$ 에 주는 변동 요인이 모두 개별적 (independent)이며 무작위적 (random)으로 변한다면, 반복실험을 할 경우 이 항들은 자동적으로 서로 소거되어 식(4)는 다음과 같이 정리된다.

$$\Sigma(dx_i)^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)^2 \Sigma(dp_i)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)^2 \Sigma(dq_i)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)^2 \Sigma(dr_i)^2 + \dots \quad (5)$$

식(5)를 반복측정 횟수로 나누어주면 (6)과 같이  $x$  값에 대한 표준편차 ( $\sigma_x$ )가 얻어진다.

$$\sigma_x^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)^2 \sigma_p^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)^2 \sigma_q^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)^2 \sigma_r^2 + \dots \quad (6)$$

이렇게 유추된 표준편차는 측정시 발생할 수 있는 오차를 산정하는 유사치로 활용할 수 있다.

Error propagation을 실제 상황에 적용하기 위해, PM-10에 대한 임의의 측정결과를 아래에 제시해 보았다. 필터를 이용한 PM-10의 측정은 일정량의 대기를 필터에 통과시켜 필터에 채취된 입자상 물질의 질량증가로 농도를 산정하고 농도산정 식은 (7)과 같다.

$$x = \frac{(C-B)}{V_a} \quad (7)$$

여기에서 각 항목을 다음과 같이 가정해 보았다.

- $x$  = PM-10 농도 :  $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- $V_a$  = 채취된 대기의 양  $\text{m}^3 = 1563 \text{m}^3$
- $C$  = 채취 후 필터의 질량 =  $3.1417 \times 10^6 \mu\text{g}$
- $B$  = 채취 전 필터의 질량 =  $3.0225 \times 10^6 \mu\text{g}$

위의 조건에서 PM-10의 농도( $x$ )는  $76.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 가 계산된다. 이 때, 농도의 불확실성의 크기는 다음과 같은 접근방식으로 추정할 수 있다. 우선 식(7)을 식(6)에 적용하면, PM-10 농도와 관련한 불확실성은 다음과 같이 미분 함수로 표시할 수 있다.

$$\sigma_x^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial c}\right)^2 \sigma_c^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial B}\right)^2 \sigma_B^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial V_a}\right)^2 \sigma_{V_a}^2 \quad (8)$$

이를 재정리하면,

$$\sigma_x^2 = \left(\frac{1}{V_a}\right)^2 \sigma_c^2 + \left(-\frac{1}{V_a}\right)^2 \sigma_B^2 + \left(-\frac{(C-B)}{V_a^2}\right)^2 \sigma_{V_a}^2 \quad (9)$$

표 6과 같이 동일한 방법으로 반복측정한 평균농도  $C=3.1417 \times 10^6 \mu\text{g/일}$  경우, 이때의 표준편차를 불확실성으로 간주할 수 있다.  $\sigma_c$ 는 필터의 질량을 측정할 때 발생하는 불확실성을 의미하는 것으로  $\sigma_B$ 의 경우도 보통 동일한 방법으로 질량을 재기 때문에 유사한 값으로 취급할 수 있다. ( $\sigma_c \approx \sigma_B \approx 6 \text{ mg}$ ). 채취된 공기의 부피는 측정 방법이나 보정방법 등에 있어서 약간의 차이가 있으나 본 예에서는 24 시간 측정된 대기의 부피  $1563 \text{ m}^3$ 에 약 10%의 오차가 있다고 가정하였다. 이 경우,  $\sigma_{V_a}=15.63 \text{ m}^3$ 이 계산된다.

이렇게 산정된  $\sigma_c$ ,  $\sigma_B$ ,  $\sigma_{V_a}$ ,  $C$ ,  $B$ ,  $V_a$ 를 식(9)에 대입하면  $\sigma_x=5.48 \mu\text{g}$ 이 계산된다. 즉 PM-10의 농도는 불확실성을 포함할 경우  $76.26 \pm 5.48 \mu\text{g}$ 로 표시할 수 있다. 다른 측정값과 비교할 때 이 오차 범위에 있는 경우 측정 값은 동일하다고 간주할 수 있으며, 차이가 이 불확실성 보다 클 경우 두 측정 방법에 있어서 계통적인 문제가 있고 그 원인을 규명할 필요가 있다. 현장실험과 관련한 항목별 기타 세부사항 등은 김세웅 외(기준가스상 오염물: 1998, 투고 중), 김조천 외(휘발성 유기화합물: 1998, 집필 중), 서영화 외(PM-10 및 중금속: 1998, 집필 중) 등에서 자세히 다루었다.

Table 6. Weight Measurements of Filtered Samples.

duplicated sample number	weight of samples
1	3.1410 g
2	3.1419 g
3	3.1422 g
mean $\pm$ standard variation	3.1417 $\pm$ 0.006 g

### 3.2 실험실간 비교분석사업의 정도관리

중금속 및 이온성분의 숙련도시험

각 참여 실험실들로부터 회수한 결과를 통계적으로 비교하기 위해, 여러 가지 통계적 분석방식의 응

용이 가능하다. Youden plot법, 선형모형방법, 요인분석법 등이 이러한 방식에 해당한다. 이 중에서도 Youden plot법은 결과를 그래프로 요약할 수 있어, 어떤 요인에 의해 최종결과가 영향받는가를 판단하는 것이 용이하다. 따라서 이런 방법을 응용할 경우, 각 연구진이 지닌 개별적인 문제점을 쉽게 평가할 수 있다.

이 방법은 직교좌표의 X축에는 임의의 시료 A에 대한 각 실험실의 측정결과와 pilot lab의 제조농도간의 비를 표시하고, Y축에는 B 시료에 대한 비로 나타내는 것이다. 결국 각 실험실에서 측정된 결과는 좌표에서 한점으로 표시되므로 X-Y 좌표에는 참여한 측정실험 실수와 같은 수의 점들이 나타난다(한편 측정결과와 제조농도가 정확히 일치하는 교점(X=1, Y=1)으로부터 각 축에 수직되는 선을 구하면, 그래프는 4분 된다.) 그래프에서 원점과 45° 선을 포함하는 지역(I 및 III)에 결과가 위치하면, 그 실험실에는 계통적 오차가 있음을 의미한다. 그 외의 지역(II 및 IV)에 결과가 위치하면, 반대로 우연성의 오차가 있음을 의미하게 된다. 따라서 본 연구에서는 숙련도 시료에 대한 각 참여 실험실에서 생산된 분석결과를 비교하기 위해 Youden plot법을 활용하였다. 이에 대한 자세한 연구결과는 이 중해 외(1998)에서 다루고자 한다.

휘발성 유기화합물의 분석결과

실험실간 비교분석은 위의 개발된 VOC 표준가스를 참가 실험실간 차례로 돌려가며 분석하는 Round-Robin Test 방법으로 실시하였다. 전체 비교실험은 약 3개월이 소요되어 VOC 표준가스가 안정한 기간 내에 마칠 수 있었다. 단, 중간 실험실의 실수로 인하여 Leak가 일어나 중반 후반의 실험실은 낮은 압력(500 psi 이하)의 표준가스를 사용하였는데, 최종 측정실험실의 결과에서 다행히 큰 차이를 보이지는 않았다. 그러므로, VOC 표준가스는 최종 남은 압력 상태(약 200 psi)에서도 안정된 농도를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 본 비교분석 사업의 세부적인 결과는 허귀석 외(1998)에서 자세히 다루고자 한다.

## 4. 결 론

대기 중에 존재하는 오염물질 측정방식의 신뢰도

를 확보하기 위해 두 단계의 실험실간 비교분석 사업을 수행하였다. 그 첫 번째 단계로 기준 가스상 오염물질, 휘발성 유기화합물, 입자상 물질 및 그와 관련된 금속과 이온농도의 측정과 관련된 채취-분석의 전 단계에서 발생할 수 있는 모든 오차의 종류를 비교분석하기 위한 목적의 사업을 수행하였다. 본 사업은 1998년 5월 한양대학교 자연과학대학에서 참여한 모든 연구진들이 동시에 모여 각 항목별로 연구진을 구성하고, 각 항목에 대한 현장 중심의 비교분석을 시도하였다. 두 번째로는 pilot lab의 역할을 수행한 KRISS를 중심으로 휘발성 유기화합물과 금속-이온성분에 대한 미지시료를 제작한 후, 모든 참여연구진에게 배분하여 분석을 수행하는 실험실 중심의 비교분석 사업을 수행하였다. 이러한 연구를 통해, 각 연구진은 의미있는 분석결과를 도출하였다. 각 세부항목별 자세한 측정결과는 개별적으로 발표되었거나 발표될 예정이다. 그리고, 본 사업의 총괄적인 내용에 대한 자세한 분석을 추후에 발표할 계획이다. 본문에서는 2단계로 진행된 비교분석 사업의 수행을 위한 전략적 접근방법, 사업의 진행과정 등의 기술을 통해 본 연구사업의 취지 및 내용을 소개하고자 하였다.

### 참 고 문 헌

김세웅, 김기현, 김진석, 이강용, 김경렬, 문동민, 김필수, 손

등현(1998) 현장측정에 기초한 대기 중 기준성 오염물질의 측정방식에 대한 비교연구. 한국대기보전학회 추계학술대회. 대구 영남대학교 1998년 11월.

김조천, 이강용, 허귀석, 이병규, 김기현(1998) 서울시 환경대기중 휘발성 유기화합물의 동시측정 비교연구. 한국대기보전학회 추계학술대회. 대구 영남대학교 1998년 11월.

서영화, 이병규, 정용삼, 정용주, 문중화, 이길용, 심상권, 홍완, 최한우(1998) 대기분진(PM-10)의 실험실간 동시측정 연구. 한국대기보전학회 추계학술대회. 대구 영남대학교 1998년 11월.

이종해, 조정행, 한명섭, 오상협, 이진복, 민병훈(1998) 수용액 중 음이온 및 금속에 대한 숙련도시험. 한국대기보전학회 추계학술대회. 대구 영남대학교 1998년 11월.

허귀석, 김병주, 전선주(1998) VOC CRM 개발과 국내 실험실 간 VOC 비교분석연구. 한국대기보전학회 추계학술대회. 대구 영남대학교 1998년 11월.

Hoek, G., Welinder, H., Vaskovi, E., Ciacchin, G., Manalis, N., Royset, O., Reponen, A., Cyrys, J. and Brunekreef, B. (1997) Interlaboratory comparison of PM10 and black smoke measurements in the PEACE study. Atmos. Environ. 31, 3341-3349.

Larsen, Bo. *et al.* (1997) Sampling and analysis of terpene in air. An interlaboratory comparison. Atmos. Environ. SI, 35-49.