

## 대기 중 NO<sub>2</sub> 측정의 불확도 평가

### Evaluation of Uncertainties in the Measurement of Ambient NO<sub>2</sub> Level

이진홍\* · 임종명 · 우진춘<sup>1)</sup>

충남대학교 환경공학과 대기오염연구실, <sup>1)</sup>한국표준과학연구원  
(2002년 3월 18일 접수, 2002년 7월 23일 채택)

Jin-Hong Lee\*, Joung-Myoung Lim and Jin-Choon Woo<sup>1)</sup>

*Air Pollution Lab., Department of Environmental Engineering, Chungnam National University*

<sup>1)</sup>*Korea Research Institute of Standards and Science*

(Received 18 March 2002, accepted 23 July 2002)

#### Abstract

There has been relatively a few studies that focused on evaluation of uncertainty for standard methods by which criteria pollutants are analyzed in ambient air. Especially, uncertainty evaluation has not been made yet for sampling and analysis of airborne NO<sub>2</sub>. Ambient NO<sub>2</sub> has been thought to be a major criteria pollutant worldwide because of the potential of ozone formation as well as of its own toxicity. In this study, we tried to assess uncertainties associated with the every step of sampling and of analytical procedure of Griess-Saltzman method. Quality assurance (QA) and quality control (QC) were also emphasized with the uncertainty characterization.

The use of Griess-Saltzman method for ambient NO<sub>2</sub> analysis showed very uniform daily concentration distribution with the mean of 10.8 ppb and the standard deviation of 1.08 ppb during the sampling period. However, seven daily samples collected at the same sampling time and place exhibited highly different concentration distribution. Therefore, we evaluated uncertainties associated with sampling and analysis through the precise application of ISO Guide.

Estimates of expanded uncertainties for a total of 62 samples fell in a relatively broad range of 5.17% to 11.85%. On the other hand, the expanded uncertainties were smaller for the high concentration range of greater than 15 ppb.

**Key words** : uncertainty evaluation, ambient NO<sub>2</sub>, measurement, Griess-Saltzman method

#### 1. 서 론

산업의 발달에 따른 환경 오염물질의 증가와 오

염물질의 종류가 다양화됨에 따라 측정방법도 다양화되고 정밀화되어 가고 있지만, 이러한 측정방법들의 효율과 정확성을 검증하기 위해 과학적인 근거 하에 객관적으로 측정분석 자료를 생산할 수 있는 체계를 확립하는 것이 대단히 중요하다. 이는 환경 기준을 제정하기 위한 기초자료로써 제공되는 측정

\* Corresponding author

Tel : +82-(0)42-823-7546, E-mail : jinlee@cnu.ac.kr

분석의 결과가 과학적 객관성을 유지할 수 있도록 관리체계가 확립되어 있어야 함을 의미한다. 즉, 측정분석의 객관성은 측정분석의 전과정에 대해 철저한 품질관리 체계의 도입에 의해서만 보장된다는 것이다(소현영 등, 1998). 대기환경 기준물질(criteria pollutants)은 NO<sub>2</sub>를 비롯하여 O<sub>3</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, PM10, Pb인데, 이러한 물질은 환경부에서 법적으로 규정한 대기오염 공정시험법에 따라서 분석된다. 대기오염 공정시험법이 충분한 과학적 근거를 갖는 분석법이 되기 위해서는 분석방법, 분석기기, 분석자 등에 의해 발생하는 불확실성을 최소화시키는 체계적인 관리가 필요하고, 분석기술의 발달수준, 측정분석의 요구수준, 새로운 국제 규격 등에 맞게 지속적으로 보완되어야 한다.

현재 대기환경 기준물질에 대한 상당한 자료가 국내에 축적되고 있음에도 불구하고 각 기준물질에 대한 측정불확도가 거의 평가된 적이 없다. 인체 피해의 최소화 및 삶의 질 향상을 위해 대기환경 기준물질에 대한 정확한 농도 분석 및 불확도 평가는 매우 시급한 사항이나 지금까지 소홀히 다루어져 왔다. 대기환경 기준물질들은 모두 정확한 측정의 중요성이 강조되지만 특히, 국내 도시대기의 고농도 오존오염과 관련하여 주요 원인 물질인 NO<sub>2</sub>의 정확한 농도 측정 및 불확도 평가는 매우 중요하다. NO<sub>2</sub>는 자체적으로 독성을 갖고 있을 뿐만 아니라 대기 중에서 산성비를 유발하며 광화학 반응을 일으켜 2차 오염물질인 O<sub>3</sub> 및 PAN과 같은 광화학 산화물을 발생시키는 대표적인 대기오염물질이다.

측정결과의 신뢰성을 나타내기 위하여 1993년 국제 표준화 기구(ISO)에서 측정불확도 표현지침서(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements)가 발행(ISO, 1993)된 후, 이 지침서에 따라서 측정불확도를 구하고 표현하는 방법이 세계적으로 많은 분야에 확산되어 사용되고 있다. 측정의 목적은 측정량의 값을 결정하는 것이고, 측정을 하기 위해서는 먼저 측정량, 측정방법, 측정절차들을 적절히 정의하고 명시하여야 한다. 일반적으로 측정결과는 측정량의 값에 대한 근사값 또는 추정값일 뿐이므로, 그 값에 대한 불확도가 함께 명시될 때에 비로써 완전해 질 수 있다(ISO, 1993). 화학분석법에 대한 불확도 평가는 현재 국내에서 수행되고 있는 편이지만 대기환경 기준물질을 대상으로는 유일하게

대기 중 오존의 측정불확도 평가(정규백 등, 2001)가 시도된 바 있다. 이 연구는 ISO의 "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements"을 엄밀하게 준용하여 불확도를 평가함으로써 통계적인 기법에 기초한 A형 불확도는 물론, 기존의 오차표현에서 처리하지 못한 선형적인 오차 즉, B형 불확도까지 평가함으로써 불확도 평가의 최근 국제적인 추세에 부응한 바 있다.

ISO Guide에 따른 불확도 평가(uncertainty evaluation)과정은 엄격하여 기존의 품질 관리 및 보증 기법들과 얼마간 다르기 때문에, 기존의 품질관리 및 보증방법을 이용하는 경우 측정값의 불확도를 정해진 방법에 따라 평가하는데 어려운 점이 있다. 따라서 정도관리와 불확도를 평가하기 위해 각 분석 방법에 대한 불확도 산출방법이 예시되어야 하고 정도관리기법을 적절한 수준에서 수정, 보완하여 불확도 평가와 병행, 이용할 수 있는 방법의 연구가 필요하다. 따라서, 본 연구는 대기 중 NO<sub>2</sub>에 대한 국내 및 국제 공인분석법인 그리스-살츠만법(Griess-Saltzman method)(환경부, 1996; Lodge, 1988)에 대한 정도관리(QA/QC)와 ISO Guide에 따른 측정불확도를 평가하고자 한다.

## 2. 연구방법

### 2.1 시료채취

대기 중 이산화질소의 농도 분석을 위해 충남대학교 공과대학 3호관 옥상(지상 20 m)에 설치한 handy sampler(HS-7, Kimoto, Japan)를 이용하고 유량을 0.5 l/min으로 하여 시료 당 공기량이 약 30 l가 되게 1시간씩 채취하였다. 시료대기에 함유되어 있는 수분과 먼지를 제거하기 위해 시료대기 도입부에 설치된 filter holder에는 GN-4 membrane filter(Gelman Sciences,  $\Phi$ 37 mm with support pad)를 사용하고 유리재질 흡수병과의 연결관으로 silicone tube(5×9 mm, 50 mm)를 사용하였다. Handy sampler의 유속변화에 따른 공기 흡인량은 시료채취 시작시와 종료시의 유량을 측정하여 보정하고 유속의 변화를 유발할 수 있는, 수분과 먼지를 함유한 GN-4 membrane filter를 시료 채취할 때마다 교환하였다.

대기 중 이산화질소 농도의 측정불확도를 평가하

기 위하여 2000년 10월 24일부터 11월 9일까지 맑은 날 9일을 선택하여 3인의 실험자가 각각 3일씩 충남대학교 공과대학 3호관 옥상의 동일 지점에서 0.5m의 간격을 두면서 7대의 handy sampler를 이용하여 매일 7개씩 총 시료 수 63개를 채취하였고 이중 62개의 유효시료를 분석하였다. 도시 대기 중의 이산화질소의 농도는 오전 10~12시 사이에서 가장 높기 때문에 시료 채취 시간은 모두 오전 11시로 하였고 채취 후 정확히 15분을 방치하여 완전히 발색시키고 흡광광도계 (model V-530, Jasco, Japan)로 550 nm에서의 흡광도를 측정하여 표준상태에서의 대기 중 농도로 환산하였다.

**2. 2 그리스-살츠만법 (Griess-Saltzman Method) (환경부, 1996; Lodge, 1988)**

일정량의 n-1-NEDC (n-(1-naphtyl)-ethylene-diamine dihydrochloride, 발색액)와 무수설파닐산 (anhydrous sulfanilic acid), 그리고 초산의 혼합용액에 시료대기를 통과시켜 적-보라색의 아조염료 (azo-dye)를 생성시키고 염료의 색을 흡광광도계로 측정하여 시료대기 중의 농도를 결정하는 그리스-살츠만법은 실험실적 분석법으로 NO<sub>2</sub> 농도만을 측정하는 수동 측정법이다. 그리스-살츠만법에 의한 대기 중 이산화질소의 농도를 분석하는 방법은 아래와 같다. 실험결과에 대한 불확도를 구하기 위해서는 방법에서 발생할 수 있는 불확실성의 요인을 모두 파악하여야 하므로 방법에 대한 자세한 이해가 필수적이다.

**2. 2. 1 시약의 제조**

모든 시약은 특급 또는 1등급의 분석용 시약을 사용한다.

- 1) 0.1% 보관용 발색액 (n-1-NEDC)원액: n-1-NEDC 0.1g을 탈이온수 100 ml에 녹인다.
- 2) 흡수액: 빙초산 140 ml, 무수설파닐산 5.0 g과 0.1%-발색액 20 ml를 혼합하여 1,000 ml의 용액으로 만든다.
- 3) 아질산나트륨 (NaNO<sub>2</sub>) 표준용액

**원액:** 특급 입자상 아질산나트륨 2.03 g을 탈이온수에 녹여 1,000 ml로 만든다.

**검량선용:** 원액을 100배 희석하여 사용한다. 이 용액 1 ml는 NO<sub>2</sub> 10 μl에 상당하는 색도를 낸다.

**2. 2. 2 검량선 작성**

25 ml의 플라스크에 검량선용 아질산나트륨 용액을 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 그리고 1.0 ml씩 정확히 분취하여 넣고 흡수액으로 표선까지 채운다. 이들을 15분간 방치하여 완전히 발색시킨 후 각각의 흡광도와 농도의 검량선을 작성하여 시료의 농도를 계산한다.

**2. 2. 3 시료의 채취와 농도 결정**

10 ml의 흡수액을 정확히 분취하여 흡수관에 넣고 0.5 l/min의 유속으로 1시간 동안 채취한다. 완전 발색을 위해 15분간 정지하고 550 nm에서의 흡광도로 농도를 결정한다. 그리고 흡인 공기량을 표준상태로 계산하여 대기 중의 이산화질소 농도로 환산한다.

**2. 3 불확도 평가방법 (우진춘, 1999; ISO, 1993)**

측정불확도는 일반적으로 여러 성분으로 구성되어 있고 각 구성 요소는 A형과 B형으로 평가될 수 있으며, 각 요인의 불확도를 표준불확도 (standard uncertainty)라 한다. A형 평가는 일련의 관측값에 대하여 통계적인 분석에 의하여 불확도를 구하는 방법이다. 예를 들면, 일련의 관측 과정에서 여러 번 측정된 결과가 있다면, 이 자료의 통계적인 분포로부터 구하는 것으로서 실험표준편차로 나타내는 것이다. B형 평가는 통계적인 분석에 의하지 않고 불확도를 구하는 방법인데, 경험이나 다른 정보에 근거하여 가정된 확률분포로부터 표준편차 상당량으로 나타내는 것이다. 합성표준불확도 (combined standard uncertainty)는 여러 개의 다른 입력량으로부터 구한 측정결과의 표준불확도인데, 각 입력량의 변화에 따른 영향을 고려하여 입력량의 분산과 공분산을 나타내는 각 항을 합한 값의 양의 제곱근이다. 그리고 확장불확도 (expanded uncertainty)는 측정량을 합리적으로 추정된 값의 분포를 대부분 포함할 것으로 기대되는 측정결과에 의한 구간을 정의하는 양인데, 구간의 신뢰 수준에 따른 범위를 의미한다. 포함인자 (coverage factor, k)는 확장불확도를 산출하기 위해 합성표준불확도에 곱하는 인자인데, 최종 결과의 유효자유도 (effective degrees of freedom)가 10 보다 상당히 클 때, 95% 또는 99% 신뢰수준의 값으로써 2 또는 3을 사용하고 자유도와 신뢰수준에 따라 t 값을 이용한다.

본 연구에서 사용된 불확도 평가방법의 기본 개념은 측정모델, 즉 식을 설정함으로써 시작되고 모든 불확도 요인의 계산은 식에 나타난 변수가 기본이 된다. 최종농도를 구하는 측정모델을 설정하고 여기에서 파생되는 측정모델을 역순으로 계속 도출하면서 가장 최소 단위의 측정모델에서 합성표준불확도를 구하여 최종농도 측정모델에서의 합성표준불확도와 확장불확도를 산출하게 된다. 그 절차는 아래와 같다.

- 1) 측정모델의 설정 : 측정량(농도)을 구하는 식의 설정 및 불확실한 변수들을 설정한 식에 대입
- 2) 최소단위 관계식에 따라 표준불확도 요인 파악
- 3) 최소단위 관계식에 따라 합성표준불확도 산출
- 4) 최종 관계식에 따라 합성표준불확도 산출
- 5) 측정량(농도)와 확장불확도 산출

대기 중의 이산화질소를 정량하는 식은 다음과 같다.

$$C = C_x \times \frac{V_{AS}}{V_s} \quad (1)$$

여기서  $V_{AS}$ 는 흡수관에 취한 흡수용액의 양,  $V_s$ 는 시료 공기 흡인량, 그리고  $C_x$ 는 시료용액의  $NO_2$  함유량인데, 기지의 표준시료를 사용하여 검량선을 작성한 후에 미지시료의 반응값에 따라서 정해지고, 이러한 경우에 ISO Guide에 따라 불확도를 산출하기 위해서는 다음과 같이 재 교정 시료를 사용한다.

$$C_x = \left( \frac{R_x - R_1}{R_2 - R_1} \right) (C_2 - C_1) + C_1 \quad (2)$$

여기서  $C_1, C_2$ 는 재 교정 시료의 농도,  $R_1, R_2$ 는 재 교정 시료의 반응값, 그리고  $R_x$ 는 미지의 시료에 대한 반응값이다.

화학분석에서 일반적으로 미지의 분석시료 농도를 구하기 위해 표준시료를 여러개 사용하여 검량선을 작성하게 되는데,  $n$ 개의 표준시료로 알고 있는 농도  $C$ 에 의한 반응값,  $R$ 을 각각 측정된 후  $n$ 개의 자료쌍 ( $C_n, R_n$ )을 이용하여 검량선을 작성하고 미지시료의 반응값을 대입하여 농도를 구하게 된다.  $m$ 차의 검량선식은 아래와 같이 나타내고 여기서  $a_n$ 는 검량선식의 계수,  $C$ 는 검량선으로부터 구한 농도,  $R$ 은 반응 값을 나타내게 된다.

$$C = \sum_{j=0}^m a_j (R)^j \quad (3)$$

이 식에서 분석농도는 기본적으로 측정에 관여된 모든 요인들(각 표준시료의 농도 및 반응 값들;  $C_1, R_1, C_2, R_2, \dots, C_n$  및  $R_n$ )로 표현되어 있지 않기 때문에 ISO Guide를 정확히 적용하여 합성표준불확도를 구하기 위해서는 검량선 작성 후 재 교정(또는 표준화)방법을 사용하는 것이 용이하다. 이러한 재 교정방법의 분석 흐름도와 각 요인에 의한 불확도 계산식은 참고문헌(우진춘, 1999)에 자세히 나타나 있다. 이 방법은 분석도중에 발생할 수 있는 기기 변동을 줄일 수 있으며, 분석 대상시료와 매질이나 성질이 더욱 유사한 시료로 다시 교정함으로써, 정확한 분석을 유도할 수 있는 장점이 있다. 시료의 분석농도를 계산하기 위한 최종적인 식은 위의 식(2)와 같고 합성표준불확도는 두 개 이상의 변수들 간에 상관성이 없거나, 각각의 요인별 표준불확도 값이 측정값과 비교하여 상대적으로 작을 때 다음의 식에 의해 산출된다.

$$u_c^2(y) = \sum (\partial f / \partial x_i)^2 \cdot u^2(x_i) \quad (4)$$

확장불확도는 합성표준불확도에 포함인자(coverage factor)를 곱하여 구하고 포함인자는 자유도와 신뢰구간을 정하여 Student t-table에서 선택하여 사용해야 하지만, 자유도가 10 이상인 경우에는 통상적으로 95% 신뢰수준의 값으로써 2를 사용한다.

위의 식(1)과 식(2)를 결합하면 대기 중의  $NO_2$ 를 정량화하기 위한 최종모델식이 다음의 식(5)와 같이 설정되고 이 최종모델식을 불확도 표현식으로 확장하고 최소단위 관계식에 따라 표준불확도의 요인을 파악하고 합성불확도를 산출함으로써 최종식에 의해 대기 중의  $NO_2$  농도와 그 농도의 확장불확도를 구할 수가 있다.

$$C = \left\{ \left( \frac{R_x - R_1}{R_2 - R_1} \right) (C_2 - C_1) + C_1 \right\} \times \frac{V_{AS}}{V_s} \quad (5)$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 농도자료 분석

그리스-살츠만법에 의해 분석된 연구대상지역의

이산화질소 농도는 식 (5)에 의해 계산되었고 그 결과는 표 1과 그림 1에 나타나 있다. 이산화질소 농도는 10월 30일이 9.8 ppb로 가장 낮았고 10월 24일에 25.9 ppb로써 가장 높은 것으로 나타났지만, 가장 높게 나타난 10월 24일의 농도 값을 제외하면 평균값이 10.8 ppb이고 표준편차가 1.08 ppb로써 측정기간 중 매우 균일한 농도분포를 보였다. 이러한 농도는 국내 대기환경기준 중 1시간 평균 농도기준인 150 ppb보다 매우 낮으며, 이는 시료채취지점이 주변 도로와 상당히 떨어져 있고 지상 20m로 상당히 높은 곳에 위치하기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 그림 1을 보면 매일 동일한 실험자가 동일 지점에서 같은 시간대에 시료를 채취하고 분석한 7개 시료의 농도가 상당히 차이가 나기 때문에 실험자에 따른 불확도를 비롯하여 시료채취 및 분석의 전

과정에 대한 측정불확도가 필히 평가되어야 한다.

3.2 불확도 요인분석 및 평가

참고문헌 (우진춘 등, 2000; EURACHEM/CITAC Working Group, 2000)에 기초하여 그리스-살츠만법을 이용한 대기 중의 이산화질소 정량시 발생하는 불확도 요인이 자세히 분석되었는데, 그 결과는 아래와 같다. 이 중 불확도가 가장 큰 것은 검량선 작성시 사용되는 표준시약의 순도로 나타나 정확한 표준 시약의 사용이 요구된다.

- 1) 부피 측정용 유리기구(피펫, 플라스크)의 불확도
- 2) 저울사용에 따른 불확도
- 3) 검량선 작성시 발생하는 불확도
  - (가) 검량선 작성을 위한 표준용액의 제조에 따른

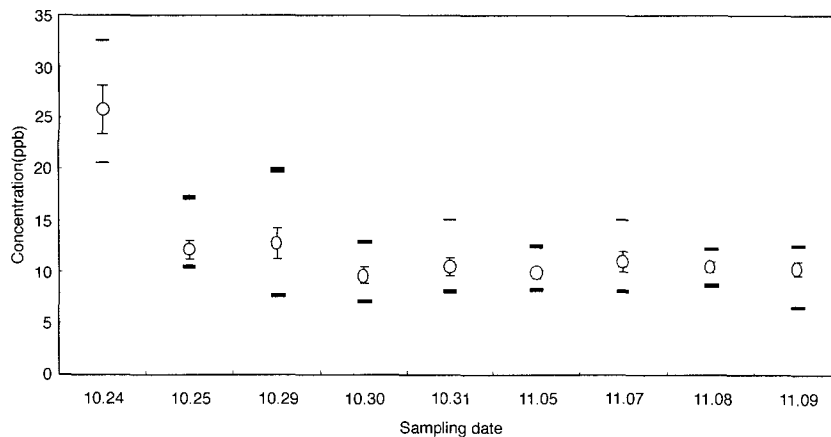


Fig. 1. NO<sub>2</sub> concentrations in the study area. Empty circles and error bars represent the mean and standard error for each daily samples, respectively. Thick marks are used to show both minimum and maximum concentrations.

Table 1. NO<sub>2</sub> concentrations (ppb) in the study area.

Date	Sample ID							Mean	SD
	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7		
Oct. 24	32.35	20.88	20.75	20.47	32.49	27.96	-	25.87	5.91
Oct. 25	10.51	17.13	10.62	11.01	11.94	11.46	12.00	12.05	2.34
Oct. 29	7.62	12.03	10.76	13.38	8.07	15.37	10.06	12.72	3.99
Oct. 30	9.73	11.80	7.86	8.87	8.07	12.85	9.15	9.76	1.89
Oct. 31	10.22	10.02	8.01	9.90	15.04	9.04	10.77	10.43	2.22
Nov. 5	12.44	10.10	8.23	9.44	10.85	9.57	8.70	9.91	1.41
Nov. 7	15.04	11.44	11.28	13.76	9.09	8.20	8.11	10.99	2.71
Nov. 8	12.23	9.54	10.82	10.77	9.12	11.83	8.70	10.43	1.35
Nov. 9	9.81	6.59	11.08	9.76	12.46	11.00	11.26	10.28	1.87

불확도

- (나) 아질산 나트륨 표준용액의 불확도
- (다) 보관용 아질산 나트륨 표준용액의 불확도
- (라) 흡수액 제조에 따른 불확도
- (마) 보관용 발색액 (n-1-NEDC 용액)의 불확도
- (바) 검량선 작성용 표준시약의 불확도
- (사) 검량선으로부터 구한 분석 및 재 교정 시료의 농도와 불확도
- 4) 시료용액의 NO<sub>2</sub> 함유량에 대한 불확도 (C<sub>x</sub>)
- 5) 흡수관에 취한 흡수용액의 양에 대한 불확도 (V<sub>AS</sub>)
- 6) 시료 공기 흡인량에 대한 불확도 (V<sub>S</sub>)
- 7) 실험자에 따른 불확도

이 중 특급 입자상 아질산나트륨 2.03 g을 탈이온수에 녹여 1,000 ml로 만드는 보관용 아질산 나트륨 표준용액의 불확도를 구해 보면, 이 용액의 농도는 저울 사용, 시약의 순도, 그리고 부피측정용 유리기구에 의한 세 가지의 불확도 요인을 갖고 있다. 여기서, 저울사용에 의한 불확도는 기기 반복측정에 의한 불확도와 기기 교정성적서에 따른 불확도로 판단되고, 전자는 표준분동을 사용하여 여러번 값을 측정하고 그 값의 표준편차값을 사용하는데 이것은 실험자가 1회 저울을 사용하여 시약의 무게를 판정하기 때문이다. 이 경우에 전자는 0.3 mg의 표준편차를 나타내어 0.015%의 상대표준불확도 값이 계산되었다. 후자는 기기 공급자에 의해 계산된 저울의 직선성에 의해 산출되고 95% 신뢰수준에서 ±0.2 mg의 오차범위를 지시하므로 1.96으로 나누어준 값을 사용하여 0.005%의 상대표준불확도를 나타내었다.

시약의 순도에 의한 불확도는 공급자의 제공규격서에 제시된 시약의 순도를 직사각형분포에 의한 100% 신뢰수준으로 간주하여 오차범위를  $\sqrt{3}$ 으로 나누어 준 값을 사용하는데, 입자상 아질산나트륨은

98±2%의 순도로 주어졌으므로 1.155%의 상대표준불확도를 갖는다. 부피측정용 유리기구에 의한 불확도는 유리기구의 교정성적서에 의한 불확도, 사용자의 눈금 맞추기에 의한 변동, 그리고 온도변화에 따른 부피변화의 세 가지로 구분되는데, 각각의 계산방법은 교정성적서의 오차범위를  $\sqrt{3}$ 으로 나누어 준 값, 반복실험에 의해 구한 부피의 표준편차, 그리고 온도영향의 불확도는 온도변화 ±3 K (95% 신뢰수준)와 물의 부피팽창계수가  $2.1 \times 10^{-4} K^{-1}$ 이므로 95% 신뢰수준에서 온도에 따른 불확도는  $\pm 3 \times 2.1 \times 10^{-4} / 1.96$ 이 되고 따라서, 각각의 상대 표준불확도는 0.005, 0.035, 0.032%로 나타났다. 보관용 아질산 나트륨의 표준용액의 제조에 따른 불확도는 시약의 순도가 상대적으로 가장 큰 것으로 나타났다.

불확도 산출과정의 결과들은 2001년 11월 5일의 자료를 대상으로 표 2와 표 3에 예시되어 있는데, 최종모델식의 변수들에 대한 오차를 확장하는 과정을 거치게 된다. 표 2에는 검량선을 작성한 후, 재교정시료를 사용하여 시료용액의 NO<sub>2</sub> 농도와 불확도를 구하는 과정이 나타나 있다. 표 3에서 V<sub>AS</sub> 항목은 대기 중 NO<sub>2</sub>의 채취를 위해 사용된 흡수액의 부피 오차량으로써 눈금 맞추기에 따른 변동, 부피 측정기구의 시험 교정치, 그리고 온도에 의한 오차를 합성한 것이고 V<sub>S</sub> 항목은 시료 대기의 통과량 측정의 오차를 나타낸다. Handy sampler의 지시유량의 오차는 digital flow check (Alltech, USA)를 사용한 참유량과 handy sampler의 지시유량의 비인 교정계수 f<sub>cal</sub>를 구하고 반복실험에 따른 교정계수의 불확도와 표준유량계의 교정검사 성적서에 나타난 오차 범위를 합성하여 구하였다. 확장불확도는 자유도가 충분히 10 이상이므로 95% 신뢰수준에서 포함인자 2를 곱하여 산출하였다.

총 62개의 유효 시료에 대해 측정불확도를 평가

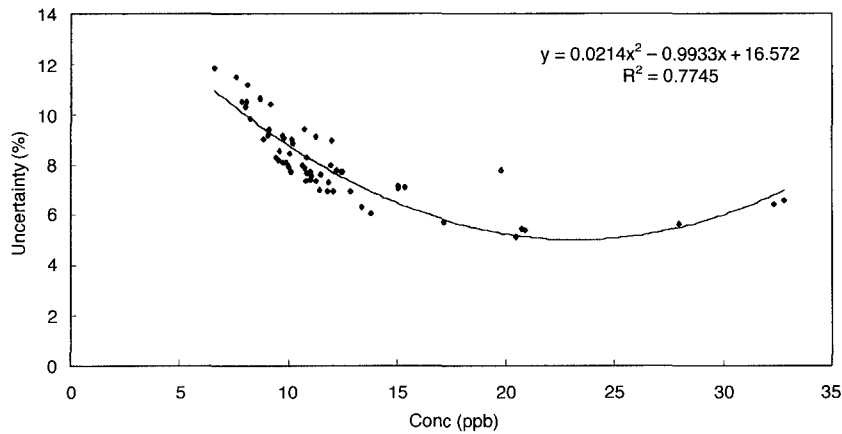
Table 2. Value and uncertainty of C<sub>x</sub> (sample No. 1) in equation 2.

Parameter	Source of uncertainty	x <sub>i</sub>	u(x <sub>i</sub> )	∂C <sub>x</sub> /∂x <sub>i</sub>	Type
R <sub>1</sub>	Measurement of NO <sub>2</sub> for 1st calibration sample	0.0003	4.47E-07	-0.5215	A
R <sub>2</sub>	Measurement of NO <sub>2</sub> for 2nd calibration sample	0.0852	1.28E-04	-0.4203	A
R <sub>x</sub>	Measurement of NO <sub>2</sub> for the sample	0.0382	5.73E-05	0.9419	A
C <sub>1</sub>	Concentration of NO <sub>2</sub> for 1st calibration sample	0.0000	1.34E-03	0.5537	B
C <sub>2</sub>	Concentration of NO <sub>2</sub> for 2nd calibration sample	0.0800	1.50E-03	0.4463	B

C<sub>x</sub> = 0.0357 μl - NO<sub>2</sub>/ml - absorbing solution (Eq. 2)  
 u(C<sub>x</sub>) = 0.00101 (Eq. 4), Relative uncertainty = 2.83%

**Table 3. Results of uncertainty evaluation for the samples of Nov. 5 in 2001.**

Item	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7
C <sub>x</sub>	0.0357	0.0301	0.0233	0.0272	0.0321	0.0277	0.0252
V <sub>AS</sub> (ml)	10	10	10	10	10	10	10
V <sub>S</sub> (l)	28.69	29.78	28.35	28.81	29.56	28.89	28.94
u (C <sub>x</sub> ) (%)	2.83	3.39	4.53	3.79	3.16	3.72	4.14
u (V <sub>AS</sub> ) (%)	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
u (V <sub>S</sub> ) (%)	2.61	1.86	1.88	1.65	2.68	2.11	3.31
Concentration (ppb)	12.44	10.10	8.23	9.44	10.85	9.57	8.70
Combined uncertainty (%)	3.85	3.87	4.90	4.14	4.15	4.28	5.30
Expanded uncertainty (%)	7.70	7.73	9.81	8.28	8.29	8.55	10.61



**Fig. 2. Expanded uncertainties for a total 62 samples in the study area.**

한 결과는 그림 2에 나타나 있는데, 확장불확도는 최대 11.85%, 최소 5.17%로 비교적 넓은 범위에 걸쳐 있고 대기 중 이산화질소의 농도가 15 ppb 이상의 고농도일 때 확장불확도가 상대적으로 작은 것으로 나타났다. 이는 고농도일 때 측정농도의 불확도의 절대값은 크게 증가하지 않기 때문에 불확도와 농도의 상대비(relative ratio)로 표현되는 합성표준불확도와 확장불확도는 작아지기 때문이다. 향후, 대기 중 이산화질소의 농도가 국내 대기환경기준에 육박하는 대도시의 도로변을 대상으로 시료 채취 및 분석, 측정불확도 평가가 수행되어야 할 것이다.

**4. 결 론**

현재 대기환경 기준물질에 대한 상당한 자료가

국내에 축적되고 있음에도 불구하고 각 기준물질에 대한 측정불확도가 거의 평가된 적이 없다. 인체 피해의 최소화 및 삶의 질 향상을 위해 대기환경 기준물질에 대한 정확한 농도 분석 및 불확도 평가는 매우 시급한 사항이나 지금까지 소홀히 다루어져 왔다. 대기환경 기준물질들은 모두 정확한 측정의 중요성이 강조되지만 특히, 국내 도시대기의 고농도 오존오염과 관련하여 주요 원인 물질인 NO<sub>2</sub>의 정확한 농도 측정 및 불확도 평가는 매우 중요하다.

본 연구는 대기 중 이산화질소 농도의 측정불확도를 평가하기 위하여 2001년 10월 24일부터 11월 9일 사이의 맑은 날 9일을 선택하여 3인의 실험자가 각각 3일씩 충남대학교 공과대학 3호관 옥상(지상 20m)의 동일 지점에서 0.5m의 간격을 두면서 7대의 handy sampler를 이용하여 매일 7개씩 총 시

료 수 63개를 채취하였고 이중 62개의 유효시료를 분석하였다. 공인분석법인 그리스-살츠만법에 의해 분석된 연구지점의 이산화질소 농도는 10월 30일이 9.8 ppb로 가장 낮았고 10월 24일에 25.9 ppb로 가장 높은 것으로 나타났지만, 10월 24일의 농도 값을 제외한 평균값이 10.8 ppb이고 표준편차가 1.08 ppb로써 측정기간 중 매우 균일한 농도분포를 보였다. 그러나, 매일 동일한 실험자가 동일 지점에서 같은 시간대에 시료를 채취하고 분석한 7개 시료의 농도가 상당히 차이가 나기 때문에 실험자에 따른 불확도를 비롯하여 시료채취 및 분석의 전과정에 대한 측정불확도 평가는 필수적이다.

그리스-살츠만법을 이용하여 분석한 대기 중의 이산화질소 농도에 대한 측정불확도는 “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements” (ISO, 1993)를 엄격히 준용하여 평가되었다. 대기 중 이산화질소의 농도를 정량할 때 발생하는 모든 불확도 요인에 대한 표준불확도를 구한 후, 이 항목들의 합성을 통하여 최종 농도와 측정불확도를 산출하였다. 총 62개의 유효 시료에 대해 측정불확도를 평가한 결과, 확장불확도는 최대가 11.85%, 최소가 5.17%로 비교적 넓은 범위에 걸쳐 있고 대기 중 이산화질소의 농도가 15 ppb 이상의 고농도일 때 확장불확도가 상대적으로 작은 것으로 나타났다.

## 사 사

본 연구는 한국표준과학연구원의 연합협동연구사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 소헌영 등(1998) 국가 환경측정분석의 정도관리 체제 확립, KRISS-98-028-IR, 529 pp.
- 우진춘 등(2000) 화학분석의 불확도 평가, 한국표준과학연구원, 159 pp.
- 우진춘(1999) 대기오염물질의 측정과 불확도, 대기오염물질의 측정기술의 제6장, 한국대기환경학회 측정분과위원회, 83-109.
- 정규백, 우진춘, 이진홍(2001) 오존 SRP의 제작과 측정 불확도 평가, 대기환경학회지, 17(4), 313-320.
- 환경부(1996) 대기오염공정시험법, 696 pp.
- ISO(1993) Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, ISO, 101 pp.
- Lodge, J.P. Jr. (1988) Methods of Air Sampling and Analysis, Lewis Publishers, 763 pp.
- EURACHEM/CITAC Working Group (2000) EURACHEM/CITAC Guide for Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd ED, EURACHEM/CITAC, 126 pp.