

Canister와 GC/MSD를 이용한 대기 중 VOCs 분석시스템의 정도관리(QC)

Quality Control (QC) Analysis of Ambient VOCs in Canisters Using GC/MSD Method

전 준 민* · 허 당 · 김 동 술¹⁾

순천제일대학 환경과, ¹⁾경희대학교 환경응용화학부 대기오염연구실

(2002년 3월 5일 접수, 2002년 11월 4일 채택)

Jun-Min Jeon*, Dang Hur and Dong-Sool Kim¹⁾

Dept. of Environmental Engineering, Suncheon First College

¹⁾Air Pollution Lab., School of Environment & Applied Chemistry, Kyung Hee University

(Received 5 March 2002, accepted 4 November 2002)

Abstract

In this study, the performance of sampling and of analytical methodology was examined against a number of selected volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air. The canister-based sampling method for VOCs has been a viable and widely used approach that is based on research and evaluation performed over the past several years. VOCs were determined using canisters by GC/MSD analysis. A total of target analytes in this study included approximately 30 VOCs designated in TO-14A categories including BTEX. The methodology for QC (quality control) was intensively investigated with a wide range of performance criteria such as; (1) cleanliness of canisters, (2) reproducibility of diluter, (3) instrumental detection limits of preconcentrator and GC/MSD, and (4) precision and accuracy of GC/MSD. For most of the compounds tested, precision was less than $\pm 5\%$, IDL was 0.2 ppbv, accuracy was $\pm 5\%$, respectively. This study demonstrated that the combination of canister sampling and GC/MSD analysis could be reliably applied to the measurements of BTEX in ppbv levels that are typically observed in/outdoor air environment.

Key words : VOCs, canister, GC/MSD, TO-14A, IDL

1. 서 론

일반 대기 중에 미량으로 존재하는 휘발성유기화합물 (volatile organic compounds : 이하 VOCs)은 환

경학적 측면에서 다양한 문제점을 야기한다. 즉, 인체 독성 및 발암성, 오존의 전구물질 (precursor), 성층권의 오존층 파괴 및 지구온난화 물질로서 영향을 주며, 대기 환경 중에 장기 체류하기도 한다 (Derwent *et al.*, 1996). 최근 이들 유기화합물의 농도는 차량 증가 등 여러 요인에 의해 지속적으로 증가 추세에 있으며, VOCs로 인한 대기오염의 악화로

* Corresponding author

Tel : +82-(0)61-740-1306, E-mail : jmjeon@suncheon.ac.kr

국가적으로도 체계적인 관리가 요구되고 있다. 이에 따라 VOCs의 정확한 측정 및 분석 과정에 대한 신뢰성 있는 자료의 확보는 절실하게 요구되고 있다.

대기환경 중의 VOCs 채취방법에는 흡착제나 흡수액과 같은 채취매체 (adsorption tube)를 사용하는 방법 (USEPA, 1997)과 특수 재질로 제조·코팅하여 VOCs를 포함한 대기시료를 대기압 상태로 채취하는 캐니스터 (canister)법이 있다 (USEPA, 1999; 1997). 이미 외국에서는 1970년대 부터 대기 중 광화학 반응에 대한 VOCs 영향 조사와 점오염원 및 면오염원 부근의 실내환경과 일반 대기 중의 독성 화합물을 측정하는데 canister를 이용하여 왔다. Gholson 등 (1990)은 aluminum canister를 이용하여 시료 안정성에 대해 실험한 결과, 표면 처리되지 않은 (unpassivated) canister가 표면 처리된 (passivated) canister에 비해 시료가 내면에 부착되어 일부 VOCs 성분에 있어 많은 측정오차를 유발하는 것으로 보고한 바 있다. 이를 보완하기 위해 내면이 잘 다듬어지고 내부에 피막처리된 polished canister가 제조되어 사용되고 있다.

현재, 선진국에서는 대기 중 VOCs 시료를 채취·분석함에 있어 canister와 GC/MSD를 많이 이용하는데, 이에 대한 정도관리 (QA/QC) 기술은 상당히 진보한 상태이다 (Brymer *et al.*, 1996; Pate *et al.*,

1992). 그러나 국내에서는 1996년부터 일부 연구자 (이영재, 2001; 나광삼 등, 1998; 김용표 등, 1997)에 의해 canister가 이용되고 있으나, 각 연구자마다 측정항목 및 분석방법에 있어 일관성이 없기 때문에 산출된 자료의 호환성 부족으로 다른 연구자가 반복 이용하고자 할 때 많은 어려움이 존재한다.

본 연구에서는 canister와 GC/MSD를 이용하여 일반 대기환경 중 미량으로 존재하는 VOCs의 성분을 측정·분석할 때 신뢰성이 확보된 자료를 산출하기 위해, 정도관리 (QC)를 실시하였으며, 이러한 기초연구를 통해, 향후 이와 관련한 연구에 유용한 정보를 제공하고자 한다.

2. 실험 및 방법

2.1 표준가스

US EPA에서는 GC/MSD의 검량선 작성을 위해 1~2 ppm 농도로 제조된 표준가스를 1~100 ppb의 표준농도로 희석하여 사용할 것을 권장하고 있다 (USEPA, 1999). 본 실험에 사용된 표준가스는 보다 정확한 농도를 얻기 위해 희석율을 낮추어 Supelco 사의 TO-14에 준하는 100 ppb 표준가스를 사용하였으며, 혼합 표준가스에 함유된 39종의 VOCs성분에 대한 GC/MSD 크로마토그램은 그림 1과 같다.

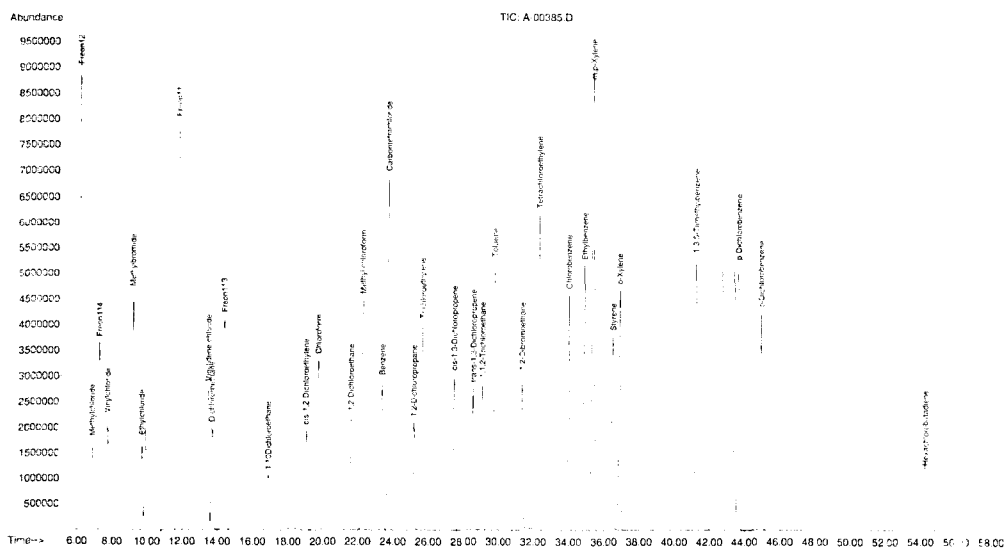


Fig. 1. A typical chromatogram of VOCs standard gases analyzed by GC/MSD.

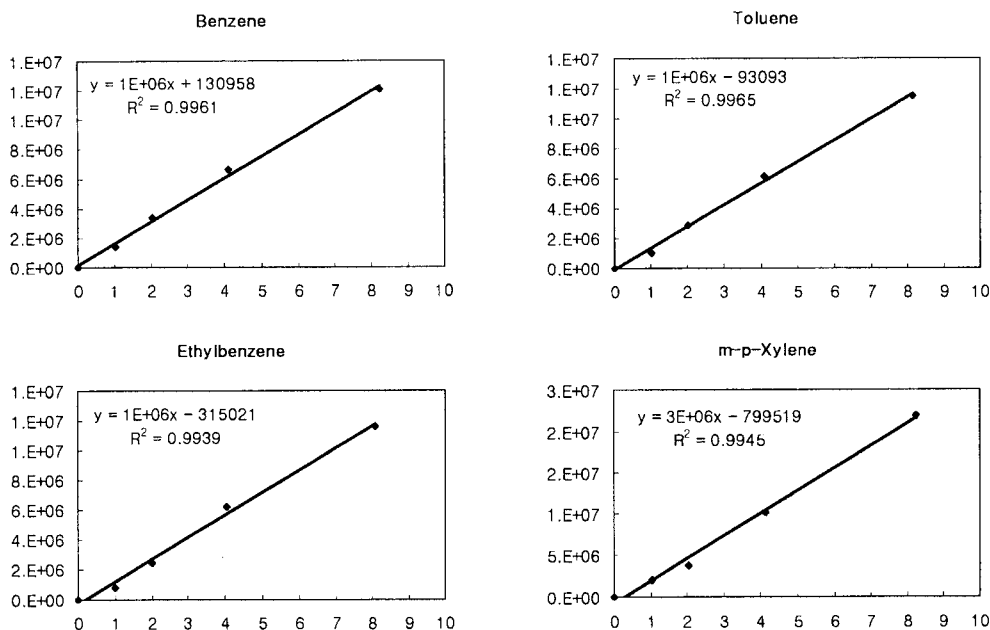


Fig. 2. Typical calibration curves for target VOCs analyzed in this study.

그리고 표준가스를 희석하여 4개 (1, 2, 4, 8 ppbv)의 포인트로 성분별에 대한 검량선을 작성하였다. 대표적인 VOCs 물질인 BTEX 성분의 직선성은 그림 2와 같이 나타났고, 일부 성분을 제외하곤 대부분의 물질들은 모두 r^2 값이 0.99 이상을 보여 다른 연구자들의 검량선과 비교했을 때 우수한 결과를 보이고 있으나, 일부 성분(1, 2, 4-TMB, 1, 3, 5-TMB)에 있어서는 r^2 값이 0.98 정도를 보이고 있었다.

2.2 캐니스터 (Canister)

최근까지 미국 BRC/Rasmussen사에서 제조된 Summa polished canister가 여러 연구자들에 의해 주로 이용되어 왔다(Brymer *et al.*, 1996; Oliver *et al.*, 1996, 1986; Pate *et al.*, 1992; McClenny *et al.*, 1991). Summa polished canister의 재질은 SS (stainless steel)이며, 내부는 Ni/Cr 산화물로 코팅되어 유입시료중 VOCs 물질의 내부 부착에 대한 영향을 최소화시키고 있다. 그러나 Summa polished canister는 VOCs 물질 중 극성 성분의 수분 영향과 H₂S, mercaptan류 등 반응성 화합물들은 안정성 차원에서 다소 단점을 가지고 있었다.

Table 1. Comparison of VOCs stability by canister types.

Canister type	Surface	Stability		
		Non-Polar	Polar	Reactive (H ₂ S, Mercaptans, etc)
Aluminum canister	Passivate or Unpassivate	Poor	Poor	-
SUMMA Polished canister.	Ni/CrOx	Good	Relative humidity dependent	Poor
SILONITE canister	Fused silica	Good	Good	Good

1990년 후반 Restek사(US, Bellefonte)는 이러한 결점을 보완한 Silicocan canister를 제조하였다. Silicocan canister 재질 또한 Summa canister와 같이 SS이며, 내면과 밸브는 fused silica로 코팅되어 있다. 지금까지 Silicocan canister와 관련한 연구사례는 그리 많지 않지만, 국내에서는 전선주 등(1999)이 휘발성유기황화합물(volatile organic sulfur compounds, VOSC) 성분에 있어서는 Summa canister에 비해 안정성이 좋은 것으로 평가하고 있다. 참고로 현재 US EPA (1999)에서는 6개사(BRC/Rasmussen, Meriter, Restek, Scientific Instrumentation Specialists,

Graseby, XonTech Inc.)에서 제조되는 canister만을 인증하고 있다.

Canister는 흡착법에 비해 다음과 같이 다양한 장점을 지니고 있다; (1) 장시간에 걸친 대기시료 채취가 용이하고, (2) 저장과 운반이 쉬우며, (3) 여러 개의 분석 시스템에 의한 반복 분석이 가능할 만큼 채취량이 충분하고, (4) 4주 이상 장기 보관할 수 있는 안정성을 갖고 있다(USEPA, 1999; Brymer *et al.*, 1996; Kelly *et al.*, 1995; Pate *et al.*, 1992; Oliver *et al.*, 1986). 그러나 Kelly 등(1995)은 canister 또한 분석 대상성분에 따라 저장성의 변화율에 다소 차이가 있다고 보고하고 있다.

본 연구에서는 canister를 이용하여 일반 대기시료를 채취하였다. 우선, 진공펌프를 사용하여 용기내 압력을 5 mmHg 이하인 진공상태로 만든 후, 밸브로 잠그기 때문에 밸브만 열면 바로 대기시료를 대기압 상태로 채울 수 있다. 또한 유속조절기를 사용함으로써 시료 채취시간을 1시간부터 1주일까지 다양

한 유량으로 시료를 채취할 수 있으며, 조절기는 완제품으로 시판되고 있고, 조절기 앞에는 필터가 부착되어 있어 일차적으로 입자상물질을 걸러주기 때문에 분진에 대한 오염영향은 거의 없다. 본 실험에 사용된 canister는 미국 Restek사의 Silicocan으로서 용량은 6 l이며, 재질은 SS로 내면과 밸브는 VOCs 성분 흡착을 방지하기 위해 비활성 silica로 코팅되어 있다.

2.3 실험장비

실험에 사용된 GC/MSD의 사양 및 분석조건은 표 2, 전체적인 실험 절차는 그림 3과 같다. 세척장치(cleaning system)은 canister를 약 100°C까지 올릴 수 있도록 heating band를 부착한 후 세척하였다. 세척장치는 canister 내부에 수분과 순수 질소가스(99.999%)로 채우는 충전단계와 canister내의 공기를 진공상태까지 흡입하는 진공단계로 구성되어 있으며, 이러한 충전과 진공단계를 3 cycle 반복하도록

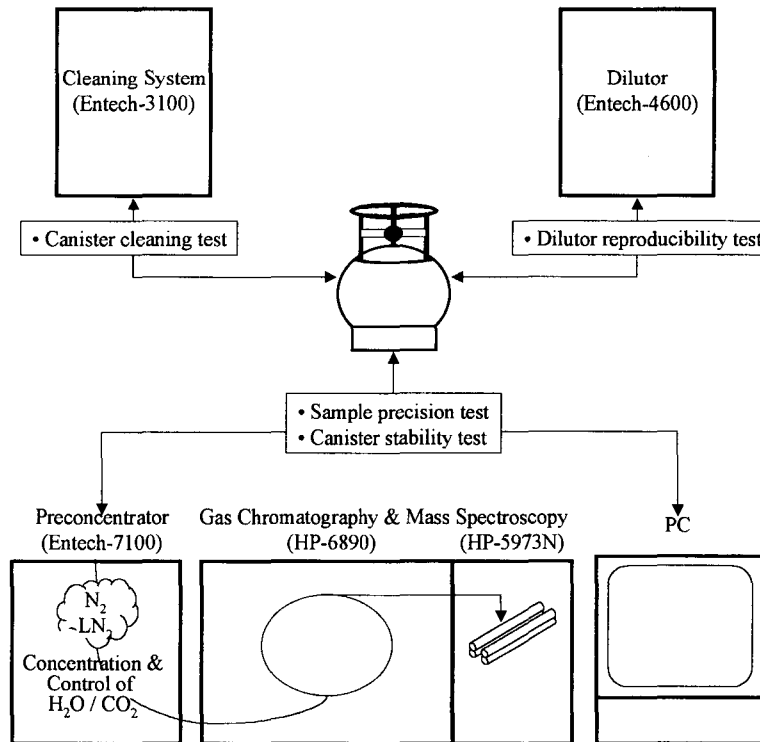


Fig. 3. A schematic of experimental procedure.

Table 2. A summary of instrumental and analytical conditions of GC/MSD used in this study.

Instrument	Instrumental model and conditions
Preconcentrator	Entech, 7100 • Module 1 : Tenex & glass bead trap (cryo : -150°C, dsorb : 20°C) • Module 2 : Tenex trap (cryo : -10°C, dsorb : 180°C) • Focuser : (cryo : -160°C, dsorb : 80°C)
Diluter	Entech, 4600
Cleaning system	Entech, 3100
GC/MSD	HP-6890 / HP-5973N • Column : HP-1 capillary column (60 m × 0.32 mm × 5 μm) • Column temp : 40°C (5 min)→70°C (5 min)→150°C (5 min)→200°C (5 min)→220°C (5 min) • Ramp rate : 5°C/min to 200°C, 10°C/min to 220°C • Column flow : 1 ml/min • MS ion source temp : 230°C • MS scan range : 45 ~ 350 amu

설계되어 있다. 이런 세척과정을 통해 canister내에 잔존하는 다른 오염물질을 제거할 수 있다.

표준가스물질은 희석기(diluter)를 통하여 희석한 후 이미 세척된 canister에 채취된다. 이렇게 채취된 canister는 전처리 농축기(preconcentrator)에 연결되어 있다. 전처리 장치는 microscale purge & trap법을 거치면서 수분과 이산화탄소를 제거하며, 동시에 일반 대기 중에 존재하는 저농도의 시료물질을 저온 농축한다. 저온 농축장치는 2개의 trap과 1개의 focuser로 이루어져 있으며, 시료를 -150°C의 trap 1에 통과시켜 응축한 다음, N₂, O₂, 및 Ar은 trap 밖으로 배출시켜 제거한다. 이후 trap 1을 20°C로 가열하여 농축시료를 휘발시켜 -10°C인 trap 2에 흡착시키고, 한편 휘발성이 작은 수분의 전이는 억제시킨다. 시료를 trap 2에서 재농축한 후 다시 180°C로 가열하여 시료를 탈착시키고 -160°C를 유지하는 focuser로 전이시킨다. 이후 focuser를 80°C까지 가열하여 GC column으로 시료가 주입하도록 구성되어 있다. 그림 2는 이러한 전반적인 분석과정을 나타내고 있다.

2. 4 실험방법 및 절차

본 연구에서 정도관리(QC) 실험은 크게 세부분으로

Table 3. Results of canister blank test.

Compounds	5 ppbv (1st)		10 ppbv (1st)		10 ppbv (2nd)	
	response	conc.	response	conc.	response	conc.
Freon 12	ND	-	ND	ND	ND	-
Freon 11	ND	-	ND	ND	ND	-
Methylene chloride	ND	-	ND	ND	ND	-
Freon 113	ND	-	ND	ND	ND	-
1, 1-Dichloroethane	ND	-	ND	ND	ND	-
cis-1, 2-Dichloroethylene	ND	-	ND	ND	ND	-
Chloroform	ND	-	ND	ND	ND	-
1,2-Dichloroethane	ND	-	ND	ND	ND	-
Methyl chloroform	ND	-	ND	ND	ND	-
Benzene	9,890	0.007	34,867	11,792	0.008	-
Carbon tetrachloride	ND	-	ND	ND	ND	-
1, 2-Dichloropropane	ND	-	ND	ND	ND	-
Trichloroethylene	ND	-	3,434	1,044	0.002	-
cis-1, 3-Dichloropropene	ND	-	ND	ND	ND	-
trans-1, 3-Dichloropropene	ND	-	ND	ND	ND	-
1, 1, 2-Trichloroethane	ND	-	ND	ND	ND	-
Toluene	ND	-	16,731	5,805	0.004	-
1, 2-Dibromoethane	ND	-	ND	ND	ND	-
Tetrachloroethylene	ND	-	7,046	2,381	0.003	-
Chlorobenzene	ND	-	ND	ND	ND	-
Ethylbenzene	ND	-	ND	ND	ND	-
m, p-Xylene	ND	-	ND	ND	ND	-
Styrene	ND	-	ND	ND	ND	-
o-Xylene	ND	-	ND	ND	ND	-
1, 3, 5-Trimethylbenzene	ND	-	ND	ND	ND	-
m-Dichlorobenzene	ND	-	ND	ND	ND	-
o-Dichlorobenzene	ND	-	ND	ND	ND	-
p-Dichlorobenzene	ND	-	ND	ND	ND	-
Hexachlorobutadiene	ND	-	ND	ND	ND	-

로 나뉘어 진행되었다. 첫째, canister의 공시험(blank test) 과정으로서, 대기환경 중에 일반적으로 존재하는 수준에 근접한 5, 10 ppb의 표준가스물질을 제조한 후, 1회(3 cycle), 2회(6 cycle)에 걸쳐 세척하고 GC/MSD로 분석하여 잔존하는 VOCs 물질의 농도 수준을 평가하였다. 둘째, 희석기의 재현성(reproducibility) 평가과정으로서 희석기에서 임의의 농도로 조제된 동일농도의 VOCs 시료를 5개의 canister로 채취한 후, GC/MSD로 분석하여 표준편차(SD)와 상대표준편차(% RSD)를 평가하였다. 셋째, 전처리 농축장치와 GC/MSD의 재현성을 평가하는 과정으로서 표준가스물질의 두가지 농도(1, 10 ppbv)와 일반 대기환경 시료(도로변, 주유소, 세탁소)를 대상으로 시료를 채취한 후 각각의 canister를 5회씩 분석

하여 표준편차(SD)와 상대표준편차(% RSD), 기기 검출한계 (instrumental detection limits, 이하 IDL) 등을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Canister의 공시험 평가

Canister의 공시험 (blank test)은 용기의 재사용으로 인해 용기 내부의 잔존하는 VOCs의 존재여부가 농도를 결정할 때 오차를 유발할 수 있으므로, 이를 감안하여 세척횟수를 결정하기 위한 실험이다. 나광

삼 등(1998)과 이영재(2001)의 연구결과에 의하면, 우리나라 일반대기 중에 존재하는 VOCs물질(TO-14)의 농도범위는 도시지역(서울, 광주)과 산업지역(여천공단, 울산)에 관계없이 대부분 10 ppbv 내로 조사되고 있다. 본 연구에서는 이에 근거하여 TO-14 표준가스물질을 희석기에서 5 ppbv와 10 ppbv 농도로 제조하여 canister에 주입한 후 만 24시간이 경과한 다음 세척을 순차적으로 1회(3 cycle), 2회(6 cycle) 각각 실시하여 만족할 만한 농도수준이 될 때까지 실험하였다. 표 3은 GC/MSD로 분석한 공시험 결과를 나타낸 것이다.

세척 실험시 canister 내부는 고순도 질소가스

Table 4. A summary of reproducibility test for a diluter investigated in this study.

(Unit : ppbv)

Compounds	Replicate analysis No.					Mean	S.D.	IDL ¹⁾	%RSD ²⁾
	1	2	3	4	5				
Freon 12	1.426	1.383	1.378	1.386	1.388	1.392	0.017	0.056	1.25
Methyl chloride	1.606	1.692	1.531	1.608	1.487	1.585	0.071	0.234	4.47
Freon 114	1.415	1.732	1.775	1.862	1.802	1.717	0.157	0.518	9.12
Vinyl chloride	1.606	1.584	1.534	1.561	1.528	1.563	0.029	0.096	1.90
Freon 11	1.219	1.165	1.149	1.165	1.088	1.157	0.042	0.139	3.63
Methyl chloride	1.220	1.162	1.183	1.183	1.120	1.174	0.033	0.108	2.80
Freon 113	1.307	1.285	1.240	1.196	1.183	1.242	0.049	0.162	3.91
1, 1-Dichloroethane	1.180	1.227	1.160	1.156	1.175	1.180	0.025	0.083	2.14
cis-1, 2-Dichloroethylene	1.316	1.227	1.371	1.287	1.324	1.305	0.047	0.155	3.63
Chloroform	1.263	1.173	1.216	1.134	1.176	1.192	0.044	0.145	3.67
1, 2-Dichloroethane	1.142	1.090	1.127	1.123	1.114	1.119	0.017	0.056	1.53
Methyl chloroform	1.199	1.114	1.193	1.097	1.146	1.150	0.041	0.135	3.56
Benzene	1.180	1.061	1.165	1.071	1.114	1.118	0.048	0.158	4.28
Carbon tetrachloride	1.203	1.129	1.150	1.058	1.087	1.125	0.050	0.165	4.45
1, 2-Dichloropropane	1.228	1.052	1.278	1.207	1.220	1.197	0.077	0.254	6.40
Trichloroethylene	1.298	1.211	1.331	1.233	1.274	1.269	0.043	0.142	3.41
cis-1, 3-Dichloropropene	1.310	1.237	1.331	1.250	1.296	1.285	0.036	0.119	2.77
trans-1, 3-Dichloropropene	1.586	1.554	1.647	1.526	1.578	1.575	0.040	0.132	2.54
1, 1, 2-Trichloroethane	1.283	1.283	1.404	1.296	1.390	1.331	0.054	0.178	4.05
Toluene	1.295	1.192	1.333	1.210	1.288	1.263	0.054	0.178	4.25
1, 2-Dibromoethane	1.297	1.269	1.281	1.259	1.286	1.278	0.013	0.043	1.03
Tetrachloroethylene	1.392	1.260	1.358	1.248	1.297	1.311	0.056	0.185	4.25
Chlorobenzene	1.284	1.339	1.365	1.304	1.334	1.325	0.028	0.092	2.13
Ethylbenzene	1.141	1.181	1.225	1.087	1.196	1.166	0.048	0.158	4.11
m, p-Xylene	1.183	1.264	1.285	1.175	1.282	1.238	0.049	0.162	3.93
Styrene	1.258	1.321	1.331	1.216	1.367	1.299	0.054	0.178	4.19
o-Xylene	1.190	1.227	1.237	1.180	1.234	1.214	0.024	0.079	1.98
1, 3, 5-Trimethylbenzene	1.386	1.500	1.433	1.383	1.472	1.435	0.046	0.152	3.22
1, 2, 4-Trimethylbenzene	1.460	1.458	1.473	1.432	1.469	1.458	0.014	0.046	0.97
m-Dichlorobenzene	1.425	1.436	1.468	1.251	1.459	1.408	0.080	0.264	5.68
o-Dichlorobenzene	1.423	1.480	1.562	1.382	1.490	1.467	0.061	0.201	4.17
p-Dichlorobenzene	1.437	1.486	1.525	1.337	1.473	1.452	0.064	0.211	4.41

¹⁾IDL : instrumental detection limit

²⁾RSD: relative standard deviation

(99.999%)를 HC carbon trap을 통과한 후 주입시켰다. US EPA의 TO-14 방법에서는 canister를 재사용할 경우, 세척을 거친 후 수분이 zero이고, 대상 VOCs 성분을 포함하지 않은 공기를 100% 채웠을 때, 대상 VOCs 검출이 0.2 ppbv 이내일 것을 권장하고 있다(USEPA, 1999; 1997). 본 canister 공시험 결과, 표준가스 5 ppbv 농도에서는 단 1회 세척으로 대부분의 분석 대상 VOCs 성분들은 불검출(non-detectable, ND)로 나타났다. 단지 benzene 성분만이 미량으로 검출되었는데, 그 농도수준은 0.007 ppbv로서 GC/MSD에서 불검출로 처리되는 수준이었다. 또한 표준가스 10 ppbv 농도에서는 1회 세척할 때 benzene, toluene, tetrachloroethylene 및 trichloroethylene 성분들이 검출되었으나, 2회 세척할 때에는 검출반응값이 현저하게 감소되어 이러한 농도 역시 GC/MSD에서 불검출로 처리할 수 있을 정도로 매우 낮은 수준이었다. 따라서 일반 대기환경 중에서 VOCs 물질이 미량으로 존재하기 때문에 VOCs의 농도가 10 ppbv 이상인 경우 2회 정도의 세척이나, 또는 최종 저압을 얼마로 유지하느냐에 따라 1회로도 가능할 것으로 사료된다.

3.2 희석기의 재현성 평가

희석기(diluter)의 재현성 평가실험에 사용한 희

석가스는 고순도의 질소가스이며, HC carbon trap과 indicating oxygen trap을 거친 후 희석기에서 최소 15분 이상 안정화시킨 후 canister로 유입시켰다. 희석기의 재현성 평가는 희석기를 통하여 제조되는 TO-14 표준가스물질의 일관성을 표준편차(SD)와 상대표준편차(RSD)로 평가하였다. 본 실험을 위해 TO-14 표준가스 1 ppbv 농도는 깨끗이 세척한 5개의 canister에 같은 양(25 psi)을 주입시키고, 만 24시간 동안 canister에서 안정화시킨 후, 각 canister내 VOCs를 GC/MSD로 분석하였다.

표 4는 각 VOCs에 대한 희석기의 재현성을 평가한 것이며, 그림 4는 5개 canister를 GC/MSD, SIM mode로 분석한 결과를 도식한 것이다. 그림에서와 같이 실험결과는 거의 동일한 반응값을 보이고 있다. US EPA TO-14 방법에서는 1 ppbv 시료의 경우 상대 표준편차가 5% 이내일 것을 권장하고 있다(USEPA, 1999, 1997). 본 실험에서도 일부 성분을 제외하고, 대부분의 성분들에서 5% 이내의 양호한 값을 보였다. RSD 백분율 값이 5%를 다소 상회한 물질로는 vinyl chloride, trichloroethylene, m-dichlorobenzene 등의 성분으로서 RSD가 각각 9.12, 6.40, 5.18%로 나타났다. 그러나 이러한 성분들도 US EPA (1997, 1999)의 보고에 의하면, relative abundance가 15% 이내이며, vinyl chloride와 methylene chloride의 경

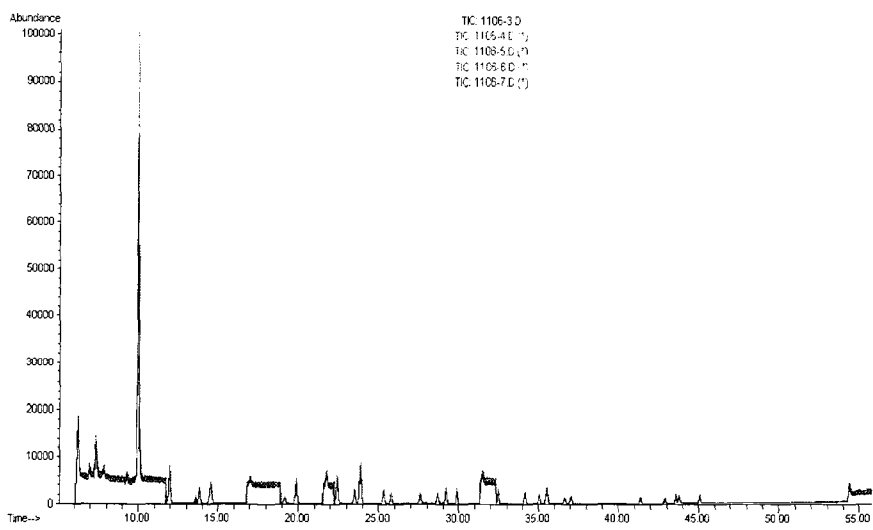


Fig. 4. An overlay of diluter experiments.

우 25% 이내로 규정하고 있다. 따라서 본 실험에서 분석대상 모든 VOCs 성분들은 US EPA 규정을 만족시키고 있다.

3.3 전처리 농축기와 GC/MSD의 반복 정밀성 평가

GC/MSD 반복 정밀성 평가는 표준가스물질 두 가지 농도(1, 10 ppbv)와 일반 대기환경 시료(도로변, 주유소, 세탁소)를 채취하여 수행하였다. 각 canister내 VOCs 물질을 5회씩 반복 분석하여 GC/MSD 재현성을 표준편차(SD)와 상대표준편차(RSD)로 평가하였다. 표 5는 표준가스물질의 실험결과를 나타낸 것이다.

검출저한계(lower detection limits, 이하 LDL)는 기기검출한계(IDL)와 방법론적 검출한계(method

detection limits, 이하 MDL)의 두 가지로 구분할 수 있다. 본 실험에서는 보유장비의 한계 때문에 MDL은 평가하지 못했으며, IDL만을 검토하였다. IDL은 통상적으로 GC 크로마토그램상의 신호/잡음비(signal to noise ratio, 이하 S/N 비)를 기준으로 표현되고 평가되는데, 백성옥 등(1999)은 S/N 비로 3을 적용하였고, Brymer 등(1996)은 3.3으로 표현한 바 있다. IDL에 의한 검출한계 추정은 분석 대상자의 주관적 판단과 GC 운전조건 및 검지기의 감도에 따라 변할 수 있으므로 그 자체로는 절대적이라 할 수 없으나 상대적인 의미가 크다. 본 연구에서는 IDL을 S/N 비 3.3을 적용하여 추정하였다. 한편, US EPA(1990)에 의하면, MDL은 99%의 신뢰도를 가지며 분석대상물질의 최저농도가 zero 값과 비교하여 다르다고 보고할 수 있는 수준으로 정의된다.

Table 5. Computation of precision in terms of RSD.

Compounds	1 ppbv				10 ppbv (Unit: response)				
	Mean (n=5)		S.D.	%RSD	IDL		Mean (n=5)	S.D.	%RSD
	ppbv	response			ppbv	ng/m ³			
Freon 12	1.119	2,482,146	0.019	3.48	0.0627	338	19,808,093	909,861	4.59
Freon 11	0.888	2,553,735	0.017	3.11	0.0561	344	21,778,805	1,144,680	5.26
Methylene chloride	1.130	730,820	0.022	2.53	0.0726	275	6,063,756	305,952	5.05
Freon 113	0.961	1,883,484	0.025	3.97	0.0825	690	17,161,425	963,631	5.62
1,1-Dichloroethane	0.871	1,237,748	0.011	1.44	0.0363	160	11,359,865	623,672	5.49
cis-1,2-Dichloroethylene	1.151	781,158	0.029	3.44	0.0957	414	7,823,787	431,325	5.51
Chloroform	1.178	1,631,131	0.019	2.58	0.0627	334	14,949,687	802,944	5.37
1,2-Dichloroethane	1.363	936,541	0.028	1.65	0.0924	408	9,300,423	486,598	5.23
Methyl chloroform	1.003	2,023,540	0.014	2.23	0.0462	275	17,648,886	910,421	5.16
Benzene	0.880	1,839,528	0.007	1.40	0.0231	81	20,390,687	1,047,677	5.14
Carbon tetrachloride	1.049	2,151,057	0.025	3.39	0.0825	567	19,534,075	1,095,731	5.61
1,2-Dichloropropane	1.079	649,264	0.016	2.29	0.0529	267	6,398,101	322,038	5.03
Trichloroethylene	0.726	1,002,594	0.003	0.54	0.0099	58	11,697,359	542,003	4.63
cis-1,3-Dichloropropene	1.160	800,693	0.026	3.69	0.0858	425	9,810,577	481,301	4.91
trans-1,3-Dichloropropene	0.993	749,056	0.036	4.85	0.1188	589	8,897,503	356,108	4.00
1,1,2-Trichloroethane	1.168	856,080	0.019	2.48	0.0627	373	8,380,905	467,968	5.58
Toluene	1.042	2,158,068	0.025	3.88	0.0825	339	25,289,994	1,164,751	4.61
1,2-Dibromoethane	0.693	1,032,191	0.008	1.69	0.0264	221	11,822,017	604,170	5.11
Tetrachloroethylene	0.697	1,440,772	0.008	2.07	0.0264	195	17,365,275	834,068	4.80
Chlorobenzene	0.787	1,640,638	0.009	1.98	0.0297	149	19,235,698	916,282	4.76
Ethylbenzene	0.794	2,171,653	0.032	5.63	0.1056	501	30,494,471	1,394,265	4.57
m,p-Xylene	0.782	3,490,688	0.026	5.29	0.0858	407	48,426,843	2,313,213	4.78
Styrene	0.680	852,707	0.020	5.81	0.0660	307	15,247,011	732,548	4.80
o-Xylene	0.838	1,587,815	0.021	5.51	0.0693	328	22,056,437	906,214	4.11
1,3,5-Trimethylbenzene	0.582	1,274,073	0.021	6.45	0.0693	372	21,253,473	959,241	4.51
m-Dichlorobenzene	0.504	1,212,610	0.028	1.66	0.0924	606	11,831,040	693,047	5.86
o-Dichlorobenzene	1.255	1,211,225	0.022	0.91	0.0726	476	10,981,282	517,573	4.71
p-Dichlorobenzene	1.199	1,178,181	0.013	0.71	0.0429	282	27,236,359	1,368,012	5.02
Hexachlorobutadiene	1.706	1,925,257	0.070	3.97	0.2310	2,690	7,262,861	420,638	5.79

*S.D. : standard deviation **RSD : relative standard deviation ***IDL : instrumental detection limit

MDL 방법은 보통 IDL의 3~5배 정도 되는 저농도 표준물질을 대상으로 7회 이상 반복분석을 수행한 후 각 물질의 측정농도에 대한 표준편차를 이용하여 계산할 수 있다.

US EPA (1999)에서는 일반 대기환경시료의 농도 (0.5~25 ppbv)에서 반복 정밀성은 25% 이내로 규정하고 있다. 본 실험결과 저농도인 1 ppbv에서는 일부 성분 (ethylbenzene, m, p, o-xylene, styrene, 1, 3, 5-TMB)에서 RSD가 5%를 상회하고 있지만, 그 외의 성분에서는 5% 이내를 보이고 있어 반복 정밀성 (replicate precision)은 상당히 우수함을 보였다. 그리고 10 ppbv의 경우에서는 전반적으로 RSD가 4~5% 사이의 수준으로 분석되어 1 ppbv 보다는 다소 불안정함을 보였다. 또한 US EPA (1999)에서는 IDL 수준은 0.5 ppbv 이내로 규정하고 있는데, 표준가스 1 ppbv의 경우, trichloroethylene 성분은 IDL값이

0.0099 ppbv (0.348 ng) 로서 가장 좋은 감도를 나타냈으며, BTX를 포함한 대부분의 성분은 0.0231~0.01188 ppbv (0.5~3 ng) 수준의 검출한계를 보인데, 반해 hexachlorobutadiene 성분만 0.2310 ppbv (16 ng)으로 감도가 가장 좋지 않았으나 국내·외 다른 연구 (백성옥 등, 1999; Oliver *et al.*, 1996)들에 비해서는 양호한 감도를 나타냈다. 따라서 본 실험에 사용한 전처리 농축기와 GC/MSD의 반복 정밀성은 우수한 것으로 보이며, canister를 여러 차례 반복 분석할 필요가 없을 것으로 판단되었다.

표 6은 실제 일반 대기시료 중 VOCs 배출원인 도로변, 세탁소, 주유소를 대상으로 분석 재현성을 평가한 것이다. 일반 대기환경 시료는 분석 가능한 VOCs 성분 대부분에서 표준가스 실험결과 보다 재현성이 좋은 것으로 나타났다. 이는 앞에서 언급한 표준가스물질에 대한 분석결과처럼 고농도 보다는

Table 6. Comparison of VOCs concentrations on various sampling sites. (Unit : ppbv)

Compound	Site			Gas-station			Road-way			Laundry
	Mean ± S.D.	%RSD	IDL	Mean ± S.D.	%RSD	IDL	Mean ± S.D.	%RSD	IDL	Mean ± S.D.
Freon 12	0.861 ± 0.010	1.14	0.0330	0.770 ± 0.038	4.88	0.1254	0.880 ± 0.168			
Freon 11	0.396 ± 0.016	4.02	0.0528	0.338 ± 0.016	4.66	0.0528	0.406 ± 0.080			
Methylene chloride	0.383 ± 0.004	1.16	0.0132	0.355 ± 0.003	0.87	0.0099	0.375 ± 0.020			
Freon 113	0.372 ± 0.004	1.08	0.0132	0.355 ± 0.003	0.87	0.0099	0.366 ± 0.014			
1, 1-Dichloroethane	0.272 ± 0.002	0.84	0.0066	-	-	-	-			
cis-1, 2-Dichloroethylene	-	-	-	-	-	-	-			
Chloroform	0.388 ± 0.003	0.13	0.0099	0.366 ± 0.001	0.22	0.0033	0.381 ± 0.007			
1, 2-Dichloroethane	0.472 ± 0.018	1.63	0.0594	0.452 ± 0.005	1.01	0.0165	0.459 ± 0.013			
Methyl chloroform	0.383 ± 0.008	2.04	0.0264	0.366 ± 0.005	1.35	0.0165	0.372 ± 0.018			
Benzene	0.426 ± 0.007	1.57	0.0231	0.399 ± 0.013	3.19	0.0429	0.363 ± 0.038			
Carbon tetrachloride	0.411 ± 0.008	2.06	0.0264	0.383 ± 0.007	1.90	0.0231	0.393 ± 0.030			
1, 2-Dichloropropane	0.332 ± 0.003	0.75	0.0099	-	-	-	0.324 ± 0.005			
Trichloroethylene	0.239 ± 0.002	0.66	0.0066	-	-	-	0.250 ± 0.009			
cis-1, 3-Dichloropropene	-	-	-	-	-	-	-			
trans-1, 3-Dichloropropene	-	-	-	-	-	-	-			
1, 1, 2-Trichloroethane	0.318 ± 0.003	0.87	0.0099	-	-	-	-			
Toluene	0.613 ± 0.012	1.95	0.0396	0.514 ± 0.022	4.28	0.0726	0.782 ± 0.264			
1, 2-Dibromoethane	-	-	-	-	-	-	-			
Tetrachloroethylene	0.233 ± 0.002	0.70	0.0066	-	-	0.0003	0.232 ± 0.006			
Chlorobenzene	0.254 ± 0.002	0.75	0.0066	-	-	-	0.264 ± 0.012			
Ethylbenzene	0.296 ± 0.003	0.86	0.0099	0.279 ± 0.003	1.15	0.0099	0.345 ± 0.054			
m, p-Xylene	0.351 ± 0.003	0.73	0.0099	0.324 ± 0.004	1.31	0.0132	0.635 ± 0.204			
Styrene	0.265 ± 0.002	0.70	0.0066	0.263 ± 0.005	1.78	0.0165	0.264 ± 0.007			
o-Xylene	0.336 ± 0.002	0.60	0.0066	0.301 ± 0.003	0.96	0.0099	1.351 ± 0.578			
1, 3, 5-Trimethylbenzene	0.184 ± 0.001	0.30	0.0033	0.180 ± 0.001	0.66	0.0033	6.441 ± 3.266			
m-Dichlorobenzene	0.017 ± 0.002	11.8	0.0066	-	-	-	0.028 ± 0.005			
o-Dichlorobenzene	0.103 ± 0.005	4.87	0.0165	-	-	-	0.123 ± 0.012			
p-Dichlorobenzene	0.007 ± 0.002	30.3	0.0066	-	-	-	-			
Hexachlorobutadiene	-	-	-	-	-	-	-			

저농도에서 더욱 정밀함을 보이는 것과 같은 맥락으로 생각된다. 다만, 주유소 시료에서 p-dichlorobenzene의 RSD가 30.3%으로 US EPA 권고치를 다소 상회하고 있으나, 다른 성분들에서는 모두 5% 미만으로 반복 정밀성이 매우 높았다. IDL 값도 분석대상 모든 성분에서 EPA 규정인 0.5 ppbv의 범위보다 매우 낮았다. 도로변 시료의 경우에는 RSD가 모든 성분에서 5% 이내였으며, 특히, chloroform 성분은 0.22%로서 가장 우수한 정밀성을 보였다. 또한, 1, 3, 5-trimethylbenzene, freon113, methylchloride 및 o-xylene 성분 순으로 정밀성을 나타냈고, IDL 값도 매우 낮게 조사되어 매우 정밀함을 알 수 있었다. 다만, 세탁소 시료에서는 주유소나 도로변 시료보다 SD가 높았다. 이는 분석 중 tuning의 실수로 인하여 MSD 감도가 변화한 결과로 보인다. 전반적으로 일반 대기환경 시료인 주유소와 도로변 시

료를 분석했을 때 표준가스물질보다 RSD와 IDL이 더욱 낮아져, 상대적으로 반복 정밀성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

3. 4 체류시간의 재현성

GC/MSD SIM-mode의 분석은 체류시간(retention time)과 선택 이온의 상대적 abundance와의 조화에 의해 수행된다. 따라서 체류시간은 컴퓨터에서 크로마토그램의 피크(peak)로 나타나며, VOCs 분석시 특정 성분임을 결정하는 중요한 역할을 한다. US EPA (1999)에서는 양질의 체류시간은 각 물질별로 체류시간 자료집(library retention time)과 비교해 ± 0.10 min 이내, 각 물질의 SD는 0.06 이내로 권장하고 있다. 그러나 컬럼에 따라 보유시간과 크로마토그램의 성분 순서는 바뀔 수 있다.

표 7은 하나의 예로서 회석기의 재현성과 GC/

Table 7. Comparison of retention time for various VOCs determined in this study. (Unit : min)

Compounds	Diluter	Standard gas (1 ppbv)	Standard gas (10 ppbv)	Gas-station
	Mean \pm S.D. (n=5)	Mean \pm S.D. (n=5)	Mean \pm S.D. (n=5)	Mean \pm S.D. (n=5)
Freon 12	6.226 \pm 0.006	6.248 \pm 0.005	6.242 \pm 0.005	6.222 \pm 0.005
Freon 11	11.942 \pm 0.005	12.032 \pm 0.005	12.028 \pm 0.008	11.978 \pm 0.008
Dichloromethane	13.824 \pm 0.006	13.734 \pm 0.006	13.824 \pm 0.005	-
Freon 113	14.530 \pm 0.000	14.650 \pm 0.007	14.642 \pm 0.005	14.604 \pm 0.006
1, 1-Dichloroethane	17.018 \pm 0.005	17.150 \pm 0.007	17.138 \pm 0.008	17.128 \pm 0.005
cis-1, 2-Dichloroethylene	19.164 \pm 0.006	19.298 \pm 0.005	19.282 \pm 0.005	19.268 \pm 0.013
Chloroform	19.866 \pm 0.006	19.996 \pm 0.006	19.986 \pm 0.006	19.982 \pm 0.005
1, 2-Dichloroethane	21.740 \pm 0.000	21.872 \pm 0.005	21.858 \pm 0.008	21.848 \pm 0.005
Methyl chloroform	22.418 \pm 0.005	22.552 \pm 0.005	22.546 \pm 0.006	22.528 \pm 0.005
Benzene	23.504 \pm 0.006	23.998 \pm 0.005	23.992 \pm 0.005	23.968 \pm 0.005
Carbon tetrachloride	23.862 \pm 0.005	23.998 \pm 0.005	23.992 \pm 0.005	23.968 \pm 0.005
1, 2-Dichloropropane	25.312 \pm 0.005	25.440 \pm 0.000	25.432 \pm 0.005	25.416 \pm 0.006
Trichloroethylene	25.778 \pm 0.005	25.922 \pm 0.005	25.910 \pm 0.000	25.890 \pm 0.000
cis-1, 3-Dichloropropene	27.580 \pm 0.007	27.704 \pm 0.006	27.700 \pm 0.000	27.680 \pm 0.000
trans-1, 3-Dichloropropene	28.656 \pm 0.006	28.780 \pm 0.000	28.772 \pm 0.005	-
1, 1, 2-Trichloroethane	29.176 \pm 0.006	29.300 \pm 0.000	29.292 \pm 0.005	29.276 \pm 0.006
Toluene	29.884 \pm 0.006	30.018 \pm 0.005	30.010 \pm 0.000	29.990 \pm 0.000
1, 2-Dibromoethane	31.482 \pm 0.005	31.612 \pm 0.005	31.610 \pm 0.000	31.590 \pm 0.000
Tetrachloroethylene	32.458 \pm 0.005	32.602 \pm 0.005	32.596 \pm 0.006	32.572 \pm 0.005
Chlorobenzene	34.150 \pm 0.007	34.300 \pm 0.000	34.296 \pm 0.006	34.270 \pm 0.000
Ethylbenzene	35.050 \pm 0.000	35.210 \pm 0.000	35.202 \pm 0.005	35.170 \pm 0.000
m,p-Xylene	35.528 \pm 0.005	35.690 \pm 0.000	35.682 \pm 0.005	35.628 \pm 0.005
Styrene	36.662 \pm 0.005	36.838 \pm 0.005	36.832 \pm 0.005	36.798 \pm 0.005
o-Xylene	37.064 \pm 0.009	37.238 \pm 0.005	37.232 \pm 0.005	37.198 \pm 0.005
1, 3, 5-Trimethylbenzene	41.376 \pm 0.011	41.534 \pm 0.006	41.530 \pm 0.000	41.404 \pm 0.122
m-Dichlorobenzene	43.572 \pm 0.005	43.708 \pm 0.005	43.708 \pm 0.006	43.704 \pm 0.009
o-Dichlorobenzene	43.790 \pm 0.000	43.734 \pm 0.000	43.734 \pm 0.000	43.734 \pm 0.098
p-Dichlorobenzene	45.080 \pm 0.007	45.230 \pm 0.000	45.226 \pm 0.006	45.196 \pm 0.006
Hexachlorobutadiene	54.530 \pm 0.005	54.530 \pm 0.005	54.530 \pm 0.000	54.530 \pm 0.005

MSD에서의 표준가스물질 (1, 10 ppbv)의 반복정밀성을 제시하였다. 희석기를 이용한 재현성 실험결과, 체류시간에 대한 SD는 1, 3, 5-trimethylbenzene의 경우 0.0114으로 감도가 다소 떨어지는 것을 볼 수 있었고, 그 밖의 모든 분석가능 성분에서는 0.01 이내였다. 또한, GC/MSD 실험에서도 모든 성분에서 체류시간의 SD가 0.01 이내로 나타났다. 주유소 시료의 재현성 실험의 경우, 보유시간은 희석기 재현성 실험결과와 마찬가지로 1, 3, 5-trimethylbenzene의 SD가 가장 높은 0.1224이었고, o-dichlorobenzene은 0.0984로 나타나 US EPA 권고치를 다소 상회하고 있었으나, 그 밖의 모든 성분들은 0.01이내의 범위에 있었다.

4. 결 론

본 연구는 canister와 GC/MSD를 이용하여 일반 대기환경 시료 중 VOCs 물질의 분석에 가장 중요한 정도관리(QC)에 대해 집중적 연구를 수행하였다. 본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

Canister 공시험 결과 5 ppbv 이하의 저농도에서는 단 1회(3 cycle)의 세척으로도 기기분석에서 불검출로 판정될 정도의 저농도를 확인 할 수 있었다. 그러나 10 ppbv 이상의 고농도에서는 2회 정도의 세척이나, 세척조건에 따라 1회 세척으로도 가능할 것으로 판단된다. 희석기의 재현성 실험결과, 표준가스 시료의 모든 성분에서 상대표준편차(RSD)가 5% 범위이내의 일정한 농도로 희석되고 있었다. 또한 전처리 농축기와 GC/MSD의 반복정밀성은 RSD가 표준가스물질의 1 ppbv와 10 ppbv 농도에 관계없이 US EPA의 권고치 보다 낮은 우수한 정밀성을 보였다. 그리고 일반 대기환경 시료는 표준물질보다 RSD와 IDL값이 상대적으로 정밀함을 보였다. 또한 크로마토그램 상의 체류시간(retention time)의 안정성은 일부 성분을 제외한 대부분의 VOCs들이 US EPA의 권고치 이내의 수준인 것으로 나타났다.

위와 같이 정도관리 실험결과, 본 실험에 사용된 세척장치, 희석기, 전처리 농축기 및 GC/MSD는 전반적으로 분석방법의 재현성과 정밀성 등에 있어 만족할 만한 수준으로 나타났으며, 향후 canister와 GC/MSD를 이용하여 일반 대기환경 농도수준의

VOCs를 측정·분석할 때 신뢰성 있는 자료산출과 함께 정확한 평가가 가능할 것으로 판단되었다.

사 사

본 연구는 환경부 지정 전남지역환경기술개발센터(JETeC) 사업(2001년)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 김용표, 이종훈, 진현철, 문길주(1997) 여천공단 대기 중의 입자상 및 기체상 이온성분과 유기화합물의 농도, 한국대기보전학회지, 13(4), 269-284.
- 나광삼, 김용표, 진현철, 문길주(1998) 울산대기 중의 입자상, 기체상 물질의 수용성 이온성분과 휘발성 유기화합물의 농도, 한국대기보전학회지, 14(4), 281-292.
- 백성욱, 황승만, 박상곤, 전선주, 김병주, 허귀석(1999) 흡착포집 및 열탈착/GC 분석에 의한 공기중 휘발성 유기화합물의 측정방법론 평가, 한국대기환경학회지, 15(2), 121-138.
- 이영재(2001) 광주지역 대기중 휘발성유기화합물의 농도 및 배출원 특성에 관한 연구, 박사학위논문.
- 전선주, 허귀석(1999) Canister와 Tedler-bag 시료채집법을 이용한 대기 중의 휘발성유기화합물의 측정, 한국대기환경학회지, 15(4), 417-428.
- 전준민, 허 당, 방혜진, 최원욱, 김동술(2000) Canister와 GC/MS를 이용한 대기 중 VOC 분석을 위한 QA/QC, 한국대기환경학회 추계학술대회논문집, 85-86.
- Brymer, D.A., L.D. Ogle, C.J. Jones, and D.L. Lewis(1996) Viability of using SUMMA polished canisters for the collection and storage of parts per billion by volume level volatile organics, Environ. Sci. Technol., 30(1), 188-195.
- Derwent, R.G. et al.(1996) Analysis and interpretation of continuous hourly monitoring data for 26 C₂-C₈ hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996, Atmos. Environ., 34, 297-312.
- Gholson, A.R., R.K.M. Jayanty, and J.F. Storm(1990) Evaluation of aluminum canisters for the collection and storage of air toxics, Anal. Chem., 62(17), 1899-1902.

- Kelly, T.J. and M.W. Holdren (1995) Applicability of canisters for sample storage in the determination of hazardous air pollutants, *Atmos. Environ.*, 29(19), 2595-2608.
- McClenny, W.A., J.D. Pleil, G.F. Evans, K.D. Oliver, M.W. Holdren, and W.T. Winberry (1991) Canister-based method for monitoring toxic VOCs in ambient air, *AWMA*, 41(10), 1308-1318.
- Oliver, K.D., J.R. Adams, and Jr. E.H. Daughtrey (1996) Technique for monitoring toxic VOCs in air: Sorbent preconcentration, closed-cycle cooler cryofocusing, and GC/MS analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 30(6), 1939-1945.
- Oliver, K.D., J.D. Pleil, and W.A. McClenny (1986) Sample integrity of trace level volatile organic compounds in ambient air stored in SUMMA polished canisters, *Atmos. Environ.*, 20(7), 1403-1411.
- Pate, B., R.K.M. Jayanty, and M. Peterson (1992) Temporal stability of polar organic compounds in stainless steel canister, *AWMA*, 42(4), 460-462.
- USEPA (1990) Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Code of Federal Regulations, Part 136, Appendix B, 537.
- USEPA (1997) Compendium Method TO-17-Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air using Active Sampling onto Sorbent Tubes, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, 2nd ed., EPA/625/R-96/010b.
- USEPA (1997) Compendium Method TO-14A-Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis by Gas Chromatography, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, 2nd ed., EPA/625/R-96/010b.
- USEPA (1999) Compendium Method TO-15-Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), Compendium Method for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, 2nd ed., EPA/625/R-96/010b.