

# 다이메틸설파이드 가스 인증표준물질 개발 및 안정성 평가

김용두 · 허귀석 · 오상협 · 김병문 · 배현길 · 우진춘\*

한국표준과학연구원, 물질량표준부  
(2005. 9. 21 접수, 2005. 10. 24 승인)

## Development of dimethyl sulfide gas CRM and stability test

Young-Doo Kim, Gwi-Suk Heo, Sang-Hyub Oh, Byoung-Moon Kim,  
Hyun-Kil Bac, and Jin-Chun Woo\*

*Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation, Korea Research Institute of Standards  
and Science(KRISS), Taejon, 305-600, Korea*

(Received September 21, 2005, Accepted October 24, 2005)

**요 약 :** 환경 대기 중에 미량 농도로 존재하는 악취 물질의 측정을 위한 ppm 수준의 다이메틸설파이드 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S) 가스 인증표준물질(CRM)을 개발하였다. 이 표준가스는 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S의 농도 수준이 10 umol/mol이고 질소압력이 1500 psi로서, 알루미늄 실린더에 제조되었고, 3년 동안에 0.2% 수준의 안정성을 보였다. 동시에 제조된 표준가스 실린더 4병의 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S 농도를 가스크로마토그래프-불꽃이온화검출기(GC-FID)로 비교하여 0.4% 수준의 제조 재현성과 0.25%의 중량 및 순도의 표준불확도를 확인하였다. 개발된 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S 표준가스의 인증값은 10 umol/mol 수준이었고, 순도, 혼합, 제조, 분석, 흡착성 및 안정성을 모두 고려하여 결정된 인증값의 상대 확장불확도는 1.1%(95%의 신뢰수준, k=2)이었다.

**Abstract :** A type of dimethyl sulfide gas CRM in the ppb level was developed for the analysis of trace-level odorous gas in environmental atmosphere. The concentration of dimethyl sulfide ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S) was 10 umol/mol level in the cylinder filled with nitrogen, 1500 psi. And the variability of the concentration for 3 years was about 0.1% due to the adsorption or instability of (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S. The gas standards produced simultaneously in 4 bottles and examined by GC-FID were shown with 0.4%, reproducibility of preparation and 0.25%, standard uncertainty due to weighing and purity. The relative expanded uncertainty of 1.1% (95% of confidence level, k=2) was assigned to the certified value of 10 umol/mol level of (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S after quantitative evaluation on the purity, mixing, weighing, analysis, adsorption and stability of dimethyl sulfide gas.

**Key words :** certification of gas CRM, dimethyl sulfide, uncertainty, stability.

### 1. 서 론

대기오염은, 중화학 공업이 발전되고 내연 기관과 같

이 화석 연료를 이용한 기기들의 이용이 점차 늘어나면서, 매우 심각해지고 있는 실정이다. 특히, 최근에는, 국민 개개인의 삶의 질이 강조되고 있기 때문에 인구 증

★ Corresponding author

Phone : +82-(042)0868-5364 Fax : +82-(042)0868-5344

E-mail: jcwoo@kriss.re.kr

가로 인한 생활 악취, 공장 굴뚝에서 배출되는 악취 가스의 분석 기술 그리고 이에 대한 감소 및 제거 기술이 사회적으로 큰 관심의 대상이 되고 있다.<sup>1</sup>

일반적으로, 악취 물질들은 대기 중에 미량으로 존재하며 휘발성과 반응성이 크고, 짧은 시간에 사라지기 때문에 정확한 측정과 배출원 규명이 매우 어렵다. 이러한 악취 물질 중에서 다이메틸설파이드( $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ )는 악취 오염원 관리에 자주 이용되고 있는 대표적인 물질이다.<sup>2</sup> 그러나  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 는 반응성과 흡착성이 커서 일반적인 가스 용기 내에서 안정성이 크게 떨어지기 때문에 정확한 농도 측정이 매우 어려운 것으로 알려져 있다.

본 연구는 환경 대기 중에 미량 농도로 존재하는 악취 물질의 측정을 위한 ppm 수준의  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  가스 인증표준물질(CRM)의 개발에 관한 것이다. 이  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  표준가스는 국제적인 기술 규격(ISO 6142)<sup>3</sup>에 따라 알루미늄 용기에 중량법으로 제조하였다. 제조된 표준 가스에 대해서는 중량법과 가스크로마토그래프-불꽃이온화검출기(GC-FID) 분석 등으로 인증값을 결정하였다. 불확도 평가를 위해서 흡착성과 안정성 그리고 제조 과정의 여러 불확도 요인들을 정량적으로 평가하여 ISO-GUM<sup>4,6</sup>에 따라서 인증값의 확장불확도를 결정하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험 기기 및 조건

제조에 사용된 가스 실린더는 내면이 전해연마 및 특수처리 된 것으로 내면조도가  $0.5 \mu\text{m}$ 인 CIS사(호주)의 6.0 L 알루미늄 용기를 사용하였다. 가스 실린더의 밸브는 부식성가스에 안정한 스텔레스(SUS-316) 재질로서 Hammai사(일본)의 것을 사용하였다. 알루미늄 용기의 내부는 표준가스를 제조하기 전에 Turbo 진공 펌프로 진공 처리하였다.

가스의 질량을 정확하게 측정하기 위하여 Mettler-Toledo사(스위스)의 고정밀 전자저울(모델 PR10003 Comparator, 최대 용량 10 kg, 정밀도 0.001 g)과 화학저울(모델 AT201, 최대 용량 200 g, 정밀도  $10 \mu\text{g}$ )을 사용하였다. 교정에 사용한 분동은 한국표준과학연구원의 질량그룹에서 교정되어 질량의 소급성이 잘 유지된 OIML Class E<sub>2</sub>급의 분동을 사용하였다.

가스의 비교 분석에는 불꽃이온화검출기(FID)가 장착된 가스크로마토그래프(GC-FID) (모델, HP6890, Agilent 사, 미국)를 사용하였다. GC-FID에서 사용된 분리관은 CP-sil 5CB(25 m, 0.53 mm)이고, 분석 조건은 Injection split rate 10.3 mL/min, 분리관 온도 100°C, 검출기 온도

250°C, 주입구 온도 100°C, 운반가스 유량 12.5 mL/min ( $\text{N}_2$  99.9999%)이었다. 그리고 정확한 양의 시료 채취를 위하여 시료 주입부에는 질량유량조절기(Model 5258, Brooks)를 부착하여 200 mL/min 유량을 정밀하게 유지하였고, 6-port 주입밸브와 sample loop(1 mL)를 사용하였다.

### 2.2. 원료 가스의 순도 결정

$(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 은 99.995%의 Aldrich(미국)사 제품을 사용하고, 바탕가스로 사용되는 질소가스는 덕양에너젠(한국)사의 순도 99.9999%의 것을 사용하였다. 성분 가스인  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 의 순도를 확인하기 위한 불순물의 분석에는 GC/FID와 GC/SCD(Sulfur chemi-luminescence detector) 그리고 수분분석기(Karl Fischer Coulometer, 모델 831, Metrohm사)를 각각 사용하였고 바탕가스인 질소의 불순물 분석에는 GC-FID, Precision Gas Mass Spectrometer (모델, MAT271, Finnigan사, 독일), 산소분석기(모델, MK3/Y, OSAKA사, 일본), Precision dew point Hydrometer(모델, DP-30, 스위스)를 각각 이용하였다.

### 2.3. 표준가스의 제조

미량 ppm 수준의  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  표준가스는 고순도의  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  용액과 질소 원료가스의 중량을 측정하여 다음 가스 실린더에 혼합하여 제조하였다. 먼저, 제조에 사용하는 모든 가스 실린더는 가열 테이프를 이용하여 2 일 동안 60°C로 가열하고  $1.0 \times 10^{-6}$  torr 수준의 진공 상태를 유지함으로써 내부 표면의 수분 등의 흡착물을 제거하도록 하였다. 가스 실린더에  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 를 주입하기 위하여 가스용 주사기를 사용하였고, 제조할 농도(10  $\mu\text{mol/mol}$  수준)에 상응하는 용액을 취하고 주사기 바늘 끝에 septum을 끼워 밀봉하였다. 채취된 용액과 주사기의 총 질량을 화학 저울로 측정하고, 진공으로 처리된 표준가스 제조용기에 주입한 다음, 다시 질량을 측정하여 주입된 용액만의 순수 질량을 계산하였다. 표준가스 제조용기에 바탕가스인 질소를 1500 psi까지 채우고, 질소의 양을 확인하기 위하여 고정밀 전자저울을 사용하여 질소를 채우기 전후의 질량을 각각 측정하고 계산하였다. 실린더의 질량을 측정 후 실린더 내부 가스의 혼합을 위하여 가스 실린더를 회전시키며 혼합하였다.

### 2.4. 표준가스의 인증 절차

중량법으로 제조된 표준가스의 농도를 인증하기 위하여, 원료 가스의 순도 및 가스 중량을 각각 측정하

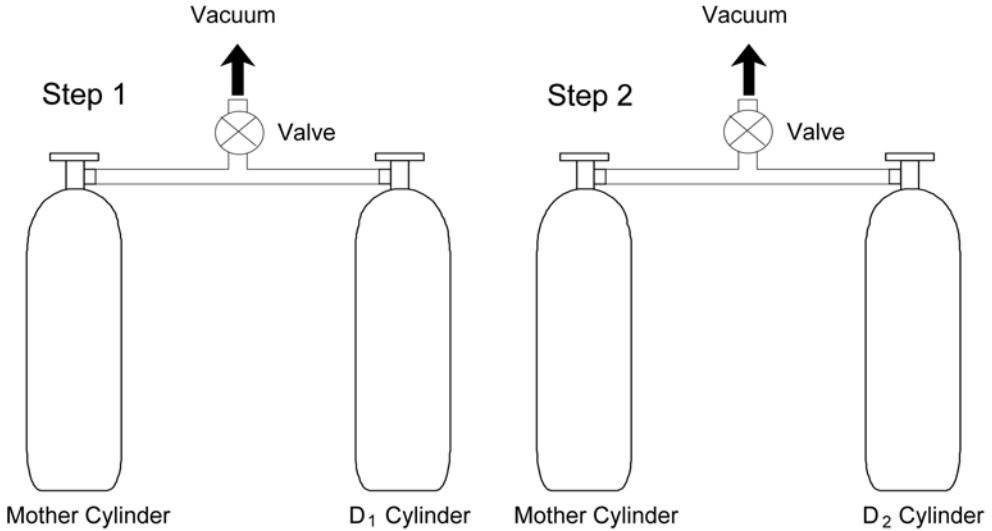


Fig. 1. Test system for adsorption of dimethyl sulfide to aluminum cylinder.

여 인증값을 정하였고, 인증값의 불확도를 결정하기 위하여 각 가스 순도 및 중량값의 요인별 불확도를 확인하였다. 또한, 이들 입력 요인에 간접적으로 영향을 미치는 요인으로서 제조 과정의 재현성, 실린더의 흡착성 그리고 실린더의 장기 안정성에 의한 요인별 불확도를 정량화하기 위하여 별도의 실험을 시행하였다.

제조 과정의 재현성을 확인하기 위해서는 4개의 실린더에 각각 4개의 표준가스를 독립적으로 제조하고, 성분 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S 원소를 비교 분석하여, 이 요인의 불확도를

정량적으로 결정하였다. 실린더의 흡착성을 확인하기 위해서는 제조된 표준가스를 진공 배기된 2개에 실린더에 순차적으로 2번 소분하여(Fig. 1 참조) 각각의 성분 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S 원소를 비교 분석하여, 이 요인의 불확도를 정량적으로 결정하였다. 실린더의 장기 안정성을 확인하기 위해서는 3년 동안에 같은 절차에 따라서 독립적으로 2개의 표준가스를 제조하고, 각각의 성분 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S 원소를 비교 분석하여, 이 요인의 불확도를 정량적으로 결정하였다.

최종적으로, 표준 가스 인증값의 확장불확도는 정량

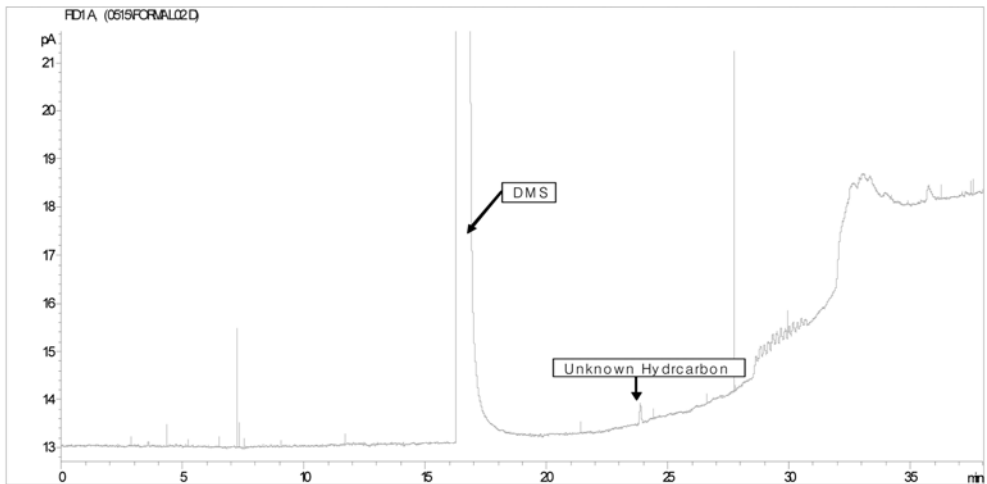


Fig. 2. A chromatogram for the purity evaluation of dimethyl sulfide(GC-FID, Column, Rtx-PLOTQ; Oven, 150 °C, 5 min and 5/min-250°C, 20 min; Split ratio, 50:1; Injection vol, 0.5 µL; Inlet temp., 200°C; Column flow, 7 mL.)

화된 요인별 불확도를 ISO-GUM에 따라서 합성하여 95% 신뢰수준으로 결정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 원료가스의 순도 평가

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S 용액 속의 불순물은 여러 가지 탄화수소와 유기 황화물 그리고 수분으로 예상하였으며, GC-FID에 의해 정성적으로 얻은 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S의 불순물 chromatogram은 Fig. 2와 같았다. GC-FID 및 GC-SCD를 이용하여 메탄, 총탄화수소와 기타 총 유기 황화물을 가능한 최대 농도의 값과 분석하한의 값으로 결정하였고, 수분은 Karl Fischer Coulometer를 이용하여 직접 측정하였다. 평가된 불순물의 분석 결과와 표준불확도를 Table 1에 정리하였다. 최종적으로 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S의 순도를 99.992%mol/mol, 그리고 합성표준불확도를 0.004%mol/mol로 결정하였다.

바탕가스로 사용하는 원료가스인 질소 중에 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub>, Ar, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, 탄화수소, 수분, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O

가 주요 불순물로 예상되었다. 이들을 각각 GC-FID, Precision Gas Mass Spectrometer, 산소분석기, Precision dew point Hydrometer를 사용하여 분석하고, 가능한 최대 농도의 값과 분석 하한의 값을 적용하여 불순물 농도를 결정한 다음, Table 2에 정리하였다. 최종적으로, 질소의 순도를 99.9998%mol/mol, 합성표준불확도를 0.00006%mol/mol로 결정하였다.

#### 3.2. 표준가스의 제조 및 제조 불확도 평가

미량 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S의 제조농도를 구하기 위하여 원료 가스 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)의 순도와 성분 원소의 중량 자료를 이용하여 다음 식으로부터 제조 농도를 결정하였다.

$$C_s^0 = \frac{f_s \cdot m_s / M_s}{f_s \cdot m_s / M_s + m_n / M_n}$$

여기서,  $C_s^0$ 은 중량법으로 제조된 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S의 농도,  $f_s$ 는 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S의 순도,  $m_s$ 는 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S의 분자량,  $M_n$ 는 질소의 질량,  $m_n$ 는 질소의 분자량이다. 이와 같이 제조한 4 개 실린더에 대한 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S의 제조 농도를 Table 3에 각각

Table 1. Purity of dimethyl sulfide

| Component                         | Concentration Determined (μmol/mol) | Maximum Concentration (μmol/mol) | Standard uncertainty (μmol/mol) | Analysis Method         |
|-----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| CH <sub>4</sub>                   | <1*                                 | 0.5                              | 0.3                             | GC-FID                  |
| Total sulfur-components           | <1*                                 | 0.5                              | 0.3                             | GC-SCD, GC-FID          |
| H <sub>2</sub> O                  | 80                                  | 80                               | 40                              | Karl Fischer Coulometer |
| Total Hydrocarbon                 | Maximum 1.5                         | 1.5                              | 0.5                             | GC-FID                  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S |                                     | 99.992%mol/mol                   | 0.004%mol/mol                   |                         |

\* Detection limit

Table 2. Purity of nitrogen

| Component         | Concentration Determined (μmol/mol) | Maximum Concentration (μmol/mol) | Standard uncertainty (μmol/mol) | Analysis Method                 |
|-------------------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| H <sub>2</sub>    | <0.05*                              | 0.025                            | 0.025                           | Precision Gas Mass Spectrometer |
| O <sub>2</sub>    | 0.35                                | 0.35                             | 0.035                           | Precision Gas Mass Spectrometer |
| CO                | <0.1*                               | 0.05                             | 0.05                            | GC-FID-Ni/catalyst              |
| CO <sub>2</sub>   | <0.01*                              | 0.005                            | 0.005                           | GC-FID-Ni/catalyst              |
| CH <sub>4</sub>   | 0.0013                              | 0.0013                           | 0.00065                         | GC-FID                          |
| Ar                | <0.1*                               | 0.05                             | 0.029                           | Precision Gas Mass Spectrometer |
| H <sub>2</sub> O  | 1.2                                 | 1.2                              | 0.60                            | Precision dew point Hydrometer  |
| Total Hydrocarbon | 0.33                                | 0.33                             | 0.17                            | Concentrator-GC-FID             |
| N <sub>2</sub>    |                                     | 99.9998<br>%mol/mol              | 0.00006<br>%mol/mol             |                                 |

\*Detection limit

Table 3. Concentration prepared by gravimetry and uncertainty at the preparation process;  $\mu\text{mol/mol}$ -level  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$

| Cylinder No. | Concentration of $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ ) | Standard uncertainty ( $\mu\text{mol/mol}$ ) | % Standard uncertainty |
|--------------|--|--|------------------------|
| MD2578       | 3.710  | 0.009  | 0.25                   |
| MD2558       | 6.443  | 0.016  | 0.24                   |
| DM9154       | 5.440  | 0.014  | 0.25                   |
| MB2792       | 6.018  | 0.015  | 0.16                   |

스의 순도, 분자량 및 가스 질량의 불확도를 구한 다음, ISO-GUM에 의해서 제조 농도의 합성표준불확도를 구하여 Table 3에 정리하였다. 약간의 차이가 있지만 제조 과정에 대한 합성표준불확도는 약 0.25% 수준 이었다.

### 3.3. 제조에 대한 재현성 평가

중량법으로 제조된 약  $10 \mu\text{mol/mol}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  표준가스의 제조 재현성을 정량적으로 확인하기 위하여 4병 (MD2578, DM9154, MB2792, MD2558)의 표준가스 실린더를 같은 방법으로 제조하고, GC-FID로  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 의 농도를 분석하고 비교하였다. 제조된 4병의 표준가스 중에 한 실린더(A)를 기준으로 선택하고 다른 표준가스 실린더(B, C, D)를 반복하여 각 5회씩 분석하였다. 특히, 기준이 되는 표준가스(A)의 감도(피이크 면적/제조 농도)를 구하여 기기적인 변동 요인을 보정하면서 A, B, A, C, A, D, A 순으로 분석하여 각 실린더의  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  감도가 어느 정도 일치하는지를 조사하여 Table 4에 정

리하였다. 용기번호 MD2578, MD2558, DM9154 및 MD2614 표준가스는 중량법으로 제조된 농도가 각각 3.710, 6.443, 5.440 및 6.018  $\mu\text{mol/mol}$   $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  가스이며, 표와 같이 같은 감도를 나타내지 않고 약 0.36%의 표준편차를 보였다. 따라서 미량의  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  표준 가스에 대한 제조 재현성은 % 상대 표준불확도, 0.36%로 결정하였다.

### 3.4. 실린더의 흡착성 평가

알루미늄 실린더의 흡착성을 확인하기 위하여 제조 재현성이 확인된 표준가스(제조 농도,  $5.440 \mu\text{mol/mol}$ ) 1병(DM9154)를 2차에 걸쳐 소분하고, 흡착 정도를 확인하기 위한 실험 절차는 다음과 같다.

먼저,  $10^{-6}$  torr까지 진공 배기된 2개의 알루미늄 부속 실린더를 준비하고, 이 중 1개의 부속 실린더(MD6097)를 Fig. 1과 같이 제조 재현성이 확인된 원 표준가스의 실린더(DM9154)와 스테인레스 관을 사용하여 연결하였다. 두 실린더를 스테인레스 관으로 연결한 다음 연결관을 진공 배기하였다. 진공 배기관을 닫고, 연결된 실린더의 밸브를 열어 두 실린더가 같은 압력이 되도록 다음 각 실린더의 밸브를 닫고, 연결관을 제거하였다. 소분 가스를 제조한 다음에, 이 소분 가스와 진공 배기된 또 하나의 알루미늄 부속 실린더를 위의 과정으로 혼합하여 2차 소분가스(MD6092)를 제조하였다. 각각의 분배한 가스는 혼합시스템을 이용하여 혼합한 다음, 원 표준가스(DM9154)가스의  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 를 기준으로 1

Table 4. Reproducibility at the preparation of standard gas ( $\mu\text{mol/mol}$ -level of  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  in aluminum cylinders) by gravimetry

| Cylinder No.       | Concentration ( $\mu\text{mol/mol}$ ) | Response (Peak area) | RSD(%)* | Sensitivity (Peak area/concentration) |
|--------------------|---------------------------------------|----------------------|---------|---------------------------------------|
| MD2578             | 3.710                                 | 451.8                | 0.11    | 121.8                                 |
| MD2558             | 6.443                                 | 789.8                | 0.12    | 122.6                                 |
| DM9154             | 5.440                                 | 661.9                | 0.28    | 121.7                                 |
| MB2792             | 6.018                                 | 736.3                | 0.10    | 122.4                                 |
| Standard deviation |                                       |                      |         | 0.36%                                 |

\*RSD : Relative standard deviation.

Table 5. Variability due to adsorption to gas cylinders with  $5 \mu\text{mol/mol}$ -level  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$

| Cylinder No. | Concentration ( $\mu\text{mol/mol}$ ) | Response (Peak area) | RSD(%)* | Sensitivity (Peak area/concentration) | Difference | Cylinder (Pressure)  |
|--------------|---------------------------------------|----------------------|---------|---------------------------------------|------------|----------------------|
| DM9154       | 5.440                                 | 25604                | 0.12    | 4707                                  |            | Mother (750 psi)     |
| MB2792       | 5.440                                 | 25542                | 0.14    | 4695                                  | 0.25%      | Daughter 1 (700 psi) |
| MD2558       | 5.440                                 | 25153                | 0.10    | 4685                                  | 0.23%      | Daughter 2 (300 psi) |

\*RSD : Relative standard deviation of determination.

차, 2차 분배한 가스를 GC-FID로 비교 분석하였다. 이때 원 표준가스(DM9154)를 실험 시작과 끝에 각각 분석하여 기기 자체의 변동성을 보정하고 그 결과를 Table 5에 정리하였다.

이 결과로부터 1차 소분한 가스의 농도가 0.25% 감소하고 2차로 소분한 것이 약 0.23% 감소하여 미량의 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S가 미세한 흡착성이 있다고 판단되었다. 따라서 미량의 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S 표준 가스를 제조하는 경우 알루미늄 실린더를 1회 사용하기 때문에, 가스 흡착성에 의한 % 상대 표준불확도를 0.25%로 결정하였다.

**3.5. 실린더의 안정성 및 유효 기간**

표준가스의 장기 안정성에 관한 실험은 인증물질로 보급되는 가스의 안정성을 보증하기 위한 것으로서 유효기간 설정에 토대가 된다. 미량의 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S에 대한 알루미늄 실린더의 장기 안정성을 확인하기 위하여 2001년에 제조한 표준가스(MB2792)와 2005년에 같은 방법으로 제조(MD6092)한 표준가스 중의 미량의 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S의 감도를 각각 GC-FID로 비교 분석하고 그 결과를 Table 6에 정리하였다. 미량 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S 표준 가스의 안정성 실험 결과, 2001년에 제조한 것이 2005에 제조한 가스의 감도보다 약 0.19%로 낮게 확인되었다. 따라서 미량 ppm 수준의 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S 표준 가스에 대한 안정성의 % 상대 표준불확도를 0.19%로 결정하였다. 감도의 경시 변화가 분석 반복성의 수준을 벗어나지 않는 것으로 볼 때, 미량 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S 가스는 사용된 알루미늄 용기에서 3년간 안정하며, 인증표준 물질로 사용함에 있어서 최대 3년의 유효 기간을 설정할 수 있었다.

**3.6. 미량 다이메틸설파이드 표준시료의 인증값 및 불확도**

미량 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S 표준 가스의 인증값은 식1과 같이 계산된 Table 3의 농도와 같으며, 제조된 4개 실린더의 인증 농도와 기타의 자료(유효 기간, 불확도 등)를 Table 7에 다시 정리하였다.

미량 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S의 인증 농도에 대한 불확도를 평가하기 위하여 식 1의 모델식을 조정하여 불확도 계산에 이용할 수 있는 측정량의 모델식을 식 2와 같이 수정하였다.

$$C_s = C_s^0 \cdot f_{repro} \cdot f_{adsor} \cdot f_{stable} \tag{2}$$

여기서, C<sub>s</sub>는 인증 농도, C<sub>s</sub><sup>0</sup>는 중량법으로 제조된 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S의 농도, f<sub>repro</sub>는 제조 재현성에 의해 발생하는 농도의 차이비, f<sub>adsor</sub>는 흡착에 의해 발생하는 농도의 차이비, f<sub>stable</sub>는 안정성에 의해 발생하는 농도의 차이 비율이다. 이들 비율의 값은 불확도 계산을 위하여 추가된 변수이고, 값은 1로 취급할 수 있다. 이 비율에 대한 불확도는 각 실험에서 얻은 표준불확도의 상대적 값으로 계산하였기 때문에 모든 종류의 불확실성을 정량적으로 합성할 수 있었다. 실제적으로 ISO-GUM에 의하여 유도된 합성표준불확도의 관계식은 다음 식 3과 같다.

$$\frac{u(C_s)}{C_s} = \frac{u(C_s^0)}{C_s^0} \cdot \frac{u(f_{repro})}{f_{repro}} \cdot \frac{u(f_{adsor})}{f_{adsor}} \cdot \frac{u(f_{stable})}{f_{stable}} \tag{3}$$

최종적으로, 식 3에 의해 인증값의 합성표준불확도를 구하고, ISO-GUM에 따라서 95% 신뢰 수준의 확장불확도를 구하였다. 산정된 확장불확도와 표준 가스의 유효 기간(최대한의 안정성을 보증하기 위하여 기간을 1년으로 축소)을 확정하고, Table 7과 같이 정

Table 6. Stability of standard gas; μmol/mol-level of (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S

| Date of preparation | Concentration (μmol/mol) | response (Peak area) | RSD(%)* | Sensitivity (Peak area/ concentration) | Difference | Cylinder No. |
|---------------------|--------------------------|----------------------|---------|--|------------|--------------|
| 2005.02.21          | 22.008                   | 4591                 | 0.28    | 208.6                                  |            | MD6092       |
| 2001.12.05          | 6.018                    | 1258                 | 0.10    | 209.0                                  | 0.19%      | MB2792       |

Table 7. Certified concentration and uncertainty of standard gas; μmol/mol-level (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S

| Cylinder No. | Concentration of (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S (μmol/mol) | Expanded uncertainty (μmol/mol) | % Expanded uncertainty (k=2, Confidence limit, 95%) | Shelf life |
|--------------|---|---------------------------------|---|------------|
| MD2578       | 3.710   | 0.040                           | 1.08  | 1 year     |
| MD2558       | 6.443   | 0.069                           | 1.07  | 1 year     |
| DM9154       | 5.440   | 0.059                           | 1.08  | 1 year     |
| MB2792       | 6.018   | 0.061                           | 1.01  | 1 year     |

리하였다. 약간의 차이가 있지만, 각 실린더의  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  인증값은 95% 신뢰 수준에서 확장불확도로서 약 1.1% 수준이었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 증기압이 낮은  $\mu\text{mol/mol}$  농도 수준의 다이메틸설파이드( $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ) 표준가스를 가스 실린더에 증량법으로 제조하였다. 제조된 미량 농도에 대한 실린더 내의 안정성을 3년 동안 조사하였고, 측정 불확도 수준에서 변하지 않는다는 것을 확인하였다. 제조된 표준가스의 인증값과 불확도를 결정하기 위하여, 가스 순도 및 증량법의 불확도, 가스 제조 재현성, 실린더의 단기 흡착성, 안정도 실험을 실시하고 각각의 결과를 정량적으로 평가하였다. 알루미늄 실린더를 이용하고, 적절한 제조 과정을 통하는 경우, 미량  $10 \mu\text{mol/mol}$  농도 수준의  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  표준 가스를 상대 확장불확도, 1.1%(95%의

신뢰수준,  $k=2$ ) 이내로 관리, 제조할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. “대기오염 공정시험법; 악취 분석-다이메틸설파이드 분석”, 환경부, 1995.
2. 허귀석, 유연미, 김용두, “저농도 황화물 악취물질 측정의 불확도 평가”, *냄새환경환경회지*, **3**(1), 31(2004).
3. “Gas Analysis-Preparation of Calibration Gas Mixtures-Weighing Methods”, ISO 6142; International Organization for Standardization: 1981.
4. “Guide to the expression of uncertainty in measurement”; ISO, Geneva, Switzerland, 1993.
5. “측정불확도 표현지침”, KRISS-99-070-SP 한국표준과학연구원, 1999.
6. 우진춘, *한국분석과학회지*, **13**(2), 19A(2000).