

## 대기 중 휘발성유기화합물질 및 알데하이드의 분석 신뢰도 향상에 관한 고찰

### Study on Improvement in Reliability of Analysis for VOCs and Aldehydes

이민도\* · 이상욱 · 임용재 · 김영미  
김소영<sup>1)</sup> · 문광주<sup>2)</sup> · 한진석 · 정일록  
국립환경과학원 환경진단연구부 대기환경과,  
<sup>1)</sup>수도권대기환경청, <sup>2)</sup>금강유역환경청  
(2006년 5월 2일 접수, 2006년 6월 12일 채택)

M.D. Lee\*, S.U. Lee, Y.J. Lim, Y.M. Kim,  
S.Y. Kim<sup>1)</sup>, K.J. Moon<sup>2)</sup>, J.S. Han and I.R. Chung  
*Air Quality Division, Environmental Diagnostics Research Department,  
National Institute of Environmental Research,  
<sup>1)</sup>Metropolitan Air Quality Management Office,  
<sup>2)</sup>Geum River Basin Environmental Office*  
(Received 2 May 2006, accepted 12 June 2006)

### Abstract

Hazardous air pollutants (HAPs) have high toxicity and bioaccumulation potentials into human body even in small amount (levels of ng/m<sup>3</sup>). As the levels of HAPs might be controversial, it has been become essential to establish the analysis method for correct results. In this study, various analysis methods of VOCs and Aldehydes were compared in order to select the proper methods in our condition. Sampling and analysis method of VOCs were followed to EPA TO-14a and TO-17. VOCs were collected in absorption tube and separated by thermal desorption unit then analyzed by GC/MSD. Aldehydes were sampled in DNPH-cartridge and extracted into solution then analyzed by HPLC as the same condition of EPA TO-13a.

This study also shows the results of QA/QC system of selected methods. Some experiments could be improving the data assurance blank test, calibration check, repetition precision check, the determination of detection limit and reproducibility of the retention time. Precisions of VOCs and aldehydes were ranged in 2~9% and 1~4% RSD, respectively. Recovery rate of VOCs showed variable ranges from 60 to 133.5%. MDL of VOCs and aldehydes were 0.044~0.284 ppb and 0.14~1.02 ng, respectively.

**Key words :** VOCs, Aldehydes, QA/QC

\*Corresponding author.  
Tel : +82-(0)32-560-7108, E-mail : rex4004@me.go.kr

## 1. 서 론

최근 들어 발암성 혹은 돌연변이성에 관련된 환경 독성물질이 인체에 미치는 보건학적 영향에 대한 관심이 커지고 있다(USEPA, 1996b). 유해대기오염물질(Hazardous air pollutants: HAPs) 중 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOCs)과 알데하이드(Aldehydes)의 경우, 대기 중에서 질소산화물의 광분해 반응에 관여하여 이차적으로 오존 생성에 관련된, 소위 광화학스모그의 전구물질(precursor)로서의 역할로 인해 이미 많은 연구들이 수행되고 있다(백성옥 등, 2003; 김미현 등, 2002).

이처럼 환경오염현상의 양상이 매우 복잡해지고 다양해짐에 따라 이들에 대한 측정분석 대상이 다양화하고, 측정·분석 과정이 복잡해지며 고난도의 측정·분석이 점차 요구되고 있다. 이러한 고난도 정밀 측정 기술이 최근 환경오염 측정·분석에 널리 사용됨에 따라 분석자들의 세심한 주의가 더욱 필요하게 되었다. 그럼에도 불구하고 측정분석기관 혹은 연구자에 따라서 측정결과가 상이하게 발표되어 측정분석 결과에 대한 신뢰성이 실추되는 경우도 생긴다. 이러한 측정·분석 결과의 불일치는 달리 환경오염 현황 및 실태를 왜곡하며 환경정책의 의사결정에 장해요소로 작용하게 되어 많은 혼란을 가져오게 된다. 본래의 측정·분석 목적을 부합시키기 위해서 측정 자료의 결과는 일정 이상의 정밀도와 정확도, 즉 정도를 갖고 있어야 하며 기술적으로도 불확도를 정량적으로 표현되어야 한다. 이를 위해서는 측정분석에 대한 정도관리(Quality Control: QC)를 통한 정도보증(Quality Assurance: QA)이 요구된다. 또한 이러한 정도관리에는 측정·분석의 계획, 과정의 관리, 평가 등에 관한 요소를 포함하고 있어야 하며, 측정방법, 측정 및 분석기기, 분석방법, 표준물질 등에 관한 것을 포함하는 것도 필요하다.

1990년대부터 미국 EPA는 극미량 수준의 환경오염물질 측정에 대한 자료의 정도관리 및 정도보증에 관한 선결조건을 규정하고, 각종 통계적 기법들을 제시하였다(USEPA, 1998, 1996a, 1995, 1994). 국내에서는 환경부에서 시험 및 측정 방법을 통일하여 대기환경 공정시험법을 설정하여 법적으로 규정하고 있다. 하지만 국내 대기공정시험법에는 VOCs 등 유

해대기오염물질의 측정에 있어서 자료의 정도관리와 정도보증에 관련된 부분이 미약한 편이다(백성옥 등, 2004a, b).

특히 VOCs는 시료의 채취 및 분석방법에 있어서 다른 일반적인 대기오염물질에 비해 여러 측면에서 관리의 어려움이 있고, VOCs 물질들의 측정방법들이 상이하여 측정결과를 상호 비교하는데 어려움이 따른다. 따라서 호환성 있고 신뢰성 있는 자료의 산출을 위해 VOCs 채취, 분석방법과 정도관리의 확립이 절실히 필요한 실정이다(백성옥 등, 1999).

기존 VOCs 연구는 백성옥 등(1999)이 C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub> 영역의 주요 방향족화합물에 대한 정도관리를 실시한 바 있으나 액상시료를 기화시켜 단일 흡착제로 충전한 흡착판에 채취하는 방법이었으며, 전준민 등(2002)은 캐니스터(Canister)를 이용하여 실시하였다. 기존 알데하이드류 연구는 황윤정 등(1996)이 재현성 및 선형성, 검출한계, 채취효율, 회수율 평가 등을 실시한 바 있다.

본 연구에서는 유해대기오염물질(Hazardous Air Pollutants: HAPs) 중 관심사가 큰 VOCs, 알데하이드류에 대해 기존의 측정방법을 검토하고, 공시료평가, 검량선작성, 반복정밀도, 회수율, 기기검출한계 등을 평가하였다. 또한 VOCs의 경우, 다단계 흡착판과 기체상 표준시료를 이용하여 대기 중 VOCs의 농도수준을 측정·분석할 때 신뢰성 있는 자료산출과 정확한 평가가 가능할 것으로 사료된다.

## 2. 측정 방법

### 2. 1 측정항목 선정 및 측정방법 검토

VOCs는 미국 환경청(US EPA) TO-14A 방법에 있는 물질 43종(TO-14 43종 Mix 100 ppb, Spectra gases USA)에 대하여 실시하였으며, 알데하이드류는 TO-11A의 13종(Carb Method 1004 DNPH Mix2, supelco USA)을 대상으로 하였다(표 1).

VOCs 채취법은 크게 나누어 현장에서 시료의 채취와 분석을 병행하는 실시간 분석(On-Line) 시스템과 캐니스터와 같은 적정용기를 사용하여 시료를 채취·분석하는 방법(USEPA, 1997b), 그리고 고체흡착제를 이용하여 채취·분석하는 방법(USEPA, 1997c)으로 나누어진다. 고체흡착제를 사용하는 경우

**Table 1.** List of VOCs and Aldehydes measured in this study.

VOCs				Aldehydes	
No.	Compounds	No.	Compounds	No.	Compounds
1	Freon-12	23	Cis-1, 3-Dichloropropene	1	Formaldehyde
2	Chloromethane	24	Trans-1, 3-Dichloropropene	2	Acetaldehyde
3	Freon-114	25	1, 1, 2-Trichloroethane	3	Acrolein
4	Vinyl Chloride	26	Toluene	4	Acetone
5	1, 3-Butadiene	27	1, 2-Dibromoethane	5	Propionaldehyde
6	Bromomethane	28	Tetrachloroethylene	6	Crotonaldehyde
7	Chloroethane	29	Chlorobenzene	7	Methacrolein
8	Freon-11	30	Ethylbenzene	8	2-Butanone
9	Acrylonitrile	31	m-Xylene	9	Butylaldehyde
10	1, 1-Dichloroethene	32	p-Xylene	10	Benzaldehyde
11	Dichloromethane	33	Styrene	11	Yaleraldehyde
12	3-Chloropropene	34	o-Xylene	12	p-Tolualdehyde
13	Freon-113	35	1, 1, 2, 2-Tetrachloroethane	13	Hexaldehyde
14	1, 1-Dichloroethane	36	4-Ethyltoluene		
15	Cis-1, 2-Dichloroethylene	37	1, 3, 5-Trimethylbenzene		
16	Chloroform	38	1, 2, 4-Trimethylbenzene		
17	1, 2-Dichloroethane	39	1, 3-Dichlorobenzene		
18	1, 1, 1-Trichloroethane	40	1, 4-Dichlorobenzene		
19	Benzene	41	1, 2-Dichlorobenzene		
20	Carbon Tetrachloride	42	1, 2, 4-Trichlorobenzene		
21	1, 2-Dichloropropane	43	Hexachloro-1, 3-Butadiene		
22	Trichloroethylene				

**Table 2.** Summary of Aldehydes sampling methods.

Method	List	TO-11A	NIOSH 2539	NIOSH 2016	NIOSH 3500
Sampler	2, 4-DNPH cartridge	Solid sorbent tube (10% 2-(hydroxymethyl) piperidine on XAD-2, 120 mg/60 mg)	Cartridge (silica gel coating cartridge coated with 2, 4-dinitrophenylhydrazine)	Filter+Impinger (1 μm PTFE membrane and 2 impinger each with 20 mL 1% sodium bisulfite)	
Flow rate	0.1 ~ 2 L/min	0.01 ~ 0.05 L/min	0.1 ~ 1.5 L/min	0.2 ~ 1 L/min	
Sampled air volume	60 ~ 1,440 L	5 L	1 ~ 15 L	1 ~ 100 L	
Shipment	capped tubes are placed in a polypropylene shipping container at 4°C	25°C or lower	Place caps on cartridge, Ship cold	transfer samples to low-density polyethylene bottles before shipping	
Sample stability	14 days at 4°C	at least 1 week at 25°C	14 days at 4°C	30 days at 25°C	
Analysis	HPLC, UV Detection	GC/FID & GC/MS	HPLC, UV Detection	Visible absorption spectrometry	
Analyte	aldehyde compound, specially formaldehyde	aldehyde compound	formaldehyde	formaldehyde	
Detection range	-	-	0.31 ~ 38 μg/sample	2 ~ 40 μg/sample	
Detection limit	0.5 ppb	2 μg Aldehydes/sample	0.09 μg/sample	0.5 μg/sample	

추출용매를 사용하여 분석하는 방법과 열탈착장치(Thermal Desorption Unit)를 이용하는 방법으로 구분된다. 본 연구에서는 고체흡착제로 충전된 흡착판

에 시료를 채취하여 가열탈착한 후 분석하는 방법인 US EPA TO-17 방법을 토대로 실시하였다. 이 방법은 대부분의 VOCs 측정이 가능하며 채취된 시료전

량을 가스크로마토그래피(GC)에 주입하므로 저농도 시료분석이 가능하고, 흡착관의 재사용이 가능하며 시료채취방법이 비교적 간단하다는 장점이 있다. 그러나 1개의 흡착관으로 1회 밖에 분석할 수 없다는 제한 점이 있다.

알데하이드류는 DNPH가 코팅되어 있는 실리카겔 카트리지(Waters Crop, USA)를 이용한 2, 4-DNPH 유도체화분석법을 이용하여 채취하였다. 이 방법은 대기 중에 존재하는 카르보닐 화합물과 DNPH와의 반응에 의해 생성되는 DNPH 유도체를 분석하는 방법이다. 카트리지에 채취할 때 오존에 의해 알데하이드류가 반응하는 것을 방지하기 위하여 DNPH 카트리지 전단에 오존 스크러버를 연결하여 오존을 우선적으로 걸러낸 후 알데하이드류를 채취하는 시스템을 사용하였다. 표 2는 현재 사용되고 있는 알데하이드 시험법을 정리하였다.

## 2. 2 분석장치

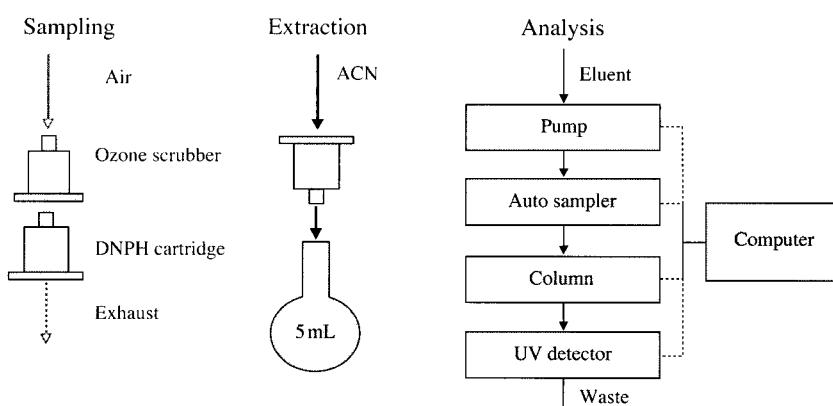
VOCs 분석장치는 열탈착 시료주입장치(Ultra TD Auto Sampler, Markes)와 가스크로마토그래피/질량분석기(GC/MSD, Varian Saturn 2000)로 구성된다. 시료흡착관에 흡착된 VOCs는 열탈착장치에서 헬륨가스(순도 99.999%)를 50 mL/min으로 300°C에서 10분간 열탈착하여 -10°C로 유지되는 저온농축관(cold trap)에 농축한 후 다시 300°C에서 3분간 열탈착하여 GC/MSD로 주입된다. 주입된 시료는 가스크로마토그래피의 칼럼에 의해 분리·분석되는데, 탈착시료는 GC/MSD로 정성 및 정량한다. 열탈착 시료주입

**Table 3. Summary of instrumental and analytical conditions of VOCs.**

Instrument	Conditions
Markes, Ultra TD Auto Sampler	Tube : Carbotrap 300 Tube desorb temp : 300°C Tube desorb time : 10 min
Preconcentrator	Flow rate : 50 mL/min Split : 5 mL/min Trap low temp : -10°C, Trap high temp : 300°C, Purge time : 3 min
GC/MSD	Varian, Saturn 2000 Column : Rxt-1 capillary column (60 m × 0.32 mm × 3 μm) Column temp : 40°C(10 min) → 200°C(7 min) Ramp rate : 7°C/min to 200°C Column flow : 1 mL/min Mass scan range : 30 ~ 400 amu

**Table 4. Analytical conditions of aldehydes.**

Variables	Conditions
Instrument	HPLC (HP1100)
Detector	UV 360 nm
Column	ZOBAX 4.5 × 250 mm, 5 μm, C <sub>18</sub> -ODS
Mibile condition (Run time)	step1. 60% ACN/ 40% Water(0 ~ 10 min) step2. 100% ACN/ 0% Water(10 ~ 20 min) step3. 60% ACN/ 40% Water(20 ~ 22 min), post time 3 min
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	20 μL
Retention time	22 min



**Fig. 1. Schematic diagram of sampling and extraction of aldehydes.**

장치 및 GC/MSD의 분석조건은 표 3과 같다.

· 알데하이드류의 전처리 및 분석은 그림 1과 같다. 추출된 시료는 자외선 검출기 (UV/VIS Scanning Spectrophotometer)가 장착된 고성능 액체크로마토그래피 (HPLC, HP1100)로 분석하였다. 분석대상 알데하이드류의 정량 분석을 위해서는 외부표준법 (external standard method)을 이용하여 검량선을 작성하였다. 표 4에 본 연구에서 사용된 고성능 액체크로마토그래피의 분석조건을 정리하였다.

### 3. 결과 및 고찰

HAPs 물질들 중에서 VOCs와 알데하이드류의 측정방법 및 신뢰도 향상방법을 확립하기 위해 기존에 알려져 있는 물질별 측정방법 (EPA TO-14, TO-17, TO-11A)에 대해 평가하였다.

VOCs를 측정함에 있어 시료채취 및 분석에 사용된 흡착관/열탈착/GC/MSD의 전반적인 성능을 평가하기 위하여 재현성, 시료의 검출한계 및 흡착관의 세척 (conditioning) 상태를 확인하고자 공(blank)시험 평가를 수행하였다.

알데하이드류의 경우, DNPH 유도화 카트리지의 시료채취 과정과 고성능 액체크로마토그래피를 이용한 분석방법에 대한 신뢰도 향상방법을 검토하였다. 측정결과의 신뢰도 향상을 위하여 최소검출한계, 현장공시험평가, 분석정밀도, 선형성 및 카트리지의 불순물함유 정도에 관한 사항을 검토하였다.

#### 3.1 VOCs

본 연구에서 사용한 고체흡착관/열탈착/GC/MSD 법을 이용한 VOCs 분석방법의 전반적인 성능을 평가하기 위하여 분석 재현성 (repeatability)과 선형성 (linearity), 흡착된 시료의 탈착능 (회수율), 분석 정밀도, 검출한계 (MDL) 및 공시험 (blank) 평가를 수행하였다. 분석방법의 재현성은 각 표준물질의 머무름시간 (retention time)과 피크면적 (area)의 측면에서 분석결과의 상대표준편차 (Relative standard deviation: RSD)로 평가하였다. 머무름시간에 대한 하루 중 재현성은 전반적으로 0.5% 이내인 것으로 나타났다. 반면, 일간 재현성은 1% 이하로 나타나, GC분석에 따른 머무름시간에 대한 재현성은 우수한 것으로 나타

났다. 한편, GC/MSD 반복 정밀도 평가는 표준물질 두 가지 농도(2,4 ppb)를 고체흡착관에 흡착하여 분석하였다. 각 흡착관에 VOCs 표준물질을 각각 4회, 7회 반복 분석하여 얻은 결과는 표 5와 같다. US EPA TO-17에서는 시료에 대한 반복 정밀도를 20% 이내로 규정하고 있다. 전준민 등 (2002)은 캐尼斯터와 GC/MSD를 이용하여 분석 재현성 실시한 결과, 1 ppb에서는 대부분의 물질이 5% 이내를 보였으며 에틸벤젠, m, p-자이렌, 스타이렌, 1, 3, 5-트리메틸벤젠에서 RSD가 5%를 상회하였다. 또한 백성옥 등 (1999)은 단일 흡착관과 GC/FID로 실시한 결과 전반적으로 10% 내외의 정밀도를 얻었다. 본 연구에서 조사된 분석정밀도는 일부 물질들 (Styrene, Toluene, Ethylbenzene, o-Xylene)에서는 5%를 상회하고 있으나, 대부분의 물질들이 5%의 전후로 우수한 측정 결과로 나타났다. 분석기기의 선형성을 평가하기 위하여 100 ppb 표준혼합물질을 흡착관에 각각 10, 20, 50 mL로 흡착하여 분석한 후 물질별 검량선을 작성하였다. 주요 물질의 검량선 작성 결과, 툴루엔, 프레온-11, 1, 1-디클로로에틸렌의  $r^2$ 값은 0.999로 나타났으며, 대부분의 물질들이 0.99 이상을 보여 우수한 결과를 보였다. 하지만 일부 VOCs 물질들 (Styrene, 1, 2, 4-Trimethylbenzene, 1, 3, 5-Trimethylbenzene)에 있어서는 0.97~0.98 정도로 나타났다.

흡착된 VOCs 시료의 탈착 및 열탈착 장치를 이용하여 분석과정에서 발생할 수 있는 시료의 손실 정도를 확인하기 위하여 Carbosieve S-III와 Carbontrap B, Carbontrap C의 3가지 흡착제가 충진된 흡착관

Table 5. Summary of repetition precision of GC/MSD for VOCs.

Compounds	2 ppb (n=4)		4 ppb (n=7)	
	Mean	RSD (%)	Mean	RSD (%)
1, 1-Dichloroethane	6656.3	4.8	13243.2	4.4
Chloroform	7944.0	2.4	15544.9	5.8
1, 1, 1-Trichloroethane	11315.0	4.0	22945.1	4.2
Benzene	14185.3	6.5	25764.1	5.1
Carbon Tetrachloride	7754.3	2.6	16232.9	4.1
Toluene	20928.0	8.9	34642.2	3.7
Tetrachloroethylene	5220.3	2.6	12007.6	4.5
Ethylbenzene	19359.7	6.6	35066.1	8.2
m, p-Xylene	19318.7	3.2	52458.0	6.7
Styrene	7681.0	8.9	12572.9	7.1
o-Xylene	10306.0	7.2	27051.0	4.3

(Carbotrap 300, Perkin Elmer)을 열탈착 후 (Tube Conditioning System: ATC 1200, ACEN) VOCs 표준 물질 2 ppb를 주입하여 7회 분석하였다. 알고 있는 표준물질의 일정량을 흡착판에 주입한 후 시료를 분석하여 회수율을 측정하는데, 회수율 측정 결과 대부분의 VOCs 물질이 80~110%의 만족스런 회수율을 나타내었다. 방법검출한계(MDL)는 99%의 신뢰도를 가지며 분석대상물질의 최저농도가 zero 값과 비교하여 다르다고 보고할 수 있는 수준으로 정의된다 (USEPA, 1999). 본 연구에서는 표준혼합물질 2 ppb 농도를 대상으로 7회 반복분석을 수행한 후 각 물질의 측정농도에 대한 상대표준편차를 이용하여 계산하

여 표 6의 결과를 얻었다. 시료채취량 4 L로 고려하여 사염화탄소, 틀루엔, 클로로포름의 방법검출한계는 0.044, 0.081, 0.091 ppb로 나타났다. US EPA에서는 MDL 수준을 0.5 ppb 이내로 규정하고 있는데, 본 연구의 방법검출한계는 대부분의 VOCs 물질이 0.3 ppb 이내로 EPA의 규정에 적합한 것으로 나타났다.

흡착판의 공시험 평가는 흡착판의 재사용으로 인해 충진재에 잔존하는 VOCs의 존재여부가 농도를 결정할 때 오차를 유발할 수 있으므로, 이를 감안하여 흡착판 세척한 후의 잔존 VOCs를 검토하기 위한 실험이다. 흡착판의 공시험 평가는 350°C에서 4~5 시간동안 99.999%의 질소가스를 80~100 mL/min으로 열탈착 세척 후 분석한 결과, 일부 불순물을 제외하고는 거의 완벽하게 오염물질이 제거된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 세척된 흡착판을 4°C 이하에서 1개월 보관 후 흡착판의 상태를 확인하였다. 7개의 흡착판을 GC/MSD로 분석하였을 때 표 7과 같이 디클로로메탄, 벤젠, 틀루엔 등의 불순물이 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 시료를 채취하기 위해 흡착판을 열탈착한다면 가급적 시료 채취 직전에 열탈착하는 것이 필요하다. 공시험 평가 결과, 고체흡착판의 경우 열탈착 후 불순물에 대한 확인을 한 후 시료채취가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

### 3. 2 알데하이드류

알데하이드류 분석방법의 전반적인 성능을 평가하기 위하여 분석 재현성(repeatability)과 선형성(line-

**Table 6. Detection limit and recovery test of GC/MSD for VOCs.**

Compound	Recovery test (%) <sup>a)</sup>	S.D.	MDL <sup>b)</sup> (ppb)
1, 1-Dichloroethane	89.6	0.065	0.206
Chloroform	92	0.029	0.091
Methylchloroform	105	0.054	0.170
Benzene	110	0.037	0.116
Carbontetrachloride	100.7	0.014	0.044
Trichloroethylene	96.9	0.090	0.284
Toluene	84	0.026	0.081
Tetrachloroethylene	70.8	0.086	0.272
Ethylbenzene	62.7	0.054	0.169
o-Xylene	133.5	0.077	0.242

a), b)-7 replicate analysis.

b) Method detection limit for concentration unit was estimated on the assumption of 4 L of air sampling. (MDL=S.D × t(n-1, 0.99))

**Table 7. Results of blank test (one month later).**

Compounds	No.							Avg.
	1	2	3	4	5	6	7	
Freon-12	-	-	0.956	0.438	0.205	-	-	0.228
Dichloromethane	1.951	2.769	1.149	1.623	-	-	-	1.070
Chloroform	-	-	-	-	-	-	0.515	0.074
Benzene	7.437	5.617	4.378	3.841	10.607	1.698	0.883	4.923
Toluene	0.780	1.130	8.028	11.020	6.687	0.900	3.381	4.561
Ethylbenzene	-	-	2.448	1.597	1.331	0.468	1.407	1.036
m, p-Xylene	-	-	9.089	3.169	-	-	-	1.751
Styrene	-	-	1.721	-	2.466	-	-	0.598
o-Xylene, 1, 1, 2, 2-Tetrachloroethane	-	-	2.593	-	-	-	-	0.370
4-Ethyltoluene	-	-	-	0.341	-	-	-	0.049
1, 3, 5-Trimethylbenzene	-	-	-	3.641	-	-	-	0.520
1, 2, 4-Trimethylbenzene	-	-	0.117	0.329	1.833	-	-	0.326
Total	10.168	9.516	30.479	25.999	23.129	3.066	6.186	15.506

arity), 검출한계(MDL) 및 공시험(blank) 평가를 조사하였다. 분석방법의 재현성은 각 표준물질의 머무름시간(retention time)과 피크면적의 측면에서 분석결과의 상대표준편차(Relative standard deviation, 이하

RSD)로 평가하였다(표 8).

본 연구에서는 HPLC를 이용한 알데하이드류의 재현성을 평가하였다. 머무름시간에 대한 일간 재현성은 전반적으로 상대표준편차 0.3% 이내로 나타나

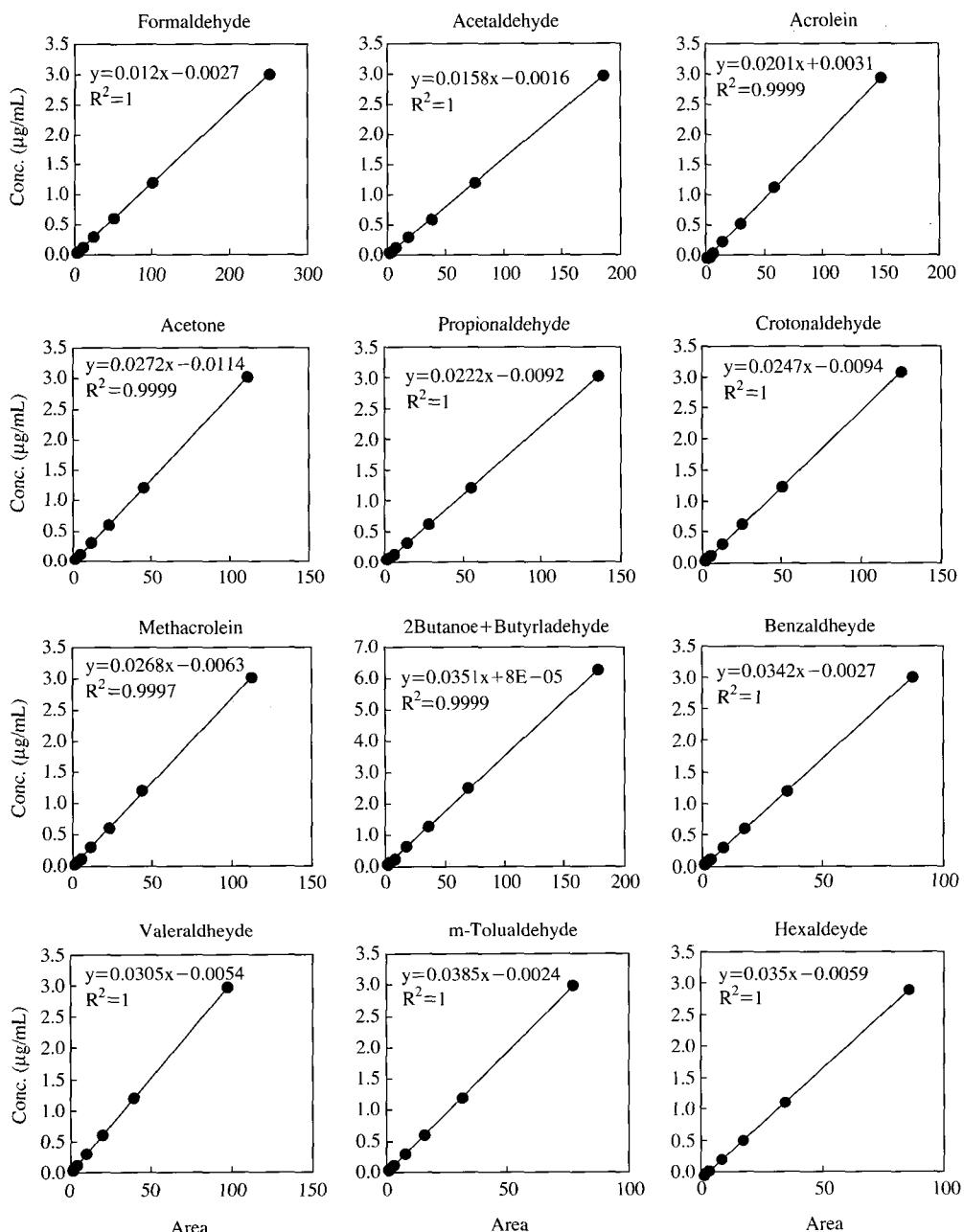


Fig. 2. Calibration curves for aldehydes.

**Table 8. Precision and linearity of HPLC analysis for target Aldehydes.**

Compounds	Mean Retention time (min)	Precision (%) <sup>a)</sup>			
		Retention time	Area	Linearity ( $r^2$ )	
Formaldehyde	5.58	0.25	2.02	0.9999	0.14
Acetaldehyde	6.78	0.25	1.49	0.9999	0.14
Acrolein	7.98	0.26	1.49	0.9999	0.72
Acetone	8.24	0.26	3.73	0.9999	0.93
Propionaldehyde	8.57	0.25	1.35	0.9999	0.64
Crotonaldehyde	9.67	0.34	1.40	0.9999	0.38
Methacrolein	10.3	0.29	1.01	0.9997	0.98
2-Butanone + Butyraldehyde	10.29	0.25	2.81	0.9999	1.02
Benzaldehyde	11.01	0.26	1.32	0.9999	0.2
Valeraldehyde	12.14	0.23	2.41	0.9999	0.3
m-Tolualdehyde	12.83	0.26	2.25	0.9999	0.18
Hexaldehyde	14.04	0.23	1.78	0.9999	0.24

a) Precision was expressed as a relative standard deviation of 7 replicate analyses.

b) MDL = S.D × t(n-1, 0.99)

머무름시간에 대한 재현성은 매우 우수한 것으로 조사되었다. 한편, 피크 면적에 대한 재현성은 대부분의 알데하이드류 물질에서 5% 이하의 재현성을 나타내었다. USEPA TO-11 (US EPA, 1997a)에서는 시료에 대한 반복 정밀도를 10% 이내로 규정하고 있다. 또한 분석방법의 선형성 평가는 표준혼합용액을 아세토나이트릴 (ACN)로 7단계 회석하여 분석·평가하였으며, 이때 검량선의 상관계수는 0.999 이상의 우수한 결과를 나타내었다(그림 2). 저농도 수준의 자료의 신뢰성을 검증하기 위해 각 분석대상물질의 검출한계를 측정하였다. 검출한계 측정을 위해 표준물질의 회석배율을 높여가며 분석한 결과, 1,000배 회석(액상농도 약 0.003 µg/mL)인 경우에 최저 검출농도를 나타내었다. 본 연구에서 측정된 알데하이드류의 주요물질인 포름알데하이드의 경우 0.14 ng 수준의 검출 한계를 나타내었고, 그 외 알데하이드류 물질은 0.14~1.02 ng 수준의 검출한계를 보였다.

본 실험에 사용되는 카트리지의 공시험 (blank) 평가를 위해 3개의 DNPH 카트리지를 분석과정과 동일하게 추출하여 분석하였다(표 9). 공시험 평가 결과, 포름알데하이드는 카트리지당 0.025~0.035 µg, 아세트알데하이드와 아세톤은 카트리지당 0.30~0.50 µg의 값을 나타내었으나 아크로레인을 포함한

**Table 9. Summary of blank test for aldehydes.**

Compounds	Blank1	Blank2	Blank3	(µg/cartridge) Average
Formaldehyde	0.040	0.040	0.025	0.035
Acetaldehyde	0.37	0.645	0.525	0.513
Acrolein	N.D	N.D	N.D	N.D
Acetone	0.265	0.310	0.330	0.302
Propionaldehyde	0.075	0.115	0.080	0.090
Crotonaldehyde	N.D	N.D	N.D	N.D
Methacrolein	N.D	N.D	N.D	N.D
2-Butanone + Butyraldehyde	0.065	0.085	0.065	0.072
Benzaldehyde	N.D	N.D	N.D	N.D
Valeraldehyde	N.D	N.D	N.D	N.D
m-Tolualdehyde	0.100	0.170	0.120	0.130
Hexaldehyde	N.D	0.075	0.090	0.0825

6개 물질은 검출되지 않았다. 본 연구 결과를 통해, 카트리지 자체의 불순물 함유 정도를 파악할 수 있었다. 실제 시료를 분석할 때에는 공시료 결과값으로 실제시료의 분석결과를 보정하여야 한다.

#### 4. 결 론

본 연구는 VOCs, 알데하이드류 분석에 있어서 측정·분석상의 정도관리 및 정도보증의 중요성을 제고하고자 VOCs 및 Aldehydes 물질들의 분석 재현성 (repeatability)과 선형성 (linearity), 흡착된 시료의 탈착능 (회수율), 분석 정밀도, 검출한계 (MDL) 및 공시험 (blank) 평가 등의 정도관리 방법을 선정하여 평가하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

VOCs는 3가지의 흡착재가 충전된 흡착판과 기체상 표준물질을 이용하여, 머무름 시간에 대한 재현성 평가 결과 1% 이하로 평가되었으며, 반복 정밀도는 US EPA의 권고치보다 낮은 우수한 정밀성을 보이는 것으로 나타났다. 또한 개별 물질에 대한 검량선 작성결과,  $r^2$  값은 0.999로 나타났으며, 대부분의 물질들이 0.99 이상을 보여 우수한 결과를 보였다. 열탈착 장치를 이용하여 분석과정에서 발생할 수 있는 시료의 손실 정도는 무시할 정도로 평가되었다. 흡착판의 공시험 평가는 열탈착 후 바로 분석한 결과, 극소수의 피크들을 제외하고는 거의 완벽하게 오염물질이 제거된 것을 확인할 수 있었다. 하지만 열탈착 (conditioning) 된 흡착판을 4°C 이하에서 1개월 보관

후 분석한 결과 일부 물질들이 검출되는 것을 알 수 있었다. 따라서 시료채취를 위해 흡착관을 사용한다면 가급적 시료 채취 직전에 열탈착하는 것이 필요하며, 열탈착 후 불순물에 대한 확인 후 시료 채취가 이루어져야 한다.

알데하이드류 재현성 평가 결과, 피크 머무름 시간에 대한 일간 재현성은 전반적으로 상대표준편차, 0.3% 이내로 매우 우수한 것으로 판단된다. 또한 표준물질의 검량선 작성 결과 0.999 이상으로 우수한 결과를 얻었다. 분석대상물질의 검출한계는 대부분의 물질이 1.02 ng 이하의 수준을 보였다. DNPH 카트리지의 공시험 평가결과, 포름알데하이드와 아세트알데하이드의 물질이 검출되어 실제 시료의 측정에 있어서 이들 물질을 보정해야 할 것으로 판단된다.

위와 같이 정도관리 실험결과, 환경 대기 중 VOCs 와 알데하이드류를 분석할 때 신뢰성 있는 자료 산출과 함께 정확한 평가를 위해서는 시료 채취분석 전에 공시료평가, 검량선작성, 반복정밀도, 회수율, 기기 검출한계 등이 필수적으로 확인되어야 할 것으로 판단된다. 또한 다단계 흡착관과 기체상 표준시료를 이용하여 대기 중 VOCs의 농도수준을 측정·분석 할 때 신뢰성 있는 자료산출과 정확한 평가가 가능할 것으로 사료된다.

## 참 고 문 현

- 김미현, 박상곤, 백성옥 (2002) 대도시 교통밀집지역 도로변 대기 중 휘발성유기화합물의 농도분포 특성, 한국대기환경학회지, 18(2), 113-126.
- 백성옥, 김미현, 서영교 (2003) 발생원 유형에 따른 공기 중 휘발성 유기화합물의 비산배출 특성 평가, 한국대기환경학회지, 19(4), 363-376.
- 백성옥, 김기현, 허귀석 (2004a) 대기환경측정과 정도관리(I)-원리와 방법론, 한국대기환경학회지, 20(2), 237-249.
- 백성옥, 김기현, 허귀석 (2004b) 대기환경측정과 정도관리 (II)-국내 현황과 향후 과제, 한국대기환경학회지, 20(2), 251-261.
- 백성옥, 황승만, 박상곤, 전선주, 김병주, 허귀석 (1999) 흡착 포집 및 열탈착/GC 분석에 의한 공기 중 휘발성 유기화합물의 측정방법론 평가, 한국대기환경학회지, 15(2), 121-138.
- 전준민, 허 당, 김동술 (2002) Canister와 GC/MSD를 이용

한 대기 중 VOCs 분석시스템의 정도관리 (QC), 한국대기환경학회지, 18(6), 527-538.

황윤정, 박상곤, 백성옥 (1996) DNPH 카트리지와 HPLC를 이용한 대기 중 카르보닐화합물의 농도측정·분석 방법의 평가와 실제예의 적용-, 한국대기보전학회지, 12(2), 199-209.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1994) EPA Requirements for Quality Assurance Project Plans for Environmental Data Operations, EPA QA/R-5.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1995) Guidance for the Preparation of Standard Operating Procedures (SOPs) for Quality Related Documents, EPA/600/R-96/027.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1996a) EPA Guidance for Quality Assurance Project Plans, EPA QA/G-5.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1996b) Federal Register, 61, 17959-18011.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1997a) Compendium of Methods TO-11A. Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC), 2nd Edition, EPA/625/R-96/010b, Research Triangle Park, NC.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1997b) Compendium of Methods TO-14A. Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography, 2nd Edition, EPA/625/R-96/010b, Research Triangle Park, NC.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1997c) Compendium of methods TO-17. Determination of toxic organic compounds in ambient air, 2nd Ed., EPA/625/R-96/010b, 51.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1998) Guidance for Data Quality Assessment, EPA/600/ R-96/084.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1999) Category for persistent, Bioaccumulative, and toxic new chemical substances, Federal Register, 64, 60194-60204.

U.S. NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM), 4th edition, 2016.

U.S. NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM), 4th edition, 2539.

U.S. NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM), 4th edition, 3500.