

## 총탄화수소의 계측에서 표준시료성분의 선택에 따른 오차 발생 연구

### The Analytical Bias of Total Hydrocarbon (THC) Measurements in Relation to the Selection of Standard Gas Compound

김 기 현\*

세종대학교 환경에너지융합학과

(2010년 4월 23일 접수, 2010년 6월 28일 수정, 2010년 8월 4일 채택)

Ki-Hyun Kim\*

Department of Environment & Energy, Sejong University, Seoul, Korea

(Received 23 April 2010, revised 28 June 2010, accepted 4 August 2010)

#### Abstract

In this article, the performance of the THC analyzer was inspected using two different span gases of methane ( $\text{CH}_4$ ) and propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ). To explore the effect of standard gas selection, MicroFID system was tested by the following procedures. Initially, the system is spanned by propane gas of 60 ppm (or 180 ppmC). The system is then run against methane standards prepared at 5 different concentrations of 200, 250, 300, 400, and 500 ppm. According to the suggestion of the KMOE's test procedure to use multiplying a factor of 3 (for propane), the resulting THC values derived by methane standards were systematically biased with ~500% error relative to true value. This paper discusses the interpretation procedures to obtain the least biased THC values for a given span set-up.

**Key words** : Total hydrocarbon (THC), Performance evaluation, Analytical bias, Standard gas, Methane, Propane

#### 1. 서 론

대기 환경 중에 존재하는 다양한 극미량 물질들의 채취 및 분석과정에서 정밀성과 정확성을 유지하기 위한 계측기술의 개선은 중요한 연구영역으로 자리 매김하고 있다. 계측자료의 정확성을 확보하기 위한 여러 가지 노력에도 불구하고, 동일 시료에 대한 분석효율의 차이를 경험할 뿐 아니라 상이한 측정결과

를 발견하는 경우가 빈번하게 나타난다. 이러한 문제를 해결하기 위한 가장 기본적인 접근방법이 체계적인 정도관리(quality assurance: QA)를 시행하는 데 있다. 정도관리는 분석에 대한 계획, 분석과정의 관리, 분석결과에 대한 객관적 평가, 측정기기 및 표준물질에 대한 관리 등을 포괄적으로 감안해 주어야 한다(Pandey and Kim, 2009). 이러한 시도는 대단히 중요한 의미를 지닌다.

환경분석에서 객관적인 분석자료를 도출하기 위한 노력은 다양한 형태로 발전하였다. 이러한 노력은 정밀한 고사양 측정기기의 운용에서부터 단순한 센스

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-499-9151, E-mail : khkim@sejong.ac.kr

형 분석기까지 모두를 포괄해서 중요한 의미를 지닌다(Kim and Kim, 2003). 대기오염물질 중에서 가장 민감한 관측대상의 하나로 총탄화수소(total hydrocarbon: THC)를 들 수 있다. THC에 대한 측정은 여러 가지 인위적인 발생원들에 의해 배출되는 수많은 탄화수소들을 하나의 단일 성분의 형태로 정량화하는 것을 의미한다. 비록 GC 기법은 현장조건에서 적용이 상대적으로 용이하지 않지만, THC는 간편한 간이 측정기의 형태로 현장조사에 용이하게 활용될 수 있다. 따라서 산업현장에서는 THC(총탄화수소)를 엄격한 배출기준으로 제시하고 그 농도를 측정하여 허용기준치를 결정하고 있다(Hennigan, 1993).

THC의 측정원리는 Flame ionization detector(이하: FID-불꽃 이온화 검출기 또는 수소염 이온화 검출기)의 기술을 응용하는 데 기초한다(Dubose and Harris, 1981). 이는 탄화수소를 연소시킬 때 발생하는 이온에 의한 미세전류의 차이를 측정하여 환경대기 중의 총탄화수소의 농도를 제시하는 방식에 해당한다(국립환경과학원, 2005). 일반적으로 THC의 측정은 국립환경과학원의 형식승인을 받은 장비들을 사용하도록 권장하고 있다. 2005년 1월 시점을 기준으로 THC 측정용 형식승인을 받은 기기는 [1] TVA-1000(Thermo Electron, USA), [2] MicroFID(Photovac, USA), [3] Green Line 9000(Eurotron, Italy) 등이 있다(국립환경과학원, 2005). 본 연구진은 선행연구를 통해, 다른 분석시스템을 사용할 때 기기별로 상이한 오차발생경향을 보인다는 사실을 증명한 바 있다(Jung *et al.*, 2006). 이를 통해, 100 ppm 이하의 시료를 분석할 때, TVA-1000과 MicroFID가 각각 양과 음의 오차를 보이는 반대적 오차발생 특성을 지닌다는 것을 확인한 바 있다. 본 연구에서는 이러한 선행연구에 대한 후속적인 연구의 일환으로 THC의 분석에 사용하는 표준시료의 선택 및 해당 표준시료의 사용에 따른 오차의 발생경향을 평가하고자 하였다.

## 2. 연구방법

본 연구에서는 이미 선행연구를 통해 FID 방식의 원리를 기초로 개발한 TVA-1000과 MicroFID의 상대적 분석특성을 확인하였다. 이러한 점을 감안하여,

MicroFID를 중심으로 비교분석을 시도하였다. MicroFID의 기본적인 성능의 일 예로 흡입유량 600 mL/min에서 0.5 ppm(methane 기준) 수준의 검출한계를 보이는 것으로 알려져 있다. 실제 이를 이용하여 분석 결과를 도출할 때, 바탕농도와 검량을 위한 스펠과정이 필요하다. 바탕농도는 초순수 공기(순도: 99.999%)를 zero gas로 이용하여 확인한다. 그리고 검량을 위한 Span gas로는 공정시험법에 따라 메탄, 에탄, 프로판, 부탄가스 등의 가스 중에서 선택하여 사용할 수 있다. 본 연구는 다음과 같이 단계적인 방법으로 접근하였다. [1] 공정시험법에 따라 MicroFID에 등가계수 3을 적용한 후, 프로판 60 ppm(또는 180 ppmC)으로 MicroFID를 스펠한다. [2] 메탄으로 200, 250, 300, 400, 500 ppm의 5개 농도대를 대표하는 표준시료를 각각 개별적으로 준비한다. [3] 5가지 농도대의 메탄 시료를 시스템에 주입하여 검량한다. 이와 같이 3단계로 제시한 접근방법을 토대로, 시스템을 스펠한 방식에 따른 측정결과치의 차이점을 비교분석하고자 하였다.

본 연구에서는 THC 검량에 있어 표준시료의 선택에 따른 차이점을 평가하고자 하였다. 이를 위해, 가장 기본적으로 검량에 사용하는 메탄과 이에 대비하여 프로판을 선택하여 사용하는 경우를 대조점으로 선택하였다. 그리고 각각의 성분을 선택하는데 따른 검량결과치의 차이를 평가하고자 하였다. 실제 공정시험법의 “굴뚝 배출가스 중 총탄화수소(ES 01602.1)” 편에는 각각의 표준시료를 사용할 경우, 다음과 같이 농도산정을 하도록 제시하고 있다. 아래는 공정시험법 상에 설명한 계산방법을 제시하였다.

총탄화수소 농도는 ppmv(프로판 또는 다른 교정가스)로 표시하고, 측정농도를 ppmv(탄소)로 나타낼 경우에는 다음 식으로 계산한다.

$$Cc = K \times C \text{ 측정}$$

여기서,

$Cc$  = 총탄화수소(THC) 농도, ppmv(탄소)

$C$  측정 = 측정된 총탄화수소 농도, ppmv

$K$  = 탄소 등가 교정계수

(다른 교정가스에 대한 적절한 감응계수로 메탄=1, 에탄=2, 프로판=3, 부탄=4이다.)

본문에서는 이러한 검량기준을 적용하여, 표준시료

**Table 1. Measurements of THC using methane standards prepared at 5 concentration levels after spanning the system with 60 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> standard gas.**

	CH <sub>4</sub> (ppm)	THC (ppmC) <sup>a</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm) <sup>b</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /RF <sup>c</sup>
A	200	1037	346	192
B	250	1296	432	240
C	300	1523	508	282
D	400	2033	678	376
E	500	2618	873	485

<sup>a</sup>THC reading using MicroFID spanned by 180 ppmC, i.e., 60 ppm, propane with RF setting of 3.0.

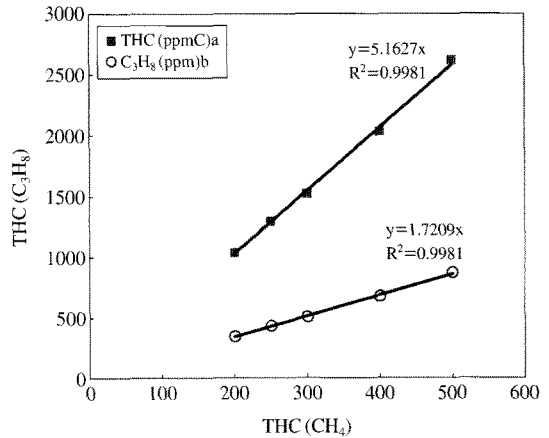
<sup>b</sup>Estimates of the actual propane concentrations that correspond to methane standards.

<sup>c</sup>THC values corrected by the manufacturer's response factor (RF=1.8): e.g., 346/1.8=192 ppm.

의 선택에 따른 검량결과의 차이점을 진단하고자 하였다.

### 3. 결과 및 토론

본 연구에서 선택한 메탄과 프로판 가스를 이용한 검량결과의 차이를 평가하기 위해, 다음과 같이 프로판으로 스패한 MicroFID에 메탄 표준시료를 미시시료와 같이 주입하는 방식으로 스패가스의 선택에 따른 차이를 수치적으로 산출하였다. 앞서 연구방법에서 언급한 3단계의 접근방법으로 산출한 검량 결과를 표 1에 제시하였다. 이 결과에 의하면, 프로판으로 스패한 시스템에 최저 농도로 준비한 200 ppm의 메탄 표준시료를 주입할 경우, THC 농도가 실제보다 5배가 큰 1,038 ppm으로 나타났다. 마찬가지로 메탄 표준시료의 최대 농도인 500 ppm을 주입할 경우, THC가 2,618 ppm으로 결과가 5배 가까이 확장한 상태로 나타났다. 그림 1에 제시한 것과 같이 모든 결과는 구조적으로 5배 이상 크게 확장한 상태를 확인할 수 있다. 실제 이와 같이 500% 가까운 오차가 발생하는 문제의 기본적인 원인은 다음과 같이 설명할 수 있다. 제조사는 MicroFID의 검량을 기본적으로 메탄가스를 기준으로 제시하고 있다. 제조사가 제시한 성분별 감응계수(response factor: RF)의 특성에 의하면, 프로판은 감응계수 1.8을 갖는 성분으로 분류하고 있다. 이 때, 감응계수가 1보다 큰 성분들은 메탄보다 감도가 떨어지는 물질에 속하고, 1보다 작



**Fig. 1. Comparison of THC values derived by using different span approaches. Data expressed in white circles represent the genuine difference in response factor (~1.8) between methane and propane and dark rectangles represent exaggerated values by the present KMOE protocol.**

은 성분들은 메탄보다 감도가 높은 성분으로 설명한다. 결과적으로 프로판은 메탄에 대비하여 80% 수준으로 감도가 나쁜 물질로 보는 것이 가능하다.

본 연구의 실험결과를 토대로 이를 정리하면 다음과 같다. 비교대상 두 가지 물질에 대한 MicroFID의 감응 기준에 의하면, 500 ppm 메탄으로 스패한 시스템에는 약 900 ppm의 프로판을 주입해 주어야 모니터상에 THC 계측치가 500 ppm의 수준으로 나온다고 예측할 수 있다. 따라서 반대로 프로판으로 스패한 시스템에 500 ppm의 메탄을 주입하면, THC 농도가 그보다 5배가 큰 2,618 ppm으로 나타나는 상황은 다음과 같이 설명하는 것이 가능하다. 즉, 프로판은 메탄에 비해 MicroFID에 감응하는 세기가 1.8배 수준으로 약하기 때문에, 프로판 스패상황에서는 프로판 농도 900 ppm에 상응하는 표준시료를 주입해 주어야 THC 리딩이 500 ppm으로 나타난다고 예측할 수 있다(900 ppm 프로판/감응계수 1.8=500 ppm 메탄). 그런데 지금의 공정시험법 기준으로는 900 ppm을 주입할 때, RF 값 1.8으로 나누어 주도록 하지 않고 반대로 감응계수 3을 곱하도록 제시하고 있다. 결과적으로 지금의 기준을 적용할 경우, 900/1.8=500 ppm이 아니라 900×3=2,700 ppm과 같이 최소 5배 이상 결과치가 과대계산되는 결과를 낳게 된다.

#### 4. 결 론

여러 가지 산업현장에서 THC 농도는 대기오염물질에 대한 배출초과 여부를 판단하는 중요한 기본척도로 활용하고 있다. 실제 현장에서 많이 활용하고 있는 MicroFID와 같은 계측기의 경우를 예로 들어, 본 연구에서는 비교실험을 시도하였다. 이러한 기기에 대해, 여러 가지 검량에 활용 가능한 2가지 표준가스를 선택하여 계측결과와의 차이를 비교해 보고자 하였다. 실제 이러한 계측기는 원재조사에서 설정한 바와 같이 메탄을 기준으로 THC 농도를 산출하는 것이 가장 이상적이라고 볼 수 있다. 그러나 여타 성분을 표준시료로 이용할 경우, 정량치를 산출하기 위해 세심한 주의가 필요하다. 특히, 프로판과 같이 메탄에 비해 탄소수가 높고 MicroFID에 대한 감도가 떨어지는 성분을 표준시료로 이용할 경우, 기기의 특성을 최대한 파악하고 운용하는 것이 중요하다. 현재 제조사가 제시한 감응계수는 프로판을 사용할 경우, 1.8배로 나누어 주어야 한다. 그렇지만, 공정시험법상에서는 탄소수 3을 보정계수로 감안해서 나누어 주는 대신 측정치에 곱해 줄 것을 제시하고 있다. 결과적으로 공정시험법에 기준을 적용할 경우, 실제 농도보다 500%대 수준의 오차를 초래할 수 있다. 따라서 공정시험법상의 보정계수에 대한 정의를 시급히 정정 대체해 주어야 할 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원

으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행한 연구임 (No. 2009-0093848).

#### 참 고 문 헌

- 국립환경과학원 (2005) 총탄화수소(THC) 측정기 형식승인 현황. 대기오염, 소음, 진동 공정시험방법 (2003) 동화기술편집부판.
- Dubose, D.A. and G.E. Harris (1981) Response Factors of VOC Analyzers at a Meter Reading of 10,000 ppmv for Selected Organic Compounds. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC. Publication No. EPA 600/2-81051. September 1981.
- Hennigan, S. (1993) Method 21 monitors fugitive emissions, Environmental Protection, 4(9), 26-31.
- Jung, K.-Y., K.-H. Kim, and M.-S. Im (2006) Comparative analysis on the relative performance of total hydrocarbon (THC) analyzers: A case study on TVA-1000 vs. MicroFID, J. of the Korean Society for Environmental Analysis, 9(4), 250-254. (in Korean with English abstract)
- Kim, M.-Y. and K.-H. Kim (2003) The long-term variation patterns of atmospheric mercury in Seoul, Korea from 1997 to 2002. J. Korean Soc. Atmos. Environ., 19(2), 179-189. (in Korean with English abstract)
- Pandey, S.K. and K.-H. Kim (2009) A review of methods for the determination of reduced sulfur compounds (RSCs) in air, Environ. Sci. & Tech., 29, 3020-3029.