

[Research Paper]

## 콘칼로리미터 연소가스 FT-IR 분석을 위한 국제표준 초안의 비교시험 결과분석

최정민<sup>†</sup> · 박계원\* · 정재군\*\*

한국화재보험협회 부설 방재시험연구원 화재환경시스템팀 선임연구원

\*한국화재보험협회 부설 방재시험연구원 화재환경시스템팀 책임연구원

\*\*한국화재보험협회 부설 방재시험연구원 화재환경시스템팀 수석연구원

## Results of a Round-Robin Test for the Draft International Standard on FT-IR Gas Analysis of Fire Effluents from a Cone Calorimeter

Jung-Min Choi<sup>†</sup> · Kye-Won Park\* · Jae-Gun Jeong\*\*

Senior Researcher, Fire Safety & Building Environment Research Team, Fire Insurers Laboratories of Korea

\*Senior Researcher, Fire Safety & Building Environment Research Team, Fire Insurers Laboratories of Korea

\*\*Principal Researcher, Fire Safety & Building Environment Research Team, Fire Insurers Laboratories of Korea

(Received March 5, 2019; Revised April 15, 2019; Accepted April 18, 2019)

### 요 약

ISO TC 92에서는 콘칼로리미터의 연소가스를 FT-IR 방식의 가스분석기로 분석하기 위한 표준을 개발하고 있다. 2018년에는 표준 초안(WD 21397)의 절차에 따라 6개 기관이 참여하여 표준 초안의 반복성 및 재현성을 평가하였다. 시험대상 시료는 polymethyl methacrylate (PMMA), 경질 폴리우레탄 보드 및 PVC 장판이었고 콘칼로리미터 시험결과 중 착화시간(s), 최대 열방출률( $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ), 총 방출열량( $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 및 유효연소열( $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{kg}^{-1}$ )을, 그리고 FT-IR 가스분석 결과 중 독성가스의 최대 농도( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 가스 발생량(g) 및 가스 수율( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )을 ISO 5725-2에 따라 통계 분석하여 정밀도를 평가하였다. 이상치(outlier)는 발견되지 않았으며 콘칼로리미터 시험의 반복성(sr/m)은 1.5%, 재현성(sr/m)은 9.8%로 나타났고 FT-IR 가스분석의 반복성은 12.9%, 재현성은 27.9%로 나타났다.

### ABSTRACT

The international standard for FT-IR gas analysis of fire effluents in ISO 5660-1 cone calorimeter has been being developed in ISO TC 92. A comparison of the round-robin test of WD 21397 was conducted with six participating laboratories in 2018. The test specimens were PMMA, rigid PU foam board, and PVC flooring. The measurement quantities were the time-to-ignition, peak heat release rate, total heat release, and effective heat of combustion for a cone calorimeter test and peak gas concentration, gas generation, and gas yield for FT-IR gas analysis. No outliers were identified. For the cone calorimeter quantities, the repeatability and reproducibility were 1.5% and 9.8%, respectively. For FT-IR gas analysis, the repeatability and reproducibility was 12.9% and 27.9%, respectively.

**Keywords** : Round-robin, Repeatability, Reproducibility, FT-IR, Cone calorimeter

### 1. 서 론

ISO 5660-1<sup>(1)</sup>콘칼로리미터 모델과 FT-IR 방식의 가스분석기의 결합은 여러 연구에서 사용되고 있으나<sup>(2,3)</sup> 아직 구체적인 국내의 표준이 개발된 바 없어, 현재 국제표준화기

구 화재안전 기술위원회(ISO TC 92)에서는 한국의 주도로 이를 개발하고 있다<sup>(4)</sup>. 이 표준은 소형 시료가 연소함에 따라 발생하는 각종 유해가스의 실시간 농도( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ )뿐만 아니라, 발생한 가스의 총량(g)을 시료 질량의 감량(g)으로 나누어 가스 수율( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )을 구하는 절차를 기술한다.

<sup>†</sup> Corresponding Author, E-Mail: [jmchoi@kfpa.or.kr](mailto:jmchoi@kfpa.or.kr). TEL: +82-31-887-6769, FAX: +82-31-887-6680

© 2019 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

Choi(2017)는 국내외 26개 시험·연구기관을 대상으로 콘칼로리미터와 결합하여 사용하고 있는 FT-IR 가스분석기와 해당 가스 샘플링 사양에 대한 조사를 진행하였으며<sup>(5)</sup>, 이에 기초하여 표준 초안(Working draft)을 설정한 상태로 현재 회원국간 투표(Ballot)를 기다리고 있는데, 국제표준 발간을 위해서는 회원국 2/3 이상의 찬성을 얻어야 한다. 투표 단계에 앞서 초안의 비교시험을 통한 재현성 및 반복성을 평가하기 위한 국제 비교시험이 2018년 세계 6개 기관이 참여한 가운데 진행되었다. 이 논문에서는 국제 비교시험 결과 얻어진 콘칼로리미터 시험결과와 FT-IR 방식의 가스분석 결과를 ISO 5725-2<sup>(6)</sup>의 절차에 따라 통계 분석한 결과를 요약하여 소개하고자 한다.

## 2. 국제 비교시험 일반사항

### 2.1 참여기관

다음의 화재 관련 기관이 참여하였다(국가 및 기관명 순으로 기재). 이 가운데 EPH(독일)은 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethyl methacrylate, PMMA) 및 폴리염화비닐(Polyvinyl chloride, PVC) 장판에 대해서 콘칼로리미터 시험에만 참여하였다.

- 덴마크, Dansk Brandteknisk Institut (DBI)
- 이탈리아, L.S.Fire testing institute S.R.L (LSFire)
- 대한민국, 방재시험연구원(Fire Insurers Laboratories of Korea)
- 스웨덴, Research Institutes of Sweden (RISE)
- 독일, Entwicklungs-und Prüflabor Holztechnologie GmbH (EPH Dresden)
- 일본, Tokyo System Vac., Inc. (TSV)

### 2.2 비교시험용 시료

비교시험에 사용한 시료 명세는 다음 Table 1과 같다. PMMA[(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]는 독일 CURRENTA group이 제공하였고 경질 폴리우레탄 보드와 PVC 장판은 각각 하나의 1 m × 2 m 크기 재료에서 채취한 것을 사용하였다. 경질 폴리우레탄 보드와 PVC 장판에 대한 원소 분석은 한국고분자시험 연구소에 의뢰하였으며, Thermofinnigan사의 EA200을 사용하여 탄소, 수소 및 질소의 함량을, Oxygen bomb combustion (OBC) 및 Ion chromatograph (IC)를 이용하여 염소의 함량

Table 1. Test Specimens

No.	Test Specimen	Nominal Dimension (mm)	Density (kg·m <sup>-3</sup> )	Element Analysis (mass %)
1	Black PMMA	100 × 100 × 19	1,180	C: 60, H: 8, O: 32 <sup>1)</sup>
2	Rigid PU Foam Board	100 × 100 × 50	50	C: 65.97, H: 5.66, N: 7.39, Cl: 1.36 Others: 19.62
3	PVC Flooring	100 × 100 × 6	750	Cl: 10.5

Note: Nominal composition of PMMA

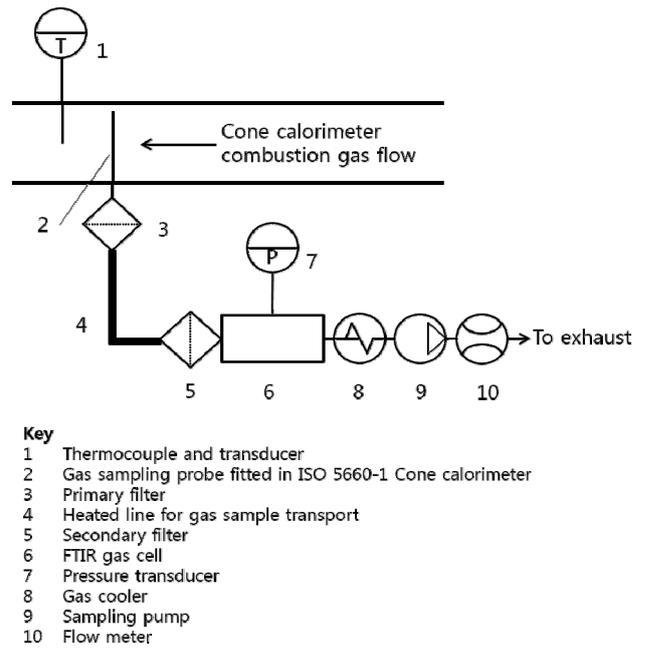


Figure 1. Schematic diagram of gas sampling system coupled with ISO 5660-1 cone calorimeter.

을 측정하였다. 재료별 5개의 시료를 준비하여 각 기관에 송부하였으며, 3회 시험한 결과를 통계 분석에 사용하였다.

### 2.3 콘칼로리미터 시험조건

시료에 수직으로 조사되는 복사열은 50 kW·m<sup>-2</sup>로 설정하였으며 PVC 장판의 경우 연소시 부풀어 오르는 경향이 있으므로 ISO 5660-1:2015에서 규정한 금속 철망(Wire grid)을 사용하였다. 시험시간은 PMMA와 PVC 장판은 10분, 경질 폴리우레탄 보드는 20분으로 하였다.

### 2.4 FT-IR 가스분석기 조건

시료별로 Table 2에 표시된 종류의 가스를 측정하였다. 공통적으로 일산화탄소(CO)와 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)를 측정하였으며, 재료의 구성 특성에 따라 폴리우레탄은 일산화질소(NO)와 시안화수소(HCN)를, PVC 장판은 염화수소(HCl)를 측정하였다. 이들 가스는 ISO 13571<sup>(7)</sup>에 기술된 주요 화재유해 가스이다.

**Table 2.** Species Analyzed by FT-IR Gas Analyzer

Test Specimen	CO <sub>2</sub>	CO	NO	HCl	HCN
Black PMMA	O	O	-	-	-
Rigid PU Foam Board	O	O	O	-	O
PVC Flooring	O	O	-	O	-

**2.5 표준 초안의 주요 내용**

표준 초안은 콘칼로리미터 연소가스 덕트로부터 가스를 샘플링하여 가스분석기로 이송 후 각 가스의 농도를 측정하는 일련의 과정을 기술하며, 주요 내용은 다음과 같이 요약할 수 있다.

**2.5.1 가스 샘플링 프로브**

화재시험에서의 FT-IR 가스분석에 대한 일반 지침인 ISO 19702에서는 다공성(Multi-hole) 프로브를 연소가스의 흐름이 일정한 곳에 설치하도록 권장하고 있다<sup>(8)</sup>. 표준 초안에서는 2017년 수행한 조사연구<sup>(5)</sup>에 기초하여 ISO 5660-1에서 산소농도를 측정하기 위해 덕트 내에 삽입된 환형(Ring) 프로브를 동시에 이용하거나, 환형 프로브 전단 100 mm 지점 또는 후단 50 mm 지점에 다공성 프로브를 추가 삽입하도록 규정하였다. 실제로 CO<sub>2</sub> 표준가스를 이용하여 실험한 결과, 연소가스 덕트의 상류 측 및 단공성 프로브보다는 환형 프로브 근처에 다공성 프로브를 삽입하여 측정된 가스 농도의 결과가 균질도 및 정확도가 더 높았다<sup>(9)</sup>.

**2.5.2 필터**

필터의 목적은 쉽게 오염될 수 있는 FT-IR의 가스 셀을 연소 생성물로부터 보호하기 위함이다. 따라서 반드시 1차 필터는 필요하며 경우에 따라 2차 필터를 권장한다. 이때 불화수소(HF)에 대한 안정성의 이유로 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE) 재질의 필터 물질이 가장 일반적이며, 필터의 기공은 1~2 μm 크기로서 가급적 매 시험마다 교체하도록 권장한다.

**2.5.3 이송라인**

가스 이송 라인인 일부 가스의 응축을 막기 위하여 최소 170 °C 이상의 온도로 계속해서 가열되어야 하며, 라인 내 측 벽에 HCl 등의 가스가 수분과 함께 침착되어 가스 측정에 손실되는 부분을 최소화하기 위하여 가급적 4 m 이내의 라인을 사용할 것을 권장한다.

**2.5.4 샘플링 펌프**

샘플링 펌프는 가스 셀의 전단에 위치하는 “밀어주는(Pushing)” 형식 또는 후단에 위치하여 “당기는(Pulling)” 형식 모두 가능하며, 펌프를 거치면서 냉각점(Cooling point)이 발생하여 샘플링 가스가 응축되지 않도록 하는 것이 중요하다. 펌프의 유량은 가스 셀의 내용적(Internal volume) 및

가스분석의 간격(Interval)과 깊은 관련이 있는데, 더욱 빈번한 측정 간격이 필요할수록 높은 유량으로 설정한다. 표준 초안에서는 샘플링 펌프의 유량을 가스 셀의 내용적과 함께 고려하여 최소 분당 4회의 측정값(Measurements·min<sup>-1</sup>)을 요구하도록 하였다. 예를 들어 가스 셀의 내용적이 2 L인 경우, 샘플링 펌프의 유량은 최소 8 L·min<sup>-1</sup> 이상이어야 한다.

**2.5.5 가스 셀**

가스 셀의 광경로 길이(Optical path length)는 측정하고자 하는 가스의 농도 범위와 연관된다. 같은 농도의 가스 샘플일 경우, 상대적으로 긴 광경로를 갖는 가스 셀을 통과하는 동안에 더 높은 흡광도(Absorbance)를 갖기 때문이며, 이때 흡광도가 정량하기 어려울 정도로 낮거나, 가스 셀 내부가 포화(Saturated)될 정도로 높은 경우에는 정상 측정이 이루어지기 어렵다.

**2.5.6 분석기**

분석기는 Mercury cadmium telluride (MCT)와 Deuterated tri-glycine sulphate (DTGS)가 널리 사용되는데, 일반적으로 MCT가 빠른 응답성과 민감도를 갖기 때문에 상대적으로 더 낮은 농도의 정밀한 측정이 필요한 경우 사용된다. 분해능의 경우 주요 적외선 파장 범위에 걸쳐 최소 4.0 cm<sup>-1</sup> 또는 이보다 더 세밀한 분해능이 요구(주로 .5 cm<sup>-1</sup>)되며, 이는 적외선 흡수를 일으키는 파장 범위가 서로 겹치는 교란 가스 종들을 구분하여 정량할 때 필요하다<sup>(10)</sup>.

기타 가스 분석 자체에 대한 권장 지침들은 ISO 19702<sup>(8)</sup>에 따르며, 개발 중인 표준의 범위를 벗어나는 사항으로서, 비교시험 프로토콜 이외의 조건은 해당 권장사항을 따르도록 하였다. 예를 들어 가스 분석시 샘플링 펌프의 방식 또는 위치에 따라 가스 셀 내부의 압력이 달라질 수 있으며 온도 역시 항상 같은 값은 아니기 때문에, 이를 자동적으로 실시간 보정하여 농도를 계산하거나, 계산된 농도를 사후 보정하는 등의 절차는 ISO 19702<sup>(8)</sup>에 기술하고 있는 사항으로서 이 표준 초안의 범위를 벗어나므로 따로 기술하지 않았다.

**2.6 측정량 및 통계 분석 방법**

6개의 기관이 3종의 시료에 대해 보고한 측정량(Measurement quantity)은 다음과 같다.

**2.6.1 콘칼로리미터 시험 측정량**

- 착화시간(Time-to-ignition, T<sub>ig</sub>, s)
- 최대 열방출률(Peak heat release rate, pHRR, kW·m<sup>-2</sup>)
- 총 방출열량(Total heat release, THR, MJ·m<sup>-2</sup>)
- 유효연소열(Effective heat of combustion, EHC, MJ·m<sup>-2</sup>·kg<sup>-1</sup>)

**2.6.2 FT-IR 가스분석 측정량**

- 최대 가스농도(Peak gas concentration, μL·L<sup>-1</sup>)
- 가스 농도는 일반적으로 ppm 단위가 사용되나, 부피의

**Table 3.** Repeatability and Reproducibility of Cone Calorimeter Test

Quantity	Black PMMA			Rigid PU Foam Board			PVC Flooring		
	Mean	S <sub>r</sub> (sr/m, %)	S <sub>R</sub> (sR/m, %)	mean	S <sub>r</sub> (sr/m, %)	S <sub>R</sub> (sR/m, %)	mean	S <sub>r</sub> (sr/m, %)	S <sub>R</sub> (sR/m, %)
t <sub>ig</sub> (s)	31	.3 (.9%)	2.0 (6.2%)	2	.2 (8.4%)	.5 (28.9%)	21	.5 (2.5%)	1.5 (7.1%)
pHRR (kW·m <sup>-2</sup> )	722	1.5 (.2%)	58.9 (8.2%)	443	1.0 (.2%)	7.6 (1.7%)	368	1.4 (.4%)	57.2 (15.6%)
THR (MJ·m <sup>-2</sup> )	356	.9 (.3%)	24.2 (6.8%)	41	.4 (.7%)	3.1 (7.6%)	55	.4 (.7%)	7.5 (13.5%)
EHC (MJ·m <sup>-2</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	25	.2 (.7%)	1.2 (4.7%)	20	.3 (1.3%)	.8 (3.9%)	16	.2 (1.4%)	2.1 (13.0%)

비율인지 질량의 비율인지 불명확하게 사용될 소지가 있으므로 화재안전 분야 가스분석에 대한 국제표준(ISO 19702:2015)<sup>(8)</sup>에서는 리터(Liter)를 사용하여 가스 농도를  $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 로 표현하고 있다.

- 가스 발생량(Gas concentration, g)
- 가스 수율(Gas generation yield per unit mass of specimen combusted, g·g<sup>-1</sup>)

각 기관에서 보고한 측정량의 통계 분석 방법은 ISO 5725-2를 따랐다. 코크란 검정을 통해 반복성에 대한 이상치를, 그립스 검정을 통해 재현성에 대한 이상치를 확인하여 이상치를 보인 경우는 정밀도(반복성 및 재현성) 분석에서 제외하고자 하였다. 정밀도는 다음의 식에 의해 구하였으며, 수치가 낮은 값을 가질수록 정밀도가 우수하다.

#### 1) 반복성(Repeatability, S<sub>r</sub>)

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum(n-1)s^2 / \sum(\text{test Lab.})}{\sum(n) - \sum(\text{test Lab.})}} \quad (1)$$

여기서, n은 각 시험기관의 시험 횟수, s는 각 시험기관의 시험결과와 표준편차이다.  $\sum(\text{test Lab.})$ 은 비교시험에 참여한 기관의 수이다.

#### 2) 재현성(Reproducibility, S<sub>R</sub>)

$$S_R = \sqrt{(S_r)^2 + (S_L)^2} \quad (2)$$

$$\text{여기서, } S_L = \sqrt{\frac{(S_d)^2 - (S_r)^2}{S_n}}$$

$$S_d = \sqrt{\sum n \cdot (m_{\text{each}} - m_{\text{total}})^2}$$

$$S_n = \frac{\sum n - (\sum n)^2 / \sum n}{\sum(\text{test Lab.}) - 1}$$

m<sub>each</sub> : 각 시험기관의 시험결과 평균

m<sub>total</sub> : 모든 시험기관의 시험결과 평균

### 3. 반복성 및 재현성 분석 결과

비교시험 결과, 콘칼로리미터 시험에 대해서는 6개 참여기관별, 3종의 시료 별로 4개의 측정값이 제출되었고 가스 분석결과에 대해서는 5개 참여기관별, 3종의 시료 별, 5종의 가스 별로 3개의 측정값이 제출되었다. 세부적인 가스 분석기의 사양 및 분석 조건, 그리고 제출된 모든 데이터를 제공함에 있어서 참여기관의 동의가 이루어지지 않았으며 전체 평균 값과 반복성 및 재현성 분석결과만을 공개할 수 있었다.

#### 3.1 콘칼로리미터 시험결과의 반복성 및 재현성

3종의 시료에 대한 콘칼로리미터 비교시험 결과를 Table 3에 나타내었다. PMMA의 최대 열방출률(pHRR)에 대해서 1개 기관의 반복성이 이상치(Straggler)로 나타났으나, ISO 5725-2에 따라 정밀도 분석에는 포함하였다. 경질 폴리우레탄 보드의 착화시간(t<sub>ig</sub>)은 평균 2 s로 매우 작은 값인 관계로 재현성이 상대적으로 크게 나타났으나, 실제 착화시간은 모두 0 s에서 2 s 사이에 분포하였다. PVC 장판의 착화시간에 대해서 1개 기관이 이상치(Straggler)로 판명되었으나 상기와 같은 이유로 정밀도 분석에는 포함하였다.

한편 각각 1997년(ISO TC 92)과 1999년(유럽연합)에 수행되었던 비교시험 정밀도 분석<sup>(12)</sup>에서의 정밀도를 살펴보면, 1997년의 결과는 최대 열방출률 및 총 방출열량의 반복성은 5%에서 41%, 재현성은 7%에서 60% 구간에 분포한 것으로 나타났으며 1999년의 결과는 최대 열방출률 및 총 방출열량의 반복성은 4%에서 16%, 재현성은 10%에서 34%로 나타난 바 있다. 이번 비교시험의 결과를 앞선 결과와 비교해보면 반복성 및 재현성이 동등한 수준이거나 더욱 양호한 결과를 보였으며, 결론적으로 콘칼로리미터 시험결과의 정밀도는 만족할 만한 수준이라고 판단할 수 있다.

#### 3.2 FT-IR 가스분석 결과의 반복성 및 재현성

콘칼로리미터 시험과 동시에 연소가스 덕트에서 일부 가스를 연속적으로 샘플링하여 Table 2에 나열된 가스의

**Table 4.** Repeatability and Reproducibility of FT-IR Analysis

Gas	Quantity	Black PMMA			Rigid PU Foam Board			PVC Flooring		
		mean	S <sub>r</sub> (s <sub>r</sub> /m, %)	S <sub>R</sub> (S <sub>R</sub> /m, %)	mean	S <sub>r</sub> (s <sub>r</sub> /m, %)	S <sub>R</sub> (S <sub>R</sub> /m, %)	mean	S <sub>r</sub> (s <sub>r</sub> /m, %)	S <sub>R</sub> (S <sub>R</sub> /m, %)
CO <sub>2</sub>	Peak Gas Concentration (μL·L <sup>-1</sup> )	19,824	8 (.04%)	435 (2.25%)	6,905	6 (0.10%)	1,798 (24.19%)	7,200	10 (.14%)	235 (3.27%)
	Gas Generation (g)	267	.8 (.31%)	6.7 (2.52%)	43	0.4 (0.95%)	13.5 (31.61%)	50	.6 (1.12%)	7.2 (14.52%)
	Gas Generation Yield (g·g <sup>-1</sup> )	2.05	.1 (3.82%)	0.3 (12.66%)	2.35	0.1 (3.97%)	.6 (27.03%)	1.59	.1 (7.27%)	.2 (13.41%)
CO	Peak Gas Concentration (μL·L <sup>-1</sup> )	139	1 (.60%)	26 (18.47%)	370	23 (.63%)	83 (23.04%)	694	2 (.27%)	130 (18.71%)
	Gas Generation (g)	1.10	.1 (5.94%)	.2 (16.10%)	2.82	.1 (4.49%)	.3 (11.51%)	2.20	.1 (6.28%)	.3 (11.14%)
	Gas Generation Yield (g·g <sup>-1</sup> )	.008	.004 (53.35%)	.005 (61.16%)	.157	.034 (21.80%)	.036 (22.75%)	.071	.024 (34.89%)	.027 (39.03%)
HCN	Peak Gas Concentration (μL·L <sup>-1</sup> )	-	-	-	43	.4 (.91%)	14.0 (32.62%)	-	-	-
	Gas Generation (g)	-	-	-	.219	.04 (19.82%)	.11 (49.36%)	-	-	-
	Gas Generation Yield (g·g <sup>-1</sup> )	-	-	-	.012	.008 (62.44)	.009 (69.83%)	-	-	-
NO	Peak Gas Concentration (μL·L <sup>-1</sup> )	-	-	-	83	.7 (.87%)	58.2 (70.39%)	-	-	-
	Gas Generation (g)	-	-	-	.147	.03 (22.37%)	0.08 (57.37%)	-	-	-
	Gas Generation Yield (g·g <sup>-1</sup> )	-	-	-	.008	.008 (95.96%)	.008 (95.96%)	-	-	-
HCl	Peak Gas Concentration (μL·L <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	-	-	2,596	4 (.16%)	673 (25.93%)
	Gas Generation (g)	-	-	-	-	-	-	6.99	.24 (3.48%)	1.12 (16.00%)
	Gas Generation Yield (g·g <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	-	-	.225	.044 (19.43%)	.052 (23.03%)

농도를 측정하였고, WD 21397의 절차에 따라 가스의 발생량을 계산하였다. 이를 시험시간 중 감소한 시료의 중량으로 나누어 가스 수율을 계산하였으며, 반복성 및 재현성을 Table 4에 나타내었다.

순수한 PMMA[(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]는 산소가 충분히 공급되는 이상적인 경우, 1 mole의 PMMA가 연소하면 5 mole의 CO<sub>2</sub>가 발생함을 알 수 있으며, 이는 곧 2.20 g·g<sup>-1</sup>의 이론적인 CO<sub>2</sub> 수율을 의미한다. 전체 기관의 CO<sub>2</sub> 수율 평균값이 2.05 g·g<sup>-1</sup>인 것으로 보아 WD 21397의 가스 샘플링 및 분석 절차를 따랐을 때 얻어진 CO<sub>2</sub> 수율은 이론값 대비 6.8%의 차이만을 보여, 이 표준 초안에 따른 측정절차의 진도(Trueness)는 양호하다고 할 수 있었다. PMMA의 CO 수율(g·g<sup>-1</sup>)에 대한 반복성(53.4%)과 재현성(61.2%)이 상대적으로 좋지 않게 나타난 반면, CO 발생량(g)의 반복성 및 재현성은 각각 5.9%와 16.1%로 양호하게 나타났다. 이러한 시험결과로 유추해 볼 때, FT-IR를 통한 가스분석의 정밀도는 양호하였으나, 가스 수율을 계산하기 위해 시료 감량(g)을 측정한 로드셀 자체의 정밀도가 떨어졌기 때문일 가능성이 있으며, 또한 발

생한 가스의 총량(g) 자체가 너무 작을 값이기 때문일 가능성이 있다고 생각된다. 실제로 CO<sub>2</sub>의 경우, 3종 시료의 가스 발생량은 PMMA (267 g) > PVC (50 g) > PU foam (43 g)이며, 각각의 재현성은 PMMA (12.66%) < PVC (13.41%) < PU foam (27.03%)인 것을 알 수 있고, 이는 다른 분석 가스 중에도 동일하게 관찰된다.

경질 폴리우레탄 보드의 연소가스에서 측정한 HCN와 NO 수율의 정밀도는 CO<sub>2</sub>와 CO에 비해서 떨어지는 것으로 나타났다. 이와 같이 분석된 이유로는 첫째, 앞에서 기술한 바와 같이 로드셀에 의해 시료 감량을 측정하는 과정에서 정밀도가 저하되었거나, 가스의 발생량 자체가 너무 작을 값이었기 때문일 것으로 생각된다. 실제로 이 경우에도 가스 수율이 아닌 가스 발생량의 정밀도는 상대적으로 더 나은 결과를 보였다. 둘째, Figure 2에 PU 폼에서 발생한 NO와 HCN의 농도를 나타내었는데, 이번 비교시험에서 측정된 HCN의 농도는 최대 43 μL·L<sup>-1</sup>를 보인 후 감소하여 5 μL·L<sup>-1</sup>에서 10 μL·L<sup>-1</sup> 수준을 유지하였다. 이는 일부 기관이 사용한 가스 분석 시스템의 HCN에 대한 정량화 한계(Limit

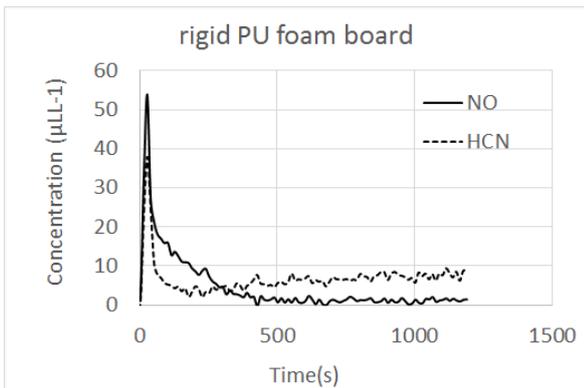


Figure 2. Gas concentrations of rigid PU foam combustion.

of quantification) 농도 근처에 위치하기 때문에 한다. 여기서 정량화 한계란 ISO 12828-1<sup>(13)</sup>의 절차에 따라 각 기관이 제출한 값으로서, 분석기(Detector)의 종류, 하나의 스펙트라를 검출하기 위한 스캐닝 횟수, 가스 셀의 용적 등 여러 변수에 의존한다. 일반적으로 MCT Detector가 DTGS Detector보다 낮은 한계 값을 지닌다<sup>(10)</sup>. Figure 2는 임의의 한 기관에서 측정된 NO와 HCN 농도 그래프이다. 한편 NO 측정량의 낮은 정밀도에 대한 이유는 다음과 같이 추정할 수 있다. 6개 기관 중 2개 기관이 DTGS 분석기를 사용하였는데, 전형적으로 DTGS 분석기가 갖는 NO의 감지 한계(Limit of detection)는 여러 조건에 따라  $8 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 에서  $55 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$  수준<sup>(8)</sup>인데, 실제로 측정된 NO 농도는  $30 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 에서  $68 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 까지로 감지 한계 미만의 농도 측정값에 대한 신뢰성을 의심할 수 있다. 또한 NO는 적외선에 대해서 낮은 흡광도를 가지며 NO의 형성 과정은 환경(온도, 특히 산소 가용도)에 매우 민감한 특성을 가지며 산소가 풍부한 경우 NO는 곧 NO<sub>2</sub>로 변하고, 수분과 만나 질산류(Nitric 또는 Nitrous acid)의 형태로 존재하기 때문에<sup>(11)</sup>, 최대 NO 농도의 경우 동일 시험실 내의 반복성(9%)은 매우 좋으나 시험실간의 재현성(70.4%)은 좋지 않은 것으로 판단할 수 있다. 이러한 사유로 1999년의 SAFIR 보고서<sup>(12)</sup>에서도 NO에 대한 정밀도 결과는 전체 결과에서 제외하였으며, 이번 연구에서도 정밀도의 전체 평균을 계산할 때에는 NO 관련 측정량을 배제하였다.

PVC 장판의 연소에서 측정된 CO 발생량의 반복성(3.5%)과 재현성(16.0%)은 양호한 수준이나 CO 수율의 반복성(34.9%)과 재현성(39.0%)이 상대적으로 낮게 나타나, 앞의 PMMA 연소시험에서와 마찬가지로 로드셀의 영향이 부각되었다. PVC 장판의 경우 재질 특성상 높은 농도의 HCl이 발생하는데, 이는 본질적으로 수분에 쉽게 용해되는 특성을 가져, 이 표준초안을 비롯한 가스분석 표준<sup>(8)</sup>에서는 가스 샘플링 및 분석시스템의 온도는  $(170 \pm 10)^\circ\text{C}$ 로 유지할 것을 권장하고 있다. 다만, Figure 1의 연소가스 덕트 내에 삽입된 프로브는 구조적으로 별도의 가열장치를 갖추기 어려우며, 덕트 표면에서 가열 샘플링 라인까지의 수 센티미

터 정도 길이의 프로브 연결관은 별도의 가열장치를 갖추고 있지 않을 경우 가스 응축 등으로 손실이 발생할 수 있는 가능성이 있다. 또 다른 HCl의 손실 요인으로서 수분에 의한 응축을 들 수 있다. 한 참여기관의 경우 필터 수분에 용해된 HCl을 고려하여 별도로 IC(이온크로마토그래피) 분석을 수행하였는데, 필터에 걸러진 양이 FT-IR 방식의 가스분석 결과의 5% 미만이라고 보고하여, 이번 비교시험의 경우 큰 영향을 미치지 않았음을 알 수 있었다. 단, 가스 분석기에서 측정된 농도가 낮을수록 필터에 걸러진 가스의 비율이 상대적으로 높아질 가능성이 있음을 유의해야 한다.

### 3.3 선행 정밀도 분석결과와의 비교

이번 정밀도 분석결과를 선행된 결과와 비교하여 Table 5에 나타내었다. 여기서, 1997년 ISO TC 92/SC1에서 수행된 비교시험 결과와 1999년 유럽연합에서 수행된 비교시험 결과는 SAFIR 프로젝트 보고서<sup>(12)</sup>에서 발췌하였다. 1997년에 사용된 시료는 PMMA, 경질 폴리우레탄 폼, 파티클보드, 하드보드, 석고보드 및 난연 파티클보드였으며 1999년에 사용된 시료는 PMMA, PUR 폼 및 PVC 시트였다. 이번 연구에서 콘칼로리미터 시험결과와 정밀도는 1997년과 1999년의 선행 결과와 비교했을 때 동등하거나 우수한 결과를 보였으며, FT-IR 가스분석 결과의 정밀도도 1999년의 결과 대비 상대적으로 더 높은 정밀도를 보였다.

1999년과 이번 비교시험의 차이점은, 전자의 경우 화재 시험에서 FT-IR의 적용 가능성을 타진하여 FT-IR 사용 지침(Guideline)을 설정하기 위한 것으로서 그 결과물로 ISO 19702:2006이 출간되었다는 점, 그러나 후자의 경우 최신 ISO 19702:2015에 기반하되 ISO 5660-1 화재모델에 최적화된 표준 절차를 정립하여 비교시험 프로토콜에 따라 각 기관별로 시험이 이루어졌다는 점을 들 수 있다.

## 4. 결론 및 한계점

가스분석에 대한 정밀도 평가절차는 ISO DTS 12828-3<sup>(14)</sup>으로 현재 개발 중인데, 이 표준 초안에서는 일반적으로 가스 분석의 정밀도는 다음의 4가지 영향을 받는다고 기술하고 있으며, 프로토콜에 포함된 절차가 많을수록 정밀도가 떨어질 가능성이 높다.

- 1) 화재모델 및 시료의 연소특성(Fire model and combustion)
- 2) 가스 샘플링 방법(Sampling)
- 3) 가스의 가스분석기로의 이동(Transferring)
- 4) 가스 분석(Gas analysis)

이번 비교시험에서는 시험체를 연소시키는 화재모델 단계에서의 요인, 가스 샘플링 단계에서의 요인, 각 기관별로 가스 샘플 이송 단계에서의 요인 및 가스 분석 단계에서의 요인이 모두 포함되어 있다. 따라서 결과적으로 정밀도가 일견 높지 않은 것으로 보인다. 만약 일반적 시험체가 아닌

**Table 5.** Result of Previous and Current Round-Robin Programs

Study/Method/Parameters	Precision	
	S <sub>r</sub> (s <sub>r</sub> /m, %)	S <sub>R</sub> (S <sub>R</sub> /m, %)
ISO TC 92/SC1, 1997 Cone Calorimeter ◦ HRR <sub>peak</sub> , THR	3%~55%	4%~87%
SAFIR Project, 1999 Cone Calorimeter ◦ Time-to-ignition ◦ HRR <sub>peak</sub> , THR FT-IR Gas Analysis ◦ Peak Gas Concentration (μL·L <sup>-1</sup> ) ◦ Gas Generation (g)	7%~18% 4%~16% 4%~17% 11.0% (Average) <sup>1)</sup>	19%~68% 10%~34% 15%~47% 27.9% (Average) <sup>1)</sup>
This Study, 2018 Cone Calorimeter ◦ Time-to-ignition ◦ HRR <sub>peak</sub> , THR, EHC -----Average FT-IR Gas Analysis ◦ Peak Gas Concentration (μL·L <sup>-1</sup> ) ◦ gas Generation (g) ◦ gas Yield (g·g <sup>-1</sup> ) -----Average	1%~8% 0%~2% 1.5% 0%~1% 7.0% (Average) <sup>1)</sup> 31% (Average) <sup>1)</sup> 12.9%	6%~29% 2%~16% 9.8% 2%~70% 24% (Average) <sup>1)</sup> 38% (Average) <sup>1)</sup> 27.9%

Note: 1) Including results for CO<sub>2</sub>, CO, HCN and HCl, excluding NO quantities due to the sensitivity to the test environment.

소급성이 보장된 표준시료를 사용했다거나, 2) 및 3)에 있어서 확실적인 분석 조건을 강제했다더라면 보다 양호한 정밀도가 산출되었을 수는 있다. 그러나 각 기관별로 다양한 변수가 존재하는 가운데 사용 목적에 맞는 분석 조건을 선택하여 적용하고 있는 점을 감안할 때 후자와 같이 비교시험 프로토콜을 엄격히 제안하는 것은 현실적이지 않으며 비교시험 자체가 성립되기 어렵다는 한계점이 있다.

또한 Table 4에 요약된 가스 발생량(g)과 이때의 반복성(%) 및 재현성(%) 결과를 보면, 대체로 가스 발생량이 클수록 양호한 수준의 반복성 및 재현성이, 가스 발생량이 작을수록 양호하지 않은 수준의 반복성과 재현성이 나온 것을 알 수 있다. 따라서 콘칼로리미터 화재모델과 FT-IR 방식의 가스분석기를 결합하여 가스 발생량 및 수율을 측정할 때에는 이러한 한계점에 주의할 필요가 있겠다.

정밀도가 높을수록 잘 정립된 표준이라고 할 수 있으며 이때의 반복성(sr/m)과 재현성(sR/m)은 수치적으로 작은 값을 가진다. 국제표준으로서 신뢰성을 갖기 위한 기준 정밀도는 공식적으로 정해진 것은 없으나 이번 정밀도 평가의 결과를 선행 자료와 비교하는 것은 가능하다. Table 5를 통해 1997년 이후 지금까지 수행된 콘칼로리미터 시험 및 연계된 FT-IR 가스분석 정밀도 분석결과를 이번 비교시험의 결과와 동일 인자(Gas generation)로 비교했을 때, 더 우수한 결과를 보였다. 현재 ISO TC 92/SC 1/WG 5에서 개발

중인 표준 초안은 반복적이고 재현가능하다고 판단할 수 있다.

## 후 기

본 연구는 산업통상자원부의 국가표준기술력향상사업(과제번호 10069176)의 지원을 받아 수행되었으며 관계제 위께 감사드립니다.

## References

1. ISO 5660-1:2015, “Fire Tests : Reaction to Fire Test - Part 1: Rate of Heat Release from Building Products (Cone calorimeter method)”, Geneva (2015).
2. S. S. Kim, N. W. Cho and D. H. Lee, “A Research for Assessment Fire Toxic Gas of Construction Material Using FT-IR and FED”, Journal of Korean Institute of Fire Science and Engineering, Vol. 25, No. 6, pp. 27-31 (2011).
3. T. Fateh, T. Rogaume, J. Luche, F. Richard and F. Jabouille, “Characterization of the Thermal Decomposition of Two Kinds of Plywood with a Cone Calorimeter – FTIR Apparatus”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 107, pp. 87-100 (2014).

4. J. M. Choi, "A Study on Developing the Standard for Combining the Cone Calorimeter with FT-IR analyzer", Proceedings of Standard and Standardization Annual Spring Conference, p. 44 (2017).
5. J. M. Choi, "Survey Study on Gas Sampling System of FT-IR with ISO 5660-1 Cone Calorimeter", Proceedings of Annual Symposium 2017, Japanese Association of Fire Science and Engineering, pp. 294-295 (2017).
6. ISO 5725-2:1994, "Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results - Part2 : Basic Method for the Determination of Repeatability and Reproducibility of a Standard Measurement Method", Geneva (1994).
7. ISO 13571:2012, "Life-threatening Components of Fire-Guidelines for the Estimation of Time to Compromised Tenability in Fires", Geneva (2012).
8. ISO 19702:2015, "Guidance for Sampling and Analysis of Toxic Gases and Vapours in Fire Effluents using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy", Geneva (2015).
9. J. M. Choi, "Experiment Study on Selection of Location of Gas Sampling Probe in Cone Calorimeter", Proceedings of 2018 Spring Annual Conference, Korean Institute of Fire Science and Engineering, pp. 89-90 (2018).
10. E. Guillaume and Laurent Saragoza, "Application of FTIR Analyzers to Fire Gases Progress in Apparatus and Method Validation for Quantitative analysis", Proceedings of 14th Conference of Fire and Materials, Sanfrancisco (2015).
11. T. R. Hull and A. A. Stec, "Fire toxicity", Chap. 1, pp. 12-13, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK (2010).
12. T. Hakkarainen, E. Mikkola, J. Laperre, F. Gensous, P. Fardell, Y. Le Tallec, C. Baiocchi, K. Paul, et al., "Smoke Gas Analysis by Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Summary of the SAFIR Project Results", Fire and Materials, Vol. 24, pp. 101-112 (2000).
13. ISO 12828-1:2011, "Validation Method for Fire Gas Analysis-Part 1: Limits of Detection and Quantification", Geneva (2011).
14. ISO/DTS 12828-3, "Validation Method for Fire Gas Analysis-Part 3: Considerations related to interlaboratory trials with fire effluents chemical analyses" ISO TC 92/SC 3 (2019).