

대기오염가스의 정밀측정을 위한 일차표준가스의 개발과 국제비교연구

Development of Primary Gas CRM for Accurate Air Pollution Monitoring and International Comparison of the CRM

허귀석, 김진석, 문동민, 김광섭, 김용두, 민병진, 김병문
표준과학연구원, 유기분석그룹,

서 론

가스 CRM은 지구 온난화와 관련 CO₂측정, 자동차 배기가스 등의 대기오염 가스의 정확한 측정에 필수적용을 사용하여야 하는 중요한 표준물질(CRM, certified reference material)의 개발에 대한 연구를 수행하였다. 가스측정의 정확성과 신뢰성을 확보하기 위하여 이에 관련된 국제 비교를 진행하고 있으며 이를 위하여 일차 가스 CRM의 개발에 필요한 제조 방법과 분석 방법에 대한 체계적인 오차 요인을 분석하였다. 오차요인을 최소한으로 줄여 정확도에 있어서 신뢰성이 큰 CRM의 제조 및 개발을 하고자 하였다. 일차 가스 CRM의 정확도를 선진국 수준으로 확립하고자, 국제기기인 CIPM(국제도량형 위원회, 국제도량형국BIPM산하 전문위원회) working group에서 목표로 하고 있는 수준(1%)에 도달하였다. 이러한 결과는 국가 표준기관으로서 국제적인 화학 측정의 신뢰도를 확보할 수 있는 여건을 마련하였으며, 관련된 가스 CRM을 개발하여 국내에 보급함으로써 관련 분야의 화학 측정 능력 향상에 기여할 것이다.

실 험

일차표준가스의 제조 : 일차표준가스는 99.997% 이상의 고순도가스를 Matheson, L'Air Liquide, 한국 산업가스 등에서 구입사용하였으며, 고압용기는 특수 내면처리된 Mn steel cylinder와 Al cylinder를 CIG와 한국고압용기사에서 구입하여 사용하였다. 일차표준가스는 중량법에 의하여 제조되었으며, 여기에는 Voland gas balance와 OIML Class E2급 분동을 사용하였다. 제조장치는 표준과학연구원에서 제작한 혼합가스 제조장치가 사용되었다.

일차표준가스의 분석 : CO, CO₂분석은 switching valve가 장착된 GC-TCD, GC-methanator-FID를 사용하였으며, NO 및 SO₂는 GC-DID와 NOx, SO₂ 전용분석기를 사용하였다. CO분석은 GC 분리관으로 MS 5A(1/8" x 2m)를 사용하였으며, CO₂분석은 Porapak Q분리관을 사용하였다.

국제비교 분석은 CIPM의 CCQM(물질량자문위원회)에서 송부한 미지 혼합표준가스를 위의 방법으로 만들어진 표준과학연구원의 일차표준가스와 위의 분석방법을 통하여 이루어졌다. 이 국제비교분석에는 G7국가의 표준기관과 러시아, 중국의 표준기관 그리고 한국표준과학연구원이 한국의 표준기관으로 참여하였다.

연구결과

본연구에서는 환경 공해 독성가스인 CO, CO₂, NO, SO₂ 가스의 정량분석용 일차표준가스를 개발하였다. 국제간의 비교 측정으로부터 본 연구원에서 제조한 CO₂, CO, NO와 SO₂의 일차 표준 가스가 고농도부터 저농도까지, 상호간의 정밀도(<0.4%)를 확인하였으며 인증된 농도의 정확도를 국제적으로 비교한 결과 국제적인 수준(<1%)에 도달해 있음을 확인할 수 있었다(그림1, 2참조, 56번이 표준과학연구원임). 이는 국제적으로 인증을 받는 일차 표준 가스를 개발하여 화학 측정 분야의 국가 표준 위상을 한 단계 올렸으며 산업및 환경적으로 수요가 증가하는 일차 표준 가스를 국내 산업계에 보급하여 국제적으로 인증받는 화학 측정의 기반을 닦아 놓았다.

주요 연구 결과를 나타내면 다음과 같다.

- 1) CO, CO₂ 정량분석을 위한 질소 속의 CO, CO₂ 일차 표준 가스 개발
- 2) NO, SO₂ 정량분석을 위한 질소 속의 NO, SO₂ 일차 표준 가스 개발
- 3) 본 연구로 얻어진 일차표준가스의 정확도 오차는 국제비교 결과 1%보다 작았으며,
- 4) 일차 표준 가스들의 상호간 비교를 통한 정밀도의 불확도는 0.4 %보다 작았다.

앞으로 연구계획

현재는 지금까지의 가스 국제 비교에서 얻은 경험 및 기술을 이용하여 천연가스의 일차 CRM 개발과 국제비교를 진행하고 있으며 정확도를 높이기 위하여 질소 매트릭스와 메탄 매트릭스를 비교하였고, GC 에 의한 가스 비교분석과 질량분석기에 의한 분석도 준비중에 있다

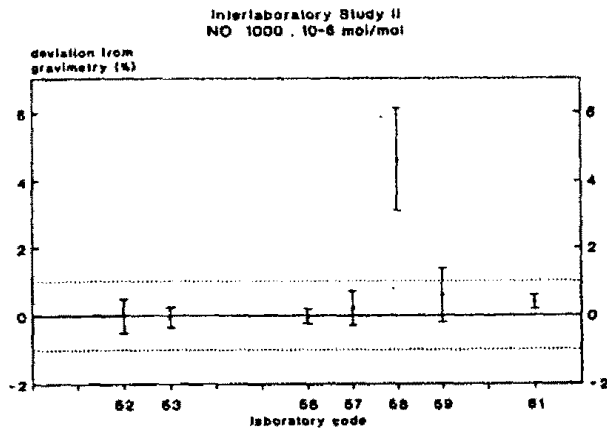


그림 1. 국가별 NO 국제비교 분석결과.

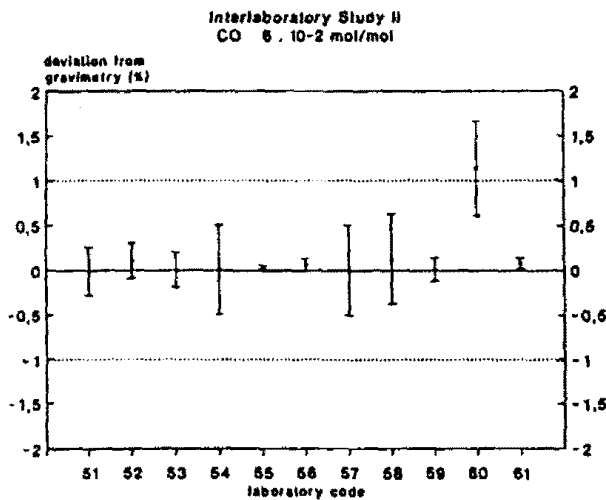


그림 2. 국가별 CO 국제비교 결과.

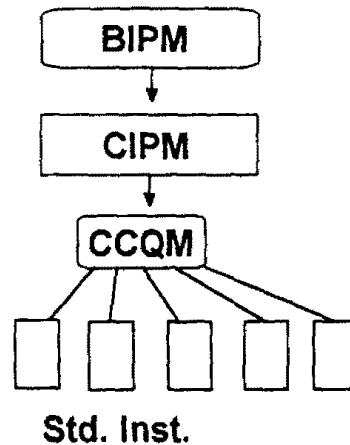


그림 3. 각국 표준기관간의 국제비교 조직 체계도.

origin	type	magnitude
중합법에 의한 표준가스 제조	가스무계속결시 분광	< 0.01%
	저용의 불균 염기	< 0.01%
	부피수정	< 0.01%
GC에 의한 분석측정	설정어 내벽 흡착	CO ₂ , CO: <0.01% NO: < 0.05% SO ₂ : < 0.1%
	시료가스 유속	< 0.1%
	GC 시스템 안정도	< 0.1%
시료가스	일차표준가스의 비교분석	< 0.03%
	안정성	시표에 의존
	혼합정도	시표에 의존
전체 불확도		> 0.2%

그림 4. 일차표준가스 분석시 나타나는 항목별 불확도.