

## SS4) 대기중 오존 전구물질의 실험실간 동시분석과 분석방법 간 비교

### Simultaneous Sampling and Intercomparison of Ozone Precursor Measurement between Laboratories

허귀석 · 이재환 · 김대원 · 한진석<sup>1)</sup> · 김병곤<sup>1)</sup> · 김소영<sup>1)</sup> · 나광삼<sup>2)</sup> · 김영성<sup>2)</sup> · 김용표<sup>3)</sup>  
 한국표준과학연구원 유기분석그룹, <sup>1)</sup>국립환경연구원 대기화학과,  
<sup>2)</sup>KIST 지구환경연구센터, <sup>3)</sup>이화여자대학교 환경공학과

#### 1. 서론

대기 중 오존 농도의 증가가 빈번하여 집에 따라 오존을 유발시키는 전구물질인 탄화수소의 관리에 대한 관심이 최근 크게 늘고 있다. 따라서 점점 많은 실험실에서 오존 전구물질에 대한 측정이 이루어지고 있거나 준비를 하고 있다. 오존 전구물질은 매우 많은 탄화수소로 구성되어 있어 복잡한 혼합성분으로 대기중에 존재하며, 농도 또한 매우 미량(low ppb)으로 낮아서 매우 까다로운 VOC 분석법을 요구한다. 그러므로 매우 많은 분석오차 요인이 측정과정에서 관여되어 있으며, 이로 인하여 측정 정확도의 관리, 유지가 어렵다. 대기 중에는 오존 전구물질 외에도 많은 종류의 VOC가 미량으로 존재하므로 GC에 의한 분리가 제대로 일어나지 않아 분석 오차를 유발하는 경우도 많다. 이와 같이 저농도, 방해성분 및 각종 구조 이성체의 분리, 저농도 calibration 등의 오차요인을 파악은 분석 정확도 유지에 매우 중요한 요소이다. 그러나, 이러한 복합적인 오차요인에 대한 정밀 조사는 매우 많은 시간과 경험을 필요로 하므로 본 연구에서는 실험실간 비교분석을 통하여 전체적인 측정결과의 차이를 비교 분석하고자 하였다. 이러한 시도는 각 실험실이 측정결과를 비교 검토함으로써 측정과정의 오차요인에 대한 관심을 촉발하게 할 것이고, 나아가서는 각 실험실들이 보다 정확한 오존 전구물질의 분석능력 확보하는데 기여할 수 있을 것이다.

#### 2. 연구방법

대기중 오존 전구물질에 대한 실험실간 동시 측정은 2000년 5월 25일 서울 방이동 올림픽공원에서 실시하였다. 3개의 연구기관(국립환경연구원, 표준과학연구원, KIST)이 참여하였으며, 시료채취법은 흡착관과 캐니스터를 이용한 2개의 방법이 사용되었다. 실험실간 측정결과의 비교중 일부 결과를 그림 1에 나타내었다. 3개의 기관은 25, 26일 3회 (3시간 간격으로 2회, 15시간 간격으로 1회)의 동시 측정을 하였으며, 각 연구팀의 sampling method와 분석방법은 아래 표 1과 같다.

Table 1. Sampling and analytical conditions of each participating lab.

	국립환경연구원 (NIER)	표준과학연구원 (KRISS)		한국과학기술연구원 (KIST)
sampling method	흡착관(연속 sampling)	흡착관(연속 sampling)	캐니스터 (active sampling)	캐니스터 (active sampling)
분석기기	ATD-GC-FID	ATD-GC-MS	저온농축-GC-MS GC-FID for C2	저온농축-GC-MS GC-FID for C2, C3
분석 column	dual column (PLOT and BP-1)	single column (SPB-1 for ATD)	single column (RTX-1 for canister)	single column (DB-1 for canister)
O3 전구물질 표준시료	2 ppm(Supelco) 직접흡착	1 ppm(Matherson) 직접흡착	1 ppm (Materson) diluted to 5 ppb	1 ppm (Scott) diluted to 5 ppb

### 3. 결과 및 고찰

아래에 그림 1은 동시측정한 결과중 일부를 나타내었다. 3회간의 실험실간 측정결과로부터 55개의 오존 전구물질에 대한 측정결과의 차이를 분석한 결과 평균 59%의 상대표준 편차를 나타내었다. 55개의 전구물질 중에서 동시 검출된 성분은 35개 이었으며, 이중 17개의 성분은 각 평균 표준편차가 50% 이하이었다. 이는 0.1 ~ 20 ppb 에 이르는 농도범위와 55개의 많은 오존 전구물질에 대한 처음 비교 결과로서는 양호한 편이었다.

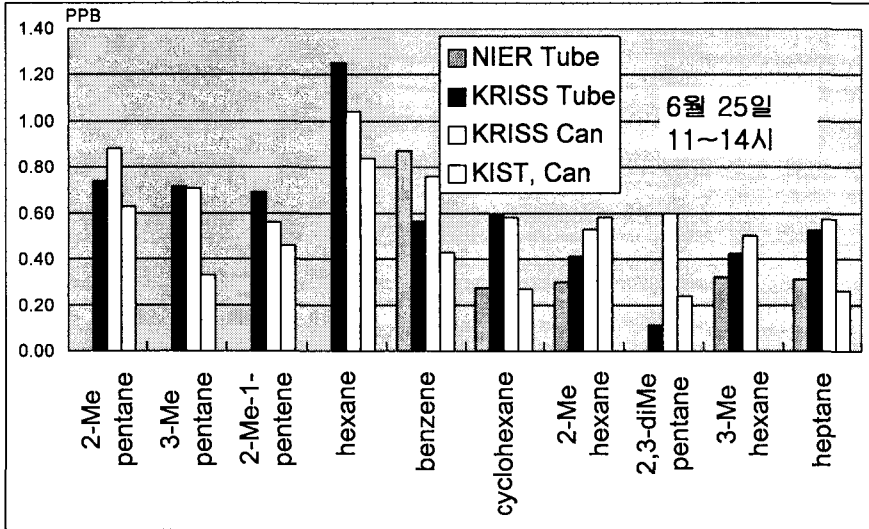


Fig. 1. Intercamparison of ozone precursor measurement result between labs.

캐니스터를 이용한 두 실험실간(KRISS, KIST) 측정결과에서는 평균 표준편차는 42% 이었고, 흡착관을 이용한 두 실험실간(KRISS, NIER) 평균 표준편차는 61% 로서 높게 나타났다. 이는 캐니스터가 흡착관 보다 측정 정밀도가 좋으므로 나타나는 결과로 생각된다. 한 실험실(KRISS)에서 같은 표준가스를 사용하여 비교적 동일한 조건에서 흡착관과 캐니스터를 비교한 평균 표준편차는 38% 로서 앞서 비교의 중간값을 보이고 있어 흡착관과 캐니스터 방법간의 차이가 전체적인 분석결과의 차이에 주요인으로 작용하고 있음을 알 수 있었다. 흡착관에 대한 두 실험실간의 비교결과에서 큰 차이의 원인은 다른 분석 방법(GC-FID, GC-MS)의 사용에서 기인할 수도 있다.

위와 같이 실험실간의 차이를 전체적인 평균에 대해서 비교할 경우에는 실험실간 측정결과가 어느 정도의 일치성을 보이고 있으나, 농도가 낮은 여러개의 성분에 대해서는 측정이 된 실험실도 있고, 양된 실험실도 있어 오존 전구물질의 정성분석 결과의 개선도 앞으로 해결해야 할 중요한 문제이다. 아직은 측정과정의 오차요인에 대해서 충분한 분석은 어려우나 앞으로 이러한 비교분석을 통해서 단계적으로 측정 오차(불확도)를 더 줄일 수 있는 노력이 계속되어야 할 것이다. 오차요인중에서 가장 크게 작용할 수 있는 것은 오존 전구물질 표준시료이다. 그러므로 각 실험실에서 사용하고 있는 표준물질의 차이 규명과 표준물질로서 각 실험실간 비교 측정을 하여 각 실험실이 갖고 있는 기본적인 측정능력에 대한 비교 측정이 이번의 실험실간 비교분석 결과의 차이점과 오차요인을 파악하는데 필요하다고 생각한다. 이러한 단계적인 노력이 지속될 경우 국내 실험실간의 오존 전구물질 측정에 대한 데이터의 신뢰성이 크게 향상될 수 있을 것이다.

### 참 고 문 헌

한국대기보전학회 측정분석분과위원회(1998) 대기환경과 휘발성유기화합물질, 4-5