

4D3) On-line 오존 Precursor Analyzer의 정도관리 연구 Studies on the Quality Control of the Ozone Precursors Monitoring System

조석주, 이민환, 김민영, 김명희, ¹⁾김신도,
 서울시보건환경연구원, ¹⁾서울시립대학교

1. 서론

오늘날 전세계적으로 대도시 지역에서 지표면 오존농도가 환경기준을 초과하는 빈도가 증가함에 따라 오존의 생성과 관련 있는 전구물질(precursor)인 질소산화물과 휘발성유기화합물에 대한 제어과정이 지표면 오존농도의 저감을 실현하기 위하여 가장 중요한 과제로 대두하고 있다¹⁾. 이러한 오존농도의 증가 원인 파악을 위하여 환경부는 서울을 중심으로 한 수도권지역 뿐만 아니라 전국의 대도시의 주변지역에 대한 광화학 측정망을 확충하고 고농도 오존 발생기간에 대하여 집중측정 등을 수행하며, 대책수립에 필요한 기초자료를 마련할 수 있도록 하는 방안을 모색하고 있다. 이와 같은 맥락에서 서울시보건환경연구원에서는 국내 최초로 미국의 PAMS(Photochemical Assessment Monitoring Systems)을 적용한 VOCs 측정망을 6지점에 설치하여 대기 중 탄화수소를 포함하는 휘발성유기화합물을 측정 시험운영 중에 있으며 여기에서 측정된 VOCs는 on-line을 통해 실시간으로 자료를 확인할 수 있는 체계를 구축하고 있다. 그러나 오존 전구물질 VOCs는 ppb 이하의 극미량으로 존재하는 수도 있으며, 그 종류도 매우 많아 분석 결과에 대한 신뢰성이 매우 중요하다. 실제 대기중에는 polar VOC 및 할로젠 탄화수소가 공존하고 있어 이러한 타 성분에 의한 방해로부터 목표가 되는 VOCs를 정확하게 분석하기 위해서는 시료채취 단계부터 분석과정 및 자료의 통계처리 전반에 대한 정도관리(Quality Control) 및 정도평가(Quality Assessments)가 수행되어야 하며 궁극적으로 이 두 과정을 총괄적으로 포함하여 자료의 신뢰성을 평가하는 정도보증(Quality Assurance) 작업이 수행되어야 한다. 본 연구는 이러한 관점에서 VOCs 측정기기의 성능평가를 위하여 미국 환경청 TAD를 근거로 정성 및 정량분석에 대한 종합적인 평가를 통하여 향후 정도평가 및 정도보증을 위한 기초 자료로서 제공 될 수 있을 것이다.

2. 연구방법

본 연구는 서울시 양재동에서 시험가동한 오존 precursors Analyzer로 Air Server 및 TD(Markes사), GC는 CP-3800(Verian사)을 연결한 on-line장비이며 미국의 PAMs 측정망 운영시 참조 되는 EPA TAD에서 규정하는 정도관리 지침에 의하여 정성분석 및 정량분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

On-line 오존 precursors Analyze에 대한 정도관리 기초연구에서 도출된 결과를 요약·정리하면 아래와 같으며 본 분석장비는 Dual FID 및 Dual Column을 사용하였으며 가벼운 탄화수소류(C₂~C₆)는 Plot Column에서 무거운 탄화수소류(C₆~C₁₂)는 BP1 Column을 이용하여 분리를 하였다. 검정가스는 각 Column에서 분리되는 대표적인 물질이며 일반 대기 중에서도 쉽게 검출되는 프로판(Plot Column)과 벤젠(BP1 Column)을 이용하였다.

Table 1. Calibration

구 분	프로판 (1-300 ppbC)	벤젠 (1-600 ppbC)
TAD 기준(R ²)	R ² > 0.995	R ² > 0.995
결 과	0.9999	0.9999

미국 TNRCC SOP에서 제안한 1-100 ppbC 보다 훨씬 광범위한 농도를 설정하여 실험한 결과, R² 값이 두 Column 모두 0.9999로 양호한 직선성을 보였으며 EPA TAD 기준을 충족하였다.

Table 2. Precision and Accuracy

구 분		프로판(30 ppbC)	벤젠(60 ppbC)
정확도 (%Bias)	TAD 기준	±20	±20
	결 과	±1.0	±1.5
정밀도 (%RSD)	TAD 기준	±25	±25
	결 과	±1.7	±1.1

프로판의 경우 30 ppbC, 벤젠의 경우 60 ppbC 인 표준물질을 제조하여 7회 연속 실험하여 평가하여 다음과 같은 식 정확도(% Bias) = (측정값-참값)/참값×100

정밀도(% RSD) = SD/Ave×100 으로 산출한 결과 프로판 및 벤젠 모두 미국 EPA TAD에서 요구하는 기준보다 훨씬 더 양호한 결과를 나타냈다.

Table 3. Method detection limits

구 분	프로판	벤젠
TAD 기준	2 ppbC	2 ppbC
결 과	0.19 ppbC	0.12 ppbC

각 Column에서 표준물질 1ppb(3ppbc as propane, 6ppbc as benzen)를 1회 분석시 600ml를 취하여 연속적으로 7회 분석하여 다음과 같은 식으로 MDL=t(n-1,0.99)*S.D

t=99% 신뢰도에서의 students 값

n-1=자유도

S.D=표준편차

계산한 정밀도 및 정확도는 EPA TAD에서 요구하는 기준보다 매우 양호한 결과를 얻었다.

Table 4. Retention Time Drift

구 분	PLOT	BP1
TAD 기준	0.10min	0.10min
최 대	0.21	0.05
최 소	0.00	0.00

BP1 column의 경우 안정적인 체류시간을 보여주었고 PLOT column의 경우 기준 값보다 다소 큰 변화를 보였다. 그러나 소프트웨어를 이용한 체류시간 보정기능(RRT 기능)을 이용하면 문제가 없을 것으로 판단된다.

Table 5. Blank (Background) Test

구 분	PLOT	BP1
TAD 기준	10ppbc 이하	10ppbc 이하
결과	0 ml	0
	600 ml	3.2

장비의 오염도 및 안정성을 알아보기 위하여 N₂를 이용하여 background test를 실시한 결과, PLOT column의 경우 기준에 만족하였으나 BP1 column의 경우 오염도가 기준을 초과하는 것으로 나타났으나 샘플 채취량을 0 ml로 하였을 경우 검출되는 물질이 전혀 없는 것으로 나타나 장비 자체의 문제가 아니라 샘플라인의 오염이나 캐니스터의 오염에 의한 기인 한 것으로 판단되며 고순도 질소로 지속적인 세척을 진행하면 훨씬 더 좋은 결과가 기대된다.

참 고 문 헌

- EPA Technical Assistance Document for sampling and analysis of ozone precursors(1998)
- 한국표준과학연구원(1998) 대기측정분석의 정확도관리의 문제점 조사연구
- 대기환경과 휘발성유기화합물질(1998), 한국대기보전학회 측정분석과 위원회
- 환경관리공단(2002) 오존전구물질 측정시스템의 정도관리 체계 수립