

## 2A2) 대기중 VOC측정의 불확도 평가 Uncertainty Evaluation of VOC Measurement in Air

허귀석 · 유연미 · 이진홍<sup>1)</sup>

표준과학연구원 유기분석그룹, <sup>1)</sup>충남대학교 환경공학과

### 1. 서 론

대기중의 휘발성 유기화합물(VOC)측정의 중요성이 날로 커지고 있어 많은 연구자들의 관심을 갖고 이에 대한 연구와 측정이 이루어지고 있다. 대기중의 VOC는 0.1 ~ 10 ppb수준의 매우 미량으로 존재하고 있어 정확한 측정이 어려운 경우가 많다. 시료의 채취과정에서 부터 분석과정, 그리고 calibration과정등 많은 측정 불확도 요인이 있어 이를 잘 파악하지 않을 경우 측정결과의 신뢰성이 크게 떨어질 수 있다. 그러므로, 본 연구에서는 이러한 측정 불확도 요인을 체계적으로 파악하여 정확한 VOC측정을 위해서 어떠한 측정 불확도 요인이 중요하고, 이러한 주요 측정불확도 요인을 최소화하기 위해서는 어떠한 점을 주의하여야 하는지를 조사하고자 하였다.

### 2. 연구 방법

본 연구에서는 저농도 VOC 측정에서 많이 사용되는 용기채취법인 캐니스터를 이용한 시료채취와 저온농축 GC-MS에 의한 VOC측정 과정에서의 불확도 요인 평가에 주안점을 두었다. 분석대상 VOC는 대기중 오존농도 증가를 유발하는 오존전구물질 VOC에 대해서 평가를 시도하였으며, 분석조건은 오존전구물질 분석에서 사용되는 일반적 분석조건을 사용하였다. 농축장치는 Entech사의 농축장치를 사용하였으며, 3단계의 micro-purge&trap농축방법을 사용하였다. 시료는 액체시료로서 -150°C에서 농축 후 상온 탈착하여 GC 분리관에 주입되었다. GC분리관은 비극성의 polydimethylsilicon 분리관으로 60m x 0.32mm x 1um를 사용하였고, -40°C에서 250°C까지 상승시켜 53종의 VOC가 분리되게 하였다. MS에서의 VOC검출은 선택이온의 검출법(SIM)을 사용하였고, 표준시료의 GC retention time과 비교하여 VOC 성분이 확인된 후 정량분석을 수행하였다. 저농도 ppb 표준시료는 Matherson사의 ppm 오존전구물질 표준가스를 희석장치로서 캐니스터에 희석하여 사용하였다. 모든 불확도 평가는 ISO의 불확도 평가방법에 따라서 실시하였다.<sup>1)</sup>

### 3. 결과 및 고찰

저농도 ppb VOC시료의 채취를 캐니스터로 할 경우 캐니스터의 관리에 관련된 불확도 요인(cleaness, leak)은 잘 관리될 경우 미미함으로 평가에서 제외되었으며, 캐니스터내에서의 VOC성분의 안정도는 2주간의 안정도 측정결과에서 평가된 결과를 반영하였다. 그 외의 평가된 불확도 요인은 다음과 같다.

- ① Sampling 불확도 : 공기 유량측정 불확도 (air sampling pump의 유량 정확도, 정밀도, 안정도), 온도, 대기압 측정 불확도, 캐니스터에서의 VOC 성분의 안정도
- ② 표준시료의 불확도 : VOC 표준시료의 불확도(type B), 표준시료 제조 불확도(type B) : diluter MFC, 시스템 흡착, Canister 흡착
- ③ Cryogenic preconcentration 불확도 : Canister(시료, Std)의 수분과 압력, MFC, 시스템 흡착
- ④ GC-MS 분석 불확도 : GC-MS 분석 정밀도 (type A), 기기안정성
- ⑤ 측정농도 범위에서 분석시스템의 직선성 (type A)

불확도 요인이 실험적으로 평가하기 어렵고, 문헌에도 나타나 있지 않을 경우 경험적인 기여율을 반영하였다. 이러한 불확도 평가의 유효성을 검증하기 위하여 본 연구에서는 시료 채취 후 판여된 총체적인 불확도 요인의 크기를 다음과 같이 확인하였다. 같은 시료를 같은 조건에서 4개 채취하여 이를 다른 날짜에 반복측정하여 얻은 불확도 결과와 개별 불확도 요인을 합성한 불확도 요인을 비교함으로써 분석과정의 전체적인 불확도 평가결과를 검증할 수 있었다. 일부 불확도 요인은 다음과 같으며, 세부적인 불확도 평가결과는 학회발표에서 토의할 예정이다.

- ① 표준시료( $C_2$ , 5 ppb)의 불확도 : 5.8 %

- VOC 표준시료의 불확도(type B) : 5 % (dof, ∞)
- 5 ppb표준시료 제조 불확도(type B) :
  - diluter 시료용 MFC의 flow rate : 2.9 % (dof, 13)
  - diluter MFC의 total flow rate (mL/min) : 0.6 % (dof, 13)
- ② GC-MS분석( $A_1, A_2, A_x$ ) 불확도 : GC-MS 분석 정밀도
  - 4회 측정의 표준편차를 sqrt(측정회수)로서 나누어 측정정밀도 불확도로 평가
- ③ Expanded uncertainty =(S-1 Benzene : 0.92 ppb) (k=2.18, 95% confidence level)
  - Concentration (Benzene) Value : 4.44 ppb
  - Expanded uncertainty : 0.92 ppb
  - Relative expanded uncertainty : ±20.8 %

Benzene의 경우 5 ppb 수준에서 20% 정도의 상대 확장 불확도를 갖게 측정을 할 수 있었으며, 이 중에서 표준시료의 불확도가 1/3, 표준시료 기기분석관련 불확도 요인이 1/3, 대기시료의 기기분석 관련 불확도 요인이 1/3정도가 되는 것으로 나타났다.

Table 1. Uncertainty factors and its contribution in VOC measurement.

Quantity	Type	Value	Standard uncertainty	Degrees of freedom	Sensitivity coefficient	Uncertainty contribution	Index
$C_1$	B	1.15 ppb	0.07 ppb	236	0.29	0.02 ppb	2.6 %
$C_2$	B	5.75 ppb	0.33 ppb	213	0.71	0.24 ppb	30.9 %
$R_x$	A	1709857	95436	3	$2.7 \times 10^{-6}$	0.26 ppb	33.8 %
$R_1$	A	487394	16308	3	$-7.7 \times 10^{-7}$	-0.01 ppb	1.6 %
$R_2$	A	2199707	124632	3	$-1.9 \times 10^{-6}$	-0.24 ppb	31.0 %

불확도요인의 크기는 VOC성분의 농도 및 VOC성분의 안정성(반응성, 흡착성 등)에 따라 다르다. 본 연구에서 캐니스터를 이용하여 측정된 VOC측정결과의 불확도 요인의 크기를 농도별로 분류하여 평가한 결과 1 ppb 수준까지는 20% 수준의 상대확장 불확도를 갖게 측정이 가능하였다. 그러나 1 ppb 이하의 농도에서는 불확도의 크기가 기하급수적으로 크게 증가함을 Fig. 1에서 볼 수 있다. 그러므로 VOC의 농도를 표기할 경우 소수점 이하 2자리 농도는 매우 불확도가 크므로 유효숫자로 볼 수가 없는 경우가 대부분이다.

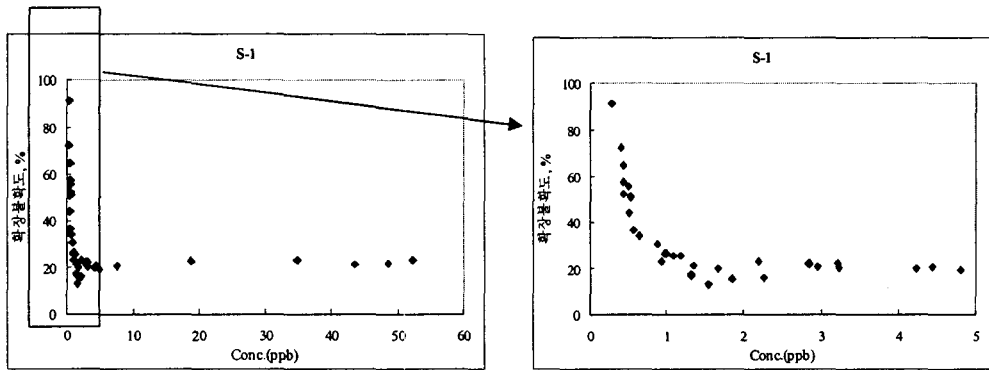


Fig. 1. Comparison of relative expanded uncertainty of VOC measurement results by concentration.

**참 고 문 헌**

1. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO (1993).