

대기 중 이산화질소의 단기 측정을 위한 배지형 passive sampler의 개발 및 평가

Development and Evaluation of a Badge-type Passive Sampler for the Measurement of Short-term Nitrogen Dioxide in Ambient Air

김선규* · 임봉빈 · 정의석 · 김선태¹⁾

(주)엔버스 부설기술연구소, ¹⁾대전대학교 환경생명공학과

(2005년 11월 23일 접수, 2005년 12월 30일 채택)

Sun Kyu Kim*, Bong Been Yim, Eui Suk Jung and Sun Tae Kim¹⁾

R&D Center, Envors Co., Ltd., Korea

¹⁾Department of Environmental and Life Engineering, Daejeon University

(Received 23 November 2005, accepted 30 December 2005)

Abstract

The purpose of this study is to develop a badge-type passive sampler for the measurement of short-term nitrogen dioxide and to evaluate its performance. The principle of the method is a colorimetric reaction of nitrogen dioxide with sulfanilic acid, N-1-naphthylethylenediamine, and phosphoric acid. First, it has been shown that the filter paper should be rinsed with ultrapure water and ultrasound, and then dried in a vacuumed desiccator. The concentration and volume of absorption reagent (triethanolamine) were 20% and 100 μ L, respectively. The extraction time was determined as 60 min. Second, duplicate measurements ($n=116$) were carried out for evaluating the precision of the passive sampler. The relative error and the correlation coefficient between duplicates are $3.4 \pm 3.0\%$ and 0.994, respectively. In addition, the 95% confidence interval of intraclass correlation coefficient and the estimated value are 0.992~0.996 and 0.994, respectively. Third, a paired t-test was carried out for evaluating the accuracy of the passive sampler ($n=40$). In the result of the test, the 95% confidence interval of the difference was $-1.710 \text{ ppb} < \delta < 0.788 \text{ ppb}$. Finally, the average concentration of blanks, measurement detection limit, limit of detection, and limit of quantification are $2.4 \pm 0.4 \text{ ppb}$, 1.4 ppb, 3.8 ppb, and 7.0 ppb, respectively.

Key words : Nitrogen dioxide, Passive sampler, Colorimetric method, Air monitoring

1. 서 론

현대에 발생하고 있는 다양한 종류의 대기오염물

질 중 자동차 등의 선 오염원에 의해서 다량 발생하는 이산화질소(nitrogen dioxide, NO₂)는 2 ppm 이상에서 건강한 성인의 폐 기능을 약화시키거나 상당한 변화를 초래하는 등(WHO, 1987) 건강상 피해를 주기도 하고, Haagen-Smith(1952)에 의해 밝혀진 것과 같이 휘발성유기화합물(volatile organic compounds,

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)42-635-9947, E-mail : airbuff@hanmail.net

VOC)과 함께 오존(O₃)의 생성에 관여하는 1차 오염물질로 알려져 있다. 이러한 이산화질소의 피해를 최소화하기 위해서는 환경대기 중의 농도를 정량할 수 있어야 하며, 그에 따른 적절한 대책을 강구하여야 한다. 현재까지 국내 대기오염공정시험방법에 제시된 측정법은 Saltzman법, Jacobs-Hochheiser법과 같은 비연속 방법과 연속측정이 가능한 자동 Saltzman법, 화학발광법 등이 있다(환경부, 2003). 그러나, 이러한 측정 방법은 상대적으로 숙련된 기술과 고가의 장비가 필요하며 일부 제한된 지점에서만 측정이 가능하다는 점 때문에 광범위한 지역에 대한 이산화질소 오염 현상을 규명하는 데는 다소 불편한 점이 있다. 따라서, 전원 및 기타장비, 기술 등이 필요치 않아 상대적으로 간편하며, 경제적이고, 광범위한 지역에 대한 동시 측정이 가능한 passive samplers (PSs)법이 관심의 대상이 되고 있다(UNEP/WHO, 1994).

PSs가 처음 소개된 것은 1930년대이며, 실제 적용된 것은 1973년 Palmes와 Gunnison(1973)이 아황산가스 측정을 위한 tube-type의 sampler를 소개하면서 부터이다. 이외에도 시료채취 효율을 조절하기 위하여 공기층을 통한 확산(Jost, 1960), 막을 통한 투과 확산(Tompkins and Goldsmith, 1977), 그리고, 두 가지 방법의 병용(Bamberger *et al.*, 1978) 등이 다양하게 소개되었다.

일반적으로 PSs는 그림 1에 나타난 것과 같이 크게 두 가지 형태로 고안되었는데, 길이가 길면서 한쪽이 대기 중에 노출되어 있는 tube-type의 PSs(TPSs)와 전체의 길이가 짧으며 대기 중에 노출된 끝 부분에 membrane이나 wind screen을 갖고 있는 badge-type의 PSs(BPSs)로 구분할 수 있다. 두 형태 모두 막힌 끝 부분에는 측정하고자 하는 가스상 오염물질에 적합한 흡수제를 포함하고 있는 filter가 위치하고 있다. TPSs는 1973년 Palmes와 Gunnison에 의해서 작업장 농도 측정을 위해서 처음으로 제안된 이후에 Atkins and Quirino(1992), Della Massa *et al.* (1994), Plaisance *et al.* (2001) 등에 의해서 일반 대기의 공간적 오염분포 측정을 위해 다양하게 활용되었다(Plaisance *et al.*, 2004). 한편 BPSs는 각 개인이 이산화질소에 노출되는 정도를 확인하기 위하여 Yanagisawa와 Nishimura(1982)에 의해서 처음으로 제안되었다.

PSs는 공기의 동적인 움직임을 배제시켜 가스상 오염물질이 정적인 공기층이나 막을 통해 오염물질

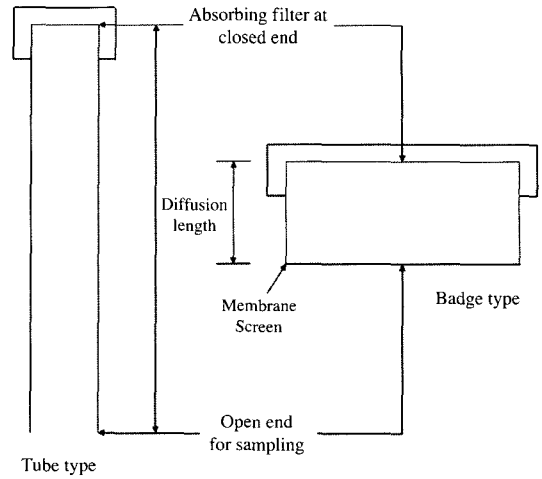
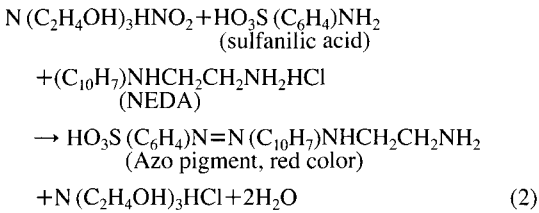
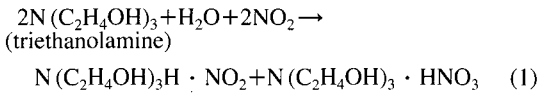


Fig. 1. Schematic diagrams of tube and badge-type passive samplers.

의 농도차이에 따라 자연적으로 분자확산현상이 일어나 흡수제에 도달되는 점을 이용한다. PSs의 성능(시료채취율)은 공기와 접하는 면으로부터 흡수제가 있는 점까지의 확산거리와 반비례하고, 공기가 유입되는 단면적의 크기와 비례한다. 즉, 확산거리가 짧고, 유입면적이 클수록 시료채취율은 커지는 것이다. TPSs의 경우 확산거리가 길고, 공기 유입단면적이 작아 시료채취율이 낮다. 한편, BPSs의 경우는 확산거리가 짧고, 공기유입이 이루어지는 단면적은 크게 하여 시료채취율을 높였으며 TPSs에 비해 상대적으로 낮은 분석한계를 갖도록 제안되었다. 일반적으로 Palmes와 Gunnison(1973)이 제안한 TPSs를 활용하여 1주일 노출시키는 것보다 BPSs를 이용하여 24시간이나 그 이하의 시간동안 채취한 이산화질소의 양이 충분하기 때문에(Yanagisawa and Nishimura, 1982) 국내 또는 WHO에 의해 규정된 24시간 평균 이산화질소 농도 기준치와 직접 비교할 수 있는 특징을 갖는다. 이와 같은 장점을 가지고 있는 BPSs는 오존(임봉빈 등, 2004)이나 포름알데히드(임봉빈 등, 2005) 등의 측정을 위한 PSs의 개발에도 적용되고 있다.

현재까지 국내에는 TPSs를 적용한 이산화질소 PSs는 개발된 것이 있으나(김선태 등, 2002) BPSs를 적용한 경우는 없으며, 본 연구에서는 TPSs보다 상대적으로 시료채취율과 감도가 좋은 BPSs를 활용하

고, 식 (1)과 (2)의 발색반응을 기초로 하여 일반 환경 대기 중의 이산화질소 농도를 단기간에 측정할 수 있는 sampler를 개발하고자 한다. 그리고, 일반적인 환경대기 중에서 안정된 자료를 획득하기 위한 기초적인 사항과 정확도 및 정밀도 등을 평가하고자 한다.



2. 실험 방법

2.1 Passive sampler

PSs의 원리는 그림 2에 나타난 것과 같이 샘플러와 대기가 접촉하는 경계면의 고농도 지역에서 상대적으로

적으로 저농도 지역인 샘플러의 안쪽으로 가스상 물질 분자가 농도차이에 따라 확산, 이동하는 현상을 이용하는 것이다. 샘플러 안쪽에는 특정 가스상 물질을 흡수할 수 있는 흡수제가 위치한다. PSs를 이용한 시료채취는 분자의 확산(diffusion)과 막투과(permeation)의 원리를 이용하는 방법 등이 있으며, 모두 Fick's의 법칙(Fick's first law)에 의해 설명한다. 시간 t 동안 확산에 의해서 이동하는 분석대상물질의 총량 Q (μg)는 농도차이가 직선적이고, 채취효율이 100%일 경우, 다음의 식 (3)과 같은 관계로 설명될 수 있다(Tadeusz and Jacek, 2002).

$$Q = U \times t = \frac{DA}{L} \times C \times t \quad (3)$$

여기서, U 는 확산이동률 ($\mu\text{g/s}$), D 는 공기 중 분석대상물질의 분자확산계수(diffusion coefficient, m^2/s), A 는 확산이 이루어지는 전단면적(m^2), L 은 확산거리(m), 그리고, C 는 reference 측정법에 의해서 측정된 대기 중 분석대상물질의 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)이다. 그러므로, 실제로 PSs를 이용한 시료채취 및 채취되는 오염물질의 양은 샘플러의 길이와 직경, 오염물질의 물리화학적 특성에 의해 결정된다. 즉, 시료채취율은 대기 중 오염물질의 확산계수, 샘플러 길이 및 전단면

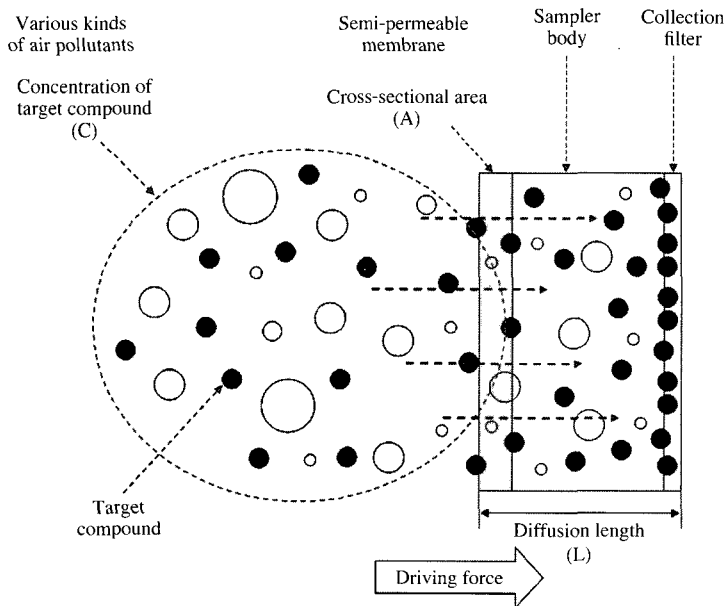


Fig. 2. The basic principle of badge-type passive sampler.

적 (cross-sectional area), 막 (semi-permeable membrane) 등과 같이 오염물질의 확산 및 흡수에 영향을 주는 샘플러의 구성에 의해 결정된다는 것이다. 이러한 원리를 식(3)에 적용하여 식(4)를 얻을 수 있다 (Tadeusz and Jacek, 2002).

$$SR = \frac{Q}{C \cdot t} = \frac{D \cdot A}{L} \tag{4}$$

여기서, SR은 시료채취율(m³/sec)이다.

측정기가 일정한 기준에 의해 동일하게 제작된 것이라면 채취된 오염물질의 양을 분석한 후 측정기와 대상물질의 특성에 맞는 시료채취율과 시료채취시간에 의해 최종적으로 식(5)에 의해 대기 중의 농도를 계산할 수 있다.

$$C = \frac{Q}{SR \cdot t} \tag{5}$$

본 연구에 사용된 이산화질소 측정용 BPSs는 그림 3에 나타낸 것 같이 high density polyethylene (HDPE)으로 만든 겉뚜껑 (end cap, 54.7 × 54.7 × 18.0 mm), 몸통 (sampler body, 내경: 36.0 mm), 확산조절용 뚜껑 (diffusion barrier, 내경 33.4 mm)과 polyethylene (PE)으로 만든 링 (flat ring과 spacer ring, 내경 28.0 mm), O-ring, 다공성 소수성막 (semi-permeable membrane)과 흡수여지 (collection filter, 직경: 26.0 mm, 두께: 0.22 mm)로 구성되어 있어 매우 가볍고 (약 29 g) 다루기 쉬운 재질로 구성되어 있다.

2.2 Reference 측정

BPSs를 활용하여 채취된 이산화질소의 양을 실제 대기 중의 농도와 비교하기 위한 reference 측정은 국내 대기오염공정시험방법에서 규정하고 있는 화학발광법을 활용하였다. 이 방법은 대기 중에 포함되어 있는 일산화질소(NO) 또는 질소산화물(NO+NO₂)을 연속 측정하여 질소산화물과 일산화질소의 양을 정량하고, 다시 이산화질소의 농도를 정량하는 방법이다. 시료 대기 중의 일산화질소와 오존과의 반응에 의해 이산화질소가 생성될 때 생기는 화학발광도가 일산화질소 농도와 비례관계가 있다는 것을 이용하여 시료대기 중의 일산화질소 농도를 측정한다. 또한, 질소산화물(NO+NO₂)을 측정할 경우에는 시료 대기 중의 이산화질소를 컨버터를 이용하여 일산화

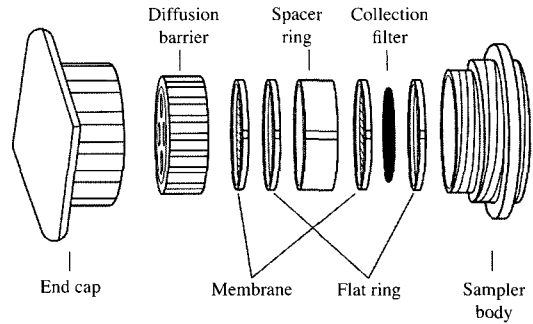


Fig. 3. Schematic diagrams of badge-type nitrogen dioxide passive sampler.

질소로 변환시킨 후 일산화질소의 측정과 같은 방법으로 측정한다. 이렇게 측정된 질소산화물 농도에서 일산화질소 농도를 뺀 것이 이산화질소의 농도가 된다(환경부, 2003).

본 연구에서는 대기 중 이산화질소 농도의 연속 측정을 위해서 화학발광법을 이용한 이산화질소 자동측정기 (Advanced Pollution Instrumentation INC., API, model 200A)를 사용하였으며, 실시간으로 측정되는 이산화질소 농도 모니터링 자료는 컴퓨터와 연결하여 5분 간격으로 저장하였다.

2.3 시약 및 재료

이산화질소 흡수를 위해 여지에 코팅하는 흡수액은 triethanolamine (TEA)용액을 초순수로 희석하여 사용하였으며, 시료채취 후 흡수여지에 채취된 이산화질소를 발색시키는데 필요한 발색액은 sulfanilic acid 5 g, N-1-naphthylethylenediamine (NEDA) 50 mg, 그리고 phosphoric acid 30 mL를 초순수에 녹여 최종 액량을 1L로 하여 사용하였다.

본 연구에 사용된 시약은 모두 특급시약을 사용하였으며, 사용 전에 특별한 정제과정을 거치지 않았다. 실험과정에서 사용된 물은 일반 증류수를 ultra-pure water system (저항률>18.0 MΩcm)에서 정제한 초순수를 사용하였다. 그리고, 확산측정기의 본체 및 부속품은 제작과정에서 발생하여 표면에 존재 가능성이 있는 유지성분 및 먼지를 제거하기 위하여 초음파세척기와 초순수를 이용하여 반복 세척하였으며, 세척 후 건조기(60°C)에서 하루 동안 완전히 건조시키고 실온에서 충분히 냉각시켜 사용하였다.

2.4 측정 및 분석방법

시료 채취를 위한 흡수제의 코팅작업과 샘플러의 조립은 측정을 하기 바로 전에 최단시간 동안 실시하였으며, 항상 샘플과 함께 공시험(blank test)을 실시하였다. 시료채취과정에서 이산화질소만 선택적으로 흡수된 여지는 시료채취 종료 후 바로 샘플러로부터 꺼내어 유리병으로 옮긴 후 발색액 4 mL를 주입하여 실온에서 1시간 동안 방치하며 반응시켜 분석시료를 준비하였다. 붉은색으로 발색된 분석시료는 흡광광도계(spectrophotometer, Hitachi U-1800)를 활용하여 분석하였으며, 파장 540 nm에서 투과길이가 1 cm인 셀을 사용하여 흡광도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Passive sampler의 제작과정 평가

이산화질소를 선택적으로 흡수하기 위해 일정한 제원의 PSs를 제작하여 사용한다고 하더라도 최종 분석되는 이산화질소의 채취량은 흡수여지의 세척방법, 흡수액 농도, 흡수액의 주입량, 추출 시간 등과 같은 제작·분석과정에서 존재하는 다양한 변수에 의해서 영향을 받는다. 본 연구에서는 이처럼 최종 측정결과에 영향을 미칠 수 있는 샘플러의 제작·분석과 관련된 세부 과정을 평가하였다.

3.1.1 여지 세척방법

PSs의 제작 과정에서 이산화질소를 흡수하는 여지(filter)의 전처리 과정은 여러 단계로 이루어진다. 이 중 먼저 세척 및 건조과정에서 발생하는 영향을 확인하기 위하여 세척하는 방법은 표 1과 같이 초순수, 초순수와 초음파, 2% 과산화수소수(H₂O₂) 용액과 초음파, 메탄올과 초음파, 그리고, 아세톤과 초음파를 이용하는 방법 등 총 다섯 가지에 대하여 검토하였다. 세척은 50 mL의 각 용액에 흡수여지를 담근 후, 초음파를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우 모두 30분간 실시하였다. 세척 후 여지는 진공데시케이터와 60°C의 건조기에 각각 나누어 24시간 동안 건조시켰다. 또한 세척이나 건조과정을 전혀 거치지 않은 흡수여지도 같이 평가하였다.

그림 4에 흡수여지의 세척 및 건조 과정에서 발생하는 영향을 평가한 결과를 정리하였다. 세척과 건조

Table 1. Rinsing and drying conditions of collection filters.

Class	Details
Rinsing	A. rinsed with ultrapure water
	B. rinsed with ultrapure water and ultrasound
	C. rinsed with 2% H ₂ O ₂ and ultrasound
	D. rinsed with methanol and ultrasound
	E. rinsed with acetone and ultrasound
Drying	A. dried in a vaccum desiccator
	B. dried in a dry oven at 60°C for 24 h
None	Neither rinsed or dried

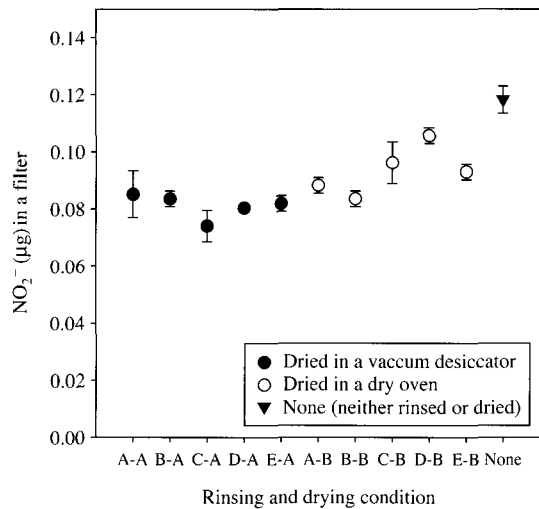


Fig. 4. The effect of rinsing and drying filters with various methods.

과정을 거치지 않은 흡수여지에 가장 많은 양의 이산화질소가 포함되어 있는 것으로 나타났으며, 건조기에서 건조시킨 여지가 평균 0.093 µg으로 진공데시케이터에서 건조시킨 여지의 평균치인 0.081 µg보다 약 15% 많은 양의 이산화질소를 포함하고 있는 것으로 나타나 진공데시케이터를 활용하는 것이 바람직한 것으로 판단된다. 그리고, 다섯 가지 세척 방법 중에서는 2% H₂O₂ 용액과 초음파를 활용한 방법이 가장 적은 양을 포함하는 것으로 나타났으며, 메탄올이나 아세톤을 활용할 경우 초순수만 사용하는 경우보다 세척효과가 조금 양호 하지만, 방법 간 주목할 만한 경향이나 차이점은 없는 것으로 판단된다.

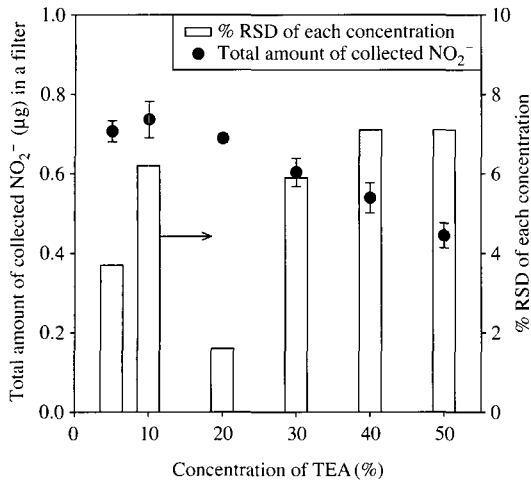


Fig. 5. Plots of total amount of the collected NO₂⁻ (µg) and % RSD versus the concentration of absorbing solution.

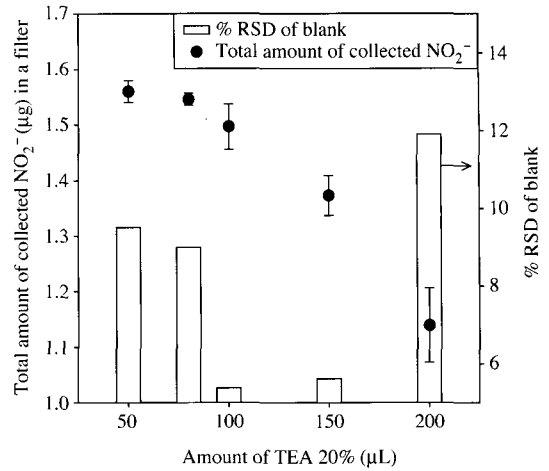


Fig. 6. Plots of total amount of the collected NO₂⁻ (µg) and % RSD versus the amount of absorbing solution.

따라서, 본 연구에서는 흡수여지에 묻어 있는 입자상 물질과 오염물질의 제거, 전처리 과정의 편의성, 세척액에서 기인할 수 있는 방해물질 등의 잔류 문제를 고려하여 이후 실험에 이용되는 모든 흡수여지는 초순수와 초음파를 이용하여 세척한 후, 진공데시케이터를 이용하여 건조하였다.

3. 1. 2 흡수액 농도

농도 평형 과정에서 자연스럽게 일어나는 분자확산의 원리를 이용하는 BPSs의 시료채취율은 내부에 들어가는 흡수액의 농도에 따라 차이가 발생할 가능성이 있는 것으로 판단하였다. 이에 본 연구에서는 이산화질소를 흡수하기 위해 사용하는 TEA 용액의 적정 농도를 결정하기 위한 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 샘플러의 흡수액은 5, 10, 20, 30, 40, 50% TEA 용액을 사용하였으며, 각각의 샘플러는 일반 대기 중에서 24시간 동안 동시 측정에 사용하였다. 시료채취시간동안 reference 법에 의해서 측정된 대기 중의 이산화질소 평균 농도는 36.6 ppb이었으며, 최고농도는 62.1 ppb, 최저농도는 약 16.8 ppb 수준이었다. 그림 5에 나타난 것과 같이 흡수액의 농도가 10%인 경우 채취된 이산화질소의 양이 0.737 ± 0.046 µg으로 가장 높은 시료채취량을 나타내었고, 20% 흡수액을 이용한 경우에는 10%의 경우보다 약 7% 낮은 0.689 ± 0.011 µg이 채취되었다. 재현성을 나

타내는 상대표준편차 (relative standard deviation, RSD)는 흡수액의 농도가 20%인 경우에 가장 우수한 1.6%를 나타내었다. 따라서, 시료채취량과 재현성이 양호한 것으로 나타난 20% TEA 용액을 흡수액으로 결정하였다.

3. 1. 3 흡수액량

시료채취에 영향을 미칠 수 있는 인자 중 하나인 흡수액의 주입량에 대한 평가를 수행하였다. 흡수액의 주입량은 흡수여지의 면적 등을 고려하여 최소량을 50 µL로 하였으며, 80, 100, 150, 200 µL 등 총 다섯 가지로 나누어 평가하였으며, 그 결과는 그림 6과 같다. 시료채취량은 50 µL의 흡수액을 주입한 경우가 가장 우수하였으며, 시료의 재현성은 80 µL를 주입한 경우에 가장 우수하였다. 그리고, 상대표준편차를 기준으로 한 공시료의 안정성은 100 µL의 흡수액을 주입한 경우에 가장 좋은 것으로 평가되었다. 시료채취량이나 시료의 재현성을 고려할 경우에는 80 µL를 주입하는 것이 바람직하지만, BPSs의 제작과정에서 80 µL를 주입할 경우에는 흡수여지 전체에 충분하게 흡수액이 코팅되지 않는 현상이 확인되었으며, 흡수여지를 충분히 고르게 적셔주기 위해서는 100 µL 이상의 흡수액이 필요한 것으로 관찰되었다. 결국, 공시료의 안정성이 우수하고, 시료채취량이 많으며, 흡수여지를 충분히 코팅시킬 수 있는 용액의 양이 100

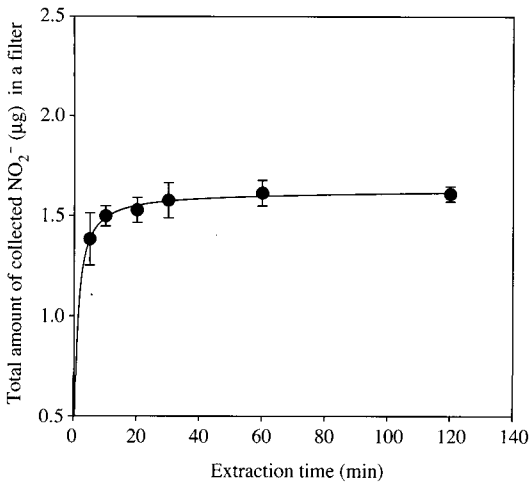


Fig. 7. Plots of total amount of the collected NO₂⁻ (µg) versus extraction time.

µL인 것으로 판단하여, 차후 진행되는 실험에는 모두 100 µL의 흡수액을 활용하여 여지를 코팅하였다.

3. 1. 4 시료 추출시간

이산화질소의 측정을 위해서는 시료를 채취한 BPSs로부터 흡수여지를 꺼내어 유리 바이얼에 옮긴 후, 4 mL의 발색액을 넣고 추출한다. 이 때, 추출을 얼마나 하는가에 의해서도 측정결과가 영향을 받을 수 있으며, 이 부분에 대한 영향을 확인하기 위하여 평가를 수행하였다. 동일한 장소에서 동일한 시간동안 채취한 시료를 5, 10, 20, 30, 60, 120분 등 총 여섯 단계로 나누어 추출하여 분석하였으며 그림 7에는 그 결과를 정리하였다. 30분까지는 조금씩 추출되는 양이 늘어나 1.577±0.088 µg으로 측정되었으며, 30분이 지난 후에는 비슷한 수준을 유지하여 60분 동안 추출한 경우에는 1.614±0.064 µg, 120분이 지난 후에는 1.609±0.038 µg으로 분석되었다. 이러한 결과로부터 이산화질소의 추출은 약 30분 이내에 대부분 이루어지며, 60분 이상 수행할 경우 추출이 완료되는 것으로 판단할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 모든 실험 시 60분 추출을 원칙으로 하였다.

3. 2 Passive sampler 평가

3. 2. 1 공시험 및 검출한계

BPSs의 제작, 시료채취, 분석 과정에서 시약이나

분석용기 또는 실험장소 등에서 측정대상물질이나 불순물 등이 유입되어 발생할 수 있는 오차를 없애고, 최대한 참값에 가깝게 하기 위하여 시료와 동일한 조건에서 측정대상물질을 배제한 상태로 동시에 제작·보관·분석하는 것을 공시험(blank)이라 한다. 이와 같은 공시험에 의해 평가된 결과를 공시험 값이라 하며, 이는 외부적인 오차로서 시료의 측정값에 영향을 미치지 않기 때문에 정확한 측정값을 얻기 위해서는 반드시 고려되어야 한다. 본 연구에서 공시험 평가를 위해서는 BPSs를 3개씩 제작하여, 총 15회 실시하였으며, 24시간 동안 상온(15~25°C)에서 보관하였다. 전체 공시험 평가에서 검출된 이산화질소의 양은 평균 0.156±0.030 µg으로 나타났다.

특정 분석방법을 이용하여 목적물질을 분석하는 과정에서 신뢰성을 확보하면서 검출할 수 있는 최저 농도를 방법검출한계(method detection limit, MDL)라 한다. 이러한 방법검출한계는 식 (6)을 이용하여 계산할 수 있다.

$$MDL = t_{(0.01, n-1)} \times s = 3s \quad (6)$$

여기서, t 는 자유도($n-1$)과 유의수준 0.01에 대한 Student t 분포에 적용한 값이고, n 은 공시험 값의 개수이며, s 는 공시험 값의 표준편차(standard deviation of blanks)이다. 일반적으로, $t_{(0.01, n-1)}$ 은 3을 이용한다(Gillett *et al.*, 2000). 본 연구에서 개발된 이산화질소 BPSs의 방법검출한계는 0.090 µg으로 계산되었다.

일반적으로 이와 같이 구해진 방법검출한계에 공시험 값을 더한 값이 그 방법의 검출한계(limit of detection, LOD), 공시험의 표준편차에 10을 곱한 값에 공시험 값을 더한 값은 그 방법의 정량한계(limit of quantification, LOQ)라 하며, 식 (7)과 (8)과 같다(Gillett *et al.*, 2000).

$$LOD = \bar{b} + 3s \quad (7)$$

$$LOQ = \bar{b} + 10s \quad (8)$$

여기서, \bar{b} 는 공시험 값의 평균(mean of blanks)이다.

본 연구에서 개발된 이산화질소 BPSs의 검출한계는 0.156+0.090 µg으로 나타났으며, 정량한계는 0.156+0.300 µg으로 계산되었다.

3. 2. 2 정밀도

정밀도(precision)는 반복하여 측정한 값의 참값을

기준으로 한 분포 정도를 의미한다. 이러한 측정값의 분포 현상은 측정의 오차로부터 야기되는 경우가 많다. 즉, 정밀도가 높은 측정이란 측정오차가 적은 것을 의미하며, 일반적으로 표준편차가 정밀도의 지표로 사용되고 있다. 재현성(reproducibility)이라는 단어는 정밀도와 비슷한 의미를 갖는다(전홍석 등, 1998). 재현성이란, 동일한 측정방법을 활용하여 동일한 장소와 조건에서 시료를 채취하고, 분석한 결과가 서로 어느 정도의 유사성을 가지고 있는가를 의미하는 것이다.

본 연구에서는 BPSs의 정밀도를 평가하기 위해서 두 개의 동일한 BPSs를 이용하여 동일한 지점에서 동일한 조건으로 총 116회에 걸쳐 재현성 평가를 수행하였으며, 매 실험은 24시간 동안 수행되었다. 두 개 시료의 측정 결과간 상관계수는 0.994로 나타났으며, 그림 8에 나타난 것과 같이 전체 측정결과의 편차가 15% 미만으로 미국의 국립산업안전보건연구원(the national institute for occupational safety and health, NIOSH)에서 제시하고 있는 passive sampling의 참값에 대한 평가기준인 25%의 편차범위를 만족하는 것으로 나타났다(Cassinelli et al., 1987).

통계분석프로그램인 SPSS(Ver.12)를 활용하여 전체 결과를 통계 분석한 결과, 동시에 측정된 두 개의

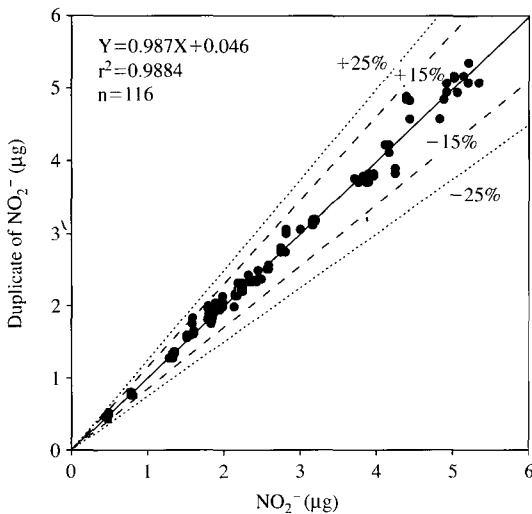


Fig. 8. Relationship between duplicates of NO₂⁻ (µg) passive samplers.

시료간 상대오차(relative error)는 평균 3.4%에 표준편차 3.0%의 범위를 갖는 것으로 나타났다. 그리고, 95% 신뢰구간(confidence interval)이 0.992~0.996이고, 추정치가 0.994인 급간상관계수(intraclass correlation coefficient, ICC)를 갖는 것으로 확인되었다. ICC는 시료 채취지점이나 시점이 서로 다른 여러개 시료군간 상관계수를 계산하는 것으로, 실험군 간의 정밀도라고 할 수 있는 반복성과 실험군내 정밀도라고 할 수 있는 재현성을 함께 평가할 수 있는 척도이다. 이는 동시에 측정된 시료들 간의 상대적인 유사성을 나타내는 정밀도의 해석에 있어 매우 좋은 방법이며, PSs의 정밀도 평가에도 자주 사용된다. ICC의 평가 값은 시료군의 개수가 많아질수록 정확해지며, 신뢰구간은 정밀도의 불확도 한계를 나타내는데 사용할 수 있다. ICC는 0에서 1사이의 값을 가지며, 1에 가까울수록 동일 시료군내의 시료 간 상관성이 높아 측정방법의 정밀도가 우수하다는 것을 의미한다(Lee et al., 1995). 통계분석 결과를 종합하면 본 연구에서 개발된 BPSs의 정밀도는 매우 우수한 것으로 판단할 수 있다.

3. 2. 3 정확도

정확도(accuracy)는 측정된 값이 실제 참값과 어느 정도 유사한가를 판단하는 것이다. 보통 한 번에 다수의 측정값이 얻어지는 경우 이들의 평균값을 계산하고, 이를 이용하여 실제 참값과 비교한다. 결국 정확도는 실험의 진행과정에서 발생할 수 있는 구조적인 오차인 편의(bias)와 자료의 흩어짐 정도를 의미하는 정밀도를 모두 포함한다고 할 수 있다(전홍석 등, 1998).

그림 9에는 본 연구에서 개발한 BPSs와 reference 측정법에 의해서 평가된 대기 중의 농도를 비교한 것이다. 실험은 총 40회에 걸쳐 이루어졌으며, BPSs를 이용한 측정은 각 측정마다 3개씩 일정 시간(24시간) 동안 일반 대기 중에 설치하여 채취된 이산화질소의 총량을 평균하여 이용하였다. 그리고, reference 측정은 BPSs와 동일한 시간동안 동일한 지점에서 측정된 대기 중 농도를 5분 간격으로 저장하고 평균한 결과를 이용하였다. BPSs에 의해 채취된 이산화질소 양과 reference 측정법에 의해 측정된 농도 값의 관계로부터 $y=0.065x$ 의 관계식을 얻었으며, 두 결과 사이의 상관관계는 0.977의 상관계수를 갖

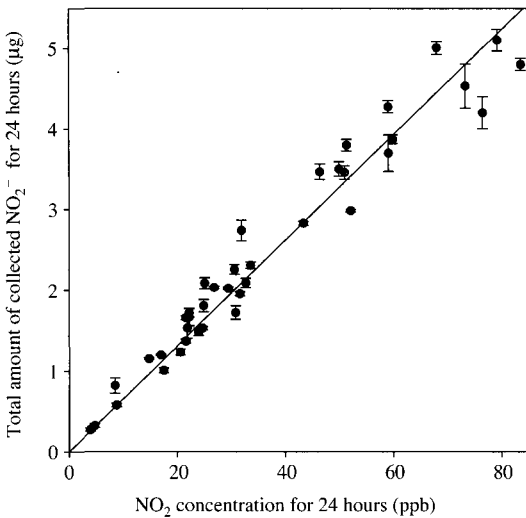


Fig. 9. Relationship between total amount of collected NO_2^- (μg) and concentration for 24 hours.

는 것으로 계산되었다. 또한, 두 가지 측정법에 의해 얻어진 결과를 paired t-test를 활용하여 95% confidence interval of the difference의 범위를 계산한 결과, $-1.710 \text{ ppb} < \delta < 0.788 \text{ ppb}$ 수준의 오차범위를 갖는 것으로 계산되었다. 신뢰구간 내에 0 (zero)가 포함되어 있어, 높은 신뢰수준에서 두 방법에서 얻어진 결과 값 간의 차이가 크지 않은 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 이산화질소와 TEA의 반응생성물이 sulfanilic acid, NEDA 등의 존재 하에 아조(Azo)라는 붉은색의 색소를 생성한다는 원리를 응용한 BPSs를 개발하고 정밀도 및 정확도 등에 대한 평가를 수행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

PSs의 제작과정에서 이산화질소를 흡수하는 역할을 수행하는 여지의 세척 및 건조는 초순수와 초음파를 이용하여 세척한 후 진공 데시케이터에서 건조하는 것이 가장 양호하였다. 여지에 주입하는 흡수액인 TEA 용액의 농도는 20%를 사용할 경우 시료 채취율과 재현성이 모두 양호한 것으로 나타났다. 20% TEA 용액의 주입량은 공시료의 안정성이 양호한 100 μL 로 결정하였으며, 시료 추출시간은 60분으로

결정하였다.

시료채취량과 대기 중 이산화질소 농도 사이의 관계식인 $y=0.065x$ 를 공시료, 방법검출한계, 검출한계, 정량한계 등에 적용할 경우, 흡수여지에 흡수액을 주입하고 일정기간 보관한 BPSs 공시료의 평균적인 농도는 $2.4 \pm 0.4 \text{ ppb}$ 이며, 이 방법의 방법검출한계는 1.4 ppb인 것으로 나타났다. 그리고, 검출한계는 3.8 ppb로 계산되었으며, 정량한계는 7.0 ppb로 결정되었다.

총 116회에 걸쳐 BPSs의 재현성 평가를 실시한 결과, 동일 측정 시료간 상관계수가 0.994로 나타났으며, 전체 측정결과와 편차가 15% 미만으로 나타나 passive sampling 참값에 대한 평가기준인 25%를 만족하는 것으로 나타났다.

BPSs의 정밀도 평가를 위해 동일 측정시료 사이의 상대오차와 급간상관계수를 계산한 결과, 상대오차는 평균 3.4%에 표준편차가 3.0%인 범위를 갖는 것으로 나타났으며, 급간상관계수의 95% 신뢰구간은 0.992~0.996이고, 추정치의 경우에도 정밀도가 좋은 것을 의미하는 1에 가까운 0.994인 것으로 나타났다.

또한, BPSs의 정확성을 평가하기 위해 reference 측정법과 동일한 조건에서 실시한 실험에서 얻어진 결과를 paired t-test를 활용하여 95% confidence interval of the difference의 범위를 계산한 결과, 신뢰구간 내에 0 (zero)을 포함하는 $-1.710 \text{ ppb} < \delta < 0.788 \text{ ppb}$ 수준의 오차범위를 갖는 것으로 계산되어, 두 방법에서 얻어진 결과 값 사이의 차이가 크지 않은 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

김선태, 김한수 (2002) The nationwide NO_2 monitoring with passive sampler in Korea, 한국대기환경학회지, 18 (E2), 69-77.
 임봉빈, 정의석, 김선태 (2004) 형광물질을 이용한 대기 중 오존 Passive sampler의 개발, 한국대기환경학회지, 20(4), 483-491.
 임봉빈, 김선규, 정의석, 김선태 (2005) 흡광광도법을 이용한 포름알데히드 확산측정기의 평가, 대한환경공학회지, 27(6), 606-613.
 전홍석, 이재준, 고광백 (1998) 환경통계학, 34-35.
 환경부 (2003) 대기오염공정시험방법, 제4장 환경기준시험방법.

- Atkins, D.H.F. and I. Quirino (1992) A survey of nitrogen dioxide in Paris. Report of Commission of the European Communities EUR 13369 EN, Bruxelles, Belgique.
- Bamberger, R.L., G.G. Esposito, B.W. Jacobs, G.E. Podolak, and J.F. Mazur (1978) A new personal sampler for organic vapors. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 39(9), 701-709.
- Cassinelli, M.E., R.D. Hull, J.V. Crable, and A.W. Teass (1987) Protocol for the evaluation of passive monitors. Diffusive sampling. In: A. Berlin, R.H. Brown, and K.J. Saunders (eds) *An alternative approach to workplace air monitoring*. Royal Society of Chemistry, London, 190-192.
- Della Massa, J.P., M. Gerboles, and M. Payrissat (1994) Etude de la distribution du dioxyde d'azote dans l'agglomeration toulousaine par la méthode des échantillonneurs passifs. Report of Commission of the European Communities EUR 15567 FR, Bruxelles, Belgique.
- Gillett, R.W., H. Kreibich, and G.P. Ayers (2000) Measurement of indoor formaldehyde concentrations with a passive sampler, *Environmental Science & Technology*, 34, 2051-2056.
- Haagen-Smith, A.G. (1952) Chemistry and physiology of Los-Angeles smog. *Industr. Eng. Chem.*, 44, 1342-1346.
- Jost, W. (1960) *Diffusion in solids, liquids and gases*, Academic Press, New York, 652.
- Lee, K.Y., Y. Yanagisawa, and J.D. Spengler (1995) Assessment of precision of a passive sampler by duplicate measurements, *Environmental International*, 21(4), 407-412.
- Palmes and Gunnison (1973) Personal monitoring device for gaseous contaminants, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 34, 78-81.
- Plaisance, H., J.L., Galloo, I. Sagnier, J.Y. Saison, and R. Guillermo (2001) Performances and application of a passive sampling method for the simultaneous determination of nitrogen dioxide and sulfur dioxide in ambient air. *Environmental Monitoring and Assessment* 79, 301-315.
- Plaisance, H., A. Piechocki-Minguy, S. Garcia-Fouque, and J.C. Galloo (2004) Influence of meteorological factors on the NO₂ measurements by passive diffusion tube, *Atmospheric Environment*, 38, 573-580.
- Tompkins, F.C. and R.L. Goldsmith (1977) A new personal dosimeter for the monitoring of industrial pollutants. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 38(8), 371-377.
- Tadeusz, G. and N. Jacek (2002) Passive sampling, *Trends in Analytical Chemistry*, 21(4), 276-291.
- UNEP/WHO (1994) Passive and active sampling methodology for measurement of air quality, *GEMS/AIR methodology reviews*, 4, 1-80.
- WHO (1987) *Air quality guidelines for Europe*. WHO Regional Publications, European Series No. 23., Regional Office for Europe, World Health Organization.
- Yanagisawa and H. Nishimura (1982) A badge-type personal sampler for measurements of personal exposure to NO₂ and NO in ambient air, *Environ. Int.* 8, 235-242.