

## 환경대기 중 오존전구물질 - 자동측정법

2016

(Ozone Precursor-Determination of Ozone Precursor  
in Ambient Air by On-line GC)

## 1.0 개요

## 1.1 목적

대기환경 중에 존재하는 휘발성유기화합물 (VOCs, Volatile Organic Compounds) 중 지표면 오존생성에 기여하는 56종의 오존전구물질을 자동 기체크로마토그래피/불꽃이온화검출기 (GC/FID, Gas Chromatograph/Flame Ionization Detector) 측정시스템을 이용하여 매 시간단위로 시료를 채취하여 2 개의 컬럼을 이용하여 분리하고, 분리된 봉우리를 2 개의 불꽃 이온화 검출기로 측정하여 휘발성유기화합물의 농도를 계산한다.

## 1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 대기환경 중에 존재하는 휘발성유기화합물 중 지표면 오존생성에 기여하는 분자량이 가벼운 2 개의 탄소 ( $C_2$ )를 가지는 영역에서부터 분자량이 무거운 12 개의 탄소 ( $C_{12}$ )를 가지는 영역에 이르기까지 총 56 종의 오존전구물질의 분석방법에 관하여 규정한다.

1.2.2 이 시험방법은 대기환경 중 0.1 nmol/molC ~ 100 nmol/molC 농도 범위의 분석에 적합하다.

1.2.3 검출한계는 각 컬럼별로 프로판과 벤젠을 기준으로 하여 각각 1 nmol/molC이다. 농도단위는 표준상태 (0 °C, 1 atm)로 환산한 양으로 nmol/molC (nmol/molC 농도를 대상물질의 탄소수로 나누어서 nmol/mol 농도로 최종 결과보고)를 사용한다.

1.2.4 자동측정법의 경우 흡착에 의한 시료채취 방식을 채택하고 있다. 매니폴더 (manifolder)를 이용하여 현장에서 시료를 직접 채취하여 분석시료를 정량적으로 흡입하

고 저온상태에서 농축트랩에 농축하고 이를 컬럼과 검출기로 분리 측정하는 방식을 사용한다.

1.2.5 이 시험방법으로 분석 가능한 측정항목은 표 1에 나타내었다.

표 1. 휘발성유기화합물의 종류

번호	측정물질	분자량	끓는점(℃)	번호	측정물질	분자량	끓는점(℃)
1	에틸렌(Ethylene)	28.0536	-103.7	29	2,3-다이메틸펜탄 (2,3-Dimethylpentane)	100.2034	90
2	아세틸렌(Acetylene)	26.0478	-28.1	30	3-메틸헥산 (3-Methylhexane)	100.2034	92
3	에탄(Ethane)	30.0694	-88.6	31	2,2,4-트라이메틸펜탄 (2,2,4-Trimethylpentane)	114.2302	99.2
4	프로필렌(Propylene)	42.0804	-47.4	32	n-헵탄(n-Heptane)	100.2034	98.4
5	프로판(Propane)	44.0962	-42.06	33	메틸사이클로헥세인 (Methylcyclohexane)	98.1876	101
6	아이소부탄(Isobutane)	58.123	-11.7	34	2,3,4-트라이메틸펜탄 (2,3,4-Trimethylpentane)	114.2302	113
7	1-부텐(1-Butene)	56.1072	-6.1	35	톨루엔(Toluene)	92.1402	110.6
8	노말-부탄(n-Butane)	58.123	-0.45	36	2-메틸헵탄(2-Methylheptane)	114.2302	118
9	트랜스-2-부텐 (trans-2-Butene)	56.1702	0.88	37	3-메틸헵탄 (3-Methylheptane)	114.2302	119
10	시스-2-부텐 (cis-2-Butene)	56.1702	3.7	38	n-옥탄(n-Octane)	114.2302	126
11	아이소펜탄(Isopentane)	72.1498	30	39	에틸벤젠(Ethylbenzene)	106.167	136.2
12	1-펜텐(1-Pentene)	70.134	30	40	메타-자일렌(m-Xylene)	106.167	138.3
13	n-펜텐(n-Pentane)	72.1498	36.1	41	파라-자일렌(p-Xylene)	106.167	139.1
14	아이소프렌(Isoprene)	68.1182	34	42	스타이렌(Styrene)	104.1512	145.2
15	트랜스-2-펜텐 (trans-2-Pentene)	70.134	37	43	오쏘-자일렌(o-Xylene)	106.167	144
16	시스-2-펜텐 (cis-2-Pentene)	70.134	37	44	n-노네인(n-Nonane)	128.257	150.8
17	2,2-다이메틸부탄 (2,2-Dimethylbutane)	86.1766	49.7	45	아이소프로필벤젠 (Isopropylbenzene)	120.1938	151
18	사이클로펜탄 (Cyclopentane)	70.134	49	46	n-프로필벤젠 (n-Propylbenzene)	120.1938	159
19	2,3-다이메틸부탄 (2,3-Dimethylbutane)	86.1766	58	47	메타-에틸톨루엔 (m-Ethyltoluene)	120.1938	158~159
20	2-메틸펜탄 (2-Methylpentane)	86.1766	62	48	파라-에틸톨루엔 (p-Ethyltoluene)	120.1938	162
21	3-메틸펜탄 (3-Methylpentane)	86.1766	64	49	1,3,5-트라이메틸벤젠 (1,3,5-Trimethylbenzene)	120.1938	165
22	1-헥센(1-Hexene)	84.1608	63	50	오쏘-에틸톨루엔 (o-Ethyltoluene)	120.1938	164~165
23	n-헥산(n-Hexane)	86.1766	69	51	1,2,4-트라이메틸벤젠 (1,2,4-Trimethylbenzene)	120.1938	169
24	메틸사이클로펜탄 (Methylcyclopentane)	84.1608	71.8	52	n-데칸(n-Decane)	142.2838	174.1
25	2,4-다이메틸펜탄 (2,4-Dimethylpentane)	100.2034	81	53	1,2,3-트라이메틸벤젠 (1,2,3-Trimethylbenzene)	120.1938	175
26	벤젠(Benzene)	78.1134	80.1	54	메타-다이에틸벤젠 (m-Diethylbenzene)	134.2206	181
27	사이클로헥산 (Cyclohexane)	84.1608	80.7	55	파라-다이에틸벤젠 (p-Diethylbenzene)	134.2206	184
28	2-메틸헥산 (2-Methylhexane)	100.2034	90	56	n-언데칸(n-Undecane)	156.3106	195.9

## 1.3 간섭물질

**1.3.1** 캐니스터 (Canister) 내에 수분이 축적되면 시료 분석과정에서 간섭이 일어날 수 있다. 고순도 질소를 이용하여 캐니스터를 세척할 경우 100 °C 정도로 일정하게 열을 가하여 줌으로써 이러한 수분을 제거할 수 있다.

**1.3.2** 표준시료용 캐니스터는 사용하기 전에 반드시 철저한 세척과정을 거쳐야 하며, 그렇지 않을 경우 분석과정 중에 측정시스템을 오염시킬 수도 있다. 시료채취에 필요한 다른 모든 장비 (펌프, 유량조절기등)도 오염되지 않도록 철저히 세척하여야 한다.

**1.3.3** 시료분석시 시료의 흐름으로부터 수분을 선택적으로 제거하기 위해 나피온 반투과막 건조기 (Nafion semi-permeable membrane dryer)를 사용하여 머무름 시간의 흔들림 등으로 인한 간섭효과를 최소화하여야 한다.

## 2.0 용어정의

### 2.1 절대 캐니스터 압력

절대압력은 캐니스터 게이지 압력에 기압계 압력을 더한 값으로 표현한다. 여기서  $P_g$ 는 캐니스터 게이지 압력 (kPa, psi)이고,  $P_a$ 는 기압계 압력을 말한다.

### 2.2 절대압력

절대 제로 (zero)압력에 대해 측정된 압력 (대기압과 반대)을 말하며, 일반적으로 kPa, mmHg 또는 psia로 표현한다 (예: 1 atm = 760 mmHg = 14.7 psI = 101.325 kPa)

### 2.3 게이지 압력

환경 대기압상에서 측정된 압력 (절대압력과 반대)을 말하며, 제로게이지 압력은 대기 환경 (기압계) 압력과 동일하다.

## 2.4 열탈착(Thermal Desorption)

열과 불활성기체를 이용하여 흡착제로부터 휘발성유기화합물을 탈착시켜 기체크로마토그래피로 전달하는 과정을 말한다.

## 2.5 nmol/mol (parts per billion volume)

nmol/mol는 10 억분의 1을 나타내는 단위이며, nmol/mol는 부피가 1일 경우 이 속에 10 억분의 1만큼의 부피의 오염물질이 포함된 것을 말한다.

## 2.6 nmol/molC (parts per billion Carbon)

nmol/molC는 해당 화합물의 nmol/mol 농도를 그 해당 화합물이 갖고 있는 탄소수를 곱해서 구한다 (예, 벤젠의 농도가 1 nmol/mol일 경우  $1 \text{ nmol/mol} \times 6$  (벤젠의 탄소수) = 6 nmol/molC가 된다).

## 2.7 SCCM (standard Cubic Centimeter per minute)

1 sccm이란  $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ 을 말하며, 0 °C 1 기압에서 1 분 동안 방출되는 기체의 양이  $1 \text{ cm}^3$ 라는 의미이다. 기체 (또는 액체를 포함한 압축성 유체)의 경우는 온도와 압력에 따라 같은 양의 분자를 포함하더라도 부피가 달라지므로 온도와 압력을 표준상태로 고정하여 환산한 값을 사용한다.

## 3.0 분석기기 및 기구

### 3.1 시료채취장치

#### 3.1.1 유량조절기 (MFC, Mass Flow Controller)

유량조절기는 시료를 흡입할 때의 유량을 측정하기 위한 것으로 적산유량계 또는 순간유량계를 사용한다. 사용하는 유량조절기는 정기적으로 유량교정을 받아야 한다.

### 3.1.2 흡입펌프

흡입펌프는 사용목적에 맞는 용량의 펌프를 사용하며, 시료유입을 위한 동력장치로 분석 사이클 시작과 동시에 작동된다.

### 3.1.3 수분제거장치

과도한 습도제어를 위해 사용되는 장치로 반투과성의 막여과지 (semi-permeable membrane)가 장착된 나피온 건조기를 이용한다. 이 장치는 관형태의 반투막이 내장된 스테인리스강의 관 (stainless-steel tube)으로 구성되어 있으며, 반투막의 주변에 건조 공기를 통과시켜 수분을 제거한다.

## 3.2 전처리장치

### 3.2.1 자동열탈착장치 (automated thermal desorption)

대기 중에서 1시간을 주기로 연속적으로 채취한 시료를 고체상의 저온농축트랩에 농축하여 다시 탈착하는 과정을 거쳐 기체 크로마토그래피의 유입구로 시료를 연속적으로 유입시키기 위한 장치이다.

### 3.2.2 저온농축트랩 (cold trap)

작은 내경 (<3 mm ID)을 가진 관으로 일반적으로 20 mg Carbopack (60/80 mesh)와 50 mg Carboxen (60/80 mesh)와 같은 형태의 흡착제로 충전되어 있는 것을 사용하거나 컬럼을 사용할 수도 있다. 유입된 공기시료는 저온 (-30 °C 이하)에서 농축하고 다시 고온에서 시료를 탈착하여 기체 크로마토그래피의 컬럼으로 이동시키는 역할을 한다. 일반적으로 농축트랩을 저온으로 유지하기 위해서 액체질소, 액체아르곤, 드라이아이스와 같은 냉매를 사용하거나 전기적으로 온도를 강하시킨다.

## 3.3 기체크로마토그래피

### 3.3.1 주입구 (injector)

시료를 기화하여 주입할 수 있는 주입구를 갖고 있어야 하며 승온조작이 가능한 기능과 주입된 시료를 분할 (split)과 비분할 (splitless)기능을 갖추고 있어야 한다. 내경

0.25 mm ~ 0.53 mm의 컬럼을 연결할 수 있어야 한다.

### 3.3.2 본체

기체크로마토그래피의 본체 (오븐)는 분리관이 연결되어 내부온도 조절이 가능한 구조를 갖고 있어야 한다. 온도의 조절범위는  $-60\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 조절이 가능하여야 한다. 목적성분의 분리능의 향상을 위하여 액체냉매를 사용하여 컬럼 초기온도를  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  이하까지 조절하여 사용할 수도 있다.

### 3.3.3 컬럼 (capillary column)

극성 및 비극성 컬럼으로 유리 (glass), 용융실리카 (fused silica) 재질로 된 관의 내벽에 정지상이 결합된 컬럼을 사용하며, 컬럼의 길이는 충분한 분해능을 갖기 위해 일반적으로 30 m ~ 60 m 길이의 내경은 0.25 mm ~ 0.32 mm, 고정상 필름의 두께가 1  $\mu\text{m}$  인 것을 사용하나 분석물질에 따라 별도 규격제품을 사용할 수 있다. 만일 액체질소를 사용하여 오븐 온도를  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 낮출 수 있는 경우에는 오븐의 온도 조절범위가 크므로 얇은 두께의 고정상을 갖는 컬럼을 사용할 수 있다.

- 분자량이 가벼운 탄화수소류 ( $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ ) : PLOT 컬럼 (정지상:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
- 분자량이 무거운 탄화수소류 ( $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ ) : BP-1 컬럼 (정지상: 100% Dimethyl polysiloxane)

### 3.3.4 검출기

유기물질 시료 분석에 사용되는 불꽃 이온화 검출기를 사용한다. 기체크로마토그래피/불꽃이온화검출기를 이용할 때는 미지의 휘발성유기화합물의 성분확인이 머무름 시간 (retention time)에 의존하므로, 이 시험방법에서는 한 개의 컬럼만을 가지고는 대상성분의 정성적인 확인이 잘못될 가능성이 있다. 따라서 극성 및 비극성 두 개의 컬럼을 사용하여 대상물질의 분리능을 극대화시킨 후 2 개의 검출기로 검출한다.

### 3.3.5 연산 및 저장장치 (컴퓨터)

전처리장치 및 분석장비를 제어하고, 검출기에서 검출된 신호를 처리하고 저장하는 장치이다. 장시간 가동에 따른 컴퓨터의 다운 및 오작동을 방지하기 위해 가능하면 안정성이 뛰어난 산업용컴퓨터를 이용하여 측정결과의 누락 및 소실을 예방해야 한다.

### 3.3.6 운반기체 및 연소기체

운반기체는 충전물이나 시료에 대하여 불활성이고 사용하는 검출기의 작동에 적합한 것

을 사용한다. 일반적으로 불꽃 이온화 검출기에서는 순도 99.999 % 이상의 헬륨 또는 고순도 질소를 사용하며, 검출기의 불꽃 점화에 필요한 연소기체로는 고순도 공기와 수소를 사용한다.

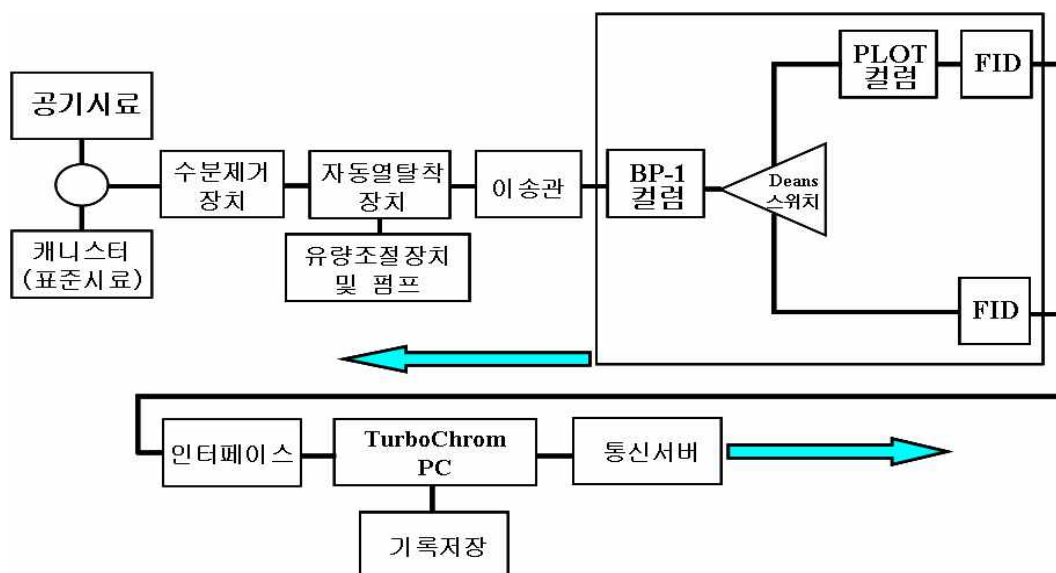


그림 1. 휘발성유기화합물 측정을 위한 자동측정시스템의 구조

### 3.4 부대장비

#### 3.4.1 자동희석장치

**3.4.1.1** 표준혼합기체의 희석에 사용되는 장치는 유량조절 장치와 시스템 제어를 위한 전자회로 등으로 구성되어 있고, 매우 정확하게 유량을 조절하여 기체의 농도를 조절할 수 있어야 한다. 일반적으로 많이 사용되는 것은 질량 유량조절기를 이용한 자동기체희석장치이며, 년 1 회의 교정을 필히 받아 불확도 요인을 최소화하여야 한다. 또한 희석장치와 콧, 라인 (line) 등이 오염되지 않도록 유지관리에 세심한 주의를 기울여야 한다.

**3.4.1.2** 그림 2는 저농도 표준기체 제조를 위해 구성된 자동희석장치의 계통도이다. 자동희석장치 내부엔 원하는 농도의 표준물질 제조를 위해 10 L/min (10,000 sccm), 100 mL/min (100 sccm), 10 mL/min (10 sccm) 3 개의 질량 유량조절기가 장착되어 있으며, 다음 순서에 따라 원하는 저농도 수준의 표준기체를 제조하여 사용한다. 특히 교정은 희석/교정 장치의 표시되는 지시값을 표준값과 비교하여 교정한다. 유량혼합법에 의한 교정 기체의 농도는 희석률에 의해 결정되며, 다음의 관계식으로부터 구한다.

$$C_x = C_{std} \times \frac{M_{std}}{M_{std} + M_{zero}} \quad (\text{식 1})$$

여기서,  $C_x$  : 제조된 검정곡선용 표준기체의 농도,  $C_{std}$  : 공급된 혼합 표준기체의 농도

$M_{std}$  : 혼합표준 기체의 유량

$M_{zero}$  : 제로기체의 유량

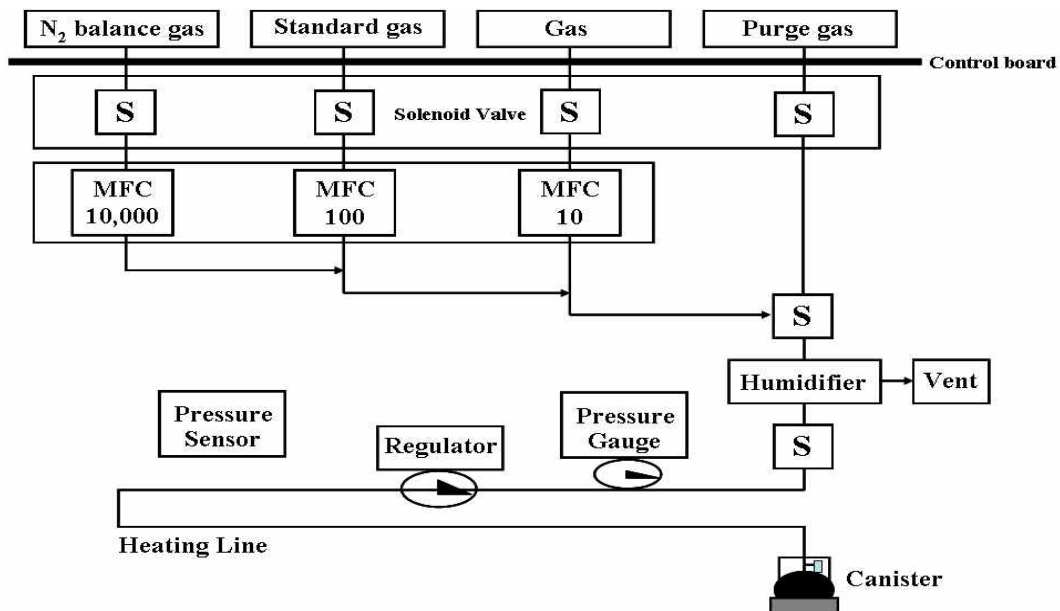


그림 2. 저농도 표준기체 제조를 위한 자동희석장치의 구조

① 자동희석장치 내부 관에 부착된 히팅 (Heating)부의 예열을 위하여 약 20 분 전에 전원을 공급한다.

② 이송관 (Transfer line)의 열선 및 조절 부분에 전원을 공급한다. 이송관의 응축과 흡착을 막기 위하여 90 ℃ 온도로 설정한다.

③ 밸런스 기체 (Balance Gas)로 사용할 실린더의 콕을 연다.

(1차 압력계의 압력이 400 psi 이하일 경우 새로운 실린더로 교체하여 사용하고, 2차 압력계의 압력은 40 psi ~ 50 psi 사이로 설정하여 사용한다.)

④ 56 개 측정항목이 모두 1 μmol/mol 수준인 표준혼합기체가 들어있는 실린더의 1차



및 2차 콕을 연다 (1차 압력계의 압력이 400 psi 이하일 경우 새로운 실린더로 교체하여 사용하고, 2차 압력계의 압력은 55 psi ~ 60 psi사이로 설정하여 사용한다).

⑤ 자동희석장치가 일정 시간동안 충분히 예열이 되었으면 수분첨가장치에 의해 공급된 수분의 습도를 주입한다.

⑥ 충분히 라인을 퍼지 (purge)한 후 캐니스터와 자동희석장치를 연결하고, 밴트 콕 (Vent valve)을 연다.

⑦ 캐니스터와 라인을 연결하여 자동희석장치의 압력과 캐니스터의 압력게이지를 확인하면서, 최종적으로 설정된 압력 (30 psi)까지 원하는 농도의 표준기체를 채운 후 콕을 잠근다.

### 3.4.2 표준기체 희석관련 정도관리 요소

자동측정법으로 56 종의 휘발성유기화합물을 분석할 경우 해당 실험실에서는 검정곡선 작성 또는 정도관리를 위하여 표준시료 구입 또는 희석시 요구되는 정도관리요소를 점검하여야 한다.

#### 3.4.2.1 콕 및 도입관 세척

희석장치, 콕, 라인 등이 오염되지 않도록 유지관리에 주의하여야 한다.

#### 3.4.2.2 제로기체의 순도

희석에 필요한 질소기체는 99.9999 % 이상의 고순도 질소기체를 사용하여야 한다.

#### 3.4.2.3 표준혼합기체의 농도

구입한 표준혼합기체는 유효기간, 각 성분별 농도, 인증값, 확장불확도 및 신뢰수준 등이 포함된 인증서를 갖추고 있어야 하며, 정해진 유효기간 동안 사용하여야 한다.

#### 3.4.2.4 질량 유량조절기의 유량교정

자동희석장치에 있는 유량 교정 장치에는 희석용 질량 유량조절기가 2 개 이상 내장되어 있으며, 이들 각각의 질량 유량조절기는 교정에 적합한 용량의 기준기급 유량계와 비교 교정하여야 한다. 기준기급 유량계는 교정 기관에 의뢰하여 외부교정을 주기적으로 실시하여야 하고, 교정결과를 포함한 성적서는 유효기간 동안 보관하여야 한다.

### 3.4.3 캐니스터의 세척

**3.4.3.1** 모든 캐니스터는 사용 전에 오염에 대해 반드시 철저한 세척과정을 거쳐야 한다. 단, 최초 구입한 용기는 제조사에서 엄격한 세척과정을 거쳐서 공급되므로 세척과정 없이 바로 사용할 수도 있다. 일반적으로 세척에 필요한 고순도 질소 또는 공기는 용기 내에 주입과 배기를 여러 번 반복하면서 불순물이 들어갈 수도 있다. 세척시 사용하는 고순도 기체는 nmol/mol 또는 sub-nmol/mol 수준의 탄화수소류를 포함하지 않아야 하며, 또한 배기과정에서 진공펌프의 오일 증기상으로 인한 오염이 발생하지 않도록 주의하여야 한다. 캐니스터 세척시 사용하는 콕, 연결부분 (fitting), 스테인리스강 라인 등 모든 부속장치는 고순도 용매로 세척하여 구운 (baking) 후에 사용하여야 한다. 만약 고농도 수준의 휘발성유기화합물이 용기에 주입되어 오염이 야기되었을 경우엔 용기를 오븐에 넣고 가열하는 세척 방법을 채택하여야 한다.

#### 3.4.3.2 세척 (Cleaning) 방법

가열된 캐니스터에 고순도 질소를 주입과 배기를 반복하여 캐니스터 내부의 휘발성유기화합물을 제거한다.

- ① 후드에서 콕을 열어 캐니스터의 압력을 대기압으로 비운다.
- ② 고순도 질소기체 (99.9999 %)의 실린더 콕을 연다.
- ③ 세척장치 전원을 확인한다.
- ④ 캐니스터를 매니폴더에 연결한다.
- ⑤ 열선 (Heating band)을 캐니스터에 씌운다.
- ⑥ 격막 (diaphragm) 펌프의 전원을 켜다.
- ⑦ 열선의 전원을 올린다.
- ⑧ 각 캐니스터 콕을 연다.
- ⑨ GO 버튼을 눌러 세척을 시작한다.
- ⑩ 세척을 마친 후 캐니스터 콕을 잠근다.
- ⑪ 열선의 전원 및 격막 펌프의 전원을 끈다.

⑫ 가열된 캐니스터는 뜨거운물로 식힌 후 꺼낸다.

#### 3.4.4 필요 환경조건

자동측정시스템의 안정적 운영을 위해 실내온도는 20 °C ~ 25 °C범위에서  $\pm 1$  °C를 유지하고, 습도는 40 % ~ 60 %를 유지하여야 한다.

#### 3.4.5 기체발생장치

시료의 전처리 및 분석에 사용되는 기체를 생산하기 위해 기체발생장치를 사용한다. 장치는 제로공기 발생기, 고순도 수소발생기, 고순도 질소발생기 등 3 종류로 구성된다. 기체발생장치는 장시간동안 연속적으로 가동할 수 있는 안정성이 뛰어난 장치를 이용한다. 실험실에서는 공급업체에서 기체용기에 담아 판매하는 고순도 기체를 이용할 수도 있다.

#### 3.4.6 항온기

측정소 또는 실험실의 온도를 일정하게 유지하기 위해 냉난방기 또는 항온기를 사용한다. 측정소의 경우 단열상태가 미흡하기 때문에 면적대비 일반실험실에서 사용하는 항온기보다 큰 용량의 제품을 사용하여야 한다.

#### 3.4.7 무정전전원장치 (UPS)

측정소의 장비는 24 시간 연속 가동되어야 하므로 순간정전에 의한 자료 누락이 발생하지 않도록 무정전전원장치를 사용한다. 무정전전원장치의 용량은 최소 30 분이상 전원을 공급할 수 있어야 하며 20 KW이상의 제품을 사용한다. 또한 일반적으로 공급되는 유입전원의 전압이 일정치 않을 수 있으므로 자동전압조정 (AVR)기능이 있는 무정전전원장치를 사용하여 전압을 일정하게 유지시켜 공급한다.

#### 3.4.8 매니폴더 (Manifold)

대기시료를 분취하기 위하여 매니폴더를 사용한다. 재질은 휘발성유기화합물질의 흡착을 방지하기 위해 유리나 스테인리스강으로 이루어진 것을 사용하며, 이음새 부분은 테플론 재질을 사용한다. 송풍기 (Blower)를 이용하여 시료를 흡입하며 유량을 조절하기 위해 송풍기 앞단에 유량조절장치 (Bleed adapter)를 설치한다.

## 4.0 시약 및 표준용액

## 4.1 가스상 표준물질

**4.1.1** 휘발성유기화합물의 표준물질은 소급성이 명시된 기스상의  $\mu\text{mol/mol}$ 농도의 표준인증물질을 구입하여 사용하며, 유효기간이 경과하지 않은 것을 사용한다. 휘발성유기화합물 측정에 사용되는 자동측정시스템의 정도관리를 위해서는 벤젠과 프로판 성분을 포함한 15 개 성분의  $5 \text{ nmol/mol}$ 에 해당하는 1차 표준기체 (primary standard gas)와 벤젠과 프로판 성분을 포함한 56 개 성분의  $1 \mu\text{mol/mol}$ 에 해당하는 작업기준용 표준기체 (working standard)를 구입하여 사용하여야 한다.

**4.1.2** 56 종의 휘발성유기화합물의 정확한 정량을 위해서는 시료농도와 같은 농도의 표준혼합기체가 필요하다. 저농도의 표준시료는 안정성이 낮으므로 정확한 농도를 확보하기가 쉽지 않다. 따라서 일반적으로  $1 \mu\text{mol/mol}$  수준의 표준혼합기체를  $\text{nmol/mol}$  수준으로 희석하여 사용한다.

**4.1.3** 대기 중 휘발성유기화합물의 분석을 목적으로 하는 자동측정시스템의 정도관리를 위해 자동희석장치에 의해 희석된 저농도 표준기체를 캐니스터에 담아 공급한다.

## 5.0 시료채취 및 관리

### 5.1 온라인 시료채취

대기중 공기시료를 채취하기 위해 매니폴더를 사용하며, 재질은 휘발성유기화합물의 흡착을 방지하기 위해 유리나 스테인리스강으로 이루어진 것을 사용한다. 이음새 부분은 테플론 재질의 피팅 (fitting)을 사용한다. 공기시료는 소형 펌프를 이용하여 분당  $15 \text{ mL}$ 의 유량으로 40 분간  $600 \text{ mL}$ 를 채취한다. 시료 중의 수분을 제거하기 위해서 나피온 건조기를 사용하며, 시료채취는 매시 10 분에 시작해서 매시 50 분에 끝나며, 시료채취가 종료되는 시점인 매시 50 분부터 분석이 시작되며, 이러한 주기가 반복적으로 이루어진다. 시료채취 시작시간은 매시 10 분  $\pm$  5 분 내에 이루어지도록 하고 필요한 경우 주기적인 점검을 통하여 조절한다.

## 6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

## 6.1 분석기기의 설치조건

### 6.1.1 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안정하게 처리할 수 있으며 부식 기체나 먼지가 적고, 실온 5 ℃ ~ 35 ℃, 상대습도 85 % 이하로서 직사광선이 쬌이지 않는 곳으로 한다.

### 6.1.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

**6.1.2.1** 전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압의 10 % 이내로 주파수 변동이 없는 것이어야 한다.

**6.1.2.2** 전자기유도는 대형변압기, 고주파가열로 등으로부터 전자기의 유도를 받지 않아야 한다.

**6.1.2.3** 접지저항 10 Ω 이하의 접지점이 있어야 한다.

## 6.2 분석전 준비

### 6.2.1 장치의 고정설치 여부 확인

**6.2.1.1** 장치를 설치하고 기체류의 배관공사를 한 다음, 기체의 누출이 없는가를 확인한다. 이때 가스 실린더는 화기가 없는 기체 저장고의 그늘진 곳에 넘어지지 않도록 고정하여 설치한다.

**6.2.1.2** 장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다. 일반적으로 공급되는 유입전원의 전압이 일정치 않을 수 있으므로 자동전압조정장치 (AVR) 또는 무정전전원장치를 사용하여 전압을 일정하게 유지시켜 공급한다.

### 6.2.2 컬럼의 부착 및 기체 누출시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 제조된 컬럼을 장치에 부착한 후, 운반기체의 압력을 사용압력 이상으로 올리고, 컬럼 등의 접속부에 누출시험을 실시하여 누출이 없음을 확인한다.

### 6.3 분석결과와 기재

#### 6.3.1 일반사항

시료채취일, 시료채취자명, 시료채취조건 등을 기록한다.

#### 6.3.2 분석조건

6.3.2.1 전처리장비의 전처리 방식, 온도설정, 유로구성 등을 기록한다.

6.3.2.2 시료주입장치의 종류와 특성을 기록한다.

6.3.2.3 시료 및 표준물질의 주입량 및 주입방법을 기록한다.

6.3.2.4 기체크로마토그래피의 분석조건, 컬럼의 종류 및 제원, 오븐의 온도조건, 유속, 유량, 검출기의 종류 및 분할조건을 기록한다.

6.3.2.5 검출기의 조건 및 검출방식을 기록한다.

#### 6.3.3 분석결과

6.3.3.1 표준물질 및 시료의 크로마토그램으로부터 각 봉우리의 머무름시간과 분리도를 확인한다.

6.3.3.2 표준물질 및 시료의 정량결과를 기록한다. 표준물질 및 시료의 분석크로마토그램에서의 봉우리 적분량 결과와 표준물질의 검정곡선 결과를 기록한다.

6.3.3.3 표준물질을 이용하여 작성한 검정곡선으로부터 시료의 측정농도 결과를 기록한다.

6.3.3.4 정량법 : 표준물질의 종류, 순도와 혼합물일 경우에는 농도범위 및 제조방법을

기록한다.

## 6.4 내부정도관리방법

### 6.4.1 바탕시험 (Background test)

휘발성유기화합물의 자동측정시스템의 오염도 및 안정성을 파악하기 위하여 바탕시험을 실시하여야 한다. 바탕시험은 고순도 질소를 수분과 함께 캐니스터에 담은 다음, 동일한 시험방법에 따라 분석하고 2 개의 컬럼 (PLOT, BP-1)에서 측정된 총 봉우리의 합이 20 nmol/molC 이내이거나, 각 컬럼별로 측정된 대상성분의 농도가 각각 10 nmol/molC 이내로 유지되는지를 확인한다.

### 6.4.2 기기의 직선성 (Lineality)

검정 (calibration)이란 농도를 알고 있는 표준기체와 측정시스템에 의하여 표준기체를 분석한 결과 사이의 관계를 정립해가는 과정이다. 일반적으로 검정은 각 목적 성분에 대한 머무름 시간 (retention time)을 우선적으로 점검하여야 하며, 각 성분별로  $\pm 0.5$  분을 벗어나서는 안 된다. 머무름 시간이 정해진 범위를 벗어날 경우 확인과정을 반드시 거쳐야 한다. 머무름 시간이 정해진 범위 내에 있을 경우, 컬럼별로 프로판과 벤젠에 대하여 3 가지 이상의 농도수준 (예: 1, 5, 10 nmol/mol)에서 다점 검정을 실시하며, 상관계수 (R)가 0.995이상이면 성분별로 양호한 직선성을 나타낸 것으로 평가한다.

### 6.4.3 정성/정량적인 성능평가

검정곡선 작성에 사용된 중간 농도레벨의 표준기체를 이용하여 개별성분의 머무름 시간 및 프로판, 벤젠의 감응계수 (RF, response factor)를 확인한다. 계산된 감응계수와 검정곡선 작성에 사용된 각 농도레벨의 평균 감응계수간의 상대퍼센트차이 (RPD, relative percent difference)가 10 % 범위이내, 개별성분의 체류시간은  $\pm 0.5$  분, 개별성분의 % 정확도는 80 % ~ 120 % 범위 이내에 있는지를 확인한다.

### 6.4.4 검출한계 (Detection limit)

각각의 측정기기는 분석방법에 대한 측정대상물질의 검출한계 (limit of detection)에 대

한 자료를 확보하여야 한다. 일반적으로 분석방법에 대한 검출한계는 특정된 확률로서 측정기기의 잡음 (noise)으로부터 구분될 수 있는 동시에 기기에 의해 관측될 수 있는 분석물질의 최소값 혹은 최소농도를 말한다. 즉, 방법검출한계 (MDL, method detection limits)를 99 %의 신뢰수준에서 분석물질의 최저농도가 "0"과 다르다고 보고할 수 있는 수준으로 정의한다 (US EPA). 방법검출한계의 추정방법은 대략 검출한계에 다다를 것으로 예상되는 분석물질의 농도를 최소한 7 회 반복 측정한 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차 (standard deviation)를 이용하여 아래와 같은 식으로 계산한다.

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S.D \quad (\text{식 2})$$

여기서,  $t$  : 99 % 신뢰수준에서의 student-t 값

$n-1$  : 자유도

S.D : 표준편차

여기서  $t(n-1)$ 는 자유도  $n-1$ , 99 % 신뢰수준에서 student-t 값이며,  $n$ 은 반복분석횟수를 의미한다.

일반적으로 방법검출한계 추정을 위해 사용된 0.25 nmol/mol 농도는 자동회석장치를 사용하여 회석하기에는 너무 낮은 농도이기 때문에 자동회석장치로 제조 가능한 1 nmol/mol의 표준혼합기체를 만들어 총 시료채취량 600 mL의 1/4에 해당하는 150 mL를 채취하여 분석한 다음, 이 농도를 0.25 nmol/mol로 간주하여 계산한다. 0.25 nmol/mol의 프로판과 벤젠을 각각 7 회 연속 분석하여 구한 방법검출한계는 각각 2 nmol/molC 이하이어야 한다.

#### 6.4.5 정밀도(precision)

측정치의 참값에 대한 재현성을 나타낸다. 측정시스템의 분석방법에 대한 정밀도 실험에서는 1  $\mu\text{mol/mol}$ [1]에 해당하는 표준혼합기체를 회석장치를 이용하여 5 nmol/mol에 해당하는 일정한 농도로 회석한 후 7 회 반복 분석하여 상대표준편차 (RSD, relative standard deviation)로서 참값에 대한 접근도를 계산하거나 2 회 반복 분석한 결과로부터 상대퍼센트 차이를 산출하여 표현한다.

상대표준편차는 7 회 반복분석시 자료의 변동크기를 나타내는 변동계수 (coefficient of

[1] 상기 내부정도관리의 각 평가항목은 미국 광화학평가측정망 기술지침서 (TAD) 2.8절의 휘발성유기화합물의 정도관리 절차를 따른다.



variation, 이하 CV)를 백분율로서 표현하며, 기준치는  $\pm 25 \%$  이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차 (\%)} = (\text{표준편차/평균}) \times 100 \quad (\text{식 3})$$

상대퍼센트차이는 2 회 반복 분석한 결과를 백분율로 나타내며, 계산한 결과는  $\pm 20 \%$  범위 이내이어야 한다.

일반적으로 연간점검, 장비의 고장수리 및 교체시에는 상대표준편차를 산출하여 표현하고, 측정장비의 주간점검시에는 주로 상대퍼센트차이를 산출하여 정밀도를 표현한다.

$$\text{상대퍼센트차이 (\%)} = \frac{|S - D|}{(S + D)/2} \times 100 (\%) \quad (\text{식 4})$$

여기서, RPD = 상대퍼센트차이 (relative percent difference)

S : 첫 번째 시료의 농도

D : 두 번째 시료의 농도

#### 6.4.6 정확도(Accuracy)

측정치의 참값에 대한 접근도를 나타낸다. 분석시스템을 이용한 정확도 실험에서는  $1 \mu\text{mol/mol}$ 에 해당하는 표준혼합기체를 자동희석장치를 이용하여  $5 \text{ nmol/mol}$ 의 해당농도로 희석한 후 7 회 반복 분석하여 참값에 대한 접근도를 계산한다. 정확도의 판정기준은 7 회 반복 분석하여 얻은 값과 참값과의 오차가  $\pm 20 \%$  이내에 있어야 한다.

$$\text{정확도(\% Bias)} = (\text{측정값}-\text{참값})/\text{참값} \times 100 \quad (\text{식 5})$$

#### 6.4.7 기기의 분리능

측정시스템은 탄소수가 2 개 ~ 12 개 사이에 있는 휘발성유기화합물질 ( $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ )에 대한 충분한 분리능을 갖추어야 하며, 56 종의 목표 성분 중 m/p-자일렌을 제외한 모든 성분을 분리 검출할 수 있어야 한다.

#### 6.4.8 정도관리주기

내부정도관리주기는 분기 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며, 측정시스템의 주요 부품 교체, 수리 및 기타 변경사항이 있을 때 실시한다.

#### 6.4.9 정도관리 결과 보관

내부정도관리에 따른 측정결과와 측정시 얻어진 기본자료 (raw data)는 별도의 정도관리철을 마련하여 보관하는 것을 원칙으로 한다.

### 7.0 분석절차

#### 7.1 시료채취

대기 중의 공기시료는 소형 펌프를 이용하여 분당 15 mL의 유량으로 40 분간 600 mL를 채취한다. 시료 중의 수분을 제거하기 위해서 나피온 건조기를 사용하며, 시료채취는 매시 10 분에 시작해서 매시 50 분에 끝나며, 시료채취가 종료되는 시점인 매시 50 분부터 분석이 시작되며, 이러한 주기가 반복적으로 이루어진다.

#### 7.2 전처리

대기 중에서 1 시간을 주기로 연속적으로 채취한 시료를 고체상의 저온농축트랩에 농축하여 다시 탈착하는 과정을 거쳐 기체 크로마토그래피의 유입구로 시료를 연속적으로 유입시킨다.

#### 7.3 기체크로마토그래피 분석

자동열탈착장치의 저온농축트랩에서 탈착이 이루어지면 기체크로마토그래피로 분석한다.

표 2. 자동측정시스템의 운전조건 (예시)

열탈착 조건		기체 크로마토그래피 분석조건	
제어변수	설정값	제어변수	설정값
탈착온도	325 °C	컬럼 1	PLOT (0.32 mm, 50 m, 5 µm)
농축온도	-30 °C	컬럼 2	BP-1 (0.22 mm, 50 m, 1 µm)
상승온도	40 °C/sec	컬럼 유량	15 psi (5 mL/min)
농축 유지시간	1 min	검출기 온도	250 °C
탈착 유지시간	1 min	오븐 초기온도	44 °C에서 12 min
시료채취유량	15 mL/min	오븐 1단계 온도	44 °C→120 °C (7 °C/min), 0 min
시료채취시간	40 min	오븐 2단계 온도	120 °C→168 °C (5 °C/min), 6 min
시료채취량	600 mL	오븐 3단계 온도	168 °C→200 °C (20 °C/min), 6 min

## 7.4 검정곡선의 작성

실제시료의 농도범위에 해당되는 표준시료를 농도별로 확보하거나 회석장치를 사용하여 농도별로 표준시료를 제조하여 검정곡선을 작성한다. 표준시료는 생산자가 이미 품질과 불확도를 인증한 것을 구입하여 사용한다. 자동회석장치를 사용하여 농도별 표준시료를 일정량 채취하여 바탕시험을 거친 캐니스터에 담은 다음, 1, 5, 10 nmol/mol에 해당하는 표준시료를 단계적으로 정확히 600 mL를 주입하여 실제시료와 동일한 조건에서 분석한다. 프로판과 벤젠에 대한 농도와 반응값과의 검정곡선을 작성하여 검정식을 구한다. 자동측정시스템의 검정곡선 작성주기는 매년 오존집중관측기간 전인 3 월에 주기적으로 연간점검을 실시한다. 또한 측정장비의 고장수리 및 교체시 또는 정확도 평가기준인  $\pm 20\%$  이내를 벗어날 경우 반드시 실시하여야 한다.

## 7.5 농도계산

각각의 측정대상물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 봉우리로부터 봉우리의 높이 또는 면적을 측정하고, 미리 작성한 검정곡선으로부터 각각의 양을 구하여 시료 중의 농도 (nmol/molC)를 산출한다. 일반적으로 탄화수소류의 분석시 불꽃 이온화 검출기의 탄소수에 따른 선형성을 고려하여 그 예상농도를 산출한다. 각 측정대상물질의 농도를 산출하기 위해 우선 컬럼별로 감응계수를 산출하여야 한다. PLOT 컬럼은 프로판을 기준물

질로 하여 평균 봉우리면적을 구한 후 감응계수를 산출하고, BP-1 컬럼은 벤젠을 기준 물질로 하여 평균 봉우리면적을 구한 후 감응계수를 산출한다. 감응계수는 실험에 의해 결정된 검정상수 (nmol/molC/봉우리면적)로서 모든 항목의 농도를 결정하는데 사용된다. 감응계수는 소급성이 인증된 회석과정을 거치지 않은 5 nmol/mol 농도수준의 1 차 표준시료를 이용하여 다음 식에 의해 결정된다.

$$\text{감응계수} = 3(C_B)/\text{MAC} \quad (\text{식 } 6)$$

여기서, 3 = 프로판의 탄소수(벤젠의 탄소수는 6을 적용)

$C_B$  = 1차 표준물질의 프로판 농도(nmol/mol)

MAC = 1차 표준물질의 평균봉우리면적

각 측정대상물질의 농도는 다음 식에 의해 구한다.

$$\text{농도(nmol/molC)} = \text{감응계수} \times \text{측정대상물질의 봉우리면적} \quad (\text{식 } 7)$$

## 8.0 결과보고

기체크로마토그래피 측정결과는 nmol/molC로 산출하고, 측정자료의 최종결과 보고는 nmol/molC를 nmol/mol단위로 환산하여 표기한다. 측정결과의 유효자리수는 0.1 nmol/mol로 하며, 유효자리수 다음에서 반올림한다.

## 9.0 참고자료

9.1 한국형 광화학측정망의 초기운영 평가 및 VOC 측정기술, 한국대기환경학회 측정 및 분석분과회, 2002.

9.2 대기환경의 VOC 및 악취 측정을 위한 최신 기술 동향과 전망, 한국대기환경학회, 측정 및 분석분과회, 2001.

9.3 대기측정분석의 정확도관리의 문제점 조사연구, 한국표준과학연구원, 1998.

9.4 Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Ozone Precursors,

US EPA(1998)

**9.5** Methods TO-1 and TO-2, EPA 600/4-84-041, "Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air", US EPA (1984).

**9.6** Method TO-14, Second Supplement, EPA 600/4-89-018, "Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air", US EPA (1989).

**9.7** Method TO-15, EPA 625/R-96-010b, "Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air", US EPA (1997).

**9.8** Method TO-17, Second Edition, EPA 625/R-96/010b, "Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air", US EPA (1997).

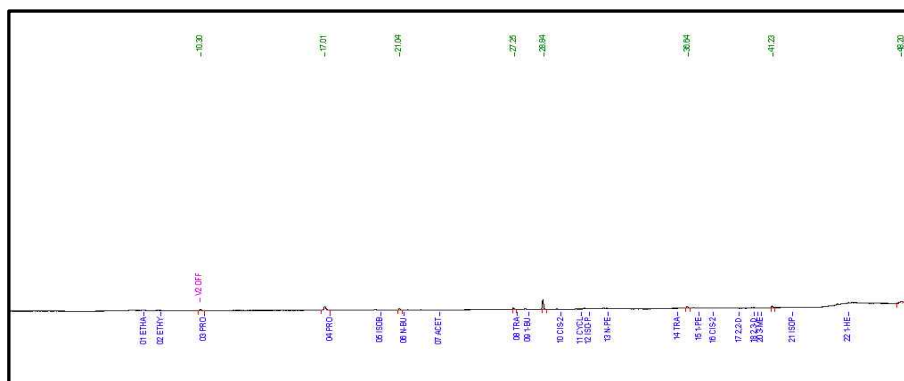
**9.9** *Statistics for Analytical Chemistry*, Ellis Horwood Limited, 1998

## 10.0 부록

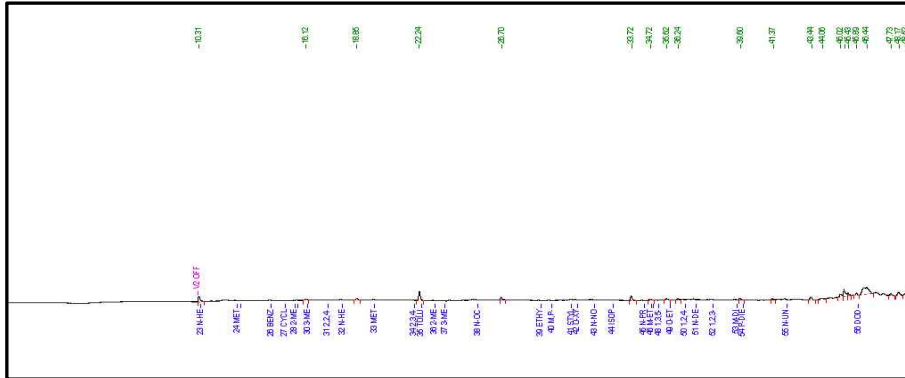
### 10.1 기기의 바탕시험 및 Carry-over 실험

**10.1.1** 방법 : N<sub>2</sub> 기체를 600 mL 농축하여 분석함

**10.1.1.1** PLOT 컬럼 분석결과 : TNMOC 0.792 nmol/molC

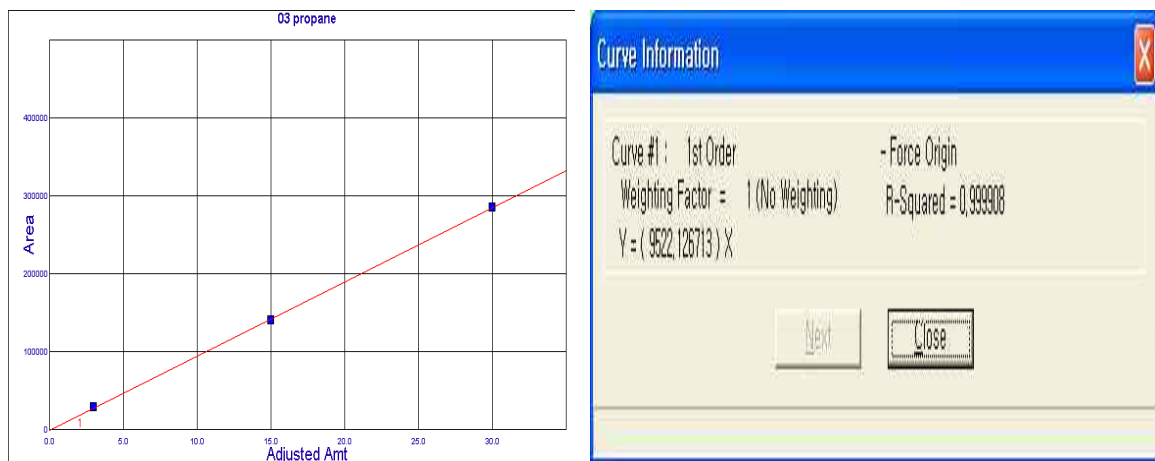


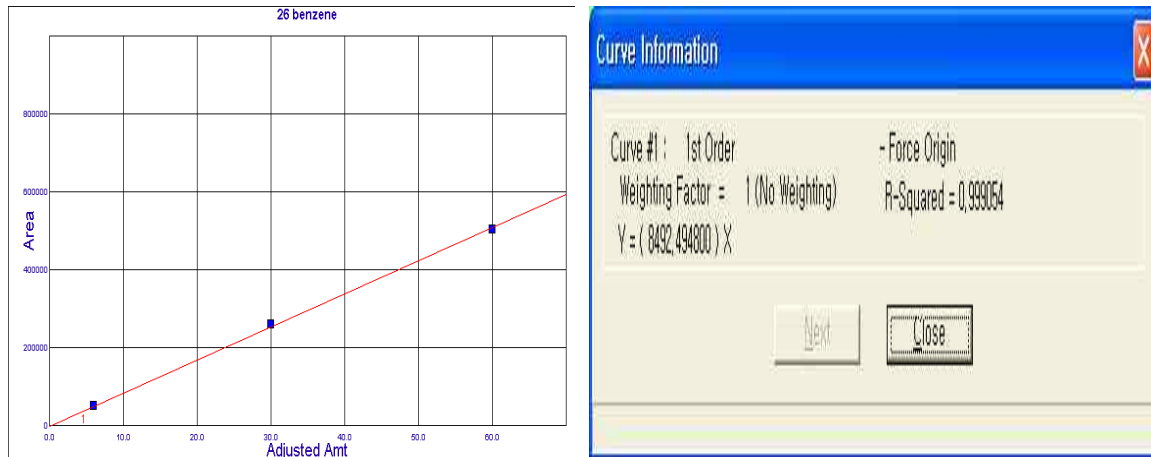
## 10.1.1.2 BP-1 컬럼 분석결과 : TNMOC 2.874 nmol/molC



## 10.2 기기의 직선성 실험

10.2.1 방법 : 농도가 각각 1 nmol/mol (7 회), 5 nmol/mol (2 회), 10 nmol/mol (2 회)인 표준시료 600 mL를 분석하여 얻은 결과값을 직선성 실험에 적용함. C<sub>6</sub>이하의 화합물 (PLOT)은 프로판, C<sub>6</sub>이상 화합물 (BP-1)의 경우는 벤젠을 이용하여 검정곡선을 작성함.

10.2.1.1 PLOT 컬럼 분석결과 : R<sup>2</sup> 결과값: 0.9999

10.2.1.2 BP-1 컬럼 분석결과 :  $R^2$  결과값: 0.9990

## 10.3 방법검출한계 (MDL) 실험

10.3.1 방법 : 농도가 1 nmol/mol인 표준시료 600 mL를 7 회 측정 한 후 방법검출한계 산출에 적용함.

10.3.2 분석결과 : 프로판 0.215 nmol/molC, 벤젠 0.281 nmol/molC

구분	파일명	프로판	파일명	벤젠
1	03PP0604S045.rst	3.207	03PB0604S045.rst	6.531
2	03PP0604S046.rst	3.184	03PB0604S046.rst	6.388
3	03PP0604S047.rst	3.215	03PB0604S047.rst	6.458
4	03PP0604S048.rst	3.137	03PB0604S048.rst	6.388
5	03PP0604S049.rst	3.094	03PB0604S049.rst	6.348
6	03PP0604S050.rst	3.022	03PB0604S050.rst	6.294
7	03PP0604S051.rst	3.133	03PB0604S051.rst	6.276
	S.D	0.068	S.D	0.090
	MDL	0.215	MDL	0.281

※ MDL =  $t(n-1, 0.99) \times S.D$  t : 99 % 신뢰도에서의 student's 값, n-1 : 자유도, S.D:표준편차

## 10.4 정밀도 실험

10.4.1 방법 : 농도가 5 nmol/mol인 표준시료 600 mL를 농축하여 2 회 반복 분석한 측정값의 상대퍼센트차이를 계산하여 정밀도를 평가함

10.4.2 분석결과 : 프로판 1.20 %, 벤젠 1.90 %

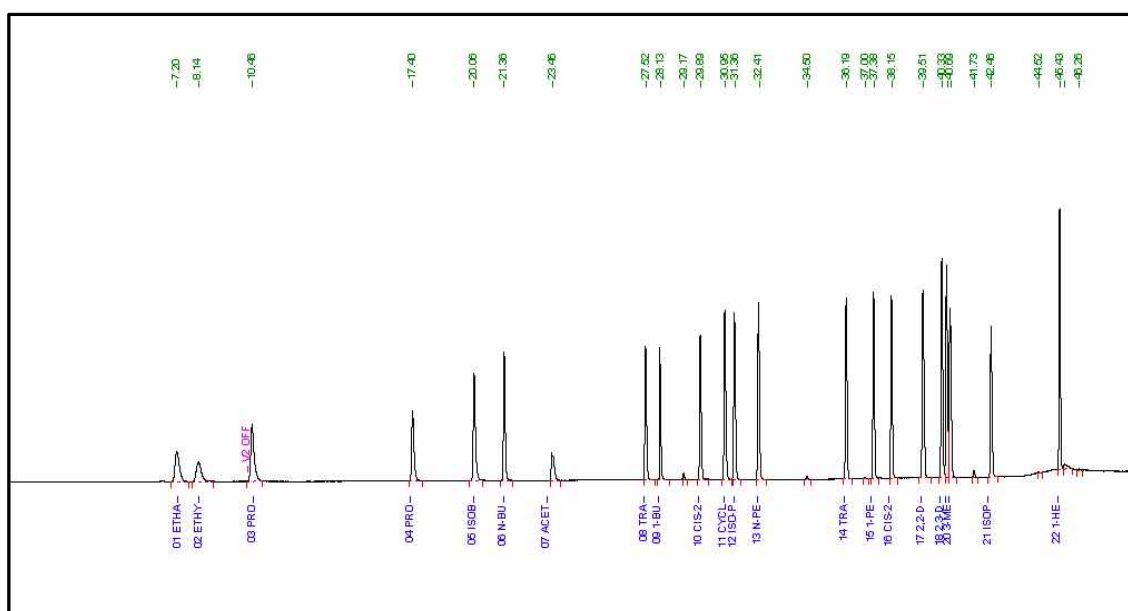
구분	파일명	프로판 (nmol/molC)	파일명	벤젠 (nmol/molC)
A	03PP0604S005.rst	14.886	03PB0604S005.rst	30.958
B	03PP0604S006.rst	14.708	03PB0604S006.rst	30.374
	RPD (%)	1.20%	RPD (%)	1.90%

$$\text{※ RPD (\%)} = |A - B| * 100 / (A + B) / 2$$

## 10.5 분리능 실험

10.5.1 방법 : 농도가 5 nmol/mol인 표준시료 600 mL를 기체크로마토그래피의 온도프로그램 (분석시간: 49 min)을 이용하여 분석한 후 분리능을 평가함

10.5.2 PLOT 컬럼 분석결과 : 22 개 측정대상물질의 분리능이 양호하게 나타남





### 10.5.3 BP-1 컬럼 분석결과 : 34 개 측정대상물질의 분리능이 양호하게 나타남

