

총탄화수소 측정기기 간 상대성능 비교연구: TVA-1000과 MicroFID

정가영 · 김기현[†] · 임문순
세종대학교 지구환경과학과

Comparative Analysis on the Relative Performance of Total Hydrocarbon (THC) Analyzers: A Case Study on TVA-1000 vs. MicroFID

Ka-Young Jung, Ki-Hyun Kim[†], and Moon-Soon Im

Department of Earth & Environmental Sciences, Sejong University, Seoul, Korea

In this article, the relative performance of the THC analyzers was inspected using two independent systems of TVA-1000 and MicroFID. Primary standard gas prepared as propane gas of 200 ppm was used to prepare working standards of 7 concentration ranges through a stepwise dilution for a comparative study. Through a comparative analysis of those standard gases by the two THC system (TVA-1000 and MicroFID), analytical biases of the two systems were computed in terms of percent difference (PD). The results of our study indicate that two systems generally maintain fairly small bias above 100 ppm concentration range. However, TVA-1000 tends to exhibit positive error (or overestimation) at the low concentration level below 100 ppm, while MicroFID showing a contrary pattern. Especially, such errors tend to be magnified exponentially at concentrations below 30 ppm. Consequently, when applying the THC analyzers in the actual field analysis site, we need to consider the basic performance of two systems.

Key words: Total hydrocarbon (THC), performance evaluation, percent difference, analytical bias

1. 서 론

다양한 발생원을 가진 여러 유형의 오염물질들은 그 화학적 또는 물리적 특성에 따라 대기질에 미치는 영향 또한 다양하게 나타난다. 이들 물질들 중 상당수는 대기 중에서 여러 가지 화학적 반응과정 등을 거치며 새로운 형태의 오염물질로 변환하고 있음이 밝혀지고 있다¹⁾. 여러 가지 대기오염물질들 중에서 탄소를 함유하는 화합물들의 중요성은 이미 많은 연구를 통해 잘 알려져 있다. 이 중에서도 총탄화수소를 지칭하는 total hydrocarbon (이하: THC)은 탄소와 수소로 구성된 화합물을 포괄적으로 대표한다²⁾. 즉 탄소와 수소로 구성된 알칸, 알켄, 알킨, 방향족 등을 주 성분으로 하는 증기상태의 탄화수소로, (개별 성분들에 대한 화학적인 구분 대신) 여러 가지 복합적인 상태의 탄소화합물들을

총칭하는 개념으로 볼 수 있다.

탄화수소는 공장, 교통수단 등 여러 가지 인위적인 발생원들에 의해 여러 가지 형태로 대기 환경 계에 배출된다. 이렇게 수많은 탄화수소들의 단일성분 각각을 정확하게 측정하기란 쉽지 않고, 또한 계측할 수 없는 물질들도 상당수에 이른다. 따라서 각각의 사업장에서 GC-FID법과 같이 대기시료에 함유된 개별 성분들을 측정분석 하는 것과 같이 THC의 측정결과를 의미 있게 사용하고 있다. 실제 산업현장 등에서는 THC (총 탄화수소)를 엄격한 배출기준으로 제시하고 그 농도를 측정하여 허용기준치를 결정하고 있다³⁾.

THC의 측정원리는 flame ionization detector (이하: FID-불꽃 이온화 검출기 또는 수소염 이온화 검출기)의 기술을 응용하는데 기초한다. 이는 탄화수소를 연소시킬 때 발생하는 이온에 의한 미세전류의 차이를 측정

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khkim@sejong.ac.kr

하여 환경대기 중의 총탄화수소의 농도로 제시하는 방식에 해당한다⁴⁾. 일반적으로 THC의 측정에는 국립환경과학원을 통해 형식승인을 받은 분석장비들의 사용을 권장하고 있다. 2005년 1월 시점을 기준으로 THC의 측정용으로 승인받은 기기는 [1] TVA-1000 (Thermo Electron, USA) [2] MicroFID (Photovac, USA), [3] Green Line 9000 (Eurotron, Italy) 등이 있다⁵⁾. 그러나 아직까지 이들 계측시스템에 대한 실질적인 성능평가를 제시한 분석결과나 자료들이 부족한 실정이다. 이들 기기를 이용한 THC 측정 자료가 어느 수준까지 유효한가를 평가하기는 쉽지 않은 실정이다.

국립환경과학원에서 THC의 측정용으로 승인 받은 기기 중 MicroFID와 TVA-1000은 FID의 기술을 응용하는데 반해, Green Line 9000은 적외선을 통과한 HC의 특정파장을 측정하는 비분산적외선 (NDIR) 기술을 사용한다. NDIR 방식의 적용가능 여부에 대하여 여러 가지 논란이 있다는 점을 감안하여, 본 연구에서는 FID방식에 기초한 TVA-1000과 MicroFID 라는 두 가지 THC 분석 시스템의 성능을 상대적인 관점에서 평가하고자 하였다. 이를 통해, 두 가지 시스템의 분석능에 대한 차이 및 특성을 파악하고 제시함으로써, 좀 더 효율적인 THC 측정의 기준을 마련하는데 일조하고자 하였다.

2. 연구방법

본 연구에서 설정한 TVA-1000과 MicroFID는 모두 flame ionization detector (이하: FID) 방식의 원리를 기초로 개발한 계측기에 속한다. 본 연구에서는 이들 두 가지 기기를 이용하여 THC시료의 비교분석 특성을 검정하고자 시도하였다(Table 1). 양 기기의 흡입유량과 검출한계는 분석기기 별로 다음과 같이 제시하고 있다 : [1] TVA-1000 (흡입유량: 1 L/min, 검출 한계: 0.3 ppm (hexane)기준) 그리고, [2] MicroFID (흡입유량:

600 mL/min, 검출한계: 0.5 ppm (methane) 기준). 두 시스템의 상대적 성능을 비교하기 위해, 본 연구에서는 동일한 검량기준을 적용하였다. 바탕농도를 확인하기 위한 zero gas로는 초순수 공기 (순도: 99.999%)를 이용하였다. 그리고 검량을 위한 span gas로는 201 ppm 농도의 프로판가스를 사용하였다.

이들 장비의 상대적 검량특성을 평가하기 위해, 가장 우선적으로 span gas (프로판 gas, 201 ppm)로 사용하는 표준가스를 시린지로 희석시켜주는 방식으로 총 7가지 농도대의 작업용 표준시료를 제조하였다(Table 2). Table 2에 제시한 방법으로 테들러백 (10 L)에 초순수 공기와 프로판 가스를 혼합주입하는 방식으로, 작업용 표준가스를 제조하였다. 이렇게 제조한 작업용 표준시료의 농도대는 약 2, 4, 10, 20, 40, 100 ppm에 해당한다. 서로 다른 농도대 (총 6개)의 작업용 표준시료들과 원 스펠가스 (primary span gas : 201 ppm)를 포함한 총 7개 농도대의 작업용 표준시료를 분석하였다. 표준가스로 사용한 프로판가스가 탄소 3개를 함유한 점을 감안하여, 두 시스템의 response factor (RF)를 개별탄소의 분석에 적합한 C를 기준으로 모두 3배로 설정해 주었다 (1 mole의 프로판가스 = 3 mole의 THC). 따라서 분석에 활용한 7가지 농도대의 작업용 표준시

Table 2. Preparation of THC working standards.

THC Concentration (ppm)	Dilution Factor (DF)	Mixing formula (L)	
		Propane*	Air
6	100	0.1	9.9
12	50	0.2	9.8
30	20	0.5	9.5
60	10	1	9
120	5	2	8
300	2	5	5
600	1	10	0

*Primary standard concentration of 201 ppm Propane (or 603 ppm THC).

Table 1. Comparison of the basic specification for the two THC analyzers investigated in this study

	TVA-1000	MicroFID
Span and calibration Gas	201 ppm C ₃ H ₈ (Air balance)	201 ppm C ₃ H ₈ (Air balance)
Manufacturer(Country)	Thermo Electron Co.(US)	Photovac Inc.(US)
Detector	Flame Ionization	Flame Ionization
Zero Gas	99.999 Air Gas	99.999 Air Gas
Authorization No.	ASGAS-2004-5	ASGAS-2004-3
Inlet Flow rate	1 L/min	600 mL/min (+/- 10%)
Detection Limit	0.3 ppm (hexane)	0.5 ppm (methane)

료의 농도는 THC (또는 탄소)를 기준으로 6, 12, 30, 60, 120, 300, 600 ppm에 해당한다. 이러한 방식으로 각각의 시스템에 대하여 저 농도에서 고농도로 그리고 다시 고농도에서 저 농도로 2회에 걸쳐 반복적으로 7 가지 표준시료의 측정을 실시하였다. THC의 분석 결과는 시스템이 안정화가 된 상태에서 1초에 1개씩 분석결과를 시스템에 저장 하도록 설정하였다. 결과적으로 각각의 농도대로 준비한 개별 표준시료 1개의 농도대에서 약 40개의 측정값을 수집하였다(Table 3 참조).

이들 자료를 이용하여 다양한 통계량(평균, 중간값, 표준편차, 상대표준오차 (반복정밀도), 최소값, 최대값, 90% 신뢰구간 등)을 산출하고 비교분석에 활용하였다.

3. 결과 및 토론

Table 2에 제시한 방법을 통하여 제조한 총 7개의 표준시료를 사용하여, THC를 측정된 결과를 Table 3, 4에 제시하였다. Fig. 1에는 양 시스템의 검량결과를 동

Table 3. Results of THC analyses made by TVA-1000

Dilution Factor (DF)	Sample loading volume (mL)	Standard concentration (ppm)	Measured THC concentration (ppm)									
			Mean	Median	SD	RSE	Min	Max	Mean-CI	Mean+CI	N	
100	100	6	1	7	7	0.12	0.27	7	7	7.0	7.1	40
			2	7	7	1.34	2.89	4	9	6.6	7.2	44
50	200	12	1	12.8	13	0.14	0.17	13	13	12.7	12.8	40
			2	14.6	14	0.46	0.52	14	16	14.5	14.7	40
20	500	30	1	31.5	31	0.14	0.07	31	32	31.4	31.5	40
			2	32.5	32	0.32	0.16	32	33	32.4	32.6	40
10	1000	60	1	60.2	60	0.21	0.06	60	61	60.2	60.3	40
			2	62.4	62	0.68	0.17	61	64	62.3	62.6	42
5	2000	120	1	115	115	0.74	0.10	114	116	115.0	115.4	39
			2	117	116	0.92	0.12	115	118	116.4	116.8	41
2	5000	300	1	288	288	0.94	0.05	286	290	287.5	288.0	41
			2	290	290	0.9	0.05	288	291	289.5	290.0	40
1	10000	600	1	597	597	2	0.05	593	602	596.7	597.7	42
			2	599	599	2.13	0.05	595	603	598.8	599.9	42

Table 4. Result of THC analyses made by microFID

Dilution Factor (DF)	Sample loading volume (mL)	Standard concentration (ppm)	Measured THC concentration (ppm)									
			Mean	Median	SD	RSE	Min	Max	Mean-CI	Mean+CI	N	
100	100	6	1	5.1	5.1	0.25	0.77	4.4	5.5	5.1	5.2	41
			2	3.8	3.8	0.16	0.26	3.5	4.1	3.7	3.8	35
50	200	12	1	10.3	10.5	0.38	0.70	8.8	10.8	10.2	10.4	41
			2	8.3	8.5	0.41	0.75	7.1	8.7	8.2	8.4	41
20	500	30	1	27.8	27.9	0.32	0.18	26.7	28.2	27.8	27.9	40
			2	26.5	26.6	0.1	0.06	26.2	26.7	26.5	26.5	40
10	1000	60	1	58.4	58.6	0.38	0.10	57	58.9	58.3	58.5	40
			2	57.1	57.2	0.26	0.07	56.3	57.5	57.0	57.1	39
5	2000	120	1	109.1	108.9	0.57	0.08	108.2	110.4	108.9	109.2	39
			2	111.9	111.9	0.41	0.06	110.5	112.4	117.7	112.0	39
2	5000	300	1	292.3	292.7	1.66	0.09	282.8	293.3	291.9	292.7	43
			2	292.2	292.3	0.35	0.02	291.1	292.6	292.1	292.3	41
1	10000	600	1	599.7	599.7	0.48	0.01	598.4	600.9	599.5	599.8	42
			2	600.4	601	3.48	0.09	577	601.8	599.5	601.3	41

시에 제시하였다. Table 3에 제시한 TVA-1000의 결과를 보면, 작업용 표준시료의 농도 (6, 12, 30, 60 ppm)에 대한 실제 측정값은 이론적 예상 값보다 상대적으로 큰 값으로 측정되었다. 반면, 다음의 3가지 고농도대의 작업용 표준시료 (120, 300, 600 ppm)의 측정에서는 예상 농도 값보다 작은 결과를 보이는 양상을 확

인할 수 있었다 (따라서, TVA-1000은 약 100 ppm 이하의 농도에서 실제 농도보다 조금 높은 경향성을 예측할 수 있다). 다음으로 Table 4에 제시한 Micro FID의 측정결과는, 600 ppm의 표준시료를 제외한 시료에서 모든 실측 값들이 이론적 예상 치보다 낮게 나타나는 경향을 보인다.

두 가지 시스템 (TVA-1000과 Micro FID)의 상대적 검량특성을 알아보기 위해, 양 시스템의 검량곡선의 기본적인 경향성을 비교하고자 하였다 (Fig. 2). 두 시스템의 검량기울기를 살펴보면 r^2 값이 모두 0.999 이상으로 양호한 직선성을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 검량기울기나 절편 값을 보면, 앞서 경향성의 비교에서 나타난 것과 같은 차이가 지속적으로 확인된다.

Table 5에는 준비한 표준시료의 농도 값에 대비하여 각 기기를 이용하여 구한 실측 값을 대비시켜 보았다. 이러한 기본적인 방식을 적용하여 두 기기의 오차발생 특성을 평가해 보고자 하였다. 그 결과, 두 가지 THC 분석시스템의 검량결과는 농도 대에 따라 상당히 뚜렷하게 구분이 되는 특성을 보였다. 양자의 특성차이를 Table 5에 제시한 바와 같이, 퍼센트 오차(PD)를 사용하여 비교하였다. 그 결과 약 100 ppm 이하 농도 대

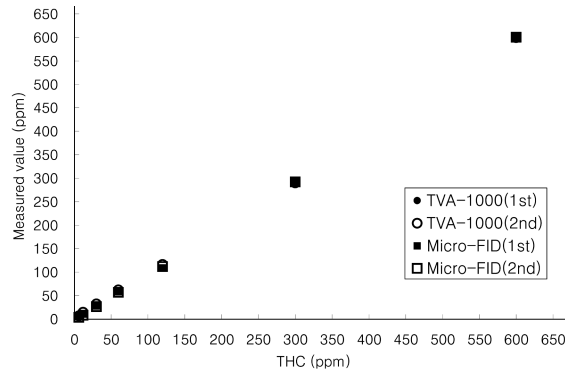


Fig. 1. Comparison of THC calibration results obtained by the two individual THC analyzers.

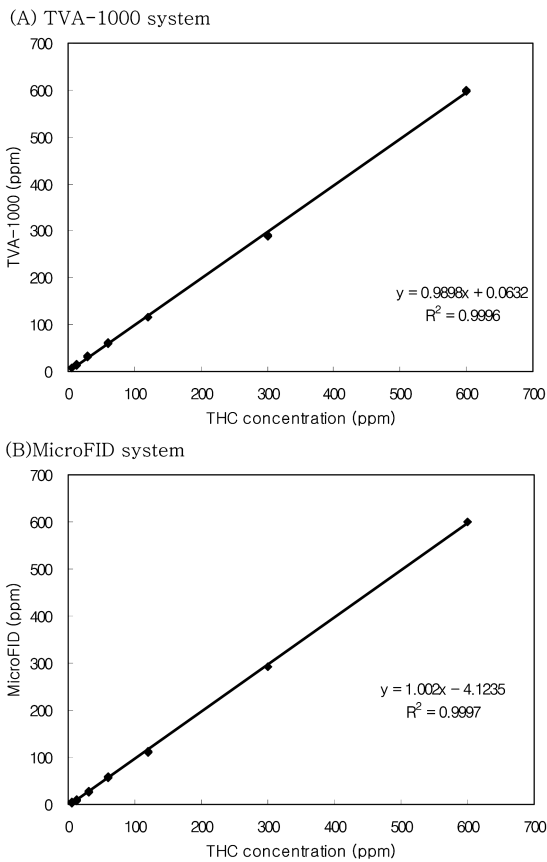


Fig. 2. Calibration results of two THC analyzers.

Table 5. Comparison of analytical bias measured by the two THC analyzers.

A. TVA-1000 results					
Expected value (ppm)	Measured THC value		Average (ppm)	PD (%)	PD (%)
	1 st	2 nd			
6	7.00	6.90	6.95	15.83	15.83
12	12.8	14.6	13.7	14.17	14.17
30	31.5	32.5	32	6.67	6.67
60	60.2	62.4	61.3	2.17	2.17
120	115.2	116.6	115.9	-3.42	3.42
300	287.8	289.8	288.8	-3.73	3.73
600	597.2	599.4	598.3	-0.28	0.28

B. MicroFID results					
Expected value (ppm)	Measured THC value		Average (ppm)	PD (%)	PD (%)
	1 st	2 nd			
6	5.10	3.80	4.45	-25.8	25.8
12	10.3	8.30	9.30	-22.5	22.5
30	27.8	26.5	27.15	-9.5	9.5
60	58.4	57.1	57.75	-3.8	3.8
120	109.1	111.9	110.50	-7.9	7.9
300	292.3	292.2	292.25	-2.6	2.6
600	599.7	600.4	600.05	0.0	0.0

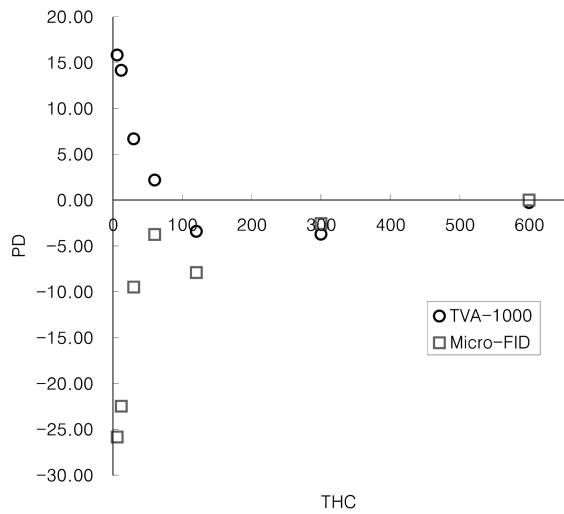


Fig. 3. Direct comparison of analytical bias between two THC analyzers.

에서 저 농도로 갈수록 TVA-1000은 양의 오차가 두드러지게 나타났다. 반면 MicroFID는 동일한 농도영역에서 음의 오차가 커지는 경향을 보였다. Fig. 3에 퍼센트 차이 값 (percent difference: PD)을 이용하여 제시한 오차결과를 보면, 양자간의 이러한 오차특성을 뚜렷하게 구분할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 일반적으로 THC의 분석에 가장 보편적으로 사용하는 TVA-1000과 MicroFID의 상대성을 비교하여 보고자 하였다. 본문에서는 두 기기를 이용하여 표준시료 측정을 실시하였다. 그리고 작업용 표준시료의 농도에 대비한 실측 값의 차이를 PD값 등과 같은 방식으로 비교 평가하고자 하였다. 본 연구의 결과에 의하면, 두 시스템 모두 낮은 농도대에서 분석오차가 증폭하는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 100 ppm 이하의 저 농도 대에서는 TVA-1000은 주로 양의 오차 (또는 과대평가)하는 경향을 확인하였다. 반면, MicroFID는 음의 오차를 발생하는 경향이 현저하게 나타남을 알 수 있다. 특히 30 ppm 대 이하에서는

그런 오차가 상당수준 이상 확대되는 것을 알 수 있다.

대기환경보전법 제 8조 1항 시행규칙 제12조 별표 8에 따르면 THC로서 도장시설(건조시설 포함)에서 배출가스량이 10,000 m³/hr 이상 일 경우 50 ppm 이하, 배출가스량이 10,000 m³/hr 이하 일 경우 100 ppm 이하의 수준을 유지하도록 법정관리 기준을 제시하고 있다. 이러한 기준에 따르면, 대부분 기기의 기준 측정범위는 100 ppm 이하로 설정된 경우들이 많다. 따라서 그러한 농도영역에서 보다 정확한 자료를 확보하고자 한다면, 이러한 분석시스템의 운용에 더 많은 주의를 기울일 필요가 있다. MicroFID는 실제보다 낮은 값을 보일 경향이 크고, 반면 TVA-1000은 반대로 높은 값을 보일 가능성이 크다. 따라서 실제 산업현장의 적용 시에는 이 실험에서 나타난 두 시스템들의 분석 능력에 대한 기본적인 특성을 보다 적절하게 감안하는 과정이 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2006년 한국학술진흥재단의 지원 (KRF-2006-341-C00026)에 의하여 이루어졌음에 감사 드립니다.

참고문헌

1. 김종보, 김종찬, 최승석, 임흥빈, 최양희, 류형열, 김미정, 문희천, 이용기, 이수문(2001) 경기도 환경대기중 휘발성유기화합물의 오염실태 조사, 환경연구원보, 14.
2. Dubose, D.A., and G.E. Harris (1981) Response Factors of VOC Analyzers at a Meter Reading of 10,000 ppmv for selected Organic Compounds. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC. Publication No. EPA 600/2-81051. September 1981.
3. Hennigan, S (1993) Method 21 monitors fugitive emissions. Environmental Protection 4 (9) 26-31.
4. 대기오염, 소음, 진동 공정시험방법 (2003) 동화기술편 집부편.
5. 국립환경과학원 (2005) 총탄화수소 (THC) 측정기 형식승인 현황.