한국환경분석학회지 제11권 (제1호) 12~21, 2008
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

시료 채취방식의 차이에 따른 방향족 VOC 시료의 분석특성에 대한 연구 - 흡착관 대비 백 채취방식의 비교 -

박신영 · 김기현†
세종대학교 지구환경과학과

The Relationship between Different Sampling Approaches on the Analysis of Aromatic VOC in Air: the Tube vs. Bag Method

S.-Y. Park and K.-H. Kim†
Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University

Quality Assurance (QA) is an important prerequisite to the enhancement of the analytical data produced by different operators or by different instrumentation. Especially, the selection of a sampling technique is crucial to ensure the subjectiveness of the analysis. In this study, the analytical technique for four volatile organic compounds (VOC) including: benzene, toluene, p-xylene, and styrene was investigated by evaluating the relationship between two different analytical sampling methods (i.e, adsorption tube vs Tedlar bag method). For this purpose, the same working standard of VOC was prepared and collected simultaneously by the Tedlar bag and the tube method. The reliability of each sampling method was then assessed by analytical results derived each approach. The reproducibility of analytical method, estimated in terms of (relative standard error (RSE %)), showed that both methods can maintain below values 5% level. The results of this study indicate that both sampling approaches are highly comparable to each other. The results of this study suggest that both tube method and Tedlar bag method are compiling well.

Key words: adsorption tube, Tedlar bag, Quality Assurance (QA), recovery rate, reproducibility

1. 서 론

사람이나 동식물에 높은 유해성을 띄는 일부 미량 오염물질들의 경우, 보건학적인 관점에서 많은 관심을 받게 되었다[1]. 인체에 다양한 영향을 미칠 수 있는 유해대기오염물질들(Hazardous Air Pollutants: HAPs) 중에서 휘발성유기화합물질(Volatile Organic Compounds: VOC)의 경우, 대기환경의 조성에 직간접적으로 다양한 영향을 미친다. 특히, 이들은 질소산화물의 광분해 반응에 간여 함으로서, 오존생성의 전구체로 작용하기도 한다[2,3].

극미량물질에 대한 계측의 복잡성을 감안할 때, 측정 및 분석과정에서 정밀성과 정확성을 유지하기 위한 계측기술의 개선이 요구되고 있다. 그런데 여러 가지 정도관리를 위한 노력에도 불구하고, 동일한 대상 성분이나 시료에 대한 측정결과가 상이하게 나타나는 경우가 종종 발생한다[4]. 또한, 같은 조건으로 분석을 시도하더라도 분석기기의 종류에 따른 분석효율의 차이를 경험한다[5]. 환경시료에 대한 객관적이고 정확한 분석을 위해, 정도관리(Quality assurance: QA)에 대한 시도는 매우 중요한 의미를 지닌다[6]. 정도관리의 과정은 분석에 대한 계획, 분석과정의 관리, 분석결과의 객관적 평가, 측정기기 및 표준물질에 대한 관리 등을 포괄적으로 포함할 수 있어야 한다.

객관적인 분석자료를 도출하기 위한 단계적인 측정과정 중에서 시료의 채취방식에 대한 선택은 분석오차의 생성에 가장 크게 기여한다[7]. 대기 중 VOC의 채취법은 (1) 흡착제 등의 채취매개(adsorption tube)를 사

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khkim@sejong.ac.kr

용하는 방법, (2) 시료를 특수재질로 제조 후 코팅처리한 캐니스터(Canister)와 테들러 백(Tedlar bag: vinyl fluoride film)과 같은 용기를 사용하는 방식이 있다[7,8]. 그리고 그 외에도 현장에서 시료의 채취와 분석을 병행하는 실시간 분석(on-line) 시스템을 사용하는 경우도 있다. 최근에는, 재현성의 상대적 불안정에도 불구하고, VOC의 분석에 고체상 미량 추출 방식(Solid-phase microextration sampler: SPME)과 같은 응용기법도 폭넓게 활용하고 있다[9].

VOC 성분의 채취는 테들러백 방식과 흡착관 방식을 중심으로 많은 발전이 이루어져 왔다. 흡착제를 사용하는 흡착관 채취방식은 궁극적으로 열탈착 장치(Thermal Desorber: TD)로 탈착을 유도하여 분석할 수 있다. 이러한 방식은 선농축의 형식으로 채취한 시료의 전량을 가스크로마토그래피(gas chromatography: GC)로 주입하므로, 저농도로 존재하는 성분을 분석하는 것이 가능하다. 또한, 적정 기간까지 흡착관을 반복적으로 재사용하는 것도 가능하다. 그러나 백을 이용한 채취 방식과는 달리, 1개의 흡착관은 1회로 분석의 횟수가 제한되는 단점이 있다. 테들러백 방식은 다른 형태의 용기 채취방식에 비해 사용 및 관리가 손쉽기 때문에 VOC 시료의 채취에 널리 사용하고 있다. 백에 채취한 고농도 시료는 2차적인 처리과정 없이 바로 GC로 분석하는 것이 가능하다. 저농도 시료의 경우, 저온농축 열탈착 시스템으로 GC에 주입하여 분석할 수도 있다. 그러나 백 방식은 시료 내에 포함되어있는 수분에 의한 오차의 발생 또는 VOC 성분들 간의 화학적 결합에 의한 흡착손실(sorptive loss)과 같은 영향을 받을 수 있다. 또한, 보관 및 분석기간 동안에도 시료의 손실이 증가하는 것과 같은 오차요인 등이 나타나기도 한다[10].

본 연구에서는 일반 대기 중 미량으로 존재하는 VOC 분석의 특성을 채취방식의 차이라는 관점에서 평가하고자 하였다. 이를 위해, 동일한 대상시료를 테들러백과 흡착관 방식을 동시에 적용하여 채취하고 각각의 채취 방식에 기초한 분석오차를 상대적인 관점에서 평가하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 작업용 표준시료의 단계별 분석

본 연구에서는 흡착관 방식과 백 방식을 중심으로 시료 채취방식의 차이에 의한 분석오차의 발생특성을 연구하고자 하였다. 이를 위해, Fig. 1에 제시한 것과 같이 3개의 농도대로 작업용 표준시료를 준비하였다. 그리고 이를 이용하여 시료의 채취 및 분석을 두 단계로 진행하였다. 첫 번째 단계로 실험 1은, Air server/thermal desorber(AS/TD)를 GC/FID 시스템과 연계하여(3가지 농도대로 테들러백에 보관한) 작업용 표준시

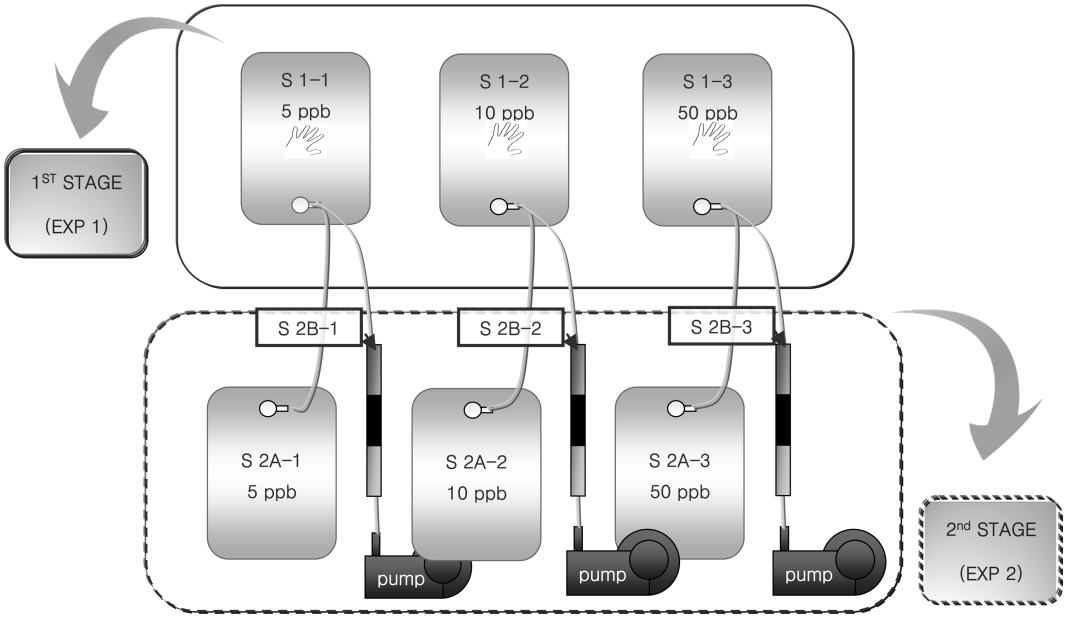


Fig. 1. An experimental scheme for two individual experimental stages involved in the comparison of two sampling methods: Tedlar bag vs. tube method.

Table 1. The basic operational conditions for the two VOC sampling systems compared in this study

[A] AS/TD system loading conditions of bag method (EXP 1+EXP 2A)		
Loading time (min)	AS/TD system flow (ml/min)	Total volume (ml)
4	50	200
[B] Mini pump loading conditions of tube method (EXP 2B)		
Loading time (min)	Mini pump flow (ml/min)	Total volume (ml)
4	50	200

료를 검량하였다. 그리고, 다음 단계에서는 2가지 채취 방식의 특성을 동시에 평가하기 위하여 실험 2를 시도하였다. 실험 2는 앞서 실험 1의 분석에 사용한 백의 잔존시료를 2차로 다시 비교대상인 2가지 채취방식을 적용하여 시료를 확보하고 분석하였다. 이 때, 2가지 채취 방식으로 확보한 2차 시료의 분석은 각각의 채취방식을 감안하여 진행하였다. 실험 1, 2의 분석을 위한 시료의 채취 및 분석조건은 Table 1에 제시하였다. 이러한 2 단계의 채취 및 분석을 적용하여 확보한 VOC 성분의 분석결과를 비교 함으로서, 채취방식의 차이에 따른 영향을 평가하고자 하였다. 실험 1에서는 AS/TD의 가동조건을 일정하게 유지한 상태(loading flow: 50 ml/min, loading time: 4 min)로 3가지 농도대의 표준시료를 각각 분석하여 검량선을 도출하였다.

실험 1에서 활용한 작업용 표준시료에 2가지 시료채취방식을 적용하여 확보한 2차 시료(실험 2)는 편의상, 테들러백과 흡착관 시료를 각각 2A와 2B로 분류하였다. 시료 2A는 다음과 같이 준비하였다. 실험에 적용 후, 남은 1차 시료를 미리 준비해둔 빈 백과 테플론 재질의 라인을 이용하여 최대한 짧은 길이로 연결하였다. 그리고, 손으로 1차 시료가 들어있는 백에 압력을 가해, 2차로 준비한 백에 적정량의 시료를 옮겼다. 이렇게 수작업으로 시료를 이동시키는 방식으로 준비한 2A 표준시료는 AS/TD를 사용하여 1차 시료와 동일한 운전조건(loading flow: 50 ml/min, loading time: 4 min)으로 분석하였다. 이에 반하여, 시료 2B는 1차 표준시료에 흡착관을 연결한 후, 미니진공펌프를 사용하여 시료의 흡착을 유도하였다. 이 때, 펌프유속 및 운전시간은 표준시료 1차 분석 시 air server의 가동조건(loading flow: 50 ml/min, loading time: 4 min)과 동일하게 유지하였다. 시료의 흡착을 위한 흡착관은 스테인레스(stainless) 재질의 제품(길이: 89 mm, O.D.: < 6 mm, ID: 5 mm)을 사용하였다. 흡착관에 충진한 흡착제는 VOC의 분석에 일반적으로 많이 사용하는 Tenax TA(60/80, Supelco, USA)를 사용하였다.

표준시료는 조제 후, 시간의 경과에 따라 오차가 발생할 수 있다. 본 연구에서는 시간에 의한 오차를 최소화하기 위해, 3개 농도로 설정한 분석조건에서 각 검량점별로 비교를 진행하고, 그 다음 단계로 넘어가는 방식으로 실험을 진행하였다(다시 말해, 하나의 검량점 또는 검량농도에 해당하는 표준시료를 조제 후, 그 시료를 이용하여 실험 1, 2를 동시에 진행하였다). 2차 시료의 채취 및 분석은 비교 가능한 자료를 도출하기 위해, 각각 3차례씩 반복적으로 시도하였다.

2.2 작업용 표준시료의 조제

시료 채취방식의 차이에 따른 분석오차를 평가하기 위해, 분석대상 물질을 benzene, toluene, p-xylene, styrene으로 단순화 시켜주었다(편의상 BTXS로 약칭함). Table 2에는 이들 성분의 정보를 간략하게 제시하였다. 4가지 조사대상 물질들의 분석을 위해, 이들 성분을 포함하는 원표준시료(가스실린더: Ri gas, Korea)를 20 ppm 수준의 등농도(equimolar) 상태로 구매하였다. 원표준시료는 3종의 VOC(benzene, toluene, p-xylene) 성분을 동시에 함유한 한 개의 실린더와 (상대적으로 불안정한) styrene을 단독으로 함유한 표준가스의 실린더를 각각 별도로 구매하였다. 작업용 표준시료는 원표준시료를 초순수 질소와 한차례 희석과정을 거쳐 조제하였다(희석조제를 위해 가스타잇 주사기 (gas tight syringe)를 이용하였다). 표준시료는 최종적으로 3

Table 2. Information of individual aromatic volatile compounds investigated in this study.

Order	Full name	Short name	Formula	Number of C	MWp
1	benzene	B	C_6H_6	6	78
2	toluene	T	$C_6H_5CH_3$	7	92
3	p-xylene	p-X	$(CH_3)_2C_6H_4$	16	106
4	styrene	S	$C_6H_5CH=CH_2$	8	106

가지 농도대(5, 10, 50 ppb)의 표준가스로 각각 조제한 후, 각각 주어진 조건에서 검량선을 도출하기 위한 비교분석에 응용하였다.

3. 연구결과

3.1 실험 1, 2의 분석결과

본 연구에서는 각각의 채취방식으로 표준시료를 채취・분석하였다. 그리고 그 결과를 취합하여 검량선의 형태로 비교자료를 산출하였다. 이렇게 산출한 검량감도(기울기)의 차이를 비교하는 방식으로 채취방식별 회수율을 평가하였다. 표준시료의 검량은 각 검량점에 해당하는 3가지 농도대의 표준시료를 모두 동일한 부피만큼 분석시스템에 주입하는 조건인 FSV (Fixed Standard Volume)방식으로 진행하였다[11]. 1차로 백을 이용한 실험과 2차로 백과 흡착관을 동시에 이용한 실험의 분석은 동일한 기준으로 비교를 유도하기 위해, 3점 검량에 사용한 시료의 양(절대질량 기준)을 모두 동일하게 유지하였다. 보다 구체적으로, Table 3에 제시한 바와 같이 실험 1, 2의 각 검량점 별 절대분석량은 3.18, 6.37, 31.8 ng(benzene 기준)에 해당한다. Tabel 4에는 실험 1, 2의 분석결과를 피크면적으로 제시하였다. 실험 2는 모두 3차례씩 반복분석 하였으며, Table 4[B]에는 실험 2에 해당하는 3차례의 반복분석 결과와 평균 값을 제시하였다. 그런데 실험 2B(백 방식으로 준비한 1차 시료를 다시 흡착관으로 채취하여 분석)에 해당하는 p-xylene 성분의 분석결과를 제시할 수 없었다(Table 4[B]). 실험 2B의 분석과정에서 p-xylene 성분이(공시험(tube blank check)에서는 나타나지 않던) 미지의 피크와(unknown peak) 겹쳐서 검출되었다. Fig. 2에는 실험 2B의 분석결과를 비교대상 실험(실험 1, 2A)의 분석결과 중에서 50 ppb 시료의 크로마토그램(chromatogram)을 제시하였다. Fig. 2[A]와 2[B]의 크로마토그램을 비교해 보면, 미지의 피크는 초기시료에 존재하는 물질이 아님을 확인할 수 있다. 또한, 1차 시료를 흡착관으로 옮기는 방식으로 확보한 2B시료에서만 나타나는 현상임을 알 수 있다. Fig. 2B(10 ppb 시료분석결과)의 크로마토그램에서는 p-xylene과 미지의 피크가 어느 정도 분리되는 것을 볼 수 있다. 그러나 이렇게 분리가 가능한 경우는 EXP 2B의 전체 실험 중에서 단 한차례만 나타났다. p-xylene 성분과 미지의 피크가 동시에 검출되는 현상은 실험 2B에서 전반적인 경향으로 나타났다(추후, 이러한 간섭 오차성분을 확인하기 위해 추가적인 조사를 할 필요가 있다).

Table 3. An experimental scheme (EXP 1, EXP2A, and EXP 2B) for a comparative calibration analysis and the corresponding amount of VOC loaded into the system for the derivation of 3-point calibration data sets. In all experiments, the quantities of VOC used for calibration were maintained identically.

Working STD (ppb)	Calibration point	Individual compounds	Total amount (pmol)	Total amount (ng)
5	1	B	40.8	3.18
		T		3.67
		X		4.33
		S		4.25
10	2	B	81.7	6.37
		T		7.35
		X		8.66
		S		8.49
50	3	B	408	31.8
		T		36.7
		X		43.3
		S		42.5

* All exps were conducted at a fixed loading flow (50 ml/min) and loading time (4 min).

3.2 실험 1, 2의 반복분석결과와 상대표준오차 (RSE)

실험 1에 사용한 시료를 한 차례 이동하여 확보한 실험 2의 시료는 모두 3개의 복수시료로 분석하였다(단, 실험 2B에 해당하는 5, 50 ppb 표준시료는 시료채취과정과 분석과정에서 각각 한 차례씩의 시료 손실을 경험함). Table 5에는 복수시료의 분석을 통해 산출한 검량기울기의 상대표준 오차(relative standard error: RSE(%))를 산출하여 제시하였다. 그 결과, 거의 모든 성분들에서 백과 흡착관 방식을 적용한 실험 2의 RSE 값이 5% 이하로 나타났다. 실험 2A(백 방식)의 분석결과 중 styrene 성분의 RSE 값은 유일하게 6.31%로 5% 수준을 상회하였다. Table 5[B]에는 앞서 Table 4에 제시한 2차 분석결과(피크면적)를 (선행 연구들의 결과와 비교하기 위해) 검량선 대신 각각의 검량점별로 RSE 값을 산출하였다. 그 결과, 10 ppb 표준시료를 백 방식으로 분석한 결과에서 benzene 성분의 RSE 값이 11.5%로 유일하게 10%이상의 값을 나타냈다. 또한 5 ppb 수준의 표준시료를 분석한 결과(bag 방식)에서 toluene의 RSE 값이 8.04%로, 50 ppb 수준의 표

Table 4. Results of calibration experiment using samples obtained by two different methods.

[A] Result of the 1st stage (EXP 1: Tedlar bag method)

Calibration point	Target component	Working STD (ppb)	Absolute amount (ng)	Peak area
1	B	5	3.18	71,890
	T		3.67	105,196
	p-X		4.33	66,770
	S		4.25	63,887
2	B	10	6.37	265,153
	T		7.35	340,705
	p-X		8.66	298,846
	S		8.49	220,691
3	B	50	31.8	1,224,150
	T		36.7	1,282,181
	p-X		43.3	1,248,716
	S		42.5	1,415,566

[B] Results of the 2nd stage EXP2 (2A (bag method) vs. 2B (tube method)) by running each gas standard through triplicate analyses

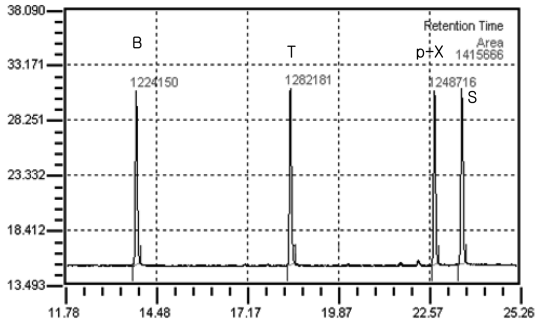
Working standard (ppb)	Experiment stage	Target component	Absolute amount (ng)	Peak area			
				1st	2nd	3rd	mean
5	EXP 2A (Bag)	B	3.18	74,131	76,476	79,779	76,795
		T	3.67	119,176	116,472	90,520	108,723
		p-X	4.33	65,807	63,128	67,729	65,555
		S	4.25	69,182	62,470	63,221	64,958
	EXP 2B (Tube)	B	3.18	81,287	79,774	-	80,531
		T	3.67	112,544	117,128	-	114,836
		p-X	4.33	-	-	-	-
		S	4.25	79,584	80,333	-	79,959
10	EXP 2A (Bag)	B	6.37	363,476	268,594	255,957	296,009
		T	7.35	368,783	342,681	324,525	345,330
		p-X	8.66	302,433	293,709	276,163	290,768
		S	8.49	218,887	194,217	202,700	205,268
	EXP 2A (Bag)	B	6.37	268,953	240,888	205,009	254,921
		T	7.35	345,753	319,038	319,829	328,207
		p-X	8.66	-	-	-	-
		S	8.49	289,255	258,305	257,339	268,300
50	EXP 2A (Bag)	B	31.8	1,158,713	1,020,255	1,086,912	1,088,627
		T	36.7	1,177,118	1,022,999	1,087,495	1,095,871
		p-X	43.3	1,110,148	957,276	1,003,987	1,023,804
		S	42.5	1,106,615	916,547	917,254	980,139
	EXP 2B (Tube)	B	31.8	955,311	1,046,474	-	1,000,893
		T	36.7	1,069,385	1,143,117	-	1,106,251
		p-X	43.3	-	-	-	-
		S	42.5	1,175,477	1,189,869	-	1,182,673

(Sample loading flow rate = 50 mℓ/min for 4 min)

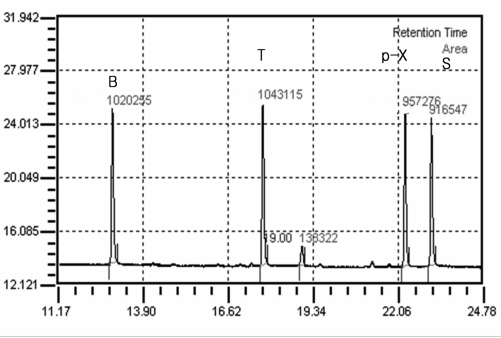
준시료에서 styrene 성분의 RSE 값이 6.45%로 상대적으로 큰 값을 보였다. 그 외의 분석결과는 모두 5% 미만으로 나타났다. Table 6에는 흡착관 방식과 캐니스터 방식을 각각 평가한 선행연구 결과로부터 성분별

[A] The calibration results of bag method

A-1] EXP 1- Bag method (50 ppb)

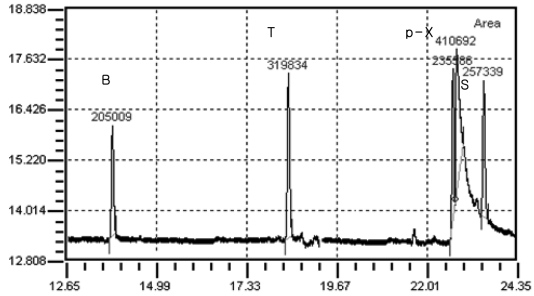


A-2] EXP 2A- Bag method (50 ppb)

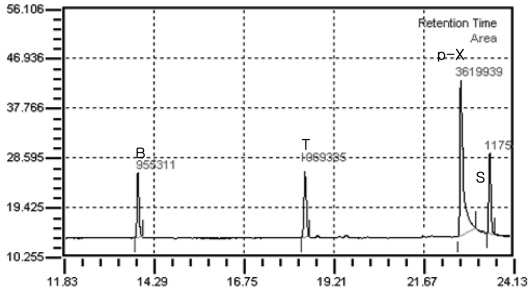


B] The calibration results of tube method

B-1] EXP 2B- Tube method (10 ppb)



B-2] EXP 2B- Tube method (50 ppb)



C] The amount of each individual VOC measured in each experiment.

	Concentration	(ng)			
EXP	(ppb)	B	T	p-X	S
EXP 1	50	32.0	36.5	43.3	43.0
EXP 2A	50	30.3	34.0	38.5	33.7
EXP 2B	50	24.9	30.4	-	35.7

Fig. 2. The calibration results of VOC are shown in the form of GC chromatogram.

RSE를 비교한 결과를 제시하였다. 이들 결과에 의하면, 모든 채취방식들을 적용한 분석에서 RSE 값이 5% 이하의 수준으로 나타났다. 또한, 이와 유사하게 흡착관 방식과 캐니스터를 적용한 시료채취방식의 분석오차를 비교 연구한 선행연구의 결과에서는 RSE 값이 각각 4.6%(캐니스터), 7.0%(흡착관) 수준으로 제시한 바 있다[5]. 이러한 선행연구의 결과를 감안할 때, 본 연구에서는 한차례의 이동과정을 거친 시료임에도 2 단계 분석결과에서 RSE 값이 대부분 5% 이하 수준으로 비교적 낮게 유지되는 것을 확인할 수 있다.

3.3 표준시료의 채취방식에 따른 회수율 평가

Fig. 3에는 백 방식과 흡착관 방식의 시료채취 회수율을 평가하기 위해, 검량 그래프를 제시하였다. 이 때, 실험 2의 검량결과는 모든 반복분석으로부터 확보한 결과의 평균값을 적용하였다.(유일하게 10% 이상의 RSE 값을 보인 실험 2A의 10 ppb 표준시료 분석결과(benzene 성분)는 3차례에 걸친 반복분석결과 중 편차가 가장 큰 값을 제외하고 회수율 평가에 적용함.) Fig. 3에는 실험 1과 실험 2의 검량기울기를 각 성분 별로 동시에 제시하였다. 각 실험들 간의 검량기울기를 비교한 결과, 실험 1에 비해 실험 2의 검량기울기 값이 백 방식과 흡착관 방식 모두 규칙적으로 뚜렷하게 감소하였다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 경향은 4가지 분석대상성분에서 모두 유사하게 나타났다.

Table 7에는 시료채취방식별로 구한 분석대상 성분의

Table 5. Results of reproducibility test (relative standard error (RSE %)).

[A] Reproducibility of calibration slope by 2nd analysis (%).

	Tedlar bag (EXP 2A) calibration slope				Tube (EXP 2B) calibration slope		
	B	T	p-X	S	B	T	S
1st	37050	32731	25907	25959	30040	29802	27843
2nd	32348	28594	22499	21570	32977	31587	28028
3rd	34276	30104	23460	21626	-	-	-
mean	34558	30476	23955	23052	31509	30695	27936
SD	2364	2093	1757	2518	2077	1262	131
SE	1365	1209	1015	1454	1469	893	93
N	3	3	3	3	2	2	2
RSE (%)	3.95	3.97	4.23	6.31	4.66	2.91	0.33

[B] Reproducibility of peak area by the 2nd analysis. (in % refer to Table 4)

Sampling method	Working STD (ppb)	RSE (%)			
		B	T	p-X	S
EXP 2A (Bag: n=3)	5	2.13	8.04	2.04	3.27
	10	11.5	3.72	2.66	3.53
	50	3.67	4.08	4.42	6.45
EXP 2B (Tube: n=2)	5	0.77	1.63	-	0.38
	10	4.49	2.67	-	3.91
	50	3.72	2.72	-	0.50

Table 6. Comparison of reproducibility test for VOC between tube and canister method

Sampling method	Working STD (ppb)	통계량 (%)	B	T	m,p-X	S	o-X
Tube [1]	2	RSD	6.5	8.9	3.2	8.9	7.2
	(n=4)	RSE	3.25	4.45	1.60	4.45	3.60
	4	RSD	5.1	3.7	6.7	7.1	4.3
	(n=7)	RSE	1.93	1.40	2.53	2.68	1.63
Canister [2]	1	RSD	1.4	3.88	5.29	5.81	5.51
	(n=5)	RSE	0.63	1.74	2.37	2.60	2.46
	10	RSD	5.14	4.61	4.78	4.8	4.11
	(n=5)	RSE	2.30	2.06	2.14	2.15	1.84

1] Ref. (4).
2] Ref. (8).

검량기울기로 시료채취 방식의 회수율을 제시하였다. 회수율은 2차 표준시료의 검량 결과를 임의의 절대기준인 1차 표준 시료의 검량결과에 대한 비 값의 형태로 표준화하였다. 그리고, Fig. 4에는 표준화하여 구한 회수율 값을 성분별로 막대그래프로 제시하였다. 실험 1의 결과에 대비한 회수율을 비교한 결과, 백 방식의 실험 2A에서 4가지 성분별 회수율이 각각 benzene (86.7%), toluene(86.7%), p-xylene(79.3%), styrene (65.7%)의 수준으로 나타났다. 백 방식으로 시료를 채취한 후, 산출한 회수율이 benzene, toluene 성분에서 86~87%로 비교적 유사한 수준을 유지했다. 반면, p-xylene과 styrene은 회수율이 다소 떨어지는 경향이 나타났다. 이러한 차이는 고분자 화합물일수록 백 내부에서 흡착손실이 더 크게 일어나는 것으로 추정할 수 있다[12]. 흡착관 방식을 적용한 실험 2B는 benzene, toluene, styrene의 회수율이 각각 82.5%, 86.8%, 84.7% 수준으로 나타났다. 이러한 비교결과에 의하면, 다음 두 가지의 결과를 확인할 수 있다. 1차로 확보

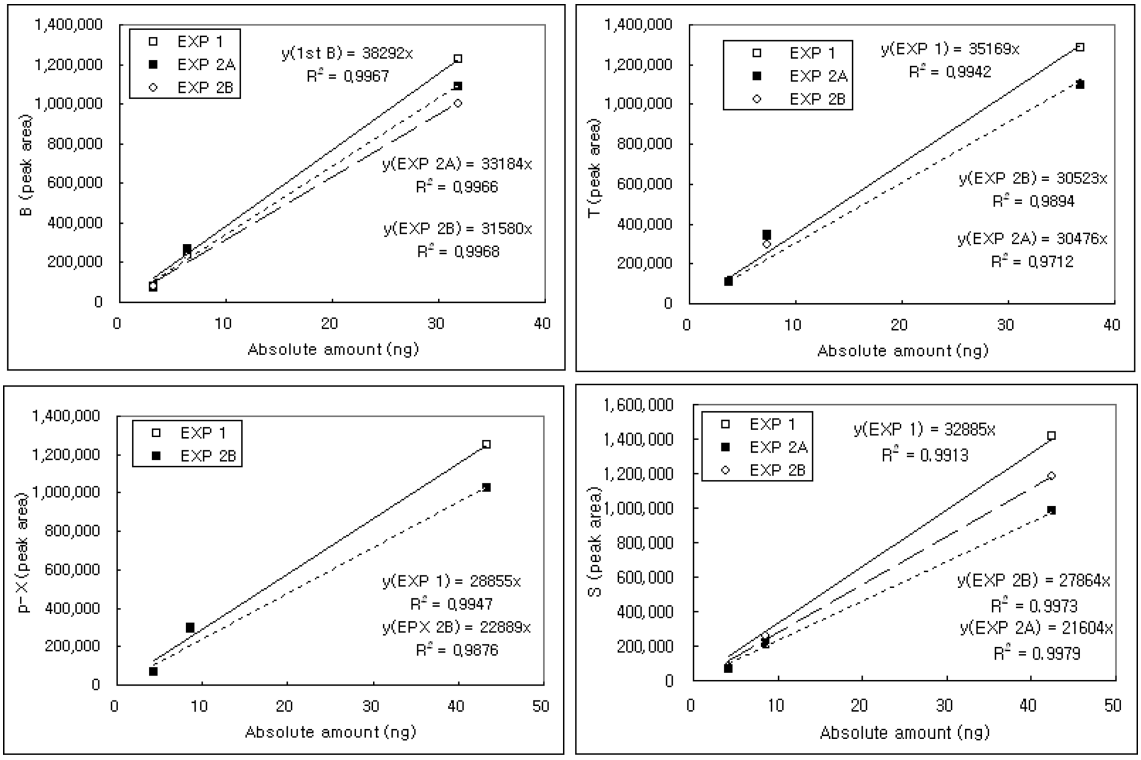


Fig. 3. Comparison of VOC calibration results for two experimental stages obtained by two sampling method: Tedlar bag vs. tube method.

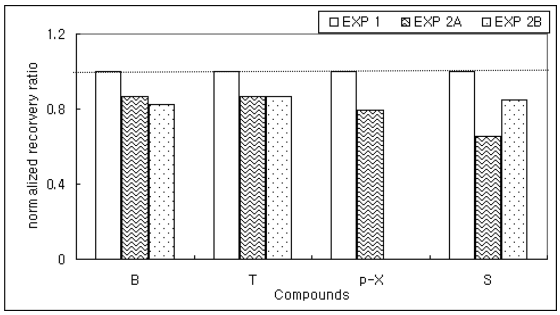


Fig. 4. Comparison of the recovery rate (based on the normalized ratio between EXP stage 2 vs. EXP stage 1).

한 시료를 2차로 옮길 때 채취방식에 불문하고, 1차 시료의 손실이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 2차적으로 백과 흡착관방식 모두 유사한 회수율을 보인다는 점에서 양 방식간의 구체적인 차이는 미미하다. 그러나 백 방식의 경우, 고분자 성분의 손실이 큰 것으로 보인다.

흡착관 방식을 적용한 3가지 성분의 회수율은 성분별로 차이가 미미하다(백 방식과는 달리 styrene의 회수율이 높게 유지됨). Table 7[C]에는 흡착관 방식과 백 방식의 분석오차를 비교하여 표로 제시하였다. 선행연구에서는 다양한 성분을 적용하여, 시료채취방식에 따른 분석오차를 보고한 바 있다. 흡착관 방식과 캐니스터 방식을 적용하여 휘발성 유기화합물의 분석특성을 평가한 연구결과에 따르면, 3개의 그룹(방향족, 올레핀족, 파라핀족)으로 구분할 수 있는 VOC의 경우, 캐니스터 방식에서, 파라핀족 성분들이 안정성을 유지하였다[5]. 본 연구에서 실험 2(테들러백 방식과 흡착관 방식)의 비교분석결과는 여러 가지 흥미로운 차이를 보여준다. 실험 2B(흡착관)를 기준으로 비교해 본 결과, benzene의 경우 흡착관 방식보다 백방식이 5% 정도 높은 회수율을 보였다. Toluene은 별다른 차이가 나타나지 않았으나, styrene은 두 시료채취 방식간의 오차가 22% 정도로 나타났다. 결과적으로 Tenax와 같은 흡착제에서 benzene의 손실발생 가능성을 볼 수 있고, 백 방식에서 고분자 성분의 손실 경향을 확인할 수 있다. 따라서, 고분자 화합물일수록 백 방식을 적용할 때, 시료채취방식의 오차가 크게 발생할 수 있다는 것을 알 수 있다.

Table 7. Result of the recovery rate (based on experimental stage 1 result)

A] Calibration results of two experiment stages (1st vs. 2nd)

STD type	ID	Calibration point	Absolute amount (pmol)	Peak area average			
				B	T	p-X	S
EXP (1st stage)	EXP 1	1	40.8	71,890	105,196	66,770	63,887
		2	81.7	265,153	340,705	298,846	220,691
		3	408	1,224,150	1,282,181	1,248,716	1,415,566
EXP (2nd stage)	EXP 2A	1	40.8	76,795	108,723	65,555	64,958
		2	81.7	262,276	345,330	290,768	205,268
		3	408	1,088,627	1,095,871	1,023,804	980,139
	EXP 2B	1	40.8	80,531	114,836	NS[1]	79,959
		2	81.7	234,921	299,434	NS	257,822
		3	408	1,000,893	1,106,251	NS	1,182,673

B] Calibration slope ratios between different calibration approaches in EXP 2

	ID	B	T	p-X	S
calibration slope	EXP 1	38292	35169	28855	32885
	EXP 2A	33184	30476	22889	21604
	EXP 2B	31580	30523	NS[1]	27864
Slope ratio (E2/E1)	EXP 1	1	1	1	1
	EXP 2A	0.87	0.87	0.79	0.66
	EXP 2B	0.82	0.87	NS	0.85

C] Calibration slope ratios between different sampling method in EXP 2

	ID	B	T	p-X	S
calibration slope	EXP 2A	33184	30476	22889	21604
	EXP 2B	31580	30523	NS[1]	27864
Bag/Tube slope ratio (%)		1.05	1.00	-	0.78

1] NS=not separated

4. 결 론

본 연구에서는 테들러백과 흡착관 방식을 적용하여 VOC 시료를 채취 및 분석할 때, 시료의 채취 방식의 차이에 따른 분석오차를 평가하고자 하였다. 본 연구를 위해, 3개의 농도대(5, 10, 50 ppb)로 준비한 작업용 표준시료를 두 단계로 분석을 실시하였다. 첫 번째 단계(실험 1)는 테들러백에 조제한 작업용 표준시료를 Air server/thermal desorber(AS/TD)와 GC/FID 시스템으로 곧 바로 검량하였다. 그리고, 그 다음 단계로 이들 표준시료가 남아있는 백에 2가지 채취방식 (테들러백과 흡착관 방식)을 다시 적용하여, 2차 시료를 확보하였다. 그리고 이들 2차 시료로부터 다시 2차 검량분석을 시도하였다.

실험 1의 분석결과를 기준으로 시료채취방법 간의 회수율을 평가하였다, 그 결과, 백 방식과 흡착관방식의 차이를 비교적 뚜렷하게 구분하였다. 양자 방식 모두 benzene과 toluene의 회수율은 비슷하게 유지되었다. 그러나 상대적으로, 고분자화합물은 백 방식에서 현저하게 안정도가 떨어지는 것을 알 수 있었다. 두 가지 방식을 적용한 검량분석결과 상대표준 오차(Relative Standard Error: RSE(%))를 비교해 본 결과, 실험 2A (백 방식)에서 styrene 성분의 RSE값이 다른 성분들에 비해 상대적으로 높게 나타났다. 그러나, 대부분의 VOC들이 전반적으로 낮은 RSE 값(<5%)을 유지하는 것을 확인하였다.

본 연구를 통해, 시료채취 방식에 따라 VOC 분석의 오차발생 특성에 차이가 존재할 수 있다는 것을 확인하였다. 특히 백 방식의 경우, 고분자 화합물일수록 영향을 크게 받는 것을 알 수 있었다. 향후 보다 정확하

게 VOC를 분석하기 위해서는 채취 및 보관 용기의 안정성에 대한 특성을 다양한 성분별로 파악하고 이해하는 것이 중요하다. 또한, 실제 시료의 채취 및 보존 방식의 차이를 감안하여, 표준시료를 준비하고, 분석하는 것도 분석오차를 경감하는데 중요한 사항임을 알 수 있다. 또한, 실험을 진행하면서 백 방식으로 준비한 1차 시료를 다시 흡착관으로 채취하였을 때, p-xylene 성분은 알 수 없는 성분의 피크와 겹쳐서 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 미지성분의 발생은 연구실 차원에서 통상적으로 사용하고 있는 단순한 GC/FID 방식으로는 확인하기에 어려움이 따랐다. 추후, 이 부분에 대해서는 MS 방식과의 비교분석 등을 통해, 추가적인 검토가 더 필요할 것으로 사료된다. 이와 같이, VOC 시료의 분석에는 아직도 검증되지 않은 여러 가지 채취 관련 오차의 변수들이 존재하고 있다. 앞으로도 이와 같이 VOC 분석에 대한 정도관리의 연장선상에서 보다 정확한 분석을 위한 분석기법의 개선이 더 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. S. Unnikrishnan and D.S. Hegde *Evironment international*, **2006**, 32, 87-94.
2. K.L. Yang, C.C. Ting, J.L. Wang, O.W. Wingenter, C.C. Chan, *Atmospheric environment*, **2005**, 39, 2829-2838.
3. F. Gan and P.K. Hopke, *Analytica chimica acta*, **2003**, 490, 153-158.
4. 이민도, 이상욱, 임용재, 김영미, 김소영, 문광주, 한진석, 정일록, *한국대기환경학회지*, **2006**, 22(4), 468-476.
5. G.S. Heo, J.H. Lee, D.W. Kim and D.W. Lee, *Journal of microchemical*, **2001**, 70, 275-283.
6. U. Vogt, A. Dreiseidler, G. Baumbach, R. Hurtenbach, M. Petrea, M and Kohler, U. Corsmeier *Atmospheric environment*, **2005**, 39, 5642-5664.
7. B. Tolnai, J. Hlavay, D. Moller, H.J. Prumke, J. Becker and M. Dostler, Combination of canister and solid adsorbent sampling techiques for volatile organic hydrocarbons, *Journal of microchemical*, **2000**, 67, 163-169.
8. 전준민, 허당, 김동술, *한국대기환경학회지*, **2002**, 18(6), 527-538
9. E.E. Stashenko and J.R. Martinez, *Journal of biochemical and biophysical methods*, **2007**, 70, 235-242.
10. S. Beghi and J.M. Guillot, *Journal of chromatography A*, **2006**, 1127, 1-5.
11. K.H. Kim and H.T. Nguyen, *Journal of Separation science*, **2007,** 30(3), 367-374
12. 박신영, 김기현, *한국냄새환경학회지*, **2006**, 5(2), 99-107.
13. 전선주, 허귀석, *한국대기환경학회지*, **1999,** 15(4), 417-428.