

휘발성유기화합물 1차 표준가스 (5 nmol mol⁻¹) 흡착손실 평가

전신배^{1,2} · 김용두¹ · 강지환¹ · 이상일^{1,2†}

¹한국표준과학연구원 가스분석표준센터, ²과학기술연합대학원대학교(UST) 측정과학과

Evaluation of Physical Adsorption Loss of Volatile Organic Compounds of Primary Reference Gas Mixtures at 5 nmol mol⁻¹

Shin Bae Jeon^{1,2}, Yong Doo Kim¹, Ji Hwan Kang¹, and Sangil Lee^{1,2†}

¹Center for Gas Analysis, Korea Research Institute of Standards and Science 267 Gajeong-ro Yuseong-gu, Daejeon 34113, Republic of Korea

²Science of Measurement, University of Science and Technology, 217 Gajeong-ro Yuseong-gu, Daejeon 34113, Republic of Korea

Received December 18, 2019 / Revised January 9, 2020 / Accepted January 9, 2020

Hazardous air pollutants (HAPs) in the atmosphere are regulated and monitored in Korea by the Air Pollution Control Act. To manage HAPs, accurate standards, which are traceable to the International System of Units (SI), are required. Primary reference gas mixtures (PRMs) are prepared gravimetrically and their amount fractions (mole fractions) are gravimetrically determined values. However, for reactive gases such as volatile organic compounds (VOCs), the gravimetric values can be changed due to physical adsorption loss onto the internal surface of the cylinder. The loss can result in significant difference between the gravimetric and actual mole fractions, which is crucial for developing accurate PRMs especially for reactive gases. In this study, the physical adsorption loss onto the internal surface of the cylinder was evaluated for developing VOCs at 5 nmol mol⁻¹. Suites of VOC gas mixtures containing the 18 components at 5 nmol mol⁻¹ were gravimetrically prepared in aluminum cylinders. The potential physical adsorption loss was estimated by the cylinder-to-cylinder division method. The results showed that a significant physical adsorption loss occurred for acrylonitrile while little adsorption loss occurred for the other VOC components. The gravimetrically determined mole fraction for only acrylonitrile was corrected to account for the physical adsorption loss.

Key words : HAPs, VOCs, Primary standard gas mixture, Calibration standard

1. 서 론

산업과 기술 발전으로 인하여 전 세계적으로 환경오염이 심각해지고 있다. 세계보건기구(WHO, World Health Organization)는 2019년 1월 올해 세계인의 건강을 해치는 ‘10가지의 위협’을 발표했다.¹⁾ 첫째 요인이 대기 오염과 기후변화였다. WHO에 따르면 미세먼지, 오존 등 대기오염 물질 때문에 일찍 사망하는 사람이 해마다 700만 명에 달한다.²⁾ 우리나라를 포함한 서태평양 지역에서만 매년 200만 명이 대기오염으로 인해 일찍 사망하고 미세먼지, 대기오염 물질은 특히 아이들의 건강과 성장에 악영향을 미친다.³⁾ 이렇듯 대기오염물질의

심각성은 점점 높아지고 있는 상황에서 특별한 관리가 필요한 실정이다. 특히, 인간 및 동식물에 직간접적인 영향을 미치는 유해대기오염물질(HAPs, Hazardous Air Pollutants)은 피부 및 호흡을 통해 체내에 흡수되어 암, 기관지 질환, 피부 질환 등 치명적인 영향을 미친다.⁴⁾ 저농도에서도 생체에 축적되어 장기간에 걸쳐 피해가 나타날 수 있다.⁵⁾ 벤젠은 장기간 노출 시 백혈병, 신경독성, 면역억제 및 암을 일으키는 것으로 보고되었으며,⁶⁾ ethylbenzene, trichloroethylene, *m,p,o*-xylene 물질들은 알레르기 비염, 호흡기계 질환 발병 위험도를 높인다고 하였다.^{7,8)} 우리나라 주요 도시의 대기 중 휘발성 유기화합물 농도는 약 0.06-19.2 nmol mol⁻¹ 수준으로 측정

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-(0)42-868-5864, E-mail: slee@kriss.re.kr

되었고⁹⁾ HAPs의 방향족 화합물의 총 농도는 약 2.45-41.1 nmol mol⁻¹ 수준으로 측정되었다.¹⁰⁾ 국내에서 1 μmol mol⁻¹ 수준의 1차 표준가스는 제조가 완료되었지만¹¹⁾ 대기 농도 수준의 1차 표준가스는 국내에 없는 상황이다. 이러한 농도를 측정하기 위해 대기 농도 수준의 1차 표준가스를 개발하여 신뢰성 있는 자료를 반드시 확보되어야 한다.

한편 HAPs를 줄이기 위해 나라별 법령으로 정의하고 이를 규제하고 있다. 대한민국에서 HAPs의 정의는 대기환경 보전법에서 '특정유해물질'로 사람의 건강, 재산이나 동식물의 생육에 직접 또는 간접적으로 위해를 주는 대기오염물질로서 환경부령으로 정한 것을 말한다.¹²⁾ 대한민국 환경부에서는 대기오염물질을 관리하기 위해 대기환경보전법규정에 따라 총 11개 종류의 측정망을 운영하고 있고 총 188종의 HAPs 중 대기 농도 수준과 독성 및 발암성 등의 인체 유해도와 측정 용이성 등을 검토하여 휘발성 유기 화합물(VOCs, Volatile Organic Compounds) 중 17종과 다환방향족 탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) 중 16종을 측정 대상 물질로 선정하였다. 2018년부터 기존 휘발성 유기 화합물 14종에 신규 물질 3종이 추가되어 17종이 선정되었다. VOCs 17종은 benzene, toluene, ethylbenzene, *m*-xylene, styrene, *o*-xylene, chloroform, *1,1,1*-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene, 1,1-dichloroethane, carbon tetrachloride, 1,3-butadiene, dichloromethane, 1,2-dichloroethane, acrylonitrile, 그리고 vinyl chloride이다. 대기 중의 VOCs 물질을 정확하게 측정하기 위해서는 1차 표준가스의 개발이 필수적이다. 1차 표준가스를 개발하기 위해 중량법을 이용하여 1차 표준가스의 제조를 한다. 하지만 각 성분마다 실린더 내부 표면에 흡착 손실량이 다르기 때문에 중량법을 이용하여 계산된 농도가 실린더 내부 표면흡착 손실로 인하여 차이가 있을 수 있다. 따라서 흡착손실 평가를 하여 단기안정성(흡착손실)이 확인 되어야 한다.¹⁴⁾ 단기 안정성을 확인하기 위해서 제조된 표준가스를 새로운 실린더에 소분하고 두 실린더를 비교 분석 하여 실린더 내부 표면의 흡착 손실량을 확인하고 농도 보정을 해야 한다.

따라서 본 연구에서는 HAPs 중 VOCs 18종에 대한 5 nmol mol⁻¹ 수준의 1차 표준가스의 개발을 위한 실린더 내부표면 흡착손실을 평가하였고 이를 위해 원료 시약의 순도분석, 제조된 표준가스의 제조 일치성, 실린더의 단기 안정성을 확인하였다. 추후 추가적인 연구를 통하여 1차 표준물질 개발의 토대를 마련하려 한다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 재료

2.1.1. 원료 시약 및 바탕가스

18종의 VOCs 물질 중에서 *1,1,1*-Trichloroethane은 국내에서 판매 금지 시약이므로 *1,1,2*-Trichloroethane(98%, Tokyo Chemical Industry, TCI)로 대체하였다. *1,1,2*-Trichloroethane을 제외한 17종의 원료 시약은 순도 99% 이상으로 Sigma Aldrich사에서 구입하였다. 바탕가스인 초고순도 질소의 순도 99.9999%(덕양가스, Korea)를 사용하였다.

2.1.2. 진공장치 및 실린더

단일 성분 고농도 가스제조와 10 μmol mol⁻¹ 표준가스 제조에 사용한 실린더는 10 L (내부부피) 알루미늄 실린더(Luxfer, United Kingdom)이고, 100 nmol mol⁻¹ 이하의 표준가스 제조 시에는 10 L (내부부피) 특수 내면 처리된 실린더(Air products, Belgium)를 사용하였다. 실린더의 진공 배기는 고진공 펌프(Turbo pump, TV301-NAV, VARIAN, USA)를 사용하였다. 실린더의 진공 배기는 24시간 동안 실린더 내부 표면으로부터 수분과 불순물을 제거하기 위하여 히팅 밴드를 사용하여 60 °C로 가열하면서 1.333 × 10⁻²Pa까지 진공 처리하였다.

2.1.3. 무게측정장치

고정밀 전자저울(Mettler-Toledo XP-26003 L, Switzerland)을 활용하여 실린더에 주입된 가스의 질량을 측정하였다. 사용한 저울의 용량은 26.1 kg이고, 전자저울의 분해능은 1 mg이다. 저울 교정에 사용한 분동은 질량의 소급성이 유지되는 OIML Class E₂급을 사용하였다. 성분 가스인 액체 시약의 무게측정을 위하여 화학저울(Mettler-Toledo AT201, Switzerland)를 사용하였다. 액체 시료 측정에 사용한 저울의 용량은 205 g이고 분해능은 0.01 mg이다.

2.2. 원료시약의 순도 분석

원료시약의 순도 분석을 위해 GC auto injector(G4513A, Agilent, USA)를 사용하여 GC-FID(Gas Chromatography/Flame-Ionization Detector(7890B), Agilent, USA)에 0.2 μL 원료시약을 주입하였다. 분리관은 VOCOL(60 m × 320 μm × 1.80 μm, Agilent, USA), 주입구 온도는 200 °C, Split ratio는 100:1로 하고, 오븐 온도는 45 °C (10 min) → 5 °C/min(100 °C, 10 min) → 5 °C/min (150 °C

5 min) → 10 °C/min (200 °C, 5 min)으로 설정하였다. 운반가스로 헬륨(He, 1 mL/min)을 사용하였고, 검출기 온도는 250 °C로 설정하였다. 동일한 조건으로 4회 반복 분석 후 아래 식 (1)을 이용하여 원료물질 순도를 계산하였다.

$$x_{purity} = 1 - \sum_{i=1}^N x_i \quad (1)$$

여기서, *N*은 혼합물속에 존재하는 불순물 성분의 수이며, *x_i*는 분석에 의해 검출된 불순물 *i*의 몰분율이다.

2.3. 표준가스의 제조

고진공펌프로 진공 처리를 한 실린더를 알코올을 이용하여 외부에 남아 가스 질량 측정에 영향을 줄 수 있는 먼지 등을 제거하였다. 또한 중량 측정 시에는 대기압, 습도, 온도의 변화량을 보정하기 위하여 보정 실린더(tare cylinder)와 함께 중량을 측정하였다. 표준가스를 제조하기 위하여 Fig. 1과 같이 세 부분으로 나누어 고농도 가스를 제조한 후에 5 nmol mol⁻¹ 표준가스를 제조하였다. 중량법을 이용하여 모든 성분을 제조하였

고 액체원료물질은 실린더로 실린더에 주입하여 단일 성분의 고농도 표준가스를 두 병씩 제조하였다. 단일 성분으로 제조된 각 실린더는 총 세 개의 부분으로 나누어 10 μmol mol⁻¹을 목표 농도로 설정하여 혼합하였다. Vinyl chloride, 1,3 Butadiene 성분은 원료물질이 가스 상태이므로 5000 μmol mol⁻¹으로 제조 후 희석하여 100 μmol mol⁻¹를 제조하였다. 10 μmol mol⁻¹부터 4병씩 제조하여 서로 간의 제조 일치성을 확인 후 5 nmol mol⁻¹ VOCs 18종 표준가스를 제조 하였다.

2.4. 몰분율 계산 방법

표준가스 내 각 성분의 몰분율(mole fraction, mol mol⁻¹)은 각 성분의 순도와 중량법에 의한 질량측정 결과로부터 결정된다. 표준가스의 몰분율은 표준가스 제조 절차서¹³⁾를 활용하여 식 2와 같이 표현된다.

$$x_{grav,i} = \frac{\sum_{A=1}^P \left(\frac{x_{i,A} \times m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \times M_i} \right)}{\sum_{A=1}^P \left(\frac{m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \times M_i} \right)} \quad (2)$$

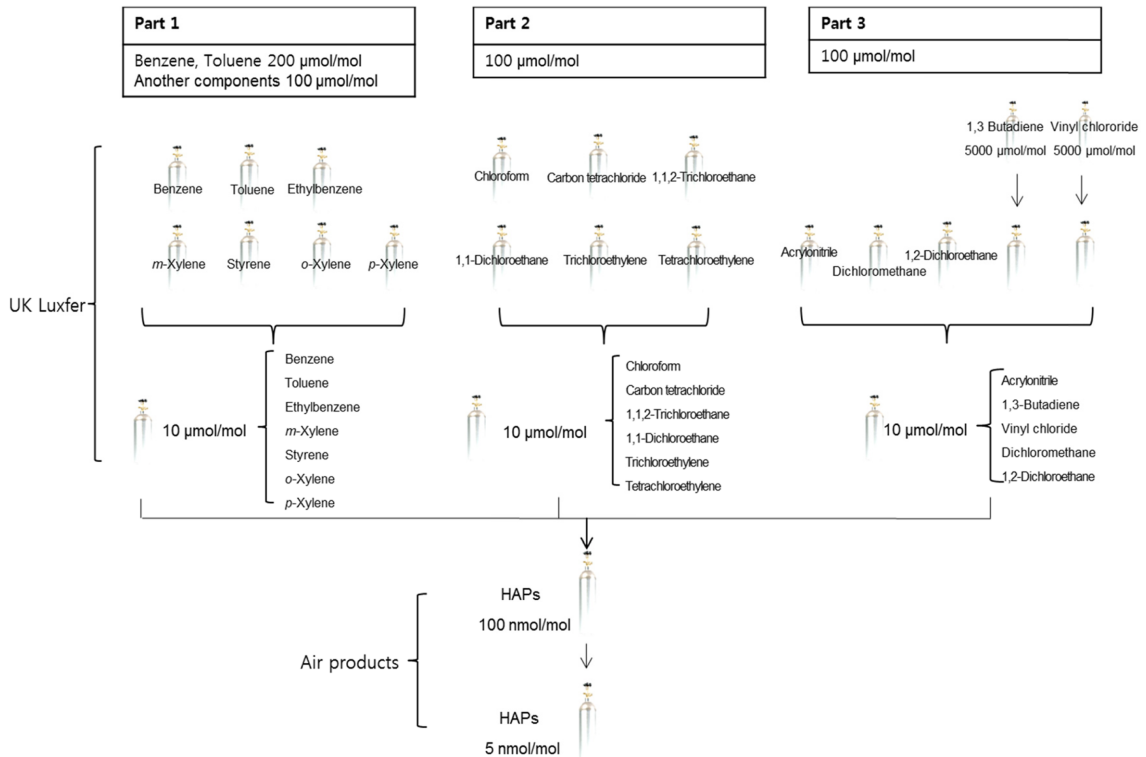


Fig. 1. Gravimetric preparations of 5 nmol mol⁻¹ gas mixtures of VOCs.

여기서, $x_{grav,i}$ 는 최종혼합물 중 성분 i 의 몰분율이며, P 는 가스의 총 개수, n 은 최종혼합물 중의 성분의 총수, m_A 는 질량측정에 의해 결정된 가스의 질량, M_A 는 성분 i 의 분자량, $x_{i,A}$ 는 가스 A 중의 성분 i 의 몰분율이다.

2.5. 불확도 계산 방법

$x_{pre} = x_{grav}$ 의 함수 식을 이용하여 최종 불확도가 계산되었고 각각의 불확도의 계산은 다음과 같다. 중량법 제조 불확도 계산은 GUM Workbench Pro(version 2.3.6.141, Metrodata GmbH, Germany)프로그램을 사용하여 수행하였다. 또한 제조 불확도는 ISO-6142-1과 JCGM 100:2008(JCGM 100, 2008)에 따라서 식 (5)과 같이 표현할 수 있다.

$$u(x_{grav}) = \sqrt{u^2(x_{purity}) + u^2(x_{weighing})} \quad (3)$$

식 (3)와 같이 중량법 불확도($u(x_{grav})$)는 원료시약 및 바탕가스의 순도분석 불확도 ($u(x_{purity})$)와 표준가스 제조 시의 질량측정 불확도($u(x_{weighing})$)가 합성되었다. 원료시약의 순도분석은 4회 반복 분석한 결과 중 첫 번째 결과를 제외한 나머지 3회 분석 결과를 불확도로 계산하였다. 바탕가스의 순도분석은 초고순도질소를 측정 한 결과값들을 직사각형 분포로 불확도를 계산하였다. 질량측정 불확도는 측정된 질량측정 표준편차를 \sqrt{n} 으로 나누어 표준 불확도로 계산하였다.(n 은 측정횟수)

$$u(x_{ver}) = \sqrt{u^2(x_{anal\ reproducibility})} \quad (4)$$

또한 식 (4)와 같이 내부 일치성 불확도($u(x_{ver})$)는 제조 재현성 불확도 ($u(x_{anal\ reproducibility})$)를 의미한다. 제조 재현성 불확도는 각 실린더 간의 분석 값의 비(Ratio)에 대한 분산도(표준편차) 분포를 표준 불확도로 계산하였다.

$$u(x_{pre}) = \sqrt{u^2(x_{grav}) + u^2(x_{ver})} \quad (5)$$

여기서, $u(x_{pre})$ 는 제조 불확도, $u(x_{grav})$ 는 중량법 불확도, $u(x_{ver})$ 는 내부 일치성 불확도이다.

2.6. VOCs(5 nmol mol⁻¹) 표준가스 흡착손실 (단기 안정성) 확인

VOCs (5 nmol mol⁻¹) 표준가스가 실린더 내면에서 흡착에 의한 농도 변화량을 평가하기 위해 네 병의 실

린더 중 실린더 한 병을 선정하여 분배실험을 하였다. 분배 실험은 Lee et al. (2017)가 제시한 절차에 따라 진행되었다. 기준이 된 표준가스 실린더(mother cylinder, D600124)와 새로 준비된 실린더(daughter cylinder, D517448)를 코팅된 “T”자 형의 관으로 연결하였다. 연결된 관은 고순도 질소 가스를 이용하여 이물질 제거와 진공 배기를 3회하고 모든 관은 열선을 이용하여 60 °C로 가열하였다. 이후 기준실린더의 표준가스를 연결 관에 주입 후 진공 배기하여 연관 내부 표면에 대한 성분 가스의 흡착손실 가능성을 최소화하였다. 두 실린더의 압력을 같게 만들기 위해 기준 실린더의 밸브를 천천히 열어 약 3시간 동안 두 실린더 간의 압력이 같아지도록 하였다. 표준가스 분배가 완료된 두 실린더를 실험실 표준온도에서 24시간 대기 후에 GC-FID와 저온농축장치를 이용하여 실린더 내부 표면 흡착에 의한 농도 변화를 확인하였다.

2.7. VOCs (5 nmol mol⁻¹) 표준가스 분석 방법

제조 일치성 확인을 위해 GC-FID(7890B, Agilent, USA)와 저온 농축장치(7200, Entech Instruments Inc. USA)를 이용하여 시료를 농축하여 분석하였고 농축량은 950 cc이다. 주입 전 네 개의 시료 이동관의 솔레노이드 밸브를 이용하여 시료 가스의 소모량을 최소화하였다. 모든 시료 이동관은 코팅 이동관(Sulfinert coating, Swagelok, USA)을 이용하여 가스성분의 흡착을 최소화하였다. 분석 전 Blank test를 진행하여 신호가 일정하게 나오는지 확인한 후 실험을 진행하였다. 분석은 각각 10번씩 진행하여 10개의 결과 중 저온 농축장치의 장비 특성으로 보이는 결과 값이 흔들리는 것을 고려하여 첫 번째에서 네 번째의 결과를 제외한 6개의 결과를 이용하여 표준편차를 계산하였다. 분석 수행 시 기 드리프트를 보정하기 위하여 기준 실린더 (A)를 실린더 (B)의 분석 전과 후에 분석하였다. (분석순서:A-B-A) GC-FID 분석 조건은 주입구 200 °C, 오븐 온도는 60 °C(30 min) → 20 °C/min(180 °C, 6 min), Column은 CP-Sil 5 CB(60 m × 320 μm × 5 μm, Agilent, USA)를 사용하였다. 18종의 크로마토그램은 Fig. 2와 같다. 저온 농축장치의 분석조건은 Table 1과 같다.

2.8. 흡착손실로 인한 농도 보정

분배 실험을 한 데이터를 확인한 후 불확도 범위 내에서 일치하지 않은 성분에 대해서 흡착 손실로 인한 농도 값을 식 6과 7을 이용하여 보정하였다.¹⁴⁾

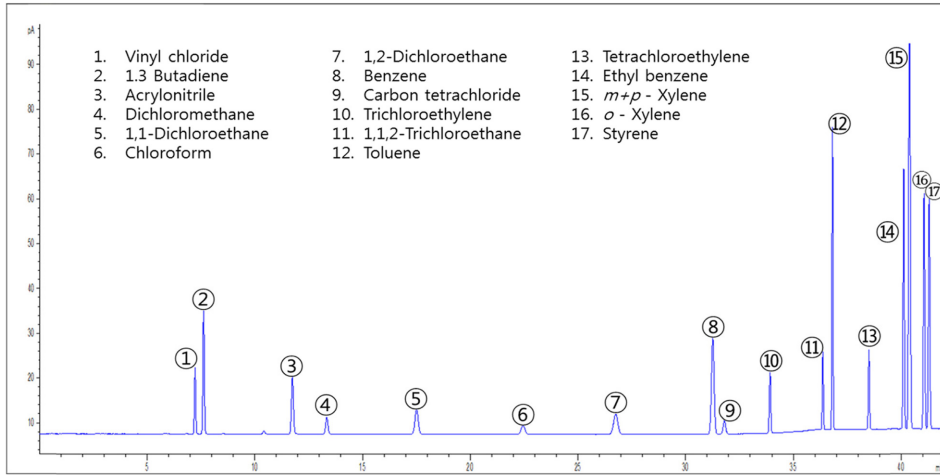


Fig. 2. Chromatogram of 5 nmol mol⁻¹ VOCs.

Table 1. Analytical conditions of cryogenic preconcentrator

Analytical conditions of cryogenic preconcentrator											
Unit : °C	Trap Temp	M1 preheat	M1 → M2	M3 precool	M2 Preheat	M2 → M3	Inject	Bake out			
Mod 1 Trap	40	40	40					40			
Mod 1 Bulkhead	40		40					40			
Mod 2	-100		-100		-100	220		200			
Mod2 Bulkhead	90				-100			120			
Mod 3				-170		-170	120				

$$x'_0 = x_0 \frac{f_n r'_{i-1}}{r'_{i-1} + f_n r'_{i-1} - r'_{id}} \quad (6)$$

$$x'_i = x'_{i-1} \frac{f_n r'_i}{r'_i + f_n r'_i - r'_{id}} \quad (7)$$

여기서, x'_0 는 실제 측정된 결과로부터 보정된 물분율, x_0 는 중량법으로부터 구한 물 분율, x'_i 는 i 번 분배한 물 분율 x'_{i-1} 는 $(i-1)$ 번 분배한 물 분율, f_n 는 $(i-$

1)번 분배한 물량을 i 번 분배한 물량으로 나눈 값, r'_i 는 x'_i 의 분석 응답 값, r'_{id} 는 x'_{id} 의 분석 응답 값. ($i=1,2,3\dots$, 분배 횟수) 분배 실험을 진행한 실린더 외 세 병의 물분율 보정은 분배 실험의 데이터에서 $\Delta = x_0 - x_1$ 값을 계산하여 각각 물분율에서 빼주어 계산되었다. 보정된 물분율의 불확도는 중량법으로부터 계산된 불확도와 Δ 값의 불확도가 합성하여 계산되었다.

Table 2. Purity of each reagent

Components	Results		Components	Results	
	Purity (cmol mol ⁻¹)	Expanded uncertainty (μmol mol ⁻¹)		Purity (cmol mol ⁻¹)	Expanded uncertainty (μmol mol ⁻¹)
Benzene	99.94	161	Trichloroethylene	99.93	85
Toluene	99.93	80	Tetrachloroethylene	99.87	149
Ethylbenzene	99.77	267	1,1-Dichloroethane	97.57	2811
<i>m</i> -Xylene	99.72	324	Carbontetrachloride	99.35	759
Styrene	99.71	333	1,3-Butadiene	99.60	458
<i>o</i> -Xylene	99.44	645	Dichloromethane	99.81	219
<i>p</i> -Xylene	99.81	216	1,2-Dichloroethane	99.46	627
Chloroform	99.59	474	Acrylonitrile	99.96	51
1,1,2-Trichloroethane	98.61	1605	Vinyl chloride	99.99	15

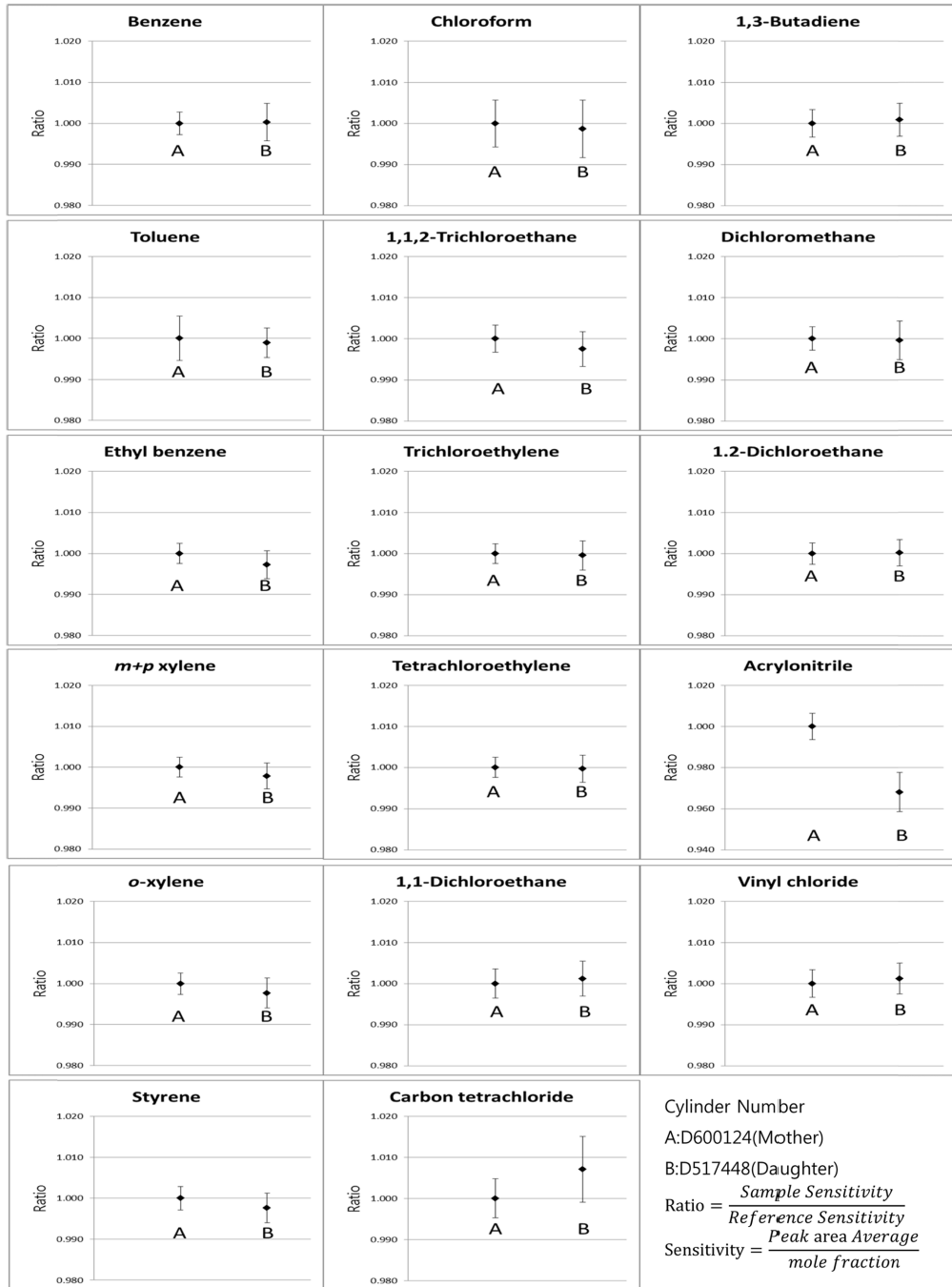


Fig. 3. Cylinder-to-cylinder division of the 5 nmol mol⁻¹ VOC gas mixtures. All ratios of the 17 components, except for acrylonitrile were consistent within their analytical uncertainties ($k = 2$).

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 원료물질의 순도 분석 결과

원료물질의 순도분석은 GC-FID와 수분분석기를 이

용하여 4회 반복 분석을 하였다. 4회 분석 중에서 첫 번째 결과를 포함할 경우 결과 값의 상대표준편차가 좋지 않기 때문에 첫 번째 결과를 제외한 나머지 3회 분석의 결과를 이용하였다. 3번의 반복 분석 결과를 통해

Table 3. Changes in the amount fraction (mole fraction) of acrylonitrile at 5 nmol mol⁻¹ due to physical adsorption loss during cylinder-to-cylinder division

Preparation	mole fraction, nmol mol ⁻¹	5.20(x ₀)	5.12(x' ₀)
1 st division	mole fraction, nmol mol ⁻¹		5.12(x' ₁)
	Analytical response		75.46(r' ₁) 73.05(r' _{1d})
		x ₀	x' ₀ = x' ₁
Mole fraction, nmol mol ⁻¹		5.20	5.12
Expanded uncertainty (k=2), nmol mol ⁻¹		0.130	0.138

분석 반복성을 확인하였다. 원료물질의 순도분석 결과는 Table 2와 같이 성분 별로 97.5 cmol mol⁻¹(%)에서 99.9 cmol mol⁻¹(%)로 확인되었다. 여기서 확장 불확도는 원료물질을 3회 분석하여 얻어진 분석 반복성 불확도로 최소 15 μmol mol⁻¹에서 최대 2811 μmol mol⁻¹로 확인되었다.

3.2. VOCs (5 nmol mol⁻¹) 표준가스 흡착손실 평가 결과

실린더 내면의 흡착손실 평가 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 기준 실린더인 mother 실린더와 daughter 실린더의 GC/FID의 분석 응답 값의 비로 표현하였다. 분석 반복성 표준 불확도(k=1)는 $u(x_{analytical\ repeatability}) = \sqrt{u^2(x_{Samp\ Sens}) + u^2(x_{Ref\ Sens}) + u^2(x_{Drift})}$ 로 계산이 되었다. 여기서, $u^2(x_{Samp\ Sens})$ 는 Sample의 분석 반복성 불확도, $u^2(x_{Ref\ Sens})$ 는 Reference의 분석 반복성 불확도, $u^2(x_{Drift})$ 는 분석기의 드리프트 불확도를 나타낸다. 성분 중에서 Acrylonitrile을 제외한 17종이 불확도 범위 내에서 일치하는 것으로 보아 흡착손실이 없음을 확인하였다.

3.3. Acrylonitrile 농도 물분율 결과

Acrylonitrile 성분의 실린더 내부 표면으로부터의 흡착에 의한 물분율 보정은 Table 3에 나타냈으며, 물분율 값은 5.20 nmol mol⁻¹에서 5.12 nmol mol⁻¹로 보정되었다. 보정된 물분율의 불확도는 0.14 nmol mol⁻¹로 계산되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 고순도 원료물질의 순도는 ISO 19229:2015에 따라 결정된 후 중량법(ISO 6142-1:2015)을 이용하여 특수 내면 처리된 알루미늄 실린더에 18종의 VOC 성분들을 최종적으로 5 nmol mol⁻¹ 수준의

표준가스를 제조하였다. 표준가스의 물분율과 불확도는 ISO 6142-1과 JCGM 100: 2008에 따라 주입된 가스 질량에 의하여 결정되었다. 단계별로 중량법 제조 일치성을 확인하였고 분배실험을 통해 알루미늄 실린더 내부 표면 흡착 손실량 산정을 하여 단기 안정성을 평가하였다. 그 결과 Acrylonitrile을 제외한 17종의 성분들이 불확도 범위 내에서 일치하는 것을 확인하였다. Acrylonitrile은 분배 실험을 한 두 실린더간의 GC/FID 응답 값 차이가 3.2%가 낮고 불확도 범위 내에서 일치하지 않았다. 이에 실린더 내부 표면 흡착 손실을 고려하여 물분율을 보정하고 불확도도 재평가하였다.

본 연구에서는 측정소급성 있는 18종의 5 nmol mol⁻¹ VOCs 1차 표준가스를 개발을 위한 실린더 내부표면 흡착손실 평가를 하였으며 HAPs 중 VOCs 18종 대기 농도 수준의 1차 표준가스 개발을 위한 토대를 마련하였다. 추후 연구를 통해 VOCs 18종 5 nmol mol⁻¹에 대한 장기안정성을 평가하여 1차 표준가스 개발을 완료할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 국가과학기술연구회에 [대기 중 유해휘발성 유기화합물 측정장비 개발(19301005)] 사업의 연구비 지원으로 수행된 연구 결과입니다.

참고문헌

1. World Health Organization(WHO), 2019, Ten threats to global health in 2019 <https://www.who.int/emergencies/ten-threats-to-global-health-in-2019>
2. World Health Organization(WHO), 2014, 7 million premature deaths annually linked to air pollution. WHO Media Centre [news release], 25 March 2014. Geneva, Switzerland: World Health Organization. 2014d Available: <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollu>

- tion/en/
3. Policy statement, 2004, Ambient air pollution: Health hazards to children <http://pediatrics.aappublications.org/content/114/6/1699>
 4. B. N. Tam and C. M Neumann, "A human health assessment of hazardous air pollutants in Portland", *Journal of Environmental Management*, **2004**, 73 (2004) 131-145.
 5. H. H. Suh, T. Bahadori, J. Vllarino, and J. D. spehler, "Criteria Air pollutants and Toxic Air Pollutants", *Environmental Health Perspectives*, **2000**, 108(4), 625-633.
 6. A. Khalade, M. S. Jaakkola, E. Pukkala, and J. J. Jaakkola, "Exposure to benzene at work and the risk of leukemia: a systematic review and meta-analysis", *Environmental Health*, **2010**, 9(1), 31.
 7. U. T Diez, M. KroeBner, M. Rehwagen, H. Richter, R. Wetzig, M. Schulz, G. Borte, P. Metzner, O. Krumbiegel, and Herbarth., "Effect of indoor painting and smoking on airway symptoms in atopy risk children in the first year of life results of the LARS-study", *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **2000**, 203, 23-28.
 8. C. E. Billionnet, , S. Gay, B. Kirchner, I. Leynaert, and A. Maesano, "Quantitative assessments of indoor air pollution and respiratory health in a population based sample of French dwellings", *Environmental Research*, **2011**, 111(3), 425-34.
 9. 김조천, "국내의 휘발성유기화합물(VOC) 현황 및 관리 기술", *한국대기환경학회지*, **2006**, 22(6), 743-757.
 10. 안정용, 김철수, 정보라, 옥 근, "폭죽의 연소에 의한 유해대기오염물질(HAPs)과 안전관리", *한국환경분석학회지*, **2006**, 9(3) 151-163.
 11. 강지환, 김용두, 김미언, 이진홍, 이상일, "유해대기오염 물질 중 14종의 휘발성유기화합물 1차 표준가스개발(1 $\mu\text{mol/mol}$ 수준)", *한국대기환경학회지*, **2018**, 34(2) 331-341.
 12. 환경부(Korea MOE) 2019 대기환경보전법, <http://www.law.go.kr/법령/대기환경보전법>.
 13. ISO 6142-1, International Organization for Standardization (ISO), 2015, Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures. http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=59631
 14. S. G Lee, M. E. Kim, S. H. Oh, and J. S. Kim, "Determination of physical adsorption loss of primary standard gas mixtures in cylinders using cylinder-to-cylinder division", *Metrologia*, **2017**, 54 L26.