

테들러백과 알루미늄-폴리에스터백에 보관된 저농도 아산화질소의 유실을 비교

이우찬[†] · 박성빈 · 고영환 · 현승민 · 윤균덕

한국산업기술시험원 환경기술본부

Comparison for Loss Rate of Low Concentration Nitrous Oxide in Tedlar Bag and Aluminium-Polyester Bag

Lee, Woo Chan[†], Park, Sung Bin, Ko, Young Hwan, Hyun, Seung Min and Yoon, Kyoonduk

Environmental Technology Division, Korea Testing Laboratory, Korea

ABSTRACT

The emission quantity of nitrous oxide is second largest among non-CO₂ greenhouse gas in Korea. In this study, we investigated loss rate of nitrous oxide which was filled in PVF and Al-PE bag as time goes on. Concentrations of tested samples were about 25 ppmv, 50 ppmv, 75 ppmv prepared by standard reference gas. In case of all experiments, loss rate of PVF bag was higher than Al-PE bag. After 18 days, loss rate of PVF bag was from 29.7% to 38.6% while Al-PE bag was from 21.7% to 23.7%. Especially the differential grew bigger when initial concentration of N₂O in PVF bag was lower. And we also studied the effect of cock opening/closing procedures on loss rate. Prepared samples in experimental group were analyzed several times for 20 days and samples in control group were analysed only 1 time after 20 days. The experimental results showed that cock opening/closing procedures appeared to have little impact on loss rate.

Key words: Nitrous Oxide (N₂O), GC-ECD, Tedlar Bag, Aluminium Polyester Bag

1. 서 론

2016년 현재 발간된 가장 최근의 국가 온실가스 인벤토리 보고서인 2015년 발행 보고서에 따르면 우리나라의 온실가스 총 배출량은 694.5백만톤CO₂eq.이며, 1990년도 배출량 대비 137.6%가 증가하였고, 2012년 배출량 대비 1.5%가 증가하였다(GIR, 2015). 이중 아산화질소(Nitrous oxide; N₂O)의 배출량은 13.9백만톤CO₂eq.로 전체 배출량의 2.0%를 차지하며, 이는 이산화탄소를 제외한 Non-CO₂ 온실가스 중 두 번째로 많은 양에 해당된다. N₂O의 주요 발생원은 가축분뇨의 처리, 농경지 토양, 에너지연소, 폐기물 소각처리 등이다. 이중 연소나 소각 등 산화반응에 의한 부산물로 발생하는 N₂O의 배출량을 정확하게 산정하기 위해서는 배출원에서 온실가스 시료를 채취하여 그 농도를 측정, 분석해야 한다(Jeong *et al.*, 2006). 이렇게 얻어지는 측정결과에 대한 신뢰성을 확보하기 위해서 여러 단계

에서의 정도관리가 이루어짐에도 불구하고, 동일 시료에 대한 측정결과에 차이가 나타나는 경우가 발생한다(Lee *et al.*, 2006). 정도관리의 과정은 분석에 대한 계획, 분석과정의 관리, 분석 결과의 객관적 평가, 측정기기 및 표준물질에 대한 관리 등을 포괄적으로 포함할 수 있어야 한다(Park and Kim, 2008). 이러한 단계적 측정과정 중 시료의 채취방식에 대한 선택은 분석오차의 생성에 가장 크게 기여하는 단계이다(Tolnai *et al.*, 2000).

현재 N₂O를 측정하는 방법은 크게 현장에서 직접 실시간으로 분석하는 방식과 시료를 채취하여 실험실 등에서 분석하는 방식으로 나눌 수 있다. 실시간 분석은 비분산 적외선 분광 분석법(Non-dispersive Infrared; NDIR), 퓨리에 변환 적외선 분광분석법(Furier-Transform Infrared; FT-IR), 적외선 레이저 분광 분석법(Quantum Cascade Laser Infrared; QCL-IR), 시중극자 질량분석(Quadrupole Mass Spectrometer) 등이 대표

[†] Corresponding author: woochan@ktl.re.kr

Received November 7, 2016 / Revised February 6, 2017 / Accepted March 6, 2017

적이며, 시료를 채취하는 방법에는 테플러백 등 공기주머니에 시료를 채취하여 가스크로마토그래피 등으로 분석하는 방법이 대표적이다.

현재 시판되고 있는 공기주머니는 대부분 비활성, 내열성, 비접착성, 내화학성, 내부식성 등의 특성이 우수한 소재를 사용하여 시료의 채취 후 이를 분석하기까지의 보관 및 운반 단계에서의 오차요인을 최소화하고자 한다. 주로 사용되는 소재는 PVF(Polyvinyl Fluoride), PTFE(Polytetrafluoroethylene), PE (Polyester) 등이 있으며, PE로 만들어진 공기주머니의 경우 외부에 알루미늄 코팅처리를 하여 사용되는 것이 일반적이다. 소재의 목적은 시료의 채취와 운반, 분석 과정에서의 오차발생을 최소화하는 것으로 동일하지만, 수많은 분석대상 성분의 물리화학적 특성은 매우 다양하기 때문에 성분에 따른 오차발생 특성 등은 차이가 생길 수밖에 없다. 이러한 특성들을 파악하기 위한 연구는 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)을 중심으로 유실율 등에 대해 활발히 진행되었지만(Kim *et al.*, 2005a; Oh, 2004; Bong *et al.*, 2002; Jeon and Heo, 1999; Yan *et al.*, 1996), 온실가스의 경우 대부분 안정된 물질로만 인식하고 있어 상대적으로 유실율 등 오차발생에 대한 연구는 미비한 실정이다(Jeong *et al.*, 2006). 본 연구에서는 가스시료의 채취 시 가장 일반적으로 사용되는 PVF 재질의 공기주머니(이하 PVF 백)와 알루미늄으로 코팅된 PE 재질의 공기주머니(이하 Al-PE 백)에 6대 온실가스 중 하나인 N₂O를 연소시설 배출농도와 유사한 수준으로 보관하며, 시료 보관시간에 따른 유실율을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 분석용 표준가스 시료의 준비

다양한 N₂O 배출원들 가운데 발전소, 소각시설, 산업용 보일러 등 연소시설에서 배출되는 N₂O는 과잉으로 공급되는 공기에 포함된 질소의 산화반응에 의해 NO, NO₂ 등 질소산화물과 함께 직접 생성되거나, 생성된 질소산화물의 저감을 위한 선택적 무촉매 환원공정(Selective Non-Catalytic Reduction; SNCR) 또는 선택적 촉매 환원공정(Selective Catalytic Reduction; SCR)의 반응부산물로서 질소산화물의 환원이 완전히 일어나지 않을 때 일부 생성된다. 이렇게 생성되어 배출되는 N₂O의 배출농도는 대부분 수십~수백 ppmv 수준으로 알려져 있기 때문에 실험의 대상이 되는 농도를 100 ppmv 이하 수준으로 설정하였고, 1차 표준가스(Standard Reference Material; SRM)를 고순도의 질소로 희석하여 2차 표준가스를

만들 경우, 희석 과정에서의 오차발생을 배제하기 위해 3개 농도의 1차 표준가스를 실험용 시료로 사용하였다. 실험에 사용된 표준가스에 대한 정보를 Table 1에 나타내었다.

2.2 N₂O 시료의 유실을 실험방법

공기주머니 재질별로 100 ppmv 이하의 저농도 N₂O 시료 유실율을 비교평가하기 위해 준비된 3개의 표준가스를 각각 3 L 용량의 PVF 백과 Al-PE 백에 가득 채운 후 24시간 간격으로 18일간 분석하였고, 당일 분석이 완료된 6개의 시료는 모두 외부온도 및 습도가 일정하게 유지되는 실험실에서 동일한 조건으로 보관하였다. 시료의 분석은 연속해서 3회 반복 분석하여 그 평균값으로 농도를 산정하였으며, 3회 분석결과 중 평균값에서 크게 벗어나는 결과는 제외하고, 농도를 산정하였다. 공기주머니의 시료를 분석할 때에는 입구에 있는 콕(Cock)을 열고 닫는 작업이 반복해서 이루어지게 되는데, 이러한 작업과정에서 시료가 손실된다면 이는 시료의 보관이나 공기주머니 재질에 따른 차이로 볼 수 없기 때문에 별도로 Al-PE 백에 각 농도별 표준가스를 2개씩 채운 후 하나는 앞서 설명한 방법과 마찬가지로 20일간 24시간마다 반복해서 분석(콕을 열고 닫는 작업이 포함되는 일련의 과정)을 하고, 나머지 시료는 어떠한 조작도 하지 않은 상태로 20일이 지난 후에 분석을 하여 그 결과를 비교하였다. 또한, N₂O 분석에 사용된 GC-ECD의 감도변화에 따른 오차요인을 배제하기 위해 매일 검출기로 운반기체만이 통과될 때의 베이스라인 전압을 확인하여 변화가 있을 경우에는 검량선을 새로 작성하여 농도분석결과를 보정하였고, 1일 분석대상 시료인 6개 시료의 반복 분석을 진행하는 동안의 감도변화를 확인하여 데이터의 신뢰도를 확보하기 위해 분석시작 전과 분석종료 후 SRM 1 시료를 별도로 분석하고, 이때의 결과값을 비교하여 분석기의 감도가 일정하게 유지됨을 확인하였다. Table 2에 유실율 실험 조건을 요약하여 나타내었다.

2.3 N₂O 표준가스 시료의 분석방법

Table 1. Specification of standard reference materials

	Concentration of N ₂ O	Unit	Manufacturer
SRM 1	25.6		
SRM 2	50.3	ppmv	Rigas, Korea
SRM 3	75.9		

Table 2. Experimental conditions for evaluating loss rate of N₂O in PVF/Al-PE bag

Concentration of N ₂ O SRM (ppmv)	Test 1		Test 2		Test 3
	PVF	Al-PE	Al-PE	Al-PE	-
25.6	3 times, every 24 hr, 18 days		1 time, several days, 20 days	1 time, after 20 day	1 time, everyday, before and after analysis
50.3					-
75.9					-

유실을 비교분석을 위한 표준가스 시료의 분석은 가스크로마토그래피-전자포획검출기(Gas chromatography electron capture detector; GC-ECD)를 이용하였다. 분석에 사용된 컬럼은 HayeSep Q80/100(Packed column)을 사용하였고, 시료주입량은 1 mL, 운반기체는 고순도 질소(99.999%)를 사용하였으며, 오븐온도는 50°C 등온모드로 분석하였다. Table 3에 자세한 분석조건을 나타내었다. 실험조건에 따른 N₂O의 검정곡선은 분석대상 시료의 농도범위(약 25~75 ppmv)를 포함하도록 5점 검정을 실시하였으며, 별도로 N₂O 농도가 10.2 ppmv 및

99.8 ppmv인 표준가스를 준비하여 검정하였다. 5점 검정에 대한 검정곡선은 Fig. 1에 나타내었으며, 검정결과 상관계수(R²)는 1에 근접하여 우수한 직선성을 나타내는 것으로 확인되었다.

또한 각 표준가스에 대한 GC-ECD 분석의 재현성과 분석기기의 정도관리(Quality Assurance/Quality Control; QA/QC)를 위해 5개 농도 표준가스를 각각 7회씩 분석하여 분석결과를 통해 기기의 정밀도(Precision)와 정확도(Accuracy), 검출한계 등을 평가하였다. 기기의 정밀도는 각 농도별 피크면적의 상대표준편차(Relative Standard Deviation; %RSD)로서 평가하였고, 정확도는 기준농도와와의 차이로서, 기준 주입량에 대한 방법검출한계(Method Detection Limit; MDL) 및 정량한계(Limit of Quantification; LOQ)는 기준농도에 대한 분석결과와의 표준편차(Standard Deviation; SD)로부터 산정하였다.

Table 3. Operation conditions of GC/ECD for N₂O analysis

Instrument specification	Maker	Bruker corporation
	Model	450-GC
Injection system	Injector type	Stream selector + sample loop
	Sample loop size	1 mL
Detector	Detector type	ECD
	Detector temperature	250°C
Column	HayeSep Q 80/100	
Oven temperature	50°C (Isothermal mode)	
Carrier gas	Nitrogen (N ₂)	
	Purity	99.999% (N5)
	Flow rate	30 mL/min
Make up gas	Nitrogen (N ₂)	
	Purity	99.999% (N5)
	Flow rate	10 mL/min
Valve purging time	0.5 min	

3. 실험결과 및 고찰

3.1 GC-ECD 재현성 평가 및 정도관리

3.1.1 정밀도

정밀도는 실제 참값과 반복 시험결과의 일치도, 즉 재현성을 의미하는 값이다. 본 연구에 사용한 GC-ECD의 정밀도를 평가하기 위해 실험방법에서 언급한 바와 같이 서로 다른 농도의 5개 표준시료에 대한 반복분석을 통해 피크의 면적에 대한 %RSD를 산정하였다. 분석결과, 모든 농도의 표준시료에 대해 %RSD는 1% 이하로 양호한 결과를 보이는 것으로 확인되었다. Table 4에 분석기기의 정밀도 평가를 위한 실험결과를 나타내었다.

3.1.2 정확도

정확도는 시험 또는 분석한 결과가 얼마나 참값에 근접하는가를 나타내는 척도이다. 실험에 사용된 GC-ECD의 정확도는 각 농도별 표준시료의 분석값과 기준농도(표준시료의 농

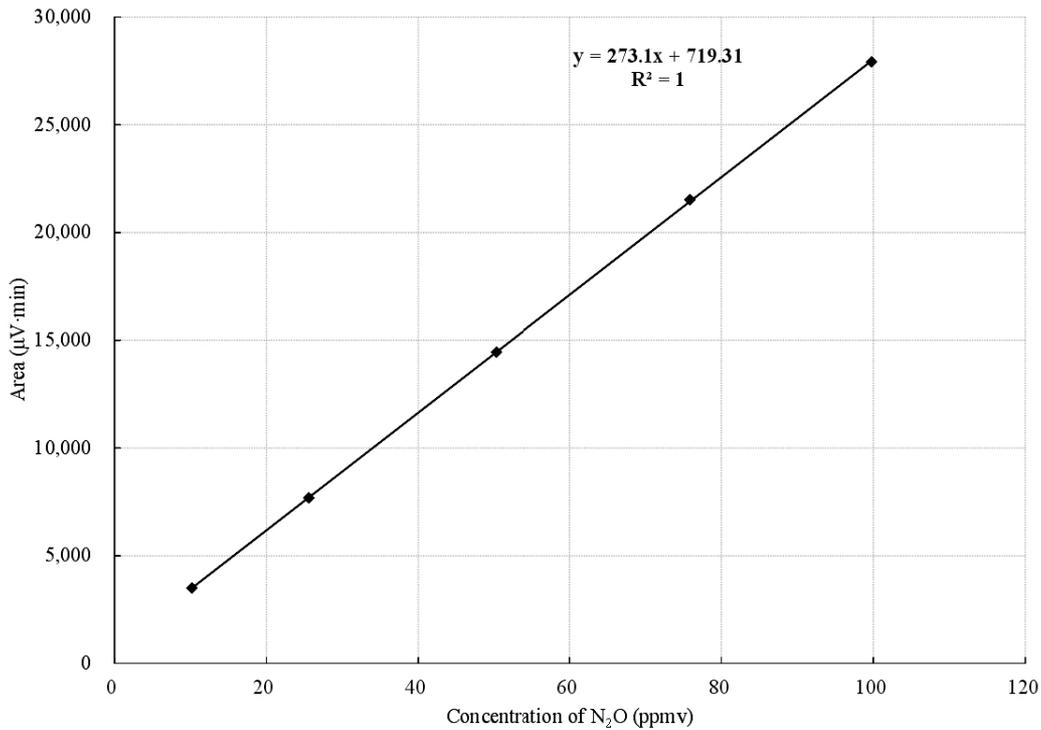


Fig. 1. Calibration curve of N₂O SRM by linear fitting.

Table 4. Precision of GC-ECD for N₂O analysis

Concentration of SRM (ppmv)	Peak area (µV · min)							Avg.	SD.	% RSD
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7			
10.2	3,504.3	3,480.1	3,493.3	3,470.3	3,456.3	3,456.7	3,441.1	3,471.7	22.362	0.644
25.6	7,692.3	7,682.5	7,649.0	7,649.1	7,645.3	7,590.1	7,571.5	7,640.0	44.564	0.583
50.3	14,447.2	14,410.2	14,352.3	14,304.4	14,283.2	14,202.5	14,186.0	14,312.3	98.573	0.689
75.9	21,525.9	21,531.2	21,403.5	21,241.2	21,236.6	21,186.7	21,085.5	21,315.8	173.096	0.812
99.8	27,924.6	27,842.6	27,828.1	27,567.9	27,572.8	27,349.4	27,260.3	27,620.8	255.989	0.927

도) 사이의 차이를 표현한 상대오차(Relative error, RE)를 평균하여 산정하였다. 정확도에 대한 평가결과, 기준농도와와의 차이는 0.86~1.3%로 양호한 결과를 보이는 것으로 확인되었다. Table 5에 정확도 평가를 위한 실험결과를 나타내었다.

3.1.3 방법검출한계 및 정량한계

방법검출한계는 어떠한 매질 종류에 측정항목이 포함된 시료를 시험방법에 의해 시험, 검사한 결과가 99% 신뢰 수준에서 0보다 분명히 큰 최소 농도로 정의할 수 있으며, 이를 산출하는 방법은 미국환경보호청(Environment Protection Agency;

EPA)의 청정수법(Clean Water Act; CWA)에 따라 검출이 가능한 정도의 농도를 가진 최소 7개 시료를 분석하여 각 시료에 대한 표준편차와 자유도 n-1의 t 분포값 3.143(신뢰도 98%에서 자유도 6에 대한 값)을 곱하여 산출할 수 있다(국립환경과학원, 2011). 정량한계 역시 방법검출한계와 동일한 절차에 의해 산출이 가능하며, 반복측정 결과들의 표준편차의 10 배에 해당하는 값을 정량한계로 정의한다(국립환경과학원, 2011). 본 연구에서는 준비된 N₂O 표준시료 중 최저 농도인 10.2 ppmv 표준시료의 반복 측정결과로부터 방법검출한계 및 정량한계를 산출하였다.

Table 5. Accuracy of GC-ECD for N₂O analysis

Concentration of SRM (ppmv)	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7	Avg.	SD.	%RSD.	
10.2	Analytic result (ppmv)	10.20	10.11	10.16	10.07	10.02	10.02	9.97	10.08	0.082	0.812
	% RE	0.02	0.89	0.42	1.24	1.75	1.73	2.29	1.19	-	-
25.6	Analytic result (ppmv)	25.53	25.50	25.37	25.37	25.36	25.16	25.09	25.34	0.163	0.644
	% RE	0.26	0.40	0.88	0.88	0.94	1.72	1.99	1.01	-	-
50.3	Analytic result (ppmv)	50.27	50.13	49.92	49.74	49.67	49.37	49.31	49.77	0.361	0.725
	% RE	0.07	0.34	0.76	1.11	1.26	1.85	1.97	1.05	-	-
75.9	Analytic result (ppmv)	76.19	76.21	75.74	75.14	75.13	74.94	74.57	75.42	0.634	0.840
	% RE	0.38	0.40	0.21	1.00	1.02	1.26	1.75	0.86	-	-
99.8	Analytic result (ppmv)	99.62	99.32	99.26	98.31	98.33	97.51	97.18	98.50	0.937	0.952
	% RE	0.18	0.48	0.54	1.49	1.47	2.29	2.62	1.30	-	-

방법검출한계(MDL) =

$$\text{표준편차(SD)} \times 3.143 = 0.257 \text{ ppmv}$$

정량한계(LOQ) = 표준편차(SD) × 10 = 0.819 ppmv

3.2 저농도 N₂O 시료의 유실을 평가

3.2.1 PVF 백과 AI-PE 백에 보관된 N₂O 시료의 농도 변화

준비된 3종의 SRM을 각각 PVF 백과 AI-PE 백에 채워서 준비한 6개의 시료를 1일 간격으로 분석하여 얻어진 결과값과 기기의 감도 확인을 위해 당일 분석을 시작하기 전과 종료 후에 별도로 SRM 1을 분석하여 얻어진 결과값을 Table 6에 나타내었다. 유실을 평가를 위해 준비한 분석시료는 모두 연속으로 3회 반복 분석하여 그 평균값을 농도로 나타내었으며, 감도 확인을 위한 표준시료의 분석은 1회만 실시하였다.

실험결과 준비한 6개 시료 모두 시간이 흐름에 따라 분석 농도가 감소하는 경향을 나타내었으며, AI-PE 백에 비해 PVF 백의 농도 감소폭이 더 큰 것으로 나타났다. 특히, 두 종류의 백 모두 5일이 경과한 시점부터 농도 감소폭이 커지는 것으로 나타났다. Fig. 2부터 Fig. 4까지는 동일한 표준물질이 채워진 PVF 백과 AI-PE 백의 농도 분석 결과(3회 반복분석 평균값 및 표준오차막대)를 비교한 것이다.

Fig. 5부터 Fig. 7은 SRM 1~SRM 3의 실험결과로부터 시간의 흐름에 따른 PVF 백과 AI-PE 백의 시료 유실율을 비교하여 나타낸 것이다. 여기서 유실율은 준비된 표준시료의 최초 분석농도와 시간의 경과에 따른 분석농도의 차이를 백분

율로 나타낸 것으로 정의하였다.

Fig. 5부터 Fig. 7에서 알 수 있듯이, SRM 3 종류 모두 AI-PE 백에 비해 PVF 백에서의 시료 유실율이 더 높은 것으로 나타났으며, 특히 시간이 지날수록 그 차이는 더 커지는 것을 확인할 수 있다. AI-PE 백의 경우, 준비된 3종의 SRM에 대한 실험에서 18일 경과후의 유실율이 각각 23.7%, 21.7%, 22.2%로 큰 차이를 보이지 않지만, PVF 백의 경우 유실율은 SRM 1이 38.6%, SRM 2는 32.7%, SRM 3은 29.7%로 AI-PE 백에 비해 유실율이 전반적으로 높게 나타났으며, N₂O 농도에 따라서도 약간의 차이가 있는 것으로 나타났다. PVF 백으로 실험하여 나타난 결과는 원 시료의 N₂O 농도가 수십 ppm 수준으로 매우 낮은 수준이기 때문에 시료채취백의 종류 등 변수가 분석결과에 미치는 영향의 강도가 동일하다고 할 경우에 더 낮은 농도의 시료가 상대적으로 큰 영향을 받는 것처럼 보이는 현상 때문으로 볼 수 있다. 즉, 같은 양의 시료가 보관된 백이 동일한 양의 외부공기에 의해 희석된다고 가정할 때 농도가 낮은 시료일수록 유실율이 더 큰 것으로 산정될 수 있다는 의미이다. 반면에, 동일한 SRM으로 실험한 PVF 백과 AI-PE 백의 실험결과를 보면 분명히 차이가 있음을 확인할 수 있다. 특히 앞에서 정의한 유실율을 기준으로 볼 때, 준비된 시료 중 가장 낮은 농도의 CRM에 대한 실험에서는 PVF 백과 AI-PE 백간의 유실율의 차이가 약 15% 수준(18일 경과 시료 기준)으로 그만큼 시간의 경과에 따른 참값으로부터의 차이가 커지는 것을 의미한다. 본 연구와 유사한 방법으로 조창상 등(2011)의 CO₂의 유실율(1%, 5%, 20% 농도의 CO₂)에 대해 연구한 결과에 따르면 PVF 백에 비해 AI-PE 백의 유실

Table 6. Experimental results of N₂O analysis

(unit: ppmv)

	PVF bag			AI-PE bag			Sensitivity check	
	SRM 1	SRM 2	SRM 3	SRM 1	SRM 2	SRM 3	Before	After
+1 day	25.9	50.4	77.3	26.6	51.0	77.2	25.1	26.3
+2 days	25.4	49.9	75.9	26.3	50.7	77.0	26.9	26.1
+3 days	24.9	49.0	75.0	26.1	50.2	76.0	25.6	26.1
+4 days	24.9	49.2	75.1	26.1	50.7	76.5	25.8	26.5
+5 days	23.6	46.6	71.2	24.9	48.2	72.6	25.3	25.2
+6 days	22.3	44.4	68.0	23.9	46.3	69.8	24.4	24.7
+7 days	22.2	44.6	68.1	24.1	46.5	70.2	25.9	24.8
+8 days	21.5	42.8	65.8	23.6	45.7	69.4	24.8	24.4
+9 days	20.9	41.8	63.9	22.9	44.3	66.5	24.5	24.2
+10 days	19.8	40.7	63.3	22.7	44.6	67.2	25.3	25.3
+11 days	19.5	40.0	62.3	22.4	44.1	66.2	25.6	25.2
+12 days	19.0	39.2	61.7	22.5	44.3	66.7	26.3	25.8
+13 days	18.5	38.3	60.3	22.0	43.4	65.2	25.8	25.7
+14 days	18.1	37.7	60.0	22.1	43.3	65.7	25.9	26.6
+15 days	17.9	37.4	59.3	21.7	42.8	64.7	25.6	26.0
+16 days	18.1	37.9	59.5	22.3	43.9	66.7	26.5	27.4
+17 days	17.7	36.8	59.0	21.9	43.0	65.4	26.7	26.0
+18 days	15.9	33.9	54.3	20.3	39.9	60.1	25.1	25.6

율이 더 큰 것으로 보고되었는데, 이는 본 연구를 통해 확인된 25~75 ppmv 수준의 N₂O 시료에 대한 결과와는 상반되는 결과이다. PVF 백과 AI-PE 백에 보관된 N₂O의 유실율은 시료 보관 후 약 3~4일 정도는 큰 차이를 보이지 않지만, 이후에는 PVF 백에서의 유실율이 조금씩 더 커지는 경향을 보이는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 통해 시료채취백을 이용한 가스분석에 있어서 유실율을 최소화하고자 하는 경우에는 분석하고자 하는 물질의 종류나 농도범위, 시료의 운반이나 보관조건 등을 충분히 고려하여 적절한 시료채취방법을 선택하는 것이 중요할 것으로 판단된다.

3.2.2 시료채취백의 콕(cock) 조작에 따른 N₂O 시료의 농도 변화

앞에서 나타난 PVF 백과 AI-PE 백의 비교실험 결과는 모두 최초로 준비된 시료를 18일간 매 24시간마다 분석하는 과정을 반복하여 얻어진 것이다. 이를 통해 시간이 흐름에 따라

시료채취백에 보관된 시료의 농도는 감소한다는 사실은 확인할 수 있으나, 이것이 보관된 상태에서 유실된 것인지 혹은 다른 어떤 영향에 의한 것인지는 단정 지을 수 없다. PVF 백이든 AI-PE 백이든 모두 시료를 채취할 때에만 열고 보관할 때에는 닫을 수 있도록 콕이 달려있기 때문에 하루에 3번씩, 18일간 50회 이상 콕을 열고 닫는 과정에서 기체시료의 특성상 유실될 가능성이 있기 때문이다. 따라서 앞서 나타난 결과들이 실제로 시료의 유실 또는 외부공기에 의한 희석 등에 의한 영향인지, 단순히 콕을 반복해서 여닫는 과정에서 발생한 손실인지를 확인하기 위해 3가지 SRM을 각각 2개의 AI-PE 백에 채워서 이중 하나는 20일이 경과하는 동안 수시로 콕을 여닫는 과정이 반복되도록 분석을 실시하고, 나머지는 아무것도 하지 않고 20일간 동일 조건에서 보관만 한 후에 20일이 되는 시점에 1회만 분석하여 그 결과를 비교하였다.

Table 7에 나타난 실험결과에서 알 수 있듯이, 20일간 콕을 여닫는 과정을 반복한 시료와 콕을 조작하지 않고 보관만 한

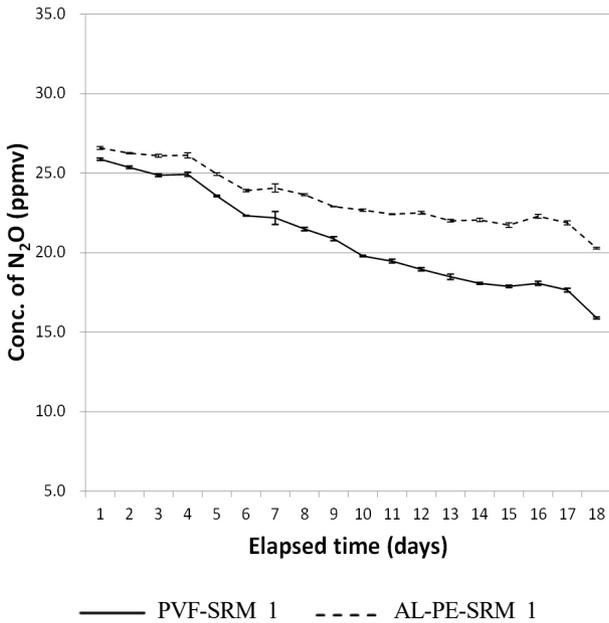


Fig. 2. Comparisons of PVF and Al-PE bag by SRM 1 analysis.

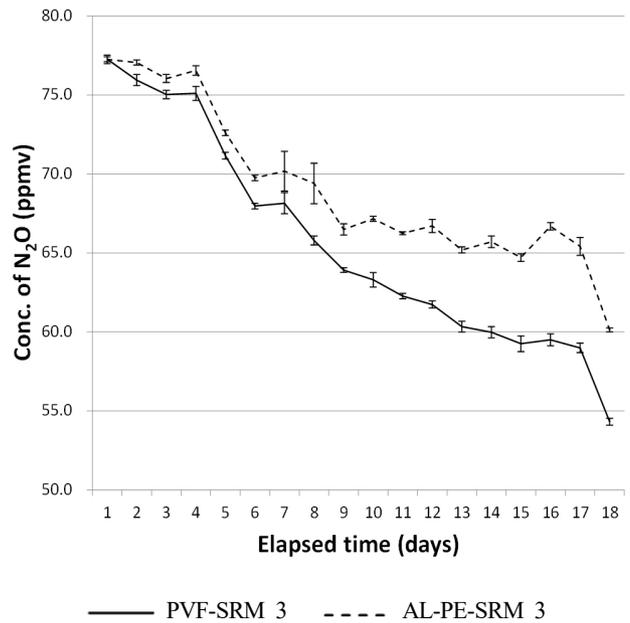


Fig. 4. Comparisons of PVF and Al-PE bag by SRM 3 analysis.

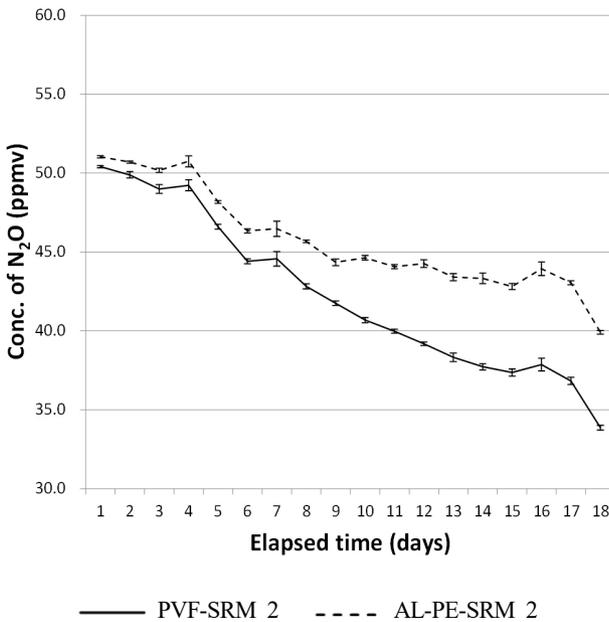


Fig. 3. Comparisons of PVF and Al-PE bag by SRM 2 analysis.

시료를 분석한 결과, 1~2 ppmv 정도의 농도차이는 보였으나, 분석결과에는 거의 유사한 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 콧을 열고 닫는 과정을 포함하여 가스시료의 분석을 위한 일

련의 조작과정에서 각 단계가 완전히 밀폐될 수 있도록 다룬다면 손실되거나 유실되는 시료의 양은 무시할만한 양인 것을 의미한다.

4. 결 론

소각시설이나 발전시설 등 연소시설의 연소 반응 부산물 또는 질소산화물 저감을 위한 환원반응 부산물로 발생하여 대기 중으로 배출되는 N₂O는 탄소로부터 기인하는 CO₂와 달리 공기 중의 질소로부터 기인하는 경우가 대부분이며, 이론적으로 배출량을 산정하는데 한계가 있기 때문에 실측을 통해 배출량을 산정하거나, 배출계수를 개발하여 이를 적용하는 경우가 많다. 본 연구에서는 이러한 실측에 의한 방법 중 시료를 채취하여 실험실에서 분석할 경우, 발생할 수 있는 오차에 대한 고찰의 관점에서 PVF 백과 Al-PE 백에 보관된 N₂O 시료의 유실율에 대해 평가하였다. 100 ppmv 미만의 N₂O 시료를 가스포집백에 채워서 일별로 분석한 결과, 18일 경과 후 PVF 백의 유실율은 농도별로 29.7~38.6% 정도인 반면에, Al-PE 백의 유실율은 21.7~23.7% 수준으로 더 양호한 결과를 나타냈다. 특히, Al-PE 백의 유실율은 시료의 농도수준에 큰 영향을 받지 않았지만, PVF 백의 경우 저농도 시료의 유실율이 상대적으로 더 큰 것으로 확인되었다. 이는 일정 농도수

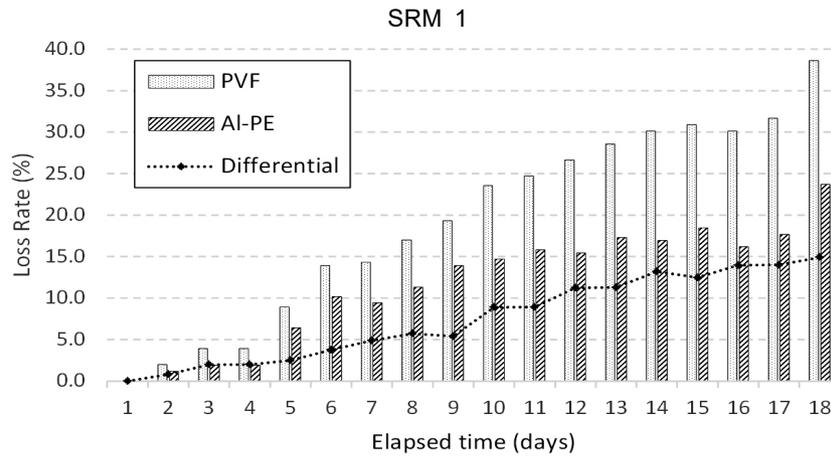


Fig. 5. Comparisons of loss rate between PVF and AI-PE bag by SRM 1.

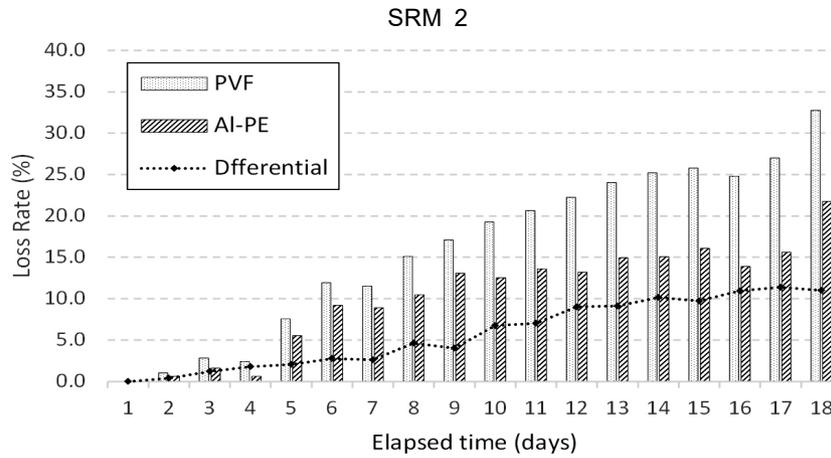


Fig. 6. Comparisons of loss rate between PVF and AI-PE bag by SRM 2.

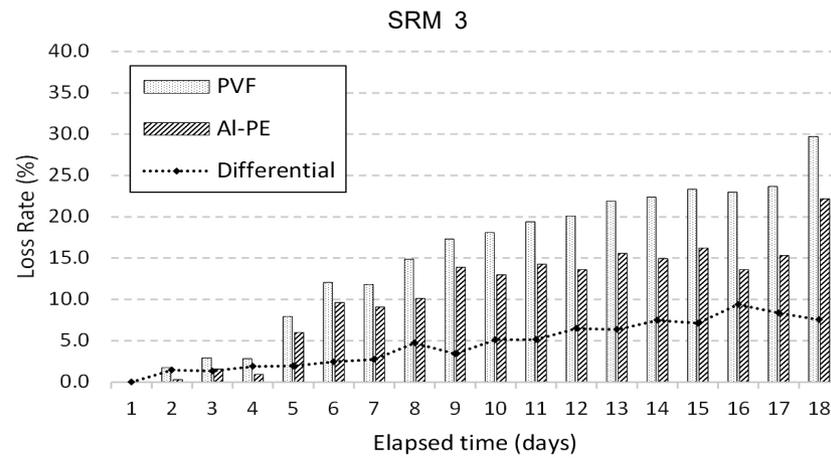


Fig. 7. Comparisons of loss rate between PVF and AI-PE bag by SRM 3.

Table 7. Effect of opening/closing cock for gas analysis

	SRM 1	SRM 2	SRM 3	Used sampling bag	Unit
+1 day	25.95	49.95	75.53		
+2 days	25.49	48.74	73.24		
+5 days	23.26	44.16	67.69		
+6 days	23.01	43.07	64.41		
+9 days	22.30	41.20	63.41	Al-PE bag only	ppmv
+14 days	20.61	37.58	58.61		
+19 days	17.91	31.84	50.84		
+20 days	19.03	33.52	54.03		
+20 days (Control group)	19.18	35.63	52.36		

준 이하의 N_2O 를 포집하여 분석하고자 할 때에 시료채취백의 선정에 주의를 기울여야 함을 의미하며, 시료의 보관일수가 일정 기간을 초과할 경우 유실율은 더욱 커진다는 점을 고려해서 분석해야 할 것이다.

한편, 분석결과에 대한 신뢰도를 높이기 위한 반복측정 과정에서의 시료채취백 조작은 유실율과 직접적인 연관성은 크지 않은 것이 실험을 통해 확인되었으므로 정확한 분석결과를 얻고, 적절한 통계처리를 위해서는 일정회수 이상의 반복 분석을 하는 것이 적절할 것으로 판단된다.

하지만 이렇게 얻어진 최종 결론들은 실제로 다양한 성분의 기체들이 혼합된 상태가 아니라, 분석하고자 하는 성분 즉, N_2O 와 N_2 만이 존재하는 표준기체를 대상으로 실험한 결과들이기 때문에 향후에는 수분이나 산성기체 등 실제로 연소반응에 의해 생성되는 다양한 기체성분들이 존재하는 상태에서의 연구가 추가로 필요할 것이다.

사 사

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업: Non- CO_2 온실가스저감기술개발사업단(2013 001690009)에서 지원받았으며 연구비 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

- Bong CK, Kim DS, Kim YD, Kim KR. 2002. An evaluation of the durability of volatile organic compounds for different sampling methods(in Korean with English abstract). J of Center for Environmental Studies 11:33-41.
- Jeong JH, Lim HS, Kim KH, Bae WS, Jeon EC. 2006. Some insights into the basic QA/QC for the greenhouse gas analysis: Methane and carbon dioxide(in Korean with English abstract). J KOSAE 22(5):712-718.
- Kim KH, Choi YJ, Ahn JW. 2005. Reduced sulfur gas loss in the bag sampling procedure - Comparison by calibration slope values(in Korean with English abstract). Analytical Science & Technology 18(4):338-343.
- Lee MD, Lee SU, Lim YJ, Kim YM, Kim SY, Moon KJ, Han JS, Chung IR. 2006. Study on improvement in reliability of analysis for VOCs and aldehydes(in Korean with English abstract). J KOSAE 22(4):468-476.
- NIER. 2011. Environmental testing and inspection QA/QC handbook. 2nd edition. pp 22-24.
- Oh SW. 2004. Aerosol losses in a 100L tedlar bag. J KOSAE 20(2):61-68.
- Park SY, Kim KH. 2008. The relationship between different sampling approaches on the analysis of aromatic VOC in air: The tube vs. bag method(in Korean with English abstract). J of the Korean Society for Environmental Analysis 11(1):12-21.
- Jeon SJ, Heo GS. 1999. Measurement of volatile organic sulfur compounds in ambient air by canister and tedlar bag sampling method(in Korean with English abstract). J KOSAE 15(4):417-428.
- Yan W, Tyler SR, Alan PJ, Richard SJ. 1996. Use of tedlar bags in VOC testing and storage. Environmental Science & Technology 30(10):3115-3117.