

알데하이드 악취물질의 인증표준물질 개발

김용두 · 우진춘 · 배현길 · 김병문 · 이병길 · 허귀석*

한국표준과학연구원, 삶의질표준부
(2007. 10. 1. 접수. 2008. 1. 22. 승인)

Development of certified reference materials for odorous aldehyde

Young-Doo Kim, Jin-Chun Woo, Hyun-Kil Bae, Byoung-Moon Kim,
Byung Gil Lee and Gwi Suk Heo*

Division of Chemical Metrology for Quality Life, Korea Research Institute of Standards
and Science(KRIS), Daejeon, Korea

(Received October 1, 2007; Accepted January 22, 2008)

요 약: 많은 악취물질 중에 알데하이드는 인간의 호흡기 자극을 유발할 뿐만 아니라 인간의 건강에 상당히 안좋은 영향을 미친다. 알데하이드류의 악취물질은 일반 대기오염물질과 달리 ppt 수준의 매우 극미량에서 악취를 발생하는 성분이 많아 매우 극미량의 측정기술의 필요하다. 또한 대부분 반응성이 크고 안정성이 낮아 표준가스 제조 및 분석이 매우 어려워 정확한 측정이 어렵다. 10 $\mu\text{mol/mol}$ 수준의 농도로 제조된 4성분 알데하이드 CRM(MK0731)은 ISO 6142에 의한 중량법으로 제조하였다. 10 $\mu\text{mol/mol}$ 알데하이드 표준가스 실린더를 반복 제조하여 각각 GC-FID로 제조의 균질성을 조사하였고, 개발된 알데하이드류 CRM 인증값의 상대 확장불확도는 2.11 % (95 %의 신뢰수준, $k=2$)로 조사되었다.

Abstract: Among the many odor materials, aldehyde has bad influences not only on human nose, but also on human health. Aldehyde has a strong odor at infinitesimal level, such as down to ppt concentration. Also aldehydes are highly reactive and have poor stability. Therefore, manufacture of standard gases, analysis of aldehydes are very difficult compare to other air pollution analysis. Aldehyde CRM containing 4 different aldehydes at 10 $\mu\text{mol/mol}$ (ppm) is developed by using gravimetry method according to ISO 6142 guide. The standard gases were reproduced again, and examined its reproducibility of preparation by GC-FID. The developed aldehyde CRM's certified value showed a relative expanded uncertainties of 2.11 % (95 % of confidence level, $k=2$).

Key words: Certification of gas CRM, aldehyde, measurement uncertainty, odor

1. 서 론

악취성분은 대부분 반응성이 크고 안정성이 낮아

제조 및 분석이 매우 어려워 정확한 측정이 어렵다. 그러므로 측정기술의 표준화와 측정관리가 이루어지지 않으면 신뢰성 있는 악취측정은 불가능하다.¹ 악취

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-5350 Fax : +82-(0)42-868-5344

E-mail : heo@kriss.re.kr

Table 1. Physical properties of aldehydes in odor regulation

Compounds	Molecular formula	Molecularweight (g)	Vapor pressure (20°C)	Density (g/mL)	B.P (°C)	M.P (°C)	Purity (%)
Propionaldehyde	C ₂ H ₅ CHO	58.08	4.99 psi	0.806	47.93	-80.05	97.0
<i>n</i> -Butylaldehyde	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	72.11	50 mmHg	0.800	75.7	-99	99.5
<i>n</i> -Valeraldehyde	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	86.13	10 mmHg	0.810	103	-92	97.0
<i>i</i> -Valeraldehyde	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	86.14	35 mmHg	0.803	90	-	99.0

물질의 경우 매우 극미량의 농도에서 악취를 유발하고 있으며, 반응성이 크고 안정성이 낮아 정확한 표준 가스를 제조하는데 어려움이 있어 현재 세계에서도 극미량의 알데하이드 제조에 대한 문헌이 널리 알려져 있지 않은 실정이다.

알데하이드 화합물은 제지, 접착제 등과 같은 제조공정이나 차량으로부터 직접 배출되며^{2,3} 대다수는 광화학 반응에 의한 부산물로 생성되어 1차 또는 2차 대기오염물로 존재하게 된다. 이들 화합물은 오존, peroxy acetyl nitrates(PANs), peroxy-carboxylic acids를 포함하는 산화물과 카르복실산 형성에 있어서의 기인자로 작용하며 자유 라디칼과 유기성 에어로졸의 배출원이기도 하다. Table 1은 본 연구에서의 목표성분인 4성분 알데하이드 화합물의 특성을 나타낸 것이다.

본 연구에서는 알데하이드 표준가스를 알루미늄 용기에 정확히 제조하여 알데하이드 표준가스에 대한 제조법을 확립하고 표준가스를 반복제조한 후 분석하여 제조에 대한 균질도를 확인하는 실험을 실시하였다. 그리고 제조과정의 불확도 평가는 ISO-GUM의 측정 불확도 표현 지침서에 따른 평가방법을 기초로 하여 실시하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 실험재료

μmol/mol 농도 수준의 알데하이드 CRM 제조에 사용된 실린더는 전해연마 및 특수내면 처리된 것으로 표면조도가 1.0 μm인 호주 Luxfur사의 알루미늄 실린더(6.5 L)를 사용하였으며, 흡착성 및 반응성 가스에 안정한 일본 Hammai사의 스테인레스 밸브를 장착하여 사용하였다. 그리고 실린더속의 수분을 제거하기 위하여 실린더 외벽을 heating tape으로 감싼 후 약 50~60°C로 가열하면서 터보 펌프(MPC052Z, ILMVAC GmbH)로 약 1×10⁻⁵ torr까지 진공 배기하여 사용하였다. 한편, 실린더 표면에 페인트칠을 한 실린더는 바탕가스를 100 기압으로 충전할 때 온도상승(실온에서

약 32°C로 상승)으로 인하여 실린더 표면의 수분 흡·탈착이 많으며, 실린더의 온도가 실온 상태로 돌아오는 시간이 오래 걸리는 것으로 나타났다. 또한 제조 중에 페인트의 벗겨지므로 인하여 무게 변화가 있을 수 있으므로 본 연구에서는 바탕가스 충전할 때 온도 변화가 작은(실온에서 약 24°C로 상승) 페인트칠을 하지 않은 알루미늄 실린더를 사용하였다. 또한 부드러운 솔을 사용하여 실린더 표면에서 떨어질 수 있는 것들은 사전에 제거하고 무게 측정 실험실에 24 시간이상 보관하여 동일한 환경조건을 유지한 후 사용하였다.

알데하이드 가스의 제조는 ISO 6142에 따른 증량법⁴을 이용하였으며, 시료의 무게를 정확하게 측정하기 위하여 고정밀 전자저울(D72458, Mettler-Toledo, 10 kg/1 mg)과 화학저울(AT201, Mettler-Toledo, 200 g/0.01 mg)을 사용하였다.

2.2. 원료시약의 순도 결정

알데하이드 CRM을 제조하기 위해 사용된 알데하이드 시약은 Aldrich에서 구입하여 순도를 확인하고 사용하였다. 알데하이드 CRM을 개발하기 위해서 사용한 알데하이드 고순도 시약의 순도 분석은 FID가 장착된 Agilent 6890A GC에서 수행하였으며, Rtx-PLOTQ column (30m×0.53 mm)을 사용하여 주입구 온도 200°C에서 split ratio를 50:1 (split injection)로 하고 manual로 약 0.5 μL의 알데하이드 원액을 주입하였다. GC의 oven 온도프로그램은 150°C→5°C/min→250°C (20 min)의 승온 조건을 사용하였으며 검출기 온도는 250°C 이었다. 시약의 구입처와 분자량, 밀도 및 순도는 Table 2와 같다.

2.3. 원료가스의 순도분석

μmol/mol 농도 수준의 알데하이드 CRM 제조에 사용된 바탕가스로는 99.9998 %의 순도를 갖는 고순도 질소(덕양가스)를 구입하여 순도를 검사한 후 사용하였다. 질소가스의 순도 분석은 precision gas mass spectrometer (MAT271, Finnigan), GC (HP6890, Agilent),

Table 2. Purity of pure aldehyde reagents

NO	Component	MW	Density (g/mL, 25 °C)	B.P. (°C)	M.P. (°C)	Aldrich catalog#	Aldrich lot#	Purity (%) at bottle	GC Purity (%)
1	Propionaldehyde	58.08	0.806	46~50	-81	53,812-4	01331KO	97.0	97.8
2	<i>n</i> -Butylaldehyde	72.11	0.800	75	-96	41,810-2	08415DS	99.5	99.9
3	<i>n</i> -Valeraldehyde	86.13	0.810	102~103	-92	110132	13410DB	97.0	98.4
4	<i>i</i> -Valeraldehyde	86.13	0.803	90	-	146455	08616AA	99.0	98.7

산소분석기(MK3/Y, OSAKA) 및 수분분석기(DP-30, Switzerland)를 이용하여 불순물을 분석 하였다.

2.4. 표준가스의 제조

목표 알데하이드 성분인 propionaldehyde, *n*-butyraldehyde, isovaleraldehyde, *n*-valeraldehyde 성분을 mininert 밸브가 달린 바이알에 중량법으로 혼합용액을 제조한 후 이 시험용 혼합시료를 gas-tight 실린지를 이용하여 미소액체 중량법으로 진공상태인 cylinder에 주입시켜 10 μ mol/mol 농도의 4성분 알데하이드 CRM을 제조하였다.

2.4.1. 혼합용액(Liquid mixture)의 제조

목표 알데하이드 성분인 propionaldehyde, *n*-butyraldehyde, isovaleraldehyde, *n*-valeraldehyde 성분은 실온에서 액체로 존재하므로 Table 3와 같이 각 액체 시약의 일정량을 중량법으로 측정하여 혼합용액을 만들었다.

propionaldehyde, *n*-butyraldehyde, isovaleraldehyde, *n*-valeraldehyde 4성분을 1 mL disposable syringe를 사용하여 해당되는 양만큼(약 0.2~0.4 mL) 취한 후, Mininert valve가 달린 4 mL 유리바이알에 하나씩 주입하여 매 주입 후 정밀저울에서 주입 전과 후의 무게를 달아 각 성분의 무게를 측정하였다. 상온에 바이알을 방치한 후 무게 변화를 측정한 결과 17시간 후 2.3 g의 전체 용액 무게에서 4 mg 이하의 무게 손실이 일어났다. 상온 방치에 의한 무게 변화는 무시할 수 있는 수준이었으나 휘발로 인한 손실을 방지하기

위하여 청색 실리카겔 제습제가 들어있는 유리병 데시케이터에 바이알을 넣고, 영하 4 °C의 냉장고에 보관하였다. 사용하기 전 냉장고에서 꺼내어 실온에 40 분 방치하여 실온과 같게 한 후 무게변화를 확인하였다. 냉장보관 전후인 24시간 경과 후의 무게는 3 mg의 손실이 있었으나 이는 전체 용액의 무게 2.3 g에 비하면 무시할 수 있는 수준이었다.

혼합용액의 제조과정에서의 정확도를 평가하기 위하여 3회 반복제조한 후 분석하였다

2.4.2. 10 μ mol/mol 농도의 4성분 알데하이드 CRM 제조

1×10^{-5} torr까지 진공 배기된 cylinder에 먼저 제조되었던 혼합용액을 화학저울(AT201, Mettler-Toledo)을 이용하여 실린지내 혼합용액의 무게를 측정하고 Fig. 1과 같이 미소 액체중량법으로 gas-tight syringe를 이

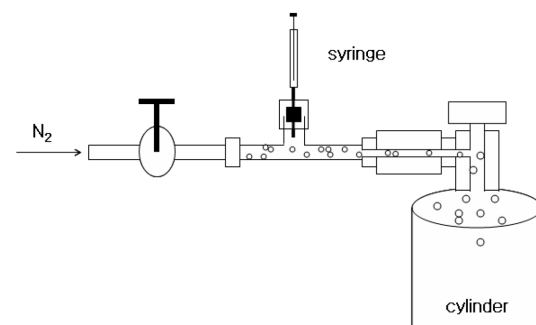


Fig. 1. Liquid injection system for preparation of aldehyde CRM (MK0731).

Table 3. Amount of aldehyde liquid mixture

NO.	Component	MW	Density (g/mL, 25 °C)	Purity (%) at bottle	GC Purity (%)	Actual amount (g) in liquid mixture
1	Propionaldehyde	58.08	0.806	97.0	97.8	0.009613
2	<i>n</i> -Butylaldehyde	72.11	0.800	99.5	99.9	0.010094
3	<i>n</i> -Valeraldehyde	86.13	0.810	97.0	98.4	0.016011
4	<i>i</i> -Valeraldehyde	86.13	0.803	97.0	98.7	0.015062

Table 4. The amount(g) of aldehyde liquid mixture injected to cylinder for preparation of the aldehyde CRM

Cylinder No.	MK0731(g)	ME6897(g)
Propionaldehyde	0.009613	0.009555
<i>n</i> -Butylaldehyde	0.010094	0.010007
<i>i</i> -Valeraldehyde	0.016011	0.015712
<i>n</i> -Valeraldehyde	0.015062	0.014845

용하여 일정량 주입하여 10 μmol/mol 수준의 4성분 알데하이드 CRM(MK0731)을 제조한다. Table 4와 같이 혼합용액의 양을 주입하고, 화학저울(AT201, Mettler-Toledo, 200 g/0.01 mg)에서 측정된 액체 시료 주입 전과 후의 syringe 질량 차이로 주입된 시료의 무게를 결정하였다.

2.5. 표준가스의 분석 및 불확도 평가

균질도를 측정하기 위해 위의 방법으로 약 1~10 μmol/mol 수준의 농도로 제조된 4성분 알데하이드 CRM(MK0731)를 불꽃이온화 검출기(FID)가 장착된 가스크로마토그래프(GC-FID, 모델 Agilent사 6890A, 미국)를 사용하였다. GC-FID에서 사용된 분리관은 CP-Sil-5CB (50 m×0.53 mm×5 μm)이고, 분석조건은 온도 100 °C의 6-port gas switching valve에 1 mL loop를 장착하고 운반기체(He)의 유속은 12.5 mL/min로 유지하였다. 주입구의 온도는 250 °C, GC oven의 온도 80 (15 min) 등온을 사용하였다. 시료 cylinder의 gas regulator는 compact regulator (Rotarex, 1-stage, SS diaphragm, SS body)를 사용하였으며 시료를 100 mL/min 유속으로 흘려주면서 분석을 수행하였다.

최종적으로, 표준가스의 확장불확도는 정량화된 요인별 불확도를 ISO-GUM⁵에 따라서 합성하여 95 %

Table 5. purity of nitrogen

Component	Concentration determined (μmol/mol)	Maximum Concentration (μmol/mol)	Standard Uncertainty (μmol/mol)	Analysis Method
H ₂	<0.05*	0.025	0.025	Precision Gas Mass Spectrometer
O ₂	0.35	0.35	0.035	Precision Gas Mass Spectrometer
CO	<0.1*	0.05	0.05	GC-FID-Ni/catalyst
CO ₂	<0.01*	0.005	0.005	GC-FID-Ni/catalyst
CH ₄	0.0013	0.0013	0.00065	GC-FID
Ar	<0.1*	0.05	0.029	Precision Gas Mass Spectrometer
H ₂ O	1.2	1.2	0.60	Precision dew point Hydrometer
Total Hydrocarbon	0.33	0.33	0.17	concentrator-GC-FID
N ₂		99.9998 % mol/mol	0.00006 % mol/mol	

*Detection limit

신뢰수준으로 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료가스의 순도 평가

바탕가스로 사용하는 원료가스인 질소 중에 H₂, O₂, Ar, CO, CO₂, CH₄, 탄화수소, 수분이 주요 불순물로 예상되었다. 이들을 각각 GC-FID, precision gas mass spectrometer, 산소분석기, 수분분석기를 사용하여 분석하고, 가능한 최대 농도의 값 과 분석 하한의 값을 적용하여 불순물 농도를 결정한 다음, Table 5에 정리하였다. 최종적으로 질소의 순도를 99.9998 % mol/mol, 합성표준불확도를 0.00006 % mol/mol로 결정하였다. 또한 원료시약의 경우 시약내 불순물은 목표성분들의 농도 측정에 대해 영향을 줄 수 없는 양으로 분석되어 원료시약의 순도를 B형 불확도도로 결정하였다.

3.2. 혼합용액(Liquid mixture)의 제조 균질도

목표 알데하이드 성분인 propionaldehyde, *n*-butylaldehyde, isovaleraldehyde, *n*-valeraldehyde 성분의 각 액체 시약에서 일정량을 중량법으로 측정하여 혼합용액을 만들었다. 혼합용액의 제조과정에서의 불확도를 평가하기 위하여 3회 반복제조한 후 분석하여 혼합용액간의 제조 균질도를 측정한 결과 분석 불확도(0.3 %) 범위 내에서 일치하는 좋은 균질도(0.2%)를 보여 주었다.

3.3. 10 μmol/mol 농도의 4성분 알데하이드 CRM의 제조 균질도 평가 및 농도 검정

중량법으로 제조된 약 10 μmol/mol 농도의 4성분

Table 6. Homogeneity test results of 10 $\mu\text{mol/mol}$ aldehyde CRMs evaluated by GC-FID analysis

compound	MK0731 peak area	ME6897 peak area	RSD (%)	drift (%)
Propionaldehyde	5625	5692	0.9	1.0
<i>n</i> -Butyraldehyde	7186	7235	0.5	1.0
<i>i</i> -Valeraldehyde	11938	11840	0.6	1.0
<i>n</i> -Valeraldehyde	12563	12561	0.1	1.0

Table 7. GC-FID analytical precision in analysis of two 10 $\mu\text{mol/mol}$ aldehyde CRMs

Cylinder No	MK0731	ME6897	average(%)
Propionaldehyde	0.2	0.6	0.4
<i>n</i> -Butyraldehyde	0.3	0.3	0.3
<i>i</i> -Valeraldehyde	0.3	0.3	0.3
<i>n</i> -Valeraldehyde	0.3	0.2	0.3

알데하이드 표준가스의 균질도 평가를 정량적으로 확인하기 위하여 2병(MK0731, ME6897)의 표준가스 실린더를 같은 방법으로 제조하였고, GC-FID로 알데하이드의 농도를 분석하여 비교하였다.

중량법으로 제조된 실린더번호 MK0731, ME6897

표준가스의 제조 균질도 시험에서 4종 aldehyde 성분 에 대한 평균 분석 정밀도는 Table 7에서와 같이 0.4 % 내의 범위를 보였으며, Table 6에서와 같이 4성분 알데하이드 CRM을 제조한 2개의 실린더의 제조 균질도는 1.0 % 이내로 분석시스템의 drift가 1 %이하인 점을 감안해 볼 때 매우 균질하다고 볼 수 있다.

3.4. 10 $\mu\text{mol/mol}$ 농도의 4성분 aldehyde CRM의 불확도 평가

측정결과의 주요 불확도 요인⁶은 시료의 균질도가 가장 크게 기여하여 propionaldehyde의 경우 64 % 수준으로 나타났다. 그 다음으로 기여하는 것이 알데하이드 시약의 순도 불확도가 23.7 %로 나타났다. 다음으로는 혼합용액을 gas-tight 실린더로 주입할 때의 handling 불확도와 실린더 안에서 흡착에 의한 알데하이드의 손실에 대한 불확도 요인이 5.6 %로 나타났다. Table 8과 Fig. 2에 불확도 계산 프로그램인 GUM으로부터 산출한 주요 불확도 요인과 그 기여도를 propionaldehyde을 예로 들어 나타내었다.

확장불확도는 합성표준불확도에 t 분포에 근거한

Table 8. Major uncertainty factors for propionaldehyde CRM preparation

Quantity	Value	Standard uncertainty	Degrees of freedom	Sensitivity coefficient	Uncertainty contribution ($\mu\text{mol/mol}$)	Index (%)
f_{homo}	1.00000	$3.40 \cdot 10^{-3}$	50	7.11	0.0242	64.4
W_1	$9.61300 \cdot 10^{-3}$	$1.67 \cdot 10^{-6} \text{ g}$	50	677	$1.13 \cdot 10^{-3}$	0.1
f_{imp1}	0.97000	$2.00 \cdot 10^{-3} \text{ g}$	50	7.33	0.0147	23.7
f_{cap}	1.00000	$1.00 \cdot 10^{-3}$	50	7.11	$7.11 \cdot 10^{-3}$	5.6
W	0.0 mg	0.0400 mg	50	0.0622	$2.49 \cdot 10^{-3}$	0.7
f_{ads}	1.00000	$1.00 \cdot 10^{-3}$	50	7.11	$7.11 \cdot 10^{-3}$	5.6
W_{injmix}	0.11445400	$42.3 \cdot 10^{-9}$	50	62.2	$2.63 \cdot 10^{-6}$	0.0
W_{Ndil}	632.6635833	$20.5 \cdot 10^{-6}$	50	-0.0112	$-2.31 \cdot 10^{-9}$	0.0
x_2	7.1083 $\mu\text{mol/mol}$	0.0301 $\mu\text{mol/mol}$	104			
Quantity	Definition					
f_{homo}	uncertainty related to homogeneity of std gas					
f_{imp1}	impurity factor in component propionaldehyde					
f_{cap}	factor related to syringe handling (weight change due to evap and handling)					
W	uncertainty related to chemical balance measurement					
f_{ads}	factor for adsorption loss of gas composition in 5 ppb std cylinder					
W_{injmix}	weight value measured of injection gas to cylinder					
W_{Ndil}	weight value measured of component propionaldehyde					

Result : Quantity: x_2

Value: 7.108 $\mu\text{mol/mol}$

Expanded uncertainty: $\pm 0.060 \mu\text{mol/mol}$

Coverage factor: 2.0

Coverage probability: 95%

자유도와 신뢰수준에 따른 포함인자(coverage factor, k)를 곱하여 구한다.

$$U = k_{95} u(C) \quad (1)$$

포함인자를 구하기 위해서는 합성표준불확도 $u_c(y)$ 의 유효자유도(v_{eff})를 추정해야 하는데 이것은 합성표준불확도 $u_c(y)$ 가 측정량 Y 의 표준편차를 얼마나 잘 추정하는가를 나타내는 것이다.

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^n \frac{[c_i \cdot u(x_i)]^4}{v_i}} \quad (2)$$

전체 불확도를 산출한 결과, Table 9에 나타낸 것과 같이 각 $10 \mu\text{mol/mol}$ 4성분 알데하이드는 2.11 % 수준의 상대 확장 불확도를 갖는 측정결과를 얻을 수 있었다. 이로써 4성분 알데하이드 CRM의 균질도 확인과 불확도 평가를 수행하였다.

4. 결 론

본연구에서는 반응성이 크고 안정성이 낮아 측정에 많은 어려움을 겪고 있는 악취물질 중 4성분 알데하이드($10 \mu\text{mol/mol}$ 농도 수준) 표준가스를 가스 실린더에 중량법으로 제조하였다. 우선, 목표 알데하이드 성분인 propionaldehyde, *n*-butyraldehyde, *i*-valeraldehyde, *n*-valeraldehyde 성분의 액체 시약을 각 일정량을 취하여 혼합용액을 만든 후 미소액체중량법을 이용하여 $10 \mu\text{mol/mol}$ 농도 수준의 4종 알데하이드 CRM을 제조하였다. CRM은 4회 이상 CRM은 4회 이상 분석한 결과, 분석 정밀도 0.5 % 이하의 수준에서 0.5 % 이하의 균질도를 보였다. 제조된 표준가스의 불확도를 결정하기 위하여, 가스 및 혼합용액의 제조에 대한 불확도, 중량법의 불확도, 가스 제조 재현성 실험을 실시

하고 각각의 결과를 정량적으로 평가하였다. 그 중 주요 불확도 요인은 시료의 균질도가 가장 크게 기여하여 propionaldehyde의 경우 64 % 수준으로 나타났다. 그 다음으로 기여하는 것이 알데하이드 시약의 순도 불확도가 23.7 %로 나타났고, 혼합용액을 gas-tight 실린더로 주입할 때의 handling 불확도와 실린더 안에서 흡착에 의한 알데하이드의 손실에 대한 불확도 요인이 5.6 %로 나타났다. 알루미늄 실린더를 사용하고, 적절한 제조과정을 통하는 경우, 미량 $10 \mu\text{mol/mol}$ 농도 수준의 4성분 알데하이드 표준가스를 상대 확장불확도 2.11 % (95 % 신뢰수준, $K=2$) 수준 이내로 개발하였다. 이 CRM은 알데하이드 악취성분 측정에 대한 국가 표준으로 활용될 예정이며 이를 기준으로 알데하이드 악취 표준가스가 표준과학연구원 및 표준가스 제조회사에서 제조 보급될 것이다.

참고문헌

1. 한국표준과학연구원, 국가 인증표준물질 개발 및 보급체계 수립을 위한 연구, KRISS/IR--2003-081.
2. G. C. Morrison and W. W. Nazarof, *Environ. Sci. Tech.*, **36**, 2185-2192(2002).
3. Kelly, T. J., Smith, D. L. and Satola, J. *Environ. Sci. Tech.*, **33**, 81-88(1999).
4. ISO 6142, Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures-Gravimetric method ISO 1994.
5. "Guide to the expression of uncertainty in measurement," ISO, Geneva, Switzerland, 1993.
6. 한국표준과학연구원, 측정불확도 표현 지침, KRISS-99-070-SP.
7. 김용두, 우진춘, 배현길, 한국분석과학회지, **19**(6), 498-503(2006).