

Evaluation of confidence for measurement of VOCs in indoor air

Myoung Ock Kim¹, Young Lan Kim¹, Suk Young Hong¹, Gwi Suk Heo², Hyun Woo Lim¹,
Seoung hun Choe¹, Won Suk Lee¹, Jin Seok Han¹ and Kum hee Kim¹★

¹National Institute of Environment Research of Environment Research, Korea Reserach Institute of Standards and Science,

²Environmental Research Complex, Kyungseo-Dong, Seo-Ku, Incheon 404-708, Korea

(Received November 19, 2012; Revised January 28, 2013; Accepted April 29, 2013)

실내공기질 VOCs 측정의 신뢰도 평가를 위한 연구

김명옥¹ · 김영란¹ · 홍석영¹ · 허귀석² · 임현우¹ · 최성현¹ · 이원석¹ · 한진석¹ · 김금희¹★

¹국립환경과학원 환경기반연구부 환경측정분석센터, ²한국표준과학연구원

(2012. 11. 19. 접수, 2013. 1. 28. 수정, 2013. 4. 29. 승인)

Abstract: To establishment of PT Program for Indoor air quality field that manufacture of confidential development PTMs (proficiency testing materials) and examined of proficiency testing evaluation included sampling process whether or not that is valid. Confirmation of homogeneity and stability of PTMs prepared. PTMs were confirmed to be homogeneous enough to be used as proficiency testing materials since within-bottle homogeneities of the RMs were lower than 0.3 times of targeted standard deviation of proficiency testing. The result of this study showed that the Robust RSD of proficiency testing for VOCs (volatile organic compounds) appeared 23~43% in concentration of 50~320 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for Method A (Distribution by adsorption in Tenax-tube of VOCs), but less 13~42% in concentration of 200~1200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 16~31% in concentration of 100~450 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for Method B (distribution by VOCs of gas phase in 10L Tedalr bag), C (directly sampling of cylinder with high pressure) respectively. The result of this study showed that method C with sampling is most adequate to the proficiency testing for VOCs in indoor air.

요 약: 본 연구는 실내공기질 분야에 대한 합리적인 숙련도 시험 프로그램 확립을 위해 기체상 표준 물질을 제조하고, 시료 채취 과정을 포함한 숙련도 평가가 타당한 것인지 여부를 검토하였다. 또한 숙련도시료(PTMs; proficiency testing materials)의 균질성 및 안정성 평가를 실시하였다. PTMs의 모든 항목에 대해 시료간 균질도가 0.3σ 값보다 낮은 값을 가지는 것으로 나타나 충분히 균질성이 확보 되었다고 판단할 수 있었다. 숙련도 평가를 실시한 결과 고압의 실린더에 제조된 VOCs (volatile organic compounds) 표준가스를 Tenax-TA에 흡착시켜 분배한 시료(A 방법)는 시료농도 50~320 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 로버스트 상대표준편차(RSD)가 23~43% 이내로 나타났고, 시료채취 과정에 대한 숙련도 시험 포함 여부를 평가하기 위하여 고압의 실린더에 제조된 VOCs 표준가스를 기체상으로 테들라백에 담아 분배한 시료(B 방법)와 고압의 실린더에 제조된 VOCs 표준가스를 분배기를 통하여 시험기관이 직접 흡착관에 채취하게 한 시료(C 방법)는 자일렌을 제외하고, VOCs 각각의 농도 200~1200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 100~450

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7904 Fax : +82-(0)32-560-7905

E-mail : iriskkh@korea.kr

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 로버스트 상대표준편차(RSD)가 각각 13~42%, 16~31% 이내로 나타나 시료채취 과정을 포함한 경우 오히려 낮은 상대표준편차를 보였다. 이상의 결과로 볼 때 지속적으로 시료 채취 과정을 포함한 숙련도 평가를 실시하여도 타당할 것으로 사료된다.

Key words: indoor air quality, proficiency testing, reference materials, VOCs

1. 서 론

오늘날 생활수준이 향상됨에 따라 어느 때보다도 쾌적한 환경에 대한 관심이 높아지고 있고, 실내공기질 오염은 사회적인 문제로 부각되고 있다. 고도로 발전하는 산업사회에서 환경오염물질의 종류가 점차 다양화되는 추세이며, 특히 실내환경에서는 가구나 생활용품의 도장재, 페인트 등으로부터 다양한 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)이 방출되므로 실내공기질 중 VOCs의 법적 규제가 강화되고 있다.^{1,2}

VOCs는 증기압이 높아 대기 중으로 쉽게 증발되는 액체 또는 기체상 유기화합물의 총칭으로 대기 중에서 광화학 반응을 일으켜 오존 등 광화학 산화성물질을 생성시켜 광화학스모그의 전구물질(precursor)로서의 역할을 하는 물질이며,³ 국가마다 배출을 줄이기 위해 정책적으로 관리하는 물질이기도 하다. 특히 VOCs의 주요성분인 벤젠은 발암물질이므로 VOCs가 인체에 미치는 영향을 파악하기 위하여 실내환경 중의 VOCs에 대한 체계적인 관리가 필요하며 이를 위하여 정확한 측정과 시험결과의 신뢰도 확보가 매우 중요하다.

세계시장 개방에 따라 무역량이 증가되면서 시험결과의 활용이 늘어남에 따라 세계 시험·검사 시장 규모도 계속 증가하고 있으며,^{4,5} 최근에는 시험결과의 국제적 상호인증을 위하여 시험기관은 품질보증시스템을 갖추도록 요구하는 시험기관의 자격에 대한 국제표준 ISO/IEC 17025⁶를 준수하도록 요구받고 있다. 또한 국제표준 ISO/IEC 17043⁷은 시험기관이 생산하고 있는 시험결과의 정확성과 재현성을 확보하기 위하여 표준물질을 이용한 실험실간 비교실험에 의한 숙련도 시험(proficiency testing, PT)을 통하여 신뢰성을 평가하도록 하고 있다. 환경분야는 대기, 수질, 토양 등 다양한 매질시료의 오염도를 측정하는데 이러한 국제적 추세를 반영하여 이들 시험결과의 신뢰도 확보를 위하여 다양한 표준물질을 개발하고 숙련도 시험을 실시하고 있다. 실내공기질 분야 또한 시험기관에 대한 신뢰도 확보를 위한 숙련도시험에 필요한

표준물질 개발 및 숙련도시험 실시방법에 대한 국내외로 연구가 진행되어 왔다.^{8,9} 특히, 독일의 EPTIS (European PT information system)에서는 90년에 설립되어 2002년부터 실내공기질 분야의 숙련도 시험에 대한 연구를 활발히 진행하여 왔고,¹⁰ 미국의 NATTS는 EPA가 구축한 것으로 2004년부터 숙련도 시험에 대한 연구를 본격적으로 진행하였다.¹¹ 그러나, 실내공기질 중 VOCs 측정은 시료채취 및 분석방법이 까다롭고, VOCs 물질별 시험방법들이 상이하여 측정결과를 상호 비교하는데 어려움이 따른다. 따라서 신뢰성 있는 자료의 산출을 위해 시료채취 및 분석방법의 표준화가 필요하며,¹²⁻¹³ 이를 위해 실내공기질공정시험기준¹⁴이 제정·고시되어 있다. 실내공기질공정시험기준에 따른 VOCs 측정의 신뢰도 평가를 위한 PT는 가스상 숙련도 시험 시료(proficiency testing materials, PTMs) 개발이 중요하며, 아울러 가스상 시료의 취급이 까다롭고 시료채취가 시험결과의 신뢰도에 큰 영향을 주기 때문에 PT 시행 방법의 확립이 필요하다. 이에 본 연구는 실내공기질 분야의 VOCs 측정의 신뢰도 평가를 위한 PTMs 제조방법 및 합리적인 PT 프로그램을 확립하기 위하여, 다양한 방법으로 제조된 PTMs의 균질성과 안정성을 평가하고 이들 PTMs를 사용하여 3가지 방법으로 시험기관에 대한 PT를 실시하여 시료채취 과정을 포함한 PT 평가가 타당한 것인지 여부 등을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. VOCs PTMs 제조 및 배포방법

본 연구는 시료채취 과정의 포함 여부 등 숙련도 시험 프로그램을 확립하기 위하여 4종의 가스상 VOCs(BTEX; 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔, 자일렌) 표준물질을 고압의 실린더에 제조하여 각각 3가지 방법(A, B, C방법)으로 약 60여개 시험기관에 PTMs를 배포하였다. 숙련도 평가시 시료채취 과정의 포함 여부의 타당성을 검토하기 위하여 방법A는 시료채취 과정을 포함시키지 않았으며, 방법B, C는 시료채취 과정을 포

함시켜 PT를 실시하였다.

방법A는 고압 실린더의 가스상 VOCs 표준물질을 같은 조건에서 연속적으로 일정농도로 흡착관(열탈착 장치의 흡착관)에 흡착시킨 다음 제조된 흡착관을 시험기관에 배포하였다. 방법B는 고압 실린더에 제조된 가스상 VOCs 표준물질을 테들라백에 담아서 참가기관들이 직접 방문 수령하는 방법으로 배포하여 시험기관이 시료채취 펌프를 이용하여 가스상 VOCs 표준물질을 흡착관에 채취하였다. 방법C는 고압의 실린더에 제조된 표준물질을 제작된 분배기를 이용하여 서로 다른 라인에서 여러 시험기관이 동시에 시료채취 펌프를 이용하여 흡착관에 가스상 VOCs 표준물질을 채취하는 방식으로 배포하였다.

2.2. VOCs PTMs 농도 측정방법

VOCs 성분들은 고체흡착법으로 Tenax-TA (Supelco, U.S.A)흡착관에 채취하고, 분석은 자동열탈착장치(TD-20, shimadzu, JAPAN)가 GC-칼럼(VB-1, 60 m × 0.25 mm × 1 μm)으로 직접 연결된(GC 2010, shimadzu, JAPAN)시스템을 사용하였다. 모든 시료는 실내공기질 공정시험기준(환경부 고시 제2010-24호, ES 02602.1)¹⁴의 VOCs 측정방법에 따라 실험하였고, 사용된 기기 조건은 Table 1과 같다.

2.3. VOCs PTMs의 균질성 및 안정성 평가 방법

2.3.1. 시료 채취용 펌프의 유량 보정

시료 채취 과정에서 가장 큰 불확도 요인은 시료채취 유량이므로 시료채취 펌프의 유량교정이 반드시 필요하다. 시료채취 전 버블미터(1차 유량보정계)를 사용하여 시료채취용 흡착관을 펌프에 장착하고 정확

한 유량이 나오는지 점검한 후 보정을 실시하였다. 같은 방법으로 시료채취 후 유량을 점검하여 전후 유량이 10%이내로 일치하는 것을 확인하였다.

2.3.2. VOCs PTMs의 균질성 및 안정성 시험방법

제조된 VOCs PTMs의 균질성과 안정성 시험은 시료채취 과정이 포함되지 않은 방법 A는 만들어진 흡착관을 임의로 7~8개를 선택하여 균질성을 확인하였고, 60일간의 안정도를 확인하였다. 방법 B는 테들라백 간의 균질성을 확인하기 위해 PTMs이 담긴 테들라백을 임의로 7~8개를 선택하여 균질성을 확인하고, 8개월간 안정도를 확인하였다. 방법 C는 시험기관이 여러 라인으로 구성된 분배기를 통하여 시료를 채취하였기 때문에 분배기의 각 라인에 대하여 균질성과 실린더에 대한 안정성을 확인하였다. 균질성 시험은 VOCs PTMs를 각 라인에서 0.1 L/min으로 10분간 3개씩 반복하여 분배기의 모든 라인에서 시료를 채취한 후 무작위로 선정한 10개 시료를 대상으로 하였다. 안정성 시험은 동 방법으로 1개월 동안 실시하였다. 균질성과 안정성 평가를 위한 통계처리 방법은 PT에 사용되는 국제표준 ISO/IEC 13528 부속서 B¹⁵와 표준물질 제조 및 인증을 위한 통계처리 원칙인 국제표준 ISO Guide 35¹⁶에 따랐다.

2.3.3. PT 결과의 통계처리

PT에 참여한 시험기관이 제출한 측정값에 대한 신뢰도는 ISO/IEC 17043 및 ISO/IEC 13528 부속서 C에 따라 평균과 표준편차의 추정에 이상값의 영향을 최소화하기 위한 통계기법인 로버스트 분석을 통하여 평가하였다. 로버스트 분석에서 로버스트 평균 X^* 는 참여기관이 제출한 측정값의 중앙값(median)이며, 로버스트 표준편차 S^* 는 참여기관의 측정값에서 로버스트 평균을 뺀 값의 절대값의 중앙값 즉 절대편차중앙값(median absolute deviation)에 통계적 상수인 1.483을 곱하여 구한다. 로버스트 평균과 표준편차를 구하고 참여기관의 측정값의 z-score를 산출하여 참여기관에 대한 신뢰도를 평가하였다. z-score는 참여기관의 측정값에서 로버스트 평균을 뺀값을 로버스트 표준편차로 나눈 값으로 국제규격 ISO/IEC 17043은 PT 평가기준을 z-score ≤ ±2인 경우는 “만족”, 3 ≥ z-score > ±2인 경우는 “의심”, z-score > ±3인 경우는 “불만족”, 으로 규정하고 있으나, 본 연구에서는 z-score ≤ ± 2 인 경우는 “만족”, z-score > ±2인 경우는 “불만족”으로 평가하였다.

Table 1. Operating conditions for thermal desorption and GC/FID analysis

Instrument	Instrument model and conditions
Preconcentrator	Tube desorption temp 250 °C
	Tube hold time :10 min
	Cold trap temp low : -10 °C
	Cold trap temp high : 300 °C
	Column flow : 1 mL/min
	Purge time : 3 min
GC/FID	GC Column : VB-1 (60 m × 0.25 mm × 1 μm)
	Oven temp : 60 °C (2 min) → 10 °C/min → 220 °C (2 min)
	Carrier flow : 30 mL/min
	Detector temp : 250 °C
	Air : H ₂ : 400 : 40 mL/min

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료 채취용 펌프의 유량 보정 결과

시료 채취 과정에서 가장 큰 불확도 요인인 시료 채취용 펌프의 유량을 점검하기 위하여 VOCs 시료 채취용 저유량 펌프(SIBATA MP-Σ30, Japan) 4대 보정을 위하여 버블미터(Gillian, Gilibrator 2, 1차 유량보정계)를 사용하여 유량을 100 mL/min으로 고정하였다. 유량 보정을 실시하기 전에는 버블미터의 유량이 각각 109.5, 102.0, 99.5, 174.5 mL/min로 오차가 0.5~7.4%로 매우 크게 나타났으나, 유량을 보정한 후에는 각각 100.1, 100.2, 100.2, 100.2 mL/min으로 오차가 0.1~0.2%로 일정한 유량을 나타냈다(Table 2). 따라서 시료채취 전에 시료 채취용 펌프의 유량을 1차 유량보정계로 반드시 보정하여 시료채취과정의 불확도 요인을 제거하는 것이 매우 중요함을 알 수 있었다.

3.2. VOCs PTMs의 균질성 평가

PTMs의 균질성 평가는 상대표준편차(relative standard deviation, RSD), 상대확장불확도(Relative expanded uncertainty) 등을 이용한 다양한 방법이 있으나 최근에는 통계기법을 활용한 국제 프로토콜에 따르는 것이 결과의 상호인정을 위한 요구사항이다. 본 연구에 사용된 시험방법별 VOCs PTMs의 제조농도 범위는 다음 표와 같다(Table 3).

방법 A와 B는 PTMs의 균질성 평가기준을 제조된 PTMs를 무작위로 선택하여 농도를 측정하고 각각 상

Table 2. The result of calibration for sampling pump

Pump number	Flow range (mL/min)	Sampling flow (mL/min)	
		Pre-calibration (error%)	Post-calibration (error%)
V1	50~500	109.5(9.5)	100.1(0.1)
V2	50~500	102(2.0)	100.2(0.2)
V3	50~500	99.5(0.5)	100.2(0.2)
V4	50~500	174.5(74.5)	100.2(0.2)
Average		121.4(21.4)	100.2(0.2)

Table 3. Range of preparation concentration for VOCs ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Method	Benzene	Toluene	Ethyl-benzene	p-Xylene
A	50~150	50~150	70~170	150~320
B	200~350	200~400	300~500	900~1200
C	100~350	200~450	150~450	200~450

대표준편차 또는 상대확장불확도가 5% 이하 일 때 PTMs가 균질하다고 판단하였다. 방법 A는 3가지 농도로 제조된 흡착관(PTMs) 중 각각 무작위로 7개를 선택하여 RSD를 구하였으며, 벤젠 68.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 2.7%, 톨루엔 77.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 2.4%, 에틸벤젠 87.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 2.2%, m-자일렌 87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 2.4%이었고 균질도 시험결과는 RSD가 0.6~3.4%로 나타났다. 방법 B 또한 3가지 농도로 제조된 BTEX PTMs의 상대확장불확도를 구한 결과 3.3~3.6%이었다. 따라서 방법 A와 B를 위해 제조된 각각의 PTMs는 균질한 것으로 평가되었다.

방법 C를 위해 제조된 PTMs에 대한 균질성 시험은 숙련도 시험 결과 및 PTMs에 대한 국제적 적합성을 확보하기 위하여 국제적 프로토콜인 ISO/IEC 13528 와 ISO Guide 35에서 제시한 균질성 평가 방법에 따라 실시하였다. ISO/IEC 13528 부속서 B는 변경 균질도(S_b)가 숙련도 시험의 허용표준편차(σ)의 0.3배 이하이면 균질하다고 평가한다. ISO Guide 35에서는 일원 분산분석법(ANOVA test)에 의한 F test를 수행하여, F 비가 F기각치보다 작으면 제조된 표준물질이 균질하다고 판단한다.

독일의 EPTIS (European PT information system)의 숙련도 시험은 1989년 이래로 PT Provider인 BGIA (Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance)가 수행해오고 있으며, BGIA의 실내공기질 숙련도 시험의 σ 는 제조값의 15%¹⁰인 반면, EPA의 NATTS (National Air Toxics Trends Stations)는 σ 를 제조값의 25%¹¹로 설정하고 있다. 본 연구에서는 숙련도 시험의 허용표준편차 σ 를 목표상대표준편차(targeted relative standard deviation)로서 독일의 EPTIS와 동일하게 제조값의 15%로 설정하고, VOCs PTMs의 균질성을 평가하였다. 방법 C의 PTMs 모든 항목에 대한 균질성을 평가를 위해 ISO/IEC 13528 부속서 B와 ISO Guide 35에 따라 각각 평가한 결과, 전자에 의한 결과는 시료간 표준편차가 0.3σ 보다 낮은 값을 가지는 것으로 나타났고 후자에 의한 결과는 모든 항목에서 F비가 F기각치보다 작은 것으로 나타나 두 평가방법에 의한 결과 모두 제조된 PTMs의 균질성이 확보되었다고 판단할 수 있었다 (Table 4).

3.3. VOCs PTMs의 안정성 평가

PTMs의 안정성 평가기준은 일정기간이 경과한 다음 측정된 농도의 변화가 5% 이하 일 때 안정한 것으

Table 4. Summary of homogeneity test results for PTMs of method C

		Mass fraction ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
		Benzene	Toluene	Ethyl-benzene	p-Xylene
ISO/IEC 13528	Mean	170.79	187.39	211.90	202.01
	SD^{a)}	4.32	4.88	6.50	6.73
	Sw ^{b)}	5.57	6.02	6.56	6.52
	Sb ^{c)}	1.78	2.38	4.55	4.90
	σ ^{d)}	25.62	28.11	31.78	30.30
	0.3σ	7.69	8.43	9.54	9.09
	Result	pass	pass	pass	pass
ISO Guide 35	F _비	1.52	1.52	0.81	0.57
	F 기각치	4.41	4.41	4.41	4.41

a) SD : Standard deviation, b) Sw : Within-bottle homogeneity, c) Sb : Between-bottle homogeneity, d) σ : Targeted relative standard deviation for proficiency testing (= Mean \times 0.15)

Table 5. The result of rate of concentration change for VOCs PTMs by method C

Passage of days	Benzene		Toluene		Ethyl-benzene		p-Xylene	
	A ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	B (%)	A ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	B (%)	A ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	B (%)	A ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	B (%)
0 day	170.6	0	189.6	0	218.7	0	206.9	0
10 day	169.6	0.53	188.1	0.78	215.2	1.57	203.9	1.47
25 day	169.6	0.57	190.7	0.59	221.6	1.36	197.0	4.79

*A : Concentration, B : Rate of concentration change

로 평가하거나, 균질성과 같이 통계기법을 활용한 국제 프로토콜에 따르는 것이 결과의 상호인정을 위한 요구사항이다.

방법 A와 B는 제조된 PTMs의 안정성을 일정기간이 경과한 다음의 농도 변화로 평가하였으며 그 결과는 방법 A에 따른 PTMs은 60일 동안의 안정도가 0.4~1.7%로 나타났고,⁸ 방법 B에 따라 제조된 PTMs의 8개월간 안정도는 0.7~2.0%이었다.⁹ 방법 C는 숙련도 시험 결과 및 PTMs에 대한 국제적 적합성을 확보하기 위하여 PTMs의 안정성을 균질도와 같이 ISO/IEC 13528 부속서 B와 ISO Guide 35에 따라 각각 평

가하였다. 기간별 안정성에 대한 유효성을 검증하기 위하여 전자는 안정성 평가를 위한 농도의 평균과 균질성 평가를 위한 농도의 평균 차이의 절대값이 0.3 σ 보다 작을 경우에 그 기간에 안정성이 적절한 것으로 판단한다. 후자는 회귀분석을 통한 t-검정을 실시하고 관계식 $|b_1| < t_{0.95, n-2} * S(b_1)$ 에 따라 구하며 여기서 $|b_1|$ 는 직선의 기울기, $t_{0.95, n-2}$ 는 Student-t factor, $S(b_1)$ 는 기울기와 관련된 불확도이다. Student-t factor와 직선의 기울기의 불확도($S(b_1)$)의 곱이 5% 유의 수준에서 $|b_1|$ 보다 크거나 같으며 또한 5% 유의 수준에서 P값이 0.05보다 클 경우에는 안정성에 문제가 없다고 판단한다.

Table 6. Summary of stability test results for VOCs PTMs by ISO/IEC 13528

	Benzene	Toluene	Ethyl-benzene	p-Xylene
Mean of homogeneity	170.79	187.39	211.90	202.01
Mean of stability	169.93	189.46	218.51	206.02
Target SD(s)	25.62	28.11	31.78	30.30
0.3σ	7.69	8.43	9.54	9.09
Difference^{a)}	0.86	2.06	6.62	4.01
Difference < 0.3s	0.86<7.69	2.06<8.43	6.62<9.54	4.01<9.09

^{a)}Mean of homogeneity-Mean of stability

방법 C에서는 숙련도 시험이 PTMs 제조후 20일 내에 시행되므로 제조된 VOCs의 PTMs에 대한 25일간의 안정성을 평가하였으며, 시험결과 25일간 농도변화는 약 1%이었으며, 그 결과는 다음과 같다(Table 5).

또한 국제 프로토콜 ISO/IEC 13528 방법에 따라 안정성을 검증한 결과 균질성 평균과의 농도 차이가 0.86~6.62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 0.3σ 값보다 낮은 값을 가지므로 나타났고(Table 6), ISO Guide 35에 제시된 방법에 따른 안정성 평가 결과도 Student-t factor와 직선의 기울기의 불확도(S_1)의 곱이 벤젠 0.11, 톨루엔 1.02, 에틸벤젠 2.67, p-자일렌 1.78로 기울기 값 $|b_1|$ 에 비해 크기 때문에 안정성에 문제가 없다고 판단할 수 있었다(Table 7).

3.4. 숙련도 시험의 결과 평가

균질성과 안정성 검증을 거친 VOCs PTMs을 60개 시험기관에 배포하여 3가지 방법으로 실험실간 비교 실험에 의한 숙련도 시험을 실시하고 합리적인 숙련도 시험 프로그램 확립을 위하여 숙련도 시험 결과를

비교 검토하였다.

숙련도 시험 결과의 평가기준인 Z-score는 관계식 $Z = (X_i - X_s) / \sigma$ 에서 구하며, X_i 는 숙련도 시험기관의 측정값, X_s 는 설정값, σ 는 목표표준편차이다.¹⁷⁻¹⁸ ISO/IEC 17043에 따르면 설정값은 매질과 측정대상의 특성 등을 고려하여 PTMs 제조농도, 인정표준물질(Certified reference materials)의 농도, 숙련도 시험에 참여한 시험기관에서 제출한 농도를 통계 처리하여 구한 로버스트 평균값 등 다양한 방법으로 구할 수 있으며, 목표표준편차는 요구되는 숙련도 확보를 위하여 사전에 정한 분산값 또는 로버스트 표준편차 등을 활용할 수 있다. 본 연구에서는 시험기관에서 제출한 시험 결과를 통계 처리한 로버스트 평균과 표준편차를 적용하였다. 방법 A, B, C에 따른 숙련도 시험을 실시하고 시험기관이 제출한 결과를 통계 처리한 결과 로버스트 평균과 로버스트 상대표준편차는 Table 8과 같았다. PTMs 제조방법과 숙련도 시험 절차에 대한 타당성 검증을 위하여 PTMs 제조농도와 설정값으로 사용되는 로버스트 평균을 비교한 결과 방법 A,

Table 7. Statistical results of short term stability study for VOCs PTMs by ISO Guide35

Analysis of data	Parameter	Benzene	Toluene	Ethyl-benzene	p-Xylene
Linear Regression	Intercept, b_0	170.35	188.81	216.85	205.64
	Slope, b_1	-0.03	0.05	0.14	0.03
	$s(b_1)$	0.02	0.08	0.21	0.14
	$t_{0.95, n-2} * s(b_1)$	0.11	1.02	2.67	1.78
ANOVA regression	p-value	0.23	0.38	0.37	0.45

Table 8. Comparison of reference value and robust means for method respectively

Materials	Method A				Method B				Method C			
	P ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	A	D	RSD (%)	P ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	A	D	RSD (%)	P ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	A	D	RSD (%)
Benzene	60.5	79	-31	30	234.6	259	-10	17	171	184	-8	16
	90.7	96	-5	28	268.4	290	-8	24	347	356	-2	26
	120.9	133	-10	38	314.6	307	2	21	-	-	-	-
Toluene	69.1	110	-59	42	277.2	312	-13	13	220	237	-8	20
	103.7	121	-17	23	317.2	384	-21	34	447	468	-5	23
	138.3	157	-13	26	371.8	370	0	23	-	-	-	-
Ethyl-benzene	78.2	91	-16	35	331.5	281	15	14	192	206	-7	16
	117.3	106	9	27	379.3	339	11	42	392	407	-4	31
	156.4	145	7	29	444.6	357	20	17	-	-	-	-
p-Xylene	156.2	192	-23	42	962.6	842	12	17	223	201	10	47
	234.2	206	12	25	1091.8	962	12	38	423	401	5	38
	312.3	298	5	43	1285.2	1024	20	27	-	-	-	-

*P : preparation concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), A : assigned value = robust average concentration of PT ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), D : difference = (P-A)*100/P (%), RSD : relative standard deviation = relative robust standard deviation

B, C는 각각 -59~5%, -21~20%, -8~10%의 차이를 보였다. 또한 PT에 참여한 시험기관들이 제출한 시험결과와 분산인 상대 로버스트 상대표준편차는 방법 A, B, C에 대하여 자일렌을 제외한 항목 각각 23~43%, 13~42%, 16~31%로 나타났다. 따라서, 가스상 VOCs를 흡착관에 흡착시켜 제조한 PTMs을 배포하여 PT를 실시한 방법 A가 제조값과 로버스트 평균값의 차이 및 실험실간 시험결과와 분산이 가장 높게 나타났다. 가스상 VOCs를 참여 시험기관이 직접 흡착관에 흡착시켜 PTMs을 배포하여 시료채취과정을 포함한 PT를 실시한 방법 B, C의 경우 제조값과 로버스트 평균값의 차이 및 실험실간 시험결과와 분산이 방법 A에 비하여 낮게 나타났다. 또한 테트라백에 담아서 가스상 VOCs를 채취한 방법 B보다 분배기를 사용하여 여러 시험기관이 동시에 가스상 VOCs를 채취한 방법 C가 제조값과 로버스트 평균값의 차이 및 실험실간 시험

결과와 분산이 더 낮게 나타났다. 따라서 합리적인 PT 프로그램을 확립하기 위하여 세가지 방법으로 PT를 실시한 결과 고압으로 제조된 가스상 VOCs를 분배기를 통하여 여러 시험기관이 동시에 채취하는 방법이 가장 효율적인 PT 프로그램으로 평가되었다.

가스상 물질의 PT는 다른 매질이나 항목에 비하여 PTMs가 고압의 가스상이기 때문에 취급 및 배포 방법의 확립이 우선되어야 한다. 독일 EPTIS는 가스상 VOCs에 대한 PT를 톨루엔과 p-자일렌에 대하여 시료채취를 포함한 과정과 시료채취를 제외한 2가지 방법으로 운영하고 있으며, 5~50 µg/m³의 농도영역에서 실시한 결과 RSD가 각각 20~24%, 18~20%로 우리의 숙련도 시험 평가 결과와 유사한 결과가 나타났다.

VOCs 항목 중 벤젠에 대한 숙련도 시험 평가결과와 히스토그램 및 robust z-score 등을 각각 Fig. 1~3에 제시하였다. ISO는 숙련도 시험의 품질관리를 위

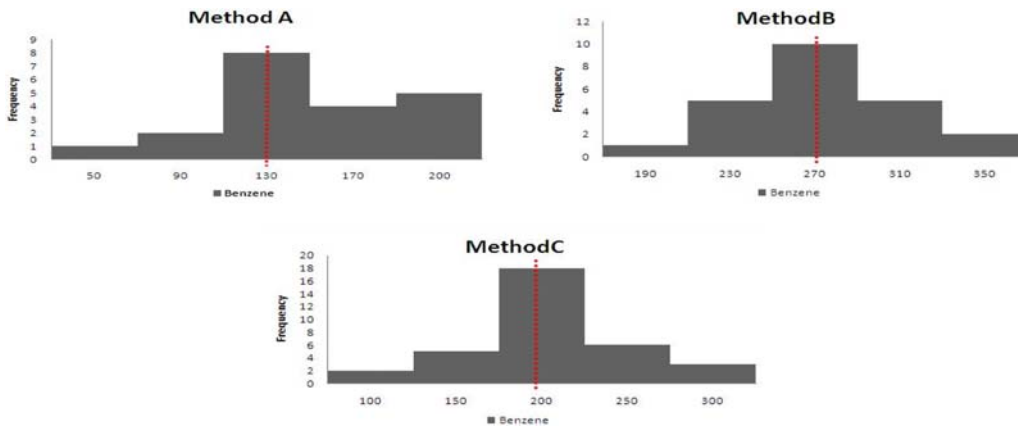


Fig. 1. Histogram of proficiency testing results of benzene by method A, B, C.

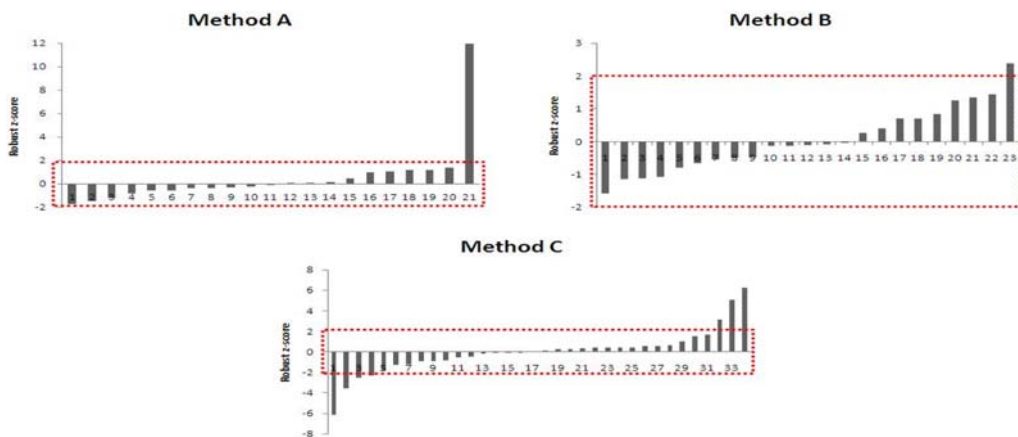


Fig. 2. Comparison of proficiency testing results of benzene by method A, B, C : z-score.

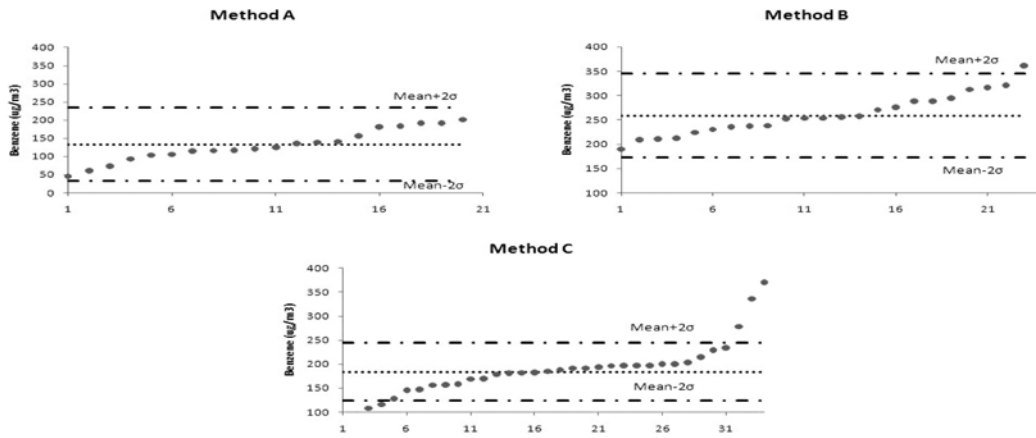


Fig. 3. Comparison of proficiency testing results of benzene by method A, B, C : mean.

Table 9. Comparison of the laboratories categorized by z-score in the PT participants for method

Method	Benzene									Toluene						
	Method A			Method B			Method C			Method A		Method B		Method C		
C ^{a)}	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2	3	1	2	3	1	2
N ^{b)}	17	19	21	23	22	21	35	32	17	18	21	23	23	21	35	32
Z >2	3	5	1	1	3	2	6	3	1	4	4	2	3	1	7	0
%	17.6	26.3	4.8	4.3	13.6	9.5	17.1	9.4	5.9	22.2	19.0	8.7	13.0	4.8	20.0	0.0

Method	Ethyl-benzene									p-Xylene						
	Method A			Method B			Method C			Method A		Method B		Method C		
C ^{a)}	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2	3	1	2	3	1	2
N ^{b)}	17	18	21	23	23	21	35	32	17	18	21	23	22	21	35	32
Z >2	3	3	4	2	2	1	6	4	1	4	2	5	3	1	1	2
%	17.6	16.7	19.0	8.7	8.7	4.8	17.1	12.5	5.9	22.2	9.5	21.7	13.6	4.8	2.9	6.2

*a) : Categories of concentration, b) : Number of PT participants.

하여 다양한 규격을 제정·공포하였으나 다양한 분야의 숙련도 시험에 관하여 모든 사항을 망라하기는 어려움이 있었다. Thomson은 특별히 환경분야가 포함되어 있는 화학 실험실을 위한 숙련도 시험의 결과를 합리적으로 평가하기 위하여 다양한 검증방법의 국제 프로토콜을 제안하였으며 이에 따라 본 연구에서 실시한 숙련도 시험 결과를 평가한 결과 히스토그램 및 robust z-score의 분포가 대칭적으로 나타난 방법 C가 가장 합리적인 것으로 평가되었다.

전체 항목에 대한 robust z-score 평가 결과, 벤젠의 경우 방법 A는 57개 기관 중 9개(16%)기관이 부적합으로 나타났고, 방법 B는 66개 기관 중 6개(9%)기관이 부적합으로 나타났으며, 방법 C는 67개 기관 중 5개(7%)로 나타났다. 방법 A, B, C의 모든 항목 및 농도에 대한 robust z-score 평가결과는 다음과 같았다

(Table 9).

4. 결 론

본 연구는 실내공기질 분야에 대한 합리적인 숙련도 시험 프로그램 확립을 위해 기체상 표준물질을 제조하고, 시료 채취 과정을 포함한 숙련도 평가가 타당한 것인지 여부를 검토하였다. 방법 A에서 제조된 PTMs의 균질도는 농도에 따라 다르며 RSD가 약 0.6~3.4%로 나타났고, 60일 동안의 안정도는 0.4~1.7%로 나타났다. 시료채취과정이 포함된 방법 B에 따라 제조된 PTMs의 균질도는 0.6~2.4%였고, 8개월간 안정도는 0.7~2.0%이었다. 국제적 프로토콜을 적용하여 방법C는 ISO/IEC 13528 및 ISO Guide 35에 의한 균질성 평가 결과, 숙련도시험용 시료로서 사용하기

에 충분한 균질성을 가지는 것으로 확인되었다. ISO Guide 35에 제시된 방법에 따른 안정성평가 결과 Student-t factor와 직선의 기울기의 불확도(S_1)의 곱이 모든 항목에 대하여 기울기 값 $|b_{11}|$ 에 비해 크기 때문에 안정성에 문제가 없다고 판단할 수 있었다. 균질성과 안정성 테스트에 적합한 표준시료로 숙련도 시험 결과를 평가한 결과 방법 A는 로버스트 RSD가 23~43% 이내로 나타났고, 시료채취 과정에 대한 숙련도 시험 포함 여부를 평가하기 위한 방법 B, C는 자일렌을 제외한 VOCs 로버스트 RSD가 각각 13~42%, 16~31% 이내로 나타나 시료채취 과정을 포함한 경우 오히려 낮은 상대표준편차를 보였다. 또한 표준시료의 제조농도와 참여 기관의 측정결과를 통계 처리한 로버스트 평균을 비교한 결과 방법 A, B는 농도별로 차이를 보였으나 방법 C는 10% 이내로 나타났다. 따라서 통상 국제적으로 화학시험의 숙련도시험 평가시 로버스트 평균과 제조값의 차이를 항목 및 매질의 특성에 따라 3~15 %까지 인정하고 있으며, RSD로 시험방법 또는 항목 및 매질특성에 따라 크기가 결정되기 때문에 세가지 방법 중 방법 C가 가장 합리적인 숙련도 시험 방법으로 평가할 수 있었다.^{10-11,18}

실용가능성에 대한 검토결과 또한 제조된 흡착관을 우편으로 발송하는 방법 A는 시료 운송도중 파손 변질의 우려가 있으나 방법 B와 C는 시험기관이 실제 시료를 현장에서 직접채취하여 실험실로 운반한 다음 측정하여 성적서를 발행하는 것과 같이 숙련도 표준시료를 모든 기관이 모여서 현장 채취하는 방법으로 숙련도를 실시하는 점에서 측정분석과정의 전체에 대해 평가하는 실질적인 평가방법으로 판단된다.

이상의 결과로 볼 때 시료 채취 과정을 포함한 숙련도 시험을 실시한 경우, 숙련도시험 평가를 위한 설정값을 숙련도 표준시료(PTMs)의 제조값 또는 참여기관의 로버스트 평균값으로 설정하여도 전체 평가결과에 영향이 없음을 확인할 수 있었고, 숙련도 시험의 방법이 개선됨에 따라 숙련도 시험 참가기관의 신뢰도 향상에 기여를 하였다고 볼 수 있다. 이에 지속적으로 시료 채취 과정을 포함한 숙련도 평가를 실시하여도 타당할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. S. O. Baek and M. H. Kim, *Kor. J. Environ. Toxicol.*, **17**(2), 95-107 (2002).
2. M.-E. Kim, 'Development of Certified Reference Material for Indoor VOCs and Improvement of Analytical Accuracy in Indoor VOCs Measurement', Chungnam National University, Daejeon, Korea, 2006.
3. M. J. Gu, T. S. Kim and S. W. Choi, *J of NERI*, **8**(1), 113-122 (2003).
4. K.-H. Park, 'A Study on the Confidence Improvement of Testing Environment by Proficiency Test', Konkuk University, Seoul, Korea, 2008.
5. W. I. Kim, M. H. Kwon, T. W. Jeon, D. H. Kim, J. W. Chun, K. T. Sim and J. M. Yeon, *Anal. Sci. Technol.*, **23**(3), 247-254 (2010).
6. ISO/IEC 17025, 'General requirements for the competence of testing and calibration laboratories', 2005(Ed 2).
7. ISO/IEC 17043, 'Conformity assessment-General requirements for proficiency testing', 2012 (Ed. 1).
8. 허귀석, 환경분야 숙련도 시험 개선을 위한 연구(I)-최종보고서, 2009, 국립환경과학원.
9. 허귀석, "환경분야 숙련도 시험 개선을 위한 연구(II)-최종보고서, 2010, 국립환경과학원.
10. Announceent of round-robin tests(RRT) by IFA ((e.g.in specialist journals or the internet) http://www.dguv.de/ifa/proficiency_testing)
11. Kenneth J. Caviston, National Air Toxics Trends Stations (NATTS) Proficiency Testing Program, Data Report, 2005.
12. M. D. Lee, S. U. Lee, Y. J. Kim, Y. M. Kim, S. Y. Kim, K. J. Moon, J. S. Han and I. R. Chung, *J. KOSAE.*, **22**(4), 468-476 (2006).
13. S. O. Baek, S. M. Hwang, S. K. Park, S. J. Jeon, B. J. Kim and G. S. Heo, *J. Kosae.*, **15**(2), 121-138 (1996).
14. 실내공기질공정시험기준 No. 2010-24 (2010. 03. 05), Republic of Korea.
15. ISO/IEC 13528, 'Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons', 2005.
16. ISO Guide 35, 'Certification of reference materials-General and statistical principle', 2005.
17. K. B. Song, Y. H. Kim, S. K. Shin, S. Y. Lee, H. J. Kim, H. G. Kang, I. G. Kim and H. J. *An. Anal. Sci. Technol.*, **23**(3), 284-294 (2010).
18. M. Thompson, Stephen L. R. Ellison and Roger Wood, 'The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report)', *Pure Appl. Chem.*, **78**(1), 145-197 (2006).