

## Preparation and characterization of the primary gas standards for isoprene

Taesu Kim<sup>1</sup>, Chul-Ho Kang<sup>2</sup>, Yong Doo Kim<sup>3</sup>, SeungHo Lee<sup>1</sup> and Dalho Kim<sup>3,★</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea

<sup>2</sup>Bioenergy Research Team, Research Institute of Industrial Science & Technology, Kwangyang 545-878, Korea

<sup>3</sup>Center for Gas Analysis, Division of Metrology for Quality of Life, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-340, Korea

(Received November 28, 2014; Revised December 8, 2014; Accepted December 10, 2014)

### 아이소프렌 일차표준가스의 제조 및 특성 평가

김태수<sup>1</sup> · 강철호<sup>2</sup> · 김용두<sup>3</sup> · 이승호<sup>1</sup> · 김달호<sup>3,★</sup>

<sup>1</sup>한남대학교 화학과, <sup>2</sup>포항산업과학연구원 바이오디젤연구팀,

<sup>3</sup>한국표준과학연구원 대기환경표준센터

(2014. 11. 28. 접수, 2014. 12. 8. 수정, 2014. 12. 10. 승인)

**Abstract:** Isoprene is a one of the biogenic volatile organic compounds (BVOCs) and it is known as a source of the tropospheric ozone and formaldehyde. In addition, isoprene is a trace component of the exhaled breath and it is a potential biomarker for the diagnosis of diseases such as lung cancer. In these regards, isoprene gas standards are required for the accurate measurement of isoprene in air samples. To establish a standard for isoprene gas, gravimetric preparation and characterization of primary gas standards were studied. The primary gas standards were produced independently in 4 aluminum cylinders and concentrations were examined by GC-FID. As a result, the uncertainty of the gravimetric preparations including purity of the raw material was 0.01% and reproducibility of the preparation of independent 4 cylinders was 0.08%. The primary gas standards for isoprene showed 14 months of long-term stability. The relative expanded uncertainty of 2.8% (95% of confidence level,  $k=1.96$ ) was assigned to the certified value of 10  $\mu\text{mol/mol}$  level of isoprene based on the quantitative evaluation of the purity, weighing, reproducibility, adsorption and long-term stability.

**요약:** 아이소프렌은 자연기원의 휘발성 유기화합물 (BVOCs) 중의 하나로 대류권 오존 생성 및 포름알데히드의 근원으로 알려져 있다. 또한, 아이소프렌은 호흡가스에 포함된 미량 성분으로 폐암과 같은 질병의 진단마커로 사용되기도 하기 때문에 대기 중 아이소프렌의 정확한 측정을 위해 신뢰성 있는 가스 표준물질이 요구되고 있다. 본 연구에서는 아이소프렌 측정용 일차표준가스의 개발을 위해 중량법에 의한 제조 및 특성평가를 수행하였다. 독립적으로 제조한 일차표준가스들의 농도를 가스크로마토그래프-불꽃이온화검출기(GC-FID)로 비교하여 0.01%의 순도를 포함한 중량법에 의한 제조 불확도와 0.08% 수준의 제조 재현성을 확인하였다. 제조한 일차표준가스는 14개월간 동안 1.3% 수준의 안정성을 보였다. 원료의 순도, 질량측정(질량값), 제조 재현성, 흡착성 및 장기 안정성을 모두 고려하여 결정된 10  $\mu\text{mol/mol}$  수준 아이소프렌 일차표준가스 인증값의 상대 확장불확도는 2.8%(95%의 신뢰수준,  $k=1.96$ )이었다.

**Key words:** isoprene, primary gas standard, certification, uncertainty, stability, characterization

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-5356 Fax : +82-(0)42-868-5042

E-mail : dhkim@kriss.re.kr

## 1. 서 론

아이소프렌(isoprene; 2-methyl-1,3-butadiene)은 자연 기원의 휘발성 유기화합물(BVOCs) 중의 하나로 식물에서 가장 많이 배출되는 물질이다. 아이소프렌의 연간 총배출량은 메탄의 총배출량과 비슷한 양이며 전체 탄화수소류 배출량의 3분의 1 수준으로 추산되고 있다. 아이소프렌은 대류권 오존 생성 및 포름알데히드의 근원으로 알려져 있으므로 대기 중 아이소프렌의 정확한 농도 측정과 대기 중 광화학 과정에 대한 이해를 높이기 위한 연구가 수행되고 있다.<sup>1,2</sup> 이와 관련하여 세계기상기구(WMO; World Meteorological Organization)의 지구대기감시(GAW; Global Atmosphere Watch) 프로그램에서는 아이소프렌을 주요 관측대상 휘발성 유기화합물(VOC) 중의 하나로 선정하여 정확한 측정을 기반으로 한 기후변화 연구를 수행하고 있다.<sup>3</sup> 또한, 아이소프렌은 호흡가스에 포함된 미량 성분의 하나로 콜레스테롤 대사와 관련된 질병 및 폐암의 진단마커로 알려져 있으며 최근 들어 정확한 측정을 기반으로 질병과의 상관관계를 규명함으로써 간편하고 신속한 질병 조기진단을 위한 다양한 연구가 수행되고 있다.<sup>4,5</sup>

이와 같이 다양한 분야에서 아이소프렌의 정확한 측정 및 관리를 위해 측정법의 확립과 기기의 교정에 사용되는 표준물질을 필요로 하고 있으므로, 본 연구에서는 아이소프렌의 측정표준 확립을 위해 분석방법과 함께 중량법에 의한 일차표준가스의 제조 및 특성 평가를 수행하였다. 아이소프렌의 측정표준은 다른 나라의 표준연구기관(NIST, NPL)에서도 시작단계에 있으므로 표준가스에 대한 연구 결과가 보고되지 않았다. 본 연구에서는 아이소프렌 측정표준 확립의 처음 단계로 10  $\mu\text{mol/mol}$  수준의 표준가스 제조방법과 제조 재현성, 표준가스의 안정성 등 일차표준가스의 특성을 평가하는 연구를 수행하였다.

이를 위해 국제 기술 규격(ISO 6142)에 따라 중량법으로 아이소프렌 일차표준가스를 제조하였다.<sup>6</sup> 순도 분석결과와 중량법에 의해 제조된 일차표준가스의 인 증값을 결정하였으며 흡착성과 안정성 그리고 제조 과정의 여러 불확도 요인들을 정량적으로 평가하여 ISO GUM에 따라서 인증값의 확장불확도를 평가하였다.<sup>7</sup>

## 2. 실험

### 2.1. 실험기기 및 조건

가스의 질량을 정확하게 측정하기 위하여 Mettler-

Toledo사(스위스)의 고정밀 전자저울(모델 PR10003 Comparator, 최대 용량 10 kg, 정밀도 0.001 g)과 화학저울(모델 AT201, 최대 용량 200 g, 정밀도 10  $\mu\text{g}$ )을 사용하였다. 교정에 사용한 분동은 한국표준과학연구원의 질량그룹에서 교정하여 질량의 소급성이 잘 유지된 OIML Class E2급의 분동을 사용하였다.

제조한 일차표준가스의 분석을 위해 불꽃이온화검출기(FID)가 장착된 가스크로마토그래프(HP6890, Agilent사, 미국)를 사용하였다. 아이소프렌의 분리를 위해 CP-Sil 5B column (30 m  $\times$  0.32 mm I.D.  $\times$  5  $\mu\text{m}$  thickness)을 분리관으로 사용하였다. 2 mL sample loop를 장착한 6-port gas switching valve (temp. 100  $^{\circ}\text{C}$ )를 이용해 시료가스를 주입하였다. 운반기체는 질소를 사용하였으며 유속은 6 mL/min로 유지하였다. GC 오븐의 온도프로그램은 45  $^{\circ}\text{C}$ 의 등온프로그램 조건을 사용하였으며 300  $^{\circ}\text{C}$ 로 유지되는 불꽃이온화검출기를 사용하여 검출하였다. 가스압력조절기는 Veriflo Parker Instrumentation사(미국)의 2-stage 제품을 사용하였으며 가스유속조절기(모델 GMATE 2000)를 사용하여 100 mL/min 유속 하에서 분석하였다.<sup>8,9</sup>

### 2.2. 일차표준가스 원료의 순도 분석

표준가스 제조에 사용한 아이소프렌( $\text{C}_5\text{H}_8$ , CAS 78-79-5, M.W. 68.12)은 99.5%의 Fluka사(미국) 제품을 사용하고, 마탕가스로 사용되는 질소가스는 덕양에너젠회사(한국)의 순도 99.9999% 제품을 사용하였다. 아이소프렌의 순도를 확인하기 위한 불순물의 분석에는 GC/FID와 수분 분석기(Karl Fischer Coulometer, 모델 C30, Mettler Toledo, 스위스)를 각각 사용하였다.<sup>10</sup>

### 2.3. 표준가스의 제조

10  $\mu\text{mol/mol}$  수준의 아이소프렌 일차표준가스는 고순도의 아이소프렌 용액과 질소 원료가스의 중량을 측정하여 다음 가스 실린더에 혼합하여 제조하였다.<sup>6</sup> 일차표준가스 제조에 사용된 가스 실린더는 내면이 전해연마 및 특수처리된 것으로 내면조도가 0.5  $\mu\text{m}$ 인 Luxfer사(영국)의 10 L 알루미늄 용기를 사용하였다. 가스 실린더의 밸브는 흡착성 및 반응성 가스에 안정한 스테인리스(SUS-316) 재질로서 Hammai사(일본)의 것을 사용하였다. 알루미늄 용기의 내부는 표준가스를 제조하기 전에 가열 테이프를 이용하여 2 일 동안 60  $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고  $1 \times 10^{-6}$  torr 수준의 진공 상태를 유지함으로써 내부 표면의 수분 등 흡착물을 제거하도록 하였다. 가스 실린더에 아이소프렌을 주입하기 위

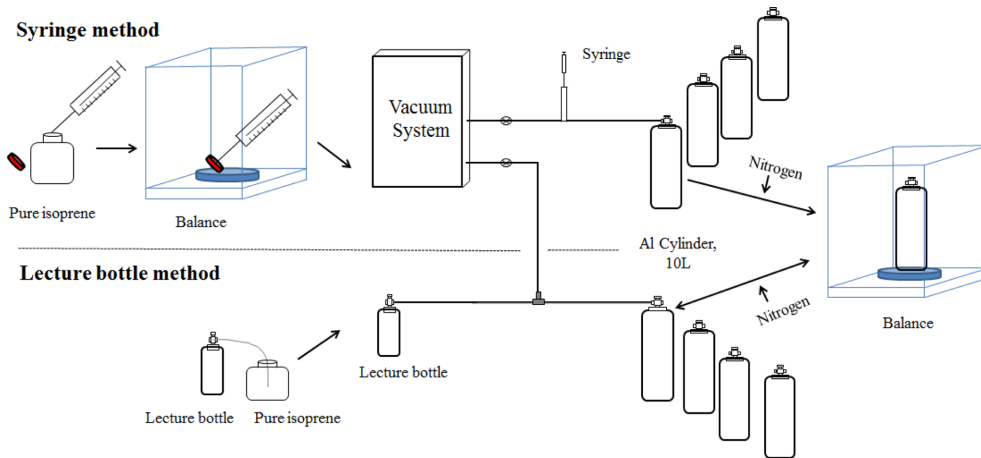


Fig. 1. Schematic drawing of the syringe method and lecture bottle method for the preparation of primary gas standards.

하여 가스용 시린지(syringe)를 사용하는 방법과 소형 실린더(lecture bottle)를 사용하는 방법을 각각 사용하여 결과를 비교하였다(Fig. 1). 시린지를 사용하는 방법에서는 제조할 농도( $10 \mu\text{mol/mol}$  수준)에 상응하는 용액을 취하고 실린더 바늘 끝에 작은 고무(septum)를 끼워 밀봉하였다. 채취된 용액과 시린지의 총 질량을 화학저울로 측정하고, 진공으로 처리된 표준가스 제조 용기에 주입한 다음, 다시 질량을 측정하여 주입된 용액만의 순수 질량을 계산하였다. 소형실린더를 사용하는 방법에서는 가열 및 진공 처리한 깨끗한 소형실린더에 고순도의 아이소프렌을 담은 후, 진공으로 처리된 표준가스 제조용 실린더에 연결하여 일정량의 아이소프렌을 주입하였다. 그 후 주입 전후의 실린더 질량을 측정하여 주입된 아이소프렌의 질량을 계산하였다. 두 방법 모두 아이소프렌을 주입 후 표준가스 제조용기에 바탕가스인 질소를  $1500 \text{ psi}$ 까지 채우고 정밀 전자저울을 사용하여 질소를 채우기 전후의 질량을 각각 측정하여 실린더에 주입된 질소의 질량을 계산하였다. 실린더법에서는  $10 \mu\text{mol/mol}$  수준의 아이소프렌 일차표준가스를 직접 제조하였으며 소형실린더법에서는 먼저 고농도( $5000 \mu\text{mol/mol}$ )의 표준가스를 제조한 후 고순도 질소를 사용하여  $200 \mu\text{mol/mol}$  및  $10 \mu\text{mol/mol}$  수준으로 희석하는 방법을 사용하였다. 제조한 모든 실린더는 마지막으로 가스실린더 회전기(rolling mixer)를 사용하여 가스를 균질화하였다.

#### 2.4. 표준가스의 인증

중량법으로 제조된 일차표준가스의 농도를 인증하기 위하여, 원료 시약 및 가스의 순도 및 질량을 각각

측정하여 인증값을 계산하였고, 인증값의 불확도를 결정하기 위하여 원료 시약 및 가스의 순도 및 질량값의 요인별 불확도를 확인하였다. 또한, 이들 입력 요인에 간접적으로 영향을 미치는 요인으로서 제조 과정의 재현성, 실린더의 흡착성 그리고 실린더의 장기 안정성에 의한 요인별 불확도를 정량화하기 위하여 별도의 실험을 시행하였다. 제조 과정의 재현성을 확인하기 위해서는 독립적으로 제조한 4 개의 실린더를 비교 분석하여 불확도를 평가하였다. 실린더 내면에 의한 흡착 등의 영향을 확인하기 위해서는 제조된 표준가스를 진공 배기된 2 개의 실린더에 순차적으로 2 회 소분한 후 각각의 아이소프렌 감도를 비교 분석하여, 실린더 내면 흡착 등에 따른 불확도 요인을 조사하였다. 실린더의 장기 안정성을 확인하기 위해 일차 표준가스를 제조 분석한 후 14 개월 후에 표준가스를 새로 제조한 후 GC-FID를 이용하여 처음 제조한 일차표준가스와 비교 분석하여 장기 안정성에 따른 불확도 요인을 평가하였다.<sup>7,11</sup>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 원료 시약의 순도 평가

일차표준가스 제조에 사용한 아이소프렌 시약은 미량불순물로 탄화수소와 수분을 포함하고 있다. 아이소프렌 시약 중 미량 유기불순물의 분석을 위해 넓은 농도범위에 대해 높은 직선성과 고감도의 검출이 가능한 GC-FID를 사용하였다. 아이소프렌 중 수분은 Karl Fischer coulometer를 이용하여 측정하였다. 불순물의 분석 결과 아이소프렌의 순도는  $99.61\% \text{ mol/}$

Table 1. Result of purity assay for the pure isoprene reagent

| Compound | Content, mol% | <i>u</i> | <i>v</i> <sub>eff</sub> | <i>k</i> | <i>U</i> <sub>exp</sub> |
|----------|---------------|----------|-------------------------|----------|-------------------------|
| Isoprene | 99.61         | 0.03%    | 187                     | 1.97     | 0.05%                   |

mol로 결정하였다(Table 1). 바탕가스로 사용하는 원료 가스인 질소는 고순도(99.9998% mol/mol)인 것을 확인 후 사용하였다.

### 3.2. 일차표준가스의 제조 및 제조 불확도 평가

아이소프렌 일차표준가스의 제조 농도를 구하기 위하여 아이소프렌의 순도와 중량법에 의한 제조 질량 자료를 이용하여 다음 식으로부터 제조 농도를 결정하였다.

$$C_s = \frac{P_s \cdot m_s / M_s}{P_s \cdot m_s / M_s + m_n / M_n} \quad (1)$$

여기서,  $C_s$ 는 중량법으로 제조된 아이소프렌의 농도,  $P_s$ 는 아이소프렌의 순도,  $m_s$ 는 아이소프렌의 질량,  $M_s$ 는 아이소프렌의 분자량,  $m_n$ 은 질소의 질량,  $M_n$ 은 질소의 분자량이다. 이와 같이 독립적으로 제조한 4 개의 실린더에 대한 아이소프렌 제조 농도와 ISO-GUM에 의해 산출한 제조 농도의 합성표준불확도를 Table 2에 정리하였다. 중량법적 제조 과정에 대한 아이소프렌 농도의 합성표준불확도는 약 0.01%이며 이는 원료 시약의 순

Table 2. Concentration and uncertainties of 10  $\mu\text{mol/mol}$  isoprene primary standards prepared by gravimetry

| Cylinder No. | Concentration ( $\mu\text{mol/mol}$ ) | Expanded uncertainty ( $\mu\text{mol/mol}$ ) ( $k_{95} = 2$ ) | Date of preparation |
|--------------|---------------------------------------|---|---------------------|
| D068076      | 10.82                                 | 0.01  | 13.04.13            |
| D067994      | 11.03                                 | 0.01  |                     |
| D068077      | 10.63                                 | 0.01  |                     |
| D068114      | 10.79                                 | 0.01  |                     |

Table 3. Reproducibility of the gravimetric preparation of the 10  $\mu\text{mol/mol}$  isoprene primary standards

| Cylinder No. | Concentration ( $\mu\text{mol/mol}$ ) | Response factor (RF) | Average | Std. dev. | % RSD |
|--------------|---------------------------------------|----------------------|---------|-----------|-------|
| D068076      | 10.82                                 | 29.41                | 29.40   | 0.02      | 0.08  |
| D067994      | 11.03                                 | 29.42                |         |           |       |
| D068077      | 10.63                                 | 29.37                |         |           |       |
| D068114      | 10.79                                 | 29.38                |         |           |       |

도 및 질량측정의 불확도 요인을 포함하였다.

### 3.3. 제조 재현성 평가

중량법으로 제조된 약 10  $\mu\text{mol/mol}$ , 아이소프렌 일차표준가스의 제조 재현성을 정량적으로 확인하기 위하여 독립적으로 제조한 4 개의 실린더(D068076, D067994, D068077, D068114)들을 GC-FID를 사용하여 비교 분석하였다. 4 개의 표준가스 중 1 개의 실린더(A)를 기준으로 선택하고 다른 표준가스 실린더(B, C, D)를 반복하여 각 5 회씩 분석하였다. 특히, 기준이 되는 표준가스(A)의 감도(피이크 면적/제조 농도, RF)를 구하여 기기적인 변동 요인을 보정하면서 A, B, A, C, A, D, A 순으로 분석하여 각 실린더 내 아이소프렌 감도의 재현성을 조사하여 Table 3에 정리하였다. 용기번호 D068076, D067994, D068077 및 D068114 인 일차표준가스는 중량법으로 제조된 농도가 각각 10.82, 11.03, 10.63 및 10.79  $\mu\text{mol/mol}$ 이었으며, 같은 감도를 나타내지 않고 약 0.08%의 상대표준편차를 보였다. 이 결과로부터, 중량법에 의해 독립적으로 4 개의 아이소프렌 일차표준가스 제조 시, 질량측정의 재현성과 제조자의 숙련도 등에 따른 제조 농도의 불확도는 비교 측정하여 얻은 감도값들의 상대표준편차(0.08%) 이내인 것으로 평가할 수 있었다. 그러므로 아이소프렌 일차표준가스의 제조에 따른 농도의 불확도는 상대 표준불확도 0.08%로 결정하였다.

### 3.4. 실린더 내면의 영향 평가

일차표준가스 제조에 사용한 알루미늄 실린더는 미량 가스의 흡착 등에 의한 농도변화를 줄이기 위해 내면을 전해연마 및 특수처리하였지만 실린더 내면에 의한 아이소프렌가스의 흡착 등 영향을 완전히 배제하였다고 확신할 수 없다. 따라서 실린더 내면이 아이소프렌 농도에 미치는 영향을 확인하기 위해 제조 재현성이 확인된 일차표준가스(제조 농도 10.79  $\mu\text{mol/mol}$ , 실린더 D068114) 1 개를 선택하여(M-D068114) 2 차에 걸쳐 새 실린더에 소분하여 실린더 내면의 영

향을 평가하였다. 먼저,  $10^{-16}$  torr까지 가열-진공 배기된 2 개의 새로운 알루미늄 실린더를 준비하고, 그 중 1 개(D081130)를 제조 재현성이 확인된 일차표준가스 실린더(D068114)에 스테인리스 관을 사용하여 연결한 후 연결관 부분을 진공 배기하였다. 진공 배기부를 닫고, 연결된 실린더들의 밸브를 열어 두 실린더가 같은 압력이 되도록 한 다음 각 실린더의 밸브를 닫고 연결관을 제거하여 1 차 소분가스(D1-D081130)를 준비하였다. 이 소분가스(D1-D081130)와 진공 배기하여 준비한 다른 하나의 알루미늄 실린더(D081140)를 같은 방법으로 소분하여 2 차 소분가스(D11-D081140)를 제조하였다. 각각의 분배한 가스는 가스실린더 회전기를 사용하여 혼합하였다. 1 차 분배한 가스에 대한 내벽의 영향을 판단하기 위해 제조 재현성이 확인된 일차표준가스(D067994, M-D068114)의 아이소프렌을 기준으로 1 차 분배한 가스(D1-D081130)를 GC-FID로 시간의 경과별(10시간, 1 주)로 비교 분석하였다(Table 4, 5). 같은 방법으로 2 차 분배한 가스(D11-D081140)

Table 4. Effect of the cylinder surface on the concentration of isoprene in the divided primary standard (D1) after 10 hours

| Level of division | Cylinder No. | RF    | Average | Std. dev. | % RSD |
|-------------------|--------------|-------|---------|-----------|-------|
| -                 | D067994      | 27.41 |         |           |       |
| M                 | D068114      | 27.38 | 27.38   | 0.03      | 0.12  |
| D1                | D081130      | 27.34 |         |           |       |

\*Mother(M)-Daughter(D1)

Table 5. Effect of the cylinder surface on the concentration of isoprene in the divided primary standard (D1) after 1 week

| Level of division | Cylinder No. | RF    | Average | Std. dev. | % RSD |
|-------------------|--------------|-------|---------|-----------|-------|
| -                 | D067994      | 28.27 |         |           |       |
| M                 | D068114      | 28.29 | 28.26   | 0.03      | 0.09  |
| D1                | D081130      | 28.24 |         |           |       |

Table 6. Effect of the cylinder surface on the concentration of isoprene in the divided primary standard(D11) after 10 hours

| Level of division | Cylinder No. | RF    | Average | Std. dev. | % RSD |
|-------------------|--------------|-------|---------|-----------|-------|
| M                 | D068114      | 23.22 |         |           |       |
| D1                | D081130      | 23.23 | 23.22   | 0.01      | 0.05  |
| D11               | D081140      | 23.21 |         |           |       |

\*Mother(M)-Daughter(D1)-Granddaughter(D11)

는 M-D068114 및 D1-D081130과 함께 비교 분석하였다(Table 6). 각 비교분석 시 표준가스 1 개를 시작과 끝에 각각 분석하여 기기 자체의 변동성을 보정하였다. 분배를 이용한 실린더 내면의 영향을 분석한 결과(Table 4, 5, 6), 1 차 소분한 가스(D1-D081130)는 상대표준편차 0.09~0.12% 내에서 원 표준가스(D067994, M-D068114)와 감도(RF)가 유사하였다. 2 차로 소분한 가스(D11-D081140)의 경우도 상대표준편차 0.05% 내에서 원 표준가스(M-D068114, D1-D081130)와 감도(RF)가 유사하였다. 이 결과들은 제조한 후 소분과정을 거치지 않은 원 일차표준가스들의 제조에 따른 농도의 불확도(상대 표준불확도 0.08%, Table 3)와 유사함을 알 수 있다. 따라서  $10 \mu\text{mol/mol}$  농도수준의 아이소프렌 표준가스 제조 시 실린더 내면 흡착 등에 의해 농도가 변하지 않음을 알 수 있었으며 실린더 내면에 의한 불확도 요인이 없는 것으로 평가하였다.

### 3.5. 장기 안정성 평가

일차표준가스는 수요처에 보급될 아이소프렌 이차표준가스의 인증을 위한 일차표준물질로 사용되므로 안정성과 불확도 범위가 사용목적에 적합해야 한다. 그러므로 아이소프렌 일차표준가스를 제조 후 유효기간을 정하고 목적에 맞는 불확도 수준을 평가하기 위해 장기 안정성 연구를 수행하였다. 제조한  $10 \mu\text{mol/mol}$  아이소프렌 일차표준가스의 장기 안정성을 확인하기 위하여 2013년에 시린지법(syringe method)을 사용하여 제조한 표준가스(D068077)와 2014년에 같은 방법으로 제조한 표준가스(D081147)의 아이소프렌의 감도를 각각 GC-FID로 비교 분석하고 그 결과를 Table 7에 정리하였다. 그 결과 10 개월 동안 표준가스의 감도가 약 8.8% 변한 결과를 얻었다. 아이소프렌은 휘발성이 매우 큰 물질이므로 시린지법에 의한 주입 시 휘발 등 제조상의 문제가 영향을 줄 수 있으므로 소형실린더법(lecture bottle method)에 의해 아이소프렌 표준가스를 새로 제조(D233600)하여 2013년에 시린지법을 사용하여 제조한 표준가스(D068076, D067994, D068077, D068114)와 아이소프렌의 감도를 GC-FID로

Table 7. Result of the long-term stability test for  $10 \mu\text{mol/mol}$  isoprene primary standards (for 10 months)

| Cylinder No. | Date of Preparation | Response factor (RF) | Diff. to D081147 |
|--------------|---------------------|----------------------|------------------|
| D068077      | 13.04.13            | 15.8                 |                  |
| D081147      | 14.02.28            | 14.5                 | 8.8%             |

Table 8. Result of the long-term stability test for 10  $\mu\text{mol/mol}$  isoprene primary standards (for 14 months)

| Cylinder No. | Date of Preparation | Response factor (RF) | Average | Std. dev. | % RSD | Diff. to D233600 |
|--------------|---------------------|----------------------|---------|-----------|-------|------------------|
| D233600      | 14.06.13            | 2.22                 |         |           |       |                  |
| D068076      | 13.04.13            | 2.19                 |         |           |       | -1.3%            |
| D067994      | 13.04.13            | 2.19                 | 2.19    | 0.001     | 0.06  | -1.3%            |
| D068077      | 13.04.13            | 2.19                 |         |           |       | -1.3%            |
| D068114      | 13.04.13            | 2.19                 |         |           |       | -1.3%            |

Table 9. Summary of the uncertainty sources for the certification of isoprene primary gas standard

| Source   | Value $\mu\text{mol/mol}$ | $u^1$ , % | $v_{\text{eff}}$ |
|--|---------------------------|-----------|------------------|
| Purity and gravimetry                          | 10                        | 0.005     | large            |
| Reproducibility of the gravimetric preparation | 10                        | 0.08      | 3                |
| Effect of the cylinder surface                 | 10                        | 0         | -                |
| Long-term stability <sup>2</sup>               | 10                        | 1.3       | large            |

<sup>1</sup>Standard uncertainty<sup>2</sup>14 months

비교 분석하고 그 결과를 Table 8에 정리하였다. 그 결과 14 개월 동안 표준가스의 감도가 약 1.3% 감소한 결과를 얻었다. 소형 실린더법은 원료 아이소프렌 시약을 소형실린더에 넣은 후 표준가스를 제조하고자 하는 실린더에 연결하여 상대적으로 많은 양을 주입함으로써 주입 시 휘발에 의한 문제점을 방지하고 질량측정의 정확성을 높일 수 있는 장점이 있다. 그러나 이 방법은 처음부터 10  $\mu\text{mol/mol}$ 의 저농도 표준가스를 제조할 수 없으므로 먼저 고농도의 표준가스를 독립적으로 여러 개 제조한 후 제조 재현성을 확인하고 다시 고순도 질소를 사용하여 다단계에 걸쳐 여러 개로 희석(5000  $\mu\text{mol/mol}$ -200  $\mu\text{mol/mol}$ -10  $\mu\text{mol/mol}$ )한 후 각 단계별 제조 재현성을 비교 분석하는 과정이 필요하다. 따라서 소형실린더법은 많은 시간과 노력이 필요할 뿐만 아니라 재료의 소모가 큰 단점이 있으나 본 실험 결과와 같이 휘발성이 큰 원료를 사용할 경우에도 정확한 농도의 표준가스를 제조할 수 있음을 확인하였다.

본 실험 결과 10  $\mu\text{mol/mol}$  수준의 아이소프렌 일차표준가스에 대해 14 개월 장기 안정성 결과에 따른 상대 표준불확도를 1.3%로 결정하였다. 일차표준가스의 인증값에 대한 불확도로 장기 안정성에 의한 불확도를 포함할 경우 10  $\mu\text{mol/mol}$  수준의 아이소프렌 일차표준가스는 14 개월간 지정된 불확도 범위 내에서 유효하게 활용할 수 있다. 반면 일차표준물질을 제조하여 시간의 지체 없이 가능한 빠른 시간 내에 사용하면 상대적으로 작은 불확도를 가지는 일차표준물질

로 사용할 수 있다.

### 3.6. 인증값 및 불확도

아이소프렌 일차표준가스의 인증값은 Table 2의 농도와 같다. 인증값의 주요 불확도 요인들은 원료 시약의 순도 및 제조 질량값의 불확도, 제조의 재현성, 실린더의 흡착성 그리고 실린더의 장기 안정성이었으며 Table 9에 정리하였다. 실험결과 가장 큰 불확도 요인은 장기 안정성 불확도 및 제조 재현성의 불확도임을 알 수 있다. ISO-GUM에 따라서 불확도 요인들의 합성표준불확도와 95% 신뢰 수준의 확장불확도를 계산하였다.

본 연구의 목적은 중량법에 의한 표준가스의 제조 및 특성평가를 통해 10  $\mu\text{mol/mol}$  수준의 아이소프렌 일차표준을 확립하는 것이므로 일차표준가스의 인증값에 대한 불확도로 장기 안정성에 의한 불확도를 포함할 경우 Table 2의 10  $\mu\text{mol/mol}$  수준의 아이소프렌 일차표준가스들은 14 개월간 확장불확도 0.3  $\mu\text{mol/mol}$  (95% 신뢰구간,  $k=1.96$ ) 내에서 유효하게 활용할 수 있으며 이는 인증값의 2.8%에 해당하는 확장불확도이다. 반면 일차표준물질을 제조하여 시간의 지체 없이 가능한 빠른 시간 내에 사용하면 장기안정성에 의한 불확도를 배제할 수 있으므로 각 인증값에 대해 0.03  $\mu\text{mol/mol}$  (95% 신뢰구간,  $k=3.18$ )의 상대적으로 작은 확장불확도로 일차표준물질을 사용할 수 있으며 이는 인증값의 0.3%에 해당하는 확장불확도이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 10  $\mu\text{mol/mol}$  수준의 아이소프렌 일차표준가스를 가스 실린더에 중량법으로 제조하였다. 제조된 표준가스의 인증값과 불확도를 결정하기 위하여, 표준가스 제조 원료의 순도 및 중량법의 불확도, 표준가스 제조 재현성, 실린더의 흡착성, 장기 안정성 실험을 실시하고 각각의 결과를 정량적으로 평가하였다.

중량법적 제조방법으로 2 가지의 방법을 사용하여 비교했으며 소형실린더법은 실린더법에 비해, 휘발성이 큰 원료를 사용할 경우에도 정확한 농도의 표준가스를 제조할 수 있음을 확인하였다. 중량법적으로는  $10.00 \pm 0.01 \mu\text{mol/mol}$ 의 일차표준물질을 제조할 수 있음을 확인하였다. 제조 과정의 재현성을 확인하기 위해 독립적으로 제조한 4 개의 실린더를 비교 분석하여 불확도를 평가한 결과 일차표준가스 제조에 따른 농도의 상대 표준불확도 0.08%로 재현성 있는 제조가 가능하였다. 그리고 실린더 내면 흡착 등에 따른 불확도 요인을 조사한 결과 10  $\mu\text{mol/mol}$  수준의 아이소프렌 일차표준가스는 실린더 내벽에 의한 영향이 없음을 확인하였다. 또한, 제조한 일차표준가스의 장기 안정성을 조사한 결과 14 개월 동안 1.3%의 상대 표준 불확도 범위 내에서 안정함을 확인하였다.

모든 불확도 요인들을 포함할 경우 10  $\mu\text{mol/mol}$  수준의 아이소프렌 일차표준가스들은 0.3  $\mu\text{mol/mol}$  (95% 신뢰구간,  $k=1.96$ ) 내에서(인증값의 2.8%에 해당) 1 년간 유효하게 활용할 수 있으며 이차표준가스의 인증을 위한 기준으로 활용하여 정확한 아이소프렌 측정표준을 보급할 수 있게 되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2014년도 “국가문제 해결형 연구사업 (NAP): 기후변화대응 측정기술 개발” 연구사업으로

기초기술연구회의 지원을 받아 수행하였다.

#### References

1. S. Henninger, *J. Environm. Protec.*, **3**, 1206-1212 (2012).
2. T. Karl, A. Hansel, L. Cappellin, L. Kaser, I. Herdinger, and W. Jud, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **12**, 19349-19370 (2012).
3. WMO Global Atmosphere Watch: Reactive gases, [http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/reactive\\_gases.html](http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/reactive_gases.html), Assessed 1 DEC 2014.
4. R. Hyspler and S. Crhova, *J. Chromatogra. B*, **739**, 183-190 (2000).
5. A. Bajtarevic and C. Ager, *BMC Cancer*, **9**(348), 1-16 (2009).
6. “Gas analysis-preparation of calibration gas mixtures-gravimetric methods”, ISO 6142, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1994.
7. “Guide to the expression of uncertainty in measurement”, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1993.
8. “Natural gas - Simple analysis by gas chromatography”, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1981.
9. “Establishment of national system on certified reference materials”, KRIS/IR-2002-006, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon, Republic of Korea, 1999.
10. D. H. Kim, *Qual. Assur.*, **15**, 81-87 (2010).
11. “KRIS guide to the expression of uncertainty in measurement”, KRIS-99-070-SP, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon, Republic of Korea, 1999.