

휴대용 광이온화 검출기의 정확도, 정밀도 및 기기간 차이에 대한 실험실 평가

Laboratory Evaluation of the Accuracy, Precision, and Inter-instrumental Variance of a Portable Photoionization Detector

최동민¹ · 최영은¹ · 윤충식² · 이광원³ · 이윤근⁴ · 이익모⁵ · 박정임^{1*}

Dongmin Choi¹ · Youngeun Choi¹ · Chungsik Yoon² · Kwangwon Rhie³ ·

Yunkeun Lee⁴ · Ikmo Lee⁵ · Jeongim Park^{1*}

¹순천향대학교 환경보건학과, ²서울대학교 보건대학원 환경보건학과, ³호서대학교 안전보건학과,

⁴노동환경건강연구소, ⁵인하대학교 화학과

¹Department of Environmental Health Science, Soonchunhyang University

²Department of Environmental Health, Graduate School of Public Health, Seoul National University

³Department of Safety Health Engineering, Hoseo University

⁴Wonjin Institute of Occupational and Environmental Health

⁵Department of Chemistry, Inha University

ABSTRACT

Objectives: This study investigated the performance of three separate units of a portable photoionization detector (PID, ppb-RAE 3000) for measuring volatile organic compounds (VOCs) in a laboratory.

Methods: A laboratory evaluation of the accuracy, precision, and inter-instrumental variance of three separate units of a portable PID (ppb-RAE 3000) was performed. The evaluation was based on the preparation of a test air sample of known toluene or ethylacetate concentration in a Tedlar® bag. The test air sample was monitored and data were logged consecutively by the three PIDs. A certified gas of 50 ppm toluene was also monitored during the test to ensure the reliability of the generated test air sample. Four different concentrations ranging from 0.1 to 2 TLV were used and a series of five measurements for each concentration level was performed. The accuracy was evaluated using National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) criteria.

Results: The results from the oldest ppb-RAE3000 unit among the three test units generally fell outside the NIOSH recommended accuracy criteria of $\pm 25\%$, whereas the other two units produced results which were acceptable at, or greater than, 25 ppm of toluene, or 0.5 TLV. These units also met the NIOSH criteria for some ethylacetate measurements but the results were not consistent.

Conclusions: Considering the inconsistent performance of these ppb-RAE 3000 units, this device may not be appropriate for use as an alternative to the standard measurement methods. However, it can serve good survey instruments to identify exposure sources or concentration profiles. For all applications, the ppb-RAE 3000 should be used with frequent calibration checks, additional validation using a reference material, and careful maintenance.

Key words : Portable Photoionization Detector, Evaluation, Accuracy, Calibration

I. 서 론

광이온화검출기(Photoionization detector, PID)는 휘

발성유기화합물 분자에 자외선 영역의 광자를 쏘아 전기양성적으로 하전된 이온상태로 만들어 이를 측정하는 것이다. PID의 주요 구성은 특정 파장의 자외

*Corresponding author: Jeongim Park, 충남 아산시 신창면 순천향로 22 순천향대학교, Tel: 041-530-1269, Fax: 041-530-1272, E-mail: jeongim@sch.ac.kr, Received: 2012. 4. 25., Revised: 2012. 7. 24., Accepted: 2012. 8. 13.

선 광자를 배출하는 소형 UV 램프인데, 램프에 주입된 가스와 램프창에 사용된 물질 종류에 따라 에너지 수준이 결정된다. 상업적으로 널리 유통되는 램프의 에너지는 9.5~11.7 eV 사이에 있다. PID의 반응은 유기화합물의 이온화에너지(ionization potential, IP) 수준에 의해 결정된다. 즉, 램프의 에너지 수준보다 측정하고자 하는 물질의 IP가 낮은 경우 그 물질은 이온화되어 검출되지만, 램프의 에너지 수준보다 IP가 더 높은 물질은 이온화되지 못하기 때문에 검출되지 않는다(Upton, 2010). PID에 사용된 UV 램프의 에너지 수준보다 낮기만 하면 유기용제의 종류에 상관없이 모두 반응하기 때문에 특정 물질의 농도를 선택적으로 측정하고자 하는 목적으로 사용되기에는 제한이 있다(Barsky 등, 1985). PID의 유기용제에 대한 반응의 강도(민감도)는 측정 대상 물질의 작용기, 유형과 결합의 수 등 화학구조에 따라 다르다. PID 제조사는 사업장에서 빈번히 사용되는 물질 일부에 대하여 단일 물질 노출을 전제로 하여 물질별 반응 지수(Response factors) 또는 교정 지수(Correction factors)를 제공하고 있다(Coy 등, 2000).

휴대용 PID는 환경 중 유기용제 농도의 변화에 수십 초 이내에 반응하고, 이를 실시간 저장할 수 있으며, 제공되는 소프트웨어를 이용하면 최대농도와 평균 농도를 모두 구할 수 있다. 휴대용 PID는 유기용제 누출 검사, 공정 내 오염 지역 확인, 오염물질의 방출 평가 등에 광범위하게 사용된다(김광중 등, 2004). 또한 작업환경 중 휘발성유기화합물 농도의 수준과 변화를 실시간으로 알 수 있다는 장점이 있어서(Coffey 등, 2009), 개인시료 채취용 펌프 정도의 크기로 제작하여 개인노출 평가용으로도 활용된다(Drummond, 1997).

PID의 성능을 평가하기 위한 연구는 1990년대 이후부터 시작되었다. 총 탄화수소 농도와 특정 PID의 응답 지수 사이의 선형 관계에 대한 연구(Diaz와 McDermott, 1994)가 수행되었다. 작업 현장에서의 혼합 용매 노출을 대상으로 한 연구(Coy 등, 2000)에서는 페인트 작업에서 전통적인 노출 평가방법인 활성탄 관법과 PID의 시간가중평균값을 비교하였다. 활성탄 관법과 PID로 도출된 시간가중평균값은 높은 상관관계를 보였으므로($R^2 = 0.95$), PID가 유기용제 혼합물의 단기간 노출평가에 효율적이라고 제안하였다.

휴대용 Photovac Snapshot GC 등과 같은 다른 유형

의 유기용제 측정용 직독식 기기와 함께 정확도 및 정밀도를 실험실 조건에서 비교 평가한 연구(Verma 등, 2001)가 수행되었다. 스테인레스 스틸 재질의 챔버에 벤젠 0.5 ppm을 만들고, 이를 활성탄관, 휴대용 GC, Dräger Chip Measurement System (CMS) Monitor, 그리고 PID (ToxiRAE PGM-30D, RAESystem, Inc.)를 이용해 측정하였다. 활성탄관으로 시료를 채취하여 분석한 결과 평균농도(\pm 표준편차)는 0.52 ± 0.006 ppm, Photovac Snapshot GC는 0.42 ± 0.041 ppm, Dräger CMS는 0.76 ± 0.289 ppm으로 보고하였다. PID는 0.45 ± 0.03 ppm으로 다른 직독식 기기와 비교하여 활성탄관법에 더 가까운 결과를 보였다.

최근 미국 NIOSH는 여러 제조사의 휴대용 직독식 유기용제 측정기를 온도, 습도 조건을 달리하여 그 성능을 평가하였다(Coffey 등, 2009). 이 연구에는 PID에 기반한 ppbRAE, IAQRAE, MultiRAE와 PID와 FID(Flame ionization detector)를 모두 적용한 Century Toxic Vapor Analyzer 및 IR(infrared spectrophotometer)를 적용한 SapphIRe 등 모두 5종의 기기가 포함되었다. 실험은 동일 모델에 대하여 여러 대의 기기를 사용하여 세 수준의 습도와 세 수준의 온도, 그리고 두 수준의 헥산 농도 등 18가지 실험조건의 조합에서 두 번 이상 반복 측정하였다. 직독식 기기의 결과는 시간가중치 평균으로 환산하여 활성탄관법으로 도출한 값과 비교하였고, NIOSH의 분석방법 정확도 평가 기준인 $\pm 25\%$ 를 적용하여 평가하였다. 전체적으로 보아 ppbRAE가 가장 나은 성능을 보였는데, 전체 시험결과 중 40%가 활성탄관법과 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나, 직독식 기기의 성능은 온도, 습도 및 농도수준에 따라 차이를 보였고, 동일 모델의 기기라도 기기간 성능에 차이가 보였다. 따라서 연구자들은 이들 직독식 기기가 서베이용으로 활용되는 것은 가능하나, 허용기준 초과여부를 가늠하기 위한 수단으로는 적절하지 않다고 결론지었다.

이 연구는 우리나라에서 시판되고 있는 직독식 PID 기기 중 가장 널리 사용되고 있지만 아직 평가연구가 이루어진 바가 없는 ppb-RAE3000을 대상으로 그 성능에 영향을 미칠 것으로 추정되는 조건인 1) 측정 대상물질의 종류, 2) 측정대상물질의 농도 수준, 3) 측정기기 교정가스의 농도 수준, 4) 동일모델 기기간의 성능을 평가하였다. 이 중 측정대상물질의 종류와 측정기기 교정가스의 농도가 기기 성능에 미치는 영

향은 앞서 NIOSH의 연구에서도 다루어지지 않았던 변수이다.

II. 연구방법

1. 시험대상 기기와 기기의 교정

이 연구는 세 대의 ppb-RAE3000 (model PGM-7340; RAE System, Inc., US)을 대상으로 수행되었다. RAE systems는 다양한 모델의 직독식 PID를 생산해왔는데, 이 중 가장 최근에 출시한 모델이 ppb-RAE 3000이다. 현재 우리나라에서는 가장 널리 사용되고 있는 것으로 알려져 있다. 연구대상 기기의 특성은 다음 Table 1과 같다.

세 대의 ppb-RAE3000은 동일 모델이나 기기의 구입 시기에 차이가 있다. Unit 1은 2010년 5월, Unit 2는 2009년 9월, Unit 3는 2009년 5월에 각각 구매하였으므로, 이 연구시점으로부터 약 1-2년 정도 되었으며, 사용빈도와 사용시간도 차이가 있을 것으로 여겨지나 구체적인 사용기록은 없다. 다만 Unit 3의 사용빈도가 Unit 2에 비하여 월등히 많았던 것이 확인되었다.

구입 후 모든 관리와 사용은 제작사의 매뉴얼에 따랐으며, 특이할만한 고장이나 사용상의 문제는 없었다. 기기 매뉴얼에 따르면 ① 교정 후에도 부정확할 때, ② 습도에 매우 민감할 때, ③ 액상화학물질이 빨려 들어가 센서를 손상시킬 때 센서 클리닝이 필요하며, ① 램프가 켜지지 않을 때, ② 기기 화면에서 에러 메시지가 표시될 때에는 램프와 램프 덮개를 수리할 필요가 있다(RAE System, 2007).

구입 시기 차이 이외에 기기의 유량도 성능에 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단되어, 기기의 유량을 확인하였다. 기기의 유량은 DryCal (Bios International Corp., USA)을 기기의 주입구에 연결해 5회 반복 측정하였다. Unit 1의 유량의 평균과 표준편차는 399.5 ± 0.6 mL/min이었으며, Unit 2는 445.7 ± 0.6 mL/min, Unit 3은 459.8 ± 4.7 mL/min이었다. 각 Unit은 유량에 통계적인 차이를 나타내었으며(p-value < 0.01), 특히 Unit 1은 다른 기기에 비하여 유량이 낮은 것으로 나타났다. 기기 제조사가 제시하는 유량은 450 mL/min이다.

연구에 앞서 모든 기기는 제조사가 제공하는 교정을

Table 1. Maintenance history and flowrate of each ppbRAE unit

	Date of purchase	Cleaning sensor	Cleaning lamp	Cleaning lamp housing	Flowrate, ml/min (Mean±SD)
Unit 1	May 2010	none	none	none	399.5±0.6
Unit 2	September 2009	none	none	none	455.7±0.6
Unit 3	May 2009	none	none	none	459.8±4.7

받았고, 연구가 진행되는 동안은 실험실에서 제조사의 매뉴얼에 따라 이소부틸렌 표준가스(10 ppm, 100 ppm)를 이용하여 교정한 후 사용하였다.

2. 실험대상 물질의 선정과 평가용 공기시료의 제조

제조사에서 제공하는 물질별 보정계수를 고려하여 톨루엔과 에틸아세테이트, 두 종류의 물질을 대상으로 ppb-RAE3000의 성능을 평가하였다. 직독식 PID 기기는 제조사에 상관없이 그 측정원리상 물질별 반응특이성이 없다. 따라서 PID는 교정가스로 사용된 이소부틸렌에 대한 반응 정도를 사용자에게 보여줄 뿐인데, 사용자는 이 값에 제조사에서 제공하는 물질별 보정계수를 적용하여 측정대상인 물질의 농도로 환산할 수 있다. ppb-RAE3000의 제조사가 제공하는 톨루엔의 보정계수는 0.5이고, 에틸아세테이트는 4.6이다. 즉, ppb-RAE3000이 100 ppm 이라는 값을 보여 주면, 톨루엔은 50 ppm (100×0.5), 에틸아세테이트는 460 ppm(100×4.6)을 나타내는 것이다.

톨루엔(Burdick & Jackson 99.9% + pure, USA)과 에틸아세테이트(Burdick & Jackson 99.9% + pure, USA)를 알고 있는 네 가지 농도수준(nominal concentration)으로 제조하여 세 대의 ppb-RAE3000으로 연속적으로 측정하였다. 평가 농도 수준은 각 대상물질의 고용노동부 고시 시간가중평균(TWA, Time-Weighted Average) 노출기준(톨루엔 50 ppm, 에틸아세테이트 400 ppm)의 0.1, 0.5, 1과 2배의 수준이었다. 평가용 공기시료는 테들라백(5-L Tedlar®, SKC Inc.)을 사용하여 제조하였다. 시료 제조에 앞서 테들라백 내부 벽에 있을 수도 있는 불순물을 제거하기 위해 실험 전에 깨끗한 공기로 3회 이상 flushing을 실시하였다. 또한 공기시료를 만들 때 테들라백 내부 표면에 대상 물질이 흡착하여 목표농도보다 낮아질 것으로 우려하여 실험농도 수준에서 preconditioning을 6회 이상 실시한 후 실제 시료를 제조하였다(Nelson, 1992). 테들

라백에 High Volume Air Sampler (AIRCHEK SAMPLER, Model 224-PCXR4, SKC Inc.)를 이용해 2 L/min의 유량으로 2분 30초간 공기를 주입하여 5 L의 볼륨을 만들고, 실험 대상 물질 일정량을 Microliter syringe(Hamilton Company, USA)를 이용해 주입하였다.

3. 실험기기 평가

모든 실험은 실험실 한 곳에서 이루어졌으며, 실험기간 동안의 실내 온도는 21.6~24.2°C, 습도는 61.2~75.1%였다.

모든 기기는 제조사의 사용 매뉴얼에 따라 두 점 교정(two-point calibration)을 실시하였다 (RAE System, 2007). 즉, 영점 튜브(VOC Zeroing, RAE)를 이용해 30초간 영점교정을 실시하고, 정해진 농도의 Certified isobutylene (CALGAZ, France) 가스로 30초간 span 교정을 실시하였다. 모든 기기는 교정 후 약 10 초 정도 안정화 시킨 후 실험용 공기시료에 노출시켰다. 교정에 사용한 가스의 농도 수준이 기기의 성능에 영향을 미치는지 보기위하여 certified isobutylene 가스 10 ppm과 100 ppm을 각각 사용하여 기기를 교정한 후 다음 평가과정을 반복하였다.

실험 농도별로 5개씩의 테들라백 공기시료를 만들었고, 각각의 테들라백을 세 개의 기기로 연속하여 측정하였다. 기기의 결과값이 안정화될 때까지 2~4분 동안 측정을 실시하고 측정이 끝나면 reading이 배경농도 수준으로 감소할 때까지 안정화를 시킨 후 반복 측정하였다.

4. 데이터 분석

세 대의 ppb-RAE3000은 1초 간격으로 데이터를 기록하도록 설정하였고, 측정이 완료된 기기의 데이터를 컴퓨터에 내려받았다. 여기에 기기 제조사에서 제공하는 보정계수를 고려하여 측정 대상이었던 물질의 농도값으로 환산하였다. 환산된 값을 기준으로 각 기기의 성능을 오차, 정밀도 및 정확도를 기준으로 평가하였다. 제조한 공기시료의 명목상 농도를 참값으로 간주하고 기기 결과의 평균값을 이와 비교하였는데, 이 때 두 값 사이의 정확도가 95% 신뢰구간에서 $\pm 25\%$ 이내가 되는 것을 기준으로 하였다(NIOSH, 1995). 기기의 오차(bias), 정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)를 다음 식과 같이 계산하였으며, 정밀도는

변이계수(Coefficient of Variation, CV)로 나타낼 수 있다.

$$B = \left[\left(\frac{\mu}{T} \right) - 1 \right] \times 100 \quad \text{식 (1)}$$

B = 오차(Bias, %)

T = 참값

$$CV = \frac{\sigma}{\mu} \times 100 \quad \text{식 (2)}$$

CV = 변이계수(정밀도 : Precision, %)

σ = 측정값의 표준편차

μ = 측정값의 평균

$$A = 2 \times CV + |B| \quad \text{식(3)}$$

A = 정확도(Accuracy, %)

CV = 변이계수(정밀도 : Precision)

B = 오차(bias)

III. 결 과

1. ppb-RAE 3000의 반응시간(t_{90})

반응시간(response time)은 직독식 측정 기기의 성능을 보여주는 중요한 지표이다. 지속적으로 결과를 보여주는 직독식 기기의 경우 센서 반응에 필요한 일정량의 시료를 모으는데 까지 시간이 걸리기 때문에 실제로는 실시간 농도변화를 반영할 수 없다. 이 때 걸리는 시간을 반응시간이라고 한다. 반응시간은 측정기기가 특정 농도에 노출된 이후 목표의 90%(간혹 95%)에 도달하기까지 걸리는 시간으로 $t_{90}(t_{95})$ 로 표현한다. 기기의 반응시간(t_{90})을 확인하기 위해 기기를 네 가지 농도수준의 톨루엔에 노출시킨 후 각 농도의 90%에 도달하는 시간을 측정하였다. 각 농도 수준에서 5회 반복 측정하였다. Table 2와 Fig. 1에서 보는 바

Table 2. Response times (t_{90}) of each ppbRAE 3000 at four concentration levels of toluene

	toluene concentration				
	5 ppm	25 ppm	50 ppm	100 ppm	range
Unit 1	4-39	4-28	4-33	7-22	4-39
Unit 2	4-18	4-12	5-10	5-7	4-18
Unit 3	24-39	21-29	22-28	16-24	16-39

(unit : sec)

와 같이 모든 기기의 반응시간은 농도가 높아짐에 따라 다소 빠르게 반응하는 경향을 보였으나, 제조사에

서 제시하는 3초 이내에 들어가지 못하였다. 동일한 모델의 기기임에도 불구하고 다른 반응시간을 보인

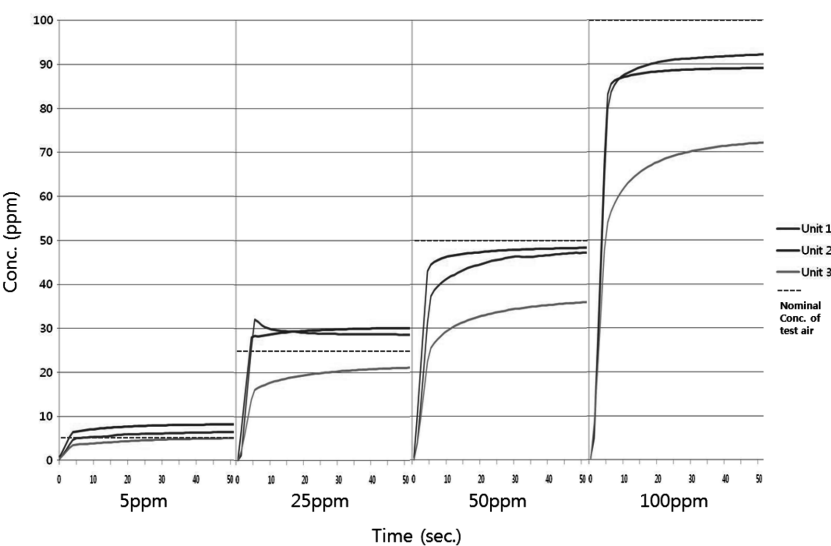


Fig. 1. Readouts against four levels of toluene using three units of ppbRAE (dotted line indicates the nominal concentration levels tested).

Table 3. Bias, precision and accuracy of ppbRAE3000s calibrated with 10 ppm and 100 isobutylene (unit : %)

Calibration gas	Chemical	Nominal Conc. (ppm)	Unit 1			Unit 2			Unit 3		
			Bias	Precision	Accuracy	Bias	Precision	Accuracy	Bias	Precision	Accuracy
10 ppm isobutylene	Toluene (n=5)	5	138.6	9.5	157.6	91.4	9.0	109.3	20.8	10.0	40.8
		25	27.9	2.3	32.4	- 2.9	2.7	8.2	- 31.1	4.9	41.0
		50	9.9	2.1	14.1	- 19.4	2.9	25.3	- 39.6	4.3	48.2
		100	3.7	0.5	4.7	- 25.0	1.4	27.7	- 42.1	2.7	47.5
		Overall		3.6	52.2		4.0	42.6		5.5	44.4
	Ethyl Acetate (n=5)	40	46.7	14.2	75.1	16.6	10.7	37.9	- 33.3	4.2	41.6
		200	1.7	5.5	12.7	- 28.0	3.9	35.7	- 51.8	3.0	57.7
		400	- 5.5	3.4	12.3	- 37.9	2.1	42.0	- 55.8	1.4	58.7
		800	- 11.6	2.3	16.2	- 42.8	1.4	45.7	- 58.7	0.9	60.5
		Overall		6.3	29.1		4.5	40.3		2.4	54.6
100 ppm isobutylene	Toluene (n=5)	5	10.8	20.6	52.0	35.6	18.3	72.1	-11.8	18.1	48.0
		25	0.1	8.9	17.9	4.8	8.9	22.5	-26.5	11.0	48.5
		50	-5.8	6.4	18.7	-5.0	5.8	16.5	-29.6	10.1	49.8
		100	-6.5	4.1	14.7	-10.5	3.4	17.2	-28.7	6.2	41.1
		Overall		10.0	25.8		9.1	32.1		11.4	46.9
	Ethyl Acetate (n=5)	40	11.0	15.0	41.0	46.7	20.4	87.5	-9.8	4.5	18.8
		200	-8.4	6.0	20.3	4.7	3.7	12.2	-29.3	6.9	43.0
		400	-16.6	4.6	25.8	-9.1	5.9	20.9	-35.5	8.4	52.2
		800	-20.2	4.4	28.9	-20.0	3.8	27.7	-40.2	8.3	56.7
		Overall		7.5	29.0		8.5	37.1		7.0	42.7

것은 기기에 내장된 시료채취 펌프의 유량 차이 또는 샘플링 챔버의 크기 차이 등이 원인이 될 수 있을 것이다.

질소가스 기반의 Certified Toluene 50 pm(RIGAS, Korea)을 Unit 1에 노출 시켰을 때의 반응시간은 5초로 공기시료의 반응시간보다 빠르게 나타났다. 이에 따라 습도가 PID의 반응속도에 영향을 주는 요인일 가능성이 있으며, 이를 확인하는 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

2. ppb-RAE 3000의 정확도 평가

ppb-RAE 3000의 정확도 평가는 톨루엔과 에틸아세테이트 두 물질을 대상으로 시간가중평균 노출기준의 0.1, 0.5, 1과 2배에서 각각 5회 실시되었다. 본 연구에서는 제조사에서 원하는 바에 따라 certified isobutylene gas를 span gas로 하였는데, 이 때 두 가지 농도 수준의 span gas로 각각 교정하여 span gas의 농도수준이 기기의 정확도에 영향을 미치는지 살펴본 것이다. Fig. 1은 여러 농도의 톨루엔을 세 대의 ppbRAE 3000으로 매 초 측정된 결과를 보여주는 것이다. 10 ppm 이소부틸렌 또는 100 ppm 이소부틸렌으로 교정한 후 기기 세 대의 성능을 톨루엔과 에틸아세테이트에 대하여 평가한 결과는 Table 3과 같다.

1) 측정기기간의 성능 차이

각 기기는 동일한 성능을 보이지 않았다. Unit 1은 톨루엔의 농도가 높아질수록 정확도가 좋아지는 경향을 보였으며, 에틸아세테이트에서는 TLV 또는 TLV의 0.5배 수준에서 좋은 정확도를 나타냈다. Unit 2는 톨루엔과 에틸아세테이트에서 모두 TLV 또는 TLV의 0.5배 수준에서 정확도가 높게 나타난 반면, Unit 3은 100 ppm으로 교정했을 시의 에틸아세테이트 40 ppm을 제외하고 모든 조건에서 정확도가 40%를 초과하였다. Unit 1과 Unit 2의 경우에는 10 ppm으로 교정했을 때보다 100 ppm으로 교정했을 시 정확도가 향상 되었으나, Unit 3은 정확도의 차이를 보이지 않았다. 또한 Unit 1에 비해 Unit 2와 Unit 3은 과소평가하는 경향을 보였는데, 이는 유량이 커질수록 광이온화검출기의 휘발성유기화합물 검출량을 감소시키는 효과를 발표한 Kauppila(2005)의 연구로 미루어보아, Unit 1의 유량이 다른 기기에 비해 낮아 발생 현상으로 판단된다.

2) 측정대상 물질 및 농도 수준에 따른 평가

10 ppm 이소부틸렌으로 교정한 후 톨루엔에 대한 각 기기의 종합적인 정밀도는 3.6%에서 5.5% 수준이며, 정확도는 42.6%에서 52.2%로 나타났다. 실제 농도(명목상 농도)와 측정값 사이의 차이인 오차는 기기에 상관없이 모두 농도가 높아질수록 줄어들었다. 특히 Unit 1을 제외한 두 기기에서는 농도가 높아짐에 따라 실제 기댓값보다도 낮게 측정하는 음의 오차를 나타냈다. 이는 공기 중 측정대상물질의 농도가 높아짐에 따라 검출기(detector)의 반응이 포화(saturation effect)되어 나타나는 현상으로 보여진다. 반복 측정된 결과의 밀집도를 평가하는 정밀도의 경우 역시 농도가 높아질수록 더 나아지는 경향이 모든 기기에서 관찰되었다. 기기의 오차와 정밀도를 함께 고려한 정확도의 경우 전반적인 수준(overall accuracy)은 기기에 상관없이 비슷하였으나 농도 수준에 따른 경향은 기기에 따라 다른 양상을 보였다. Unit 1의 경우 5 ppm에서 157.6%, 25 ppm에서 32.4%, 50 ppm에서 14.1%, 100 ppm에서 4.7%로 농도가 높아짐에 따라 정확도가 향상되었다. Unit 2는 5ppm, 25 ppm, 50 ppm과 100 ppm 수준에서 각각 109.3%, 8.2%, 25.3%와 27.7%로 조사되어 25 ppm 수준에서 좋은 정확도를 보여주었다. Unit 3의 경우 정확도가 40.8%에서 48.2% 수준으로 농도에 따른 차이는 크지 않은 것으로 나타났다.

에틸아세테이트에 대한 각 기기의 종합적인 정밀도는 2.4%에서 6.3%, 정확도는 29.1%에서 54.6%이었다. Unit 1의 경우 농도가 증가함에 따라 오차가 줄어들고, 정밀도가 향상되는 경향을 보였다. 다만 200 ppm 이상의 농도에서 실제값보다 낮게 읽는 경향이 나타났다. 0.1TLV 수준인 40 ppm에서만 제외하면 Unit 1의 에틸아세테이트에 대한 정확도는 25%보다 낮은 값을 보였다. Unit 2와 Unit 3은 대부분의 농도 수준에서 5% 이하의 정밀도를 보였다. 그러나 실제 농도의 절반 정도에 가까운 측정결과를 보여 큰 오차가 관찰되었고, 이 때문에 정확도에 부정적인 결과를 초래하였다.

3) 교정가스 농도 수준에 따른 성능 비교

Table 3과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 동일한 기기라도 기기교정에 사용한 표준가스의 농도에 따라 정확도에 차이가 생기는 것이 관찰되었다. 전반적으로

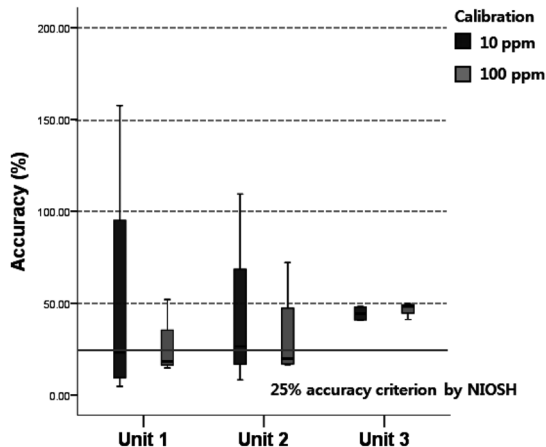


Fig. 2. The effects of calibration gas concentration on the accuracy of PIDs for measuring toluene.

성능이 나쁜 Unit 3을 제외하고, 교정가스의 농도가 100 ppm인 경우 기기의 정확도가 전반적으로 개선되었다.

10 ppm 이소부틸렌으로 교정한 측정 기기의 성능은 Unit 1의 일부 농도 수준을 제외하고는 대부분의 경우 기기의 정확도가 미국의 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)의 $\pm 25\%$ criterion(Kennedy 등, 1995)에 미치지 못하는 것으로 나타났다.

100 ppm 이소부틸렌으로 교정한 후 톨루엔에 대한 각 기기의 종합적인 정밀도는 9.1%에서 11.4% 수준이며, 정확도는 25.8%에서 46.9%로 나타났다. 기기간의 정밀도 차이는 거의 없었으나, 오차 수준에는 기기간 차이가 뚜렷하였고, 이로 인하여 정확도에도 차이가 관찰되었다. Unit 1과 Unit 2의 경우 농도가 높아짐에 따라 오차와 정밀도가 모두 개선되었고, 0.1 TLV 수준인 5 ppm에서의 정확도를 제외하고는 모든 농도에서 정확도가 $\pm 25\%$ 기준을 만족하였다. Unit 3은 전 농도 수준에서 오차와 정밀도가 낮아 정확도가 떨어지는 결과를 초래하였다. 에틸아세테이트에 대한 성능을 평가한 결과, 각 기기의 종합적인 정밀도는 7.0%에서 8.5% 수준이며, 정확도는 29.0%에서 42.7%이었다. Unit 1과 Unit 2의 경우 농도가 높아짐에 따라 오차와 정밀도가 모두 개선되었고, 200 ppm(0.5 TLV)과 400ppm(1 TLV) 수준에서의 정확도가 $\pm 25\%$ 기준을 만족하였다. 100 ppm 이소부틸렌으로 교정한 측정 기기의 성능은 Unit 1과 Unit 2가 일부 농도 수준에서 NIOSH의 기준에 적합하였다.

Table 4. Readout comparisons against two sources of Toluene 50 ppm, house-made test air or certified test air

Method	N	Mean \pm S.D.	Min.	Max.	p-value
House-made test air	5	47.08 \pm 3.02	43.98	50.63	0.501
Certified test air	5	46.11 \pm 0.57	45.17	46.74	

3. 실험실 제조 공기시료의 신뢰성

본 연구는 정해진 부피의 테들라백에 액체 상태의 대상물질을 주입해 목표농도의 공기시료를 제조하였다. 따라서 시료 제조 과정, 즉 공기주입량 또는 대상물질 주입량 등에 오차가 발생할 우려가 있다. 공기시료 테들라백을 만드는 과정에서 생길 수 있는 오차를 확인하기 위하여 Certified Toluene 50 ppm (RIGAS, Korea)를 구입하여 실험실에서 제조한 톨루엔 50 ppm 공기시료와 비교 측정하였다(Table 4). 실험실 제조 공기시료의 정확성 평가에는 세 개의 기기중 가장 성능이 좋은 Unit 1을 사용하였다. 실험실에서 제조한 공기시료를 unit 1으로 측정한 결과 평균농도(\pm 표준편차)는 47.08 \pm 3.02 ppm이었다. 동일한 기기로 Certified Toluene 50 ppm을 측정한 결과는 46.11 \pm 0.57 ppm이었다. 실험실에서 제조한 공기시료를 측정한 결과와 Certified gas를 측정한 결과는 통계적으로 유의한 차이($p > 0.05$)가 없었다. 따라서 본 연구에서 실험실에서 제조한 공기시료를 활용함으로써 제기되는 측정 대상 농도의 불확실성 문제는 무시한 관한 것으로 판단된다.

IV. 고 찰

ppbRAE 3000 기기의 성능이 측정물질의 농도수준에 따라 달라지는지 또는 교정가스의 농도 수준에 따라 차이를 보이는지 Unit 1을 중심으로 고찰하였다. Unit 1만을 대상으로 고찰한 이유는 연구 결과 기기간 성능에 차이가 있었고, 특히 Unit 3의 경우 물질 종류와 교정조건에 상관없이 불만족스러운 성능을 보였으므로 농도수준에 따른 비교를 하기 곤란하였기 때문이다.

Unit 1은 물질의 농도가 높아질수록 정밀도가 좋아졌다. 이는 선행 ppbRAE 성능평가 연구에서 고농도에서 정밀도가 좋아지는 연구와 일치한 결과이다(Coffey 등, 2009). 오차는 대부분 TLV의 0.5배 수준

에서 가장 적은 것으로 나타났다. Unit 1은 톨루엔과 에틸아세테이트 모두 고농도로 갈수록 공기시료를 과소평가를 하는 경향을 보였다. 이는 기기의 교정곡선의 3분의 1 수준부터 선형성이 떨어진다는 기존 연구와 일치하였다(Todd, 2011). 기기의 정확도는 정밀도보다는 오차에 크게 영향을 받는 것으로 관찰되었다.

교정가스 농도에 따른 차이를 Unit 1에 대하여 살펴보면, 톨루엔의 경우 10 ppm으로 교정했을 시에는 모든 수준에서 기기가 시료의 농도를 과대평가하는 양의 오차(positive bias)를 나타냈다. 100 ppm으로 교정했을 때에는 TLV 0.1배와 0.5배 수준에서는 양의 오차를, TLV 1배와 2배 수준에서는 음의 오차를 나타냈다. 이는 교정 곡선의 3분의 1수준부터 선형성이 확보되지 않아 10 ppm으로 교정 시 고농도에서 정확한 값을 읽지 못해 생긴 것으로 판단된다(Todd, 2011). 정밀도는 두 교정조건에서 모두 고농도로 갈수록 좋아지는 경향을 보였다. 그리고 10 ppm으로 교정했을 때 보다 100 ppm으로 교정했을 때에 정밀도가 전체적으로 나빠지는 것을 알 수 있었다. 정확도는 100 ppm으로 교정 시 나빠지는 것을 알 수 있었는데, 이는 오차의 영향인 것으로 판단된다. 에틸아세테이트의 경우에는 10 ppm으로 교정했을 때 기기가 TLV 수준에서부터 공기시료를 과소평가하였으나, 100 ppm으로 교정했을 때 TLV의 0.5배 수준에서부터 과소평가하였다. 정밀도는 톨루엔과 마찬가지로 100 ppm으로 교정했을 때에 더 나쁜 것으로 나타났다.

교정조건에 따른 정확도의 차이는 관찰되지 않았다. 교정 조건에 따라 톨루엔의 경우 정확도의 차이가 컸으나, 에틸아세테이트는 차이가 크지 않았다. 교정 조건의 범위를 넓게 잡으면 선형을 이루는 농도 범위는 넓어지지만, 정밀도는 떨어질 수 있어 기기의 사용에 있어, 오차의 방향과 크기, 정밀도의 차이가 나타났다. 따라서 두 점 교정만으로는 기기의 성능을 충분히 내지 못할 수도 있다. ppb-RAE3000을 사용할 때에는 표준 두 점 교정 외에 매뉴얼에서 제시하는 세 점 교정 등을 이용하여 기기의 성능 확보가 필요할 수 있다.

기기를 구입할 때 제조사에서 일반적으로 권하는 교정용 span gas는 10 ppm 이소부틸렌이다. 즉, 기기 교정의 범위가 10 ppm까지인 것인데, 이는 측정대상 물질의 보정계수를 고려했을 때, 톨루엔의 경우 5

ppm, 에틸아세테이트인 경우 46 ppm에 해당하는 것이다. 100 ppm 이소부틸렌으로 교정한 경우라면 톨루엔은 50 ppm, 에틸아세테이트는 460 ppm 까지 측정할 수 있다. 따라서 교정의 범위를 넘어서는 경우 측정값의 불확실성이 커지는 것을 고려한다면, 10 ppm 이소부틸렌으로 기기를 교정한 경우 사용가능한 농도 범위는 매우 제한적일 것이다. 본 연구에서는 공기시료의 농도 수준을 TLV를 기준으로 0.1배에서 2배까지를 포함하도록 정하였기 때문에 10 ppm 이소부틸렌으로 교정한 경우 측정 농도의 수준이 기기의 교정 범위를 초과하는 것이었다. 실제 노출 측정을 위하여 ppbRAE 3000 기기를 사용하는 경우, 예상 가능한 농도 수준에 따라 교정가스의 농도를 조정할 필요가 있다.

V. 결 론

일반 제조사업장뿐 아니라 공공시설 및 일반 실내 환경 중의 유기용제 노출위험과 그로 인한 건강영향에 대한 우려가 날로 커지고 있다. 그러나 공기 중 유기용제의 농도를 현행 공정시험법에 따라 제대로 평가하는 것은 노력과 시간이 많이 드는 일이다. 이에 유기용제의 노출을 실시간으로 간편하게 알아낼 수 있는 방법에 대한 수요가 증가하고 있는 현실이다. 이에 우리는 유기용제를 직독식으로 측정할 수 있는 기기 가운데 우리나라에서 시판되고 있는 직독식 PID 기기를 대상으로 그 성능을 평가하고자 하였다. 연구대상으로는 우리나라 사업장을 중심으로 가장 널리 사용되고 있지만 아직 평가연구가 이루어진 바가 없는 ppb-RAE3000을 선정하였고, 성능에 영향을 미칠 것으로 추정되는 조건인 1) 측정대상물질의 종류, 2) 측정대상물질의 농도 수준, 3) 측정기기 교정가스의 농도 영향, 4) 동일모델 기기간의 성능을 평가하였다. 실험실 조건에서 평가한 결과 모든 테스트 조건하에 측정에 사용된 세 대의 기기 모두 종합적인 정확도가 NIOSH의 $\pm 25\%$ 기준을 초과하였다. 다만 Unit 1과 Unit 2가 일부 실험조건에서 정확도가 25% 이내를 만족하였다. 동일한 모델의 기기라도 성능에 차이를 보였다. 성능에 차이를 나타내는 요인으로는 대상 물질과 농도 수준 및 기기의 교정 조건이 모두 관련이 있는 것으로 파악되었으며, 기기 자체의 유

량도 영향을 미칠 가능성이 있음이 제안되었다. 따라서 시판 중이 직독식 PID 기기는 환경조사도구로 또는 예비조사 도구로는 사용이 가능하나, 법적 근거로 활용되기 위한 자료 생산에는 사용할 수 없다. 따라서 기기 사용자는 기기의 활용에 있어서 기기 성능의 한계(대상물질, 농도 수준, 교정 조건, 유량 등)를 정확히 파악하고, 기기 제조사의 관리지침 이외에 측정 상황에 맞는 기기 확인 절차를 적용하는 것이 필수적이다.

감사의 말씀

이 논문은 2011년도 교육과학기술부의 재원으로 기초연구사업부-중견연구자지원사업(과제번호 : 20110029844)과 일반연구자지원사업(과제번호 : 20110004417)의 지원을 받아 수행된 연구임.

참고문헌

- 김광중, 김정만, 김태형, 김현욱, 노영만 외. 산업위생. 신광출판사; 2004. (p. 415~416)
- Barsky JB, QUE HEE SS, Clark CS. An evaluation of the response of some portable, direct-reading 10.2 eV and 11.8 eV photoionization detectors, and a flame ionization gas chromatograph for organic vapors in high humidity atmospheres. *Am Ind Hyg Assoc J* 1985; 46 (1): 9~14
- Coffey CC, Pearce TA, Lawrence RB, Hudnall JB, Slaven JE, Martin SB Jr. Measurement capability of field portable organic vapor monitoring instruments under different experimental conditions. *J Occup Environ Hyg* 2009; 6 (1): 1~8
- Coy JD, Bigelow PL, Buchan RM, Tessari JD, Parnell JO. Field evaluation of a portable photoionization detector for assessing exposure to solvent mixtures. *Am Ind Hyg Assoc J* 2000; 61 (2): 268~274
- Drummond I. On-the-fly calibration of direct reading photoionization detectors. *Am Ind Hyg Assoc J* 1997; 58 (11): 820~822
- Diaz K, McDermott HJ. A cost-effective method for evaluating the accuracy of direct reading instruments for specific hydrocarbon vapors. In *American Industrial Hygiene Association Conference and Exposition (May 21-27) Abstracts*. Fairfax, VA. American Industrial Hygiene Association and American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1994: 93
- Kennedy ER, Fischbach TJ, Song R, Eller PM, Shulman SA. Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation. A NIOSH Technical Report, U.S. Department of Health and Human Services; 1995
- Kauppila TJ, Bruins AP. Effect of the solvent flow rate on the ionization efficiency in atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom* 2005; 16 (8): 1399~1407
- Lee IN, QUE HEE SS, Clark CS. Additivity of detector responses of a portable direct-reading 10.2eV Photoionization Detector and a flame ionization gas chromatograph for atmospheres of multicomponent organics: Use of PID/FID ratios. *Am Ind Hyg Assoc J* 1987; 48 (5): 437~441
- Nelson GO. Gas Mixtures: Preparation and Control. Lewis Publishers, Inc.; 1992. p. 85~89
- Nyquist JE, Wilson DL, Norman LA, Gammage RB. Decreased sensitivity of photoionization detector total organic vapor detectors in the presence of methane. *Am Ind Hyg Assoc J* 1990; 51 (6): 326~330
- RAE System. ppb RAE 3000 User's Guide. RAE System. 2007.
- Smith PA, Lepage CJ, Harrer KL, Brochu PJ. Hand-Held Photoionization instruments for quantitative detection of sarin vapor and for rapid qualitative screening of contaminated objects. *J Occup Environ Hyg* 2007; 4 (10): 729~38
- Todd L. Direct-reading instruments for determining concentrations of gases, vapors and aerosols. In: Daniel HA editors. *The Occupational Environment: Its Evaluation, Control, and Management*, 3rd ed. Virginia: American Industrial Hygiene Association; 2011. p. 425~429
- Upton C. Radiation. in: Frumkin H. editors. *Environmental Health: from global to local*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.; 2010. P. 770
- Verma DK, Saunders GA, Cheng WK. A laboratory evaluation of the accuracy and precision of the photovac snapshot portable gas chromatograph and the dräger chip measurement system monitor for benzene in air measurements. *J Occup Environ Hyg* 2001; 16 (8): 832~840