

## 흡광광도법을 이용한 포름알데히드 확산측정기의 평가

임봉빈<sup>†</sup> · 김선규 · 정의석 · 김선태\*

(주) 엔버스 부설기술연구소 · \*대전대학교 환경생명공학과

(2005년 2월 18일 접수, 2005년 6월 17일 채택)

### Evaluation of a Diffusive Sampler for the Measurement of Formaldehyde using Colorimetric Method

Bongbeen Yim<sup>†</sup> · Sunkyu Kim · Euisuk Jung · Suntae Kim\*

R&D Center, Envors Co., Ltd., Korea · \*Department of Environmental and Life Engineering, Daejeon University

**ABSTRACT :** The badge-type diffusive sampler for the measurement of formaldehyde in indoor air using three types of colorimetric methods such as chromotrophic acid(CTA), 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone(MBTH), and 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole (AHMT) method. The washing of the collection filter with several cleaning solution was effected with satisfactory results, regardless of the types of cleaning solutions. The concentrations of absorbance solution in each colorimetric method were experimentally determined by considering the sampling rates. The variation blank values in each colorimetric method was below 15%. As compared with CTA and AHMT methods, the reproducibility of MBTH method was excellent and was below 10% relative standard deviation. The collected formaldehyde mass and time-weighted concentration had a good correlation (correlation coefficient > 0.93). The limit of detection and limit of quantitation, and minimum sampling time were closely correlated to the sampling rates for the measurement of formaldehyde in each method.

**Key Words :** Formaldehyde, Passive Sampler, Colorimetric Method, Indoor Pollution

**요약 :** 본 연구에서는 실내공기 중 포름알데히드를 측정하기 위해 세 가지 다른 반응의 흡광광도법(비색분석)을 응용한 배지형 확산측정기를 평가하였다. 흡수여지의 세척방법을 비교한 결과 사용된 세척용액의 종류에 관계없이 세척하지 않은 경우 보다 양호한 세척효과가 나타났다. 각 측정방법에서 사용될 흡수액의 농도는 시료채취율을 기준으로 정하였다. 평가된 공시험 값은 측정방법별로 15% 이내의 편차를 가진 것으로 나타나 대체적으로 안정적인 것으로 나타났다. 확산측정기의 재현성은 MBTH법이 상대표준편차 10% 이내로 가장 양호하며, 채취된 포름알데히드 양과 시간가중평균농도와의 상관관계는 세 가지 측정방법 모두 양호한 것으로 나타났다. 검출한계 및 정량한계는 시료채취율이 가장 좋은 MBTH법이 다른 측정방법과 비교하여 가장 낮게 나타나 시료채취율이 가장 크고 정량한계가 낮은 측정방법일수록 포름알데히드 측정에 요구되는 측정시간이 감소되는 것으로 나타났다.

**주제어 :** 포름알데히드, 확산측정기, 흡광광도법, 실내오염

## 1. 서론

포름알데히드는 색이 없으며, 자극성 있는 냄새를 가진 인화성 물질이다. 또한, 요소수지 및 페놀수지 제조과정에서 사용되는 알데히드 중 상업적으로 가장 중요한 물질로 주로 합판 등과 같은 목재 가공 및 접착제 원료로 사용되고 있기 때문에 실내오염 문제를 일으키는 대표적인 물질이다.<sup>1)</sup> 실내에서의 포름알데히드 방출량은 건축물의 수명, 실내 환기 상황, 온도 및 습도 등에 의해 크게 달라진다. 특히 신축주택의 경우 새로운 건축자재 및 내장재의 사용으로 포름알데히드 방출량이 상당히 증가할 수 있다. 따라

서 정부는 실내오염 현황 및 측정을 체계적으로 관리하기 위하여 2004년 다중이용시설등의실내공기질관리법을 정하고 포름알데히드를 신축공동주택 및 다중이용시설에서의 측정 및 관리대상물질로 정해 놓고 있다.<sup>2)</sup>

포름알데히드 분석방법에는 2,4-dinitrophenyl hydrazine(2,4-DNPH)을 함침 시킨 흡착카트리지를 이용하여 시료를 채취한 후 고속액체크로마토그래피(high-performance liquid chromatography, HPLC)<sup>3)</sup>를 이용하는 유도체화법과 포름알데히드와의 반응에 의해 생성되는 물질의 색을 이용한 흡광광도법<sup>4-6)</sup> 등이 있다. 비색분석의 방법을 이용한 흡광광도법은 비교적 저렴한 가격에 손쉽게 이용할 수 있기 때문에 과거로부터 많이 이용되어져 왔다. 그러나 현재까지 흡광광도법은 주로 습식법(liquid impinger method)을 이용하였기 때문에 실험실과 현장에서 흡수액의 제조, 운반, 저장 시 상당한 불편과 사용자(operator)의 주의가 요구되었다.

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: envsono@hanmail.net

Tel: 042-635-9947

Fax: 042-635-9948

한편, 확산측정기의 경우 습식법 등과 같은 active sampling법보다 적은 주의가 요구되며 간단하고 경제성 있는 구조로 이루어져 있다. 또한 공기 중에서 물질의 분자확산 원리를 이용하기 때문에 펌프와 같은 부수적인 장비가 필요 없어 전원 공급에 구애 받지 않고 장소에 관계없이 설치 가능하다. 이러한 확산측정기는 공기의 동적인 움직임을 배제시켜 가스상 오염물질이 정적인 공기층이나 막을 통과하여 확산에 의해 흡수체에 도달되는 점을 이용한 것이다.<sup>7)</sup> 즉, 확산측정기와 대기가 접촉하는 지점(고농도 지역)에서 측정기 내부(저농도 지역)로 가스상 물질의 분자가 확산, 이동하는 분자확산(molecular diffusion)을 이용한 것으로 Fick's의 법칙(Fick's first law)에 의해 지배된다.<sup>8)</sup> 이러한 확산측정기는 환경대기 또는 실내대기 중에서 포름알데히드<sup>9~11)</sup>를 비롯한 이산화질소,<sup>12,13)</sup> 오존,<sup>14,15)</sup> 암모니아,<sup>16,17)</sup> 휘발성 유기화합물,<sup>18)</sup> persistent organic pollutants<sup>19)</sup> 등 다양한 대기오염물질의 측정에 적용되었다.

본 연구에서는 실내공기 중 포름알데히드를 측정하기 위하여 세 가지 다른 반응의 흡광광도법(비색분석)을 응용한 뱃지형 확산측정기를 실제적으로 포름알데히드 측정에 적용하여 확산측정기의 성능을 평가하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 확산측정기

본 연구에서 사용한 확산측정기는 Fig. 1과 같이 뱃지형 확산측정기로 high density polyethylene으로 만든 겔뚜껑(upper cap, 54.7×54.7×18.0 mm), 밑뚜껑(bottom cap, 내경: 36.0 mm), 확산조절용 뚜껑(diffusion barrier, 내경: 33.4 mm)과 polyethylene으로 만든 링(support ring과 spacer, 내경: 28.0 mm), O-ring, 소수성 막(semi-permeable membrane)과 흡수 여지(collection filter, 직경: 26.0 mm, 두께: 0.22 mm)로 구성되어 있어 매우 가볍고(약 29 g) 다루기 쉬운 재질로 이루어져 있다.<sup>15)</sup>

시료채취는 분자확산과 막을 통한 분자이동의 원리를 이용한 것으로 대기와 접한 확산측정기의 경계면과 측정기 내부에서 대상물질의 농도 차이에 비례하여 공기의 역동적인 흐름 없이 분자확산에 의해서만 이동하여 이루어진다. 대상오염물질의 시료채취율(sampling rate)은 식 (1)과 같이 측정기의 확산길이(diffusion length), 전단면적(cross-sectional area) 및 대상오염물질의 확산계수(diffusion coefficient) 등과 같은 물리적 특성에 의해 결정되며, 이것은 단위시간당(sec) 채취된 공기량(m<sup>3</sup>)을 의미한다. 그러나 뱃지형태의 측정기의 경우 막과 같은 측정기의 구조물 등에 의한 확산저항도 고려해야 한다.

$$SR = \frac{Q}{C \cdot t} = \frac{D \cdot A}{L} \quad (1)$$

여기서, SR은 시료채취율(m<sup>3</sup>/sec), Q는 물질의 양(μg), C는

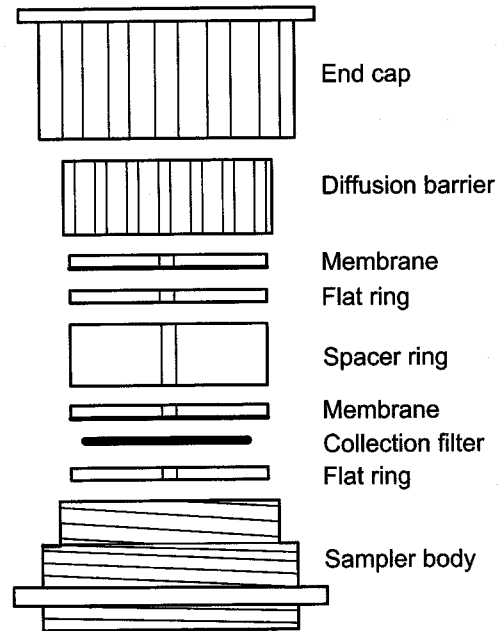


Fig. 1. Schematic diagrams of passive diffusive sampler.

reference법에 의해 측정된 물질의 농도(μg/m<sup>3</sup>), t는 시료채 단면적(m<sup>2</sup>)이고 L은 측정기의 확산길이(m)이다.

측정기가 일정한 기준에 의해 동일하게 제작된 것이라면 채취된 오염물질의 양을 분석한 후 측정기와 대상물질의 특성에 맞는 시료채취율과 시료채취시간에 의해 최종적으로 식 (2)에 의해 대기 중의 농도를 계산할 수 있다.

$$C = \frac{Q}{SR \cdot t} \quad (2)$$

여기서, C는 대기 중 오염물질의 농도(μg/m<sup>3</sup>), Q는 대상 오염물질의 채취량(μg)이다.<sup>7)</sup>

### 2.2. 시약 및 재료

본 연구에 사용된 시약은 모두 특급 또는 1급 시약을 사용하였으며, 사용 전에 특별한 정제과정을 거치지 않았다. 시약조제 및 실험과정에서 사용된 물은 일차 증류수를 ultra-pure water system(저항률 = 18.3 MΩcm)에서 정제한 초순수를 사용하였다. 확산측정기의 본체 및 부속품은 표면에 존재하는 유지성분 및 먼지를 제거하기 위하여 초음파세척기와 초순수를 이용하여 반복 세척하였으며, 세척 후 건조기(60°C)에서 하루 동안 완전히 건조시키고 실온에서 냉각시켜 사용하였다.

### 2.3. 분석원리 및 방법

#### 2.3.1. 크로모트로프산(chromotropic acid, CTA)법

CTA는 Fig. 2와 같이 황산존재 하에서 포름알데히드와 반응하여 보라색의 monocationic chromogen을 생성한다.<sup>4)</sup> 이 용액은 흡광광도계를 이용하여 580 nm에서 흡광도를 측정하며 흡광도는 용액에 존재하는 포름알데히드의 양과

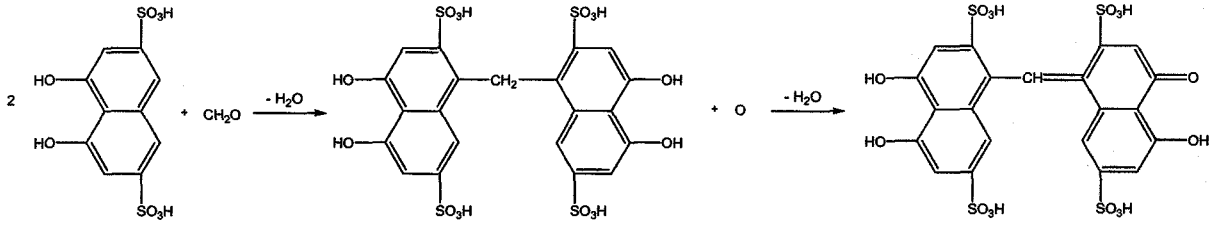


Fig. 2. A proposed mechanism of reaction of formaldehyde and chromotropic acid.

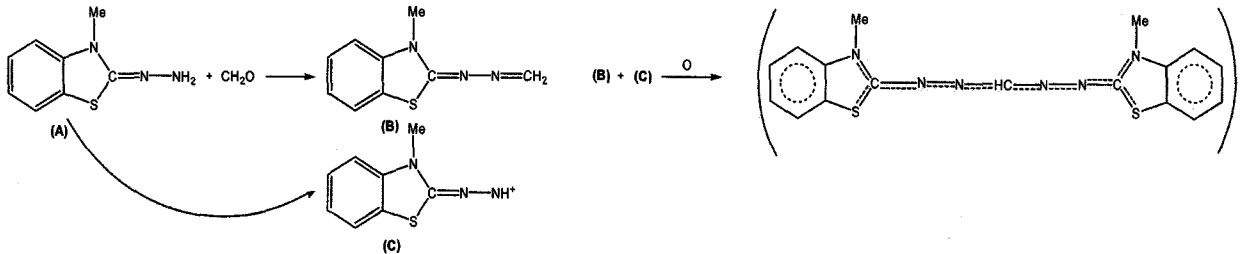


Fig. 3. A proposed mechanism of reaction of formaldehyde and 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone.

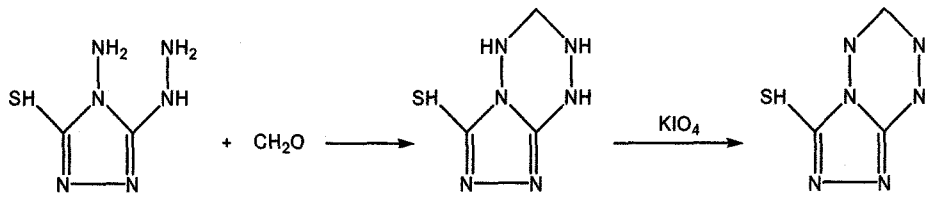


Fig. 4. A proposed mechanism of reaction of formaldehyde and 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole.

비례한다. 흡수액으로 sodium bisulfite(NaHSO<sub>3</sub>)용액을 이용하며, 시료채취 후 초순수를 이용하여 추출한다. CTA용액은 CTA 10 g을 초순수에 녹여 1 L로 만들며, 분석당일 조제하여 사용한다.

2.3.2. MBTH(3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone)법

MBTH용액(A)은 Fig. 3과 같이 포름알데히드와 반응하여 azine(B)을 생성하고, MBTH용액은 반응성 양이온(C)으로 되어 (B)와 (C)의 반응에서 iron(III) chloride-sulfamic acid 용액에 의해 산화되어 파란색의 양이온 염료(cationic dye)를 생성한다.<sup>4)</sup> 이 용액은 흡광광도계를 이용하여 628 nm에서 흡광도를 측정한다. 흡수액과 추출액은 MBTH용액을 이용하며, 산화제(oxidizing reagent)는 iron(III) chloride(FeCl<sub>3</sub>) 10 g과 sulfamic acid(HOSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) 16 g을 초순수에 녹여 1 L로 만든다.

2.3.3. AHMT(4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole)법

AHMT용액은 Fig. 4와 같이 염기성 상태에서 포름알데히드와 축합반응한 후 생성된 물질이 산화제인 potassium periodate(KIO<sub>4</sub>)에 의해 산화되어 적자색의 quinoid형 6-mercapto-S-thiazole(4,3-b)-5-tetrazino(III)을 형성한다.<sup>5)</sup> 이 용액은 흡광광도계를 이용하여 550 nm에서 흡광도를 측정한다. 흡수액은 증류수, NaHSO<sub>3</sub>, triethanolamine(TEA) 등이 사용된다. 시료채취 후 초순수를 이용하여 추출하고 5 N sodium

hydroxide(NaOH)와 AHMT 용액을 넣은 후 KIO<sub>4</sub>를 넣어 발색시킨다. AHMT용액은 5 g을 0.5 N hydrochloric acid(HCl) 1 L에 녹여 만들고 KIO<sub>4</sub> 용액은 7.5 g을 0.2 N NaOH 1 L에 넣어 만든다.

세 가지 방법 모두 흡수액 100 μL를 흡수여지에 코팅시킨 후 측정기를 가능한 빨리 조립하여 사용한다. 바로 사용하기 곤란할 때는 밀봉한 후 냉암소(4°C)에 보관한다. 시료채취가 끝나면 측정기를 분해한 후 흡수여지를 깨끗한 집게로 유리병에 옮기고 추출액을 넣어 항온진탕기(150 rpm, 30°C)에서 1시간 동안 추출한다. 추출이 끝난 후 흡수여지에 의한 영향을 제거하기 위하여 바로 일정량의 추출액을 다른 유리병에 옮기고 각 분석방법에 따라 분석시약을 넣고 발색시킨 후 흡광광도계를 이용하여 분석한다. 각 측정시마다 공시험(blank)을 위한 측정기를 3개 이상을 함께 설치한다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 흡수여지의 세척방법 비교

포름알데히드를 측정하기 위해 검토된 측정방법을 이용하여 사용되는 흡수여지의 세척방법에 따른 영향을 조사하였다. 흡수여지는 적당한 크기로 자른 후 Table 1과 같이 6가지의 세척방법에 따라 세척하고 건조기에서 24시간 건조시켜 밀봉한 후 냉암소(4°C)에 보관하였다.

**Table 1.** Cleaning of collection filter by different technique

Case	Ultrasonic cleaning procedure <sup>a</sup>		Amount of formaldehyde <sup>b</sup> (ug HCHO)		
	First (1×)	Second (3×)	CTA	MBTH	AHMT
1	Water	water	0.41±0.01	0.20±0.02	0.09±0.01
2	Methanol		0.38±0.06	0.21±0.01	0.08±0.02
3	Acetone		0.33±0.11	0.21±0.04	0.09±0.01
4	Methanol : Acetone(1:1)		0.41±0.02	0.51±0.02	0.08±0.01
5	2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		0.40±0.06	0.21±0.02	0.08±0.01
6	Not cleaning		0.42±0.01	0.32±0.01	0.14±0.02

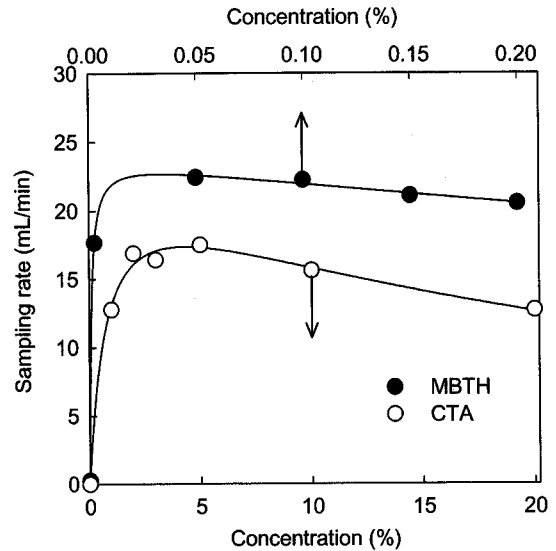
<sup>a</sup> Ultrasonic cleaning time at each stage is 15 min.

<sup>b</sup> Average±standard deviation.

세 가지 세척방법별 세척효과의 결과는 Table 1에 나타내었다. 먼저 세척 후 보관기간에 따른 차이를 보면 1일 경과한 흡수여지와 5일 경과한 흡수여지를 비교할 때 5일 경과한 흡수여지의 경우 측정방법에 따라 측정값이 상승한 것으로 나타나 세척 후의 보관기간이 길지 않은 것이 좋을 것으로 생각된다. 또한 미세척을 제외한 각 세척방법별 경향이나 차이가 뚜렷하게 나타나지 않아 초순수를 이용한 세척으로도 양호한 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 초순수 이외에 시약을 사용하였을 경우 세척효과는 조금 양호해 질 수 있으나 이로 인한 방해물질의 생성 및 포름알데히드의 측정에 방해되는 반응이 일어날 가능성이 있으므로 초순수만으로 세척하는 것이 좋을 것으로 판단되어 앞으로 사용되는 흡수제의 세척은 초순수만을 이용하여 세척하였다. 세척방법별 편차를 보면 CTA > AHMT > MBTH 순으로 크게 나타났으며, 세척 후 5일 후 세척에 의한 공시험 값의 감소효과는 MBTH (38%) > AHMT (36%) > CTA (3%) 순으로 나타났다.

**3.2. 측정방법별 흡수액 및 추출효율**

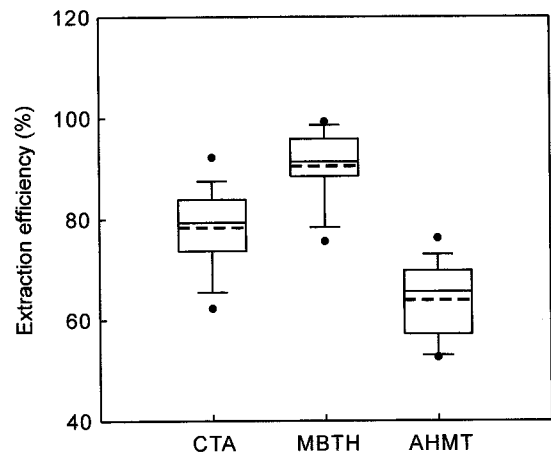
본 연구에서 사용된 포름알데히드 확산측정기의 경우 식 (1)을 이용하여 계산된 이론적인 시료채취율은 26.3 mL/min이었다. 계산에 사용된 포름알데히드의 확산계수는  $1.65 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{sec}$  이며,<sup>11)</sup> 확산측정기의 구조상 기체 확산이나 이동에 영향을 미치는 요소(막이나 측정기 구조에 의한 저항 등)는 고려하지 않았다. Fig. 5에 나타낸 것과 같이 CTA법 및 MBTH법을 이용할 경우 각각의 흡수액 농도에 따른 시료채취율을 얻었다. 시료채취율은 식 (1)을 이용하여 계산하였으며, 채취된 포름알데히드 양은 각 측정방법별 검량선을 작성하여 계산하였고, 비교측정을 위한 reference 측정방법은 포름알데히드 측정기(Environmental Sensors Co., Z-300XP, USA)를 사용하였다. CTA법의 경우 0~20% NaHSO<sub>3</sub> 흡수액을 사용하여 0.107±0.012 ppm 농도의 포름알데히드를 약 6시간 측정하였을 경우 2%의 흡수액을 사용하였을 때 16.9±1.5 mL/min으로 가장 좋은 시료채취율을 나타내었으며, MBTH법의 경우 0~0.2% MBTH용액을 흡수액으로 사용하여 0.112±0.025 ppm 농도의 포름알데히드를 약 6시간 측정하였을 경우 0.05%의 흡수액을 사용하였을 때 22.4±



**Fig. 5.** Plots of sampling rates versus the concentration of absorbing solution for CTA and MBTH methods.

3.5 mL/min으로 가장 좋은 시료채취율을 나타내었다. AHMT법의 경우 흡수액으로 초순수, 2% NaHSO<sub>3</sub>, 0.001 N HCl, 10% TEA 및 20% TEA를 이용하여 비교 평가하였다. 0.134±0.016 ppm의 포름알데히드를 6시간 측정된 결과 전체적으로 시료채취율은 다른 두 가지 방법과 비교할 때 낮게 평가되었다. 한편, 20% TEA의 경우 시료채취율이 7.5±1.0 mL/min으로 2% NaHSO<sub>3</sub> 보다 큰 시료채취율을 나타내었지만 분석용액의 탁도 때문에 공시험 값이 높게 나타나는 경향을 보였다. 따라서 AHMT법의 경우는 흡수액으로 2% NaHSO<sub>3</sub>를 사용하는 것이 적당하다고 판단되며, 시료채취율의 변화는 CTA법과 마찬가지로 흡수액 농도 2%를 기준으로 약간 감소되는 경향을 보였다.

각 측정방법별 흡수여지의 추출효율을 알아보기 위하여 흡수여지에 1 µg의 포름알데히드를 포함하고 있는 표준용액을 100 µL 주입한 후 각 분석방법별 추출용액을 넣고 항온진탕기(150 rpm)에서 1시간 동안 추출하였으며, 항온



**Fig. 6.** Extraction efficiency of the collection filter on three methods for the measurement of formaldehyde.

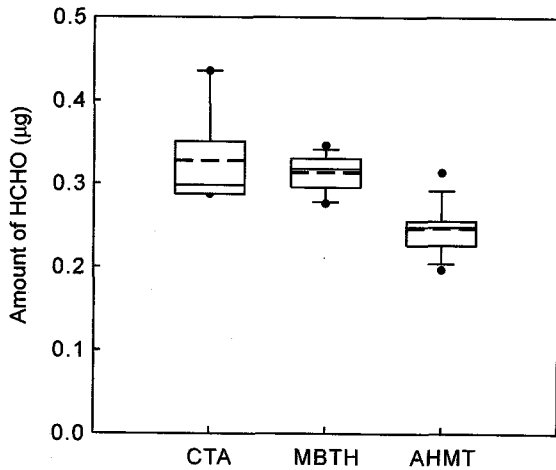


Fig. 7. Amount of formaldehyde in blank samplers on three methods for the measurement of formaldehyde.

진탕기의 수조 온도는 30℃를 유지하였다. 각 측정방법별 추출실험을 4회 실시한 결과 Fig. 6과 같이 MBTH법의 경우가 추출효율이 90.5±6.9%로 가장 양호한 것으로 나타났으며, CTA법과 AHMT법의 추출효율은 각각 78.3±8.6%, 63.9±7.7%로 나타났다. 따라서 각 측정방법별 추출효율을 고려하여 포집된 포름알데히드 양을 계산해야 정확한 측정값을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

3.3. 공시험(blank) 값

공시험은 시료를 분석할 때 사용하는 시약, 용기, 실험실에서 목적성분이나 불순물이 유입되어 발생하는 외부적 오차를 없애고 참값에 가깝게 하기 위해서 목적성분을 사용하지 않고 시료를 분석할 때와 동일한 조작을 동시에 하는 것이다. 그 결과로 얻어진 값을 공시험 값이라고 하며, 목적성분의 함량에 비교하여 작은 값이어야 한다. 확산측정기의 경우 샘플러 제작, 보관 및 분석과정에서 목적성분에 노출될 가능성이 있기 때문에 같은 조건에서 샘플러를 제작, 보관, 분석하여 외부적인 오차를 고려한 정확한 참값을 구하는 과정이 필수적이다.

본 연구에서는 측정방법별 공시험 값을 조사하였으며 그

결과를 Fig. 7에 나타내었다. 측정방법별 공시험 값의 변동은 15% 이하로 대체적으로 안정적인 것으로 나타났으며, 상대표준편차(relative standard deviation)는 MBTH법이 가장 양호하였다. 공시험 값의 평균적인 포름알데히드 양은 CTA법이 0.33±0.06 µg, MBTH법이 0.31±0.02 µg, 그리고 AHMT법이 0.25±0.25 µg으로 가장 적은 것으로 나타났다. 이후 확산측정기를 이용한 실험에서는 공시험용 확산측정기를 적어도 3개 이상 동일한 조건에서 설치, 분석하여 실제 측정값의 계산과정에서 고려하였다.

3.4. 재현성 및 정확도

재현성(reproducibility) 또는 정밀도(precision) 평가는 비슷한 시료채취 조건에서 동일한 시료를 반복 측정함으로써 얻어진 결과 값 사이의 일치성을 판단하는데 유용한 정보를 제공한다. 이러한 재현성은 일정한 값을 반복 측정하였을 때의 무작위적인 분산오차로 표현되며 분석자의 미숙, 측정기기의 분석신호 잡음 또는 방법상의 세련도 결여 등에 의해 낮아질 수 있다. 이러한 오차는 무작위적 오차(random error)로서 표준편차의 개념을 갖고 있으며, 반복 측정에서 얻어진 평균값에 의해 개선될 수 있다. 동일한 샘플러를 이용하여 동일한 장소에서 시료를 채취할 경우 측정되는 값은 양호한 재현성이 나타나야 측정방법의 신뢰성을 높일 수 있다.<sup>20)</sup>

본 연구에서는 각 측정방법별로 재현성을 평가하기 위해 10개의 확산측정기를 1세트로 하여 각각 다른 농도에서 4회 측정을 실시하였으며, 측정 후 바로 분석하여 측정값의 오차를 가능한 줄였다. 각 측정방법별 재현성 실험결과는 Fig. 8에 나타내었다. 결과를 보면, CTA, MBTH, AHTM을 이용한 측정법의 상대표준편차는 각각 17.0±5.7%, 14.8±10.9%, 5.0±2.1%로 나타나 MBTH법이 가장 양호한 재현성을 나타내고 있으며, CTA법과 AHMT법은 고농도에서 다소 재현성이 좋지 않은 것으로 나타났다. 한편, 저농도 포름알데히드 측정시 확산측정기의 구조적인 영향으로 채취되는 포름알데히드의 양이 상대적으로 낮아 발생하는 오차도 존재하는 것으로 생각된다.

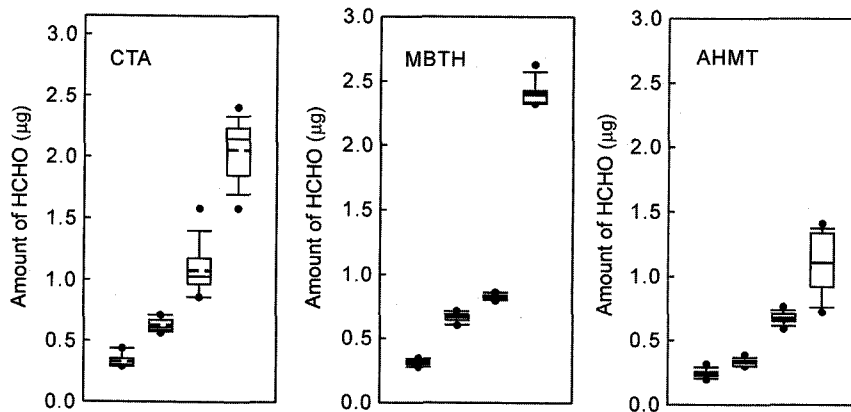


Fig. 8. Reproducibility of three methods for the measurement of formaldehyde at several formaldehyde concentrations.

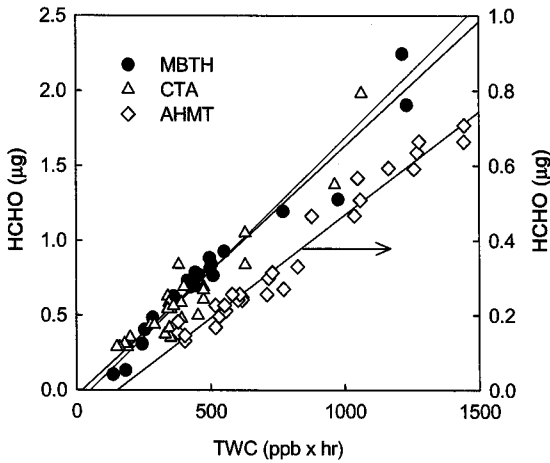


Fig. 9. Relationship between collection amounts and time-weighted concentration of formaldehyde.

정확도(accuracy)는 다수의 측정값에 대한 평균값을 이용하여 각 측정값이 실제 참값과 얼마나 유사한가를 평가하는 하나의 척도이다. 따라서 정확도는 시료채취과정과 분석과정에서 발생될 수 있는 구조적 오차와 임의적 오차를 모두 포함하는 개념이다.<sup>20)</sup>

본 연구에서 확산측정기와 비교실험에 사용된 측정기와 비교평가 결과는 Fig. 9에 나타내었다. 각 측정방법의 시료개수는 20~30개이며, 확산측정기는 각 3개를 한 세트로 하여 측정 후 평균값을 이용하였다. 전체적으로 확산측정기를 이용하여 측정된 포름알데히드 양과 포름알데히드 시간가중평균농도(time-weighted average concentration, TWC)와의 상관관계는 상관계수(coefficient of correlation)가 각 측정방법별로 0.937(CTA), 0.952(MBTH), 0.966(AHMT)으로 나타나 양호한 것으로 나타났다. 통계학적인 평가를 위한 paired t-test를 실시한 결과 p값이 0.001보다 작게 나타나 통계학적으로도 각 측정별로 기준측정방법과 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

### 3.5. 검출한계 및 최소 측정시간

어떠한 분석방법을 이용하여 분석대상물질을 어느 정도의 신뢰성을 확보하면서 검출할 수 있는 최저농도를 방법 검출한계(method detection limit, MDL)라 한다. 이러한 방법검출한계는 특정신뢰구간에서 반복 측정된 결과를 근거로 식 (3)을 이용하여 계산할 수 있다.<sup>21)</sup>

$$MDL = t_{(0.01, n-1)} \times \sigma \quad (3)$$

여기서  $t$ 는 자유도 ( $n-1$ )과 유의수준 0.01에 대한 Student  $t$ 분포에 적용한 값이고,  $n$ 은 공시험 값의 개수이며,  $\sigma$ 는 공시험 값의 표준편차이다.

현장시료에 대한 검출한계(limit of detection, LOD)는 MDL 값에 공시험의 평균값을 더한 값으로 특정한 측정방법의 검출한계로 판단할 수 있으며 일반적으로  $t_{(0.01, n-1)}$ 는 3을 이용하고 정량한계(limit of quantitation, LOQ)의 경우

Table 2. MDL, LOD, and LOQ for the formaldehyde collected with passive diffusive sampler\*

	Concentration of formaldehyde (ppb)		
	CTA	MBTH	AHMT
Average	11.0	7.9	20.2
SD	2.0	0.6	2.7
MDL	6.1	1.8	8.0
LOD	17.1	9.7	28.2
LOQ	31.2	13.8	46.8

\* The sampling duration is 24 hr. Avg: Average concentration of blank, SD: Standard deviation, MDL: Method detection limit, LOD: Limit of detection, LOQ: Limit of quantitation.

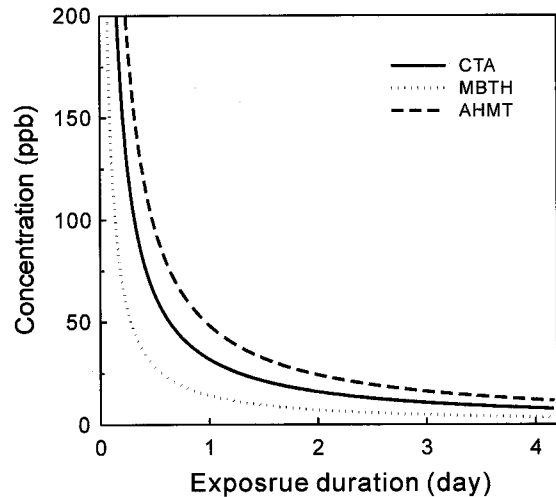


Fig. 10. Calculated minimum exposure duration of three methods for the measurement of formaldehyde.

에는 10을 이용한다.<sup>11)</sup> 본 연구에서 확산측정기를 이용하여 24시간 시료채취 할 경우 얻어진 검출한계 및 정량한계는 Table 2와 같이 계산되었다. 시료채취율이 가장 좋은 MBTH법이 가장 감도가 뛰어난 것으로 나타나 24시간 시료채취의 경우 LOD 및 LOQ는 각각 9.7 ppb, 13.8 ppb로 나타났다. 한편 CTA법과 AHMT법은 낮은 감도를 보여 이 방법들을 이용할 경우에는 본 연구에 이용된 확산측정기의 적용에서 시료채취율을 증가시키기 위하여 확산거리 및 확산저항 등의 개선점을 고려해야 할 것으로 생각된다.

확산측정기를 이용하여 대기 중 대상오염물질을 채취할 때 최소한 요구되는 측정시간이 존재한다. 즉 측정 장소에서 공시험 값보다 높은 측정값을 얻어 신뢰성 있는 측정데이터를 확보하기 위해 최소 측정시간을 결정하는 것은 중요하다. 본 연구에서는 대기 중 포름알데히드 농도가 1~200 ppb의 범위에서 식 (4)를 이용하여 각 측정방법별 최소 측정시간을 계산하였다.

$$t_{min} = \frac{LOQ}{SR \cdot C_{HCHO}} \quad (4)$$

여기서  $t_{min}$ 은 최소 측정시간(min), LOQ는 정량한계(µg),

SR은 시료채취율(mL/min) 이고 CHCHO는 대기 중 포름알데히드 농도( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )이다.<sup>22)</sup>

Fig. 10에 포름알데히드 농도와 최소 측정시간과의 관계를 나타내었다. 세 방법 중 시료채취율이 가장 크고 LOQ가 가장 작은 값을 가진 MBTH법이 동일한 포름알데히드 농도에서 가장 짧은 최소 측정시간을 갖는 것으로 나타났다. 한편, CTA법, MBTH법 및 AHMT법을 이용할 경우 100 ppb 포름알데히드 농도를 정량할 수 있는 최소측정시간은 각각 6.4시간, 2.7시간 및 12.4시간으로 계산되었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 실내공기 중 포름알데히드를 측정하기 위하여 세 가지 다른 반응의 흡광광도법(비색분석)을 응용한 배지형 확산측정기를 개발, 평가하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

흡수여지의 세척방법별로 비교한 결과 세척하지 않은 경우 보다는 양호한 세척효과가 나타났지만, 측정방법에 상관없이 높은 효율이나 일정한 경향이 나타나지 않았기 때문에 흡수여지의 세척은 초순수와 초음파를 이용하였다. 측정방법별 흡수액의 농도는 시료채취율을 고려하여 정하였으며, CTA법은 2%  $\text{NaHSO}_3$ 용액, MBTH법은 0.05% MBTH용액 그리고 AHMT법은 2%  $\text{NaHSO}_3$ 용액을 사용하였을 때 가장 좋은 결과가 나타났다. 평가된 공시험 값은 측정방법별로 15% 이내로 변동하여 대체적으로 안정적인 것으로 나타났다. 확산측정기의 재현성은 MBTH이 상대표준편차 10% 이내로 나타났다. 또한 채취된 포름알데히드 양과 시간가중평균농도와의 상관관계는 양호한 것으로 나타났다. 검출한계 및 정량한계는 시료채취율이 가장 좋은 MBTH법이 가장 낮게 나타나 24시간 시료채취의 경우 LOD 및 LOQ는 각각 9.7 ppb, 13.8 ppb이었다. 또한 시료채취율이 가장 크고 정량한계가 낮은 측정방법일수록 포름알데히드 측정에 요구되는 측정시간이 감소되어 시료채취율과 정량한계가 최소측정시간과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 배지형 확산측정기에 적용시킨 세 가지 흡광광도법을 이용한 포름알데히드 측정법 중 MBTH법이 조사된 평가에서 가장 만족스러운 결과를 나타내고 있지만, 실내공기질 측정에서 보다 단기간에 정확하게 포름알데히드를 정량하기 위해서 확산측정기의 구조를 개량하여 확산거리를 감소시키거나 확산저항을 감소시키는 것이 필요할 것으로 생각된다. 또한 흡광광도를 이용한 포름알데히드 측정방법에서의 방해물질에 의한 영향 및 적용범위에 관한 추가적인 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

#### 사 사

본 연구는 환경부 차세대핵심환경기술사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. National Safety Council, <http://www.nsc.org/library/chemical/Formalde.htm>(2004).
2. 환경부, 다중이용시설 등의 실내공기질관리법(법, 시행령, 시행규칙)(2004).
3. Lipari, F. and Swarin, S. J., "2,4-Dinitrophenylhydrazine-coated florasil sampling cartridges for the determination of formaldehyde in air," *Environ. Sci. Technol.*, **19**(1), 70~74(1985).
4. Lodge, J. P., *Methods of air sampling and analysis*, 3rd Ed., Lewis Publishers, INC., Chelsea, Michigan(1988).
5. 環境測定法編集委員會, 環境測定分析法註解, 第2巻, 大氣汚染物質の測定分析法, 日本環境測定分析協會(1984).
6. American Society for Testing and Materials, Standard test method for measurement of formaldehyde in indoor air, Annual Book of ASTM Standards, vol 11.03, D5014-94(2000).
7. UNEP/WHO, GEMS/AIR methodology reviews: Passive and active sampling methodology for measurement of air quality, **4**, pp. 1~80(1994).
8. Palmes, E. D. and Lindenboom, R. H., "Ohm's law, Fick's law, and diffusion samplers for gases," *Anal. Chem.*, **51**(14), 2400~2401(1979).
9. Levin, J., Lindahl, R., and Andersson, K., "A passive sampler for formaldehyde in air using 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated glass fiber filters," *Environ. Sci. Technol.*, **20**(12), 1273~1276(1986).
10. Grosjean, D. and Williams, E. L., "A passive sampler for airborne formaldehyde," *Atmos. Environ.*, **26A**(16), 2923~2928(1992).
11. Gillett, R. W., Kreibich, H., and Ayers, G. P., "Measurement of indoor formaldehyde concentration with a passive sampler," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(10), 2051~2056(2000).
12. Campbell, G. W., Stedman, J. R., and Stevenson, K., "A survey of nitrogen dioxide concentrations in the United Kingdom using diffusion tubes, July-December 1991," *Atmos. Environ.*, **28**(3), 477~486(1994).
13. Hamilton, R. P. and Heal, M. R., "Evaluation of method of preparation of passive diffusion tubes for measurement of ambient nitrogen dioxide," *J. Environ. Monit.*, **6**, 12~17(2004).
14. Koutrakis, P., Wolfson, J. M., Bunyaviroch, A., Froehlich, S. E., Hirano, K., and Mulik, J. D., "Measurement of ambient ozone using a nitrite-coated filter," *Anal. Chem.*, **65**(3), 209~214(1993).
15. 임봉빈, 정의석, 김선태, "형광물질을 이용한 대기 중 오존 passive sampler의 개발," 한국대기환경학회지, **20**(4),

- 483~491(2004).
16. Rabaud, N. E., James, T. A., Ashbaugh, L. L., and Flocchini, R. G., "A passive sampler for the determination of airborne ammonia concentrations near large-scale animal facilities," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(6), 1190~1196(2001).
  17. Thoni, L., Seidler, E., Blatter, A., and Neftel, A., "A passive sampling method to determine ammonia in ambient air," *J. Environ. Monit.*, **5**, 96~99(2003).
  18. Chung, C., Morandi, M. T., Stock, T. H., and Afshar, M., "Evaluation of a passive sampler for volatile organic compounds at ppb concentration, varying temperatures, and humidities with 24-h exposure. 2. Sampler performance," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(20), 3666~3671 (1999).
  19. Shoeib, M. and Harner, T., "Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(19), 4142~4151 (2002).
  20. 백성욱, 김기현, 허귀석, "대기환경측정과 정도관리(1)-원리와 방법론," *한국대기환경학회지*, **20**(2), 237~249 (2004).
  21. USEPA, EPA requirements for quality assurance project plans for environmental data operation, USEPA Quality Assurance Division, EPA QA/R-5(1994).
  22. Ockenden, W. A., Corrigan, B. P., Howsam, M., and Jones, K. C., "Further developments in the use of semi-permeable membrane devices as passive air samplers: Application to PCBs," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(22), 4536~4543(2001).