

대기 중 모노테르펜 (α -피넨, 3-카렌, R-리모넨, 1,8-시네올) 측정을 위한 혼합표준가스개발

Development of Primary Standard Gas Mixtures for Monitoring Monoterpenes (α -pinene, 3-carene, R-(+)-limonene, 1,8-cineole) Ambient Levels (at 2 nmol/mol)

강지환^{1,3)} · 김미연³⁾ · 김용두³⁾ · 이영우^{1,2),*} · 이상일^{3),*}

¹⁾충남대학교 바이오응용화학과 화학공학, ²⁾충남대학교 에너지과학기술대학원,

³⁾한국표준과학연구원

(2016년 3월 30일 접수, 2016년 4월 13일 수정, 2016년 4월 18일 채택)

Ji Hwan Kang^{1,3)}, Mi Eon Kim³⁾, Young Doo Kim³⁾, Young Woo Rhee^{1,2),*} and Sangil Lee^{3),*}

¹⁾*Department of Applied Chemistry and Biological Engineering,
Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea*

²⁾*Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University,
Daejeon 34134, Korea*

³⁾*Center for Gas Analysis, Division of Metrology for Quality of Life,
Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS), Daejeon 34113, Korea*

(Received 30 March 2016, revised 13 April 2016, accepted 18 April 2016)

Abstract

Among biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in the natural ecosystem, monoterpenes, along with isoprene, play important roles in atmospheric chemistry and make significant impacts on air pollution and climate change, especially due to their contribution to secondary organic aerosol production and photochemical ozone formation. It is essential to measure monoterpene concentrations accurately for understanding their oxidation processes, emission processes and estimation, and interactions between biosphere and atmosphere. Thus, traceable calibration standards are crucial for the accurate measurement of monoterpenes at ambient levels. However, there are limited information about developing calibrations standards for monoterpenes in pressured cylinders. This study describes about developing primary standard gas mixtures (PSMs) for monoterpenes at about 2 nmol/mol, near ambient levels. The micro-gravimetric method was applied to prepare monoterpene (α -pinene, 3-carene, R-(+)-limonene, 1,8-cineole) PSMs at 10 μ mol/mol and then the PSMs were further diluted to 2 nmol/mol level. To select

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)42-821-5688, E-mail : ywrhee@cnu.ac.kr
Tel : +82-(0)42-868-5864, E-mail : slee@kriss.re.kr

an optimal cylinder for the development of monoterpene PSMs, three different kinds of cylinders were used for the preparation and were evaluated for uncertainty sources including long-term stability. Results showed that aluminum cylinders with a special internal surface treatment (Experis) had little adsorption loss on the cylinder internal surface and good long-term stability compared to two other cylinder types with no treatment and a special treatment (Aculife). Results from uncertainty estimation suggested that monoterpene PSMs can be prepared in pressurized cylinders with a special treatment (Experis) at 2 nmol/mol level with an uncertainty of less than 4%.

Key words : Monoterpenes (α -pinene, 3-carene, R-(+)-limonene, 1,8-cineole), Calibration standard, Primary standard gas mixture, BVOC

1. 서 론

휘발성 유기화합물 (Volatile Organic Compounds; VOCs)은 오염원에 따라 인위적으로 발생하는 VOCs (Anthropogenic VOCs; AVOCs)와 생물기원의 VOCs (Biogenic VOCs; BVOCs)로 나뉜다. AVOCs의 대표적인 발생원에는 화석연료의 연소 등이 알려져 있고 (Holgate *et al.*, 1999), BVOCs의 대표적인 발생원으로는 숲과 식물 등이 알려져 있다 (Kesselmeier and Staudt, 1999). 전지구적 규모에서 BVOCs의 배출량이 AVOCs 배출량보다 많은 것으로 알려져 있다 (Fuentes *et al.*, 2000). 숲 등에서 대기 중으로 배출된 BVOCs는 광화학반응을 통해 2차 오염물질인 오존과 에어로졸 생성에 기여하여 대기오염 및 기후변화에 영향을 준다 (Peñuelas and Staudt, 2010). 따라서 대기질 관리 및 기후변화의 연구를 위한 BVOCs 측정이 중요하다. BVOCs의 종류는 크게 아이소프렌 (isoprene)과 모노테르펜 (monoterpenes), 기타 VOCs로 구별되며 (Guenther *et al.*, 1995), 모노테르펜의 경우 연간 전지구 BVOC 배출량 중 11%를 차지하고 (Kesselmeier and Staudt, 1999), 대기 중 농도는 2~5 nmol/mol 수준으로 보고되었다 (Peñuelas and Llusia, 2003). 아울러 우리나라에서는 BVOC가 연간 약 45만톤이 발생하며 이중 모노테르펜은 약 17만톤이 발생하고 있는 것으로 보고되었다 (Cho *et al.*, 2006). 2005년에 세계기상기구 (World Meteorological Organization; WMO)는 Global Atmospheric Watch (GAW) 프로그램 (WHO, 2006)을 통해 오존과 에어로졸의 전구물질인 아이소프렌과 모노테르펜의 대기 농도를 관측해 왔다. 미국국립표준기술연구소 (NIST; National Institute of Standards and Technology)에서는 모노테르펜의 실린더 내부 표면 처리 별 안정

성을 확인하기 위해 장기안정성을 평가하였다 (Rhoderick and Lin, 2013). 한편 우리나라에서는 국가측정표준 기관인 한국표준과학연구원 (Korea Research Institute of Standards and Science, KRISS) 대기환경표준센터에서 대기오염물질 등에 가스 측정표준을 확립하여 표준물질을 개발하여 국내외에 보급하고 있다.

본 연구에서는 중량법 (ISO, 2015)으로 모노테르펜 중 α -피넨, 3-카렌, R-리모넨, 1,8-시네올과 노르말 헥산 (실린더 내 모노테르펜의 농도변화를 추적하기 위한 내부기준물질)을 포함하여 표준가스를 제조하였다. 10 μ mol/mol을 시작으로 150 nmol/mol로 희석 후 2 nmol/mol의 표준가스를 제조 완료하였다. 따라서 모노테르펜의 정확한 측정을 위한 1차 표준가스를 개발 및 실린더 내부표면특성 별 단기안정성과 실린더 내 성분의 농도변화를 알기 위해 장기안정성을 확인하였고 이를 통해 대기 중 농도에 가까운 2 nmol/mol 수준의 모노테르펜 표준가스를 개발하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약 및 재료

2.1.1 원료 시약 및 바탕가스

표준가스의 제조를 위해 노르말 헥산, α -피넨, 3-카렌, R-리모넨 시약 (Aldrich, USA)과 1,8-시네올 시약 (Acros, Belgium)을 사용하였고, 바탕가스로는 초고순도 질소 99.9999% (덕양가스, Korea)를 사용하였다.

2.1.2 실린더

실린더 내면처리에 따른 흡착성을 확인하기 위해 서로 다른 방법으로 내면처리 한 3가지 종류의 실린더를

사용하였으며, 본 논문에서는 각 실린더를 Experis, Electro, 그리고 Aculife로써 표기하였다. Experis실린더는 내부가 특수내면 처리(Experis)된 10L 용량의 알루미늄 실린더(Air products, Belgium)이며, Electro은 전해연마(Electro polishing) 처리된 10L 용량의 알루미늄 실린더(Luxfer UK, Luxfer, United Kingdom)이다. 그리고 Aculife는 특수내면 처리된 5L 용량의 알루미늄 실린더(Aculife (IV + III), Air Liquide America Specialty Gases, USA)이다.

2.1.3 표준가스 제조장치

고정밀 전자저울(XP-26003L, Mettler-Toledo, Switzerland)로 실린더 질량을 측정하였고, 측정 전 10kg의 표준분동으로 전자저울의 영점 보정을 하였다. 전자저울 용량은 26.1 kg이며, 분해능은 1 mg이다. 액체시약 질량 측정은 화학저울(AT201, Mettler-Toledo, Switzerland)을 사용하였다. 화학저울 용량은 205 g이며, 분해능은 0.01 mg이다. 표준가스 제조를 위한 실린더 내 진공 작업을 위해 터보 펌프(TV301-NAV, VARIAN, USA)를 사용하였다.

2.2 원료시약의 순도 분석

각 성분 별 원료시약의 순도 분석을 위하여 GC auto injector(7683B series, Agilent, USA)를 사용하여 0.2 µL의 원료시약을 gas chromatography/flame-ionization detection(GC-FID : 6890, Agilent, USA)에 주입하였다. 여기서 column은 DB-1 (60 m × 320 µm × 1 µm) 사용하였다. 주입구 온도는 200°C, split ratio는 100:1로 하고, 오븐 온도는 40°C (4 min) → 7°C/min → 240°C (10 min)으로 설정하였다. 운반가스로 헬륨(He)을 사용하였고, 유량은 1 mL/min, 검출기온도는 250°C로 하였다.

2.3 혼합표준가스의 제조

그림 1과 같이 이미 안정성이 확인된 내부기준물질 노르말 헥산(Rhoderick, 2005)과 모노테르펜을 10 µmol/mol에서 따로 제조하고 질소가스로 희석하여 150 nmol/mol과 2 nmol/mol의 모노테르펜을 제조하였다.

제조 시 질량을 측정할 때 모든 실린더는 보정 실린더(tare cylinder)와 함께 질량을 측정하여 제조 전후에 온도와 기압의 변화로 인해 발생할 수 있는 변화량을 보정하였고, 모든 실린더는 실린더 내 수분 제거 및 진

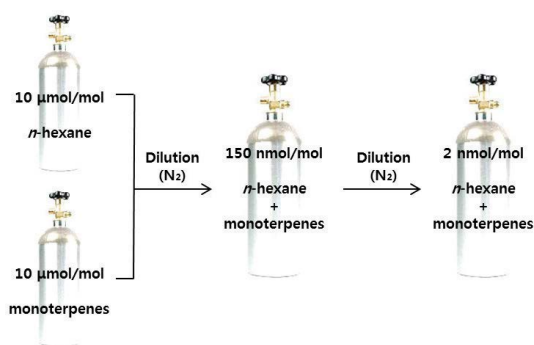


Fig. 1. Preparation of a 2 nmol/mol standard gas mixture of monoterpenes.

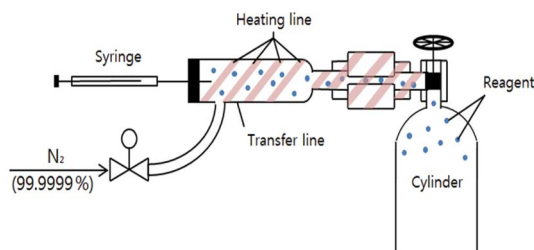


Fig. 2. Liquid reagent injection system.

공 작업을 위해, 50~60°C로 가열하면서 터보 펌프로 약 1×10^{-5} torr까지 24시간 동안 진공 배기하였다. 불확도 평가는 ISO 가이드(ISO, 2008)에 따라 수행하였다. 2 nmol/mol 모노테르펜의 제조불확도는 GUM Workbench Pro (version 2.3.6.141, Metrodata GmbH, Germany)프로그램을 사용하였다.

2.3.1 10 µmol/mol 모노테르펜 표준가스 제조

Experis 실린더에 모노테르펜 4종을 Electro 실린더에는 노르말 헥산을 각 2개씩 제조하였다. 주입방법(그림 2)은 미소 액체증량법으로 주입전 실린더와 원료시약의 질량을 화학저울로 측정하고 주입 후 빈실린더 질량을 측정하여 주입된 원료시약 량을 계산하였다. 이송 라인(transfer line)에 원료시약이 주입되면 초고순도질소(99.9999%)를 주입하여 진공 배기된 실린더에 함께 주입된다. 아울러 실린더에서 실린더로 주입하기 위한 중간 단계인 이송 라인에서 시료의 흡착 손실을 최소화하기 위해 약 150°C로 가열하였다.

2.3.2 150 nmol/mol과 2 nmol/mol 모노테르펜 표준가스 제조

150 nmol/mol 모노테르펜은 10 μ mol/mol 모노테르펜 4종과 노르말 헥산을 바탕으로인 초고순도질소로 희석하여 Experis 실린더에 제조하였다. 진행 방법은 진공 배기된 실린더의 질량을 보정 실린더 (tare cylinder)와 함께 측정한다 뒤 시료를 주입 후 질량을 측정하고 초고순도질소를 주입하여 질량을 측정하였다. 이와 같은 방법으로 150 nmol/mol 모노테르펜을 희석하여 최종 2 nmol/mol 농도의 모노테르펜 표준가스를 제조하였다.

2.4 표준가스 제조일치성 분석 방법

분석방법은 제조된 표준가스 중 D254233(A)을 기준으로 나머지 표준가스(D254240(B), D386640(C))와 비교 분석하였다(분석순서: A-B-C-A-B-C-A). 중량법으로 제조된 표준가스는 GC-FID를 사용하여 내부일치성을 확인하였다. 150 nmol/mol 모노테르펜과 2 nmol/mol 모노테르펜의 경우 농도가 낮기 때문에 저온농축장치(7200, Entech, USA)를 사용하여 표준가스를 농축 후 GC-FID에서 분석이 진행되었다. 저온농축장치의 농축 트랩은 glass beads trap(Entech, USA)을 사용하였다. 트랩 관리를 위해 1회 분석이 끝날 때마다

230°C로 5분 동안 시스템 베이아웃(bakeout)을 진행하였다. 모노테르펜의 흡착손실을 확인하기 위한 방법으로 6회 분석 동안 노르말 헥산을 기준으로 모노테르펜과의 ratio를 추적하였다. 그 결과 일정한 ratio를 보여 모노테르펜의 흡착손실이 없다고 판단하였다. GC-FID 분석 조건은 표 1과 같고 이때의 저온농축장치 분석 조건은 표 2와 같다.

2.5 실린더 내면 처리 방법에 따른 2 nmol/mol 모노테르펜 표준가스 흡착손실 확인 방법

2 nmol/mol 수준의 모노테르펜 표준가스가 실린더 내면에서의 흡착에 의하여 농도 변화가 일어나는 지를 평가하기 위해 Experis, Electro, Aculife의 서로 다른 실린더에서 분배실험을 수행하였다. 모노테르펜 표준가스인 기준 실린더 (mother cylinder)와 새로 진공 배기한 분배 실린더 (daughter cylinder)를 “T”자 형의 스테인리스 강(stainless steel, SS) 관으로 연결하였다. 이때, 스테인리스 강 관내의 흡착성을 최소화하기 위해 약 70°C로 가열하며, 연결 관을 고순도질소가스로 퍼지(purge) 하고 진공 배기하였다. 이후 기준 실린더 (mother cylinder) 가스로 관의 퍼지를 진행하고, 두 실린더의 압력이 같게 되도록 분배하였다. 기준 실린더와 분배 실린더로써 분배 완료된 실린더들은 혼합 장치에서 충분히 혼합 시켰고 실험실 온도에서 24시간 동안 안정시킨 후 GC-FID로 분석하여 흡착에 의한 농도변화를 확인한다. 흡착성 확인을 위한 모든 실린더의 기준 실린더는 Experis로부터 분배하였다. 2 nmol/mol 모노테르펜 Experis 실린더 5개 중 D386581(Experis)과 D254193(Experis)는 각각 D386582(Experis)와 D417702(Electro)에 분배하였으며, D249387(Aculife)의 경우 Experis로 분배한 D386582(Experis)실린더를 다시 분배하였다. 분석은 A(기준 실린더) - B(분

Table 1. Analytical conditions for GC-FID.

Analytical Condition (150 nmol/mol, 2 nmol/mol)	
Detector	250°C, H ₂ : 35 mL/min, Air: 300 mL/min, Makeup flow 15 mL/min
Inlet temperature	200°C,
Carrier gas	He (2 mL/min)
Oven temperature	130°C (18 min) → 20°C/min → 210°C (0.5 min)
Column	DB-624 (60 m × 0.32 mm × 1.8 μ m)
Split ratio	10 : 1

Table 2. Analytical conditions for cryogenic preconcentrator.

	Trap temperature	M1 → M2	M2 → M3	Inject
Module 1 (M1)	- 10°C	10°C		
Module 2 (M2)	- 130°C	- 130°C	230°C	
Module 3 (M3)			- 150°C	100°C
Sample Flow Rate		100 mL/min		
Sample Volume		500 mL		

Table 3. Purity of reagent.

Components	Maker purity (% , mole fraction)	Analysis		Detector
		Purity (% , mole fraction)	Standard uncertainty ($\mu\text{mol/mol}$)	
<i>n</i> -hexane	99.5	99.45	318	FID
α -pinene	99.2	99.19	480	FID
3-carene	97.2	96.49	2154	FID
R-(+)-limonene	99.9	99.15	494	FID
1,8-cineole	98.5	99.23	720	FID

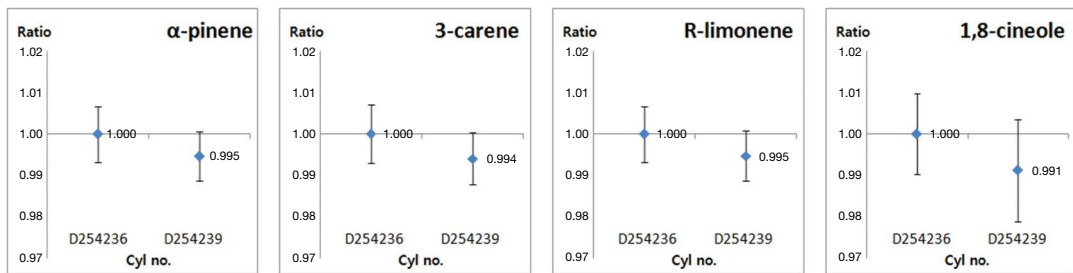


Fig. 3. Internal consistency of 10 $\mu\text{mol/mol}$ monoterpenes.

배 실린더) - A(기준 실린더)순으로 진행하였다.

2.6 실린더 종류별 장기안정성 확인 방법

제조 완료된 2 nmol/mol 모노테르펜 표준가스 성분이 시간이 지남에 따라 실린더 내에서 농도 변화가 일어나는지를 평가하기 위해 실린더 내 안정성이 확인된 물질인 노르말 헥산을 기준물질로 하여 모노테르펜과 노르말 헥산의 비를 추적하여 Experis, Electro, Aculife 실린더 별 장기안정성을 평가하였다. 분석 실린더는 단기안정성을 평가한 실린더로 D386582 (Experis)을 A로 D417702 (Electro)을 B, D249387 (Aculife)을 C라 했을 때 A-B-A-C 순으로 분석을 진행했으며, A를 2회 분석을 함으로써 기기 드리프트(drift) 불확도로 활용하였다. 분석 회수와 분석 방법은 제조 후 약 2달 동안 7일 간격으로 제조일치성 분석 방법과 동일한 조건에서 진행되었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 시약의 순도 분석 평가

모노테르펜 시약의 탄화수소 순도분석 결과는 성분

별로 96.5~99.9%로 확인되었으며, 이는 제조사에서 제공한 순도 정보와 비슷한 수준이었다(표 3).

3.2 10 $\mu\text{mol/mol}$ 및 150 nmol/mol 혼합표준가스의 내부일치성 평가

Experis실린더 2개에 제조한 모노테르펜 10 $\mu\text{mol/mol}$ 표준가스의 제조 일치성은 그림 3과 같다. 여기서 불확도는 표준가스 제조 불확도와 분석 불확도를 합성한 것으로 2개의 실린더에 제조된 10 $\mu\text{mol/mol}$ 표준가스 내 모노테르펜 4종은 불확도 범위 내에서 일치하는 것을 확인하였다. 150 nmol/mol 모노테르펜 표준가스 중 2 nmol/mol 모노테르펜 제조에 사용한 기준 실린더 2개를 비교 분석한 결과를 그림 4에 나타내었으며, 제조 불확도와 분석 불확도를 합성하여 계산한 불확도 범위 내에서 일치하는 것을 확인하였다.

3.3 2 nmol/mol 모노테르펜 표준가스의

단기안정성(실린더 내부표면 흡착성) 평가

실린더 내부표면 흡착성 평가 결과 모노테르펜 성분의 Experis실린더의 경우 기준 실린더와 분배실린더가 GC-FID 감도차이가 α -피넨 0.05%, 3-카렌 0.14%, R-리모넨 0.10%, 1,8-시네올 0.14%였다. 감도차이가 제

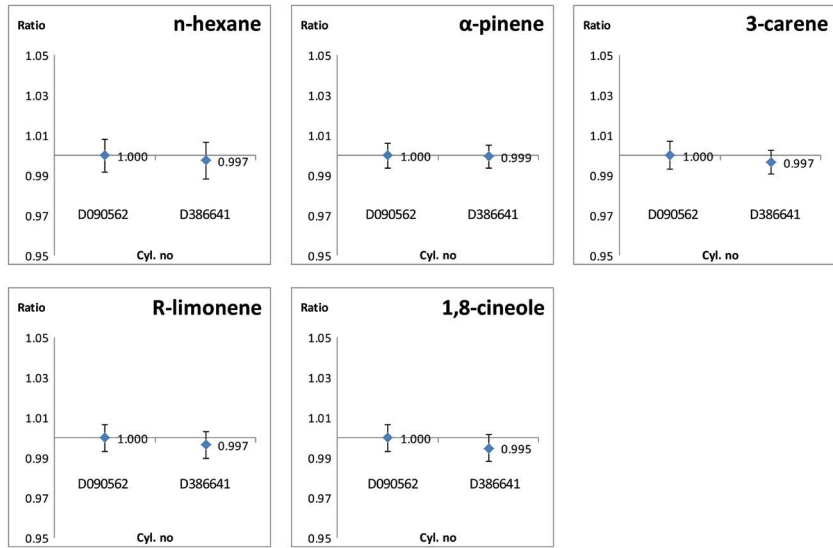


Fig. 4. Internal consistency of 150 nmol/mol monoterpenes.

조불확도 또는 분석불확도 이내로 흡착손실이 없음을 확인하였다. 반면 Electro 실린더는 감도차이가 α -피넨 0.36%, 3-카렌 1.05%, R-리모넨 4.44%, 1,8-시네올 12.46%의 흡착성 결과를 보였다. Aculife 실린더의 경우 α -파인 0.48%, 3-카렌 1.54%, R-리모넨 3.85%, 1,8-시네올 15.11%로 Experis 실린더에 비해 흡착손실이 발생하는 것을 확인하였다. Electro와 Aculife의 경우 3-카렌, R-리모넨, 1,8-시네올은 실린더 내부표면 흡착에 의한 농도변화가 제조 불확도보다 크다. 따라서, Electro와 Aculife 실린더는 2 nmol/mol 수준 모노테르펜 표준가스 제조에 적절하지 않다.

3.4 2 nmol/mol 모노테르펜 혼합표준가스의 장기안정성 평가

안정성이 확인된 내부기준물질 노르말 헥산 성분을 기준으로 2 nmol/mol 모노테르펜 표준가스의 장기안정성을 평가하였다. 식(1)에 의해 노르말 헥산에 대한 모노테르펜의 ratio로 했으며, 이때의 불확도는 기기드리프트 불확도와 분석 불확도에 대한 최종 불확도는 0.27%에서 4.5%이다.

$$Ratio = \frac{\text{instrumental response of monoterpenes}}{\text{instrumental response of n-hexane}} \quad (1)$$

실린더 D386582(Experis) 결과는 그림 5와 같으며, 55 일 동안 α -피넨 0.03% 증가, 3-카렌 0.10% 감소, R-리모넨 0.24% 증가, 1,8-시네올 0.04% 증가를 보였다. 또한 실린더 D417702(Electro)는 45일 동안 α -파인 10.43% 감소, 3-카렌 1.74% 감소, R-리모넨 15.46% 감소, 1,8-시네올 22.83% 감소를 보였고, 실린더 D249387(Aculife)는 45일 동안 α -피넨 0.07% 증가, 3-카렌 1.89% 증가, R-리모넨 6.35% 증가, 1,8-시네올 15.51% 증가를 보였다. 이를 불확도와 함께 종합해 보면 Electro와 Aculife 실린더는 농도 변화량이 불확도 범위 내에서 벗어났지만, Experis 실린더는 농도 변화량이 불확도 범위 내에서 일치하였다.

3.5 2 nmol/mol 모노테르펜 혼합표준가스의 제조일치성 평가

그림 6에 성분별 제조일치성 결과를 나타내었다. 2 nmol/mol 모노테르펜 표준가스의 최종 표준가스의 확장불확도를 GUM Workbench Pro를 이용하여 95% 신뢰수준으로 평가하였으며, 그림 6에서 나타난 ratio는 식 3과 같다.

$$Sensitivity = \frac{\text{Average peak area}}{\text{Mole fraction}} \quad (2)$$

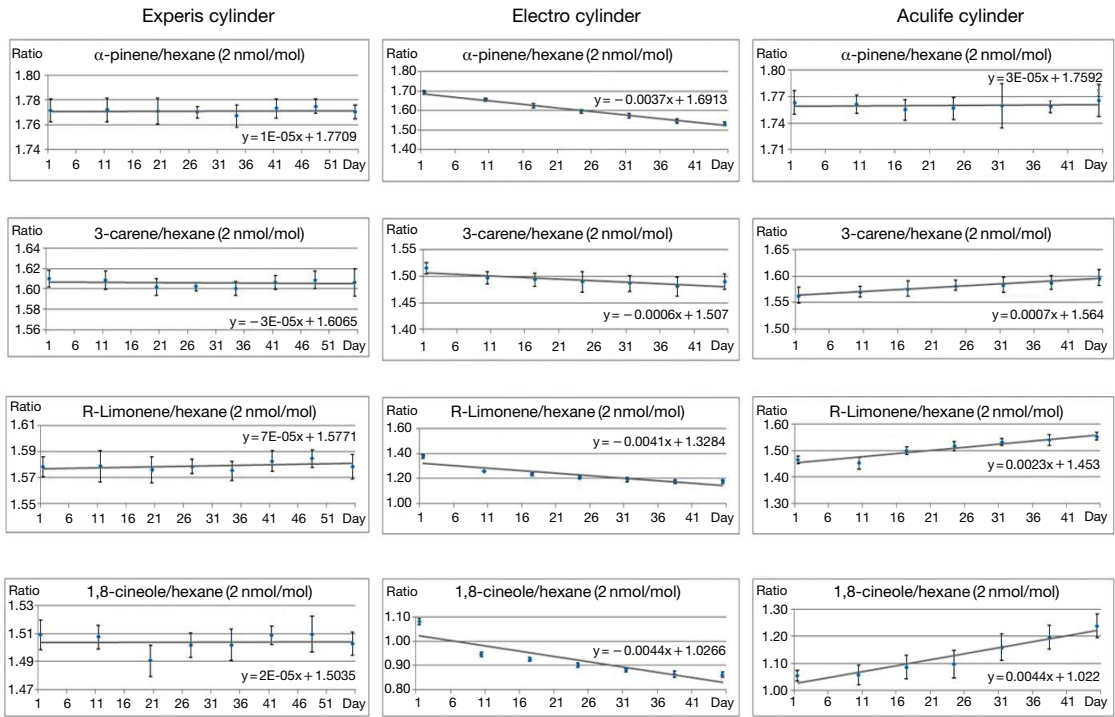


Fig. 5. Long-term stability of 2 nmol/mol monoterpenes.

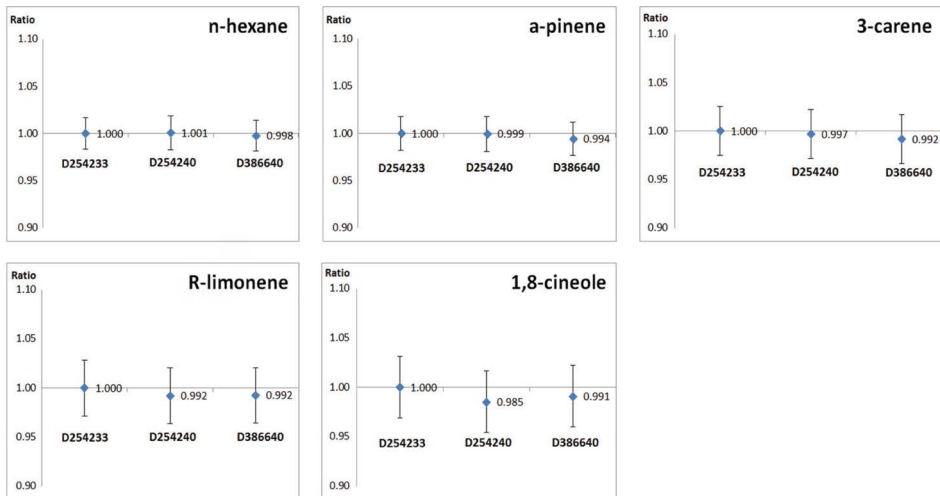


Fig. 6. Internal consistency of 2 nmol/mol monoterpenes ($k=2$).

$$\text{Ratio} = \frac{\text{Sample sensitivity}}{\text{Reference sensitivity average}} \quad (3)$$

$$u_{\text{Ratio}} = \sqrt{u_{\text{gravimetric}}^2 + u_{\text{verification}}^2 + u_{\text{stability}}^2} \quad (4)$$

여기서, u_{Ratio} 는 ratio에 대한 불확도를 나타낸 것이다.

Table 4. Mole fractions and uncertainties of 2 nmol/mol monoterpenes.

Cyl. No	Compound	Concentration (nmol/mol)	Relative expanded uncertainty %, ($k=2$)
D254233	<i>n</i> -hexane	2.393	1.671
	α -pinene	2.634	1.799
	3-carene	2.461	2.525
	R-limonene	2.489	2.831
	1,8-cineole	2.491	3.115
D254240	<i>n</i> -hexane	2.422	1.782
	α -pinene	2.665	1.851
	3-carene	2.491	2.531
	R-limonene	2.519	2.842
	1,8-cineole	2.521	3.115
D386640	<i>n</i> -hexane	2.391	1.640
	α -pinene	2.660	1.754
	3-carene	2.486	2.530
	R-limonene	2.513	2.822
	1,8-cineole	2.516	3.116

합성한 불확도 중에 $u_{\text{gravimetric}}$ 는 중량법 불확도로 시약의 순도분석과 질량측정 불확도를 합성한 것이고, $u_{\text{verification}}$ 은 내부일치성 불확도로 2 nmol/mol 모노테르펜 분석에 의한 불확도이다. $u_{\text{stability}}$ 는 단기와 장기 안정성 불확도를 합성한 불확도이다.

2 nmol/mol 모노테르펜 표준가스 3개의 실린더 내 모든 성분은 불확도 범위 내에서 일치하는 것을 확인하였고, 이를 바탕으로 각기 다른 날에 제조된 표준가스의 제조 재현성이 있음을 확인하였다. 최종 상대확장불확도는 표 4에 나타났다.

구에서 사용된 서로 다른 내면처리를 한 실린더 중 Experis실린더가 모노테르펜 2 nmol/mol 표준가스 제조에 가장 적합한 것으로 판단되었다.

모노테르펜 2 nmol/mol 표준가스의 최종 불확도는 중량법 제조불확도, 내부일치성 불확도, 그리고 흡착손실에 의한 단기안정도 불확도 및 장기안정도 불확도를 합성하여 평가하였다. 이로부터 상대확장불확도 4% 미만의 모노테르펜 2 nmol/mol 표준가스를 개발하였다. 향후 개발된 모노테르펜 표준가스는 국가 표준가스로 활용 및 보급될 예정이다.

4. 결 론

모노테르펜 4종 (α -피넨, 3-카렌, R-리모넨, 1,8-시네올)의 2 nmol/mol 혼합 표준가스를 중량법을 이용해 고압실린더에 개발하였으며, 중량법 제조에 대한 상대확장불확도는 성분 별로 차이가 있으나 4% ($k=2$) 미만 이었다. 실린더 내면 처리에 따른 모노테르펜 2 nmol/mol 표준가스의 흡착손실 확인하여 단기안정성을 평가한 결과, Experis실린더에서 가장 작은 감소를 나타내었다. 또한 약 2달 동안 내부기준물질인 노르말렉산을 기준으로 장기안정성을 추적한 결과에서도 Experis실린더 내 모노테르펜 성분들이 불확도 이내에서 안정한 경향을 나타내었다. 이들 결과로부터 본 연

감사의 글

본 연구는 국가과학기술연구회에 [대기환경 측정표준 기술개발(15011025)] 사업의 연구비 지원으로 수행된 연구 결과입니다.

References

Cho, K.T., J.C. Kim, and J.H. Hong (2006) A study on the comparison of biogenic VOC (BVOC) emissions estimates by BEIS and CORINAIR methodologies, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 22(2), 167-177.

- Fuentes, J.D., M. Lerdau, R. Atkinson, D. Baldocchi, J.W. Bottenheim, P. Ciccioli, B. Lamb, C. Geron, L. Gu, A. Guenther, T.D. Sharkey, and W. Stockwell (2000) Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: A Review, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 81(7), 1537-1575.
- Guenther, A., C.N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W.A. Mckay, T. Pierce, B. Schloes, R. Stenbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, and P. Zimmerman (1995) A global model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research*, 100 (D5), 8873-8892.
- Holgate, S.T., J.N. Samet, H.S. Koren, and R.L. Maynard (1999) *Pollution, and Health*, ACADEMIC PRESS, p. 121.
- International Organization for Standardization (ISO), (2008) ISO/IEC Guide 98-3 Uncertainty of measurement, Guide to the expression of uncertainty in measurement:2008 (GUM 1995). http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=50461.
- International Organization for Standardization (ISO) (2015) ISO 6142-1 Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures. http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=59631.
- Kesselmeier, J. and M. Staudt (1999) Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33(1), 23-88.
- Peñuelas, J. and J. Llusia (2003) BVOCs: plant defense against climate warming?, *Trends in Plant Science*, 8(3), 105-109.
- Peñuelas, J. and M. Staudt (2010) BOVs and global change, *Trends in Plant Science*, 15(3), 133-144.
- Rhoderick, G.C. (2005) Long-term stability of hydrocarbons in NIST gas standard reference material (SRM) 1800, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383(1), 98-106.
- Rhoderick, G.C. and J. Lin (2013) Stability Assessment of Gas Mixtures Containing Monoterpenes in Varying Cylinder Materials and Treatments, *Analytical Chemistry*, 85 (9), 4675-4685.
- World Meteorological Organization (WMO), GAW Programme (2006) The German Contribution to the GAW Programme, WMO TD No. 1336 <http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/gaw-reports.html>.