

## 실내 공기 중 오존 측정방법 - 자외선

2017

### 광도법

(determination of ozone in indoor by ultraviolet  
photometer)

## 1.0 개요

### 1.1 목적

1.1.1 이 시험기준은 실내 공기 중의 오존 농도 측정 방법을 규정한다.

1.1.2 특정 파장의 자외선을 흡수하는 오존의 특성을 이용하여 실내 공기 중 오존 농도를 연속 자동 측정하는 방법이다.

### 1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 실내 공기 중 오존 농도를 측정하기 위한 주 시험방법이다

1.2.2 이 시험기준의 측정범위는 약 0 ~ 1 ppm이다.

### 1.3 간섭 물질

입자상물질, 질소산화물, 이산화황, 톨루엔, 습도가 공기 중 오존농도를 측정하는 데 간섭물질로 작용할 수 있다. 간섭이 의심되는 물질의 영향을 막기 위해서는 각 물질에 해당하는 여과지 및 스크리버를 사용하여야 한다.

#### 1.3.1 입자상 물질

시료 도입부에서 여과지에 의해 제거되지 않는 경우 시료 배관과 분석부에 축적되어

오존 측정에 대해 무시할 수 없는 영향을 미칠 수 있다.

### 1.3.2 질소 산화물

0.5 ppm에서의 이산화질소 농도에 대한 증가의 오존에서 약  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3 (1 \times 10^{-9})$ 의 영향을 받게 된다.

### 1.3.3 이산화황

0.5 ppm에서의 이산화황 농도에 대한 증가의 오존에서 약  $8 \mu\text{g}/\text{m}^3 (4 \times 10^{-9})$ 의 영향을 받게 된다.

### 1.3.4 톨루엔

휘발성 유기화합물(VOCs, volatile organic compounds) 중 톨루엔의 오존 생성 기여율이 가장 큰 것으로 나타났다.

### 1.3.5 습도

시료 공기 중의 습도 변화로 인해 자외선 광원 램프의 내부 석영창 표면의 빛 분산에 무시할 수 없는 변동을 초래하게 된다.

## 2.0 용어정의

### 2.1 측정기기 교정가스

측정기기 교정에 사용하는 가스로서 제로가스, 스펠가스 등 눈금 교정용 가스의 총칭

### 2.2 제로가스(zero gas)

측정기기의 제로값을 교정하는데 사용하는 가스

### 2.3 스펠가스(span gas)

측정기기의 스펠값을 교정하는데 사용하는 가스

## 2.4 제로 드리프트(zero drift)

어느 일정기간동안 측정기기의 영점에 대한 지시값의 변동

## 2.5 스펠 드리프트(span drift)

어느 일정기간동안 측정기기의 스펠에 대한 지시값의 변동

## 3.0 분석기기 및 기구

### 3.1 오존 측정장치

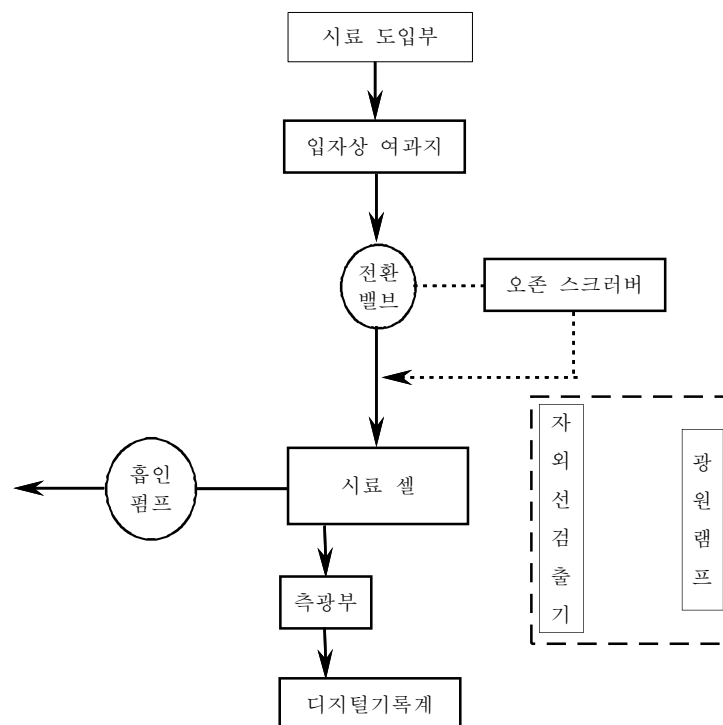


그림 1. 전형적인 오존 측정장치 구성도

#### 3.1.1 시료 도입부

#### 3.1.1.1 시료 채취구 및 배관

- (1) 채취구 끝의 모양은 먼지, 빗물 등의 혼입이 적은 구조로 한다.
- (2) 구조와 크기는 유량, 기계적 강도, 펌프의 능력, 청소의 용이함 등을 고려한다.
- (3) 재질은 오존에 대해 비활성 물질로 만든 것을 사용한다.
- (4) 먼지 등의 혼입 방지를 위하여 채취관의 적당한 위치에 여과지를 넣는다.
- (5) 배관을 청소하거나 교체 시에는 배관 안쪽의 응축을 막기 위해 주위 조건과 평형을 유지하기 위한 시간이 필요하다.

#### 3.1.1.2 입자상 여과지(inlet particulate filter)

여과지는 유로의 막힘과 시료 셀의 오염에 의한 측정 오차의 발생 등, 분석기의 성능에 영향을 미칠 수 있는 모든 입자상 물질을 제거하기 위해 필요하다. 유리솜 여과지, PTFE(polytetrafluoroethylene)수지 또는 셀룰로오스 섬유제의 원통 및 원판 여과지를 사용한다.

#### 3.1.1.3 유량 및 압력 조절기(orifice)

분석부로 들어가는 시료공기의 유량 및 압력을 일정하게 조절하고 유지하기 위한 것으로서, 시료에 접촉하는 부분에는 오존에 대해 비활성 물질로 만든 것을 사용한다.

#### 3.1.1.4 흡인펌프(pump)

시료 셀을 통해 필요한 시료 흐름을 흡입하기 위한 것으로 여과지에 분진이 부착되어 통기 저항이 증가하여도 측정기기에 알맞은 유량이 유지되도록 흡인력에 여유가 있는 펌프를 사용한다.

### 3.1.2 시료 분석부

### 3.1.2.1 시료 셀(absorption cell)

시료 공기 중의 오존에 의해서 254nm 부근의 자외선을 흡수시키기 위한 셀이다. 탄화불소 중합체, 붕규산염 유리, 용융 실리카 또는 탄화불소 피막 금속과 같은 오존에 대한 비활성 물질로 구성된 것이어야 한다. 셀 안의 공기 온도와 압력 및 유량을 측정할 수 있도록 만들어야 한다.

### 3.1.2.2 자외선 광원 램프(UV lamp)

광원은 약 254 nm 부근에서 휘선 스펙트럼을 갖는 저압 수은 증기 램프를 사용한다.

### 3.1.2.3 자외선 검출기(detector)

자외선 검출기는 정량적으로 254 nm 방사의 99.5 %는 감지해야한다. 분석기가 필요한 성능 규격을 만족시키도록 검출기의 센서와 그것에 관련된 전자 장치의 반응은 충분히 안정되어야 한다.

### 3.1.2.4 측광부

측광부는 오존에 의한 자외선의 흡수를 전기 신호로 변환하는 것으로서, 254 nm 부근에 검출 감도를 가진 광전관, 광전자 증배관, 반도체 검출기 등을 사용한다.

### 3.1.2.5 디지털기록계

디지털기록계는 분석된 오존 농도를 디지털로 표시 및 저장한다.

### 3.1.2.6 성능

자외선광도법 측정기기는 오존 분석을 위한 다음의 최소 성능 사양에 적합해야 한다.

- (1) 측정범위 : 0 ~ 1 ppm 이하

- (2) 분해능 : 0.001 ppm 이하
- (3) 재현성(반복성) : 최대 눈금값의  $\pm 2 \%$  이내
- (4) 제로 드리프트 : 최대 눈금값의  $\pm 2 \%$  이내
- (5) 스펠 드리프트 : 최대 눈금값의  $\pm 2 \%$  이내
- (6) 직선성(지시오차) : 최대 눈금값의  $\pm 5 \%$  이내
- (7) 응답시간 : 2분 30초 이하
- (8) 간섭성분 영향 : 최대 눈금값의  $\pm 5 \%$  이하
- (9) 온도변화의 안정성 : 최대 눈금치의  $\pm 2 \%$  이내
- (10) 오존 스크리버 효율 : 99.5 % 이상
- (11) 전압변동에 대한 안정성 : 최대 눈금값의  $\pm 1 \%$  이내
- (12) 유량변화에 대한 안정성 : 최대 눈금값의  $\pm 5 \%$  이내
- (13) 내전압은 이상이 없어야 한다. 단, 전지내장형의 경우에는 적용하지 않는다.
- (14) 절연저항은  $2M\Omega$  이상이어야 한다. 단, 전지내장형의 경우에는 적용하지 않는다.

## 3.2 교정 장치

제로가스 및 스펠가스를 이용하여 측정기기의 교정이 가능하여야 하며, 지시부의 오차를 교정할 수 있어야 한다.

### 3.2.1 방향전환 밸브(three-way valve)

시료 공기의 유로를 오존 스크러버로 변환시키는 밸브로서, 전자 전환 밸브 등을 사용한다.

### 3.2.2 오존 스크러버(ozone scrubber)

오존 스크러버는 방향전환 밸브의 조작으로 들어온 시료공기 중의 오존을 분해하여 오존을 포함하지 않은 제로가스를 흘려보내게 된다.

### 3.2.3 오존 발생기(ozone generator)

오존 발생기는 수은 방전관을 사용하여 일정 농도의 오존을 발생시킬 수 있는 것으로서, 오존 발생에 사용하는 공기는 4.1.1에서 규정한 제로가스를 사용한다.

## 4.0 표준가스

### 4.1 측정기기 교정가스(calibration gases)

표시농도의  $\pm 2\%$  범위의 정확도를 가져야 하며, 검사대행자를 통해 검증을 받아 합격한 것이어야 한다.

#### 4.1.1 제로가스(zero gas)

고압 용기에 든 고순도 공기 또는 활성탄 및 소다석회 등을 통과시켜 정화된 대기를 이용하며 함유되는 질소 산화물( $\text{NO}_x$ ) 성분이 0.01 ppm이하여야 한다.

#### 4.1.2 스펠가스(span gas)

오존발생기에서 일정하게 발생되는 오존량을 적정하여 발생시킨 교정가스로서, 측정기기 최대 눈금값의 80 ~ 90 % 농도를 사용한다.

## 5.0 시료채취 및 관리

시료채취조작은 다음과 같이 한다.

- (1) 여과지의 상태, 입력시간 및 날짜를 확인한다.
- (2) 측정지점이 여러 곳일 경우에는 미리 장소별로 고유번호를 부여하여 측정 시 기록 등을 구별한다.
- (3) 시료 도입부에서 시료 공기의 누출 여부와 측정기기의 유량과 압력을 확인한다.
- (4) 시료 공기의 온도와 압력을 기록한다.
- (5) 전원을 넣어 오존 농도의 지시값이 안정될 때까지 충분히 예열한다.
- (6) 측정기기의 여러 가동 수치를 바르게 조절하기 위해 제조사의 취급 설명서를 따른다.
- (7) 시료 공기를 채취하여 적당한 기록장치(차트, 데이터 다운로드 등)로 농도를 기록한다.
- (8) 시료채취 및 측정 중간에도 측정기기의 상태를 확인하여 고장 등 긴급한 상황 발생 시에는 신속한 조치를 취해야 한다.

## 6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

### 6.1 환경조건

- (1) 주위 온도는 5 ~ 35 °C 사이의 임의 온도로서 변화폭은 5 °C 이내일 것
- (2) 습도는 상대 습도 65 % ± 20 % 이내일 것
- (3) 대기압은 95 ~ 106 kPa의 압력으로서 변화폭은 ± 0.5 % 이내일 것
- (4) 전원 전압은 정격 전압의 ± 10 %로 한다.



- (5) 예열 시간은 각 측정기기의 취급 설명서를 따른다.

## 6.2 측정기기 교정방법

측정기기 교정은 측정기기의 안정성 또는 오존 스크리버 효율에서의 모든 변화를 감지하기 위해 필요하다.

- (1) 측정기기 및 교정 장치의 전원을 넣어 오존 농도의 지시값이 안정될 때까지 충분히 예열한다.
- (2) 제로가스를 설정 유량으로 흐르게 하고, 농도의 지시값이 안정되는 것을 확인한 후, 측정기기의 제로 조정을 한다.
- (3) 스펠가스를 설정 유량으로 흐르게 하고, 농도의 지시값이 안정되는 것을 확인한 후, 측정기기의 스펠 조정을 한다.

[주 1] 오존은 독성 가스이기 때문에 직접적인 흡입을 피해야하므로 활성탄 스크리버를 통하거나 후드 배기를 이용하여 측정기기의 기체 유입구로부터 멀리 떨어진 외부로 배출해야 한다.

### 6.2.1 교정 주기

- (1) 분석기를 처음 구매했을 때
- (2) 감응 특성에 영향을 주는 유지 보수를 했을 때
- (3) 각 시료 채취의 전과 후 또는 분석기를 연속적으로 사용하는 경우에는 정기적으로 제로와 스펠 교정을 수행
- (4) 제로드리프트와 스펠드리프트가 허용범위를 초과할 때

## 6.3 측정기기 성능평가방법

### 6.3.1 제로 드리프트(zero drift)

측정기기에 제로가스를 설정유량으로 도입하여 8시간 연속 측정한다. 그 사이에 눈금값과 제로가스 초기 지시값과의 최대 변동폭을 구하고 다음 식에 따라 제로 드리프트를 구한다.

$$\text{제로드리프트(\%)} = \frac{|\bar{d}|}{\text{제로가스 초기지시값}} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

여기서,  $d$  = 제로가스 초기 지시값으로부터 최대 편차

### 6.3.2 스패 드리프트(span drift)

측정기기에 스패가스를 설정유량으로 도입하여 8시간 내에 1시간 이상 간격으로 3회 이상 측정한다. 그 사이에 눈금값과 스패가스 초기 지시값과의 최대 변동폭을 구하고 다음 식에 따라 스패 드리프트를 구한다.

$$\text{스패드리프트(\%)} = \frac{|\bar{d}|}{\text{스패가스 초기지시값}} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

여기서,  $d$  = 스패가스 초기 지시값으로부터 최대 편차

### 6.3.3 재현성(reproducibility)

측정기기에 동일한 제로가스와 스패가스를 설정 유량으로 도입하여 각각 최종값을 기록한다. 위 조작을 3회 반복하여 제로값 및 스패값에 대한 편차를 구한다. 이 사이에서 초기 지시값과의 변동폭으로 재현성을 구한다.

### 6.3.4 직선성(linearity)

제로교정, 스패교정을 실시한 후 기지농도의 중간점 가스를 도입하여 지시 기록한다. 이 지시값과 표준가스의 농도 표시값과의 변동폭으로 직선성을 구한다.

### 6.3.5 응답시간(response time)

측정기기에 제로가스를 설정유량으로 도입하여 지시값이 안정된 후, 유로를 스펀가스로 바꾼다. 이때의 지시기록에 있어서 스펀가스의 도입시점으로부터 최종 지시값의 90% 값에 도달하기까지의 시간을 측정하여 응답시간으로 한다.

## 6.4 보수 점검

정확한 오염도 측정을 위한 정도를 유지하기 위하여 각 장치에 대해 각 정기점검을 실시하여야 한다.

### 6.4.1 입자상 여과지

여과지 위의 과도한 입자상 축적은 유량 이상 또는 시료공기로부터 오존 손실을 일으킬 수 있기 때문에 약 1주일 단위로 점검, 교체해야 한다.

### 6.4.2 자외선 광원 램프

자외선 광원 램프는 측정기기가 올바르게 동작할 수 있도록 충분한 양의 빛의 강도를 낼 수 있어야 한다. 램프 강도의 감소는 아주 느리지만, 약한 램프는 불안정한 측정의 원인이 된다. 약 1년 단위로 점검, 교체해야 한다.

### 6.4.3 오존 스크러버

오존 스크러버가 오존과 순수 공기에만 노출될 경우에는 영구적으로 사용할 수 있지만, 공기 중에 포함된 다른 요소들에 노출됨으로써 수명에 영향을 받게 된다. 불량 오존 스크러버는 불안정한 측정의 원인이 된다. 약 1년 단위로 점검, 교체해야 한다. 스크러버 효율을 구하는 방법은 10.0 부록에 나타내었다.

### 6.4.4 아날로그 기록 시스템

차트 속도 설정, 게인(gain) 조절 설정, 잉크 공급, 종이 공급, 과도한 잡음, 분석기의 작동 상태 등의 스트립 차트 기록기(strip chart recorder)를 점검한다.

#### 6.4.5 디지털 기록계

사용 설명서에 나온 대로 점검을 수행한다.

### 7.0 시약 및 표준용액

“내용 없음”

## 8.0 결과보고

### 8.1 유효숫자 자릿수 표기

부피농도(vol ppm)의 경우 소수점 이하 셋 째 자리까지 표기한다.  
(단, 측정기기의 분해능이 그 이상이면 넷째 자리에서 반올림하여 표기한다.)

#### ※ 단위 환산

$O_3 : 1 \text{ ppm} = 1.960 \text{ mg/m}^3 (25 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$

### 8.2 측정결과의 기록

측정일, 측정기기명, 측정성분, 측정기기의 조작조건, 측정자명, 기타 필요한 사항 등을 기록한다.

## 9.0 참고자료

9.1 KS B 5643, “대기 중의 옥시던트 자동 계측기”, 산업표준심의회, (2013)

9.2 KS I ISO 13964, “공기의 질—대기 중의 오존 측정방법—자외선광도법”, 산업표준심의회, (2014)

9.3 ASTM D5156-02, “Standard Test Methods for Continuous Measurement of

Ozone in Ambient, Workplace, and Indoor Atmospheres(Ultraviolet Absorption)”, American Society for Testing Materials International, West conshohocken, PA19428-2959, United States, (2008)

## 10.0 부록

### 10.1 오존 스크러버 효율 계산

오존 발생장치에 의해서 발생시킨 약 1 ppm 농도의 오존가스를 가습기에 의해서 상대 습도 50 % 이상으로 가습하여 검사를 마친 오존 자동 측정기기에 도입하고 소정의 유량으로 오존 스크러버에 24시간 이상 연속 통과시킨다. 오존 스크러버의 입구농도 및 출구농도를 2방향 콕으로 방향 전환하여 오존 자동 측정기기로 측정하고, 다음 식으로 오존 분해 효율을 산출하여 그 평균값을 구한다.

$$R_{oz} = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

여기서,  $R_{OZ}$  = 오존 분해 효율(%)

$A$  = 오존 스크러버의 입구 농도(vol ppm)

$B$  = 오존 스크러버의 출구 농도(vol ppm)

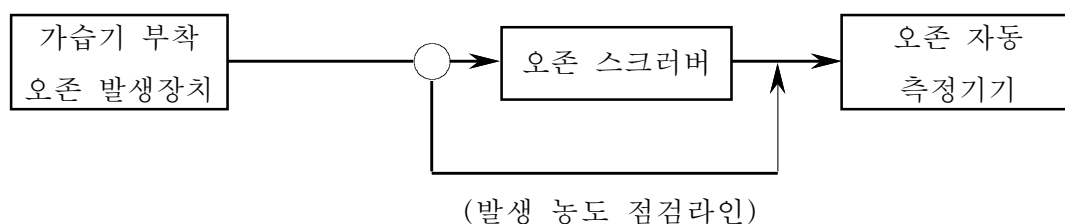


그림 2. 오존 스크러버의 효율 시험 장치의 예