

실내 공기 중 이산화질소 측정방법 -

2017

화학발광법

(determination of nitrogen dioxide in indoor by
chemiluminescence method)

1.0 개요

1.1 목적

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

1.1.2 일산화질소(NO)와 오존(O₃)과의 반응으로 생긴 이산화질소(NO₂)로부터 발생하는 발광현상을 이용하여 실내 공기 중 이산화질소 농도를 연속 자동 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 실내 공기 중 이산화질소 농도를 측정하기 위한 주 시험방법이다.

1.2.2 이 시험기준의 측정범위는 약 0 ~ 10 ppm이다.

1.3 간섭 물질

입자상 물질 등이 공기 중 이산화질소를 측정하는데 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 이산화질소 측정에 대해 무시할 수 없는 영향을 미칠 수 있다.

1.3.2 기타 간섭 물질

암모니아, 아민, 질산, 무기 또는 질산과산화 아세틸(PAN, peroxy acetyl nitrate), 그리고 유기 아질산염, 질산염 등이 있다. 또한 컨버터에서 황 화합물 및 카르보닐에 의한 촉매독으로 인하여 측정이 영향을 받을 수도 있다.

2.0 용어정의

2.1 측정기기 교정가스

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

2.2 제로가스(zero gas)

측정기기의 제로값을 교정하는데 사용하는 가스

2.3 스패가스(span gas)

측정기기의 스패값을 교정하는데 사용하는 가스

2.4 제로 드리프트(zero drift)

어느 일정기간동안 측정기기의 영점에 대한 지시값의 변동

2.5 스패 드리프트(span drift)

어느 일정기간동안 측정기기의 스패에 대한 지시값의 변동

3.0 분석기기 및 기구

3.1 이산화질소 측정장치

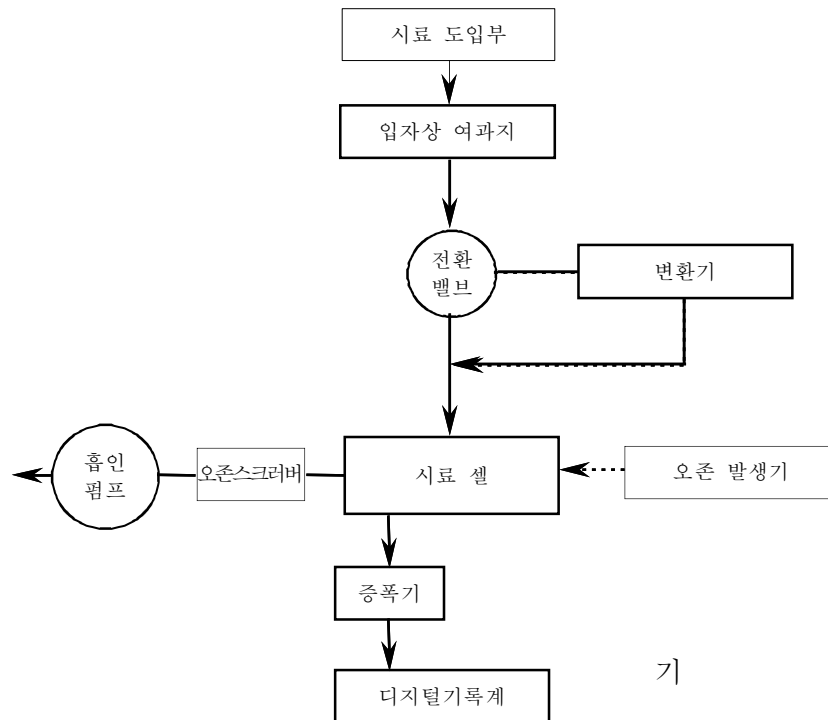


그림 1. 전형적인 이산화질소 측정장치 구성도

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 이산화질소에 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. 유리섬 여과지, PTFE(polytetrafluoroethylene)수지 또는 셀룰로오스 섬유제의 원통 및 원판 여과지를 사용한다.

3.1.1.3 방향전환 밸브(three-way valve)

채취하여 바로 들어온 시료공기($\text{NO}+\text{NO}_2$)와 변환기를 통과한 시료공기($\text{NO}+\text{NO}$)가 시료 셀에서 오존과 순차적으로 반응하도록 유로를 변환시켜준다.

3.1.1.4 유량 및 압력 조절기(orifice)

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

3.1.1.5 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.

3.1.1.6 오존 스크러버(ozone scrubber)

시료 분석부로부터 배출되는 기체 중의 오존은 활성탄(activated charcoal)을 통과하여 제거되어야 한다. 이것은 근접한 대기 오염을 방지하며 시료채취 펌프를 보호한다.

3.1.2 시료 분석부

3.1.2.1 시료 셀(absorption cell)

일산화질소와 오존과의 반응으로 생긴 이산화질소로부터 발생하는 발광도를 측정하기 위한 셀이다. 이산화질소에 대한 비활성 물질로 구성되고 진공상태여야 한다. 셀 안의 공기 온도와 압력 및 유량을 측정할 수 있도록 만들어야 한다.

3.1.2.2 이산화질소 변환기(converter)

변환기는 300 °C 이상의 일정한 온도로 가열되어야 하며, 스테인리스강, 구리, 몰리브덴, 텅스텐 또는 분광학적으로 순수한 탄소 성분으로 만들어진다.

3.1.2.3 오존 발생기(ozone generator)

오존 발생기는 자외선 또는 고압 무음 전기 방전(high voltage silent electric discharge)에 의해 공기 중의 산소를 오존으로 변환시킨다. 생성된 오존의 농도는 측정할 질소산화물의 최고 농도보다 더 높아야 한다. 오존 발생기에 들어가는 공기 또는 산소의 유속은 일정하게 유지되어야 한다.

3.1.2.4 광학 필터

이 광학필터는 600 nm 이하의 파장에서 모든 복사선을 제거하여야 한다. 그러므로 이 파장에서 방출하는 불포화 탄화수소와의 화학 발광 반응에 의하여 나온 어떠한 간섭도 피할 수 있다.

3.1.2.5 광전자 증배관(photomultiplier)

분석 장치의 출력은 광전자 증배관의 특성에 의해 밀접하게 영향을 받는다. 주위의 원하지 않는 잡음(background noise)과 온도 변화의 영향을 줄이기 위하여 튜브는 보통 자동 온도 조절이 되는 냉각된 용기에 내장되어야 한다.

3.1.2.6 디지털 기록계

디지털 기록계는 분석된 이산화질소 농도를 디지털로 표시 및 저장한다.

3.1.2.7 성능

화학발광법 측정기기는 이산화질소 분석을 위한 다음의 최소 성능 사양에 적합해야 한다.

- (1) 측정 범위 : 0 ~ 2 ppm 이하
- (2) 분해능 : 0.001 ppm 이하
- (3) 재현성(반복성) : 최대 눈금값의 $\pm 2 \%$ 이내
- (4) 제로 드리프트 : 최대 눈금값의 $\pm 2 \%$ 이내
(단, 측정범위가 0 ~ 1 ppm인 경우에는 $\pm 4 \times 10^{-9}$ 이내)
- (5) 스펠 드리프트 : 최대 눈금값의 $\pm 2 \%$ 이내
- (6) 직선성(지시오차) : 최대 눈금값의 $\pm 4 \%$ 이내
- (7) 측정기기의 응답시간 : 1분 이하
- (8) 컨버터 효율 : NO₂를 NO로 변환하는 효율이 95 % 이상
- (9) 간섭성분 영향 : NH₃ 1 ppm이 NO로 변화되는 변환효율이 5 % 이하
- (10) 온도변화의 안정성 : 최대 눈금값의 $\pm 2 \%$ 이내
- (11) 전압변동에 대한 안정성 : 최대 눈금값의 $\pm 1 \%$ 이내
- (12) 유량변화에 대한 안정성 : 최대 눈금값의 $\pm 2 \%$ 이내
- (13) 내전압은 이상이 없어야 한다. 단, 전지내장형의 경우에는 적용하지 않는다.
- (14) 절연저항은 2MΩ 이상이어야 한다. 단, 전지내장형의 경우에는 적용하지 않는다.

3.2 교정 장치

제로가스 및 스펀가스로 교정이 가능하여야 하며, 이산화질소 변환기의 효율성 확인을 통하여 지시부의 오차를 교정할 수 있다.

3.2.1 자외선 램프

산소로부터 오존의 생산량을 변화시킬 수 있도록 램프창의 크기를 변화시킬 수 있는 것

3.2.2 화학 발광 분석 장치

이산화질소 변환기의 온도 조절이 가능한 것

3.2.3 화학 발광 분석기의 보정 장치

이산화질소와 일산화질소의 요구되는 농도를 산출하기 위한 전형적인 시스템

3.2.4 공기 유량 조절 장치와 유량계

유량을 $\pm 1\%$ 까지 측정하고 유지할 수 있는 것

3.2.5 밸브

제로가스 흐름과 스펀가스 흐름을 조정하는 것과 이산화질소 표준가스가 변환기를 통하여 흐르도록 조정하는 것이 필요하다.

4.0 표준가스

4.1 측정기기 교정가스(calibration gases)

표시농도의 $\pm 2\%$ 범위의 정확도를 가져야 하며, 검사대행자를 통해 검증을 받아 합

격한 것이어야 한다.

4.1.1 제로가스(zero gas)

질소산화물 또는 측정기기에 영향을 주는 성분이 검출되지 않는 가스로 질소 또는 고순도의 공기를 사용한다.

4.1.2 스펠가스(span gas)

보통 이산화질소와 질소의 두 성분 혼합가스로서, 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 이산화질소 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 등 모든 변화를 감지하기 위해 필요하다.

- (1) 측정기기 및 교정 장치의 전원을 넣어 이산화질소 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.

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 스패 교정을 수행
- (4) 제로드리프트와 스패드리프트가 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 스펀가스를 설정 유량으로 도입하여 각각 최종값을 기록한다. 위 조작을 3회 반복하여 제로값 및 스펀값에 대한 편차를 구한다. 이 사이에서 초기 지시값과의 변동폭으로 재현성을 구한다.

6.3.4 직선성(linearity)

제로교정, 스펀교정을 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 이산화질소 손실을 일으킬 수 있기 때문에 약 1주일 단위로 점검, 교체해야 한다.

6.4.2 이산화질소 변환기

이산화질소를 일산화질소로 환원시키는 역할로 이산화질소의 측정을 제어하기 때문에 매우 중요하다. 약 2년 단위로 점검, 교체해야 한다. 변환기 효율을 구하는 방법은 10.0 부록에 나타내었다.

6.4.3 오존 스크러버

변환되어진 일산화질소와 셀에서 반응 후 남은 오존 가스는 밖으로 배출되는데, 펌프의 신뢰성을 유지하기 위하여 필요하다. 약 6개월 단위로 점검, 교체해야 한다.

[주 1] 오존은 독성 가스이므로 활성탄 스크리버를 통하거나 후드 배기를 이용하여 시료 채취구로부터 멀리 떨어진 외부로 배출해야 한다.

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 셋째 자리까지 구하여 표기한다.
(단, 측정기기의 분해능이 그 이상이면 넷째 자리에서 반올림하여 표기한다.)

※ 단위 환산

$\text{NO}_2 : 1 \text{ ppm} = 1.88 \text{ mg/m}^3 (25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$

8.2 측정결과의 기록

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

9.0 참고자료

9.1 KS I ISO 7996, “대기－질소산화물의 질량농도 측정 (화학 발광법)”, 산업표준심의회, (2016)

9.2 KS B 5360, “대기 중의 질소 산화물 자동 계측기”, 산업표준심의회, (2016)

10.0 부록

10.1 일산화질소 변환기(converter) 효율 계산

KS B 5360(질소산화물 자동계측기)의 부속서에 따라 시험한다.

10.1.1 기상적정법

- (1) 오존발생기의 동작을 멈추고 측정기기를 일산화질소 측정 쪽에 설정한다.
- (2) 일산화질소 표준가스 및 정제공기를 흘려서 측정기기의 지시값이 측정 범위의 약 80 %를 지시하도록 유량을 조정한다. 이때의 지시기록의 지시값을 A로 한다.
- (3) 오존 발생기를 작동시켜 발생하는 오존으로 일산화질소를 산화한다. 이때 디지털 기록계의 지시값이 측정 범위의 약 10 %를 지시하도록 오존 발생기를 조정한다. 이때 디지털기록계의 지시값을 B로 한다.
- (4) 측정기기의 유로변환을 하여 질소산화물 측정유로(변환기 경유)로 하고 이 때 지시 기록계의 지시값을 C로 한다.

$$\text{컨버터 효율(\%)} = \frac{C-B}{A-B} \times 100 \quad (\text{식 3})$$