

환경대기 중 질소산화물 자동측정법 -

2016

흡광광도법(살츠만법)

(Automated Measuring Method for Nitrogen Oxides

in Ambient Air - Absorption Spectrometry (Saltzman Method))

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 환경 대기 중의 질소산화물의 농도를 연속적으로 측정하는 자동계측기에 대해 규정함으로써 대기 환경오염물질을 감시하고자 하는데 그 목적이 있다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 흡수발색액 (Saltzman 시약)을 사용하여 흡광광도법에 의해 시료 가스 중에 함유된 일산화질소와 이산화질소의 1 시간 평균값을 동시에 연속 측정하는 방법이다.

1.2.2 흡수발색액 [N-1-나프틸에틸렌디아민이염산염 (N-1-naphthylethylenediamine dihydrochloride), 설��파닐산 (sulfanilic acid) 및 아세트산 (acetic acid)의 혼합용액] 일정량에 일정유량의 시료가스를 일정기간 통과시켜서 이산화질소를 흡수시킨다. 흡수발색액의 흡광도를 측정해서 시료가스 중에 포함되어 있는 이산화질소농도를 연속적으로 측정한다.

1.2.3 일산화질소는 흡수발색액과 반응하지 않으므로 산화액 (황산과 과망가니즈산칼륨 혼합액)으로 이산화질소로 산화시켜 이산화질소와 같은 방법으로 측정한다.

1.2.4 이 시험방법의 측정범위는 일산화질소 0 ~ 0.1 $\mu\text{mol/mol}$ 또는 0~2.0 $\mu\text{mol/mol}$

이며, 이 상한, 하한 사이의 적당한 범위를 선정한다. 최소검출한계는 측정범위 최대눈금의 1 % 이하 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료기체 중에 다량의 일산화질소가 공존하면 영향을 받을 수 있다. 이 방법은 이 영향을 무시할 수 있는 경우 또는 영향을 제거할 수 있는 경우에 적용한다.

2.0 용어정의

2.1 시료가스

일산화질소, 이산화질소 등의 질소산화물 농도를 측정하기 위해 계측기에 도입하는 대기

2.2 시료기체

일산화질소, 이산화질소 등의 질소산화물 농도를 측정하기 위해 계측기에 도입하는 가스로서 시료 가스로부터 먼지 필터에 의해 함유되어 있는 분진을 제거한 것.

2.3 제로 드리프트 (zero drift)

계측기의 최소눈금에 대한 지시값의 일정 기간 내의 변동

2.4 스패 드리프트 (span drift)

계측기의 눈금 스패에 대응하는 지시값의 일정 기간 내의 변동

2.5 제로가스 (zero gas)

계측기의 최소눈금을 교정하기 위해 사용하는 가스

2.6 스펠가스 (span gas)

계측기의 최대눈금을 교정하기 위해 사용하는 가스

2.7 설정유량

계측기 등에서 정하여진 시료 가스, 교정용 가스 등의 유량

2.8 흡수발색액

살츠만 시약을 사용하여 이산화질소를 흡수하여 발색하는 용액

2.9 등가액

교정용가스를 대신하여 그것을 사용할 때와 동등한 지시값을 얻도록 조제한 표준용액. 등가액은 다음과 같은 것이 있다.

1) 제로교정용 등가액, 2) 스펠교정용 등가액, 3) 중간점 등가액

2.10 질량농도

질량농도단위로서 mg/m^3 으로 표현되는 시료가스 중의 물질의 농도단위.

2.11 부피농도

부피농도단위로서 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 으로 표현되는 시료가스 중의 물질의 농도단위.

한편 273 K, 101.3 kPa의 조건에서 부피농도 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 과 질량농도 mg/m^3 의 환산은 다음과 같다.

$$\text{NO} \quad 1 \mu\text{mol}/\text{mol} = 1.34 \text{ mg}/\text{m}^3$$

$$\text{NO}_2 \quad 1 \mu\text{mol}/\text{mol} = 2.05 \text{ mg}/\text{m}^3$$

농도는 표준대기조건 (압력 101.3 kPa, 온도 273 K) 및 건조가스 조건으로 환산되어야 한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 계측기의 구조 일반

계측기의 구조는 다음 각 항목에 적합한 것이어야 한다.

3.1.1 형상에 손상이 없고 조립상태가 견고하여야 한다.

3.1.2 통상적인 운전상태에서 위험 요소가 없어야 하며 안전하고 원활하게 작동되어야 한다.

3.1.3 각 부분은 기계적, 전기적 고장이 생기지 않아야 하며, 위험 요소가 없어야 한다.

3.1.4 결로 등에 의해 계측기 작동이 지장을 받지 않는 구조이어야 한다.

3.1.5 광원, 가열기 등의 발열부와 접촉하는 부위는 열에 의한 변형 및 기능 변화가 일어나지 않는 구조이어야 한다.

3.1.6 보수, 점검할 때 작업이 용이해야 하며 위험하지 않는 구조이어야 한다.

3.2 계측기의 구성

3.2.1 흡광광도방식 계측기는 그림 1의 예에 나타난 바와 같이 먼지필터, 유량계, 이산화질소 흡수기, 산화병, 일산화질소 흡수기, 시료가스 흡입펌프, 흡수발색액 탱크, 흡광도측정기, 증폭제어기, 지시기록계 등으로 구성된다.

3.2.2 이산화질소 흡수기, 산화병 및 일산화질소 흡수기의 배열은 직렬로 하며 이들 흡수부의 재질은 질소산화물의 흡착 및 분해가 적은 재질, 예를 들면 사플루오린화에 탈렌수지, 유리를 사용한다.

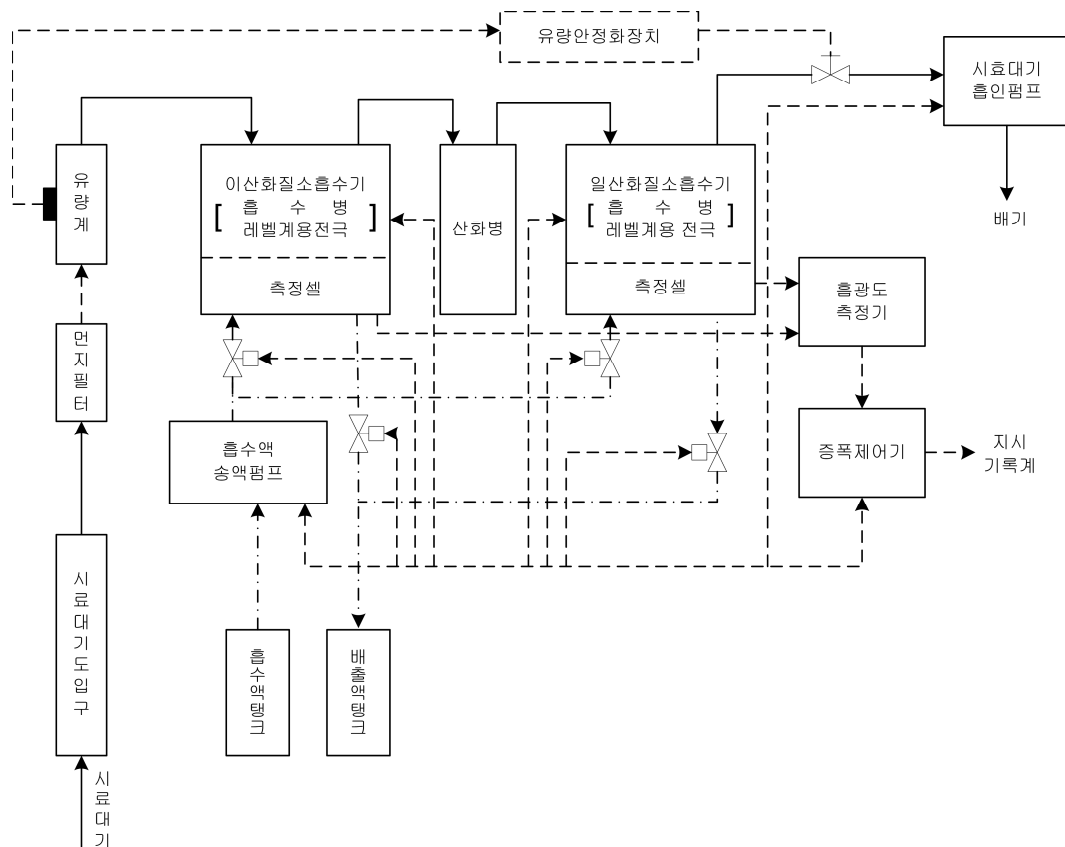


그림 1. 흡광광도방식 계측기의 구성 예

3.2.3 시료가스 도입구

시료가스 도입관을 접속하는 부분으로서 시료가스 도입관은 질소산화물의 흡착이 적은 재질, 예를 들면 불소수지제를 사용한다. 시료가스 도입관의 전체 길이는 가능한 짧게 한다.

3.2.4 먼지 필터

시료가스 중에 함유된 분진을 제거하기 위한 것으로서 질소산화물의 흡착이 적은 재질, 예를 들면 불소수지를 사용한다. 먼지 필터는 분진 부착량이 많게 되면 질소산화물의 손실, 시료 흡입유량의 감소 원인이 되기 때문에 정기적으로 교환한다.

3.2.5 유량계

시료기체 채취량의 변화는 측정오차의 원인이 되므로 유량의 교정 또는 확인을 위해

서 유량계를 필요로 한다. 유량계는 설계시에 온도 20 °C, 압력 101.3 kPa를 가정해서 눈금을 매기고, 설정유량의 1.2 ~ 2 배의 최대눈금을 가지는 것으로 한다.

3.2.6 시료가스 흡입펌프

시료가스를 통기하기 위해서 사용하는 펌프로써 통상 흡수병의 후단에 설치한다. 먼저 필터의 분진이 부착하여 통기저항이 증가하여도 규정된 유량을 유지할 수 있도록 흡입력에 여유가 있는 것을 사용한다. 가스에 접촉하는 부분의 재질은 흡수발색액 또는 흡수발색액 중으로부터 증발한 아세트산에 의해 침식되지 않는 것이라야 한다.

3.2.7 이산화질소 흡수기

그림 2에 나타난 바와 같이 흡수병, 레벨계용 전극, 측정셀 등으로 구성되며 다음의 각 항에 적합해야 한다. 이산화질소의 채취는 흡수발색액을 레벨계를 사용하여 채취한 후 시료기체를 흡수병에 기포상으로 도입하고 시료기체 중의 이산화질소를 흡수발색액 중에 채취한다.

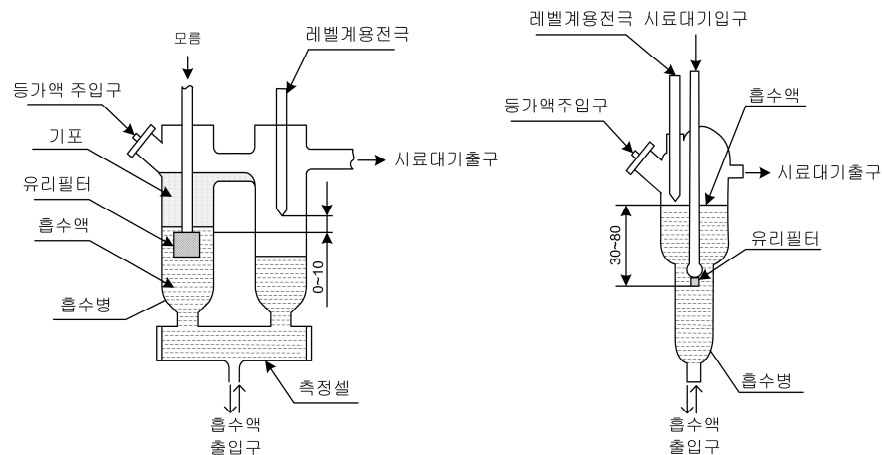


그림 2. 이산화질소 흡수기

3.2.7.1 흡수병

일정량의 흡수발색액을 넣고 시료기체를 통기시켜 이산화질소를 흡수하고 발색시키는 것

3.2.7.2 레벨계용 전극

흡수발색액을 정해진 양 채취하기 위한 검출기

3.2.7.3 측정셀

흡수발색액의 흡광도를 측정하기 위한 셀로서 흡수병과 한 몸체로 되어 있는 것 또는 독립되어 있는 것

3.2.8 산화병

시료기체 중의 일산화질소를 이산화질소로 산화시키기 위한 부분으로서 그림 3에 나타난 유리병에 산화액 1 L를 넣은 것을 사용한다.

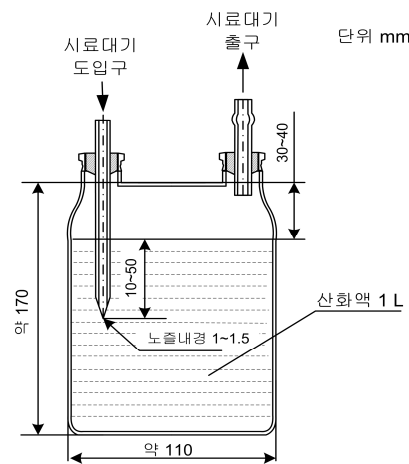


그림 3. 산화병

3.2.9 일산화질소 흡수기

일산화질소를 산화병에서 산화시킨 이산화질소를 흡수발색액 중에 채취하는 부분으로서 이산화질소 흡수기와 같은 형태의 구조 및 성능인 것을 사용한다.

3.2.10 흡수발색액 탱크

흡수발색액에 의해 침식되지 않고 흡수발색액을 변질시키지 않는 재질로 된 것을 사

용한다.

3.2.11 흡수발색액 송액 펌프

흡수발색액 펌프내의 흡수발색액을 정해진 시간 내에 이산화질소 흡수기 및 일산화질소 흡수기로 송액하는 것으로서 재질은 흡수발색액에 의해 침식되지 않고 흡수발색액을 변질시키지 않는 것을 사용한다.

3.2.12 흡광도측정기

이산화질소에 의해 발색한 흡수발색액의 흡광도를 파장 545 nm 부근의 빛을 사용하여 측정하는 것으로서 다음의 광원, 측정파장필터, 광전소자 등으로 구성한다.

3.2.12.1 광원

텅크스텐 램프, 파장 545 nm 부근의 빛을 선택적으로 방사하는 반도체 소자 등

3.2.12.2 측정파장 필터

텅크스텐 램프 등 광대역 파장을 방사하는 광원에 필요하며 특정파장 영역의 흡수 또는 다층막에 의한 간섭을 이용한 중심파장 545 nm 부근의 필터

3.2.12.3 광전소자

광전관, 반도체 광전교환소자 등 파장 545 nm의 빛을 안정하게 광전 변화 할 수 있는 것

3.2.13 증폭제어기

광전변환시킨 신호를 지시기록에 필요한 수준의 전기신호로 변환시킴과 함께 각 구성 요소에 대해 신호를 발생시켜 다음 각 조작을 정해진 프로그램에 따라 자동적으로 반복하는 기능을 가진 것으로 한다. 또 측정주기는 1 시간으로서 통기시간은 54 분간 이상이어야 한다.

3.2.13.1 흡수발색액의 채취 및 배출**3.2.13.2 시료가스의 통기개시 및 정지****3.2.13.3 흡수도측정의 개시 및 정지****3.2.13.4 자동 제로 교정****3.2.13.5 자동 범위 교환****3.2.14 유량안정화장치**

부속장치로서 계측기에 유량안정화장치를 부가하는 것도 좋다. 유량안정화장치는 시료기체 유량을 안정화시키는 것으로서 시료기체 유량의 안정성을 10 일간에 걸쳐 $\pm 3\%$ 로 유지할 수 있는 것으로 한다.

3.2.15 지시기록계

지시기록계는 이산화질소 농도 및 일산화질소 농도를 등분 눈금으로 지시 기록하는 것이다. 디지털 표시 방식은 측정 단위가 표시되는 것으로 한다.

3.2.15 프로그램

프로그램은 상기 각 구성에 대하여 신호를 보낸 다음 조작을 소정의 프로그램에 따라 자동적으로 반복하는 기능을 가진다. 다만 측정주기는 한 시간으로 하고 시료가스의 흡입시간은 54 분 이상이어야 한다.

3.2.15.1 흡수발색액의 채취 및 배출**3.2.15.2 시료가스의 통기개시 및 정지****3.2.15.3 흡광도 측정개시 및 정지**

3.2.15.4 기 타

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

별도의 언급이 없으면 시약은 분석용급을 사용한다.

4.1.1 설파닐산($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, sulfanilic acid, FW 173.19, 99.0+ %)

4.1.2 아세트산(CH_3COOH , acetic acid, FW 60.05, 99.8+ %)

4.1.3 N-1-나프틸에틸렌디아민이염산염 ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{S}^+\text{H}_2\text{Cl}^-$, N-1-Naphthylethylenediamine dihydrochloride, FW 259.17, 질소산화물측정용)

4.1.4 황산 (H_2SO_4 , sulfuric acid, FW 98.08, 비중 20 °C에서 약 1.84)

4.1.5 황산 (50 g/L) 황산 (4.1.4) 25 g을 물 약 450 mL에 잘 저으면서 서서히 가하고 다시 물을 가하여 500 mL로 한다.

4.1.6 과망가니즈산칼륨 (KMnO_4 , potassium permanganate, FW 158.03, 질소산화물측정용)

4.1.7 아질산나트륨 (NaNO_2 , sodium nitrite, FW 69.00, 99.0+ %)

4.1.8 물 (18 MΩ 이상) 아질산이온을 함유하지 않을 것

4.1.9 흡수발색액의 조제

10 L 부피의 흡수발색액 탱크 등에 물 약 9.5 L를 취하고 여기에 설파닐산 (4.1.1) 50 g을 가하여 충분히 용해한다. 용해가 어려운 경우에는 따뜻하게 가열하거나 세게 흔들어 준다. 여기에 아세트산 (4.1.2) 0.5 L를 가하고 잘 혼합한 후 N-1-나프틸에틸렌다

이아민이염산염 (4.1.3) 0.5 g을 가하여 잘 혼합한다.

4.1.10 산화액의 조제

과망가니즈산칼륨 (4.1.6) 25 g을 약 450 mL의 물에 용해하고 황산 (50 g/L, 4.1.5) 500 mL를 가하고 다시 물을 가해 1 L로 한다.

4.1.11 등가액의 조제

등가액의 조제는 다음에 따른다. 이들 등가액의 종류 및 적용하는 시험 항목은 표 1에 따른다.

표 1. 시험에 사용하는 등가액

등가액의 종류	성분 농도	적용시험 항목
스팬 교정용 등가액	범위의 80 ~ 100 %	7.1.2.1, 6.2.3.1, 6.2.3.3, 6.2.3.4, 6.2.3.9, 6.2.3.10
중간점 등가액	범위의 40 ~ 60 % 부근	6.2.3.4
제로 교정용 등가액	범위의 0 %	7.1.2.1, 7.1.2.2, 6.2.3.2, 6.2.3.4, 6.2.3.9,

4.1.11.1 아질산나트륨 원액의 조제

105 ~ 110 °C에서 2 ~ 3 시간 건조시킨 아질산나트륨 (4.1.7) 0.207 g을 정확히 취하여 물에 용해하여 1 L로 한 것을 아질산나트륨 원액으로 한다. (냉암소에 보관하면 2개월은 안정)

4.1.11.2 아질산나트륨 용액의 조제

아질산나트륨 원액 100 mL를 취하여 물을 가해 1 L로 한다. (사용할 때 조제한다.) 이 아질산나트륨 용액 1 mL는 이산화질소 0.01 mL (20 °C, 101.3 pKa)에 상당한다.

4.1.11.3 눈금 교정용 등가액의 조제

다음 (식 1)으로부터 얻어진 양의 아질산나트륨 용액을 정확히 취하고 여기에 흡수발색액을 가하여 1 L로 한다. 이것을 상온에서 15 분간 방치 후 눈금교정용 등가액으로 한다.

$$V = \frac{c \cdot f \cdot t}{v} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

여기서, V : 아질산나트륨용액의 채취량 (mL)

t : 채취시간(분)

c : 이산화질소농도 (umol/mol)

v : 흡수발색액의 채취량 (mL)

f : 시료가스유량 (L/min)

한편 일산화질소 눈금 교정용 등가액은 산화율로서 이산화질소 눈금 교정용 등가액의 농도를 보정하여 사용한다. 산화율은 60 ~ 80 % 사이로 변하지만 일상 교정 및 계측기의 성능 시험의 경우에는 70 %로 한다.

4.1.11.4 제로 교정용 등가액의 조제

제로 교정용 등가액은 흡수발색액을 그대로 사용한다.

4.1.11.5 스펠 교정용 등가액의 조제

스팬 교정용 등가액은 (식 1)을 사용하여 측정범위의 최대 눈금 부근에 가까운 이산화질소 및 일산화질소 농도의 대한 아질산나트륨 용액 V mL를 채취하고 이를 흡수발색액으로 1 L로 희석하여 조제한다.

4.1.11.5 중간점용 등가액의 조제

중간점용 등가액은 (식 1)을 사용하여 측정범위의 중간점 부근의 이산화질소 및 일산화질소 농도에 대응하는 아질산나트륨 용액 V mL를 채취하여 이를 흡수발색액으로 1 L로 희석하여 조제한다.

4.2 표준가스

4.2.1 표준가스는 고농도 가스를 공기로 희석한 것으로서 측정결과의 소급성 체계가 확립되어 있는 검사기관 또는 교정 사업자가 농도를 확인한 것을 사용한다.

4.2.2 제로가스 (zero gas)

측정기의 최소 눈금을 교정하기 위한 공기로서 일산화질소의 농도가 0.01 nmol/mol 이하인 것

4.2.3 스패가스 (span gas)

계측기 최대 눈금값을 교정하기 위한 것으로서 공기에 일산화질소가 각 측정 범위의 80 ~ 100 % 수준 함유되도록 제조된 표준가스

4.2.4 이산화질소 표준가스

등가액 교정 눈금 점검 및 이산화질소 채취율을 시험하기 위한 것으로서 이산화질소가 80 ~ 95 nmol/mol가 함유되도록 공기에 희석된 표준가스

5.0 시료채취 및 관리

시료가스 채취방법은 ES 01115 환경대기 시료채취방법을 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 계측기의 설치조건

6.1.1 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식 가스나 먼지가 적고, 실온 5 ~ 35 °C, 상대습도 85 %이하로서 직사광선이 쏘이지 않는 곳으로 한다.

6.1.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

6.1.2.1 공급전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압의 10 % 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

6.1.2.2 전자기유도는 대형변압기, 고주파가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다.

6.1.2.3 접지저항 10 Ω 이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

6.2 계측기의 성능 시험

6.2.1 계측기의 성능

계측기는 성능시험을 실시하여 다음 표 2의 성능을 만족시켜야 한다.

표 2. 흡광광도방식 계측기의 성능

항 목	성 능	시험방법
반복성	최대 눈금의 ± 2 %	6.2.3.1
제로 드리프트(zero drift)	최대 눈금의 ± 2 %	6.2.3.2
스팬 드리프트(span drift)	최대 눈금의 ± 2 %	6.2.3.3
지시오차	최대 눈금의 ± 4 %	6.2.3.4
이산화질소채취율	97 % 이상	6.2.3.5
일산화질소산화율	(70 \pm 10) %	6.2.3.6
시료기체 유량의 안정성	설정유량의 ± 7 %	6.2.3.7
흡수발색액량의 안정성	설정량의 ± 4 %	6.2.3.8
주변온도변화에 대한 안정성	5 $^{\circ}\text{C}$ 변화에 대해 제로, 스펀 드리프트(span drift)의 성능범위 내	6.2.3.9
전원전압변동에 대한 안정성	최대 눈금의 ± 1 %	6.2.3.10
전원전압변동에 대한 시료가스 유량의 안정성	설정유량의 ± 4 %	6.2.3.11
내전압	이상이 발생해서는 안 됨	6.2.3.12
절연저항	5 M Ω 이상	6.2.3.13

6.2.2 계측기의 성능 시험조건

계측기의 성능 시험조건은 다음과 같다.

6.2.2.1 주위온도 (5 ~ 35) °C 사이의 임의 온도로서 변화폭이 ± 5 °C

6.2.2.2 습도 상대습도 85 % 이하

6.2.2.3 대기압 (95 ~ 106) kPa의 압력으로서 변화폭은 5 % 이하

6.2.2.4 전원 전압 정격전압

6.2.2.5 전원주파수 정격주파수

6.2.2.6 예열시간 취급설명서 (매뉴얼)에 기재되어 있는 시간

6.2.2.7 시험에 사용되는 표준가스 및 시약 4.1의 시약 및 4.2의 표준가스

6.2.3 계측기의 성능 시험방법

계측기의 성능시험은 다음에 따른다.

한편 지시오차, 시료기체유량의 안정성, 흡수발색액량의 안정성, 내전압 및 절연저항 이하의 각 항목에 대해서는 그 계측기의 최소 범위에 있는 시험 결과를 가지고 각 범위의 성능으로 하여도 좋다.

6.2.3.1 반복성 이산화질소흡수기에 제로 교정용 등가액을 세정작업 없이 주입하면서 최종 지시값을 확인 한 후 다시 스펀 교정용 등가액을 세정작업 없이 주입하여 최종 지시값을 확인한다. 이 조작을 3 회 반복하여 제로 지시값, 스펀 지시값의 각각의 평균치를 산출하고 각 측정값과 평균값과의 차이의 최대 눈금값에 대한 백분율을 구한다. 일산화질소흡수기에 대해서도 동일하게 실시한다.

6.2.3.2 제로 드리프트 (zero drift) 시료 가스의 흡입을 정지한 상태에서 제로교정용 등가액 (흡수발색액)의 채취 및 배출, 흡광도 측정의 개시 및 정지를 수반하여 24 시간 연속 측정한다. 그 사이의 제로 지시값의 초기 지시값으로부터의 최대변동폭의 최대눈금에 대한 백분율을 제로 드리프트 (zero drift)로 한다.

6.2.3.3 스펀 드리프트 (span drift) 제로 드리프트 (zero drift) 시험에 있어서 시험

을 시작할 때에 스펠교정을 실시하고, 시험을 종료할 때 (24시간 후) 및 중간시점에 2회 이상 이산화질소흡수기 및 일산화질소흡수기의 흡수발색액에 대해서 각각의 스펠교정용 등가액을 공세 (共洗)하면서 도입하여 지시값을 기록한다. 이 사이에 있는 스펠지시값의 초기값으로부터의 최대변동폭의 최대 눈금에 대한 백분율을 스펠 드리프트 (span drift)로 하여 구한다. 이들 스펠지시값에 대하여 제로 드리프트 (zero drift)의 영향이 나타날 때에는 스펠지시값으로부터 그 변동분을 보정한다.

한편, 각 스펠의 측정점은 4 시간 이상 떨어져서는 안 된다. 또한 스펠 측정 후 각 흡수기에 공세 (共洗)하면서 흡수발색액을 주입하여 제로 드리프트 (zero drift) 시험을 계속한다.

6.2.3.4 지시오차 제로교정 및 스펠 교정을 실시한 후 중간 눈금 농도의 중간점 등가액을 이산화질소흡수기 및 일산화질소흡수기에 공세(共洗)하면서 주입하여 지시값을 기록한다. 그 지시값과 중간점 등가액 농도와의 차이의 최대눈금에 대한 백분율을 구한다.

6.2.3.5 이산화질소 채취율 계측기의 시료가스 유로에서 산화병을 제거하여 배관을 단락시킨다. 이산화질소 (80 ~ 95 nmol/mol 정도)를 시료 가스도입구로부터 도입하여 지시값을 기록하고 다음 식에 의해 이산화질소 채취율을 조사한다.

$$R_{AB} = \frac{A'}{A' + B' \times 0.7} \times 100 \quad [1] \quad (\text{식 } 2)$$

여기서, R_{AB} : 이산화질소 포집율 (%)

A' : 이산화질소 지시값 ($\mu\text{mol/mol}$)

B' : 일산화질소 지시값($\mu\text{mol/mol}$)

6.2.3.6 일산화질소 산화율 스펠가스 (span gas)를 시료가스도입구로부터 도입하고 지시값을 기록한 다음 식에 의해 일산화질소 산화율을 조사한다.

$$R_{OX} = \frac{A''}{B''} \times 70 \quad (\text{식 } 3)$$

[1] 일산화질소 스펠교정은 산화율을 70 %로 한 일산화질소 스펠 교정용 등가액으로 실시하기 때문에 산화병에서 산화된 이산화질소에 대해서는 1/0.7 배의 지시값이 얻어진다. 여기서는 산화병을 사용하지 않으므로 일산화질소 지시값 B' 에 0.7을 곱하여 이산화질소 지시값에 대응하도록 보정한다.

여기서, R_{OX} : 일산화질소 산화율 (%)

A'' : 일산화질소 지시값 ($\mu\text{mol/mol}$)

B' : 스펠가스 (span gas)의 농도 ($\mu\text{mol/mol}$)

한편, 스펠가스(span gas)에 이산화질소가 함유되어 있으면 이들이 환원하여 일산화질소의 지시를 방해하게 되므로 이산화질소가 함유되지 않은 스펠가스 (span gas)를 사용하여야 한다.

[주 1] 일산화질소의 스펠 교정은 일산화질소 산화율을 70 %로 한 일산화질소 스펠 교정용 등가액으로 실시하기 때문에 산화병에서 산화된 이산화질소에 대해서는 1/0.7 배의 지시값이 얻어진다. 따라서 산화율은 스펠가스 (span gas) 농도에 대한 일산화질소 지시값의 비에 0.7을 곱하여 수정하고 100을 곱하여 백분율로서 구한다.

6.2.3.7 시료기체 유량의 안정성 시료기체 유량의 시간 경과에 따른 안정성은 시험을 시작할 때에 설정유량으로 시료기체 유량을 교정하여[2] 그 지시 유량을 기록하고 10 일간 연속 운전한다. 연속 운전 중에 3 회 이상 및 종료시 (10 일째)에 지시 유량을 기록한다. 이들 최대값 및 최소값과 설정유량과의 차이로부터 설정유량에 대한 백분율을 구한다.

6.2.3.8 흡수발색액량의 안정성 흡수발색액량의 계량과 배액을 각각 5 회 실시하고 미리 건조한 메스실린더 (100 ~ 300 mL)를 사용하여 흡수발색액의 배출구로부터 배출되는 흡수발색액의 총량을 측정한 다음 설정채취량의 5 배량으로부터의 편차를 구한다. 이를 일산화질소흡수기, 일산화질소흡수기에 대해 각각 실시한다.[3]

6.2.3.9 주위온도 변화에 대한 안정성 제로 드리프트 (zero drift) 및 스펠 드리프트 (span drift) 시험 중에 주위온도를 기록하여 5 ~ 35 °C내에서의 5 °C의 온도변화에 대한 제로 드리프트 (zero drift) 및 스펠 드리프트 (span drift)를 조사한다.

6.2.3.10 전원 전압변동에 대한 안정성 스펠 교정용 등가액을 일산화질소흡수기 및

[2] 이 시험 중에 설정유량은 교정하지 않는다. 만약 교정한 경우에는 그 후 10 일간의 시험을 실시하여야 한다. 또한 유량안정화장치가 부착된 계측기는 이 장치에 대한 10 일간의 안정성 시험결과를 시료기체 유량의 안정성 시험에 대체하여도 좋다.

[3] 일산화질소흡수기 및 일산화질소흡수기로부터 배출되는 흡수발색액을 각각 개별적으로 채취될 수 있도록 흡수발색액의 출구를 선택하거나 전자밸브를 동작시켜 선택한다.

일산화질소흡수기에 주입하여 지시값이 안정화되는 것을 확인하고 그 값을 A 로 한다. 그 다음 전원전압을 정격전압의 +10 %로 서서히 변화시켜 지시가 안정화되었을 때의 값을 B 로 한다. 다시 정격전압의 -10 %로 서서히 변화시켜 지시가 안정화되었을 때의 값을 C 로 한다. $B-A$, $C-A$ 의 측정범위의 최대 눈금에 백분율을 구한다.

6.2.3.11 전원 전압변동에 대한 시료 가스 유량의 안정성 시료가스 유량을 설정유량으로 교정하고 그 지시 유량을 A 로 한다. 그 다음 전원전압을 정격전압의 +10 %로 서서히 변화시켜 지시가 안정화되었을 때의 지시유량을 B 로 한다. 다시 정격전압의 -10 %로 서서히 변화시켜 지시가 안정화되었을 때의 지시유량을 C 로 한다. $B-A$, $C-A$ 의 측정범위의 최대 눈금에 백분율을 구한다.

6.2.3.12 내전압 계측기의 전원스위치를 넣은 상태에서 전원단자 한쪽과 외부상자 사이에 정격주파수의 교류 1 000 V를 1 분간 가한다. 그 후 계측기의 통전상태에서 이상 유무를 조사한다. 계측기의 작동 정지상태에서 실시한다.

6.2.3.13 절연저항 계측기의 전원스위치를 넣은 상태에서 전원단자 한쪽과 외부상자 사이에 절연저항을 JIS C 1302에 규정한 직류 500 V 절연저항계에서 측정한다. 계측기의 작동 정지상태에서 실시한다.

6.3 내부정도관리방법

6.3.1 계측기 정도검사 주기

계측기 정도검사 (성능검사) 주기는 년 1 회 이상 실시하는 것을 원칙으로 하며 분석 장비의 주요부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

6.3.2 계측기 교정 주기

계측기 교정은 매일 실시하는 것을 원칙으로 하며 분석 장비의 주요부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

6.3.3 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기본자료 (raw data)는 정도 관리철에 같이 보관하여야 한다. (보관기간 5 년)

6.4 보수점검

필요에 따라 정기적으로 다음 사항을 보수 점검한다.

6.4.1 여과지 교환

6.4.2 시료가스 유량의 작동 상황의 점검

6.4.3 냉각 제습기의 작동 상황의 점검

6.4.4 응축수의 배출 상황의 점검

6.4.5 가습기 수량의 점검

6.4.6 기록지의 교환

6.4.7 기록잉크의 보급

6.4.8 흡수탈색액 및 산화액의 교환

6.4.9 송액펌프 칸막이 교환

6.4.10 기타 설정된 사항

6.5 계측기의 표시

계측기에는 다음 사항을 잘 보이는 장소에 지워지지 않도록 표시해야 한다. 이러한 표시는 1 개소 이상을 표시하여도 좋다.

6.5.1 명칭 및 제조자가 지정한 형명

6.5.2 측정대상성분

6.5.3 측정 농도 범위

6.5.4 사용온도 범위

6.5.5 전원 종별 및 용량

6.5.6 제조업체명

6.5.7 제조년월

6.5.8 제조번호

6.6 취급설명서

취급설명서에는 적어도 다음 사항이 기재되어야 한다.

6.6.1 설치장소

6.6.2 시료가스의 온도, 유량, 먼지 농도 및 간섭물질 각각의 허용농도

6.6.3 시료가스의 전처리 방법

6.6.4 배관 및 배선

6.6.5 안정화 (warm up) 시간

6.6.6 사용방법

- 측정의 준비 및 교정
- 측정 조작
- 측정 정지시의 조치

6.6.7 보수점검

- 보수점검의 지침
- 정기점검의 지침
- 유로 계통의 청소
- 고장시의 대책

7.0 분석절차

7.1 측정전 준비

7.1.1 장치의 고정설치 여부 확인

7.1.1.1 연속자동측정기 사용설명서에 따라 장치를 설치하고 가스류의 배관을 한 다음, 가스의 누출이 없는가를 확인한다. 이때 가스통은 화기가 없는 실외의 그늘진 곳에 넘어지지 않도록 고정하여 설치한다.

7.1.1.2 장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

7.1.2 계측기의 교정

계측기의 교정은 안정화 후 4.2에 나타난 제로가스 (zero gas), 스펠가스 (span gas), 4.1.11에 나타난 등가액을 사용하여 다음 방법으로 실시한다.

7.1.2.1 등가액에 의한 교정

- (1) 제로 교정: 제로교정용 등가액을 이산화질소 흡수기 및 일산화질소 흡수기에 주입하고 지시값이 안정화된 시점에서 제로 교정을 실시한다.
- (2) 스펠 교정: 스펠 교정용 등가액을 이산화질소 흡수기 및 일산화질소 흡수기에 주입하고 지시값이 안정화된 시점에서 등가액에 대응하는 이산화질소 농도 또는 일산화질소 농도를 나타내도록 스펠 교정을 실시한다.

(3) 필요에 따라서 (1) 및 (2)을 반복한 후 제로 및 스펠값이 각각 일치할 때까지 실시한다.

7.1.2.2 표준가스에 의한 농도 눈금의 점검

등가액에 의해 제로, 스펠 교정을 실시한 후 4.2에 나타난 이산화질소, 스펠가스 (span gas)를 시료 가스 도입부로부터 도입하고 지시값을 기록하여 표준가스 농도에 대한 지시값을 비교하여 이산화질소 응답비 및 일산화질소 응답비를 구한다. 이산화질소에 대해서 그 농도에 대한 지시값이 $\pm 8\%$ 이상 차이가 나는 경우, 또는 스펠가스 (span gas)에 대해서 그 농도에 대한 지시값이 90 % 이하인 경우는 계측기의 시료 가스유량, 흡수발색액의 채취량, 이산화질소 흡수기, 일산화질소 흡수기, 산화병 등을 점검한다.

7.1.2.3 동적교정

동적교정은 4.2에 나타난 이산화질소 및 스펠가스 (span gas)를 사용하여 다음과 같이 실시한다.

- (1) 제로 교정: 제로가스 (zero gas)를 설정 유량으로 도입하고 지시값이 안정화 된 후 제로 교정을 실시한다.
- (2) 스펠 교정: 이산화질소, 스펠가스 (span gas)를 설정 유량으로 도입하고 지시값이 안정화 된 후 스펠 교정을 실시한다.

7.2 측정

7.3.1 연속자동측정기 사용설명서에 따라 측정기를 설치하고 측정준비를 한 다음 스펠가스 (span gas)의 도입을 중지하고 측정기의 프로그램을 동작시켜 시료가스의 연속 측정을 한다.

7.3.2 기록 결과는 각 측정주기 (1 시간) 통기 종료시에 최대가 되는 톱니모양이 되며 이 정점의 위치가 시료가스 중의 질소산화물 농도의 1 시간 평균치를 나타낸다.

7.3 검정곡선의 작성

검정곡선의 작성은 필요에 따라 다음과 같이 한다.

7.3.1 7.1.2에 따라 측정기를 교정한다.

7.3.2 측정범위의 1/4, 2/4 및 3/4 부근의 농도의 교정용 가스를 설정 유량으로 순차적으로 도입하여 측정값을 기록한다.

7.3.3 각 교정용 가스의 농도와 지시값과의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 시험보고서

시험보고서에는 다음 항목이 포함되어야 한다.

8.1.1 이 규격에 관한 내용

8.1.2 계측기의 종류와 측정범위 및 표 2 중 필요한 사항

8.1.3 실시한 시험 내용 및 지역, 조건의 세부 사항

8.1.4 사용한 교정용가스의 품질 및 농도의 세부 사항

8.1.5 성능시험결과와 결과가 성능값 (표 2)을 만족하고 있는지 여부의 기술

8.1.6 시험 실시 일자

8.1.7 기타 특기사항

8.2 결과의 표시

질소산화물 농도 측정 결과는 유효숫자 세 자리까지 구하고, 결과는 두 자리로 표시한다.

9.0 참고자료

9.1 JIS B 7953 , “Continuous analyzers for oxides of nitrogen in ambient air”, 일본 규격협회, (2004 확인)

9.2 ISO 7996, "Ambient air-Determination of the mass concentration of nitrogen oxides-Chemiluminescence method, International standard, (1985).

10.0 부록

10.1 부록 1(참고) 확산관법에 의한 가스 조제 방법과 교정방법