

배출가스 중 산소 -

2021

자동측정법 - 전기화학식
(Oxygen in Flue Gas - Automated Measuring Method -
Electrochemistry)

1.0 개요

이 시험기준은 현장에서 이동형 측정기를 사용하여 굴뚝배출가스 중 산소를 자동측정하는 방법에 대하여 규정한다.

1.1 목적

이 방법은 산소의 전기화학적 산화환원 반응을 이용하여 산소농도를 연속적으로 측정한다.

[주 1] 전극방식과 질코니아 (zirconia) 방식이 있다.

1.2 측정범위

1.2.1 0 % ~ 25.0 % 이하로 한다.

1.2.2 전극방식

이 방식에서는 산화환원반응을 일으키는 가스 (SO_2 , CO_2 등)의 영향을 무시할 수 있는 경우 또는 영향을 제거할 수 있는 경우에 적용할 수 있다.

1.2.3 질코니아 방식

이 방식은 고온에서 산소와 반응하는 가연성가스 (일산화탄소, 메테인 등) 또는 질코니아소자를 부식시키는 가스 (SO_2 등)의 영향을 무시할 수 있는 경우 또는 그 영향을

제거할 수 있는 경우에 적용한다.

1.3 간섭물질 "내용 없음"

2.0 용어정의

2.1 교정가스

소급성이 명시된 표준가스를 말한다.

[주 2] 제로가스는 고순도 질소 (99.999 % 이상)를 사용한다. 질코니아 방식은 질소에 최대 눈금 값의 10 % 정도의 산소를 포함하는 혼합가스를 사용한다.

2.2 스펠가스

분석계를 교정하기 위하여 사용하는 가스로서 측정범위의 70 % ~ 90 %의 표준가스를 말한다.

2.3 제로가스

분석계를 교정하기 위하여 사용하는 순도가 높고 분석결과에 영향을 주지 않는 가스로서, 0.1 ppm 이하 또는 스펠값의 0.1 % 이하인 고순도 공기를 말한다.

2.4 반복성

동일한 분석계를 이용하여 동일한 측정대상을 동일한 방법과 조건으로 비교적 단시간에 반복적으로 측정하는 경우로써 개개의 측정치가 일치하는 정도를 말한다.

2.5 응답시간

시료채취부를 통하지 않고 제로가스를 측정기의 분석부에 흘려주다가 갑자기 스펠가스로 바뀌어서 흘려준 후, 기록계에 표시된 지시치가 스펠가스 보정치의 90 %에 해당하는 지시치를 나타낼 때까지 걸리는 시간을 말한다.

3.0 측정기기 및 기구

3.1 전극방식

이 방식은 가스투과성격막을 통하여 전해조 중에 확산 흡수된 산소가 고체전극표면위에서 환원될 때 생기는 잔해전류를 검출한다.

[주 3] 이 방식에서는 갈바니 (galvani)전지를 구성하는 갈바니 전지형과 외부로부터 환원전위를 주는 정전위 전해형 및 폴라로그래프 (polarography)형이 있다.

3.1.1 전극 방식 분석계

전극 방식 분석계는 정전위 전해형, 폴라로그래프형, 갈바니전지형의 세 가지 형식이 있고 가스투과성 격막, 작용전극, 대전극 등을 갖춘 전해조, 정전위 전원, 증폭기 등으로 구성된다.

[주 4] 정전위전원은 갈바니 전지형을 사용할 때는 필요하지 않다.

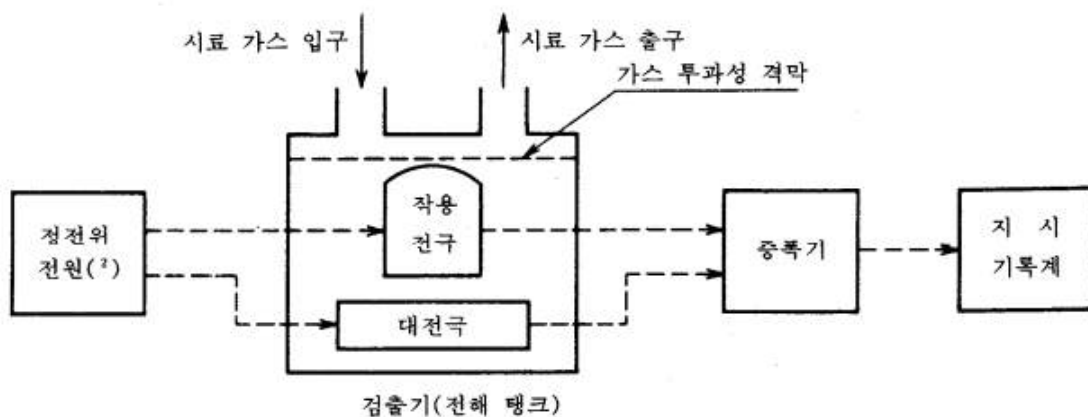


그림 1 전극방식 분석계

3.1.1.1 가스투과성 격막

가스투과성 격막은 전해조 중의 전해질의 유출이나 증발을 방지함과 동시에 가스투과성을 이용하여 간섭성분의 영향을 저감시키는 것으로 산소의 투과성이 좋고, 간섭성분

의 투과율이 적은 고분자 격막으로 폴리테트라플루오로에틸렌 (fluoroplastice)막 등을 사용한다.

3.1.1.2 작용전극

작용전극은 전해질 중에 확산 흡수된 산소가 전해 환원되었을 때 그 농도에 대응하는 전해전류를 발생시키기 위한 것으로 백금 또는 금 전극을 사용한다.

3.1.1.3 대전극

대전극은 전해조 중에서 작용전극과 대 전기회로를 구성하고 산소의 환원에 필요한 소정의 환원 전위를 주기 위하여 기준이 되는 전극으로 은 또는 은 화합물, 납 또는 납 화합물 전극을 사용한다.

3.2 질코니아 방식

이 방식은 고온으로 가열된 질코니아소자의 양 끝에 전극을 설치하고 그 한쪽에 시료 가스, 다른 쪽에 공기를 통하여 산소농도 차를 주어 양극사이에 생기는 기전력을 검출한다.

3.2.1 질코니아 분석계

질코니아 분석계는 그림 2와 같이 고온가열부, 검출기, 증폭기 등으로 구성된다.

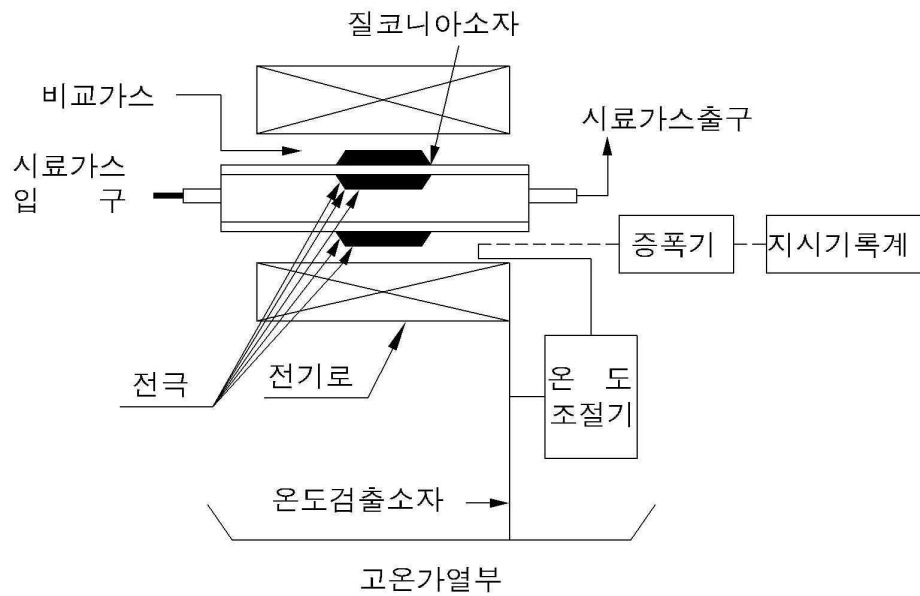


그림 2. 질코니아 분석계의 구성

3.2.1.1 고온가열부

고온가열부는 검출기를 일정한 고온으로 유지하기 위한 것으로 전기로 온도검출소자, 온도조절기 등으로 구성된다.

3.2.1.2 검출기

검출기는 고체의 산소농도전지를 형성하여 기전력으로 검출하기 위한 것으로 질코니아소자의 양면에 다공질전극을 부착시키고 한쪽에는 시료가스를, 다른 쪽에는 비교가스를 흘려보낸다.

3.2.1.3 비교가스

비교가스는 시료의 산소농도와 비교하는데 사용되는 농도를 미리 알고 있는 산소가스로서 통상공기가 이용된다.

3.3 부속장치

산소 분석계는 경우에 따라 선형화 (linearlyzer) 자동교정기, 평균치 연산기 등의 부속 장치를 부가하여 사용하는 수도 있다.

4.0 시약 및 표준용액 "내용 없음"

5.0 시료채취 및 관리 "내용 없음"

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 측정 전 준비

측정기는 전원을 켜 후 기기 설명서에 표시된 예비시간까지 가동하여 각 부분의 기능과 지시 기록부를 안정시킨다.

6.2 교정방법

기기 설명서의 교정방법에 따라서 제로가스 및 스펠가스 교정을 수행한다. 교정주기는 원칙적으로 주 1 회 이상으로 한다.

6.3 내부정도관리주기

내부정도관리 주기는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며, 측정조건의 변화 (장비 수리, 장비 부품 교체, 기기조건 변화, 측정자의 변경 등) 시에는 수시로 실시한다.

6.3.1 반복성

측정기를 충분히 안정화 시킨 후 제로가스를 도입하여 지시값을 기록하고 스펠가스 (측정범위의 70 % ~ 90 % 범위의 표준가스)를 도입하여 지시값을 기록한다. 이 과정을 5 회 이상 반복하여 다음 식에 따라 제로 및 스펠가스에 대한 반복성 표준편차를 각각 구하여 큰 값으로 한다. 반복성은 측정범위의 ± 2.0 % 이하이어야 한다.

$$\text{반복성 (\%)} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i)^2 - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n C_i)^2}{n-1}}}{\text{측정범위}} \times 100 \quad (\text{식 } 1)$$

여기서, C_i : i 번째 지시값

n : 시험회수

6.3.2 응답시간

측정기를 충분히 안정화 시킨 후 제로가스 및 스펠가스 교정을 실시한다. 제로가스를 도입하여 측정값이 안정된 후 스펠가스를 도입하여 최종 지시값의 90 %에 도달하기까지의 시간을 측정하고, 최종 지시값이 안정된 후 제로가스를 도입하여 최종 지시값의 10 % 에 도달하기까지의 시간을 측정하여 큰 값을 응답시간으로 한다. 응답시간은 5 분 이하이어야 한다.

6.3.3 보수점검

정확한 오염도 측정을 위해 각 장치에 대한 정기점검을 실시하여야 한다.

6.4 전극방식의 점검

6.4.1 시료채취부에 가스가 새지 않는가를 점검한다.

6.4.2 시료의 유량을 점검한다.

6.4.3 제습기의 동작을 점검한다.

6.4.4 여과기 (filter element)를 교환한다.

6.4.5 기록지를 교환한다.

6.4.6 기록기 위에 시간을 맞춘다.

6.4.7 기록잉크를 보급한다.

6.4.8 기타 필요한 사항을 점검한다.

6.5 질코니아 방식의 점검

6.5.1 로의 온도조절 동작점검을 한다.

6.5.2 검출기 (질코니아 소자)의 동작점검을 한다.

7.0 측정방법

7.1 측정기의 각 부분을 점검하고 소정의 순서에 따라 전원을 넣은 다음 각 부분이 안정될 때까지 대기한다.

7.2 교정이 끝나면 시료를 설정유량으로 주입하여 연속측정을 한다.

7.3 측정기를 사용하여 현장에서 산소 농도를 측정하는 경우에는 배출시설의 가동상황을 고려하여 5 분 이상 측정한 5 분 평균값을 계산하고, 이를 3 회 이상 연속 측정하여 3 개의 5 분 평균값을 평균하여 최종 결과값으로 한다.

8.0 결과보고

측정값을 % 단위 등으로 나타낼 수 있어야 하며, 외부출력장치를 갖추고 측정값의 등가 신호를 출력할 수 있어야 한다.

8.1 결과의 표시

측정결과는 % 단위의 소수점 둘째 자리까지 계산하고 소수점 첫째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

- 9.1 KS I 2200, “연도가스의 오염물질 측정방법”, 산업표준심의회, (2014)
- 9.2 KS B 5353, “배출가스 중의 산소 자동 계측기”, 산업표준심의회, (2017)
- 9.3 JIS B 7983:1994/amendment 1:2006, “continuous analyzers for oxygen in flue gas (Amendment 1)”, Japanese Industrial Standard Committee, (1994)
- 9.4 EPA Method 3A, “Oxygen and Carbon dioxide Concentrations – instrumental, United States Environmental Protection Agency, (2017)
- 9.5 환경측정기기 정도검사 세부기준, QS 0201.1, “대기배출가스(이산화황, 질소산화물, 일산화탄소, 총탄화수소 및 산소)측정기 및 그 부속기기”, 국립환경과학원, (2014)
- 9.6 환경측정기기 정도검사 방법, QM 0201.1, “대기배출가스(이산화황, 질소산화물, 일산화탄소, 총탄화수소 및 산소)측정기 및 그 부속기기”, 국립환경과학원, (2014)
- 9.7 환경측정기기 구조·성능 세부기준, TS 0201.1, “대기배출가스(이산화황, 질소산화물, 일산화탄소, 총탄화수소 및 산소)측정기 및 그 부속기기”, 국립환경과학원, (2009)

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 산소 - 자동측정법 - 전기화학식 (Oxygen in Flue Gas - Automated Measuring Method - Electrochemistry)	
분자식 및 특징:	상온에서 산소분자(O ₂) 형태로 존재하며 색, 맛, 냄새가 없고 공기보다 약간 무거운 기체
정량범위:	(0 ~ 25.0) %
간섭물질:	전극방식 : 산화환원반응을 일으키는 가스 (SO ₂ , CO ₂ 등) 질코니아 방식 : 가연성가스 (일산화탄소, 메테인 등) 또는 질코니아소자를 부식시키는 가스 (SO ₂ 등)
시료채취	
방법:	해당 없음
흡수액:	해당 없음
흡입속도:	해당 없음
표준채취량:	1 회 당 5 분 이상 측정 (3 회 이상 연속 측정)
이동:	해당 없음
보관:	해당 없음
분석용 시료용액:	해당 없음
Blank:	해당 없음
측정	
방법:	전기화학식 (전극방식, 질코니아)
물질:	Oxygen (O ₂)
표준물질:	제로가스 및 스펠가스
검정곡선:	해당 없음
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
반복성:	측정범위의 ± 2 % 이하
응답시간:	5 분 이내