

환경대기 중 미세먼지(PM_{2.5}) 측정방법 -

2016

중량농도법

(Fine Particulate Matter(PM_{2.5}) in Ambient Air -
Gravimetric Measurement Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 환경대기 중 미세먼지 (이하 PM_{2.5}) 중량농도 측정을 목적으로 한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 대기 중 24 시간 동안 유효한계입경 (dp_{50}) 2.5 μm 의 미세한 부유물질의 질량농도 측정에 적용되며, 채취된 PM_{2.5} 시료는 부차적인 물리·화학적 분석에 활용될 수 있다.

1.2.2 이 시험기준에 의한 환경대기 중 PM_{2.5} 중량농도법의 정량한계는 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다.

2.0 용어정의

2.1 입자분립장치는 충돌판방식 (impactor)으로 입자상물질을 내부 노즐을 통해 가속시킨 후 충돌판에 충돌시켜, 관성이 큰 입자가 선택적으로 충돌판에 채취되는 원리를 이용하여 일정크기 이상의 입자를 분리하는 장치이다.

2.2 공시료 여과지는 시료채취 시 운반과정 및 시료전처리 과정에서 여과지 무게에 대한 오차를 확인하기 위한 여과지이다.

2.3 유효한계입경 (dp_{50})은 공기역학적 직경별 분리 (혹은 채취)효율 (effectiveness) 분포곡선에서 50 %의 분리 (혹은 채취)효율을 나타내는 입자의 입경을 의미한다.

2.4 측정단위

환경대기 중 $PM_{2.5}$ 질량농도는 채취된 유효한계입경 (dp_{50}) $2.5 \mu m$ 입자들의 총 질량을 시료채취기가 흡입한 유량으로 나누어 계산하며 단위는 부피 (m^3)당 질량 (μg), $\mu g/m^3$ 로 표시한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료채취장비

이 시험기준의 시료채취장비는 그림 1에 제시한 바와 같이 시료흡입부, 1차 분립장치, 2차 분립장치, 여과지홀더, 유량측정부, 흡입펌프로 구성된다.

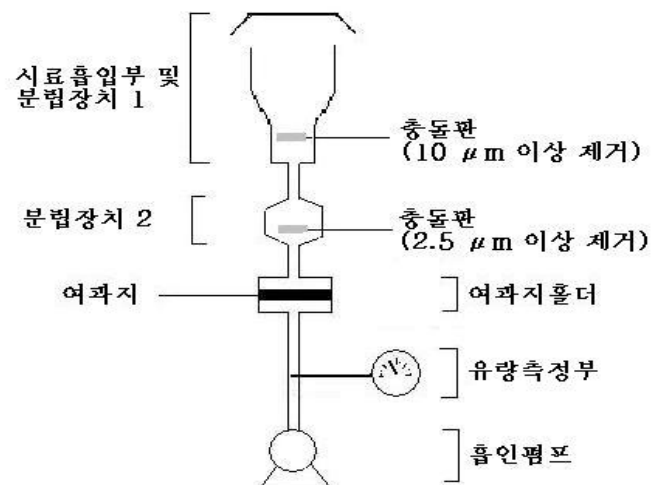


그림 1. 시료채취 장비의 구성

3.1.1 시료흡입부

시료흡입부는 환경대기 중 $PM_{2.5}$ 와 공기가 유입되는 부분으로 $16.7 L/min$ 의 일정한 유속으로 시료를 유입시키는 장치로서, 이후 1차 분립장치 및 2차 분립장치를 통해서 입자를 크기별로 분리 채취하게 된다.

3.1.2 1차 분립장치

1차 분립장치는 유효한계입경 (dp_{50}) 10 μm 입자보다 큰 입자를 제거하는 장치로서 충돌판방식을 이용하여 입자상 물질을 분리한다.

3.1.3 2차 분립장치

2차 분립장치는 유효한계입경 (dp_{50}) 2.5 μm 입자보다 큰 입자를 제거하는 장치로서 충돌판방식이 사용되며 WINS PM_{2.5} Impactor와 동등하거나 우수한 성능의 분립장치를 사용하여야 한다.

3.1.4 여과지홀더

여과지 홀더는 분립장치 아래에 수평으로 위치하여 공기가 일정한 속도로 필터를 통과하게 하는 역할을 수행하며, 47 mm의 여과지가 파손되지 않으면서 공기가 새지 않도록 장착할 수 있는 것으로 여과지 교체 작업이 용이해야 한다.

3.1.5 여과지

시료 채취를 위한 여과지는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질의 직경 47 mm 원형으로 여과지 공극크기 (pore size)가 2 μm 이고, 두께가 30 ~ 50 μm 이며 다음 조건을 충족해야 한다.

3.1.5.1 16.7 L/min의 유량으로 깨끗한 공기를 흡입할 때 사용하지 않은 필터의 압력 손실은 22 mmHg 이하여야 한다.

3.1.5.2 $(40 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 로 설정된 데시케이터 안에 48 시간 이상 놓아 둔 상태에서 건조 전후의 여과지 무게차이가 20 μg 보다 작아야 한다.

3.1.5.3 상대습도가 35 %인 항온항습기에서 24 시간 안정화시킨 후 측정한 무게와 다시 상대습도 40 %인 항온항습기에서 24 시간 안정화시킨 후 측정한 무게의 차이가 10 μg 보다 작아야 한다.

3.1.5.4 여과지의 알칼리도 (alkalinity)는 25 µeq/g 보다 작아야 한다.

3.1.6 유량측정부

유량측정부의 시료채취 유량오차는 $\pm 5\%$ 이내이어야 하며 채취기는 1 분 이내 시간 간격으로 시료채취 유량 확인이 가능하여야 하며 다음 사항을 확인할 수 있어야 한다.

- ① 시료 채취 기간 동안의 평균 유량, L/min
- ② 시료 채취 기간 동안의 유량의 변동계수 (유량의 표준편차를 평균유량으로 나눈 값, %)
- ③ 시료 채취 기간 동안 5 분 이상 평균 유량의 5 %를 초과하는지 여부
- ④ 시료 채취 기간 동안 총 시료의 부피, m³

3.1.7 흡입펌프

흡입펌프는 여과지를 장착한 상태에서 19.2 L/min 유량으로 흡입능력이 24 시간 이상 지속될 수 있어야 한다.

3.2 분석용 저울

여과지 무게를 측정하는 분석용 저울은 $\pm 1\text{ }\mu\text{g}$ 의 차이를 읽을 수 있어야 한다. 저울은 각 제조업체 지침에 따라 교정하며 각각의 시료의 무게를 측정하기 전 영점교정 후 사용한다.

3.3 항온항습장치

시료채취 전후의 여과지를 안정화 시키는 장치로서 온도 (20 ± 2) °C, 상대습도 (35 ± 5) % 조건을 만족하여야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 충돌판 오일

충돌판 오일은 입자상 물질의 튀현상 방지를 위하여 사용되며 다음의 조건을 만족하여야 한다.

4.1.1 조성은 테트라메틸테트라페닐트리실리옥산(Tetramethylteraphenyltrisiloxane) 이어야 한다.

4.1.2 충돌판 오일의 증기압은 25 °C에서 (2×10^{-8}) mmHg 이하여야 한다.

4.1.3 충돌판 오일의 점성은 25 °C에서 (36 ~ 40) cSt 이어야 한다.[1]

4.1.4 충돌판 오일의 밀도는 25 °C에서 ($1.06 \sim 1.07$) g/cm³ 이어야 한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취

대기 중의 공기를 시료흡입부로 흡입한 후 1차 분립장치와 2차 분립장치를 통해서 유효한계입경 (dp_{50}) 2.5 μ m 이상의 입자들을 분리하여 제거하고, 유효한계입경 (dp_{50}) 2.5 μ m 입자를 여과지 위에 채취한다.

5.1.1 시료채취 유량

정확한 입자상물질의 분립을 위하여 설정유량 16.7 L/min으로 일정하게 흡입하여야 하며 설정유량보다 ± 10 %이상 변화된 유량 (15.0 L/min 이하 또는 18.4 L/min 이상) 이 1 분 이상 지속될 경우 시료채취를 중단 시키고 시료채취기를 점검하여야 한다.

5.1.2 시료채취시간

이 시험기준의 PM_{2.5} 농도측정에 요구되는 시료채취시간은 (24 ± 1) 시간이다.

5.2 관리

[1] cSt(centistokes)는 점도를 나타내는 단위로 1 stokes = 1 cm²/sec, 1 centistokes = 0.01 stokes 이다.

5.2.1 여과지 무게 측정 기간

시료채취 전 여과지 무게측정은 시료채취 30 일 이내에 한다. 시료채취가 끝난 여과지의 안정화와 무게측정은 시료채취가 끝난 후 10 일 이내에 해야 한다.

5.2.2 여과지 보관

채취된 여과지는 4 °C 이하의 온도에서 보관하여야 한다.

5.2.3 분립장치 관리

분립장치의 충돌판 여과지는 3 ~ 4 일 주기로 교체하고, 충돌판 여과지 교체 후 충돌판 오일을 떨어뜨려 여과지 전체 면적에 고르게 퍼지게 한다. 충돌판 방식에 사용되는 노즐은 주 1 회 이상 정기적으로 세척하여야 한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 정확도

환경대기 중 PM_{2.5} 중량농도법의 정확도는 상대적인 관점에서 PM_{2.5} 채취기와 동일 장소에 설치된 PM_{2.5} 검증용 채취기 간의 일치하는 정도로 정의되며, 6.2 정밀도를 이용하여 확인한다. 검증용 채취기는 검증대상 PM_{2.5} 채취기에서 4 m 이내, 2 m 이상 이격된 지점에 위치해야 한다.

6.2 정밀도

정밀도는 검증용 채취기 및 검증대상 채취기로부터 측정한 환경대기 중 PM_{2.5} 농도 간의 변동계수 (Coefficient of variation)로 정의되며 식 2에 따라 계산한다. 본 시험기준의 정밀도 허용범위는 10 % 이하이다. 단, 낮은 농도에서 정밀도의 상관성이 낮아지므로 환경대기 중 PM_{2.5} 농도가 6 µg/m³ 이상으로 측정된 자료를 활용하며, PM_{2.5} 채취기의 정밀도 측정은 정도검사 주기에 따라 시행한다.

$$d_i = \frac{X_i - Y_i}{(X_i + Y_i)/2} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

여기서, d_i : 검증용 채취기 농도와 검증대상 채취기 농도의 편차(%)

X_i : 검증대상 채취기 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Y_i : 검증용 채취기 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

$$CV = \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^n d_i^2 - (\sum_{i=1}^n d_i)^2}{2n(n-1)}} \times \sqrt{\frac{n-1}{X_{0.1, n-1}^2}} \quad (\text{식 2})$$

여기서, CV : 검증용 채취기 농도와 검증대상 채취기 농도간의 변동계수(%)

n : 검증용 채취기 및 검증대상 채취기 농도 측정자료 수

$X_{0.1, n-1}^2$: $n-1$ 자유도에서 10 percentile 카이제곱 값

6.3 정량한계

6.3.1 최소정량한계

최소정량한계는 공시료 여과지의 질량변화를 고려하여 총 흡입유량 24 m^3 , 24 시간 시료채취 기준으로 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다.

6.3.2 최대정량한계

최대정량한계는 여과지 상에 입자상물질의 축적에 따른 압력손실로 시료채취기가 설정유량을 유지할 수 없는 한계를 의미한다. 최대정량한계는 입자의 형태, 습도 등 다양한 인자들에 따라 달라지며 일반적으로는 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 수준이다.

6.4 운전조건 범위

시료채취기는 환경대기온도는 $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $+45 \text{ }^\circ\text{C}$ 범위, 환경대기 중 상대습도는 (0 ~ 100)%, 대기압은 (600 ~ 800) mmHg 조건에서 운전하여야 한다.

6.5 여과지 온도 조절

태양광과 다른 기기 발생열의 영향으로 여과지온도와 환경대기온도의 차이가 5 °C 이상 변화하지 않도록 시료채취기 내에 여과지 온도상승을 억제하는 장치를 갖추어야 한다. 온도센서는 0.1 °C 의 감도와 ± 2.0 °C의 정확성을 가지며 대기온도 -30 °C에서 +45 °C 범위를 1 분 간격으로 측정할 수 있어야 한다.

6.5.1 환경대기 온도센서

환경대기 온도센서는 시료채취기 외부에 외장형으로 부착되어야 하고, 센서 위쪽 50 mm 내에 차단막이 설치되어 태양빛을 차단한 상태에서 자연적으로 통기가 원활해야 한다. 대기온도센서는 분해하기 용이하고 액체가 침투하지 않으며 시료채취기간 동안의 최대온도, 최소온도, 평균온도를 기록할 수 있어야 한다. 환경대기 온도센서의 최대 온도 측정오차는 풍속 1 m/s, 태양복사강도 1000 W/m²에서 1.6 °C 이하이어야 한다.

6.5.2 여과지 온도센서

여과지 온도센서의 측정값은 여과지 하부방향 1 cm 이내 중앙지점에서 측정한 온도값과의 오차가 1 °C 이내여야 한다. 이 여과지 온도센서는 분해하기 용이하고 액체가 침투하지 않아야 한다.

6.6 압력센서

시료채취기에는 (600 ~ 800) mmHg 범위의 대기압을 측정하는 장치가 있어야 한다. 이 대기압 측정기는 5 mmHg 감도와 ± 10 mmHg 정확성을 가지고 매 1 분 주기로 대기압을 측정하며, 시료채취기간 동안의 최대 대기압, 최소 대기압, 평균 대기압을 기록하여야 한다.

6.7 타이머

타이머는 정밀한 실시간 제어시스템을 구비하여야 하며 다음 조건을 만족하여야 한다.

6.7.1 현지 날짜와 시각을 년, 월, 일, 시간, 분으로 실시간 표시하여야 하며, 월간

± 1.0 분의 정확성을 갖추어야 한다.

6.7.2 운전자가 확인할 수 있도록 최소 각 분마다 새로운 값으로 갱신되고, 운전자가 현지시간, 날짜, 시각의 설정을 할 수 있어야 한다.

6.7.3 시료채취기간의 시작시각, 종료시각, 시료채취 유량, 시료채취시간, 시료채취기간의 설정이 가능하여야 한다.

6.8 장비교정

6.8.1 교정방법

유량교정이란 표준유량계의 유량 (L/min)과 시료채취기 유량측정장치의 유량 (L/분) 간의 교정으로 시료채취기 운전지침에 의해 설정되고 검증되어야 한다. 표준유량계는 시료채취기에 장착 가능해야 하며 ± 2 %의 정확도를 가져야한다. 유량측정장치의 교정은 설정유량 16.7 L/min의 (-10 ~ 10) % 이내 범위에서 다점 유량교정으로 한다. 단, 유량검증은 시료채취기의 운전유량 16.7 L/min에서 단일점 검증으로 실시한다.

6.8.2 교정주기

유량교정은 표준유량계를 이용하여 1 년에 한번 이상 교정하여야 하며, 시료채취기를 운반하였거나 유지보수한 후에는 반드시 재교정해야 한다.

7.0 분석절차

7.1 측정장비 준비

측정장비는 **3.1** 시료채취장비에 따라서 시료채취기를 구성하고, **6.0** 정도보증/정도관리에 따라서 정도관리를 한 후 사용한다. 여과지는 사용 전에 형태와 크기를 확인하고, 구멍이나 먼지 혹은 다른 결함이 없는지 확인한다. 부적절한 여과지는 사용 전에 제거하고 여과지 고유번호를 기록한다.

7.2 여과지 안정화 및 칭량

시료채취 전 3.3 항온항습장치에서 여과지를 24 시간 이상 안정화시킨 후 3.2 분석용 저울로 충분히 저울이 안정된 상태에서 1 µg까지 정확히 측정하고 기록한다. 여과지 칭량은 3 회 이상 측정하여 평균치를 사용한다.

7.3 여과지 장착

안정화와 칭량을 한 여과지를 여과지홀더에 채취면이 위로 향하게 올려놓고 공기가 새지 않도록 고정시킨다.

7.4 시료채취 조건 설정

시료채취 조건을 설정하기 전에 6.0 정도보증/정도관리에 따라 시료채취기를 점검한다. 시료채취 유량은 6.7 장비교정에 따라 점검하고 5.1.1 시료채취유량에 따라서 설정한다. 시료채취 시간은 5.1.2 시료채취시간에 따라 설정한다. 시료채취기의 타이머로 시료채취기간, 시작시각, 종료시각을 설정하고 시료채취기를 작동시킨다.

7.5 시료채취 시작조건 기록

시료채취지점, 날짜, 날씨, 여과지 고유번호, 시료채취기 모델 (고유번호) 등 시료채취 관련정보들을 기록하고, 시료채취기 특이사항 등을 기입한다.

7.6 여과지 회수

시료채취가 끝나고 난 후 4 일 내에 여과지를 채취기로부터 조심스럽게 보관함으로 옮기고, 보관함의 덮개가 여과지표면에 닿지 않도록 한다. 여기에서 사용하는 보관함은 여과지로 이동할 가능성이 있는 물질을 포함하지 않는 재질로 제작된 것이어야 한다.

7.7 시료채취 종료조건 기록

시료채취 기간 동안에 채취한 총 시료부피와 시료채취시간을 채취기로부터 확인하고 시료채취기의 경고표시, 시료채취기의 특이사항, 시료상태, 기상조건, 공사, 화재, 황사 등 시료채취 조건을 기록한다.

7.8 여과지 운반

채취기로부터 수거한 여과지는 25 °C 이하의 온도조건에서 운반되어야 한다. 시료수거 후 여과지는 24 시간 내에 5.2.2 여과지 보관에 따라서 4 °C 온도조건에서 보관한다.

7.9 여과지 안정화 및 칭량

여과지 운반 후 7.2 여과지 안정화 및 칭량에 따라서 여과지를 안정화시키고 무게를 측정한다. 여과지에 정전기가 발생할 경우 정전기를 제거하고 무게를 측정한다. 여과지 칭량은 3 회 이상 측정하여 평균치를 사용한다.

8.0 결과보고

$PM_{2.5}$ 농도는 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 표시하고 다음 식으로 계산한다.

$$PM_{2.5} = (W_f - W_i)/V_a \quad (\text{식 3})$$

여기서, $PM_{2.5}$ = $PM_{2.5}$ 의 질량 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

W_f = 시료채취 후 여과지 무게 (μg)

W_i = 시료채취 전 여과지 무게 (μg)

V_a = 총 시료채취부피 (m^3)

9.0 참고자료

9.1 Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems, Volume I, Principles. EPA/600/R-94/038a, April 1994. Available from CERL, ORD Publications, U.S. Environmental Protection Agency, 26 West Martin Luther King

Drive, Cincinnati, Ohio 45268.

9.2 Copies of section 2.12 of the Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems, Volume II, Ambient Air Specific Methods, EPA/600/R-94/038b, are available from Department E (MD-77B), U.S. EPA, Research Triangle Park, NC 27711.

9.3 Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems, Volume IV : Meteorological Measurements, (Revised Edition) EPA/600/R-94/038d, March, 1995. Available from CERL, ORD Publications, U.S. Environmental Protection Agency, 26 West Martin Luther King Drive, Cincinnati, Ohio 45268.

9.4 Military standard specification (mil. spec.) 8625F, Type II, Class 1 as listed in Department of Defense Index of Specifications and Standards(DODISS), available from DODSSP-Customer Service, Standardization Documents Order Desk, 700 Robbins Avenue, Building 4D, Philadelphia, PA 1911-5094.

9.5 환경정책기본법 시행령 별표 1, 2011