

환경대기 중 오존 자동측정법-흡광차분광법

2016

(Method for the Determination of Ozone in Ambient air
by Differential Optical Absorption Spectroscopy: DOAS)

1.0 개요**1.1 목적**

이 시험방법은 환경대기 중의 오존 농도를 측정하기 위한 것으로서, 흡광차 분광법에 관한 것이다. 본 흡광차 분광법은 특정한 원 거리 내에 존재하는 평균 오존 농도의 측정 방법이다.

1.2 적용범위

본 시험 방법은 환경대기 중의 오존 농도를 측정하기 위한 것으로서, 환경 대기 중 오존 농도 1 nmol/mol (1×10^{-9} mol/mol) ~ 250 nmol/mol의 범위에서 적용한다.

[주 1] 오존은 독성가스이므로 교정 과정에서 발생하는 배출 오존은 활성탄 스크리버를 이용하여 없애고 교정 장소 밖으로 배출하여야 한다.

1.3 간섭물질

흡수 스펙트럼이 오존과 겹치는 환경 대기 중의 유기화합물이 간섭 현상을 일으킬 수 있으며, 기기를 건조 오존 가스로 교정하는 경우, 환경 대기 중 상대 습도가 높으면 간섭 현상이 있을 수 있다.

2.0 용어정의

본 측정 방법에서 사용하는 용어 이외의 것은 ES 01000 2.0 화학분석 일반사항에 준한다.

2.1 바탕가스

측정기의 기준 및 영점을 보정하는데 내부적으로 생산하여 이용하는 가스

2.2 제로가스 (zero gas)

측정기의 영점을 교정하는데 사용하는 교정용 가스

2.3 스펠가스 (span gas)

측정기의 스펠을 교정하는데 사용하는 교정용 가스

2.4 교정용가스

측정기의 교정에 사용하는 가스로서 제로가스 (zero gas), 스펠가스 (span gas), 눈금 교정용가스 등의 총칭

2.5 제로 드리프트 (zero drift)

어느 일정기간동안 측정기의 영점에 대한 지시치의 변동

2.6 스펠 드리프트 (span drift)

어느 일정기간동안 측정기의 스펠에 대한 지시치의 변동

2.7 설정유량

측정기에서 정한 시료기체 및 교정가스 등의 유량

2.8 교정용 표준기

환경대기 중 오존 측정기의 비교 교정이 가능한 장비로서, 오존 농도를 정확히 측정하거나, 정확한 농도의 제로가스 (zero gas) 및 스펠가스 (span gas)를 발생 또는 측정할 수 있는 장치.

2.9 운반용 표준기

환경대기 중 오존 측정기를 교정할 수 있도록 운반이 가능한 장비.

3.0 측정 기기 및 기구

3.1 측정 원리

흡광차분광법(DOAS)은 자외선 흡수를 이용한 분석으로 흡광광도법의 기본원리인 Beer-Lambert 법칙을 근거로 한 분석원리로서, 오존의 고유 흡수파장에 대하여 농도에

비례한 빛의 흡수를 보여준다. 흡광차분광법은 환경대기중의 오존 농도에 대한 빛의 투과율(I/I_0), 흡광계수, 투사거리를 측정하여 오존 농도를 측정하는 방법이다. 대기 중의 대상 가스 화합물의 양은 Beer-Lambert 법칙을 사용하여 계산될 수 있다.

$$C = \frac{-1}{\alpha L} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

여기에서, C : 오존의 농도

$\frac{I}{I_0}$: 오존 시료의 투과율,

α : 오존 흡수단면적

L : 광로 길이

흡광차 분광법은 흡수셀 대신에 특정한 원거리에 반사경을 설치하여 시료 공기 자체를 흡수셀로 이용하는 방법으로서 특정 거리 내의 평균 오존 농도를 구하는데 이용된다. 이와 같은 흡광차 분석기의 계통도는 **그림 1**과 같다.

원리적으로 이 분석 장치는 온도와 압력의 영향을 받기 때문에 온도 및 압력을 측정하여 보정하여야 한다.

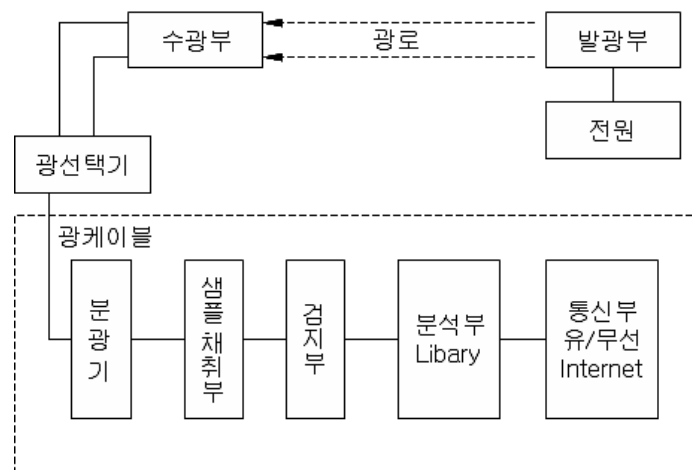


그림 1. 흡광차 오존 분석 시스템의 계통도

3.2 흡광차분광법 분석 장치의 구성

흡광차분광법의 분석장치는 **그림 1**과 같이 분석계와 광원부로 나뉘며, 분석계 내부는 분광기, 샘플 채취부, 검지부, 분석부, 통신부 등으로 구성된다.

3.2.1 광원/수광부

발광부/수광부 (또는 발·수광부) 및 광섬유케이블로 구성되며 외부환경에 영향이 없는 구조로 구성 된다. 발광부는 광원으로 제논램프를 사용하며, 점등을 위하여 시동전압이 매우 큰 전원공급장치를 필요로 한다. 제논램프는 180 ~ 2850 nm의 파장 대역을 갖는다. 수광부는 발광부에서 조사된 빛을 채취한다. 광케이블은 채취된 빛을 분석기내의 분광기에 전달한다.

3.2.2 분광기

Czerny-Turner 방식이나 Holographic 방식 등을 채택하고 있으며, 측정가스가 가지는 최대 흡수 파장 대역으로 샘플을 분광시켜주는 역할을 한다.

3.2.3 샘플채취부

빛의 이동경로 (Path)상에서 실시간으로 채취되는 샘플은 광케이블을 통해서 여과없이 파장선택부로 전달된다.

3.2.4 검지부

광전자 증배관이나 PDA를 이용하여 채취부에서 들어오는 파장의 크기에 의해 변화하는 원자의 이동계수를 측정하여 데이터화한다.

3.2.5 분석부

분석부의 컴퓨터 데이터 베이스에는 이미 알고 있는 표준 스펙트럼을 정형화하여 보관하고 있으며, 측정한 스펙트럼이 입력되면 다항회귀식으로 계산하여 최적값을 찾아낸다. 또한 측정된 온도 압력에 따라 이를 보정한다.

3.2.6 지시기록계

지시기록계는 시료 중 오존 측정 농도 값을 ppb 또는 ppm으로 직접 지시하고 기록, 또는 송출용 외부 출력단자를 갖추며, 대기오염 감시체제인 TMS에 정확하게 전송할 수 있도록 상태표시와 함께 농도 값을 외부로 출력하여야 한다.

4.0 시약 및 표준기

4.1 바탕가스

원칙적으로 바탕가스는 질소를 바탕으로 한 산소 20.5 % ~ 20.9 %, 오존 함유량이 1

nmol/mol 이하의 고순도 공기를 사용한다. 또한 제로가스 (zero gas)는 자외선 측정의 영향을 일으킬 수 있는 질소 및 황 산화물, 탄화수소 및 기타의 간섭 물질도 없어야 한다.

4.2 교정용 표준기

오존 측정계의 교정은 농도를 정확히 알고 있는 교정용 제로가스 (zero gas)와 여러 고농도 수준의 교정 가스가 필요하다. 오존 측정계는 다음과 같은 조건을 갖춘 교정용 표준기를 이용하여 교정한다.

4.2.1 제로 및 여러 고농도 수준의 교정용 오존 가스 발생 장치 또는 오존 측정 표준기로서 한국표준과학연구원의 표준광도계 (Standard reference photometer)에 소급성이 유지되어야 한다. 이 표준광도계는 자외선광도법을 원리로 하며 국제도량형국 (BIPM)의 표준광도계와 주기적으로 비교 검사가 수행된 장비이어야 한다.

[주 2] 표준기나 측정기는 교정 시험실에서 교정을 실시하며, 운반이 불가능한 경우, 운반이 가능한 표준기를 이용하여 측정 현장에서 교정한다.

4.2.2 원칙적으로 제로가스 (zero gas)는 질소를 바탕으로 한 산소 20.5 % ~ 20.9 %, 오존 함유량이 1 nmol/mol 이하의 고순도 공기를 사용한다. 또한 제로가스 (zero gas)는 자외선 측정의 영향을 일으킬 수 있는 질소 및 황산화물, 탄화수소 및 기타의 간섭 물질도 없어야 한다.

4.3 교정 장치

흡광차분광법의 교정은 오존 발생 표준기를 이용하여 그림 2와 같이 스펜 농도에 해당하는 농도를 발생시키고, 오존 발생 전후의 농도 차이와 발생 오존 농도값을 이용하여 교정한다. 사용하는 오존 셀의 길이와 발생 오존 농도의 수준은 설치된 기기의 수광부와 발광부의 거리, 측정 농도 수준과 Beer-Lambert 법칙을 고려하여 결정한다. 원리적으로 수광부와 측광부의 거리가 100 m ~ 1 km 수준일 때, 1 m의 시료셀을 사용하면, 10 ~ 100 $\mu\text{mol/mol}$ 수준의 오존 발생 표준기를 사용한다.

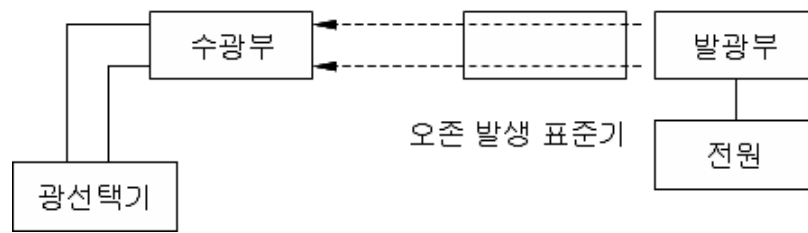


그림 2. 흡광차분광법의 교정 방법

5.0 시료채취 및 관리

산란에 의해 오존 농도 측정의 감도가 떨어지거나 측정의 반복성이 수요자의 요구 사항이나 자체 관리 한계를 넘는 경우, 오존 농도 측정을 실시할 수 없다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 정도관리/보증

4.3에 기술된 수준의 교정용 표준기를 이용하여 가장 통상적으로 측정하는 수준의 오존 농도를 발생시켜서 연속 측정기에 주입하고 측정값과 반복도를 구한다. 측정 농도를 확인하고, 이 측정값과 표준기의 인증값의 차이가 관리 한계를 벗어나면, 재 교정 과정을 거친다.

6.2 정도관리 주기의 설정

6.1의 측정 결과가 관리 한계를 몇 배 초과하였는지를 계산하고, 반복성을 비교하여 다음의 교정 주기를 결정하거나 측정기를 폐기한다.

6.3 간섭현상의 확인과 보정

측정 원리에 따라서, 오존은 흡수 파장이 중첩되는 유기 화합물과 수분 등이 간섭 현상을 일으킬 수 있다. 이와 같은 성분들의 간섭 현상은 간섭 물질의 가스를 주입하여 측정하고 확인한다. 이러한 간섭 현상이 확인된 경우, 측정값을 보정할 수 있는 절차를 마련한다.

6.4 계측기의 성능시험

6.4.1 계측기의 성능 시험조건

계측기의 성능 시험조건은 다음과 같다.

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

6.4.1.2 습도: 상대습도 85 % 이하

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

6.4.1.4 전원 전압 : 정격전압

6.4.1.5 전원주파수 : 정격주파수

6.4.1.6 예열시간 : 취급설명서 (매뉴얼)에 기재되어 있는 시간

6.4.1.7 시험에 사용되는 기체 : 4.4의 오존 교정용 표준기에 의한 교정 가스

6.4.2 계측기의 성능 기준

계측기는 성능시험을 실시하여 다음 표 1의 성능을 만족시켜야 한다.

표 1. 계측기의 성능

항 목	성능
측정범위	원칙저공로 0 ~ 1.0 $\mu\text{mol/mol}$ O ₃ 로 한다
재현성	최대 눈금의 ± 2 % 이하
제로드리프트	최대 눈금의 ± 2 % 이하
스팬드리프트	최대 눈금의 ± 2 % 이하
직선성(지시오차)	최대 눈금의 ± 2 % 이하
최소검출한계	최대 눈금의 1 % 이하
응답시간	2 분 이하
간섭물질의 영향	최대 눈금의 5 % 이하
전원전압변동에 대한 안정성	최대 눈금의 ± 1 % 이하
내전압	이상이 발생해서는 안 됨
절연저항	2 M Ω 이상

6.4.3 계측기의 성능 시험방법

성능시험 방법은 다음과 같이 실시한다.

6.4.3.1 재현성 : 계측기의 제로시험용 기체를 설정 유량으로 도입하고 최종 지시값을 확인 한 후 다시 스펜시험용 기체를 도입하여 최종 지시값을 확인한다. 이 조작을 3회 반복하여 제로 지시값, 스펜 지시값의 각각의 평균값을 산출하고 각 측정값과 평균값

과의 차이의 최대 눈금값에 대한 백분율을 구한다.

6.4.3.2 제로드리프트 : 제로시험용 기체를 설정 유량으로 도입하고 24 시간 연속 측정한다. 그 사이의 제로 지시값의 초기 지시값으로부터의 최대변동폭의 최대눈금에 대한 백분율을 제로드리프트로 한다.

6.4.3.3 스펀드리프트 : 제로드리프트 시험에 있어서 시험을 시작할 때, 시험을 종료할 때 (24 시간 후) 및 중간시점에 2 회 이상^[1] 제로시험용 기체 대신에 스펀시험용 기체를 도입하여 지시값을 기록한다. 이 사이에 있는 스펀지시값의 초기 지시값으로부터의 최대변동폭의 최대 눈금에 대한 백분율을 스펀드리프트로 한다.^[2] 한편 제로드리프트의 영향이 나타날 때에는 스펀 지시값으로부터 그 변동 분을 보장한다.

6.4.3.4 직선성 (지시오차) : 제로교정 및 스펀 교정을 실시한 후 중간 눈금 농도의 표준가스를 도입하여 지시값을 기록한다. 그 지시값과 중간점 가스 농도와의 차이의 최대눈금에 대한 백분율을 구한다.

6.4.3.5 최소검출한계 : 제로교정 및 스펀 교정을 실시한 후 제로시험용 가스를 설정 유량으로 도입하여 지시값을 기록한다. 2 분 간격으로 25 점 이상의 지시값을 읽고 표준편차 (S_{xo})를 구한다. 그 표준편차의 2 배의 최대눈금값에 대한 백분율을 최소검출한계 (x)로 하여 다음 (식 1)에 의하여 구한다.

$$x = \frac{2S_{xo}}{F} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

[1] 각 스펀 측정 점의 측정 시간 간격은 4 시간 이상 떨어져야 한다.

[2] 대기압 변화에 대한 지시값에서의 영향을 자동 보정하는 기능이 없는 계측기에서 대기압의 영향이 나타날 때에는 다음 식을 사용하여 대기압의 변동분을 보정한 것을 스펀드리프트로 한다. 다만 계측기에 대기압 변화에 대한 지시값에서의 영향량이 나타내어지는 경우에는 그 값을 사용하여 보정한다.

$$D_s = \frac{C_s \times \frac{P_i}{P_s} - C_{si}}{F} \times 100$$

여기서, D_s : 스펀드리프트 (%)

C_s : 스펀지시값 (ppm)

C_{si} : 초기스판지시값 (ppm)

F : 최대눈금값 (ppm)

P_i : 초기대기압 (kPa)

P_s : 스펀지시값을 나타낼 때의 대기압 (kPa)

여기서, S_{xo} : 제로시험용 기체에 의한 지시값의 표준편차 (ppm)

F : 최대농도 ($\mu\text{mol/mol}$)

6.4.3.6 응답시간 : 설정유량으로 제로교정용 가스를 도입하고 지시값이 안정된 후 유로를 스펠교정용 가스로 바꾸어 준다. 그 때의 지시값을 기록하여 두고 스펠교정용 가스를 도입한 시점으로부터 최종지시값의 90 %에 도달하기까지의 시간을 측정하여 응답시간으로 한다.

6.4.3.7 간접성분의 영향

(가) 오존에 대한 수분의 영향

가습기를 이용하여 제로가스 (zero gas) 및 스펠가스 (span gas)에 상대습도 70 % 이상이 되도록 수분을 첨가하고 측정기에 도입하여 지시가 안정된 후에 지시값을 읽어 취한다. 같은 방식으로 하여 첨가하지 않았을 때의 지시값을 읽고 취하여 다음 식에 따라서 수분의 영향을 산출한다. 수분의 첨가에 의해서 체적 변화가 발생하는 경우에는 그 영향을 계산에 의해서 보정하고 지시값 A 를 구한다.

$$R_t = (A-B)/C \times 100 \quad (\text{식 } 2)$$

여기서, R_t : 수분의 영향 (%)

A : 수분을 첨가했을 경우의 지시값 ($\mu\text{mol/mol}$)

B : 수분을 첨가하지 않은 경우의 지시값 ($\mu\text{mol/mol}$)

C : 최대 농도 ($\mu\text{mol/mol}$)

(나) 오존에 대한 톨루엔의 영향

100 $\mu\text{mol/mol}$ 정도의 톨루엔 표준가스 (고압용기에 충전) 또는 톨루엔 발생기 (유량비 혼합법 또는 확산 Cell 발생법에 의한다)를 이용하여 제로가스 (zero gas) 및 스펠가스 (span gas)에 희석농도가 약 1 $\mu\text{mol/mol}$ 으로 되도록 톨루엔을 첨가하여 지시값이 안정된 후에 지시값을 읽어 취한다. 같은 방식으로 하여 첨가하지 않았을 때의 지시값을 읽고 취하여, 다음 식에 따라서 톨루엔의 영향을 산출한다. 톨루엔의 첨가에 의해서 체적변화가 발생하는 경우에는 그 영향을 계산에 의해서 보정하고 지시값을 구한다.

$$R_t = (A-B)/C \times 100 \quad (\text{식 } 3)$$

여기서, R_t : 톨루엔의 영향 (%)

A : 톨루엔을 첨가했을 경우의 지시값 ($\mu\text{mol/mol}$)

B : 톨루엔을 첨가하지 않은 경우의 지시값 ($\mu\text{mol/mol}$)

C : 최대 눈금값 ($\mu\text{mol/mol}$)

6.4.3.8 주위온도 변화에 대한 안정성 : 제로드리프트 및 스펙드리프트 시험 중에 주위온도를 기록하여 5 ~ 35 °C 내의 5 °C의 온도변화에 대한 제로드리프트 및 스펙드리프트를 조사한다.

6.4.3.9 전원 전압변동에 대한 안정성 : 스펙교정용 가스를 도입하고 지시값이 안정화된 것을 확인하고 그 값을 A 로 한다. 그 다음 전원전압을 정격전압의 +10 %의 전압으로 변화시켜 지시가 안정화되었을 때의 값을 B 로 한다. 다시 정격전압의 -10 %의 전압으로 변화시켜 지시가 안정화되었을 때의 값을 C 로 한다. $B-A$, $C-A$ 의 측정범위의 최대 눈금에 백분율을 구한다.

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

6.4.3.11 절연저항 : 계측기의 전원스위치를 넣은 상태에서 전원단자 한쪽과 외부상자 사이에 절연저항을 직류 500 V 절연저항계에서 측정한다. 이 시험은 계측기의 작동 정지상태에서 실시한다.

7.0 분석절차

7.1 측정기의 설치

측정계의 설치장소는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

7.1.1 진동이 작은 곳

7.1.2 부식기체나 먼지가 없는 곳

7.1.3 습도가 높지 않고 온도변화가 작은 곳

7.1.4 전원의 전압 및 주파수의 변동이 작은 곳

7.2 교정 절차

측정의 교정은 예열이 끝나면 다음 요령에 의해 실시한다.

7.2.1 제로가스 (zero gas)를 설정 유량 또는 압력으로 도입해서 지시 안정 후 제로 조정을 한다.

7.2.2 스펠가스 (span gas)를 설정 유량 또는 압력으로 도입해서 지시 안정 후 스펠 조정을 한다. 여러 수준의 교정용 스펠가스 (span gas)를 사용하는 경우, 다점 교정 자료를 이용하여 회귀식을 구하여 검정곡선으로 사용한다.

7.2.3 두 점 교정을 하는 경우, 필요에 따라 7.2.1 및 7.2.2의 조정을 반복하여 제로 및 스펠의 값을 맞춘다.

7.2.4 교정회수는 1일 1회를 원칙으로 한다.

7.3 측정 절차

7.3.1 장치의 각 부분을 점검하고 특히 가스가 새지 않는가를 확인한 다음 정해진 순서에 따라 전원을 넣고 측정계가 안정할 때까지 필요한 조정을 행한다.

7.3.2 측정계가 안정되면 제로가스 (zero gas)와 스펠가스 (span gas)를 사용하여 최저 눈금값과 최고 눈금값의 교정을 행한다.

7.3.3 시료를 도입하여 연속적으로 지시 또는 기록되도록 한다.

7.4 보수 점검 절차

필요에 따라 다음 각항의 보수 점검을 한다.

7.4.1 여과지의 교환

7.4.2 시료가스 유량 또는 압력의 설정

7.4.3 기록지 교환

7.4.4 기록잉크의 보급

정해진 시기에 점검을 하여 시료 채취 장치를 청소하고 필요하면 부품을 교환한다. 특히 교정용 가스를 사용하여 측정 전에 반드시 교정을 한다.

8.0 결과보고

측정 결과는 적절한 기록 매체 (컴퓨터 등)에 기록하여 보관하고 물 분율 농도 (nmol/mol)로 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 공정시험법, 대기편, 2003

9.2 환경측정기기의 형식승인·정도검사등에 관한 고시, 환경부, 2006.

9.3 Environmental Technology Verification Report; Opsis Inc. AR-500 Ultraviolet Open-Path Monitor, U. S. EPA Advanced Monitoring Center, 2000

9.4 ASTM D5110 Standard Practice for Calibration of Ozone Monitors and Certification of Ozone Transfer Standards Using Ultraviolet Photometry 1998