

환경대기 중 일산화탄소 측정방법 -

2016

비분산형적외선분석법

(Determination of Carbon Monoxide in Ambient Air -
Non-dispersive Infrared Spectrometry Method)

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험법은 환경대기 중의 일산화탄소 (CO) 농도를 측정하기 위한 시험방법이다.

1.1.2 이 방법은 일산화탄소에 의한 적외선 흡수량의 변화를 비분산형적외선분석기를 이용하여 환경 대기 중에 포함되어 있는 일산화탄소의 농도를 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

환경 대기 중의 오염물질을 연속적으로 측정하는 비분산 정 필터형 적외선 기체 분석계에 대하여 적용한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 수증기

주요한 방해 요소는 수증기이고, 시료 가스 안의 수증기 용량의 함수이다. 보정을 하지 않는다면 이는 오차가 10 $\mu\text{mol/mol}$ 까지 될 수 있다.

수증기 방해 요소는 다음과 같은 절차를 거침으로서 최소화될 수 있다.

1.3.1.1 반 투과막 또는 비슷한 건조제에 공기 시료를 통과시킨다.

1.3.1.2 시료의 일정한 습도를 유지하고 표준 가스를 냉장시킨다.

1.3.1.3 일정한 습도를 유지하기 위하여 공기 시료와 표준 가스를 포화시킨다.

1.3.1.4 위의 방법과 함께 협대역의 광필터 (optical filter)를 사용한다.

1.3.1.5 시료가 건조해지거나 습도가 많아지면 용적 보정을 한다.

[주 1] 가스 보정 분광기는 수증기, 이산화탄소, 유기 혼합물에 의한 방해 요소의 제거를 손쉽게 한다. 그러므로 협대역 필터의 사용은 일산화탄소에 민감한 적외선 파장만 측정한다는 것을 확실하게 한다.

1.3.2 이산화탄소

이산화탄소 (CO_2)에 의한 방해가 있을 수 있다. 대기에 존재하는 농도의 이산화탄소 방해의 영향은 그다지 크지 않다. $340 \mu\text{mol/mol}$ 의 이산화탄소는 $0.2 \mu\text{mol/mol}$ 에 해당하는 값을 주게 된다. 필요하다면, 소다석회를 사용하여 이산화탄소를 정화한다.

1.3.3 탄화수소

일반적인 대기 중의 탄화수소의 농도는 보통 방해 요인이 되지 않는다. $500 \mu\text{mol/mol}$ 의 메탄은 $0.5 \mu\text{mol/mol}$ 과 동일한 값을 제공한다.

2.0 용어정의 “내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분석 장치

시료채취장치, 비분산형적외선분석기 및 교정용 가스 등으로 구성된다.

3.1.1 시료채취부

시료채취부는 시료채취기, 건조기, 제습기, 여과지, 펌프, 유량계 전환밸브 등으로 구성되는데 분석계에 있는 시료가스 중의 수분, 먼지를 제거하여 시료가스의 온도, 압력, 유량을 소정의 상태로 조정하는 역할을 한다.

저농도 측정에 있어서 수분의 영향이 클 때는 충분한 제습이 필요하다. 일반적으로 사용하는 건조제로는 실리카겔 (silicagel), 염화칼슘 (CaCl_2), 과염소산 마그네슘 ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) 등이다.

[주 2] 최근에는 건조제의 교환이 필요치 않은 전기식이나 전자 냉각식 제습기 등이 사용된다. 이 경우에는 온도를 (1 ~ 2) °C로 조정하여 약 60 %의 함습이 되도록 한다.

3.1.2 비분산형적외선분석기

일반적으로 정필터형과 부필터형으로 구분하며 정필터형의 분석계에는 측정지시 방법에 따라 편위 방식과 영위 방식이 있다.

3.1.2.1 편위방식 분석계

회전 섹터는 시료광속과 비교광속을 일정주기로 단속시켜, 광학적으로 변조시키는 것으로 단속방식에는 (1 ~ 20) Hz의 교호단속 방식과 동시단속 방식이 있다.

[주 3] 회전 섹터에 의한 광학변조 대신에 시료 셀과 비교 셀의 각각에 시료가스 및 비교가스를 서로 번갈아가며 흘려보내는 유체변조방식도 있다.

3.1.2.2 영위방식 분석계

광학 필터는 시료가스 중에 포함되어 있는 간섭물질가스의 흡수과장역의 적외선을 흡수 제거하기 위하여 사용하며, 가스필터와 고체필터가 있는데, 이것은 단독 또는 적절히 조합하여 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약 “내용 없음”

4.2 표준가스

4.2.1 교정용 가스

분석계의 교정은 농도를 알고 있는 교정용 가스를 사용한다. 교정용 가스로는 제로 검정 가스 (zero calibration gas)와 스패조정용 가스 (span adjustment gas)가 필요하고, 교정용 가스는 성분농도가 안정되어 있고 교정치의 정확도가 아주 높으며 신뢰성이 있는 것 이어야 한다.

[주 4] 일산화탄소 표준가스의 유효기간은 농도의 표시치가 결정된 다음 달로부터 계산하여 100 $\mu\text{mol/mol}$ 은 1 년, 100 $\mu\text{mol/mol}$ 이하는 6 개월로 한다.

특히 고압용기에 저장되어 있는 것은 충전압력이 떨어져도 성분농도가 변하지 않는 것 이어야 한다.

[주 5] 용기 내 가스압력이 15 kg/cm^2 (35 °C 게이지 압력)이하로 될 때는 유효기간이내 라 하더라도 농도변화가 있을 수 있으므로 사용하지 않는다.

교정용 가스로는 목적성분에 질소와 같은 다른 가스를 혼합한 두 성분 혼합가스가 많이 사용되지만 분석계의 사용목적에 따라서는 두 성분 혼합가스나 여러 성분 혼합가스를 사용하며 필요에 따라서는 대용가스를 사용할 수도 있다.

혼합가스를 조제할 때 목적성분 가스의 농도가 0.1 % 이하일 때는 용기표면의 가스흡착 영향을 제거할 수 있는 방법을 충분히 검토해야 한다. 또 교정치의 결정에는 필요에 따라 각종 분석법에 병용하여 충분히 신뢰성이 있도록 한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료가스의 공기주머니 채취

대기오염의 조사에 있어서는 일산화탄소 농도의 광역분포를 조사하는 경우 전지로 동작 하는 펌프나 공기주머니를 조합한 채취기를 이용하여 여러 지점에서 시료를 동시에 채 취한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 표준가스를 정량한계 부근의 농도가 되도록 제조한 다음 7.0 분석절차에 따라 7 회 이상 측정한 후 측정값의 표준편차를 구한다. 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값이고 정량한계 (MQL, minimum quantitation limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 10을 곱한 값을 산출한다.

6.1.2 방법검출한계 및 정량한계의 측정은 시험자 또는 시험조건 등이 변경된 경우에는 다시 측정하여야 하며, 조건이 변경되지 않은 경우라도 최소 분기 1 회 이상 실시하여야 한다.

6.2 실험실의 정밀도 및 정확도

6.2.1 정밀도는 표준가스를 정량한계의 (1 ~ 2) 배 농도가 되도록 제조한 다음 7.0 분석절차에 따라 4 회 이상 측정한 평균값과 상대표준편차 (%RSD)를 구하여 산출한다.

$$\text{정밀도 (\%)} = \text{RSD} = \frac{s}{X_m} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

여기서, s : 표준편차
 X_m : 평균 측정값

6.2.2 정확도는 표준가스를 정량한계의 (1 ~ 2) 배 농도가 되도록 제조한 다음 7.0 분석절차에 따라 4 회 이상 측정한 평균값과 제조한 표준가스의 농도에 대한 상대 백분율 (%)로 나타낸다.

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{X_m}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

여기서, X_i : 알고 있는 농도
 X_m : 평균 측정값

6.2.3 정밀도와 정확도의 측정은 시험자 또는 시험조건 등이 변경된 경우에는 다시 측정하여야 하며, 조건이 변경되지 않은 경우라도 최소 분기 1 회 이상 실시하여야 한다.

6.2.4 이와 같이 측정했을 때 상대표준편차는 10 % 이내, 회수율은 (80 ~ 120) % 이내이어야 한다. 또한 전처리를 제외한 분석과정에서의 정확도는 정확한 농도를 알고 있는 표준가스를 4 회 이상 분석하여, 동일한 방법으로 산출할 수 있다.

6.3 현장 이중시료 (field duplicates)

동일 위치에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 독립적으로 분석하여 비교한다. 현장중복시료는 한 조사팀이 하루에 10 개 이하를 채취할 경우에는 1 개를 그리고 그 이상일 채취할 때에는 시료 10 개당 1 개를 추가로 취한다. 이때의 동일한 조건에서 취한 두개의 시료 간 편차 (B)는 다음과 같이 계산하며 편차 값이 25 % 이하이어야 한다.

$$B(\%) = \frac{(X_1 - X_2)}{X_m} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

여기서, B : 편차

X_1 : 중복시료 중 큰 측정값

X_2 : 중복시료 중 다른 하나의 측정값

X_m : 중복시료의 평균 측정값

6.4 검정곡선의 작성 및 검증

6.4.1 검정곡선은 7.2.4 의 절차에 따라 작성한다. 검정곡선 작성용 표준가스를 정량 범위 내 (3 ~ 5) 개 농도로 제조하여 분석한다. 얻어진 검정곡선의 결정계수 (r^2)가 0.995 이상, 또는 감응계수 (RF, response factor)의 상대표준편차가 10 % 이내 이어야 하며, 결정 계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.4.2 감응계수 (RF)는 검정곡선 작성을 위한 표준가스의 농도 (C)에 대한 흡광도 와 같은 반응 (R, response)으로 다음 식과 같이 구한다.

$$RF(\text{감응계수}) = \frac{R}{C} \quad (\text{식 4})$$

6.4.3 검정곡선은 분석할 때 마다 작성하는 것이 원칙이며 분석 과정 중 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군 (시료 20 개 이내) 마다 1 회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다.

6.4.4 검증은 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준 용액에 대한 측정값이 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이 때 검정곡선 작성용 표준가스는 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.5 내부정도관리 주기

내부정도관리를 위하여 방법검출한계, 정밀도와 정확도의 측정은 분기 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 변경, 분석 장비의 수리나 이동 등 주요 변동사항이 발생한 경우에는 수시로 실시한다. 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1 회 실시하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리 “내용 없음”

7.2 측정방법

7.2.1 측정기 설치

7.2.1.1 분석계의 위치

분석계의 설치장소는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

7.2.1.1.1 진동이 작은 곳

7.2.1.1.2 부식가스나 먼지가 없는 곳

7.2.1.1.3 습도가 높지 않고 온도변화가 작은 곳

7.2.1.1.4 전원의 전압 및 주파수의 변동이 작은 곳

7.2.2 준비조작

7.2.2.1 전원을 넣는다. (분석계는 전원을 넣고 2 시간 이상 예열을 한다. 보통 측정 전 일에 전원을 넣고 측정하는 상태로 놓아둔다)

7.2.2.2 펌프를 동작시킨 상태에서 시료가스의 흡입구를 막고 각 유로의 유량계가 영점을 표시하는 가를 점검하고 누출이 없는 가를 확인한다.

7.2.2.3 분석계에 제로 검정 기체를 넣고 영점 조정을 행하고 기록계의 지시가 영점을 계속적으로 표시하도록 한다.

7.2.2.4 측정눈금 범위 내에서 수종의 스펠조정용 가스를 넣어 스펠 조정을 행한다. 각 스펠 조정용 가스를 넣기 전에 반드시 제로 검정 가스를 넣고 제로 검정 및 스펠조정용 가스의 유량은 시료가스의 유량과 동일하게 한다.

7.2.3 측정조작

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

7.2.3.2 분석계가 안정되면 제로 검정 기체와 스펠조정용 가스를 사용하여 최저 눈금값과 최고 눈금값의 교정을 행한다.

7.2.3.3 시료를 도입하여 연속적으로 지시 또는 기록되도록 한다.

7.2.4 검정곡선

비분산형적외선분석법은 Lambert - Beer의 법칙에 따른다. 그러나 이 법칙은 일산화탄소의 농도와 흡광도가 직선성인 관계를 갖기 위해 일산화탄소의 농도에 따른 측정 셀의 길이를 잘 조절해야 하나 측정 셀의 길이가 적당하지 않을 경우에는 흡광계수가 일산화탄소의 농도에 따라 변하므로 Lambert - Beer법칙을 따르지 않는 경우가 있으므로 실제로 일산화탄소 농도에 따른 흡광도 관계의 검정곡선을 실험적으로 구하여 적용한다.

7.2.4.1 검정곡선 작성

일산화탄소의 농도에 따른 흡광도를 측정하여 횡축에는 일산화탄소 농도, 종축에는 흡광도로 하여 일산화탄소의 농도와 흡광도의 측정치로부터 점을 찍고 점과 점 사이를 연결하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 순간농도를 표시하는 방법과 어느 시간 내의 평균농도를 표시하는 2 가지 방법이 있다.

8.1.1 순간농도

검정곡선이 직선으로 표시될 경우에 농도는 기록지에서 직접 읽을 수 있으나 곡선인 경우에는 기록지를 읽어서 검정곡선을 이용하여 농도를 구한다.

8.1.2 평균농도

어느 시간의 평균 농도는 어느 시간 내의 기록지상의 곡선하의 면적을 기록지의 이동 거리 (속도 × 시간)로 나누고 그 값을 얻어 기록지상의 읽은 평균치로부터 검정곡선에 의해 구한다.

또한 어느 시간 내의 각 초, 각 분의 농도치의 합을 초수 또는 분수로 나눈 수치를 표시한다.

장치에는 일정시간의 평균치가 숫자로 기록되는 평균 농도 기록 장치를 부착한 것도 있다.

9.0 참고자료

9.1 KS M ISO 4224, “대기-일산화탄소 측정-비분삭 적외선 분광법”, 한국표준협회, (2006).

9.2 Smith, F. and Nelson, A.C., “Guidelines for Development of Quality Assurance Program. Reference Method for Continuous Measurement of CO in the Atmosphere. Environment Protection Agency Document. EPA-R4-73-028a.” Research Triangle Institute. Research Triangle Park, NC, USA. (1973).

9.3 Moore, M.A, “Critical Evaluation of the Analysis of Carbon Monoxide with Nondispersive Infrared, NDIR, presented at the Ninth Conference on Methods in Air Pollution and Industrial Hygiene Studies, Pasadena, CA, USA, Feb. 7-9, (1968).

9.4 ASTM M 3162:94, “Standard Test Method for Carbon Monoxide in the Atmosphere (Continuous Measurement by Nondispersive Infrared Spectrometry), ASTM International, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, (2005).

9.5 DIN EN 14626, “Ambient air quality - Standard method for the measurement of the concentration of carbon monoxide by nondispersive infrared spectroscopy, Berlin 10787, Germany, (2005).

10.0 부록 “내용 없음”