

환경대기 중 아황산가스 자동측정법 -

2016

불꽃광도법

(Automated Measuring Method for Sulfur Dioxide
in Ambient Air - Flame Photometric Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 환경 대기 중의 아황산가스의 농도를 불꽃광도법에 의해 연속적으로 측정하는 자동계측기에 대해 규정함으로써 대기 환경오염물질을 감시하고자 하는데 있어 측정의 정확성과 통일성을 갖추도록 함을 목적으로 한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 불꽃광도법에 의하여 대기 시료 중에 포함되어 있는 아황산가스의 농도를 연속 측정하는 방법에 적용한다.

1.2.2 환원성 수소 불꽃 안에 도입된 아황산가스가 불꽃 속에서 환원될 때 발생하는 빛 중 394 nm 부근의 파장영역에서 발광의 세기를 측정하여 시료 기체 중의 아황산가스 농도를 연속적으로 측정하는 방법이다.

1.2.3 이 시험방법의 측정범위는 아황산가스 0 ~ 0.01 - 0 ~ 1.0 $\mu\text{mol/mol}$ 이며, 이 상한, 하한 사이의 적당한 범위를 선정한다. 검출한계는 측정범위 최대농도의 1 % 이하 이어야 한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료 기체 중 공존하는 아황산가스와 발광 스펙트럼이 겹치는 기체 (황화수소,

이황화탄소 등)와 소광 작용이 있는 기체 (탄화수소, 이산화탄소 등)의 간섭 영향을 받을 수 있다. 이 방법은 모든 황화합물에 대하여 반응하는데 황화합물의 농도가 아황산가스 농도의 5 %이하일 때는 영향이 적으나 그 이상일 때는 적당한 전처리를 하여 방해 물질을 제거한 후에 측정한다.

2.0 용어정의

2.1 대기 시료

아황산가스의 농도를 측정하기 위해 계측기에 도입하는 환경대기로부터 채취되는 시료

2.2 시료 기체

아황산가스의 농도를 측정하기 위해 계측기에 도입하는 기체로서 대기 시료로부터 먼지 필터에 의해 함유되어 있는 먼지를 제거한 시료

2.3 제로 드리프트 (zero drift)

계측기의 최소눈금에 대한 지시값의 일정 기간 내의 변동

2.4 스펠 드리프트 (span drift)

계측기의 눈금 스펠에 대응하는 지시값의 일정 기간 내의 변동

2.5 표준 가스

농도 값과 불확도가 잘 확인된 가스로서, 농도 값에 대한 인증 값의 소급성이 국가표준기관을 통하여 SI 단위로 잘 유지된 가스를 말한다.

2.6 제로가스 (zero gas)

계측기의 영점 (최소 눈금값)을 교정하는데 사용하는 가스로서, 아황산가스 측정기에 응답을 주는 성분이 없는 질소 또는 공기.

2.7 스펠가스 (span gas)

계측기의 최대 눈금 값을 교정하는데 사용하는 가스로서, 표준가스를 희석하여 사용하

여 사용한다. 계측기 각 측정 범위의 80 ~ 90 % 농도 범위를 갖는다.

2.8 제로 시험용 가스

계측기의 성능시험 (반복성, 제로 드리프트(zero drift), 안정성 등)에 사용되는 공기로
서 표준가스에 의해 그 농도가 확인된 것

2.9 스펠 시험용 가스

계측기의 성능시험 (반복성, 스펠 드리프트(span drift), 안정성 등)에 사용되는 가스로
서 아황산가스 농도가 표준기체에 의해 확인된 것

2.10 교정용 가스

계측기의 교정 및 검정곡선 작성에 사용하는 가스로서, 제로가스 (zero gas), 스펠가스
(span gas), 중간점 가스 등을 말한다.

2.11 설정유량

계측기 등에서 정하여진 시료 대기, 교정용 기체 등의 유량

2.12 자동계측기

시료가스 중의 측정대상 성분의 농도를 연속적으로 측정, 기록하는 계측기

2.13 교정

측정에 앞서 교정용 가스 등을 사용하여 측정기의 눈금을 인증농도에 맞추는 절차

2.14 검정곡선

교정용가스의 농도와 분석계의 지시값의 관계를 나타내는 곡선

2.15 비교법

성능이 확인된 자동계측시스템, 또는 화학분석법에 의해 대상이 되는 현장에 설치한
계측기와 비교하는 방법

2.16 질량농도

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

2.17 부피농도

부피농도단위로서 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 으로 표현되는 시료가스 중의 물질의 농도단위. 273 K, 101.3 kPa의 조건에서 부피농도 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 과 질량농도 mg/m^3 의 환산은 다음과 같다.

$$\text{SO}_2 \quad 1 \mu\text{mol}/\text{mol} = 2.86 \text{ mg}/\text{m}^3$$

농도는 표준대기조건 (압력 101.3 kPa, 온도 273 K) 및 건조기체 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 불꽃광도 분석계는 **그림 1**과 같이 유량 제어부, 시료기체 희석부, 발광 분석부, 증폭기 등으로 구성된다.

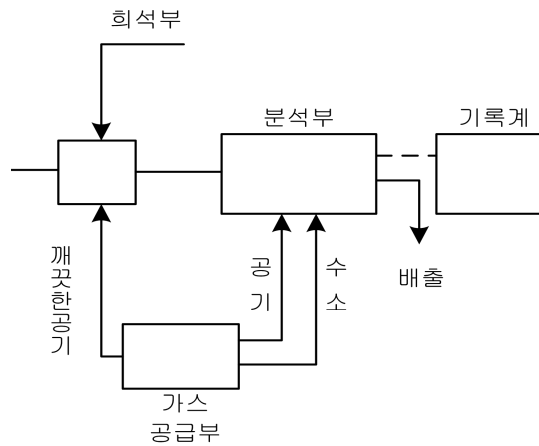


그림 1. 불꽃광도 분석계의 구성 예

3.1.2.1 유량 제어부

희석 청정기체, 수소 연료기체 및 공기의 유량을 조절하기 위한 부분으로 압력 조절기, 저항 관, 니들밸브 및 유량계 등으로 구성되어 있다.

3.1.2.2 희석 부

깨끗한 공기 또는 질소가스를 이용하여 시료기체를 일정 비율로 희석하는 부분이다.

3.1.2.3 발광분석 부

연료가스, 조연가스, 시료기체, 연소노즐, 점화기구, 소염검지기 등으로 구성되어 있으며 환원성 수소불꽃을 발생하게 된다.

3.1.2.4 검출 부

광전자증배관, 394 nm 부근에서 파장대역통과 특성을 갖는 광학필터, 단열 창, 냉각기 등으로 이루어져 있으며 불꽃으로부터 발생하는 394 nm 부근의 광의 세기를 측정한다.

3.2.2 지시기록계

지시기록계는 시료 중 아황산가스 측정 농도 값을 nmol/mol 또는 $\mu\text{mol/mol}$ 으로 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 표준용액

4.1 표준물질

4.1.1 표준가스 농도 값과 불확도가 잘 확인된 가스로서, 농도 값에 대한 인증값의 소급성이 국가표준기관을 통하여 SI 단위로 잘 유지된 가스를 말한다.

4.1.2 제로가스 (zero gas) 계측기의 영점 (최소 눈금값)을 교정하는데 사용하는 가스로서, 아황산가스 성분이 없는 질소 또는 공기로서 아황산가스의 농도가 0.01 nmol/mol이하인 것

4.1.3 스펠가스 (span gas) 계측기의 최대 눈금 값을 교정하는데 사용하는 가스를 말하며, 표준가스를 희석하여 사용한다. 계측기 각 측정 범위의 80 ~ 90 % 수준인 표준가스

4.1.4 중간점 가스 계측기의 중간점 값을 교정하는데 사용하는 가스를 말하며, 표준가스를 희석하여 사용한다. 계측기 각 측정 범위의 약 50 % 수준인 표준가스

4.1.5 간섭물질 시험용 표준가스 간섭물질의 영향을 시험하기 위한 간섭물질 기체 (황화수소, 이황화탄소, 탄화수소 0.1 $\mu\text{mol/mol}$), 이산화탄소 (10 %)

4.2 시약

4.2.1 수소기체 순도 99.8 % 이상의 수소 또는 수소발생기를 사용한다.

4.2.1 공기 황화합물이 포함되지 않은 깨끗한 공기를 사용한다.

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 기체나 먼지가 적고, 실온 5 ~ 35 °C, 상대습도 85 %이하로서 직사광선이 쏘이지 않는 곳으로 한다.

6.1.2 공급전원

6.1.2.1 공급전원은 지정된 전력용량을 갖추어야 하며 정격전압은 단상 교류 220 V, 정격 주파수는 60 Hz로 한다. 전원변동은 정격전압의 10 % 이내로서 주파수의 변동이 없어야 한다.

6.1.2.2 대형변압기, 고주파가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것 이어야 한다.

6.2 계측기의 성능 시험

6.2.1 계측기의 성능 시험조건

계측기의 성능 시험조건은 다음과 같다.

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

6.2.1.2 습도 상대습도 85 % 이하

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

6.2.1.4 전원 전압 정격전압

6.2.1.5 전원주파수 정격주파수

6.2.1.6 예열시간 취급설명서 (매뉴얼)에 기재되어 있는 시간

6.2.1.7 시험에 사용되는 기체 4.1의 표준기체

6.2.2 계측기의 성능

계측기는 성능시험을 실시하여 다음 표 1의 성능을 만족시켜야 한다.

표 1. 계측기의 성능

항 목	성능
반복성	최대 눈금의 $\pm 2\%$ 이하
제로 드리프트(zero drift)	최대 눈금의 $\pm 2\%$ 이하
스팬 드리프트(span drift)	최대 눈금의 $\pm 2\%$ 이하
지시오차	최대 눈금의 $\pm 2\%$ 이하
최소검출한계	최대 눈금의 1% 이하
응답시간	3 분 이하
간섭물질의 영향	4 ppb 이하
주변온도변화에 대한 안정성	5 °C 변화에 대해 제로, 스패 드 리프트(span drift)의 성능범위 내
전원전압변동에 대한 안정성	최대 눈금의 $\pm 1\%$ 이하
내전압	이상이 발생해서는 안 됨
절연저항	5 MΩ 이상

6.2.3 계측기의 성능 시험방법

성능시험 방법은 다음과 같이 실시한다.

6.2.3.1 반복성 계측기의 제로시험용 기체를 설정 유량으로 도입하고 최종 지시값을 확인 한 후 다시 스패시험용 기체를 도입하여 최종 지시값을 확인한다. 이 조작을 3 회 반복하여 제로 지시값, 스패 지시값의 각각의 평균값을 산출하고 각 측정값과 평균 값과의 차이의 최대 눈금값에 대한 백분율을 구한다.

6.2.3.2 제로 드리프트 (zero drift) 제로시험용 기체를 설정 유량으로 도입하고 24 시간 연속 측정한다. 그 사이의 제로 지시값의 초기 지시값으로부터의 최대변동폭의 최대눈금에 대한 백분율을 제로 드리프트 (zero drift)로 한다.

6.2.3.3 스패 드리프트 (span drift) 제로 드리프트 (zero drift) 시험에 있어서 시험을 시작할 때, 시험을 종료할 때 (24시간 후) 및 중간시점에 2 회 이상^[1] 제로시험용 기체 대신에 스패시험용 기체를 도입하여 지시값을 기록한다. 이 사이에 있는 스패 지시값의 초기 지시값으로부터의 최대변동폭의 최대 눈금에 대한 백분율을 스패 드리프트 (span drift)로 한다.^[2] 한편 제로 드리프트 (zero drift)의 영향이 나타날 때에는 스패 지시값으로부터 그 변동 분을 보장한다.

6.2.3.4 지시오차 제로교정 및 스패 교정을 실시한 후 중간 눈금 농도의 표준가스를 도입하여 지시값을 기록한다. 그 지시값과 중간점 가스 농도와의 차이의 최대눈금에 대한 백분율을 구한다.

6.2.3.5 최소검출한계 제로교정 및 스패 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.

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

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

F : 최대눈금 (ppm)

[1] 각 스패 측정점의 측정 시간 간격은 4 시간 이상 떨어져서는 안 된다.

[2] 대기압 변화에 대한 지시값에서의 영향을 자동 보정하는 기능이 없는 계측기에서 대기압의 영향이 나타날 때에는 다음 식을 사용하여 대기압의 변동분을 보정한 것을 스패 드리프트 (span drift)로 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 : 스패 드리프트 (span drift) (%)

C_s : 스패지시값 (ppm)

C_{si} : 초기스패지시값 (ppm)

F : 최대눈금값 (ppm)

P_i : 초기대기압 (kPa)

P_s : 스패지시값을 나타낼 때의 대기압 (kPa)

6.2.3.6 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.

6.2.3.7 간섭물질의 영향 제로교정 및 스펠 교정을 실시한 후 공기로 희석한 톨루엔 가스 약 $0.1 \mu\text{mol/mol}$ 을 도입하여 측정한다. 그 지시값 (아황산가스 농도값)을 최대 눈금값에 대한 백분율로 하여 간섭물질 (톨루엔)의 영향 값으로 한다.

6.2.3.8 주위온도 변화에 대한 안정성 제로 드리프트 (zero drift) 및 스펠 드리프트 (span drift) 시험 중에 주위온도를 기록하여 $5 \sim 35^{\circ}\text{C}$ 내의 5°C 의 온도변화에 대한 제로 드리프트 (zero drift) 및 스펠 드리프트 (span drift)를 조사한다.

6.2.3.9 전원 전압변동에 대한 안정성 스펠교정용 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.

6.2.3.10 내전압 계측기의 전원스위치를 넣은 상태에서 전원단자 한쪽과 외부상자 사이에 정격주파수의 교류 $1\,000\text{ V}$ 를 1 분간 가한다. 그 후 계측기의 통전상태에서 이상 유무를 조사한다. 이 시험은 계측기의 작동 정지상태에서 실시한다.

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

6.3 내부정도관리방법

6.3.1 계측기 정도검사 주기

계측기 정도검사 (성능검사) 주기는 년 1회 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.

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

6.5 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 또는 약호

6.5.7 제조년월

6.5.8 제조번호

6.6 취급설명서

취급설명서에는 적어도 다음 사항이 기재되어야 한다.

6.6.1 설치장소

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

6.6.3 시료기체의 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 측정 전 준비

7.1.1 장치의 고정설치 여부 확인

7.1.1.1 연속자동측정기 사용설명서에 따라 장치를 설치하고 기체류의 배관을 한 다음, 기체의 누출이 없는가를 확인한다. 이때 기체통은 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 종료 후 4.1에 나타난 제로기체, 스펠기체를 사용하여 다음 방법으로 실시한다.

7.1.2.1 제로 교정 제로 기체를 설정 유량으로 계측기에 도입하고 지시값이 안정화된 시점에서 제로 교정을 실시한다.

7.1.2.2 스펠 교정 스펠기체를 설정 유량으로 계측기에 도입하고 지시값이 안정화된 시점에서 스펠 교정을 실시한다.

7.1.2.3 필요에 따라서 7.1.2.1 및 7.1.2.2의 교정을 반복하여 제로 및 스펠값이 각각 일치할 때까지 실시한다.

7.1.2.4 교정회수는 원칙적으로 1 일 1 회로 한다. 분석 장비의 주요부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

7.2 측정

연속자동측정기 사용설명서에 따라 측정기를 설치하고 측정준비를 한 다음 스펀기체의 도입을 중지하고 시료가스의 설정 유량으로 도입해서 아황산가스 농도를 연속 측정을 한다.

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 1 중 필요한 사항

8.1.3 실시한 시험 내용 및 지역, 조건의 세부 사항

8.1.4 사용한 교정용기체의 품질 및 농도의 세부 사항

8.1.5 성능시험결과와 결과가 성능값 (표 1)을 만족하고 있는지 여부의 기술

8.1.6 시험 실시 일자

8.1.7 기타 특기사항

8.2 결과의 표시

8.2.1. 측정량은 표준상태 (0 °C, 1 기압)로 환산된 대기 시료 중의 측정성분가스 농도이며, 측정 단위는 국제단위계인 $\mu\text{mol/mol}$ 을 사용한다.

8.2.2. 측정값은 소수점 2째 자리까지 유효자리수를 표기하고 결과 표시는 소수점 1째 자리까지 한다.

9.0 참고자료

9.1 대기오염공정시험법 제4장 2절 1항, “환경대기중의 아황산가스 측정방법”, 환경부, (2004)

9.2 JIS B 7952 , “Continuous analyzer for sulfur dioxide in ambient air”, 일본 규격협회, (2004)

9.3 ISO 10498, “Ambient air-Determination of the mass concentration of sulfur dioxide-Ultraviolet fluorescence method, International standard, (1985).