

배출가스 중 질소산화물 -

2019

자외선/가시선분광법 - 페놀디설펜산
(Nitrogen Oxides in Flue Gas -

UV/VIS Spectrometry - Phenoldisulfonic Acid Method)

1.0 개요

이 시험기준은 화학 반응 등에 의하여 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 질소산화물 (NO + NO₂)를 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

[주 1] 연료의 연소, 금속표면의 처리공정, 무기 및 유기화학 반응 공정 중에서 대기 중에 발산되기 전의 배출가스를 말한다.

1.1 목적

시료 중 질소산화물을 산화흡수제 (황산 + 과산화수소수)에 흡수시켜 질산이온으로 만들고 페놀디설펜산을 반응시켜 얻어지는 착색액의 흡광도로부터 이산화질소를 정량하는 방법으로서 배출가스 중의 질소산화물을 이산화질소로 계산한다.

1.2 적용범위

시료 중의 질소산화물 농도가 약 (10 ~ 200) ppm인 것의 분석에 적당하며, 200 ppm 이상의 농도가 진한 시료에 대해서는 분석용 시료용액을 적당히 물로 묽게 하여 사용하면 측정이 가능하다.

[주 2] 이 방법은 무기질산염, 아질산염 또는 유기질소 화합물이 존재하면 분석결과에 양의 오차가 생기고, 할로젠 화합물은 음의 오차를 생기게 하는 경향이 있다.

1.3 간섭물질 “내용 없음”

2.0 용어정의 “내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 장치의 개요

일반적으로 사용하는 자외선/가시선분광 분석장치는 그림 1과 같이 광원부, 파장선택부, 시료부 및 측광부로 구성되고 광원부에서 측광부까지의 광학계에는 측정목적에 따라 여러 가지 형식이 있다.



그림 1. 자외선/가시선분광 분석장치

3.2 구성장치

3.2.1 광원부

광원부의 광원에는 텅스텐램프, 중수소방전관 등을 사용하며 점등을 위하여 전원부나 렌즈와 같은 광학계를 부속시킨다. 가시부와 근적외부의 광원으로는 주로 텅스텐램프를 사용하고 자외부의 광원으로는 주로 중수소 방전관을 사용한다. 또, 전원부에는 광원의 강도를 안정시키기 위한 장치를 사용할 때도 있다.

3.2.2 파장선택부

파장의 선택에는 일반적으로 단색화장치 (monochrometer) 또는 필터 (filter)를 사용한다. 단색장치로는 프리즘, 회절격자 또는 이 두가지를 조합시킨 것을 사용하며 단색광을 내기 위하여 슬릿 (slit)을 부속시킨다. 필터에는 색유리 필터, 젤라틴 필터, 간접필터 등을 사용한다.

3.2.3 시료부

시료부에는 일반적으로 시료액을 넣은 흡수셀과 대조액을 넣는 흡수셀이 있고 이 셀을 고정하기 위한 셀 홀더 (cell holder)와 이것을 광로에 올려 놓을 시료실로 구성된다.

3.2.4 측광부

측광부의 광전측광에는 광전관, 광전자증배관, 광전도셀 또는 광전지 등을 사용하고 필요에 따라 증폭기 대수변환기가 있으며 지시계, 기록계 등을 사용한다. 또 광전관, 광전자증배관은 주로 자외내지 가시과장 범위에서 광전도셀은 근적외 과장범위에서, 광전지는 주로 가시과장 범위 내에서의 광전측광에 사용된다. 지시계는 투과율, 흡광도, 농도 또는 이를 조합한 눈금이 있고 숫자로 표시되는 것도 있다. 기록계에는 투과율, 흡광도, 농도 등을 자동 기록한다.

3.2.5 광전분광광도계

과장선택부에 단색화장치를 사용한 장치로 구조에 따라 단광속형과 복광속형이 있고 복광속형에는 흡수스펙트럼을 자동기록할 수 있는 것도 있다. 또 광전분광광도계에는 미분측광, 2 과장측광, 시차측광이 가능한 것도 있다.

3.2.6 광전광도계

과장선택부에 필터를 사용한 장치로 단광속형이 많고 비교적 구조가 간단하여 작업 분석용에 적당하다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 흡수액

1 L 눈금플라스크에 물 약 800 mL를 넣고 여기에 황산 (H_2SO_4 , sulfuric acid, 분자량: 98.07, 특급) 3 mL를 가하고 잘 흔들어 섞는다. 다음에 과산화수소수 (30 %) (H_2O_2 , hydrogen peroxide, 분자량: 34.01, 99 %) 10 mL를 가하고 물로 표시선까지 채운다. 이 흡수액은 서늘하고 어두운 장소에 보관하며 1 개월 이상 경과한 것은 사용할 수 없다.

4.1.2 암모니아수 (10 %)

4.1.3 과산화수소수 (질량분율 30 %)

서늘하고 어두운 장소에 보관하여 사용한다.

[주 3] 과산화수소수 (H_2O_2 , hydrogen peroxide solution, 분자량: 34.01, 29 ~ 32 %)의 함량이 의심스러울 때는 다음과 같이 시험한다. 칭량병에 물 약 5 mL를 넣고 이 무게를 정확히 단 다음 여기에 과산화수소수 약 1 mL를 넣고 무게를 정확히 단다. 이를 100 mL 눈금플라스크에 씻어 넣고 물을 가하여 100 mL로 한다. 이 중에서 20 mL를 분취하여 황산 (1 + 15) 20 mL를 가하여 0.1 N 과망간산포타슘 용액 ($KMnO_4$, potassium permanganate solutions, 분자량: 158.04, (0.3 ~ 3.0) %으로 적정한다. 30초간 옅은 붉은색이 소실되지 않는 점을 종말점으로 한다. 0.1 N 과망간산포타슘 용액 1 mL는 0.001701 g H_2O_2 에 상당한다.

4.1.4 페놀디설피산

페놀 (C_6H_5OH , phenol, 분자량: 94.11, 특급) 25 g을 황산 (H_2SO_4 , sulfuric acid, 분자량: 98.07, 특급) 150 mL에 가하고 물증탕에서 가열하여 녹인다. 식힌 후 발연 황산 (유리 SO_3 (15 ~ 30) %) 75 mL를 가하고 물증탕에서 2 시간 가열하고 식힌 후 갈색병에 넣어 보관한다.

[주 4] 이 용액은 색이 다소 있어도 바탕시험 시에 사용하므로 차이가 없다.

4.1.5 수산화소듐 용액 (질량분율 4 %)

수산화소듐 ($NaOH$, sodium hydroxide, 분자량: 40, 특급) 42 g을 물에 녹여 1 L로 만든다. (사용 시에 만든다.)

4.1.6 황산

황산 (H_2SO_4 , sulfuric acid, 분자량: 98.07, 특급)을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 질산포타슘 표준액

(105 ~ 110) °C로 2 시간 건조시킨 질산포타슘 (KNO₃, potassium nitrate, 분자량: 101.11, 특급) 0.451 g을 정확히 달아 1 L 눈금플라스크에 넣고 물에 녹인 후 표시선까지 채운다.

이 표준액 1 mL는 0.01 mL NO₂ (0 °C, 760 mmHg)에 상당한다.

4.2.2 분석용 시료 용액의 조제

5.3의 조작에 의하여 얻어진 용액을 100 mL 눈금플라스크에 옮기고 다시 물로써 플라스크를 씻어 합친 용액을 100 mL로 하여 분석용 시료 용액으로 한다.

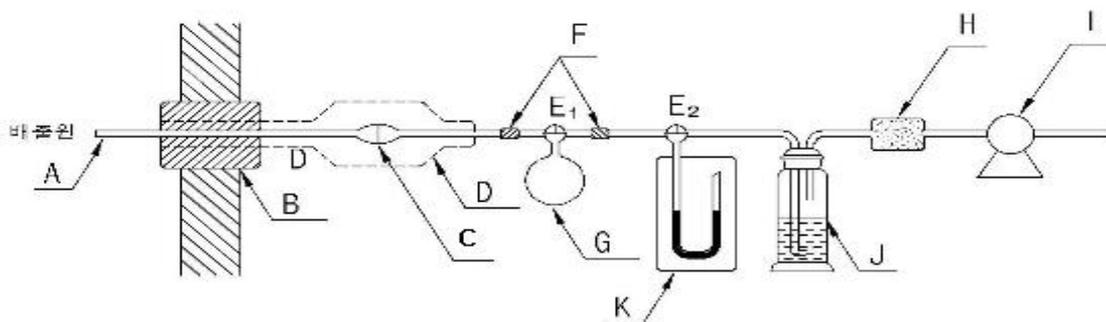
4.2.3 바탕시험용 흡수액의 조제

흡수액 25 mL를 100 mL 눈금플라스크에 취하고 물로 표시선까지 채운다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취장치

시료채취장치는 그림 2와 같은 기구로 연결하고 ES. 01308.1c 배출가스중 질소산화물 아연환원 나프틸에틸렌이다민법의 규정과 같은 5.1항 이하의 조건을 구비하여야 한다.



여기서, A : 시료채취관

B : 보온재

G : 시료채취용 플라스크

H : 건조제

- | | |
|-----------------------------|----------|
| C : 여과재 | I : 흡입펌프 |
| D : 히터 | J : 세척병 |
| E : 삼방콕 ($E_1 \cdot E_2$) | K : 마노미터 |
| F : 실리콘 고무관 | |

그림 2. 시료채취장치

5.1.1 시료채취용 플라스크

그림 3에 나타낸 것과 같은 삼방콕이 부착된 1 L 플라스크를 사용한다.
 [주 5] 이 플라스크는 물을 써서 부피법으로 내부 용적을 검정한다.

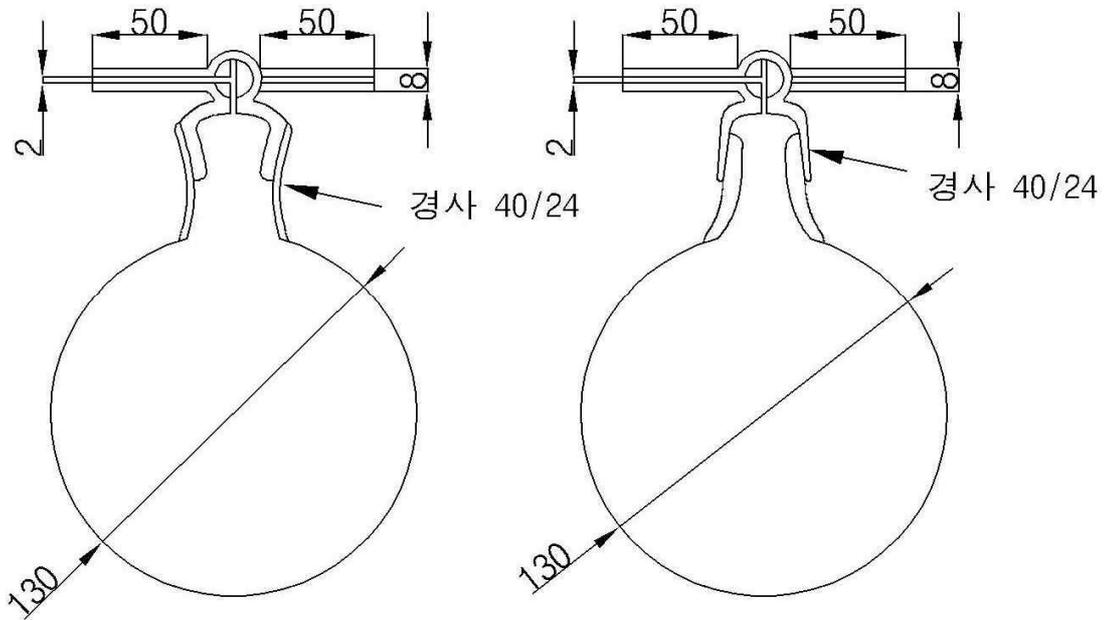


그림 3. 시료채취용 플라스크

5.2 시료채취 위치

원칙적으로 굴뚝의 굴곡부부분이나 단면 모양이 급격히 변하는 부분을 피하여 배출가스 흐름이 안정되고 측정 작업이 쉽고 안전한 곳을 선정한다.

5.3 시료채취방법

5.3.1 시료채취용 플라스크 (이하 플라스크라 한다.)에 흡수액 25 mL를 넣고 흡수액이 비등할 때까지 플라스크 속을 감압하고 바이패스만을 통하도록 콕을 닫는다.

[주 6] 플라스크 콕의 갈아 맞춤구멍 주위에 과잉의 윤활유를 바르지 않도록 한다. 또 윤활유는 수소를 함유하지 않는 불활성 폴리트리 플루오르 클로로 에틸렌그리스 (polytri - fluoro - chloroethylene grease) (보기: 플루오르카본계 그리스 등)을 사용하는 것이 좋다. 이 윤활유가 많이 묻어 있는 채 플라스크를 건조하면 고화되어 갈아 맞춤부가 나빠지므로 아세톤 (acetone) 등으로 닦아낸다.

시료채취장치에 플라스크를 그림 3과 같이 연결하고 배관과 콕이 시료의 온도로 가온되어 이슬이 생기지 않게 될 때까지 시료를 삼방콕으로 바이패스 (by-pass)한다.

시료를 채취하기 직전에 진공 압력계를 사용하여 플라스크 내에 절대압력을 측정해 둔다. 또 동시에 플라스크 주위의 온도를 측정하여 둔다. (그림 3)

5.3.2 시료가 플라스크 내로 들어오도록 콕을 돌리고 플라스크 내에 시료를 채취한다. 다음에 콕을 닫고 시료채취장치에서 플라스크를 떼어낸 다음 1 분간 흔든다.

하룻밤 방치 (16 시간 이상)하여 흡수액에 시료를 충분히 흡수시킨다.

[주 7] 시료가 정압 일 때는 시료채취관 출구에서의 개략적인 유량을 측정해 두고 그 유량과 플라스크 부피로부터 대체적인 채취시간을 정한다. 부압 일 때는 대체로 15 초 정도로 충분하다.

5.3.3 하룻밤 방치한 후 1 분간 흔든다. 채취한 시료의 부피를 보정하기 위해서 시료의 흡수가 끝났을 때에 기압과 실온을 측정 기록한다. 또한 시료의 흡수가 끝났을 때에 플라스크의 콕 하나를 압력계 (U 자형)의 개방된 끝에 접속하고 콕을 열어 압력계의 수은레벨의 차이를 읽어 플라스크의 절대압력을 구한다.

[주 8] 플라스크 내의 절대 압력은 그때의 기압에서 수은레벨의 차를 뺀 값이다. (플라스크내의 수은압력차가 정 일 때는 기압을 가산하고 부 일 때는 감산한다.)

[주 9] 진공 압력계로 채취전의 절대압을 측정할 때 절대압이 760 mmHg 이상일 때는 가스가 많이 새게 되므로 그리스를 다시 바르고 다시 진공펌프로 감압한다.

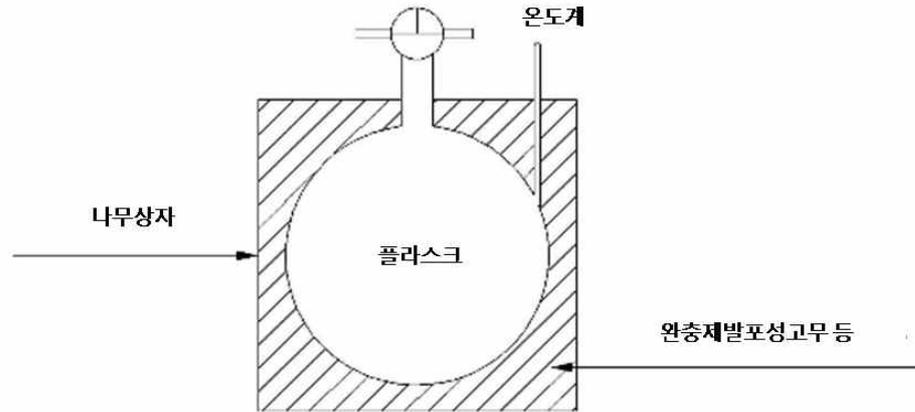


그림 4. 플라스크 보호상자

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 시료채취 준비

6.1.1 유량측정

시료채취장치의 유속의 변화는 시료채취장치 주입부의 입자 크기 분리 특성을 변경시킬 수 있다. 정확한 유속과 유량이 측정되어야 하며 정확한 유량 조절 장치 및 유량 측정장치로 오차를 최소화 한다.

6.1.2 유량교정

유속 및 유량의 측정은 실험 전 후로 측정해야 하며 매 실험마다 표준유속 또는 유량계를 사용하여 교정하여야 하며 측정값의 $\pm 2\%$ 이내의 정확성을 가져야 한다.

6.2 배출가스 채취장치의 설치 요령

6.2.1 설치장소

가능한 진동이 없고 부식, 먼지, 직사광선, 기온 변화를 최소화 할 수 있는 시설 내부

에 설치한다.

6.3 방법검출한계 및 정량한계

각 실험실의 정량하한과 비슷한 농도의 분석대상 표준물질을 첨가한 시료를 7 개 준비하여 각 시료를 7.0의 분석절차와 동일하게 전처리 및 분석한다. 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 3.14을 곱한 값이고 정량한계 (MQL, minimum quantitation limit)은 얻어진 측정값들의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출한다.

6.4 실험실의 정밀도 및 정확도

실험실의 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당 실험실이 본 시험방법을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 일정량의 표준물질을 첨가 (정량하한의 1 배 ~ 5 배 농도)한 시료, 또는 유사한 매질의 인증표준물질 (CRM, certified reference material)를 이용하여 4 개 이상의 동일한 농도를 가진 시료를 준비하여 7.0과 동일한 절차로 전처리 및 분석하여 측정값들의 평균값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도 또는 인증표준물질의 인증값에 대한 측정 평균값의 상대백분율 또는 회수율로서 나타내며, 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 산출한다.

$$\text{회수율 (\%)} = \frac{X_m}{X_j} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

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

여기서, s : 표준편차

X_j : 알고 있는 농도

X_m : 평균 측정값

이와 같이 측정했을 때 상대표준편차는 10 % 이내, 회수율은 (80 ~ 120) % 이내이어야 한다. 또한 전처리를 제외한 분석과정에서의 정확도는 정확한 농도를 알고 있는 표준용

액을 4회 이상 분석하여, 동일한 방법으로 산출할 수 있다.

6.5 검정곡선의 작성 및 검증

정량범위 내에서 바탕시료를 제외한 3개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 상관계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다. 시료분석 과정 중, 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액에 대한 측정값이 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이 때 검정곡선 작성용 표준용액은 제조한 표준물질과는 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.6 방법바탕시료의 측정

방법바탕시료 (method blanks)는 오염되지 않은 시료채취용 흡수액을 7.0의 절차와 동일한 방법으로 전처리·분석한 시료로서, 시료에서의 발광값을 방법바탕시료의 발광값으로 보정해 준다. 시료군마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다.

6.7 내부정도관리 주기

내부정도관리 주기는 방법검출한계, 정밀도와 정확도의 측정은 연 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 시료군당 1 회 실시하여야 한다.

6.8 분석결과의 기재

6.8.1 일반사항

6.8.1.1 시료채취일

6.8.1.2 시료채취자명

6.8.1.3 시료채취방법

6.8.2 분석조건

6.8.2.1 채취 흡수액량

6.8.2.2 채취가스유량

6.8.2.3 채취 시 여과재 사용 및 종류

6.8.2.4 사용 분석 장비 종류 및 제원

6.8.3 분석결과

6.8.3.1 성분의 확인방법은 질소화합물의 발광 정도 등을 눈으로 확인한다.

6.8.3.2 표준시료 및 채취시료의 정량결과를 시료의 분석 결과와 검정곡선 결과로 나타낸다.

6.8.3.3 시료의 측정결과를 검정곡선에 따른 시료의 측정농도 결과 값으로 나타낸다.

6.8.4 정량조건

표준물질의 종류, 순도와 혼합물일 경우 농도 범위 및 제조방법을 명기한다.

7.0 분석절차

7.1 분석방법

7.1.1 분석용 시료용액 10 mL를 분취하여 200 mL 자기증발접시 (이하 증발접시라 한다.)에 넣고 별도로 바탕시험용 흡수액 10 mL를 분취하여 증발접시에 넣어 바탕시험액

으로 한다.

7.1.2 질소산화물 농도가 300 ppm 이하일 때는 플라스크 내용물의 전량을 증발접시에 옮겨 넣고 플라스크를 적당량의 물로 잘 씻고, 씻은 액은 먼지의 증발접시에 합친다.

7.1.3 씻는 조작을 (2 ~ 3) 회 반복하는데 사용한 물의 전체량을 A mL로 한다. 별도로 흡수액 25 mL를 다른 증발접시에 취하고 여기에 물 A mL를 가하여 바탕시험액으로 한다.

7.1.4 증발접시의 용액에 수산화소듐 용액 (질량분율 4 %)을 리트머스 시험지로 알칼리성이 될 때까지 가한다.

7.1.5 물증탕에서 증발 건조시키고 냉각 후 잔사에 페놀디설펜산 용액 2 mL를 주의해서 소량씩 가하고 전체를 유리병으로 잘게 부수어서 잔사가 용액과 잘 접촉하도록 한다.

7.1.6 물 1 mL와 황산 4 방울을 가하고 때때로 저어주면서 3 분간 물증탕에서 가열한다.

7.1.7 냉각 후 물 10 mL를 가하고 잘 저어준다.

[주 10] 여기에 찬 암모니아수 15 mL를 가하고 리트머스 시험지로서 암모니아수가 과잉으로 들어 있음을 확인한다.

[주 11] 수산화소듐 용액 (질량분율 4 %)의 첨가가 부족할 때는 증발 건조시에 질산염의 손실이 있고, 과잉일 때는 잔사와 페놀디설펜산과의 접촉이 불충분하게 되어 비색 정량치의 변화원인이 되므로 적절하게 하여야 한다.

[주 12] 암모니아수를 가할 때는 중화열 때문에 용액이 끓게 되어 비산하는 경우가 있으므로 조심하여야 한다.

7.1.8 즉시 직경 11 cm의 여과지 (2 중)로 용액을 거르고 100 mL 갈색 눈금플라스크에 넣는다. 증발접시는 소량의 물로 여러 번 씻고 이 씻은 액은 여과지를 씻으면서 흘려보낸다. 이 씻은 액을 여과액에 가한 후에 물을 가하여 100 mL를 만든다.

[주 13] 분석조작에 사용하는 여과지는 동일 종류의 여과지를 사용하여야 한다. 농도가 진한 시료를 여과 할 때 황색의 잔사가 나타나는 경우가 있다. 이때는 착색이 없어질 때까지 잘 씻어야 한다.

[주 14] 암모니아수를 첨가한 후 빛을 쬐이면 색이 짙어지므로 갈색 눈금플라스크를 사용하지 않을 때는 흡광도 측정 직전까지 어두운 곳에 보관한다.

7.1.9 용액을 흡수셀에 옮겨 넣고 광전광도계 또는 광전분광광도계를 사용하여 파장 400 nm 부근의 흡광도를 측정하고 검정곡선으로부터 이산화질소의 부피를 구한다. 대조액으로는 바탕시험용액을 본문에 따라 조작한 것을 사용한다.

7.1.10 검정곡선 작성

7.1.10.1 질산포타슘 표준액 (0 ~ 20) mL를 단계적으로 증발접시에 취하고 질소산화물 농도 300 ppm 이상일 때는 각각에 바탕시험용 흡수액 (4.2.3항) 100 mL를, 질소산화물 농도 300 ppm 이하일 때는 25 mL를 가하고 본문 7.1.4 ~ 7.1.9에 따라 조작하고 이산화질소와 흡광도와의 관계선을 작성한다.

7.1.10.2 검정곡선은 필요에 따라 확인하며 새로 페놀디설피온산을 조제할 때도 확인한다. 또 분석용 시료용액의 흡광도를 측정할 때는 질산포타슘 표준용액 10 mL에 대하여 같은 방법으로 조작하여 검정곡선을 확인한다.

8.0 결과보고

8.1 시료채취량

$$V_{s(\text{습식})} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} \quad (\text{식 3})$$

$$V_{s(\text{건식})} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m}{760} \quad (\text{식 4})$$

여기서, V : 가스미터로 측정한 흡입가스량 (L)
 V_s : 건조시료가스 채취량 (L)
 t : 가스미터의 온도 (°C)
 P_a : 대기압 (mmHg)

P_m : 가스미터의 게이지압 (mmHg)

P_v : t °C에서의 포화수증기압 (mmHg)

8.2 최종 농도 계산

$$C = \frac{n}{V_s} \times 1,000 \quad (\text{식 5})$$

$$C' = \frac{C}{10,000} \quad (\text{식 6})$$

$$C'' = C \times \frac{46}{22.4} \quad (\text{식 7})$$

여기서,

C : 질소산화물의 농도 (ppm)

C' : 질소산화물의 농도 (부피분율 %)

C'' : 질소산화물의 농도 (mg/m³)

n : 분석용 시료용액의 희석배수

V : 검정곡선에서 구한 이산화질소의 부피 (μL)

V_s : 시료채취량 (mL) (0 °C, 760 mmHg)

8.3 유효숫자 자릿수

배출가스 중의 질소산화물의 농도 측정 결과의 표시 자릿수는 소수 셋째자리까지 구하고, 측정 결과는 소수 둘째자리까지 표시한다.

9.0 참고자료

9.1 한국산업표준 (KS), KS I 2200, “연도가스의 오염물질 측정방법”, 산업표준심의회, (2014)

9.2 JIS K 0104 : 2000 “methods for determination of nitrogen oxides in flue gas”, Japanese Industrial Standard

9.3 EPA, METHOD 7 E, "Determination of Nitrogen Oxide Emissions From Stationary Sources", EMC (emission measurement center), (2007), United States Environmental Protection Agency

10.0 부록 "내용 없음"