

굴뚝연속자동측정기기 아산화질소 -

2024

적외선흡수분광법

(Nitrous oxide - Automated Measuring Method in stack -
Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험법은 굴뚝 (굴뚝, 덕트 등 이하 “굴뚝”이라 한다)에서 배출되는 배출가스 중 아산화질소를 연속적으로 자동 측정하는 방법에 관하여 규정한다. 아산화질소의 특정 파장 적외선을 흡수하는 특성을 이용하여 굴뚝 배출가스 중 아산화질소 농도를 연속 자동 측정하는 방법에 정확성과 통일성을 갖추도록 함을 목적으로 한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험법은 적외선 영역에서 고유 파장 대역의 흡수 특성을 갖는 굴뚝 배출가스 중 아산화질소의 농도를 측정하는 데 적용한다.

1.2.2 이 시험법은 적외선흡수분광기를 이용하여 굴뚝 건조배출가스 중 아산화질소의 농도를 연속적으로 측정하는데 적용한다.

1.2.3 이 시험법에서 배출가스 중에 존재하는 아산화질소 농도의 측정범위는 0 ppm ~ 500 ppm 이다.

1.2.4 이 시험법은 온실가스공정시험기준 ES 13204 적외선흡수분광법을 이용한 굴뚝 연속자동측정기기에 관한 내용이며, 이 시험법에서 설명하지 않은 세부 사항은 ES 13204 적외선흡수분광법을 준용한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 입자상 물질

굴뚝 배출가스 시료에 포함된 먼지 등의 입자상 물질이 측정에 영향을 줄 수 있다. 이 물질들의 영향을 최소화하도록 시료 도입부 전단에 입자 필터 ($0.3\ \mu\text{m}$ 이하)를 설치해야 한다. 입자 필터의 재질은 유리섬유, 셀룰로오스 섬유 또는 합성수지계 필터 등을 사용한다.

1.3.2 수분

굴뚝 배출가스는 대부분 수분을 포함한다. 아산화질소의 농도를 정확하게 측정하려면 시료의 수분을 제거하여야 한다. 적외선흡수분광기를 이용해 굴뚝 시료 연속자동측정 시 전단에 수분제거장치를 연결하여 수분이 제거된 시료를 측정해야 한다. 만약, 수분이 제거되지 않았다면 수분 함량을 구하고 이를 보정해야 한다.

2.0 용어정의

이 시험방법에서 사용하는 용어는 ES 13000 총칙 2.9 관련 용어·단어와 ES 13204 적외선흡수분광법 2.0 용어정의를 따른다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 아산화질소 측정장치

적외선흡수분광기를 이용한 아산화질소 굴뚝연속자동측정기기 구성은 그림 1과 같다.

3.1.1 시료 도입부

3.1.1.1 시료 도입부 및 배관

3.1.1.1.1 시료 도입부의 끝 모양은 먼지 등의 혼입이 적은 구조로 한다.

3.1.1.1.2 구조와 크기는 유량, 기계적 강도, 펌프 능력, 청소 용이함 등을 고려한다.

3.1.1.1.3 재질은 아산화질소에 비활성인 물질로 만든 것을 사용한다.

3.1.1.1.4 먼지 등의 혼입을 방지하도록 시료 도입부에 여과재를 넣는다.

3.1.1.1.5 배관을 청소하거나 교체할 때는 배관 안쪽의 응축을 막도록 주위 조건과 평형을 유지하는 시간이 필요하다.

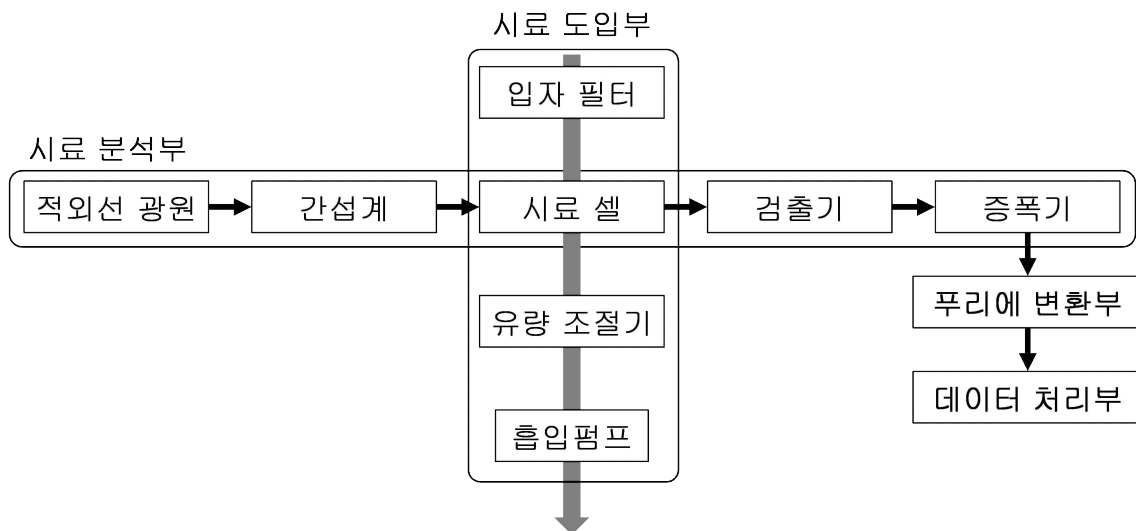


그림 1. 적외선흡수분광기를 이용한 아산화질소 굴뚝연속자동측정기기 구성도 (예)

3.1.1.2 입자 필터

입자 필터는 유로 막힘과 시료 셀 오염에 따른 측정 오차 발생 등, 분석기의 성능에 영향을 미칠 수 있는 시료 중에 함유된 먼지 등 입자상 물질을 제거하는 데 필요하다. 유리섬유, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene), 셀룰로오스 섬유 또는 합성수지제의 원통 및 원판과 입자 필터를 사용한다.

3.1.1.3 유량 조절기

시료 분석부로 들어가는 시료의 유량을 일정하게 조절하고 유지하려는 것으로서, 시료에 접촉하는 부분에는 아산화질소에 비활성인 물질로 만든 것을 사용한다.

3.1.1.4 흡입펌프

시료 셀을 통해 필요한 시료 흐름을 흡입하려는 것이며, 여과재에 먼지가 부착되어

통기 저항이 증가해도 측정기기에 알맞은 유량이 유지되도록 흡인력에 여유가 있는 펌프를 사용한다.

3.1.2 시료 분석부

3.1.2.1 적외선 광원

광원은 원칙적으로 니크롬선, 탄화규소 등 저항체에 전류를 흘려 가열한 것을 사용한다.

3.1.2.2 간섭계

일반적으로 마이켈슨 간섭계를 사용한다.

3.1.2.3 시료 셀 (sample cell)

시료 중 아산화질소로 하나의 특정 파장에서 적외선만 흡수하려는 셀이다. 아산화질소에 비활성인 물질로 구성된 것이어야 한다. 셀 안 공기 온도, 압력과 유량을 측정할 수 있도록 만들어야 한다.

3.1.2.4 검출기 (detector)

적외선을 흡수하고 시료 중 아산화질소 성분 농도에 대응하는 신호를 발생하며, 주로 초전형 검출기, 반도체 검출기, 광음향 검출기 등으로 한다.

3.1.2.5 증폭기

검출기의 아주 작은 신호를 증폭하는 것이며, 지시계를 작동시키고 전송에 필요한 레벨까지 증폭할 수 있어야 한다.

3.1.3 푸리에 변환부

간섭 도형의 아날로그 신호를 스펙트럼으로 변환하는 푸리에 변환 기능이 있다.

3.1.4 데이터 처리부

데이터 처리부는 기록계와 전송부로 이루어진다. 데이터 전송부는 굴뚝연속자동측

정기기를 이용하여 얻은 데이터를 온라인으로 굴뚝원격감시체계에 연결 전송할 수 있어야 한다. 굴뚝원격감시체계에 관한 구성은 그림 2와 같다.

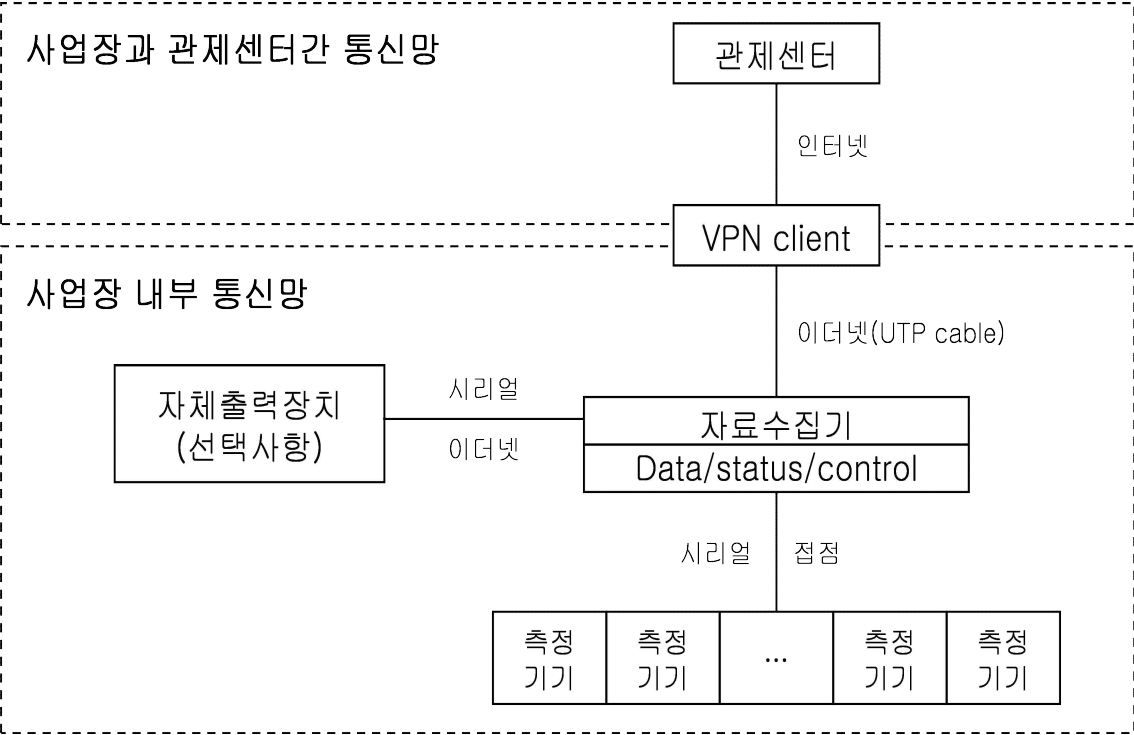


그림 2. 굴뚝원격감시체계 기본 구성도 (예)

3.2 성능

적외선흡수분광기를 이용한 굴뚝연속자동측정기기의 아산화질소 측정방법은 다음의 최소 성능 사양에 적합해야 한다.

3.2.1 교정오차는 측정범위의 5 % 이하이어야 한다.

3.2.2 상대정확도는 주시험법에서 적외선흡수분광법의 20 % 이하이어야 한다.

3.2.3 응답시간은 최대 5 분 이하이어야 한다.

3.2.4 재현성은 최대눈금치의 2 % 이하이어야 한다.

3.2.5 배출가스 유량에서 안전성은 최대눈금치의 2 % 이하이어야 한다.

3.2.6 편향시험은 측정범위의 5 % 이하이어야 한다.

3.3 교정 장치

제로가스와 스패가스를 이용하여 측정기기를 교정할 수 있어야 하며, 지시부의 오차를 교정할 수 있어야 한다.

3.3.1 방향전환 밸브 (three-way valve)

시료 공기의 유로를 혼합 챔버로 변환시키는 밸브로서, 전자 전환 밸브 등을 사용한다.

3.3.2 혼합 챔버

혼합 챔버는 아산화질소 표준가스를 희석하여 교정 농도를 만드는 경우에 필요하다.

3.3.3 유량 조절기 (MFC, mass flow controller)

유량 조절기는 교정가스의 유량을 조정하고 조절할 수 있는 장치이다. 교정하는 데 희석 방법을 사용하고자 한다면 장치 두 개가 필요하다. 희석하는 데 쓰이는 조절기는 $\pm 1\%$ 안에서 조절할 수 있어야 한다.

4.0 표준물질 (reference material)

4.1 표준가스 (reference gas)

분석할 때 표준이 되는 가스이며 농도와 불확도가 확인되어야 한다. 농도 인증값의 소급성이 국가표준기관에서 SI 단위로 표시한 가스를 의미한다. 표준가스는 소급성이 명시된 농도의 인증표준물질을 구입하여 측정농도에 맞게 직접 사용하거나 희석하여 사용한다.

4.2 제로가스 (zero gas)

제로가스는 아산화질소가 포함되어 있지 않은 표준가스이며, 측정기기 측정범위의 0 %인 가스를 의미한다.

4.3 스패가스 (span gas)

고순도 아산화질소 표준가스이며, 측정기기 최대 눈금값의 80 % ~ 100 % 농도를 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취 조작

시료채취는 다음과 같이 조작한다.

5.1.1 입자 필터의 상태, 입력시간, 날짜를 확인한다.

5.1.2 시료 측정 장소별로 고유번호를 부여하여 측정 시 기록 등을 구별한다.

5.1.3 시료 도입부에서 시료의 누출 여부와 측정기기의 유량과 압력을 확인한다.

5.1.4 전원을 넣어 아산화질소 농도의 지시값이 안정될 때까지 충분히 예열한다.

5.1.5 측정기기의 여러 가동 수치를 바르게 조절하도록 제조사의 취급 설명서를 따른다.

5.1.6 시료를 채취하여 기록장치 (차트, 데이터 다운로드 등)로 농도를 기록한다.

5.1.7 시료채취와 측정 중간에도 측정기기의 상태를 확인하여 고장 등 긴급한 상황이 발생하면 신속하게 조치를 취해야 한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 환경조건

6.1.1 대기오염공정시험기준 ES 01902.1a 굴뚝연속자동측정기기 설치방법을 참고하여 장치를 굴뚝에 설치한다.

6.1.2 주위 온도는 15 ℃ ~ 30 ℃ 사이의 임의 온도이고 변화폭은 5 ℃ 이내이어야 한다.

6.1.3 습도는 상대 습도 60 % 이내이어야 한다.

6.1.4 대기압은 95 kPa ~ 106 kPa 압력으로서 변화폭은 ± 0.5 % 이내이어야 한다.

6.1.5 전원의 전압과 주파수의 변동이 적은 곳이어야 한다.

6.1.6 예열 시간은 각 측정기기의 취급 설명서를 따른다.

6.2 측정기기 교정방법

측정기기 교정은 측정기기의 안정성 등 모든 변화를 감지하는 데 필요하다.

6.2.1 측정기기와 교정 장치에 전원을 넣어 아산화질소 농도의 지시값이 안정될 때까지 충분히 예열한다.

6.2.2 제로가스를 설정 유량으로 흐르게 하고, 농도의 지시값이 안정되는 것을 확인한 후, 측정기기의 제로를 조정한다.

6.2.3 스펠가스를 설정 유량으로 흐르게 하고, 농도의 지시값이 안정되는 것을 확인한 후, 측정기기의 스펠을 조정한다.

6.3 교정 주기

6.3.1 분광기를 처음 구매했을 때 교정을 수행해야 한다.

6.3.2 감응 특성에 영향을 주는 유지 보수를 했을 때 교정을 수행해야 한다.

6.3.3 각 시료 채취의 전과 후 또는 분석기를 연속적으로 사용할 때는 정기적으로 제로가스와 스펠가스로 교정을 수행해야 한다.

6.3.4 제로드리프트와 스펠드리프트가 허용범위를 초과할 때 교정을 수행해야 한다.

6.4 측정기기 성능평가 방법

6.4.1 교정오차

연속자동측정기기에 제로가스와 스펀가스를 주입하여 영점과 스펀을 조절한다. 50 % 교정가스를 주입하여 보정치와 오차를 구한다. 같은 방법으로 지시값을 5 개 이상 구하고 식 1에 따라 교정오차를 계산한다.

$$\text{교정오차 (\%)} = \frac{|\bar{d}| + C.I._{95}}{\text{교정가스의 농도 보정치}} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

$$C.I._{95} = \frac{t_{.975}}{n \sqrt{(n-1)}} \sqrt{n(\sum di^2) - (\sum di)^2} \quad (\text{식 2})$$

여기서, $|\bar{d}|$: 측정오차 (연속자동측정기기로 구한 농도 - 보정치)의 평균

$C.I._{95}$: 95 % 신뢰구간

di : 각 측정치의 오차(연속자동측정기기에 따른 측정값 - 보정치)

n : 측정횟수

$t_{.975}$: 측정값이 참값의 95 % 이내에 존재할 확률에서 t 값

6.4.2 상대정확도 (relative accuracy)

온실가스공정시험기준 ES 13101 굴뚝 배출가스 시료채취방법에 따라 시료 채취관이 연속자동측정기기의 시료 채취부 (또는 광로)와 동일선상에 오도록 설치한다. 연속자동측정기기로 가스상 오염물질의 농도를 측정하면서 동시에 ES 13101 굴뚝 배출가스 시료채취방법의 테들러 백 방법 (이하 채취방법)에 따라 시료를 채취한 후 주시험법인 가스크로마토그래피로 가스상 오염물질의 농도를 구하고, 식 3에 따라 상대정확도를 계산한다.

$$\text{상대정확도 (\%)} = \frac{|\bar{d}| + C.I._{95}}{\text{주시험법으로 구한 측정치의 평균}} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

여기서, $|\bar{d}|$: 측정오차 (연속자동측정기기에 따른 측정값 - 주 시험법에 따른 측정값)의 평균

$C.I._{95}$: (식 2)와 같다.

6.4.3 응답시간 (response time)

제로가스를 주입하여 영점조절을 한 후 스펠가스를 주입한다. 스펠가스 보정치의 95 % 값을 출력하는 데 소요되는 시간을 기록한다. 같은 방법으로 3 회 측정값을 얻고 그 평균을 구한다.

6.4.4 재현성 (reproducibility)

정상조건하에서 제로가스와 스펠가스를 번갈아 5 회 이상 측정하여 연속자동측정기기의 지시값을 얻으며, 각각의 측정값 편차를 구하고, 재현성을 식 4에 따라 구한다.

$$\text{재현성 (\%)} = \frac{|\bar{d}| + C.I._{95}}{\text{최대눈금치}} \times 100 \quad (\text{식 4})$$

여기서, $|\bar{d}|$: 각 영점편차와 교정편차의 평균치

$C.I._{95}$: (식 2)와 같다.

6.4.5 배출가스 유량 안정성

설정 유량 내에서 스펠가스를 주입하고 지시값이 안정되는 것을 확인하고 그 값을 A로 한다. 다음에 설정 유량을 +5 % 변화시킨 후 지시값이 안정된 때의 값을 B라 한다. 다음에 설정 유량을 -5 % 변화시킨 후 지시값이 안정된 때의 값을 C라 한다. B에서 A를 뺀 값, C에서 A를 뺀 값을 3 회 이상 반복 측정하여 연속자동측정기기의 지시값을 얻으며, 배출가스 유량 안정성을 식 5에 따라 구한다. 대기오염공정시험기준 ES 01909.1a 굴뚝연속자동측정기기 배출가스 유량을 참고하여 유량을 구할 수 있다.

$$\text{배출가스 유량 안정성 (\%)} = \frac{|\bar{d}|}{\text{최대눈금치}} \times 100 \quad (\text{식 5})$$

여기서, $|\bar{d}|$: 각 B - A, C - A의 스펠가스 농도 평균치

6.4.6 편향시험

측정항목의 표준가스 (스팬가스)를 측정기기에 주입하여 측정한 값 (A)과 시료채취점에서 가장 근접 지점에 표준가스 (스팬가스)를 주입하여 측정한 값 (B)의 오차율을 식 6으로 구한다.

$$\text{오차율 (\%)} = \frac{|\text{측정값}(A) - \text{측정값}(B)|}{\text{측정값}(A)} \times 100 \quad (\text{식 } 6)$$

7.0 “내용 없음”

8.0 결과 보고

연속자동측정기의 사용설명서에 따라 측정기를 설치하고 측정준비를 한 다음 아산 화질소 농도를 측정한다.

8.1 유효숫자 자릿수 표기

측정결과의 수치 뱃음은 KS Q 5002 (데이터의 통계적 기술)에 따라서 계산한다. 측정결과는 ppm 단위로 소수점 셋째 자리까지 계산하고, 결과 표시는 소수점 셋째 자리에서 반올림하여 소수점 둘째 자리로 표기한다.

8.2 측정결과의 기록

측정일, 측정기기명, 측정성분, 측정기기의 조작조건, 측정자료의 측정주기, 측정자명, 기타 필요한 사항 등을 기록한다.

9.0 참고 자료

9.1 ES 01111.b, 대기오염공정시험기준 “배출가스 중 가스상 물질 시료채취방법”, 국립환경과학원 (2021)

- 9.2 ES 01902.1a, 대기오염공정시험기준 “굴뚝연속자동측정기기 설치방법”, 국립환경과학원 (2021)
- 9.3 ES 01909.1a, 대기오염공정시험기준 “굴뚝연속자동측정기기 배출가스 유량”, 국립환경과학원 (2021)
- 9.4 KS I ISO 21258, “고정오염원 배출-아산화질소(N_2O)의 질량 농도 측정-기준방법 : 비분산적외선 방법”, 한국표준협회 (2017)
- 9.5 KS I ISO 12039, “고정오염원-일산화탄소, 이산화탄소 및 산소의 측정-자동화 측정시스템의 성능 특성과 교정”, 한국표준협회 (2016)
- 9.6 TS 0202.10, “굴뚝배출가스 연속자동측정기 및 부속기기 - 이산화탄소 (CO_2)”, 국립환경과학원 (2021)
- 9.7 “온실가스 배출권거래제의 배출량 보고 및 인증에 관한 지침”, 환경부 (2021)
- 10.0 “내용 없음”