

배출가스 중 질소산화물 -

자외선/가시선분광법 -

2021

아연환원 나프틸에틸렌다이아민법
(Nitrogen Oxides in Flue Gas -

UV/VIS Spectrometry - Naphtyl Ethylene Diamine)

1.0 개요

이 시험기준은 화학반응 등에 의하여 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 질소산화물 ($\text{NO} + \text{NO}_2$)을 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 중의 질소산화물을 오존 존재 하에서 흡수액에 흡수시켜 질산이온으로 만들고 분말금속아연을 사용하여 아질산 이온으로 환원한 후 설파닐아마이드 (sulfanilamide) 및 나프틸에틸렌다이아민 (naphthyl ethylene diamine)을 반응시켜 얻어진 착색의 흡광도로부터 질소산화물을 정량하는 방법으로서 배출가스 중의 질소산화물을 이산화질소로 하여 계산한다.

1.2 적용범위

1.2.1 시료채취량 150 mL인 경우 시료 중의 질소산화물 농도가 (6.7 ~ 230) ppm의 것을 분석하는데 적당하다. 방법검출한계는 2.1 ppm이다.

[주 2] 2 000 ppm 이하의 이산화황은 방해하지 않고 염화 이온 및 암모늄 이온 (ammonium)의 공존도 방해하지 않는다.

1.3 간섭물질 “내용 없음”

2.0 용어정의 “내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 광도계

광전광도계 (photoelectric photometer) 또는 광전분광 광도계를 이용한다.

3.2 시료채취용 주사기

코이 붙은 부피 200 mL 또는 500 mL의 유리 주사기를 사용한다.

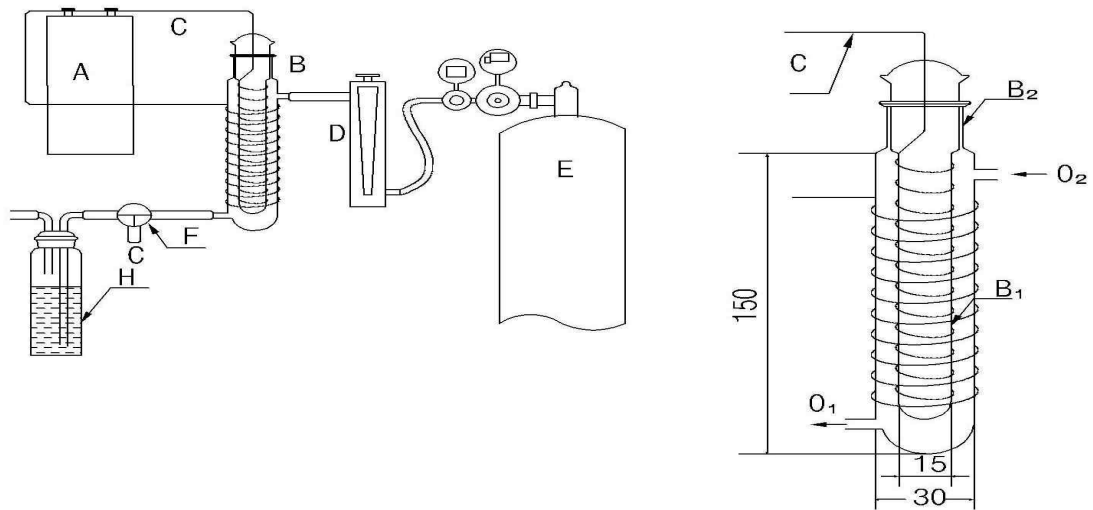
3.3 흡수액 주입용 주사기

부피 20 mL 또는 100 mL의 유리 주사기를 사용한다.

3.4 오존발생장치

오존발생장치는 오존이 (부피분율 1 %) 정도의 오존 농도를 얻을 수 있는 것으로써 질소산화물의 생성량이 적고, 그 산포 또한 작은 것이어야 한다. 오존발생장치의 보기는 그림 1과 같다.

[주 3] 오존 발생 시 동시에 질소산화물도 생성하므로 이것을 오존과 충분히 반응시켜서 오산화이질소 (N_2O_5)로 만들기 위하여 테트라플루오로에틸렌 (tetrafluoroethylene) 수지관에 통과시키고, 다시 수산화소듐 용액 (40 g/L)이 들어 있는 질소산화물 제거용 흡수병에 통과시킨다. 수산화소듐 용액 (40 g/L)은 바탕시험 값이 높아진 경우에 새로운 용액으로 교환하여야 한다.



여기서, A : 네온트랜스

E : 산소통

B₁ : 오존발생병 바깥통

B : 오존 발생병

F : 삼방콧

B₂ : 오존발생병 안통

C : 구리선 (지름 1 mm) G : 오존함유 산소출구

D : 유량계

H : 정제수를 채운 병

그림 1. 오존발생장치 (예)

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 흡수액

1 L 부피플라스크에 정제수 약 800 mL를 넣고 황산 (1 + 17) 5 mL를 넣어 정제수로 표선까지 채운다.

4.1.2 산소

4.1.3 설파닐아마이드 혼합용액

설파닐아마이드 ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$, sulfanilamide, 분자량: 172.22, 특급) 3.33 g을 정확히 달아 염산 (1 + 1) 10 mL 및 정제수 50 mL를 가하여 녹인다. 별도로 아세트산소

뉘 3수화물 ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sodium acetate, 분자량: 136.08, 특급) 250 g을 정제수 약 400 mL에 녹이고 먼저 조제한 설파닐아마이드의 염산 용액을 가한다. 여기에 아세트산 또는 수산화소뉘 (100 g/L) 용액을 가하여 pH (7.0 ± 0.1) 로 조절한 후 정제수로 전체량을 1 L로 한다.

[주 4] 이 용액은 담황색으로 착색될 때까지 사용할 수 있다.

4.1.4 아연분말 (질소산화물 분석용)

시약 1급의 아연분말 (Zn, zinc powder, 분자량: 65.38, 특급)로써 질산이온의 아질산이온으로의 환원율이 90 % 이상인 것을 사용한다.

[주 5] 아연분말은 개봉 후에 환원율이 저하되므로 장기간 보관 시에는 환원율의 저하를 방지하기 위하여 질소봉입 등과 같은 방법으로 산화방지에 주의하여야 한다. 환원율이 낮으면 정량오차가 크게 될 가능성이 있기 때문에 가능한 한 환원율이 좋은 것을 사용하며, 환원율은 다음과 같은 방법으로 구한다. (105 ~ 110) °C의 건조기 중에서 3 시간 건조한 아질산소뉘 (NaNO_2 , sodium nitrite, 분자량: 69.0, 특급) 0.154 g 또는 아질산포타슘 (2KNO_2 , potassium nitrite, 분자량: 85.11, 특급) 0.190 g을 비커에 담아 정제수로 용해한 후 부피플라스크 1 000 mL에 옮겨 정제수로 표선까지 가한다. 이 용액 20 mL를 부피플라스크 1 000 mL에 분취하여 정제수로 표선까지 가하여 이를 환원율 측정용 용액으로 한다. (이 용액 1 mL는 1 μL (0 °C, 760 mmHg)의 NO_2 에 해당하며, 사용할 때 조제한다.) 다음에 부피플라스크 100 mL 2 개 중 한쪽에 환원율 측정용 용액 20 mL를 분취한 후, 양편에 설파닐아마이드 용액 15 mL를 가하여 정제수로 표선까지 가한다. 양쪽의 용액 20 mL 씩 부피플라스크 2 개에 각각 분취한다. 여기에 염산 (1 + 1) 3 mL를 가하고, 7.8 이하의 조작을 하여 측정된 흡광도를 A라 한다. 별도로 이산화질소 검정곡선용 용액 20 mL를 7.1의 검정곡선 작성법에 따라 조작하여 측정한 흡광도를 B라 하고, 다음 식에 의하여 환원율을 산출한다.

$$\text{환원율} = \frac{B}{A} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

4.1.5 염산 (1 + 1)

염산 (HCl, hydrochloric acid, 분자량: 36.5, 30 % ~ 40 %)과 정제수를 (1 : 1) 비율로 조제한다.

4.1.6 나프틸에틸렌다이아민 용액

나프틸에틸렌다이아민 ($C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$, N-(1-Naphthyl)-ethylene diamine dihydrochloride, 분자량: 259.18, 98 % 이상) 0.1 g을 정제수 100 mL에 녹인다.

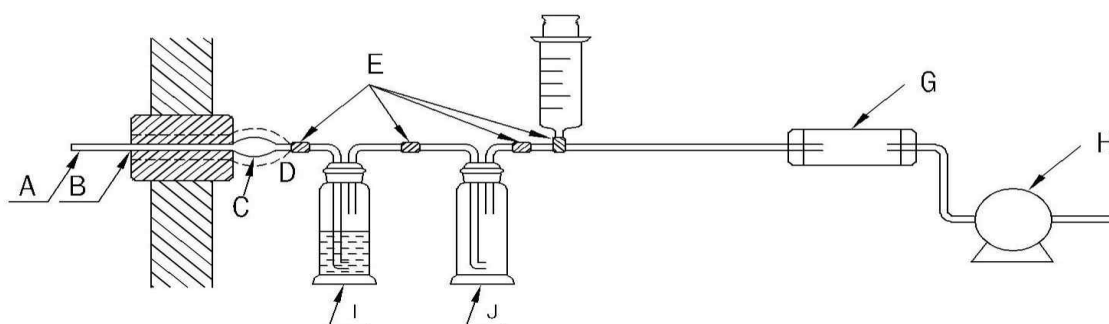
4.2 이산화질소 (NO_2) 표준용액

(105 ~ 110) °C의 건조기에서 2 시간 건조 후 데시케이터에서 냉각한 질산포타슘 (KNO_3 , potassium nitrate, 분자량: 101.11, 특급)을 0.451 g을 정확히 달아 1 L 부피플라스크에 넣고 정제수에 녹여 1 L로 한다. 이 용액 10 mL를 1 L 부피플라스크에 취하고 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액 1 mL는 1 $\mu L \cdot NO_2$ (0 °C, 760 mmHg)에 상당한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취장치

시료채취장치는 그림 2에 나타난 구조이고 다음의 조건을 구비하여야 한다.



여기서, A : 시료채취관
B : 보온재료
C : 여과재
D : 히터
E : 실리콘 고무

F : 시료채취용 주사통
G : 건조제
H : 흡입펌프 또는 고무구
I : 이산화황 흡수병
J : 빈병

그림 2. 시료채취장치 (예)

5.1.1 시료채취관은 배출가스 중 부식성 가스에 의해서 부식되지 않는 재질 (보기를 들면 경질유리관, 석영관, 염소가스가 공존하지 않을 때는 스테인리스강 재질 (stainless steel pipes)도 좋다.)을 사용하여야 한다.

5.1.2 시료 중에 먼지 등이 섞여 들어가는 것을 방지하기 위하여 시료채취관의 도중에 적당한 여과재를 넣는다.

5.1.3 시료 중의 수분이 응축되는 것을 방지하기 위하여 시료채취관 및 채취관에서 여과지까지의 사이를 가열하여야 한다.

5.2 시료채취위치

시료의 채취위치는 대표적인 가스가 채취될 수 있는 점, 예를 들면 가스의 유속이 심하게 변하지 않는 위치를 선택하여야 한다.

5.3 시료채취방법

시료채취장치에 콕을 붙인 시료채취용 주사통을 연결한 다음 흡입펌프로써 시료를 (1 ~ 1.5) L/min의 속도로 흡입하여 배관 중의 가스를 시료로써 충분히 치환한 다음 시료채취용 주사통에 시료 약 150 mL를 1 회에 채취하고 콕을 닫는다.

[주 6] 시료채취용 주사통은 미리 흡수액으로 내벽을 충분히 적시어 둔다.

[주 7] 흡입은 1 회에 행하고 배출 또는 재흡입을 해서는 안 된다.

[주 8] 시료채취장치가 부압일때는 플루오로수지제 격막펌프 (teflon diaphragm pump)를 가스채취용 주사통의 앞에 끼우고 정압으로서 가스를 채취하여야 한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 시료채취 준비

6.1.1 시료채취에 필요한 기기와 기구, 시약 등을 확인하고 준비한다.

6.1.2 분석할 흡수액 시료를 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

6.1.3 시료가 지나는 모든 유로에 수분이 응결하지 못하도록 시료채취관, 유로관, 시료 분류관, 콧 등이 (100 ~ 120) °C 사이로 맞추어지고 온도가 유지되는지 확인한다.

6.1.4 입자상 물질의 농도가 높아 측정 장비에 영향을 줄 수 있을 경우 시료채취관에 여과재를 장착한다.

[주 9] 여과재로서는 배출가스 중의 성분과 화학반응을 일으키지 않는 재질, 예를 들면 석영솜을 사용하고 이산화질소와 반응할 수 있는 셀룰로스제 여과재 또는 알칼리 성분을 함유한 유리제 용기는 사용해서는 안 된다.

6.1.5 측정 장비에 전원을 가하기 전에 샘플펌프를 먼저 작동하여 유량이 10 % 이하의 변동폭을 유지하는지 확인한다.

6.1.6 유량측정

시료채취장치의 유속의 변화는 시료채취장치 주입부의 입자 크기 분리 특성을 변경시킬 수 있다. 정확한 유속과 유량이 측정되어야 하며 정확한 유량 조절 장치 및 유량 측정 장치로 오차를 최소화한다.

6.2 분석기기의 설치

6.2.1 설치

장치는 되도록 다음과 같은 조건을 구비한 실내에 설치한다.

6.2.1.1 전원의 전압 및 주파수의 변동이 적어야 한다.

6.2.1.2 직사광선을 받지 않아야 한다.

6.2.1.3 습도가 높지 않고 온도 변화가 적어야 한다.

6.2.1.4 부식성 가스나 먼지가 없어야 한다.

6.2.1.5 진동이 없어야 한다.

6.2.2 분석 전 준비

6.2.2.1 측정 파장에 따라 필요한 광원과 광전측광 검출기를 선정한다.

6.2.2.2 전원을 넣고 잠시 방치하여 장치를 안정시킨 후 감도와 영점 (Zero)을 조절한다.

6.2.2.3 단색화 장치나 필터를 이용하여 지정된 측정 파장을 선택한다.

6.3 배출가스 채취장치의 설치 요령

6.3.1 설치장소

가능한 진동이 없고 부식, 먼지, 직사광선, 기온 변화를 최소화 할 수 있는 시설 내부에 설치한다.

6.4 분석결과와 기재

6.4.1 일반사항

6.4.1.1 시료채취일

6.4.1.2 시료채취자명

6.4.1.3 시료채취방법

6.4.2 분석조건

6.4.2.1 채취 흡수액량

6.4.2.2 채취가스유량

6.4.2.3 채취 시 여과재 사용 및 종류

6.4.2.4 사용 분석 장비 종류 및 제원

6.4.3 분석결과

6.4.3.1 성분의 확인 방법은 질소산화물의 발광 정도 등을 눈으로 확인한다.

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

6.4.3.3 시료의 측정 결과를 검정곡선에 따른 시료의 측정농도 결과값으로 나타낸다.

6.5 내부정도관리

6.5.1 방법검출한계 및 정량한계

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

6.5.2 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 4개 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 회수율로써 나타내며, 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (% RSD)로

산출한다.

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

$$\text{정밀도 (\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

여기서, s : 표준편차

X_i : 알고 있는 농도

\bar{x} : 측정 평균값

이와 같이 측정했을 때 정밀도는 10 % 이내, 정확도는 (75 ~ 125) % 이내이어야 한다. 또한 전처리를 제외한 분석과정에서의 정확도는 정확한 농도를 알고 있는 표준용액을 4 회 이상 분석하여, 동일한 방법으로 산출할 수 있다.

6.5.3 검정곡선의 작성 및 검증

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

6.5.4 방법바탕시료의 측정

방법바탕시료 (method blank)는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다. 시료군마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다.

6.5.5 정도관리 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.

7.0 분석절차

7.1 분석용 시료용액의 조제

시료를 채취한 주사통을 떼어내고 주위의 온도까지 냉각시킨 후 채취가스의 부피 (mL)를 읽고 동시에 주위 온도 (t °C)를 측정한다. 흡수액 20 mL를 넣은 주사통을 시료를 채취한 주사통에 연결하여 흡수액을 주입하고 콕을 닫은 뒤 1 분간 흔들어 섞는다. 다음에 오존발생장치에서 얻어지는 오존함유량 (부피분량 1 %) 이상의 산소 30 mL를 취해 즉시 시료를 채취한 주사통에 연결하여 주입하고 콕을 닫은 뒤 이것을 약 1 분간 흔들어 섞고 5 분간 방치한다. 이것을 분석용 시료용액으로 한다.

7.2 검정곡선 작성 표준용액

이산화질소 표준용액 (1 ~ 35) mL를 단계적으로 100 mL 부피플라스크에 취하고 바탕시료 및 각각에 흡수액 20 mL를 가한 뒤 이하 본문의 조작에 따라 조작하여 검정곡선을 작성한다. 검정곡선 작성용 표준용액은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 조제한다.

7.3 시료용액의 분석

7.3.1 7.1에서 조제한 분석용 시료용액을 100 mL 부피플라스크에 씻어 넣고 설파닐아마이드 혼합용액 15 mL를 가하여 혼합한다.

7.3.2 아연분말 0.5 g을 가하고 즉시 정제수로 표선까지 채우고 1 분간 흔들어 섞는다.
[주 10] 아연분말의 종류에 따라서 첨가량이 분석값에 영향을 미칠 때가 있으므로 정확한 양을 가하여야 한다.

[주 11] 아연분말의 종류에 따라서 혼합조건이 분석값에 영향을 미치므로 혼합조건을 항상 일정하게 하여야 한다.

7.3.3 여과지 (5 B)를 사용하여 미반응의 아연분말을 여과하여 제거한다. 여과액은 건조한 100 mL 비커에 받는다.

7.3.4 처음의 여과액 약 20 mL는 버리고 다음의 여과액 20 mL를 25 mL 부피플라스크에 정확히 분취한다.

[주 12] 정량범위를 초과하는 경우에는 여과액을 10 mL 또는 5 mL 분취한다.

7.3.5 염산 (1 + 1) 3 mL를 가하고 나프틸에틸렌다이아민 용액 1 mL를 가한 다음 정제수를 표선까지 채우고 잘 흔들어 섞는다.

7.3.6 이 용액을 (15 ~ 30) °C에서 약 15 분간 방치한 후 파장 545 nm 부근의 흡광도를 측정하여 검정곡선으로부터 이산화질소의 부피를 구한다.

7.3.7 현장바탕시료는 시료가스 채취량과 같은 양의 공기를 사용하여, 시료용액의 조제 및 분석방법과 동일하게 시험한다.

8.0 결과보고

8.1 시료채취량

$$V_s = V_a \times \frac{273}{273 + T_f} \times \frac{P_a - P_{nf}}{760} \quad (\text{식 4})$$

여기서, V_s : 건조시료가스 채취량 (mL)

V_a : 주사통 안에 흡인한 시료가스의 채취 눈금 (mL)

P_a : 대기압 (mmHg)

P_{nf} : T_f °C에 있어서의 포화수증기압 (mmHg)

T_f : 시료를 채취하고 방치후의 채취병 온도 (°C)

8.2 농도의 계산

$$C = \frac{n \times (a - b)}{V_s} \times 1000 \quad (\text{식 } 5)$$

$$C' = \frac{C}{10000} \quad (\text{식 } 6)$$

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

여기서, C : 질소산화물의 농도 (ppm 또는 $\mu\text{mol/mol}$)

C' : 질소산화물의 농도 (부피분율 %)

C'' : 질소산화물의 농도 (mg/Sm^3)

n : 분석용 시료용액의 분취량 보정값

(20 mL일 경우 1, 10 mL일 경우 2, 5 mL일 경우 4 로 한다)

a : 분석용 시료용액의 이산화질소의 부피 (μL)

b : 현장바탕 시료용액의 이산화질소의 부피 (μL)

Vs : 표준상태 건조가스 시료채취량 (mL) (0 °C, 760 mmHg)

8.3 결과의 표시

측정결과는 ppm 단위의 소수점 둘째 자리까지 계산하고 소수점 첫째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

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

9.2 JIS K 0104, “Methods for determination of nitrogen oxides in flue gas”, Japanese industrial standards committee, (2011)

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 질소산화물 - 자외선/가시선분광법 - 아연환원 나프틸에틸렌다이아민법 (Nitrogen Oxides in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry - Naphtyl Ethylene Diamine)	
분자식 및 특징: NO _x , 질소와 산소로 이루어진 화합물	
정량범위: (6.7 ~ 230) ppm	
간섭물질: 해당 없음	
시료채취	
방법: 주사기 채취법 (주사기 부피: 200 mL 또는 500 mL)	
흡수액: 0.005 mol/L 황산 용액 (20 mL)	
흡입속도: 해당 없음	
표준채취량: 150 mL	
이동: 해당 없음	
보관: 해당 없음	
분석용 시료용액: 20 mL (오존을 함유한 산소 30 mL 주입하여 산화)	
Blank: 20 mL (시료가스 채취량과 동일한 양의 공기로 오존을 함유한 산소 30 mL를 주입하여 산화)	
측정	
방법: 자외선/가시선분광법	
물질: Nitrogen dioxide (NO ₂)	
표준물질: 이산화질소 표준용액 (용액 1 mL = 기체 1 µL)	
검정곡선: 100 mL (표준용액 (1 ~ 35) mL에 흡수액 20 mL를 넣고 시료와 동일하게 조작)	
파장: 545 nm	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
방법검출한계: 2.1 ppm	
정밀도: 상대표준편차 ± 10 % 이내	
정확도: (75 ~ 125) %	
검정곡선: 결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내	
방법바탕시료: 방법검출한계 이하	