

환경대기 중 아황산가스 측정방법 -

2016

파라로자닐린법

(Determination of Sulfur Dioxide in Ambient Air -
Pararosaniline Method)

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험방법은 환경 대기 중의 아황산가스 농도를 측정하기 위한 시험방법이다.

1.1.2 이 시험방법은 사염화수은칼륨 (potassium tetrachloro mercurate)용액에 대기 중의 아황산가스를 흡수시켜 안전한 이염화 아황산수은염 (dichlorosulfite mercurate) 착화합물을 형성시키고 이 착화합물과 파라로자닐린 (pararosaniline) 및 폼알데하이드를 반응시켜 진하게 발색되는 파라로자닐린 메틸설포산 (pararosaniline methyl sulfonic acid)을 형성시키는 것이다.

1.1.3 발색된 용액은 비색계 또는 분광광도계를 사용하여 흡광도를 측정하고 검정곡선에 의해 시료 가스 중의 아황산가스 농도를 구한다.

단, 이 시험방법에 의한 환경대기 중의 아황산가스 농도의 측정은 24 시간치 까지 채취 측정할 수 있다.

1.2 적용범위

1.2.1 아황산가스 농도는 (0.01 ~ 0.40) $\mu\text{mol/mol}$ 까지 측정할 수 있고 특수한 채취기를 사용하여 대량의 시료 가스를 채취했을 경우는 0.01 $\mu\text{mol/mol}$ 이하 까지도 측정이 가능하다.

고농도의 경우는 시료대기를 소량으로 하든지 채취 후 흡수액으로 적당히 희석하여 사용해야 한다. 비어 (Beer)법칙에서도 흡광도 (0.03 ~ 1.0) 까지 성립하고 이것은 (0.8 ~ 27)

$\mu\text{g SO}_2/25 \text{ mL}$ 에 상당한다.

1.2.2 아황산가스의 검출한계는 10 mL의 TCM (tetrachloro mercurate)용액 중 0.75 μg (표준편차의 2 배에 해당하는 치)에 대하여 시료 가스 30 L의 경우 0.04 $\mu\text{mol/mol}$ 이 된다.

1.3 간섭물질

1.3.1 알려진 주요 방해물질은 질소산화물 (NO_x), 오존 (O_3), 망간 (Mn), 철 (Fe) 및 크롬 (Cr)이다. 여기에서 설명하고 있는 방법은 이러한 방해물질을 최소한으로 줄이거나 제거할 수 있다. NO_x 의 방해는 설퍼민산 (NH_3SO_3)을 사용함으로써 제거할 수 있고 오존의 방해는 측정기간을 늦춤으로써 제거된다.

1.3.2 에틸렌 디아민테트라 아세트산 (EDTA, ethylene diamine tetra acetic acid disodium salt) 및 인산은 (silver phosphate)위의 금속성분들의 방해를 방지한다. 10 mL 흡수액 중에 적어도 60 $\mu\text{g Fe}^{3+}$, 10 $\mu\text{g Mn}^{2+}$ 및 10 $\mu\text{g Cr}^{3+}$ 는 이 방법에서 아황산가스 측정에 방해를 주지 않는다. Cr^{3+} 10 μg 또는 22 $\mu\text{g V}^{4+}$ 도 위의 조건에서 크게 방지하지 않는다. 암모니아, 황화물 (sulfides) 및 알데하이드는 방해되지 않는다.

2.0 용어정의 “내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 흡수관 (30 분 ~ 1 시간 시료 채취)

전부 유리로 된 소형 임핀저 (impinger) 또는 그림 1에서 나타낸 바와 같은 비슷한 것을 사용한다.

3.2 흡수관 (24 시간 시료 채취)

그림 2에서 나타낸 바와 같은 장치를 사용한다. 이 장치의 규격은 아래와 같다.

3.2.1 흡수관

폴리프로필렌관 (polypropylene tube), ϕ 32 mm \times 164 mm 두 개의 관을 연결할 수 있는 마개를 갖춘 것.

[주 1] 고무마개는 바탕시험에 영향을 주기 때문에 사용하지 말아야 한다.

3.2.2 시료분산기 (disperser)

외경 8 mm, 내경 6 mm 및 길이 152 mm의 유리관으로서 끝은 외경 (0.3 ~ 0.8) mm로 가늘게 만든 것이다.

이 유리관 끝은 흡수관의 바닥으로부터 6 mm 떨어진 곳에 위치하여야 한다.

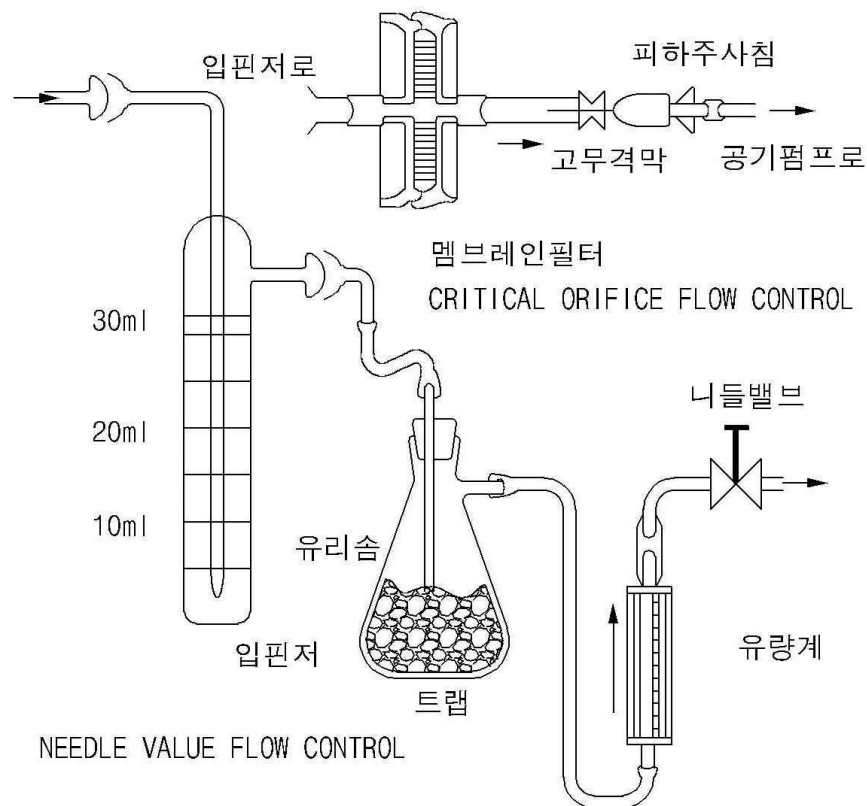


그림 1. 30 분 및 1 시간 시료채취장치

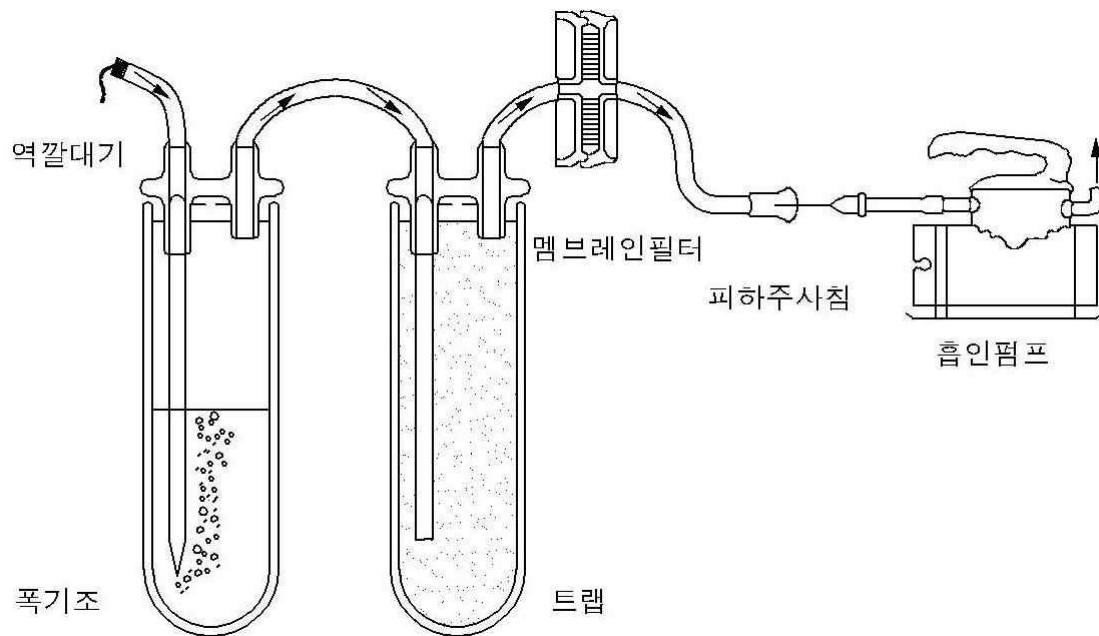


그림 2. 흡수장치 (24 시간 시료 채취용)

3.3 흡입펌프

이 펌프는 유량조절기와 펌프사이에 적어도 0.7 기압의 압력 차이를 유지하여야 한다.

3.4 유량조절기

흡수액에 일정한 유속으로 시료를 공급할 수 있어야 한다. 예를 들면 검교정된 피하주사침 같은 것을 사용할 수 있다. 22 게이지 바늘 (내경 0.394 mm)의 길이 2.5 cm는 약 1 L/min의 유속을 23 게이지 바늘 (내경 0.318 mm)의 길이 1.5 cm는 약 0.5 L/min의 유속을, 24 시간 채취용은 27 게이지 바늘 (내경 0.191 mm)의 길이 0.9 cm는 0.2 L/min의 유속을 갖는다. 니들밸브 (needle valve)는 유속을 잘 조절할 수 있다. (그림 2 참조)
유량계와 주사침은 습식가스미터로 교정한다.

3.5 필터 (filter)

(0.8 ~ 2.0) μm 의 다공질막 또는 유리솜 필터를 사용한다. 이러한 필터는 그림 1 및 그림 2에서 나타낸 바와 같이 시료중의 분진을 제거하여 유량 조절기를 보호하기 위하여

적당한 홀더에 넣어 사용한다.

3.6 유량교정기

거품 유량계 또는 습식 혹은 건식가스시험기로서 (0.2 ~ 1) L/min 범위의 유속을 측정할 수 있는 스톱워치를 사용한다.

3.7 분광광도계

3.7.1 548 nm에서 흡광도를 측정할 수 있어야 하고, 측정에 사용되는 스펙트럼 폭은 15 nm이어야 한다.

3.7.2 스펙트럼 밴드 폭이 이보다 넓으면 바탕시험에 지장이 온다. 또한 분광광도계의 파장은 교정되어 있어야 한다.

3.7.3 투과율 T %가 측정되어지면 흡광도 A로의 환산은 $A = \log_{10}^{(YT)}$ 이다. 온도계는 정확도 ± 1 °C인 것을 사용한다.

3.8 아황산가스 침투관 (permeation tube)

측정하고자 하는 정도로 아황산가스의 농도를 정확히 알고 있는 가스시료는 침투관을 사용하여 얻을 수 있다. 이러한 가스시료를 만드는 장치 중에서 침투관 (permeation tube)은 관의 온도를 일정하게 (± 1 °C) 유지하고 사용온도에서 관을 정확히 교정하면 농도를 알고 있는 저 농도 일정유량의 아황산가스를 발생한다. 관으로부터 새어나오는 아황산가스는 낮은 유속의 불활성 가스에 의해 혼합실로 운반되고 여기서 측정하려고 하는 농도로 깨끗한 공기와 정확하게 혼합 희석되어 시료로 취해진다. 채취효율은 98 % 이상이나 농도가 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하가 되면 98 %이하가 된다.

이러한 계통은 **그림 3**과 **그림 4**에 그 구성도를 나타내었다. 삼출속도를 보증하는 침투관 (permeation tube)은 미국 NBS로부터 공급받을 수 있다.

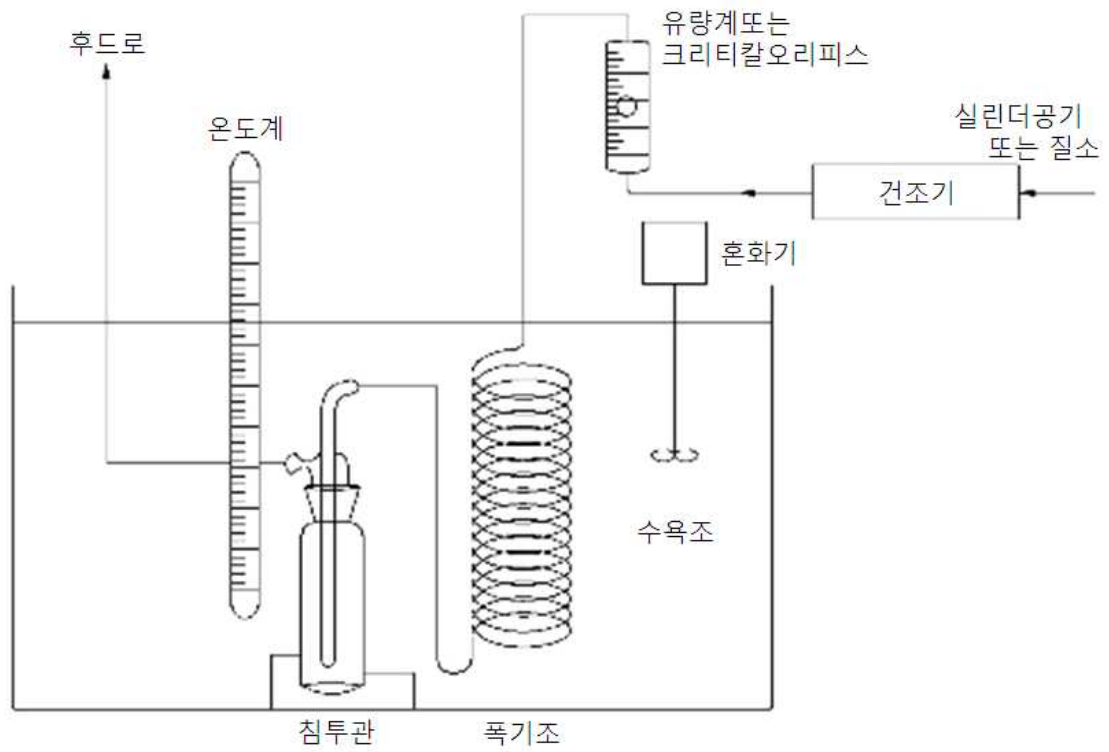


그림 3. 침투관을 이용한 교정 장치 (현장 시험용)

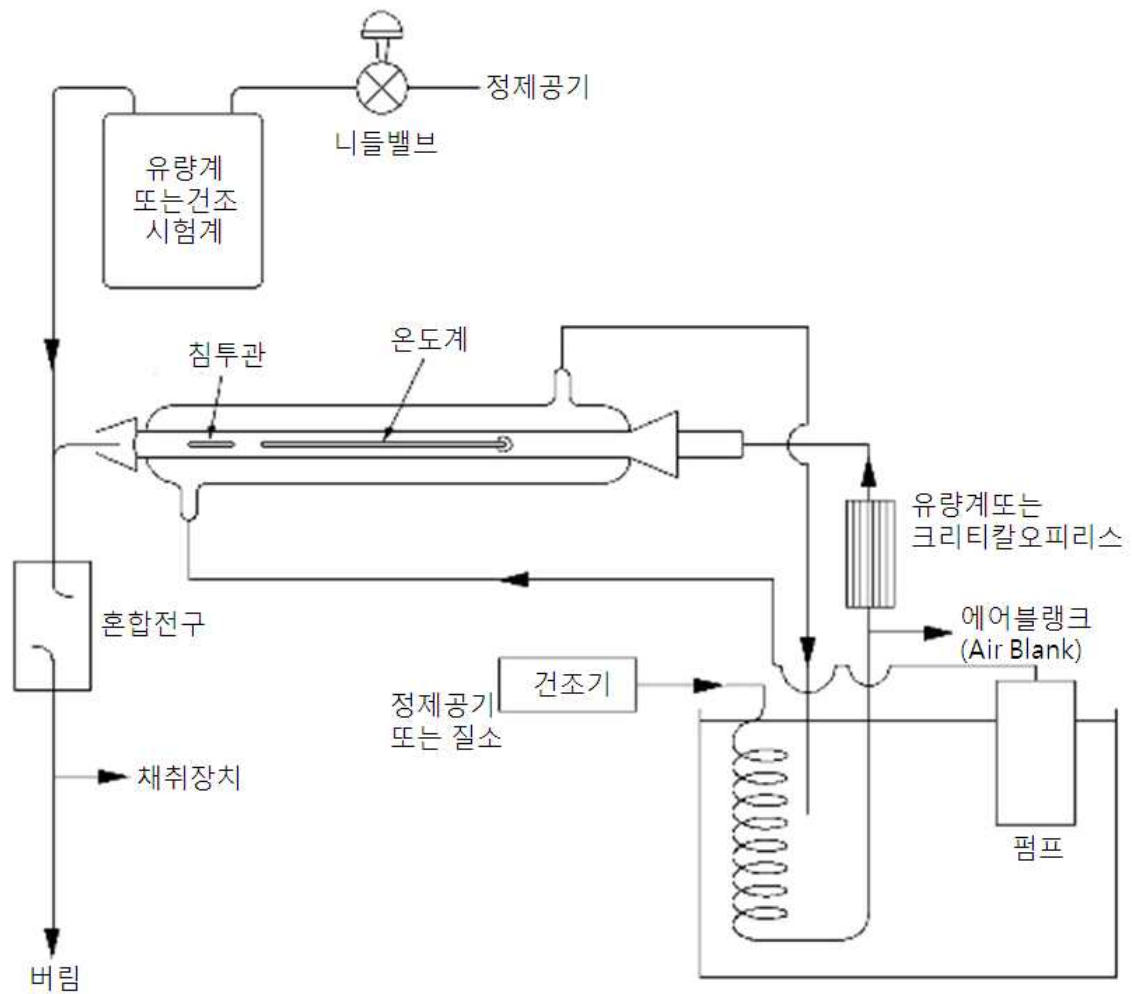


그림 4. 실험실에서 사용한 침투관 구성

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 증류수

여기에서 사용하는 증류수는 산화성물질이 함유되어서는 안 된다.

4.1.2 흡수액 (absorbing reagent)

4.1.2.1 사염화수은칼륨 (TCM, Potassium tetrachloro mercurate, 0.04 M)

(0.04 M TCM, potassium tetrachloro mercurate) : 이염화수은 (HgCl_2 , mercuric chloride, 분자량: 271.50) 10.86 g, EDTA($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, ethylene diamine tetra acetic acid, 분자량: 292.25) 0.066 g 및 염화칼륨 (KCl, potassium chloride, 분자량: 74.55) 6.0 g^[1]을 증류수에 녹여 1 L 눈금 플라스크에 넣고 1 L로 만든다. 이 용액의 pH는 약 4.0이 되어야 하며 pH (3 ~ 5) 범위에서는 아황산가스의 흡수율에 큰 차이는 없다. 이 흡수액은 6 개월 동안은 보관하여 사용할 수 있다

[주 2] 이 용액은 대단히 유독하므로 피부에 묻으면 바로 물로 씻어내야 한다. 이 용액의 폐액을 버릴 때는 수은 (0.8 g/L)을 다음과 같은 방법으로 제거하여야 한다.

흡수액 1 L에 탄산나트륨 (Na_2CO_3 , sodium carbonate, 분자량: 105.99, 99 %)을 중화될 때까지 (약 10 g) 가하고 입자상아연 (마그네슘을 사용해도 무방함) 10 g을 가한다. 이 용액을 통풍실속에서 24 시간 저어준다. 24 시간이 지나면 저어주더라도 고상물질이 용기의 바닥에 내려앉는다. 이 용액을 갈색의 침전이 따라 나올 때까지 기울여서 부어 버린다. 침전물은 적당한 관 (tube)에 넣어 말린다.

[주 3] 시험관 닦는 솔로 용기의 벽에 묻어 있는 것을 닦아내면 편리하다.

용기는 물로 깨끗이 씻고 침전물은 여과지에 거른다. 물로 씻은 후 여과지상의 침전물을 관속의 침전물에 합치고 말려서 적당한 용기에 넣어 보관한다. 이 방법으로 흡수액 속의 수은을 99 %이상 제거할 수 있다.

4.1.2.2 흡수액 안정성

시료 채취후의 흡수액은 비교적 안정하고 22 °C에 있어서 아황산가스 손실은 1일당 1 %로 5 °C로 보관하면 30 일간은 손실되지 않는다.

EDTA의 존재 하에서 용액중의 아황산가스의 안정성은 더욱 높아지고 감소속도는 아황산가스 농도에 무관하다.

4.1.3 설퍼민산 (sulfamic acid 0.6 %)

설퍼민산 (NH_3SO_3 , sulfamic acid, 분자량: 97.09) 0.6 g을 증류수로 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 사용할 때마다 제조한다.

[1] 염화나트륨(NaCl) 4.7 g을 사용할수도 있다.

4.1.4 포알데하이드 (0.2 %)

포알데하이드 (HCHO, formaldehyde, 분자량: 30.03) 용액 (36 ~ 38) % 5 mL를 증류수로 묽혀 1 L로 한다. 이 용액은 사용할 때마다 제조한다.

4.1.5 요오드용액 (0.1 N)

요오드 (I_2 , iodine, 분자량: 252.808) 12.7 g을 250 mL 비커에 취하고 아이오딘화칼륨 (KI, potassium iodide, 분자량: 164.9, 99 %) 40 g 및 물 25 mL를 가한 다음 흔들어 녹인다. 1 L 눈금플라스크에 옮기고 증류수를 가하여 1 L로 한다.

4.1.6 요오드 용액 (0.01 N)

0.1 N - 요오드용액 50 mL를 증류수에 가하여 500 mL로 한다. 이 용액은 약 0.01 N 요오드용액이 된다.

4.1.7 전분지시용액 (starch indicator solution)

가용성 전분 0.4 g 및 방부제로서 아이오딘화 수은 (HgI_2) 0.002 g을 소량의 물로 죽같이 만들어 200 mL의 끓는 물에 천천히 저어주면서 가한 다음 용액이 맑아질 때까지 끓인다. 이 용액은 유리마개가 있는 병에 보관한다.

4.1.8 티오황산나트륨용액 (0.1 N)

티오황산나트륨 ($Na_2S_2O_3$, sodium thiosulfate, 분자량: 248.2, 1 % 이하) 25 g을 바로 끓여서 식힌 증류수에 녹여 1 L로 만든다. 이 용액은 표정하기 전에 탄산나트륨 (Na_2CO_3 , sodium carbonate, 분자량: 105.99, 99 %) 0.5 g을 가하여 하루 동안 방치해 둔다.

[주 4] 표정 : 180 °C로 건조한 아이오딘산칼륨 (KIO_3 , potassium iodate, 분자량: 214) 1.5g을 0.1 mg까지 정확히 달아 500 mL 눈금플라스크에 넣고 물로 표시선까지 채워 녹인다. 이 용액 50 mL를 피펫으로 취하여 500 mL 호박색 눈금 플라스크에 넣고 아이오딘화칼륨 (KI, potassium iodide, 분자량: 164.9, 99 %) 2 g 및 1 N - 염산 (HCl, hydrochloric acid, 분자량: 36.5, 30 ~ 40 %) 10 mL를 가한다. 마개를 하고 5 분 후에 0.1 N 티오황산

나트륨 용액 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, sodium thiosulfate solutions, 분자량: 158, 0.6 ~ 22.9 %)으로 적정하여 옅은 황색이 되면 전분지시용액 5 mL를 가하고 청색이 없어질 때까지 적정을 계속한다.

이 용액의 노말농도 (normality)는 다음과 같이 계산한다.

$$N = \frac{W}{V} \times 2.80 \quad (\text{식 1})$$

여기서, N : 0.1 N - 티오황산나트륨 용액의 노말농도 (normality)

V : 티오황산나트륨 용액의 소비량 (mL)

W : 아이오딘산칼륨무게 (g)

$$2.80 = (103 \text{ (g을 mg으로 환산한 것)} \times 0.1 \text{ (아이오딘산칼륨의 사용량)}) \div 35.67 \text{ (아이오딘화칼륨의 당량)}$$

4.1.9 티오황산나트륨 적정액 (0.01 N)

보관용 티오황산나트륨용액 (0.1 N) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, sodium thiosulfate solutions, 분자량: 158, 0.6 ~ 22.9 %) 100 mL를 정확히 취하여 부피플라스크에 넣고 바로 끓여서 식힌 증류수를 넣어 1 L로 한다.

4.1.10 정제 파라로자닐린 보관용 용액 (0.2 %)

파라로자닐린 용액은 다음과 같은 규격의 것이어야 한다.

4.1.10.1 이물감은 0.1 M 아세트산나트륨 - 아세트산 완충용액에서 최대 흡수파장이 540 nm이어야 한다.

4.1.10.2 온도에 예민한 바탕시험용액의 흡광도는 규정된 물감의 농도와 앞에서 기술한 방법에 따라 제조하여 1 cm 셀에서 온도 22 °C일 때 흡광도가 0.170을 초과해서는 안 된다.

4.1.10.3 검정곡선은 아황산염 용액이 정확히 표정되었고 물감이 순수하고 1 cm 셀을 사용하였을 때 1 µg의 아황산가스에 대해 흡광도 (0.030 ± 0.002)의 기울기를 가져야한

다.

위 규격에 맞는 잘 정제된 파라로자닐린 용액은 0.2 % 용액으로 시중에서 구입할 수 있다. 구입할 수 없을 때는 파라로자닐린을 정제하여 보관용 용액을 만들고 이것을 Scaringell등이 제안한 방법에 따라 검정하여 농도를 결정해야 한다.

4.1.11 파라로자닐린 시약

4.1.11.1 보관용 파라로자닐린용액 20 mL를 250 mL 눈금플라스크에 넣고 검정결과 100 %가 안 될 때는 1 %에 대해 보관용 용액 0.2 mL를 가한다. 이 용액에 3 M 인산 25 mL를 가해 증류수로 눈금까지 채운다.

[주 5] 이 시약은 적어도 9 개월 동안 안전하다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준 아황산 용액 (검정곡선 작성용 아황산 - TCM용액 제조용)

이황화나트륨 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, sodium meta-bi-sulfite) 0.30 g 또는 아황산나트륨 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, sodium meta-bi-sulfite) 0.50 g를 바로 끓여 식힌 증류수에 녹여 500 mL로 한다. 아황산염용액은 불안정하므로 이러한 불안정성을 줄이기 위하여 될 수 있는 한 순수한 증류수를 사용하여야 한다.

이 용액은 (320 ~ 400) $\mu\text{g/mL}$ 의 농도를 나타낸다. 이 용액의 실제 농도는 과잉의 요오드를 가하여 표준 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액으로 역적정하여 결정한다.

역 적정을 하기 위하여 두 개의 500 mL 호박색 눈금플라스크 A, B 각각에 0.01 N 요오드 50 mL씩을 정확히 취하여 넣고 플라스크 A (바탕시험)에는 증류수 25 mL를, 플라스크 B (시료)에는 표준아황산용액 25 mL를 넣은 후 플라스크마개를 막고 5 분간 반응이 진행되는 것을 기다린다. 이와 동시에 앞에서 요오드 용액을 플라스크에 가하는 것처럼 검정곡선용 아황산 - TCM 용액 (시약 1 L)를 조제한다. 표정한 0.01 N 티오황산나트륨 용액 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, sodium thiosulfate solutions, 분자량: 158, 0.6 ~ 22.9 %)을 뷰렛에 담고 각 플라스크를 엷은 황색이 될 때까지 적정하고 전분지시용액 3 mL를 가한 후 청색이 없어질 때까지 적정한다.

4.2.2 검정곡선용 아황산 - TCM용액

표준용액 2 mL를 정확히 취하여 100 mL 눈금플라스크에 넣고 0.04 M TCM 용액으로 눈금까지 채운다. 다음 식에 의하여 검정곡선용 표준용액중의 SO₂ 농도를 구한다.

$$\text{SO}_2\mu\text{g/mL} = \frac{(A-B) \times (N) \times (32,000)}{25} \times 0.02 \quad (\text{식 } 2)$$

여기서, A : 바탕시험에 소비된 티오황산나트륨용액 (mL)
 B : 시료용액에 소비된 티오황산나트륨용액 (mL)
 N : 티오황산나트륨 적정액의 규정도
 32,000 : SO₂의 밀리 당량 (milliequivalent weight, μg)
 0.02 : 희석배수
 25 : 표준아황산염 용액량 (mL)

이 용액은 5 °C에 보관하면 30 일간은 안정하고 그렇지 않으면 사용할 때마다 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료대기 채취방법은 ES 01115 환경대기 시료채취방법에 따른다.

5.2 이 방법은 30 분간, 1 시간 및 24 시간 동안 시료채취를 위해 사용된다. 사용목적에 따라 시료채취 속도 및 채취시간을 선택할 수 있다. 시료 채취용량은 흡광도 및 농도가 직선관계가 유지되도록 맞추어서 조절한다. 전체의 유량측정 및 조절장치는 표준유량 측정기로 교정하여야 한다.

5.3 공기유량 교정은 시료 조건이 표준 대기과 차이가 심할 때 실측대기조건 (760 mmHg, 25 °C)로 교정하는 것이 바람직하다. 분석 시료를 1 일 이상 보관하여야 할 때는 냉장고에서 5 °C 혹은 그 이하에서 보관하여야 한다.

5.4 30 분 및 1 시간 시료채취

5.4.1 그림 4에서 나타낸 바와 같이 소형 임핀저 (midget impinger)에 시료채취계를 연결한다. TCM용액 10 mL를 임핀저에 넣고 1 L/min 또는 0.5 L/min의 속도로 시료를

크리티칼 오리피스 또는 니들밸브 및 유리로타미터 (그림 4)로 유량을 조절하면서 흡입시킨다.

5.4.2 시료를 채취하는 동안 또는 채취 후에 흡수액이 직사광선을 받지 않도록 하여야 한다. 시료 채취용량은 유속 × 채취시간 (분)으로 측정될 수 있고 용량 및 대기압과 온도를 기록해 두어야 한다.

5.5 24 시간 시료채취

5.5.1 TCM용액 50 mL를 큰 흡수장치 (24시간용 장치)에 넣고 0.2 L/min의 유속으로 흡입한다. 시료를 채취하는 동안 또는 보관하는 동안에 직사광선을 받지 않도록 하여야 한다. 위와 같이 시료채취용량을 측정하고 용량 및 대기압과 온도를 기록해 두어야 한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

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

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

여기서, s : 표준편차
 X_m : 평균 측정값

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

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{X_m}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 4})$$

여기서, X_i : 알고 있는 농도
 X_m : 평균 측정값

6.2.3 정밀도와 정확도의 측정은 시험자 또는 시험조건 들이 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 표준용액을 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. 현장이중시료는 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.

$$B(\%) = \frac{(X_1 - X_2)}{X_m} \times 100 \quad (\text{식 5})$$

여기서, B : 편차
 X_1 : 이중시료 중 큰 측정값
 X_2 : 이중시료 중 다른 하나의 측정값
 X_m : 이중시료의 평균 측정값

6.4 검정곡선의 작성 및 검증

6.4.1 검정곡선 작성용 표준 용액을 정량범위 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, 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

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

$$RF \text{ (감응계수)} = \frac{R}{C} \quad (\text{식 6})$$

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 회씩의 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 표준용액은 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.5 방법바탕시료

바탕시료 분석은 흡수액을 7.0 분석절차에 따라 측정하며 바탕시료의 측정값은 방법검출한계이하이어야 한다. 바탕시료의 측정은 시료군당 (20 개 이내) 1 회 이상 실시한다.

6.6 내부정도관리 주기

6.6.1 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

시료채취 후 흡수액에 침전이 보일 때는 원심 분리하여 제거하여야 한다.

7.1.1 30분 및 1시간 시료채취용액

7.1.1.1 시료용액을 25 mL 눈금플라스크에 옮기고 약 5 mL의 증류수로 시료용액을 씻어낸다.

7.1.1.2 시료용액 속의 오존이 분해되는 것을 기다리기 위해 분석을 20 분간 늦춘다.

7.1.2 24시간 시료채취용액

7.1.2.1 흡수액으로 전체시료를 50 mL로 희석한다. 5 mL의 시료용액을 정확히 취해 10 mL 눈금플라스크에 넣고 흡수액을 눈금까지 채운다.

7.1.2.2 오존이 분해될 때까지 20 분간 기다린다.

7.1.3 위의 각 측정을 위해 시료를 흡입시키지 않는 TCM용액 10 mL를 25 mL 눈금플라스크에 넣고 바탕시험용액 (reagent blank) 제조용으로 한다.

7.1.4 표준용액은 검정곡선용 아황산 - TCM용액 2 mL 및 TCM용액 8 mL를 25 mL 눈금플라스크에 넣어 제조한다.

7.1.5 위의 각 눈금플라스크 및 시료가 채취된 용액의 플라스크에 0.6 % 설퍼민산 1 mL를 각각 가해서 질소산화물로부터 생성된 아질산염을 파괴하기 위해 10분간 방치한다.

7.1.6 0.2 % 폼알데하이드 2 mL를 정확히 취해 각 플라스크에 가한 다음 파라로자닐린 용액 5 mL씩을 각각 가한다.

7.1.7 정확히 30 분후에 위의 각 플라스크에 끓인 후 식힌 증류수를 넣어 눈금까지 채워서 이 용액을 잘 섞는다.

7.2 측정방법

7.2.1 (30 ~ 60) 분 후에 파장 548 nm에서 시료용액, 바탕시험용액 및 표준용액(control solution)의 흡광도 (10 mm 셀)를 측정한다.

7.2.2 흡광도 측정의 대조액으로는 증류수를 사용한다. 바탕시험용액의 흡광도는 분광광도계의 시료측정실 (cell compartment)에서 일어날 수 있는 온도 변화가 흡광도에 영향을 미칠 수 있기 때문이다.

[주 6] 발색된 용액은 흡수셀에 오래 두면 옅은 물감의 막이 형성될 수 있으므로 흡광도 측정 후 바로 버리고 알코올로 깨끗이 씻어 두어야 한다. (측정온도가 검정곡선 작성 때의 온도와 20 °C 이내의 차이가 있으면 바탕시험용액의 흡광도는 검정곡선의 y축 절편의 0.03 이내에 오게 되며 바탕시험용액의 흡광도가 검정곡선의 흡광도 0.03 이상이면 검정곡선을 다시 작성하여야 한다).

[주 7] 시료용액의 흡광도가 1.0 ~ 2.0이면 시료용액을 바탕시험 용액을 1 : 1로 희석하고 수분 내에 측정하여야 한다.

흡광도 값이 비싼 용액을 6 배까지 바탕시험 용액으로 희석할 수 있고 이 때 흡광도는 본래 흡광도 값의 10 % 이내가 된다.

7.2.3 검정곡선으로부터 교정계수를 구한다.

7.2.4 바탕시료를 써서 같은 조작을 하여 결과를 보정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 아황산용액을 사용하는 방법

7.3.1.1 검정곡선용 아황산 - TCM용액을 단계적으로 (0 mL, 0.5 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL 및 4 mL 등)정확히 취하여 각각 25 mL 눈금플라스크에 넣고 각각의 눈금플라스크에 TCM용액을 가하여 약 10 mL가 되도록 한다. 이 용액에 대해 6.1의 조작을 행한 후 표준용액의 농도와 흡광도에 대한 검정곡선을 작성한다.

7.3.1.2 이 조작은 최고 정밀도를 얻기 위하여 항온조 내에서 행하고 검정곡선으로 만들 때의 온도는 분석조작시의 온도의 2 °C 이내이어야 한다.

각 용액의 전체 SO₂ 농도 (μg SO₂)에 대한 흡광도를 그래프 상에 그린다. 용액의 전체 μg SO₂는 표준용액 1 mL당 농도 (μg/mL)에 첨가한 표준용액으로의 mL를 곱한 것이다 (μg SO₂ = μg/μL SO₂ × 첨가한 mL). 검정곡선은 직선관계가 성립되어야 하고 y 절편 (표준용액 0의 흡광도)은 0.03 이내이어야 한다. 표준용액 0의 흡광도가 0.03 이상이면 검정곡선을 다시 작성하여야 한다.

7.3.1.3 최대의 정밀도를 얻기 위해서 최소 자승법에 의한 회기분석을 사용하여 가장 적당한 선을 구한다. 이 선의 기울기를 구하고 그 역수를 계산하여 Bg로 표시한다. 이 교정계수 (calibration factor)는 온도가 pH가 크게 변화하지 않는다면 측정치의 계산에 사용할 수가 있다. 적어도 매년 측정시마다 교정계수의 신뢰도를 보장하기 위해서 SO₂ 농도를 알고 있는 표준시료로 측정하여야 한다.

7.3.2 표준공기 조제

7.3.2.1 관의 삼출속도가 (0.2 ~ 0.4) μg/min, 불활성가스 유속이 약 50 mL/min, 희석 공기 유량 (1.0 ~ 15) L/min은 요구하는 정도의 SO₂ ((25 ~ 390) μg/m³, (0.01 ~ 0.15) μmol/mol SO₂)를 포함하는 표준대기를 편리하게 만들 수 있다. 이러한 표준대기 중 아황산가스의 농도는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$C = \frac{p \times 10^3}{R_d \times R_l} \quad (\text{식 7})$$

여기서, C : 표준상태에서 SO₂의 농도 (μg/m³)

p : 침투관의 삼출속도 (μg/min)

R_d : 표준상태에서 희석공기유량 (L/min)

R_l : 표준상태에서 불활성가스유량 (L/min)

7.3.2.2 SO₂의 농도가 (25 ~ 390) μg/m³ 범위에 있는 여러 개의 표준가스 (보통 6 개)를 시료와 같은 장치를 사용하여 채취 제조한다. 시료와 같은 량의 표준가스를 정확히 취하고 7.0의 분석방법에 따라 조작하여 흡광도를 측정한다. SO₂의 농도 (μg/m³) (x 측

에 취함)과 흡광도 (y 축에 취함)와 이 관계를 그래프에 그리고 가장 적합한 직선의 기울기를 구한다. 최소 자승법에 의한 회귀분석에 의하여 기울기를 계산할 수도 있다. 기울기의 역수를 계산하고 이를 Bg 로 한다.

8.0 결과보고

8.1 부피의 환산

시료 채취량은 25 °C, 760 mmHg의 상태로 환산한다. (24 시간 시료채취 방법은 이런 환산이 불가능하다)

$$V_r = V \times \frac{P}{760} \times \frac{298}{273 + t} \quad (\text{식 } 8)$$

여기서, V_r : 25 °C, 760 mmHg에서의 시료가스량 (L)

V : 시료채취량 (L)

P : 시료채취시의 대기압력 (mmHg)

t : 시료채취시의 온도 (°C)

8.2 SO₂ 농도

아황산염 표준용액을 사용하여 검정곡선을 만들 때는 시료중의 아황산가스 농도를 다음과 같이 계산한다.

$$\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3 = \frac{(A - A_0) (10^3) (Bg)}{V_r} \times D \quad (\text{식 } 9)$$

여기서, A : 시료용액의 흡광도

A_0 : 바탕시험용액의 흡광도

10^3 : L을 m^3 으로 환산하기 위한 것

V_r : 25 °C, 760 mmHg의 상태로 환산한 시료채취량 (L)

Bg : 검량계수 ($\mu\text{g}/\text{abs}$)

D : 희석률 (dilution factor)

30분 및 1시간 시료채취시 $D = 1$

24시간 시료채취시 $D = 10$

8.3 아황산가스 표준가스를 사용하여 검정곡선을 만들 때는 시료중의 아황산가스 농도를 다음과 같이 계산한다.

$$\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3 (A - A_0) \times Bg \quad (\text{식 } 10)$$

여기서, A : 시료용액의 흡광도
 A_0 : 바탕시험 용액의 흡광도
 Bg : 검량계수 ($\mu\text{g}/\text{abs}$)

아황산가스 농도 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)를 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 단위로 계산하고자 할 때는 25 °C, 760 mmHg에 다음과 같이 계산한다.

$$\text{SO}_2 (\mu\text{mol}/\text{mol}) = \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3 \times 3.82 \times 10^{-4} \quad (\text{식 } 11)$$

9.0 참고자료

9.1 KS M ISO 6767, “대기-이산화황의 질량농도 측정[사염화수은(TCM)/파라로자닐린법]”, 한국표준협회, (2006).

9.2 Scaringell, P.W, B. E.Saltzman, and S.A.Frog, “Spectrophotometric Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide”, *Anal. Chem.*, Vol 39, 1976, 1709-1719.

9.3 United States Environmental Protection Agency (USEPA) Manual Reference Method: 40 CRF Part 50, Appedix A, “Reference Method for the Detremination of Sulfur Dioxide in the Atmophere (Pararosniline Method), US EPA, (1999)

9.4 KS M 0012, “흡광 광도 분석 통칙”한국표준협회, (2004).

10.0 부록 “내용 없음”