

환경대기 중 아황산가스 측정방법 -

2016

산정량 반자동법

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

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험방법은 환경 대기 중의 아황산가스 (SO_2) 농도를 측정하기 위한 시험방법이다.

1.1.2 시료중의 아황산가스를 묽은 과산화수소 용액 (H_2O_2)이 들어 있는 드레셀병 (drechsel bottle)에 흡수시켜 황산 (H_2SO_4)으로 산화시켜 이 용액을 표준 알칼리용액으로 적정하여 아황산가스 농도를 3 시간 또는 24 시간마다 연속적으로 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

시료를 높은 유속으로 채취하는 방법 (5 분 ~ 4 시간 시료채취)과 낮은 유속으로 채취하는 방법 ((4 ~ 72) 시간 시료채취)의 두 가지 방법이 있으며 높은 유속으로 채취하는 방법은 일반적으로 아황산가스농도가 $0.38 \mu\text{mol/mol}$ 이상의 시료에 사용된다. 또한 낮은 유속으로 채취하는 방법의 측정범위는 아황산가스농도 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상의 시료에 사용된다.

1.3 간섭물질

1.3.1 이 방법은 아황산가스를 산화시킨 다음 산도를 측정하게 되므로 산 또는 알칼리 가스 및 증기가 방해를 하기 때문에 아황산가스에 대해 선택적인 분석방법은 되지 못한다. 정상적인 도시의 대기는 이 측정에 실질적으로 방해를 줄만한 산의 증기는 없고 단

지 공장 등에서 배출되는 염산 (HCl), 질산 (HNO₃) 또는 아세트산 (CH₃COOH)이 확산되어 있는 지역에서는 이 방법을 사용하기 곤란하다.

1.3.2 도시 대기 중에 존재하는 탄산가스 (CO₂)의 방해는 흡수액의 pH를 4.5로 조절하므로 막을 수 있다. 이 pH에서 대기 중의 정상적인 탄산가스 농도는 평형상태를 이루게 된다. 암모니아의 방해는 따로 측정을 해서 계산할 수밖에 없다. 이 방법은 50 mL 흡수액 속에 아황산가스가 10 µg 이하로 들어 있을 때는 검출되지 않으며 이 방법의 재현성은 좋은 편이다.

2.0 용어정의 “내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 흡수병

높은 유속으로 시료를 채취하는 방법에서는 특수한 분산기 (restricted orifice disperser 또는 disperser fitted with sintered glass discs)를 가진 약 500 mL 용량의 유리병이 적당하다.

[주 1] 처음 사용하는 흡수병은 흡수병에 흡수액과 지시용액을 가하고 48 시간 동안에 흡수액의 산도의 변화를 관찰한다. 이 기간 동안에 흡수액의 색이 변하면 흡수병에 2 N 염산을 채우고 24 시간 방치한 후 버리고 깨끗이 씻는다. 다시 흡수액과 지시용액을 넣어 48 시간 동안 산도의 변화를 관찰한다.

낮은 유속으로 시료를 채취하는 방법에서는 125 mL 드레셀 (drechsel)형의 흡수병이 적당하다.

3.2 흡입펌프 및 유량조절제

높은 유속으로 시료를 채취할 때는 흡수병에 (10 ~ 30) L/min의 일정유량으로 시료를 공급할 수 있는 흡입펌프 및 유량조절계를 사용하여야 하며 낮은 유속으로 시료를 채취할 때는 (1.5 ~ 3) L/min의 범위에서 동작되는 흡입펌프가 필요하다.

3.3 유량계 및 가스미터

(1 ~ 5) L/min으로 유량을 측정하기 위한 유량계 (낮은 유속으로 시료채취)나 (5 ~ 40) L/min으로 유량을 측정하기 위한 유량계 (높은 유속으로 시료채취) 또는 10.02 m³의 정확도로 부피를 측정할 수 있는 가스미터.

3.4 여과지 지지대

중앙에 지름 (2.5 ~ 5.0) cm의 노출된 부분을 남기고 지름 (4.25 ~ 7.0) cm의 여과지를 고정시킬 수 있는 것.

3.5 분진 제거용 여과지

지름 (4.25 ~ 7.0) cm의 원형 여과지 (Whatman No.1) 또는 동등 이상품.

3.6 수은 압력계

5 mmHg의 정확도를 갖는 것.

3.7 관

여과지 지지대에서 흡수관 입구까지 연결하기 위한 깨끗한 플라스틱 관 (보기 PVC관)

3.8 피펫

50 mL 용량

3.9 뷰렛

10 mL (0.01 mL 간격으로 눈금이 매겨져 있는 것)

25 mL (0.1 mL까지 눈금이 매겨져 있는 것)

3.10 실린더

50 mL 폴리에틸렌제 (눈금이 매겨져 있는 것)

3.11 온도계

1 °C의 정확도를 갖는 것

3.12 아황산가스 교정을 위한 시료용액종의 암모니아 측정에 필요한 기구

3.12.1 병

1 L 용량

3.12.2 눈금실린더

50 mL 및 500 mL

3.12.3 눈금플라스크

250 mL 및 1 L

3.12.4 피펫

10 mL 및 5.0 mL (0.1 mL 눈금) 1.0 mL (0.01 mL 눈금)

3.12.5 시험관

10 mL 유리마개가 있는 시험관 6 개

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 지시용액

혼합지시약 (bromcresol green 0.06 g와 methyl red 0.04 g를 메틸알코올 100 mL에 녹인 것)으로서 pH 4.5에서 회색, 산성에서는 오렌지 - 적색 (orange - red)이고 알칼리성에서는 청색을 나타낸다.

4.1.2 황산용액 (0.01 N)

95 %짜리 황산 (H_2SO_4 , sulfuric acid, 분자량: 98.07) 0.7 mL를 취해서 이것을 250 mL 용량플라스크에 넣고 물로 표선까지 희석하여 0.1 N - 황산용액을 물로 10 배로 묽혀 사용한다.

4.1.3 과산화수소

질량분율 6 % 용액

4.1.4 흡수용액

진한 과산화수소 (30 % H_2O_2 , hydrogen peroxide, 분자량: 34.01)를 물로 묽혀 약 질량분율 0.3 % 용액 1 L을 만든다. 이 용액 50 mL에 지시약 (2 ~ 3) 방울을 가하고 0.01 N 알칼리로 회색 종말점이 될 때까지 적정한다. 만일 용액이 알칼리성이면 0.01 N 황산으로 적정하고 적정에 사용한 알칼리 또는 산의 양을 기록한다. 이 양의 19 배를 남아 있는 950 mL의 과산화수소에 가하고 (이 용액은 지시용액으로 시험하면 회색이 된다)색이 있는 유리병에 넣어 차고 어두운 곳에 보관한다. 이 용액은 (2 ~ 8) °C에서는 적어도 1 개월 동안은 안정하지만 사용 전에 이 액의 일부를 취하여 지시용액으로 확인하여야 한다. 암모니아에 의한 방해가 예상되면 무게분율 대 부피분율 0.06 % 과산화수소를 함유하는 흡수액을 사용하는 것이 필요하다. 왜냐하면 이 용액은 용해되어 있는 암모니아(NH_3 , Ammonia, 분자량: 17.031)에 대한 낮은 바탕시험 값을 갖기 때문이며 녹아 있는 암모니아에 대한 바탕 값은 흡수액 1 mL당 암모늄이온 (NH_4^+) 0.5 μg 이하이어야 한다.

4.1.5 아황산가스 교정을 위한 시료용액중의 암모니아 측정에 필요한 시약

4.1.5.1 네슬러 시약 (nessler reagent)

아이오딘화칼륨 (KI, potassium iodide, 분자량: 164.9, 99 %) 50 g을 물 35 mL에 녹이고 염화수은(II) (HgCl_2 , mercury bichloride, 분자량: 271.50, 73 ~ 90 %)포화용액을 약간 탁도가 생길 때까지 가한다. 다시 9 N 수산화나트륨 (NaOH, sodium hydroxide, 분자량: 40, 98 %) 400 mL를 가하고 전체용액을 물로 1 L가 되게 한 후 흔들어 섞은 다음 어두운 곳에 하룻밤 동안 방치한다. 맑은 상층액을 따라 사용한다.

[주 2] 이 용액이 잘못하여 피부에 묻었을 때는 즉시 물로 잘 씻어야 한다.

4.1.5.2 염화암모늄용액

시약용 염화암모늄 (NH_4Cl , ammonium chloride, 분자량: 53.49) 0.8 g을 250 mL 물에 녹여 만든다.

이 용액 10 mL를 취하여 물로 1,000 mL로 묽혀 네슬러 시약의 교정에 사용한다. 이 묽은 용액(A) 1 mL는 $\frac{10W}{0.788\mu\text{g}}$ NH_3 를 포함한다.

여기서, W : 물 250 mL에 녹인 염화암모늄의 정확한 무게

4.1.5.3 물

탈이온수를 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 붕산나트륨 10 수화물 용액

0.01 N - 붕산나트륨($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, sodium borate, 분자량: 381.22)의 일차 표준용액이며 수산화나트륨 (NaOH, sodium hydroxide, 분자량: 40, 98 %) 또는 탄산나트륨 (Na_2CO_3 , sodium carbonate, 분자량: 105.99, 특급)을 적당히 표정하여 사용할 수 있다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료 채취방법은 ES 01115 환경대기 시료채취방법에 따른다.

5.2 분진 필터, 흡수병, 유량조절장치 및 흡입펌프를 포함하는 시료채취장치를 준비한다.

5.3 흡수병은 흡수액으로 충분히 씻은 다음 흡수용액 약 50 mL (더운 기후에서는 증발을 고려하여 75 mL)를 가한다. 시료채취 시간과 유속은 아황산가스농도와 측정에 요구되는 기간에 따라 다르다. 아황산가스 농도가 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하의 시료는 적어도 24 시간 동안은 시료를 채취하여야 하고, 흡입유속을 빨리하여 짧은 기간 동안에 시료를 채취할 때는 500 mL용량의 흡수병에 채취하고, 흡입유속을 느리게 하여 오랜 기간 동안 시료를 채취할 때는 125 mL 드레셀형의 흡수병에 채취하여야 한다. 3 분 이하의 짧은 시간에 시료를 채취할 때의 유량은 유량계와 스톱워치를 사용하여 측정하여야 한다.

5.4 흡수병 속의 용액은 직사광선에 노출되면 지시약이 변질되므로 직사광선에 노출되는 것을 피하여야 한다.

5.5 먼지가 흡수병에 들어가는 것을 방지하기 위해 사용되는 여과지는 노출된 부분의 지름이 (2.5 ~ 5.0) cm의 것이 적당하고 오랜 기간 동안 시료를 채취할 때는 더 넓은 여과지를 사용하는 것이 좋다.

5.6 추운 기후에서는 흡수병에 얼음이 얼 염려가 있으므로 흡수병을 흡입펌프 가까이 에 두고 보온을 하여야 한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 표준 용액을 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.

$$\text{정밀도 (\%)} = \text{RSD} = \frac{s}{X_m} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

여기서, s : 표준편차

X_m : 평균 측정값

6.2.2 정확도는 표준 용액을 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.

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

여기서, X_i : 알고 있는 농도

X_m : 평균 측정값

6.2.3 정밀도와 정확도의 측정은 시험자 또는 시험조건 등이 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.

$$B(\%) = \frac{(X_1 - X_2)}{X_m} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

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 검정곡선은 7.2.3 항의 절차에 따라 작성한다. 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, 결정 계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

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

$$RF(\text{감응계수}) = \frac{R}{C} \quad (\text{식 4})$$

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 회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다.

6.4.4 검증은 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표

준 용액에 대한 측정값이 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이 때 검정곡선 작성용 표준 용액은 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

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 “내용 없음”

7.2 측정방법

7.2.1 시료용액에 지시용액 두 방울을 가하고 0.01 N 알칼리용액으로 적정하여 회색이 될 때를 종말점으로 한다. 이 때 종말점 가까이에서 흡수병의 입구측 관의 내부를 소량의 흡수액으로 씻어 넣고 적정을 계속하여야 한다. 종말점에서 색깔의 구별을 쉽게 하기 위하여 사용하지 않은 흡수액과 지시용액을 넣은 조절병을 사용할 수도 있으며 일광 또는 적당한 인조광을 사용하면 종말점을 더 쉽게 판단할 수 있다.

7.2.2 종말점 (pH 4.5)은 pH미터를 사용하여 판단할 수도 있다.

7.2.3 검정곡선의 작성

7.2.3.1 아황산가스 교정을 위한 시료용액중의 암모니아 측정방법

암모니아가 녹아 있는 시료용액을 네슬러 시약 (Nessler reagent)으로 처리하면 오렌지 - 황색 (orange - yellow)이 생긴다. 암모니아의 농도는 이 색의 강도를 분광광도계나 비색계를 사용하여 측정한다.

7.2.3.2 마개가 달린 시험관에 용액 A 0.5 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL 및 4 mL를 각각 취하여 넣고 염화암모늄의 묽은 용액을 만든다. 각각의 시험관에 네슬러 시약 0.5 mL씩을 가하고 물로 5 mL가 되도록 한다. 별도로 사용하지 않은 흡수용액 4.5 mL에 네슬러시약 0.5 mL를 가하여 바탕시험 용액을 만든다.

7.2.3.3 (440 ~ 460) nm사이의 파장을 선택하여 각각의 흡광도를 측정한다. 표준용액의 흡광도를 바탕시험 용액의 흡광도로 보정하고 보정된 흡광도와 암모니아 농도와의 관계식을 작성한다. 농도의 표시는 용액 5 mL 당 μg 으로 표시한다.

7.2.3.4 흡수용액중의 암모니아의 농도는 흡수용액에 네슬러 시약 0.5 mL를 가하고 흡광도를 측정하여 바탕시험용액으로 보정한 후 검정곡선에 의해 구한다.

8.0 결과보고

8.1 시료중의 아황산가스의 농도는 다음 식을 구한다.

$$S = \frac{32,000 \times N \times v}{V} \quad (\text{식 } 5)$$

여기서, S : 아황산가스의 농도 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 N : 알칼리의 규정도 (0.01 N)
 v : 적정에 사용한 알칼리의 양 (mL)
 V : 시료가스 채취량 (m^3)

아황산가스의 농도가 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하로 생각되면 암모니아 가스에 의한 방해는 측정할

수 있다. 즉 지시용액을 가하고 적정을 하기 전에 시료용액의 양을 측정하고 이 중에서 5 mL를 취하여 녹아 있는 암모니아 가스 측정용으로 한다. (암모니아 측정 방법은 다음에 설명한다). 아황산가스의 정확한 농도는 다음 식에 의하여 구한다.

$$\text{정확한 } \text{SO}_2 (\mu\text{g}/\text{m}^3) = S + 1.88y \quad (\text{식 } 6)$$

여기서, S : SO_2 의 농도 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

y : NH_3 의 농도 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

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.

$$\text{SO}_2 (\text{ppm}) = \mu\text{gSO}_2/\text{m}^3 \times 3.82 \times 10^{-4} \quad (\text{식 } 7)$$

시료용액이 지시용액을 가한 후 청색으로 변하면 암모니아 가스가 아황산가스의 화학당량 이상으로 존재하는 것이므로 이런 경우에는 용액을 0.01 N 황산으로 회색이 종말점에 도달할 때까지 적정하고 그 값을 알칼리 적정할 때와 같은 방법으로 계산한다. 단, 이 때 S값을 부 (-)의 값으로 취급하면 된다. 암모니아에 의한 방해가 예상되면 다음과 같은 방법으로 측정한다.

8.2 흡수용액중의 암모니아의 농도는 다음 식에 의하여 얻어진다.

$$\text{NH}_3 (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{a}{4.5} \times \frac{d}{V} \quad (\text{식 } 8)$$

여기서, a : 흡수용액의 량 (mL)

d : 표준용액 5 mL당 암모니아의 농도 ($\mu\text{g}/5 \text{ mL}$)

V : 시료채취량 (Sm^3)

9.0 참고자료 “내용 없음”

10.0 부록 “내용 없음”