

환경대기 중 일산화탄소 측정방법 -

2016

불꽃이온화검출기법

(Determination of Carbon Monoxide in Ambient Air -
Flame Ionization Detector Method)

1.0 개요

1.1 목적

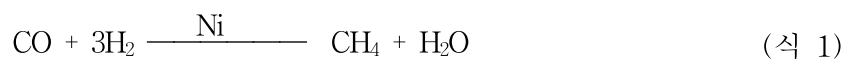
1.1.1 이 시험법은 환경대기 중의 일산화탄소 (CO) 농도를 측정하기 위한 시험방법이다.

1.1.2 시료가스의 일정량을 채취하여 이것을 기체크로마토그래피에 도입하여 얻어지는 크로마토그램의 봉우리의 높이로서 일산화탄소 농도를 구하는 방법이다. 이 방법에는 열전도형 검출기와 불꽃이온화 검출기가 부착된 기체크로마토그래피를 이용하는 방법이 있다.

1.2 적용범위

측정범위는 전자가 0.1 % 이상으로 배출 가스중의 일산화탄소의 측정에 적당하고, 후자는 1.0 ppm 이상으로 환경 대기 중의 일산화탄소 측정에 적당하며 불꽃 이온화 검출기를 이용한 일산화탄소의 측정원리는 다음과 같다. 운반가스로는 수소를 사용하며 시료공기를 분자 체 (molecular sieve)가 채워진 분리관을 통과시키면 분리된 일산화탄소는 니켈 촉매에 의해서 메탄으로 환원되는데 불꽃 이온화 검출기로 정량된다.

반응식은 다음의 식으로 표시된다.



1.3 간섭물질 “내용 없음”

2.0 용어정의 “내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료채취

3.1.1 공기주머니 (테프론제)

3.1.2 다이어프램식 펌프

3.1.3 유리제 주사기

5 mL 용량

3.1.4 고무 셀

3.2 분석용

3.2.1 기체크로마토그래피

3.2.2 검출기

불꽃이온화검출기

3.2.3 분리관

내경 (3 ~ 4) mm, 길이 2 m

3.2.4 분리관 충전물

(60 ~ 80) 메쉬 (mesh)의 분자 체 13 X 또는 분자 체 5 A

3.2.5 분리관 온도

실온

3.2.6 환원관

라이니 니켈 (raney nickel) 분말과 크로모조브 W (chromosorb W) (60 ~ 80) 메쉬와 같은 중량의 혼합물을 내경 (3 ~ 4) mm의 분리관에 10 cm 채우고 분자 체가 채워진 분리관 뒤에 접속한다.[1][2]

3.2.7 환원관 온도

환원관 전압조정기로 전압을 조절하는데 260 °C로 가열

3.2.8 가스유량

수소 (40 ~ 50) mL/min

질소 (40 ~ 50) mL/min, 공기 (0.8 ~ 1.0) L/min

3.2.9 가스 정량관

1 mL 용량

[1] 니켈 촉매의 수명을 연장시키기 위해 산화토륨 (thorium oxide) 또는 루테튬 (ruthenium)과 같은 물질들을 첨가할 수 있다.

[2] 다음절차에 따르거나 다음과 동등한 제품으로 촉매를 제조할 수 있다. 실온 (20 ± 2) °C에서 증류수 25 mL에 과잉의 질산염니켈 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)을 넣는다. 용해되지 않은 질산염니켈은 여과시킨 후 (0.125 ~ 0.15) mm ((100 ~ 120) 메쉬 ASTM) 규조토 10 g을 포화된 질산염니켈 용액에 첨가한다. 이것을 진공 상태에서 여과시킨 뒤 잔류물을 110 °C에서 하룻밤 건조시키고, 마지막으로 500 °C온도의 공기 중에서 5 시간 가열시켜 촉매로 사용한다.

3.2.10 주사기

(1 ~ 5) mL 용량

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약 “내용 없음”

4.2 표준가스

그림 1과 같은 시약병을 일산화탄소 (CO)를 함유하지 않은 질소로 치환하고 병 내를 약간 감압한다.

교정용 가스 (CO농도 (0.1 ~ 1) %)를 주사기로 일정량 취하여 실리콘 고무병 안에 주입한다. 콕크를 서서히 열어 질소를 병 내에 도입하여 대기압과 같게 한다. 적어도 60 분이상 방치하여 교정용 가스로 한다.

압축가스통에 넣어진 표준가스 (CO농도 (5 ~ 20) $\mu\text{mol/mol}$)을 사용한다.

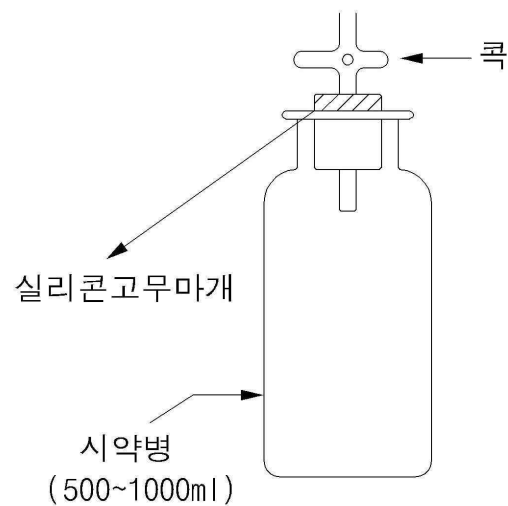


그림 1. 교정용 가스 조제병

5.0 시료채취 및 관리

5.1 공기주머니 채취

테프론제 공기주머니에 다이어프램식 펌프를 이용하여 일정시간동안 채취한다.

5.2 주사기 채취

내용적 5 mL의 주사기로 채취하여 고무마개로 막고 실험실로 옮긴다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 표준가스를 정량한계 부근의 농도가 되도록 제조한 다음 7.0 분석절차에 따라 7 회 이상 측정 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 표준 용액을 정량한계의 (1 ~ 2) 배 농도가 되도록 제조한 다음 7.0 분석절차에 따라 4 회 이상 측정한 평균값과 상대표준편차 (%RSD)를 구하여 산출한다.

$$\text{정밀도 (\%)} = RSD = \frac{s}{\bar{X}_m} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

여기서, s : 표준편차

X_m : 평균 측정값

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

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{X_m}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

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. 현장중복시료는 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.

$$B(\%) = \frac{(X_1 - X_2)}{X_m} \times 100 \quad (\text{식 4})$$

여기서, B : 편차

X_1 : 중복시료 중 큰 측정값

X_2 : 중복시료 중 다른 하나의 측정값

X_m : 중복시료의 평균 측정값

6.4 검정곡선의 작성 및 검증

6.4.1 검정곡선은 7.2의 절차에 따라 작성한다. 검정곡선 작성용 표준가스를 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 표준가스의 농도 (C)에 대한 흡광도와 같은 반응 (R, response)으로 다음 식과 같이 구한다.

$$RF(\text{감응계수}) = \frac{R}{C} \quad (\text{식 } 5)$$

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 표준 용액에 대한 측정값이 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이 때 검정곡선 작성용 표준가스는 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.5 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 공기주머니에 주사기내의 시료 공기와 교정용 가스를 가스크로마토그래피에 부속된 2 mL의 가스 정량관이 있는 주사기로 2 mL를 정확히 채취한다.

7.2.2 시료대기 및 교정용 가스를 분리관에 도입하여 각각 일산화탄소의 보유시간에 상당하는 봉우리의 높이를 측정한다.

[주 1] 교정 가스 혼합물로부터 얻어진 그래프상의 피크 면적은 일반적으로 직선으로 나타나는 검정곡선 작성에 사용된다. 피크의 높이는 정밀성의 감소 없이 항상 일반적인 분석에 사용된다.

8.0 결과보고

8.1 다음 식에 의하여 시료대기중의 일산화탄소 농도를 산출한다.

$$C = C_s \times \frac{L}{L_s} \quad (\text{식 6})$$

여기서, C : 일산화탄소 농도 ($\mu\text{mol/mol}$)
 Cs : 교정용 가스중의 일산화탄소 농도 ($\mu\text{mol/mol}$)
 L : 시료 공기 중의 일산화탄소의 피크 높이 (mm)
 Ls : 교정용 가스중의 일산화탄소 피크 높이 (mm)

9.0 참고자료

9.1 KS M ISO 8186, “대기-일산화탄소 질량농도 측정(가스 크로마토그래피법)”, 한국표준협회, (2006).

9.2 KS M ISO 6143, 가스 분석 - 교정용 혼합 가스의 조성 결정 및 확인을 위한

비교 방법, 한국표준협회, (2003).

10.0 부록 “내용 없음”