

환경대기 중 질소산화물 측정방법 -

2021

야곱스호흐하이저법

(Determination of the Concentration of Nitrogen Oxides
in Ambient Air - Jacobs-Hochheiser Method)

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험방법은 환경대기 중의 질소산화물 (NO_x) 농도를 측정하기 위한 시험방법이다.

1.1.2 수산화소듐 (NaOH) 용액에 시료가스를 흡수시키면 대기 중의 이산화질소(NO₂)는 아질산소듐 (NaNO₂) 용액으로 변화된다. 이 때 생성된 아질산 이온 (NO₂⁻)을 발색 시약 인산설퍼닐아마이드 및 나프틸에틸렌다이아민·이염산염으로 발색시켜 비색법에 의해 측정된다.

1.2 적용범위

분석은 (0.04 ~ 1.5) µg NO₂⁻/mL의 범위 즉, 흡수액 50 mL를 사용하여 공기유량 200 mL/min, 24 시간 시료 가스를 채취할 경우 0.01 µmol/mol ~ 0.4 µmol/mol까지 측정 가능하다.

또한, 0.04 µg/mL의 농도는 1 cm셀을 사용했을 때 0.02의 흡광도에 해당된다.

1.3 간섭물질

1.3.1 아황산가스의 방해는 분석 전에 과산화수소로 아황산가스를 황산 (H₂SO₄)으로 변화시키는데 따라 제거된다.

2.0 용어정의

이 측정법에서 사용되는 용어의 뜻은 다음과 같다.

2.1 흡수발색액

이산화질소를 채취하는 동시에 이산화질소와 반응되어 발색하는 용액

2.2 흡광도에 사용되는 분석방법에 관한 공통사항은 ES 01202 자외선/가시선분광법에 따른다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 흡수관

두 개의 폴리프로필렌관 (polypropylene tube) (164 mm × 32 mm) (그림 1 참조)으로 흡수관을 연결한다.

시료 가스를 흡수액 중에서 미세한 기포로 하여 확산시키기 위하여 도관 선단의 구멍크기는 70 μm ~ 100 μm 인 유리솜여과기 분산관을 사용한다.

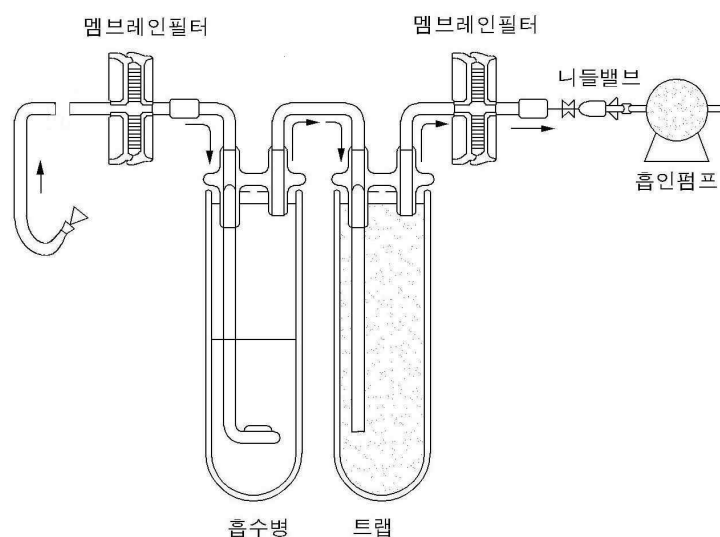


그림 1. 흡수장치

3.1.1 유리숨여과기 최대공경의 측정

유리숨여과기를 크롬산혼액으로 충분히 세척하고 정제수로 충분히 닦아낸다. 두 개의 고무 전에 한쪽에는 유리숨여과기 입구를 꼭고 유리숨여과기 부분이 충분히 젖을 수 있을 정도로 정제수가 들어있는 시험관에 이것을 연결한다. 고무전의 다른 한쪽에 흡입장치를 연결하고 유리숨여과기로부터 약간 눈에 보일 정도의 공기의 기포가 흘러가는 것이 보이게 되었을 때의 압력을 측정하여 다음 식을 사용하여 공경을 계산한다.

$$\text{최대공경 } (\mu\text{m}) = \frac{30S}{P} \quad (\text{식 1})$$

여기서, S : 실험온도에 있어서의 물의 표면장력 dyne/cm (73/18 °C, 72/25 °C, 71/31 °C)
P : 측정압력 (mmHg)

3.2 채취관

채취관은 테플론 (teflon), 폴리프로필렌 (polypropylene) 또는 유리관을 사용하며 시료채취구에는 유리깔때기를 연결한다. 이 때 유리숨여과기를 보호하기 위하여 멤브레인 필터가 부착된 테플론, 폴리프로필렌 또는 유리관을 채취관 중간에 설치한다. 여과지는 시료채취 5 회 또는 눈으로 식별될 수 있을 정도로 오염되어 있으면 교환해야 한다.

3.3 유량의 조절

구경 27 게이지의 주사침을 사용한다. 길이 0.95 cm 정도이면 0.2 L/min의 유량이 된다. 침은 멤브레인 필터에 의해 보호된다. 여과지 교환은 시료채취 10 회 마다 한 번씩은 해야 한다.

3.4 흡입펌프

0.7 mmHg에서 흡수액을 통하여 2 L/min의 유량을 흡입할 수 있는 용량이어야 한다.

3.5 눈금 교정 장치

약 275 mL/min \pm 2 %이내에서 공기유량을 측정할 수 있는 유량계로 스톱워치와 습식가스미터 (1 L/회전)로 흡입유량을 확인한다.

3.6 분석용 기구

3.6.1 눈금플라스크

50 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL, 1 L 용량

3.6.2 눈금실린더

1 L 용량

3.6.3 피펫

1 mL, 2 mL, 5mL, 15 mL 용량, 1/10 mL 간격의 눈금으로 된 2 mL 눈금피펫

3.6.4 분광광도계

540 nm 광도계에서의 측정 가능한 분광광도계

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 흡수액

4.0 g의 수산화소듐 (NaOH, sodium hydroxide, 분자량: 40, 98 %)을 정제수에 용해시켜 1 L로 한다.

4.1.2 설퍼닐아마이드

20 g의 설퍼닐아마이드 ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$, sulfanilamide, 분자량: 172.22, 특급)를 700 mL의 정제수에 용해시킨다.

여기에 50 mL 농인산 (85 %)을 가하여 혼합하고 정제수로 전량을 1 L로 한다. 이 액은 냉장고에 보관하면 1개월간 안전하다.

4.1.3 0.1 % NEDC용액

나프틸에틸렌디아민·이염산염($(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl})$, n-(1-naphthyl)ethylenediamine dihydrochloride, 분자량: 259.18, 98 % 이상) 0.5 g 을 정제수 500 mL에 용해시킨다. 이 액은 냉장고 암소에 보관하면 1개월간 안전하다.

4.1.4 과산화수소수

0.2 mL의 30 % 과산화수소수 (H_2O_2 , hydrogen peroxide solution, 분자량: 34.01, 29 % ~ 32 %)를 정제수로 250 mL로 한다. 이 액도 암소에 보관하면 1 개월간 안전하다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준아질산용액

충분히 건조된 아질산소듐 (NaNO_2 , sodium nitrite, 분자량: 69.0, 특급)을 NO_2^- 농도가 1,000 $\mu\text{g/mL}$ 이 되게 정제수를 용해시켜 1 L로 한다.

아질산소듐 (NaNO_2) 양은 다음 식에 의해 계산한다.

$$G = \frac{1,500}{A} \times 100 \quad (\text{식 } 2)$$

여기서,

G : NaNO_2 양 (mg)

1,500 : NO_2 를 NaNO_2 로 변환할 때의 중량변환계수

A : 순도 %

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취는 그림 1에 표시한 장치와 같이 설치한다.

5.2 시료채취는 50 mL의 흡수액에 흡수관을 넣는다.

5.3 깔때기를 떼어내고 처음부터 검량되어진 유량계를 넣고 시료채취 전에 유량을 측정한다. 시료채취 전에 유량이 만일 주사침 검량치의 85 % 이하인 경우는 새는 곳이 없는지를 확인하고 여과지를 교환할 필요가 있다.

5.4 정상의 유량이면 유량계를 떼어내고 깔때기를 달고 24 시간 연속해서 시료채취를 한다. 시료채취가 끝나면 다시 유량을 확인한다.

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 들이 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.

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

여기서, s : 표준편차
 \bar{x} : 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.

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

여기서, X_i : 정확한 농도 값
 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 10 % 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 검정곡선은 7.2.3 항의 절차에 따라 작성한다. 검정곡선 작성용 표준용액을 정량 범위 내 (3 ~ 5) 개 농도로 조제하여 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 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 때마다 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 표준용액에 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 방법검출한계 이하이어야 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

7.1.1 시료채취 중에 증발한 양의 물을 보충하고 피펫으로 10 mL를 취하여 시험관에 옮겨 놓는다, 여기서 1.0 mL 과산화수소용액, 10 mL 설퍼닐아마이드용액, 1.4 mL NEDC용액을 각각 잘 혼합이 되도록 순차적으로 가한다.

7.1.2 실험실 바탕시험으로서 흡수액 10 mL를 취하여 위와 같은 시약을 가한다.

7.2 측정방법

7.2.1 10 분 후 발색액을 540 nm에서 흡광도를 측정한다.

7.2.2 검정곡선에 따라 시료용액중의 농도 $\mu\text{g NO}_2^-/\text{mL}$ 를 구한다.

7.2.2.1 유량계의 교정

유량계의 볼의 위치에서 공기의 유량 (mL/min)을 습식가스미터와 타이머 (timer)로 측정한다. 볼의 위치를 유량별로 검정곡선을 작성한다.

7.2.2.2 주사침의 검정

검정제의 유량계에 검량하고자 하는 침 및 흡입장치를 실제의 채취 시와 같은 방향의 침속에 공기가 흘러가도록 접속시키고 이때 볼의 위치를 읽고 유량계 교정에서 구한 검정곡선으로부터 침의 유량 mL/min을 결정한다. 채취 전에 유량이 190 mL/min ~ 210 mL/min 사이에 들어가지 않는 침은 사용하지 않는다.

7.2.3 검정곡선

7.2.3.1 1,000 µg/mL 용액, 5.0 mL를 취하여 200 mL까지 되도록 흡수액으로 희석한다. 이 액은 25 µg/mL 농도를 포함하는 용액이 된다. 1 mL, 2 mL, 5 mL, 15 mL를 피펫으로 이 액을 50 mL, 50 mL, 100 mL, 250 mL의 눈금플라스크에 각각 취하고 각각 표준까지 흡수액으로 채운다.

7.2.3.2 이 용액은 각각 0.50 µg/mL, 1.00 µg/mL, 1.25 µg/mL, 1.50 µg/mL 농도를 포함한다.

7.2.3.3 이 용액을 분석조작과 동일한 방법으로 하여 흡광도를 측정하여 µg/mL에 대한 흡광도를 표시하여 검정곡선을 작성한다.

7.2.4 효율

대기 중에 140 µg/m³의 농도로 NO₂ 농도가 포함되어 있을 경우 자동 분석계에 의한 전평균의 효율은 35 %이다.

8.0 결과보고

8.1 시료가스량의 계산

$$V = \frac{F_1 + F_2}{2} \times T \times 10^{-6} \quad (\text{식 7})$$

여기서, V = 채취한 대기의 부피 (m³)
 F₁ = 채취 전에 측정한 유량 (mL/min)
 F₂ = 채취 후에 측정한 유량 (mL/min)
 T = 채취시간 (min)

$$\mu\text{g NO}_2^-/\text{m}^3 = \frac{(\text{NO}_2^- \mu\text{g}/\text{mL}) \times 50}{V \times 0.35} = \frac{(\mu\text{g} \cdot \text{NO}_2^-/\text{mL}) \times 143}{V} \quad (\text{식 8})$$

여기서, 50 : 시료채취에 사용되어진 흡수액의 양 (mL)
V : 시료채취량 (m³)
0.35 : 효율
이산화질소 농도를 (ppm)으로 계산하는 경우 (25 °C, 760 mmHg)
$$\mu\text{mol/mol (NO}_2^-) = (\mu\text{g/m}^3) \times 5.32 \times 10^{-4}$$

9.0 “내용 없음”

10.0 “내용 없음”