

## 환경대기 중 질소산화물 측정방법 -

2021

### 수동saltzman법

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

## 1.0 개요

### 1.1 목적

1.1.1 이 시험방법은 환경대기 중의 질소산화물 농도를 측정하기 위한 시험방법이다.

1.1.2 NO<sub>2</sub>를 포함한 시료공기를 흡수 발색액 (나프틸에틸렌디아민·이염산염, 술파닐산 및 아세트산 혼합액)에 통과시키면 NO<sub>2</sub> 량에 비례하여 등적색의 아조 (azo) 염료가 생긴다.

이 발색된 용액의 흡광도를 측정하여 NO<sub>2</sub> 농도를 구하는 방법이다.

### 1.2 적용범위

유리솜여과기가 붙어 있는 흡수관을 사용할 때는 0.005 µmol/mol ~ 5 µmol/mol까지 NO<sub>2</sub> 농도를 측정하는데 적당하다.

### 1.3 간섭물질

1.3.1 일반적으로 대기 중에 존재하는 일산화질소, 이산화황, 황화수소, 염화수소 및 플루오로화합물의 질량농도는 이산화질소의 질량농도 측정에 어떤 영향도 미치지 않는다.

1.3.2 오존의 질량농도가 0.2 mg/m<sup>3</sup>보다 큰 경우 오존은 기기의 지시값을 증가시켜 측정을 약간 간섭한다. 이러한 간섭 효과는 면 여과기[1]를 사용하면 피할 수 있다.

[1] 면 여과기는 표백되고 무광의 끝손질하지 않은 원면으로 느슨하게 채운 안지름 15 mm와 길

**1.3.3** 과산화아크릴 질산염 (PAN, peroxyacryl nitrate)은 이산화질소와 같은 몰 농도의 약 15 % ~ 35 %의 반응을 나타낼 수 있다. 그러나 대기 중의 과산화아크릴 질산염의 질량농도는 일반적으로 너무 낮아서 어떤 유의 오차도 일으킬 수 없다. 또한 공기 시료 중에 아질산염과 질산염이 존재하는 경우 이산화질소처럼 흡수 용액으로 분홍색을 나타내어 지시값을 증가시킨다.

## 2.0 용어정의

이 측정법에서 사용되는 용어의 뜻은 다음을 따른다.

### 2.1 흡수발색액

이산화질소 ( $\text{NO}_2$ )를 채취하는 동시에 이산화질소와 반응되어 발색하는 용액

**2.2** 흡광광도에 사용되는 분석방법에 관한 공통사항은 ES 01202과 ES 01308.1c에 따른다.

## 3.0 분석기기 및 기구

### 3.1 흡수관

그림 1에 도시된 바와 같이 최대공경 60  $\mu\text{m}$ 되는 여과기가 부착된 유리제흡수관을 사용한다.

---

이 약 80 mm 이상의 봉규산 유리관이며, 먼 여과기는 흡수병으로 들어가기 전에 공기로부터 오존을 제거할 필요가 있다고 생각되는 경우에만 측정 장치의 구성 요소가 되어야 한다.

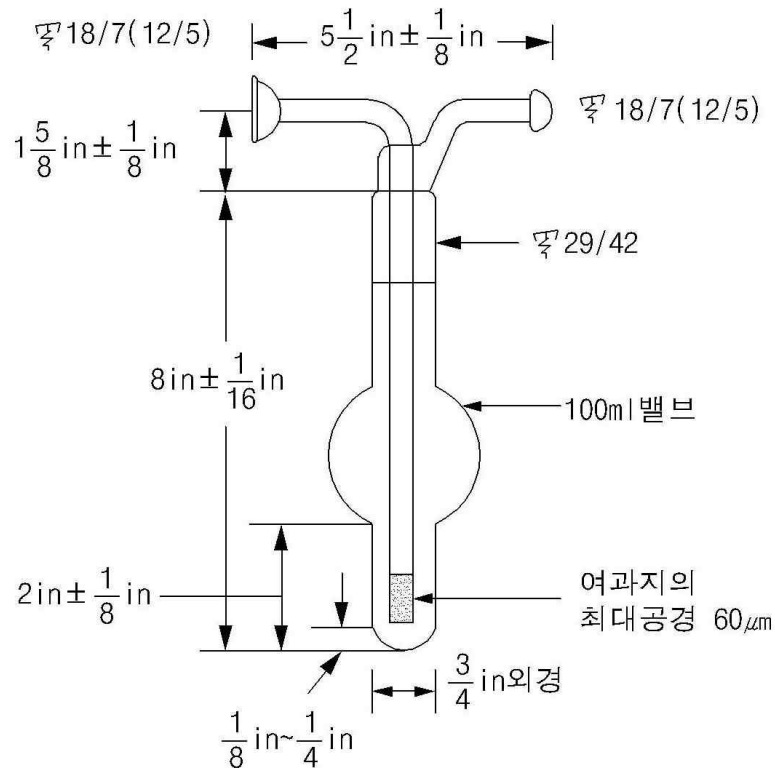


그림 1. 유리섬유여과지 흡수관

### 3.1.1 유리섬유여과기 최대공경의 측정

유리섬유여과기를 크롬산혼합액 ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$  chromic acid)으로 충분히 세척하고 정제수로 충분히 닦아낸다. 두 개의 고무 전에 한쪽에는 유리섬유여과기 입구를 꼭고 유리섬유여과기 부분이 충분히 젖을 수 있을 정도로 정제수가 들어있는 시험관에 이것을 연결한다. 고무전의 다른 한쪽에 흡입장치를 연결하고 유리섬유여과기로부터 약간 눈에 보일정도의 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 dynes/cm (73/18 °C, 72/25 °C, 71/31 °C)

P : 측정압력 (mmHg)

[주 1] 흡수관은 사용 전에 정제수로 잘 씻어 충분히 건조한다. 흡수관의 유리섬유여과기

등에 수분이 남아 있는 것은 오차의 원인이 된다.

### 3.1.2 잔류수분 (r)의 측정

알고 있는 흡광도 ( $A_1$ )의 정색액 (예를 들면 발색을 나타낸 흡수액) 10 mL를 피펫으로 흡수관에 넣는다.

흡수관을 회전하는 것처럼 움직이고 다음에 고무구의 조작을 서서히 하여 유리솜 여과지 일부분을 행군다.

여기서 내용 액의 흡광도를 측정하고  $A_2$ 와 당초 흡수관에 남아 있는 수분 (r mL)은 다음의 식으로 산출한다.

$$10A_1 = (10 + r)A_2 \quad (\text{식 } 2)$$

$$r = 10 \left( \frac{A_1}{A_2} - 1 \right) \quad (\text{식 } 3)$$

## 3.2 유량계

### 3.2.1 0.4 L/min의 유량을 정확히 측정할 수 있는 유리제 로터미터

### 3.2.2 로터미터 검정용의 습식가스미터

### 3.2.3 펌프

채취기와 흡입펌프사이에 적당한 트랩과 니들밸브를 사용한다.

흡수액에서 생기는 아세트산 증기를 방지하기 위하여 트랩에 소다회를 넣는다.

또 니들밸브 대신 오리피스를 사용하여도 좋다.

## 3.3 분광광도계

550 nm에서 흡광도를 측정하는 것이 적당하다.

## 4.0 시약 및 표준용액

## 4.1 시약

모든 시약은 특급품을 사용한다.

**[주 2]** 시약제조에 사용하는 물은  $\text{NO}_2^-$ 를 포함하고 있어서는 안 된다. 정제수를 유리제 증류기에 넣어 과망간산포타슘 ( $\text{KMnO}_4$ , potassium permanganate, 분자량: 158.03, 특급) 및 수산화소듐 ( $\text{NaOH}$ , sodium hydroxide, 분자량: 40, 98 %)의 결정을 가해서 재증류한 물을 사용한다.<sup>[2]</sup> 시약류는 갈색 병에 넣어 밀봉하고 냉장고에 보관하면 수개월도 안전하다. 흡수액은 실온으로 해서 사용한다.

**4.1.1 N-(1-나프틸)에틸렌다이아민·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, 0.1 %)**

시약 0.1 g을 100 mL의 정제수에 용해한다.

### 4.1.2 흡수액

무수 설퍼닐산 ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$ , sulfanilic acid, 분자량: 173.19, 특급) 5 g을 아세트산 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , acetic acid, 분자량: 60.05, 99.7 %) 140 mL를 함유한 약 900 mL의 정제수에 용해한다. 필요한 만큼 반응시키고 서서히 가열하여 용해한다.

용액을 냉각해서 여기에 N-(1-나프틸)에틸렌다이아민·이염산염 0.1 % 용액을 20 mL 가하고 정제수를 채워서 1 L로 한다. 제조해서 사용할 때 장기간 공기에 접촉하는 일을 피하도록 한다.

## 4.2 표준용액

### 4.2.1 $\text{NaNO}_2$ 표준원액

특급시약으로 입자상의 아질산나트륨 ( $\text{NaNO}_2$ , sodium nitrite, 분자량: 69.0, 특급) 2.03 g를 정제수에 용해시켜 1 L로 한다. 이것은 90 일간 안정하다.

### 4.2.2 $\text{NaNO}_2$ 표준용액 (0.0203 g/L)

**[2]** 수산화바륨 ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , barium hydroxide, 분자량: 171.38, 특급) 결정을 대신 사용할 수 있다.

NaNO<sub>2</sub> 표준원액을 100 배로 희석해서 0.0203 g/L의 표준용액을 만든다. (사용 시에 제조)  
 NaNO<sub>2</sub> 표준용액 1 mL = 10 µg · NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (25 °C, 760 mmHg)

## 5.0 시료채취 및 관리

### 5.1 시료채취

5.1.1 유리숨여과지가 붙은 흡수관, 로터미터 펌프로 채취 장치를 조립한다.

5.1.2 흡수관의 앞부분의 유리연결은 잘라 맞추어서 사용한다. 흡수액 10 mL를 정확히 취해서 흡수관에 넣고 0.4 L/min (또는 그 이하)로 시료가스를 통과한다. 충분히 발색할 때까지 약 10 분 ~ 30 분 간 흡입한다. 흡입공기량을 기록한다.  
 또, 공기의 온도나 압력 (25 °C, 760 mmHg)이 특별히 달라질 때는 그 값을 기록한다.

### 5.2 분석용 시료용액의 조제

5.2.1 시료가스를 통과시키면 흡수액은 NO<sub>2</sub>에 따라 등적색을 나타낸다. 나타난 색은 상온에서 15 분 이내에 완료 된다. 약 20 분 ~ 30 분 간 방치 후에 분석용 시료용액으로 한다. 시료용액의 용량변화는 아주 적기 때문에 보통 보정은 생략한다.

## 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 실시하여

야 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.

$$\text{정밀도 (\%)} = RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (\text{식 4})$$

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.

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{X_m}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 5})$$

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 이

상일 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.

$$B(\%) = \frac{(X_1 - X_2)}{X_m} \times 100 \quad (\text{식 6})$$

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 7.2.1 의 절차에 따라 작성한다. 검정곡선 작성용 표준 용액을 정량범위 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, 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성 하도록 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.

$$RF (\text{감응계수}) = \frac{R}{C} \quad (\text{식 7})$$

**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 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 방법검출 한계이하이어야 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

#### 7.1.1 “내용 없음”

### 7.2 측정방법

시료용액을 뚜껑이 있는 셀에 옮겨 550 nm에서 흡광도를 측정하고 대조액으로 흡수액을 사용한다.

병이 밀폐된 경우 흡광도의 감소는 1 일간 3 % ~ 4 %로 보존할 수 있다.

**[주 3]** 그러나 채취할 때 강한 산화성 또는 환원성의 가스가 NO<sub>2</sub>의 농도를 상당히 상회할 경우 생긴 만큼 빠르게 흡광도를 측정하지 않으면 안 된다.

#### 7.2.1 검정곡선의 작성

25 mL에 눈금플라스크를 나열하고 여기에 NaNO<sub>2</sub> 표준액을 0.2 mL, 0.4 mL, 0.6 mL, 0.8 mL, 1 mL의 순서로 취해서 흡수액을 가해서 표선까지 채워서 희석한다. 혼합해서 완전히 발색시킨 뒤 15 분간 방치하여 흡광도를 측정한다.

NaNO<sub>2</sub> 표준용액 1 mL를 25 mL로 희석한 곳의 흡광도는 흡수액 10 mL에 NO<sub>2</sub> 4 µL을

흡수한 것에 상당한다.

## 8.0 결과보고

8.1 기체의 용적계산은 편의상 760 mmHg, 25 °C를 표준으로 한다. 따라서 기체 1 mol은 24.47 L이다.

8.2 시료가스의 흡입량은 L로 표시하고 채취한 NO<sub>2</sub>는 µL로 표시한다.

8.3 살츠만의 시험결과에 의하면 NaNO<sub>2</sub>의 0.72 mol이 NO<sub>2</sub> 1 mol과 같은 발색을 한다. 따라서 NaNO<sub>2</sub> 2.03 µg는 NO<sub>2</sub> 1 µL에 상당한다.

8.4 희석 농도별 표준용액의 mL 수와 흡광도와 관계로 해서 검정곡선을 얻는다.

8.5 흡광도 = 1에 해당되는 표준용액의 mL 수를 구하고 여기에 4를 곱한 것을 검량계 수 M으로 한다.

M은 흡수액 10 mL가 흡광도 = 1을 나타내는데 필요로 하는 NO<sub>2</sub>의 µL수이다. 2 cm셀에 대하여 M = 3.65이다.

$$\text{구하는 NO}_2 \text{ 농도 } (\mu\text{mol/mol}) = \text{흡광도} \times \frac{M}{V} \quad (\text{식 8})$$

여기서, V: 흡입시료가스량 (L)

## 9.0 참고자료

9.1 KS I ISO 6768(2019 확인) 대기 - 이산화질소의 질량 농도 측정 방법(변형 GroessSaltzman법), 한국표준협회, (2014)

9.2 ASTM D 1607:91, "Standard Test Method for Nitrogen Dioxide Content of the Atmosphere (Griess-Saltzman Reaction)", ASTM International, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, (2005).

10.0 “내용 없음”