

환경대기 중 오존 - 자동측정법 -

2025

화학발광법

(Method for the Determination of Ozone in Ambient Air -
Chemiluminescent Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 환경대기 중의 오존 농도를 측정하기 위한 것으로서, 화학발광법에 관한 것이다.

1.2 적용범위

본 시험방법은 환경대기 중의 오존 농도를 측정하기 위한 것으로서, 환경대기 중 오존 농도 $0.001 \mu\text{mol/mol} \sim 0.500 \mu\text{mol/mol}$ 의 범위에서 적용한다.

(경고) 오존은 독성가스이므로 시험실내의 오존 농도는 최소 $0.1 \mu\text{mol/mol}$ 이하로 유지하여야 한다. 교정 과정에서 발생하는 과잉의 배출 오존은 활성탄 스크리버를 이용하여 없애거나 배기구를 통하여 외부로 배출하여야 한다.

1.3 간섭물질

약 80 % 상대 습도, 22 °C에서의 오존은 화학 발광과정에서 건조한 공기 중의 오존보다 약 10 % 높게 측정되지만, 시판 분석기에서는 차이가 없는 것으로 보고되고 있다. 이는 시판 분석기에 보상 장치가 추가되어 있는 것을 의미하기 때문에 이 장치의 관리가 중요하다. 제거되지 않는 미립자 물질은 시료채취용 배관에 축적되어 무시할 수 없을 정도로 오존을 파괴시키며, 광학 유리에 흡착되어 방출광을 감소시킨다. 시료 공기 중의 질소산화물이 오존과 반응하여 간섭 현상을 일으키므로 시료채취용 배관에 시료 공기가 남아 있는 시간을 최소화해야 한다.

2.0 용어정의

2.1 교정용 표준기

환경대기 중 오존 측정기의 비교 교정이 가능한 장비로서, 오존 농도를 정확히 측정하거나, 정확한 농도의 제로가스 (zero gas) 및 스패가스 (span gas)를 발생 또는 측정할 수 있는 장치.

2.2 운반용 표준기

환경대기 중 오존 측정기를 교정할 수 있도록 운반이 가능한 장비.

3.0 측정기기 및 기구

환경대기 중 오존을 연속으로 측정하기 위한 자동측정기는 시료채취부, 측정부 및 데이터 처리부로 구성되어 있다.

3.1 측정부

3.1.1 측정 원리

이 방법은 화학발광법에 의해 환경대기 중에 포함되어 있는 오존농도를 연속적으로 측정하는 방법이다. 시료 대기 중에 오존과 에틸렌 (ethylene)가스가 반응할 때 400 nm의 가시광선 영역에서 빛을 발생시킨다. 이 빛의 세기가 오존 농도와 비례하기 때문에 발광도를 측정하여 오존농도를 산정한다.

3.1.2 장치 구성

측정기는 시료채취부, 대기 시료 흡입펌프, 검출부, 유량제어부, 배출가스부 등으로 구성되어

있으며 각 구성요소는 3.1.2.2의 성능을 만족시켜야 한다.

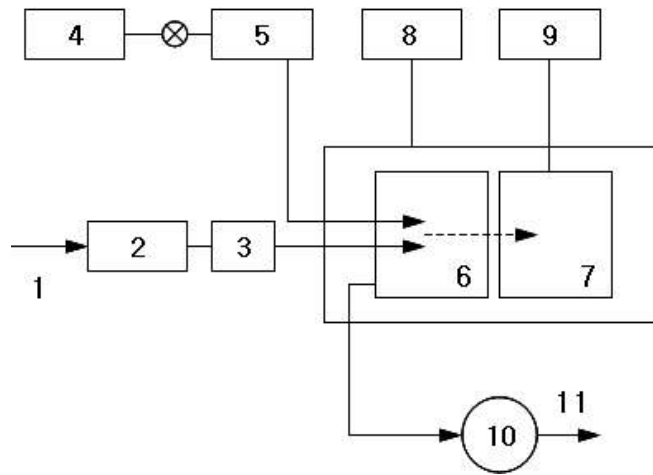


그림 1. 전형적인 오존 측정용 화학발광분석기의 계통도; 1 대기 시료 입구, 2 입자 여지, 3 온도/압력계, 4 에틸렌 가스, 5 유량조절기, 6 반응셀, 7 검출기, 8 검출기, 9 신호처리장치/컴퓨터, 10 흡입 펌프, 11 배기 출구.

3.1.2.1 시료채취부

대기 시료채취부는 시료채취관을 접속시키는 부분으로 내경 6 mm ~ 8 mm의 채취관을 연결시킨다. 여지는 대기 시료 중에 포함되어 있는 먼지를 제거하고 유로의 막힘을 방지하기 위해 사용하며 테플론을 사용하여 오존이 흡착되는 것을 방지하여 측정오차의 발생을 줄여야 한다. 유량계는 설정유량의 1 배 ~ 2 배의 최대눈금을 나타내는 것으로 한다.

3.1.2.2 대기 시료 흡입펌프

대기 시료 흡입펌프는 대기 시료를 가스흡입부에 주입시키기 위한 것으로 여지의 먼지에 의해 흡입저항이 증가되어도 항상 일정 유량으로 흡입시킬 수 있는 펌프를 사용한다.

3.1.2.3 검출부

반응조, 광측정부, 증폭기 등으로 구성되며, 대기 시료 중 오존과 에틸렌 (ethylene)을 반응조에서 접촉시켜 오존과 에틸렌의 반응에 의해 발생하는 화학발광량을 광측정부에 전기신호로 변화시켜 측정하게 된다.

3.1.2.4 유량제어부

유량제어부는 측정기에 필요한 대기 시료를 연속적으로 일정유량으로 공급하기 위하여 유량계, 유량조절기, 대기 시료 흡입펌프 등으로 되어 있다.

(1) 에틸렌 유량제어기

에틸렌 (ethylene) 유량제어기는 에틸렌을 일정 유량으로 제어하기 위하여 유량조절기 및 유량의 감시를 위한 유량계로 구성

(2) 에틸렌 차단기

에틸렌 차단기는 측정기에 공급전원이 단전되었을 때 및 비측정시 에틸렌의 도입유로를 차단하는 것으로 전자밸브를 사용한다.

[주 1] 사용하는 에틸렌 가스의 최소 순도는 99.5 % 이상으로 하고, 남은 에틸렌 가스는 옥외로 방출하거나 가연성 가스 안전 조치 방법에 따라 처리한다.

(3) 에틸렌 흡입구

에틸렌 흡입구는 외경 3 mm ~ 6 mm의 금속관으로 연결되고, 가스압력 10 kg/cm²에서 새지 않도록 연결되어 있어야 한다.

(4) 배출가스부

배출가스구는 6 mm ~ 8 mm의 염화바이닐관으로 연결되어야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시료 배관

시료 배관은 유리 또는 탄화불소 중합체와 같은 오존에 대한 불활성 물질로 만든 것으로 체류 시간을 최소로 유지할 수 있을 만큼 짧아야 한다. 최대 5 초까지의 체류시간이 허용된다.

[주 2] 시료 공기 중에 존재하는 주위의 산화질소는 시료채취용 배관 내의 체류 시간 동안 다소 오존과 반응할 수 있다. 그러나 체류 시간이 0.5 초 미만일 경우 오존 농도의 감소는 산화질소 농도의 1 % 미만이다. 그러므로 시료채취용 배관 안의 체류 시간이

가능한 한 짧아지도록 시료채취용 배관의 길이와 유량을 선택할 것을 권장한다.

4.2 입자 여지

입자 여지는 5 μm 이상의 입자를 제거할 수 있는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)과 같이 오존에 대해서 불활성 재료를 사용하여야 하며, 전체 시스템을 깨끗이 유지하기 위해 시료채취 입구에 설치할 것을 권장한다. 흡입 입자 여지 앞에 하나의 시료배관 또는 분기관이 있는 경우 이것을 깨끗하게 해야 하며, 배관 안쪽의 응축을 막기 위해, 예를 들어 배관을 적당히 가열하는 등, 적당한 예방조치를 취해야 한다. 입자 여지와 그 지지대도 PTFE와 같이 오존에 대해서 불활성 재료를 사용하여야 한다. 입자 여지의 교환은 시료채취 현장의 대기 입자 농도 수준에 따라 달라지므로 정기적으로 교체되어야 한다. 특히, 여지 교체는 14 일을 초과해서는 안 된다.

4.3 바탕가스

원칙적으로 바탕가스는 질소를 바탕으로 한 산소 20.5 % ~ 20.9 %, 오존 함유량이 1 ppb 이하의 고순도 공기를 사용한다. 또한 제로가스 (zero gas)는 자외선 측정의 영향을 일으킬 수 있는 질소 및 황산화물, 탄화수소 및 기타의 간섭 물질도 없어야 한다.

4.4 교정용 표준기

오존 측정기의 교정은 농도를 정확히 알고 있는 교정용 제로가스 (zero gas)와 여러 고농도 수준의 교정 가스가 필요하다. 오존 측정기는 다음과 같은 조건을 갖춘 교정용 표준기를 이용하여 교정한다.

4.4.1 제로 및 여러 고농도 수준의 교정용 오존 가스 발생 장치 또는 오존 측정 표준기로서 한국표준과학연구원의 표준광도계 (standard reference photometer)에 소급성이 유지되어야 한다. 이 표준광도계는 자외선광도법을 원리로 하며 국제도량형국 (BIPM)의 표준광도계와 주기적으로 비교 검사가 수행된 장비이어야 한다.

[주 3] 표준기나 측정기는 교정 시험실에서 교정을 실시하며, 운반이 불가능한 경우, 운반이 가능한 표준기를 이용하여 측정 현장에서 교정한다.

4.4.2 원칙적으로 제로가스 (zero gas)는 질소를 바탕으로 한 산소 20.5 % ~ 20.9 %,

오존 함유량이 1 nmol/mol 이하의 고순도 공기를 사용한다. 또한 제로가스 (zero gas)는 자외선 측정의 영향을 일으킬 수 있는 질소 및 황 산화물, 탄화수소 및 기타의 간섭 물질도 없어야 한다.

4.4.3 오존 교정 가스는 고순도 공기 (제로가스 (zero gas)와 동일성분)를 이용하여 최대 측정 눈금 90 % 수준의 오존을 안정적으로 발생시킬 수 있어야 한다.

5.0 시료채취 및 관리

시료를 측정기에 연속적으로 도입하기 위하여 시료채취 장치를 사용한다. 시료채취장치는 가스채취기구, 가스 흡입펌프, 제습기, 트랩, 데시케이터, 제진기, 압력계, 압력조절기, 유량계, 유량조절기, 각종 배관·계통변환기 등을 대기 시료의 종류와 상태에 따라 적절히 조합 연결하여 사용하며 일반적인 시료채취방법은 ES 01115를 따른다.

채취장치는 측정을 방해하는 각종 고형 부유물이나 액적 등이 충분히 제거되어, 측정기에 정해진 성능을 유지할 수 있도록 만들어져야 한다. 시료채취용 기구의 재질은 유리, 석영, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)를 사용한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 정도관리/보증

4.4에 기술된 수준의 교정용 표준기를 이용하여 가장 통상적으로 측정하는 수준의 오존 농도를 발생시켜서 연속 측정기에 주입하고 측정값과 반복도를 구한다. 측정 농도를 확인하고, 이 측정값과 표준기의 인증값의 차이가 관리 한계를 벗어나면, 재교정 과정을 거친다.

6.2 정도관리 주기의 설정

6.1의 측정 결과가 관리 한계를 몇 배 초과하였는지를 계산하고, 반복성을 비교하여 다음의 교정 주기를 결정하거나 측정기를 폐기한다.

6.3 간섭현상의 확인과 보정

측정 원리에 따라서, 오존은 질소산화물 및 황산화물, 휘발성 유기 화합물 수분 등이 간섭 현상을 일으킬 수 있다. 이와 같은 성분들의 간섭 현상은 간섭 물질의 가스를 주입하여 측정하고 확인한다. 이러한 간섭 현상이 확인된 경우, 측정값을 보정할 수 있는 절차를 마련한다.

6.4 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정값으로 산출된 결과와 측정 시 얻어진 원자료 (raw data)는 정도 관리철에 함께 3 년 간 보관하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 측정기의 설치

측정기의 설치장소는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

7.1.1 진동이 작은 곳

7.1.2 부식기체나 먼지가 없는 곳

7.1.3 습도가 높지 않고 온도변화가 작은 곳

7.1.4 전원의 전압 및 주파수의 변동이 작은 곳

7.2 교정 절차

측정의 교정은 예열이 끝나면 다음 요령에 의해 실시한다.

7.2.1 제로가스 (zero gas)를 설정 유량 또는 압력으로 도입해서 지시 안정 후 제로 조정을 한다.

7.2.2 스펠가스 (span gas)를 설정 유량 또는 압력으로 도입해서 지시 안정 후 스펠 조정을 한다. 여러 수준의 교정용 스펠가스 (span gas)를 사용하는 경우, 다점 교정 자료를 이용하여 회귀식을 구하여 검정곡선으로 사용한다.

7.2.3 두 점 교정을 하는 경우, 필요에 따라 **7.2.1** 및 **7.2.2**의 조정을 반복하여 제로 및 스펠의 값을 맞춘다.

7.2.4 분석 장비의 주요부품 교체, 수리 분석자의 변경, 장비 이동 등에는 수시로 한다.

7.3 측정 절차

7.3.1 장치의 각 부분을 점검하고 특히 가스가 새지 않는가를 확인한 다음 정해진 순서에 따라 전원을 넣고 측정기가 안정할 때까지 필요한 조정을 행한다.

7.3.2 측정기가 안정되면 제로가스 (zero gas)와 스펠가스 (span gas)를 사용하여 최저 눈금값과 최고 눈금값의 교정을 행한다.

7.3.3 대기 시료를 도입하여 연속적으로 지시 또는 기록되도록 한다.

7.4 보수 점검 절차

필요에 따라 다음 각항의 보수 점검을 한다.

7.4.1 여지의 교환

7.4.2 대기 시료 유량 또는 압력의 설정

7.4.3 기록지 교환

7.4.4 기록잉크의 보급

정해진 시기에 점검을 하여 시료채취 장치를 청소하고 필요하면 부품을 교환한다.
특히 교정용 가스를 사용하여 측정 전에 반드시 교정을 한다.

8.0 결과보고

측정 결과는 적절한 기록 매체 (컴퓨터 등)에 기록하여 보관한다.

8.1 측정량은 환경대기 정상상태 (20 °C, 760 mmHg)로 환산된 대기 시료 중의 측정 성분가스 농도이며, 측정 단위는 국제단위계인 $\mu\text{mol/mol}$ (또는 ppm)을 사용한다.

8.2 오존 농도 측정 결과는 소수점 넷째 자리까지 구하고, 결과는 셋째 자리까지 표시한다.

9.0 참고자료

9.1 ISO 10313 Ambient Air - Determination of the Mass Concentration of Ozone - Chemiluminescence Method First Edition (1993)

9.2 ASTM D5110 Standard Practice for Calibration of Ozone Monitors and Certification of Ozone Transfer Standards Using Ultraviolet Photometry (2017)

10.0 부록 "내용 없음"