

환경대기 중 옥시던트 -

자외선가시선분광법 -

2025

중성아이오딘화포타슘법
(Determination of Oxidants -

Neutral Buffered Potassium Iodide Method)

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험방법은 환경대기 중의 옥시던트 (오존으로서) 농도를 측정하기 위한 시험 방법이다.

1.1.2 이 방법은 대기 중에 존재하는 오존과 다른 옥시던트 (이산화질소 (NO_2), 염소 (HCl), PAN (peroxy acetyl nitrate) 및 과산화수소 (H_2O_2))를 포함하는 저농도의 전체 옥시던트를 측정하는데 사용된다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 방법은 오존으로써 $0.01 \mu\text{mol/mol} \sim 10 \mu\text{mol/mol}$ 범위에 있는 전체 옥시던트를 측정하는데 사용되며 산화성물질이나 환원성물질이 결과에 영향을 미치므로 오존만을 측정하는 방법은 아니다.

1.2.2 이 방법은 시료를 채취한 후 1 시간 이내에 분석할 수 있을 때 사용할 수 있으며 한 시간 내에 측정할 수 없을 때는 알칼리성 아이오딘화포타슘법을 사용하여야 한다.

1.2.3 옥시던트는 화학적으로 정해진 물질이 아니므로 이 방법이나 다른 방법 (알칼리성 아이오딘화포타슘법)으로 분석한 결과가 꼭 같지는 않다.

만일 다른 방법에 의해서 분석한 결과를 비교해 볼 필요가 있을 때는 같은 시료를 사용하여 동시에 비교 분석하여야 한다.

1.2.4 흡수액 10 mL 사용할 때 오존 2 µg과 20 µg (1 µL과 10 µL) 사이의 농도는 1 cm 셀을 사용할 때 흡광도 0.1과 1에 해당된다.

오존 20 µmol/mol 까지 함유한 대기시료는 흡광도와 시료농도 사이에 직선관계가 있다.

1.2.5 이 방법은 대기 중에 존재하는 오존과 다른 옥시던트가 pH 6.8의 아이오딘화포타슘 용액에 흡수되면 옥시던트 농도에 해당하는 아이오딘이 유리되며 이 유리된 아이오딘을 파장 352 nm에서 흡광도를 측정하여 정량한다.

아이오딘이 유리되는 반응식은 다음과 같다.



1.2.6 오존을 포함한 많은 산화성물질 즉 이산화질소, 염소, 과산화산류, 과산화수소 및 PAN (peroxy acetyl nitrate)은 모두 옥시던트이며 이들은 이 방법에서 아이오딘을 유리시킨다.

1.2.7 이산화질소는 오존의 당량, 물 농도에 대하여 약 10 %의 영향을 미친다고 알려져 있다. 이산화질소의 반응은 용액 중에서 아질산이온의 생성결과 일어나며, 이산화질소가 전체 옥시던트에 미치는 영향은 이산화질소의 동시분석으로 예측할 수 있다.

1.2.8 PAN은 오존의 당량, 물, 농도의 약 50 %의 영향을 미친다.

1.3 간섭물질

1.3.1 산화성 가스로는 이산화황 (SO₂) 및 황화수소 (H₂S)가 있으며 이들은 부(minus)의 영향을 미친다.

1.3.2 이산화황에 대한 방해는 심하나 옥시던트 농도의 100 배까지의 농도를 갖는 이산화황은 임핀지의 위쪽 시료 채취 관에 크로뮴산 종이 흡수제 (chromic acid paper absorber)를 설치함으로써 제거할 수 있다.

1.3.3 환원성 먼지 등 또한 이 방법에서 영향을 미친다.

2.0 용어정의

이 측정방법에서 사용되는 용어의 뜻은 다음과 같다.

2.1 옥시던트

전 옥시던트, 광화학 옥시던트, 오존 등의 산화성물질의 총칭

2.1.1 전 옥시던트

중성아이오딘화포타슘용액에 의해 아이오딘을 유리시키는 물질의 총칭

2.1.2 광학 옥시던트

전 옥시던트에서 이산화질소를 제외한 물질

3.0 분석기기 및 기구

3.1 장 치

3.1.1 분광광도계

3.2 시료채취장치

시료채취장치의 구성에 대한 보기는 그림 1과 같다.

3.2.1 흡수병

5 mL마다 눈금이 새겨져 있는 유리제 소형 임핀저 (midget impinger) 그림 2가 널리 사용된다. 임핀저는 매 사용할 때마다 중크로뮴산-황산 세척액으로 깨끗이 씻고 수돗물 및 초순수로 세척한 후 깨끗이 보관하여 사용한다.

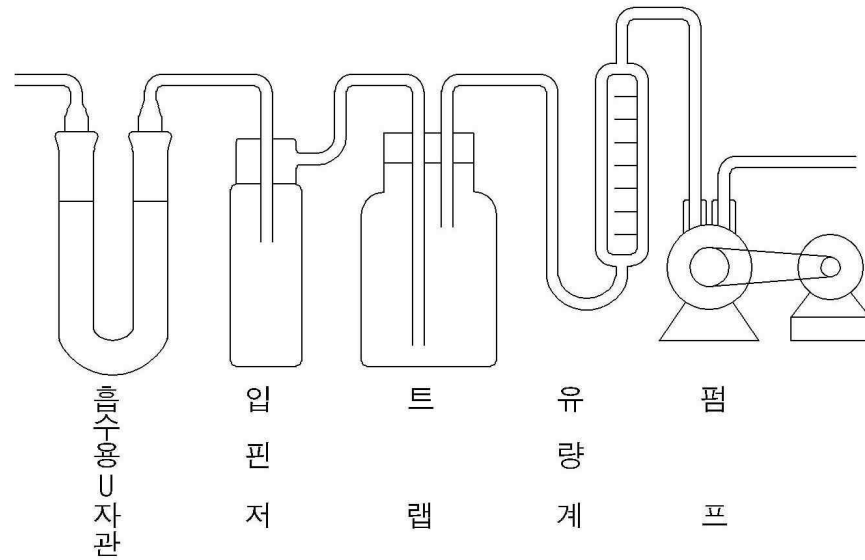


그림 1. 시료채취장치의 보기

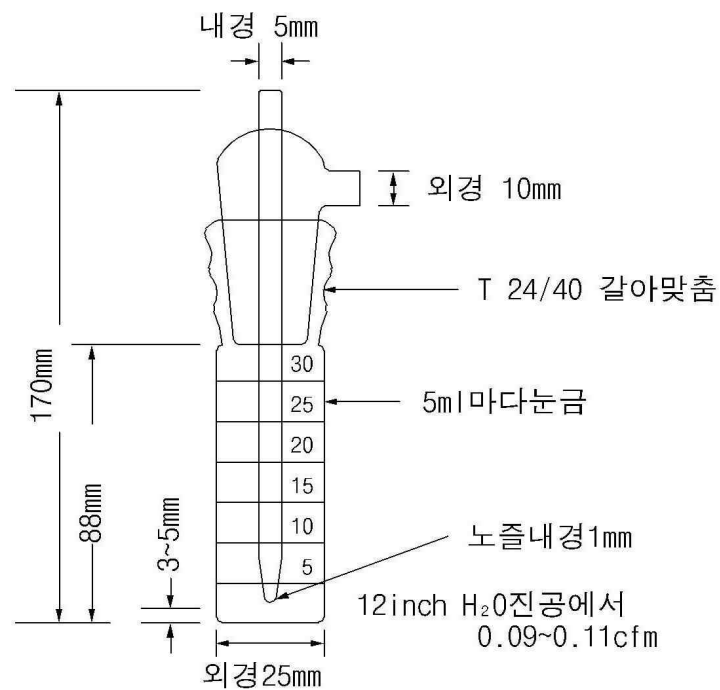


그림 2. 소형 임핀저

3.2.2 유량계

0.5 L/min ~ 3 L/min의 가스 유량을 2 % 정확도로 측정할 수 있는 면적유량계 (로터 미터)를 사용한다.

3.2.3 흡입펌프

시료공기를 흡입할 수 있는 펌프로써 유량계와 펌프를 보호하기 위하여 임핀저 다음에 트랩과 필터를 설치하는 것이 좋다.

3.2.4 흡수용 U 자관

U 자형의 흡수관에 유리마개가 있는 70 mL ~ 140 mL용량의 유리용기를 이산화황 제거용으로 사용하며 삼산화 크로뮴지를 충전시킨다.

3.2.5 시료채취용관

시료채취용 관류는 테플론, 유리, 스테인리스강재를 사용하고 오존을 파괴시키는 PVC나 고무관을 사용해서는 안 된다.

4.0 시약 및 표준용액

측정에 사용되는 모든 시약은 분석용 특급 시약을 사용하여야 한다.

4.1 시약

4.1.1 초순수

모든 시약 제조 시에는 초순수를 사용하여야 한다.

초순수를 과망간산포타슘 (KMnO_4 , potassium permanganate, 분자량: 158.03, 특급)과 수산화바륨 (Ba(OH)_2 , barium hydroxide, 분자량: 171.38, 특급)의 결정을 유리 증류 플라스크에 넣고 재증류하여 사용한다.

4.1.2 흡수액

인산이수소포타슘 (KH_2PO_4 , potassium dihydrogen phosphate, 분자량: 136.09, 96 %) 13.61 g, 인산일수소소듐 (Na_2HPO_4 , sodium phosphate, 분자량: 141.96, 특급) 14.2 g ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 를 사용할 때는 35.82 g) 및 아이오딘화포타슘(KI, potassium iodide, 분자량: 164.9, 99 %) 10 g를 순서대로 초순수에 녹이고 초순수를 가하여 1 L로 만든다. 이 용액은 사용하기 전에 적어도 하루 동안 실온에 방치하여 두어야 한다.

4.1.3 pH를 측정하고 수산화소듐용액(NaOH , sodium hydroxide, 분자량: 40, 특급) (1 %) 과 인산이수소포타슘 (1 %)으로 pH를 (6.8 ± 0.2)가 되도록 조절한다.

[주 1] 이 흡수액은 갈색 유리병에 넣고 냉장고에 보관하면 수 주 동안 보관할 수 있으나 실온에서는 오래 보관하지 못하며 햇빛을 쬌어서는 안 된다.

4.2 표준용액

4.2.1 아이오딘 표준용액

4.2.2 아이오딘화포타슘 (KI, potassium iodide, 분자량: 164.9, 99 %) 10 g와 아이오딘(I_2 , iodine, 분자량: 253.86, 특급) 3.173 g를 차례로 초순수에 녹이고 초순수를 가하여 전체를 500 mL가 되게 한다.

4.2.3 이 용액은 0.05 N 농도의 아이오딘 용액이며 상온에서 적어도 1 일 방치한 후 사용한다. 아이오딘의 무게를 정확히 달면 이 표준용액의 표정은 필요 없으나 표정을 하고자 할 때는 녹말용액을 지시약으로 하여 티오황산소듐 표준액 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, sodium thiosulfate solutions, 분자량: 158, 0.6 % ~ 22.9 %)으로 표정한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 삼산화크로뮴 (CrO_3)지를 채운 U 자관 트랩, 필터, 유량계, 바늘밸브 및 펌프를 그림 1과 같이 연결한다. 아래 임핀저 앞부분은 갈아 맞춘 유리를 사용한다.

흡수액 10 mL를 임핀저에 취해 넣고 시료공기를 0.5 L/min ~ 3 L/min 속도로 30 분 간

흡입한다. 시료채취 유속과 시간은 흡수액에 옥시던트를 충분한 농도로 흡수시킬 수 있도록 조절한다.

[주 2] 흡수액은 태양광선에 노출시켜서는 안 된다.

대기 중에 오존이 0.01 $\mu\text{mol/mol}$ 농도로 포함되어 있으면 3 L/min으로 30 분간 흡수시키면 오존 약 1 μg 를 얻을 수 있다. 채취 시 시료의 전체 부피는 20 $^{\circ}\text{C}$, 760 mmHg의 실측상태로 보정하여야 한다.

[주 3] $\mu\text{mol/mol}$ 농도로 오존을 함유하고 있는 공기를 두 개가 직렬로 연결되어 있는 임핀저로 통과시키면 극히 소량의 아이오딘이 두 번째 임핀저의 흡수액에서 발생한다. 효율이 좋은 유리기포 발생기 (flitted glass bubbler)의 사용은 낮은 옥시던트 값을 나타낸다. 그러므로 오존이나 다른 옥시던트를 측정하기 위한 시료채취 경우는 잘 사용하지 않는다.

5.2 이산화황의 제거

이산화황에 의한 방해는 임핀저 앞쪽에 이산화황 흡수 U자관을 설치함으로써 옥시던트 100 배까지의 농도에서 제거할 수 있다.

옥시던트의 손실 없이 이산화황을 제거할 수 있는 이산화황 흡수제는 삼산화크로뮴과 황산으로 함침시킨 유리섬유제 여지이다.

[주 4] 삼산화크로뮴 (CrO_3 , chromium trioxide, 분자량: 99.99) 1.25 g와 진한 황산 (H_2SO_4 , sulfuric acid, 분자량: 98, 특급) 0.35 mL를 함유하는 수용액 7.5 mL를 유리솜여지 193 cm^2 위에 방울방울 가하여 용액을 여지 위에 균일하게 분산시킨다. 80 $^{\circ}\text{C}$ ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간동안 건조시킨 후 6.4 mm \times 12.7 mm의 조각으로 자른 다음 V자 모양으로 접어 U자관에 충전한다.

U자관에 0.2 $\mu\text{mol/mol}$ 오존을 1 시간동안, 그리고 건조공기를 하루 동안 통과시킨다.

흡수제는 1 개월 동안 보관할 수 있으나 사용하면 곧 열화된다.

시료채취 시 습한 공기에 의해 젖게 되면 다시 사용하기 전에 건조공기로 건조하여야 한다.

5.3 시료채취법의 일반사항은 ES 01115에 따른다.

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 배 ~ 2 배 농도가 되도록 제조한 다음 7.0 분석절차에 따라 4 회 이상 측정한 평균값과 상대표준편차 (%RSD)를 구하여 산출한다.

$$\text{정밀도 (\%)} = RSD = \frac{S}{X_m} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

여기서, s : 표준편차
 X_m : 평균 측정값

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

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

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 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선은 7.2.4의 절차에 따라 작성한다. 검정곡선 작성용 표준 용액을 정량범위 내 3 개 ~ 5 개 농도로 제조하여 분석한다. 얻어진 검정곡선의 결정계수 (r^2)가 0.995 이상, 또는 감응인자 (RF, response factor)의 상대표준편차가 10 % 이내 이어야 하며, 결정계수나 감응인자의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

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

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

6.3.3 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.

6.3.4 검증은 방법검출한계의 5 배 ~ 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 표준용액은 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.4 방법바탕시료

바탕시료 분석은 흡수액을 7.0 분석절차에 따라 측정하며 바탕시료의 측정값은 방법검출 한계 이하여야 한다. 바탕시료의 측정은 시료군당 (20 개 이내) 1 회 이상 실시한다.

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. 정도관리 결과와 원자료 (raw data)는 정도관리철에 함께 3 년 간 보관하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

필요한 시간동안 시료를 채취한 후 용액이 많이 증발하였으면 초순수를 보충하여 액량을 10 mL로 한다.

7.2 측정방법

7.2.1 시험액을 셀에 취하고 30 분 ~ 60 분 이내에 파장 352 nm에서 초순수를 대조액으로 하여 흡광도를 측정한다.

7.2.2 오존은 빠른 반응과 느린 반응에 의해 아이오딘을 생성시킨다는 것이 알려졌다. 이러한 산화제의 존재와 환원제에 의한 점차적인 퇴색은 측정의 정확도에 영향을 미치므로 일정기간 동안에는 2회 ~ 3 회 흡광도를 측정한다.

7.2.3 시료공기를 통과시키지 않는 흡수액의 흡광도를 측정하여 바탕시험용 흡광도로 한다.

7.2.4 검정곡선 작성

7.2.4.1 0.05 N 농도의 아이오딘 용액 5 mL를 정확히 취하여 100 mL 눈금플라스크에 넣고 흡수액으로 표선까지 채워 0.0025 N 농도의 아이오딘 용액을 만든다.

7.2.4.2 0.0025 N 농도의 아이오딘 용액 0 mL ~ 1 mL를 단계적으로 (0.2 mL, 0.4 mL, 0.6 mL, 0.8 mL) 4 개의 25 mL 눈금플라스크에 정확히 취하고 흡수액으로 표선까지 채운다. 잘 섞은 후 즉시 셀에 취하고 파장 352 nm에서 흡광도를 측정한다.

7.2.4.3 이 용액은 0.1 ~ 2.0 사이의 흡광도를 나타내며 아이오딘 용액의 노말농도와 흡광도의 관계를 그래프 상에 그리면 직선을 나타낸다.

8.0 결과보고

8.1 표준용액의 흡광도에서 바탕시험의 흡광도를 뺀다.

표준용액의 노말농도 (normality)에 대한 보정 흡광도를 그래프 상에 그리고 흡광도가 정확히 1에 해당하는 노말농도를 구한다. 흡광도 1을 만들기 위한 흡수액 10 mL에 요구되는 오존의 μL 수 (20 °C, 760 mmHg 상태에서)로 표시되는 M값을 얻기 위하여 이 노말농도에 1.224×10^5 를 곱한다.

8.2 1 cm셀을 사용하면 M은 대략 9.6이 되며, 시료대기의 옥시던트 농도는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$C = A \times \frac{M}{V} \quad (\text{식 5})$$

여기서, C : 오존 (O_3)으로 나타낸 옥시던트의 농도 ($\mu\text{mol/mol}$)

A : 보정흡광도

V : 흡수액 100 mL에 흡수시킨 실측상태 (20 °C, 760 mmHg)로

환산한 시료 공기량 (이 환산은 아주 적기 때문에 생략할 수 있다)

측정 결과는 소수점 셋째 자리까지 구하고, 결과는 둘째 자리까지 표시한다.

8.3 시료채취시의 온도 및 압력을 실측상태로 환산하기 위해서는 다음 식을 사용한다.

$$Q_2 = Q_1 (0.392) \left(\frac{P_2}{T_2} \right) \quad (\text{식 6})$$

여기서, Q_2 : 20 °C, 760 mmHg로 환산한 유속

Q_1 : 유량계에서 읽은 유속

$T_2 \cdot P_2$: 시료채취시의 온도 및 압력

9.0 참고자료 “내용 없음”

10.0 부록 “내용 없음”