

# Part 4

대기오염공정시험기준

## 농도 표시

- ppm : parts per million, 100만분을, 다른 언급이 없을 경우 기체는 V/V, 액체는 W/W
- pphm : parts per hundred million, 1억분율로, 다른 언급이 없을 경우 기체는 V/V, 액체는 W/W

## 오염물질의 농도 및 유량보정

- 배출허용기준 중 표준산소 농도를 적용받는 항목에 대해서는 다음과 같이 보정

- 농도 보정 : 
$$C \times \frac{21 - O_s}{21 - O_a}$$

- 유량 보정 : 
$$Q \times (21 - O_s) = Q_a \times (21 - O_a)$$

여기서,

$C$  : 보정농도

$Q$  : 보정유량

$C_a$  : 실측농도

$Q_a$  : 실측유량

$O_s$  : 표준산소농도(%)

$O_a$  : 배출가스 중 실측 산소농도(%)

## 유속 및 유량측정

### 피토관

- 유체의 동압을 이용하여 유속과 유량을 측정하는 장치
- 스테인리스와 같은 재료의 금속관으로 관 외경은 4~10 mm 정도
- 각 분기관 사이의 거리는 같아야하며, 각 분기관과 오리피스 평면과의 거리는 외경의 1.05~1.50 배 사이
- 피토관계수는 사전에 확인되어야하며, 고유번호가 부여되고, 이 번호는 지워지지 않도록 관 몸체에 새겨야 함.

### 경사마노미터(차압계)

- 압력 차이에 의해 밀려올라간 액체 기둥의 높이를 이용하는 장비.
- 최소 0.3mmH<sub>2</sub>O 눈금을 읽을 수 있어야 함

### 기압계

- 대기압을 측정하는 장치.
- 2.54 mmHg(34.54 mmH<sub>2</sub>O) 이내에서 대기압력을 측정할 수 있는 수은, 아네로이드 등의 기압계
- 연 1회 이상의 교정검사가 필요.

## 화학분석의 일반사항

### 용액의 제조

- 방울수 : 20 °C에서 정제수 20방울을 떨어뜨릴 때 그 부피가 약 1 mL
- 용액의 농도 표시
- 혼액(1+2) = 1용량 : 2용량
- 혼액(1→2) = 용질이 고체일 때는 1 g, 액체일 때는 1 mL를 용매에 녹여 2 mL로

### 시약 및 시액

- 시험에 사용하는 시약은 따로 규정이 없는 한 특급을 사용하며, 표준용 시약은 따로규정이 없는 한 데시케이터에 보존 된 것을 사용
- 표준품 채취 시 표준액이 정수로 기재되어 있어도 실험자가 환산하여 기재수치에 '약'자를 붙여 사용가능
- '약'이란 그 무게나 부피에 대하여  $\pm 10\%$  이상의 차가 있어서는 안된다.

### 용기 및 분석용 저울

- 용기
  - 밀폐용기 : 이물질 유입 방지
  - 기밀용기 : 공기 또는 다른 가스 유입 방지
  - 밀봉용기 : 기체 또는 미생물의 침입을 방지
  - 차광용기 : 광선 투과 X
- 분석용 저울 : 적어도 0.1 mg까지 측정 가능

### 실험용어 정의

- 정확히 단다 : 분석용 저울로 0.1 mg까지 칭량
- 정확히 취한다 : 흡피펫, 메스플라스크 등을 사용하여 조작
- 항량이 될 때까지 건조 또는 강열 : 1시간 더 건조·강열 시 전후 무게 차가 매 g당 0.3 mg 이하
- 즉시 : 30초 이내
- 감압, 진공 : 15 mmHg 이하
- 정량적으로 씻는다 : 다음 조작으로 넘어갈 때 용기에 부착된 성분을 정량대상 성분을 사용한 용매로 씻어 그 세액을 합하고 같은 용매를 채워 일정 용량으로

# Gas-chromatography

## 개요

- 기체시료 또는 기화된 액체나 고체시료를 운반가스에 의하여 분리관 내에 전개시켜 기체상태에서 분리되는 각 성분을 분석하는 장비.
- 주로 무기물 또는 유기물의 대기오염 물질에 대한 정성, 정량 분석에 이용

## 분석과정

- 운반가스는 시료 도입부로부터 분리관, 검출기를 통하여 외부로 방출.
- 분리관에 도입되면서 기체는 그대로, 고·액체는 가열기화
- 유입된 성분들은 충전물의 흡착성, 용해성 차이에 따라 이동속도가 각각 달라진 상태에서 검출기를 차례로 통과하고, 검출기에서 그 양을 전기적 신호로 변환시켜서 기록계로 전송

## 보유치

- 보유시간 : 시료를 분리관에 도입시킨 후 peak가 나타날 때까지의 시간
- 보유용량 : 보유시간에 운반가스의 유량을 곱한 것
- 보유시간 측정 시 3회 측정하여 평균치를 구함.  
5~30분에서 측정하는 피크의 보유시간은 반복시험을 할 때  $\pm 3\%$  오차범위 이내여야 함.  
보유치를 표시할 때는 무효부피의 보정 유무를 기록

## 장치의 구성

- 가스유로계
  - 유량조절부 : 압력조절밸브, 유량조절기
  - 분리관유로 : 시료도입부, 분리관, 검출기기배관
- 시료도입부 : 가스계량관(0.5~5 mL)과 유로변환기구
- 가열오븐
- 검출기
  - 열전도도검출기(TCD: Thermal Conductivity Detector)
    - : 금속 필라멘트 또는 전기저항체를 검출소자로 함. 운반가스로 99.8% 이상의 H<sub>2</sub>, He
  - 불꽃이온화검출기(FID: Flame Ionization Detector) = 수소염이온화검출기
    - : 전극사이에 직류 전압을 주어 흐르는 이온전류 측정. 운반가스로 99.8% 이상의 N<sub>2</sub>, He
  - 불꽃광도검출기(FPD: Flame Photometric Detector) = 염광광도검출기
    - : CS<sub>2</sub> 분석에 적합
  - 전자포획형검출기(ECD: Electron Capture Detector)

### ※ 전원 변동

전원변동은 지정전압의 10% 이내로서 주파수의 변동이 없는 것.  
접지저항 10 Ω 이하의 접지점 필요.

- 분리관(column)
  - 흡착형 충전물질(기체-고체 크로마토그래피법)
    - : 실리카겔, 활성탄, 알루미늄, 합성제올라이트
  - 분배형 충전물질(기체-액체 크로마토그래피법) : 담체에 고정상 액체를 함침(含浸)
  - 다공성 고분자형 충전물질
    - : 다이바이닐벤젠을 가교제로 스티렌계 단량체를 중합시킨 형태
    - : 고분자 물질을 단독 또는 고정상 액체로 표면처리하여 사용.

### ※ 분리관 오븐

분리관 오븐의 정밀도는  $\pm 0.5$  °C 이내의 전원 전압변동 10%에 대하여 온도변화  $\pm 0.5$  °C 범위 이내

## 기록계

- 스트립 차트식 자동평형 기록계, 응답시간 2초 이내, 기록지 이동속도 10 mm/min 이내, 다단변속 가능

%%% 가스크로마토그래피 관련 공식

$$= 16 \times (tR)$$

$n$  : 이론단수     $W$  : 피크 폭(mm)     $tR$  : 기록지 이동속도

# Ion-chromatography

## 개요

- 이동상 액체시료를 고정상의 이온교환수지가 충전된 분리관 내로 통과시켜 시료 성분의 용출상태를 검출하여 농도를 정량하는 장비.
- 강수, 대기먼지, 하천수 중 이온성분 분석에 이용

## 장치의 구성과 특성

용리액조 - 송액펌프 - 시료 주입장치 - 분리관 - 서프레서 - 검출기 및 기록계

- 분리관
- 검출기
  - 전기전도도검출기
    - : 가장 많이 쓰이는 형태.
    - : 각 이온종을 직접 또는 서프레서를 통과시킨 후 셀 내부에 고정된 전극 사이에 도입시켜 전류 측정
  - 자외선 및 가시선 흡수 검출기
    - : 고성능 액체크로마토그래피 분야에서 많이 쓰임
  - 전기화학적 검출기
    - : 정전위 전극반응을 이용한 형태
    - : 검출 감도가 높고 선택성이 있으며 분석화학 분야에 널리 이용
- 서프레서
  - 용리액에 쓰이는 전해질을 물 또는 저전도도 용매로 전환시켜 목적 이온 성분만 검출될 수 있게 하는 장치.
  - 용리액에 사용되는 전해질 성분을 제거
  - 관형 서프레서에 사용되는 충전물은 스티롤계 강산형 및 강염기형 수지

## 흡광광도법 (자외선가시선분광법)

### 개요

- 빛이 시료 용액을 통과할 때 흡수, 산란 등으로 강도가 변화하는 것을 이용한 장치
- 광원에서 나오는 빛을 단색화장치 또는 필터에 의해 좁은 파장범위의 빛만을 선택하여 시료물질의 용액 또는 시약을 넣어 발색시킨 용액에 통과시켜 흡광도를 측정

### ※ Lambert - beer 법칙

빛의 흡수에서 흡수층에 입사하는 빛의 세기와 투과광의 세기와의 비율의 로그값은 흡수층의 두께 d에 비례

$$I_0 \times 10^{-\epsilon L}$$

여기서,

$I_t/I_0(t)$  : 투과도 ,  $\log(1/t) = \epsilon CL$  : 흡광도

### 장치의 구성

광원부 - 파장선택부 - 시료부 - 측광부

- 광원부
  - 가시부, 근적외부는 텅스텐램프, 자외부는 중수소방전관
- 파장선택부
- 시료부 : 흡수셀, 대조셀, 셀홀더, 시료실
- 측광부
  - 자외선, 가시광선 : 광전관, 광전자증배관
  - 근적외파장 : 광전도셀
  - 가시광선 : 광전지

### %%% 흡광도의 눈금보정을 위한 시약의 조제법

110 °C 3시간 이상 건조한 1급 이상의 다이크롬산포타슘( $K_2Cr_2O_7$ ) 0.0303 g을 N/20 수산화소듐 용액에 녹여 1 L가 되게 한다.

# 원자흡광광도법(원자흡수분광광도법)

## 개요

- 시료를 해리시켜 중성원자로 증기화하여 생긴 기저상태의 원자를 빛이 투과할 때 특유파장의 빛을 흡수하는 현상을 이용.

## 용어 설명

- 공명선 : 원자가 외부로부터 빛을 흡수했다가 다시 먼저 상태로 돌아갈 때 방사하는 스펙트럼선
- 근접선 : 목적하는 스펙트럼선에 가까운 파장을 갖는 다른 스펙트럼선
- 소연료 불꽃 : 가연성 가스/조연성 가스 비를 적게 한 불꽃 ↔ 다연료 불꽃
- 전체 분무버너 : 시료용액을 미립자로 되게 하여 직접 불꽃 중으로 분무하여 원자를 증기화시키는 장치.  
버너 선단부에서 가스 혼합이 일어남
- 선 프로파일 : 파장에 대한 스펙트럼 선의 강도를 나타내는 곡선
- 멀티 패스 : 흡수 증대를 위해 반사를 이용하여 불꽃에 빛을 여러 번 투과
- 슬롯 버너 : 화염 형태가 V 자 형태인 버너.
- 충전 가스 : 중공음극 램프에 채우는 가스
- 분무실 : 분무기에 의해 분무된 시료용액의 미립자를 더욱 미세하게 해주면서, 큰 입자와 분리시키는 장치 (Nebulizer chamber)

※ 원자흡광률(  $A$  ) :  $E_{AA} \frac{\log(I_{\nu}/I_{\nu'})}{CL}$  ( $I_{\nu}$  : 목적원자가 없을 때의 강도,  $I_{\nu'}$  : 있을 때의 강도)

## 장치의 구성

- 광원부
- 시료원자화부 : 용액상태의 시료를 불꽃 중에 분무하는 방법이 주로 쓰임
  - $H_2$ -air : 원자의 영역의 분석 파장 영역을 갖는 원소 분석에 적합
  - $C_2H_2-N_2O$  : 불꽃 온도가 높으므로 해리가 잘 안되는 내화성 산화물을 만들기 쉬운 원소 분석에 적합
  - $C_3H_8$ -air : 불꽃온도가 낮고, 높은 감도

## 검량선 작성

- 검량선법 : 세 종류 이상의 농도의 표준시료 용액에 대해 흡광도를 측정하여 농도-흡광도 그래프를 작성
- 표준첨가법 : 같은 양의 분석시료에 표준물질을 각각 다른 농도가 되도록 첨가.  
표준물질 농도-흡광도 그래프 작성.
- 내부표준법 : 목적원소와 물리적·화학적 성질이 아주 유사한 내부표준원소와 목적원소의 흡광도비를 이용.  
재현성이 높고 정밀성이 높음.

## 간섭

- 분광학적 간섭 : 장치나 불꽃 성질에 기인하는 것으로, 스펙트럼선이 다른 인접선과 완전히 분리되지 않을 때,  
목적원소 원자증기 이외 물질에 의해 흡수될 때 발생
- 물리적 간섭 : 점성, 표면장력 등 물리적 조건의 영향
- 화학적 간섭 : 불꽃 중에서 원자가 이온화할 때, 기저상태의 원자수가 감소할 때 발생



# 비분산적외선분석법

## 개요

- 선택성 검출기를 이용하여 시료 중 특정성분에 의한 적외선 흡수량 변화를 측정
- 단분자 물질은 이중극이 없어서 NDIR법으로 분석 불가

## 용어

- 비분산 : 빛을 프리즘이나 회절격자와 같은 분산소자에 의해 분산하지 않는 것
- 정필터형 : 측정성분이 흡수되는 적외선을 그 흡수파장에서 측정하는 방식
- 반복성 : 동일한 분석계를 이용하여 동일한 측정대상을 동일한 조건, 방법으로 단기간에 반복 측정하는 경우 개개의 측정치가 일치하는 정도
- 비교가스 : 대조가스로 사용하는 것으로 적외선을 흡수하지 않는 가스
- 제로가스 : 분석계 최저 눈금값을 교정하기 위해 사용하는 가스. 최고 눈금값은 스펠가스를 이용
- 제로 드리프트 : 계기 최저눈금에 대한 지시치의 일정 기간 내의 변동

## 장치의 구성과 그 특성

- 측정지시방식에 따라 고정형(장기적 측정), 이동형(단기간) 분석계로 나뉨.
- 광원 → 회전섹터 → 시료셀 → 검출기 → 증폭기 순서
- 광원 : 니크롬선 또는 탄화규소 저항체에 전류를 흘려 가열한 것
- 회전섹터 : 시료광속과 비교광속을 일정주기로 단속.  
1~20 Hz의 교호단속방식과 동시단속방식이 있음
- 광학필터 : 시료가스 중 포함된 간섭성분 가스의 흡수파장역 적외선을 흡수제거.  
가스필터와 고체필터를 단독 또는 조합 사용
- 비교셀 : Ar, N<sub>2</sub> 등 불활성 기체를 봉입
- 검출기 : 시료가스 중 측정성분 농도에 대응하는 신호를 발생시키는 선택적 검출기 또는 광학필터와 비선택적 검출기를 조합하여 사용

## 성능

- 재현성
  - 제로가스와 스펠가스를 3회 번갈아 도입하여 측정값 평균으로부터 구한 편차가 전체 눈금의 ±2% 이내
- 감도 : 전체 눈금의 ±1% 이하에 해당하는 농도변화를 검출할 수 있을 것
- 응답시간
  - 제로가스를 도입하여 안정 후 스펠가스로 변화시켰을 때 스텝 응답에 대한 소비시간이 1초 이내. 이 때 최종 지시치에 대한 90%의 응답을 나타내는 시간은 40초 이내
- 측정가스 유량변화에 대한 안정성 : 유량이 ±2% 이내로 변동하여도 지장 없을 것
- 전원 변동에 대한 안정성
  - 전원전압이 설정전압의 ±10% 이내 변화할 때 지시치 변화는 전체눈금 ±1% 이내.
  - 주파수가 설정값 ±2% 변동해도 지장 없을 것.

%% 제로 드리프트를 뺀 드리프트가 이동형은 4시간 동안 ±2% 이상이 되어서는 안 됨.

# 배출허용기준 실험 - 먼지·입자상 물질

## 1. 배출가스 중 먼지

### 측정공 위치 선정

- 배출가스의 하부 난류가 시작되는 곳으로부터 위를 향하여 그 곳 내경의 8배 이상, 상부 난류지점으로부터 아래를 향하여 그 곳 연도 내경의 2배 이상 내려온 곳

#### ※ 연도직경의 환산

- 상하 동일 단면적 : 원형은 직경, 정사각형은 한변, 직사각형은 등가직경
- 연도 단면이 변할 때 : 선정된 측정공 위치의 직경과 하부 또는 상부의 직경의 평균값

※ 측정공의 크기 : 직경 100 ~ 150 mm

### 시료채취 측정점의 결정

- 연도 단면이 0.25 m<sup>2</sup> 이하일 때는 단면 중심 1점만 측정
- 원형 연도 : 중심점으로부터 동심원을 그어 각 채취선과 교차되는 점

직경(m)	~1	1~2	2~4	4~4.5	4.5~
반경 구분 수	1	2	3	4	5
측정 지점 수	4	8	12	16	20

- 사각형 연도 : 단면을 바둑판 모양으로 나누어 각 단면의 중심점

굴뚝 단면(m <sup>2</sup> )	~4	4~9	9~16	16~
측정 지점 수	4	9	16	20

### 피토크를 이용한 유속측정

- 원칙적으로 0.1 mmH<sub>2</sub>O 단위까지 동압을 측정
- 피토크의 배출가스 흐름방향에 대한 편차를 10° 이하.

시료채취 - 한 지점에서 최소 2분 이상 채취, 모든 지점에서 채취시간을 동일하게.

#### • 흡인 노즐

- 스테인레스강 또는 유리로 된 노즐로서 꼭지점이 30°이하 예각
- 내경은 4 mm 이상으로 하고, 내경을 0.1 mm 단위까지 측정
- 매끄럽고 급격한 단면변화, 굴곡이 없을 것.

#### • 흡입관

- 보로실리케이트, 스테인레스강 또는 석영 유리 소재의 관
- 수분응축 방지를 위해 시료가스 온도를 120+14 °C로 유지 가능한 가열기를 필요로 함.

#### • 피토크 : L 또는 S 형

#### • 차압계이지 : 2개의 경사 마토미터 또는 이에 준한 것

- 등속흡인 : 덕트 중에 흡인노즐의 선단이 가스가 흐르는 방향에 직각으로 되도록 하고 배기가스 유속과 동일한 속도로 흡인.

## 2. 비산먼지 측정

### 하이볼륨에어 샘플러법

- 시료 채취
  - 발생원 부지경계선 상에서 풍향을 고려하여 농도가 가장 높을 것으로 예상되는 지점을 3개소 이상 선정
  - 채취시간 : 1회 측정시간은 1시간 이상 연속 채취
  - 시료채취가 불가능한 경우
    - : 비나 눈이 올 때, 풍속이 0.5 m/s 미만이거나, 10 m/s 이상, 발생원 조업 중단 시
- 풍향·풍속 측정 : 연속기록장치가 없을 경우는 10분 간격으로 같은 지점에서 3회 이상 측정
  - 풍속에 대한 보정계수 : 0.5 m/s 미만이거나, 10 m/s 이상인 시간이 50% 이상일 때 1.2
  - 풍향에 대한 보정계수 : 전 시료 채취시간 중 주풍향이 90° 이상 변할 때 1.5, 45~90° 변할 때 1.2
- 평균 흡인공기량 : 흡인 개시, 종료 시 유량을 평균하여 포집시간을 곱함
- 농도 계산 : (가장 높은 농도 - 대조위치 농도) × 보정계수
  - ※대조 위치 선정할 수 없을 때에는 0.15mg/m<sup>3</sup>로 함

### 불투명도법

- 전기 아크로를 사용하는 철강공장에서 입자상 물질이 가장 많이 새어나오는 곳을 대상으로 함
- 측정위치
  - 태양을 좌측 또는 우측에 두고 건물로부터 1km 이내의 분명히 관측가능한 곳
- 측정방법
  - 링겔만 비탁표 또는 매연 측정기로 30초 간격으로 측정. 비탁도는 최소 0.5도 단위로 기록하고 여기에 20을 곱한 값을 불투명도값으로 함

## 3. 매연 측정

### 링겔만 매연 농도표

- 농도표의 규격 : 14 cm×20 cm 백상지에 각각 0, 1.0, 2.3, 3.7, 5.5 mm 폭의 격자형 흑선을 그려 검은 부분이 0%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100%를 차지하도록 하여 0~5도까지 6종으로 구분
- 측정방법 : 측정자 눈높이에 수직이 되게 하여 관측
- 농도(흑색도) : 
$$\% = \frac{\sum(\text{측정시도수} \times \text{횟수})}{\text{측정 횟수}} \times 20$$

# 가스상 물질 측정 시험법

## 시료채취방법

### 1. 무기성 가스상 물질의 시료채취

• 시료 채취장치 : 채취관 → 도관 → 채취부

- 채취관 : 내경 6~25 mm. 가스 흐름에 직각으로 설치
- 도관 : 내경 4~25 mm. 되도록 짧게 수직 연결하고, 응축수 배출을 위해 5° 이상 경사. 길이는 76 m를 넘지 않도록 하고 하나의 도관으로 측정기 여러 개 사용할 경우 각 측정기 앞에서 도관을 병렬로 연결
- 채취부
  - : 수은마노미터 : 대기압과 압력차 100 mmHg 이상인 것
  - : 가스 건조탑 : 펌프보호를 위해 유리재질로 된 것. 건조제는 입자상의 실리카겔, 염화칼슘
  - : 펌프 : 배기능력 0.5~5 L/min의 밀폐형
  - : 가스미터 : 1회전 1 L인 습식 또는 건식 가스미터

※ 가스별 채취관, 도관 재질

- 보통 강철관을 사용 가능한 것은 CO, NH<sub>3</sub>
- 불소화합물에는 석영, 경질유리 사용불가
- NH<sub>3</sub>에는 수지류나 네오프렌사용 불가
- Cl<sub>2</sub>, HCl, Br<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, 벤젠에는 스테인리스강 사용불가

※ 여과재

- 불소화합물에는 카보런덤만 사용 가능, 그 외 가스에는 알칼리 성분이 없는 유리솜 또는 실리카솜, 소결유리 사용 가능

• 채취 시 유의사항

- 일반사항 : 2인 이상으로 1조를 구성, 바람이 부는 쪽에서 작업, 주변에 배전, 급수시설이 필요
- 채취구 유의사항
  - : 수직 연도의 경우 같은 높이에 3개 이상.
  - : 300 mmH<sub>2</sub>O 이하의 극도로 부압일 경우 시료채취용 연도를 부설
  - : 정압인 경우 채취구를 열었을 때 가스 분출 위험에 유의
- 채취장치 유의사항
  - : 흡수병은 성분마다 전용으로 하는 것이 좋고, 공용으로 할 때에는 성분이 달라질 때마다 묽은 산 또는 알칼리용액과 물로 씻은 뒤 흡수액으로 3회 이상 세척 후 사용
  - : 습식 가스미터 이동·운반 시 반드시 물을 빼다. 가스미터는 100 mmH<sub>2</sub>O 이내에서 사용하며, 정밀도 유지를 위해 필요에 따라 기차(器差)를 측정. 채취병은 미리 0°C에서의 참부피를 측정.

• 가스별 분석방법과 흡수액

대상가스	분석방법	흡수액
NH <sub>3</sub>	중화적정법	붕산(0.5 W/V%)
HCl	티오시안산제2수은법, 질산은법 이온전극법, 이온크로마토그래피	NaOH(N/10)
Cl <sub>2</sub>	오르토틸리딘법	오르토틸리딘 염산염용액
SO <sub>x</sub>	중화적정, 아세나조III법	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3%)
NO <sub>x</sub>	페놀디술폰산법	황산+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O
	아연환원나프틸에틸아민법	H <sub>2</sub> O
CS <sub>2</sub>	흡광광도법, GC	디메틸아민구리
H <sub>2</sub> S	용량법, 흡광광도법(메틸렌블루)	아연아민착염
HCHO	아세틸아세톤법	아세틸아세톤함유 흡수액
	크로모트로프산법	크로모트로프산+황산
F 화합물	용량법, 흡광광도법	NaOH(N/10)
HCN	질산은적정법, 피리딘피라졸론법	NaOH(2 W/V%)
Br 화합물	적정법	NaOH(0.4 W/V%)
	흡광광도법	
벤젠	흡광광도법, GC	질산암모늄+황산
페놀 화합물	흡광광도법, GC	NaOH(0.4 W/V%)
As	흡광광도법, 원자흡광광도법	NaOH(4 W/V%)

2. 휘발성 유기화합물의 시료채취

• 흡착관법

- 연결 및 채취관
  - : 모든 연결부위는 진공용 그리스를 사용하지 않고 불소수지 재질의 관 사용. 채취관은 유리, 석영, 불소수지 등의 120 °C 이상 가열 가능한 것
- 응축기 및 응축수 트랩 : 유리재질, 응축기는 가스가 흡착관 통과 전 20 °C 이하로 낮출 수 있는 용량
- 흡착관 내 흡착제 : Charcoal, Tenox, XAD-2
- 유량측정부 : 기기 온도·압력 측정 가능하며 최소 100 mL/min 유량으로 시료 채취가능
- 시료흡입속도는 100~250 mL/min, 시료 채취량 1~5 L

• 테들라 백(Tedlar bag) 방법

- 모든 연결부위는 불소수지 관을 이용하며 밀봉 그리스 사용 X
- 배출가스 온도 100 °C 미만으로 수분 응축 우려 없을 때에는 응축기 불필요
- 진공용기 : 2~10 L 테들라 백을 담을 수 있어야 함
- 테들라 백은 새 것 사용이 원칙이며, 재사용 시에는 제로가스 및 동등 이상 순도의 N<sub>2</sub>나 He를 채운 후 24시간 이상 퍼지 조작을 반복
- 시료흡입속도는 1~2 L/min으로, 2~10 L 규격의 백 사용

# 무기가스상 오염물질 분석

## 1. 암모니아

- 시료의 흡수 : 흡수액으로 붕산용액 0.5% 50 ml, 단, 산성가스가 있는 경우 과산화수소(1+9) 첨가.
- 인도페놀법
  - 시료 채취량이 20 L인 경우 시료 중 암모니아 농도가 약 1 ppm 이상인 것에 적합.
  - 알칼리 용액 중 암모니아와 차아염소산나트륨 및 페놀을 반응시켜 니트로프루시드나트륨을 촉매로 하여 인도페놀블루를 생성시켜 640 nm 부근 흡광도 측정
- 중화법
  - 시료 채취량이 40 L인 경우 시료 중 암모니아 농도가 약 100 ppm 이상인 것에 적합.
  - 1/10N-황산으로 적정하여 청→황색이 되는 점.
  - 지시약은 메틸레드용액 : 메틸렌블루용액 = 2 : 1

## 2. 일산화탄소

- NDIR법 : 0~250 ppm부터 0~1% 정량범위
- 정전위전해법
  - 0~20 ppm부터 0~3% 정량범위.
  - 가스투과성 격막을 통해서 전해질에 확산흡수된 CO를 정전위전해법으로 산화시키고, 그 때 생기는 전해전류를 이용하여 시료 중 CO 농도측정. 측정기가 소형경량
  - 측정범위는 최고 3%, 재현성은 최대눈금값의  $\pm 2\%$  이내, 90% 응답시간은 2분 30초 이내, 전압변동에 대한 안정성은 최대눈금값의  $\pm 1\%$  이내
- 가스크로마토그래프법
  - TCD는 0.1% 이상, FID는 0~2000 ppm 정량범위.
  - FID의 경우 메탄화 반응장치가 있어야 함.
  - 운반·연료 및 조연가스로 순도 99.9% 이상의 He, N<sub>2</sub> 또는 H<sub>2</sub>.
  - 분리관으로는 내경 2~4 mm, 길이 0.5~1.5 m의 스테인리스강관, 유리관. 충전제로는 합성 제올라이트

### 3. 염화수소

- 티오시아산제이수는 흡광광도법

- 정량범위 2~80 ppm. 시료가스 중 HCl을 NaOH 용액에 흡수시킨 후, 티오시아산제이수는 용액과 황산제이철암모늄 용액을 가하여 발색시켜 460 nm 파장에서 흡광도 측정

- 질산은 적정법

- 정량범위 140~2800 ppm. 흡수액은 0.1 M-NaOH.
- 시료용액에 질산(10%)을 가하여 산성으로 한 뒤 질산은 용액을 가하고 니트로벤젠 및 황산제이철암모늄 용액을 가하여 잘 혼합한 후 등적색이 없어지지 않을 때까지 N/10 티오시아산암모늄 용액으로 적정

- 이온크로마토그래프법 : 정량범위 0.4~80 ppm

- 이온전극법

- 정량범위 40~40000 ppm.
- 질산칼륨용액에 흡수시킨 후, 초산완충액을 가하여 염소이온전극으로 이온 농도를 측정
- 염소이온전극 : 사용 시 염소이온 표준액(0.01 mg Cl<sup>-</sup>/mL)에 넣음.
- 비교전극 : 외부액 접촉부가 슬립상인 것은 슬립을 너무 조이면 저항이 커지고, 너무 풀어주면 외부액 유출이 많아지므로 적당히 조일 것
- 온도의 영향 : 액온 1 °C 변화 시 약 1 mV(측정치 4%)가 변화

### 4. 염소

- 오르토틀리딘법

- 산화성·환원성 가스의 영향을 무시할 수 있고 농도가 0.2~10 ppm인 것에 적당
- 사용시약 : 증류수, 오르토틀리딘 염산용액, 흡수액(오르토틀리딘 용액), 티오황산나트륨 용액(N/10), 요오드산칼륨(표정시약), 녹말용액, 차아염소산나트륨용액
- 실험방법 : 흡입속도 0.1 L/min으로 하고 시료착색액 및 염소표준착색액을 조제하여 435 nm에서 흡광도를 측정(시료를 오르토틀리딘 통과시키면 황색 호르퀴논 생성)하여 A로 놓고, 염소표준착색액에도 20 °C에서 5~20분 사이 같은 조작을 하여 측정한 흡광도를 As로 놓음.  
\*) 오르토틀리딘 염산용액은 갈색 병에 보관하며 보관기간은 6개월
- 계산

$$ppm) = \frac{0.05 \times \frac{A}{A_s} \times 20}{V}$$

## 5. 황산화물

### • 침전적정법(아르세나조III법)

- 정량범위 50~700 ppm.
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 흡수한 용액을 10 mL 분취하고 여기에 이소프로필알코올 40 mL, 초산 1 mL 및 아르세나조III 지시약 4~5방울을 가하고 N/100 초산바륨용액으로 적정하여 청색이 1분간 지속되는 점을 종말점으로 계산.

$$C = \frac{0.112 \times (a - b) \times f \times 250}{V} \times 1000, \quad f = \frac{10 \times f'}{V'} \times \frac{100}{250}$$

$a, b$  : 적정, 공시험에 사용된 초산바륨(ml),  $V$  : 분취량,  $V_s$  : 채취량(L)  $f$  : 초산바륨 역가  
 $f'$  : 황산 역가,  $V'$  : 적정에 쓰인 초산바륨(ml)

### • 중화적정법

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 흡수시킨 후 NaOH로 적정.
- 술폰산으로 역가를 측정.

$$C = \frac{1.12 \times (a - b) \times f \times 250}{V_s} \times 1000, \quad f = \frac{W \times 25}{V' \times 0.00971}$$

$f$  : NaOH 역가,  $W$  : 술폰산 채취량(g),  $V'$  : 적정에 사용된 NaOH(ml)

## 6. 질소산화물

### • 페놀디술폰산법

- NO<sub>x</sub> 농도가 10~220 ppm인 것에 적합.
- (황산+과산화수소수)에 흡수시켜 질산이온으로 만들고, 페놀디술폰산을 반응시켜 얻어지는 착색액의 흡광도(400 nm)로부터 NO<sub>2</sub>를 정량.
- 무기질산염, 아질산염, 유기질소화합물 존재 시 분석결과에 (+)오차가, 할로젠화합물 존재 시(-) 오차 발생.

$$C = \frac{10^6 n V}{V_s} \quad (n : \text{희석배수}, V : \text{검량선에서 구한 NO}_x, V_s : \text{채취량(ml)})$$

### • 아연환원 나프틸에틸렌디아민법

- NO<sub>x</sub> 농도가 10~1000 ppm인 것에 적합.
- 오존(1% 이상) 존재 하에서 물에 흡수시켜 질산이온으로 만든 다음 분말금속아연(90% 이상 환원율)을 사용하여 아질산이온으로 환원시키고, 술폰아미드 및 나프틸에틸렌디아민(NEDA)을 반응시켜 얻어진 착색액의 흡광도(545 nm)로부터 NO<sub>x</sub> 정량.
- 2000 ppm 이하 SO<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 방해작용 X

$$C = \frac{10^3 n V}{V_s}$$



## 7. 이황화탄소

### • 흡광광도법(자외선가시선분광법)

- 시료가스 채취량이 10 L인 경우 배출가스 중 CS<sub>2</sub> 3~60 ppm인 것에 적합.
- 디에틸아민구리 용액에 흡수시켜 생성된 디에틸디티오카바민산구리의 황색 흡광도를 435 nm에서 측정

### • 가스크로마토그래프법

- 0.05 ppm 이상에 적합, FPD 검출기를 이용.
- 운반가스로는 순도 99.99% 이상의 N<sub>2</sub> 또는 99.8% 이상의 He

## 8. 황화수소

### • 흡광광도법(자외선가시선분광법, 메틸렌블루법)

- 5~1000 ppm일 때. 시료 중 H<sub>2</sub>S를 아연아민착염용액(황산아연+수산화나트륨+황산암모늄)에 흡수시켜 p-아미노디메틸아닐린 용액과 염화제이철용액을 가하여 생성되는 메틸렌블루의 흡광도를 670 nm에서 측정

### • 용량법(요오드적정법)

- 100~2000 ppm일 때. 아연아민착염용액에 흡수시킨 다음 염산 산성으로 하고 요오드 용액을 가하여 과잉의 요오드를 티오황산나트륨용액으로 적정.
- 액이 옅은 노란색이 되면 녹말지시약 1 mL를 가하고 적정을 계속하여 무색이 된 점이 종말점.
- 다른 산화성, 환원성 기체의 영향을 받을 수 있다.

## 9. 불소화합물

### • 시료채취장치

- 무기불소화합물과 수분의 응축 방지를 위해 채취관에서부터 흡수병 사이를 140 °C 이상 가열.
- 시료채취관은 불소에 부식되지 않는 불소수지관, 구리관 등을 사용
- 채취관에서부터 흡수병까지의 가열부분에 있는 접촉부는 갈아맞춘 것을 쓰고 경질유리관이나 스테인레스관, 사불화에틸렌수지관, 불소고무관으로 사용.
- 혼입을 막기 위해 채취관 내 여과재를 삽입하되, 사불화에틸렌제 등 불소화합물의 영향을 받지 않는 소재.
- 흡수액은 N/10 NaOH

### • 흡광광도법(란탄-알리자린 콤플렉손법)

- HF로서 0.9~1200 ppm인 것.
- 시료 흡수액을 일정량으로 묽게 한 뒤 완충액을 가하여 pH 조절하고 란탄과 알리자린 콤플렉손을 가하여 생기는 발색(청색)의 흡광도를 측정.
- 사용시약 : 알리자린 콤플렉손 용액, 란탄용액, 아세톤, 염산(1+5), 암모니아수(1+10), 초산나트륨용액, 초산암모늄용액
- 시료가스 중 Al(III), Fe(II), Cu(II), Zn(II) 등의 중금속이온이나 인산이온은 방해물질로 작용하므로 증류분리법(증류온도 145±5 °C, 유출속도 3~5 mL/min, 받는 그릇의 액량이 220 mL가 될 때까지 증류)을 사용하여 분리

### • 용량법(질산토륨네오트린법)

- 불소이온을 방해이온과 분리한 다음 완충액을 가하여 pH 조절하고 네오트린을 가한뒤 질산토륨으로 적정

## 10. 시안화수소

### • 질산은적정법(용량법)

- 시료채취량이 50 L인 경우, 정량범위는 5~100 ppm.
- 할로젠 등 산화성 가스 영향을 무시할 수 있는 경우에 적용.
- 시안화수소를 2% NaOH 흡수액에 흡수시켜 10% 초산으로 pH를 11~12로 조절한 뒤, 지시약 p-디메틸아미노벤질리덴로다닌 아세톤을 가하고 N/100 질산은용액으로 5 mL 갈색 마이크로뷰렛을 사용하여 황색→적색이 되는 점을 종말점으로 함.
- 황화물 공존 시 탄산납을 가하여 황화납으로 침전시키고 염화물 공존 시 암모니아수(28%) 1 mL를 가하고 pH 조절.

$$0.448 \times (a - b) \times f \times \frac{250}{V} \times 1000$$

### • 피리딘피라졸론법(흡광광도법)

- 시료채취량 100~1000 mL일 때 0.5~100 ppm인 것.
- 할로젠 등 산화성 가스와 H<sub>2</sub>S 등의 영향을 무시할 수 있을 때.
- 2% NaOH에 흡수 후 인산염 완충액과 클로라민T 용액을 차례로 가하고, 이후 피리딘-피라졸론 용액으로 발색시켜서 얻은 발색액을 620 nm에서 흡광도 측정

# 배출가스 중 VOC 분석

## 1. 포름알데히드 및 케톤화합물

정량범위는 카르보닐화합물로서 0.02~200 µg

### • 액체크로마토그래프법(HPLC)

- 흡수액 2,4-DNPH(dinitrophenylhydrazine)과 반응하여 하이드라존 유도체를 생성하게 되고 이를 HPLC로 분석. 350~380 nm에서 최대 흡광

### • 크로모트로프산(chromotropic acid)법

- 측정범위는 배출가스 60 L일 때 0.01~0.2 ppm.
- 다른 포화알데히드 영향은 0.01%, 불포화알데히드 영향은 수%.
- 크로모트로프산을 함유하는 흡수 발색액에 포집하고 가온하여 발색시켜 얻은 자색 발색액의 흡광도를 570 nm에서 측정.
- 흡수발색액은 크로모트로프산 1 g을 80% 황산에 녹여 1000 mL로 하여 제조

### • 아세틸아세톤법

- 측정범위는 배출가스 60 L일 때 0.02~0.4 ppm.
- 아황산가스 공존 시에는 흡수발색액에 염화제이수은과 염화나트륨을 넣어줌.
- 아세틸아세톤을 함유하는 흡수발색액에 포집하고 가온하여 발색시켜 얻은 황색 발색액의 흡광도를 420 nm에서 측정

## 2. 브롬화합물

### • 흡광광도법(티오시안산제이수은법)

- NaOH 용액에 흡수 후 산성으로 하여 과망간산칼륨용액을 사용하여 브롬으로 산화시켜 사염화탄소로 추출.
- 사염화탄소 층에 물과 황산제이철암모늄용액, 티오시안산제이수은용액을 가하여 발색한 물의 흡광도 측정

### • 적정법(차아염소산염법)

- NaOH 용액에 흡수 후 브롬을 차아염소산나트륨용액으로 브롬산이온으로 산화시키고 과잉의 차아염소산염은 포름산나트륨으로 환원시켜 브롬산이온을 요오드적정법으로 정량

## 3. 벤젠

### • 흡광광도법(메틸에틸케톤법)

- 질산암모늄을 가한 황산에서 흡수시켜 니트로화하고 이것을 희석 후 중화시켜 메틸에틸케톤을 가하여 추출한 추출액에 알칼리를 가하고 세계 흔들어 얻어낸 자색액의 흡광도를 측정

### • 가스크로마토그래프법

- 고체흡착 열탈착법, 고체흡착 용매추출법, 테들라백 열탈착법으로 분석. 검출기로는 주로 FID 사용

#### 4. 페놀화합물

- 흡광광도법(4-아미노안티피린법)

- 시료채취량 10 L인 경우 1~20 ppm일 때 적합.
- O<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> 등 산화성 가스나 H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> 등 환원성 가스가 공존하면 부의 오차 발생. NaOH 0.4%에 흡수시키고 수산화암모늄용액을 가하여 pH 10±0.2로 조절한 후 여기에 4-아미노안티피린용액과 페리시안산 칼륨용액을 순서대로 가하여 얻어진 적색액을 510 nm에서 흡광도 측정

- 가스크로마토그래프법

- NaOH 0.4%로 흡수하여 용액을 산성으로 한 후 초산에틸로 추출하여 FID로 검출

#### 5. 총탄화수소

- 분석방법 : FID법, NDIR법

- 장치의 조건

- 스펠값 : 측정범위는 배출허용기준 이상으로 하며, 보통 기준의 1.2~3배를 적용.  
측정범위가 없는 경우에도 같음
- 교정가스 : 농도를 알고 있는 희석가스
- 영점편차 : 영점가스 주입 전후 측정기 반응 정도의 차이
- 반응시간 : 농도 단계 변화에 따라 최종값의 90%에 도달하는 시간
- 채취관 : 스테인리스강 또는 이와 동등한 재질. 굴뚝 중심 부분의 10% 범위 내에 위치할 정도의 길이
- 도관 : 스테인리스강 또는 테플론 재질. 가열 가능할 것
- 기록계 : 최소 4회/분 가능한 것

#### 6. 다이옥신류 및 퓨란류

- 사용시약

- 노말헥산으로 세정한 증류수, 유해중금속 측정용 황산, 잔류농약 시험용으로는 노말헥산, 아세톤, 메탄올, 디클로로메탄, 톨루엔, 무수황산나트륨

- 흡인가스량 : 4시간 평균 3Nm<sup>3</sup> 이상

- 시료채취용 내부표준물질 : 2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDD

# 굴뚝 연속자동측정

## 1. 굴뚝 연속자동측정기

- 측정범위 : 배출허용기준의 2~5배의 값으로 설정
- 항목별 분석방법
  - 먼지 : 광산란적분법,  $\beta$ 선흡수법, 광투과법
  - $SO_2$  : 용액전도율법, 적외선흡수법, 자외선흡수법, 정전위전해법, 불꽃광도법
  - $NO_x$  : 화학발광법, 적외선흡수법, 자외선흡수법, 정전위전해법
  - $NH_3$  : 용액전도율법, 적외선가스분석법
  - HF : 이온전극법
  - HCl : 이온전극법, 비분산적외선분석법

## 2. 굴뚝 배출가스 유량의 연속자동측정

- 배출되는 표준상태의 건조배출가스량( $Sm^3$ ), 5분 적산치)으로 나타냄
- 측정방법
  - 피토관
  - 열선유속계 : 시료채취부는 열선, 지주 등으로 구성.
  - 열선은 직경 2~20  $\mu m$ , 길이 약 1 mm의 텅스텐이나 백금선
  - 와류유속계 : 압력계, 온도계는 유량계 하류측에 설치

## 3. 먼지의 굴뚝 연속자동측정

- 먼지 농도 표시 :  $mg/Sm^3$
  - 교정용 입자 : 기하평균입경이 0.3~3  $\mu m$ 인 인공입자
  - 균일계 단분산 입자 : 입자 크기가 모두 같은 것으로 간주할 수 있는 시험용 입자
  - 검출한계 : 제로드리프트의 2배에 해당하는 지시치가 갖는 교정용 입자의 먼지 농도
  - 응답시간 : 표준교정판(필름)을 끼우고 측정을 시작했을 때 그 보정치의 95%에 해당 하는 지시치를 나타낼 때 까지 걸린 시간
- ※ 광산란적분법 장치구성 : 시료채취부 - 검출부 - 앰프부(2 km까지 전송) - 수신부

## 4. 아황산가스의 굴뚝 연속자동측정

- 교정가스 : 공인기관의 보정치가 제시되어 있는 표준가스로 연속자동측정기 최대눈금치의 약 50%와 90%에 해당하는 농도. 그 중 90% 교정가스를 스펠가스라고 함
- 제로가스 :  $SO_2$  농도가 1 ppm 미만으로 보증된 표준가스
- 검출한계 : 제로드리프트 2배에 해당하는 지시치가 갖는  $SO_2$  농도
- 응답시간 : 시료채취부를 통하지 않고 제로가스를 연속자동측정기의 분석부에 흘려주다가 스펠가스로 바꾼 후 지시치가 스펠가스 보정치의 95%에 해당하는 지시치를 나타낼 때까지 걸리는 시간
- 점 측정시스템 : 굴뚝 또는 덕트 단면 직경 10% 이하의 경로 또는 단일점에서 측정
- 경로 측정시스템 : 직경 10% 이상 경로를 따라 측정

## 5. 질소산화물의 굴뚝 연속자동측정

- 화학발광분석계
  - 이산화질소를 일산화질소로 환원 후 오존과 반응시켜 이산화질소를 생성한 후 이때 발생하는 발광강도를 590~875 nm에서 측정

※휴대용 측정기기 사용 시 10분 간격으로 3회 이상 측정한 결과의 평균값을 측정결과치로 함

# 산소 측정

## 1. 자동측정기에 의한 방법

- 자기식 O<sub>2</sub>계 : 산소의 강한 자성을 이용. NO 등 체적산화물이 큰 가스의 영향을 무시할 수 있을 때 사용.
  - 자기풍 방식 : 자계 내에서 흡인된 O<sub>2</sub> 일부가 가열되어 자기성을 잃으며 발생하는 자기풍의 세기를 열선소자로 검출
  - 장치구성 : 측정셀, 비교셀, 열선소자, 자극증폭기
  - 자기력 방식 : 영구자석 이용
    - :담벨형 : 담벨(Dumb-bell)과 시료 중 산소와의 자기화 강도의 차에 의해 생기는 담벨의 편위량 검출
    - :장치구성 : 측정셀, 담벨, 자극편, 편위검출부, 증폭기
  - 압력검출형 : 주기적으로 단속하는 자계 내에서 O<sub>2</sub>에 작용하는 단속적인 흡인력을 자계 내에 일정유량으로 유입하는 보조가스의 배압변화량으로 검출
  - :장치구성 : 측정셀, 검출소자, 자극 보조가스용 조리개, 증폭기
- 전기화학식 O<sub>2</sub>계 : 산소의 산화·환원 반응 이용. 지르코니아 방식과 전극 방식

## 2. 화학분석법(오르자트 분석법) : 시료를 흡수액에 통하여 시료 부피 감량으로 산소 농도 측정

- 흡수순서 : CO<sub>2</sub> → O<sub>2</sub> → CO
- 시약 : 탄산가스 흡수액은 KOH 수용액, 산소 흡수액은 KOH 용액 + 피로갈롤 용액

# 중금속류 시험법

## 일반사항

### 1. 중금속류의 적용가능 시험방법

- 중금속류는 대체로 원자흡수분광광도법, 자외선/가시선 분광법 동시에 적용가능  
(단, Hg, Be는 자외선/가시선 불가)

### 2. 용어의 정의

- 감도 : 각 원소성분에 대해 입사광의 1%(0.0044 흡광도)를 흡수할 수 있는 시료의 농도
- 표준원액 : 정확한 농도를 알고 있는 비교적 고농도 용액. 일반적으로 1000 mg/kg 농도에서 0.3% 이내의 오차를 지님
- 표준용액 : 표준원액을 희석하여 검정곡선 작성에 사용. 가능한 시료 매질과 동일한 조성을 갖도록 조제해야 하며, 표준물질 함량은 1% 이내의 함량 정밀도를 가질 것
- 매질효과 : 시료 용액의 점도, 표면장력, 휘발성 등의 물리적 특성이나 화학적 조성 차이에 의해 원자화율이 달라지며 정량성이 저하되는 효과

### 3. 굴뚝 배출가스 온도에 따른 여과지 선정

- 120°C 이하(셀룰로오스섬유제), 500 °C(유리섬유제), 1000 °C 이하(석영섬유제)

### 4. 시료의 전처리

- 타르, 기타 소량 유기물 함유 : 질산-염산법, 질산-과산화수소수법, 마이크로파 산분해법
- 유기물 함유 X : 질산법, 마이크로파 산분해법
- 다량의 유기물 유리탄소 함유 또는 셀룰로오스섬유제 여과지 사용한 경우  
: 회화법(500 °C, 용융제  $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaNO}_3$ ), 저온회화법(200 °C↓)

# 중금속류 항목별 분석방법

## 1. 비소화합물

### • 자외선/가시선 분광법

- 원리 : 수소화비소로 발생시킨 뒤 이를 다이에틸다이티오카바민산은의 클로로포름용액에 흡수시켜 생성되는 적자색 용액의 흡광도를 510 nm에서 측정
- 입자상의 비소일 경우 수산화철(III)과 공침시켜 분리 농축
- 간섭물질
  - : 일부 휘발성이 있는 비소화합물은 손실 가능성 → 마이크로 산분해법 이용
  - : H<sub>2</sub>S의 영향 : 아세트산납으로 제거
  - : 안티몬은 스티빈으로 환원되어 510nm에서 최대흡수를 나타내는 착물을 형성시켜간섭
  - : 메틸비소화합물은 pH 1에서 메틸수소화비소를 생성하여 흡수용액과 착물을 형성

## 2. 카드뮴화합물

### • 자외선/가시선 분광법

- 디티존에 반응시켜 생성되는 카드뮴 착염을 클로로포름으로 추출한 뒤, 이를 타타르산용액으로 역추출하고, 다시 디티존 반응, 클로로포름 추출을 시행한 후 흡광도를 파장 520 nm에서 측정하여 정량

## 3. 납화합물

### • 자외선/가시선 분광법

- KCN 용액 중에서 디티존과 반응하여 생성되는 착염을 클로로포름(사염화탄소, 벤젠도 가능)으로 추출하고, 과량의 디티존은 KCN 용액으로 씻어내고 흡광도를 520 nm에서 측정

## 4. 크롬화합물

### • 자외선/가시선 분광법

- 시료 중 크롬을 과망간산칼륨으로 6가로 산화하고 요소를 가한 다음, 아질산나트륨으로 과량의 과망간산염을 분해한 후 다이페닐카바지드를 가하여 발색시키고 파장 540 nm에서 흡광도 측정

## 5. 니켈화합물

### • 자외선/가시선 분광법

- 약한 암모니아 액성에서 다이메틸글리옥심과 반응시키고, 파장 450 nm에서 흡광도 측정

## 6. 수은화합물

### • 환원기화 원자흡광광도법

- 산성 과망간산칼륨용액에 Hg<sup>2+</sup> 형태로 흡수된 수은을 환원시켜서, 광학셀에 있는 용액에서 기화시킨 뒤 원자흡광광도계로 측정. 산화유기물질은 수은 채취를 방해

### • 자외선/가시선 분광법

- 디티존사염화탄소로 수은을 추출하여 490 nm에서 측정



## 7. 베릴륨화합물

### • 몰린형광광도법

- 여과지에 포집하고 이에 질산을 가하여 가열분해하여 여과한 후 용액을 증발·건조.
- 이것을 염산산성으로 하고, 4-메틸-2-펜타논을 가하여 철을 제거한 후 용액을 알칼리성으로 하여 EDTA 용액 및 몰린 용액을 가한 뒤 형광도를 측정. pH 11.5~12.5에서 최고의 형광강도

# 환경대기 중 오염물질분석

## 환경대기 중 시료채취방법

### 1. 일반사항

#### • 측정점 수 결정방법

- 인구비례에 의한 방법: 인구밀도 5,000명/km<sup>2</sup> 이하일 때,

$$\text{정점의 수} = \frac{\text{지역 거주지 면적}}{25\text{km}} \times \frac{\text{지역 인구 밀도}}{\text{전국 평균 인구밀도}}$$

- TM좌표에 의한 방법(grid system)
- 중심점에 의한 동심원을 이용하는 방법
- 대상지역 오염정도에 따라 공식을 이용하는 방법
- 기타 경험, 전례에 의하거나 이전부터 실시된 측정점으로 지정하는 방법

#### • 시료채취 위치선정

- 위치선정 시 고려해야 할 사항
  - : 주위에 건물, 수목 등 장애물이 없고 그 지역의 오염도를 대표할 수 있는 점
  - : 장애물 있는 경우 장애물 높이의 2배 이상, 채취 지점과 장애물 상단을 연결하는 직선이 수평선과 이루는 각도가 30도 이하가 되는 곳
  - : 건물밀집지역에서는 건물 바깥벽으로부터 1.5 m 이상 떨어진 곳
  - : 가능한 1.5~10 m 높이 범위
- 시료채취 시 주의 사항
  - : 기상 영향을 배제하기 위해 측정기기는 실내 설치
  - : 악취물질은 되도록 단시간, 입자상 물질 중 금속성분이나 발암성 물질 등은 되도록 장시간 채취
  - : 채취유량은 가능한 많이
  - : 입자상 물질 채취 시에는 채취관 벽에 분진이 부착, 퇴적하는 것을 피하고 특히 채취관은 수평방향 연결 시엔 되도록 관 길이를 짧게, 곡률반경은 크게

### 2. 가스상 물질의 시료채취

#### • 직접채취법

#### • 용기포집법

- 용기 재질은 염화비닐, 사불화비닐, 테플렌, 폴리에틸렌프탈레이트 등을 사용하고, 비닐주머니는 일산화탄소에만 사용. 주머니 세척 시에는 외부를 적외선램프로 가열하면서 건조하고 깨끗한 공기를 통과

#### • 용매포집법 : 채취관 - 여과재 - 포집부 - 흡인펌프 - 유량계로 구성

- 그 외 고체흡착법, 저온흡착법, 포집여지에 의한 방법

### 3. 입자상 물질의 시료채취

#### • 하이볼륨에어 샘플러법

- 포집입경은 0.1~100  $\mu\text{m}$ , 흡인유량은 1.2~1.7  $\text{m}^3/\text{min}$
- 장치의 구성 : 공기흡인부 - 여과지 홀더 - 유량측정부 및 보호상자
  - : 공기흡인부 : 무부하일 때 흡인유량 2  $\text{m}^3/\text{min}$
  - : 유량측정부 : 지시유량계는 상대유량 단위로 1~2  $\text{m}^3/\text{min}$  범위를 0.05  $\text{m}^3/\text{min}$ 까지 측정할 수 있어야 함
  - : 포집용 여과지 : 0.3  $\mu\text{m}$  입자를 99% 이상 포집 가능하고 압력손실, 흡수성 적을 것.

• 로우볼륨에어 샘플러법

- 포집입경은 10  $\mu\text{m}$  이하, 흡인유량은 20 L/min
- 유량의 보정  
: 분당 20L 채취 시, 유량계의 눈금  $Q_0$ 는,

$$20 \frac{760}{760 - \Delta P}$$

- 장치의 구성 : 흡인펌프, 분립장치, 여과지 홀더 및 유량측정부로 구성
  - : 흡인펌프 : 연속해서 30일 이상 사용 가능. 진공도가 높고 유량이 크며, 맥동이 없고 고르게 작동될 것
  - : 분립장치 : 10  $\mu\text{m}$  이상 입자 제거 장치. 사이클론식 및 다단형 분립장치가 있음
  - : 포집용 여과지 : 하이볼륨에어와 동일
  - : 유량측정부 : 부자식 면적유량계는 20  $^{\circ}\text{C}$ , 1기압에서 10~30 L/min 범위를 0.5 L/min까지 측정해야함.

# 환경대기 중 무기물류 시험방법

## 1. 환경대기 중 먼지 측정

- 광투과법
  - 부유 입자상 물질을 일정시간 여과지 위에 포집한 후 빛(400 nm)을 조사하여 두 빛의 파장을 측정.
  - 포집입자 입경은 0.1~10  $\mu\text{m}$
- 그 외 광산란법, 하이/로우볼륨에어 샘플러법 이용

## 2. 환경대기 중 아황산가스 측정

수동 및 반자동측정법(파라로자닐린법, 산정량법), 자동연속측정법(용액전도율법, 불꽃광도법, 자외선형광법, 흡광차분광법)이 있음

- 파라로자닐린법
  - 사염화수은산칼륨용액에 흡수시켜 이염화아황산수은염을 형성하여 여기에 파라로자닐린 및 포름알데히드를 반응시켜 파라로자닐린메틸술폰산을 형성한 후 적자색으로 발색시켜 흡광도 측정. 주시험법
  - 방해물질 :  $\text{NO}_x$ ( $\rightarrow$  술파민산),  $\text{O}_3$ ( $\rightarrow$  측정기간 늦춤), Mn, Fe, Cr( $\rightarrow$  EDTA, 인산)
- 산정량 수동법
  - 대기 중  $\text{SO}_2$ 를  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액에 흡수시켜 황산으로 한 뒤 표준 알칼리로 회색이 되는 점까지 적정
- 불꽃광도법
  - 측정범위는 0.005~1 ppm, 각 측정단계마다 최대눈금값의  $\pm 2\%$  이내의 재현성
  - 방해물질로는  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ 가 있으며, 황화합물 농도가  $\text{SO}_2$  농도 5% 이상일 때는 반드시 전처리를 해야 함

## 3. 환경대기 중 일산화탄소 측정

- 가스크로마토그래프법
  - 시료공기를 분리관에 통과시키면 분리된 CO는 니켈촉매에 의해 메탄으로 환원되며, 그 메탄을 FID로 측정.

$$C \times \frac{L}{L_s}$$

( $C_s$  : 교정용 가스 CO 농도,  $L$  : 시료 중 CO 피크 높이,  $L_s$  : 교정용 가스 중 CO 높이)

#### 4. 환경대기 중 질소산화물 측정

- 자동연속측정방법(화학발광법, 살츠만법, 흡광차분광법), 수동측정방법(야콥스 호흐하이저법, 수동살츠만법)
- 화학발광법 : NO와 역반응으로 생성되는 600~3000 nm의 화학발광도가 NO 농도에 비례하는 것을 이용
- 살츠만(Saltzman)법
  - 살츠만 시약을 사용하여 흡수발색액에 NO<sub>2</sub>를 흡수시켜 생성되는 적동색의 아조염료의 흡광도를 측정
- 야콥스 호흐하이저(Jacobs Hochheiser)법
  - NaOH 용액에 시료 대기를 흡수시키면 대기 중 NO<sub>2</sub>는 아질산나트륨용액으로 변화되는데, 이 아질산이온을 발색시켜 비색법으로 측정
  - 흡수 발색액 : 0.04 μg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/mL의 농도는 1 cm 셀에서 0.02 흡광도에 해당
  - 방해물질 : 분석 전 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 아황산가스를 황산으로 처리

#### 5. 환경대기 중 옥시던트 측정

- 자동연속측정방법(자외선광도법, 화학발광법, 중성 KI법, 흡광차분광법), 수동측정방법(중성KI법, 알칼리성KI법)
- 화학발광법
  - 오존을 에틸렌과 반응시켜 여기상태의 HCHO를 만들고 이것이 기저상태로 되며 발광하는 것을 측정(발광도가 오존 농도에 비례). 최저감지농도는 0.003 ppm
- 중성 KI법
  - 중성(pH 6.8) KI 용액에 흡수시켜 흡광광도법으로 전옥시던트 농도를 352 nm에서 측정.
  - 오존으로서 0.01~10 ppm 측정범위.
  - 방해물질로는 NO<sub>2</sub>, 산화·환원성 물질이 있고, 1시간 이내 분석해야 함.
- 알칼리성 KI법
  - 시료를 알칼리성 KI에 흡수시키고 초산을 이용해 pH 3.8 수준으로 조정
  - 이 때 사용된 초산의 당량만큼 반응한 요오드를 352 nm에서 흡광도 측정.
  - 측정범위는 오존으로서 1~16 μg이고, 더 높은 농도는 희석하여 측정

#### 6. 환경대기 중 탄화수소 측정 : FID로 검출

- 비메탄계 탄화수소 측정법 : 총 HC에서 CH<sub>4</sub>를 제외한 것.  
환경기준 농도는 비메탄계 HC 농도로 표시. 주시험법
  - 측정범위 : 0~5에서 50 ppm 범위 내에서 임의 설정 가능할 것
  - 재현성 : 스펠가스 3회 측정 시 변동계수가 ±1% 범위 이내일 것
  - 측정주기 : 한 시간에 4회 이상의 측정 가능할 것
  - 제로 드리프트 : 제로가스를 계속 흘려보냈을 때 지시치 변동이 24시간에 최대눈금치의 ±1% 범위 내에 있을 것
- 그 외 총 HC 측정법, 활성 HC 측정법

#### 7. 환경대기 중 벤조(a)피렌 시험방법 : GC법, 형광광도법

## 8. 환경대기 중 알데히드류

- 고성능 액체크로마토그래프법(HPLC/UV)

- 카보닐화합물과 DNPH가 반응하여 형성된 DNPH 유도체를 아세토나이트릴 용매로 추출하여 고성능 액체크로마토그래피를 이용하여 360 nm에서 분석

## 9. 환경대기 중 VOCs : 고체흡착 열탈착법, 고체흡착 용매추출법, 자동연속 열탈착분석법

## 10. 환경대기 중 석면 시험법

- 원리 : 멤브레인 필터(광굴절률은 약 1.5)에 포집한 대기 부유먼지 중 석면섬유를 위상차현미경으로 계수. 1 mL 중 석면의 개수로 표시
- 시료채취 : 채취지점의 지상 1.5 m에서 주간시간대에 10 L/min 이상의 흡인유량으로 4시간 이상 채취. 포집필터는 셀룰로오스에스테르계 재질의 멤브레인 필터(pore 0.01~10  $\mu$ m)를 사용하고, 흡인펌프는 1~20 L/min로 공기를 흡인할 수 있는 로터리 펌프 또는 다이어프램 펌프를 사용
- 계수 : 길이 5  $\mu$ m 이상, 길이 : 폭 = 3 : 1 이상인 섬유를 계수  
20 °C, 1기압에서 기체 1 ml 중에 함유된 석면섬유의 개수로 표시

# 환경대기 중 금속화합물 시험방법

## 1. 환경대기 중 납 시험법

- 원자흡수분광광도법으로 주로 시험
- 시료 채취기간 : 하이볼륨에어 샘플러는 24시간, 로우 볼륨에어 샘플러는 3~7일간 연속포집

## 악취측정 - 직접 관능법으로 하는 것이 원칙

### 1. 관능시험법

- 직접관능법
  - 원리 : 취기강도가 가장 높은 지점을 선정하여 건강한 사람 5인의 후각을 이용하여 악취의 취기강도를 측정
  - 판정방법
    - : 각 판정자가 감지한 악취도 중 판정자의 다수가 감지한 악취도로 하고, 판정수가 동일한 경우에는 악취도가 높은 것을 선택하며 2도 이하면 적합, 3도 이상이면 부적합으로 판정
  - 악취판정도 : 0(none), 1(threshold), 2(moderate), 3(strong), 4(very strong), 5(over strong)
- 공기희석관능법
  - 시료채취 불가능한 경우 : 조업 비정상, 비·눈이 오거나 기온이  $-5^{\circ}\text{C}$  이하, 부지경계선 및 노천에서의 시료 채취 시 풍속이 5 m/s 이상

## 유류 중 황 함유량 분석

### 1. 연소희석 공기법

- $950\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 석영 연소관 내에 공기를 투입하고 시료를 완전연소시킬 때 생성하는  $\text{SO}_x$ 를  $\text{H}_2\text{O}_2$ 에 흡수시켜  $\text{NaOH}$ 로 중화적정.
- 단, 불용성 황산염을 만드는 금속(Ba, Ca 등)이나, 연소되어 산을 발생시키는 원소(P, N, Cl 등)가 첨가된 경우는 불가능

### 2. 방사선(X선) 여기법

- 시료에 방사선을 조사하고 여기된 황 원자에서 발생하는 형광 X선 강도 측정