

제 1 항 암모니아 시험방법

1. 개요

1.1 개요

이 방법은 대기 중 암모니아의 농도를 측정하기 위한 방법이다. 분석용 시료용액에 페놀-니트로프루시드 나트륨용액과 차아염소산 나트륨용액을 가하고 암모늄이온과 반응시켜 생성되는 인도 페놀류의 흡광도를 측정하여 암모니아를 정량한다.

1.2 적용범위

대기 중 악취물질로, 배출허용기준의 단일악취물질로 구분되며 부지경계선에서 채취한다. 배출허용기준은 엄격한 배출허용기준의 범위는 1~2 ppm이며 공업지역은 2 ppm이하, 기타지역은 1 ppm 이하로 정하고 있다.

2. 측정장치 및 기구

2.1 측정장치 : 흡광광도계

2.2 기구

2.2.1 시료채취장치(용액흡수법)⁵⁾

그림1과 같이 구성되어 있고 다음의 조건을 구비한 장치이어야 한다.

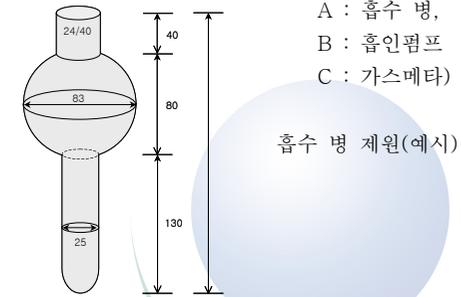
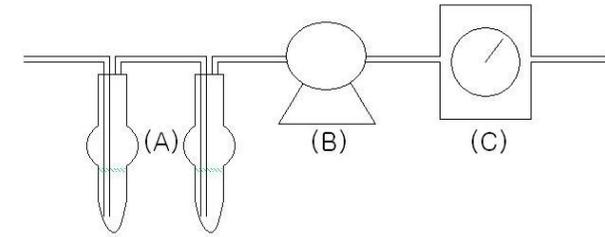


그림 1. 시료 채취장치

2.2.1.1 흡수병은 흡수액 용량 20 mL를 담을 수 있는 경질유리제로 여과구가 장치되어 있는 것을 사용하고, 그림 1 과같이 흡수액 상단부가 볼록한 모양의 것 이어야 한다. 이 장치는 중간에 흡수액 용량 20 mL를 담을 수 있는 채취용액을 넣어 2개를 직렬로 연결시킨 것이어야 한다.

2.2.1.2 흡인펌프는 흡수 병을 장치한 상태에서 10 L/분 이상의 공기를 흡입할 수 있어야 한다.

2.2.1.3 유량계는 1~15 L/분의 범위의 유량을 측정할 수 있어야 한다.

2.2.2 인산함침여지 채취기

인산함침필터를 2 단으로 연결하여 대기 중의 시료공기를 10~20 L/분의 유량으로 채취할 수 있어야 한다.

3. 시약 및 표준용액

5) 흡수액의 용량20 mL으로 시료채취시 흡수용액의 비산방지를 위하여 그림1과 같은 구조를 갖추고 전체 용량이 200 mL정도가 적당하다. 흡인가스가 흡인용액으로 접촉되는 끝부분은 산기관형태의 구조가 적당함

시약은 다음의 방법에 따라 제조한 것을 사용한다.

3.1 시약

3.1.1 채취용액

붕산 5 g을 증류수에 녹여 전량을 1 L로 한다.

3.1.2 페놀, 펜타시아노 니트로실 철(III)산 나트륨 용액

페놀 5 g, 펜타시아노 니트로실 암모늄 철(III) 나트륨 2수화물⁶⁾ 25 mg 을 증류수에 용해하여 전량을 500 mL로 한다. 이 용액은 차고 어두운 곳에 보존하고 조제한 후 1 개월 이상 경과한 것은 사용하지 않는다.

3.1.3 차아염소산 나트륨 용액

차아염소산 나트륨 용액⁷⁾(유효염소 3~10 %) 60/CmL[여기에서 C는 조제시에 정량한 차아염소산 나트륨(NaOCl)의 유효염소 농도(단위 %)]와 수산화나트륨 10 g 및 인산수소 나트륨 12 수화물 35.8 g을 증류수에 용해하여 전량을 1 L로 한다. 이 용액은 사용할 때 마다 제조한다.

차아염소산 나트륨 용액의 유효염소 농도(원액)를 구하는 방법은 다음과 같다. 차아염소산 나트륨용액(원액) 10 mL를 메스플라스크 200 mL에 넣어 물을 표선까지 가한다. 이 10 mL를 부피 300 mL의 마개달린 삼각플라스크에 넣어 물을 가해 액 100 mL로 한다. 요오드화칼륨 1~2 g 및 아세트산 (1+1) 6 mL를 넣어 마개를 막고 잘 흔들어 섞어 어두운 곳에 약 5 분간 방치한 다음 50 mmol/L티오황산 나트륨으로 적정하고 용액의 황색이 옅아지면 지시약으로서 녹말용액(1W/V%) 1 mL를 넣고, 요오드화 녹말의 푸른색이 사라질 때까지 적정한다. 따로 바탕시험으로서 물 10mL 를 넣어 똑같이 작업 하여 적정 값을 보정한다. 이 때 사용된 50 mmol/L 티오 황산 나트륨 용액의 "a" mL와 factor부터 다음 식에 의해 유효염소농도를 계산한다.

$$\text{유효염소농도}(W/V\%) = \frac{a \times f \times (200/10)}{1/20 \text{회석차아염소산나트륨용액}(mL)} \times 0.001773 \times 100 \quad (\text{식 } 1)$$

3.1.3 인산함침여지

직경 47 mm, 구멍크기 0.3 μm의 원형의 석영 재질 필터를 전기로에서 500 °C에서 1 시간

6) 다른이름은 니트로프루시드 나트륨(sodium nitroprusside, [Na₂Fe(CN)₅NO] · 2H₂O, FW= 297.95)
7) 차아염소산 나트륨 용액(원액)의 유효염소 농도는 구입시에 10% 전후이지만 시간이 지나면 감소되므로 사용할 때마다 유효염소 농도를 구한다.

가열 후 실리카겔데시케이터에서 방냉 하고 5 % 인산 · 에틸알콜에 5 분간 함침 후 실리카겔데시케이터에서 하루 동안 보존하고 밀봉하여 보관 한다.

3.2 표준용액⁸⁾

3.2.1 표준용액제조

130 °C에서 건조한 황산암모늄[(NH₄)₂SO₄] 0.295 g 을 증류수에 녹여 전량을 1 L로 한다. 이것의 일부를 취하여 채취용액으로 50배 희석한다. 이 용액은 1 mL 는 암모니아 2 μL (0°C, 1기압)에 상당하는 암모늄이온을 함유한다.

3.2.2 검량선의 작성

암모니아 표준용액 0~40 mL를 단계적으로 취하여 각각 포집용액을 가하여 50 mL 로 한 후, 이 용액 10 mL 를 시험관으로 취한다. 이 용액들을 분석용 시료용액의 흡광도 측정과 같은 방법으로 조작하여 검량선을 작성한다.

4. 시료채취

4.1 봉산용액 흡수법

시료채취장치에 시료공기를 10 L/분의 유량으로 흡인하여 5 분 이내 시료채취가 이루어 지도록 한다.

4.2 인산함침여지 시료채취

2단 홀더의 앞부분에 불소수지재(polytetrafluoroethylene : PTFE) 필터를 끼워 대기 중의 에어로졸 물질을 제거하고 뒷부분에 인산함침여지를 끼워 대기 중의 암모니아가스를 흡수할 수 있게 하고 10~20 L/분으로 5 분 이내 시료채취가 이루어지도록 한다.

5. 정도관리(QA/QC)

8) 암모니아 표준용액은 갈색 병에 넣어 냉장고 보존으로 1년 정도 안정하다. 사용 기간 내라도 앞에서 한 측정값과 상당히 차이를 나타낼 경우는 사용하지 말고 새로 구입한다.

5.1 분석기기의 설치조건

5.1.1 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 분석 기계나 먼지가 적고, 실온 5~35 °C, 상대습도 85 %이하로서 직사광선이 쬐이지 않는 곳으로 한다.

5.1.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

5.1.2.1 공급전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압의 10 %이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

5.1.2.2 전자기유도는 대형변압기, 고주파가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다.

5.1.2.3 접지저항 10 Ω이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

5.2 분석 전 준비

5.2.1 감 도

5.2.2 바탕선의 안정도 확인

검출기 및 기록계를 소정의 작동상태로 하여 바탕선의 안정상태를 확인한다.

5.3 내부정도관리방법

5.3.1 최소검출한계

암모니아추정의 최소검출한계는 0.01 ppm 이하 이어야 한다.

5.3.2 직선성 측정

암모니아 표준용액을 새로 제조하여 “3.2.2 검량선 작성방법”에 따라 흡광도를 측정하고 검량선을 측정한다. 이때의 직선성은 $r^2 = 0.98$ 이상 이어야 한다.

5.3.3 공시험 측정

시료의 측정과정 “6.2 분석용 시료의 흡광도측정”에 따른 동일한 3 개 이상의 공시험을 측정 한다.

5.3.4 재현성측정

중간단계의 표준용액을 시료의 측정과정과 동일한 방법으로 3 개 이상 측정하여 상대 표준편차(RSD %)값을 구한다. 상대표준편차는 10 %이내이어야 한다.

5.3.5. 정도관리 주기

내부정도관리주기는 분기 1회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석장비의 주요부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

5.3.6 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기본자료(law data)는 정도 관리철에 같이 보관 하여야 한다.

6. 분석절차

6.1 분석용 시료용액의 제조

6.1.1 용액흡수법 시료

채취 후 2 개의 흡수병중의 흡수용액을 합하여 용량 50 mL 메스플라스크에 옮기고, 다시 흡수병의 내부를 포집용액으로 씻은 용액을 메스플라스크에 옮기고 전량을 50 mL로 한다. 이 용액 10 mL 를 시험관에 옮기고 분석용 시료용액으로 사용한다.

6.1.2 인산함침여지 시료

시료가 채취 된 인산함침필터를 증류수 20 mL에 넣고 1 시간 정도 초음파를 투과시켜 추출하여 분석용 시료용액으로 한다.

6.2 분석용 시료용액의 흡광도 측정

분석용 시료용액에 페놀 펜타시아노 니트로실 철(III)산 나트륨 용액 5 mL를 가하여 잘 흔들어 섞은 후, 차아염소산나트륨 용액 5 mL를 혼합하여 25~30 °C에서 1 시간 방치한 후, 640 nm 파장에서 흡광도를 측정한다. 공 시험액은 포집용액(흡수액) 10 mL 를 분석용 시료용액과 같은 방법으로 조작하여 사용한다.

7. 결과 분석

7.1 농도의 계산(용액흡수법)

3.2.2 의 검량선에 의하여 분석용 시료용액 중의 암모니아의 량(25 ℃, 1기압)을 구하고 다음 식에 의하여 대기 중의 암모니아 농도를 구한다.

$$C = \frac{5A}{V \times \frac{298}{273+t} \times \frac{P}{760}} \quad (\text{식 2})$$

여기서,

- C : 대기 중의 암모니아 농도(ppm)
- A : 분석용 시료용액중의 암모니아 량(μL)
- V : 유량계에서 측정된 흡입가스량(L)
- t : 유량계의 온도(℃)
- P : 시료 포집시의 대기압(mmHg)

7.2 농도의 계산(인산필터법)

$$C_1 = \frac{(Ca - Cb) \times 20}{V \times \frac{298}{273+t} \times \frac{P}{760}} \quad (\text{식 3})$$

여기서,

- C₁ : 대기 중의 암모니아 농도(ppm)
- Ca : 검량선에서 구한 시료의 암모니아 농도(μL)
- Cb : 검량선에서 구한 바탕시험 암모니아 농도(μL)
- 20 : 시료추출액(mL)
- V : 시료공기량(L)
- t : 유량계 온도(℃)
- P : 시료 포집시의 대기압(mmHg)

7.3 결과의 표시

암모니아의 흡광광도계 측정결과 ppm 단위의 소수점 둘째 자리까지 결과를 산출 하고 소수점 첫째자리로 결과표기.(유효자리숫자 맺음법은 한국공업규격 KSA 3251-1에 따른다)