

배기가스중 질소산화물의 신속측정법과 그 제거에 관한 연구 (제 1 보). NO_x의 신속 정량법

李龍根[†] · 徐東旻 · 彭奇楨 · 金萬九 · 黃圭子*

延世大學校 理科大學 化學科

*淑明女子大學校 藥學大學 製藥學科

(1984. 7. 14 접수)

Method for Rapid Determination and Removal of Nitrogen Oxides in Flue Gases (I). Rapid Determination of Nitrogen Oxides

Yong Keun Lee[†], Tong Oh Seo, Kee Jung Paeng, Man Koo Kim and Kyu Ja Whang*

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

*Department of Manufacturing Pharmacy, Sookmyung Women's University,

Seoul 140, Korea

(Received July 14, 1984)

요 약. 본 연구는 대기중의 질소산화물(이하 NO_x로 약기)을 신속 정확하게 측정하기 위해 현 방법을 개선한 것으로써, 대기중의 NO_x를 0.03% 과산화수소(H₂O₂)를 함유한 0.1N 수산화나트륨의 알칼리성 흡수액에 흡수 시킴으로써, 정량이 가능했다. 완전한 흡수를 위해서는 100 ppm 정도의 NO_x인 경우 흡수액과 2분간의 진탕이 필요했으나, 고농도의 NO_x(200 ppm 이상)인 경우에는 산화제로 공기나 산소기체를 첨가시켜 반응물을 맹렬히 진탕시켜 줌으로써 30분이내에 완전한 산화흡수가 가능했다. 남아있는 여분의 H₂O₂는 흡광도에 미치는 영향이 매우 크지만 아연분말 0.5g으로서 완전히 분해할 수 있었으며, 시료용액은 질산이온에서 아질산이온으로의 환원이 가능하도록 완충용액으로 액성이 pH 6.1~6.6으로 조정되어야 했다. 흡수된 NO_x는 sulfanilamide와 NEDA로서 diazo coupling 반응시켜 비색 정량하였다. 이상의 방법은 몰흡광계수가 크며 (4.48×10^4), 한국공업규격에 채택된 O₃ 산화-아연 환원 NEDA 법보다 훨씬 신속, 간편할 뿐 아니라, 측정값의 재현성이 우수한 배기가스중의 NO_x 분석법임이 확인되었다.

ABSTRACT. Oxides of nitrogen (NO_x) in exhaust gases was determined by absorbing the gas in alkaline peroxide solution containing 0.03% H₂O₂ and 0.1N NaOH. About 100 ppm of NO_x was rapidly oxidized to NO₂ or N₂O₅ by H₂O₂ and required a contact time of 2 minutes with the absorbing solution for complete absorption. With vigorous shaking including air or oxygen gas, high concentration of NO_x (>200 ppm) can be absorbed within 30 minutes. The remaining H₂O₂ affect the absorbance of color solution strongly. However, the excess H₂O₂ was completely decomposed by zinc powder 0.5g and the sample solution should be adjusted to the pH range 6.1~6.6 before the reduction so that conversion of nitrate to nitrite ion is possible. The absorbed NO_x is determined colorimetrically by the diazotization-coupling method with sulfonilamide and NEDA as the coupling agent. The sensitivity of the new method was 4.48×10^4 as molar

absorptivity which was high sensitive compared with that obtained for the usual zinc reduction NEDA method with O_3 . This method was far more rapid, brief and accurate than previously published O_3 -NEDA method in Korean industrial standard.

I. 서 론

질소산화물(이하 NO_x 로 약기)은 토양중에서 서식하는 미생물의 활동으로 자연계에서 발생되는 외에 자동차나 보일러등에 쓰이는 화석연료의 연소에 동반되어 발생하여 각종 엔진에 의한 배기가스와 니트로화의 화학공정에서 주로 발생하는 주요 대기오염물질의 하나로서, 생체에 유해함은 이미 잘 알려져 있다. 특히 NO_x 는 광화학스모그(photo chemical smog)^{2,3} 현상에 주요 원인 물질임이 발표되어 있으며, 그중에서도 NO_2 가 독성이 가장 강하다는 사실이 알려졌다.^{4,5} 환경대기중의 NO_x 의 측정법은 여러가지가 이미 발표된바 있으나 지금까지의 NO_x 의 화학분석법에서 가장 문제시 되었던점은 기체를 단 시간내에 산화 흡수시키기 위한 시약의 선택이었다. 현재 가장 보편적으로 사용되고 있는 NO_x 의 화학분석법⁷은 산화제로 과산화수소(H_2O_2)나 오존(O_3)을 사용하여 NO_x 의 산화시간을 단축시키는 phenol disulfuric acid(PDS) 법과 아연환원 Naphthylethylenediamine(NEDA)법이 있는데 이 역시 시료기체의 산화흡수에 문제점을 내포하고 있다. PDS 법의 경우 황산산성의 H_2O_2 흡수액을 사용하여 기체시료를 흡수시키기 때문에 이를 위해서는 최소 16시간 이상 방치해야하며, 증발 건조시키고 장시간 방치하는등의 복잡한 조치가 필요하고 또한 5~수천 ppm의 NO_x 에는 적용가능하나 자동차 배기가스와 같은 저농도의 NO_x 정량에는 감도가 좋지않다.^{8,9} 한편, O_3 을 사용한 NEDA 법 역시 O_3 을 발생시키는 특수한 장치가 필요하고 바탕시험값이 커지며¹⁰ HCN이나 NH_3 와 같은 질소화합물의 동시산화 영향을 크게 받는 문제점이 있다.^{11,12} 이에 비해 배기가스중의 NO_x 를, O_3 을 사용하지 않을뿐 아니라 보다 신속하게 산화시켜 분석할수 있도록 하기 위하여 H_2O_2 를 산화제로 사용하되 산성기체의 흡수에 적당한 NaOH 알칼리성 흡수액을 사용하여

시료 기체중의 NO_x 의 흡수를 빠르게하는 배기가스중의 NO_x 분석법이 근래에 발표된바 있다.¹⁰ 그러나, 이 방법은 100 ppm 이하의 NO 를 신속히 분석할때 NH_3 의 영향을 억제할수 있는 장점이 있으나 이보다 200 ppm 정도로 높은 농도때는 측정값의 변동이 크며, 특히 많은 기체시료중의 NO_x 를 동시에 측정할때는 분석값의 재현성이 좋지않아 실용적인 NO_x 측정법으로 부적합한 결점이 아직 남아있다.

본 연구에서는 이 방법의 장점을 살리면서 보다 개량된 분석법을 확립할 목적으로 제반 측정조건을 검토한 결과 시약의 첨가량을 줄이고, 분석조작을 보다 간소화하는 동시에 NO_x 측정값의 재현성을 크게 향상시키므로써 보다 실용적인 배기가스중의 NO_x 분석법을 확립하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 장치

2.1.1 시약. H_2O_2 -알칼리성 흡수액 : Wako 특급 NaOH 4.00 g을 물에 녹이고, Junsei 1급 30% H_2O_2 1 ml을 가하여 물로 1 l 되게 묽힌다. 이 흡수액은 어둡고 찬곳($5^\circ C$)에서 보관하며 사용하기 직전에 만들어 썼다.

질산이온 및 아질산이온 표준용액 : 105~110 $^\circ C$ 의 진공건조기 속에서 2시간 말린 Merck 제 분석용 특급 질산칼륨을 0.451g을 정확히 달아 1 l 메스플라스크에 옮기고 눈금까지 물로 묽힌다. 이 용액 10ml를 다시 1 l 메스플라스크에 정확하게 취하고 눈금까지 묽힌다. Merck 제 특급 아질산나트륨 시약을 0.308g을 정확하게 달아 1 l 메스플라스크에 옮긴다음 물로 눈금까지 묽힌다. 이 용액 10 ml를 다시 1 l 메스플라스크에 정확하게 취하고 물로 눈금까지 묽힌다. 이 두 용액은 각각 1 ml가 1 μl $NO_2(0^\circ C, 760 mm Hg)$ 에 상당한다.

일산화질소 표준가스 : 한국표준연구소에서 검정된 일정한 농도의 표준가스(170 ppm 및 300

ppm)을 사용하였다.

질소표준가스 : 99.9% 이상인것.

완충용액 : Junsei 특급 초산나트륨 3수염 500g을 물 1l에 녹인 다음 염산(1:1)으로 pH 6.15~6.33 되게 조절하였다.

Sulfanilamide 용액 : Daiichi 약품제 sulfanilamide 표준시약(99.5% 이상) 0.33g을 염산(1:1) 100ml에 녹였다.

NEDA 용액 : Wako 특급 N-1-Naphthylethylenediamine 2염산염 0.1g을 물 100ml에 녹였다.

이외의 시약은 모두 분석용 특급시약을 썼으며 시약조제에 사용된 물은 증류수를 탈염한 다음 재증류한 순수를 사용하였다.

2.1.2 장치. 자외 및 가시분광광도계 : Shimadzu UV-200형, pH메터 : Chemtrix type 60A형.

시료기체 채취 및 산화흡수용기 : 기체 채취에는 JIS¹³에서 지정된 목크가 달린 200ml의 시료가스 채취용 유리주사통을, 흡수액 및 산소주입을 위해서는 각각 50ml, 100ml 유리 주사통을 Fig. 1과 같이 연결하여 사용하였다.

2.2 실험법

2.2.1 표준분석조작. 시료용액이 들어있는 100ml 메스플라스크에 H₂O₂-알칼리성 흡수용액 20ml을 정확하게 가하여 잘 섞은 다음 초산-초산나트륨 완충용액 15ml을 가하고 흔들어 섞는다. 아연분말 0.5g을 가하고, 물로 눈금까지 채운후, 1분동안에 서서히 10회 뒤집으면서 섞는다. 거름종이(5종B)를 사용하여 반응후의 아연분말을 여과하여 제거한다. 여과액은 건조한 100ml 비이커에 받되, 처음의 약 20ml는 버리고 다음의 여과액 20ml를 25ml 메스플라스크에 정

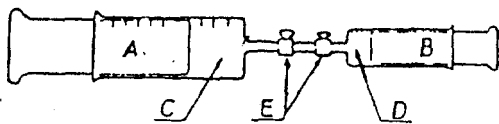


Fig. 1. Schematic drawing of glass syringes. A : 200ml glass syringe for sampling. B : 50ml glass syringe for introducing absorption solution. C : Sample gas. D : Absorption solution. E : Detachable stopcock.

확하게 분취하고 sulfanilamide 산성용액 3ml을 가하여 흔들어 섞은다음 다시 NEDA 용액 1ml을 가하고 물로 표선까지 끓힌후, 잘 흔들어 섞는다. 이 용액을 실온에서 5분간 방치시켜 발색이 끝난후에 10mm 흡수용기에 옮기고 시료를 제외한 나머지 과정을 동일하게 조작한 바탕시험용액을 대조액으로하여 파장 545nm에서 흡광도를 측정한다 다음 검량선으로부터 NO₂의 농도를 구한다.

2.2.2 검량선의 작성. 질산이온 표준용액(1μl NO₂/ml)을 5, 10, 20, 30, 35ml씩을 각각 정확하게 피펫으로 100ml 메스플라스크에 취하고 이하 2.2.1 조작에 따라 조작하여 NO₂와 흡광도의 관계선을 작성한다. 이와같이하여 작성된 NO_x정량용 검량선을 Fig. 2에 나타내었다. 검량선은 아연분말의 lot가 다르면 다시 작성하여야 한다.

2.2.3 시료가스(NO)의 분석. 200ml 주사통으로 시료가스를 일정량 취하고 50ml 주사통으로 H₂O₂-알칼리성 흡수액 20ml를 정확하게 취하여 200ml 주사통에 연결하여 주입시킨다음 연결된 50ml 주사통을 제거한후, 200ml 주사통을 바로 세운채로 3.5에서 설정된 조건으로 몹시 흔들어(200회/분) 섞어 NO기체를 완전히 산화시켜 흡수액에 흡수시킨다. 이 용액을 100ml 메스플라스크에 옮긴후, 주사통을 약 20ml의 순수로 2회 씻고 씻은액은 100ml 메스플라스크에 합한다

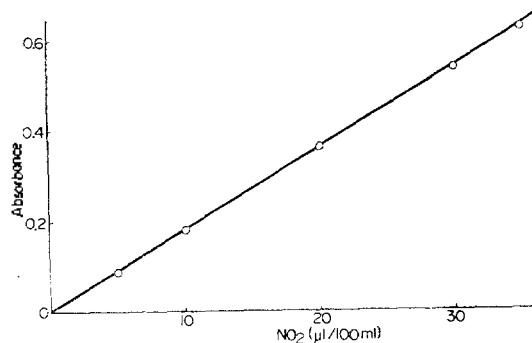


Fig. 2. Calibration line for determination of oxides of nitrogen (as NO₂). Absorption solution: 0.03% H₂O₂/0.1 NaOH (20ml), wavelength: 545 nm.

음 이하 2.2.1의 표준분석조작법에 따라 실험하되, 시료가스 대신에 같은 부피의 질소가스를 사용한 바탕시험용액을 대조액으로하여 흡광도를 측정한다. 다음 검량선으로부터 시료가스중의 NO₂의 농도를 NO₂로서 산출하였다.

2.2.5 금속아연분말의 환원을 측정. NO₂정량에 적당한 금속아연분말을 알아보기 위해 질산이온 표준용액을 일정한 량 취해 시판되고 있는 여러 종류의 금속아연분말 0.5g을 환원제를 사용하여 2.2.1의 조작에 따라 얻은 흡광도(a)와 아질산 표준용액을 같은양 취해 금속아연분말을 사용하지 않은채 같은 실험과정을 통해 얻은 흡광도(b)를 비교하여 다음 식에 따라 환원율을 구하였다.

$$\text{환원율 \%} = a/b \times 100$$

2.2.6 일산화질소의 산화 및 흡수시간 결정.

시료기체 100 ml를 200 ml 유리주사통에, 흡수액 20 ml는 50 ml 주사통에 각각 취하고 연결콕크로 연결한 다음 콕크를 열어 흡수액을 시료기체에 주입시키고, 1분에 20회 정도로 맹렬히 진탕시켜, 각각 다른 농도에 대한 시료기체의 산화 흡수되는 시간 및 조건을 조사하였으며, 필요한 경우에는 산화제로서 공기 혹은 산소가스를 시료기체에 주입하기 위해 100 ml 주사통을 이용하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 과량의 과산화수소가 흡광도에 미치는 영향

흡수액속에 남아있는 H₂O₂는 디아조-커플링 반응에 의한 발색을 방해하므로 여분의 H₂O₂를 제거할 필요가 있다. 따라서 금속아연분말을 환원제도 사용하여 흡수액중의 질산이온(NO₃⁻)을 아질산이온(NO₂⁻)으로 환원시키는 동시에 여분의 H₂O₂를 분해하는 방법을 이용하였다. 흡수액 속에 남아있는 H₂O₂는 KMnO₄로 적정하여 여분의 H₂O₂의 분해백분율을 산출하고 흡수액중의 H₂O₂ 농도에 따른 흡광도와 미리 KMnO₄ 용액으로 과량의 H₂O₂를 분해시킨 다음에 측정 한 흡광도(Zn-KMnO₄-NEDA 값)와 비교하여

Table 1에 실었다. 남아있는 H₂O₂는 흡광도에 큰 영향이 있었으나, 흡수액의 H₂O₂가 0.03%인 경우, 0.5g의 아연분말로서 분해되었다.

3.2 완충용액의 영향

흡수액중에 흡수된 질산이온을 아연분말로 환원할때, 시료용액의 pH가 흡광도에 영향을 미친다. 완충용액의 pH와 그 농도가 시료용액의 pH와 흡광도에 끼치는 영향을 조사한 것이 Fig. 3와 Fig. 4이다. 아연분말로 환원시 시료용액의 pH는 6.1~6.6에서 최고의 흡광도를 나타내며, (Fig. 3의 a), 이에 해당되는 완충용액의 pH는 6.15~6.33이었다. (Fig. 3의 b). 시

Table 1. Effect of undecomposed H₂O₂ on the absorbance

Content of H ₂ O ₂ in absorbing solution (%)	Amount of H ₂ O ₂ decomposed by zinc powder (%)	Absorbance	
		Zn-NEDA (this method)	Zn-KMnO ₄ -NEDA
0.015	100	0.363	—
0.03	100	0.362	0.358
0.04	100	0.363	—
0.05	100	0.363	—
0.06	90	0.249	0.364
0.07	84	0.045	—
0.08	68	0.021	—
0.09	58	0.013	0.364
0.15	37	0.005	0.365

KNO₃ standard solution (1μl NO₂/ml) : 20ml. Acetate buffer solution : pH 6.25. Zinc powder : 0.5g.

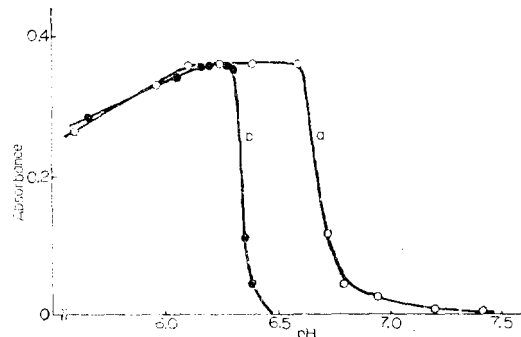


Fig. 3. Effect of pH before reduction by zinc powder on the absorbance. KNO₃ standard solution : 20ml, wavelength : 545 nm. a : pH of sample solution. b : pH of buffer solution.

료용액의 pH가 6.1~6.6을 유지하기 위해서는 Fig. 4의 b에서 알수있는 바와같이 완충용액이 고농도(NaOAc \cdot 3H₂O 500g/l)가 되어 이온강도가 큰 완충용액이어야 한다. 이와같은 완충용액은 높은 완충효과를 얻을수 있어 광범위한 시료용액의 pH영역(pH2.0~11.5)에서 최고의 흡광도를 유지할수 있었으나 저농도(NaOAc \cdot 3H₂O

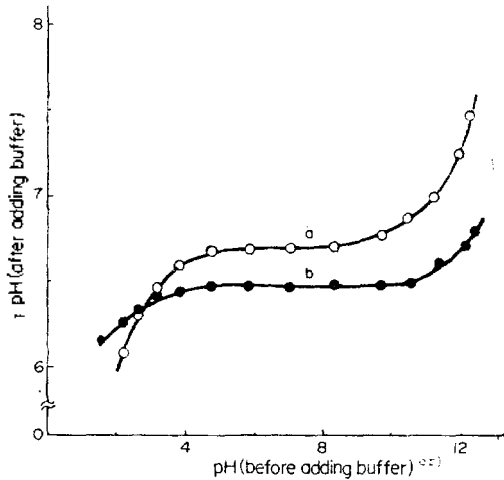


Fig. 4. Effect of acetate buffer concentration. a : NaOAc \cdot 3H₂O; 250g/l. b : NaOAc \cdot 3H₂O; 500g/l.

Table 2. Effect of the amount of buffer solution on the absorbance

Acetate buffer solution (ml)	pH		Absorbance
	After adding buffer solution	Before reduction by zinc	
5	11.75	11.70	0
10	7.05	7.02	0
12	6.65	6.62	0.362
14	6.48	6.45	0.360
15	6.44	6.39	0.362
16	6.42	6.37	0.360
18	6.35	6.30	0.361
20	6.27	6.22	0.353
25	6.21	6.16	0.286
30	6.17	6.12	0.197

Acetate buffer solution (NaOAc \cdot 3H₂O 500g/l): pH 6.25. KNO₃ standard solution: 20ml. Zinc powder: 0.5g.

250g/l)의 경우 시료용액의 pH가 제한되어 실제적인 분석에 적용하기 어렵게 된다. 완충용액의 첨가량은 Table 2에서와 같이 12~18ml까지는 최고의 일정한 흡광도를 유지할 수 있었다. 따라서 본실험에는 500g의 초산나프륨·삼수염을 증류수 1l에 녹여 염산(1:1)의로 pH를 6.15~6.33로 조절한 완충용액을 15 ml 사용하기로 하였다.

3.3 질소산화물 정량에 영향을 미치는 인자

3.3.1 금속 아연 첨가량 및 환원시간. 여분의 H₂O₂를 제거하는 동시에 NO₃⁻을 NO₂⁻으로 환원시키는, 아연분말의 첨가량이 흡광도에 미치는 영향을 조사하였다. 2.2.1의 표준분석조작에 첨가하는 아연분말은 Fig. 5에서와 같이 0.2~0.8g까지 일정한 흡광도를 나타내므로, 본 실험에서는 아연분말의 첨가량을 0.5g로 정하였다. 한편, 0.5g의 아연분말을 첨가한후, 메스플라스크(100 ml)를 10회 천천히, 뒤집어 섞어서 NO₃⁻을 NO₂⁻으로 완전히 환원하는데 소요되는 환원시간을 조사한 것이 Table 3이다. 환원시간이 30~120초까지는 일정한 최고의 흡광도를 나타내었다. 환원시간이 길어지면 흡광도는 도리어 감소된다. 이 원인은 흡수액중의 NO₃⁻의 일부가 NO₂⁻보다 더 낮은 산화상태(N₂O, NH₃, N₂)까지 환원되어 NO₂⁻의 농도가 감소되는데 기인되는 것으로 예상된다. 아연환원후, 여과하기까지의 방치시간에 따른 흡광도의 영향을 조

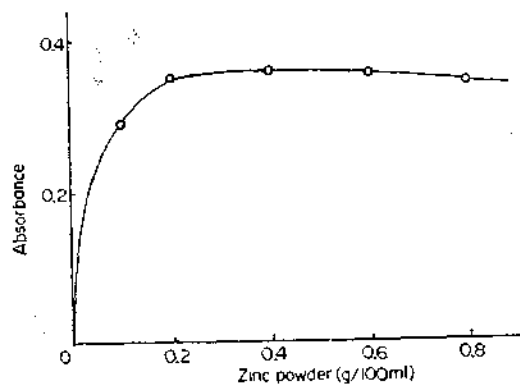


Fig. 5. Effect of the amount of zinc powder on the absorbance.

Table 3. Mixing time after adding zinc powder

Mixing time(sec)	Absorbance
15	0.352
30	0.360
60	0.362
90	0.361
120	0.360
180	0.358
300	0.351

Added zinc powder: 0.5g.

Table 4. Standing time after adding zinc powder

Time (min)	Absorbance
0	0.361
1	0.362
3	0.360
5	0.355
10	0.346
30	0.342
60	0.333

Mixing time: 60 sec. Added zinc powder: 0.5 g.

시한 결과 Table 4 에서와 같이 3분까지는 일정한 흡광도를 나타내나, 방치 시간이 길수록 위와같이 환원이 더욱 진행되므로 흡광도가 감소된다. 따라서 본 실험에서는 아연분말 0.5g을 첨가한후, 1분동안에 10회정도 메스플라스크를 천천히 거꾸로 뒤집어 섞은 다음, 곧 계속하여 여분의 아연을 여과지(5종B)로 여과하여 제거하였다. 여과액은 24시간이상 방치한후, 2.2.1의 표준분석법에 따라 조작하여 흡광도를 측정 한 결과 일정한 흡광도 값이 유지되었다.

3.3.2 Sulfanilamide 및 NEDA 농도. 한국 공업규격에 수록된 배기가스중의 NO_x의 화학분석법중 가장 흔히 사용되는 아연환원 NEDA법에서는 아연환원후 거른 여과액에 NEDA를 첨가하는 시간에 따라 흡광도가 점차 감소되어 재현성에 문제가 있었다. 이 원인은 sulfanilamide가 공존된 완충용액하에서 아연분말로 NO₃⁻이 NO₂⁻으로 환원되기 때문에 공존된 sulfanilamide와 함께 매우 불안정한 azo 화합물이 형성되어

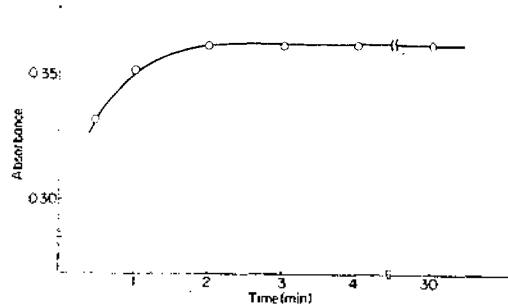


Fig. 6. Effect of standing time on the color development. KNO₃ standard solution: 20ml, temperature: 20°C.

시간의 경과에 따라 비례적으로 그 일부의 분해가 촉진되기 때문이라고 생각되었다. 또한 시약의 보존성문제에서도 sulfanilamide가 공존된 완충용액은 비교적 불안정하여 조제한후, 6일이 경과하면 담황색이므로 분해되는 단점이 있었다. 이와같은 결점보완을 위해서는 sulfanilamide를 완충용액과 분리시켜 별도로 첨가할 필요가 있었다. 또한 각시약의 첨가량이 흡광도의 변화에 미치는 영향을 조사한 결과, sulfanilamide는 첨가량(1~6ml)에 따른 흡광도의 변화가 관찰되지 않았으며 NEDA는 0.1%의 용액인 경우 0.4 ml 이상이면, 또한 염산(1:1)에 의한 액성은 첨가량이 2ml 이상에서 최고의 안정된 흡광도를 보였다. 따라서 본 실험에서는 Sulfanilamide 용액의 첨가량은 3 ml(sulfanilamide 약 0.01 g)로, 첨가량 NEDA 용액의 첨가량은 1.0 ml로 결정하였다.

3.3.3 발색시간. 적자색 아조화합물 형성후 흡광도를 측정할때 까지의 시간에 따른 흡광도의 변화를 조사하였다. Fig. 6에서 처럼 2분이상이면 충분한 발색이 이루어졌으며 2시간까지도 일정한 흡광도를 유지하였다. 종전의 PDS 법이나, Saltzman 법에서는 15분후라야 측정이 가능하였는데 본법에서는 발색시간을 5분이내로 단축하였으며 이로인한 분석조작의 총 소요시간은 20분 이내면 충분하게 되었다.

3.4 금속아연의 환원을

NO_x 정량에 사용하기 위하여 금속아연분말의 환원율을 2.2.5의 조작에 따라 조사한 결과 Table 5와 같이 Kishida 특급과 Nakarai 아연분말은 NO_x 정량에 적합하지 못하였다. 본 실험에서는 환원율이 가장 좋은 Katayama 특급시약을 선택해서 사용하였는데, 품질에 따라 환원율이 다른것은 제조회사에 따라 아연분말의 입경, 형상 및 입도분포등이 환원율에 영향을 미치리라고 생각된다. 또한 아연분말중의 산화물의 존재도 크게 영향을 미칠 것이다.

3.5 일산화질소 가스의 산화 및 흡수시간

NO가 NO₂ 혹은 N₂O₅로 산화되는 속도 및 흡수시간은 NO_x 정량에 중요한 역할을 하며 NO의 산화속도는 흡수액과 맹렬히 진탕시킴으로써 또한 공기나 산소등의 산화제를 첨가시킴으로써 가속된다. 다음은 NO 가스의 농도에 따른 산화 흡수조건을 검토한 것이다. 100 ppm 이하인 경우에는 아무런 산화제를 사용하지 않고서도 2분 정도 계속진탕시킴으로써 완전한 산화흡수가 가능하였으며 169 ppm 인 경우 공기 50 ml 만을 주입함으로써 중간방치시간을 사이에 두고 1분씩 진탕하는 방법으로 1번 방치시간을 들 경우 30분 가량, 2번 방치시간을 들 경우 10분 이내에 완전산화흡수가 가능하였으며 산소를 주입할 경우 훨씬 가속되었다. 또한 300 ppm 이상의 고농도의 경우 Fig. 7과 같이 50ml의 산소를 주입했을 경우 한번 방치시간을 두면 30분이상(Fig. 7a),

두번 방치시간을 두었을 때는 10분후 (Fig. 7b) 부터 충분히 산화흡수가 이루어졌다. 따라서, NO 가스의 산화흡수과정은 그 농도에 따라 적절하게 강구되어야 한다.

3.6 공존가스의 영향

대기중의 NO_x와 함께 흔히 공존하는 여러

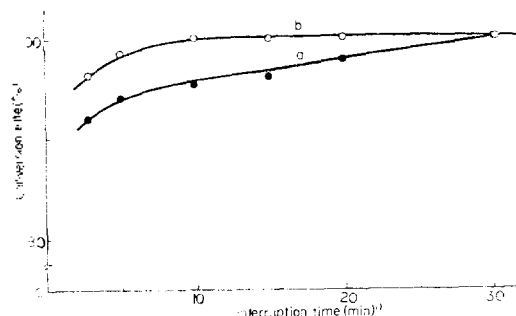


Fig. 7. Conversion rate on time of shaking type with oxygen gas. Concentration of NO gas: 317 ppm. Volume of oxygen gas: 50ml. Shaking type: a; two times 1 min shaking (once interrupted). b; three times 1 min shaking (twice interrupted).

Table 6. Effect of interfering gases

Gas	Added volume (ml)	Concentration in 100ml sample syringe (ppm)	Absorbance (Error %) ^a
Control ^b	—	—	0.228
Methane	2040 ppm	30	0.229(+0.4)
Methane + Carbon monoxide(1:1)	10%	5	0.226(-0.9)
Carbon monoxide	10%	5	0.225(-1.3)
Carbon dioxide	5%	5	0.216(-5.2)
Sulfur dioxide	5%	5	0.230(+0.9)
Ammonia	1%	5	0.209(-8.3)

Each sample contains NO gas of 317ppm; 40ml.
^aError calculated by the equation (Absorbance of NO and interfering gases/Absorbance of NO) - 1 × 100(%). ^bSample of NO gas without interfering gases.

Table 5. Reduction rate of various zinc powders

Zinc powder	Absorbance	Reduction rate (%)
Katayama(G. R)	0.362	97.3
Katayama(E. P)	0.350	94.0
Wako(for NO ₂)	0.355	95.1
Wako(G. R)	0.355	95.1
Wako(E. P)	0.353	94.6
Kishida(G. R)	0.286	76.9
Kishida(E. P)	0.361	96.8
Kanto(G. R)	0.358	96.2
Kanto(E. P)	0.363	97.3
Nakarai (for metal)	0.280	75.2

Absorbance of NaNO₂ standard solution 20ml:0.372.

기체들이 NO_x 정량에 미치는 영향을 조사할 목적으로 이 기체들을 각각 공존시켜서 시료분석 조작에 따라 흡광도를 측정하였다. Table 6은 NO 가스만의 흡광도와 각종 공존가스를 첨가했을때의 흡광도를 표시하였으며 그 차이를 NO가스만의 흡광도(0.228)에 대한 백분율로 표시하여 공존가스의 영향을 나타냈다. 각 측정값은 3회 측정된 평균값이며 시료가스의 흡광도값의 상대오차는 ±1.8%이므로 이 값 이내의 오차를 갖는 측정값은 방해하지 않는 것으로 간주하였다. 메탄, 일산화탄소, 아화상가스들은 영향이 없었으나, 암모니아 가스인 경우에는 흡광도 값이 NO 가스만의 경우보다 약간 낮았다. 이 이유는 공존시킨 1000 ppm의 NH₃ 가스가 NO 가스의 일부를 환원시켜 그 농도를 감소시켰으므로 흡광도값이 -의 오차를 나타낸 것으로 생각된다. 한편 80 ppm 정도의 NO 가스에 1000 ppm의 NH₃ 가스를 공존시켰을 경우에는 흡광도에 미치는 영향이 전혀 없었다. 이의 CO₂가 2500 ppm 공존시의 -오차의 원인은 알 수 없었다.

3.7 실제가스에서의 응용

3.7.1 표준가스의 분석. 한국표준연구소에서 320 ppm 이라고 검정된 시판의 NO 가스 100 ml를 취하여 2.2.3의 조작에 따라 10회 분석한 결과 317±5.2ppm 이었으며 변동계수는 0.58%였다. 또한 Table 7에는 이외의 시판 NO 가스(Standard NO gas B)를 본법으로 분석한 값도 실었다.

3.7.2 배기가스의 분석. 실제의 배기가스 시료로서 차종이 다른 6대의 승용자동차의 배기가스와 서울 시내 1개소의 터널가스(82.4.19 채취), 보일러의 배기가스와 연탄배기가스중의 NO_x 함량을 본 법으로 분석한 결과를 Table 7에 함께 실었다. 자동차 배기가스는 아이들링(idling)시 배기통으로부터 약 10 cm 떨어진 곳에서 200 ml 유리주사통을 사용하여 직접 채취하였고 터널가스는 1 l 용 가스포집병으로 각각 채취하였으며, 보일러 및 연탄가스는 연통으로부터 직접 200 ml 유리주사통으로 채취하여 각각 3~4회 반복 실험하였다. 자동차 배기가스는 E만이 중형 승용차이며 F는 디젤유를 사용하는 대형버스고 나

Table 7. Analytical results of NO_x contents

Sample gas		Sample volume (ml)	Concentration of NO _x (ppm)
Standard NO gas	A	100	317
	B	100	169
Automobile exhaust gas	A	160	14.8
	B	160	14.1
	C	160	11.4
	D	160	22.8
	E	160	22.1
	F	20	450.0
Tunnel gas		100	21.5
Boiler gas(oil)		100	62.0
Fume(coal)		160	9.3

머지는 가솔린을 사용하는 소형 승용차들이다. 중형 승용차는 소형차에 비하여 높은 NO_x 농도를 나타내었으며 D는 소형 승용차이나 NO_x 농도가 높은것은 내연기관이 노후된 탓으로 생각된다. 한편 대형차가 450ppm 으로 매우 높은 NO_x 값을 나타낸 것은 배기량이 큰 원인 이외에도 디젤유속의 질소함량이 크기 때문일 것이다. 또한 터널가스중의 NO_x 함량이 배기량이 큰 중형 승용차와 필적한다는 것은 매우 놀라운 사실로서 터널의 환기시설이 극도로 불량한 탓이므로 조속한 환기시설의 확충과 근본적인 대책이 절실히 요망된다. 우리나라의 환경보존법¹⁴의 배출시설 NO_x(NO₂로서) 배출허용기준은 2500 ppm 이하이며 자동차 배출가스 농도기준은 휘발유를 연료로 사용하는 경우에 2,200 ppm 이하로 규제되어 있다. 이 값에 비하면 측정된 자동차 배기가스중의 NO_x 함량은 규제값에는 훨씬 미달되는 값들이기는하나, 각종 자동차는 가속 운행시에 가장 많은 NO_x를 배출하므로¹⁵ 운행도중 배기가스중의 NO_x의 함량은 훨씬 높은값을 나타낼 것이다. 아직 우리나라는 NO_x에 대한 환경기준은 설정되어있지 않으나 선진국중에서도 특히 NO_x의 환경기준이 매우 엄격하게 규정되어 있는 일본(0.04 ppm~0.06 ppm)과 미국(0.05 ppm)의 환경기준값을 고려할때 이와같은 자동차 배기가스중의 NO_x 함량이 서울 시내 대기오염의 한

Table 8. Comparison of analytical result

Sample	Concentration (ppm)	
	This method	KS method
1	205.0	201.8
2	207.1	202.9
3	207.1	199.6
4	205.0	198.5
5	207.1	201.8
Mean	206.3	200.9
S. D.	±1.15	±1.81
C. V. (%)	0.56	0.90

요소로서 큰 비중을 차지하고 있음을 부인할 수 없는 사실인것 같다.

3.9 타분석법과의 비교

200 ppm 정도의 NO_x 를 KS법에서 채택하고 있는 보존산화-아연환원 NEDA 법과 본연구에서 개량한 과산화수소산화-아연환원 NEDA 법으로 각각 분석하여 그 결과를 Table 8에 비교하여 나타내었다. 이와같이 본법에 의한 분석결과는 돌출광계수도 종래의 KS법 (4.08×10^4)에 비하여 높으며 (4.48×10^4), 변동계수도 적은 재현성이 훨씬 우수한 방법이다.

4. 결 론

배기가스중의 NO_x 는 0.03% H_2O_2 를 함유한 0.1N NaOH의 알칼리성 흡수액에 시료기체를 흡수시키고 완충용액으로부터 sulfanilamide를 분리시켜 첨가하므로써, 훨씬 신속 간편하고 정확하게 측정할 수 있었다. 흡수액속의 여분의 H_2O_2 는 흡광도에 끼치는 영향이 매우 크기는하나 아연분말 0.5g에 의해 완전히 분해되었으며, 환원이전의 시료용액의 pH를 6.1~6.6으로 조절하기 위해 완충용액 (pH 6.15~6.33)을 가하므로써, 안정된 최고의 흡광도를 얻을 수 있었다.

이상의 본법은 종래의 KS규격의 PDS법에 비해서 증발, 건조등의 조작이 필요없기 때문에 간단할뿐 아니라, 시료기체의 흡수가 단시간내에 이루어지며 또한 KS규격의 NEDA법처럼

오존 발생장치를 사용하지 않으므로 특히 배기가스중에 많이 공존되어 있는 암모니아 가스의 동시산화로 인한 NO_x 측정값의 상승의 염려가 없는 이점이 있다.

본 법을 환경시료중의 NO_x 분석법에 적용한결과, 종래의 KS규격의 PDS법이나 오존산화-아연환원법 보다도 훨씬 간편하고 신속하며 우수한 배기가스중의 NO_x 의 화학분석법임을 확인하였다.

본 연구는 1981년도 한국과학재단의 학술연구비지원으로 수행되었으며 이에 심심한 사의를 표한다.

인 용 문 헌

1. M. A. Elliott, G. J. Nebel and F. G. Rounds, Air Pollution Control Assoc. Annual Meeting, Paper 55-19, May (1955).
2. F. E. Blacet, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1339 (1952).
3. A. J. Smit, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1342 (1952).
4. H. B. Elkins, *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, **28**, 37 (1946).
5. E. L. Gray, *Arch. Ind. Hyg. and Occupational Med.*, **6**, 20 (1952).
6. U. S. Public Health Service, Public Health Bull., No. 272, (1941).
7. *KS M 0022* (1980).
8. C. M. Johnson and A. Ulrich, *Anal. Chem.*, **22**, 1526 (1950).
9. P. W. West and G. L. Lyles, *Anal. Chim. Acta.*, **23**, 227 (1960).
10. S. Fukushima, H. Inoue, T. Shirai and S. Yanagisawa, *Japan Analyst*, **29**, 410 (1980).
11. P. Griess, *Ber.*, **12**, 427 (1879).
12. Y. Shichi, S. Fukushima, H. Kato, H. Inoue, T. Shirai and S. Yanagisawa, *Japan Analyst*, **28**, 187 (1979).
13. *JIS K 0104* (1974).
14. 환경보존법 (동시행령, 동시행규칙) 보건사회부령 664호 (1981).
15. H. C. Perkins, "Air pollution," P. 114, McGraw-Hill, New York, 1974.