

부유물질-연속자동측정방법

2024

(SS-Continuous Monitoring Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 부유물질을 연속자동측정기를 이용하여 분석하는 방법으로, 미리 무게를 단 유리섬유 거름종이 (GF/C)를 여과장치에 부착하여 일정량의 시료를 여과시킨 다음 항량으로 될 때까지 건조하여 무게를 달아 여과 전·후의 유리섬유 거름종이의 무게차를 산출하여 부유물질의 양을 구하는 유리섬유여과지법과 측정 시료용액에 빛을 주사하여 용액 중에 부유하고 있는 입자에 빛이 부딪쳐 산란되고 이때 산란되는 신호를 측정하는 광산란법 등이 있다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 「물환경보전법」 시행령 제28조 및 제35조에 따라 오염물질의 배출농도를 연속 측정하는 경우에 적용하며, 하·폐수 및 하천수, 호소수 등의 부유물질량(SS)을 연속적으로 측정하는 방법에 대하여 규정한다. 이 시험기준에 의한 정량범위는 0 mg/L ~ 1 000 mg/L이다.

1.3 간섭물질

부유물질 중 입도가 큰 고체 물질은 측정결과의 신뢰성을 떨어뜨릴 수 있으므로 전처리 장치를 통해 미리 제거하는 것이 바람직하다.

2.0 용어정의

2.1 검출한계

제로드리프트의 2배에 해당하는 출력농도를 말한다.

2.2 내전압

측정기에 전압을 가해서, 그 전압을 서서히 높여 갈 때 측정기가 그 전압을 견디지 못하고 파괴되거나 소손이 되기 시작하는 시점의 전압을 말한다.

2.3 시험 가동시간

측정기를 정상적인 조건에 따라 운전할 때 예기치 않는 수리, 조정 및 부품교환 없이 연속 가동할 수 있는 최소시간을 말한다.

2.4 영점 교정용액

측정기 최대눈금값의 약 5 % 이하에 해당하는 농도를 말한다.

2.5 절연저항

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원차단자와 외부단자 사이의 절연정도를 나타내는 척도로서 절연저항계를 이용하여 측정한다.

2.6 제로드리프트

측정기가 정상적으로 가동되는 조건하에서 측정하고자 하는 성분을 포함하지 않는 교정용액(영점 교정용액)을 일정 시간 또는 일정 횟수 이상 반복 측정 후 발생한 편차를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분석용 저울

유리섬유여과지법인 경우, 표준분동으로 교정하여 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

이 시험기준에서 사용하는 모든 정제수는 미국재료시험학회 (ASTM, American society for testing and materials) Type I 물 수준의 정제수(탈이온수)를 사용한다.

4.1.2 황산하이드라진 용액(1 %)

황산하이드라진 (hydrazine sulfate, $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, 분자량 : 130.12) 1.0 g을 100 mL 부피의 마개 있는 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.3 헥사메틸렌테트라아민 용액(10 %)

헥사메틸렌테트라아민 (hexamethylenetetramine, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 분자량 : 140.19) 10.0 g을 100 mL 부피의 마개 있는 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.2 표준용액(광산란법)

4.2.1 탁도표준 원액(400 NTU)

황산하이드라진용액(1 %) 5.0 mL와 헥사메틸렌테트라아민용액(10 %) 5.0 mL를 섞어 실온에서 24시간 방치한 다음 정제수를 넣어 100 mL로 한다(이 용액 1 mL는 탁도 400 NTU에 해당하며 1개월간 사용한다).

4.2.2 탁도표준 용액(40 NTU)

탁도표준원액(400 NTU)을 잘 섞으면서 1.0 mL를 정확히 취하여 정제수로 10배 희석한다. 이 용액은 사용할 때에 제조하며, 시판되는 탁도표준용액을 사용할 수 있다.

5.0 시료채취 및 관리

“내용 없음”

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 예비운전

분석기는 전원을 켜 후 취급설명서에 표시된 예비 시간까지 가동하여 각 부분의 기능과 지시 기록부를 안정시킨다.

6.2 교정방법

측정기의 취급설명서의 교정방법에 따라서 영점교정(제로드리프트 최대눈금값의 $\pm 5\%$ 이내)을 한다.

6.3 성능기준 및 성능 시험 방법

6.3.1 성능기준

6.3.1.1 부유물질량 측정기는 환경기초시설, 사업장 등에서 배출되는 하·폐수 및 하천수, 호소수 등 공공수역에서 물의 부유물질량 농도를 연속적으로 자동 측정할 수 있어야 한다.

6.3.1.2 측정기의 측정방식은 중량검출법, 광산란법 또는 이와 동등 이상의 방법이어야 한다.

6.3.1.3 측정결과를 지시 및 기록할 수 있어야 하며, TMS 등으로 송출할 수 있어야 한다.

6.3.1.4 채수관을 통해 채수된 시료는 측정기로 보내기 전에 조정조에 일단 체류시켜 수압이나 유량을 안정화시킬 수 있는 구조이어야 하며, 조정조는 세정하기 쉬운 구조이어야 한다.

6.3.1.5 계량부는 시료도입주입관, 시료계량기 등으로 구성되며, 시료와 흡착, 부식 등의 반응이 없어야 하며, 시료계량기는 시료를 정확히 100 mL 또는 1 000 mL까지 계량할 수 있거나 이와 동등 이상의 성능을 갖는 방법은 측정원리에 적합하도록 시료량을 정확히 계량할 수 있는 구조이어야 한다.

6.3.1.6 검출부는 여과지의 중량측정이 가능하거나 부유입자에 의해 산란되는 광을 측정할 수 있어야 한다.

6.3.1.7 측정기는 정상신호, 교정중신호, 동작불량신호 등 측정기의 상태를 지시 및 출력할 수 있어야 한다.

6.3.1.8 측정기의 성능은 부록의 표 1의 검사항목에 대하여 그 기준을 만족하여야 한다.

6.3.2 성능시험 방법

6.3.2.1 최소눈금단위

측정기의 최소눈금 단위는 0.1 mg/L 이하이어야 한다.

6.3.2.2 제로드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 영점기준값으로 교정한 다음 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 각 측정값의 기준값에 대한 최대편차를 취하여 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{제로드리프트 (\%)} = \frac{|d|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

여기서, $|d|$: $| \text{기준값} - \text{측정값} |$ 의 최대편차

6.3.2.3 스펠드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 교정한 다음 스펠 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하고, 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정과정을 둔다 (단, 제로드리프트 시험방법에 따른 과정을 수행한 경우 제로드리프트 결과로 활용할 수 있다). 그 후 스펠 용액을 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 초기의 3회 측정값의 평균값을 구하고 최후의 3회 측정값의 평균값을 구하여 최초 평균값과 최후의 평균값과의 편차를 구한 다음, 제로드리프트 시험에서의 최대영점편차값을 빼고 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{스펠드리프트 (\%)} = \frac{|d| - \text{영점편차}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

여기서, $|d|$: 최초 평균값 - 최후 평균값의 편차

6.3.2.4 반복성 시험

정상조건하에서 제로용액과 스펠용액을 번갈아 주입하면서 각각 5회 이상 측정값을 얻는다. 반복성은 각각의 측정값에 대한 평균값을 구하고, 평균값과 측정값의 최대편차를 구하여 최대눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{반복성 (\%)} = \frac{|\bar{d}| + C.I._{95}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

여기서, $|\bar{d}|$: (평균값 - 측정값)의 최대편차

$C.I._{95}$: 95 % 신뢰구간

$$C.I._{95} = \frac{t_{.975}}{n\sqrt{n-1}} \sqrt{n(\sum di^2) - (\sum di)^2} \quad (\text{식 4})$$

여기서, di : 각 측정값의 오차(연속자동측정값-보정값)

n : 측정회수

$t_{.975}$: 측정값이 참값의 95 % 이내에 존재할 확률에 대한 t 값
(부록의 표 2를 참조한다.)

6.3.2.5 직선성 시험

연속자동측정기에 제로용액과 스펀용액을 주입하여 제로 및 스펀 교정을 하고 스펀용액 농도의 50 %인 교정용액을 주입하여 측정하고 5 회 이상 반복하여 측정값을 얻는다. 직선성은 스펀용액의 농도값에서 측정값을 뺀 측정오차의 평균을 구하여 스펀용액의 농도값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{직선성 (\%)} = \frac{|\bar{d}| + C.I._{95}}{\text{주입농도값}} \times 100 \quad (\text{식 5})$$

여기서, $|\bar{d}|$: 측정오차(스푼용액의 농도 값-측정값)의 평균
 $C.I._{95}$: 95 % 신뢰구간 (식 4에 따른다.)

6.3.2.6 전압변동률 시험

정상가동 조건하에서 스펀용액을 주입하고 지시값이 안정되면 그 값을 A로 한다. 다음 전원전압을 정격전압의 + 10 %의 전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정되면 그 값을 B라 한다. 다음에 전원전압을 정격전압의 - 10 %의 정격전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정된 때의 값을 C라 한다. 전압변동률은 $B - A$ 또는 $C - A$ 평균의 최대값을 최대눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{전압변동률 (\%)} = \frac{|\bar{d}|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad (\text{식 6})$$

여기서, $|\bar{d}|$: (B-A)의 평균값과 (C-A)의 평균값 최대값

6.3.2.7 내전압 시험

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부상자와의 사이에 정격주파수의 교류전압 1 000 V, 100 mA를 1분간 가하여 이상 유무를 조사한다. 단, 전지내장형인 경우에는 적용하지 않는다.

6.3.2.8 절연저항 시험

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부단자와의 사이에 절연저항은 KS C1301[절연저항계(발전기식)] 또는 KS C1301[절연저항계(전지식)]에서 규정한 500 V 절연저항계로 측정한다. 이 시험은 측정기의 동작 정지 상태에서 한다.

6.3.2.9 상대정확도 시험

6.3.2.9.1 주시험방법에 의한 방법

채수한 시료의 연속자동측정기기 측정값 (C_i) 1개와 동일한 시료를 주시험방법으로 2개 이상 구한 측정 평균값 ($\overline{A_i}$)과의 오차에 대한 절대값을 구한다. 상대정확도 시험 결과는 2개 이상의 채수한 시료에 대하여 다음 식에 따라 평균값으로 구한다.

$$\text{상대정확도 (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\overline{A_i}}}{n} \times 100 \quad (\text{식 7})$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

6.3.2.9.2 배출기준에 의한 방법

주시험방법에 의한 측정값이 배출허용기준 및 방류수 수질기준, 허가배출기준 (이하 “배출기준”이라 한다)의 50 % 미만일 경우에는 아래와 같이 배출기준에 의한 다음의 식으로 상대정확도를 구한다.

$$\text{상대정확도 (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\text{배출기준}}}{n} \times 100 \quad (\text{식 8})$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

[주 1] 배출기준을 적용받는 사업장에 설치된 측정기에 한함

6.3.2.10 시험가동시간 시험

측정기를 정상조건하에서 168시간(7일간) 이상 연속적으로 운영한다. 이 시험기간 중 부득이하게 측정기를 조정 또는 부품교환을 할 경우 성능시험을 다시 168시간 이상 수행한다.

7.0 분석절차

해당 기기의 매뉴얼에 따른다.

8.0 결과보고

8.1 결과분석 및 계산

결과는 mg/L로 표시하며 시료를 전처리 또는 희석하였다면 희석계수를 곱하여 농도를 계산한다.

8.2 보고서 작성

8.2.1 측정된 자료는 시료번호와 시료채취일로 조합된 고유번호를 부여할 수 있다. 컴퓨터 하드디스크에 저장하는 경우, 폴더를 정한 후 연월일-항목이 포함된 파일번호로 보관할 수 있다.

예) 041230-100-SS : 2004년 12월 30일 시료채취, 시료번호 100의 부유물질 시험결과

8.2.2 종이에 인쇄하여 동일한 파일이름으로 서류철에 보관한다.

9.0 참고자료

9.1 한국산업표준 (KS), KS I 3001, “수질관련용어”, 산업표준심의회.

9.2 한국산업표준 (KS), KS I ISO 11923, “수질-유리섬유 여과지를 이용한

부유물질 측정방법”, 산업표준심의회.

9.3 ASTM D 1193-06, “Standard Specification for Reagent Water”, American Society for Testing and Materials, (2018)

10.0 부록

표 1. 측정기 검사항목 기준

검 사 항 목	기 준
측정범위	0 mg/L ~ 1 000 mg/L이고, 최소눈금단위는 0.1 mg/L 이하
제로드리프트	최대눈금값의 ± 5 % 이하
스팬드리프트	최대눈금값의 ± 5 % 이하
반 복 성	최대눈금값의 ± 5 % 이하
직 선 성	교정용액의 농도값의 ± 5 % 이하
전압변동률	최대눈금값의 ± 5 % 이하
내 전 압	교류전압 1 000 V를 1분간 가해도 이상이 없을 것
절연저항	2 MΩ 이상
상대정확도	주시험방법에 의한 방법의 30 % 이하. 단, 측정값이 해당 배출 기준 ¹ 의 50 % 미만인 경우에는 배출기준에 의한 방법의 15 % 이하
시험가동시간	168시간 이상

¹ 배출기준 : 배출허용기준 및 방류수 수질기준, 허가배출기준

표 2. t.975 값

n	t.975	n	t.975	n	t.975
2	12.706	7	2.447	12	2.201
3	4.303	8	2.365	13	2.179
4	3.182	9	2.306	14	2.160
5	2.776	10	2.262	15	2.145
6	2.571	11	2.228	16	2.131