

## 배출가스 중 황화수소 -

2022

## 기체크로마토그래피

(Hydrogen Sulfide in Flue Gas - Gas Chromatography)

## 1.0 개요

이 시험기준은 연소, 화학 반응 등에 의하여 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중 황화수소를 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

### 1.1 목적

배출가스 중 황화수소를 시료채취 주머니에 채취하여 충분한 분리능을 가질 수 있는 분리관<sup>[1]</sup> (column)으로 분리하고 불꽃광도검출기 (flame photometric detector) 또는 동등 이상의 성능을 갖는 검출기<sup>[2]</sup>를 구비한 기체크로마토그래프로 황화수소를 정량한다.

### 1.2 적용범위

1.2.1 정량범위는 0.5 ppm 이상이며 방법검출한계는 0.2 ppm이다.

1.2.2 배출가스 중 일산화탄소, 이산화탄소 또는 수분 등이 공존하면 영향을 받으므로 그 영향을 무시하거나 제거 할 수 있는 경우에 적용한다.

### 1.3 간섭물질

- 
- [1] SPB-1 Sulfur (30 m × 0.32 mm × 4.00 μm) 또는 동등 이상의 분리능을 갖는 분리관을 사용할 수 있다.
- [2] 펄스형불꽃광도검출기 (pulsed flame photometric detector), 황화학발광검출기 (sulfur chemiluminescence detector), 원자방출검출기 (atomic emission detector), 질량분석기 (mass spectrometer) 등을 사용할 수 있다.

1.3.1 황화수소 머무름 시간과 이산화황 및 카보닐황화물 (carbonyl sulfide) 머무름 시간을 비교하여 충분한 분리능을 가질 수 있는지 확인한다.

1.3.2 배출가스 중 이산화황의 공존으로 분리능 등에 영향이 예상되는 경우에는 시트르산 완충 용액을 통과시킨 배출가스를 채취한다.

## 2.0 "내용 없음"

## 3.0 분석기기 및 기구

ES 01201 기체크로마토그래피를 따른다.

## 4.0 시약 및 표준용액

### 4.1 시약

#### 4.1.1 시트르산 완충 용액

1 L 부피플라스크에 시트르산소듐 (sodium citrate dihydrate,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 294.10, 특급, 6132-04-3) 284 g 및 시트르산 (citric acid anhydrous,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 192.12, 특급, 77-92-9) 41 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다. 이 용액에 시트르산소듐 또는 시트르산을 첨가하여 pH (5.4 ~ 5.6)으로 맞추어 사용한다.

[주 1] 시트르산소듐 대신 시트르산포타슘 (potassium citrate monohydrate,  $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 324.42, 특급, 6100-05-6) 300 g을 사용하여도 무방하다.

#### 4.1.2 고순도 질소 (99.999 % 이상)

규정물질 분석에 영향을 미치지 않는 질소를 사용한다.

### 4.2 표준가스

#### 4.2.1 황화수소 표준가스

시판하는 소급성이 명시된 황화수소 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 표준가스를 사용한다.

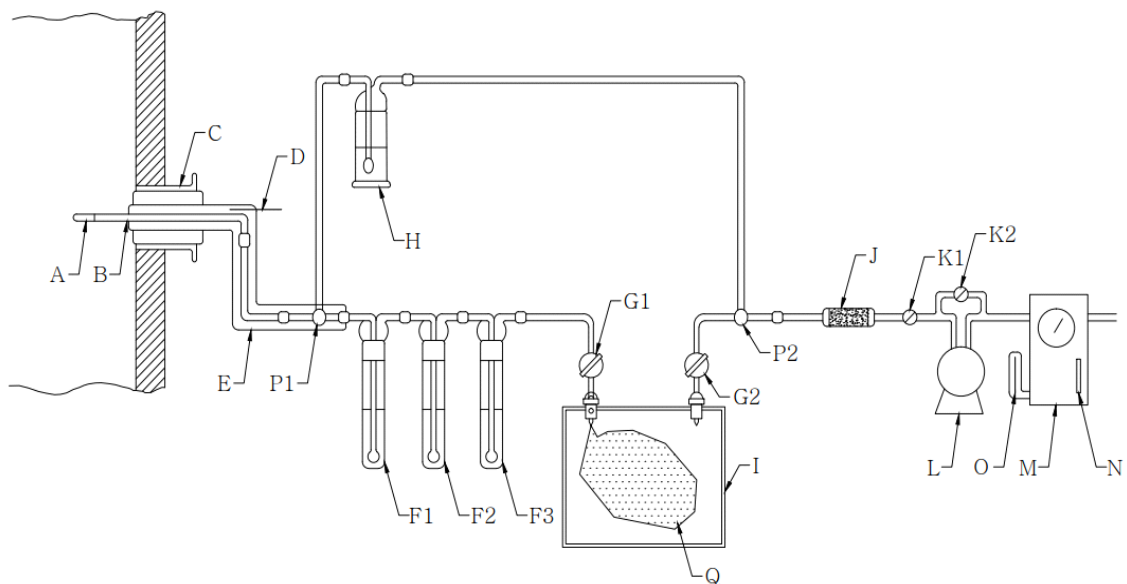
## 5.0 시료채취 및 관리

### 5.1 시료채취위치

배출가스를 대표할 수 있는 측정점을 선정한다. 예를 들면 배출가스의 유속이 현저하게 변화하지 않고 먼지 등이 쌓이지 않으며 수분이 적은 곳으로 선정한다.

### 5.2 시료채취장치

그림 1의 예로 나타낸 것과 동일하거나 유사한 구성으로 다음의 조건을 갖추어야 한다.



|            |   |  |
|------------|---|--|
| A: 여과재     | F <sub>1</sub> , F <sub>2</sub> , F <sub>3</sub> : 흡수병 (용량: (200 ~ 300) mL) | L: 흡입펌프                                  |
| B: 채취관     | G <sub>1</sub> , G <sub>2</sub> : 2 방향 콕                                    | M: 가스미터                                  |
| C: 측정공     | H: 세척병 (용량: (200 ~ 300) mL)   | N: 온도계                                   |
| D: 온도계     | J: 건조관  | O: 압력계                                   |
| E: 히터      | K <sub>1</sub> , K <sub>2</sub> : 유량 조절 콕                                   | P <sub>1</sub> , P <sub>2</sub> : 3 방향 콕 |
| I: 진공 흡입상자 | Q: 시료채취 주머니   |  |

그림 1. 시료채취장치 (예)

**5.2.1** 채취관은 부식성 가스에 영향을 받지 않는 재질이어야 한다. 예를 들면 스테인레스강, 유리, 석영, PTFE (polytetrafluoroethylene) 수지 등을 사용한다.

**5.2.2** 채취관의 적당한 곳에 배출가스 성분과 화학 반응 등을 일으키지 않는 재질의 여과재를 넣어 먼지가 혼입되는 것을 방지한다. 예를 들면 무알칼리 유리섬유, 석영섬유 등을 사용한다.

**5.2.3** 연결관의 길이는 가능한 짧게 하고 수분이 응축될 우려가 있는 경우에는 채취관에서 흡수병 사이를 약 120 ℃로 가열한다. 각 연결 부위는 실리콘 고무, PTFE 수지 등을 사용한다.

**5.2.4** 흡수병은 내부에 들어가는 튜브의 끝부분 직경이 3 mm 이하이며 PTFE 수지 등의 재질로 만들어진 것을 사용한다.

**5.2.5** 진공 흡입상자는 10 L 시료채취 주머니를 담을 수 있어야 하며, 내부가 완전 진공이 되도록 밀폐된 구조의 것을 사용한다.

**5.2.6** 시료채취 주머니는 플루오로 수지, 폴리에스터 수지 등의 불활성 재질로 오염되지 않은 것을 사용한다.

### 5.3 시료채취방법

**5.3.1** 배출가스 시료의 수분을 제거하기 위해 진공 흡입상자 전단에 (200 ~ 300) mL 흡수병 3 개를 설치하여 내부는 비워두고 온도는 약 0 ℃를 유지하도록 냉각조에 넣어 둔다.

**[주 2]** 이산화황의 공존으로 분리능 등에 영향이 예상되는 경우에는 1 번째 및 2 번째 흡수병에는 시트르산 완충 용액 100 mL를 각각 넣고 3 번째 흡수병은 비워둔다. 배출가스 시료를 채취하는 동안 시트르산 완충 용액은 pH (5.4 ~ 5.6)을 유지하여야 한다.

**5.3.2** 진공 흡입상자에 10 L 시료채취 주머니를 넣는다.

**5.3.3** 3 방향 콧을 세척병 방향으로 하고 흡입펌프를 작동시켜 채취관에서 3 방향 콧까

지의 연결관을 배출가스 시료로 충분히 세척한다.

**5.3.4** 흡입펌프를 정지시키고 3 방향 콧을 시료채취 주머니 방향으로 한다.

**5.3.5** 흡입펌프를 작동시켜 배출가스 시료를 시료채취 주머니에 1 회 이상 채취하고 배기한 후 다시 채취한다. 흡입속도를 약 1 L/min으로 하여 약 10 L를 채취한 후 흡입펌프를 정지시키고 3 방향 콧을 닫는다.

**5.3.6** 시료채취 주머니 입구를 PTFE 수지 콧 등으로 막고 직사광선 등에 노출되지 않도록 한다.

## 6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

### 6.1 방법검출한계 및 정량한계

각 실험실 정량범위 하한 값과 비슷한 농도의 분석대상 표준물질을 첨가한 시료를 7 개 준비하여 각 시료를 7.0의 분석절차와 동일하게 전처리 및 분석한다. 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 얻어진 측정 값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값이고 정량한계 (MQL, minimum quantitation limit)는 얻어진 측정 값들의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출한다. 측정한 방법검출한계 값은 시험기준에서 제시한 값 이하이어야 한다.

### 6.2 실험실 정밀도 및 정확도

실험실 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당 실험실이 본 시험기준을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 일정량의 표준물질을 첨가 (정량범위 하한 값의 1 배 ~ 5 배 농도)한 시료, 또는 유사한 매질의 인증표준물질 (CRM, certified reference material)를 이용하여 4 개 이상의 동일한 농도를 가진 시료를 준비하여 7.0과 동일한 절차로 전처리 및 분석하여 측정 값 및 머무름 시간 (retention time)들의 평균 값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도 또는 인증표준물질의 인증 값에 대한 측정 평균 값의 상대백분율 또는 회수율로서 나타내며, 정밀도는 측정 값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 산출한다.

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

$$\text{정밀도 } (\%) = \frac{s}{x} \times 100 \quad (\text{식 } 4)$$

여기서, s = 표준편차

$X_i$  = 알고 있는 농도

$\bar{x}$  = 평균 측정 값

이와 같이 측정했을 때 정밀도는 10 % 이내, 정확도는 (75 ~ 125) % 이내이어야 한다. 또한 전처리를 제외한 분석과정에서의 정확도는 정확한 농도를 알고 있는 표준가스를 4 회 이상 분석하여, 동일한 방법으로 산출할 수 있다.

### 6.3 검정곡선 작성 및 검증

정량범위 내에서 바탕시료를 제외한 3 개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 ( $R^2$ )가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응인자의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다. 시료분석 과정 중 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준가스에 대한 측정 값이 검정곡선 작성시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이 때 검정곡선 작성용 표준가스는 제조한 표준물질과는 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

### 6.4 방법바탕시료 측정

방법바탕시료 (method blank)는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다. 시료군마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다.

### 6.5 내부정도관리 주기

내부정도관리 주기는 방법검출한계, 정밀도와 정확도의 측정은 연 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 시료군당 1 회 실시한다.

## 7.0 분석절차

### 7.1 전처리

#### 7.1.1 분석용 시료가스

암소에 보관하며 시료채취 후 3 일 이내에 분석한다.

### 7.2 측정법

#### 7.2.1 시료주입방법

##### 7.2.1.1 밸브법

시료가스를 전자식 질량유량조절기 (mass flow controller)로 일정 유량으로 흐르도록 설정하여 일정 용량의 계량관 (loop)에 채취하고 흐름 변환 콕을 열어 자동으로 분리관에 주입한다. 밸브장치는 회전식 가스 밸브 (rotary gas valve) 등을 구비한 것으로 스테인레스강, 플루오로 수지 등의 불활성 재질이며 가열 가능한 것을 사용한다. 시료주입량은 분석기기의 감도 등에 따라 적절히 선택한다.

##### 7.2.1.2 주사기법

시료가스를 일정 용량의 가스용 유리 주사기에 채취하고 주입구에 주입한다. 시료주입량은 분석기기의 감도 등에 따라 적절히 선택한다.

#### 7.2.2 시료희석방법

전자식 질량유량조절기를 구비한 것으로 스테인레스강, 플루오로 수지 등의 불활성 재질의 가스희석장치를 사용하여 자동으로 희석한다.

[주 3] 시료채취 주머니 및 가스용 유리 주사기를 사용하여 회석하여도 무방하다.

### 7.2.3 시료분석조건

충분한 분리능을 가질 수 있는 분석조건을 설정하여야 하며, 예를 표 1에 나타내었다.

표 1. 분석조건 (예)

| 분석기기 | 구성요소 | 분석조건  |
|------|------|---|
| GC   | 주입   | - sample flow: 70 mL/min                                |
|      |      | - sample loop volume: 1 000 µL                          |
|      |      | - valve load time: 0.5 min                              |
|      |      | - valve inject time: 0.5 min                            |
|      |      | - valve run time: 0.1 min (on) → 1 min (off)            |
|      | 분리   | - heater temperature: 150 °C                            |
|      |      | - split ratio: 20 : 1                                   |
|      |      | - column: SPB-1 Sulfur (30 m × 0.32 mm × 4.00 µm)       |
|      |      | - carrier flow: 1.2 mL/min (helium)                     |
|      |      | - oven temperature: 35 °C (4 min)                       |
|      | 검출   | - detector: flame photometric detector                  |
|      |      | - heater and transfer line temperature: 200 °C          |
|      |      | - detector flow: 75 mL/min (hydrogen), 100 mL/min (air) |

### 7.2.4 검정곡선 작성

7.2.4.1 황화수소 표준가스를 가스회석장치를 사용하여 고순도 질소로 회석하여 0.5 ppm부터 단계적으로 작성한다. 검정곡선은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 작성하며, 분석기기의 감도 등에 따라 적절히 선택한다.

[주 4] 여러 개의 시료채취 주머니에 가스용 유리 주사기를 사용하여 회석하여도 무방하다.

7.2.4.2 분석기기 설명서에서 요구하는 절차에 따라 검정곡선을 작성한다.

[주 5] 불꽃광도검출기 및 펄스형불꽃광도검출기의 경우에는 봉우리 면적에 제공근을 취한 값을 세로축으로 하여 검정곡선을 작성한다.

### 7.2.5 분석용 시료가스 정량



7.2.5.1 분석기기 설명서에서 요구하는 절차에 따라 분석용 시료가스를 정량한다.

7.2.5.2 검정곡선 상한 값을 넘어서는 경우에는 분석용 시료가스를 고순도 질소로 희석하여 분석할 수 있다.

7.2.5.3 10 L 시료채취 주머니에 고순도 질소 약 10 L를 넣는다. 이 가스를 현장바탕 시료가스로 하고 분석용 시료가스 전처리 및 정량방법과 동일하게 시험한다.

## 8.0 결과보고

### 8.1 농도계산

배출가스 중 황화수소 농도는 다음 식으로 계산한다.

$$C = a - b \quad (\text{식 5})$$

여기서, C = 황화수소 농도 (ppm 또는  $\mu\text{mol/mol}$ )

a = 분석용 시료가스의 황화수소 농도 (ppm)

b = 현장바탕 시료가스의 황화수소 농도 (ppm)

### 8.2 결과표시

측정결과는 ppm 단위의 소수점 둘째 자리까지 계산하고 소수점 첫째 자리로 표기한다.

## 9.0 참고자료

9.1 EPA Method 15, "Determination of Hydrogen Sulfide, Carbonyl Sulfide, and Carbon Disulfide Emissions From Stationary Sources", United States Environmental Protection Agency, (2017)

9.2 EPA Method 16, "Semicontinuous Determination of Sulfur Emissions From Stationary Sources", United States Environmental Protection Agency, (2017)

9.3 JIS K 0108, "Methods for determination of hydrogen sulfide in flue gas", Japanese industrial standards committee, (2010)

9.4 KS I 2200, "연도가스의 오염물질 측정방법", 산업표준심의회, (2014)

## 10.0 부록

### 10.1 시험기준 요약표

표 3. 시험기준 요약표

| 배출가스 중 황화수소 - 기체크로마토그래피<br>Hydrogen Sulfide in Flue Gas - Gas Chromatography |  |
|--|--|
| 분자식 및 특징: $\text{H}_2\text{S}$ , 수소의 황화물로 악취를 가진 무색의 유독한 기체                  |  |
| 정량범위: 0.5 ppm 이상   |  |
| 간섭물질: 일산화탄소, 이산화탄소, 수분   |  |
| 시료채취   |  |
| 방법: 시료채취 주머니법  |  |
| 이산화황 흡수액: 시트르산 완충 용액 (pH (5.4 ~ 5.6)) (100 mL × 2 개)                         |  |
| 흡입속도: 약 1 L/min  |  |
| 시료채취량: 약 10 L  |  |
| 이동: 암소   |  |
| 보관: 암소에서 3 일   |  |
| 분석용 시료가스: 약 10 L   |  |
| 현장바탕 시료가스: 약 10 L (시료채취 주머니에 고순도 질소를 채움)                                     |  |
| 측정   |  |
| 방법: 기체크로마토그래프법   |  |
| 물질: Hydrogen Sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ )                                |  |
| 표준물질: 황화수소 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 표준가스                                     |  |
| 검정곡선: 바탕시료를 제외하고 0.5 ppm부터 3 개 이상의 농도  |  |
| 분리관: SPB-1 Sulfur 또는 동등 이상의 분리능을 갖는 분리관                                      |  |
| 검출기: 불꽃광도검출기 또는 동등 이상의 성능을 갖는 검출기  |  |
| 정도관리   |  |
| 주기: 연 1 회 이상   |  |
| 방법검출한계: 0.2 ppm  |  |
| 정밀도: 상대표준편차 10 % 이내  |  |
| 정확도: (75 ~ 125) %  |  |
| 검정곡선: 결정계수 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차 20 % 이내                                   |  |
| 방법바탕시료: 방법검출한계 이하  |  |