

배출가스 중 염소 -

2021

자외선/가시선분광법 - 오르토폴리딘법
(Chlorine in Flue Gas -

UV/VIS Spectrometry - Ortho Toulidine Method)

1.0 개요

이 시험기준은 화학 반응 등에 의하여 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 염소를 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

1.1 목적

오르토폴리딘을 함유하는 흡수액에 시료를 통과시켜 얻어지는 발색액의 흡광도를 측정하여 염소를 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 시료채취량이 2.5 L이고 분석용 시료용액의 양이 50 mL인 경우 정량범위는 (0.2 ~ 5.0) ppm이며, 방법검출한계는 0.1 ppm이다. 정량범위 상한 값을 넘어서는 경우 분석용 시료용액을 흡수액으로 희석하여 분석할 수 있다.

1.2.2 배출가스 중 브로민, 아이오딘, 오존, 이산화질소, 이산화염소 등의 산화성가스나 황화수소, 이산화황 등의 환원성가스의 공존하면 영향을 받으므로 그 영향을 무시하거나 제거할 수 있는 경우에 적용하며, 배출가스 시료 채취 종료 후 10 분 이내 측정할 수 있는 경우에 적용한다.

1.3 간섭물질 “내용 없음”

2.0 용어정의 “내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 장치의 개요

일반적으로 사용하는 자외선/가시선분광분석장치는 그림 1과 같이 광원부, 파장선택부, 시료부 및 측광부로 구성되고 광원부에서 측광부까지의 광학계에는 측정목적에 따라 여러 가지 형식이 있다.

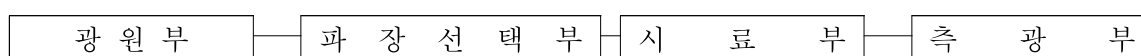


그림 1. 자외선/가시선분광분석장치

3.2 구성장치

3.2.1 광원부

광원부의 광원에는 텅스텐램프, 중수소방전관 등을 사용하며 점등을 위하여 전원부나 렌즈와 같은 광학계를 부속시킨다. 가시부와 근적외부의 광원으로는 주로 텅스텐램프를 사용하고 자외부의 광원으로는 주로 중수소 방전관을 사용한다. 또, 전원부에는 광원의 강도를 안정시키기 위한 장치를 사용할 때도 있다.

3.2.2 파장선택부

파장의 선택에는 일반적으로 단색화장치 (monochrometer) 또는 필터 (filter)를 사용한다. 단색장치로는 프리즘, 회절격자 또는 이 두가지를 조합시킨 것을 사용하며 단색광을 내기 위하여 슬릿 (slit)을 부속시킨다. 필터에는 색유리 필터, 젤라틴 필터, 간접필터 등을 사용한다.

3.2.3 시료부

시료부에는 일반적으로 시료액을 넣은 흡수셀과 대조액을 넣는 흡수셀이 있고 이 셀을 고정하기 위한 셀 홀더 (cell holder)와 이것을 광로에 올려 놓을 시료실로 구성된

다.

3.2.4 측광부

측광부의 광전측광에는 광전관, 광전자증배관, 광전도셀 또는 광전지 등을 사용하고 필요에 따라 증폭기 대수변환기가 있으며 지시계, 기록계 등을 사용한다. 또 광전관, 광전자증배관은 주로 자외선내지 가시과장 범위에서 광전도셀은 근적외 과장범위에서, 광전지는 주로 가시과장 범위 내에서의 광전측광에 사용된다. 지시계는 투과율, 흡광도, 농도 또는 이를 조합한 눈금이 있고 숫자로 표시되는 것도 있다. 기록계에는 투과율, 흡광도, 농도 등을 자동 기록한다.

3.2.5 광전분광광도계

과장선택부에 단색화장치를 사용한 장치로 구조에 따라 단광속형과 복광속형이 있고 복광속형에는 흡수스펙트럼을 자동 기록할 수 있는 것도 있다. 또 광전분광광도계에는 미분측광, 2 과장측광, 시차측광이 가능한 것도 있다.

3.2.6 광전광도계

과장선택부에 필터를 사용한 장치로 단광속형이 많고 비교적 구조가 간단하여 작업 분석용에 적당하다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 오르토톨리딘 염산 용액

1 L 부피플라스크에 오르토톨리딘 이염산염 (*o*-tolidine dihydrochloride, $C_{14}H_{18}Cl_2N_2$, 285.21, 특급, 612-82-8) 1 g 및 정제수 약 500 mL 넣고 녹인 후 염산 (hydrochloric acid, HCl, 36.46, (35 ~ 40) %, 7647-01-0) 15 mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액은 갈색병에 보관하면 약 6 개월간 사용할 수 있다.

4.1.2 흡수액

1 L 플라스크에 4.1.1에서 조제한 오르토톨리딘 염산 용액 100 mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다.

4.1.3 아세트산 (1 + 1)

정제수 100 mL에 아세트산 (acetic acid, $C_2H_4O_2$, 60.05, 99.5 % 이상, 64-19-7) 100 mL를 혼합한다.

4.1.4 녹말 용액 (5 g/L)

수용성 녹말 (starch(soluble), $(C_6H_{10}O_5)_n$, 해당 없음, 특급, 9005-84-9) 1 g을 소량의 정제수로 페이스트 상태로 개고 이것을 끓는 정제수 200 mL에 서서히 저으면서 가한 후 약 1 분간 끓여서 냉각한다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

4.1.5 싸이오황산소듐 용액 (0.05 mol/L)

1 L 부피플라스크에 싸이오황산소듐 5수화물 (sodium thiosulfate pentahydrate, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 248.18, 특급, 10102-17-7) 13 g 및 탄산소듐 (sodium carbonate, Na_2CO_3 , 105.99, 특급, 497-19-8) 0.2 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞추고 마개를 하여 2 일간 방치한 후 표정하여 사용한다. 시판되는 싸이오황산소듐 표준용액 (0.05 mol/L)을 사용하여도 무방하다.

[주 1] 역가 측정: 아이오딘산포타슘 (potassium iodate, KIO_3 , 214.00, 특급, 7758-05-6)을 약 130 °C에서 약 2 시간 건조한 다음 데시케이터에 식힌 후 250 mL 부피플라스크에 (0.35 ~ 0.36) g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다. 이 용액 25 mL를 유리마개가 있는 삼각플라스크에 넣고 정제수로 100 mL를 맞추고 아이오딘 화포타슘 (potassium iodide, KI , 166.00, 특급, 7681-11-0) (1 ~ 2) g 및 아세트산 (1 + 1) 6 mL를 넣은 후 마개를 막고 조용히 흔들어 암소에 약 5 분간 방치한다. 이 용액을 싸이오황산소듐 용액 (0.05 mol/L)으로 적정한다. 종말점 부근에서 용액이 옅은 황색으로 변하면 녹말 용액 (5 g/L) 1 mL를 넣고 계속 적정하여 청색이 없어진 때를 종말점으로 한다. 정제수로 동일한 방법으로 바탕시험을 하여 적정량을 보정한다.

$$f = \frac{m \times \frac{25}{250}}{a \times 0.001\,783} \quad (\text{식 } 1)$$

여기서, f = 싸이오황산소듐 용액 (0.05 mol/L)의 역가

m = 아이오딘산포타슘을 취한 질량 (g)

a = 싸이오황산소듐 용액 (0.05 mol/L)의 적정량 (mL)

0.001 783 = 싸이오황산소듐 용액 (0.05 mol/L) 1 mL에 해당하는 아이오딘산포타슘의 질량 (g)

4.2 표준용액

4.2.1 염소 (Cl₂) 표준원액 (1 mg/mL)

100 mL 부피플라스크에 하이포아염소산소듐 용액 (sodium hypochlorite, NaClO, 74.44, 유효염소 (50 ~ 120) g/L, 7681-52-9) 100/C (C: 유효염소 g/L) mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞추고 표정하여 사용한다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

[주 2] 유효염소 (g/L) 측정: 100 mL 부피플라스크에 하이포아염소산소듐 용액 V mL (일반적으로 10 mL)를 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액 10 mL를 유리마개가 있는 삼각플라스크에 넣고 정제수로 100 mL를 맞추고 아이오딘화포타슘 (potassium iodide, KI, 166.00, 특급, 7681-11-0) (1 ~ 2) g 및 아세트산 (1 + 1) 6 mL를 넣은 후 마개를 막고 조용히 흔들어 암소에 약 5 분간 방치한다. 이 용액을 싸이오황산소듐 용액 (0.05 mol/L)으로 적정한다. 종말점 부근에서 용액이 옅은 황색으로 변하면 녹말 용액 (5 g/L) 1 mL를 넣고 계속 적정하여 청색이 없어진 때를 종말점으로 한다. 정제수로 동일한 방법으로 바탕시험을 하여 적정량을 보정한다.

$$C = a \times f \times \frac{100}{10} \times \frac{1}{V} \times 0.001\,773 \times 1\,000 \quad (\text{식 } 2)$$

여기서, C = 유효염소 (g/L)

a = 싸이오황산소듐 용액 (0.05 mol/L)의 적정량 (mL)

f = 싸이오황산소듐 용액 (0.05 mol/L)의 역가

V = 하이포아염소산소듐 용액을 취한 부피 (mL)

0.001 773 = 싸이오황산소듐 용액 (0.05 mol/L) 1 mL에 해당하는 염소의 질량 (g)

4.2.2 염소 (Cl₂) 표준용액 (10 µg/mL)

100 mL 부피플라스크에 4.2.1에서 조제한 염소 표준원액 (1 mg/mL) 1 mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액은 사용 시 조제한다. 시판되는 염소 표준용액을 희석하여 사용하여도 무방하다.

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 1 및 그림 2의 예로 나타낸 것과 동일하거나 유사한 구성으로 다음의 조건을 갖추어야 한다.

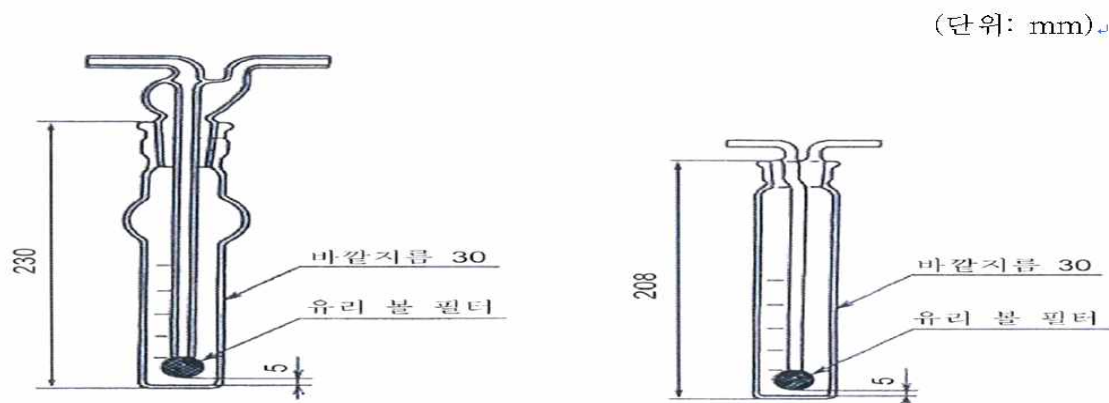
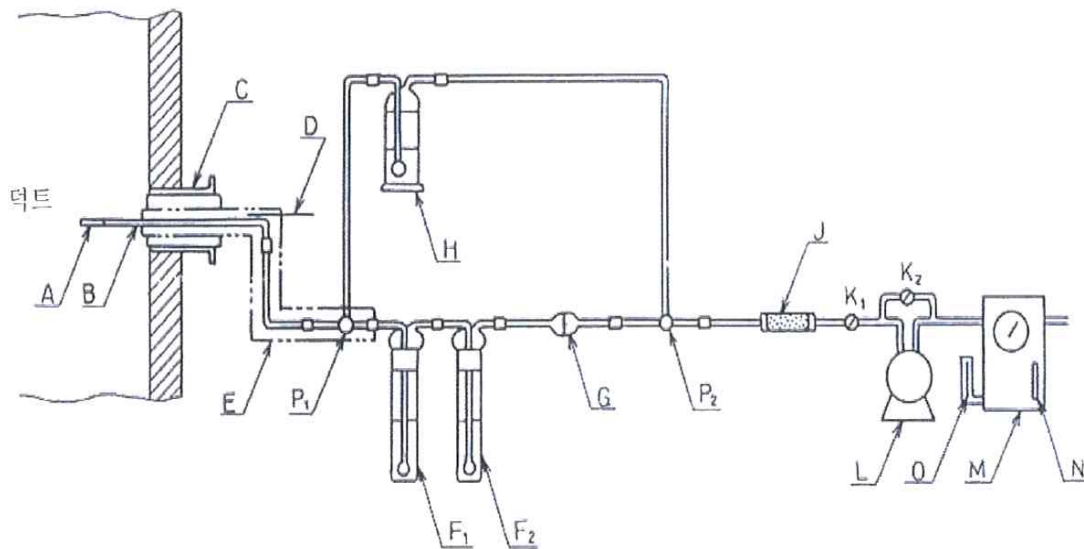


그림 1. 흡수병 (예)



A: 여과재
B: 채취관
C: 측정공
D: 온도계
E: 히터

F₁, F₂: 흡수병 (용량 50 mL)
G: 유리필터
H: 세척병 (용량 50 mL)
J: 건조관
K₁, K₂: 유량 조절 콕

L: 흡입펌프
M: 가스미터
N: 온도계
O: 압력계
P₁, P₂: 3 방향 콕

그림 2. 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 °C로 가열한다. 각 연결 부위는 실리콘 고무, PTFE 수지 등을 사용한다.

5.3 시료채취방법

5.3.1 50 mL 용량의 흡수병에 흡수액 20 mL를 각각 넣는다.

5.3.2 3 방향 콧을 세척병 방향으로 하고 흡입펌프를 작동시켜 채취관에서 3 방향 콧까지의 연결관을 배출가스 시료로 충분히 세척한다.

5.3.3 흡입펌프를 정지시키고 3 방향 콧을 흡수병 방향으로 한다. 가스미터의 지시 값을 0.01 L까지 확인한다.

5.3.4 흡입펌프를 작동시켜 배출가스 시료를 흡수병에 통과시킨다. 흡입속도를 약 0.5 L/min으로 하여 약 2.5 L를 채취한 후 흡입펌프를 정지시키고 3 방향 콧을 닫는다. 가스미터의 지시 값을 0.01 L까지 확인한다. 배출가스 시료를 채취하는 동안 가스미터의 온도 및 게이지압을 확인하고 대기압을 측정한다.

[주 3] 배출가스 시료를 채취하는 동안 흡수액의 온도가 5 °C를 초과할 경우에는 흡수병을 냉각조에 넣어 채취한다. 시료채취량은 염소 농도에 따라 적절히 증감할 수 있다.

[주 4] 배출가스 시료를 채취하는 동안 흡수액이 적색으로 바뀌거나 적색 침전이 생기면 채취한 흡수액은 폐기하고 채취량을 줄여 다시 채취한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

각 실험실 정량범위 하한 값과 비슷한 농도의 분석대상 표준물질을 첨가한 시료를 7개 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 방법검출한계는 시험방법에서 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 준

비하여 7.0과 동일한 절차로 전처리 및 분석하여 측정 값들의 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 표준용액을 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 표준용액에 대한 측정 값이 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이 때 검정곡선 작성용 표준용액은 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 측정

한다.

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 시료군 당 1 회 실시한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 분석용 시료용액 조제

50 mL 부피플라스크에 5.3의 작업을 마친 흡수액들을 합쳐 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 분석용 시료용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 검정곡선 작성

7.2.1.1 여러 개의 25 mL 부피플라스크에 염소 표준용액 (10 µg/mL) (0.1 ~ 2.0) mL 를 단계적으로 넣고 바탕시료 및 각각에 흡수액 20 mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 검정곡선 작성용 표준용액은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 조제한다.

7.2.1.2 이 용액의 일부를 10 분 이내에 흡수셀에 넣고 435 nm 부근의 파장에서 흡광도를 측정하여 검정곡선을 작성한다.

7.2.2 분석용 시료용액 정량

7.2.2.1 7.1.1에서 조제한 분석용 시료용액 일부를 10 분 이내에 흡수셀에 넣고 435 nm 부근의 파장에서 흡광도를 측정하여 분석용 시료용액의 염소 농도를 구한다.

7.2.2.2 현장바탕시료 20 mL를 25 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 현장바탕 시료용액으로 하고 분석용 시료용액 전처리 및 정량방법과 동일하게 시험한다.

8.0 결과보고

8.1 표준상태 건조가스 시료채취량

표준상태 (0 °C, 760 mmHg) 건조가스 시료채취량은 다음 식으로 계산한다.

$$V_{S(\text{습식})} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} \quad (\text{식 5})$$

$$V_{S(\text{건식})} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m}{760} \quad (\text{식 6})$$

여기서, V = 가스미터 (습식 또는 건식)로 흡입한 시료채취량 (L)

V_s = 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

t = 가스미터의 온도 (°C)

P_a = 대기압 (mmHg)

P_m = 가스미터의 게이지압 (mmHg)

P_v = t °C의 포화 수증기압 (mmHg)

8.2 농도의 계산

배출가스 중 염소 (Cl₂) 농도는 다음 식으로 계산한다.

$$C = \frac{(a - b) \times 50}{V_s} \times \frac{22.4}{70.906} \quad (\text{식 7})$$

여기서, C = 염소 (Cl₂) 농도 (ppm 또는 μmol/mol)

a = 분석용 시료용액의 염소 농도 (μg/mL)

b = 현장바탕 시료용액의 염소 농도 (μg/mL)

V_s = 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

50 = 분석용 시료용액의 전체 부피 (mL)

8.3 결과의 표시

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

9.0 참고자료

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

9.2 한국산업표준 (KS), KS M ISO 6353-3, "화학 분석용 시약-제3부:규격-제2집", 산업표준심의회, (1987)

9.3 JIS K 0106, Methods for determination of chlorine in flue gas, Japanese industrial standards committee, (2010)

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 염소 - 자외선/가시선분광법 - 오르토톨리딘법 (Chlorine in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry - Ortho Toulidine Method)	
분자식 및 특징: Cl_2 , 황록색의 독성을 가지고 있는 기체	
정량범위: (0.2 ~ 5.0) ppm	
간섭물질: 브로민, 아이오딘, 오존, 이산화질소, 이산화염소 등의 산화성 가스, 황화수소, 이산화황 등의 환원성 가스	
시료채취	
방법: 임편저법 (흡수병 용량: 50 mL)	
흡수액: 오르토톨리딘 염산 용액 (0.1 g/L) (20 mL × 2 개)	
흡입속도: 약 0.5 L/min	
표준채취량: 약 2.5 L	
이동: 해당 없음	
보관: 10 분 이내	
분석용 시료용액: 50 mL (정제수로 표선 맞춤)	
Blank: 25 mL (현장바탕시료 20 mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞추고 분석용 시료용액 정량방법과 동일하게 시험)	
측정	
방법: 자외선/가시선분광법	
물질: Chlorine (Cl_2)	
표준물질: 염소 (Cl_2) 표준용액 (10 $\mu\text{g/mL}$)	
검정곡선: 염소 (Cl_2) (0.04 ~ 0.8) $\mu\text{g/mL}$ 범위 내 조제	
파장: 435 nm	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
방법검출한계: 0.1 ppm	
정밀도: 상대표준편차 10 % 이내	
정확도: (75 ~ 125) %	
검정곡선: 결정계수 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차 20 % 이내	
방법바탕시료: 방법검출한계 이하	