

배출가스 중 비소화합물 -
유도결합플라스마 분광법

2021

(Arsenic Compounds in Flue Gas - Inductively Coupled Plasma
- Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험기준은 고정된 오염물질의 주요 배출원인 배출가스 중의 입자상 및 가스상 비소화합물의 농도 측정을 위한 기준 방법에 대해 규정함으로써 배출오염을 감시 및 억제하고자 하는데 그 목적이 있다.

1.1.2 전처리한 시료용액을 27.1 MHz (또는 40.68 MHz)의 초고주파 (rf) 장에 의해 생성된 아르곤 플라스마 중에 분무하여 도입하고 파장 193.696 nm에서 발광세기를 측정하여 비소를 정량한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 연료 및 기타 물질의 연소, 금속의 제련 및 가공, 요업, 약품제조, 폐기물 처리 등에 수반하여 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중에서 입자상 비소화합물과 가스상의 수소화비소를 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

1.2.2 강제 흡입 장치를 사용하여 입자상 비소화합물을 여과장치에 채취하고, 채취된 물질을 산 분해 처리하여 용액화한 시료용액 중의 비소를 유도결합플라스마 분광법으로 측정한다. 분석농도를 구한 후 배출가스 유량으로부터 배출가스 중의 비소 농도를 산출한다.

1.2.3 정량범위는 0.003 ppm ~ 0.130 ppm (분석용 시료용액 250 mL, 건조시료가스량

1 Sm³인 경우)이고, 방법검출한계는 0.001 ppm이며, 정밀도는 10 % 이하이다 (장치, 측정조건에 따라 다름).

1.3 간섭물질

1.3.1 비소 및 비소화합물 중 일부 화합물은 휘발성이 있다. 따라서 채취 시료를 전처리하는 동안 비소의 손실 가능성이 있다. 전처리 방법으로서 마이크로파산분해법을 이용할 것을 권장한다.

1.3.2 시료 중의 철과 알루미늄에 의한 분광학적 간섭이 있을 수 있다. 이 경우 시료를 희석하거나 다른 파장을 이용할 수 있으나 검출한계가 높아질 수 있음에 유의해야 한다.

1.3.3 시료 중의 매질 성분 및 농도 차이에 의해 시료의 주입 및 분무시의 물리적 간섭, 분자화합물 생성 및 이온화효과에 의한 화학적간섭이 있을 수 있다. 이러한 물리적 간섭 및 화학적 간섭은 시료와 검정곡선 작성용 표준용액의 매질 농도를 일치시켜 보정해야 한다.

2.0 용어정의

2.1 표준원액

정확한 농도를 알고 있는 비교적 고농도의 용액으로, 고순도 시약을 이용하여 정확하게 조제하거나, 일반적으로 1 000 mg/kg 농도에서 소급성이 명시된 인증표준물질을 구입하여 사용한다.

2.2 표준용액

검정곡선 작성에 사용되며, 용도에 따라 표준원액을 적당한 농도 범위로 묽혀 조제한다. 표준용액은 가능한 한 시료의 매질과 동일한 조성을 갖도록 조제해야 한다.

2.3 현장바탕 시험용액

현장바탕시험은 현장에서 채취 과정, 시료의 운송, 보관 및 분석 과정에서 생기는 문제점을 찾는 데 사용되는 시험으로, 시료와 동일한 절차를 거쳐 얻어진 용액을 말하며, 시료용액의 결과 보정에 사용된다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료 전처리를 위한 장치 및 기구

3.1.1 마이크로파 산 분해 장치

고압에서 200 °C 이상까지 온도를 상승시킬 수 있고, 1 200 W 이상 세기의 마이크로파 조사 가능형

3.1.2 테플론 분해용기

PFA (perfluoroalkoxy) 또는 PTFE (polytetrafluoroethylene) 용기

3.1.3 부피플라스크

25 mL, 100 mL, 250 mL

3.1.4 주사기 여과지

0.45 µm의 나일론 또는 테플론

3.1.5 피펫

5.0 mL, 10.0 mL, 25.0 mL, 50.0 mL

3.1.6 배기후드

시료의 산 분해 등에서 발생하는 위해성 증기로부터 실험자를 보호하기 위한 배기 장치

3.1.7 가열판

80 ℃에서 300 ℃까지 가열 가능한 것

3.1.8 거름종이

5종 A 및 5종 B 또는 이와 동등한 것

3.2 시료분석을 위한 장치 및 기구

3.2.1 유도결합플라스마 분광계

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시료 전처리용 시약

4.1.1 질산 (HNO_3 , nitric acid, 분자량: 63.01, 순도 70.0 %)

4.1.2 염산 (HCl , hydrochloric acid, 분자량: 36.46, 순도 36.5 % ~ 38.0 %)

4.1.3 혼합산 (5.55 % HNO_3 / 16.75 % HCl)

정제수 500 mL에 질산 55.5 mL와 염산 167.5 mL를 녹이고, 최종 부피를 1 L가 되도록 묽힌 용액

4.1.4 혼합산용액 (3 % HNO_3 / 8 % HCl)

4.1.3의 용액을 2 배로 묽힌 용액

4.2 표준용액

4.2.1 비소 표준원액 (1 mg/mL)

소급성이 명시된 인증표준물질을 구입하여 사용한다.

4.2.2 비소 표준용액 (10 µg/mL)

비소 표준원액 (1 mg/mL) 10 mL를 1 000 mL 부피플라스크에 취하고 질산 (1 + 1) 10 mL를 가한 후 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.3 비소 표준용액 (0.1 µg/mL)

비소 표준용액 (10 µg/mL) 10 mL를 1 000 mL 부피플라스크에 취하고 질산 (1 + 1) 10 mL를 가한 후 정제수로 표선까지 채운다.

5.0 시료 채취 및 관리

5.1 채취위치 및 채취점의 선정

5.1.1 채취위치의 선정

ES 01301.1 배출가스 중 먼지 - 반자동식 측정법의 5.1 측정위치의 선정에 따른다.

5.1.2 시료채취점의 선정

ES 01301.1 배출가스 중 먼지 - 반자동식 측정법의 5.4 측정점의 선정에 따른다.

5.2 시료채취장치

5.2.1 입자상 비소화합물

입자상 비소 시료채취장치는 먼지채취부, 기체흡수부, 기체흡입부 및 흡입유량측정부로 구성한다. 시료채취장치 구성의 보기는 그림 1과 같다.

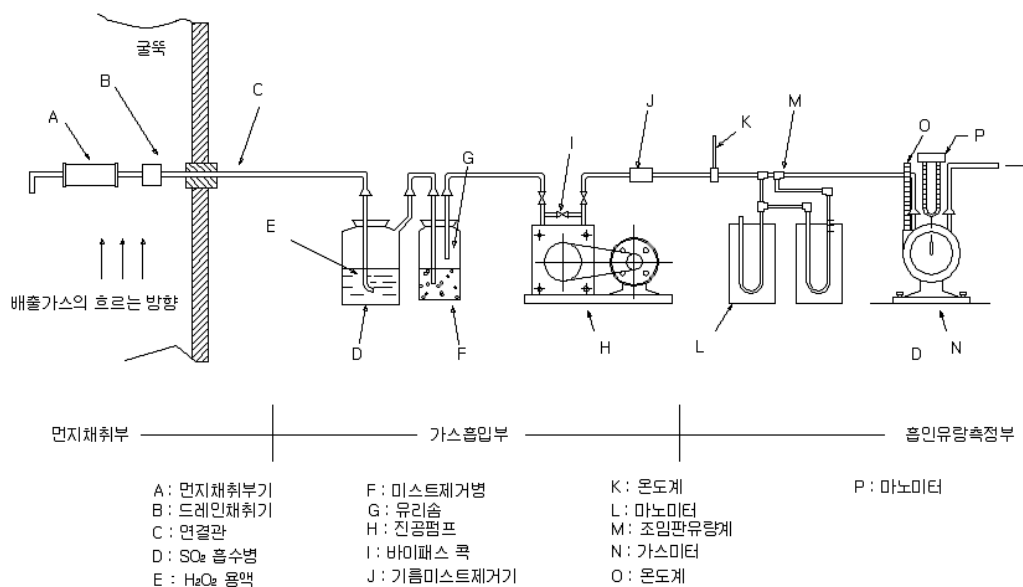


그림 1. 입자상 비소 시료채취장치 구성 (예)

5.2.1.1 먼지채취부

ES 01301.1 배출가스 중 먼지 - 반자동식 측정법의 3.0에 따른다.

5.2.1.2 가스흡입부

ES 01301.1 배출가스 중 먼지 - 반자동식 측정법의 3.8 가스흡입 및 유량측정부에 따른다.

5.2.1.3 흡입유량측정부

ES 01301.1 배출가스 중 먼지 - 반자동식 측정법의 3.8 가스흡입 및 유량측정부에 따른다.

5.2.1.4 먼지채취기

먼지채취기는 흡입노즐, 여과지 및 여과지 홀더로 구성된다.

5.2.1.5 여과지

5.2.1.5.1 재질

규소섬유 또는 플루오로수지재를 사용한다.

5.2.1.5.2 형상 및 치수

원통형 또는 원형으로서 원통형일 때는 지름 20 mm ~ 25 mm, 길이 90 mm의 원통형 여과지, 원형일 때는 지름 40 mm ~ 50 mm의 원형 여과지를 사용한다.

5.2.1.5.3 채취율

99 % 이상인 것이어야 한다.

5.2.2 가스상 비소화합물의 시료채취장치

가스상 시료채취장치 구성의 보기를 그림 2에 나타낸다.

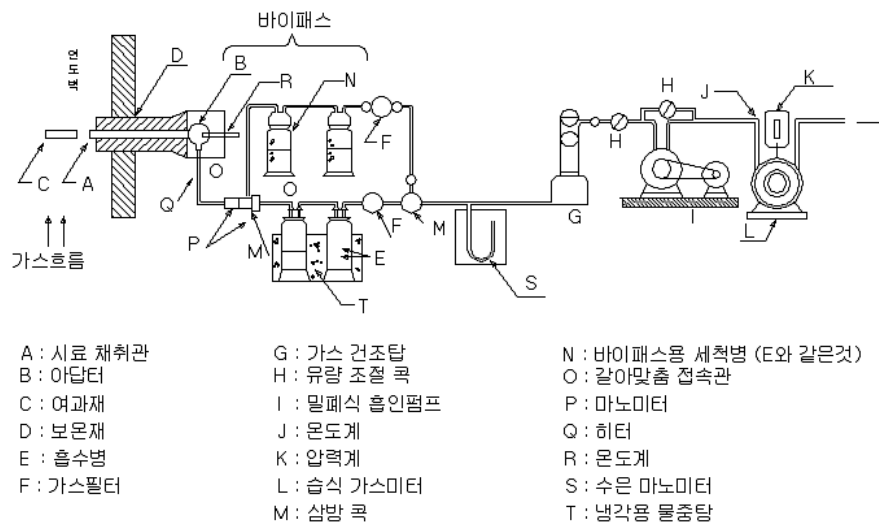


그림 2. 가스상 비소 시료채취장치 구성 (예)

5.2.2.1 장치의 구성

ES 01111 배출가스 중 가스상물질 시료채취방법 2.0 시료채취장치를 따른다.

5.2.2.2 채취관

ES 01111 배출가스 중 가스상물질 시료채취방법 2.2 채취관을 따른다.

5.2.2.3 여과지

5.2.1.5와 같다.¹⁾

5.2.2.4 흡수병

ES 01111 배출가스 중 가스상물질 시료채취방법 2.4.1 흡수병을 따른다. 이때 체적은 250 mL의 것을 쓴다.

5.2.2.5 부착, 조립 및 누출 확인 시험

ES 01111 배출가스 중 가스상물질 시료채취방법 3.1 및 4.1을 따른다.

5.3 시료채취

5.3.1 입자상 비소화합물의 시료채취방법

ES 01301.1 배출가스 중 먼지 - 반자동식 측정법의 5.5 시료채취에 따른다.

5.3.2 가스상 비소화합물의 시료채취방법

ES 01111 배출가스 중 가스상물질 시료채취방법 4.2 흡수병을 사용할 때 취급법을 따른다.

5.3.2.1 흡수액

수산화소듐 용액 (4 g/L)

[1] 여과지에 흡착된 가스상 비소는 입자상 비소로 본다.

5.3.2.2 흡수병

흡수병 2 개 이상을 준비하고 각각에 흡수액 50 mL씩을 넣고 냉각 물중탕에 넣어 흡수액을 상온으로 유지한다.

5.3.2.3 흡입유량

흡입유량은 약 1 L/min으로 하고, 입자상 비소화합물의 시료채취와 같은 시간으로 동시에 시료채취한다.

5.3.2.4 채취관, 도관 등의 가열온도

배출가스와 같은 온도로 한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 내부정도관리

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계

방법검출한계 및 정량한계는 ES 01001 정도보증/정도관리의 4.0 검출한계에 따라 측정한다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.1.2 정밀도 및 정확도

실험실의 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당 실험실이 본 시험방법을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 분석물질을 포함하고 있지 않은 유사한 매질에 일정량의 표준물질을 첨가 (정량한계의 1 배 ~ 5 배 농도)한 시료, 또는 유사한 매질의 인증표준물질 (CRM, certified reference material) 시료를 4 개 이상 준비한다. 7.0과 동일한 절차로 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대백분율 (recovery)로서 나타내며, 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 산출한다.

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{\bar{x}}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

$$\text{정밀도 (\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

여기서, s = 표준편차

X_i = 알고 있는 농도

\bar{x} = 측정 평균값

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.

6.1.3 검정곡선의 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 상관계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다. 시료분석 과정 중, 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회씩의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액에 대한 측정값이 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이때 검정곡선 작성용 표준용액은 제조한 표준물질과는 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.1.4 방법바탕시료의 측정

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

6.1.5 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 실시하여야 한다.

필요한 경우 가스상 수소화비소의 채취 시 흡수 효율을 표준기체를 이용한 별도의 실험을 통해 확인할 수 있으며, 흡수된 수소화비소 측정의 정확도는 시료와 동일한 방법으로 전처리 및 분석하여 확인할 수 있다.

7.0 분석절차

7.1 시료의 전처리

ES 0400.2 배출가스 중 금속화합물 - 유도결합플라스마 분광법 7. 전처리방법을 따른다. 다만, 전처리하는 동안 비소의 손실 가능성이 있는 경우에는 마이크로파 산분해법을 사용한다.

7.1.1 입자상 비소

7.1.1.1 산분해법

7.1.1.1.1 깨끗이 세척한 세라믹 가위나 플렉시 유리제 형판을 사용하여 시료를 채취한 여과지^[2]를 적당한 크기로 절단하여 비커 (250 mL)에 넣고 질산 30 mL 및 황산 (1 + 1) 5 mL를 가하고 조심해서 10 분간 가열 분해한다. 따뜻한 정제수 25 mL를 가하고 놓아둔 다음 그 상층액을 별도의 비커 (300 mL)로 옮긴다.

7.1.1.1.2 비커 (250 mL) 내의 잔류물에 질산 50 mL를 가하고 서서히 온도를 높여 10 분간 가열한 다음 따뜻한 정제수 25 mL를 가하고 거름종이 (5종 A)를 사용하여 거른다. 거른액을 7.1.1.1의 비커 (300 mL)에 합친다.

7.1.1.1.3 질산 10 mL ~ 20 mL 및 과염소산 5 mL를 가하고 다시 서서히 온도를 높여 과염소산의 흰 연기가 발생하기 시작하면 시계 접시를 덮고 과염소산이 비커의 벽을

[2] 흡입노즐로부터 거름종이까지 관의 내면에 부착된 것도 적당한 방법으로 처리하여 가한다.

흘러내리도록 한 상태에서 유기물을 분해한다.

7.1.1.1.4 액이 완전히 무색으로 될 때까지 7.1.1.3의 조작을 반복한다.^[3]

7.1.1.1.5 놓아두어 식힌 다음 정제수 100 mL를 가하여 가용성염류를 녹이고 거름종이 5중 A를 사용하여 거른다. 거른 액은 250 mL 부피플라스크에 옮기고 거름종이를 정제수로 씻어 씻은 액은 거른 액에 합치고 정제수로 표선까지 채운다. 이것을 분석용 시료용액으로 한다.

7.1.1.1.6 현장바탕시료는 별도로 여과지를 사용하여 7.1.1.1 ~ 7.1.1.5의 조작을 하여 바탕시험액을 만든다.

7.1.1.2 마이크로 산분해법

7.1.1.2.1 시료를 채취한 여과지를 깨끗이 세척한 세라믹 가위 또는 유리 재질 형판을 사용하여 여러 조각으로 잘게 자르고 비닐장갑이나 플라스틱 핀셋을 사용하여 자른 여과지를 테플론 용기로 옮긴다. 피펫으로 5.5 % 질산 / 16.7 % 염산 혼합산 용액 20 mL를 가하여, 혼합산 용액이 여과지를 완전히 덮도록 한다.

7.1.1.2.2 동일한 방법으로 12 개 (마이크로파 분해장치의 용량에 따름)의 시료를 각각의 테플론 용기에 처리하여 넣은 후 마개를 단단히 닫는다. 12 개의 용기를 마이크로파 분해 장치의 회전반에 고정하고, 1 200 W 세기로 마이크로파를 10 분간 상승시켜 180 °C 에서 10 분간 유지한다 (단, 용기의 수가 12 개 미만일 때는 마이크로파 세기를 1 개당 약 5 % 의 비율로 줄여서 조사함). 마이크로파 조사가 끝나면 압력을 낮추고 용기를 상온으로 냉각시킨다.

7.1.1.2.3 볼텍스 믹서에서 2 분 ~ 3 분간 혼합한 후 나일론 또는 테플론 주사기 필터 (0.45 μm)를 사용하여 50 mL 부피플라스크에 여과한다. 다시, 3 % 질산 / 8 % 염산 용액 5 mL로 테플론 용기를 세척하여 주사기 필터로 여과한 후 위의 여과용액과 합친다. 그리고 정제수를 사용하여 최종 부피가 50 mL가 되도록 부피플라스크에서 묽힌다. 이때 시료용액의 산농도는 3 % 질산 / 8 % 염산이다.

[3] 흡입노즐로부터 거름종이까지 관의 내면에 부착된 것도 적당한 방법으로 처리하여 가한다.

7.1.1.2.4 현장바탕시험용 공여과지를 7.1.1.2.1 ~ 7.1.1.2.3 의 방법으로 동시에 처리하여 바탕시험용액으로 한다.

7.1.2 가스상 비소

7.1.2.1 시료를 채취한 흡수병 내의 용액을 250 mL 비커에 씻어 넣고 질산 30 mL 및 황산 (1 + 1) 5 mL를 가하여 서서히 가열한다.

7.1.2.2 이하 7.1.1.1.2 ~ 7.1.1.1.5의 조작과 같이 시험하여 분석용 시료용액을 제조한다.

7.1.2.3 현장바탕시험은 별도의 흡수액을 5.3.2에서 사용한 것과 같은 양을 250 mL 비커에 취하고 7.1.2.1 및 7.1.2.2의 조작을 하여 바탕시험용액으로 한다.

7.2 측정방법

7.2.1 7.1에서 조제한 시료용액을 유도결합플라스마 분광법에 따라 플라스마 토치 중에 분무하여, 파장 193.696 nm에서의 발광세기를 측정한다.^{[4][5]}

7.2.2 현장바탕시험용액을 시료용액과 동일하게 7.2.1의 조작을 하여 발광세기를 측정한다.

7.2.3 시료 용액과 현장바탕 시험용액의 흡광도를 이용하여 별도로 작성된 검정곡선으로부터 비소(As)량을 구하고, 시료용액의 결과는 현장바탕시험용액의 결과로 보정한다. 최고농도를 벗어나는 시료에 대해서는 희석하여 재측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

[4] 염의 농도가 높은 시료용액에서 검정곡선법이 적용되지 않을 때는 표준물첨가법을 사용하는 것이 좋다. 다만 이때 시료용액의 종류에 상관없이 바탕시험값 보정을 할 필요가 있다.

[5] 고차 스펙트럼선이 사용가능한 장치에서는 고차 스펙트럼선을 사용해 측정하면 좋다. 또한 정밀도, 정확도를 확인하려면 다른 파장을 사용해도 좋다.

7.3.1 비소 표준용액 (1 µg/mL) 1 mL ~ 20 mL을 100 mL 부피플라스크에 3 개 이상 단계적으로 취하고, 시료용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 정제수를 눈금까지 가한다. 표준용액의 분취량은 정량범위를 고려하여 변경할 수 있다.

7.3.2 이 용액에 대해 7.2의 조작을 시료용액과 동시에 실시하여 발광세기를 측정하고 비소의 농도와 발광세기와의 관계선을 작성한다.

7.3.3 검정곡선은 반드시 시료용액을 측정할 때에 작성한다.

8.0 결과 보고

8.1 농도의 계산

8.1.1 입자상 및 가스상 비소화합물 농도

7.2.3에서 측정된 시료용액 중의 비소화합물 농도로부터 다음 (식 3)에 의해 배출가스 중의 입자상 및 가스상 비소화합물 농도를 산출한 후 합하여 비소화합물 농도를 구한다.

$$C = \frac{m}{V_s} \times 1000 \times \frac{22.41}{74.92} \quad (\text{식 3})$$

여기서, C : 표준상태 건조가스 중 비소화합물 농도 (ppm 또는 µmol/mol)

m : 검정곡선에서 구한 비소량 (mg)

V_s : 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

8.2 결과의 표시

측정결과는 ppm 단위의 소수점 넷째 자리까지 계산하고, 결과 표시는 소수점 셋째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 JIS K 0083 , “Method for determination of metals in flue gas”, Japanese industrial standards committee, (2017).

9.2 EPA METHOD IO-3, “Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air”, US EPA, (1999).

9.3 Standard Method (23th) 3500-As, “Arsenic”, American Public Health Association.

9.4 Standard Method (23th) 3114-“Metals by Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometry”, American Public Health Association

9.5 EPA Method 260.3, “Determination of Arsenic by Gaseous Hydride Generation and AAS”.(1974)

9.6 EPA METHOD 29, “Determination of Metals Emissions from Stationary Sources”, US EPA, (2017)

9.7 EPA METHOD 108, “Determination of Particulate and Gaseous Arsenic emissions”, US EPA, (2017)

9.8 한국산업표준 (KS), KS I 2200, “연도가스의 오염물질 측정방법”, 산업표준심의회, (2014)

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 비소화합물 - 유도결합플라스마 분광법 (Arsenic Compounds in Flue Gas - Inductively Coupled Plasma - Spectrometry)	
분자식 및 특징: As, 원자번호 33, 원자량 74.92, 주 산화상태 +3 및 +5	
정량범위:	(0.003 ~ 0.130) ppm (시료용액 250 mL, 건조시료가스량 1 Sm ³ 인 경우)
간섭물질:	염의 농도가 높은 시료용액에서 검정곡선법이 적용되지 않을 때는 표준물질첨가법을 사용하는 것이 좋음
시료채취	
방법:	입자상물질 : ES 01301.1 배출가스 중 먼지 - 반자동식 측정법
흡수액:	수산화소듐용액 (4 g/L, 50 mL × 2 개)
흡입속도:	입자상물질: 등속흡입 가스상물질: 약 1 L/min
표준채취량:	해당 없음
이동:	상온
보관:	상온
분석용 시료용액:	250 mL
Blank:	250 mL (공여과지 및 흡수액 전처리)
측정	
방법:	유도결합플라스마 분광법
물질:	Arsenic (As)
표준물질:	비소 표준원액 (1 µg/mL)
검정곡선:	100 mL (표준용액 (1 ~ 20) mL에 분석용 시료용액과 산 농도 일치 후 정제수로 표선 맞춤)
전처리:	마이크로 산분해법 등
측정과장:	193.696 nm
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	0.001 ppm
정밀도:	상대표준편차 ± 10 % 이내
정확도:	(75 ~ 125) %
검정곡선:	결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하