

배출가스 중 황산화물 -

2021

침전적정법 - 아르세나조 III법

(Sulfur Oxides in Flue Gas -

Precipitation Titration Method - Arsenazo III)

1.0 개요

이 시험기준은 연소 등에 따라 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 황산화물 ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3$)을 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

1.1 목적

시료를 과산화수소수에 흡수시켜 황산화물을 황산으로 만든 후 아이소프로필알코올과 아세트산을 가하고 아르세나조 III을 지시약으로 하여 아세트산바륨 용액으로 적정한다.

1.2 적용범위

이 방법은 시료가스 20 L를 흡수액에 통과시키고 이 액을 250 mL로 묽게 하여 분석용 시료용액으로 할 때 전 황산화물의 농도가 (140 ~ 700) ppm의 시료에 적용된다. 방법검출한계는 44.0 ppm이다.

[주 1] 광도 적정법일 때의 정량범위는 (50.0 ~ 700) ppm이며, 방법검출한계는 15.7 ppm이다.

1.3 간섭물질 "내용 없음"

2.0 용어정의 "내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 마이크로 뷰렛

부피 (2 ~ 3) mL 인 것을 사용

3.2 적정용 비커

지름 (30 ~ 35) mm, 높이 120 mm인 비커를 쓰며, 50 mL를 나타내는 표선이 있는 것을 사용

3.3 자석교반기

(100 ~ 200) mL를 저을 수 있는 것을 사용

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 흡수액

과산화수소수 (H_2O_2 , hydrogen peroxide, 분자량: 34.01, 30 % ~ 35 %) 100 mL를 취하고 정제수 900 mL를 섞어 제조한다.

[주 2] 흡수액은 조제 후 어둡고 서늘한 곳에 보관한다.

4.1.2 아세트산 (CH_3COOH , acetic acid, 분자량: 60.05, 99.7 %)

4.1.3 0.002 mol/L 황산

0.05 mol/L 황산 용액을 정확히 25 배로 묽게 하여 사용한다.

[주 3] 표정: 무수탄산소듐 (Na_2CO_3 , sodium carbonate, 분자량: 105.99, 99 %) (1 ~ 1.5) g을 백금 접시에 넣고 약 600 °C에서 약 1 시간 가열한 후 데시케이터 속에서 식히고 그 무게를 0.1 mg까지 정확히 단다. 이를 정제수에 녹여 250 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액 25 mL를 200 mL 삼각플라스크에 분취

하고 브로모페놀블루 용액 ((C₁₉H₁₀Br₄O₅S, bromophenol blue, 분자량: 669.96, 90 % 이상) 0.10 g을 에탄올 (C₂H₅OH, ethanol, 분자량: 46.07, 특급) 20 mL에 녹여 정제수를 가하여 100 mL로 한 것) (2 ~ 3) 방울을 가하고 위에서 만든 0.05 mol/L 황산으로 적정한다. 종말점 가까이에서 끓여서 탄산가스를 제거하고 식힌 후 적정하여 액의 색이 청색에서 황색으로 변하는 것을 종말점으로 한다. 다음 식에 의하여 역가를 구한다.

$$f = \frac{W \times \frac{25}{250}}{V' \times 0.0053} \quad (\text{식 1})$$

여기서, f : 0.05 mol/L 황산의 역가 (factor)

W : 무수탄산소듐의 양 (g)

V' : 적정에 사용한 0.05 mol/L 황산의 양 (mL)

0.0053 : 0.05 mol/L 황산 1 mL의 탄산소듐 상당량 (g)

4.1.4 0.005 mol/L 아세트산바륨 용액

아세트산바륨 ((CH₃CO₂)₂Ba, barium acetate, 분자량: 255.42, 특급) 1.1 g 및 아세트산납 3수화물 ((CH₃COO)₂Pb·3H₂O, lead acetate trihydrate, 분자량: 379.33, 90 % ~ 100 %) 0.4 g을 물 200 mL 및 아세트산 (CH₃COOH, acetic acid, 분자량: 60.05, 99.7 %) 3 mL에 녹이고 아이소프로필알코올 ((CH₃)₂CHOH, isopropanol, 분자량: 60.10, 95 %)을 가하여 1 L로 한다.

[주 4] 표정: 0.002 mol/L 황산 (H₂SO₄, sulfuric acid, 분자량: 98.07, 특급) 10 mL를 200 mL 삼각플라스크에 정확히 분취하고 아이소프로필알코올 40 mL, 아세트산 1 mL 및 아르세나조 III 지시약 ((HOSO₂)₂C₁₀H₂(OH)₂(N₂C₆H₄AsO(OH)₂)₂, arsenazo III, 분자량: 776.38, 특급) (4 ~ 6) 방울을 가하여 0.005 mol/L 아세트산바륨 용액으로 적정하여 액의 청색이 1 분간 계속되는 점을 종말점으로 한다. 다음 식에 의하여 역가를 구한다.

$$f = \frac{10 \times f'}{V'} \times \frac{2}{5} \quad (\text{식 2})$$

여기서, f : 0.005 mol/L 아세트산바륨 용액의 역가

f' : 0.002 mol/L 황산의 역가 (0.05 mol/L 황산의 역가와 같다.)

V' : 적정에 사용한 아세트산바륨 용액 (0.005 mol/L)의 양 (mL)

4.1.5 아르세나조 III 지시약

아르세나조 III ((HOSO₂)₂C₁₀H₂(OH)₂(N₂C₆H₄AsO(OH)₂)₂, arsenazo III, 분자량: 776.38, 특급) 0.2 g을 정제수 100 mL에 녹이고 거른다. 이 용액은 갈색병에 보관하고 1 개월 이상 지나면 사용할 수 없다.

[주 5] 아르세나조 III의 구조식은 다음과 같다.

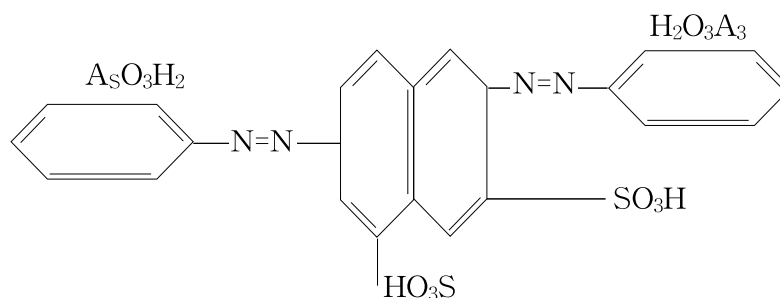


그림 1. 아르세나조 III의 구조식

4.1.6 아이소프로필알코올 (IPA, isopropyl alcohol)

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취장치

다음 그림 2는 시료채취장치를 나타낸다.

서 삼방콕 (M) 사이를 160 °C 정도로 가열한다.

5.1.5 채취관과 어댑터 (adapter), 삼방콕 등 가열하는 접속부분은 갈아 맞춤 또는 실리콘 고무관을 사용하고 보통 고무관을 사용하면 안 된다.

5.2 시료채취 위치

시료가스의 채취위치는 대표할 수 있는 기체가 채취될 수 있는 점, 즉 기체의 유속이 현저하게 변화하지 않고 먼지 등이 쌓이지 않으며 수분이 적은 곳을 선택하여야 한다.

5.3 시료채취방법

5.3.1 흡수병 2 개 이상을 준비하고 각각에 흡수액 50 mL씩을 넣는다. 흡수병은 여과판이 붙은 부피 250 mL의 것을 사용한다.

5.3.2 흡수병에 시료가스를 주입하기 전에 삼방콕을 바이패스 병 방향으로 돌린 후, 흡입펌프를 작동시켜 시료채취관로부터 삼방콕까지 시료가스로 치환한다.

5.3.3 흡입펌프를 정지시킨 후, 삼방콕을 흡수병 방향으로 돌린 후, 다음에 가스미터의 지시값을 0.01 L 자리 수까지 읽어 취한다.

5.3.4 시료가스의 흡입속도는 약 1 L/min으로 한다. 채취하는 시료가스의 양은 약 20 L로 하고 황산화물의 농도에 따라서 적당히 증감한다.

5.3.5 분석용 시료의 흡수장치는 될 수 있는 한 채취위치에 가깝게 설치하고 시료가스가 비교적 높은 온도일 때는 흡수병을 냉각조에 넣어둔다.

5.3.6 시료가스량의 측정과 동시에 가스미터에 나타난 온도와 게이지압을 측정하고 대기압을 측정한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 분석 전 준비

6.1.1 적용하고자 하는 분석 방법에 필요한 기기와 기구, 시약, 표준용액 등을 확인하고 준비한다.

6.1.2 분석할 흡수액 시료의 보관상태, 증발 또는 누수여부를 확인하여 채취 후 변동사항을 분석 전에 육안으로 검사한다.

6.2 방법검출한계 및 정량한계

각 실험실의 정량하한과 비슷한 농도의 분석대상 표준물질 시료를 7개 준비하여 각 시료를 7.0의 분석절차와 동일하게 전처리 및 분석한다. 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값이고 정량한계 (MQL, minimum quantitation limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출한다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.3 실험실의 정밀도 및 정확도

실험실의 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당실험실이 본 시험방법을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 일정량의 표준물질을 첨가 (정량하한의 1 배 ~ 5 배 농도)한 시료, 또는 유사한 매질의 인증표준물질 (CRM, certified reference material)를 이용하여 4개 이상의 동일한 농도를 가진 시료를 준비하여 7.0과 동일한 절차로 전처리 및 분석하여 측정값들의 평균값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도 또는 인증표준물질의 인증 값에 대한 측정 평균값의 상대백분율 또는 회수율로서 나타내며, 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 산출한다.

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

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

여기서, s : 표준편차

X_i : 알고 있는 농도

\bar{x} : 평균 측정값

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.

6.4 검정곡선의 작성 및 검증 “내용 없음”

6.5 방법바탕시료의 측정

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

6.6 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.

6.7 분석결과의 기재

6.7.1 일반사항

6.7.1.1 시료채취일

6.7.1.2 시료채취자명

6.7.1.3 시료채취방법

6.7.2 분석조건

6.7.2.1 채취 흡수액량

6.7.2.2 표준채취기체 유량

6.7.2.3 채취 시 여과재 사용 및 종류

6.7.2.4 사용 분석 장비 종류 및 제원

6.7.3 분석결과

6.7.3.1 표준시료 및 채취시료의 변색되는 적정 종말점을 기록한다.

6.7.3.2 시료의 측정결과를 8.2항에 따른 시료의 최종 농도 결과 값으로 나타낸다.

6.7.4 정량조건

표준물질의 종류, 순도와 혼합물일 경우 농도 범위 및 제조방법을 명기한다.

7.0 분석절차

7.1 분석용 시료용액의 조제

7.1.1 시료가스의 흡입이 끝나면 용액을 비커에 옮기고 다시 흡수병을 씻어서 합한 후 250 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운 것을 분석용 시료용액으로 한다.

7.1.2 농도가 진한 시료는 적당히 정제수로 묽게 하여 사용한다.

7.2 분석방법

7.2.1 7.1에서 조제한 분석용 시료용액 10 mL를 200 mL 삼각플라스크에 분취한다.

7.2.2 아이소프로필 알코올 40 mL, 아세트산 1 mL 및 아르세나조 III 지시약 (4 ~ 6)

방울을 가하고 0.005 mol/L 아세트산바륨 용액으로 적정한다. 액의 색이 청색으로 되어 1 분간 지속되는 점을 종말점으로 한다.

[주 6] 광도 적정법 (파장 600 nm 부근)으로 하면 종말점을 정확히 결정할 수 있으므로 이것을 사용하는 것이 바람직하다.

7.2.3 현장바탕시료 100 mL를 250 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 현장바탕 시료용액으로 하고 분석용 시료용액 전처리 및 정량방법과 동일하게 시험한다.

8.0 결과보고

8.1 시료채취량

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

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

여기서, V : 가스미터로 측정한 흡입가스량 (L)

V_s : 건조시료가스 채취량 (L)

t : 가스미터의 온도 (°C)

P_a : 대기압 (mmHg)

P_m : 가스미터의 게이지압 (mmHg)

P_v : t °C에서의 포화수증기압 (mmHg)

8.2 농도의 계산

시료 중의 황산화물 농도는 다음 식에 의하여 산출한다.

$$C = \frac{0.112 \times (a - b) \times f \times \frac{250}{10}}{V_s} \times 1000 \quad (\text{식 7})$$

$$C' = C \times \frac{1}{10\,000} \quad (\text{식 } 8)$$

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

C' : 황산화물 농도 (부피분율 %)

a : 분석용 시료용액의 적정에 사용된 0.005 mol/L 아세트산바륨 용액 부피 (mL)

b : 현장바탕 시료용액의 적정에 사용된 0.005 mol/L 아세트산바륨 용액 부피 (mL)

f : 0.005 mol/L 아세트산바륨 용액의 역가

V_S : 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

0.112 : 0.005 mol/L 아세트산바륨 용액 1 mL에 상당하는 황산화물 ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3$)의 가스부피 (mL) (표준상태)

8.3 결과의 표시

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

9.0 참고자료

9.1 한국산업규격 (KS), KS I 2200, “연도가스의 오염물질 측정방법”, 산업표준심의회, (2014)

9.2 한국산업규격 (KS), KS M ISO 6353-3, “화학 분석용 시약 — 제3부 : 규격 — 제2집”, 산업표준심의회, (1987)

9.3 JIS K 0103, “Methods for determination of sulfur oxides in flue gas”, Japanese industrial standards committee, (2011)

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 황산화물 - 침전적정법 - 아르세나조 III법 (Sulfur Oxides in Flue Gas - Precipitation Titration Method - Arsenazo III)	
분자식 및 특징: SO _x , 황과 산소로 이루어진 화합물	
정량범위:	일반 적정법의 경우, (140 ~ 700) ppm 광도 적정법의 경우, (50.0 ~ 700) ppm
간섭물질:	해당 없음
시료채취	
방법:	임편저법 (흡수병 부피: 250 mL)
흡수액:	과산화수소 용액 (1 + 9) (50 mL × 2 개)
흡입속도:	약 1 L/min
표준채취량:	20 L
이동:	해당 없음
보관:	해당 없음
분석용 시료용액:	250 mL (정제수로 표선 맞춤)
Blank:	250 mL (현장바탕시료 100 mL에 정제수로 표선 맞춤)
측정	
방법:	적정법
물질:	Sulfur oxides (SO ₂ + SO ₃)
표준물질:	해당 없음
검정곡선:	해당 없음
적정액:	0.005 mol/L 아세트산바륨
지시약:	아르세나조 III 지시약
종말점:	청색
파장:	600 nm (광도 적정법)
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	44.0 ppm (광도 적정법: 15.7 ppm)
정밀도:	상대표준편차 ±10 % 이내
정확도:	(75 ~ 125) %
검정곡선:	해당 없음
방법바탕시료:	방법검출한계 이하