

배출가스 중 폼알데하이드 -

2021

아세틸아세톤 자외선/가시선분광법
(Formaldehyde in Flue Gas -
Acetyl Acetone UV/VIS Spectrometry)

1.0 개요

이 시험기준은 소각로, 보일러 등 연소시설의 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중에 포함되어있는 폼알데하이드의 분석방법에 대하여 규정한다.

1.1 목적

배출가스 중의 폼알데하이드를 아세틸아세톤을 함유하는 흡수 발색액에 채취하고 가온하여 발색시켜 얻은 황색 발색액의 흡광도를 측정하여 정량한다.

1.2 적용범위

폼알데하이드에만 적용되며 다른 알데하이드에는 적용되지 않는다. 정량범위는 시료채취량 60 L일 때 0.020 ppm ~ 0.400 ppm이고, 방법검출한계는 0.007 ppm이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 이산화황이 공존하면 영향을 받으므로 흡수 발색액에 염화제이수은과 염화소듐을 넣는다. 다른 알데하이드에 의한 영향은 없다.

2.0 용어정의

2.1 게이지 압력

환경 대기압상에서 측정된 압력 (절대 압력과 반대). Zero 게이지 압력은 환경 대기 (기압계)압력과 동일하다.

2.2 건식가스미터 온도

굴뚝에서 채취되는 시료는 수분을 제거한 건조한 상태이며, 시료채취량은 0 °C, 760 mmHg의 표준상태로 보정을 해주게 되는데 이 경우에 사용되는 시료채취장치 (가스미터)를 통과하는 기체의 온도이다.

2.3 정압

유체가 본래 가지고 있는 압력으로 유체가 흐르는 방향에 수직으로 작용하는 압력이다. 그리고 정압시료채취 (pressurized sampling)는 샘플링 펌프를 사용하여, 배출구 시료가 흡수병 안에 양압이 걸리도록 채취하는 것을 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료채취장치

시료채취장치는 다음 조건을 구비한 것으로 그 구성의 보기는 그림 1과 같다.

3.1.1 시료채취관은 굴뚝 안의 기체의 온도를 잘 견디며, 굴뚝 안의 기체의 폼알데하이드와 화학적 반응이 없는 물질로 만들어야 한다. 즉, 유리관, 석영관, 스테인리스강관과 같은 물질들이 사용될 수 있을 것이다. 시료채취관은 굴뚝의 중앙에 오도록 끼워 넣는다.

3.1.2 배출가스 중의 먼지가 혼합되는 것을 방지하기 위하여 시료채취관의 적당한 곳에 여과재를 넣어둔다.

3.1.3 배출가스 안에 물이 응축되는 경우에는 흡수병에서 시료채취관의 끝까지의 경로에 대략 120 °C로 열을 가해준다. 이 경로는 형광경관¹⁾이나 실리콘 고무관, 유리관으로

[1] 흡수병의 연결부분에 대해 구형적으로 접합부를 준비하는데 이것은 연결하고 분리하기에 편리하게 한다.

연결해야 한다.

3.1.4 시료채취관에서 흡수병까지의 도관은 최대한 짧게 한다.

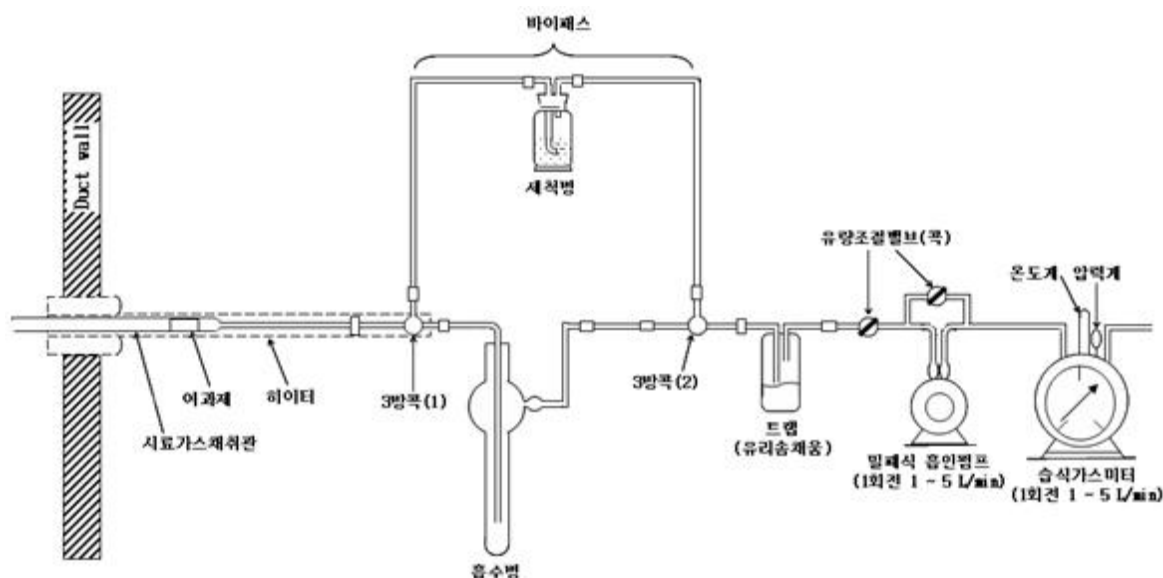


그림 1. 시료채취장치

3.2 시료 분석 장치

3.2.1 분광광도계

분광광도계는 폼알데하이드의 분석에 대해 필요하고 파장 420 nm 부근에서 흡광도를 측정할 수 있어야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 흡수 발색액 (아세틸아세톤 시약)

아세트산암모늄 ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$, ammonium acetate, 분자량 77.08) 75 g을 정제수에 녹이고 아세트산 (CH_3COOH , glacial acetic acid, 분자량 60.05) 1.5 mL, 아세틸아세톤

($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, acetyl acetone, 분자량 100.12) 1 mL 및 정제수를 가하여 500 mL로 한 용액에 염화소듐 (NaCl , sodium chloride, 분자량 58.44) 0.1 g과 염화제이수은 (HgCl_2 , mercury chloride II, 분자량 271.50) 0.25 g을 정제수에 녹여 500 mL로 한 용액을 가한다. 제조된 아세틸아세톤 시약의 보관은 갈색 유리병에 넣어 냉장고에 보관한다.

4.1.2 0.01 mol/L 싸이오황산소듐 용액

4.1.2.1 에서 제조한 용액을 10 배 희석하여 사용한다.

4.1.2.1 0.1 mol/L 싸이오황산소듐 용액

싸이오황산소듐 ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2$, sodium thiosulfate, 분자량 158.11) 약 26 g과 무수탄산소듐 (Na_2CO_3 , sodium carbonate, 분자량 105.99) 약 0.2 g을 탄산을 함유하지 않는 정제수에 녹여 약 1 L로 하고 여기에 아이소아밀알코올 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, isoamyl alcohol, 분자량 88.15) 약 10 mL 가하여 잘 흔들어 섞고 마개를 하여 2 일간 방치한 후 표정한다.

4.1.2.1.1 표정

120 °C ~ 140 °C로 1.5 시간 ~ 2 시간 건조한 아이오딘산포타슘 (KIO_3 , potassium iodate, 분자량 214.00) 1 g ~ 5 g을 정확히 취하고 정제수에 녹여 정확히 250 mL로 한다. 이중 25 mL 유리마개가 있는 삼각 플라스크에 정확히 취하고 아이오드화포타슘 (KI , potassium iodide, 분자량 166.00) 2 g과 황산 (1 + 5) 5 mL 가한 후 바로 마개를 막고 조용히 흔들어 어두운 곳에서 5 분간 방치한다. 유리된 아이오딘을 0.1 mol/L 싸이오황산소듐으로 적정한다. 종말점 부근에서 액이 옅은 황산으로 되면 녹말 용액 5 mL 가하고 계속 적정하여 청색이 없어질 때를 종말점으로 한다. 같은 방법으로 바탕 시험을 하여 보정한다. 농도계수는 다음의 식에 의하여 계산한다.

$$f = \frac{W \times \frac{P}{100} \times \frac{25}{250}}{(x - y) \times 0.003567} \quad (\text{식 1})$$

여기서, f : 0.1 mol/L 싸이오황산소듐 용액의 농도계수

W : 아이오딘산포타슘의 양 (g)

P : 아이오딘산포타슘의 함유량 (%)

x : 적정에 소요되는 0.1 mol/L 싸이오황산소듐의 양 (mL)

y : 바탕시험에 소요된 0.1 mol/L 싸이오황산소듐의 양 (mL)

0.003 567 : 0.1 mol/L 싸이오황산소듐 용액 1 mL의 아이오딘산포타슘 상당량 (g)

4.1.2.2 녹말 용액 (5 g/L)

가용성 녹말 0.5 g 을 정제수 50 mL에 갠다. 이것을 끓는 정제수 50 mL에 서서히 저으면서 가한 후 약 1 분간 끓여서 식힌 후 사용한다. 이 용액은 사용할 때 만든다.

4.1.2.3 5 mol/L 수산화포타슘 용액

수산화포타슘 (KOH, potassium hydroxide, 분자량 56.11) 280.55 g을 정제수 0.5 L에 천천히 식히면서 녹인 후 정제수를 더 가하여 전체 부피가 1 L가 되게 하여 5 mol/L의 수산화포타슘 용액을 제조한다.

4.1.2.4 2.5 mol/L 황산

황산 (H_2SO_4 , sulfuric acid, 분자량 98.08) 245.2 g을 정제수 0.5 L에 천천히 식히면서 가하여 식은 후 정제수를 더 가하여 전체 부피가 1 L가 되게 하여 2.5 mol/L의 황산 용액을 제조한다.

4.1.2.5 황산(1 + 5)

황산 (H_2SO_4 , sulfuric acid, 분자량 98.08) 50 g을 정제수 250 g에 가하여 제조한다.

4.1.2.6 0.005 mol/L 아이오딘 용액

아이오딘 (I_2 , iodine, 분자량 253.81) 1.269 g에 아이오드화포타슘 (KI, potassium iodide, 분자량 166.00) 3.6 g을 정제수 100 mL에 용해시킨 액에 가하여 완전히 용해시킨 후 정제수를 가하여 1 L가 되게 하여 0.005 mol/L 아이오딘 용액을 제조한다.

4.2 표준용액

4.2.1 폼알데하이드 표준원액

폼알데하이드 표준원액은 소급성이 명시된 인증표준용액을 구입하여 사용하거나, 폼알데하이드 (HCHO, formalin, 분자량 30.03, 특급 함량 37 % 이상) 약 1.3 mL에 정제수를 가하여 1 000 mL로 만든 것을 표준원액으로 한다. 이 액의 농도는 다음의 방법으로 구한다. 원액 5 mL를 유리마개가 있는 100 mL 삼각플라스크에 취하고 5 mol/L 수산화포타슘 용액 1 mL를 가하고 섞은 후 0.005 mol/L 아이오딘 용액 20 mL를 넣는다.

마개를 하고 상온에서 15 분간 방치한 후 2.5 mol/L 황산 2 mL를 가하고 여분의 아이오딘을 0.01 mol/L 싸이오황산소듐 용액으로 적정한다. 바탕시험은 정제수 5 mL에 대하여 같은 조작을 한다.

0.01 mol/L 싸이오황산소듐 용액 1 mL = 0.1501 mg HCHO

$$\text{표준용액 1 mL} = \frac{(B - T) \times f}{5} \times 0.1501 \text{ mg (HCHO)} \quad (\text{식 2})$$

여기서, B : 바탕시험에 사용한 0.01 mol/L 싸이오황산소듐 용액 적정수 (mL)

T : 원액 5 mL에 사용한 0.01 mol/L 싸이오황산소듐 용액 적정수 (mL)

f : 0.01 mol/L 싸이오황산소듐 용액의 농도계수 (Factor)

4.2.2 폼알데하이드 표준용액

표준원액 일정량을 취하여 정제수로 묽혀 1 mL 중 13.38 µg의 폼알데하이드가 포함되도록 용액을 제조하여 표준용액으로 한다. (사용 시 제조)

폼알데하이드 표준용액 1 mL = 기체상 0.01 mL HCHO (0 °C, 760 mmHg)

5.0 시료채취 및 관리

5.1 흡수액 10 mL를 흡수관에 취하여 1 L/min의 유량으로 배출가스를 채취하여 분석용 시료로 한다. 흡수액은 4.1.1에 나온 용액을 사용한다.

5.2 두 개의 기체 관통로 3방콕 (1, 2)를 우회시키는 쪽으로 돌려서 배출가스와 함께

관 (시료채취관에서 3방 콕 1)의 안쪽 (세척병 쪽)으로 바꿔주기 위해 흡입펌프를 작동시킨다.

5.3 흡입펌프의 작동을 멈춘 후 흡수병 쪽으로 기체 관통로 3방콕 (1, 2)를 돌린다. 그때 바로 습식가스미터에 가리킨 값 (V_1)을 0.01 L까지 세밀하게 읽는다.

5.4 배출가스는 흡입펌프 때문에 흡수병을 통하여 통과된다. 이 경우에 대략 1 L/min^[2]의 유량을 흐르게 하기 위해 유량조정을 위한 유량조절밸브 (콕)를 조절한다.

5.5 시료가스를 대략 20 L^[3] 취했을 때 흡입펌프를 멈추고, 기체 관통로의 3방콕 (1, 2)를 잠근다. 그리고 가스미터에 가리킨 값 (V_2)을 0.01 L까지 세밀하게 읽는다. 같은 시간에 온도계와 압력계의 값을 기록한다. 동시에 대기압 상태도 역시 기록한다.

5.6 시료채취는 최소한 2 시간 이상 지나야 하면 같은 구간의 반복된 측정에 의해서 시험이 진행되어야 한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 내부정도관리방법

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

동일한 시간동안 동일한 조건에서 4 회 반복 분석하여 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정 · 분석의 정밀도는 4 회 반복 분석의 %상대표준편차 (%RSD)로서

[2] 만약 폼알데하이드가 흡수액에 완벽하게 흡수될 수 있음이 확인이 된다면 1.5 L/min으로 유량을 증가시켜도 된다.

[3] 폼알데하이드의 농도에 따라서 적합하게 감소나 증가할 수 있다. 가장 최대는 대략 90 L 정도이다.

구하고 이 값은 10 % 이내로 한다.

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

여기서, s : 표준편차

\bar{x} : 측정 평균값

6.1.3 정확도

분석시스템을 이용한 정확도 실험에서는 표준물질을 4 회 이상 반복 분석하여 알고 있는 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대백분율 (recovery)로 구한다. 이와 같이 측정했을 때 정확도는 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

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

여기서, X_i : 알고 있는 농도

\bar{x} : 측정 평균값

6.1.4 검정곡선의 작성 및 검증

정량범위 내에서 3 개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응인자 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응인자의 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. 이 때 검정곡선 작성용 표준용액은 제조한 표준물질과는 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.1.5 방법바탕시료의 측정

시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리 · 분석되어야 하며 측정값은 검출한계 이하이어야 한다.

6.1.6 교정 감도변화 시험

분석 중 기기 감도의 변화는 5 %를 넘지 않도록 한다. 분석 시 분석 전과 후에 각 3 번의 주입의 평균으로 교정 감도변화 정도가 결정되며, 이는 5 %를 초과해서는 안 된다. 매 분석마다 교정 감도변화 (calibration drift)를 확인하거나 24 시간 이내에 분석되는 경우에는 1 세트의 분석이 끝난 후에 다시 교정을 하여 분석한다.^[4]

6.1.7 내부정도관리 주기

방법 검출한계 및 정밀도·정확도의 측정은 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1 회를 실시하도록 한다. 분석자의 교체, 분석장비의 교체, 시험방법 변경 등이 발생한 경우에도 수시로 실시한다.

6.1.8 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기본자료 (raw data)는 정도관리철에 같이 보관 하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 검정곡선 작성

7.1.1 유리마개가 있는 50 mL 시험관 4에 폼알데하이드 표준용액 0.5 mL ~ 4.0 mL를 각각 취하고 표준 발색액을 가하여 10 mL로 한 후 정제수로 전량을 50 mL로 하고 95 °C 항온조에 10 분 동안 넣어 가온한다. 가온한 후 실온에서 시료를 냉각시키고 10 mm 셀을 이용하여 파장 420 nm 부근에서 발색액의 흡광도를 측정하고 폼알데하이드 양과 흡광도와의 관계선을 작성한다. 검정곡선 작성용 표준용액은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 조제한다. 검정곡선 작성 후 연속하여 시료를 분석한다. 최고농도를 벗어나는 시료에 대해서는 희석하여 재측정한다.

[4] 지속적인 QC 관리를 통해서 감도 변화에 대한 테스트 결과가 있는 경우에는 이 결과로 대신할 수 있다.

7.2 시료의 분석

7.2.1 분석용 시료용액 10 mL에 흡수 발색액을 가하여 50 mL로 한 표준비색 용액을 각각 별도의 갈아 맞춘 마개 (ground-stopper)로 된 시험관에 취한다.

7.2.2 마개 (ground-stopper)로 된 시험관을 95 ℃ 항온조에 10 분 동안 넣어 가온한다.

7.2.3 실온에서 시료를 냉각시킨다.

7.2.4 실온에서 시료를 냉각시킨 후 10 mm 셀을 이용하여 파장 420 nm 부근에서 시료의 흡광도를 측정한다.

7.2.5 현장바탕시료는 흡수 발색액 10 mL를 같은 방법으로 처리하여 사용한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

8.1.1 채취된 배출가스의 부피 계산

습식가스 (V_m)의 부피는 표준상태 (0 ℃, 760 mmHg)에서 다음 식들에 의해서 계산될 수 있다.

8.1.1.1 습식가스미터를 사용한 경우

$$V_m = V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} \quad (\text{식 4})$$

여기서, V_m : 건조가스량 (L)

V : 가스미터에 의해서 측정된 기체의 부피 (L)

(5.0의 시료채취 및 관리에서의 $V_2 - V_1$)

t : 가스미터의 온도 (℃)

P_a : 대기압력 (kPa){mmHg}

P_m : 가스미터에 게이지 압력 (mmHg)
 (일반적으로 이것은 무시할 수도 있다.)
 P_v : t °C에 포화된 수증기압 (mmHg)

8.1.1.2 건식가스미터를 사용한 경우

$$V_m = V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P_a + P_m}{760} \quad (\text{식 5})$$

여기서, V_m : 건조가스량 (L)
 V : 가스미터에 의해서 측정된 기체의 부피 (L)
 (5.0의 시료채취 및 관리에서의 $V_2 - V_1$)
 t : 가스미터의 온도 (°C)
 P_a : 대기압력 (mmHg)
 P_m : 가스미터에 게이지 압력 (mmHg)
 (일반적으로 이것은 무시할 수도 있다.)

8.1.2 폼알데하이드의 농도 계산

다음 식에 의하여 시료 중의 폼알데하이드 농도를 구한다.

$$C = \frac{A \times V}{V_s} \times 1000 \quad (\text{식 6})$$

여기서, C : 폼알데하이드의 농도 (ppm 또는 $\mu\text{mol/mol}$)
 A : 검정곡선에서 구한 폼알데하이드의 농도 (mL(gas)/mL(liquid))
 V : 분석용 시료용액의 양 (mL)
 V_s : 표준상태의 건조 시료가스 채취량 (L)

8.2 결과의 표시

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

9.0 참고자료

9.1 국립환경과학원고시 제 2019-17호, “악취공정시험기준”, 국립환경과학원 (2019)

9.2 JIS K 0091, “Methods for determination of carbon disulfide in flue gas”, Japanese industrial standards committee, (1998)

9.3 US EPA Method 323, “Measurement of formaldehyde Emissions from Natural Gas fired Stationary Sources, Acetyl Acetone Derivitization Method” (2019)

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

| 배출가스 중 포알데하이드 - 아세틸아세톤 자외선/가시선분광법 | |
|--|--|
| 분자식 및 특징: HCHO, 특유의 자극적인 냄새가 나며 상온에서 강한 휘발성을 띠는 기체 | |
| 정량범위: | (0.020 ~ 0.400) ppm (시료채취량 60 L인 경우) |
| 간섭물질: | 이산화황이 공존하면 영향을 받으므로 흡수 발색액에 염화제이수 은과 염화소듐을 넣음 |
| 시료채취 | |
| 방법: | 흡수법 (흡수병 부피: 40 mL) |
| 흡수액: | 아세트산암모늄 75 g을 정제수에 녹이고 아세트산 1.5 mL, 아세 틸아세톤 1 mL 및 정제수를 가하여 500 mL로 한 용액에 염화소 듐 0.1 g과 염화제이수은 0.25 g을 정제수에 녹여 500 mL로 한 용액을 가함. |
| 흡입속도: | 약 1 L/min |
| 표준채취량: | 60 L |
| 이동: | 상온 |
| 보관: | 4 °C 이하 냉장 보관 30 일 |
| 분석용 시료용액: | 50 mL (시료 10 mL에 흡수발색액으로 표선 맞춤) |
| Blank: | 50 mL (흡수발색액 10 mL로 시료와 동일하게 처리) |
| 측정 | |
| 방법: | 자외선가시선분광법 |
| 물질: | Formaldehyde (HCHO) |
| 표준물질: | 포알데하이드(HCHO) 약 1.3 mL에 정제수를 가하여 1 000 mL로 만든 것 |
| 검정곡선: | 50 mL (표준물질 (0.5 ~ 4.0) mL에 표준 발색액을 가하여 10 mL로 한 후 정제수로 표선 맞춤) |
| 파장: | 420 nm |
| 흡수셀: | 석영 또는 경질유리 흡수셀 |
| 정도관리 | |
| 주기: | 연 1 회 이상 |
| 방법검출한계: | 0.007 ppm |
| 정밀도: | 10 % 이내 |
| 정확도: | 75 % ~ 125 % 범위 내 |
| 검정곡선: | 결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내 |
| 방법바탕시료: | 방법검출한계 이하 |