

## 배출가스 중 폼알데하이드 -

2021

## 크로모트로핀산 자외선/가시선분광법

(Formaldehyde in Flue Gas -

Chromotropic Acid UV/VIS Spectrometry)

## 1.0 개요

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

### 1.1 목적

폼알데하이드를 포함하고 있는 배출가스를 크로모트로핀산을 함유하는 흡수 발색액에 채취하고 가온하여 발색시켜 얻은 자색 발색액의 흡광도를 측정하여 폼알데하이드 농도를 구한다.

### 1.2 적용범위

폼알데하이드에만 적용되며 다른 알데하이드에는 적용되지 않는다. 정량범위는 시료채취량 60 L일 때 0.010 ppm ~ 0.200 ppm이다. 시료채취량 및 흡수액량을 적절히 선택하면 100 ppm 정도까지도 측정할 수 있다. 폼알데하이드의 방법검출한계는 0.003 ppm이다.

### 1.3 간섭물질

다른 폼알데하이드의 영향은 0.01 % 정도, 불포화알데하이드의 영향은 수 % 정도이다.

## 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 형광경관<sup>III</sup>이나 실리콘 고무관, 유리관으로 연결해야 한다.

### 3.1.4 시료채취관에서 흡수병까지의 도관은 최대한 짧게 한다.

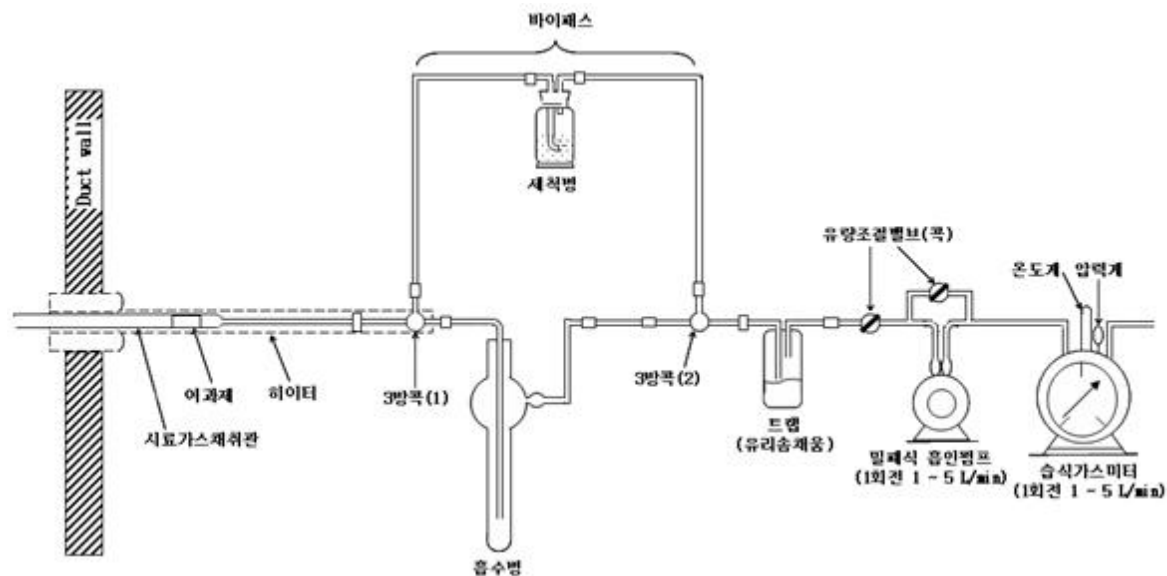


그림 1. 시료채취장치

## 3.2 시료분석장치

### 3.2.1 분광광도계

분광광도계는 폼알데하이드의 분석에 대해 필요하고 파장 570 nm 부근에서 흡광도를 측정할 수 있어야 한다.

## 4.0 시약 및 표준용액

### 4.1 시약

#### 4.1.1 흡수 발색액

크로모트로핀산 ( $C_{10}H_8O_8S_2$ , Chromotropic acid, 분자량 320) 1 g을 80 % 황산 ( $H_2SO_4$ ,

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

sulfuric acid, 분자량 98.08) 에 녹여 1 000 mL로 한다.

#### 4.1.2 0.01 mol/L 싸이오황산소듐 용액

4.1.2.1에서 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 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 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 mL를 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 ( $\text{KIO}_3$ , potassium iodate, 분자량 214.00) 1 g ~ 5 g을 정확히 취하고 정제수에 녹여 정확히 250 mL로 한다. 이 중 25 mL 유리마개가 있는 삼각 플라스크에 정확히 취하고 아이오드화포타슘 (KI, potassium iodide, 분자량 166.00) 2 g과 황산 (1 + 5) 5 mL를 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 mL를 가하고 계속 적정하여 청색이 없어질 때를 종말점으로 한다. 같은 방법으로 바탕시험을 하여 보정한다. 농도계수는 다음 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 농도 계수

$W$ : 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 mL 아이오딘산포타슘 상당량 (g)

#### 4.1.2.2 녹말 용액 (5 g/L)

가용성 녹말 0.5 g을 정제수 50 mL에 페이스트 상태로 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 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sulfuric acid, 분자량 98.08) 50 g을 정제수 250 g에 가하여 제조한다.

#### 4.1.2.6 0.005 mol/L 아이오딘 용액

아이오딘 ( $\text{I}_2$ , 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, 폼알

데하이드 (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 0.01 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 = 0.150 1 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 사용된 0.01 mol/L 싸이오황산소듐 용액 적정수 (mL)

$f$  : 0.01 mol/L 싸이오황산소듐 용액의 농도 계수 (Factor)

#### 4.2.2 폼알데하이드 표준용액

표준원액 일정량을 취하여 정제수로 묽혀 1 mL 중 13.38  $\mu\text{g}$ 의 폼알데하이드가 포함되도록 용액을 제조하여 표준용액으로 한다. (사용 시 제조)

폼알데하이드 표준용액 1 mL = 기체상 0.01 mL HCHO (0  $^{\circ}\text{C}$ , 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 3방콕 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<sup>[2]</sup>의 유량을 흐르게 하기 위해 유량조정을 위한 유량조절밸브 (꼭)를 조절한다.

5.5 배출가스를 대략 20 L<sup>[3]</sup> 취했을 때 흡입펌프를 멈추고, 기체 관통로의 3방콧 (1,2)를 잠근다. 그리고 가스미터에 가리킨 값 (V<sub>2</sub>)을 0.01 L까지 세밀하게 읽는다. 같은 시간에 온도계와 압력계의 값을 기록한다. 동시에 대기압 상태도 역시 기록한다.

## 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 시간 동안 동일한 조건에서 4 회 이상 반복 분석하여 정밀도를 확인한다. 모든 분석 과정을 통한 측정 · 분석의 정밀도는 4 회 이상 반복 분석의 상대표준편차 (%RSD)로서 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

[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.

### 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 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.



### 6.1.7 정도관리 결과 보관

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

## 7.0 분석절차

### 7.1 검정곡선 작성

7.1.1 유리마개가 있는 50 mL 시험관에 폼알데하이드 표준용액 0.5 mL ~ 4.0 mL를 각각 취하고 흡수 발색액을 가하여 전량을 50 mL로 하고 95 °C 항온조에 10 분 동안 넣어 가온한다. 가온한 후 실온에서 시료를 냉각시키고 10 mm 셀을 이용하여 파장 570 nm 부근에서 발색액의 흡광도를 측정한다. 검정곡선 작성용 표준용액은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 조제한다. 이로 부터 폼알데하이드 양과 흡광도와의 관계선을 작성한다. 검정곡선을 작성한 후 연속하여 시료를 분석한다. 최고농도를 벗어나는 시료에 대해서는 희석하여 재측정한다.

### 7.2 시료의 분석

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

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

7.2.3 실온에서 시료를 냉각시킨다.

7.2.4 실온에서 시료를 냉각시킨 후 10 mm 셀을 이용하여 파장 570 nm 부근에서 시료의 흡광도를 측정한다.

7.2.5 현장바탕시료는 흡수발색액 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 °C, 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 (°C)

$P_a$  : 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

검정곡선을 기준으로 폼알데하이드의 양을 알아낸 후 아래의 식을 이용하여 배출가스 내의 폼알데하이드의 농도를 계산한다. 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 JIS K 0303, “Methods for determination of formaldehyde in flue gas”, Japanese industrial standards committee, (2012)

## 10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 폼알데하이드 - 크로모트로핀산 자외선/가시선분광법 (Formaldehyde in Flue Gas - Chromotropic Acid UV/VIS Spectrometry)	
분자식 및 특징: HCHO, 특유의 자극적인 냄새가 나며 상온에서 강한 휘발성을 띄는 기체	
정량범위:	(0.01 ~ 0.2) ppm (시료채취량 60 L인 경우)
간섭물질:	다른 폼알데하이드의 영향은 0.01 % 정도, 불포화알데하이드의 영향은 수 % 정도
시료채취	
방법:	흡수법 (흡수병 부피: 40 mL)
흡수액:	크로모트로핀산 ( $C_{10}H_8O_8S_2$ , Chromotropic acid, 분자량 320) 1 g 을 80 % 황산 ( $H_2SO_4$ , sulfuric acid, 분자량 98.08) 에 녹여 1 000 mL로 함 (10 mL)
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:	폼알데하이드 (HCHO,) 약 1.3 mL에 정제수를 가하여 1 000 mL 로 만든 것
검정곡선:	50 mL (표준물질 (0.5 ~ 4.0) mL에 흡수발색액으로 표선 맞춤)
파장:	570 nm
흡수셀:	석영 또는 경질유리 흡수셀
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	0.003 ppm
정밀도:	10 % 이내
정확도:	(75 ~ 125) %
검정곡선:	결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하