

배출가스 중 염소 - 자외선/가시선분광법 -

2022

4-피리딘카복실산-피라졸론법 (Chlorine in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry - 4-Pyridinecarboxylic acid-Pyrazolone Method)

1.0 개요

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

1.1 목적

배출가스 중 염소를 *p*-톨루엔설펜아마이드 용액으로 흡수하여 클로라민-T로 전환시키고 사이안화포타슘 용액을 첨가하여 염화사이안으로 전환시킨 후, 완충 용액 및 4-피리딘카복실산-피라졸론 용액을 첨가하여 발색시키고 흡광도를 측정하여 염소를 정량한다.

1.2 적용범위

1.2.1 시료채취량이 20 L이고 분석용 시료용액의 양이 50 mL인 경우, 정량범위는 0.08 ppm 이상이며 방법검출한계는 0.03 ppm이다.

1.2.2 배출가스 중 브로민, 아이오딘, 오존, 이산화염소 등의 산화성가스 또는 황화수소, 이산화황 등의 환원성가스가 공존하면 영향을 받으므로 그 영향을 무시하거나 제거할 수 있는 경우에 적용한다. 이산화질소의 영향은 받지 않는다.

1.3 "내용 없음"

2.0 "내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

ES 01202 자외선/가시선분광법을 따른다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 흡수액

100 mL 부피플라스크에 *p*-톨루엔설향아마이드 (*p*-toluenesulfonamide, $C_7H_9NO_2S$, 171.22, 98 % 이상, 70-55-3) 0.1 g 및 정제수 약 90 mL를 넣고 (50 ~ 60) °C 물중탕에서 녹여 실온으로 냉각한 후 정제수로 표선까지 맞춘다.

4.1.2 사이안화포타슘 용액 (10 g/L)

100 mL 부피플라스크에 사이안화포타슘 (potassium cyanide, KCN, 65.12, 특급, 151-50-8) 1 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

4.1.3 인산이수소포타슘 용액 (200 g/L)

100 mL 부피플라스크에 인산이수소포타슘 (potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4 , 136.09, 특급, 7778-77-0) 20 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다.

4.1.4 인산염 완충 용액 (pH 7.2)

500 mL 비커에 인산수소이소듐 (disodium hydrogen phosphate, Na_2HPO_4 , 141.96, 특급, 7558-79-4) 17.8 g 및 정제수 약 300 mL를 넣고 녹인 후 인산이수소포타슘 용액 (200 g/L)을 pH 7.2가 될 때까지 첨가한다. 이 용액을 500 mL 부피플라스크에 옮겨 담고 정제수로 표선까지 맞춘다.

4.1.5 4-피리딘카복실산-피라졸론 용액

3-메틸-1-페닐-5-피라졸론 (3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone, $C_{10}H_{10}N_2O$, 174.20, 특급, 89-25-8) 0.3 g을 N,N-다이메틸폼아마이드 (N,N-dimethylformamide, C_3H_7NO , 73.09, 99.5 % 이상, 68-12-2) 20 mL에 녹인다. 별도로 4-피리딘카복실산소듐 (sodium 4-pyridinecarboxylate, $C_6H_4NNaO_2$, 145.09, 사이안 분석용, 16887-79-9) 1.8 g을 정제수 50 mL에 녹인다. 이 용액들을 100 mL 부피플라스크에 합쳐 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

4.1.6 아세트산 (1 + 1)

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

4.1.7 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 넣은 후 약 1 분간 끓여서 냉각한다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

4.1.8 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. 시판하는 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 용

액을 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 아이오딘산 포타슘의 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. 시판하는 소급성이 명시된 염소 (Cl₂) 표준용액을 희석하여 사용하여도 무방하다.

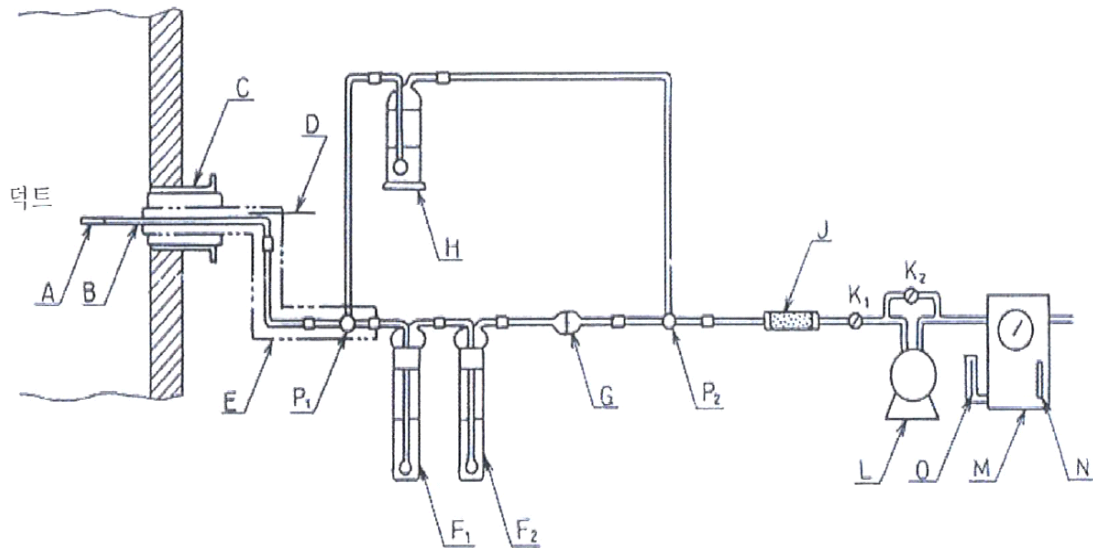
5.0 시료채취 및 관리

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



A: 여과재	F ₁ , F ₂ : 흡수병 (용량: (50 ~ 100) mL)	L: 흡입펌프
B: 채취관	G: 유리필터	M: 가스미터
C: 측정공	H: 세척병 (용량: (50 ~ 100) mL)	N: 온도계
D: 온도계	J: 건조관	O: 압력계
E: 히터	K ₁ , K ₂ : 유량 조절 콕	P ₁ , P ₂ : 3 방향 콕

그림 1. 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 여과관 또는 여과구가 붙은 (50 ~ 100) mL 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 1 L/min으로 하여 약 20 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 ℃를 초과할 경우에는 흡수병을 냉각조에 넣어 채취한다. 시료채취량은 염소 농도에 따라 적절히 증감할 수 있다.

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 방법검출한계 값은 시험기준에서 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 준비하여 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.

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

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

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 경우에는 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 측정한다.

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 시료군당 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 하고 4 °C 이하의 냉암소에서 보관한다.

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) mL를 단계적으로 넣고 바탕시료 및 각각에 흡수액 8 mL를 넣는다. 검정곡선은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 작성하며, 분석기기의 감도 등에 따라 적절히 선택한다.

7.2.1.2 여기에 사이안화포타슘 용액 (10 g/L) 0.5 mL를 넣은 후 마개를 하여 조용히 흔들어서 섞고 실온에서 약 5 분간 방치한다.

7.2.1.3 여기에 인산염 완충 용액 (pH 7.2) 5 mL 및 4-피리딘카복실산-피라졸론 용액 5 mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다.

7.2.1.4 약 25 °C의 물중탕에서 약 30 분간 방치한 후 이 용액의 일부를 10 mm 흡수셀에 넣고 638 nm 부근의 파장에서 흡광도를 측정한다. 대조액은 검정곡선 작성용 바탕

시료용액을 사용한다.

7.2.2 분석용 시료용액 정량

7.2.2.1 25 mL 부피플라스크에 분석용 시료용액 10 mL를 넣는다.

7.2.2.2 여기에 사이안화포타슘 용액 (10 g/L) 0.5 mL를 넣은 후 마개를 하여 조용히 흔들여 섞고 실온에서 약 5 분간 방치한다.

7.2.2.3 여기에 인산염 완충 용액 (pH 7.2) 5 mL 및 4-피리딘카복실산-피라졸론 용액 5 mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다.

7.2.2.4 약 25 ℃의 물중탕에서 약 30 분간 방치한 후 이 용액의 일부를 10 mm 흡수셀에 넣고 638 nm 부근의 파장에서 흡광도를 측정한다.

7.2.3 검정곡선 상한 값을 넘어서는 경우에는 분석용 시료용액을 정제수로 희석하여 분석한다.

7.2.3.1 현장바탕시료 40 mL를 50 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 ℃, 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 농도계산

배출가스 중 염소 농도는 다음 식으로 계산한다.

$$C = \frac{(a - b) \times 5}{V_S} \times \frac{22.4}{70.906} \quad (\text{식 7})$$

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

a = 분석용 시료용액의 염소 질량 (μg)

b = 현장바탕 시료용액의 염소 질량 (μg)

V_S = 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

5 = 분석용 시료용액의 전체 부피 (50 mL)/분석용 시료용액 중 정량에 사용한 부피 (10 mL)

8.3 결과표시

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

9.0 참고자료

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

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

10.0 부록

10.1 시험기준 요약표

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 염소 - 자외선/가시선분광법 - 4-피리딘카복실산-피라졸론법 Chlorine in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry - 4-Pyridinecarboxylic acid-Pyrazolone Method	
분자식 및 특징: Cl_2 , 황록색의 독성을 가지고 있는 기체	
정량범위:	0.08 ppm 이상
간섭물질:	브로민, 아이오딘, 오존, 이산화염소 등의 산화성가스 또는 황화수소, 이산화황 등의 환원성가스
시료채취	
방법:	임핀저법 (흡수병 용량: (50 ~ 100) mL)
흡수액:	<i>p</i> -톨루엔설포아마이드 용액 (1 g/L) (20 mL × 2 개)
흡입속도:	약 1 L/min
표준채취량:	약 20 L
이동:	해당 없음
보관:	4 °C 이하 냉암소 보관
분석용 시료용액:	50 mL (정제수로 표선 맞춤)
현장바탕 시료용액:	50 mL (현장바탕시료 40 mL를 넣고 정제수로 표선 맞춤)
측정	
방법:	자외선/가시선분광법
물질:	Chlorine (Cl_2)
표준물질:	염소 (Cl_2) 표준원액
검정곡선:	바탕시료를 제외하고 1 µg부터 3 개 이상의 농도
파장:	638 nm
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	0.03 ppm
정밀도:	상대표준편차 10 % 이내
정확도:	(75 ~ 125) %
검정곡선:	결정계수 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하