

배출가스 중 크로뮴화합물 -

2021

자외선/가시선분광법

(Chromium Compounds in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험기준은 배출가스 중의 입자상 크로뮴화합물의 농도 측정에 대한 기준 방법을 규정함으로써 배출오염을 감시 및 억제하는데 그 목적이 있다. 크로뮴 농도는 자외선/가시선 분광법 등의 방법으로 분석할 수 있다.

1.1.2 시료용액 중의 크로뮴을 과망간산포타슘에 의하여 6가로 산화하고, 요소를 가한 다음, 아질산소듐으로 과량의 과망간산염을 분해한 후 다이페닐카바자이드를 가하여 발색시키고, 파장 540 nm 부근에서 흡수도를 측정하여 정량하는 방법이다

1.2 적용범위

1.2.1 이 방법은 연료 및 기타 물질의 연소, 금속의 제련과 가공, 이화학적 처리 등에 의해 굴뚝, 덕트 등으로부터 배출되는 기체 중의 입자상 크로뮴의 분석 방법에 대해 규정한다. 입자상 크로뮴화합물은 강제 흡입 장치를 통해 여과장치에 채취하고, 분석농도를 구한 후 배출가스 유량에 따라 배출가스 중의 크로뮴 농도를 산출한다.

1.2.2 자외선/가시선 분광법의 정량범위는 $0.002 \text{ mg/Sm}^3 \sim 0.050 \text{ mg/Sm}^3$ (건조시료 가스량 1 Sm^3 인 경우)이고, 방법검출한계는 0.001 mg/Sm^3 이며, 정밀도는 10 % 이하이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료용액이 철을 함유하는 경우에는 철이 증가함에 따라 흡수도가 낮아지며, 이 인산소듐 용액을 가하여 방해물을 줄일 수 있다.

1.3.2 몰리브데넘, 수은, 바나듐 등이 영향을 미친다. 몰리브데넘은 0.1 mg까지는 영향을 주지 않고, 수은은 염화물 이온 첨가에 의해, 또 바나듐은 발색 후 10 분 ~ 15 분 경과하고 나서 흡수도를 측정하면 방해를 줄일 수 있다.

1.3.3 철 외에 방해물질이 많은 경우에는 클로로폼으로 추출 후 크로뮴을 정량할 수 있다.

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 조제한 다. 표준용액은 가능한 한 시료의 매질과 동일한 조성을 갖도록 조제해야 한다.

2.3 현장바탕 시험용액

현장바탕시험은 현장에서의 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 시료전처리를 위한 장치 및 기구

3.1.1 자기도가니

부피 20 mL ~ 30 mL

3.1.2 백금도가니

30번, 부피 20 mL ~ 30 mL

3.1.3 전기로

500 °C 이상 강열 (ignition)이 가능한 전기가열로

3.2 시료분석을 위한 장치 및 기구

3.2.1 분광광도계

10 mm 이상의 흡수셀 (석영 또는 유리)을 장착하고, 흡수도 측정이 가능한 홀빔살형 (single beam) 또는 겹빔살형 (double beam) 분광광도계

3.2.2 부피플라스크

50 mL 부피

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시 약

4.1.1 탄산소듐 (Na_2CO_3 , 분자량 106.0, 순도 99.0 %)

4.1.2 (1 + 2) 황산

황산과 정제수를 부피비가 (1 : 2)가 되도록 냉각하면서 혼합하여 조제한다.

4.1.3 플루오린화수소 (HF, 분자량 20.01, 순도 48.0 %)

4.1.4 (1 + 1) 질산

질산과 정제수를 부피비가 (1 : 1)이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.5 과산화수소 (30%) (H_2O_2 , 분자량 34.01, 순도 30.0 %)

4.1.6 질산소듐 (NaNO_3 , 분자량 84.99, 순도 99.0 %)

4.1.7 과망간산포타슘 용액 (3 g/L)

과망간산포타슘 (KMnO_4) 3 g을 정제수에 녹여서 1 L로 한다.

4.1.8 요소 용액 (200 g/L)

요소 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) 20 g을 정제수에 녹여서 100 mL로 한다.

4.1.9 아질산소듐 용액 (20 g/L)

아질산소듐 (NaNO_2) 5 g을 정제수에 녹여서 100 mL로 한다. 이 용액은 사용할 때 마다 조제한다.

4.1.10 다이페닐카바자이드의 아세톤 용액 (10 g/L), 아세트산 순도 99.7 % 이상)

다이페닐카바자이드 ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$) 1 g을 아세톤 100 mL에 녹이고 아세트산 1 방울을 가하여 산성으로 한다. 갈색 유리병에 넣고 10 °C의 어두운 곳에 보관한다. 이 용액은 사용할 때마다 제조한다.

4.1.11 에틸알코올 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 분자량 46.07, 순도 95.0 %)

4.2 표준용액

4.2.1 크로뮴 표준원액 (0.1 mg/mL)

시약용 다이크로뮴산포타슘 (표준시약) 0.283 g을 정제수에 녹여서 정확히 1 000 mL로 한다. 경질 유리병에 보존한다. 또는 소금성이 명시된 인증표준물질을 구입하여 사용한다.

4.2.2 크로뮴 표준용액 (2 µg/mL)

크로뮴 표준원액 (0.1 mg/mL)을 20 mL를 1 L 부피플라스크에 취하고 눈금까지 정제수를 넣는다.

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 채취점의 선정

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

5.2 시료채취장치

5.2.1 시료채취장치는 시료채취관, 시료채취장치, 흡입기체 유량측정장치, 기체흡입장치 등으로 구성되며 ES 01301.1에 규정한 것을 사용한다.

5.2.2 시료채취장치는 그림 1과 같다. 이것을 시료채취장치용 스테인리스강제 홀더 (그림 2)에 연결하여 사용한다. 이 때 거르는 데에는 유리섬유제, 석영섬유제 (또는 셀룰로

스제) 여과지를 사용한다.

[주 1] 셀룰로스제 여과지를 써서 시료를 채취할 때에는 전처리 시 분해법 및 용매추출법을 따라서는 안 된다.

[주 2] 굴뚝 배출가스의 온도와 여과지와 관계는 표 1에 따른다.

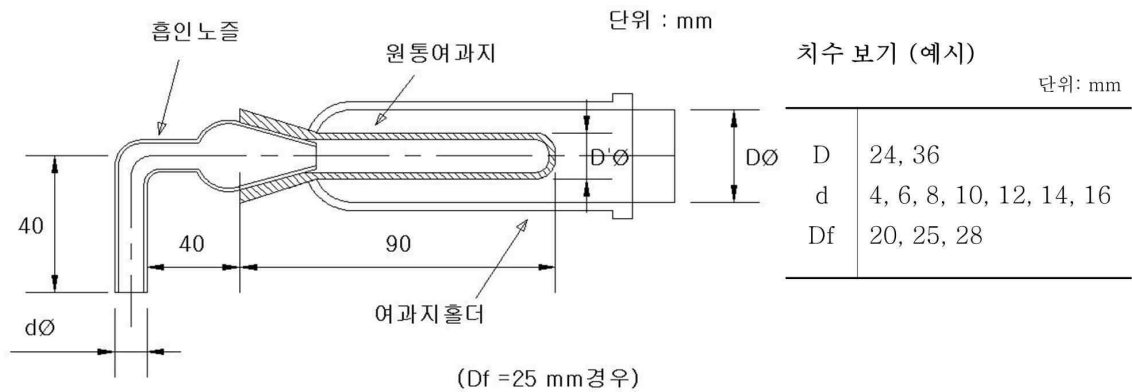


그림 1. 경질유리제 또는 석영유리제 시료채취장치

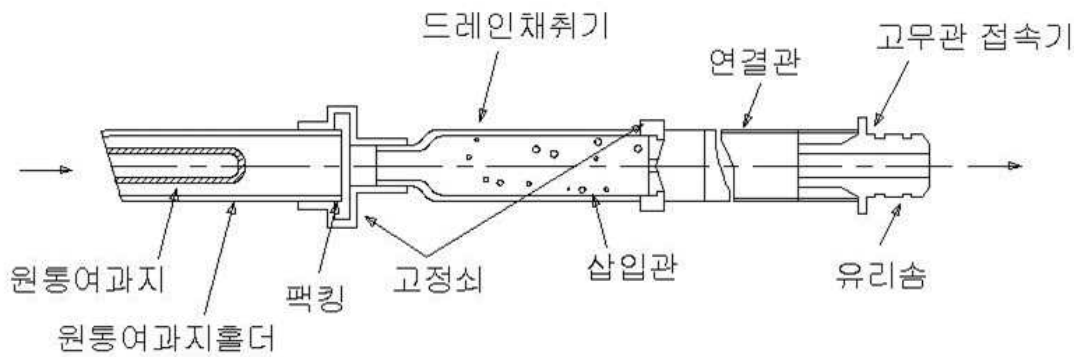


그림 2. 시료채취장치용 스테인리스강제 홀더

표 1. 굴뚝 배출가스 온도와 여과지의 관계

굴뚝 배출가스의 온도	여과지
120 ℃ 이하	셀룰로스 섬유제 여과지
500 ℃ 이하	유리섬유제 여과지
1 000 ℃ 이하	석영섬유제 여과지

5.3 시료채취

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

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 해당실험실이 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 (회수율)로서 나타내며, 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 산출한다.

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

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

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.

6.1.3 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 감응계수의 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. 이 때 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.

7.0 분석절차

7.1 전처리

채취한 시료는 그 성상에 따라, 표 2의 처리방법에 의하여 처리하고 분석시료용액을 조제한다.^㉑

[1] 처리방법에 있어서의 조작은 바깥지름 25 mm인 원통형 여과지를 쓰는 경우를 기준으로 한다. 바깥지름 25 mm 이외의 원통형 여과지를 쓰는 경우에는 그 크기에

표 2. 시료의 성상 및 처리 방법

성상	처리 방법
타르 기타 소량의 유기물을 함유하는 것	질산-염산법, 질산-과산화수소수법, 마이크로과산분해법
유기물을 함유하지 않는 것	질산법, 마이크로과산분해법
다량의 유기물 유리탄소를 함유하는 것	저온회화법
셀룰로스 섬유제 여과지를 사용한 것	

7.1.1 질산 - 염산법

ES 01102 시료전처리 2.1.2 질산-염산법을 따른다.

7.1.2 질산 - 과산화수소수법

ES 01102 시료전처리 2.1.3 질산-과산화수소수법을 따른다.

7.1.3 질산법

ES 01102 시료전처리 2.1.4 질산법을 따른다.

7.1.4 마이크로과산분해법

ES 01102 시료전처리 2.2 마이크로과 산분해를 따른다.

7.1.5 저온회화법

ES 01102 시료전처리 2.5 저온회화법을 따른다.

7.2 측정법

7.2.1 7.1에서 조제한 시료용액의 적당량 (Cr로서 0.015 mg ~ 0.25 mg을 함유함)을 비

비례하여 사용하는 시약의 양을 비례적으로 증감한다.

커 100 mL에 취하여, 여기에 황산의 부피가 2 mL ~ 3 mL가 되도록 황산 (1 + 2)을 가하고 수 분간 끓인 다음 냉각하여 부피플라스크 50 mL에 씻어 넣고, 정제수를 표선까지 가한다. 이 용액에서 정확하게 20 mL씩 A, B 2 개의 100 mL 비커에 분취한다.

7.2.2 비커 A에 과망간산포타슘 용액 (30 g/L)을 액의 색이 붉은 자주색이 될 때까지 떨어뜨리고 다시 2 방울 ~ 3 방울을 가한 다음 조용히 수 분간 끓여서 크로뮴을 완전히 산화시킨다.

7.2.3 실온까지 냉각한 다음 요소 용액 (200 g/L) 10 mL 를 가하고 잘 저어 섞어 주면서 아질산소듐 용액 (20 g/L)을 액의 색이 빨간 자주색이 없어질 때까지 한 방울씩 가한다.

7.2.4 과량의 아질산소듐 용액 (20 g/L)과 요소 용액 (200 g/L)의 반응에 의한 거품이 없어질 때까지 저은 다음, 소량의 정제수로서 부피플라스크 50 mL 에 옮겨 넣는다.

7.2.5 20 °C 이하로 냉각한 다음 다이페닐카바자이드 용액 (10 g/L) 2 mL 를 가하고, 곧 흔들어 저은 다음 정제수를 표선까지 가하고 다시 흔들어 저어서 발색시킨다. (A액)

7.2.6 이 용액의 일부를 흡수셀에 취한다. 비커 B 속의 용액에 에탄올 (질량분율 95 %) 몇 방울을 가하고, 수분 간 가열하여 크로뮴을 환원시킨다.

7.2.7 실온까지 냉각하고 요소 용액 (200 g/L) 10 mL와 아질산소듐용액 (20 g/L) 2 방울 ~ 3 방울을 가한 다음 부피플라스크 50 mL에 옮겨 넣고 과량의 아질산과 요소의 반응에 의한 거품이 없어질 때까지 흔들어 젖고 20 °C 이하로 냉각한 다음 다이페닐카바자이드 용액 (10 g/L) 2 mL를 가한 다음, 곧 흔들어 젖고 정제수를 표선까지 가한 다음 잘 흔들어 섞는다.

7.2.8 이것을 현장바탕시료로 하여 흡수셀에 취하고 A액의 흡수도를 측정파장 540 nm 부근에서 측정하여 미리 작성한 검정곡선에서 크로뮴 양을 구한다.

7.3 검정곡선의 작성

크로뮴 표준용액 (2 µg/mL) 1 mL ~ 25 mL를 단계적으로 취하고 바탕시료 및 각각

의 표준용액에 (1 + 2) 황산 2 mL를 가하여 수 분간 끓인 다음 냉각하고, 부피플라스크 50 mL에 씻어 넣은 다음 정제수를 표선까지 가한다. 위와 동일한 방법으로 조작하여 크로뮴 농도와 흡수도와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다. 또한, 표준물질을 이용하여 검정곡선을 작성한 후 연속하여 시료의 농도를 측정하여야 한다. 최고농도를 벗어나는 시료에 대해서는 희석하여 재측정 한다.

8.0 결과 보고

8.1 농도의 계산

배출가스 중의 크로뮴 농도는 표준상태 (0 °C, 760 mmHg)로 환산한 건조시료가스 1 Sm³ 중의 크로뮴을 mg 수로 나타내며, 다음 (식 4)에 따라서 계산한다.

$$C = \frac{m \times 10^3}{V_s} \quad (\text{식 4})$$

여기서, C : 크로뮴 농도 (mg/Sm³)

m : 시료 중의 크로뮴량 (mg)

V_s : 건조시료가스량 (L)

8.2 결과의 표시

측정결과는 mg/Sm³ 단위의 소수점 넷째 자리까지 계산하고, 측정 결과는 소수점 셋째 자리로 표시한다.

9.0 참고자료

9.1 EPA METHOD IO-3, "Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air", US EPA, (1999)

9.2 JIS K 0083, "Method for determination of metals in flue gas", Japanese industrial standards committee, (2017)

9.3 EPA METHOD 29, "Determination of Metals Emissions from Stationary Sources", US EPA, (2017)

9.4 4EPA Method 3051A, "Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils", US EPA, (2007)

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

10.0 부록

표 3. 시험기준 요약표

배출가스 중 크로뮴화합물 - 자외선/가시선분광법 (Chromium Compounds in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry)	
분자식 및 특징: Cr, 원자번호 24, 원자량 51.99, 주 산화상태 +1 ~ +6	
정량범위: (0.002 ~ 0.050) mg/Sm ³	
간섭물질: 철, 몰리브데넘, 수은, 바나듐 등	
시료채취	
방법: ES 01301.1 배출가스 중 먼지 - 반자동식 측정법	
흡수액: 해당없음	
흡입속도: 해당없음	
표준채취량: 해당없음	
이동: 해당없음	
보관: 해당없음	
분석용 시료용액: 해당없음	
Blank: 공여과지	
측정	
방법: 자외선/가시광선분광법	
물질: 크로뮴	
표준물질: 크로뮴 표준용액 (0.1 mg/mL, 0.01 mg/mL)	
검정곡선: 표준용액 (2 µg/mL) 1 mL ~ 25 mL	
전처리: 질산-염산법, 질산-과산화수소법, 마이크로과산화분해법, 질산법, 저온회화법	
측정과장: 540 nm	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
방법검출한계: 0.001 mg/Sm ³	
정밀도: 상대표준편차 ± 10 % 이내	
정확도: (75 ~ 125) %	
검정곡선: 결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내	
방법바탕시료: 방법검출한계 이하	