

배출가스 중 염화수소 -

싸이오사이안산제이수은

2021

자외선/가시선분광법
(Hydrogen Chloride in Flue Gas -

Mercury Thiocyanate UV/VIS Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 연소 및 화학반응 등에 따라 굴뚝 등으로 배출되는 배출가스 중의 염화수소를 분석하는 방법에 대하여 규정한다. 싸이오사이안산제이수은 자외선/가시선분광법은 배출가스에 포함된 가스상의 염화수소를 흡수액을 이용하여 채취한 후 자외선/가시선분광법으로 농도를 산정한다.

1.2 적용범위

이 시험법은 이산화황, 기타 할로젠화물, 사이안화물 및 황화합물의 영향이 무시되는 경우에 적합하며 2 개의 연속된 흡수병에 흡수액 (0.1 mol/L 수산화소듐 용액)을 각각 50 mL 담은 뒤 40 L 정도의 시료를 채취한 다음, 싸이오사이안산제이수은 용액과 황산철(II)암모늄 용액을 가하여 발색시켜, 파장 460 nm에서 흡광도를 측정한다. 정량범위는 시료기체를 통과시킨 흡수액을 250 mL로 묽히고 분석용 시료용액으로 하는 경우 2.0 ppm ~ 80.0 ppm이며, 방법검출한계는 0.6 ppm이다.

1.3 간섭물질

염화소듐 (NaCl), 염화암모늄 (NH₄Cl) 등 채취시약에 녹아 염화 이온을 발생시킬 수 있는 입자상물질들이 측정에 영향을 줄 수 있다. 이들 물질의 영향이 의심될 경우 그림 1과 같이 시료채취관 전단에 여과지 (0.45 µm 또는 0.8 µm)를 사용하여 영향을 최

소화한다.

1.3.1 싸이오사이안산제이수는 자외선/가시선분광법은 이산화황, 기타 할로젠화물, 사이안화물 및 환원성 황화물의 영향이 무시되는 경우에 적합하다.

1.3.2 배출가스 중에 염화수소와 염소가 공존하는 경우에는 삼산화비소 (1 g/L)를 가한 수산화소듐 용액 (0.1 mol/L)을 흡수액으로 하여 시료기체를 채취한 뒤 염화 이온 (Cl^-) 농도 (mg/mL)를 구한다. 동시에 ES 01306 배출가스 중 - 염소 에서 규정하는 적용 가능한 시험방법에 따라 시료기체 중의 염소 농도를 측정하고, 염화 이온 농도로부터 염소 농도에 상응하는 염화 이온 (Cl^-) 농도 (mg/mL)를 빼준 값으로부터 시료기체 중의 염화수소 농도 (mg/Sm^3)를 구한다. 사이안화물의 경우는 흡수액에 아세트산염 완충액^[1]을 첨가하여 pH 5로 조정하는 것으로 10^{-5} mol/L 정도까지, 황화합물의 경우에는 같은 농도의 과망간산포타슘을 흡수액에 첨가하여 피할 수 있다.

2.0 용어정의 “내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시설물

3.1.1 실험 폐수 보관 시설

3.1.2 흡 후드

분석 시 산성 및 유독성 시약 등을 다루기 위해 필요하다.

3.2 채취, 전처리, 보관 단계의 장비들

배출가스의 냉각과 시료의 보관을 위한 냉각 장치나 얼음을 준비한다.

[1] 아세트산염 완충액 : 비커 (500 mL)에 아세트산소듐 (3수화물) 100 g과 질산칼륨 50 g을 취해 정제수를 가하여 약 300 mL로 하고, 아세트산을 넣어 pH를 5.1 ~ 5.2로 조정 한 다음 정제수를 가하여 500 mL로 한다.

3.2.1 굴뚝 시료기체채취장치

흡입노즐, 흡입관, 여과지홀더와 이들 장치의 150 °C 정도까지 가열이 가능하고 흡수액관, 냉각장치, 펌프와 유량계측시스템을 구비한 장비를 이용한다.

3.2.2 펌프와 유량계측 시스템

유량계와 연결하여 1 L/min ~ 2 L/min의 수준으로 시료를 채취할 수 있는 흡입펌프를 사용한다. 이러한 유량 범위에서 유속을 측정할 수 있는 습식가스미터가 필요하다.

3.3 분석기기

3.3.1 분광광도계

10 mm 이상의 흡수셀을 장착하고 광원이나 광전측광 검출기가 460 nm 파장역을 측정할 수 있고 주기적인 파장누금의 교정 등 장치의 보정이 이루어진 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 채취 시약

4.1.1.1 굴뚝 시료기체 채취 시 필요한 분량의 얼음

4.1.1.2 입자상 물질제거에 필요한 여과지

4.1.1.3 건조제 (입자상 실리카겔 또는 염화칼슘)

4.1.1.4 정제수 (H_2O , 분자량: 18.016)

4.1.1.5 수산화소듐 (부피분석용 표준시약, $NaOH$, 분자량: 40.00)

4.1.1.6 수산화소듐 흡수액: 4.1.4의 방법을 따른다.

4.1.1.7 수산화소듐 용액 (40 g/L, 50 mL 넣은 것)

우회관로 씻기용과 씻기에 사용할 목적의 용액으로, 수산화소듐 4 g을 정제수에 용해시켜 100 mL로 만든다.

4.1.1.8 염화소듐 (NaCl, 분자량: 58.44)

4.1.1.9 싸이오사이안산포타슘 (KSCN, 분자량: 97.18)

4.1.2 분석 시약

4.1.2.1 질산제이수은 ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 분자량: 342.60)

4.1.2.2 황산철(II)암모늄 ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 분자량: 482.20)

4.1.2.3 메탄올 (CH_3OH , 분자량: 32.04)

4.1.2.4 과염소산 (70 %, HClO_4 , 분자량: 100.46)

4.1.2.5 싸이오사이안산제이수은 (표준시약, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, 분자량: 316.75)

4.1.3 시험 용액

4.1.3.1 싸이오사이안산제이수은 용액

싸이오사이안산제이수은 ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$) 0.4 g을 메탄올 (methyl alcohol) 100 mL에 녹여 갈색병에 보관한다.

[주 1] 싸이오사이안산제이수은 ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$)이 없을 경우에는 질산제이수은 ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 5 g을 질산 (0.5 mol/L) 약 200 mL에 녹이고 여기에 황산철(II)암모늄 용액 3 mL를 가하여 잘 혼합하고 싸이오사이안산포타슘 용액 (4 %)을 액이 약

간 착색될 때까지 가한다. 생성된 싸이오사이안산제이수은의 백색침전은 유리여과기 (G3)로 거르고 침전은 정제수로 충분히 씻고 자연 건조시킨다. 이렇게 만든 싸이오사이안산제이수은 0.4 g을 메탄올 (methyl alcohol) 100 mL에 녹여 갈색병에 보관한다.

4.1.3.2 황산제이철암모늄 용액

황산제이철암모늄 ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 6.0 g을 과염소산 (1 + 2) 100 mL에 녹이고 갈색병에 보관한다.

4.1.3.3 싸이오사이안산포타슘 용액

싸이오사이안산포타슘 4 g을 취하여 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.3.4 과염소산 (1 + 2)

과염소산 (70 %) 1에 정제수 2를 가한다.

4.1.4 흡수액

수산화소듐 4.0 g을 정확하게 취하여 정제수에 용해시켜 1 L를 만든 수산화소듐 용액 (0.1 mol/L)을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 염화 이온 (Cl^-) 표준원액 (1 mg/mL)

염화소듐을 미리 약 600 °C에서 약 1 시간 가열한 후, 건조용기에서 방치하여 냉각한다. 이것을 1.648 g을 정확히 취하여 소량의 정제수로 녹인 후, 1 000 mL 부피플라스크에 옮기고 정제수를 가하여 표선까지 맞춘다. 또는 소금성이 명시된 인증표준물질을 구입하여 사용한다.

4.2.2 염화 이온 (Cl^-) 표준용액 (0.02 mg/mL)

100 mL 부피플라스크에 4.2.1에서 제조한 염화 이온 (Cl^-) 표준원액 (1 mg/mL)을 정확히 2 mL를 취해 정제수를 가하여 표선까지 맞춘다. 사용 시에 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료의 채취방법

5.1.1 시료채취 위치

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

5.1.2 시료기체 채취방법

시료채취장치는 다음 조건을 구비한 것으로서 그 구성의 보기를 그림 1에 표시하였다.

5.1.2.1 시료채취관은 배출가스 중의 염화수소에 의해 부식되지 않는 재질의 관, 예를 들면 유리관, 석영관, 플루오로수지관 등을 사용한다.

5.1.2.2 시료채취관은 굴뚝의 중앙에 오도록 끼워 넣는다.

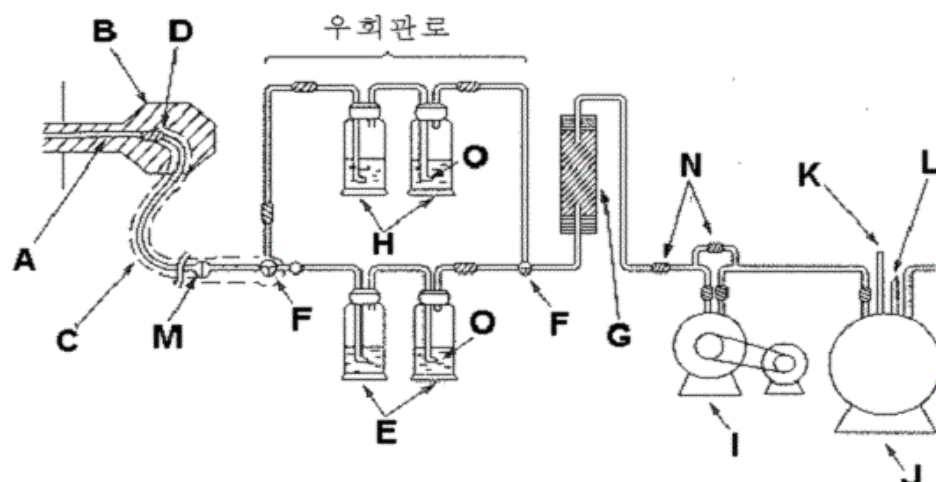
5.1.2.3 기체 중에 먼지가 섞여들어 오는 것을 방지하기 위하여 시료채취관의 적당한 곳에 여과지를 넣는다.

5.1.2.4 배관 속에 수분이 농축되는 경우가 있을 때는 시료채취관과 흡수병 사이를 120 °C 이상 가열하여야 한다.

5.1.2.5 가열부분의 배관 접속은 갈아 맞춤 유리관 또는 실리콘 고무관을 사용한다.

5.1.2.6 흡수병으로 부피 250 mL를 2 개 연결하여 사용한다.

염화소듐 (NaCl), 염화암모늄 (NH_4Cl) 등이 흡수액에 녹아 염화 이온에 영향을 줄 수 있을 경우 그림 1과 같이 시료채취관 전단에 여과지를 사용한다.



- A: 시료기체채취관 B: 보온재 C: 히터
 D: 여과재 (기체중의 성분과 화학반응을 하지 않는 물질, 즉 무알칼리 유리섬유여과지, 유리여과기등을 사용)
 E: 흡수병 (흡수액) F: 삼방콕 G: 건조제 (입자상 실리카겔 또는 염화칼슘)
 H: 우회관로용 씻기병 (수산화소듐용액 (40 g/L))
 I: 흡입펌프 J: 습식가스미터 (1회전 1 L ~ 5 L) K: 온도계 L: 압력계
 M: 구면 갈아맞춤유리관 N: 콕 O: 거름판 또는 거름구

그림 1. 흡수액 이용한 시료기체 채취 장치 구성도 (예)

5.1.2.7 부피 250 mL의 흡수병에 흡수액 50 mL를 각각 넣는다.

5.1.2.8 삼방콕을 우회관로용 씻기병 방향으로 돌린 후, 흡입펌프를 작동시켜 시료기체 채취관로부터 삼방콕까지 시료기체로 치환한다.

5.1.2.9 흡입펌프를 정지시킨 후, 삼방콕을 흡수병 방향으로 돌린다. 다음에 가스미터의 지시값 (V_1)을 0.01 L 자릿수까지 읽어 취한다.

5.1.2.10 흡입펌프를 작동시켜 시료기체를 흡수병으로 흘려보낸다. 이때 유량조절용 콕을 조절하여, 유량을 1 L/min^[2]정도로 한다.^[2] 시료기체를 약 40 L^[3] 채취한 후, 흡입펌프를 정지하고, 삼방콕을 닫고 가스미터의 지시값 (V_2)을 0.01 L의 자리 수까지 읽어 취한다. 동시에 가스미터에 나타난 온도와 게이지압을 측정한다. 또한 대기압을 측정해야 한다.

[2] 염화수소가 흡수액에 완전히 흡수되는 것이 확실한 경우에는 유량을 2 L/min까지 증가시켜도 된다.

[3] 염화수소 농도에 따라 적절히 증감 가능하다.

5.1.2.11 시료기체 채취량

시료기체 채취량은 일반시험방법 - 배출가스시료채취 4.0 규정에 따라 채취량을 정한다.

5.2 시료의 보존방법

흡수액에 채취된 염화 이온은 채취 후 상온에서 3 주 이상 보관해서는 안 된다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 시료채취 및 분석기기의 설치

6.1.1 흡수액 채취 요령

5.1.1항과 5.1.2항에서 제시된 순서와 주의요령에 따라 배출가스 시료를 흡수병의 흡수액으로 채취한다. 특히 염화수소 분석에서 가장 큰 오차 요인인 수분 농축, 시료 기체의 누출이 발생하지 않도록 주의한다.

6.2 분석 전 준비

6.2.1 흡수액 시료 분석 전 준비

6.2.1.1 분석 방법에 필요한 기기와 기구, 시약, 표준 용액 등을 확인하고 준비한다.

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

6.3 분석결과의 기재

6.3.1 일반사항

6.3.1.1 시료채취일

6.3.1.2 시료채취자명

6.3.1.3 시료채취방법

6.3.2 분석조건

6.3.2.1 채취 흡수액량

6.3.2.2 표준상태의 채취기체유량

6.3.2.3 채취 시 여과지 사용 및 종류

6.3.2.4 사용 분석 장비 종류 및 제원

6.3.3 분석결과

6.3.3.1 발색정도로 성분 확인을 한다.

6.3.3.2 표준시료 및 채취시료의 흡수도의 경과를 기록한다.

6.3.4 정량조건

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

6.4 내부정도관리방법

6.4.1 방법검출한계 및 정량한계

방법검출한계 및 정량한계는 ES 01001 정도보증/정도관리의 4.0 검출한계에 따라 측정한다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.4.2 정밀도 및 정확도

정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision)는 ES 01001 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 분석물질을 포함하고 있지 않은 매질에 동일한 농도의 표준물질을 첨가한 시료 또는 정확한 농도를 알고 있는 표준용액을 4 개 이상 준비한다. 첨가하는 표준물질의 농도는 정량한계의 1 배 ~ 5 배의 농도이다. 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타낸다. 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 측정한 결과, 정밀도는 10 % 이내, 정확도는 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 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 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 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.

6.4.4 방법바탕시료의 측정

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

6.4.5 내부정도관리 주기

내부정도관리 주기는 방법검출한계 및 정밀도·정확도의 측정은 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 변경 및 분석 장비의 수리 및 이동 시 등의 주요 변동사항이 생긴 경우 실시한다. 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1 회를 실시하도록 한다.

7.0 분석절차

7.1 분석용 시료용액의 제조

7.1.1 5.1.2의 조작을 마친 후에 300 mL 비커에 흡수병의 내용 액을 정제수로 씻어 옮긴다.

7.1.2 250 mL 부피플라스크에 비커의 내용 액을 정제수로 씻어 옮긴 후에, 정제수를 표선까지 넣어 이것을 분석용 시료용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 몇 개의 마개 달린 시험관에 염화 이온 (Cl^-) 표준원액 (0.02 mg/mL) (0.1 ~ 5) mL를 단계적으로 취하고 정제수를 넣어 5 mL로 하고, 바탕시료 및 각각에 황산제이철 암모늄 용액 2 mL와 싸이오사이안산제이수은 용액 1 mL 및 메탄올 10 mL를 가하고 마개를 한 후 흔들어 잘 섞는다. 검정곡선 작성용 표준용액은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 조제한다.

7.2.2 액온을 약 20 °C에서 10 분간 방치한 다음 10 mm 셀에 옮겨 분광광도계 또는 광전분광광도계에서 파장 460 nm 부근에서 흡광도를 측정한다.

7.2.3 검정곡선을 작성한 후 연속하여 시료를 분석한다. 최고농도를 벗어나는 시료에 대해서는 희석하여 재 측정한다.

7.3 시료의 분석

7.3.1 7.1.2항에서 제조한 분석용 시료용액 5 mL를 마개 달린 시험관에 취하고 각각에 황산제이철암모늄 용액 2 mL와 싸이오사이안산제이수은 용액 1 mL 및 메탄올 10 mL를 가하고 마개를 한 후 흔들어 잘 섞는다.

7.3.2 액온을 약 20 °C에서 10 분간 방치한 다음 10 mm 셀에 옮겨 분광광도계 또는 광전분광광도계에서 파장 460 nm 부근에서 흡광도를 측정한다.

7.3.3 현장바탕시료 2 mL를 마개 달린 시험관에 넣고 정제수로 5 mL로 맞춘다. 이 용액을 현장바탕 시료용액으로 하고 분석용 시료용액 전처리 및 정량방법과 동일하게 시험한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

다음 식에 의하여 시료 중의 염화수소 농도 (표준상태: 0 °C, 760 mmHg)를 산출한다.

$$C_v = \frac{0.632 \times (a - b) \times 50}{V_s} \times 1\,000 \quad (\text{식 } 3)$$

$$C_w = \frac{1.03 \times (a - b) \times 50}{V_s} \times 1\,000 \quad (\text{식 } 4)$$

$$C_w = C_v \times 1.63 \quad (\text{식 } 5)$$

여기서, C_v : 시료가스 중 염화수소의 체적 농도 (ppm 또는 $\mu\text{mol/mol}$)

C_w : 시료가스 중 염화수소의 질량 농도 (mg/Sm^3)

a : 분석용 시료용액의 염화 이온 (Cl^-) 질량 (mg)

b : 현장바탕 시료용액의 염화 이온 (Cl^-) 질량 (mg)

V_s : 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

(건조한 가스의 경우는 V_{SD} , 습한 가스의 경우는 V_{SW})

50 : 분석용 시료용액의 전체 부피 (50 mL) / 분석용 시료용액 중 정량에 사용한 부피 (5 mL)
0.632 : 염화 이온 (Cl^-) 1 mg에 상당하는 염화수소의 체적 (mL), 표준상태
1.03 : 염화 이온 (Cl^-) 1 mg에 상당하는 염화수소의 질량 (mg)
1.63 : 염화수소 1 ppm에 상당하는 염화수소의 질량농도 (mg/Sm^3), $1.03/0.632$

8.2 결과의 표시

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

9.0 참고자료

9.1 JIS K 0107, Methods for determination of hydrogen chloride in flue gas, Japanese industrial standards committee, (2012)

9.2 US EPA Method 0051, Midget Impinger HCl/Cl_2 emission sampling train, United States Environmental Protection Agency, (1996)

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

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

| 배출가스 중 염화수소 - 싸이오사이안산제이수은 자외선/가시선분광법 (Hydrogen Chloride in Flue Gas - Mercury Thiocyanate UV/VIS Spectrometry) | |
|---|--|
| 분자식 및 특징: HCl, 자극적인 냄새가 나는 무색의 기체 | |
| 정량범위: (2.0 ~ 80.0) ppm | |
| 간섭물질: 이산화황, 기타 할로젠화물, 사이안화물, 환원성 황화물 및 염화소 뮴 (NaCl), 염화암모늄 (NH ₄ Cl) 등 흡수액에 녹아 염화 이온을 받 생시킬 수 있는 입자상물질 | |
| 시료채취 | |
| 방법: 임핀저법 (흡수병 부피: 250 mL) | |
| 흡수액: 0.1 mol/L 수산화소뮴 (50 mL × 2 개) | |
| 흡입속도: (1 ~ 2) L/min | |
| 표준채취량: 40 L | |
| 이동: 상온 | |
| 보관: 상온에서 3 주 | |
| 분석용 시료용액: 250 mL (정제수로 표선 맞춤) | |
| Blank: 5 mL (현장바탕시료 2 mL에 정제수로 표선 맞춤) | |
| 측정 | |
| 방법: 자외선/가시선분광법 | |
| 물질: Chloride (Cl ⁻) | |
| 표준물질: 염화 이온 표준용액 (0.2 mg/mL) | |
| 검정곡선: 5 mL (표준용액 (0.1 ~ 5) mL에 정제수로 표선 맞춤) | |
| 파장: 460 nm | |
| 정도관리 | |
| 주기: 연 1 회 이상 | |
| 방법검출한계: 0.6 ppm | |
| 정밀도: 상대표준편차 ±10 % 이내 | |
| 정확도: (75 ~ 125) % | |
| 검정곡선: 결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내 | |
| 방법바탕시료: 방법검출한계 이하 | |