

배출가스 중 플루오린화합물 -

2021

자외선/가시선분광법

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

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험기준은 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 무기 플루오린화합물을 플루오린화 이온으로 분석하는 데 목적이 있다.

1.1.2 굴뚝에서 적절한 시료채취장치를 이용하여 얻은 시료 흡수액을 일정량으로 묽게 한 다음 완충액을 가하여 pH를 조절하고 란타넘과 알리자린콤플렉손을 가하여 생성되는 생성물의 흡광도를 분광광도계로 측정하는 방법이다. 흡수 파장은 620 nm를 사용한다.

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 플루오린화합물을 분석하는 데 사용된다.

1.2.2 이 시험기준은 시료채취량 80 L인 경우 정량범위는 플루오린화합물로서 (0.05 ~ 7.37) ppm이며, 방법검출한계는 0.02 ppm이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 시료가스 중에 알루미늄(III), 철(II), 구리(II), 아연(II) 등의 중금속 이온이나 인산 이온이 존재하면 방해 효과를 나타낸다. 따라서 적절한 증류 방법을 통해 플루오린

화합물을 분리한 후 정량하여야 한다.

표 1. 성분과 허용량 (mg)

성분	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	NO ³⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
허용량	600	600	12	125	1.2	12	125	125	1 250	125

2.0 용어정의

2.1 감도

각 원소 성분에 대해 입사광의 1 % (흡광도 0.004 4)를 흡수할 수 있는 시료의 농도.

2.2 표준원액

정확한 농도를 알고 있는 비교적 고농도의 용액으로, 고순도 1차 표준물질 시약을 이용하여 정확하게 조제하거나, 소급성이 명시된 인증표준물질을 구입하여 사용한다.

2.3 표준용액

검정곡선 작성에 사용되며, 용도에 따라 표준원액을 적당한 농도 범위로 묽혀 조제한 다. 표준용액은 가능한 한 시료의 매질과 동일한 조성을 갖도록 조제해야 한다.

2.4 현장바탕 시험용액

현장바탕시험은 현장에서의 채취 과정, 시료의 운송, 보관 및 분석과정에서 생기는 문제점을 찾는데 사용되는 시험으로, 시료와 동일한 절차를 거쳐 얻어진 용액을 말하며, 시료용액의 결과 보정에 사용된다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분광광도계

10 mm 이상의 흡수셀 (석영 또는 유리)을 설치하고, 흡광도 측정이 가능한 흡살형 (single beam) 또는 겹살형 (double beam) 분광광도계

3.2 플루오린화 이온 증류장치

그림 3, 4와 같이 구성하며, 동일한 구성으로 제작된 자동증류장치를 사용할 수 있다. 단, 자동증류장치 사용 시 증류 조건에 부합되어야 하며, 내부정도관리 지표인 정량범위, 방법검출한계, 정확도, 정밀도 등에 대한 분석결과 및 검증자료를 구비하여야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 알리자린콤플렉손 용액

알리자린콤플렉손 ($C_{19}H_{15}NO_8 \cdot 2H_2O$, 1,2-Dihydroxyanthraquinonyl-3-methylamine-N,N-diacetic acid dihydrate, 분자량: 421.36) 0.192 g을 암모니아수 (1 + 10) 4 mL와 아세트산암모늄 용액 4 mL에 녹인다. 이 용액을 아세트산소듐 용액 100 mL 중에 휘저어 섞으면서 가한다.

4.1.2 란타넘 용액

산화란타넘 (La_2O_3 , lanthanum oxide, 분자량: 325.82) 0.163 g에 염산 (1 + 5) 10 mL를 가한 후 가열하여 용해한다.

4.1.3 란타넘-알리자린콤플렉손 용액

알리자린콤플렉손 용액에 아세톤 400 mL를 휘저어 섞으면서 서서히 가하고, 이 용액에 란타넘 용액 10 mL를 가한 후 섞는다. 실온으로 냉각한 후 아세트산 또는 암모니아수로 pH 4.7로 조절한다. 이 용액을 1 L 부피플라스크에 옮긴 후 표선까지 정제수를 가한다. 시판하는 알파손 2.5 g을 정제수에 녹여서 50 mL로 한 용액을 사용해도 된다. 사용 시에 조제한다.

4.1.4 아세톤 (99.5 %)

4.1.5 염산 (1 + 5)

염산과 정제수를 부피비가 (1 : 5)가 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.6 암모니아수 (1 + 10)

암모니아와 정제수를 부피비가 (1 : 10)이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.7 아세트산소듐 용액

아세트산소듐 (3수화물) ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sodium acetate trihydrate, 분자량: 136.08, 98.5 %) 41 g을 정제수 100 mL에 녹인 용액에 아세트산 24 mL를 가한다.

4.1.8 아세트산암모늄 용액

아세트산암모늄 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, ammonium acetate, 분자량: 77.09, 95 %) 20 g을 정제수 100 mL에 녹인다.

4.1.9 0.1 mol/L 수산화 소듐

수산화소듐 (NaOH , sodium hydroxide, 분자량: 39.99) 4.0 g을 정확하게 취하여 정제수에 용해시켜 1 L를 만든다.

4.2 표준용액

4.2.1 플루오린화 이온 (F^-) 표준용액 (100 mg/L)

플루오린화 이온 (F^-) 표준원액 (1 000 mg/L) 10 mL을 부피플라스크 100 mL 에 취하여 정제수를 표선까지 추가한다. 또는 플루오르화소듐 (NaF , 분자량: 41.99, 97 %)을 백금 접시에 담고, 500 °C에서 약 60 분간 가열한 후 데시케이터 속에서 실온으로 냉각한 시약 0.221 g을 정제수에 녹여 1 L 부피플라스크에 옮기고 표선까지 정제수로

채운다. 플루오린화 이온 표준용액은 폴리에틸렌병에 보관한다.

4.2.2 플루오린화 이온 (F⁻) 표준용액 (2 mg/L)

500 mL 부피플라스크에 플루오린화 이온 표준용액 (100 mg/L) 10 mL를 정확히 취하여, 정제수를 표선까지 가한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 측정위치 및 측정점 선정

시료의 채취위치는 대표적인 가스를 채취할 수 있는 지점이어야 한다. 가스의 유속이 심하게 변하지 않아야 하고, 먼지 등이 모이지 않으며, 수분이 적은 지점을 선택하여야 한다.

5.2 시료채취장치

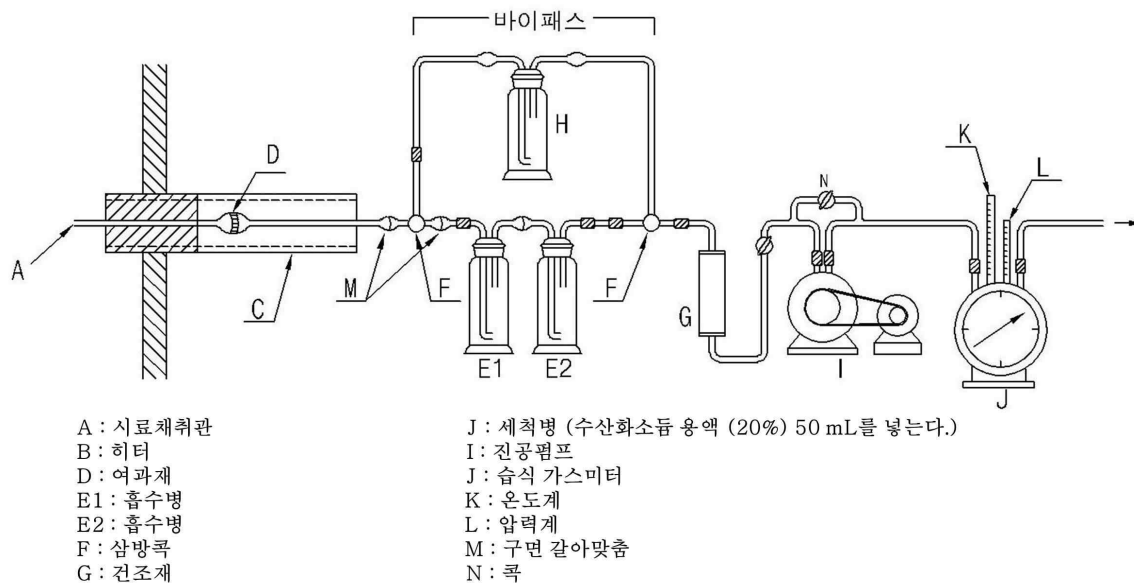


그림 1. 시료채취장치 (예)

시료채취장치는 시료채취관, 여과재를 장착한 히터, 흡수병, 건조장치, 진공펌프, 가스

미터, 온도계, 압력계 등으로 구성되어야 한다. 그림 1에 시료채취장치의 보기를 나타내었다.

5.2.1 시료채취관은 배출가스 중의 무기 플루오린화합물에 의하여 부식되지 않는 재질의 관 (예, 플루오로수지관, 스테인리스강관, 구리관)을 사용하여야 한다.

5.2.2 시료채취관은 굴뚝과 직각으로 접속하고 시료채취관의 앞 끝을 굴뚝의 중앙부까지 넣고, 흡수병까지의 거리는 가능한 한 짧게 한다.

5.2.3 시료 중에 먼지가 혼입되는 것을 막기 위하여 시료채취관의 적당한 곳에 여과재를 넣는다. 단, 여과재는 폴리테트라플루오르에틸렌제 등의 플루오린화합물과 반응하지 않는 재질이어야 한다.

5.2.4 시료 중의 무기 플루오린화합물과 수분이 응축하는 것을 막기 위하여 시료채취관 및 시료채취관에서부터 흡수병까지의 사이를 120 ℃로 가열하여야 한다.

5.2.5 시료채취관에서부터 흡수병까지의 가열 부분에 있는 접속부는 갈아 맞춘 것으로 하고 경질 유리관이나 스테인리스강관, 폴리테트라플루오르에틸렌수지관, 플루오로고무관, 실리콘 고무관 등으로 한다. 일반 고무관은 사용할 수 없다.

5.3 시료 흡수

시료의 흡수병은 2 개의 250 mL 부피 흡수병 (그림 2)에 각각 0.1 mol/L 수산화소듐 용액 50 mL를 넣은 것으로 한다.

두 개의 흡수병은 그림 1에 나타난 것과 같이 직렬로 연결하여 사용한다.

5.3.1 시료의 온도가 높은 경우는 흡수병을 냉각 수조에 넣어 사용한다.

5.3.2 유로 전환 삼방 콕을 바이패스 측에 돌린 후, 흡입펌프를 작동시켜 시료가스 채취관에서 삼방 콕까지 시료가스로 치환한다.

[주 1] 시료 가스 채취관에서부터 흡수병까지의 거리가 짧고, 일정 유량의 조절이 쉬운 경우 삼방 콕 사이의 바이패스를 붙이지 않아도 된다.

[주 2] 채취 장치에 누설이 없는 것을 다른 방법으로 확인할 수 있는 경우 수은압력계는 붙이지 않아도 된다.

5.3.3 흡입펌프를 정지시킨 후, 삼방 콕을 닫고 가스의 흐름을 멈춘 다음에 가스미터의 지시 값 (V_1)을 0.01 L의 자리까지 읽는다.

5.3.4 흡입펌프를 작동시켜 시료가스를 흡수병에 통과시킨다. 이때 유량조절 콕을 통해 유량 1 L/min 정도를 유지하며, 시료가스 80 L를 채취 한다. 채취 후 유로 전환 삼방 콕을 닫고 흡입펌프를 중지시킨 다음 가스미터 지시 값 (V_2)을 0.01 L의 자리까지 읽는다. 동시에 가스미터에 나타난 온도와 게이지압을 측정한다. 또한, 대기압을 측정해 기록해 둔다.

[주 3] 흡수액이 따듯해질 가능성이 있는 경우 흡수병을 냉각조에 넣어둔다.

[주 4] 플루오린화합물 농도에 따라 시료채취량을 적절히 증감할 수 있다. 또한, 플루오린화합물이 흡수액에 완전히 흡수되는 것이 확실한 경우에는 유량을 2 L/min까지 증가시킬 수 있다.

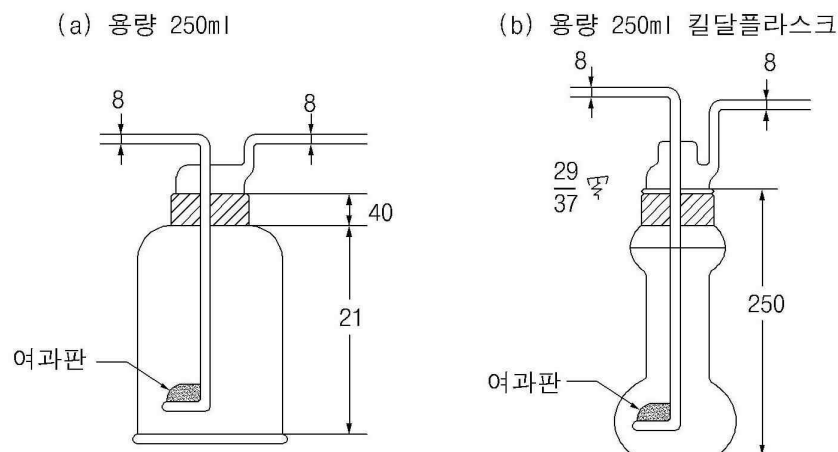


그림 2. 흡수병 (예)

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계 측정

각 실험실의 정량하한과 비슷한 농도의 분석대상 표준물질을 첨가한 시료를 7 개 준비하여 각 시료를 7.0의 분석절차와 동일하게 전처리 및 분석한다. 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값이고 정량한계 (MQL, minimum quantitation limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출한다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.2 정밀도 및 정확도

실험실의 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당 실험실이 본 시험방법을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 일정량의 표준물질을 첨가 (정량하한농도의 1 배 ~ 5 배)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 측정값들의 평균값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도 또는 인증표준물질의 인증값에 대한 측정 평균값의 상대백분율 또는 회수율로써 나타내며, 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 산출한다.

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

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

여기서, s = 표준편차

X_i = 알고 있는 농도

\bar{x} = 측정 평균값

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 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 회씩의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액에 대한 측정값이 검정곡선 작성시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이때 검정곡선 작성용 표준용액은 제조한 표준물질과는 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.4 방법바탕시료의 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 실시하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 증류법

7.1.1.1 두 개의 흡수병 내의 흡수액을 250 mL 부피플라스크에 옮긴 후 페놀프탈레인 용액 (5 g/L) 1 방울을 넣고 무색이 될 때까지 염산 (0.1 mol/L)을 가한 후 정제수를 표선까지 가한다.

7.1.1.2 7.1.1.1의 조작을 마친 분석용 시료용액 전량을 300 mL 비커에 옮긴다. 페놀프탈레인 용액 (5 g/L) 2 방울 ~ 3 방울을 가한 후, 0.1 mol/L 수산화소듐 용액을 적

당량 가해서 약알칼리성으로 한다.

7.1.1.3 비커를 가열해서 용액의 부피를 약 30 mL로 농축한다. 농축한 용액을 그림 3의 킬달플라스크 또는 그림 4의 증류플라스크에 정량적으로 옮긴다.

7.1.1.4 킬달플라스크 또는 증류플라스크에 이산화규소 약 1 g, 인산 1 mL 및 과염소산 40 mL를 가한 후, 지름이 (2 ~ 3) mm의 비등석을 약 10 개 넣는다.

7.1.1.5 냉각기를 통해 응축되는 용액을 받는 용기인 250 mL 부피플라스크에 정제수 20 mL를 넣고 역류 방지의 끝은 수면 아래로 유지한다.

그림 3의 킬달플라스크를 사용할 경우에는 수증기 발생 플라스크 및 킬달플라스크를 직접 가열한다. 그림 4의 증류플라스크를 사용하는 경우에는 증류플라스크 바깥통을 가열한다.

그림 3의 킬달플라스크나 그림 4의 증류플라스크를 사용할 경우에는 킬달플라스크 또는 증류플라스크 내의 온도가 약 140 °C 정도가 되면 수증기를 통과시킨다.

7.1.1.6 증류온도를 (145 ± 5) °C, 유출속도를 3 mL/min ~ 5 mL/min으로 조절하고, 증류된 용액이 약 220 mL가 될 때까지 증류를 계속한다.

7.1.1.7 냉각기와 역류 방지를 떼어내고, 냉각기의 내부 및 역류 방지의 내부를 소량의 정제수로 씻어 250 mL 부피플라스크에 옮겨 정제수를 표선까지 가한다.

7.1.1.8 현장바탕시료 100 mL를 취하여 7.1.1.1 ~ 7.1.1.7의 과정을 거쳐 얻은 용액을 현장바탕 시료용액으로 한다. 최종 용액량은 농도에 따라 조절 가능하다.

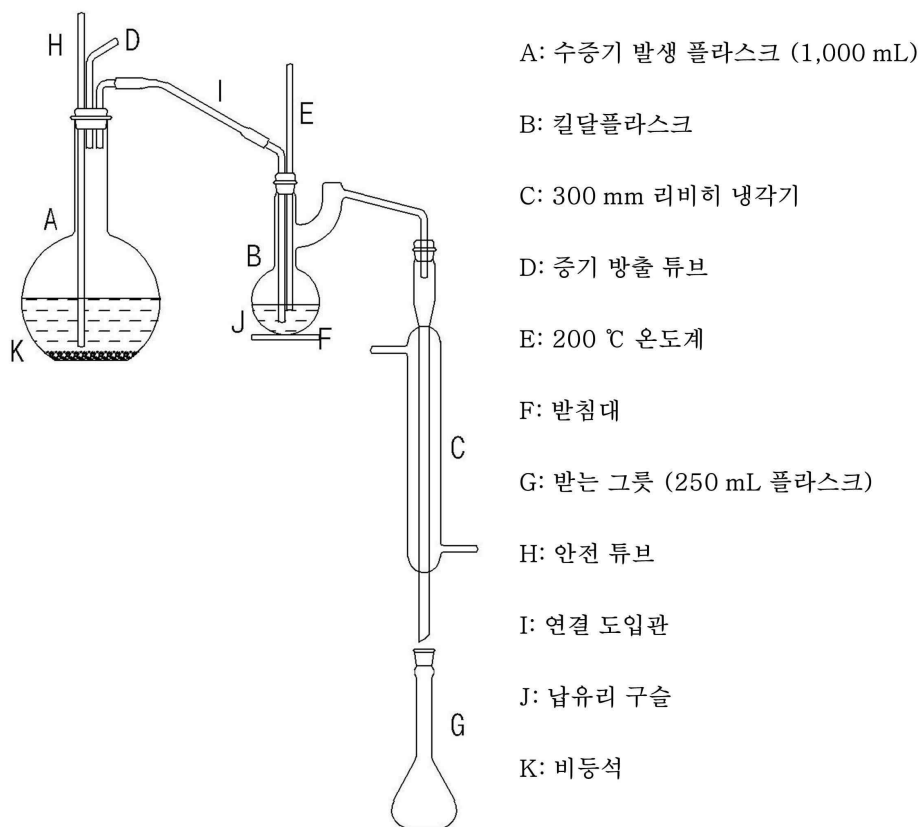


그림 3. 플루오린화 이온 증류장치 (보기 1)

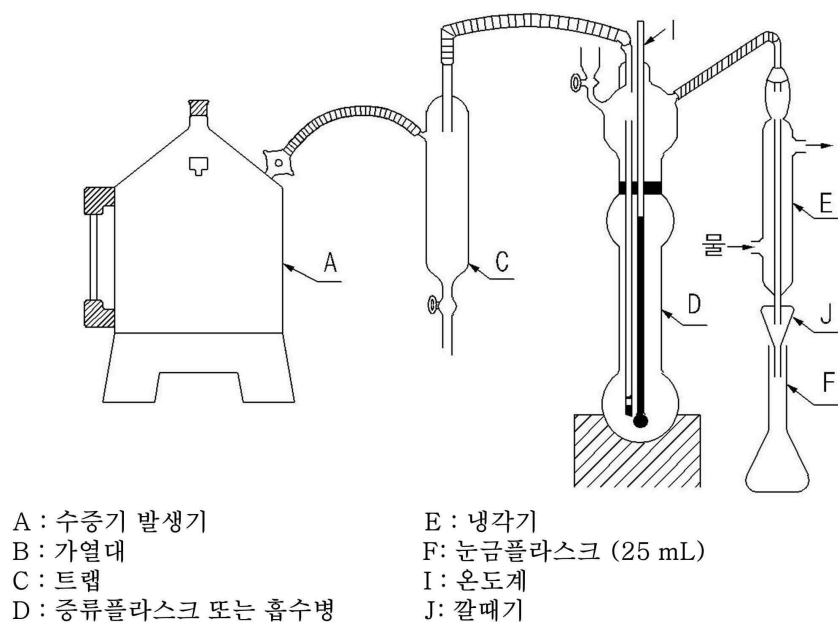


그림 4. 플루오린화 이온 증류장치 (보기 2)

7.2 측정법

7.2.1 검정곡선의 작성

7.2.1.1 여러 개의 50 mL 부피플라스크에 플루오린화 이온 표준용액 (2 mg/L) (2 ~ 25) mL를 단계적으로 취한다. 검정곡선 작성용 표준용액은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 조제한다.

7.2.1.2 바탕시료 및 각각의 부피플라스크에 란타넘-알리자린콤플렉손 용액 20 mL를 가하고, 50 mL 부피플라스크의 표선까지 정제수로 채운 후, 흔들어 섞고 1 시간 방치한다. 만일 시판되는 알파손 용액을 사용할 때는, 알파손 용액 5 mL와 아세톤 10 mL를 시료용액에 가한 후 정제수를 표선까지 가한다.

7.2.1.3 위에서 7.2.1.2 얻은 각각의 용액에 대하여 용액의 일부를 흡수셀에 옮기고 파장 620 nm에서 흡광도를 측정한다.

7.2.1.4 검정곡선을 작성한 후 연속하여 시료를 분석한다. 최고농도를 벗어나는 시료에 대해서는 희석하여 재측정한다.

7.2.2 시료의 분석

7.2.2.1 전처리 과정을 통해 얻은 분석용 시료용액을 25 mL 이하의 부피를 취하여 50 mL 부피플라스크에 옮긴다.

7.2.2.2 란타넘-알리자린콤플렉손 용액 20 mL를 가하고, 50 mL 부피플라스크의 표선까지 정제수로 채운 후, 흔들어 섞고 1 시간 방치한다. 만일 시판되는 알파손 용액을 사용할 때는 알파손 용액 5 mL와 아세톤 10 mL를 시료용액에 가한 후 정제수를 표선까지 가한다.

7.2.2.3 따로 50 mL 부피플라스크에 전처리 과정을 통해 얻은 현장바탕 시료용액을 7.2.2.1 ~ 7.2.2.2와 동일하게 시험한다.

7.2.2.4 7.2.2.2에서 얻은 용액의 일부를 각각 흡수셀에 옮기고 파장 620 nm에서 흡

광도를 측정한다. 이때 7.2.2.3에서 얻은 용액의 흡광도는 바탕 흡광도로 한다.

7.2.2.5 미리 작성한 검정곡선에서 플루오린화합물 이온 (F^-)의 질량 (mg)을 계산한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

시료 중의 플루오린화합물 농도는 다음 식에 의해 구한다.

$$C = \frac{(a - b) \times \frac{250}{v}}{V_s} \times 1000 \times \frac{22.4}{19} \quad (\text{식 3})$$

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

a : 분석용 시료용액의 플루오린화 이온 질량 (mg)

b : 현장바탕 시료용액의 플루오린화 이온 질량 (mg)

V_s : 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

v : 분석용 시료용액 중 정량에 사용한 부피 (mL)

250 : 분석용 시료용액의 전체 부피 (mL)

8.2 결과의 표시

측정결과는 ppm 단위의 소수점 셋째 자리까지 계산하고 소수점 둘째 자리까지 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 한국산업표준(KS), KS M ISO 2828, “알루미늄 제조용 산화 알루미늄 - 불소 함량 측정 - 알리자린 콤플렉슨 및 염화란탄 분광 광도법”, 산업표준심의회, (2003)

9.2 EPA METHOD 340.1, “Fluoride, Total (Colorimetric, SPADNS with Bellack Distillation)”, EPA, (1978)

9.3 JIS K 0105, "Methods for determination of fluorine compounds in flue gas", Japanese Industrial Standard Committee, (2012)

10.0 부록

표 2. 시험기준 요약표

배출가스 중 플루오린화합물 - 자외선/가시선분광법 (Fluorine Compounds in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry)	
분자식 및 특징: 플루오린화 이온과 결합된 화합물	
정량범위: (0.05 ~ 7.37) ppm	
간섭물질: 알루미늄(III), 철(II), 구리(II), 아연(II) 등의 중금속 이온이나 인산 이온	
시료채취	
방법: 임핀저법 (흡수병 부피: 250 mL)	
흡수액: 0.1 mol/L 수산화소듐 용액 (50 mL × 2 개)	
흡입속도: 약 1 L/min	
표준채취량: 80 L	
이동: 해당 없음	
보관: 해당 없음	
분석용 시료용액: 250 mL (증류)	
Blank: 250 mL (현장바탕시료 100 mL를 이용하여 분석용 시료용액과 동일하게 증류)	
측정	
방법: 자외선/가시선분광법	
물질: Fluoride (F ⁻)	
표준물질: 플루오린화 이온 표준용액 (1 000 mg/mL)	
검정곡선: 50 mL (표준용액 (2 ~ 25) mL에 정제수로 표선 맞춤)	
파장: 620 nm	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
방법검출한계: 0.02 ppm	
정밀도: 상대표준편차 ± 10 % 이내	
정확도: (75 ~ 125) %	
검정곡선: 결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내	
방법바탕시료: 방법검출한계 이하	