

배출가스 중 플루오린화합물 -

2021

이온선택전극법
(Fluorine Compounds in Flue Gas -
Ion Selective Electrode Method)

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 플루오린화 이온 전극을 이용하여 전기전도도를 측정하는 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 플루오린화합물을 분석하는 데 사용된다.

1.2.2 이 시험기준은 시료채취량 40 L인 경우 정량범위는 플루오린화합물로서 (7.37 ~ 737) ppm이며, 방법검출한계는 2.31 ppm이다.

1.3 간섭물질

시료가스 중에 알루미늄(III), 철(II) 등의 중금속 이온이 공존하면 영향을 받는다. 따라서 2 종류의 이온세기조절용 완충용액을 가했을 때 전위차가 3 mV를 초과하면 증류법에 의해 플루오린화합물을 분리한 후 정량한다.

2.0 용어정의

2.1 표준원액

정확한 농도를 알고 있는 비교적 고농도의 용액으로, 고순도 1차 표준물질 시약을 이용하여 정확하게 조제하거나, 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 찾는데 사용되는 시험으로, 시료와 동일한 절차를 거쳐 얻어진 용액을 말하며, 시료용액의 결과 보정에 사용된다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 pH 측정기

3.2 전위차계

최고 눈금 1 mV의 고입력 저항 전위차계.

3.3 플루오린화 이온 이온전극

3.4 기준전극

2중 액락형 기준 전극 (2중 액락형의 슬리브형 기준 전극 또는 세라믹형 기준 전극에

서 저항이 작은 것). 내부액으로는 염화포타슘을 사용하여 조제한 염화포타슘 용액 (3.3 mL/L) 또는 포화용액)을 넣는다. 외부액으로는 염화포타슘을 사용하여 조제한 염화포타슘 용액 (3.3 mL/L) 또는 포화용액) 또는 질산포타슘 특급을 사용하여 조제한 질산포타슘 용액 (10 %)을 넣는다.

3.5 자석교반기

회전에 의한 발열로 액의 온도에 변화를 주지 않는 것.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 0.1 mol/L 염산

1 000 mL 부피플라스크에 정제수를 반 이상 채우고 순도 36 %인 염산을 조금씩 8.3 mL을 가한 후 표선까지 정제수로 채운다.

4.2 염화포타슘 (KCl) 포화용액

염화포타슘 약 3.3 mol/L 포화 용액을 조제한다.

4.3 1 mol/L 질산포타슘 (KNO_3) 용액

10 g의 질산포타슘을 100 mL 정제수에 녹인다.

4.4 0.1 mol/L 수산화소듐 (NaOH)

4.0 g의 수산화소듐을 1 000 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 표선까지 채운다.

4.5 5 mol/L 수산화소듐

200 g의 수산화소듐을 1 000 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 표선까지 채운다.

4.6 이온세기조절용 완충용액 I (pH 5.2)

58 g의 염화소듐 (NaCl), 1.2 g의 시트르산소듐 2수화물 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 50 mL의 아세트산을 약 500 mL 정제수에 녹인 후, 5 mol/L의 수산화소듐 용액을 조심스럽게 첨가한다. 이 용액의 pH를 5.2 정도로 조절한 뒤 정제수를 첨가하여 최종적으로 1 000 mL를 만든다.

4.7 이온세기조절용 완충용액 II (pH 5.2)

58 g의 염화소듐, 11.4 g의 시트르산소듐 2수화물, 50 mL의 아세트산을 약 500 mL 정제수에 녹인 후, 5 mol/L의 수산화소듐 용액을 조심스럽게 첨가한다. 이 용액의 pH를 5.2 정도로 조절한 뒤 정제수를 첨가하여 최종적으로 1 000 mL를 만든다.

4.8 흡수액

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

4.9 시료용액

5.0의 조작을 마친 후에 두 개의 흡수병 내의 흡수액을 300 mL 부피 비커에 옮긴 후 염산 (0.1 mol/L)을 가하여 pH를 5.0 ~ 6.0으로 조절하고 250 mL 부피플라스크에 옮긴 후 정제수를 표선까지 가한다.

4.10 표준용액

4.10.1 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.

4.10.2 플루오린화 이온 (F⁻) 표준용액 (10 mg/L)

250 mL 부피플라스크에 플루오린화 이온 표준용액 (100 mg/L) 25 mL를 정확히 취하여, 정제수를 표선까지 가한다. 매일 사용 직전에 제조한다.

4.10.3 플루오린화 이온 (F⁻) 표준용액 (1 mg/L)

1 000 mL 부피플라스크에 플루오린화 이온 (F⁻) 표준용액 (100 mg/L) 10 mL를 정확히 취하여, 정제수를 표선까지 가한다. 매일 사용 직전에 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 01311.1 배출가스 중 플루오린화합물 - 자외선/가시선분광법을 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계 측정

각 실험실의 정량하한과 비슷한 농도의 분석대상 표준물질을 첨가한 시료를 7개 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 실험실의 정밀도 및 정확도

실험실의 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당 실험실이 본 시험방법을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 일정량의 표준물질을 첨가 (정량하한의 1 배 ~ 5배 농도)한 시료, 또는 유사한 매질의 인증표준물질 (CRM, certified reference material)를 이용하여 4개 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 상

대백분을 또는 회수율로써 나타내며, 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 산출한다.

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

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

여기서, s : 표준편차

X_i : 알고 있는 농도

\bar{x} : 측정 평균값

이와 같이 측정했을 때 정확도는 (75 ~ 125) % 이내, 정밀도는 10 % 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 회의 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. 이 때 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

4.9 과정을 거친 용액 100 mL를 ES 01311.1 배출가스 중 플루오린화합물 - 자외선/가시선분광법 전처리에 따라 수행하여 분석용 시료용액으로 사용한다.

7.2 측정법

7.2.1 검정곡선의 작성

7.2.1.1 3 개의 200 mL비커에 농도 100 mg/L, 10 mg/L, 1 mg/L인 플루오린화 이온 표준용액 50 mL를 각각 취하고 여기에 40 mL의 이온세기 완충용액과 10 mL의 정제수를 첨가한다.

7.2.1.2 미리 플루오린화 이온 표준용액 (1 mg/L)에 5 분 이상 미리 담가둔 플루오린 전극과 기준전극을 4.1에 준비한 비커에 담그고 자석교반기를 사용하여 용액을 강하게 휘저어 주되 공기방울이 전극에 붙지 않게 한다.

7.2.1.3 용액의 온도를 측정하고 안정화된 전위차를 측정한다. 다음에 플루오린화 이온 표준용액 (100 mg/L, 10 mg/L)에 대하여 똑같은 조작을 하여 전위차를 측정한다.

7.2.1.4 편대수 모눈종이의 대수축에 플루오린화 이온 농도를 취하고 균등축에 전위차를 취하여 이 모눈종이 상에 플루오린화 이온 농도와 전위차의 관계를 표시하여 검정곡선을 작성한다.

7.2.1.5 검정곡선을 작성한 후 연속하여 시료를 분석한다.

7.2.2 시료의 분석

7.2.2.1 분석용 시료용액 50 mL를 2 개의 200 mL비커 (A)와 (B)에 각각 넣고, 10 mL의 플루오린화 이온 표준용액 (10 mg/L)을 각각 첨가하고 이온세기 완충용액 (I)을 비커 (A)에 40 mL 그리고 비커 (B)에 40 mL의 이온세기 완충용액 (II)를 첨가한다.

7.2.2.2 플루오린전극^[1]과 기준전극^{[2][3]}을 (A)비커의 용액 (1 mg/L)에 5 분 이상 미리 담가두고 자석교반기^[4]를 사용하여 용액을 강하게 휘저어 주되 공기방울이 전극에 붙지 않게 한다.^[5]

7.2.2.3 검정곡선을 작성하기 전에 용액의 온도를 ± 0.5 °C 이내로 조절한 뒤 전위차계가 지시하는 안정된 값을 읽는다.

7.2.2.4 비커 (B)의 용액을 가지고 7.2.2.2와 7.2.2.3 과정을 수행한다.

7.2.2.5 비커 (A)와 (B) 용액의 전위차가 3 mV 이하일 경우 미리 작성된 검정곡선으로부터 비커 (B) 용액의 전위에 해당하는 농도 (mg/L)를 a로 정한다. 만약 두 용액 간

[1] 만약에 전극의 민감한 막에 손상이 가면 검정곡선의 기울기가 줄고 반응속도가 느려진다. 만약 감응막이 오염되면 응답속도가 늦어지므로 에탄올을 적신 면봉으로 감응막에 묻은 오염을 제거하거나 3 % 인산염을 함유한 알칼리세제에 전극을 5 분정도 담그거나, 연마지로 감응막을 연마하여 사용하거나, 교체한다.

[2] 기준전극은 낮은 저항을 갖는 것을 선택해야 한다. 보통 슬리브형이나 세라믹형태를 사용한다. 외부액 접촉부가 슬리브상인 것은 취급에 주의하면 저항이 작고 최적이지만 슬리브를 너무 조이면 저항이 커지고, 너무 풀어주면 외부액의 유출이 많아지므로 적당하게 조일 필요가 있다. 세라믹형은 많이 사용되며 특히 건조하거나 오염이 되었을 경우 저항이 커지기 때문에 주의가 필요하다. 기준 전극은 외부액과 같은 용액 중에 보존한다.

[3] 전극의 내부와 외부실린더의 내부 용액으로 질산포타슘을 사용할 경우 온도가 낮아지면 염화포타슘 결정이 침전될 수 있고 저항이 커지기 때문에 주의가 필요하다.

[4] 자석교반기를 장기간 사용하면 발열하여 액온에 변화를 줄 수 있으므로 액온의 변화에 주의한다.

[5] 교반속도에 따라 전위차계의 값이 달라지면 많은 경우 기준전극의 저항이 증가하기 때문이다.

전위차가 3 mV를 초과할 경우 7.1 과정을 거친 시료용액 50 mL를 이용하여 7.2.2.1에서 7.2.2.3에 해당하는 비커 (B)과정을 다시 수행하고 그 값에 해당하는 농도 (mg/L)를 a 로 한다.

7.2.2.6 별도로 현장바탕시료 100 mL로 4.9 과정을 거친 후 얻어진 용액 100 mL를 7.1에 따라 전처리 한다. 이 용액 50 mL를 200 mL 비커에 담고 플루오린 표준용액 (10 mg/L)을 10 mL 첨가한 뒤 40 mL의 이온세기 완충용액 (II)를 넣고 7.2.2.2와 7.2.2.3 과정을 수행하여 현장바탕 시료용액 농도 a_0 (mg/L)로 한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

$$C = \frac{(a - a_0) \times 250 \times \frac{250}{100} \times 1000}{V_s} \times \frac{22.4}{19} \quad (\text{식 3})$$

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

a : 분석용 시료용액의 플루오린화 이온 (F^-) 농도 (mg/L)

a_0 : 현장바탕 시료용액의 플루오린화 이온 (F^-) 농도 (mg/L)

V_s : 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

8.2 결과의 표시

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

9.0 참고자료

9.1 한국산업표준 (KS), KS I 2200, “연도가스의 오염물질 측정방법”, 산업표준심의회, (2014)

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

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 플루오린화합물 - 이온선택전극법 (Fluorine Compounds in Flue Gas - Ion Selective Eelectrode Method)	
분자식 및 특징: 플루오린화 이온과 결합된 화합물	
정량범위: (7.37 ~ 737) ppm	
간섭물질: 알루미늄(III), 철(II) 등의 중금속 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: 40 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: 이온선택전극법	
물질: Fluoride (F ⁻)	
표준물질: 플루오린화 이온 (F ⁻) 표준용액 (100, 10, 1 mg/L)	
기준전극: 2중 액락형 기준 전극	
이온세기조절용 완충용액 pH: pH 5.2	
검정곡선: 200 mL (플루오린화 이온 (F ⁻) 표준용액 100, 10, 1 mg/L을 각각 50 mL를 취하여 전처리 후 전위차 측정)	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
방법검출한계: 2.31 ppm	
정밀도: 상대표준편차 ± 10 % 이내	
정확도: (75 ~ 125) %	
검정곡선: 결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내	
방법바탕시료: 방법검출한계 이하	