

## 배출가스 중 수은화합물 - 냉증기

2021

### 원자흡수분광광도법 (Mercury Compounds in Flue Gas - Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry)

## 1.0 개요

### 1.1 목적

1.1.1 이 시험기준은 배출가스 중의 수은 및 이들 화합물의 농도 측정 방법을 규정함으로써 배출오염을 감시 및 억제하고자 하는데 그 목적이 있다.

1.1.2 배출원에서 등속으로 흡입된 입자상과 가스상 수은은 흡수액인 산성 과망간산포타슘 용액에 채취된다. 시료 중의 수은을 염화제일주석용액에 의해 원자 상태로 환원시켜 발생하는 수은증기를 253.7 nm에서 냉증기 원자흡수분광광도법에 따라 정량한다.

### 1.2 적용범위

이 시험방법은 소각로, 소각시설 및 그 밖의 배출원에서 배출되는 입자상 및 가스상 수은 (Hg)을 측정 · 분석하는데 적용된다. 정량범위는  $0.000\ 5\ \text{mg}/\text{Sm}^3 \sim 0.007\ 5\ \text{mg}/\text{Sm}^3$ 이고 (건조시료가스량  $1\ \text{Sm}^3$ 인 경우), 방법검출한계는  $0.000\ 2\ \text{mg}/\text{Sm}^3$ 이다.

### 1.3 간섭물질

시료채취시 배출가스 중에 존재하는 산화 유기물질은 수은의 채취를 방해할 수 있다.

## 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 조제한다. 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 원자흡수분광광도계

원자흡수분광광도계(AAS, atomic absorption spectrophotometer)는 일반적으로 광원부, 시료원자화부, 파장선택부 및 측광부로 구성되어 있으며 단광속형과 복광속형으로 구분된다. 다원소 분석이나 내부표준물질법을 사용할 수 있는 복합 채널(multi-channel)도 있다.

### 3.2 광원램프

원자흡수분광광도계에 사용하는 광원으로 좁은 선폭과 높은 휘도를 갖는 스펙트럼을 방사하는 수은속빈음극 램프를 사용한다.

### 3.3 가스

99.99 %의 순도를 갖는 아르곤 또는 질소를 운반 가스로 이용한다.

### 3.4 냉증기 발생장치

회분식 또는 자동화된 연속 흐름 방식에 의해 시료와 환원용액인 염화주석(II) 용액이 반응하여 수은 증기를 발생시키는 장치로서 발생된 수은 증기를 원자흡수분광광도계로 운반하기 위해 불활성기체인 아르곤 또는 질소 가스를 사용한다. 원자흡수분광광도계에 적합한 규사 셀을 갖춘다. 냉증기 발생장치의 운영은 사용장비의 매뉴얼에 따른다.

## 4.0 시약 및 표준용액

### 4.1 시약

#### 4.1.1 시료채취 및 회수에 사용되는 시약

##### 4.1.1.1 질산 (부피분율 50 %)

정제수와 질산 ( $\text{HNO}_3$ , nitric acid, 분자량: 63.1, 순도: 1급 이상)을 같은 양으로 섞는다. 용액 제조시 천천히 주의하면서 정제수에 산을 가한다.

##### 4.1.1.2 실리카젤 (6 mesh ~ 16 mesh)

만일 이전에 사용하던 것이 있다면 175 °C에서 2 시간 동안 건조시킨다.

##### 4.1.1.3 여과지 (시료채취 시)

##### 4.1.1.3.1 시료채취장치 1형을 사용하는 경우

실리카 함유제 여과지로서 99 % 이상의 먼지 채취율 (0.3  $\mu\text{m}$  다이옥틸프탈레이트 (Diethyl phthalate) 매연 입자에 의한 먼지 통과 시험)을 나타내는 것이어야 하며 사용 상태에서 화학변화를 일으키지 않아야 하며, 화학변화로 인하여 측정치의 오차가 나타날 경우에는 적절한 처리를 하여 사용토록하고, 유효직경이 25 mm 이상의 것을

사용한다.

#### 4.1.1.3.2 시료채취장치 2형을 사용하는 경우

실리카 섬유제 여과지로서 99 % 이상의 먼지 채취율 (1형과 같음)을 나타낸 것이어야 하며 유효직경이 63.6 mm 이상의 것을 사용한다.

#### 4.1.1.4 황산 (부피분율 10 %)

800 mL의 정제수에 100 mL의 황산 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sulfuric acid, 분자량: 98.08, 순도: 1급 이상)을 주의해서 가한 다음 섞는다. 그리고 정제수를 가하여 최종 부피가 1 000 mL가 되도록 한다.

#### 4.1.1.5 흡수액 (질량분율, 4 % 과망간산포타슘/10 % 황산)

10 % 황산 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sulfuric acid, 분자량: 98.08, 순도: 1급 이상)에 과망간산포타슘 ( $\text{KMnO}_4$ , potassium permanganate, 분자량: 158.03, 순도: 1급 이상) 40 g을 넣어 녹이고 10 % 황산을 가하여 최종 부피를 1 L로 한다. 분해를 막기 위해 유리병에 보관한다.

[주 1] 과망간산포타슘 용액의 자기촉매 분해반응을 막기 위해서 용액을 여과지 (예: Whatman 541)로 여과한다. 또한 과망간산포타슘과 산과의 반응 때문에 용액 보관용기의 압력이 높아질 수 있으므로 이 병은 완전히 채우지 말고 배출되도록 하되 용액 내에 오염물질이 유입되는 것은 피한다. 용기 뚜껑에 구멍을 낸 다음 테플론 접속기구를 사용한다.

#### 4.1.1.6 염산

진한 염산 ( $\text{HCl}$ , hydrochloric acid, 분자량: 36.46, 순도: 1급 이상)은 수은 함량이 3 ng/mL 이하인 것을 사용한다.

#### 4.1.1.7 염산 (8 mol/L)

67 mL의 진한 염산 ( $\text{HCl}$ , hydrochloric acid, 분자량: 36.46, 순도: 1급 이상)을 100 mL

의 정제수로 희석시키되 산을 정제수에 천천히 가한다.

#### 4.1.2 분석에 필요한 시약

##### 4.1.2.1 과황산포타슘 용액

과황산포타슘 (potassium persulfate,  $K_2S_2O_8$ , 분자량 : 270.32) 50 g을 1 L 정제수에 녹여 조제한다.

##### 4.1.2.2 염화하이드록실암모늄 용액

염화하이드록시암모늄(hydroxylamine hydrochloride,  $NH_2OH \cdot HCl$ , 분자량 : 70.49, 순: 1급 이상) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

##### 4.1.2.3 염화제일주석 용액

염화제일주석 · 2수화물(tin dichloride dihydrate,  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , 225.66) 10.0 g을 염산 30 mL에 녹이고 100 mL 부피플라스크로 옮겨 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액은 사용하는 당일에 준비한다. 사용하는 냉증기 발생장치의 매뉴얼에 따라 농도를 다르게 할 수 있다.

#### 4.2 표준용액

##### 4.2.1 수은 표준원액 (1 000 mg/L)

염화제2수은(mercuric chloride,  $HgCl_2$ , 분자량 : 271.49) 0.135 4 g을 질산 (1 + 9) 10 mL에 녹이고 정제수를 가해 정확히 100 mL로 표선을 맞추어 조제하거나, 소금성이 명시된 인증표준물질을 구입하여 사용한다.

##### 4.2.2 수은 표준용액 (20 mg/L)

수은표준원액 (1 000 mg/L) 2.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고, 질산 1 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 가하여 조제한다. 이 용액은 사용하는 당일에 준비한다.

#### 4.2.3 수은 표준용액 (0.2 mg/L)

수은 표준용액(20.0 mg/L) 1 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 1 mL 질산을 가하고 혼합한 후 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액은 사용하는 당일에 준비한다.

### 5.0 시료채취 및 관리

#### 5.1 측정위치 및 측정점의 선정

##### 5.1.1 측정위치의 선정

배출가스 채취위치는 원칙적으로 ES 01301.1의 시료채취규정에 따라 선정한다. 다만, 수평굴뚝일 경우에는 외부공기가 새어들지 않고 굴뚝에 요철부분이 없는 곳으로서 굴뚝의 방향이 바뀌는 지점으로부터 굴뚝내경의 2 배 이상 떨어진 곳을 선정할 수 있다.

##### 5.1.2 측정점의 선정

배출가스의 채취점은 채취 위치로 선정된 굴뚝의 단면 내에서 ES 01301.1의 3.3 규정에 따라 선정한다. 이때 보일러의 굴뚝과 같이 가스의 농도가 대체로 균일하다고 인정되는 경우에는 임의의 한 점을 채취점으로 하여도 무방하다.

#### 5.2 시료채취장치

5.2.1 시료채취장치는 먼지 채취장치와 유사하며 구성 예는 다음 그림 3과 같다.

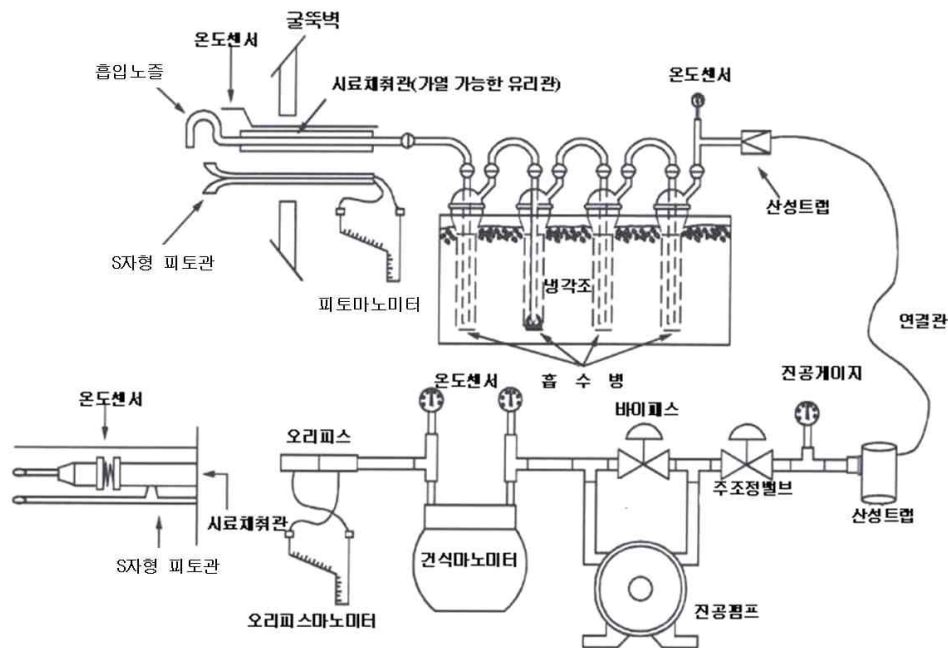


그림 1. 시료채취장치의 구성

#### 5.2.1.1 시료채취관, 노즐, 피토관, 차압계이지, 유량계, 압력계 등

#### 5.2.1.2 시료채취관

보로실리케이트 혹은 석영 유리관을 사용하고 시료채취 동안에 수분 응축을 방지하기 위해서 시료채취관 출구의 가스 온도가  $(120 \pm 14)^\circ\text{C}$ 로 유지되도록 가열한다. 단, 흡수병 앞에 여과지가 사용될 경우에는 가스상 수은 (Hg)의 응축을 최소화하기 위해서 시료채취관과 연결관을 가열한다.

[주 2] 금속성 연결관을 사용해서는 안 된다.

#### 5.2.1.3 흡수병

새지 않는 흡수병을 연결해서 사용한다.

#### 5.2.1.4 유리 시료병 (1 000 mL, 100 mL)

새지 않도록 뚜껑이 있는 것을 사용한다.

## 5.2.1.5 눈금 실린더 (250 mL)

표 1. 샘플링 장비의 재질

구분	재질	주의점
노즐	laboratory glass	
샘플링 프로브	borosilicate glass	
여과지홀더	quartz glass PTFE titanium	
필터	flat filter: - quartz fibre - glass fibre - PTFE thimble filter - quartz fibre - glass fibre wool filter - quartz fibre - glass fibre	
흡수병	standard laboratory glass borosilicate glass quartz glass	
연결장치	standard laboratory glass borosilicate glass quartz glass titanium PTFE	
연결관	PTFE silicone	Silicone 사용 시 2 cm <sup>2</sup> /L/min보다 높은 유속에서 제한적이다.
보관용기	standard laboratory glass borosilicate glass quartz glass polypropylene (PP) polyethylene (PE) <sup>1</sup>	



구분	재질	주의점
보관용기의 뚜껑	PTFE, PFA, FEP	
	polypropylene (PP)	
필터보관 용기	uncoloured polyethylene (PE) <sup>1</sup>	
	standard laboratory glass	
	borosilicate glass	
	quartz glass	
	polypropylene (PP)	
	polyethylene (PE)	
	PTFE	
	titanium	

1: 고밀도 polyethylene이 사용되어야 함.

### 5.3 시료채취 및 시료회수

#### 5.3.1 시료채취

수은 농도가 매우 낮은 경우에는 특히 오염 및 시료의 손실을 최소화하도록 하고, 시료채취의 일반적인 사항은 ES 01301.1 배출가스 중 먼지 - 반자동식 측정법의 5.5 시료채취에 따른다.

##### 5.3.1.1 흡수병

흡수액 50 mL를 넣은 흡수병 1 개와 흡수액 100 mL를 넣은 흡수병 2 개로 하며, 사용되는 모든 유리기구에는 미리 50 % 질산, 정제수, 8 mol/L 염산, 정제수의 세척단계를 거친 후 최종적으로 정제수로 세척하여 건조시킨 것을 사용한다.

##### 5.3.1.2 흡입유량

입자상 수은의 채취를 위해 등속흡입한다.

[주 3] 2형 채취장치 사용시에는 필터 주위의 온도를  $(120 \pm 14) ^\circ\text{C}$ 로 유지한다.

##### 5.3.1.3 수분량

배출가스의 수분 측정을 위해서는 눈금있는 실린더를 사용하여 3 개의 흡수병에 들어

있는 흡수액을  $\pm 1$  mL 이내까지 측정하고 액의 부피를 기록한다. 별도로 수분측정을 하는 경우에는 생략해도 좋다.

### 5.3.2 시료 회수

5.3.2.1 시료채취가 끝나면 굴뚝에서 채취관을 제거하고 세정을 시작한다.

5.3.2.2 채취관을 식힌다.

5.3.2.3 채취관 노즐의 끝에 있는 입자상물질을 닦아내고, 마개를 한다.

5.3.2.4 시료채취 연결부위를 식히는 동안에 마개를 하면 진공상태가 되어 흡수액이 역류하여 밖으로 나올 수 있으므로 마개를 완전히 막지 않는다.

5.3.2.5 흡수병을 해체한 후 깨끗한 곳으로 옮긴다.

5.3.2.6 실리콘 윤활유를 닦아내고 채취관의 출구 부분에 마개를 한다.

5.3.2.7 응축수의 손실이 없도록 조심한다.

5.3.2.8 열린 부분을 유리, 플라스틱 마개 등을 사용하여 막는다.

[주 4] 시료회수를 위한 용기를 다음과 같이 준비한다.

표 2. 시료회수용 저장용기

시료회수용 저장용기	내용
흡수액 (R1)	- 흡수병에 채취된 흡수액 - 노즐, 시료채취관, 연결관, 여과지 홀더, 흡수병의 세정액
염산 세정액 (R1-H)	- 침전물 존재 시 8 mol/L 염산 25 mL를 이용하여 흡수병을 세정한 액과 정제수 200 mL
실리카겔 (R2)	- 실리카겔
측정여과지 (R3)	- 흡수액 20 mL ~ 40 mL에 담긴 측정에 사용한 여과지
공여과지 (R4)	- 흡수액 20 mL ~ 40 mL에 담긴 현장바탕시험용 공여과지
현장바탕시험용 흡수액 (R5)	- 1 L 유리용기에 현장바탕시험용으로 담은 500 mL 흡수액
현장바탕시험용 염산세정액 (R6)	- 1 L 유리용기에 염산 세정액 현장바탕시험용으로 정제수 200 mL와 8 mol/L 염산 25 mL를 혼합한 액
흡수액 분석시료 (A1)	- R1 및 R3를 전처리한 시료
염산세정액 분석시료 (A2)	- R1-H를 전처리한 시료
흡수액 바탕시험용액 (A3)	- R4 및 R5를 전처리한 시료
염산 세정액 바탕시험용액 (A4)	- R5의 침전물 여과액 및 R6를 전처리한 시료

### 5.3.3 흡수액 저장용기 (R1)

**5.3.3.1** 1 000 mL 유리용기에 3 개의 흡수병에서 채취된 흡수액을 넣은 후 흡수액 저장용기 (R1)이라는 라벨을 붙인다. 이 때 과망간산포타슘과 산과의 반응 때문에 시료 저장용기의 압력이 높아질 수 있으므로 이 용기는 완전히 채우지 말고 가스가 배출될 수 있도록 용기 뚜껑에 구멍을 낸 다음, 테플론 집속기구 등을 사용한다.

**5.3.3.2** 시료채취관 외부 표면에 붙어있는 먼지가 시료에 포함되지 않도록 주의하면서 노즐, 시료채취관, 연결관, 여과지 홀더를 증류수로 세척하여 흡수액 저장용기 (R1)에 담는다.

**5.3.3.3** 흡수병에 있는 모든 입자상 물질을 제거하기 위해 흡수병을 흡수액으로 세척한 다음 모든 세정액을 흡수액 저장용기 (R1)에 담는다.

**5.3.3.4** 흡수병의 갈색의 침전물을 제거하기 위해 다시 정제수로 세정하여 흡수액 저

장용기 (R1)에 합한다.

#### 5.3.4 염산 세정액 저장용기 (R1-H)

**5.3.4.1** 만약 침전물이 흡수병에 남아 있다면 8 mol/L 염산 25 mL를 흡수병에 넣어서 흔든다. 이 때 첫 번째 흡수병의 세정액을 두 번째 흡수병으로 담고, 그 세정액을 다시 세 번째 흡수병에 담는다. 염산 세정액을 산성 과망간산포타슘 용액에 담지 말고, 염산세정액 저장용기 (R1-H)라는 별도의 용기에 담는다. 이때 R1-H 라벨이 붙은 빈 시료용기에 먼저 정제수 200 mL를 넣은 다음 여기에 염산 세정액을 조심스럽게 담는다.

**5.3.4.2** 다시 흡수병을 정제수로 세척한 다음 염산세정액 저장용기 (R1-H)에 담는다.

**5.3.4.3** 시료회수용기에 모든 세정액을 넣은 후 실험실로 운송하는 동안 손실되지 않았는지를 확인하기 위해 액높이를 표시한다.

#### 5.3.5 실리카젤 저장용기 (R2)

**5.3.5.1** 실리카젤을 완전히 사용했는지의 여부를 확인하기 위해 실리카젤의 색깔을 체크하여 기록해둔다.

**5.3.5.2** 실리카젤을 흡수병로부터 원래의 용기로 옮겨 담은 다음 봉한다.

**5.3.5.3** 흡수병 벽에 붙어있는 소량의 입자들을 제거하는 것은 어려울 뿐만 아니라 필요치 않다.

**5.3.5.4** 현장에서 저울을 사용할 수 있다면 사용된 실리카젤 (또는 실리카젤 + 흡수병)의 무게를 약 0.5 g까지 측정하여 이 무게를 기록한다.

#### 5.3.6 측정여과지 저장용기 (R3)

**5.3.6.1** 여과지를 여과지홀더에서 분리한 다음 100 mL 유리 용기에 담고 흡수액 20 mL ~ 40 mL를 가한다.

**5.3.6.2** 여과지를 접어야 한다면 입자상 물질이 안쪽으로 접히게 한다.

**5.3.6.3** 여과지 홀더 패키징에 붙어있는 입자상 물질과 여과지 섬유는 나일론 솔이나 예리한 칼날을 사용하여 100 mL 시료 용기에 조심스럽게 담는다.

**5.3.6.4** 실험실로 운송하는 동안 손실되지 않았는지를 확인하기 위해 액 높이를 표시한다.

### **5.3.7 공여과지 저장용기 (R4)**

사용하지 않은 공여과지를 사용하여 5.3.6과 동일한 조작을 행한다.

### **5.3.8 현장바탕시험용 흡수액 저장용기 (R5)**

흡수액의 현장바탕시험을 위해 1 L 유리용기에 흡수액 500 mL를 넣어둔다.

### **5.3.9 현장바탕시험용 염산세정액 저장용기 (R6)**

염산세정액의 현장바탕시험을 위해 1 L 유리용기에 정제수 200 mL를 넣고 8 mol/L 염산 25 mL를 저으면서 첨가한 후 밀봉하여 보관한다.

## **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 방법검출한계 및 정량한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

#### **6.1.2 정밀도 및 정확도**

실험실의 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당 실험실이 본 시험방법

을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 인증표준물질 (CRM, certified reference material)를 이용하여 4 개 이상의 동일한 농도를 가진 시료를 준비하여 7.0 과 동일한 절차로 전처리 및 분석하여 측정값들의 평균값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도 또는 인증표준물질의 인증값에 대한 측정 평균값의 상대백분율로서 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, 회수율은 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 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.

### 6.1.4 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 시료 전처리

운반하는 동안 액의 손실 여부를 확인하고, 만약 손실이 있다면 시료를 버리거나 손실량을 보정하도록 한다. 분석용 시료용액은 다음과 같은 방법으로 조제한다.

##### 7.1.1 측정여과지 (R3)와 공여과지 저장용기 (R4)

7.1.1.1 측정여과지 (R3) 및 공여과지 (R4)의 내용물을 각각 250 mL 비커에 넣고 증기조 (steam bath)에서 액체의 대부분이 증발할 때까지 가열한다. 단, 완전히 건조하게 하지 않는다.

7.1.1.2 질산 20 mL를 비커에 넣고 시계 접시로 덮은 다음 가열판 (hot plate)에서 2 시간 동안 70 °C로 가열한다.

7.1.1.3 R3의 내용물이 녹아있는 용액을 500 mL 부피플라스크에 여과지 (예: Whatman No.40)로 여과한다.

7.1.1.4 R4의 내용물이 녹아있는 용액을 500 mL 부피플라스크에 여과지로 여과한다.

##### 7.1.2 흡수액 (R1)

**7.1.2.1** 흡수액 (R1)의 갈색  $\text{MnO}_2$  입자를 제거하기 위해서 흡수액 (R1)의 내용물을 여과지로 여과하여 1 L 부피플라스크에 넣는다. 이 때 여과지는 따로 보관한다.

**7.1.2.2** 7.1.2.1의 여과액에 7.1.1.3의 여과액을 1 L 부피플라스크에 넣고 합한 다음 정제수로 표선까지 채운다.

**7.1.2.3** 완전히 혼합한 다음 이 희석용액을 흡수액 분석시료 (A1)으로 표시한다.

**7.1.2.4** 분석은 48 시간 이내에 하도록 한다.

### **7.1.3 염산 세정액 (R1-H)**

**7.1.3.1** 염산 세정액 (R1-H)의 내용물을 500 mL 부피플라스크에 여과지로 여과한다.

**7.1.3.2** 7.1.2.1의 여과지를 적당한 크기의 용기에 넣고 여기에 8 mol/L 염산 25 mL를 가한 후 입자를 녹이기 위하여 최소 24 시간 동안 놓아둔다. 이 과정에서 염소 등의 가스가 발생하므로 용기는 후드 내에 둔다.

**7.1.3.3** 7.1.3.2에서 입자를 녹인 용액을 여과지로 거른 이 여과액을 7.1.3.1의 500 mL 부피플라스크에 합한 후 정제수로 표선까지 채운다.

**7.1.3.4** 이 500 mL 용액을 염산 세정액 분석시료 (A2)로 표시한 후 48 시간 이내에 분석한다.

### **7.1.4 현장바탕시험용 흡수액 (R5)**

현장바탕시험용 흡수액 (R5)의 내용물을 7.1.2와 같은 방법으로 준비하고 이 용액을 흡수액 현장바탕시험용액 (A3)로 표시한 후 48 시간 이내에 분석한다.

### **7.1.5 현장바탕시험용 염산 세정액 (R6)**

현장바탕시험용 염산 세정액 (R6)의 내용물을 7.1.3과 동일한 방법으로 제조하며 7.1.3.2



의 7.1.2.1 대신 7.1.4에서 보관한 여과지를 사용한다. 이 용액을 염산세정액 현장바탕시험용액 (A4)라고 표시한 후, 48 시간 이내에 분석한다.

## 7.2 분석방법

### 7.2.1 전처리

**7.2.1.1** 흡수액 분석시료 (A1) 중 적당량(수은으로서 0.002 mg 이하 함유)을 분취하여 삼각플라스크에 넣은 후 과황산포타슘 용액 10 mL를 넣고 약 95 °C 물중탕에서 2시간 가열한 다음 실온으로 냉각한다.

**7.2.1.2** 염화하이드록실암모늄 용액을 한 방울씩 넣어 과잉의 과망간산칼륨을 분해한 다음 정제수를 넣어 250 mL로 한다.

**7.2.1.3** 염산세정액 분석시료 (A2)의 경우, 유기물 및 기타 방해물질을 함유하지 않는 시료는 시료의 전처리를 생략하고 시료를 직접 환원용기에 넣고 황산 (1 + 1) 20 mL와 정제수를 넣어 250 mL로 하여 분석시료로 한다. 분석기기에 따라 황산 대신 염산을 사용할 수 있다.

### 7.2.2 분석방법

**7.2.2.1** 냉증기 발생장치 및 원자흡수분광광도계의 사용은 사용장비의 매뉴얼에 따라 실험하거나, 이와 동등 이상의 성능을 가지는 수은분석기를 사용할 수 있다.

**7.2.2.2** 전처리한 시료 일부를 환원용기에 옮기고 환원기화 장치와 원자흡수분광분석 장치를 연결한 다음 환원용기에 제일염화주석 용액 10 mL를 넣고 송기펌프를 작동시켜 발생한 수은증기를 흡수셀로 보낸다.

**7.2.2.3** 253.7 nm에서 흡광도가 상승하여 일정할 때의 값을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 수은의 농도를 산출한다. 현장바탕시험을 행하여 보정한다. 시료의 측정이 끝나면 배기콧을 열고 과망간산칼륨을 함유한 황산(1 + 4)이 들어 있는 세척병을 통과시켜 대기 중에 방출한다.

7.2.2.4 환원기화 장치가 개방식인 경우에는 제일염화주석 용액을 넣은 다음 밀폐하여 약 2분간 세게 흔들어 섞고 펌프의 작동과 동시에 콕을 열어 수은 증기를 흡수셀에 보낸다. 이 때에는 흡광도 대신 피크의 높이 또는 면적을 측정하여 계산한다.

7.2.2.5 검정곡선의 최고농도를 벗어나는 시료에 대해서는 회석하여 재 측정한다.

### 7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 수은 표준용액 (0.2 mg/L) 0.25 mL ~ 25 mL를 3 개 이상 단계적으로 취하여 황산 (1 + 1) 20 mL와 정제수를 넣어 250 mL로 한다. 분석기기에 따라 황산 대신 염산을 사용할 수 있다.

7.3.2 7.2 분석방법에 따라 실험하여 수은의 농도와 흡광도로부터 검정곡선을 작성한다.

## 8.0 결과보고

### 8.1 농도의 계산

배출가스 중의 수은 농도는 표준상태 (0 °C, 760 mmHg)로 환산한 건조시료가스 1 Sm<sup>3</sup> 중의 수은을 mg 수로 나타내며, 다음 식에 따라서 계산한다.

$$C_{\text{Hg}} = \frac{(m_{(\text{HCl})\text{Hg}} + m_{(\text{sol})\text{Hg}}) \times 10^{-3}}{V_s} \quad (\text{식 } 3)$$

여기서,  $C_{\text{Hg}}$  = 수은농도 (mg/Sm<sup>3</sup>)

$m_{(\text{HCl})\text{Hg}}$  = 염산세정액 분석시료 (A2) 중에 포함된 총수은량 (μg)

$m_{(\text{sol})\text{Hg}}$  = 흡수액 분석시료 (A1)에 포함된 총 수은량 (μg)

$V_s$  = 배출가스 채취시 흡입된 총 건조시료가스 유량 (Sm<sup>3</sup>)

$$m_{(\text{HCl})\text{Hg}} = [\{C_{(\text{HCl})\text{Hg}} \times V_{f(\text{HCl})}\} - \{C_{(\text{HCl bk})\text{Hg}} \times V_{f(\text{HCl bk})}\}] \quad (\text{식 } 4)$$

여기서,  $m_{(\text{HCl})\text{Hg}}$  = 염산세정액 분석시료 (A2) 중에 포함된 총수은량 (μg)

$C_{(\text{HCl})\text{Hg}}$  = 염산세정액 분석시료 (A2)의 수은 농도 (μg/mL)

$C_{(\text{HCl bk})\text{Hg}}$  = 염산세정액 바탕시험용액 (A4)의 수은 농도 ( $\mu\text{g/mL}$ )

$V_{f(\text{HCl})}$  = 분석시료 용액의 양 (mL)

$V_{f(\text{HCl bk})}$  = 현장바탕시험용액의 양 (mL)

$$m_{(\text{sol})\text{Hg}} = [\{C_{(\text{sol})\text{Hg}} \times V_{f(\text{sol})}\} - \{C_{(\text{sol bk})\text{Hg}} \times V_{f(\text{sol bk})}\}] \quad (\text{식 } 5)$$

여기서,  $m_{(\text{sol})\text{Hg}}$  = 흡수액 분석시료 (A1)에 포함된 총 수은량 ( $\mu\text{g}$ )

$C_{(\text{sol})\text{Hg}}$  = 흡수액 분석시료 (A1)의 수은 농도 ( $\mu\text{g/mL}$ )

$C_{(\text{sol bk})\text{Hg}}$  = 흡수액 바탕시험용액 (A3)의 수은 농도 ( $\mu\text{g/mL}$ )

$V_{f(\text{sol})}$  = 분석시료 용액의 양 (mL)

$V_{f(\text{sol bk})}$  = 현장바탕 시험용액의 양 (mL)

## 8.2 결과의 표시

측정결과는  $\text{mg}/\text{Sm}^3$  단위의 소수점 여섯째 자리까지 계산하고, 결과 표시는 소수점 다섯째 자리로 표기한다.

## 9.0 참고자료

9.1 DIN EN 13211, "Manual method of determination of the concentration of total mercury", CEN/TC 264 'Air quality', Germany, (2001)

9.2 US EPA METHOD 101A, "Determination of Particulate and Gaseous Mercury Emissions From Sewage Sludge Incinerators", (2017)

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

9.4 수질오염공정시험기준 ES 04408.1 수은-냉증기-원자흡수분광광도법, 국립환경과학원, (2014)

9.5 폐기물공정시험기준 ES 06404.1 수은-환원기화 원자흡수분광광도법, 국립환경과학원, (2017)

9.6 토양오염공정시험기준 ES 07405.1 수은-냉증기 원자흡수분광광도법, 국립환경과학원, (2018)

## 10.0 부록

표 3. 시험기준 요약표

배출가스 중 수은화합물 - 냉증기 원자흡수분광광도법 (Mercury Compounds in Flue Gas - Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry)	
분자식 및 특징: Hg, 상온에서 액체로 존재할 수 있는 금속이며 전성 및 연성이 큼	
정량범위:	(0.000 5 ~ 0.007 5) mg/Sm <sup>3</sup>
간섭물질:	배출가스 중에 존재하는 산화 유기물질, 분석 시에는 광학셀에 있는 수증기의 응축
시료채취	
방법:	입자상물질 : ES 01301.1 배출가스 중 먼지 - 반자동식 측정법
흡수액:	4 % 과망간산포타슘 / 10 % 황산
흡입속도:	해당 없음
표준채취량:	해당 없음
이동:	해당 없음
보관:	해당 없음
분석용 시료용액:	250 mL (흡수액 50 mL를 넣은 흡수병 1 개와 흡수액 100 mL를 넣은 흡수병 2 개)
Blank:	250 mL
측정	
방법:	냉증기 원자흡수분광광도법
물질:	Hg
표준물질:	수은 표준원액 (1 000 mg/L)
검정곡선:	수은 표준용액 (0.2 mg/L)
전처리:	산분해법
측정과장:	253.7 nm
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	0.000 2 mg/m <sup>3</sup>
정밀도:	10 % 이내
정확도:	(75 ~ 125) %
검정곡선:	결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하