

## 배출가스 중 플루오린화합물 - 적정법

2021

(Fluorine Compounds in Flue Gas - Titration)

## 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 이 방법은 플루오린화 이온을 방해 이온과 분리한 다음, 완충액을 가하여 pH를 조절하고 네오토린을 가한 다음 질산토륨 용액으로 적정하는 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 방법의 정량범위는 HF로서 (0.60 ~ 4 200) ppm이고, 방법검출한계는 0.20 ppm이다.

## 1.3 간섭물질

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 플루오린화합물을 분리한 후 정량하여야 한다.

1.3.2 황산염이나 아황산염에 의한 방해는 전처리 과정 중 30 %  $H_2O_2$ 에 의해 제거

시킬 수 있다.

**1.3.3** 잔류염소에 의한 방해는 염산하이드록실아민 용액을 첨가함으로써 제거할 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 찾는데 사용되는 시험으로, 시료와 동일한 절차를 거쳐 얻어진 용액을 말하며, 시료용액의 결과 보정에 사용된다.

## 3.0 분석기기 및 기구

### 3.1 마이크로 뷰렛

부피 (2 ~ 3) mL인 것을 사용

### 3.2 적정용 비커

지름 30 mm ~ 35 mm, 높이 120 mm인 비커를 쓰며, 50 mL를 나타내는 표선이 있

는 것

### 3.3 자석교반기

100 mL ~ 200 mL를 저을 수 있는 것

## 4.0 시약 및 표준용액

### 4.1 시약

#### 4.1.1 0.025 mol/L 질산토륨 용액

질산토륨 4수화물 ( $(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , thorium nitrate tetrahydrate, 분자량: 552.12) 13.80 g을 정제수에 녹여서 전량을 1 L로 한다.

#### 4.1.2 알리자린설펜산 용액 (0.04 g/L)

알리자린설펜산 소듐 ( $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NaO}_7\text{S}$ , alizarin red S, 분자량: 342.25) 0.04 g을 정제수에 녹여서 전량을 100 mL로 한다.

#### 4.1.3 네오토린 용액 (0.05 g/L)

네오토린 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{AsN}_2\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_2$ , neothorin, 분자량: 592.29) 0.05 g을 정제수에 녹여서 100 mL로 한다. 약 1 개월간은 안전하다.

#### 4.1.4 완충액

폼산 ( $\text{HCOOH}$ , formic acid, 분자량: 46.03) 92 g을 정제수에 녹여서 전량을 1 L로 한다 (A액). 또, 수산화소듐 ( $\text{NaOH}$ , sodium hydroxide, 분자량: 40) 80 g을 정제수에 녹여서 전량을 1 L로 한다 (B액). A액 100 mL에 B액을 충분히 저어서 혼합시켜 가면서 가하여 (약 30 mL) pH를 정확히 3.0으로 조절한다. 이 혼합액에 정제수를 가하여 전량을 200 mL로 한다.

#### 4.1.5 0.1 mol/L 질산

진한 질산 6.5 mL에 정제수를 가하여 전량을 1 L로 한다.

#### 4.1.6 0.1 mol/L 수산화소듐

수산화소듐 약 4.0 g을 정제수에 녹여서 전량을 1 L로 한다.

### 4.2 표준용액

#### 4.2.1 플루오린화 이온 (HF) 표준용액 (0.1 mL/mL)

플루오린화소듐 (NaF, sodium fluoride, 분자량: 41.99) 0.187 g을 정제수에 녹여서 전량을 1 L로 하고 폴리에틸렌병에 보관한다. 이 용액 1 mL는 플루오린화수소 (HF) 0.1 mL에 상당한다.

#### 4.2.2 플루오린화 이온 (HF) 표준용액의 표정

**4.2.2.1** 플루오린화 이온 표준용액 20 mL를 적정용 비커에 취하고 알리자린설펜산 용액 (0.04 g/L)을 2 방울 ~ 3 방울 가한 다음 질산 (0.1 mol/L) 또는 수산화소듐 (0.1 mol/L)으로 황색이 될 때까지 중화한다.

**4.2.2.2** 네오토린 용액 1.0 mL와 완충액 2.0 mL를 정확하게 가하고 다시 정제수를 가하여 전량을 50 mL로 한다.

이 용액을 0.025 mol/L 질산토륨 용액으로 적정한다. 종말점은 용액의 색이 분홍색에서 지속성의 자주색으로 변할 때로 한다. 적정 속도는 2 mL/min 정도가 적당하다.

**4.2.2.3** 적정에 쓰인 0.025 mol/L 질산토륨 용액의 양을 a mL, 플루오린화 이온을 함유하지 않는 정제수 50 mL를 위의 방법에 따라 적정을 하여 이 적정에 쓰인 0.025 mol/L 질산토륨의 양을 b mL로 하여 아래의 식에 의거하여 0.025 mol/L 질산토륨 용액 1 mL에 상당하는 플루오르화수소의 양을 계산한다. 0.025 mol/L 질산토륨 용액 1 mL에

상당하는 플루오린화수소의 양 (mL) =  $\frac{2.0}{a-b}$  으로 한다.

## 5.0 시료채취 및 관리

ES 01311.1 배출가스 중 플루오린화합물 - 자외선/가시선분광법을 따르며, 시료가스 약 40 L를 채취한다.

## 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 해당실험실이 본 시험방법을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 일정량의 표준물질을 첨가 (정량하한의 1 배 ~ 5 배 농도)한 시료, 또는 유사한 매질의 인증표준물질 (CRM, certified reference material)을 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

$\bar{x}$  = 평균 측정값

이와 같이 측정했을 때 정밀도는 10 % 이내, 정확도는 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다. 또한 전처리를 제외한 분석과정에서의 정확도는 정확한 농도를 알고 있는 표준 용액을 4 회 이상 분석하여, 동일한 방법으로 산출할 수 있다.

### 6.3 방법바탕시료의 측정

방법바탕시료 (method blank)는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다. 시료군마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다.

### 6.4 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

ES 01311.1 배출가스 중 플루오린화합물 - 자외선/가시선분광법을 따른다.

### 7.2 측정법

**7.2.1** 전처리 과정을 통해 얻은 분석용 시료용액을 적당량 취하여 적정용 비커에 옮긴다. 이때 적정에 적당한 플루오린의 양은 플루오린으로서 약 0.5 mg ~ 4.0 mg이어야 한다.

7.2.2 시료가 담긴 비커에 알리자린설펜산 용액 2 방울 ~ 3 방울을 가한 다음, 0.1 mol/L 질산으로 황색이 될 때까지 정확히 중화한다.

7.2.3 네오토린 용액 (0.05 g/L) 1.0 mL 및 완충액 2 mL를 가하고, 정제수를 표선까지 채워 전체 양을 50 mL로 한 다음 마이크로 뷰렛을 사용하여 0.025 mol/L 질산토륨 용액으로 적정한다. 이때 종말점은 용액의 색이 핑크에서 지속성 자주색으로 변하는 점으로 하고 적정속도는 2 mL/min 정도가 적당하다.

7.2.4 분석용 시료용액의 적정에 사용된 0.025 mol/L 질산토륨 용액의 양을 a mL, 현장바탕시료 100 mL를 분석용 시료용액 전처리 및 정량방법과 동일하게 시험하여 적정에 사용된 0.025 mol/L 질산토륨 용액의 양을 b mL로 한다.

## 8.0 결과보고

### 8.1 농도의 계산

다음의 식에 따라서 플루오린화합물의 농도를 구한다.

$$C = \frac{(a-b) \times \frac{250}{v}}{V_s} \times f \times 1000 \times \frac{19}{20} \quad (\text{식 3})$$

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

a : 분석용 시료용액의 적정에 사용된 0.025 mol/L 질산토륨 용액 부피 (mL)

b : 현장바탕 시료용액에 사용된 0.025 mol/L 질산토륨 용액 부피 (mL)

f : 0.025 mol/L 질산토륨 용액 1 mL에 상당하는 플루오르화수소의 양 (mL)

$V_s$  : 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 ASTM D 3269-96 "Standard Test Methods for Analysis for Fluoride Content of the Atmosphere and Plant Tissues (Manual Procedures)", ASTM, (2001)

## 10.0 부록



표 1. 시험기준 요약표

| 배출가스 중 플루오린화합물 - 적정법<br>(Fluorine Compounds in Flue Gas - Titration) |  |
|--|--|
| 분자식 및 특징: 플루오린화 이온과 결합된 화합물  |  |
| 정량범위: (0.60 ~ 4 200) 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: 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: 적정법  |  |
| 물질: Fluoride (F <sup>-</sup> )                                       |  |
| 표준물질: 플루오린화수소 표준용액 (0.1 mL/mL)                                       |  |
| 적정액: 0.025 mol/L 질산토륨  |  |
| 적정속도: 2 mL/min   |  |
| 종말점: 지속성 자주색   |  |
| 정도관리   |  |
| 주기: 연 1 회 이상   |  |
| 방법검출한계: 0.20 ppm   |  |
| 정밀도: 상대표준편차 ±10 % 이내   |  |
| 정확도: (75 ~ 125) %  |  |
| 검정곡선: 결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내                         |  |
| 방법바탕시료: 방법검출한계 이하  |  |