

## 배출가스 중 페놀화합물 -

2021

### 4-아미노안티피린 자외선/가시선분광법 (Phenols in Flue Gas - 4-aminoantipyrine UV/VIS Spectrometry)

## 1.0 개요

### 1.1 목적

이 시험기준은 배출가스 중의 페놀화합물을 측정하는 방법으로서 배출가스를 수산화소듐 용액에 흡수시켜 이 용액의 pH를  $10 \pm 0.2$ 로 조절한 후 여기에 4-아미노안티피린 용액과 헥사사이아노철(III)산포타슘 용액을 순서대로 가하여 얻어진 적색 액을 510 nm의 파장에서 흡광도를 측정하여 페놀화합물의 농도를 계산한다.

### 1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 굴뚝에서의 배출가스 중의 페놀화합물의 분석방법에 관하여 규정한다.

1.2.2 이 시험기준은 20 L의 시료를 용매에 흡수시켜 채취할 경우 시료 중의 페놀화합물의 농도가 1.00 ppm ~ 20.0 ppm 범위의 분석에 적합하다.

1.2.3 이 방법에 의해 분석하였을 때에 총 페놀화합물의 방법검출한계는 0.32 ppm이다.

1.2.4 시료 중에 다량의 오염물질이 함유되어 있으면 클로로폼으로 추출하여 적용할 수 있다.

### 1.3 간섭물질

**1.3.1** 염소, 브로민 등의 산화성기체 및 황화수소, 이산화황 등의 환원성기체가 공존하면 음의 오차를 나타낸다.

**1.3.2** 분석용 시료용액 중에 불순물을 함유하여 착색했을 경우에는 분석조작에 의해 생성한 페놀화합물의 안티피린 색소를 클로로폼으로 추출하여 간섭을 제거할 수 있다.

## 2.0 용어정의

### 2.1 용매흡수법

용매흡수법이란 일정 조성비의 혼합용매 또는 단일 용매를 만든 후 분석하고자 하는 화합물을 용액에 흡수하여 채취하는 방법이다.

## 3.0 분석기기 및 기구

### 3.1 분광광도계

분광광도계는 광원부, 파장선택부, 시료부 및 측광부로 구성되어 있고 파장을 200 nm ~ 900 nm로 조절할 수 있는 장치이어야 한다.

### 3.2 시료채취장치

#### 3.2.1 용매흡수법

**3.2.1.1** 시료채취관은 배출가스 중의 공존성분에 의해 부식되지 않는 재질로 예를 들면 유리관, 석영관, 스테인리스강관, 폴리테트라플루오로에틸렌관 등을 사용한다.

**3.2.1.2** 시료 중에 먼지가 혼입되는 것을 방지하기 위하여 채취관의 앞 끝에 적당한 여과재, 예를 들면 무알칼리 유리섬유 등을 넣는다.

**3.2.1.3** 시료 중의 페놀화합물과 수분이 응축하지 않도록 시료채취관과 흡수병 사이를

가열해야 한다.

**3.2.1.4** 채취관과 삼방콕 등 가열되는 접촉부분은 갈아 맞춤 또는 실리콘 고무관을 사용한다. 삼방콕 등의 갈아 맞춤 부분에는 윤활유를 발라서는 안 된다.

## 4.0 시약 및 표준용액

### 4.1 시약

#### 4.1.1 정제수

시약용 정제수를 사용하거나, 증류수를 15 분간 끓인 후 90 °C를 유지하면서 불활성기체로 1 시간 불어넣어 휘발성 유기물질을 제거하고 병 구멍이 작은 유리병에 넣은 다음 마개를 한다. 바탕시험 할 때 표준물질의 봉우리 부근에 불순물 봉우리가 없는 것을 사용한다.

#### 4.1.2 흡수액 (4 g/L)

수산화소듐 4 g을 정제수에 녹여 1 L로 만들어 흡수액으로 한다.

#### 4.1.3 4-아미노안티피린 용액 (2 g/L)

4-아미노안티피린 (4-aminoantipyrine) 0.2 g을 정제수에 녹여 100 mL로 조절하되 사용 전에 조제한다.

#### 4.1.4 헥사사이아노철(Ⅲ)산포타슘 용액 (4 g/L)

헥사사이아노철(Ⅲ)산포타슘 (potassium hexacyanoferrate(Ⅲ)) 0.4 g을 정제수에 녹여 100 mL로 조절하고 필요할 때 거른다. 이 용액은 1 주일간 사용할 수 있으나 암적색으로 변색한 것은 사용해서는 안 된다.

#### 4.1.5 염화암모늄-암모니아 용액

염화암모늄 50 g을 정제수에 녹여 1 L로 하고 pH 측정기를 사용 6 mol/L 암모니아수로 pH를  $10.0 \pm 0.2$ 로 조절한다.

## 4.2 표준용액

### 4.2.1 페놀 표준원액

4.2.1.1 페놀 1 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다. 제조하여 판매하는 소급성이 인증된 표준용액을 사용할 수 있다. 냉암소에 보관하고 조제 후 1 개월 이상 경과된 것은 사용하지 않는다.

4.2.1.2 페놀 표준용액의 표준화는 다음과 같이 한다.

4.2.1.2.1 유리마개가 있는 500 mL 플라스크에 정제수 100 mL를 취하고 여기에 페놀 표준원액 50 mL를 가한다. 여기에 0.1 mol/L 브로민산칼륨-브로민화칼륨 용액 (브로민산칼륨 2.78 g과 브로민화칼륨 10 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다) 50 mL를 정확히 가하고 다시 염산 5 mL를 가한다.

4.2.1.2.2 마개를 막고 조용히 흔들어 섞은 다음 갈색의 브로민이 보이면 10 분간 방치한다.

4.2.1.2.3 다음에 아이오딘화포타슘 1 g을 가하여 유리된 아이오딘을 0.1 mol/L 싸이오황산소듐 용액으로 적정하여 액의 황색이 옅어지면 지시약으로 녹말 용액 (가용성 녹말 1 g을 끓는 정제수 100 mL에 녹여 끓인 것으로 사용 시 조제) 3 mL를 가하여 계속 적정해서 청자색이 없어질 때를 종말점으로 한다. 여기에서 소비된 0.1 mol/L 싸이오황산소듐 용액의 적정 mL수를 (b)로 한다.

4.2.1.2.4 별도로 정제수 100 mL에 0.1 mol/L 브로민산포타슘-브로민화포타슘 용액 25 mL를 정확히 가한 다음 같은 조작을 하여 0.1 mol/L 싸이오황산소듐 용액의 적정 mL수 (a)를 구한다.

4.2.1.2.5 다음 식에 따라 페놀 표준원액 중의 페놀의 농도를 산출한다.

$$C_p = 31.37 \times (2a - b) \times f \quad (\text{식 1})$$

여기서,  $C_p$  : 페놀 농도 (mg/L)

$a$  : 적정에 소요된 0.1 mol/L 싸이오황산소듐 용액의 부피 (mL)

$b$  : 바탕시험 적정에 소요된 0.1 mol/L 싸이오황산소듐 용액의 부피 (mL)

$f$  : 0.1 mol/L 싸이오황산소듐 용액 역가 (factor)

#### 4.2.2 페놀 표준용액 (8.4 mg/L)

4.2.2.1 페놀 8.4 mg에 해당하는 부피의 페놀 표준원액을 1 L 비커에 취하여 흡수액 400 mL와 염화암모늄-암모니아 용액 50 mL를 가하고 염산 (1 + 1)으로 pH (10.0 ± 0.2)로 조정 한 후, 1 L 부피플라스크에 옮기고 염화암모늄-암모니아 용액을 표선까지 가한다. 이 페놀 표준용액 1 mL는 기체상 페놀 2 µL (0 °C, 760 mmHg)에 상당한다.

4.2.2.2 냉암소에 보관하고 사용 전에 조제하는 것이 좋다.

### 5.0 시료채취 및 관리

#### 5.1 시료채취, 보관 및 관리

5.1.1 흡수병을 2 개 준비해서 흡수액 (4 g/L)을 각각 50 mL를 넣어 직렬로 연결한다. 흡수병은 그림 1과 같이 여과관이 부착된 50 mL ~ 250 mL 부피의 것을 사용한다.

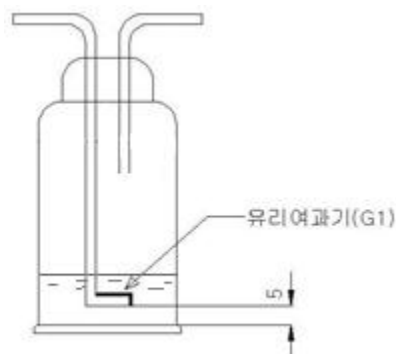


그림 1. 흡수병의 보기 (내부용적 50 mL ~ 250 mL)

5.1.2 배관 중의 공기를 시료와 충분히 치환한 후 시료를 흡수병에 도입시킨다.

5.1.3 시료의 흡입유량은 약 1 L/min으로 하고 약 20 L의 기체시료를 채취한다. 시료 채취량은 시료 중의 페놀화합물의 농도에 따라 적절히 증감한다.

5.1.4 기체유량계의 압력 및 온도를 측정해 둔다.

## 6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

### 6.1 방법검출한계 및 정량한계

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

### 6.2 정밀도

동일한 시간 동안 동일한 조건에서 4 회 이상 반복 분석하여 정밀도를 확인한다. 모든 분석 과정을 통한 측정·분석의 정밀도는 4 회 이상 반복 분석의 상대표준편차 (%RSD)로서 구하고 이 값은 10 % 이내로 한다.

$$\text{정밀도}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

여기서,  $s$  : 표준편차

$\bar{x}$  : 측정 평균값

### 6.3 정확도

분석시스템을 이용한 정확도 실험에서는 표준물질을 4 회 이상 반복 분석하여 알고 있는 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대백분율 (recovery)로 구한다. 이와 같이 측정했을 때 정확도는 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

$$\text{정확도}(\%) = \frac{\bar{x}}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 4})$$

여기서,  $X_i$  : 알고 있는 농도

$\bar{x}$  : 측정 평균값

## 6.4 검정곡선의 작성 및 검증

정량범위 내에서 3 개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 ( $R^2$ )가 0.98 이상 또는 감응인자 (RF)의 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 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.

## 6.5 방법바탕시료의 측정

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

## 6.6 내부정도관리 주기

방법검출한계 및 정밀도·정확도의 측정은 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1 회를 실시하도록 한다. 분석자의 교체, 분석장비의 교체, 시험방법 변경 등이 발생한 경우에도 수시로 실시한다.

## 7.0 분석절차

### 7.1 전처리

7.1.1 기체시료를 흡수한 두 개 흡수병의 흡수액을 200 mL 비커에 옮기고 흡수병을 흡수액으로 씻고 씻은 액을 합한다.

**7.1.2** 다음 염화암모늄-암모니아 용액 10 mL를 가한 후 pH 측정기를 사용하여 염산 (1 + 1) (사용량은 약 5 mL)로 pH를 (10.0 ± 0.2)로 조절한다.

**7.1.3** 이 용액을 200 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 염화암모늄-암모니아 용액을 사용하여 비커를 씻어 200 mL 부피플라스크에 넣고 염화암모늄-암모니아 용액으로 표선까지 채워 이 용액을 분석용 시료용액으로 한다.

## 7.2 시료용액의 분석

**7.2.1** 검액 중 시료용액 10 mL를 유리마개가 있는 50 mL 시험관에 분취해서 4-아미노안티피린 용액 2 mL를 가하여 섞은 다음 다시 헥사사이아노철(Ⅲ)산포타슘 용액 2 mL를 가하여 섞는다.

**7.2.2** 실온에서 20 분간 방치한 후 10 mm의 흡수셀에 취한다. 현장바탕시료 100 mL를 분석용 시료용액 전처리 및 분석방법과 동일하게 시험한다. 파장 510 nm에서 흡광도를 측정해서 미리 작성한 검정곡선으로부터 페놀화합물의 농도를 구한다.

**7.2.3** 분석용 시료용액 중에 불순물을 함유하여 착색했을 경우에는 클로로폼으로 추출하여 아래와 같이 페놀화합물의 농도를 구한다.

**7.2.3.1** 분석용 시료용액 10 mL에 클로로폼 10 mL를 가하여 1 분 이상 강하게 흔들어 혼합 정치시킨다.

**7.2.3.2** 클로로폼층을 분리하여 파장 460 nm에서 흡광도를 측정한다.

**7.2.3.3** 이 때의 검정곡선은 페놀 표준용액 (8.4 mg/L) 0.5 mL ~ 10 mL를 단계적으로 분액깔때기에 취하여 같은 방법으로 클로로폼으로 추출한 것으로 작성한다. 검정곡선 작성용 표준용액은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 조제한다. 표준용액의 분취량은 정량범위를 고려하여 변경할 수 있다.

## 7.3 검정곡선의 작성

**7.3.1.1** 페놀 표준용액 (8.4 mg/L) 0.5 mL ~ 10 mL를 10 mL 부피플라스크에 단계적



으로 취하고 염화암모늄-암모니아 용액으로 표선까지 채운다. 바탕시료 및 조제한 검정곡선 작성용 페놀 표준용액을 7.2.1 ~ 7.2.2와 같은 방법으로 흡광도를 측정한다. 검정곡선 작성용 표준용액은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 조제한다. 표준용액의 분취량은 정량범위를 고려하여 변경할 수 있다.

**7.3.1.2** 페놀화합물 농도와 흡광도와의 검정곡선을 작성한다. 검정곡선 작성 후 연속하여 시료를 분석한다. 최고농도를 벗어나는 시료에 대해서는 희석하여 재측정한다.

**7.3.1.3** 분석용 시료용액 중에 불순물을 제거하기 위해 클로로폼으로 추출할 경우 검정곡선용 표준용액을 클로로폼을 용매로 하여 제조한다.

## 8.0 결과보고

### 8.1 배출가스 중 페놀화합물 농도 계산법

다음 식으로 시료 중의 페놀화합물의 농도를 산출한다.

$$C = \frac{(a - b) \times 20}{V_s} \quad (\text{식 2})$$

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

$a$  : 분석용 시료용액의 페놀화합물의 부피 ( $\mu\text{L}$ )

$b$  : 현장바탕 시료용액의 페놀화합물 부피 ( $\mu\text{L}$ )

20 : 분석용 시료용액의 전체 부피 (200 mL)/분석용 시료용액 중 정량에 사용한 부피 (10 mL)

$V_s$  : 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

### 8.2 결과의 표시

측정결과는 ppm 단위로 소수점 셋째 자리까지 계산하고, 결과 표시는 소수점 둘째 자리로 표기한다.

## 9.0 참고자료

**9.1** JIS K 0086, Method for determination of phenols in exhaust gas, 1998

9.2 KS I 2200, 연도가스의 오염물질 측정방법, 2014

## 10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 페놀화합물 - 4-아미노안티피린 자외선/가시선분광법 (Phenols in Flue Gas - 4-aminoantipyrine UV/VIS Spectrometry)	
분자식 및 특징: $C_6H_5OH$ , 달콤한 타르향의 무색의 결정성 고체	
정량범위:	(1.00 ~ 20.0) ppm (시료채취량 20 L인 경우)
간섭물질:	염소, 브로민 등의 산화성기체 및 황화수소, 이산화황 등의 환원성기체가 공존하면 음의 오차 분석용 시료용액 중에 불순물을 함유하여 착색했을 경우에는 분석조작에 의해 생성한 페놀화합물의 안티피린 색소를 클로로폼으로 추출하여 간섭을 제거
시료채취	
방법:	용매흡수법 (흡수병 부피: (50 ~ 250) mL)
흡수액:	4 g/L NaOH (50 mL × 2개)
흡입속도:	약 1 L/min
표준채취량:	20 L (페놀화합물 농도에 따라 적절히 증감)
이동:	해당 없음
보관:	4 °C 냉암소
분석용 시료용액:	흡수액 및 세척액을 합하고 흡수액을 가하여 총 250 mL로 함. 이중 10 mL를 취해 분석용 시료로 함
Blank:	현장바탕시료 100 mL로 분석대상 시료와 동일한 절차로 진행함
측정	
방법:	자외선가시선분광법
물질:	Phenols ( $C_6H_5OH$ )
표준물질:	페놀 표준용액 (8.4 mg/L))
검정곡선:	10 mL (페놀 표준용액 (0.5 ~ 10) mL를 염화암모늄-암모니아 용액으로 표선 맞춤)
파장:	510 nm (클로로폼층을 분리하여 측정 시 파장 460 nm)
흡수셀:	석영 또는 경질유리 흡수셀
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	0.32 ppm
정밀도:	10 % 이내
정확도:	75 % ~ 125 % 범위 내
검정곡선:	결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하