

배출가스 중 브로민화합물 -

2021

자외선/가시선분광법

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

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험기준은 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 무기 브로민화합물을 브로민화 이온으로 분석하는 데 목적이 있다.

1.1.2 배출가스 중 브로민화합물을 수산화소듐 용액에 흡수시킨 후 일부를 분취해서 산성으로 하여 과망간산포타슘 용액을 사용하여 브로민으로 산화시켜 클로로폼으로 추출한다. 클로로폼층에 정제수와 황산제이철암모늄 용액 및 싸이오사이안산제이수은 용액을 가하여 발색한 정제수 층의 흡광도를 측정해서 브로민을 정량하는 방법이다. 흡수 파장은 460 nm이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 방법은 연료 및 기타 물질의 연소, 금속의 제련과 가공, 이화학적 처리 등에 의해 굴뚝, 덕트 등으로부터 배출되는 가스 중의 브로민화합물을 분석하는 데 사용된다.

1.2.2 이 방법의 정량범위는 시료채취량이 40 L인 경우 브로민화합물로서 (1.8 ~ 17.0) ppm 이며 방법검출한계는 0.6 ppm 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 이 방법은 배출가스 중의 염화수소 100 ppm, 염소 10 ppm, 이산화황 50 ppm까지는 포함되어 있어도 영향이 없다.

2.0 용어정의

2.1 감도

각 원소 성분에 대해 입사광의 1 % (0.004 4 흡광도)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 조제한다. 표준용액은 가능한 한 시료의 매질과 동일한 조성을 갖도록 조제해야 한다.

2.4 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 흡수분광광도계

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

3.2 부피플라스크

50 mL 부피플라스크, 250 mL 부피플라스크

3.3 분별깔때기

20 mL 분별깔때기, 50 mL 분별깔때기, 250 mL 분별깔때기

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 흡수액 (4 g/L)

수산화소듐 (NaOH, sodium hydroxide, 분자량: 40, 순도 98 %) 0.4 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.2 아이오드화포타슘 용액 (1.3 g/L)

아이오드화포타슘 (KI, potassium iodide, 분자량: 166.00, 순도 99.5 %) 0.33 g을 정제수에 녹여 250 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.1.3 과망간산포타슘 용액 (3.2 g/L)

과망간산포타슘 (KMnO_4 , potassium permanganate, 분자량: 158.03, 순도 99.5 %) 0.79 g을 정제수에 녹여 250 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.1.4 싸이오사이안제이수은

질산제이수은 ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, mercurous nitrate, 분자량: 324.64) 5 g에 질산 8 mL를 가하고 정제수를 가하여 200 mL로 한다. 여기에 황산제이철암모늄 용액 3 mL를 가하여 약간 착색이 될 때까지 싸이오사이안산포타슘 용액 (40 g/L)을 적가한다. 생성된 침전물을 유리여과기 (G3)로 거르고 정제수로 수 회 씻은 다음 자연건조 시킨다.

4.1.5 싸이오사이안제이수은 메탄올 용액

싸이오사이안산제이수은 ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$, mercury thiocyanate, 분자량: 316.76, 99.0 %) 0.3 g을 메탄올 (부피분율 95 %) 50 mL에 녹인 다음 100 mL 부피플라스크에 넣고 메탄올 (부피분율 95 %)로 표선까지 채운다. 이 용액은 갈색병에 넣어 보관해야 한다.

[주 1] 시판되는 싸이오사이안산제이수은 메탄올 용액을 그대로 사용할 때는 사용되는 시약에 따라 검정곡선을 구해둘 필요가 있다.

4.1.6 황산제이철암모늄 용액

황산제이철암모늄 12수화물 ($(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), ammonium iron (III) sulfate dodecahydrate, 분자량: 482.19, 순도 98.5 %) 6 g을 질산 (1 + 1) 100 mL에 녹여 갈색병에 넣어 보관한다.

4.1.7 황산 (1 + 1)

황산(H_2SO_4 , sulfuric acid, 분자량: 98.09, 순도 98 %)과 정제수의 부피비가 1 : 1이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.8 클로로폼 (CHCl_3 , chloroform, 분자량 119.38, 순도 99 % 이상)

4.2 표준용액

4.2.1 브로민화 이온 표준원액 (1 000 mg/L)

110 °C에서 한 시간 건조한 브로민화포타슘 (KBr, potassium bromide, 분자량: 119.00, 99 %) 0.372 g을 정제수에 녹여 정확히 250 mL로 한다.

4.2.2 브로민화 이온 표준용액 (10 mg/L)

브로민화 이온 표준원액 5 mL를 500 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 측정위치 및 측정점의 선정

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

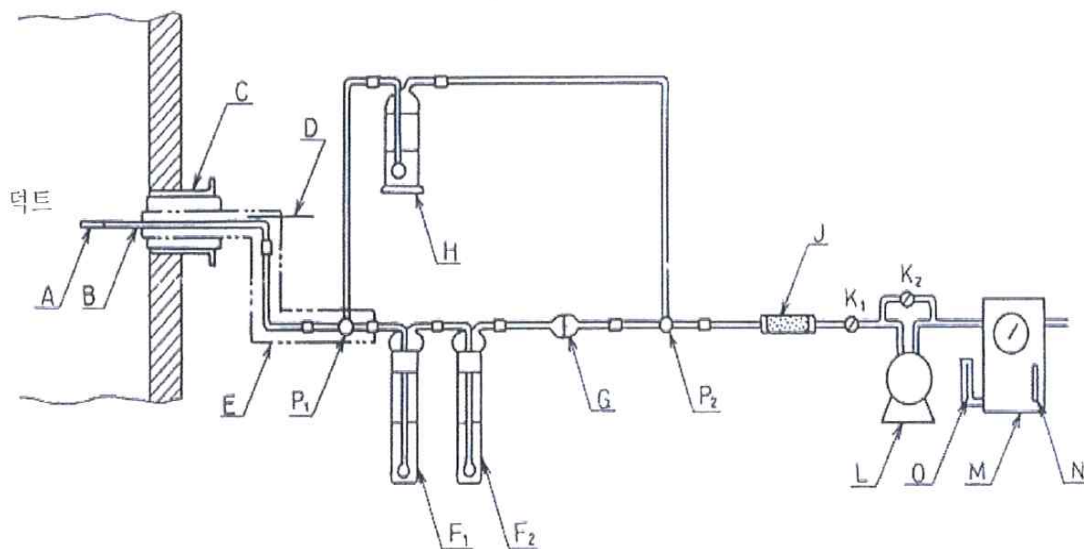
5.2 시료채취장치

5.2.1 시료채취장치는 시료채취관, 여과재, 흡수병, 가스 건조장치, 진공펌프, 가스미터, 온도계, 압력계 등으로 구성되어야 한다. 그림 1에 시료채취장치의 보기를 나타내었다.

5.2.2 시료채취관은 배출가스 중의 부식성 가스에 의해 부식되지 않는 유리관, 석영관 등의 재질을 사용한다.

5.2.3 시료 중의 분진 등이 유입되는 것을 방지하기 위해 필요에 따라 시료채취관의 입구에 무알칼리의 석영제 여과재 (예: 유리섬유, 유리여과기 또는 유리여과관)를 장착한다.

5.2.4 시료 중에 수분이 응축하는 것을 방지하기 위하여 시료의 유입 배관은 가능한 한 짧게 하고, 시료채취관에서부터 흡수병까지의 사이를 120 ℃ 이상으로 가열하여야 한다. 만일 수분의 응축이 없을 경우는 가열하지 않아도 된다.



A: 여과재	F ₁ , F ₂ : 흡수병 (용량: (100 ~ 250) mL)	L: 흡입펌프
B: 채취관	G: 유리필터	M: 가스미터
C: 측정공	H: 세척병 (용량: (100 ~ 250) mL)	N: 온도계
D: 온도계	J: 건조관	O: 압력계
E: 히터	K ₁ , K ₂ : 유량 조절 콕	P ₁ , P ₂ : 3 방향 콕

그림 1. 시료채취장치 (예)

5.3 시료의 채취

5.3.1 여과관 또는 여과구가 붙은 (100 ~ 250) mL 2개의 흡수병에 흡수액 50 mL를 각각 넣는다.

5.3.2 시료채취장치는 채취 위치의 가까운 곳에 설치하고, 시료가 고온인 경우 및 수증기를 많이 함유하고 있을 경우 흡수병을 냉각조에 설치한다.

5.3.3 시료의 흡입 속도는 약 1 L/min 으로 하여, 시료기체를 약 40 L 채취한다. 총 흡입량은 시료의 브로민 농도에 따라 적절히 증감할 수 있다.

5.3.4 시료채취가 완료된 후, 콕을 닫고 흡수병에서 가스미터까지의 장치가 움직이지 않도록 조심스럽게 채취관을 들어내고 채취관과 도관을 흡수액을 사용하여 3 회 정도 씻고, 씻은 액을 흡수병의 흡수액에 첨가하여 이것을 분석용 시료로 한다.

5.3.5 채취 가스량의 측정과 동시에 가스 온도 및 압력을 측정한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 각 실험실의 정량하한 값과 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 (정량 범위 하한값의 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 회수율로서 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 상대표준편차는 10 % 이내, 회수율은 75 % ~ 125 % 이내이

어야 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 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.

6.4 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

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 “내용 없음”

7.2 측정법

7.2.1 시료의 분석

7.2.1.1 250 mL 부피플라스크에 5.3의 작업을 마친 흡수액들을 합쳐 넣고 흡수액으로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 분석용 시료용액으로 한다.

7.2.1.2 분석용 시료용액 10 mL를 분취해서 50 mL 분별깔때기에 넣고 아이오드화포타슘 용액 0.2 mL와 황산 (1 + 1) 0.4 mL 그리고 과망간산포타슘 용액 (3.2 g/L) 1.0 mL를 가하여 잘 혼합한 다음 10 분간 방치한다.

[주 2] 배출가스 중에 미량이라도 존재할 수 있다고 생각되는 이산화황이 50 ppm 이상 공존하면 10 ppm 증가할 때마다 과망간산포타슘 용액 0.1 mL를 여분으로 가한다.

7.2.1.3 여기에 클로로폼 5 mL를 가하여 2 분간 심하게 흔들어 분리한 후 하층의 클로로폼층을 다른 분별깔때기에 옮겨 넣는다. 다시 클로로폼 5 mL를 가하여 추출하고 클로로폼층을 합한다.

[주 3] 클로로폼층과 정제수 층과의 분리는 가능하면 완전하게 한다.

7.2.1.4 여기에 정제수 10 mL와 황산제이철암모늄 용액 2 mL 그리고 싸이오사이안산제이수은 메탄올 용액 1 mL를 각각 정확히 가하여 1 분간 심하게 흔든다.¹⁾ 정제수 층을 분리하여 셀에 넣고 수분 후 파장 460 nm의 흡광도를 측정한다.

[주 4] 발색된 액의 색은 발색 후 2 시간까지는 안전하다.

[주 5] 온도의 영향은 약간 있으므로 흡광도를 측정할 때의 온도는 검정곡선을 작성했을 때의 온도와 5 °C 이상 차이나지 않아야 한다.

7.2.1.5 현장바탕시료 10 mL를 현장바탕 시료용액으로 하고 분석용 시료용액 전처리 및 정량방법과 동일하게 시험한다.

7.2.2 검정곡선의 작성

7.2.2.1 50 mL 분별깔때기에 브로민화 이온 표준용액을 1 mL ~ 10 mL 를 취하여 정제수로 각각 10 mL가 되게 한다. 표준용액의 분취량은 정량범위를 고려하여 변경할 수 있다. 검정곡선 작성용 표준용액은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 조제한다.

[1] 이때 염화 이온이 혼입되지 않도록 주의해야 한다.

7.2.2.2 여기에 7.2.1.2 ~ 7.2.1.4까지의 조작을 하여 브로민화 이온 질량과 흡광도와의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

$$C = (a - b) \times \frac{250}{10} \times \frac{0.280 \times 1000}{V_s} \quad (\text{식 3})$$

여기서, C : 시료 중의 브로민화합물 (Br로 환산)의 농도 (ppm 또는 $\mu\text{mol/mol}$)

a : 분석용 시료용액의 브로민화 이온 질량 (mg)

b : 현장바탕 시료용액의 브로민화 이온 질량 (mg)

V_s : 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

250 : 분석용 시료용액의 전체 부피 (mL)

10 : 분석용 시료용액 중 정량에 사용한 부피 (mL)

0.280 : 표준상태에서 브로민화 이온 1 mg에 해당하는 브로민의 부피 (mL)

8.2 결과의 표시

시료 중의 브로민화합물 농도는 소수점 둘째 자리까지 계산을 하고, 결과는 소수점 첫째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

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

9.2 ASTM D1246 - 05, “Standard Test Method for Bromide Ion in Water”, ASTM, (2016)

9.3 JIS K 0085, “Methods for determination of bromine compounds in flue gas”, (2014)

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 브로민화합물 - 자외선/가시선분광법 (Bromide Compounds in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry)	
분자식 및 특징:	Br ⁻ , 상온에서 액체인 유일한 비금속원소, 피부에 닿으면 심한 화상을 입힐 수 있으며 증기를 흡입하면 코와 목에 자극을 일으킬 수 있음
정량범위:	1.8 ppm ~ 17.0 ppm
간섭물질:	배출가스 중의 염화수소 100 ppm, 염소 10 ppm, 아황산가스 50 ppm 이상
시료채취	
방법:	흡수법 (흡수병 부피: 250 mL)
흡수액:	수산화소듐 용액 (4 g/L) (50 mL × 2 개)
흡입속도:	약 1 L/min
표준채취량:	약 40 L로 하되 시료의 브로민 농도에 따라 적절히 조절
이동:	해당 없음
보관:	해당 없음
분석용 시료용액:	시료를 흡수한 흡수액 100 mL를 250 mL 부피플라스크에 넣고 흡수병은 흡수액으로 씻어 씻은 액을 합한 다음 흡수액으로 표선 맞추고, 이 중 10 mL를 취하여 분석함
Blank:	10 mL (현장바탕시료 10 mL를 시료와 동일하게 처리)
측정	
방법:	자외선가시선분광법
물질:	Bromide (Br ⁻)
표준물질:	브로민화 이온 표준용액
검정곡선:	50 mL 분별깔때기에 표준용액을 1 mL ~ 10 mL 를 취하여 정계수로 10 mL 로 맞춘 후 시료와 동일한 절차로 진행한다.
파장:	460 nm
흡수셀:	석영 또는 경질유리 흡수셀
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	0.6 ppm
정밀도:	상대표준편차 ± 10 % 이내
정확도:	(75 ~ 125) %
검정곡선:	결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하