

## 배출가스 중 니켈화합물 -

2021

## 자외선/가시선분광법

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

## 1.0 개요

### 1.1 목적

1.1.1 이 시험기준은 배출가스 중의 입자상 니켈화합물의 농도 측정에 대한 기준 방법을 규정함으로써 배출오염을 감시 및 억제하고자 하는데 그 목적이 있다. 니켈 농도는 자외선/가시선분광법 등의 방법으로 분석할 수 있다.

1.1.2 니켈 이온을 약한 암모니아 액성에서 다이메틸글리옥심과 반응시켜, 생성하는 니켈착화합물을 클로로폼으로 추출하고, 이것을 묽은 염산으로 역추출한다. 이 용액에 브로민수를 가하고 암모니아수로 탈색하여, 약한 암모니아 액성에서 재차 다이메틸글리옥심과 반응시켜 생성하는 적갈색의 니켈화합물을 파장 450 nm 부근에서 흡수도를 측정하여 정량하는 방법이다.

### 1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 연료 및 기타 물질의 연소, 금속의 제련과 가공, 이화학적 처리 등에 의해 굴뚝, 덕트 등으로부터 배출되는 입자상 니켈 및 니켈화합물의 분석 방법에 대해 규정한다. 입자상 니켈화합물은 강제 흡입 장치를 통해 여과장치에 채취하고, 분석농도를 구한 후 배출가스 유량에 따라 배출가스 중의 니켈 농도를 산출한다.

1.2.2 자외선/가시선분광법의 정량범위는  $0.002 \text{ mg/Sm}^3 \sim 0.050 \text{ mg/Sm}^3$  (건조시료가스량  $1 \text{ Sm}^3$ 인 경우)이고, 방법검출한계는  $0.001 \text{ mg/Sm}^3$ 이며, 정밀도는 10 % 이하이다.

### 1.3 간섭물질

**1.3.1** 다량의 탄소가 포함된 시료의 경우, 시료를 채취한 필터를 적당한 크기로 잘라서 자기도가니에 넣어 전기로를 사용하여 800 ℃에서 30 분 이상 가열한 후 전처리 조작을 행한다.

**1.3.2** 방해하는 원소는 Cu, Mn, Co, Cr 등이나 이 원소들이 단독으로 니켈과 공존하면 비교적 영향이 적다. Cu 10 mg, Mn 20 mg, Co 2 mg, Cr 10 mg까지 공존하여도 니켈의 흡광도에 영향을 미치지 않는다.

**1.3.3** 니켈-다이메틸글리옥심의 클로로폼에 의한 추출은 pH 8 ~ pH 11 사이로, 가장 적당한 범위는 pH 8.5 ~ pH 9.5이다.

**1.3.4** 니켈-다이메틸글리옥심 착염의 최대흡수는 450 nm와 540 nm이나 시간이 경과함에 따라 파장이 변하며, 약 20 분까지는 안정하다. 따라서 흡수도 측정은 발색 후 20 분 이내에 이루어져야 한다.

## 2.0 용어정의

### 2.1 표준원액

정확한 농도를 알고 있는 비교적 고농도의 용액으로, 고순도 시약을 이용하여 정확하게 조제하거나, 일반적으로 1 000 mg/kg 농도에서 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 시료전처리를 위한 장치 및 기구

##### 3.1.1 등근바닥 플라스크

250 mL, 갈아맞춤형

##### 3.1.2 부피플라스크

250 mL 부피 크기

##### 3.1.3 볼콘덴서

300 mL, 갈아맞춤형

##### 3.1.4 원뿔형비커

250 mL 부피 크기

##### 3.1.5 피펫 (10.0 mL)

10 mL 부피 채취용

##### 3.1.6 저온회화장치

ES 01400.2 배출가스 중 금속화합물 - 유도결합플라즈마 분광법 7.1.1.6 그림 3. 저온 회화장치 참조

##### 3.1.7 마이크로파 산분해장치

고압에서 200 °C 이상까지 온도를 상승시킬 수 있고, 1 200 W 이상 세기의 마이크로파 조사 가능형

### 3.1.8 테플론 분해용

산에 안전한 PFA 또는 PTFE 용기

### 3.1.9 전기로

800 °C 이상 강열 (ignition)이 가능한 전기가열로

### 3.1.10 가열판

80 °C에서 300 °C까지 가열 가능한 것

### 3.1.11 배기후드

시료의 산 분해 등에서 발생하는 위해성 증기로부터 실험자를 보호하기 위한 배기 장치

## 3.2 시료분석을 위한 장치 및 기구

### 3.2.1 분광광도계

10 mm 이상의 흡수셀 (석영 또는 유리)을 장착하고, 흡수도 측정이 가능한 홀빔살형 (single beam) 또는 겹빔살형 (double beam) 분광광도계

### 3.2.2 부피플라스크

50 mL 부피

## 4.0 시약 및 표준용액

#### 4.1 시약

##### 4.1.1 질산 - 염산법

###### 4.1.1.1 질산 ( $\text{HNO}_3$ , nitric acid, 분자량: 63.01)

###### 4.1.1.2 (1 + 4) 질산

질산과 정제수를 부피비가 (1 : 4)가 되도록 혼합하여 조제한다.

###### 4.1.1.3 (2 + 98) 질산

질산과 정제수를 부피비가 (2 : 98)이 되도록 혼합하여 조제한다.

###### 4.1.1.4 염산 ( $\text{HCl}$ , hydrochloric acid, 분자량: 36.46, 순도 36.5 % ~ 38.0 %)

###### 4.1.1.5 (1 + 1) 염산

염산과 정제수를 부피비가 (1 : 1)이 되도록 혼합하여 조제한다.

##### 4.1.2 질산 - 과산화수소수법

###### 4.1.2.1 질산 ( $\text{HNO}_3$ , nitric acid, 분자량: 63.01)

###### 4.1.2.2 과산화수소 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , hydrogen peroxide, 분자량: 34.01, 순도 30.0 %)

###### 4.1.2.3 (1 + 1) 질산

질산과 정제수를 부피비가 (1 : 1)이 되도록 혼합하여 조제한다.

###### 4.1.2.4 (1 + 4) 질산

질산과 정제수를 부피비가 (1 : 4)가 되도록 혼합하여 조제한다.

#### 4.1.2.5 (2 + 98) 질산

질산과 정제수를 부피비가 (2 : 98)이 되도록 혼합하여 조제한다.

#### 4.1.3 질산법

##### 4.1.3.1 (1 + 5) 질산

질산과 정제수를 부피비가 (1 : 5)가 되도록 혼합하여 조제한다.

##### 4.1.3.2 (2 + 98) 질산

질산과 정제수를 부피비가 (2 : 98)이 되도록 혼합하여 조제한다.

#### 4.1.4 마이크로파 산분해법

##### 4.1.4.1 질산 ( $\text{HNO}_3$ , nitric acid, 분자량: 63.01, 순도 70.0 %)

##### 4.1.4.2 염산 ( $\text{HCl}$ , hydrochloric acid, 분자량: 36.46, 순도 36.5 % ~ 38.0 %)

##### 4.1.4.3 혼합산 (5.55 % $\text{HNO}_3$ /16.75 % $\text{HCl}$ )

정제수 500 mL에 질산 55.5 mL와 염산 167.5 mL를 녹이고, 최종 부피를 1 L가 되도록 묽힌다.

##### 4.1.4.4 혼합산용액 (3 % $\text{HNO}_3$ /8 % $\text{HCl}$ )

4.1.4.3의 용액을 2 배로 묽힌다.

#### 4.1.5 저온회화법

##### 4.1.5.1 (1 + 1) 염산

염산과 정제수를 부피비가 (1 : 1)이 되도록 혼합하여 조제한다.

#### 4.1.5.2 (2 + 98) 염산

염산과 정제수를 부피비가 (2 : 98)이 되도록 혼합하여 조제한다.

#### 4.1.5.3 과산화수소수 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , hydrogen peroxide, 분자량: 34.01, 순도 30.0 %)

### 4.2 자외선/가시선분광법용 시약

#### 4.2.1 (1 + 20) 염산

염산과 정제수를 부피비가 (1 : 20)이 되도록 혼합하여 조제한다.

#### 4.2.2 (1 + 1) 암모니아수, (1 + 5) 암모니아수, (1 + 50) 암모니아수

암모니아수와 정제수를 부피비가 (1 : 1), (1 : 5), (1 : 50)이 되도록 혼합하여 조제한다.

#### 4.2.3 포화브로민수 ( $\text{Br}_2$ , 분자량 159.8, 순도 99.5 %, 분석용)

#### 4.2.4 시트르산이암모늄 용액 (100 g/L)

시트르산이암모늄 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$ , ammonium citrate dibasic) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 묽힌다.

#### 4.2.5 페놀프탈레인 에탄올 용액 (5 g/L)

페놀프탈레인 0.5 g을 에탄올 (95 %) 50 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL가 되게 한다.

#### 4.2.6 다이메틸글리옥심 에탄올 용액 (10 g/L)

다이메틸글리옥심 1 g을 에탄올 (95 %) 100 mL에 녹이고 침전물은 여과한다.

#### 4.2.7 다이메틸글리옥심수산화소듐용액 (10 g/L)

다이메틸글리옥심 1 g을 수산화소듐용액 (10 g/L)에 녹이고, 수산화소듐용액 (10 g/L)에 넣어 100 mL로 한다. 불용해물이 있을 때는 걸러준다.

#### 4.2.8 클로로폼 ( $\text{CHCl}_3$ , 분자량 119.4, 순도 99 %, 분석용)

### 4.3 표준용액

#### 4.3.1 니켈 표준용액 (0.1 mg/mL)

금속니켈 (순도 99.9 %이상) 0.1 g을 정확히 달아 (1 + 1) 질산 20 mL에 녹이고 가열하여 질소산화물을 추출하고 실온까지 식힌 다음, 1 L 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다. 또는 소급성이 명시된 인증표준물질을 구입하여 사용한다.

#### 4.3.2 니켈 표준용액 (5 $\mu\text{g/mL}$ )

니켈 표준용액 (0.1 mg/mL) 50 mL를 정확히 취하여 1 L 부피플라스크에 넣고 (1 + 1) 질산 20 mL를 가한 뒤 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시에 조제한다.

## 5.0 시료채취 및 관리

### 5.1 채취위치 및 채취점의 선정

#### 5.1.1 채취위치의 선정

ES 01301.1 배출가스 중 먼지 - 반자동식 측정법의 5.1 측정위치의 선정에 따른다.

#### 5.1.2 채취점의 선정



ES 01301.1 배출가스 중 먼지 - 반자동식 측정법의 5.4 측정점의 선정에 따른다.

## 5.2 시료채취장치

5.2.1 시료채취장치는 시료채취관, 시료채취장치, 흡입기체 유량측정장치, 기체흡입장치 등으로 구성되며 ES 01301.1에 규정한 것을 사용한다.

5.2.2 시료채취장치는 그림 1과 같다. 이것을 시료채취장치용 스테인리스강제 홀더 (그림 2)에 연결하여 사용한다. 이 때 거르는 데에는 유리섬유제, 석영섬유제 (또는 셀룰로오스제) 여과지를 사용한다.

[주 1] 셀룰로오스제 여과지를 써서 시료를 채취할 때에는 전처리 시 분해법 및 용매추출법을 따라서는 안 된다.

[주 2] 굴뚝 배출가스의 온도와 여과지와 관계는 표 1에 따른다.

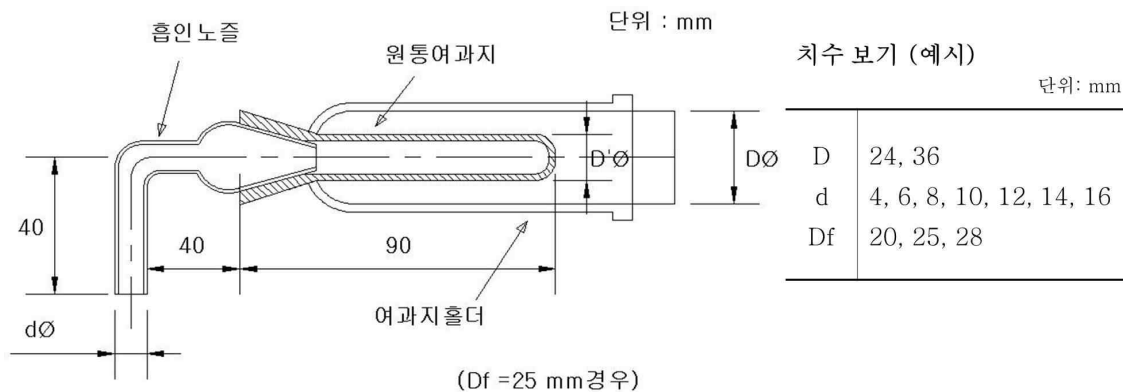


그림 1. 경질유리제 또는 석영유리제 시료채취장치

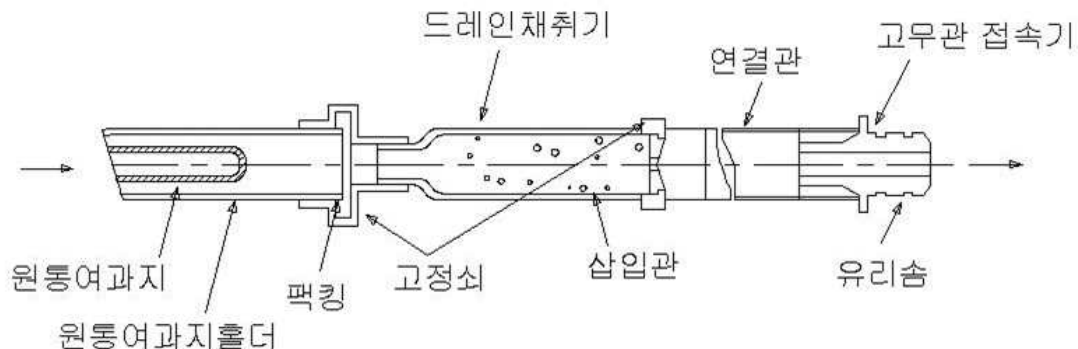


그림 2. 시료채취장치용 스테인리스강제 홀더

표 1. 굴뚝 배출가스 온도와 여과지의 관계

굴뚝 배출가스의 온도	여과지
120 ℃ 이하	셀룰로스 섬유제 여과지
500 ℃ 이하	유리섬유제 여과지
1 000 ℃ 이하	석영섬유제 여과지

### 5.3 시료채취

ES 01301.1 배출가스 중 먼지 - 반자동식 측정법의 5.5 시료채취에 따른다.

## 6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

### 6.1 내부정도관리

#### 6.1.1 방법 검출한계 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 시험방법을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 분석물질을 포함하고 있지 않은 유사한 매질에 일정량의 표준물질을 첨가 (정량한계의 1 배 ~ 5 배 농도)한 시료, 또는 유사한 매질의 인증표준물질(CRM, certified reference material) 시료를 4 개 이상 준비한다. 7.0과 동일한 절차로 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대백분율 (recovery)로서 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 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 상관계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다. 시료분석 과정에서, 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.

### 6.1.4 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 시료군

당 1 회 실시하여야 한다.

## 7.0 분석절차

### 7.1 전처리

#### 7.1.1 질산 - 염산법

ES 01102 시료전처리 2.1.2 질산-염산법을 따른다.

#### 7.1.2 질산 - 과산화수소수법

ES 01102 시료전처리 2.1.3 질산-과산화수소법을 따른다.

#### 7.1.3 질산법

ES 01102 시료전처리 2.1.4 질산법을 따른다.

#### 7.1.4 마이크로파산분해법

ES 01102 시료전처리 2.2 마이크로파 산분해를 따른다.

#### 7.1.5 저온회화법

ES 01102 시료전처리 2.5 저온회화법을 따른다.

[주 3] 다량의 탄소가 포함된 시료의 경우, 시료를 채취한 여과지를 적당한 크기로 잘라서 자기도가니에 넣어 전기로를 사용하여 800 ℃에서 30 분 이상 가열한 후 전처리 조작을 행한다.

## 7.2 측정법

7.2.1 7.1에서 조제한 시료용액 적당량 (니켈로서 0.1 mg 이하 함유)을 분별깔때기에 취하고, 시트르산이암모늄 용액 (100 g/L) 2 mL를 가한다. 그 다음 페놀프탈레인 에탄올

용액 (95 %)을 3 방울 정도 떨어뜨리고 용액에 (1 + 5) 암모니아수를 가하여 붉은색으로 변하면 암모니아수를 2 방울 ~ 3 방울을 가하여, 약알칼리성으로 한다.

**7.2.2** 여기에 다이메틸글리옥심 에탄올 (10 g/L) 2 mL와 클로로폼 10 mL를 가하고, 1 분간 잘 흔들어 섞은 후 방치하였다가 클로로폼층을 제2의 분별깔때기 (50 mL)에 넣는다.

**7.2.3** 수층에 다시 클로로폼 5 mL를 가하여 1 분간 잘 흔들어 섞은 다음 클로로폼층을 새로운 분별깔때기에 옮긴다. 이 조작을 2 회 반복한다.

**7.2.4** 이 용액에 (1 + 50) 암모니아수 10 mL ~ 20 mL를 가하여 30 초간 잘 흔들고 잠시 방치한 후 클로로폼층을 별도의 분별깔때기 (50 mL)에 옮긴다. 여기에 (1 + 20) 염산 10 mL를 가하여 1 분간 잘 흔들고 방치 한 후 염산 층을 제3의 분별깔때기에 분취한다.

**7.2.5** 남아있는 클로로폼층에 (1 + 20) 염산 5 mL을 더 넣은 다음 같은 조작으로 염산 층을 분리하여 제3의 분별깔때기에 합친다. 이렇게 하여 니켈을 역추출한 염산 용액을 50 mL 부피플라스크에 옮기고 정제수를 가하여 액량을 약 30 mL로 한 후 포화브롬수 2 mL를 가하여 흔들어 섞은 다음 1 분간 방치한다.

**7.2.6** 이 용액을 (1 + 1) 암모니아수로 중화하고 과량의 암모니아수 2 mL를 더 가하여 흐르는 물에서 실온 이하로 냉각한다.

**7.2.7** 다이메틸글리옥심의 수산화소듐 용액 (10 g/L) 2 mL를 가하여 정제수로 표선까지 채운 후 잘 흔들어 섞는다.

**7.2.8** 그 중 일부를 흡수셀에 취하여 파장 450 nm 부근에서 흡수도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 니켈량을 구한다. 최고농도를 벗어나는 시료에 대해서는 희석하여 재측정한다.

**7.2.9** 시료와 동일한 조작을 거쳐 현장바탕시험을 행하고 위의 결과를 보정한다.

#### **7.2.10 검정곡선 작성**

니켈 표준용액 (0.01 mg/mL) 0.5 mL ~ 10 mL를 단계적으로 50 mL 부피플라스크에 취하고 정제수를 가하여 액량을 약 30 mL로 한 다음 포화브로민수 2 mL를 가한다. 이하 시험방법의 흡수도 측정방법에 따라 측정하여 니켈 농도와 흡수도의 관계로부터 검정곡선을 작성한다. 또한, 표준물질을 이용하여 검정곡선을 작성한 후 연속하여 시료의 농도를 측정하여야 한다.

## 8.0 결과보고

### 8.1 농도의 계산

배출가스 중의 니켈 농도는 0 °C, 760 mmHg로 환산한 건조시료가스 1 Sm<sup>3</sup> 중의 니켈을 mg 수로 나타내며, 다음 (식 3)에 따라서 계산한다.

$$C = \frac{m \times 10^3}{V_s} \quad (\text{식 3})$$

여기서,  $C$  : 니켈 농도 (mg/Sm<sup>3</sup>)

$m$  : 시료 중의 니켈량 (mg)

$V_s$  : 건조시료가스량 (L)

### 8.2 결과의 표시

측정결과는 mg/Sm<sup>3</sup> 단위의 소수점 넷째 자리까지 계산하고, 결과 표시는 소수점 셋째 자리로 표기한다.

## 9.0 참고자료

9.1 EPA METHOD IO-3, "Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air", US EPA, (1999)

9.2 JIS K 0083, "Method for determination of metals in flue gas", Japanese industrial standards committee, (2017)

**9.3** EPA METHOD 29, "Determination of Metals Emissions from Stationary Sources", US EPA, (2017)

**9.4** EPA Method 3051A, "Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils", US EPA, (2007)

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

## **10.0 부록**

## 표 2. 시험방법 요약표

배출가스 중 니켈화합물 - 자외선/가시선분광법 (Nickel Compounds in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry)	
분자식 및 특징: Ni, 원자번호 28, 원자량 58.69, 주 산화상태 +1 ~ +4	
정량범위:	(0.002 ~ 0.050) mg/Sm <sup>3</sup>
간섭물질:	다량 탄소, 구리, 망가니즈, 코발트, 크로뮴
시료채취	
방법:	ES 01301.1 배출가스 중 먼지 - 반자동식 측정법
흡수액:	해당 없음
흡입속도:	해당 없음
표준채취량:	해당 없음
이동:	해당 없음
보관:	해당 없음
분석용 시료용액:	해당 없음
Blank:	해당 없음
측정	
방법:	자외선/가시광선분광법
물질:	Ni
표준물질:	니켈 표준용액 (0.01 mg/mL)
검정곡선:	니켈 표준용액 (0.01 mg/mL) + 정제수 30 mL 표선 맞춤 + 포화브로민수 2 mL
전처리:	질산-염산법, 질산-과산화수소법, 마이크로파산분해법, 질산법, 저온회화법
측정파장:	450 nm
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	0.001 mg/Sm <sup>3</sup>
정밀도:	상대표준편차 $\pm$ 10 % 이내
정확도:	(75 ~ 125) %
검정곡선:	결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하