

배출가스 중 니켈화합물 -

2021

유도결합플라스마 분광법

(Nickel Compounds in Flue Gas - Inductively Coupled Plasma

- 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 유도결합플라스마 분광법으로 분석할 수 있다.

1.1.2 니켈을 유도결합플라스마 분광법으로 정량하는 방법이며, 시료용액을 플라스마에 분무하여, 파장 231.60 nm (또는 221.647 nm)의 발광세기를 측정한다.

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 유도결합플라스마 분광법의 정량범위는 $0.010 \text{ mg/Sm}^3 \sim 5.000 \text{ mg/Sm}^3$ (분석용 시료용액 250 mL, 건조시료가스량 1 Sm^3 인 경우)이고, 방법검출한계는 0.003 mg/Sm^3 이며, 정밀도는 10 % 이하 (장치, 측정조건에 따라 다름)이다.

1.3 간섭물질

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

1.3.2 시료용액 중에 소듐, 포타슘, 마그네슘, 칼슘 등의 농도가 높고, 니켈의 농도가 낮은 경우에는 용매추출법 (7.1.2)을 이용하여 정량할 수 있다.

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 찾는 데 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 둥근바닥 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 - 유도결합플라스마 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 마이크로 파 조사 가능형

3.1.8 테플론 분해용기

산에 안전한 60 mL ~ 120 mL 부피의 PFA 또는 PTFE 용기, 120 psi 이상의 압력에 견딜 수 있어야 함

3.1.9 배기후드

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

3.2 시료분석을 위한 장치 및 기구

3.2.1 유도결합플라즈마 분광계

유도결합 아르곤 플라즈마분광광도계 1식

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시 약

4.1.1 질산 - 염산법

4.1.1.1 질산 (HNO_3 , nitric acid, 분자량: 63.01, 순도 70.0 %)

4.1.1.2 질산 (1 + 4)

질산과 정제수를 부피비가 (1 : 4)가 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.1.3 질산 (2 + 98)

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

4.1.1.4 염산 (HCl , hydrochloric acid, 분자량: 36.46, 순도 36.5 % ~ 38.0 %)

4.1.1.5 염산 (1 + 1)

염산과 정제수를 부피비가 (1 : 1)이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.2 질산 - 과산화수소법

4.1.2.1 질산 (HNO_3 , nitric acid, 분자량: 63.01, 순도 70.0 %)

4.1.2.2 과산화수소 (H_2O_2 , hydrogen peroxide, 분자량: 34.01, 순도 30.0 %)

4.1.2.3 질산 (1 + 1)

질산과 정제수를 부피비가 (1 : 1)이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.2.4 질산 (1 + 4)

질산과 정제수를 부피비가 (1 : 4)가 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.2.5 질산 (2 + 98)

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

4.1.3 질산법

4.1.3.1 질산 (1 + 5)

질산과 정제수를 부피비가 (1 : 5)이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.3.2 질산 (2 + 98)

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

4.1.4 마이크로파 산분해법

4.1.4.1 질산 (HNO_3 , nitric acid, 분자량: 63.01)

4.1.4.2 염산 (HCl, hydrochloric acid, 분자량: 36.46, 순도 36.5 % ~ 38.0 %)

4.1.4.3 혼합산 (5.55 % HNO₃/16.75 % HCl)

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

4.1.4.4 혼합산 용액 (3 % HNO₃ / 8 % HCl)

4.1.4.3의 용액을 2 배로 묽힌다.

4.1.5 저온회화법

4.1.5.1 염산 (1 + 1)

염산과 정제수를 부피비가 (1 : 1)이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.5.2 염산 (2 + 98)

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

4.1.5.3 과산화수소수 (H₂O₂, 분자량 34.02, 순도 30.0 %)

4.1.6 아세트산-아세트산소듐 완충용액 (pH 5)

아세트산소듐 3수화물 19.2 g과 아세트산 3.4 mL를 정제수에 용해시켜 1 L로 한다.

4.1.7 이트륨 (50 µg/mL)

산화이트륨(III) 0.318 g을 취해 염산 5 mL을 가해 가열시켜 용해시킨다. 이를 냉각시킨 후 부피플라스크 250 mL에 옮겨 넣고 정제수를 표선까지 가한다. 이 용액 10 mL를 200 mL 부피플라스크에 취하고 정제수를 표선까지 가한다.

4.1.8 유도결합플라스마 분광법용 기체

4.1.8.1 플라스마용 기체

아르곤 (Ar, 순도 99.99 % 이상)

4.2 표준용액

4.2.1 니켈 표준원액 (0.1 mg/mL)

금속니켈 (순도 99.9 %이상) 0.100 g을 취해, 질산 (1 + 1) 20 mL에 용해시킨다. 가열하여 질소산화물을 추출하고 방치하고 냉각한 후 1 000 mL 부피플라스크에 옮겨 정제수를 표선 까지 채운다. 또는 소급성이 명시된 인증표준물질을 구입하여 사용한다.

4.2.2 니켈 표준용액 (10 µg/mL)

4.2.1의 니켈 표준원액 50 mL를 500 mL 부피플라스크에 취하여 질산 (1 + 1) 10 mL을 가하고 정제수를 표선까지 채운다.

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 일반시험방법-굴뚝 배출시료 채취방법의 4.0에 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 필터를 써서 시료를 채취할 때에는 전처리 시 분해법 및 용매추출법을 따라서는 안 된다.

[주 2] 굴뚝 배출가스의 온도와 여과지와 관계는 표 1에 따른다.

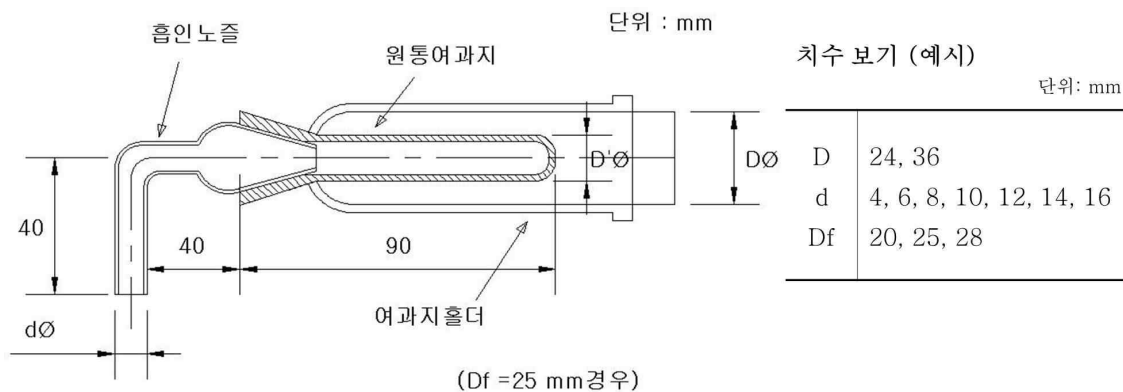


그림 1. 경질유리제 또는 석영유리제 시료채취장치

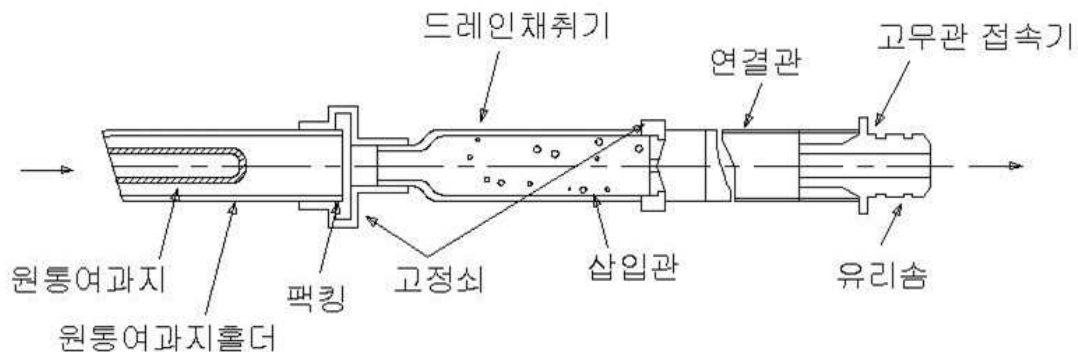


그림 2. 시료채취장치용 스테인리스강제 홀더

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 방법검출한계 및 정량한계

방법검출한계 및 정량한계는 ES 01001 정도보증/정도관리의 4.0 검출한계에 따라 측정한다. 측정된 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 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.

6.1.4 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

채취한 시료는 그 성상에 따라, 표 2의 처리방법에 의하여 처리하고 분석시료용액을 조제한다.^[1]

표 2. 시료의 성상 및 처리 방법

성상	처리방법
타르 기타 소량의 유기물을 함유하는 것	질산-염산법, 질산-과산화수소수법, 마이크로과산분해법
유기물을 함유하지 않는 것	질산법, 마이크로과산분해법
다량의 유기물 유리탄소를 함유하는 것	저온회화법
셀룰로스 섬유제 필터를 사용한 것	

7.1.1 분해법

7.1.1.1 질산 - 염산법

ES 01400.2 배출가스 중 금속화합물-유도결합플라스마 분광법 7.1.1.2 질산-염산법에 따른다.

7.1.1.2 질산 - 과산화수소수법

ES 01400.2 배출가스 중 금속화합물-유도결합플라스마 분광법 7.1.1.1 질산-과산화수소법에 따른다.

7.1.1.3 질산법

ES 01400.2 배출가스 중 금속화합물-유도결합플라스마 분광법 7.1.1.3 질산분해법에 따른다.

[1] 처리방법에 있어서의 조작은 바깥지름 25 mm인 원통 필터를 쓰는 경우를 기준으로 한다. 바깥지름 25 mm 이외의 원통 필터를 쓰는 경우에는 그 크기에 비례하여 사용하는 시약의 양을 비례적으로 증감한다.

7.1.1.4 마이크로파산분해법

ES 01400.2 배출가스 중 금속화합물-유도결합플라스마 분광법 7.1.1.4 마이크로파 산분해법에 따른다.

7.1.1.5 저온회화법

ES 01400.2 배출가스 중 금속화합물-유도결합플라스마 분광법 7.1.1.6 저온회화법에 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.

7.1.2 용매추출법

시료용액 중에 소듐, 포타슘, 마그네슘, 칼슘 등의 농도가 높고, 니켈의 농도가 낮은 경우에는 다음의 과정을 행한 후 정량할 수 있다.

7.1.2.1 시료용액의 적정량을 비커에 취해 아세트산-아세트산소듐 완충용액 (pH 5) 10 mL를 가하여 암모니아수 (1 + 1) 및 질산 (1 + 10)으로 pH를 5.2로 조절한다.

[주 4] 아세트산-아세트산소듐 완충용액 (pH 5)은 사용 전에 1-피롤리딘카르바모다이싸이오산암모늄 (ammonium pyrrolidinedithiocarbamate) 용액 (20 g/L) 2 mL, 헥사메틸렌암모늄헥사메틸렌카르바모다이싸이오산 (hexamethylene ammonium hexamethylene dithiocarbamate)의 메탄올 용액 (20 g/L) 2 mL 및 자일렌 5 mL ~ 20 mL를 가하여 흔들어 혼합하고, 정제한 것을 사용한다.

7.1.2.2 이 용액을 1 L 분별깔때기 (또는 200 mL ~ 500 mL)에 옮기고, 1-피롤리딘카르보다이싸이오산암모늄 용액 (20 g/L) 2 mL, 헥사메틸렌암모늄헥사메틸렌카르바모다이싸이오산 (헥사메틸렌암모늄헥사메틸렌다이싸이오카르바미드산)의 메탄올 용액 (20 g/L) 2 mL를 가하여 혼합한 후 자일렌 일정량 (5 mL ~ 20 mL)을 가하여 약 5 분간 세게 흔들어 정치한다.

7.1.2.3 정제수층을 버리고 자일렌층을 시험관에 넣어 니켈 정량에 이용한다.

7.1.2.4 이 용액은 카드뮴, 납, 니켈, 망간, 바나듐 등의 정량에 이용할 수 있다.

7.2 측정법

7.2.1 절대검정곡선법

7.2.1.1 시료의 측정

7.2.1.1.1 시료용액을 유도결합플라즈마 분광법에 따라 플라즈마 토치 중에 분무하여, 파장 231.60 nm (또는 221.647 nm)의 발광세기를 측정한다.^[2]

[주 5] 염의 농도가 높은 시료용액에서 검정곡선법이 적용되지 않을 때는 표준물첨가법을 사용하는 것이 좋다. 다만 이때 시료용액의 종류에 상관없이 바탕시험 값 보정을 할 필요가 있다.

[주 6] 고차 스펙트럼선이 사용가능한 장치에서는 고차 스펙트럼선을 사용해 측정하면 좋다. 또한 정밀도, 정확도를 확인하려면 다른 파장을 사용해도 좋다.

7.2.1.1.2 검정곡선으로부터 니켈의 양을 구하여, 시료용액 중 니켈의 농도 (mg/L)를 산출한다. 최고농도를 벗어나는 시료에 대해서는 희석하여 재측정한다.

7.2.1.1.3 현장바탕 시험용액에 대해 동일한 조작을 하고, 시료용액에서 얻은 결과를 보정한다.

7.2.1.2 검정곡선의 작성

7.2.1.2.1 니켈 표준용액 (10 µg/mL) 0.4 mL ~ 20 mL를 부피플라스크 (100 mL)에 단계적으로 취한다. 여기에 시료용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 정제수를 표선까지 가한다. 표준용액의 분취량은 정량범위를 고려하여 변경할 수 있다. 7

[2] 비교의 조작을 행하여, 자일렌층을 그대로 분무하는 경우의 검정곡선은 니켈 표준용액 (10 µg/mL)을 적당한 농도 (0.1 µg/mL ~ 1.8 µg/mL)로 묶히고, 그 0.1 mL ~ 25 mL를 단계적으로 취해, 일정량으로 한 후, 시료용액과 동일하게 7.2.1.1의 조작을 행하여, 니켈 (Ni)의 양과 발광세기와 관계선을 작성한다.

7.2.1.2.2 이 용액에 대해 7.2.1.1의 조작을 행하여 니켈 농도와 발광세기와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.2.1.2.3 검정곡선은 시료용액 측정 시에 작성한다.

7.2.2 상대검정곡선법

7.2.2.1 시료의 측정

7.2.2.1.1 시료용액 적정량을 100 mL 부피플라스크에 취하여, 이트륨 (50 $\mu\text{g/mL}$) 10 mL을 가하고, 7.2.1의 시료용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 뒤, 정제수를 표선까지 채운다.

7.2.2.1.2 이 용액에 대해 7.2.1의 조작을 행하여, 파장 231.60 nm (또는 221.647 nm)와 371.029 nm (이트륨)의 발광세기를 측정하고, 니켈과 이트륨의 발광세기의 비를 구한다.

7.2.2.1.3 이 검정곡선으로부터 시료용액에 대해 얻은 발광세기 비에 해당하는 니켈의 양을 구한다. 최고농도를 벗어나는 시료에 대해서는 희석하여 재측정 한다.

7.2.2.1.4 현장바탕 시험용액을 같은 조작을 하여 결과를 보정한다.

7.2.2.2 검정곡선의 작성

7.2.2.2.1 니켈 표준용액 (10 $\mu\text{g/mL}$) 0.4 mL ~ 20 mL을 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 취하고, 이트륨 용액 (50 $\mu\text{g/mL}$) 10 mL을 각각 가한다. 이 용액에 7.2.1의 시료용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 정제수를 표선까지 채운다.

7.2.2.2.2 이 용액에 대해 7.2.2.1의 조작을 행하여, 파장 231.60 nm (또는 221.647 nm)와 371.029 nm의 발광세기를 측정하고, 니켈의 농도에 대한 니켈과 이트륨과의 발광세기 비를 구하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과 보고

8.1 농도의 계산

배출가스 중의 니켈 농도는 0 °C, 760 mmHg로 환산한 건조시료가스 1 Sm³ 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/Sm³)

m : 시료 중의 니켈량 (mg)

V_s : 건조시료가스량 (L)

8.2 결과의 표시

측정결과는 mg/Sm³ 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 3. 시험기준 요약표

배출가스 중 니켈화합물 - 유도결합플라스마 분광법 (Nickel Compounds in Flue Gas - Inductively Coupled Plasma - Spectrometry)	
분자식 및 특징: Ni, 원자번호 28, 원자량 58.69, 주 산화상태 +1 ~ +4	
정량범위: (0.010 ~ 5.000) mg/Sm ³	
간섭물질: 다량의 탄소, 소듐, 포타슘, 마그네슘, 칼슘 등	
시료채취	
방법: 입자상물질 : 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: 250 mL (여과지 전처리)	
Blank: 250 mL (공여과지 전처리)	
측정	
방법: 유도결합플라스마 분광법	
물질: Ni	
표준물질: 니켈 표준원액 (0.1 mg/mL)	
검정곡선: 100 mL (표준용액 (1 ~ 20) mL에 분석용 시료용액 산 농도와 일치 후 정제수로 표선 맞춤)	
전처리: 마이크로 산분해법 등	
측정과장: 231.60 / 221.65 nm	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
방법검출한계: 0.003 mg/Sm ³ 이하	
정량한계: 5.0 mg/m ³	
정밀도: 상대표준편차 ± 10 % 이내	
정확도: (75 ~ 125) %	
검정곡선: 결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내	
방법바탕시료: 방법검출한계 이하	