

배출가스 중 이황화탄소 -

2021

자외선/가시선분광법

(Carbon Disulfide in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry)

1.0 개요^[1]

1.1 목적

이 시험기준은 화학반응 등에 따라 굴뚝으로부터 배출되는 기체 중의 이황화탄소를 분석하는 방법에 관하여 규정한다. 디에틸아민구리 용액에서 시료가스를 흡수시켜 생성된 디에틸 다이싸이오카바미산구리의 흡광도를 435 nm의 파장에서 측정하여 이황화탄소를 정량한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 시료가스 채취량 10 L인 경우 배출가스 중의 이황화탄소 농도가 (4.0 ~ 60.0) ppm인 것의 분석에 적합하다. 이황화탄소의 방법검출한계는 1.3 ppm이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 황화수소에 의한 간섭

시료에 황화수소가 포함되어 있으면 시료의 흡광도 측정 시 영향을 미쳐 정확한 농도를 알 수 없다. 황화수소는 아세트산카드뮴 용액을 사용하여 제거 할 수 있다.^[2]

[1] 자외선/가시선분광법에 의한 이황화탄소 측정은 간섭물질에 의한 영향이 없음을 GC/MS법을 통해 확인할 수 있다.

[2] 저농도의 이황화탄소가 배출되는 경우에는 제거과정에서 이황화탄소가 같이 손실될 수 있으므로 아세트산카드뮴 용액에 의한 제거방법은 고농도의 이황화탄소 배출 시료에만 사용한다.

2.0 용어정의

2.1 표준용액

분석하려는 성분의 순물질 또는 일정농도의 표준용액을 단계적으로 취하여 규정된 방법에 따라 표준용액을 만든다. 이때의 표준용액 농도는 시험용액중의 분석하려는 성분의 추정농도와 거의 같은 농도범위로 한다.

2.2 대조액

일반적으로 검정곡선 작성에 사용되는 용매를 사용하며, 분석하려는 성분이 들어있지 않도록 규정된 방법에 따라 조제한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 채취관

채취관은 테플론이나 테플론으로 내부가 처리된 스테인리스강관을 사용한다.^[3] 채취관은 시료 주입구와 가까운 지점에서 교정 기체를 유입할 수 있도록 설계되어야 한다. 굴뚝 기체와 접하는 채취관의 모든 부분은 수분 응축을 막기 위하여 반드시 가열해야 하며 노즐의 위치는 미립자나 미스트가 포함된 배출가스의 흐름에 직접 접촉을 피하여야 할 것이다.

3.2 시료채취 연결관

시료채취 연결관은 직경이 13 mm를 넘지 않는 테플론 재질을 사용한다.

3.3 시료채취 펌프

시료채취 펌프는 격막펌프 (diaphragm pump)^[4]를 사용한다.

[3] 매우 높은 온도의 굴뚝에서는 테플론 재질의 채취관 대신 유리나 석영으로 코팅된 채취관을 사용하여야 한다.

3.4 광도계

광전광도계 또는 광전분광광도계

4.0 시약 및 표준용액

4.1 흡수액 (다이에틸아민구리 용액)

황산구리 5수화물 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, cupric sulfate pentahydrate, 분자량 249.69) 0.2 g을 정제수에 녹여 1 L로 하고 이 용액 10 mL에 다이에틸아민 염산염 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$, diethylamine hydrochloride, 분자량 109.60) 0.75 g을 가하여 암모니아수 (NH_4OH , ammonium hydroxide solution, 분자량 35.05) 0.5 mL 및 시트르산 용액 (50 g/L) 3 mL를 가한 후 에탄올 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, ethyl alcohol, 분자량 46.07) 90 %(부피분율)를 가하여 100 mL로 하여 잘 흔들어 섞는다.

4.2 다이에틸다이싸이오카바미산소듐 용액

다이에틸다이싸이오카바미산소듐 3수화물 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSSNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sodium diethyldithiocarbamate trihydrate, 분자량 225.31) 0.2 g을 정제수 10 mL에 녹여 불순물이 있으면 거르고 이 용액 1 mL를 100 mL 부피플라스크에 취하여 에탄올 (90 %)로 표선까지 채운 후 갈색병에 보관한다.[5]

4.3 표준발색원액^[6]

황산구리 5수화물 0.557 g을 100 mL 부피플라스크에 취하여 정제수 10 mL를 가해 녹

[4] 산 알칼리의 부식성이 큰 시료인 경우에는 테플론 코팅된 펌프를 사용할 수 있다.

[5] 제조 후 1개월 이상 경과한 것은 사용해서는 안 된다.

[6] 금속구리를 이용하여 구리 발색액을 조제해도 좋다. 구리 (시약) 0.709 g을 200 mL 비커에 넣고 질산 (1 + 1) 10 mL를 가해 가열하여 녹이고 암모니아수를 조금씩 첨가하여 알칼리성으로 한 후, 부피플라스크 (500 mL)에 옮겨 정제수로 눈금까지 채운다. 이 용액 1 mL를 부피플라스크 (100 mL)에 넣고 시트르산 용액 (50 g/L) 1 mL를 가한 후, 에탄올로 표선까지 가해 표준발색원액으로 한다.

인 후 시트르산 용액 (50 g/L) 1 mL 및 암모니아수 3 mL를 가하고 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액 1 mL를 100 mL 부피플라스크에 취하고 시트르산 용액 (50 g/L) 1 mL를 가한 다음 에탄올 (90 %)을 표선까지 채우고 표준발색원액으로 한다. 이 표준발색원액 1 mL는 0.01 mL 이황화탄소 (0 °C, 760 mmHg)에 해당한다.

5.0 시료채취 및 관리

시료채취의 자세한 것은 ES 01111.b 배출가스 중 가스상 물질 시료채취방법에 따른다. 시료채취 시 채취관, 도관 등에는 경질유리, 테플론관 등을 사용한다.

5.1 여과판 또는 여과공이 달린 흡수병 (용량: 100 mL ~ 250 mL) 3 개를 준비해서 한 개는 아세트산카드뮴 용액 (10 g/L) 50 mL를 넣어 황화수소를 제거하기 위한 전처리병으로 하고, 다른 2 개는 흡수액 50 mL씩을 넣어 흡수병으로 하여 순서대로 연결한다.

5.2 시료 흡입속도는 0.1 L/min 정도로 하고 시료채취량 10 L (이황화탄소 농도가 100 ppm 이상일 때는 시료채취량은 2 L로 충분하다) 정도로 한다.

5.3 시료 흡수가 끝나면 2 개의 흡수병 중의 흡수액을 200 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 다시 흡수병을 흡수액으로 씻어 그 액을 합쳐 흡수액으로 표선까지 채워서 이것을 분석용 시료용액으로 한다.

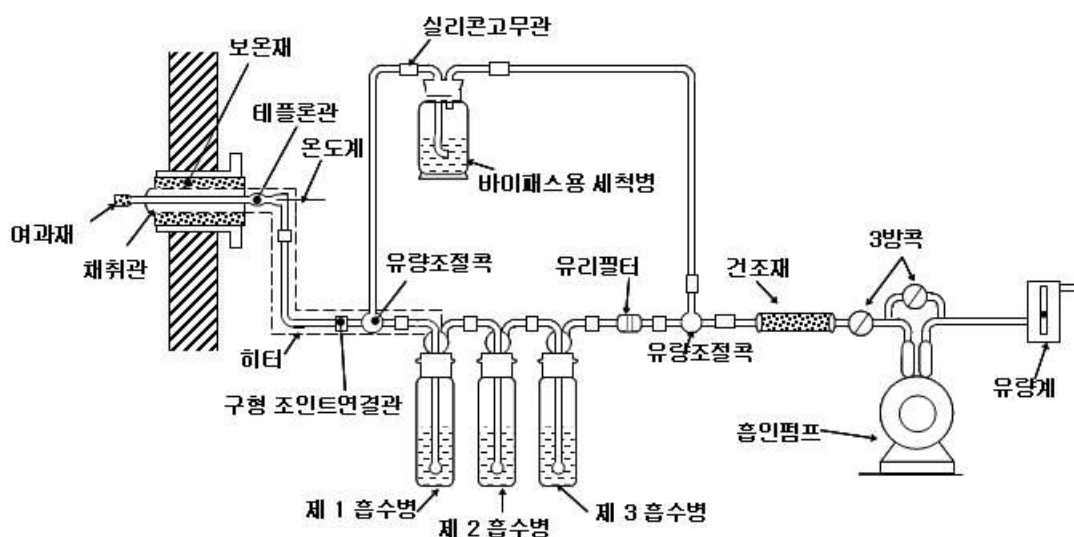


그림 1. 흡수분광법 시료채취장치 (예)

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 분석기기의 설치 조건

6.1.1 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 분석 기체나 먼지가 적고, 실험실 온도 (5 ~ 35) °C, 상대습도 85 % 이하로서 직사광선에 노출되지 않는 곳으로 한다.

6.1.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

6.1.2.1 공급전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압의 10 % 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

6.1.2.2 전자기유도는 대형변압기, 고주파가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다.

6.1.2.3 접지저항 10 Ω 이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

6.2 분석 전 준비

6.2.1 장치의 고정설치 여부를 확인

6.2.1.1 장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

6.2.2 시료채취 과정의 누출시험

모든 화합물과 시료채취선과 연결부위의 상태를 확인하기 위하여 누출시험이 필요하

다. 샘플펌프 상단을 흐르는 시료의 누출을 확인하기 위하여 시료채취선의 끝부분의 채취관에 압력계 (manometer)나 진공계 (vacuum gauge)를 부착한 후 펌프를 가동하여 50 mmHg (약 0.97 psi)보다 크게 진공을 유지한 후 펌프 배출구 (outlet)을 막고 1 분 동안 누출이 없는지 확인한다. 펌프를 지난 시료의 누출 확인은 펌프에 약간의 양압 (positive pressure)을 걸어놓은 상태에서 누출 측정용 비누거품을 연결 부위에 묻혀 거품의 생성 유무로 누출을 확인한다.

6.2.3 시료의 준비

분석하는 시료를 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

6.3 분석결과의 기재

6.3.1 일반사항

6.3.1.1 시료채취일

6.3.1.2 시료채취자명

6.3.1.3 시료채취장소

6.3.2 분석조건 및 분석결과

6.3.2.1 사용한 장치의 명칭과 형식

6.3.2.2 광전분광광도계를 사용했을 때는 측정파장, 슬릿의 폭 및 밴드폭

6.3.2.3 광전광도계를 사용했을 때는 필터의 번호

6.3.2.4 흡수셀의 재질, 모양, 셀의 길이 또는 직경

6.3.2.5 대조액의 성분

6.3.2.6 시험용액 또는 발색된 액의 성분

6.3.2.7 시험용액의 액성

6.3.2.8 시약첨가에서부터 흡광도 측정까지의 시간

6.3.2.9 측정시의 시험용액 온도

6.3.2.10 기타 필요사항

6.4 내부정도관리방법

6.4.1 정량조건의 검토

자외선/가시선분광법으로 정량분석을 할 때는 다음과 같은 조건을 검토하여 결정하여야 한다.

6.4.1.1 발색반응의 검토

6.4.1.1.1 발색한 시험용액에 대한 흡수곡선과 최대흡수파장

6.4.1.1.2 바탕시험액의 흡수곡선과 바탕 시험치

6.4.1.1.3 시료액 중의 시료성분의 최적농도 범위

6.4.1.2 측정조건의 검토

6.4.1.2.1 측정파장은 원칙적으로 최고의 흡광도가 얻어질 수 있는 최대 흡수파장을 선정한다. 단, 방해성분의 영향, 재현성 및 안정성 등을 고려하여 차선의 측정파장 또는 필터를 선정하는 수도 있다.

6.4.1.2.2 대조액으로는 일반적으로 검정곡선 작성에 사용되는 용매를 사용한다.

6.4.2 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 3.14을 곱한 값이고 정량한계 (MQL, minimum quantitation limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출한다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.4.3 실험실의 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)를 이용하여 4 개 이상의 동일한 농도를 가진 시료를 준비하여 7.0 과 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 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.

6.4.4 검정곡선의 작성 및 검증

정량범위 내에서 바탕시료를 제외한 3 개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응인자의 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 작성시의 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.

6.4.5 방법바탕시료의 측정

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

6.4.6 내부 정도관리 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.

6.4.7 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기본자료 (raw data)는 정도관리철에 같이 보관 하여야 한다.

7.0 분석절차[7]

[7] 각 실험실은 시험방법에 해당되는 표준작업절차서 (SOP)을 만들어 이에 따라 시험을 수행하여야 한다. 표준작업절차서는 다음과 같은 내용을 담아야 한다. (1) 사용되는 시료채취장치와 측정기의 관리 및 작동, 교정, 누출검사(leak check) (2) 시

7.1 전처리 “내용 없음”

7.2 측정법

7.2.1 검정곡선 작성

50 mL 부피플라스크에 표준발색원액 (1 ~ 15) mL를 단계적으로 취하여 다이에틸다이싸이오카바미산소듐 용액으로 표선까지 채운다. 바탕시료 및 조제한 표준발색원액을 435 nm 부근의 파장에서 흡광도를 측정한다. 검정곡선은 표준용액의 농도를 가로축, 흡광도를 세로축으로 나타내어 이황화탄소 농도 (mL/mL)에 따른 흡광도로 나타낸다.[8] 검정곡선 작성용 표준용액은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 조제한 다.

7.2.2 정량

현장바탕 시료용액과 분석용 시료용액의 흡광도를 파장 435 nm 부근에서 측정해서 미리 만들어 놓은 검정곡선으로부터 이황화탄소 농도 (mL/mL)를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 시료채취량

$$V_{s(\text{습식})} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} \quad (\text{식 } 2)$$

$$V_{s(\text{건식})} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m}{760} \quad (\text{식 } 3)$$

료의 준비, 저장, 운반, 그리고 취급 (3) 사용되는 장비 및 분석시스템의 조립 (4) 캐니스터 혹은 백의 저장과 세척 (5) 사용되는 컴퓨터 하드웨어와 소프트웨어 사용법과 측정자료의 기록과 관리. 시험과정의 상세한 단계별 설명은 SOP에 의해 제공되어야 하고 작업을 수행하는 실험실원이 쉽게 이해하고 활용할 수 있어야 한다.

[8] 섞은 후 5 분 이상 지나면 용액의 발색도는 안정해진다.

여기서, V : 가스미터로 측정한 흡입가스량 (L)

V_s : 건조 시료가스 채취량 (L)

t : 가스미터의 온도 (°C)

P_a : 대기압 (mmHg)

P_m : 가스미터의 게이지압 (mmHg)

P_v : t °C에서의 포화수증기압 (mmHg)

8.2 농도의 계산

시료 중의 이황화탄소 농도는 다음 식으로 계산한다.

$$C = \frac{(a - b) \times 200}{V_s} \times 1000 \quad (\text{식 4})$$

$$C' = C \times \frac{1}{10000}$$

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

C' : 시료 중의 이황화탄소 농도 (부피분율 %)

a : 분석용 시료용액의 이황화탄소의 농도 (mL/mL)

b : 현장바탕 시료용액의 이황화탄소의 농도 (mL/mL)

200 : 분석용 시료용액의 전제 부피 (mL)

V_s : 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

8.3 결과의 표시

측정결과는 ppm 단위의 소수점 둘째 자리까지 계산하고 소수점 첫째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 JIS K 0091, Methods for determination of carbon disulfide in flue gas, Japanese industrial standards committee, (1998)

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

(2014)

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 이황화탄소 - 자외선/가시선분광법 (Carbon Disulfide in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry)	
분자식 및 특징: CS ₂ , 무색의 특수한 냄새가 있는 독성이 매우 강한 액체	
정량범위: (4.0 ~ 60.0) ppm	
간섭물질: 황화수소	
시료채취	
방법: 임핀저법 (흡수병 부피: 100 mL 또는 250 mL)	
흡수액: 다이에틸아민구리 용액 (50 mL × 2 개)	
흡입속도: 약 0.1 L/min	
표준채취량: 10 L	
이동: 해당 없음	
보관: 해당 없음	
분석용 시료용액: 200 mL (흡수액으로 표선 맞춤)	
Blank: 현장바탕시료	
측정	
방법: 자외선/가시선분광법	
물질: Carbon disulfide (CS ₂)	
표준물질: 표준발색원액 (용액 1 mL = 기체 0.01 mL)	
검정곡선: 50 mL (표준발색원액 (1 ~ 15) mL에 다이에틸다이싸이오카바미산소듐 용액으로 표선 맞춤)	
파장: 435 nm	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
방법검출한계: 1.3 ppm	
정밀도: 상대표준편차 ± 10 % 이내	
정확도: (75 ~ 125) %	
검정곡선: 결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내	
방법바탕시료: 방법검출한계 이하	