

배출가스 중 황화수소 -

2023

자외선/가시선분광법 - 메틸렌블루법

(Hydrogen Sulfide in Flue Gas -

UV/VIS Spectrometry - Methylene Blue Method)

## 1.0 개요

### 1.1 목적

1.1.1 이 시험기준은 연소, 화학 반응 등에 의하여 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중 황화수소를 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

1.1.2 배출가스 중 황화수소를 아연아민착염 용액으로 흡수하여 *p*-아미노다이메틸아닐린 용액과 염화철(III) 용액을 첨가하고 황화 이온과 반응하여 생성하는 메틸렌블루의 흡광도를 측정하여 황화수소를 정량한다.

### 1.2 적용범위

시료채취량이 20 L이고 분석용 시료용액의 양이 200 mL인 경우, 정량범위는 1.7 ppm 이상이며 방법검출한계는 0.5 ppm이다.

### 1.3 “내용 없음”

## 2.0 “내용 없음”

## 3.0 분석기기 및 기구

ES 01202 자외선/가시선분광법 3.0 장치를 따른다.

## 4.0 시약 및 표준용액

### 4.1 시약

#### 4.1.1 흡수액

황산아연 7수화물 (zinc sulfate heptahydrate,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 287.56, 특급, 7446-20-0) 5 g을 정제수 약 500 mL에 녹인다. 별도로 수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 40.00, 특급, 1310-73-2) 6 g을 정제수 약 300 mL에 녹인다. 이 용액들을 1 L 부피플라스크에 합쳐 넣고 황산암모늄 (ammonium sulfate,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 132.14, 특급, 7783-20-2) 70 g을 섞으면서 넣어 수산화아연의 침전을 녹인 후 정제수로 표선까지 맞춘다.

#### 4.1.2 *p*-아미노다이메틸아닐린 용액

100 mL 부피플라스크에 *p*-아미노다이메틸아닐린-2-염산염 (n,n-dimethyl-1,4-phenylenediamine dihydrochloride,  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ , 209.12, 특급, 536-46-9) 0.2 g을 넣고 황산 (sulfuric acid,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98.08, 특급, 7664-93-9) (1 + 3)으로 녹인 후 표선까지 맞춘다.

#### 4.1.3 염화철(III) 용액

100 mL 부피플라스크에 염화철(III) 6수화물 (iron chloride(III) hexahydrate,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 270.30, 특급, 10025-77-1) 1 g을 넣고 황산 (sulfuric acid,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98.08, 특급, 7664-93-9) (1 + 99)로 녹인 후 표선까지 맞춘다.

#### 4.1.4 아이오딘 용액 (0.05 mol/L)

1 L 부피플라스크에 아이오딘화포타슘 (potassium iodide KI, 166.00, 99.5 % 이상, 7681-11-0) 40 g을 넣고 정제수 약 25 mL로 녹인 다음 아이오딘 (iodine I<sub>2</sub>, 253.81, 99.8 % 이상, 7553-56-2) 13 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다. 여기에 염산 (hydrochloric acid, HCl, 36.46, 특급, 7647-01-0) 3 방울을 첨가하여 혼합하고 갈색

병에 넣어 암소에 보관한다. 시판하는 아이오딘 표준용액 (0.05 mol/L)을 사용하여도 무방하다.

#### 4.1.5 아세트산 (1 + 1)

정제수 100 mL에 아세트산 (acetic acid,  $C_2H_4O_2$ , 60.05, 99.5 % 이상, 64-19-7) 100 mL를 혼합한다.

#### 4.1.6 녹말 용액 (10 g/L)

수용성 녹말 (starch (soluble),  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , 해당 없음, 특급, 9005-84-9) 2 g을 소량의 정제수로 페이스트 상태로 개고 이것을 끓는 정제수 200 mL에 서서히 저으면서 넣은 후 약 1 분간 끓여서 냉각한다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

#### 4.1.7 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L)

1 L 부피플라스크에 싸이오황산소듐 5수화물 (sodium thiosulfate pentahydrate,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , 248.18, 특급, 10102-17-7) 26 g 및 탄산소듐 (sodium carbonate,  $Na_2CO_3$ , 105.99, 특급, 497-19-8) 0.2 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞추고 마개를 하여 2 일간 방치한 후 표정하여 사용한다. 시판하는 싸이오황산소듐 표준용액 (0.1 mol/L)을 사용하여도 무방하다.

**[주 1]** 역가 측정: 아이오딘산포타슘 (potassium iodate,  $KIO_3$ , 214.00, 특급, 7758-05-6)을 약 130 °C에서 약 2 시간 건조한 다음 데시케이터에서 식힌 후 250 mL 부피플라스크에 (0.35 ~ 0.36) g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다. 이 용액 25 mL를 유리마개가 있는 삼각플라스크에 넣고 정제수로 100 mL를 맞추고 아이오딘 화포타슘 (potassium iodide, KI, 166.00, 특급, 7681-11-0) (1 ~ 2) g 및 아세트산 (1 + 1) 6 mL를 넣은 후 마개를 막고 조용히 흔들어 암소에 약 5 분간 방치한다. 이 용액을 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L)으로 적정한다. 종말점 부근에서 용액이 옅은 황색으로 변하면 녹말 용액 (10 g/L) 1 mL를 넣고 계속 적정하여 청색이 없어진 때를 종말점으로 한다. 정제수로 동일한 방법으로 바탕시험을 하여 적정량을 보정한다.

$$f = \frac{m \times \frac{25}{250}}{a \times 0.003567} \quad (\text{식 1})$$

여기서,  $f$  = 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L)의 역가

$m$  = 아이오딘산포타슘을 취한 질량 (g)

$a$  = 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L)의 적정량 (mL)

0.003 567 = 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L) 1 mL에 해당하는 아이오딘산포타슘의 질량 (g)

## 4.2 표준용액

### 4.2.1 황화 이온 ( $S^{2-}$ ) 표준원액 (1 mg/mL)

500 mL 부피플라스크에 황화소듐 9수화물 (sodium sulfide nonahydrate,  $Na_2S \cdot 9H_2O$ , 240.18, 특급, 1313-84-4) 3.8 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다.

[주 2] 황화 이온 농도 (mg/mL) 측정: 마개달린 삼각플라스크에 아이오딘 용액 (0.05 mol/L) 20 mL 및 염산 (hydrochloric acid, HCl, 36.46, 특급, 7647-01-0) 1 mL를 넣는다. 여기에 황화 이온 표준원액 20 mL를 넣은 후 마개를 하여 흔들어 섞고 약 10 분간 방치한다. 이 용액을 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L)으로 적정한다. 종말점 부근에서 용액이 옅은 황색으로 변하면 녹말 용액 (10 g/L) 1 mL를 넣고 계속 적정하여 청색이 없어진 때를 종말점으로 한다. 아이오딘 용액 (0.05 mol/L) 20 mL에 염산 (hydrochloric acid, HCl, 36.46, 특급, 7647-01-0) 1 mL를 넣은 용액으로 바탕시험을 하여 적정량을 보정한다.

$$C = (b - a) \times f \times \frac{1}{20} \times 1.603 \quad (\text{식 2})$$

여기서,  $C$  = 황화 이온 표준원액 농도 (mg/mL)

$a$  = 황화 이온 표준원액의 싸이오황산소듐용액 (0.1 mol/L) 적정량 (mL)

$b$  = 바탕시험의 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L) 적정량 (mL)

$f$  = 싸이오황산소듐용액 (0.1 mol/L)의 역가

1.603 = 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L) 1 mL에 해당하는 황화 이온의 질량 (mg)

### 4.2.2 황화 이온 ( $S^{2-}$ ) 표준용액 (10 $\mu$ g/mL)

100 mL 부피플라스크에 4.2.1에서 조제한 황화 이온 표준원액 (1 mg/mL) 1/C ( $C$ : 황

화 이온 표준원액 농도 (mg/mL)) mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액은 사용 시 제조한다. 시판하는 소금성이 명시된 황화 이온 ( $S^{2-}$ ) 표준용액을 희석하여 사용하여도 무방하다.

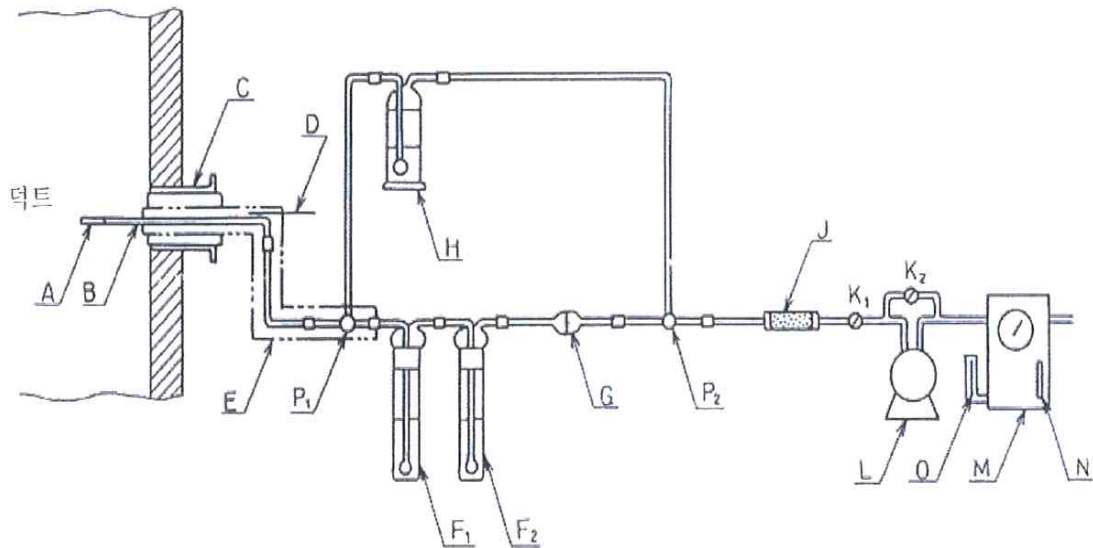
## 5.0 시료채취 및 관리

### 5.1 시료채취위치

배출가스를 대표할 수 있는 측정점을 선정한다. 예를 들면 배출가스의 유속이 현저하게 변화하지 않고 먼지 등이 쌓이지 않으며 수분이 적은 곳으로 선정한다.

### 5.2 시료채취장치

그림 1의 예로 나타낸 것과 동일하거나 유사한 구성으로 다음의 조건을 갖추어야 한다.



A: 여과재	F <sub>1</sub> , F <sub>2</sub> : 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 <sub>1</sub> , K <sub>2</sub> : 유량 조절 콕	P <sub>1</sub> , P <sub>2</sub> : 3 방향 콕

그림 1. 시료채취장치 (예)

**5.2.1** 채취관은 부식성 가스에 영향을 받지 않는 재질이어야 한다. 예를 들면 스테인레스강, 유리, 석영, PTFE (polytetrafluoroethylene) 수지 등을 사용한다.

**5.2.2** 채취관의 적당한 곳에 배출가스 성분과 화학 반응 등을 일으키지 않는 재질의 여과재를 넣어 먼지가 혼입되는 것을 방지한다. 예를 들면 무알칼리 유리섬유, 석영섬유 등을 사용한다.

**5.2.3** 연결관의 길이는 가능한 짧게 하고 수분이 응축될 우려가 있는 경우에는 채취관에서 흡수병 사이를 약 120 °C로 가열한다. 각 연결 부위는 실리콘 고무, PTFE 수지 등을 사용한다.

### 5.3 시료채취방법

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

**5.3.2** 3 방향 콧을 세척병 방향으로 하고 흡입펌프를 작동시켜 채취관에서 3 방향 콧까지의 연결관을 배출가스 시료로 충분히 세척한다.

**5.3.3** 흡입펌프를 정지시키고 3 방향 콧을 흡수병 방향으로 한다. 가스미터의 지시 값을 0.01 L까지 확인한다.

**5.3.4** 흡입펌프를 작동시켜 배출가스 시료를 흡수병에 통과시킨다. 흡입속도를 약 1 L/min으로 하여 약 20 L를 채취한 후 흡입펌프를 정지시키고 3 방향 콧을 닫는다. 가스미터의 지시 값을 0.01 L까지 확인한다. 배출가스 시료를 채취하는 동안 가스미터의 온도 및 게이지압을 확인하고 대기압을 측정한다.

**[주 3]** 배출가스 시료를 채취하는 동안 흡수액의 온도가 높아질 경우에는 흡수병을 냉각조에 넣어 채취한다. 시료채취량은 황화수소 농도에 따라 적절히 증감할 수 있다.

## 6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

### 6.1 방법검출한계 및 정량한계

각 실험실 정량범위 하한 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 측정 값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값이고 정량한계 (MQL, minimum quantitation limit)는 얻어진 측정 값들의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출한다. 측정한 방법검출한계 값은 시험기준에서 제시한 값 이하이어야 한다.

### 6.2 실험실 정밀도 및 정확도

실험실 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당 실험실이 본 시험기준을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 일정량의 표준물질을 첨가 (정량범위 하한 값의 (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 7.0과 동일한 절차로 전처리 및 분석하여 측정 값들의 평균 값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도 또는 인증표준물질의 인증 값에 대한 측정

평균 값의 상대백분율 또는 회수율로서 나타내며, 정밀도는 측정 값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 산출한다.

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

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

여기서, s = 표준편차

$X_i$  = 알고 있는 농도

$\bar{x}$  = 평균 측정 값

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.

### 6.3 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 회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액에 대한 측정 값이 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 방법바탕시료 측정

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



## 6.5 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 시료군당 1 회 실시한다.

## 7.0 분석절차

### 7.1 전처리

#### 7.1.1 분석용 시료용액 조제

200 mL 부피플라스크에 5.3의 작업을 마친 흡수액들을 합쳐 넣고 흡수액으로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 분석용 시료용액으로 하고 4 °C 이하의 냉암소에 보관한다.

### 7.2 측정법

#### 7.2.1 검정곡선 작성

**7.2.1.1** 여러 개의 25 mL 부피플라스크에 황화 이온 표준용액 (10 µg/mL) (0.5 ~ 2) mL를 단계적으로 넣고 바탕시료 및 각각에 흡수액 20 mL를 넣는다. 검정곡선은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 작성하며, 분석기기의 감도 등에 따라 적절히 선택한다.

**7.2.1.2** 여기에 *p*-아미노다이메틸아닐린 용액 2 mL를 넣은 후 마개를 하여 흔들어 섞지 않고 조용히 뒤집어 섞는다.

**7.2.1.3** 여기에 염화철(III) 용액 1 mL를 넣은 후 마개를 하여 흔들어 섞지 않고 조용히 뒤집어 섞고 정제수로 표선까지 맞춘다.

**7.2.1.4** 상온에서 약 30 분간 방치한 후 이 용액의 일부를 10 mm 흡수셀에 넣고 670

nm 부근의 파장에서 흡광도를 측정한다. 대조액은 검정곡선 작성용 바탕 시료용액을 사용한다.

## 7.2.2 분석용 시료용액 정량

7.2.2.1 25 mL 부피플라스크에 분석용 시료용액 20 mL를 넣는다.

7.2.2.2 여기에 *p*-아미노다이메틸아닐린 용액 2 mL를 넣은 후 마개를 하여 흔들어 섞지 않고 조용히 뒤집어 섞는다.

7.2.2.3 여기에 염화철(III) 용액 1 mL를 넣은 후 마개를 하여 흔들어 섞지 않고 조용히 뒤집어 섞고 정제수로 표선까지 맞춘다.

7.2.2.4 상온에서 약 30 분간 방치한 후 이 용액의 일부를 10 mm 흡수셀에 넣고 670 nm 부근의 파장에서 흡광도를 측정한다.

7.2.2.5 검정곡선 상한 값을 넘어서는 경우에는 분석용 시료용액을 흡수액으로 희석하여 분석할 수 있다.

7.2.2.6 현장바탕시료 100 mL를 200 mL 부피플라스크에 넣고 흡수액으로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 현장바탕 시료용액으로 하고 분석용 시료용액 전처리 및 정량방법과 동일하게 시험한다.

## 8.0 결과보고

### 8.1 표준상태 건조가스 시료채취량

표준상태 (0 °C, 760 mmHg)의 건조가스 시료채취량은 다음 식으로 계산한다.

$$V_{S(\text{습식})} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} \quad (\text{식 } 5)$$

$$V_{S(\text{건식})} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m}{760} \quad (\text{식 } 6)$$

여기서,  $V$  = 가스미터 (습식 또는 건식)로 흡입한 시료채취량 (L)

$V_s$  = 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

$t$  = 가스미터의 온도 (°C)

$P_a$  = 대기압 (mmHg)

$P_m$  = 가스미터의 게이지압 (mmHg)

$P_v$  =  $t$  °C의 포화 수증기압 (mmHg)

## 8.2 농도계산

배출가스 중 황화수소 농도는 다음 식으로 계산한다.

$$C = \frac{(a - b) \times 10}{V_s} \times \frac{22.4}{32.06} \quad (\text{식 7})$$

여기서,  $C$  = 황화수소 농도 (ppm 또는  $\mu\text{mol/mol}$ )

$a$  = 분석용 시료용액의 황화 이온 질량 ( $\mu\text{g}$ )

$b$  = 현장바탕 시료용액의 황화 이온 질량 ( $\mu\text{g}$ )

$V_s$  = 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

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

## 8.3 결과표시

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

## 9.0 참고자료

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

9.2 JIS K 0108, Methods for determination of hydrogen sulfide in flue gas, Japanese industrial standards committee, (2010)

## 10.0 부록

### 10.1 시험기준 요약표

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 황화수소 - 자외선/가시선분광법 (Hydrogen Sulfide in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry - Methylene Blue Method)	
분자식 및 특징: $\text{H}_2\text{S}$ , 수소의 황화물로 악취를 가진 무색의 유독한 기체	
정량범위: 1.7 ppm 이상	
간섭물질: 해당 없음	
시료채취	
방법: 임핀저법 (흡수병 용량: (100 ~ 250) mL)	
흡수액: 아연아민착염 용액 (50 mL × 2 개)	
흡입속도: 약 1 L/min	
표준채취량: 약 20 L	
이동: 해당 없음	
보관: 4 °C 이하 냉암소 보관	
분석용 시료용액: 200 mL (흡수액으로 표선 맞춤)	
현장바탕 시료용액: 200 mL (현장바탕시료 100 mL를 넣고 흡수액으로 표선 맞춤)	
측정	
방법: 자외선/가시선분광법	
물질: Sulfide ( $\text{S}^{2-}$ )	
표준물질: 황화 이온 ( $\text{S}^{2-}$ ) 표준원액	
검정곡선: 바탕시료를 제외하고 5 $\mu\text{g}$ 부터 3 개 이상의 농도	
파장: 670 nm	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
방법검출한계: 0.5 ppm	
정밀도: 상대표준편차 10 % 이내	
정확도: (75 ~ 125) %	
검정곡선: 결정계수 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차 20 % 이내	
방법바탕시료: 방법검출한계 이하	