

배출가스 중 플루오린화합물 -

자외선/가시선분광법 -

2024

란타넘-알리자린콤플렉손법  
(Fluorine Compounds in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry -  
Lanthanum-Alizarin complexone Method)

## 1.0 개요

### 1.1 목적

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

1.1.2 배출가스 중 무기 플루오린화합물을 수산화소듐 용액으로 흡수하고 완충 용액을 첨가하여 pH를 조절한 후 란타넘-알리자린콤플렉손 용액을 첨가하고 플루오린화 이온과 반응하여 생성하는 복합 착화합물의 흡광도를 측정하여 플루오린화합물을 정량한다.

### 1.2 적용범위

1.2.1 시료채취량이 80 L이고 분석용 시료용액의 양이 250 mL인 경우, 정량범위는 0.05 ppm 이상이며 방법검출한계는 0.02 ppm이다.

1.2.2 배출가스 중 알루미늄(III), 철(II), 구리(II), 아연(II) 등의 중금속 이온이나 인산 이온 등이 공존하면 영향을 받으므로 그 영향을 무시하거나 제거 할 수 있는 경우에 적용한다.

### 1.3 “내용 없음”

## 2.0 용어정의 “내용 없음”

## 3.0 분석기기 및 기구

### 3.1 분광광도계

ES 01202 자외선/가시선분광법 3.0 장치를 따른다.

### 3.2 플루오린화 이온 자동 증류 장치

그림 2 또는 그림 3의 예로 나타낸 것과 동일하거나 유사한 구성으로 제작된 자동 증류 장치를 사용할 수 있다. 다만, 자동 증류 장치 사용 시에는 증류 조건에 부합되어야 하며, 내부정도관리 지표인 정량범위, 방법검출한계, 정확도, 정밀도 등에 대한 분석 결과 및 검증자료를 구비하여야 한다.

## 4.0 시약 및 표준용액

### 4.1 시약

#### 4.1.1 흡수액

1 L 부피플라스크에 수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 40.00, 특급, 1310-73-2) 4 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다.

#### 4.1.2 란타넘 용액

산화란타넘 (lanthanum(III) oxide,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 325.81, 특급, 1312-81-8) 0.163 g에 염산 (1 + 5) 10 mL를 넣고 가열하여 녹인다.

#### 4.1.3 란타넘-알리자린콤플렉스 용액

알리자린콤플렉스 (1,2-Dihydroxyanthraquinonyl-3-methylamine - N,N-diacetic acid dihydrate,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 421.36, 특급, 455303-00-1) 0.192 g을 암모니아수 (1 +

10) 4 mL 및 아세트산암모늄 용액 (200 g/L) 4 mL에 녹인다. 별도로 아세트산소듐 3 수화물 (sodium acetate trihydrate,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 136.08, 특급, 6131-90-4) 41 g 을 정제수 100 mL에 녹인 용액에 아세트산 (acetic acid,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , 60.05, 99.5 % 이상, 64-19-7) 24 mL를 넣는다. 이 용액들을 혼합한 다음 아세톤 (acetone,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , 58.08, 99.5 % 이상, 67-64-1) 400 mL를 천천히 섞으면서 넣고, 란타넘 용액 10 mL를 넣는다. 실온으로 냉각한 후 아세트산 또는 암모니아수로 pH 4.7로 조절한다. 이 용액을 1 L 부피플라스크에 옮겨 담고 정제수로 표선까지 맞춘다. 50 mL 부피플라스크에 시판하는 알푸손 (alfusone) 2.5 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘 용액을 사용하여도 무방하다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

#### 4.1.4 염산 (1 + 5)

정제수 100 mL에 염산 (hydrochloric acid,  $\text{HCl}$ , 36.46, (35 ~ 38) %, 7647-01-0) 20 mL를 혼합한다.

#### 4.1.5 암모니아수 (1 + 10)

정제수 100 mL에 암모니아수 (ammonia solution,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 35.05, (25 ~ 30) %, 1336-21-6) 10 mL를 혼합한다.

#### 4.1.6 아세트산암모늄 용액 (200 g/L)

아세트산암모늄 (ammonium acetate,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , 77.08, 특급, 631-61-8) 20 g을 정제수 100 mL에 녹인다.

#### 4.1.7 페놀프탈레인 용액 (5 g/L)

100 mL 부피플라스크에 페놀프탈레인 (phenolphthalein,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , 318.32, 특급, 77-09-8) 0.5 g 및 에탄올 (ethanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 46.07, 95 % 이상, 64-17-5) 50 mL를 넣고 녹인 후 정제수로 표선까지 맞춘다.

### 4.2 표준용액

#### 4.2.1 플루오린화 이온 (F<sup>-</sup>) 표준원액 (0.1 mg/mL)

플루오린화소듐 (sodium fluoride, NaF, 41.99, 99 % 이상, 7681-49-4)을 백금 접시에 담고, 약 500 °C에서 약 1 시간 건조한 다음 데시케이터에서 식힌 후 1 L 부피플라스크에 0.221 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다. 이 용액은 폴리에틸렌병에 보관한다.

#### 4.2.2 플루오린화 이온 (F<sup>-</sup>) 표준용액 (2 µg/mL)

500 mL 부피플라스크에 4.2.1에서 조제한 플루오린화 이온 표준용액 (0.1 mg/mL) 10 mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 시판하는 소금성이 명시된 플루오린화 이온 (F<sup>-</sup>) 표준용액을 희석하여 사용하여도 무방하다.

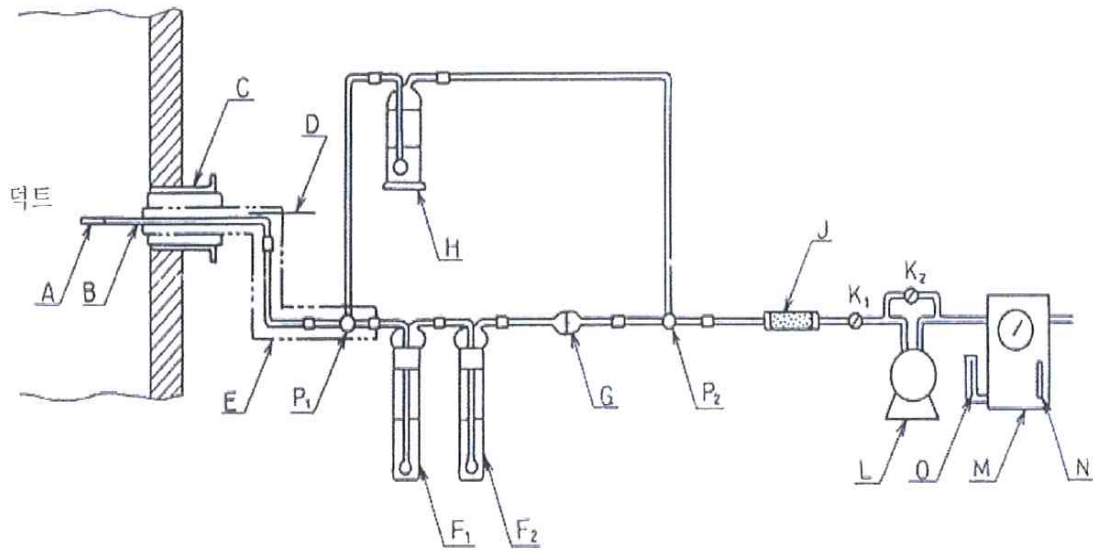
### 5.0 시료채취 및 관리

#### 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, 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 PTFE섬유 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 80 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 1] 배출가스 시료를 채취하는 동안 흡수액의 온도가 높아질 경우에는 흡수병을 냉각조에 넣어 채취한다. 시료채취량은 플루오린화합물 농도에 따라 적절히 증감할 수 있다.

[주 2] 플루오린화합물이 흡수액에 완전히 흡수되는 것이 확실한 경우에는 흡입속도를 2 L/min까지 증가시킬 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 ~ 10 배) 농도)한 시료, 또는 유사한 매질의 인증표준물질 (CRM, certified reference material)를 이용하여 4 개 이상의 동일한 농도를 가진 시료를 준비

하여 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.

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{\bar{x}}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

$$\text{정밀도 (\%)} = \frac{s}{x} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

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 검정곡선 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 측정값이 검정곡선 작성시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이때 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 측정

한다.

## 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 시료군 당 1 회 실시한다.

## 7.0 분석절차

### 7.1 전처리

#### 7.1.1 분석용 시료용액 조제

**7.1.1.1** 300 mL 비커에 5.3의 작업을 마친 흡수액들을 합쳐 넣는다. 여기에 페놀프탈레인 용액 (5 g/L) (2 ~ 3) 방울을 넣고 미홍색을 띌 때까지 수산화소듐 용액 (0.1 mol/L)을 첨가하여 약알칼리성으로 한다.

**7.1.1.2** 비커를 가열하여 시료용액을 약 30 mL로 농축하고 그림 2의 킬달플라스크 또는 그림 3의 증류플라스크로 옮긴다.

**7.1.1.3** 킬달플라스크 또는 증류플라스크에 이산화규소 (silicon dioxide,  $\text{SiO}_2$ , 60.08, 특급, 7631-86-9) 약 1 g, 인산 (phosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 98.00, 85 % 이상, 7664-38-2) 1 mL 및 과염소산 (perchloric acid,  $\text{HClO}_4$ , 100.46, (70 ~ 72) %, 7601-90-3) 40 mL를 넣은 후, 지름 (2 ~ 3) mm의 비등석을 약 10 개 넣는다.

**7.1.1.4** 냉각기를 통해 응축되는 용액을 받는 용기인 250 mL 부피플라스크에 정제수 20 mL를 넣고 역류 방지의 끝은 수면 아래로 유지한다.

**[주 3]** 시료용액 중 플루오린화 이온 이외의 할로젠화합물이 다량 함유된 경우에는 정제수 20 mL에 수산화소듐 용액 (40 g/L) (4 ~ 5) 방울과 페놀프탈레인 용액 (5 g/L) (2 ~ 3) 방울을 첨가한다. 이 용액은 증류가 끝날 때까지 미홍색을 유지하여야 하며, 필요 시 수산화소듐 용액 (40 g/L)을 추가로 첨가한다. 증류가 끝나면 증류액에 황산



(1 + 35)을 무색이 될 때까지 첨가하고 7.1.1.6의 조작을 한다.

그림 2의 킬달플라스크를 사용할 경우에는 수증기 발생 플라스크 및 킬달플라스크를 직접 가열한다. 그림 3의 증류플라스크를 사용하는 경우에는 증류플라스크 바깥통을 가열한다.

그림 2의 킬달플라스크나 그림 3의 증류플라스크를 사용할 경우에는 킬달플라스크 또는 증류플라스크 내의 온도가 약 140 °C가 되면 수증기를 통과시킨다.

**7.1.1.5** 증류온도를  $(145 \pm 5)$  °C, 유출속도를 3 mL/min ~ 5 mL/min으로 조절하고, 증류된 용액이 약 220 mL가 될 때까지 증류를 계속한다.

**7.1.1.6** 냉각기와 역류 방지를 떼어내고, 냉각기의 내부 및 역류 방지의 내부를 소량의 정제수로 씻어 250 mL 부피플라스크에 옮긴 후 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 분석용 시료용액으로 하고 4 °C 이하의 냉암소에 보관한다.

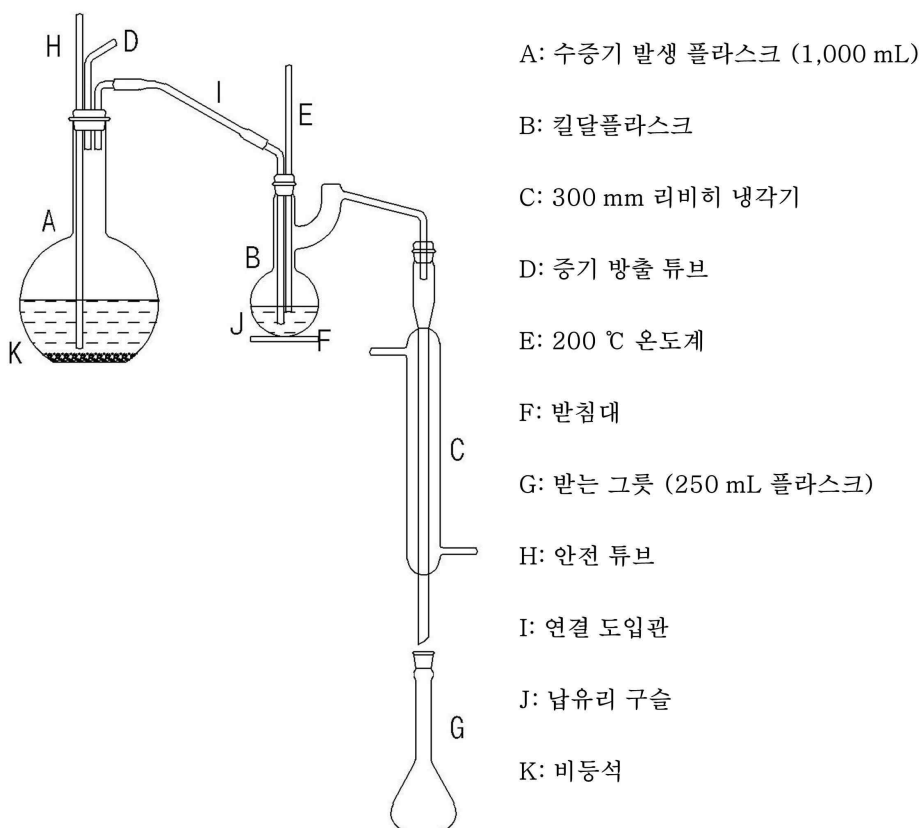


그림 2. 플루오린화 이온 증류 장치 (예 1)

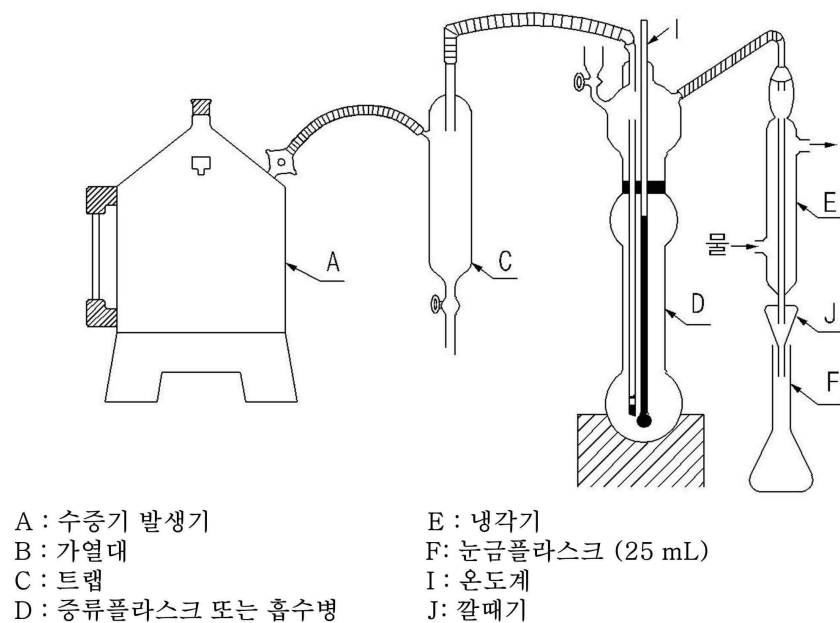


그림 3. 플루오린화 이온 증류 장치 (예 2)

## 7.2 측정법

### 7.2.1 검정곡선 작성

**7.2.1.1** 여러 개의 50 mL 부피플라스크에 바탕시료 및 플루오린화 이온 표준용액 (2  $\mu\text{g/mL}$ ) (2 ~ 25) mL를 단계적으로 넣는다. 검정곡선은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 작성하며, 분석기기의 감도 등에 따라 적절히 선택한다.

**7.2.1.2** 여기에 란타넘-알리자린콤플렉손 용액 20 mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 알푸손 용액을 사용하는 경우에는 알푸손 용액 5 mL 및 아세톤 10 mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다.

**7.2.1.3** 실온에서 약 1 시간 방치한 후 이 용액의 일부를 10 mm 흡수셀에 넣고 620 nm 부근의 파장에서 흡광도를 측정한다. 대조액은 검정곡선 작성용 바탕 시료용액을 사용한다.

### 7.2.2 분석용 시료용액 정량

7.2.2.1 50 mL 부피플라스크에 분석용 시료용액 25 mL를 넣는다.

7.2.2.2 여기에 판타넘-알리자린콤플렉손 용액 20 mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 알푸손 용액을 사용하는 경우에는 알푸손 용액 5 mL 및 아세톤 10 mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다.

7.2.2.3 실온에서 약 1 시간 방치한 후 이 용액의 일부를 10 mm 흡수셀에 넣고 620 nm 부근의 파장에서 흡광도를 측정한다.

7.2.2.4 검정곡선 상한 값을 넘어서는 경우에는 분석용 시료용액을 정제수로 희석하여 분석할 수 있다.

7.2.2.5 현장바탕시료 100 mL를 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.

$$V_{S(\text{습식})} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} \quad (\text{식 3})$$

$$V_{S(\text{건식})} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m}{760} \quad (\text{식 4})$$

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 플루오린화합물 농도는 다음 식으로 계산한다.

$$C = \frac{(a - b) \times 10}{V_s} \times \frac{22.4}{18.998} \quad (\text{식 5})$$

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

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

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

$V_s$  = 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

10 = 분석용 시료용액의 전체 부피 (250 mL)/분석용 시료용액 중 정량에 사용한 부피 (25 mL)

## 8.3 결과표시

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

## 9.0 참고자료

9.1 한국산업표준 (KS), KS M ISO 2828, "알루미늄 제조용 산화 알루미늄 - 불소 함량 측정 - 알리자린 콤플렉슨 및 염화란탄 분광 광도법", 산업표준심의회, (2003)

9.2 EPA Method 340.1, "Fluoride, Total (Colorimetric, SPADNS with Bellack Distillation)", United States Environmental Protection Agency, (1978)

9.3 JIS K 0105, "Methods for determination of fluorine compounds in flue gas", Japanese Industrial Standard Committee, (2012)

## 10.0 부록

### 10.1 시험기준 요약표

표 1. 시험기준 요약표

<p style="text-align: center;">배출가스 중 플루오린화합물 - 자외선/가시선분광법 -  라탄넘-알리자린복합물  (Fluorine Compounds in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry -  Lanthanum-Alizarin complexone Method)</p>	
분자식 및 특징: 해당 없음, 플루오린화 이온과 결합된 화합물	
정량범위:	0.05 ppm 이상
간섭물질:	알루미늄(III), 철(II), 구리(II), 아연(II) 등의 중금속 이온이나 인산 이온 등
<b>시료채취</b>	
방법:	임핀저법 (흡수병 용량: (100 ~ 250) mL)
흡수액:	수산화소듐 용액 (4 g/L) (50 mL × 2 개)
흡입속도:	약 1 L/min
표준채취량:	약 80 L
이동:	해당 없음
보관:	4 °C 이하 냉암소 보관
분석용 시료용액:	250 mL (증류 후 정제수로 표선 맞춤)
현장바탕 시료용액:	250 mL (현장바탕시료 100 mL를 증류 후 정제수로 표선 맞춤)
<b>측정</b>	
방법:	자외선/가시선분광법
물질:	fluoride (F <sup>-</sup> )
표준물질:	플루오린화 이온 (F <sup>-</sup> ) 표준원액
검정곡선:	바탕시료를 제외하고 4 µg부터 3 개 이상의 농도
파장:	620 nm
<b>정도관리</b>	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	0.02 ppm
정밀도:	상대표준편차 10 % 이내
정확도:	(75 ~ 125) %
검정곡선:	결정계수 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하