

배출가스 중 플루오린화합물 -

2023

이온크로마토그래피

(Fluorine Compounds in Flue Gas - Ion Chromatography)

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 중화시킨 후 탄산 이온을 제거하여 충분한 분리능을 가질 수 있는 음이온 교환 분리관으로 분리하고 전도도검출기 (conductivity detector) 또는 동등 이상의 성능을 갖는 검출기¹⁾를 구비한 이온크로마토그래프로 플루오린화 이온을 측정하여 플루오린화합물을 정량한다.

1.2 적용범위

1.2.1 시료채취량이 40 L이고 분석용 시료용액의 양이 100 mL인 경우, 정량범위는 0.30 ppm 이상이며 방법검출한계는 0.10 ppm이다.

1.2.2 배출가스 중 알루미늄(III), 철(II) 등의 중금속 이온이 공존하면 영향을 받으므로 그 영향을 무시하거나 제거 할 수 있는 경우에 적용한다.

1.3 간섭물질

배출가스 중 알루미늄(III), 철(II) 등의 중금속 이온이 공존하여 분석결과에 영향을 미치는 경우에는 ES 01311.1 배출가스 중 플루오린화합물 - 자외선/가시선분광법 - 란

[1] 전기화학검출기 (electrochemical detector) 등을 사용할 수 있다.

타넴-알리자린콤플렉손법 7.1.1 분석용 시료용액 조제에 따라 분석용 시료용액을 조제한다.

[주 1] 증류 시, 시료용액 중 플루오린화 이온 이외의 할로젠화합물이 다량 함유된 경우에는 정제수 20 mL에 수산화소듐 용액 (40 g/L) (4 ~ 5) 방울을 첨가한다. 이 용액은 pH 측정지로 확인하여 증류가 끝날 때까지 약알칼리성을 유지하여야 하며, 필요시 수산화소듐 용액 (40 g/L)을 추가로 첨가한다. 증류가 끝나면 정제수로 표선까지 맞춘다.

2.0 "내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

ES 01205 이온크로마토그래피 3.0 장치를 따른다.

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 분석기기용 시약

시약의 종류 및 조제방법은 분석기기 및 분리관 등의 설명서에서 요구하는 기준에 따른다.

4.1.3 수소 이온형 (H^+ 형) 강산성 양이온 교환 수지

시판하는 수소 이온형 (H^+ 형) 강산성 양이온 교환 수지를 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 플루오린화 이온 (F^-) 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^-) 표준용액 (10 µg/mL)

100 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^-) 표준용액을 희석하여 사용하여도 무방하다.

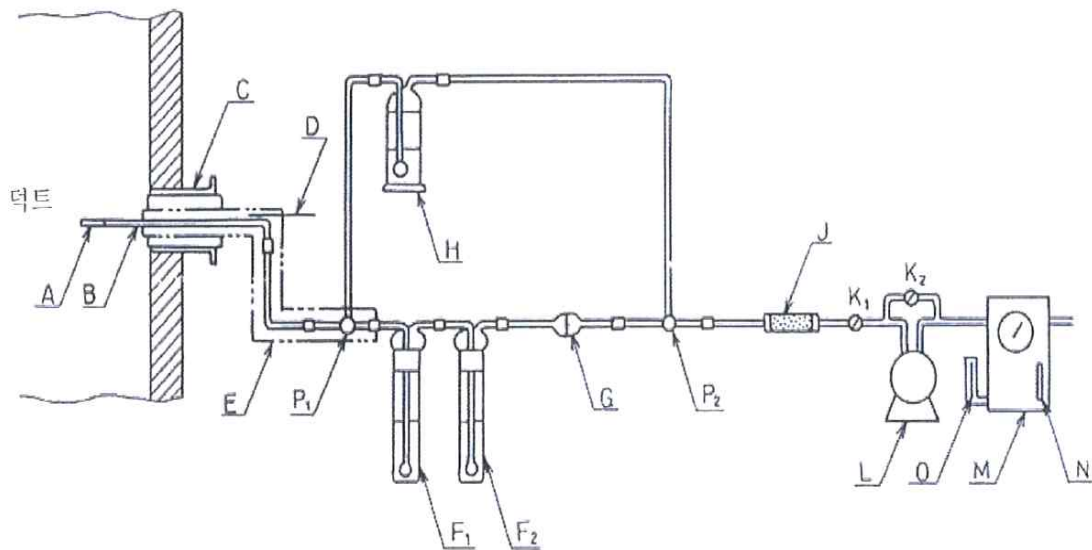
5.0 시료채취 및 관리

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 ₁ , F ₂ : 흡수병 (용량: (50 ~ 100) mL)	L: 흡입펌프
B: 채취관	G: 유리필터	M: 가스미터
C: 측정공	H: 세척병 (용량: (50 ~ 100) mL)	N: 온도계
D: 온도계	J: 건조관	O: 압력계
E: 히터	K ₁ , K ₂ : 유량 조절 콕	P ₁ , P ₂ : 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 (50 ~ 100) mL 흡수병에 흡수액 25 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 40 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 2] 배출가스 시료를 채취하는 동안 흡수액의 온도가 높아질 경우에는 흡수병을 냉각조에 넣어 채취한다. 시료채취량은 플루오린화합물 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.

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

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

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 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

100 mL 부피플라스크에 5.3의 작업을 마친 흡수액들을 합쳐 넣고 정제수로 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 100 mL 부피플라스크에 플루오린화 이온 표준용액 (10 µg/mL)을 1 mL부터 단계적으로 넣고 바탕시료 및 각각에 정제수로 표선까지 맞춘다. 검정곡선은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 작성하며, 분석기기의 감도 등에 따라 적절히 선택한다.

7.2.1.2 분석기기 설명서에서 요구하는 절차에 따라 검정곡선을 작성한다.

7.2.2 분석용 시료용액 정량

7.2.2.1 (30 ~ 50) mL 흡수병에 분석용 시료용액 V mL (일반적으로 10 mL) 및 수소이온형 (H⁺ 형) 강산성 양이온 교환 수지 약 1 g을 넣고 흔들어 섞은 후 고순도 질소 (99.999 % 이상) 또는 고순도 공기 (99.999 % 이상)를 연결한다.

[주 3] 시판하는 수소 이온형 (H⁺ 형) 강산성 양이온 교환 카트리지에 분석용 시료용

액을 여과하여도 무방하며, 이 경우에는 카트리지 초기 여과액 일정량은 버리고 이후 여과액을 사용하여 분석한다.

7.2.2.2 고순도 질소 또는 고순도 공기의 밸브를 열고 유출속도를 약 0.25 L/min으로 하여 10 분 이상 흘려준다.

[주 4] 분석기기의 정화 (purging) 기능을 사용하여도 무방하다.

7.2.2.3 이 용액을 분석기기 설명서에서 요구하는 절차에 따라 정량한다.

[주 5] 고형물이 존재할 경우에는 막 여과지 (0.45 μm 이하)로 여과한다.

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

7.2.2.5 현장바탕시료 50 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 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.

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

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

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.

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

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

a = 분석용 시료용액의 플루오린화 이온 농도 ($\mu\text{g/mL}$)

b = 현장바탕 시료용액의 플루오린화 이온 농도 ($\mu\text{g/mL}$)

V_s = 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

V = 분석용 시료용액의 전체 부피 (mL)

8.3 결과표시

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

9.0 참고자료

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

9.2 JIS K 0102, "Testing method for industrial wastewater", Japanese Industrial Standard Committee, (2016)

10.0 부록

10.1 시험기준 요약표

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 플루오린화합물 - 이온크로마토그래피 (Fluorine Compounds in Flue Gas - Ion Chromatography)	
분자식 및 특징: 해당 없음, 플루오린화 이온과 결합된 화합물	
정량범위: 0.30 ppm 이상	
간섭물질: 알루미늄(III) 등의 중금속 이온	
시료채취	
방법: 임핀저법 (흡수병 용량: (50 ~ 100) mL)	
흡수액: 수산화소듐 용액 (4 g/L) (25 mL × 2 개)	
흡입속도: 약 1 L/min	
시료채취량: 약 40 L	
이동: 해당 없음	
보관: 4 °C 이하 냉암소 보관	
분석용 시료용액: 100 mL (정제수로 표선 맞춤)	
현장바탕 시료용액: 100 mL (현장바탕시료 100 mL를 정제수로 표선 맞춤)	
측정	
방법: 이온크로마토그래프법	
물질: Fluoride (F ⁻)	
표준물질: 플루오린화 이온 (F ⁻) 표준원액	
검정곡선: 바탕시료를 제외하고 0.1 µg/mL부터 3 개 이상의 농도	
분리관: 음이온 교환 분리관	
검출기: 전도도검출기 또는 동등 이상의 성능을 갖는 검출기	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
방법검출한계: 0.10 ppm	
정밀도: 상대표준편차 10 % 이내	
정확도: (75 ~ 125) %	
검정곡선: 결정계수 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차 20 % 이내	
방법바탕시료: 방법검출한계 이하	