

배출가스 중 금속화합물 -

2023

원자흡수분광광도법
(Metals Compounds in Flue Gas -
Atomic Absorption Spectrophotometry)

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험기준은 연소, 화학 반응 등에 의하여 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중 입자상 금속 및 그 화합물을 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

1.1.2 배출가스 중 입자상 금속 (카드뮴, 납, 크로뮴, 구리, 니켈, 아연, 베릴륨 등) 및 그 화합물을 여과지로 채취하여 산 (acid) 분해하고 아세틸렌-공기 불꽃에 직접 주입하여 원자화 시킨 후 측정과장에서 흡광세기를 측정하여 입자상 금속 및 그 화합물을 정량한다.

1.2 적용범위

시료채취량이 1 Sm³이고 분석용 시료용액의 양이 250 mL인 경우, 금속 개별 정량범위 및 방법검출한계는 표 1과 같다. 표 1에 포함되지 않는 금속화합물의 경우에는 6.0 정도보증/정도관리를 실시하여 정량한계, 방법검출한계 등의 분석결과 및 검증자료 등을 구비한 후 동일한 방법으로 적용할 수 있다.

표 1. 원자흡수분광광도법의 측정파장, 정량범위, 방법검출한계

금속	측정파장 (nm)	정량범위 (mg/Sm ³)	방법검출한계 (mg/Sm ³)
Cd	228.8	0.010 이상	0.003
Pb	217.0/283.3	0.050 이상	0.016
Cr	357.9	0.100 이상	0.031
Cu	324.7	0.100 이상	0.031
Ni	232.0	0.010 이상	0.003
Zn	213.9	0.100 이상	0.031
Be	234.9	0.040 이상	0.013

1.3 간섭물질

1.3.1 광학적 간섭은 분석하고자 하는 금속과 근접한 파장에서 발광하는 물질이 존재하거나, 측정파장의 스펙트럼이 넓어질 때, 이온과 원자의 재결합으로 연속 발광할 때 또는 분자띠 발광 시에 발생할 수 있다. 광학적 간섭은 측정에 사용하는 스펙트럼이 다른 인접선과 완전히 분리되지 않아 파장선택부의 분해능이 충분하지 않기 때문에 검정곡선의 직선영역이 좁고 구부러져 측정감도 및 정밀도가 저하된다. 이 경우에는 다른 파장을 사용하여 다시 측정하거나 상대검정곡선법을 사용하여 간섭효과를 줄일 수 있다.

1.3.2 물리적 간섭은 표준용액과 분석용 시료용액 또는 분석용 시료용액 간의 물리적 성질 (점도, 밀도, 표면장력 등)의 차이 또는 표준물질과 분석용 시료용액의 매질 (matrix) 차이에 의해 발생할 수 있다. 이 경우에는 표준용액과 분석용 시료용액 간의 매질을 일치시키거나 상대검정곡선법을 사용하여 간섭효과를 줄일 수 있다.

1.3.3 화학적 간섭은 원자화 불꽃 중에서 이온화하거나, 공존물질과 작용하여 해리하기 어려운 화합물이 생성되는 경우에 발생할 수 있다. 이온화로 인한 간섭은 분석대상 원소보다 이온화 전압이 더 낮은 원소를 첨가하여 측정 원소의 이온화를 방지할 수 있다.

1.3.4 크로뮴 분석 시 아세틸렌-공기 불꽃에서는 철, 니켈 등에 의한 방해 را 받는다. 이 경우에는 아세틸렌-산화이질소 (acetylene-nitrous oxide) 불꽃을 사용하여 간섭효과를 줄일 수 있다.

2.0 “내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 원자흡수분광광도계

ES 01203 원자흡수분광광도법 4.0 장치를 따른다.

3.2 가열 장치

온도 조절이 가능한 가열판 (hot plate) 또는 가열 맨틀 (heating mantle)을 사용한다.

3.3 환류 냉각 분해 장치

그림 1 및 그림 2의 예로 나타낸 것과 동일하거나 유사한 구성으로 다음의 조건을 갖추어야 한다.

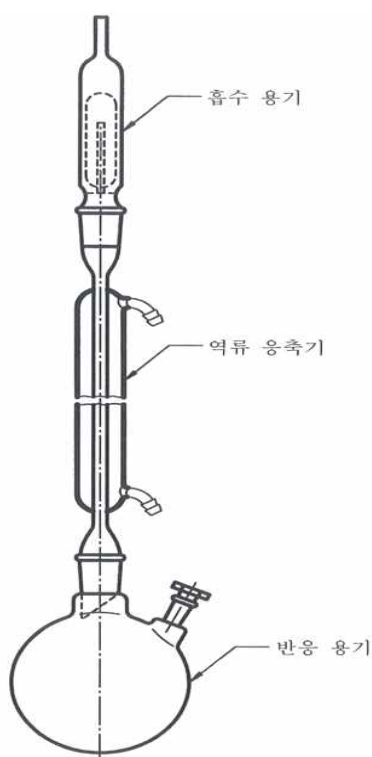


그림 1. 환류 냉각 분해 장치 (예)

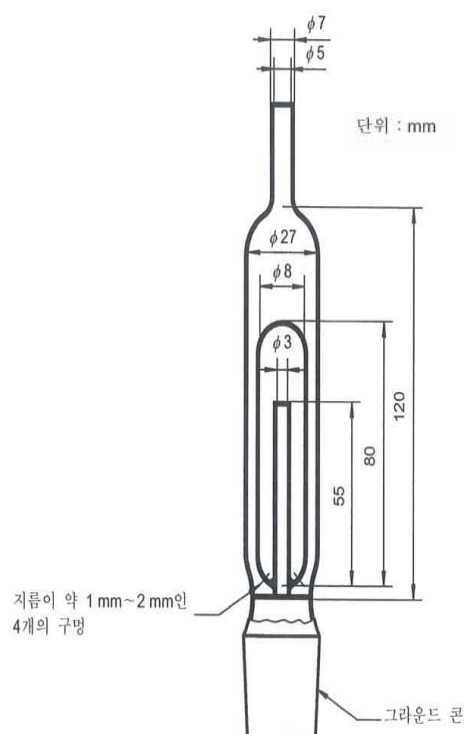


그림 2. 흡수 용기 (예)

3.3.1 환류 냉각관 (역류 응축기)은 유리 재질로 만들어진 원추형의 접합부를 가진 일자형으로 냉각수와 접촉하는 부위의 길이가 최소 200 mm 이상인 수냉식 냉각관을 사용한다.

3.3.2 가열 장치는 온도를 조절하여 반응 용기 내부의 내용물을 환류 온도까지 가열 가능한 것을 사용한다.

3.4 마이크로파 분해 장치

마이크로파 용기 내부의 온도 및 압력 등을 실시간으로 확인할 수 있으며, 고압에서 200 °C 이상까지 온도를 상승시킬 수 있고, 1 200 W 이상 세기의 마이크로파 조사가 가능한 것을 사용한다.

3.5 전기회화로

500 °C 이상의 온도에서 일정시간 이상 항온을 유지할 수 있는 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 질산 (1 + 1)

정제수 100 mL에 질산 (nitric acid, HNO_3 , 63.01, 70 %, 일급, 7697-37-2) 100 mL를 혼합한다.

4.1.2 염산 (1 + 1)

정제수 100 mL에 염산 (hydrochloric acid, HCl , 36.46, (35 ~ 38) %, 일급, 7647-01-0) 100 mL를 혼합한다.

4.1.3 질산 (0.5 mol/L)

1 L 부피플라스크에 정제수 약 500 mL를 넣고 질산 (nitric acid, HNO_3 , 63.01, 70 %, 일급, 7697-37-2) 32 mL를 넣은 후 정제수로 표선까지 맞춘다.

4.2 표준용액

4.2.1 금속 (카드뮴, 납, 크로뮴, 구리, 니켈, 아연, 베릴륨, 비소 등) 표준원액 (1 mg/mL)

시판하는 소급성이 명시된 금속 개별 표준용액 또는 혼합 표준용액을 사용한다.

4.2.2 금속 (카드뮴, 납, 크로뮴, 구리, 니켈, 아연, 베릴륨, 비소 등) 표준용액 (10 µg/mL)

100 mL 부피플라스크에 4.2.1의 표준원액 (1 mg/mL) 1 mL를 넣고 질산 (0.5 mol/L) 으로 표선까지 맞춘다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 01301 배출가스 중 먼지를 따르되, 1 Sm³를 채취한다.

[주 1] 시료채취량은 금속화합물 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 7개 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.

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

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

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 회씩의 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

7.1.1.1 산 분해법

7.1.1.1.1 배출가스 시료를 채취한 여과지를 세라믹 또는 유리 재질의 가위로 잘게 잘라서 250 mL 비커에 넣는다. 여기에 염산 (1 + 1) 45 mL를 넣고 흔들어 섞은 다음 질산 (1 + 1) 15 mL를 넣고 흔들어 섞은 후 시계접시 (watch glass)를 덮고 약 30 분간 방치한다.

[주 2] 산 (acid)의 농도 및 종류는 유기물 함량 등 시료의 상태에 따라 적절히 변경할 수 있다.

7.1.1.1.2 가열 장치에 비커를 올리고 (1 ~ 2) 시간 충분히 가열 분해시킨 다음 냉각한 후 다른 비커에 여과지 (5 중 A 또는 동등 여과지)로 여과하고 비커, 시계접시 및 여과지에 남은 불용성 잔류물을 질산 (0.5 mol/L)으로 여러 번 씻어 여과하여 합친다.

[주 3] 필요 시 분해 조작에 산을 추가로 첨가할 수 있다.

7.1.1.1.3 가열 장치에 비커를 올리고 가열하여 증발 건조시킨다. 잔류물을 정제수 10 mL 및 질산 (1 + 1) 10 mL를 넣고 가열하여 녹인 다음 냉각한 후 250 mL 부피플라스크에 옮겨 담고 비커를 질산 (0.5 mol/L)으로 여러 번 씻어 합치고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 분석용 시료용액으로 하고 4 ℃이하의 냉암소에 보관한다.

[주 4] 분석 시 산 농도에 의한 영향이 무시되는 경우에는 7.1.1.1.3의 조작을 생략한 후 250 mL 부피플라스크에 옮겨 담고 정제수로 표선까지 맞춘다.

7.1.1.2 환류 냉각 산 분해법

7.1.1.2.1 배출가스 시료를 채취한 여과지를 세라믹 또는 유리 재질의 가위로 잘게 잘라서 250 mL 반응 용기에 넣는다. 여기에 염산 (1 + 1) 45 mL를 넣고 흔들어 섞은 후 질산 (1 + 1) 15 mL를 넣고 흔들어 섞는다.

[주 5] 산 (acid)의 농도 및 종류는 유기물 함량 등 시료의 상태에 따라 적절히 변경할 수 있다.

7.1.1.2.2 흡수 용기에 질산 (0.5 mol/L) 15 mL를 넣고 흡수 용기 및 환류 냉각관을 반응 용기에 연결시킨 후 약 30 분간 방치한다. 가열 장치의 온도를 조절하여 반응 용기 내부의 내용물을 천천히 환류 온도에 도달하도록 하고 환류 냉각되는 부분이 환류 냉각관 높이의 1/3 이하가 되도록 유지하여 (1 ~ 2) 시간 충분히 환류 냉각 시킨 후 냉각한다.

7.1.1.2.3 흡수 용기 내부의 내용물을 환류 냉각관을 통과시켜 반응 용기에 넣은 후 흡수 용기 및 환류 냉각관 내부를 질산 (0.5 mol/L) 약 10 mL로 씻어 반응 용기에 넣는다. 250 mL 부피플라스크에 여과지 (5 중 A 또는 동등 여과지)로 여과하고 반응 용기 및 여과지에 남은 불용성 잔류물을 질산 (0.5 mol/L)으로 여러 번 씻어 여과하여 합치고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 분석용 시료용액으로 하고 4 ℃이하의 냉암소에 보관한다.

7.1.1.3 마이크로파 산 분해법

7.1.1.3.1 배출가스 시료를 채취한 여과지를 세라믹 또는 유리 재질의 가위로 잘게 잘라서 마이크로파 용기에 넣는다. 여기에 염산 (1 + 1) 18 mL를 넣고 흔들어 섞은 다음 질산 (1 + 1) 6 mL를 넣고 흔들어 섞은 후 마개를 하고 약 30 분간 방치한다.

[주 6] 산 (acid)의 농도 및 종류는 유기물 함량 등 시료의 상태에 따라 적절히 변경할 수 있으며, 격렬한 반응이 일어나면 반응이 끝날 때까지 마개를 하지 않고 방치한다.

7.1.1.3.2 마이크로파 용기의 마개를 닫고 마이크로파 분해 장치 설명서에서 요구하는 절차에 따라 마이크로파를 10 분간 상승시켜 약 180 ℃에 도달하도록 하고 10 분간 유지한 후 냉각한다.

7.1.1.3.3 마이크로파 용기 내부의 가스를 제거한 다음 100 mL 부피플라스크에 PTFE 또는 나일론 재질의 주사기용 여과지 (0.45 μm)로 여과하고 마이크로파 용기 및 여과지에 남은 불용성 잔류물을 질산 (0.5 mol/L)으로 여러 번 씻어 여과하여 합치고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 분석용 시료용액으로 하고 4 ℃이하의 냉암소에 보관한다.

7.1.1.4 회화 분해법

7.1.1.4.1 회화 산 분해법

분석 대상 물질이 고온에서 손실되지 않고 쉽게 회화될 수 있는 경우에 적용할 수 있다.

7.1.1.4.1.1 배출가스 시료를 채취한 여과지를 세라믹 또는 유리 재질의 가위로 잘게 잘라서 자기도가니에 담고 전기회화로에 넣은 후 약 550 °C에서 약 2 시간 회화한 후 냉각한다.

7.1.1.4.1.2 250 mL 비커에 내용물을 옮겨 담고 염산 (1 + 1) 70 mL를 넣고 흔들여 섞은 다음 과산화수소 5 mL를 넣고 흔들여 섞은 후 시계접시로 덮고 약 30 분간 방치한다.

7.1.1.4.1.3 가열 장치에 비커를 올리고 약 30 분간 충분히 가열 분해시킨 다음 냉각한 후 다른 비커에 여과지 (5 중 A 또는 동등 여과지)로 여과하고 비커, 시계접시 및 여과지에 남은 불용성 잔류물을 질산 (0.5 mol/L)으로 여러 번 씻어 여과하여 합친다.

7.1.1.4.1.4 가열 장치에 비커를 올리고 가열하여 증발 건조시킨다. 잔류물을 정제수 10 mL 및 질산 (1 + 1) 10 mL를 넣고 가열하여 녹인 다음 냉각한 후 250 mL 부피플라스크에 옮겨 담고 비커를 염산 (2 + 98)으로 여러 번 씻어 합치고 염산 (2 + 98)으로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 분석용 시료용액으로 하고 4 °C이하의 냉암소에 보관한다.

[주 7] 분석 시 산 농도에 의한 영향이 무시되는 경우에는 7.1.1.4.1.4의 조작을 생략한 후 250 mL 부피플라스크에 옮겨 담고 정제수로 표선까지 맞춘다.

7.1.1.4.2 회화 알칼리 용해법

크로뮴 분석 시 삼산화이크로뮴 등의 산 (acid)에 대한 저항력이 강한 크로뮴이 함유되어 있을 경우에 적용할 수 있으며, 기타 금속에는 적용하지 않는다.

7.1.1.4.2.1 7.1.1.4.1.1의 조작 후 백금도가니에 내용물을 옮겨 담고 플루오르화수소산 (hydrofluoric acid, HF, 20.01, (46 ~ 48) %, 일급, 7664-39-3) 20 mL 및 황산 (sulfuric acid, H₂SO₄, 98.08, 95 % 이상, 일급, 7664-93-9) 몇 방울을 천천히 넣고 가열판으로 황산의 흰 연기가 발생할 때 까지 천천히 가열한 다음 냉각한 후 플루오르화수소산 10 mL를 넣고 황산의 흰 연기가 없어질 때 까지 가열한 후 냉각한다.

7.1.1.4.2.2 여기에 탄산소듐 (sodium carbonate, Na_2CO_3 , 105.99, 특급, 497-19-8) 5 g 및 질산소듐 (sodium nitrate, NaNO_3 , 84.99, 특급, 7631-99-4) 0.3 g을 넣고 섞은 다음 마개를 닫고 약 900 °C에서 약 20 분간 용해하고 냉각한 후 내용물 및 마개를 따뜻한 정제수로 여러 번 씻어 비커에 옮겨 담는다.

[주 8] 내용물을 따뜻한 정제수로 씻어 내기 어려운 경우에는 따뜻한 정제수 약 50 mL를 넣은 비커에 백금도가니 및 마개를 넣는다.

7.1.1.4.2.3 비커를 물중탕에서 가열하여 크로뮴산염을 용출한 다음 다른 비커에 (70 ~ 80) °C에서 여과지 (5중 B 또는 동등 여과지)로 여과하고 비커 및 여과지에 남은 불용성 잔류물을 따뜻한 정제수로 여러 번 씻어 여과한다. 여기에 질산 (1 + 1) 20 mL를 넣고 가열하여 약 80 mL 이하로 농축한 다음 냉각한 후 100 mL 부피플라스크에 옮겨 담고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 분석용 시료용액으로 하고 4 °C이하의 냉암소에 보관한다.

[주 9] 불용성 잔재물에 크로뮴이 남아 있을 우려가 있는 경우에는 여과지를 건조한 다음 회화하고 용해 및 용출 조작을 반복한 후 용액들을 합쳐 넣고 가열 농축한다.

7.2 측정법

7.2.1 검정곡선 작성

7.2.1.1 표 1의 정량범위를 고려하여 여러 개의 100 mL 부피플라스크에 금속 표준용액 (10 µg/mL)을 단계적으로 넣고 바탕시료 및 각각에 분석용 시료용액과 동일한 산 농도로 하여 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 분석기기 설명서에서 요구하는 절차에 따라 분석용 시료용액을 정량한다.

7.2.2.2 검정곡선 상한 값을 넘어서는 경우에는 분석용 시료용액을 분석용 시료용액과 동일한 산 농도로 희석하여 분석할 수 있다.

7.2.2.3 현장바탕시료를 분석용 시료용액과 동일하게 전처리한다. 이 용액을 현장바탕 시료용액으로 하고 분석용 시료용액 정량방법과 동일하게 시험한다.

8.0 결과보고

8.1 표준상태 건조가스 시료채취량

ES 01301 배출가스 중 먼지를 따라 표준상태 (0 °C, 760 mmHg)의 건조가스 시료채취량을 계산한다.

8.2 농도계산

배출가스 중 입자상 금속 (카드뮴, 납, 크로뮴, 구리, 니켈, 아연, 베릴륨 등) 및 그 화합물 농도는 다음 식으로 계산한다.

$$C = \frac{(a - b) \times V}{V_s} \quad (\text{식 3})$$

여기서, C = 입자상 금속 및 그 화합물 농도 (mg/Sm³)

a = 분석용 시료용액의 금속 농도 (µg/mL)

b = 현장바탕 시료용액의 금속 농도 (µg/mL)

V = 분석용 시료용액의 전체 부피 (mL)

V_s = 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

8.3 결과표시

측정결과는 mg/Sm³ 단위의 소수점 넷째 자리까지 계산하고 소수점 셋째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 EPA Method IO-3.1, "Selection, Preparation and Extraction of Filter Material", United States Environmental Protection Agency, (1999)

9.2 EPA Method 29, "Determination of Metals Emissions from Stationary Sources", United States Environmental Protection Agency, (2017)

9.3 EPA Method 3051A, "Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils", United States Environmental Protection Agency, (2007)

9.4 JIS K 0083, "Method for determination of metals in flue gas", Japanese industrial standards committee, (2017)

9.5 한국산업표준 (KS), KS I 2200, "연도가스의 오염물질 측정방법", 산업표준심의회, (2014)

9.6 한국산업표준 (KS), KS I ISO 11466, "토양의 질 - 왕수 가용성 미량원소의 추출", 산업표준심의회, (1995)

9.7 한국산업표준 (KS), KS I ISO 11047, "토양의 질 - 왕수 추출에 의한 토양의 카드뮴, 크롬, 코발트, 구리, 납, 망간, 니켈 및 아연 측정방법 - 불꽃 및 전열 원자흡광광도법", 산업표준심의회, (1998)

9.8 토양공정시험기준, ES 07400.1c, "금속류 - 원자흡수분광광도법", 국립환경과학원, (2018)

10.0 "내용 없음"