

배출가스 중 비소화합물 -

2024

흑연로원자흡수분광광도법

(Determination of Arsenic Compounds in Flue Gas-
Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry)

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험기준은 고정된 오염물질의 주요 배출원인 배출가스 중의 입자상 및 가스상 비소화합물의 농도 측정을 위한 기준 방법에 대해 규정함으로써 배출오염을 감시 및 억제하고자 하는데 그 목적이 있다.

1.1.2 비소를 흑연로원자흡수분광광도법으로 정량하는 방법으로, 비소 속빈음극램프를 점등하여 안정화시킨 후, 전처리한 시료용액을 흑연로에 주입하고 비소화합물을 원자화시켜 파장 193.7 nm에서 원자흡수분광광도법 통칙에 따라 조작을 하여 시료용액의 흡광도 또는 흡수 백분율을 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 연료 및 기타 물질의 연소, 금속의 제련 및 가공, 요업, 약품제조, 폐기물 처리 등에 수반하여 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중에서 입자상 및 가스상 비소화합물을 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

1.2.2 강제 흡입 장치를 사용하여 입자상 비소화합물을 여과장치에 채취하고, 가스상 비소는 적당한 수용액 중에 흡수 채취하며, 채취된 물질을 산 분해 처리하여 용액화한 시료용액 중의 비소를 흑연로원자흡수분광광도법으로 측정한다. 분석농도를 구한 후 배출가스 유량으로부터 배출가스 중의 비소화합물 농도를 산출한다.

1.2.3 정량범위는 0.003 ppm 이상 (시료용액 250 mL, 건조시료가스량 1 Sm³인 경우) 이고, 방법검출한계는 0.001 ppm이며, 정밀도는 10 % 이하이다 (장치, 측정조건에 따라 다름).

1.3 간섭물질

1.3.1 비소화합물 중 일부는 휘발성이 있어 채취 시료를 전처리하는 동안 비소의 손실 가능성이 있으므로 주의하여야 한다.

1.3.2 비소는 휘발가능성이 있으므로 시료 주입 후 건조 및 회화 단계에서의 온도 및 시간 설정에 주의를 해야 한다. 건조 및 회화 단계에서의 휘발 손실을 줄이기 위해 시료 주입단계에서 팔라듐/마그네슘 혼합 용액 (또는 질산니켈 용액)과 같은 매질 변형제를 모든 시료에 첨가해야만 한다.

1.3.3 비소는 낮은 분석 파장 (193.7 nm)에서 측정하므로 원자화단계에서 매질성분에 의한 심각한 비특이성 흡수 및 산란에 의한 영향을 받을 수 있다. 이러한 영향을 줄이기 위해 바탕시험 값 보정을 실시해야 한다. 알루미늄은 특히 연속광원을 이용한 바탕시험 값 보정 (D₂ lamp background correction)에서 심각한 양 (positive)의 간섭을 보이며, 지면(Zeeman) 바탕시험 값 보정법이 더 유용하다. 염화소듐 또한 심각한 간섭을 일으키는 성분이다. 소듐으로서 1 000 mg/L 이하일 경우 매질 변형제를 사용하고 바탕시험 값 보정을 실시하여 간섭을 제거할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 표준원액

정확한 농도를 알고 있는 비교적 고농도의 용액으로, 고순도 시약을 이용하여 정확하게 조제하거나, 소급성이 명시된 인증표준물질을 사용한다.

2.2 표준용액

검정곡선 작성에 사용되며, 용도에 따라 표준원액을 적당한 농도 범위로 묽혀 조제한

다. 표준용액은 가능한 한 시료의 매질과 동일한 조성을 갖도록 조제해야 한다.

2.3 현장바탕 시험용액

현장바탕시험은 현장에서의 채취 과정, 시료의 운송, 보관 및 분석 과정에서 생기는 문제점을 찾는 데 사용되는 시험으로, 시료와 동일한 절차를 거쳐 얻어진 용액을 말하며, 시료용액의 결과 보정에 사용된다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료 전처리를 위한 장치 및 기구

3.1.1 가열 장치

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

3.1.2 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.

3.2 시료분석을 위한 장치 및 기구

3.2.1 흑연로 원자흡수분광광도계

다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

3.2.1.1 흑연로의 온도프로그래밍 기능이 가능한 것

3.2.1.2 비특이성흡수를 제거할 수 있는 적절한 바탕시험 값 보정 기능이 있는 것

3.2.1.3 흑연로 내부의 비활성분위기 유지 및 흑연로 기억효과 제거를 위한 고순도 아

르곤기체 (순도 99.99 % 이상)의 공급이 가능할 것

3.2.1.4 시료의 주입, 매질변형제의 첨가가 가능한 자동시료 주입기가 부착되어 있을 것

3.2.2 비소속빈음극램프 또는 비소무전극방전램프

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 질산 (nitric acid, HNO_3 , 63.01, 70 %, 일급, 7697-37-2)

4.1.2 질산 (1 + 1)

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

4.1.3 염산 (1 + 1)

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

4.1.4 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.

4.1.5 팔라듐 금속 (Pd, 원자량 106.42)

순도 99.999 % 이상의 분말 형태

4.1.6 질산마그네슘 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 분자량 256.41]

순도 99.999 % 이상

4.1.7 매질변형제 (Matrix modifier; 팔라듐/질산마그네슘 혼합용액) [1]

300 mg의 팔라듐 분말 (4.1.4)을 질산 (1 mL, 필요한 경우 염산 0.1 mL를 첨가한다.)에 용해한 용액과 질산마그네슘 (4.1.5) 350 mg을 정제수에 용해한 용액을 혼합한 다음 100 mL 부피가 되도록 정제수로 묽힌다.

4.2 표준용액

4.2.1 비소 표준원액 (1 mg/mL)

소급성이 명시된 인증표준물질을 사용한다.

4.2.2 비소 표준용액 (10 µg/mL)

비소 표준원액 (1 mg/mL) 10 mL를 1 000 mL 부피플라스크에 취하고 질산 (0.5 mol/L)으로 표선까지 채운다.

4.2.3 비소 표준용액(0.1 µg/mL)

비소 표준용액 (10 µg/mL) 10 mL를 1 000 mL 부피플라스크에 취하고 질산 (0.5 mol/L)으로 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 01301 배출가스 중 먼지를 따르되, 1 Sm³를 채취한다.

[주 1] 시료채취량은 비소화합물 농도에 따라 적절히 증감할 수 있다.

5.1 시료채취장치

[1] 교정용액 및 바탕시약 용액의 흡광도에 대한 매질변형제의 영향을 미리 조사하는 것이 바람직하다.

5.1.1 시료채취장치 구성의 보기는 그림1과 같다.

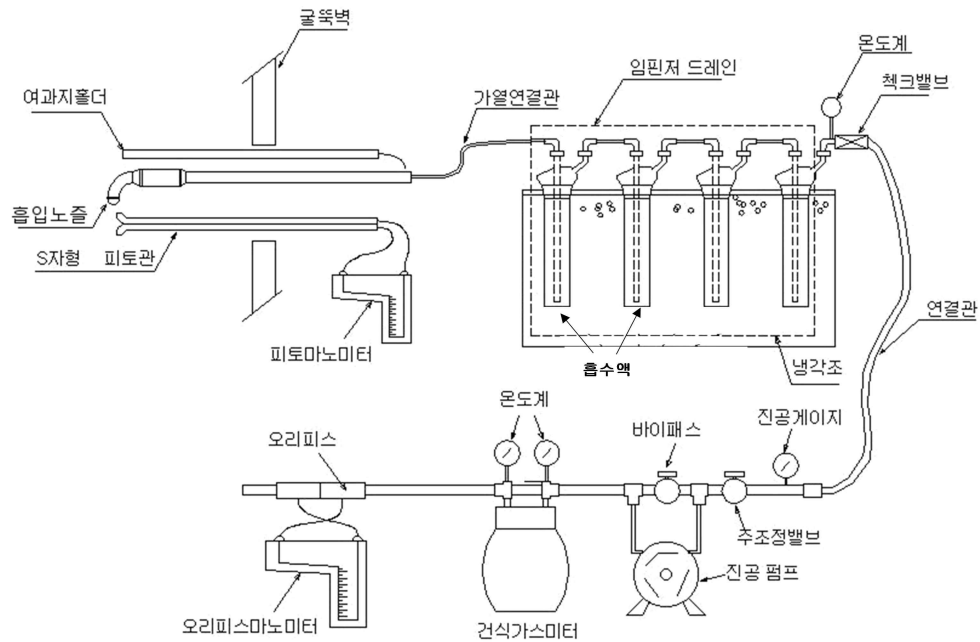


그림 1. 시료채취장치의 구성(예)

5.1.2 흡수액

수산화소듐 용액 (4 g/L)

5.1.3 흡수병

임핀저 트레인 중 첫 번째와 두 번째 임핀저에 각각 100 mL의 흡수액을 넣고 네 번째 임핀저에는 미리 무게를 단 200 g ~ 300 g의 실리카젤을 넣는다. 임핀저 트레인에는 잘게 부순 얼음을 채워 넣어 흡수액을 상온으로 유지한다.

5.2 시료채취

ES 01301.1 배출가스 중 먼지 - 반자동식 측정법의 5.5 시료채취에 따른다.

[주 2] 흡입유량은 28 L/min 미만으로 유지한다.

5.3 시료회수

5.3.1 시료채취가 끝나면 흡수병에서 채취된 흡수액을 흡수액 저장용기에 넣는다.

[주 3] 배출가스의 수분 측정을 위해서는 눈금있는 실린더를 사용하여 흡수병에 들어 있는 흡수액을 ± 1 mL 이내까지 측정하고 액의 부피를 기록한다. 별도로 수분측정을 하는 경우에는 생략할 수 있다.

5.3.2 흡수병 및 연결관을 흡수액으로 세척하여 흡수액 저장용기에 넣는다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법검출한계 및 정량한계는 ES 01001 정도보증/정도관리의 4.0 검출한계에 따라 측정한다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.2 실험실 정밀도 및 정확도

실험실의 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당 실험실이 본 시험방법을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 분석물질을 포함하고 있지 않은 유사한 매질에 일정량의 표준물질을 첨가 (정량한계의 1 배 ~ 5 배 농도)한 시료, 또는 유사한 매질의 인증표준물질 (CRM, certified reference material) 시료를 4 개 이상 준비한다. 7.0과 동일한 절차로 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대백분율 (recovery)로서 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} = 평균 측정값

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 상관계수나 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 작성 시의 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 실시하여야 한다.

필요한 경우 가스상 수소화비소의 채취 시 흡수 효율을 표준기체를 이용한 별도의 실험을 통해 확인할 수 있으며, 흡수된 수소화비소 측정의 정확도는 시료와 동일한 방법으로 전처리 및 분석하여 확인할 수 있다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 입자상 비소

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 흡수액 50 mL를 넣고 가열 장치에서 약열로 약 15 분 동안 가열한다. (끓이지 않는다.)

7.1.1.1.2 비커에 질산 10 mL를 넣고 약 15 분 동안 충분히 가열 분해시킨 다음 냉각한 후 다른 비커에 여과지 (5종 A 또는 동등 여과지)로 여과하고 비커, 시계접시 및 여과지에 남은 불용성 잔류물을 정제수로 여러 번 씻어 여과하여 합친다.

[주 4] 필요 시 분해 조작에 산을 추가로 첨가할 수 있다.

7.1.1.1.3 가열 장치에 비커를 올리고 충분히 가열시킨 후 비커에 질산 (1 + 1) 5 mL를 넣고 저어준다. 냉각한 후 250 mL 부피플라스크에 옮겨 담고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 분석용 시료용액으로 하고 4 °C이하의 냉암소에 보관한다.

7.1.1.2 마이크로파 산 분해법

7.1.1.2.1 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 5] 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.

7.1.1.2.2 마이크로파 용기의 마개를 닫고 마이크로파 분해 장치 설명서에서 요구하는 절차에 따라 마이크로파를 10 분간 상승시켜 약 180 °C에 도달하도록 하고 10 분간 유지한 후 냉각한다.

7.1.1.2.3 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 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 냉암소에 보관한다.

7.1.2 가스상 비소

7.1.2.1 산 분해법

7.1.2.1.1 배출가스 시료를 채취한 흡수액을 250 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 시료용액 50 mL를 250 mL 비커에 넣고 질산 10 mL를 가한 후 가열 장치에 비커를 올리고 충분히 가열시킨다.

7.1.2.1.2 비커에 질산 (1 + 1) 5 mL를 넣고 저어준다. 냉각시킨 후 50 mL 부피플라스크에 옮겨 담고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 분석용 시료용액으로 하고 4 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 냉암소에 보관한다.

7.2 측정법

7.2.1 입자상 비소

7.2.1.1 기기를 사용하기 전 기기성능에 영향을 줄 수 있는 흑연로, 자동시료주입장치, 시료주입위치를 조사하고 필요하다면 흑연큐벳을 교체한다.

7.2.1.2 비소의 속빈음극 램프를 점등하여 안정화시킨 후 193.7 nm의 파장으로 흑연로 원자흡수분광광도법 통칙에 따라 조작을 하여 7.1.1에서 조제한 시료용액과 매질변형제 일정량씩을 혼합 주입하여 흡광도를 측정한다.

7.2.1.3 현장바탕시험은 별도의 여과지를 사용하여 7.1.1의 조작으로 만든 바탕시험용액을 7.2.1.1 ~ 7.2.1.2의 조작에 따라 시험하여 흡광도를 측정한다.

7.2.1.4 시료용액과 현장바탕 시험용액의 흡광도를 이용하여 별도로 작성된 검정곡선

으로부터 비소(As)량을 구하고, 시료용액의 결과는 현장바탕시험용액의 결과로 보정한다. 최고농도를 벗어나는 시료에 대해서는 희석하여 재측정 한다.

7.2.2 가스상 비소

7.2.2.1 7.1.2에서 제조한 분석용 시료용액을 7.2.1.1 ~ 7.2.1.4의 조작에 따라 시험하며, 바탕시험용액은 별도의 흡수액을 사용하여 7.1.2의 조작으로 만든다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 비소 표준용액 (0.1 µg/mL) 5 mL ~ 50 mL를 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 취하고, 최종 시료용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 정제수를 표준까지 가한다. 이 용액에 대해 7.2의 조작을 하여 비소 (As)량과 흡광도와의 관계선을 만든다. 표준용액의 분취량은 정량범위를 고려하여 변경할 수 있다.

7.3.2 검정곡선은 반드시 시료용액을 측정할 때에 작성한다.

8.0 결과 보고

8.1 농도의 계산

8.1.1 입자상 및 가스상 비소화합물 농도

7.2.1 및 7.2.2에서 구한 분취시료용액 중의 입자상 및 가스상 비소량으로부터 다음 (식 3)에 의해 배출가스 중의 비소화합물 농도를 구한다.

$$C = \frac{(m_1 + m_2)}{V_S} \times \frac{22.41}{74.92} \quad (\text{식 3})$$

여기서, C : 표준상태 건조가스 중 비소화합물 농도 (ppm 또는 µmol/mol)

m_1 : 검정곡선에서 구한 입자상 비소량 (µg)

m_2 : 검정곡선에서 구한 가스상 비소량 (µg)

V_S : 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

8.2 결과의 표시

측정결과는 ppm 단위의 소수점 넷째 자리까지 계산하고, 결과 표시는 소수점 셋째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 JIS K 0083 , “Method for determination of metals in flue gas”, Japanese industrial standards committee, (2017).

9.2 EPA Method IO-3, Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air, US EPA (1999).

9.3 Standard Method (23th) 3500-As, “Arsenic”, American Public Health Association.

9.4 Standard Method (23th) 3114-“Metals by Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometry”, American Public Health Association

9.5 EPA METHOD 29, “Determination of Metals Emissions from Stationary Sources”, US EPA, (2017).

9.6 EPA METHOD 108, “Determination of Particulate and Gaseous Arsenic emissions”, US EPA, (2017).

9.7 Lauri H.J.Lajunen, “Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption Emission”, Royal Society Chemistry, 1992.

9.8 Jiri Dedina and Dimiter L. Tsalev, “Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry”, John Willey & Sons, 1995.

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

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 비소화합물 - 흑연로원자흡수분광광도법 (Determination of Arsenic Compounds in Flue Gas- Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry)	
분자식 및 특징: As, 원자번호 33, 원자량 74.92, 주 산화상태 +3 및 +5	
정량범위: 0.003 ppm 이상 (시료용액 250 mL, 건조시료가스량 1 Sm ³ 인 경우)	
간섭물질: 휘발성으로 인하여 전처리 방법은 마이크로파 산분해법 권장 귀금속류, 중금속류, 수소화물 생성원소 등	
시료채취	
방법: ES 01301.1 배출가스 중 먼지 - 반자동식 측정법	
흡수액: 수산화소듐용액 (4 g/L, 100 mL × 2 개)	
흡입속도: 등속흡입	
표준채취량: 1 Sm ³	
이동: 상온	
보관: 상온	
분석용 시료용액: 250 mL	
Blank: 250 mL (공여과지 및 흡수액 전처리)	
측정	
방법: 흑연로원자흡수분광광도법	
물질: As	
표준물질: 비소 표준원액 (1 mg/mL)	
검정곡선: 비소 표준용액 (0.1 µg/mL) 5 mL ~ 50 mL를 100 mL 부피플라스 크에 단계적으로 취하고, 최종 시료용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 정제수를 표선까지 가함.	
전처리: 산 분해법, 마이크로파 산 분해법	
파장: 193.7 nm	
램프: 비소 속빈음극램프 또는 비소 무전극방전램프	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
방법검출한계: 0.001 ppm	
정밀도: 상대표준편차 10 % 이내	
정확도: (75 ~ 125) %	
검정곡선: 결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내	
방법바탕시료: 방법검출한계 이하	