

배출가스 중 폼알데하이드 -

2024

자외선/가시선분광법 - 크로모트로핀산법
(Formaldehyde in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry -
Chromotropic Acid Method)

1.0 개요

이 시험기준은 연소, 화학 반응 등에 의하여 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중에 포함되어 있는 폼알데하이드의 분석방법에 대하여 규정한다.

1.1 목적

폼알데하이드를 포함하고 있는 배출가스를 아황산수소소듐 용액으로 채취하고 크로모트로핀산 용액으로 발색시켜 얻은 흡광도를 측정하여 폼알데하이드 농도를 구한다.

1.2 적용범위

폼알데하이드에만 적용되며 다른 알데하이드에는 적용되지 않는다. 시료채취량 60 L이고 분석용 시료용액의 양이 100 mL인 경우, 정량범위는 0.080 ppm 이상이며 방법검출한계는 0.025 ppm 이다.

1.3 간섭물질

이산화황, 이산화질소 등의 물질이나 다른 알데하이드가 공존하면 영향을 받을 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 게이지 압력

환경 대기압상에서 측정된 압력 (절대 압력과 반대). Zero 게이지 압력은 환경 대기 (기압계) 압력과 동일하다.

2.2 건식가스미터 온도

굴뚝에서 채취되는 시료는 수분을 제거한 건조한 상태이며, 시료채취량은 0 °C, 760 mmHg의 표준상태로 보정을 해주게 되는데 이 경우에 사용되는 시료채취장치 (가스미터)를 통과하는 기체의 온도이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분광광도계

ES 01202 자외선/가시선분광법 3.0 장치를 따른다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 흡수액

아황산수소소듐 (sodium hydrogen sulfite, NaHSO_3 , 104.06, 특급, 7631-90-5) 10 g을 정제수에 녹여 1 000 mL로 한다.

4.1.2 크로모트로핀산 용액 (0.01 g/mL)

크로모트로핀산 이소듐염 이수화물 (chromotropic acid disodium salt dihydrate, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 400.3, 일급, 5808-22-0) 1 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.3 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L)

싸이오 황산소듐 (sodium thiosulfate, $\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2$, 158.11, 특급, 772-98-7) 약 26 g과 무수

탄산소듐 (sodium carbonate, Na_2CO_3 , 105.99, 특급, 497-19-8) 약 0.2 g을 탄산을 함유하지 않는 정제수에 녹여 약 1 L로 하고 여기에 아이소아밀알코올 (isoamyl alcohol, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 88.15, 특급, 123-61-3) 약 10 mL를 가하여 잘 흔들어 섞고 마개를 하여 2 일간 방치한 후 표정한다.

4.1.3.1 표정

120 °C ~ 140 °C로 1.5 시간 ~ 2 시간 건조한 아이오딘산포타슘 (potassium iodate, KIO_3 , 분자량 214.00, 특급, 7758-05-6) 1 g ~ 5 g을 정확히 취하고 정제수에 녹여 정확히 250 mL로 한다. 이 중 25 mL 유리마개가 있는 삼각 플라스크에 정확히 취하고 아이오드화포타슘 (potassium iodide, KI , 166.00, 특급, 7681-11-0) 2 g과 황산 (1 + 5) 5 mL를 가한 후 바로 마개를 막고 조용히 흔들어 어두운 곳에서 5 분간 방치한다. 유리된 아이오딘을 싸이오황산소듐 (0.1 mol/L)으로 적정한다. 종말점 부근에서 액이 옅은 황산으로 되면 녹말 용액 5 mL를 가하고 계속 적정하여 청색이 없어질 때를 종말점으로 한다. 같은 방법으로 바탕시험을 하여 보정한다. 농도계수는 다음 식에 의하여 계산한다.

$$f = \frac{W \times \frac{P}{100} \times \frac{25}{250}}{(x-y) \times 0.003567} \quad (\text{식 1})$$

여기서, f : 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L)의 농도 계수

W : 아이오딘산포타슘의 양 (g)

P : 아이오딘산포타슘의 함유량 (%)

x : 적정에 소요되는 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L)의 양 (mL)

y : 바탕시험에 소요된 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L)의 양 (mL)

0.003 567 : 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L) 1 mL 아이오딘산포타슘 상당량 (g)

4.1.4 녹말 용액 (5 g/L)

가용성 녹말 0.5 g을 정제수 50 mL에 페이스트 상태로 갠다. 이것을 끓는 정제수 50 mL에 서서히 저으면서 가한 후 약 1 분간 끓여서 식힌 후 사용한다. 이 용액은 사용할 때 만든다.

4.1.5 수산화포타슘 용액 (1 mol/L)

1 000 mL 부피플라스크에 정제수를 조금 채우고 수산화포타슘 (potassium hydroxide, KOH, 56.11, 특급, 1310-58-3) 56.11 g을 녹인 후 정제수로 표선까지 맞춘다.

4.1.6 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 98.08, 일급, 7664-93-9)

4.1.7 황산 (1 mol/L)

1 000 mL 부피플라스크에 정제수를 조금 채우고 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 98.08, 일급, 7664-93-9) 98 mL를 가한 후, 정제수로 표선까지 맞춘다.

4.1.8 아이오딘 용액 (0.05 mol/L)

1 000 mL 부피플라스크에 정제수를 조금 채우고 아이오드화포타슘 (potassium iodide, KI, 166.00, 특급, 7681-11-0) 40 g 및 아이오딘 (iodine, I_2 , 253.81, 특급, 7553-56-2) 13 g을 녹인 후, 염산 (hydrochloric acid, HCl, 36.46, (35 ~ 38) %, 일급, 7647-01-0) 3 방울을 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액 (1 mg/mL)

소급성이 명시된 인증표준용액을 사용하거나, 포르말린 용액 (formalin, HCHO, 30.03, 37 % 이상, 특급, 50-00-0) 약 2.7 mL에 정제수를 가하여 1 000 mL로 한 것을 표준원액으로 한다. 이 액의 농도는 다음의 방법으로 구한다. 표준원액 10 mL를 유리마개가 있는 삼각플라스크에 취하고 아이오딘 용액 (0.05 mol/L) 10 mL 및 수산화포타슘 용액 (1 mol/L) 5 mL를 가한 후, 마개를 하고 상온에서 15 분간 방치한다. 그 다음 황산 (1 mol/L) 8 mL를 가하고 여분의 아이오딘을 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L)으로 적정하고 용액이 담황색이 되면 전분용액 (5 g/L) 1 mL 첨가하여 추가로 적정한다. 바탕시험은 정제수 10 mL에 대하여 같은 조작을 한다.

$$C_s = \frac{1.501 \times (B - T) \times f}{10} \quad (\text{식 2})$$

여기서, C_s : 폼알데하이드 표준원액의 농도 (mg/mL)

B : 바탕시험에 사용한 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L) 적정량 (mL)

T : 표준원액 10 mL에 사용한 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L) 적정량 (mL)

f : 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L)의 농도 계수

1.501 : 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L) 1 mL에 해당하는 폼알데하이드량(mg)

4.2.2 표준용액 (2 $\mu\text{g/mL}$)

표준원액 1 mL를 500 mL 부피플라스크에 취하고 흡수액을 표선까지 첨가한다. (사용시 제조)

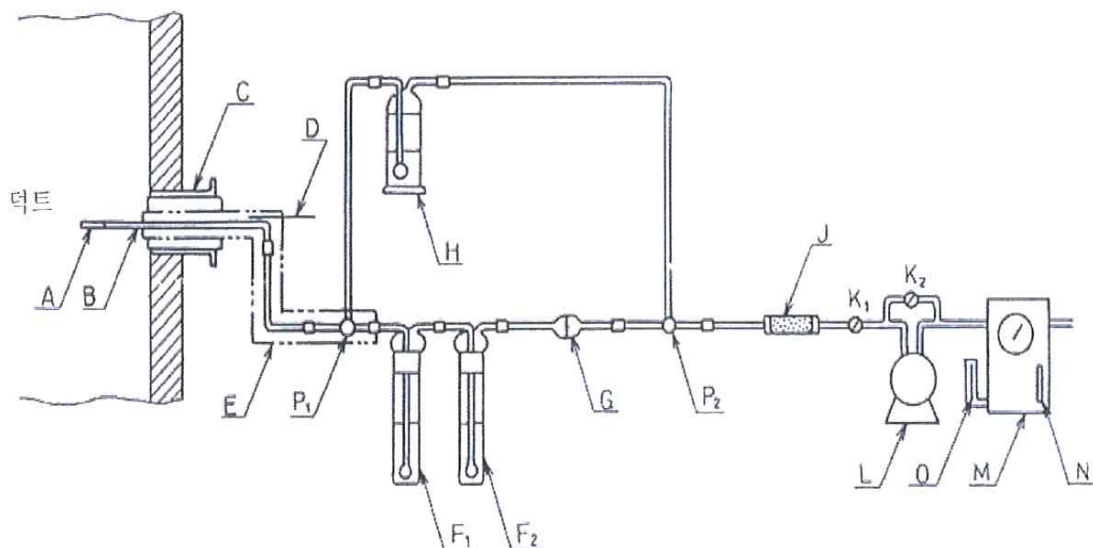
5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취위치

시료가스의 채취위치는 대표할 수 있는 기체가 채취될 수 있는 점, 즉 기체의 유속이 현저하게 변화하지 않고 먼지 등이 쌓이지 않으며 수분이 적은 곳을 선택하여야 한다.

5.2 시료채취장치

시료채취장치로서 다음 조건을 갖춘 것을 사용한다.



A: 여과재	F ₁ , F ₂ : 흡수병 (용량 100 mL) 또는 시료채취용 카트리지	L: 흡입펌프
B: 시료가스 채취관	G: 유리필터	M: 가스미터
C: 보온재	H: 세척병 (용량 100 mL)	N: 온도계
D: 온도계	J: 건조관	O: 마노미터
E: 히터	K ₁ , K ₂ : 유량 조절 콕	P ₁ , P ₂ : 유로 변환 3방 콕

그림 1. 시료채취장치 (예)

5.2.1 여과재

배출가스 내에 먼지 등이 혼입되는 것을 막기 위해 시료가스 채취관의 끝 또는 후단에 적절한 여과재를 사용한다. 여과재로서 배기가스 중 성분과 화학반응이 발생하지 않는 재질의 것, 예를 들어 실리카겔, 무알칼리유리울을 사용한다.

5.2.2 시료가스 채취관

배출가스 중의 부식성 가스에 내성이 있고, 폼알데하이드 및 알데하이드류 등을 흡착하지 않는 유리관이나 석영유리관 및 플루오로수지관 등을 이용한다. 채취관은 가능한 짧게 하고, 수분이 응축될 수 있는 경우에는 시료가스 채취관에서 가스채취 흡수병 또는 카트리지 사이를 약 120 °C 정도로 가열한다.

5.2.3 세척병

폼알데하이드의 채취에 앞서 배관 내의 가스를 치환하기 위해서 부식성 가스 등을 제거하는 가스 세척병 (H)을 갖춘 바이패스 유로를 설치한다. 세척병에는 일반적으로 흡수액 40 mL를 넣는다. 단, 가스 채취관에서 가스 채취기구까지의 거리가 짧은 경우, 바이패스 유로를 설치하지 않아도 된다.

5.2.4 흡수병

흡수병은 흡수액으로 폼알데하이드를 채취하기 위한 내용적 100 mL 정도의 병으로, 기액 접촉을 좋게 하는 유리볼 필터 (세공 크기 (40 ~ 120) μm), 또는 유리 필터 (세공 크기 (40 ~ 50) μm)를 갖춘 것이 있다.

5.3 시료채취방법

5.3.1 배출가스 시료채취 조작은 다음을 따르며, 흡수병 및 시료 채취용 카트리지의 두 가지 가스채취기구에 동일하게 사용한다.

5.3.2 유로변환 삼방콕을 이용하여 배출가스가 시료채취관을 통과하게 한다.

5.3.3 유로눈금이 표시된 100 mL 임핀저에 각각 흡수액을 40 mL씩 넣은 후 흡입펌프를 가동시키고, 배출가스의 유량을 약 1 L/min으로 조절하여 가스채취기구에 통과시킨다. 배출가스를 60 L 채취한 후에 흡입펌프를 정지한다. 시료가스의 채취량은 폼알데하이드의 농도에 따라 적절히 증감해도 좋다.

5.3.4 시료채취한 흡수액을 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 가한다. 이것을 분석용 시료용액으로 한다.

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.

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

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

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 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 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 시료의 분석

7.1.1 마개가 있는 10 mL 부피플라스크에 분석용 시료용액 4 mL를 취하고 크로모트로핀산 용액 (0.01 g/mL) 0.1 mL를 가한 후 황산 5 mL를 조심스럽게 넣고 정제수로 표선을 맞춘다.

7.1.2 7.1.1의 부피플라스크를 95 °C 항온조에 15 분 동안 넣어 가온한다.

7.1.3 실온에서 시료를 냉각시킨 후 10 mm 셀을 이용하여 파장 580 nm 부근에서 시료의 흡광도를 측정한다.

7.1.4 흡수액 4 mL를 7.1.1 ~ 7.1.3의 조작을 하여 현장바탕시료로 한다.

7.2 검정곡선 작성

마개가 있는 10 mL 부피플라스크에 표준용액 (2 µg/mL)을 0.2 mL ~ 4.0 mL 범위에서 단계적으로 취하고 7.1.1 ~ 7.1.3의 조작을 하여 검정곡선을 작성한다. 검정곡선 작성용 표준용액은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 조제한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

배출가스 중 폼알데하이드 농도는 다음 식으로 계산한다 (0 ℃, 760 mmHg).

$$C = \frac{a - b}{V_s} \times \frac{100}{4} \times \frac{22.4}{30.03} \quad (\text{식 5})$$

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

a : 검정곡선에서 구한 분석용 시료용액의 폼알데하이드 농도 (μg)

b : 검정곡선에서 구한 현장바탕 시료용액의 폼알데하이드 농도 (μg)

V_s : 표준상태의 건조 시료가스 채취량 (L)

8.2 결과의 표시

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

9.0 참고자료

9.1 국립환경과학원고시 제 2022-78호, “악취공정시험기준”, 국립환경과학원 (2022)

9.2 JIS K 0303, “Methods for determination of formaldehyde in flue gas”, Japanese industrial standards committee, (2012)

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 폼알데하이드 - 자외선/가시선분광법 - 크로모트로핀산법 (Formaldehyde in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry - Chromotropic Acid Method)	
분자식 및 특징: HCHO, 특유의 자극적인 냄새가 나며 상온에서 강한 휘발성을 띄는 기체	
정량범위: 0.080 ppm 이상 (분석용 시료용액 100 mL, 시료채취량 60 L인 경우)	
간섭물질: 이산화황, 이산화질소 등의 물질이나 다른 알데하이드가 공존하면 영향을 받을 수 있다.	
시료채취	
방법: 흡수액법	
흡수액: 아황산수소소듐 (10 g/L) 40 mL × 2	
흡입속도: 약 1 L/min	
표준채취량: 60 L	
이동: 상온	
보관: 4 °C 이하 냉장 보관 30 일	
분석용 시료용액: 100 mL	
Blank: 흡수액	
측정	
방법: 자외선가시선분광법	
물질: formaldehyde (HCHO)	
표준물질: 폼알데하이드 (HCHO,) 약 2.7 mL에 정제수를 가하여 1 000 mL로 만든 것	
검정곡선: 표준용액 (2 µg/mL)를 10 mL에 0.2 mL ~ 4.0 mL 단계적으로 분취	
파장: 580 nm	
흡수셀: 석영 또는 경질유리 흡수셀	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
방법검출한계: 0.025 ppm	
정밀도: 10 % 이내	
정확도: (75 ~ 125) %	
검정곡선: 결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내	
방법바탕시료: 방법검출한계 이하	