

## 배출가스 중 폼알데하이드 -

2024

### 자외선/가시선분광법 - 아세틸아세톤법 (Formaldehyde in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry - Acetyl Acetone)

## 1.0 개요

이 시험기준은 연소, 화학 반응 등에 의하여 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중에 포함되어 있는 폼알데하이드 및 알데하이드류 화합물의 분석방법에 대하여 규정한다.

### 1.1 목적

폼알데하이드를 포함하고 있는 배출가스를 정제수로 채취하고 아세틸아세톤 용액으로 발색시켜 얻은 흡광도를 측정하여 폼알데하이드 농도를 구한다.

### 1.2 적용범위

폼알데하이드에만 적용되며 다른 알데하이드에는 적용되지 않는다. 시료채취량 60 L이고 분석용 시료용액의 양이 25 mL인 경우, 정량범위는 0.080 ppm 이상이며 방법검출한계는 0.025 ppm 이다.

### 1.3 간섭물질

다른 알데하이드류, 아민류 등이 존재하면 발색 반응을 방해할 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 시료 분석 장치

### 3.2 분광광도계

ES 01202 자외선/가시선분광법 3.0 장치를 따른다.

## 4.0 시약 및 표준용액

### 4.1 시약

#### 4.1.1 아세틸아세톤 용액

100 mL 부피플라스크에 정제수를 조금 채우고 아세트산암모늄 (ammonium acetate,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ , 77.08, 특급, 631-61-8) 15 g을 녹인 후 아세트산 (acetic acid,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 60.05, 특급, 64-19-7) 0.33 mL 및 아세틸아세톤 (acetyl acetone,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ , 100.12, 특급, 123-54-6) 0.2 mL 가하고 정제수로 표선을 맞춘다. 제조된 아세틸아세톤 용액은 갈색 유리병에 넣어 냉장고에 보관한다.

#### 4.1.2 싸이오황산소듐 용액 (0.1 mol/L)

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

탄산소듐 (sodium carbonate,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 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.

#### 4.1.2.1 표정

120 °C ~ 140 °C로 1.5 시간 ~ 2 시간 건조한 아이오딘산포타슘 (potassium iodate,  $\text{KIO}_3$ , 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,  $\text{KI}$ , 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)

#### 4.1.3 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.

#### 4.1.4 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.

#### 4.1.5 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.

#### 4.1.6 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 상당하는 폼알데하이드량(mg)

#### 4.2.2 표준용액 (2 µg/mL)

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

### 5.0 시료채취 및 관리

#### 5.1 시료채취장치

시료채취장치는 다음 조건을 구비한 것으로 그 구성의 보기는 그림 1과 같다.

**5.1.1** 시료채취관은 굴뚝 안의 기체의 온도를 잘 견디며, 굴뚝 안의 기체의 폼알데하이드와 화학적 반응이 없는 물질로 만들어야 한다. 즉, 유리관, 석영관, 스테인리스강관과 같은 물질들이 사용될 수 있을 것이다. 시료채취관은 굴뚝의 중앙에 오도록 끼워 넣는다.

**5.1.2** 배출가스 중의 먼지가 혼합되는 것을 방지하기 위하여 시료채취관의 적당한 곳에 여과재를 넣어둔다.

**5.1.3** 배출가스 안에 물이 응축되는 경우에는 흡수병에서 시료채취관의 끝까지의 경로에 대략 120 °C로 열을 가해준다. 이 경로는 형광경관<sup>[1]</sup>이나 실리콘 고무관, 유리관으로 연결해야 한다.

**5.1.4** 시료채취관에서 흡수병까지의 도관은 최대한 짧게 한다.

---

[1] 흡수병의 연결부분에 대해 구형적으로 접합부를 준비하는데 이것은 연결하고 분리하기에 편리하게 한다.

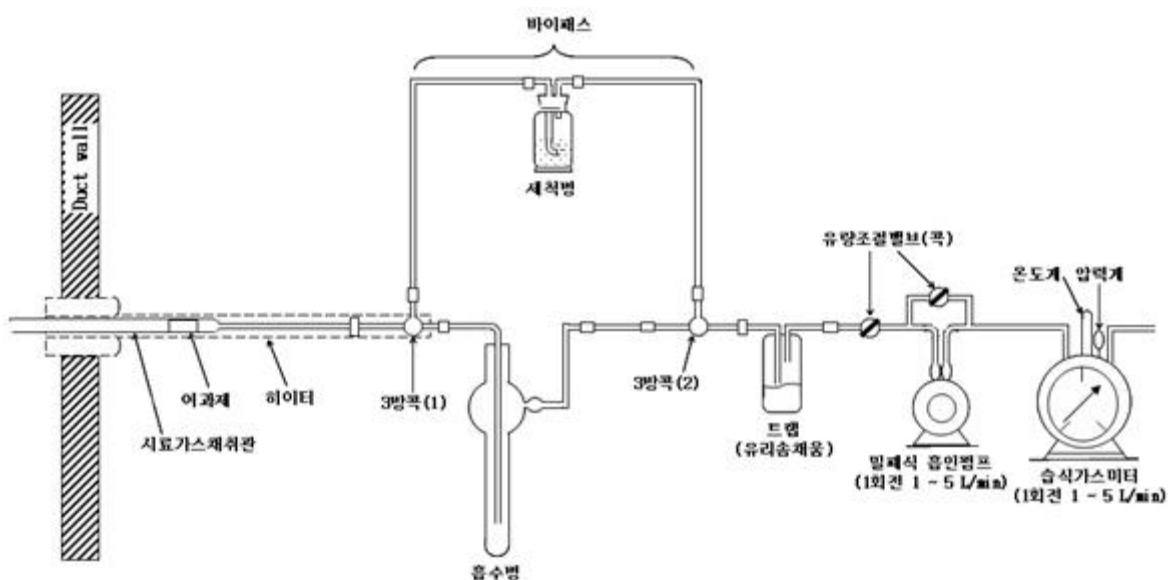


그림 1. 시료채취장치 (예)

5.2 정제수 20 mL를 흡수병에 취하여 1 L/min의 유량으로 60 L의 배출가스를 채취한다. 시료가스의 채취량은 폼알데하이드의 농도에 따라 적절히 증감해도 좋다.

5.3 두 개의 기체 관통로 3방콕 (1, 2)를 우회시키는 쪽으로 돌려서 배출가스와 함께 관 (시료채취관에서 3방 콕 1)의 안쪽 (세척병 쪽)으로 바꿔주기 위해 흡입펌프를 작동시킨다.

5.4 흡입펌프의 작동을 멈춘 후 흡수병 쪽으로 기체 관통로 3방콕 (1, 2)를 돌린다. 그때 바로 습식가스미터에 가리킨 값 ( $V_1$ )을 0.01 L까지 세밀하게 읽는다.

5.5 배출가스는 흡입펌프 때문에 흡수병을 통하여 통과된다. 이 경우에 대략 1 L/min의 유량을 흐르게 하기 위해 유량조정을 위한 유량조절밸브 (꼭)를 조절한다.

5.6 시료채취한 흡수액을 25 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 1배 ~ 5배) 농도)한 시료, 또는 유사한 매질의 인증표준물질(CRM, certified reference material)를 이용하여 4개 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 4회 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 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 아세틸아세톤 용액 4 mL를 가한 후 정제수로 표선을 맞춘다.

**7.1.2** 7.1.1의 부피플라스크를 60 °C 항온조에 10 분 동안 넣어 가온한다.

**7.1.3** 실온에서 시료를 냉각시킨 후 10 mm 셀을 이용하여 파장 412 nm 부근에서 시료

의 흡광도를 측정한다.

7.1.4 정제수 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 °C, 760 mmHg).

$$C = \frac{a - b}{V_s} \times \frac{25}{4} \times \frac{22.4}{30.03} \quad (\text{식 5})$$

여기서,  $C$  : 폼알데하이드의 농도 (ppm 또는 µmol/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)

**9.3** US EPA Method 323, “Measurement of formaldehyde Emissions from Natural Gas fired Stationary Sources, Acetyl Acetone Derivitization Method” (2019)

**9.4** 한국산업표준 (KS), KS M 1998, “건축 내장재 등의 폼알데하이드 및 휘발성 유기 화합물 방출량 측정”, 산업표준심의회, (2022)

## 10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 폼알데하이드 - 자외선/가시선분광법 - 아세틸아세톤법	
분자식 및 특징: HCHO, 특유의 자극적인 냄새가 나며 상온에서 강한 휘발성을 띄는 기체	
정량범위:	0.080 ppm 이상 (분석용 시료용액 25 mL, 시료채취량 60 L인 경우)
간섭물질:	다른 알데하이드류, 아민류 등이 존재하면 발색 반응을 방해할 수 있음.
시료채취	
방법:	흡수액법
흡수액:	정제수 20 mL
흡입속도:	약 1 L/min
표준채취량:	60 L
이동:	상온
보관:	4 ℃ 이하 냉장 보관 30 일
분석용 시료용액:	25 mL
Blank:	정제수
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:	412 nm
흡수셀:	석영 또는 경질유리 흡수셀
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	0.025 ppm
정밀도:	10 % 이내
정확도:	75 % ~ 125 % 범위 내
검정곡선:	결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하