

배출가스 중 브로민화합물 - 적정법

2021

(Bromide Compounds in Flue Gas - Titration)

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험기준은 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 무기 브로민화합물을 브로민화 이온으로 분석하는 데 목적이 있다.

1.1.2 배출가스 중 브로민화합물을 수산화소듐 용액에 흡수시킨 다음 브로민을 하이포아염소산소듐 용액을 사용하여 브로민산 이온으로 산화시키고 과잉의 하이포아염소산염은 폼산소듐으로 환원시켜 이 브로민산 이온을 아이오딘 적정법으로 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 방법은 연료 및 기타 물질의 연소, 금속의 제련과 가공, 이화학적 처리 등에 의해 굴뚝, 덕트 등으로부터 배출되는 가스 중의 브로민화합물을 분석하는 데 사용된다.

1.2.2 이 방법의 정량범위는 시료채취량이 40 L인 경우 브로민화합물로서 1.2 ppm ~ 59.0 ppm 이며 방법검출한계는 0.4 ppm 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 이 방법은 시료 용액 중에 아이오딘이 공존하면 방해되나 보정에 의해 그 영향을 제거할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 표준원액

정확한 농도를 알고 있는 비교적 고농도의 용액으로, 고순도 1차 표준물질 시약을 이용하여 정확하게 조제하거나, 소급성이 명시된 인증표준물질을 구입하여 사용한다.

2.2 표준용액

검정곡선 작성에 사용되며, 용도에 따라 표준원액을 적당한 농도 범위로 묽혀 조제한다. 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 마이크로 뷰렛

부피가 1 mL ~ 5 mL인 것을 사용.

3.2 적정용 비커

지름 30 mm ~ 35 mm, 높이 120 mm인 비커를 쓰며, 50 mL를 나타내는 표선이 있는 것.

3.3 자석교반기

100 mL ~ 200 mL를 저울 수 있는 것.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 흡수액

수산화소듐 (NaOH, sodium hydroxide, 분자량: 40, 순도 98 %) 0.4 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.2 0.1 mol/L 싸이오황산소듐 용액

싸이오황산소듐 5수화물 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sodium thiosulfate pentahydrate, 분자량: 248.18, 99 %) 약 26 g과 무수탄산소듐 (Na_2CO_3 , sodium carbonate, 분자량: 105.99, 99 %) 약 0.2 g을 탄산을 함유하지 않는 정제수에 녹여 약 1 L로 하고 여기에 아이소아밀알코올 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, isoamyl alcohol, 분자량: 88.15, 98 %) 약 10 mL를 가하여 잘 흔들어 섞고 마개를 하여 2일간 방치한 후 표정한다.

[주 1] 표정: 120 °C ~ 140 °C로 1.5 시간 ~ 2 시간 건조한 아이오딘산포타슘 (KIO_3 , potassium iodate, 분자량: 214.00 99.5 %) 1 g ~ 5 g을 정확히 취하고 정제수에 녹여 정확히 250 mL로 한다. 이 중 25 mL를 유리마개가 있는 삼각플라스크에 정확히 취하고 아이오드화포타슘 (KI, potassium iodide, 분자량: 166.00, 99.5 %) 2 g과 황산 (1 + 5) 5 mL 가한 후 바로 마개를 막고 조용히 흔들어 어두운 곳에서 5 분간 방치한다. 유리된 아이오딘을 0.1 mol/L 싸이오황산소듐으로 적정한다. 종말점 부근에서 액이 옅은 황색으로 되면 녹말 용액 5 mL를 가하고 계속 적정하여 청색이 없어질 때를 종말점으로 한다. 같은 방법으로 바탕시험을 하여 보정한다. 역가는 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 : 0.1 mol/L 싸이오황산소듐 용액의 역가

W : 아이오딘산포타슘의 양 (g)

p : 아이오딘산포타슘 시약의 순도 (%)

x : 적정에 소요되는 0.1 mol/L 싸이오황산소듐의 양 (mL)

y : 바탕시험에 소요된 0.1 mol/L 싸이오황산소듐의 양 (mL)

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

4.1.3 0.01 mol/L 싸이오황산소듐 용액

0.1 mol/L 싸이오황산소듐 용액 50/f mL를 500 mL 부피플라스크에 취하여 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액은 냉암소에 보관해야 하며 1 개월 이상 지나면 사용해서는 안 된다. f는 0.1 mol/L 싸이오황산소듐의 역가이다.

4.1.4 하이포아염소산소듐 용액 (35 g/L)

하이포아염소산소듐 용액 (NaOCl, sodium hypochlorite, 분자량: 74.44, (70 ~ 120) g/L)을 다음과 같이 표정하여 유효 염소 농도 C (g/L)를 구하고 유효 염소 농도가 35 g/L가 되도록 정제수로 희석하여 사용한다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

[주 2] 유효염소농도 (g/L) 측정: 하이포아염소산소듐 용액 V mL (보통 10 mL)를 200 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 다음, 이 액 10 mL를 취하여 마개달린 삼각플라스크에 넣고 정제수를 넣어 약 100 mL로 한다. 아이오드화포타슘 (KI, potassium iodide, 분자량: 165.99, 99 %) (1 ~ 2) g 및 아세트산 (CH₃COOH, acetic acid, 분자량: 60.05) (1 + 1) 6 mL를 넣어 마개를 막고 흔들어 섞은 다음 암소에서 약 5 분간 방치한다. 유리된 아이오딘을 0.1 mol/L 싸이오황산소듐 용액 (Na₂S₂O₃, sodium thiosulfate, 분자량: 158.11)으로 적정한다. 종말점 부근에서 액이 옅은 황색으로 되면 녹말 용액 (10 g/L) 1 mL를 가하고 계속 적정하여 청색이 없어진 때를 종말점으로 한다. 따로 정제수 V mL를 취하여 바탕 시험을 하여 적정량을 보정한다.

$$C = a \times f \times \frac{200}{10} \times \frac{1}{V} \times 0.003545 \times 1000$$

여기서, C : 유효염소농도 (g/L)

a : 0.1 mol/L 싸이오황산소듐용액의 소비량 (mL)

f : 0.1 mol/L 싸이오황산소듐용액의 역가

V : 하이포아염소산소듐용액을 취한 양 (mL)

0.003 545 : 0.1 mol/L 싸이오황산소듐용액 1 mL에 해당하는 염소의 질량 (g)

4.1.5 녹말 용액

가용성 녹말 ($(C_6H_{10}O_5)_n$, starch, 분자량: $162.14 \cdot n$) 0.5 g을 소량의 정제수에 가하여 잘 섞고 이를 끓는 정제수 200 mL 중에 저으면서 서서히 가한다. 약 1 분간 끓인 후 냉각시켜서 염산 (1 + 5) 3 mL를 가한다. 이 용액은 1 개월 이상 지나면 사용해서는 안 된다.

4.1.6 인산이수소소듐 용액 (500 g/L)

인산이수소소듐 용액 ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, sodium phosphate monobasic, dihydrate, 분자량: 156.00, 순도 99 %) 50 g을 정제수 80 mL에 녹인 후 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.1.7 폼산소듐 용액 (500 g/L)

폼산소듐 ($HCOONa$, sodium formate, 분자량: 68.00, 순도 95 %) 50 g을 정제수 80 mL에 녹인 후 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.1.8 아이오드화포타슘 용액 (500 g/L)

아이오드화포타슘 (KI , potassium iodide, 분자량: 166.00, 순도 99.5 %) 50 g을 정제수 80 mL에 녹인 후 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.1.9 염산 (1 + 1)

염산과 정제수의 부피비가 (1 : 1)이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.10 염산 (1 + 11)

염산과 정제수의 부피비가 (1 : 11)이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.2 표준용액 "내용 없음"

5.0 시료채취 및 관리

ES 01502.1 배출가스 중 브로민화합물 - 자외선/가시선 분광법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계 “내용없음”

6.2 정밀도 및 정확도 “내용없음”

6.3 검정곡선의 작성 및 검증 “내용없음”

6.4 방법바탕시료의 측정

방법바탕시료 (method blank)는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다. 시료군마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다.

6.5 내부정도관리 주기

방법검출한계 및 정밀도·정확도의 측정은 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1 회를 실시하도록 한다. 분석자의 교체, 분석장비의 교체, 시험방법 변경 등이 발생한 경우에도 수시로 실시한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1.1 시료를 흡수한 흡수액 100 mL를 250 mL 부피플라스크에 취하여 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액을 분석용 시료용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 시료의 분석

7.2.1.1 분석용 시료용액 20 mL를 취하여 250 mL 삼각플라스크에 옮기고 흡수액 20 mL를 가한다.

7.2.1.2 여기에 하이포아염소산소듐 용액 (유효염소 35 g/L) 4 mL와 인산이수소소듐 용액 (500 g/L) 2 mL를 가하고 끓는 물중탕에서 10 분간 가열한다.

7.2.1.3 다음에 폼산소듐 용액 (500 g/L) 2 mL와 염산 (1 + 11) 5 mL를 가하고 끓는 물중탕에서 5 분간 가열하여 과잉의 하이포아염소산소듐을 분산시킨다.

7.2.1.4 이것을 냉각시킨 후 아이오드화포타슘 용액 (500 g/L) 1 mL와 염산 (1 + 1) 5 mL를 가하여 유리된 아이오딘을 0.01 mol/L 싸이오황산소듐 용액으로 적정하여 용액의 색깔이 담황색이 되면 녹말 3 mL를 가하고 계속 적정하여 용액의 색깔 (청색)이 소실될 때를 종말점으로 한다.

7.2.1.5 현장바탕시료 100 mL를 250 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 현장바탕 시료용액으로 하고 7.2.1.2 ~ 7.2.1.4와 같은 방법으로 시험한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

$$C = \frac{0.133 \times (a - b)}{V_s} \times 0.280 \times 1000 \times \frac{250}{20} \quad (\text{식 5})$$

여기서, C : 시료 중의 브로민화합물 (Br로 환산)의 농도 (ppm 또는 $\mu\text{mol/mol}$)

a : 분석용 시료용액의 적정에 사용된 0.01 mol/L 싸이오황산소듐 용액 부피 (mL)

b : 현장바탕 시료용액의 적정에 사용된 0.01 mol/L 싸이오황산소듐 용액 부피 (mL)

V_s : 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

0.133 : 0.01 mol/L 싸이오황산소듐 용액 1 mL에 해당하는 브로민화 이온의 질량 (mg)

0.280 : 표준상태에서 브로민화 이온 1 mg에 해당하는 브로민의 부피 (mL)

250 : 분석용 시료용액의 전체 부피 (mL)

20 : 분석용 시료용액 중 정량에 사용한 부피 (mL)

[주 3] 아이오딘이 공존하면 브로민에 가산되어 계산되므로 다음과 같이 보정한다. 분석용 시료용액 20 mL를 250 mL 비커에 옮기고 흡수액 20 mL를 가한 후 염산 (1 + 11) 10 mL와 1 mol/L 하이포아염소산소듐 용액 1 mL를 가하여 끓는 물중탕에서 5 분간 가열한다. 다음에 폼산소듐 용액 (500 g/L) 5 mL를 가하여 끓는 물중탕에서 5 분간 가열 후 냉각하여 아이오드화포타슘 용액 (500 g/L) 1 mL와 염산 (1 + 1) 6 mL를 가하여 유리된 아이오딘을 0.01 mol/L 싸이오황산소듐 용액으로 적정하여 a mL에서 빼준다. 시료 내 아이오딘이 공존하지 않는 것이 확인되면 시행하지 않아도 된다.

8.2 결과의 표시

시료 중의 브로민화합물 농도는 소수점 둘째 자리까지 계산을 하고, 측정 결과는 소수점 첫째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 한국산업표준 (KS), KS I 2200, “연도가스의 오염물질 측정방법”, 산업표준심의회, (2019)

9.2 ASTM D 1246 – 05, “Standard Test Method for Bromide Ion in Water”, ASTM, (2016)

9.3 EPA Method 320.1, “Bromide (Titrimetric)”, US EPA, (1974)

9.4 JIS K 0085, “Methods for determination of bromine compounds in flue gas”, 2014

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 브로민화합물 - 적정법 (Bromide Compounds in Flue Gas - Titration)	
분자식 및 특징:	Br^- , 상온에서 액체인 유일한 비금속원소, 피부에 닿으면 심한 화상을 입힐 수 있으며 증기를 흡입하면 코와 목에 자극을 일으킬 수 있음
정량범위:	1.2 ppm ~ 59.0 ppm
간섭물질:	시료 용액 중 아이오딘 공존 시
시료채취	
방법:	흡수법 (흡수병 부피: 250 mL)
흡수액:	수산화소듐 용액(4 g/L) (100 mL)
흡입속도:	약 1 L/min
표준채취량:	약 40 L로 하되 시료의 브로민 농도에 따라 적절히 조절
이동:	해당 없음
보관:	해당 없음
분석용 시료용액:	250 mL (정제수로 표선 맞춤)
Blank:	250 mL (현장바탕시료 100 mL에 정제수로 표선 맞춤)
측정	
방법:	적정법
물질:	Bromide (Br^-)
적정액:	0.01 mol/L 싸이오황산소듐 용액
종말점:	담황색이 되면 녹말 3 mL를 가하고 계속 적정하여 청색이 소실될 때
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	0.4 ppm
정밀도:	해당 없음
정확도:	해당 없음
검정곡선:	해당 없음
방법바탕시료:	방법검출한계 이하