

## 배출가스 중 브로민화합물 -

2023

## 이온크로마토그래피

(Bromine Compounds in Flue Gas - Ion Chromatography)

### 1.0 개요

#### 1.1 목적

1.1.1 이 시험기준은 연소, 화학 반응 등에 의하여 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중 무기 브로민화합물을 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

1.1.2 배출가스 중 무기 브로민화합물을 수산화소듐 용액으로 흡수하고 중화시킨 후 탄산 이온을 제거하여 충분한 분리능을 가질 수 있는 음이온 교환 분리관으로 분리하고 전도도검출기 (conductivity detector) 또는 동등 이상의 성능을 갖는 검출기<sup>1)</sup>를 구비한 이온크로마토그래프로 브로민화 이온을 측정하여 브로민화합물을 정량한다.

#### 1.2 적용범위

1.2.1 시료채취량이 40 L이고 분석용 시료용액의 양이 100 mL인 경우, 정량범위는 0.1 ppm 이상이며 방법검출한계는 0.04 ppm이다.

1.2.2 배출가스 중 황화합물 등이 고농도로 공존하면 영향을 받으므로 그 영향을 무시하거나 제거 할 수 있는 경우에 적용한다.

#### 1.3 "내용 없음"

### 2.0 "내용 없음"

[1] 전기화학검출기 (electrochemical detector) 등을 사용할 수 있다.

### 3.0 분석기기 및 기구

ES 01205 이온크로마토그래피 3.0 장치를 따른다.

### 4.0 시약 및 표준용액

#### 4.1 시약

##### 4.1.1 흡수액

1 L 부피플라스크에 수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 40.00, 특급, 1310-73-2) 4 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다.

##### 4.1.2 분석기기용 시약

시약의 종류 및 조제방법은 분석기기 및 분리관 등의 설명서에서 요구하는 기준에 따른다.

##### 4.1.3 수소 이온형 ( $H^+$ 형) 강산성 양이온 교환 수지

시판하는 수소 이온형 ( $H^+$  형) 강산성 양이온 교환 수지를 사용한다.

#### 4.2 표준용액

##### 4.2.1 브로민화 이온 ( $Br^-$ ) 표준원액 (1 mg/mL)

브로민화포타슘 (potassium bromide, KBr, 119.00, 특급, 7758-02-3)을 약 105 °C에서 약 4 시간 건조한 다음 데시케이터에서 식힌 후 1 L 부피플라스크에 1.488 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다.

##### 4.2.2 브로민화 이온 ( $Br^-$ ) 표준용액 (10 µg/mL)

100 mL 부피플라스크에 4.2.1에서 조제한 브로민화 이온 표준원액 (1 mg/mL) 1 mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 시판하는 소금성이 명시된 브로민화 이온 ( $\text{Br}^-$ ) 표준용액을 희석하여 사용하여도 무방하다.

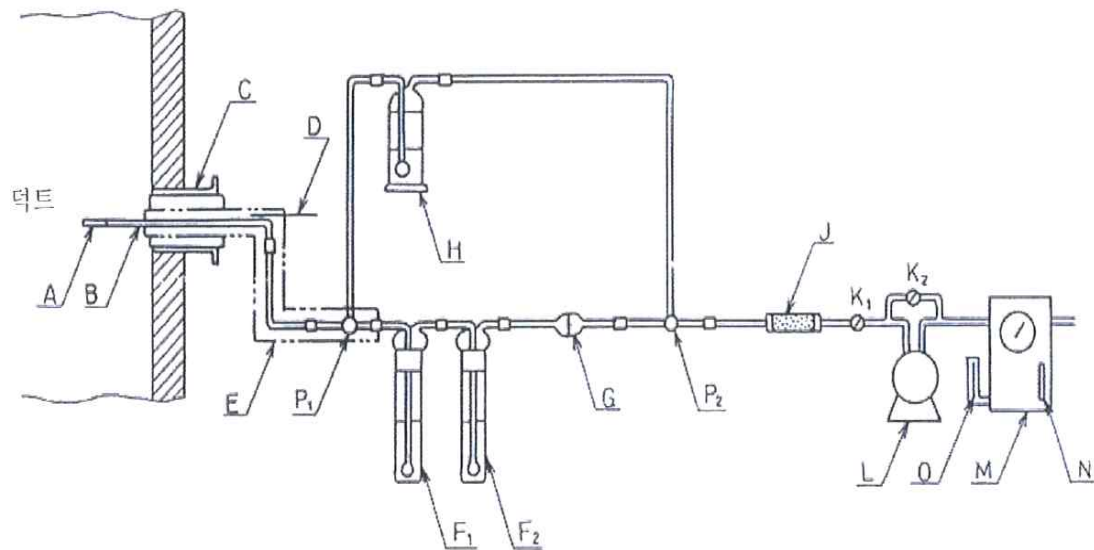
## 5.0 시료채취 및 관리

### 5.1 시료채취위치

배출가스를 대표할 수 있는 측정점을 선정한다. 예를 들면 배출가스의 유속이 현저하게 변화하지 않고 먼지 등이 쌓이지 않으며 수분이 적은 곳으로 선정한다.

### 5.2 시료채취장치

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



- |        |   |  |
|--------|---|--|
| A: 여과재 | F <sub>1</sub> , F <sub>2</sub> : 흡수병 (용량: (50 ~ 100) mL) | L: 흡입펌프                                  |
| B: 채취관 | G: 유리필터   | M: 가스미터                                  |
| C: 측정공 | H: 세척병 (용량: (50 ~ 100) mL)                                | N: 온도계                                   |
| D: 온도계 | J: 건조관  | O: 압력계                                   |
| E: 히터  | K <sub>1</sub> , K <sub>2</sub> : 유량 조절 콕                 | P <sub>1</sub> , P <sub>2</sub> : 3 방향 콕 |

그림 1. 시료채취장치 (예)

**5.2.1** 채취관은 부식성 가스에 영향을 받지 않는 재질이어야 한다. 예를 들면 스테인레스강, 유리, 석영, PTFE (polytetrafluoroethylene) 수지 등을 사용한다.

**5.2.2** 채취관의 적당한 곳에 배출가스 성분과 화학 반응 등을 일으키지 않는 재질의 여과재를 넣어 먼지가 혼입되는 것을 방지한다. 예를 들면 무알칼리 유리섬유, 석영섬유 등을 사용한다.

**5.2.3** 연결관의 길이는 가능한 짧게 하고 수분이 응축될 우려가 있는 경우에는 채취관에서 흡수병 사이를 약 120 °C로 가열한다. 각 연결 부위는 실리콘 고무, PTFE 수지 등을 사용한다.

### 5.3 시료채취방법

**5.3.1** 여과관 또는 여과구가 붙은 (50 ~ 100) mL 흡수병에 흡수액 25 mL를 각각 넣는다.

**5.3.2** 3 방향 콧을 세척병 방향으로 하고 흡입펌프를 작동시켜 채취관에서 3 방향 콧까지의 연결관을 배출가스 시료로 충분히 세척한다.

**5.3.3** 흡입펌프를 정지시키고 3 방향 콧을 흡수병 방향으로 한다. 가스미터의 지시 값을 0.01 L까지 확인한다.

**5.3.4** 흡입펌프를 작동시켜 배출가스 시료를 흡수병에 통과시킨다. 흡입속도를 약 1 L/min으로 하여 약 40 L를 채취한 후 흡입펌프를 정지시키고 3 방향 콧을 닫는다. 가스미터의 지시 값을 0.01 L까지 확인한다. 배출가스 시료를 채취하는 동안 가스미터의 온도 및 게이지압을 확인하고 대기압을 측정한다.

**[주 1]** 배출가스 시료를 채취하는 동안 흡수액의 온도가 높아질 경우에는 흡수병을 냉각조에 넣어 채취한다. 시료채취량은 브로민화합물 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.

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

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

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 회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액에 대한 측정 값이 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 실시한다.

## 7.0 분석절차

### 7.1 전처리

#### 7.1.1 분석용 시료용액 조제

100 mL 부피플라스크에 5.3의 작업을 마친 흡수액들을 합쳐 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 분석용 시료용액으로 하고 4 °C 이하의 냉암소에 보관한다.

### 7.2 측정법

#### 7.2.1 검정곡선 작성

7.2.1.1 여러 개의 100 mL 부피플라스크에 브로민화 이온 표준용액 (10 µg/mL)을 1 mL부터 단계적으로 넣고 바탕시료 및 각각에 정제수로 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 (30 ~ 50) mL 흡수병에 분석용 시료용액 V mL (일반적으로 10 mL) 및 수소이온형 (H<sup>+</sup> 형) 강산성 양이온 교환 수지 약 1 g을 넣고 흔들어 섞은 후 고순도 질소 (99.999 % 이상) 또는 고순도 공기 (99.999 % 이상)를 연결한다.

[주 2] 시판하는 수소 이온형 ( $H^+$  형) 강산성 양이온 교환 카트리지에 분석용 시료용액을 여과하여도 무방하며, 이 경우에는 카트리지 초기 여과액 일정량은 버리고 이후 여과액을 사용하여 분석한다.

7.2.2.2 고순도 질소 또는 고순도 공기의 밸브를 열고 유출속도를 약 0.25 L/min으로 하여 10 분 이상 흘려준다.

[주 3] 분석기기의 정화 (purging) 기능을 사용하여도 무방하다.

7.2.2.3 이 용액을 분석기기 설명서에서 요구하는 절차에 따라 정량한다.

[주 4] 고형물이 존재할 경우에는 막 여과지 ( $0.45 \mu m$  이하)로 여과한다.

7.2.2.4 검정곡선 상한 값을 넘어서는 경우에는 분석용 시료용액을 정제수로 희석하여 분석할 수 있다.

7.2.2.5 현장바탕시료 50 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 현장바탕 시료용액으로 하고 분석용 시료용액 전처리 및 정량방법과 동일하게 시험한다.

## 8.0 결과보고

### 8.1 표준상태 건조가스 시료채취량

표준상태 ( $0^\circ C$ , 760 mmHg)의 건조가스 시료채취량은 다음 식으로 계산한다.

$$V_{S(\text{습식})} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} \quad (\text{식 3})$$

$$V_{S(\text{건식})} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m}{760} \quad (\text{식 4})$$

여기서,  $V$  = 가스미터 (습식 또는 건식)로 흡입한 시료채취량 (L)

$V_S$  = 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

$t$  = 가스미터의 온도 ( $^\circ C$ )

$P_a$  = 대기압 (mmHg)

$P_m$  = 가스미터의 게이지압 (mmHg)



$P_v = t$  °C의 포화 수증기압 (mmHg)

## 8.2 농도계산

배출가스 중 브로민화합물 농도는 다음 식으로 계산한다.

$$C = \frac{(a - b) \times 100}{V_s} \times \frac{22.4}{79.904} \quad (\text{식 5})$$

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

a = 분석용 시료용액의 브로민화 이온 농도 ( $\mu\text{g/mL}$ )

b = 현장바탕 시료용액의 브로민화 이온 농도 ( $\mu\text{g/mL}$ )

$V_s$  = 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

100 = 분석용 시료용액의 전체 부피 (mL)

## 8.3 결과표시

측정결과는 ppm 단위의 소수점 둘째 자리까지 계산하고 소수점 첫째 자리로 표기한다.

## 9.0 참고자료

9.1 JIS K 0085, "Methods for determination of bromine compounds in flue gas", Japanese industrial standards committee, (2014)

9.2 JIS K 0105, "Methods for determination of fluorine compounds in flue gas", Japanese Industrial Standard Committee, (2012)

## 10.0 부록

### 10.1 시험기준 요약표

## 표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 브로민화합물 - 이온크로마토그래피 (Bromine Compounds in Flue Gas - Ion Chromatography)	
분자식 및 특징: 해당 없음, 브로민화 이온과 결합된 화합물	
정량범위: 0.1 ppm 이상	
간섭물질: 고농도 황화합물 등	
시료채취	
방법: 임핀저법 (흡수병 용량: (50 ~ 100) mL)	
흡수액: 수산화소듐 용액 (4 g/L) (25 mL × 2 개)	
흡입속도: 약 1 L/min	
시료채취량: 약 40 L	
이동: 해당 없음	
보관: 4 °C 이하 냉암소 보관	
분석용 시료용액: 100 mL (정제수로 표선 맞춤)	
현장바탕 시료용액: 100 mL (현장바탕시료 50 mL를 넣고 정제수로 표선 맞춤)	
측정	
방법: 이온크로마토그래프법	
물질: Bromide (Br <sup>-</sup> )	
표준물질: 브로민화 이온 (Br <sup>-</sup> ) 표준원액	
검정곡선: 바탕시료를 제외하고 0.1 µg/mL부터 3 개 이상의 농도	
분리관: 음이온 교환 분리관	
검출기: 전도도검출기 또는 동등 이상의 성능을 갖는 검출기	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
방법검출한계: 0.04 ppm	
정밀도: 상대표준편차 10 % 이내	
정확도: (75 ~ 125) %	
검정곡선: 결정계수 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차 20 % 이내	
방법바탕시료: 방법검출한계 이하	