

배출가스 중 암모니아 - 중화적정법
(Ammonia in Flue Gas - Neutralization Titration Method)

2018

1.0 개요

이 시험기준은 화학 반응 등에 의하여 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 암모니아를 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

1.1 목적

분석용 시료 용액을 황산으로 적정하여 암모니아를 정량한다.

1.2 적용범위

시료채취량 40 L인 경우 시료 중의 암모니아의 농도가 약 100 ppm 이상인 것의 분석에 적합하고, 다른 염기성 가스나 산성가스의 영향을 무시할 수 있는 경우에 적합하다.

1.3 간섭물질 "내용 없음"

2.0 용어정의 "내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구 "내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 흡수액

4.1.1.1 과산화수소 (1 + 9)

1 L용 부피플라스크에 30 % 과산화수소수 (H_2O_2 , hydrogen peroxide solution, 분자량: 34.01, 29 ~ 32 %) 100 mL를 넣고 증류수로 채운다.

[주 1] 흡수액은 제조 후 어둡고 서늘한 곳에 보관하면 1 개월간은 안전하다.

4.1.1.2 0.5 % 붕산용액

암모니아 표준액을 제조하기 위하여 1,000 mL의 흡수액을 제조한다. 붕산 (H_3BO_3 , boric acid, 분자량: 61.84, 특급) 5 g을 일정량의 물에 녹인 후 물을 가하여 부피플라스크 (1,000 mL) 눈금까지 맞춘다.

4.1.2 0.1 N 황산

물 약 1 L에 진한 황산 (H_2SO_4 , sulfuric acid, 분자량: 98.07, 특급) 3 mL를 서서히 가하여 섞고 표정^[1]하여 사용한다. 이를 물에 녹여 250 mL 눈금플라스크에 옮겨 넣고 물로 표시선까지 채운다. 이 용액 25 mL를 200 mL 삼각 플라스크에 분취하고 브롬페놀블루지시약 ($\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$, bromphenol blue, 분자량: 669.96, 90 % 이상) 0.10 g을 에탄올 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ethanol, 분자량: 46.07, 특급) 20 mL에 녹여 물을 가하여 100 mL로 한 것 (2 ~ 3) 방울을 가하고 위에서 만든 0.1 N 황산 (H_2SO_4 , sulfuric acid, 분자량: 98.07, 1 % 미만)으로 적정한다. 종말점 가까이에서 끓여서 탄산가스를 제거하고 식힌 후 적정하여 액의 색이 청색에서 황색으로 변하는 것을 종말점으로 한다. 다음 식에 의하여 역가를 구한다.

[1] 무수탄산소듐 (Na_2CO_3 , sodium carbonate anhydrous, 분자량: 106.0, 99 %) (1 ~ 1.5) g을 백금 접시에 넣고 (500 ~ 650) °C에서 (40 ~ 50)분간 가열한 후 데시케이터 속에서 식히고 그 무게를 정확히 단다.

$$f = \frac{W \times \frac{25}{250}}{V' \times 0.0053} \quad (\text{식 1})$$

여기서, f : 0.1 N 황산의 역가 (factor)

W : 탄산소듐의 양 (g)

V' : 표정에 사용한 0.1 N 황산의 양 (mL)

0.0053 : 0.1 N 황산 1 mL의 탄산소듐 상당량 (g)

4.2 혼합 지시약

다음 용액을 사용직전에 부피비 2 : 1로 섞는다, 이 액은 갈색병에 저장한다.

4.2.1 메틸레드 ($C_{15}H_{15}N_3O_2$, methyl red, 분자량: 269.33, 95 %) 0.1 g을 에탄올 (C_2H_5OH , ethanol, 분자량: 46.07, 특급) (부피분율 95 %) 100 mL에 녹인 것을 말한다.

4.2.2 메틸렌블루 ($C_{16}H_{18}N_3SCl$, methylene blue, 분자량: 319.85, 97 %) 0.1 g을 에탄올 (C_2H_5OH , ethanol, 분자량: 46.07, 특급) (부피분율 95 %) 100 mL에 녹인 것을 말한다.

4.3 분석용 시약 조제

4.3.1 시료의 흡입이 끝난 후 전체 흡수병 속의 용액을 비커에 옮겨 담고 가열부분 이외의 채취관과 흡수병을 흡수액으로 씻는다.

4.3.2 비커 중의 용액에 합한 후 250 mL 눈금플라스크에 옮겨 담는다.

4.3.3 흡수액을 가하여 250 mL로 하고 이 용액을 분석용 시료 용액으로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취 위치

원칙적으로 굴뚝의 굴곡부분이나 단면 모양이 급격히 변하는 부분을 피하여 배출가스 흐름이 안정되고 측정 작업이 쉽고 안전한 곳을 선정한다.

5.2 측정점 선정

측정위치로 선정된 굴뚝단면의 모양과 크기에 따라 다음과 같은 방법으로 적당수의 등면적으로 구분하고 구분된 각 면적마다 측정점을 선정한다.

[주 2] 보일러 굴뚝과 같이 배출가스의 농도가 균일하다고 인정되는 경우에는 임의의 한 점을 측정점으로 선정하여도 무방하다.

5.3 시료채취장치

시료채취장치는 ES 01303.1 배출가스 중 암모니아 - 자외선/가시선 분광법 - 인도페놀법의 5.2항과 같다.

5.4 시료의 흡수

시료의 흡수방법은 ES 01303.1 배출가스 중 암모니아 - 자외선/가시선 분광법 - 인도페놀법의 5.3항과 같다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 시료채취 시 정도관리

6.1.1 유량측정

정확한 유속과 유량이 측정되어야 하며 정확한 유량 조절 장치 및 유량 측정장치로 오차를 최소화 한다.

6.1.2 유량교정

유속 및 유량의 측정은 실험 전 후로 측정해야 하며 매 실험마다 표준유속 또는 유량

계를 사용하여 교정하여야 하며 측정값의 $\pm 2\%$ 이내의 정확성을 가져야 한다.

6.2 분석 전 준비

6.2.1 적용하고자 하는 분석 방법에 필요한 기기와 기구, 시약, 표준 용액 등을 확인하고 준비한다.

6.2.2 분석할 흡수액 시료의 보관상태, 증발 또는 누수여부를 확인하여 채취 후 변동사항을 분석 전에 육안으로 검사한다.

6.3 방법검출한계 및 정량한계

“내용 없음”

6.4 실험실의 정밀도 및 정확도

“내용 없음”

6.5 검정곡선의 작성 및 검증

“내용 없음”

6.6 방법바탕시료의 측정

방법바탕시료 (method blanks)는 오염되지 않은 시료채취용 흡수액을 7.0의 절차와 동일한 방법으로 전처리·분석한 시료로서, 시료에서의 측정값을 방법바탕시료의 측정값으로 보정해 준다. 시료군마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다.

6.7 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 시료군

당 1 회 실시하여야 한다.

6.8 분석결과의 기재

6.8.1 일반사항

6.8.1.1 시료채취일

6.8.1.2 시료채취자명

6.8.1.3 시료채취방법

6.8.2 분석조건

6.8.2.1 채취 흡수액량

6.8.2.2 채취기체 유량

6.8.2.3 채취 시 여과지 사용 및 종류

6.8.2.4 사용 분석 장비 종류 및 제원

6.8.3 분석결과

6.8.3.1 표준시료 및 채취시료의 변색되는 적정 종말점을 기록한다.

6.8.3.2 시료의 측정결과를 8.2항에 따른 시료의 최종 농도 결과 값으로 나타낸다.

6.8.4 정량조건

표준물질의 종류, 순도와 혼합물일 경우 농도 범위 및 제조방법을 명기한다.

7.0 분석절차

4.3에서 조제한 분석용 시료 용액 V mL (50 ~ 100) mL를 비커에 분취하고 혼합 지시약 및 방울을 가한 다음 0.1 N 황산으로 약간의 적자색이 될 때까지 적정한다. 별도로 흡수액 V mL에 대하여 바탕 시험을 한다.

8.0 결과보고

8.1 결과 값에 영향을 주는 인자

8.1.1 염기성 가스나 산성가스의 영향을 받은 경우 이 분석 방법은 적절하지 못하다.

8.1.2 시약 조제 시 희석배수, 농도, 계수 등 정해져있는 기준치 보다 오차범위 이상으로 초과하거나 미량일 때 영향을 줄 수 있다.

8.2 시료채취량

$$V_{s(\text{습식})} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} \quad (\text{식 4})$$

$$V_{s(\text{건식})} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m}{760} \quad (\text{식 5})$$

여기서,
 V : 가스미터로 측정한 흡입가스량 (L)
 V_s : 건조 시료가스 채취량 (L)
 t : 가스미터의 온도 (°C)
 P_a : 대기압 (mmHg)
 P_m : 가스미터의 게이지압 (mmHg)
 P_v : t °C에서의 포화수증기압 (mmHg)

8.3 최종 농도 계산

다음 식에 따라서 시료 중의 암모니아의 농도를 계산한다.

$$C = \frac{2.24 \times (a-b) \times f \times \frac{250}{V}}{V_s} \times 1,000 \quad (\text{식 6})$$

$$C' = C \times \frac{1}{10,000} \quad (\text{식 7})$$

여기서, C : 암모니아의 농도 (ppm)
 C' : 암모니아의 농도 (부피분율 %)
 a : 0.1 N 황산의 소비량 (mL)
 b : 바탕 시험에 의한 0.1 N 황산의 소비량 (mL)
 f : 0.1 N 황산의 역가
 V_s : 건조 시료 가스량 (L)
 V : 분석용 시료 용액의 채취량 (mL)
 2.24 : 0.1N황산 1ml에 해당하는 암모니아 가스의 부피 (mL)(표준상태)

8.4 유효 숫자 자릿수 표기

배출가스 중의 암모니아 농도 측정 결과의 표시 자릿수는 소수 둘째자리까지 구한다.

9.0 참고자료

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

9.2 EPA, Method CTM-027, “Procedure for Collection and Analysis of Ammonia in Stationary Sources”, United States Environmental Protection Agency

9.3 JIS, K 0099:2004, “Methods for determination of ammonia in flue gas”, Japanese Industrial Standard

10.0 부록 "내용 없음"