

배출가스 중 황산화물 - 중화적정법

2017

(Sulfur Oxides in Flue Gas -
Neutralization Titration Method)

1.0 개요

이 시험기준은 연소 등에 따라 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 황산화물 ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3$)을 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

1.1 목적

시료를 과산화수소수에 흡수시켜 황산화물을 황산으로 만든 후 수산화소듐 용액으로 적정한다.

1.2 적용범위

이 방법은 시료 20 L를 흡수액에 통과시키고 이 액을 250 mL로 묽게하여 분석용 시료용액으로 할 때 전 황산화물의 농도가 250 ppm 이상이고 다른 산성가스의 영향을 무시할 때 적용된다.

[주 1] 이산화탄소의 공존은 무방하다.

1.3 간섭물질 "내용 없음"

2.0 용어정의 "내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 마이크로 뷰렛

부피가 (2 ~ 3) mL인 것을 사용

3.2 적정용 비커

지름 (30 ~ 35) mm, 높이 120 mm인 비커를 쓰며, 50 mL를 나타내는 표시선이 있는 것

3.3 자석교반기

(100 ~ 200) mL를 저을 수 있는 것

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 흡수액

과산화수소수 (H_2O_2 , hydrogen peroxide, 분자량: 34.01, 99 %) 100 mL를 취하고 물 900 mL를 섞어 제조한다.

[주 2] 흡수액은 조제 후 어둡고 서늘한 곳에 보관한다.

4.1.2 0.1 N 수산화소듐 용액

수산화소듐 (NaOH, sodium hydroxide, 분자량: 40, 특급) 50 g을 칭량하여 폴리에틸렌 병에 넣고 물 약 40 mL를 가하고 흐르는 물에서 식히면서 잘 흔들여 녹인다. 마개를 하고 며칠 찬 곳에 방치하여 포화용액을 만든다. 여기서 수산화소듐 4 g에 상당하는 상층의 맑은 액 (약 5 mL)을 취하여 탄산가스를 함유하지 않는 물을 가하여 1 L로 한다. 이 용액은 폴리에틸렌 병에 넣고 소다석회관을 붙여 보관하고 표정은 다음과 같이 행한다.

[주 3] 이때 불순물인 탄산소듐 및 과잉의 수산화소듐은 석출되어 결정이 된다.

[주 4] 물을 경질 유리플라스크에 넣고 15 분간 끓인 후 소다 석회관을 부착한 마개를 하여 냉각시킨다.

4.1.2.1 표정

설파산 (sulfamine acid) (부피분석용 표준시약)을 황산 데시케이터에서 약 48 시간 건조시킨 후 (2 ~ 2.5) g을 정확히 달아 물에 녹여 250 mL 눈금플라스크에 옮겨 넣고 물로 표시선까지 채운다.

이 용액 25 mL를 200 mL 삼각플라스크에 분취하고 메틸레드 ($C_{15}H_{15}N_3O_2$, methyl red, 분자량: 269.33, 95 %) - 메틸렌블루 ($C_{16}H_{18}N_3SCl$, methylene blue, 분자량: 319.85, 97 %) 혼합지시약 약 (3 ~ 4) 방울을 가한다.

위에서 조제한 0.1 N 수산화소듐 용액으로 적정하여 액의 색이 자색에서 녹색으로 변화하는 점을 종말점으로 한다. 다음 식에 의하여 역가를 구한다.

$$f = \frac{W \times \frac{25}{250}}{V' \times 0.00971} \quad (\text{식 1})$$

여기서, f : 0.1 N 수산화소듐 용액의 역가

W : 설파산의 채취량 (g)

V' : 적정에서 사용한 수산화소듐 용액 (0.1 N)의 양 (mL)

0.00971 : 0.1 N 수산화소듐^[1] 용액 1 mL의 설파산 상당량 (g)

4.1.3 메틸레드 - 메틸렌블루 혼합지시약 (변색점 pH 5.4)

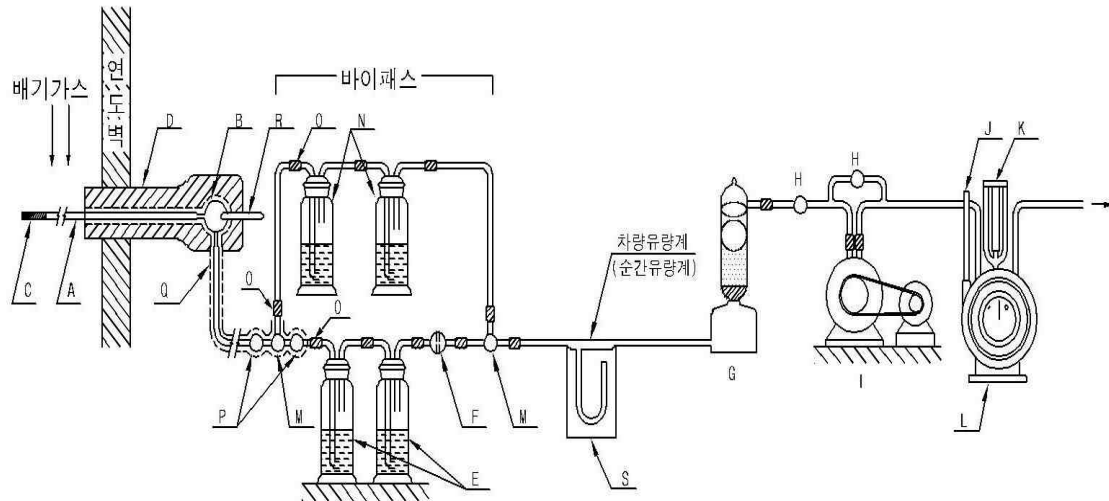
메틸레드 ($C_{15}H_{15}N_3O_2$, methyl red, 분자량: 269.33, 95 %) 0.10 g을 에탄올 (C_2H_5OH , ethanol, 분자량: 46.07, 특급) (부피분율 95 %) 100 mL에 녹인 것과 메틸렌블루 ($C_{16}H_{18}N_3SCl$, methylene blue, 분자량: 319.85, 97 %) 0.10 g을 에탄올 (부피분율 95 %) 100 mL에 녹인 것을 사용직전에 필요한 만큼 같은 부피로 섞어 사용한다. 메틸렌블루 용액은 갈색병에 보관한다. 또 섞은 용액은 갈색병에 넣어 어둡고 서늘한 곳에 보관한다. 1 주일 이상 경과한 것은 사용할 수 없다.

[1] 0.1 N 수산화소듐 대신에 0.1 N 붕산소듐 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) 용액을 사용하여도 좋다. 이때는 붕산소듐 19.1 g을 물에 녹여 1 L로 하고 표정은 위와 같이 행한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취장치

다음 그림 1은 시료채취장치를 나타낸다.



- 여기서,
- | | |
|---|----------------------------|
| A : 시료채취관 | L : 습식가스미터 (1회전 1 L) |
| B : 연결관 | M : 콕 |
| C : 여과지 | N : 바이패스용 세척병 ¹ |
| D : 보온재 | (E와 같은 것) |
| E : 흡수병 (위로 향한 여과관 G ₂ 가 붙은 부피 (150 ~ 250) mL) | |
| F : 유리필터 (G ₄) | O : 실리콘 고무관 |
| G : 가스건조탑 (실리카겔입자) | P : 구면 갈아맞춤 |
| H : 유량조절콕 | R : 온도계 ² |
| I : 밀폐식 흡입펌프 (0.5 ~ 5 L/min) | S : 마노미터 |
| J : 온도계 | |
| K : 압력계 | |

¹ : 과산화수소수 (1 + 9) 50 mL 를 넣는다.

² : 가스의 온도를 알고 있을 경우에는 온도계를 켜지 않아도 좋다

그림 1. 시료채취장치

5.1.1 시료채취관은 배출가스 중의 황산화물에 의해 부식되지 않는 재질, 예를 들면 유리관, 석영관, 스테인리스강 재질 (stainless steel pipes) 등을 사용한다.

5.1.2 시료가스 중 먼지가 섞여 들어가는 것을 방지하기 위하여 채취관의 앞 끝에 알칼리(alkali)가 없는 유리솜 등 적당한 여과재를 넣는다.

5.1.3 시료 중 황산화물과 수분이 응축되지 않도록 시료가스 채취관과 콕 (M) 사이를 가열할 수 있는 구조로 한다.

[주 5] 배관은 될 수 있는 한 짧게 하고, 수분이 응축될 우려가 있는 경우에는 채취관에서 콕 (M) 사이를 160 °C 정도로 가열한다.

5.1.4 채취관과 어댑터 (adapter), 삼방콕 등 가열하는 접속부분은 갈아 맞춤 또는 실리콘 고무관을 사용하고 보통 고무관을 사용하면 안된다.

5.2 시료채취 위치

분석에 사용하는 시료의 채취위치는 대표적인 가스가 채취될 수 있는 지점, 즉 유속의 변화가 심하지 않는 위치를 선정하여야 한다.

5.3 시료채취 방법

5.3.1 흡수병 2 개 이상을 준비하고 각각에 흡수액 50 mL씩을 넣는다. 흡수병은 위로 향한 여과관이 붙은 부피 (150 ~ 250) mL의 것을 사용한다.

5.3.2 분석용 시료의 흡수장치는 될 수 있는 한 채취위치에 가깝게 설치하고 시료가스보다 비교적 높은 온도일 때는 흡수병을 냉각조에 넣어둔다.

5.3.3 흡수병에 시료를 보내기 전에 배관속을 시료가스로 충분히 치환해 두어야 한다.

[주 6] 흡수장치까지의 배관이 비교적 길 때는 특히 주의가 필요하다.

5.3.4 시료의 유량이 1 L/min 정도가 되도록 흡입한다. 채취하는 시료가스의 양은 약 20 L로 하고 황산화물의 농도에 따라 적당히 증감한다.

5.3.5 시료를 채취할 때는 유량계의 위치에서 가스 온도와 압력을 측정하고 필요에 따라서 대기압도 측정한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 분석 전 준비

6.1.1 적용하고자 하는 분석 방법에 필요한 기기와 기구, 시약, 표준용액 등을 확인하고 준비한다.

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

6.2 방법검출한계 및 정량한계

각 실험실의 정량하한과 비슷한 농도의 분석대상 표준물질 시료를 7개 준비하여 각 시료를 7.0의 분석절차와 동일하게 전처리 및 분석한다. 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 3.14을 곱한 값이고 정량하한 (MQL, minimum quantitation limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출한다.

6.3 실험실의 정밀도 및 정확도

실험실의 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당실험실이 본 시험방법을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 일정량의 표준물질을 첨가 (정량하한의 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 측정값들의 평균값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도 또는 인증표준물질의 인증값에 대한 측정 평균값의 상대백분율 또는 회수율로서 나타내며, 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 산출한다.

$$\text{회수율 (\%)} = \frac{X_m}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

$$\% \text{상대표준편차} (\%) = \frac{s}{X_m} \times 100 \quad (\text{식 } 3)$$

여기서, s : 표준편차

X_i : 알고 있는 농도

X_m : 평균 측정값

이와 같이 측정했을 때 상대표준편차는 10 % 이내, 회수율은 (80 ~ 120) % 이내이어야 한다. 또한 전처리를 제외한 분석과정에서의 정확도는 정확한 농도를 알고 있는 표준용액을 4 회 이상 분석하여, 동일한 방법으로 산출할 수 있다.

6.4 검정곡선의 작성 및 검증

“내용 없음”

6.5 방법바탕시료의 측정

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

6.6 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 실시하여야 한다.

6.7 분석결과의 기재

6.7.1 일반사항

6.7.1.1 시료채취일

6.7.1.2 시료채취자명

6.7.1.3 시료채취방법

6.7.2 분석조건

6.7.2.1 채취 흡수액량

6.7.2.2 표준채취가스 유량

6.7.2.3 채취 시 여과지 사용 및 종류

6.7.2.4 사용 분석 장비 종류 및 제원

6.7.3 분석결과

6.7.3.1 표준시료 및 채취시료의 변색되는 적정 종말점을 기록한다.

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

6.7.4 정량조건

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

7.0 분석절차

7.1 분석용 시료용액의 조제

7.1.1 시료의 흡입이 끝나면 용액을 비커에 옮기고 다시 흡수병을 씻어서 합한 후 250 mL 눈금플라스크에 옮겨 넣고 물로 표시선까지 채운 것을 분석용 시료용액으로 한다.

7.1.2 농도가 진한 시료는 적당히 물로 묽게 하여 사용한다.

7.1.3 7.1에서 제조한 분석용 시료용액의 적당량 (50 ~ 100) mL를 250 mL 삼각플라스크에 분취한다.

7.1.4 메틸레드 - 메틸렌블루 혼합지시약 (3 ~ 5) 방울을 가하여 0.1 N 수산화소듐 용액으로 적정하고 용액의 색이 자주색에서 녹색으로 변한 점을 종말점으로 한다.

7.1.5 흡수액을 5.3.1에서 사용한 것과 같은 양을 250 mL 눈금플라스크에 취하고 물로 표시선까지 채운 후 7.1.3에서 분취한 것과 같은 양을 200 mL 삼각플라스크에 분취하고 7.1.4에 따라 적정하여 바탕 시험 값으로 한다.

8.0 결과보고

8.1 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 : 건조시료가스 채취량 (L)

t : 가스미터의 온도 (°C)

P_a : 대기압 (mmHg)

P_m : 가스미터의 게이지압 (mmHg)

P_v : t °C에서의 포화수증기압 (mmHg)

8.2 최종 농도 계산

시료 중 황산화물 농도는 다음 식에 의하여 구한다.

$$C = \frac{1.12 \times (a-b) \times f \times \frac{250}{V}}{V_s} \times 1,000 \quad (\text{식 } 6)$$

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

여기서, C : 황산화물 농도 (ppm)

C' : 황산화물 농도 (부피분율 %)

a : 적정에 사용한 0.1 N 수산화소듐 용액의 양 (mL)

b : 바탕 시험에 사용한 0.1 N 수산화소듐 용액의 양 (mL)

f : 0.1 N 수산화소듐의 역가

V : 분석용 시료용액의 분취량 (mL)

V_s : 건조시료가스량 (L)

1.12 : 0.1 N 수산화소듐 용액 1 mL 에 상응하는 황산화물 (SO₂ + SO₃) 가스의 부피 (mL)

8.3 결과의 표시

결과표시는 소수점 셋째 자리까지 유효자리수를 계산하고 결과 표시는 소수점 둘째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

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

9.2 JIS K 0103:2005, “methods for determination of sulfur oxides in flue gas”, Japanese Industrial Standard

10.0 부록 “내용 없음”