

연구논문

## 대기배출가스 중 브로민화합물 측정방법 개선연구

박현수<sup>1†</sup> · 한용원<sup>1</sup> · 오길영<sup>1</sup> · 오은하<sup>1</sup> · 김민영<sup>1</sup> · 김학림<sup>1</sup> · 임형인<sup>1</sup> · 정용문<sup>1</sup> · 차윤경<sup>1</sup> · 이덕안<sup>1</sup>  
박귀남<sup>1</sup> · 이의주<sup>2</sup>

<sup>1</sup>전라남도보건환경연구원

<sup>2</sup>주제이엘 사이언스

## Improving the Method for Measuring Bromine Compounds in Flue Gas

Hyun-Soo Park<sup>1†</sup>, Yong-Won Han<sup>1</sup>, Gil-Young Oh<sup>1</sup>, Eun-Ha Oh<sup>1</sup>, Min-Young Kim<sup>1</sup>, Hak-Rim Kim<sup>1</sup>,  
Hyeong-In Lim<sup>1</sup>, Yong-Moon Jung<sup>1</sup>, Yoon-Gyeong Cha<sup>1</sup>, Duk-An Lee<sup>1</sup>, Gwi-Nim Park<sup>1</sup>, and Ui-Joo Lee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jeollanam-do Institute of Health and Environment

<sup>2</sup>JLScience Corporation

Received January 26, 2023 / Revised February 21, 2023 / Accepted March 3, 2023

The method detection limit (MDL) using UV-VIS spectrometry (UV/VIS) is the primary method to detect bromine compounds in the flue gas. However, the level of bromine compounds in the flue gas is 0.6 ppm, reaching 20% of the emission limit of 3.0 ppm, which limits the analysis of low-concentration samples. As per the United States Environmental Protection Agency and official test standards for water pollution, bromine compound analysis was performed using ion chromatography (IC). Hydrogen chloride was analyzed using IC, referencing official test standards for air pollution. Therefore, 0.1 M NaOH and distilled water (D.W.) were applied to the absorption solution of the IC analysis sample. Validation was conducted for IC (D.W.), IC (0.1 M NaOH), and UV/VIS (0.1 M NaOH) to improve the analysis method for bromine compounds in the flue gas. The linearity ( $R^2$ ) of the calibration curve for IC (D.W.) satisfied the  $R^2$  (0.98 or more) value calculated in the UV/VIS of the official test standards for air pollution. However, the  $R^2$  of UV/VIS (0.1 M NaOH) and IC (0.1 M NaOH) was not satisfied. In IC (D.W.) analysis results, the average values of MDL, MLQ (minimum level of quantification), accuracy and precision were 0.127 ppm, 0.403 ppm, 3.7%, and 102.9%, respectively. MDL and MLQ showed the lowest concentration compared to the other two methods, and had high accuracy and precision. Regarding the recovery rate by the absorbing liquid, IC (D.W.) was the highest at 93.55%, followed by UV/VIS (0.1 M NaOH) and IC (0.1 M NaOH). This study analyzed bromine compounds in flue gas with higher accuracy and precision using the IC (D.W.) method compared to IC (0.1 M NaOH) and UV/VIS (0.1 M NaOH).

**Keywords:** Bromine compound, UV/VIS Spectrometry, Ion Chromatography, Validation

### 1. 서 론

브로민( $_{35}\text{Br}$ )은 주기율표 17족 원소에 속하는 할로젠족 원소이며 실온에서 적갈색의 휘발성 액체( $-7.2^\circ\text{C}\sim 59^\circ\text{C}$ )로 매우 강한 부식성으로 신체 조직을 상하게 하며, 증기 상태에서는 눈과 목을 자극하는 등 인체에 매우 해롭다.

자연에서 순수한 형태로 발견되지 않고 수용성 브로민화합물 형태로 존재하며 대부분 수용성으로 해수에 다량 포함 되어있다.<sup>1)</sup>

브로민화합물(Bromide compounds, Br)은 브로민화수소(HBr), 브로민화소듐(NaBr) 등이 있으며, 주로 브로민화수소로 존재하며 물이나 유기용매에 용해되어 브로민

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

화수소산이 되며, 화학적 성질은 염화수소와 유사하다.<sup>1)</sup>

브로민화합물 중 할론가스는 대류권까지는 매우 안정된 물질이나, 성층권에 진입하게 되면 UV-B 복사에 의해 분해된다. 이때 브로민 원자를 방출하게 되는데, 이 브로민 원자는 성층권 내 오존의 붕괴를 일으키는 역할을 한다. 브로민을 포함하는 물질이 다른 물질에 비해 훨씬 높은 오존파괴지수를 가지고 있다.<sup>2-3)</sup>

배출가스 중 브로민화합물 시험방법은 자외선/가시선 분광법(UV/VIS Spectrometry, UV/VIS)과 적정법이 있으며, 이 중 자외선/가시선분광법이 주 시험방법이다.<sup>4)</sup> 자외선/가시선분광법은 할로겐류 화합물의 상호간섭 및 용매 추출 등으로 검출한계를 산출하는데 어려움이 있고, 방법검출한계도 0.6 ppm으로 배출허용기준인 3.0 ppm의 20%에 달하여 저농도 시료 분석에 한계가 있다.

브로민화합물은 수질오염공정시험기준에서 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, IC)를 이용하여 0.03 mg/L 까지 미량 검출을 하고 있으며,<sup>5)</sup> 미국의 EPA(Environmental Protection Agency)에서는 IC법을 적용하여 브로민화합물, 플루오린화합물, 염화수소를 동시에 분석하고 있다.<sup>6)</sup>

대기오염공정시험기준에서 IC법은 브로민화합물과 화학적 성질이 유사한 염화수소를 2016년도에 주시험법으로 도입하였다.

이에 본 연구에서는 대기배출시설의 브로민화합물 분석을 개선하기 위해 현재 대기오염공정시험기준인 UV/VIS법과 흡수액을 증류수와 0.1 M NaOH을 적용하여 IC로 분석한 결과를 비교·평가함으로써 향후 대기오염공정시험기준 개정에 필요한 기초자료를 제공하고자 한다.

## 2. 이론 및 배경

### 2.1. 브로민화합물의 대기배출량 현황

환경부에서 조사한 2019년 전국 22개 업체에 대한 브로민 및 브로민화합물의 대기배출량 현황을 Table 1에 나타냈다.<sup>7)</sup> 이 중 순수한 Br이 53.70%로 가장 높은 비율로

**Table 2.** Solubility of HBr in 100 mL of water

| Temperature(°C) | Mol(M) | Mass(g) | Volume(L) |
|-----------------|--------|---------|-----------|
| 0               | 2.73   | 221     | 61.18     |
| 15              | 2.52   | 204     | 59.58     |
| 20              | 2.39   | 193     | 57.35     |
| 100             | 1.61   | 130     | 49.17     |

발생하였고, HBr이 45.85%로 두 번째를 차지하였다. 또한 산화 데카브로모디페닐, 1,2-디브로모에탄 등 유기성 브로민화합물 배출도 확인되었으나, 0.45%로 전체 브로민화합물의 배출량 중 극히 일부분인 것으로 확인되었다. Br은 화학 물질 및 화학제품제조, 의약품 제조업에서 주로 발생하였고, HBr의 배출원은 Br과 동일하나 전자부품 제조업에서도 일부 배출되는 것으로 확인되었다.<sup>7)</sup>

### 2.2. 브로민화합물의 이화학적 특성

브로민은 실온에서 적갈색의 액체 상태로 존재하는 비금속 화학원소이고, 휘발성, 독성이 높은 주기율표 17족 원소에 속하는 할로젠족 원소이며, 대기하층 브로민가스는 해양 발생, 납 휘발유 연소 중 발생하는 입자상물질의 휘발성에 의해 생성되며, 대류권에 기체상 및 입자상 모두 존재하며, 기체상은 일반적으로 HBr이 주요 성분일 가능성이 높다. 주요 응용분야로는 난연제, 수처리, 살충제, 의약품 등이 있다.<sup>8)</sup>

브로민화합물 시료의 IC 분석적용 가능성을 알아보기 위해 HBr의 물에 대한 용해도와 전기전도도에 대한 조사를 실시하였고, 수치는 Table 2에 나타났다. HBr의 물에 대한 용해도는 0°C일 경우 물 100 mL에 브로민화 수소가 61.18 L 녹아 물에 대한 용해도가 높았고, 전기전도도는 브로민 78  $\lambda$ 로 현재 IC법을 적용중인 염소이온 76  $\lambda$ 과 유사한 것을 확인할 수 있었다.

## 3. 연구내용 및 방법

### 3.1. 대기배출시설 브로민화합물 시료채취방법

시료는 대기오염공정시험기준인 ES 01502. IC를 준수

**Table 1.** Current status of annual air emissions of bromine and bromine compounds

| CAS No.     | Chemical name           | Number of emission companies | Amount of air emissions |        | Amount of movement (kg/year) |
|-------------|-------------------------|------------------------------|-------------------------|--------|------------------------------|
|             |                         |                              | (kg/year)               | (%)    |                              |
| Total       |                         | 22                           | 4,447                   | 100.00 | 84,896                       |
| 007726-95-6 | Bromine                 | 4                            | 2,388                   | 53.70  | 0                            |
| 010035-10-6 | Hydrogen bromide        | 16                           | 2,039                   | 45.85  | 84,896                       |
| 001163-19-5 | Decabromodiphenyl oxide | 1                            | 12                      | 0.27   | 0                            |
| 000106-93-4 | 1,2-Dibromoethane       | 1                            | 8                       | 0.18   | 0                            |

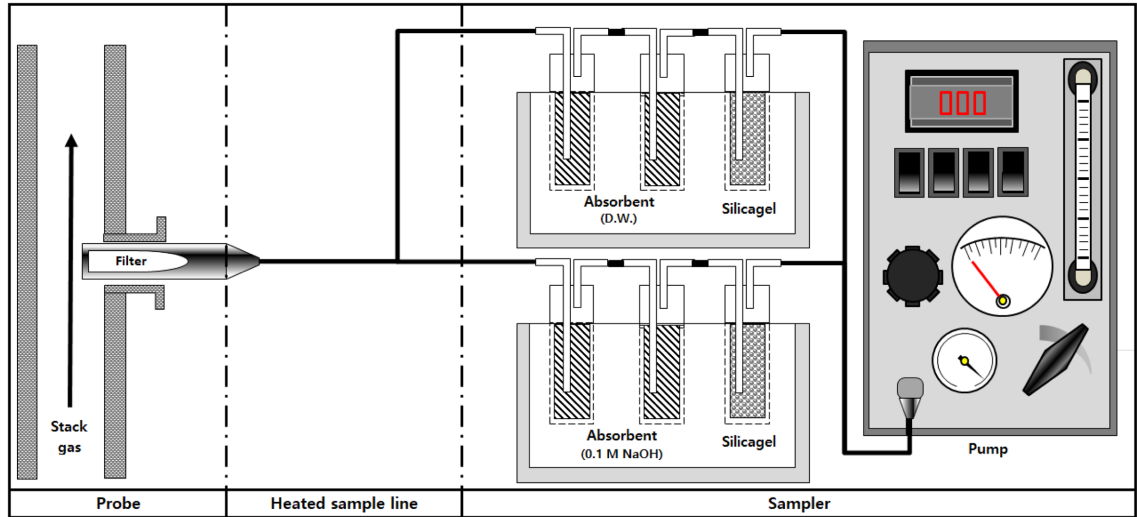


Fig. 1. Schematic diagram of gas sampling equipment

여 가스시료채취장비(KXC 60, APEX, USA)를 사용하여 흡수액(증류수와 0.1 M NaOH)으로 동시에 3회 반복 채취하였다.<sup>1)</sup> 시료채취장치는 시료채취관, 여과재, 흡수병, 가스 건조장치, 진공펌프, 가스미터, 온도계, 압력계 등으로 구성되었으며, 시료의 흡입속도는 약 1 L/min로 하여, 시료기체를 각각 약 40 L를 채취하였다 (Fig. 1).

시료채취시설은 10개 배출시설로 각 시설의 현황 및 공정도를 Table 3에 나타냈다. 배출시설은 도장(Paint), 건조(Dry), 소각(Incineration), 혼합(Mixing), 용융·용해(Melting-Fusion, M.F), 축열식소각(Regenerative Thermal Oxidizer, RTO)시설 등이며, 방지시설은 세정집진(Wet Scrubber, W.S), 여과집진(Bag Filter, B.F), 반건식집진(Semi Dry Reactor, SDR), 활성탄(Activated Carbon, A.C), 비선택적 환원시설(Selective Non-Catalytic Reduction, SNCR) 등으로 구성·운영 되고 있었다.

### 3.2. 분석방법

시료분석은 분광광도계(Shimadzu, UV-2600I, Japan)와 이온크로마토그래프(Metrohn, 930 Compact IC Flex, USA)를 사용하였다. 분광광도계와 이온크로마토그래프의 분석조건은 Table 4에 나타내었다. 분광광도계를 이용하여 배출가스 중 브로민화합물은 대기오염공정시험기준의 UV/VIS법으로 분석하였고, 이온크로마토그래프 분석은 EPA Method 26을 참고해서 음이온 컬럼(Hamilton PRP X100)을 적용하였고, 써프렛서(Suppressor)가 없는 방법을 적용하였다. Hamilton PRP X100은 길이 150 mm, 내경 4.6 mm, 충전재(Polystyrene-divinylbenzene / PS-DVS) 크기는 5  $\mu\text{m}$  이며, pH는 1~14 범위에서 사용 가능하다. IC 용리액은 1 M NaOH를 이용하여 pH 8.6으로 조정된 4 mM 4-Hydroxybenzoate 용액을 사용하였다.

UV/VIS법은 0.1 M NaOH 흡수액 <UV/VIS(0.1 M

Table 3. General information of target facility

| Spot | Emission facilities | T-gas(°C) | Flow rate(Sm <sup>3</sup> /h) | Prevention facilities                |
|------|---------------------|-----------|-------------------------------|--------------------------------------|
| A    | [Paint]→[Dry]       | 131.1     | 64,140                        | [W.S]→[B.F]→[RTO] (Cartridge filter) |
| B    | [Paint]→[Dry]       | 131.1     | 64,140                        | [W.S]→[B.F]→[RTO] (Cartridge filter) |
| C    | [Incineration]      | 131.4     | 578,100                       | [SNCR]→[SDR]→[A.C]→[B.F]             |
| D    | [Incineration]      | 107.8     | 448,800                       | [SNCR]→[D.S]→[B.F]                   |
| E    | [Mixing]            | 40.4      | 36,000                        | [W.S]                                |
| F    | [Kiln]              | 150.9     | 261,240                       | [SNCR]→[W.S]→[B.F]                   |
| G    | [M.F]               | 33.5      | 60,000                        | [W.S]                                |
| H    | [Dry]               | 32.3      | 4,158                         | [W.S]                                |
| I    | [Paint]             | 31.8      | 72,000                        | [A.C]                                |
| J    | [M.F]→[RTO]         | 41.2      | 15,600                        | [W.S]                                |

**Table 4.** Instrument analysis conditions

| Ion Chromatography        |  |  |
|---------------------------|--|--|
| Parameter                 | Condition  |  |
| Absorbing liquid          | Distilled water                                    | 0.1 M NaOH   |
| Ion Chromatograph         | Metrohm 930 Compact IC Flex                        | Metrohm 930 Compact IC Flex                        |
| Automatic sample injector | Metrohm 919 IC autosampler plus                    | Metrohm 919 IC autosampler plus                    |
| Detector                  | IC conductivity detector                           | IC conductivity detector                           |
| Column                    | PRP-X100, 5 $\mu$ M, 150 $\times$ 4.6 mm           | PRP-X100, 5 $\mu$ M, 150 $\times$ 4.6 mm           |
| Eluent                    | 4 mM 4-Hydroxybenzoate<br>(pH 8.6, using 1 M NaOH) | 4 mM 4-Hydroxybenzoate<br>(pH 8.6, using 1 M NaOH) |
| Flow rate                 | 1.5 mL/min   | 1.5 mL/min   |
| Sample injector           | 1 mL(1,000 $\mu$ L)                                | 1 mL(1,000 $\mu$ L)                                |
| Column temperature        | 30°C   | 30°C   |
| Suppressor                | Non-suppressed                                     | Non-suppressed                                     |
| Detection range           | 0.000~14,999 $\mu$ S/cm                            | 0.000~14,999 $\mu$ S/cm                            |
| Polarity                  | +  | +  |
| Calibration curve type    | Linear   | Linear   |
| UV/Vis spectrometer       |  |  |
| Parameter                 | Condition  |  |
| Absorbing liquid          | 0.1 M NaOH   |  |
| Wavelength                | 185 nm ~ 900 nm                                    |  |
| Slit width                | 1.0 nm   |  |
| Recording range           | 0 ~ 100  |  |
| Sampling interval         | 0.1 nm   |  |
| Operating temperature     | 15°C ~ 35°C  |  |
| Operating humidity        | 30% ~ 80%  |  |

NaOH)을 사용하였으며, IC 분석용 시료의 흡수액은 EPA Method의 0.1 M NaOH <IC(0.1 M NaOH)>와 대기오염공정시험기준의 HCl 흡수액인 증류수<IC(D.W.)>를 적용하였다. 브로민화합물의 시료채취 흡수액량과 분석용 시료 제조에 관하여 Table 5에 나타내었다.

### 3.3. 시험방법에 대한 유효성 검증

새로운 시험 방법은 신뢰성 확보와 상호인정을 위해 유효성 검증을 하여야 한다.<sup>9-11)</sup> 유효성검증을 위한 파라미터는 국립환경과학원의 공정시험기준<sup>1)</sup>과 미국의 EPA Method<sup>6)</sup>를 참고하여 검량곡선의 직선성, 방법검출한계(MDL ; Method Detection Limit), 정량한계(MLQ ;

Minimum Level of Quantification), 정확도(Accuracy), 정밀도(Precision), 회수율(Recovery rate)을 선정하여 분석방법별로 비교 분석하였다.

방법검출한계는 공정시험기준에서 제시한 방법검출한계(0.6 ppm)이하의 농도를 가진 최소 7개 시료를 가지고 분석하였으며, 정량한계는 방법검출한계 농도의 3배~5배 농도를 포함한 7개 분석시료로 구하였고, 정확도 및 정밀도는 정량한계 1배~5배의 최소 4개 시료를 가지고 분석하였다.

회수율 실험은 고농도 브로민화수소(HBr, Hydrogen bromide) 표준가스(84.1  $\mu$ mol/mol, Nitrogen balance, Rigas, Korea)를 30 L Tedlar bag에 담아서 펌프(SIBATA, MP-

**Table 5.** On-site sampling of absorbing liquid and manufacture of sample solution for analysis

|                          | IC(D.W.)                          | IC(0.1 M NaOH)                                    | UV/VIS(0.1 M NaOH)  |
|--------------------------|-----------------------------------|---|---|
| Absorption of the sample | D.W.(50 mL $\times$ 2 ea)         | 0.1 M NaOH(15 mL $\times$ 2 ea)                   | 0.1 M NaOH(50 mL $\times$ 2 ea)                           |
| Analysis sample          | On-site sampling D.W.<br>(100 mL) | On-site sampling<br>0.1 M NaOH(30 mL)+D.W.(70 mL) | On-site sampling<br>0.1 M NaOH(100 mL)+0.1 M NaOH(150 mL) |

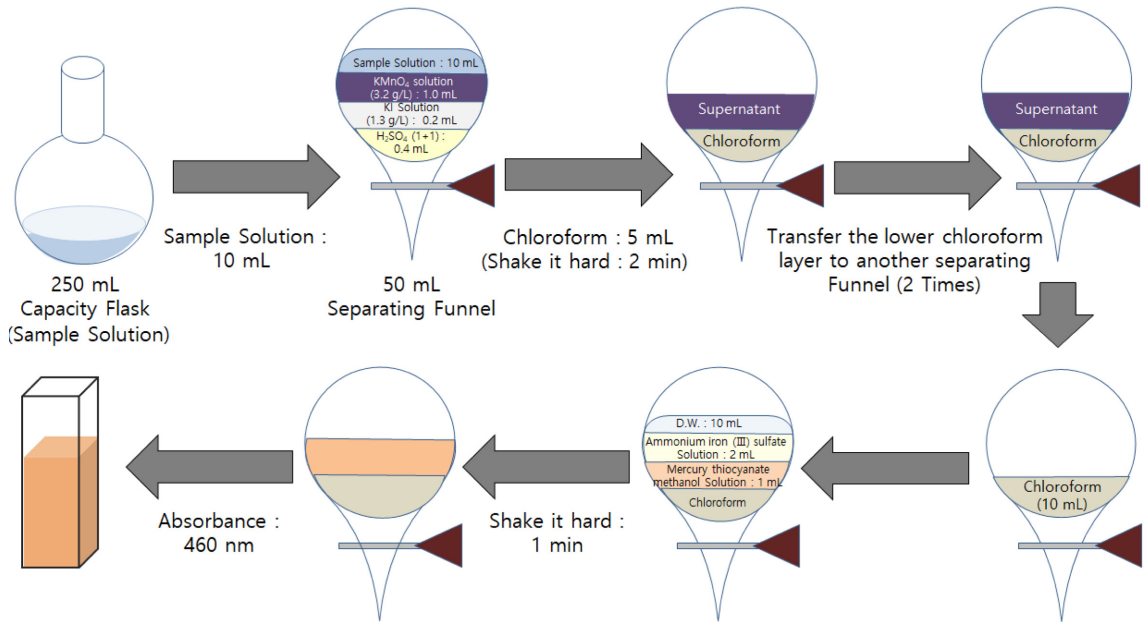


Fig. 2. Experimental process of UV/VIS Spectrometry.

Σ100, Japan)를 이용하여, 측정유량은 1 L/min로 흡수액 (0.1 M NaOH와 증류수)에 총 10 L를 채취하여 각각 시험법에 준해 분석하였다.

#### 4. 연구결과 및 고찰

##### 4.1. 자외선/가시선분광법 문제점

배출가스 중 브로민화합물 분석을 위해 적용 가능한 시험방법은 UV/VIS법과 적정법이 있으며, 이 중 UV/VIS법이 주 시험방법이다. UV/VIS법은 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중 브로민화합물을 수산화소듐용액에 흡수

시킨 후 일부를 분취해서 산성으로 하여 과망간산포타슘 용액을 사용하여 브로민으로 산화시켜 클로로폼으로 추출한다.<sup>1)</sup> 클로로폼층에 정제수와 황산제이철암모늄 용액 및 싸이오사이안산제이수용 용액을 가하여 발색한 정제수 층의 흡광도를 측정해서 브로민을 정량하는 방법으로 흡수파장은 460 nm이며, 실험과정은 Fig. 2에 나타났다.

브로민화합물의 UV/VIS 실험은 2회 클로로폼 추출과 1회 붉게 발색된 정제수층 분리를 한 후 흡광도를 측정하여 정량한다. 이처럼 여러 추출과정을 거치기 때문에 다른 UV/VIS 항목보다 오차발생률이 높은 단점이 있다. Fig. 3은 실제로 진행했던 내부정도관리 사진이다. 첫 번

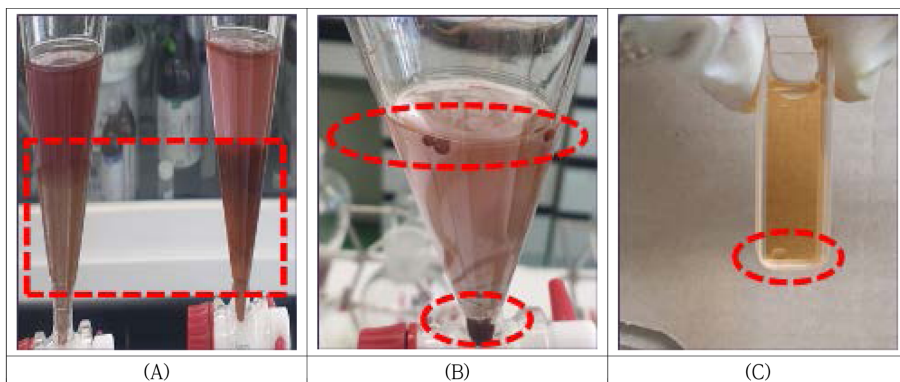


Fig. 3. Experimental process of UV/VIS Spectrometry (A) Preparation of the same concentration, (B) Emulsion remaining in the purified water layer, (C) Chloroform with less separation.

째 사진은 동일한 농도로 시료를 제조하였음에도 불구하고, 각기 다른 층분리를 이루는 것이 육안상 확인되었고, 두 번째 사진은 클로로폼층과 정제수층을 분리하는 과정에서 에멀전이 정제수층에 잔류하는 현상이 발생하였다. 마지막 사진의 정제수층에는 분리가 덜 된 미량의 클로로폼이 존재함을 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상들은 실험의 오차를 발생시키고, 재현성을 저하시키는 요인이라고 판단된다.

**4.2. 시험방법의 유효성 검증**

4.2.1. 검량곡선의 직선성 비교

IC법의 증류수 <IC(D.W.)>와 IC법의 0.1 M NaOH 흡수액 <IC(0.1 M NaOH)>, UV/VIS의 0.1 M NaOH 흡수액 <UV/VIS(0.1 M NaOH)>에 대해 액상 인증표준물질(100 µg/mL, Multi-Element IC Std 1 Solution A, H<sub>2</sub>O Balance, hps, USA)을 사용하여 검량곡선의 직선성을 Table 6에 제시하였다. IC(D.W.), IC(0.1 M NaOH)

**Table 6.** Comparing the linearity of calibration curves for each experimental method

|                    | R <sup>2</sup> |       |       |                |       |       |                    |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|----------------|-------|-------|----------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                    | IC(D.W.)       |       |       | IC(0.1 M NaOH) |       |       | UV/VIS(0.1 M NaOH) |       |       |       |       |       |       |
|                    | 1차             | 2차    | 3차    | 1차             | 2차    | 3차    | 1차                 | 2차    | 3차    | 4차    | 5차    | 6차    | 7차    |
| Result             | 0.990          | 0.999 | 0.956 | 0.998          | 0.978 | 0.962 | 0.819              | 0.971 | 0.901 | 0.981 | 0.970 | 0.903 | 0.990 |
| Average            | 0.982          |       |       | 0.979          |       |       | 0.933              |       |       |       |       |       |       |
| Standard deviation | 0.023          |       |       | 0.018          |       |       | 0.062              |       |       |       |       |       |       |

**Table 7.** Quality control result by each experimental method

|   | IC (D.W.) |         | IC (0.1 M NaOH) |         | UV (0.1 M NaOH) |               |
|---|-----------|---------|-----------------|---------|-----------------|---------------|
|   | Value     | Average | Value           | Average | Value           | Average       |
| Method<br>Detection Limit<br>(ppm)          |           |         |                 |         | 1.658           |               |
|   | 0.053     |         | 8.408           |         | 2.484           |               |
|   |           | 0.127   |                 | 4.311   | 2.007           | 1.794         |
|   | 0.075     |         | 0.214           |         | 2.475           | (0.6)         |
|   |           |         | N/D             |         | 0.937           |               |
| Minimum Level<br>of Quantification<br>(ppm) |           |         |                 |         | 1.090           |               |
|   | 0.252     |         |                 |         | 1.908           |               |
|   |           |         | 26.777          |         | 5.281           |               |
|   | 0.169     |         |                 | 13.730  | 7.911           | 5.714         |
|   |           | 0.403   | 0.682           |         | 6.393           | (1.8)         |
| Precision<br>(RSD <sup>1)</sup> , %)        |           |         |                 |         | 7.883           |               |
|   | 2.619     |         | 31.588          |         | 2.983           |               |
|   |           | 3.672   |                 | 20.741  | 3.472           | 25.161        |
|   | 3.948     |         | 9.895           |         | 6.077           | (RSD ± 10%    |
|   |           |         | N/D             |         | 23.245          | Less than)    |
| Accuracy<br>(%)                             |           |         |                 |         | 90.709          |               |
|   | 105.825   |         | 92.750          |         | 3.122           |               |
|   |           |         |                 | 99.063  | 11.592          |               |
|   | 96.250    | 102.867 | 105.375         |         | 5.954           | 114.767       |
|   |           |         | N/D             |         | 16.342          | (75% ~ 125 %) |
|   |           |         |                 | 102.417 |                 |               |
|   |           |         |                 | 157.667 |                 |               |
|   |           |         |                 | 101.300 |                 |               |
|   |           |         |                 | 113.000 |                 |               |
|   |           |         |                 | 103.300 |                 |               |
|   |           |         |                 | 110.917 |                 |               |

<sup>1)</sup>RSD: Relative Standard Deviation

은 각각 3회, UV/VIS(0.1 M NaOH) 7회 실시하였다.

검량곡선의 직선성( $R^2$ )은 IC(D.W.)  $0.982 \pm 0.023$ , IC(0.1 M NaOH)  $0.979 \pm 0.018$ , UV/VIS(0.1 M NaOH)  $0.933 \pm 0.062$ 로 IC(D.W.)의  $R^2$ 가 대기오염공정시험기준의 자외선/가시선분광법에서 제시한  $R^2(0.98\text{이상})$ 값을 만족한 반면, UV/VIS(0.1 M NaOH)과 IC(0.1 M NaOH)의  $R^2$ 는 만족하지 못하였다.

#### 4.2.2. 시험방법별 방법검출한계 및 재현성 평가 비교

시험방법별 방법검출한계(MDL; Method Detection Limit), 정량한계(MLQ; Minimum Level of Quantification), 정확도(Accuracy), 정밀도(Precision)는 IC(D.W.), IC(0.1 M NaOH)은 각각 3회, UV/VIS(0.1 M NaOH) 6회 실험 결과를 구하였으며 Table 7에 제시하였다.

IC(D.W.)의 MDL, MLQ, 정확도, 정밀도의 평균값은 각각 0.127 ppm, 0.403 ppm, 3.672%, 102.867%로 나타났다. IC(0.1 M NaOH)의 MDL, MLQ, 정확도, 정밀도의 평균값은 각각 4.311 ppm, 13.730 ppm, 20.741%, 99.063%를 나타냈다. UV/VIS(0.1 M NaOH)의 MDL, MLQ, 정확도, 정밀도의 평균값은 각각 1.794 ppm,

5.714 ppm, 25.161%, 114.767%로 조사되었다.

IC(D.W.)의 MDL, MQL의 평균값이 다른 2개 시험법과 비교하여 가장 낮은 농도로 나타냈으며, 높은 정확도와 정밀도를 보였다. IC(0.1 M NaOH), UV/VIS(0.1 M NaOH)는 정확도를 제외한 MDL, MLQ, 정밀도는 대기오염공정시험기준의 자외선/가시선분광법에서 제시한 값에 만족하지 못한 결과를 보였다.

#### 4.2.3. 회수율 실험

회수율(Recovery rate)은 각 실험군별로 5회씩 실험하였으며, Table 8에 제시하였다. 회수율(%)은 고농도 HBr 표준가스(84.1  $\mu\text{mol/mol}$ , Nitrogen balance, Rigas, Korea)를 흡수액(mL)에 반응시킨 후 생성물농도( $\mu\text{mol/mol}$ )에 대한 비율로 산출하였으며, 반응 후 생성물농도( $\mu\text{mol/mol}$ ) 계산은 식1 <IC(D.W.), IC(0.1 M NaOH)>, 식2 <UV/VIS(0.1 M NaOH)>를 이용하여 구하였다.

생성물농도( $\mu\text{mol/mol}$ ) =

$$\frac{\text{IC 측정농도}(\mu\text{g/L}) \times \text{분석시료량}(\text{mL}) \times 0.277 \times 10^3}{\text{표준가스 채취량}(\text{L}) \times 10^6} \quad (1)$$

**Table 8.** Comparison of hydrogen bromide recovery rate according to each experimental method

| Absorbing liquid type  | Sample  | HBr                      | Raw data | Result(ppm) | Recovery rate(%) |       |
|------------------------|---------|--------------------------|----------|-------------|------------------|-------|
| IC<br>(D.W.)           | S1      |                          | 27.343   | 81.29       | 96.66            |       |
|                        | S2      |                          | 27.960   | 83.12       | 98.84            |       |
|                        | S3      | 84.1 $\mu\text{mol/mol}$ | 26.821   | mg/L        | 79.74            | 94.81 |
|                        | S4      |                          | 24.979   | 74.26       | 88.30            |       |
|                        | S5      |                          | 25.213   | 74.96       | 89.13            |       |
|                        | Average |                          |          |             |                  | 93.55 |
| Standard deviation     |         |                          |          |             | 4.65             |       |
| IC<br>(0.1 M NaOH)     | S6      |                          | 0        | 0           | 0                |       |
|                        | S7      |                          | 0        | 0           | 0                |       |
|                        | S8      | 84.1 $\mu\text{mol/mol}$ | 0        | mg/L        | 0                | 0     |
|                        | S9      |                          | 0        | 0           | 0                |       |
|                        | S10     |                          | 0        | 0           | 0                |       |
|                        | Average |                          |          |             |                  | 0     |
| Standard deviation     |         |                          |          |             | 0                |       |
| UV/VIS<br>(0.1 M NaOH) | S11     |                          | 0.0877   | 65.88       | 78.34            |       |
|                        | S12     |                          | 0.0891   | 66.93       | 79.58            |       |
|                        | S13     | 8.41 $\mu\text{mol/mol}$ | 0.0950   | mg          | 71.37            | 84.86 |
|                        | S14     |                          | 0.1075   | 80.76       | 96.03            |       |
|                        | S15     |                          | 0.0607   | 45.60       | 54.22            |       |
|                        | Average |                          |          |             |                  | 78.61 |
| Standard deviation     |         |                          |          |             | 15.32            |       |

**Table 9.** Analysis results by facility

| No. | Date         | Emission facilities  | Sampling (min) | Sampling (Time) | Result(ppb)        |          |
|-----|--------------|----------------------|----------------|-----------------|--------------------|----------|
|     |              |                      |                |                 | UV/VIS(0.1 M NaOH) | IC(D.W.) |
| 1   | 2022. 5. 3.  | Painting             | 40             | 3               | N/D                | N/D      |
| 2   | 2022. 5. 11. | Painting             | 40             | 3               | N/D                | N/D      |
| 3   | 2022. 5. 16. | Incineration         | 40             | 3               | N/D                | N/D      |
| 4   | 2022. 6. 7.  | Incineration         | 40             | 3               | N/D                | 0.238    |
| 5   | 2022. 6. 22. | Mixing               | 40             | 3               | N/D                | 0.413    |
| 6   | 2022. 7. 5.  | Kiln                 | 40             | 3               | N/D                | 0.198    |
| 7   | 2022. 7. 6.  | Melting-Fusion       | 40             | 3               | N/D                | 0.236    |
| 8   | 2022. 7. 27. | Drying               | 40             | 3               | N/D                | N/D      |
| 9   | 2022. 9. 19. | Painting             | 40             | 3               | N/D                | 0.389    |
| 10  | 2022. 9. 22. | Melting-Fusion + RTO | 40             | 3               | N/D                | 0.406    |

생성물농도(μmol/mol) =

$$UV \text{ 측정농도}(mg) \times \frac{250}{10} \times \frac{0.280 \times 1000}{\text{표준가스 채취량}} \quad (2)$$

IC(D.W.)의 평균 회수율은 93.55%로 다른 2개의 실험과 비교하여 가장 높은 값을 나타내었다. IC(D.W.)은 액상 표준물질을 사용하여 검량곡선의 직선성 비교한 결과에서 높은 상관성을 보인 것뿐만 아니라 가스상 표준물질에서도 높은 회수율을 보였다.

UV/VIS(0.1 M NaOH)의 평균 회수율은 78.61%로 IC(D.W.)의 회수율 평균값과 비교하여 14.94% 낮게 나타났고, 최대값과 최소값은 96.03%, 54.22%로 조사되었다.

IC(0.1 M NaOH)의 평균 회수율은 검출되지 않았다. IC(0.1 M NaOH)가 다른 실험에 비해 회수율을 구할 수 없는 이유는 IC 분석시 흡수액인 0.1 M NaOH가 강알칼리성분으로 컬럼에 영향을 미쳐 하이드록시기에 의해 실제적으로 피크의 분리가 안 되는 현상에 기인하는 것으로 사료된다.

브로민화합물에서 시험법별 흡수액에 따른 회수율을 구한 결과는 IC(D.W.), UV/VIS(0.1 M NaOH), IC(0.1 M NaOH) 순이었다.

**4.3. 시설별 분석결과 비교**

대기배출시설에서 브로민화합물에 대한 시료채취는 회수율 시험의 결과를 반영하여 IC(D.W.)와 UV/VIS(0.1 M NaOH)를 선택하여 실시하였다. 시료는 대기오염공정시험기준에 준하여 흡수액(증류수 100 mL와 0.1 M NaOH 100 mL)으로 동시에 3회 반복 채취하여 IC(D.W.)와 UV/VIS(0.1 M NaOH)로 분석한 결과를 Table 9에 나타내었다.

10개의 대기배출시설에 대해 시료를 동시에 채취하여 분석한 결과, UV/VIS(0.1 M NaOH)는 모든 시설에 검출되지 않았지만, IC(D.W.)는 혼합시설에서 0.413 ppb으로 가장 높은 농도를 보였으며 소각, 도장, 용융-용해시설 등에서 검출되었다. 이와 같은 결과는 대기 오염 분석에서 미량의 브로민화합물을 분석할 경우 IC를 이용하면 더 유용할 것으로 판단된다.

**5. 결 론**

대기 중 브로민화합물의 주시험법인 자외선/가시선분광법(UV/VIS Spectrometry, UV/VIS)은

방법검출한계가 0.6 ppm으로 배출허용기준인 3.0 ppm의 20%에 달하여 저농도 시료 분석에 한계가 있다. 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, IC)를 이용한 브로민화합물 분석은 미국 EPA(Environmental Protection Agency)와 수질오염공정시험기준에 적용되고 있으며, 대기오염공정시험기준에서는 IC를 이용하여 염화수소를 분석하고 있다. 이에 본 연구에서는 대기배출시설의 브로민화합물 분석을 개선하기 위해 현재 대기오염공정시험기준인 UV/VIS법과 흡수액을 증류수와 0.1 M NaOH를 적용하여 IC로 분석한 결과를 비교·평가함으로써 향후 대기오염공정시험기준 개정에 필요한 기초자료를 제공하고자 한다.

IC(D.W.), IC(0.1 M NaOH), UV/VIS(0.1 M NaOH)의 검량곡선의 직선성(R<sup>2</sup>)은 IC(D.W.) 0.982 ± 0.023, IC(0.1 M NaOH) 0.979 ± 0.018, UV/VIS(0.1 M NaOH) 0.933 ± 0.062로 IC(D.W.)의 R<sup>2</sup>가 대기오염공정시험기준의 자외선/가시선분광법에서 제시한 R<sup>2</sup>(0.98이상)값을 만족한 반면, UV/VIS(0.1 M NaOH)과 IC(0.1 M NaOH)의

R<sup>2</sup>는 만족하지 못하였다.

IC(D.W.)의 MDL, MLQ, 정확도, 정밀도의 평균값은 각각 0.127 ppm, 0.403 ppm, 3.672%, 102.867%로 나타났다. IC(0.1 M NaOH)의 MDL, MLQ, 정확도, 정밀도의 평균값은 각각 4.311 ppm, 13.730 ppm, 20.741%, 99.063%를 나타냈다. UV/VIS(0.1 M NaOH)의 MDL, MLQ, 정확도, 정밀도의 평균값은 각각 1.794 ppm, 5.714 ppm, 25.161%, 114.767%로 조사되었다.

흡수액에 따른 회수율을 구한 결과, IC(D.W.)가 93.55%으로 가장 높고, UV/VIS(0.1 M NaOH), IC(0.1 M NaOH) 순이었다.

10개의 대기배출시설에 대해 시료를 동시에 채취하여 분석한 결과, UV/VIS(0.1 M NaOH)는 모든 시설에 검출되지 않았지만, IC(D.W.)는 혼합시설에서 0.413 ppb으로 가장 높은 농도를 보였으며 소각, 도장, 용융-용해시설 등에서 검출되었다. 이와 같은 결과는 대기 오염 분석에서 미량의 브로민화합물을 분석할 경우 IC를 이용하면 더 유용할 것으로 판단된다.

3개 실험법에 대한 유효성 검증을 한 결과, IC(D.W.)는 MDL, MQL의 평균값이 다른 2개 실험과 비교하여 가장 낮은 농도로 나타냈으며, 높은 정확도와 정밀도를 보였다. 회수율은 93.55%로 다른 2개의 실험과 비교하여 가장 높은 값을 나타내었다. 대기오염물질배출시설의 동일한 시료를 분석한 결과도 IC(D.W.)가 UV/VIS(0.1 M NaOH)보다 많은 시설에서 브로민화합물을 검출하였다. 이에 본 연구 결과 대기오염물질배출시설 중 브로민화합물 분석은 시료를 증류수로 흡수 후 IC로 분석한 IC(D.W.)방법을 적용한다면 정밀도와 정확도를 높일 수 있을 것으로 판단된다.

## 감사의 글

이 연구는 국립환경과학원(NIER) “환경분야 시험·검사의 국제적 적합성 기반 구축”사업에 따른 국고보조금이 일부 지원되어 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 국립환경과학원, “대기오염공정시험기준 ES 01502. 1c”, **2021**, 제2021-61호, 1-11.
2. 환경보전협회, “오존층 파괴와 기후변화”, **1998**, 20(6), 10-15.
3. 환경부, “오존층 보호를 위한 특정물질의 제조규제 등에 관한 법률 시행령”, **2022**, 대통령령 제32981호.
4. 국립환경과학원, “대기오염공정시험기준 ES 01502. b”, **2021**, 제2021-61호, 1.
5. 국립환경과학원, “수질오염공정시험기준 ES 04350. 1b”, **2021**, 제2021-93호, 1-8.
6. US Environmental protection agency, “Method 26”, **2017**, 1-13.
7. 환경부, “화학물질배출이동량조사”, <https://icis.me.go.kr/prtr/prtrInfo/mtrSearch.do>, 2022년 3월.
8. 연구개발특구진흥재단, “브롬 시장”, **2020**, 1-17.
9. KOLAS, “화학적 시험방법의 유효성 확인을 위한 지침”, **2012**.
10. 식품의약품안전청, “의약품등 시험방법 검증 가이드 라인 적용을 위한 해설서”, **2012**.
11. 황종현, 이신우, 김금희, 허유정, 유은진, 김보경, 김희중, 이해리, 고상호, 김지혜, 전수아, 이진주, 이경로, 홍석영, 정현미, 최종우, “시험·검사방법의 유효성 검증 방법 비교”, *한국환경분석학회지*, **2019**, 22(3), 104-115.