

배출가스 중 하이드라진 - HCl 흡수액 -

2021

자외선/가시선분광법

(Methods for Determination of Hydrazine in Fuel Gas - HCl

Absorbing Solution Sampling - Ultraviolet Absorption

Spectrophotometer Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 방법은 굴뚝배출가스 중 하이드라진 (H_2NNH_2 hydrazine)의 농도를 측정하기 위한 시험방법으로 굴뚝배출가스 중 하이드라진 시료가스를 0.1 mol/L HCl에 흡수시킨 후 p-dimethylaminobenzalazine의 quinoid ^㉓ 유도체를 가시선흡수분광광도법 (visible absorption spectrophotometry)으로 분석하는 과정을 포함하고 있다.

1.2 적용범위

이 방법은 산업시설 등에서 덕트 또는 굴뚝으로 배출되는 배출가스 중 하이드라진을 흡수병에 채취하여 분석하는 방법에 관하여 규정한다. 이 방법을 이용하여 분석 가능한 농도범위는 100 L 배출가스 시료에 대해서 (0.07 ~ 3.00) ppm, (0.09 ~ 4.00) mg/m^3 이고 15 L 배출가스 시료에 대해서 (0.45 ~ 21.0) ppm, (0.6 ~ 27.0) mg/m^3 이다. 이 방법은 hydrazine vapor에 적용가능하며, 에어로졸 상에 관한 실험은 수행되지 않았다. 유리염기 (free base)는 에어로졸인 hydrazine monohydrochloride과 hydrazine sulfate와 같은 염으로부터 분리되지 못한다. 방법 검출한계는 100 L 배출가스 시료에 대해서 0.02 ppm 이다.

1.3 간섭 물질

[1] quinoid : 퀴논 분자에서, 산소 두 원자가 없는 분자 구조. 중요한 발색단의 하나로 물감에 많이 들어있다.

1.3.1 메틸하이드라진 (Methylhydrazine)

메틸하이드라진 (CH_6N_2 , methylhydrazine)이 간섭물질이며, 이 외에도 다른 하이드라진 물질들이 간섭물질이 될 수 있다.

2.0 용어 정의

2.1 파과 (Breakthrough)

파과는 시료를 채취할 때 분석대상물질이 시료채취장치에 채취되지 않고 통과하는 것으로써 시료채취장치 용량의 척도이다. 두 개의 시료채취장치를 직렬로 연결했을 때 뒤에 연결한 시료채취장치에 채취된 분석대상물질의 양이 전체의 5 % 이상을 차지할 때 파과가 일어났다고 할 수 있다.

2.2 표준용액 (Stock solution)

분석하려는 성분의 순물질 또는 일정농도의 표준액을 단계적으로 취하여 규정된 방법에 따라 표준용액 계열을 만든다. 이때의 표준용액 농도는 시험용액 중의 분석하려는 성분의 추정농도를 포함하는 농도범위로 한다.

2.3 대조액

일반적으로 검정곡선 작성에 사용되는 용매를 사용하며, 분석하려는 성분이 들어있지 않도록 규정된 방법에 따라 조제한다.

3.0 측정기기 및 기구

3.1 시료채취장치

시료채취장치는 “배출가스 중 하이드라진 - HCl 흡수액 - 고성능액체크로마토그래피”의 3.1 시료채취장치의 규정에 따라서 준비한다.

3.2 측정 장치

3.2.1 분광광도계 (Spectrophotometer)

1 cm의 광도길이를 갖는 적합한 흡수셀 (cuvette)이 있는 480 nm 파장의 분광광도계

3.2.2 부피 플라스크 (Volumetric flask)

25 L, 50 L, 100 L 및 1 L 용량의 부피 플라스크

3.2.3 피펫 (Pipette)

피펫 벌브 (pipette bulb)가 달린 1 mL, 2 mL, 10 mL, 및 15 mL 용량의 피펫

3.2.4 주사기 (Syringe)

0.1 μ L까지 읽을 수 있는 10 μ L 주사기와 1 μ L까지 읽을 수 있는 50 μ L 주사기

3.2.5 pH 시험지

시료의 산도 (acidity)를 확인하는데 사용한다.

4.0 시약 및 표준물질

4.1 표준물질

하이드라진은 소급성이 있는 시판되는 표준용액 또는 99.8 % 이상의 고순도 시약을 사용하여 조제한 후 사용한다.

4.2 흡수액

0.1 mol/L의 염산을 조제하여 이를 흡수액으로 한다. 0.1 mol/L의 염산은 35 % 염산 8.7 mL를 정제수에 희석하여 전체 부피를 1 L로 함으로써 조제할 수 있다.

4.3 완충용액 (Buffer solution)

1.8 mol/L의 수산화소듐용액을 조제하여 흡수액에 채취한 시료의 산도를 중성 혹은 약염기로 조정하는 완충용액으로 사용한다. 1.8 mol/L의 수산화소듐용액은 7.2 g 수산화소듐 (NaOH, sodium hydroxide)을 정제수에 녹여서 100 mL의 용액으로 하여 만들 수 있다.

4.4 유도체화 용액

0.168 mol/L 수준의 p-dimethylaminobenzaldehyde 메탄올 용액을 조제하여 발색 유도체 형성에 이용한다. 0.168 mol/L의 p-dimethylaminobenzaldehyde 메탄올 용액은 12.5 g의 p-dimethylaminobenzaldehyde ($((\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHO})$)를 메탄올에 녹여서 전체부피를 500 mL로 함으로써 조제할 수 있다.

4.5 메탄올

시약급 (reagent grade)의 메탄올^[2]로 준비하여 시약을 적합한 농도로 희석하는데 사용한다.

4.6 아세트산 (Glacial acetic acid)^[3]

유도체화 된 시료를 분석에 적합한 농도로 희석할 때 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취위치

[2] 메탄올 : 가연성, 장갑을 착용하고 환기가 잘되는 fume cabinet에서 화합물들을 다룬다. 또한 증기의 흡입을 피하고 화합물들을 화염과 차단한다.

[3] 아세트산 : 가연성, 장갑을 착용하고 환기가 잘되는 fume cabinet에서 화합물들을 다룬다. 또한 증기의 흡입을 피하고 화합물들을 화염과 차단한다.

시료의 채취위치는 대표할 수 있는 기체가 채취될 수 있는 점, 즉 기체의 유속이 현저하게 변화하지 않고 먼지 등이 쌓이지 않으며 수분이 적은 곳을 선택하여야 한다.

5.2 시료채취방법^[4]

시료는 “배출가스 중 하이드라진 - HCl 흡수액 - 고성능액체크로마토그래피”의 5.2 시료채취방법의 규정에 따라서 채취한다.

5.3 시료의 준비

5.3.1 흡수병에 채취하여 바이알로 옮긴 시료를 50 mL 부피플라스크로 옮긴다.

5.3.2 0.1 mol/L HCl 1 mL로 바이알 내부를 씻어내어 아직 바이알 내부에 남아 있을 수 있는 시료를 마저 플라스크로 옮긴다.

5.3.3 채취한 시료에 약 1 mL의 1.8 mol/L 수산화소듐용액을 가하여 pH 시험지에서 중성이나 약알칼리를 나타내도록 한다.

5.3.4 산도를 조정한 시료에 즉시 0.168 mol/L p-dimethylaminobenzaldehyde 메탄올 용액 10 mL를 가한다. 이 혼합물을 흔들어 휘저어준 후 30 분간 방치한다.

5.3.5 아세트산을 주입하여 시료의 부피를 50 mL로 만든다.

5.3.6 위의 시료 2 mL를 다시 아세트산으로 희석하여 25 mL로 만든다.

5.3.7 또한 흡수액을 5.3의 과정에 따라 현장바탕시료 (field blank)를 준비한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 내부정도관리방법

[4] 배출구 시료의 수분이 상대습도 80 % 이상인 경우에 적용한다.

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계 측정

방법검출한계 (MDL, Method Detection Limit) 및 정량한계 (MQL, minimum quantification limit)는 정량한계 부근 농도의 표준물질을 7 회 반복 측정한 후 이 농도 값들의 표준편차에 3.14를 곱하여 MDL을 구하고, 10을 곱하여 MQL을 구한다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.1.2 실험실의 정밀도 및 정확도

실험실의 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당실험실이 본 시험방법을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 유사한 매질의 인증표준물질 (CRM, certified reference material)를 이용하여 4개 이상의 동일한 농도를 가진 시료를 준비하여 7.0 과 동일한 절차로 전처리 및 분석하여 측정값 및 머무름 시간 (retention time)들의 평균값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도 또는 인증표준물질의 인증값에 대한 측정 평균값의 상대백분율 또는 회수율로서 나타내며, 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 산출한다. 이와 같이 측정했을 때 정밀도는 10 % 이내, 정확도는 (75 ~ 125) % 이내이어야 한다.

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

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

여기서, s : 표준편차

X_i : 알고 있는 농도

\bar{x} : 측정 평균값

6.1.3 검정곡선의 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 측정값이 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이 때 검정곡선 작성용 표준용액은 조제한 표준물질과는 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.1.4 방법바탕시료의 측정

시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (method blank)를 측정하며, 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하고 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.1.5 내부 정도관리 주기

내부정도관리주기는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석장비의 주요부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등 수시로 한다. 방법 검출한계 및 정밀도·정확도의 측정은 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1 회를 실시하도록 한다.

6.1.6 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 원자료 (raw data)는 정도관리철에 같이 보관하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 측정법

7.1.1 검정곡선의 작성

하이드라진의 농도가 (1 ~ 400) μg 범위인 3 개 이상의 검정곡선 작성용 표준용액을 준비한다. 이 표준용액은 사용 시 조제한다.

7.1.1.1 몇 개의 50 mL 부피플라스크 각각에 흡수액 15 mL를 넣은 후, 하이dra진 표준원액을 일정량 첨가한다. 바탕시료용 부피플라스크에는 하이dra진 표준원액을 첨가하지 않는다.

7.1.1.2 5.3.3에서 5.3.6에 걸친 과정에 따라서 분석 표준시료를 처리한다.

7.1.1.3 “7.1.2 시료의 분석”에 따라서 각 시료의 흡광도를 측정한다.

7.1.1.4 흡광도 대 하이dra진 (μg)으로 검정곡선을 작성한다.

7.1.2 시료의 분석

5.3과 같이 준비한 현장바탕시료 및 실제시료를 파장 480 nm에서 측정해서 미리 만들어 놓은 검정곡선으로부터 하이dra진의 농도를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

시료채취 동안 제 1 흡수병으로부터의 파과를 확인하기 위해 제 2 흡수병을 우선적으로 분석한다. 상당한 양의 하이dra진이 제 2 흡수병에 존재하면 시료 결과와 함께 보고하고, 제 2 흡수병에서 측정된 하이dra진의 양을 제 1 흡수병에서 측정된 양에 더한다. 하이dra진 총량은 현장바탕시료에서 발견된 총량을 빼 줌으로써 보정된다. 배출가스 시료 내 하이dra진의 농도는 다음과 같은 일련의 식에 의해서 계산된다.

$$C = \frac{W - B}{V} \quad (\text{식 3})$$

여기서, C : 하이dra진의 농도 (mg/Sm³)

W : 검정곡선에서 구한 시료 중의 하이dra진의 양 (μg)

B : 검정곡선에서 구한 현장바탕시료중의 하이dra진의 양 (μg)

V : 표준상태 (0 °C, 760 mmHg)로 환산된 채취유량 (L)

$$C' = C \times \frac{22.4}{32.06} \quad (\text{식 4})$$

여기서, C' : 하이dra진의 농도 (ppm 또는 $\mu\text{mol/mol}$)

C : 하이dra진의 농도 (mg/Sm^3)

8.2 결과의 표시

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

9.0 참고자료

9.1 NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 1994

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 하이드라진 - HCl 흡수액 - 자외선 가시선 분광법 (Methods for Determination of Hydrazine in Fuel Gas - HCl Absorbing Solution Sampling - Ultraviolet Absorption Spectrophotometer Method)	
분자식 및 특징: NH_2NH_2 , 무색 연기가 발생하는 액체, 암모니아 냄새	
정량범위:	배출가스 100 L (0.07 ~ 3.00) ppm 15 L (0.45 ~ 21.0) ppm
간섭물질:	메틸하이드라진 (CH_6N_2 , methylhydrazine) 등
시료채취	
방법:	임편저법
흡수액:	HCl (0.1 mol/L)
흡입속도:	(0.2 ~ 1.0) L/min
표준채취량:	(7 ~ 100) L
이동:	유리바이알로 이동
보관:	해당 없음
분석용 시료용액:	해당 없음
Blank:	배출가스에 노출되지 않는다는 점 이외에 시료의 운송과 저장 및 분석과정을 실제시료와 동일하게 적용
측정	
방법:	자외선/가시선분광법
물질:	Hydrazine (NH_2NH_2)
표준물질:	하이드라진 1.0 mg/mL (메탄올에 녹이며 100 mL를 조제하고, 실험 범위의 농도로 희석하여 사용)
검정곡선:	하이드라진이 (1 ~ 400) μg 범위에서 3 개 이상
파장:	480 nm
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	0.02 ppm
정밀도:	상대표준편차 ± 10 % 이내
정확도:	(75 ~ 125) %
검정곡선:	결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하