

배출가스 중 하이드라진 - HCl 흡수액 -

2021

고성능액체크로마토그래피

(Methods for Determination of Hydrazine in Fuel Gas - HCl

Absorbing Solution Sampling - HPLC Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 방법은 굴뚝배출가스 하이드라진 (NH_2NH_2 , hydrazine)의 농도를 측정하기 위한 시험방법으로 굴뚝배출가스 중 하이드라진을 염산 (HCl, hydrochloric acid)을 흡수액으로 하여 채취하고 목표성분을 액체크로마토그래프 (LC, liquid chromatograph) 시스템에 의해 분리한 후 자외선 검출기 (UV, ultraviolet detector)에 의해 측정한다.

1.2 적용범위

이 방법은 산업시설 등에서 덕트 또는 굴뚝으로 배출되는 배출가스 중 하이드라진을 염산을 흡수액으로 하여 채취하고 HPLC-UV 시스템으로 분석하는 방법에 관하여 규정한다. 목표농도는 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. ¹⁾ 방법검출한계는 100 L 배출가스 시료에 대해서 0.02 ppm이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 자외선 검출기의 300 nm 파장에서 감응을 나타내고 benzalazine ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$)

[1] 목표농도를 벗어나는 고농도 시료는 희석하여 분석한다.

의 일반적인 머무름 시간 (RT, retention time)과 같은 RT를 갖는 화합물이 간섭물질로 존재할 수 있다. 가능성이 있는 간섭물질들을 제출한 시료와 함께 실험실에 보고해야 하며, 시료를 추출하기 전에 간섭물질의 영향을 배제할 수 있는 방법을 고려하여야 한다.

1.3.2 LC의 분석조건은 간섭물질을 피할 수 있도록 한다.

1.3.3 필요한 경우, 분석과정에서 간섭을 일으킬 수 있는 모든 시약을 점검하고, 순도를 확인해야 한다.

2.0 용어 정의

2.1 파과 (Breakthrough)

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

3.0 측정기기 및 기구

3.1 시료채취 장치

시료채취 장치는 사용 전에 완전히 세척하지 않으면 전체 시스템 내에서 서로 오염을 일으킬 수 있다. 그러므로 모든 시료채취 장치들은 채취 과정에서 시료가 장치에 의해 오염이 되지 않도록 철저히 세척해야 한다.

수분이 많은 고농도 시료의 경우, 시료채취 장치는 0.1 mol/L의 염산을 흡수액으로 넣은 흡수병 2 개와 펌프 및 유량계로 구성하고 각 장치의 모든 연결부위는 진공용 그리스 (grease)를 사용하지 않고 테플론 재질의 관을 사용하여 연결한다. ^[2]

3.1.1 흡수병 (Bubbler)

[2] 시료채취장치의 구성은 5.2에 나타낸다.

0.1 mol/L 염산을 9 mL 채운 유리재질의 소형 흡수병을 2 개 준비한다.

3.1.2 유리관

유리섬유를 느슨하게 채운 길이 5 cm × 내경 6 mm의 유리관으로써 펌프를 보호하는데 사용한다.

3.1.3 펌프

구부리기 쉬운 관으로 연결된 유량 (0.2 ~ 1) L/min의 개인용 시료채취 펌프로 시료채취동안 권장 유속에서 $\pm 5\%$ 사이 이내의 안정한 유속을 유지하여야 한다.

3.1.4 유량계

3.1.5 유리 바이알 (Glass vial)

테플론으로 안을 댄 마개가 있는 유리바이알로 시료채취가 완료된 흡수액을 이 바이알에 옮겨서 이동할 수 있는 용량으로 준비한다.

3.2 측정 장치

3.2.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC, High Performance Liquid Chromatograph)

액체크로마토그래프 시스템은 적절한 컬럼 및 자외선 검출기를 갖추어야 한다. 또한 펌프시스템 (pumping system)과 프로그래밍이 가능한 가변 파장의 검출기와 자동시료주입장치 (autosampler)를 갖춘 LC의 사용을 권장한다.

3.2.1.1 컬럼 (Column)

관심 대상 분석물질을 간섭물질로부터 분리할 수 있는 액체크로마토그래프 용 컬럼을 사용한다.

3.2.1.2 검출기 (Detector)

목적하는 화합물의 분리에 적절한 자외선 검출기 (UV, ultraviolet detector)를 사용한다.

3.2.2 유리바이알 (Glass vial)

테플론으로 안을 덴 마개가 있는 유리 바이알을 사용한다. 표준물질 및 시료의 준비에 적절한 용량의 바이알을 사용하고, 각각의 용도에 맞는 마개를 갖춘 2 mL 바이알은 표준물질을 유도체화 하고 시료를 LC에서 분석할 때 사용한다.

3.2.3 부피 플라스크 (Volumetric flask)

유도체화한 시료를 옮겨 분석에 적당한 농도로 희석할 수 있는 용량으로 준비한다.

3.2.4 분배기 (Dispenser)와 피펫 (Pipette)

손에 들고 조작할 수 있는 것으로 표준시료와 채취 시료를 준비하고 일정량을 취하여 다른 곳으로 옮길 때 사용한다. 만약 분배기를 사용할 수 없다면, 눈금 피펫 (volumetric pipette)을 대신 사용할 수 있다.

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 증류수에 희석하여 전체 부피를 1 L로 하여 조제한다.

4.3 완충용액 (Buffer solution)

0.1 mol/L의 수산화소듐 수용액을 조제하여 이를 완충용액으로 한다. 조제한 완충용액을 채취한 시료에 주입하여 산도를 조정한다.^[3] 0.1 mol/L의 수산화나소듐 수용액은 400 mg의 수산화소듐 (NaOH, sodium hydroxide)를 정제수에 녹여서 전체부피를 100 mL로 하여 조제한다.

4.4 유도체화 용액

시약급의 벤즈알데하이드 (C_6H_5CHO , benzaldehyde) 2 mL를 메탄올에 녹여서 약 0.2 mol/L의 벤즈알데하이드 용액 100 mL를 만들어 유도체화용액으로 한다. 유도체화용액은 사용 전에 항상 새롭게 다시 조제해야 한다.

4.5 아세토나이트릴 및 메탄올

시약급의 (CH_3CN , acetonitrile) 혹은 메탄올 (CH_3OH , methanol) ^[4]을 사용한다. 시약 및 표준물질을 분석에 적합한 농도로 희석하는데 사용한다.

4.6 액체크로마토그래프 이동상

LC 급의 아세토나이트릴 혹은 메탄올 그리고 정제수를 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취위치

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.

[3] 시료에 수분이 많고 산성일 경우, 유도체화 된 시료의 가수분해 가능성이 커지므로 이를 방지하기 위하여 pH를 적절하게 조정해야 한다.

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

5.2 시료채취방법

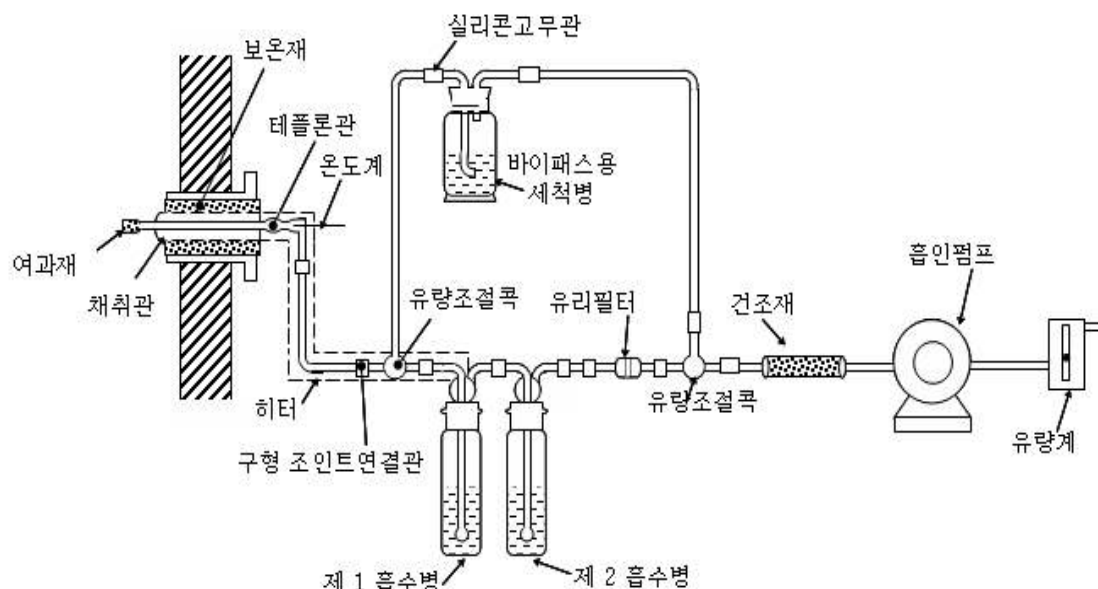


그림 1. 하이드라진 시료채취장치 (수분이 많은 경우)

5.2.1 0.1 mol/L 염산을 9 mL 채운 제 1 흡수병과 제 2 흡수병을 직렬로 연결한다.

5.2.2 바이패스용 세척병이 있는 쪽으로 유로를 설정하고 펌프를 작동시켜 채취관 및 연결관을 시료로 충분히 치환한다.

5.2.3 흡수병이 있는 쪽으로 유로를 돌리고 펌프를 이용하여 (0.2 ~ 1.0) L/min의 유량으로 (7 ~ 100) L의 시료를 채취한다.

5.2.4 시료채취를 완료하면 흡수액을 유리바이알로 옮기고 시료를 채취한 흡수병의 유리관 및 몸체를 0.1 mol/L 염산 1 mL로 씻어낸 용액을 합한 후 밀봉한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 내부정도관리방법

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계 측정

방법검출한계 (MDL, method detection limit) 및 정량한계 (MQL, minimum quantification limit)은 하이드라진 표준용액을 측정한다. 정량한계를 결정하기 위해서는 검출한계 부근 농도의 하이드라진 표준물질을 7 회 반복 측정한 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 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 3개 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} : 평균 측정값

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 측정하고, 실제 시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.1.5 현장 바탕 시료 (Field Blank)의 평가

현장 바탕 시료는 실제 배출가스에 노출되지 않는다는 점 이외에는 시료의 운송과 저장 및 분석과정에서 실제시료와 항상 동일하게 취급 한다.

6.1.6 중복 재현성 (Duplicate Precision) 평가

측정기간 중 최소한 하나 이상 혹은 전체 시료 수의 10 % 이상을 동일한 장소에서 동시에 채취한 두 개의 서로 다른 시료인 중복시료에 대하여 두 측정 결과의 중복 재현성은 20 % 이하이어야 한다. 시료 1의 농도 X_1 과 시료 2의 농도 X_2 의 중복재현성은 아래와 같이 계산한다. (여기서 X 는 X_1 과 X_2 의 평균값)

$$\text{중복재현성 (\%)} = \frac{|X_1 - X_2|}{X} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

6.1.7 내부 정도관리 주기

내부정도관리주기는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석 장비의 주요 부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등 수시로 한다. 방법검출한계 및 정밀도·정확도의 측정은 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1 회를 실시하도록 한다.

6.1.8 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 원자료 (raw data)는 정도 관리철에 같이 보관 하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리 (시료의 준비)

7.1.1 2 mL 바이알에 시료를 채취한 흡수액 0.5 mL를 주입하고, 여기에 0.1 mol/L의 NaOH 0.5 mL를 가하여 산도를 조정한다.

7.1.2 시료의 산도를 조정한 후 즉시 0.5 mL의 벤즈알데하이드 용액을 가한다. 이 혼합물을 휘저어 흔들어 준 후 30 분간 방치하여 유도체화 한다.

7.1.3 유도체화된 시료를 1 mL 취하여 이를 아세토나이트릴 혹은 메탄올로 10 배 희석한다.

7.1.4 희석한 유도체화된 시료를 LC에 의해서 분석한다.

7.2 액체크로마토그래프 분석

측정법은 “배출가스 중 하이드라진 - 황산함침여지채취 - 고성능액체크로마토그래피”의 7.2 측정법-액체크로마토그래프 분석 규정에 따라서 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 양을 알고 있는 하이드라진을 메탄올로 정확하게 희석하여 표준용액 (stock solution)을 준비한다. 표준용액은 냉장 보관할 경우 3 일 정도로 안정하다. 표준용액의 안정도가 불안정한 편이므로 분석 전에 항상 새롭게 준비해야 한다.

7.3.2 분취한 교정용 표준물질을 각각 0.1 mol/L HCl이 들어있는 부피 플라스크

에 주입하고 0.1 mol/L HCl로 전체 부피를 10 mL로 만든다. 이 때, 바탕시료로 사용할 플라스크를 한개 선정하여 그 부피 플라스크에는 교정용 표준물질을 주입하지 않는다.

7.3.3 2 mL 바이알에 HCl 표준시료 0.5 mL을 주입하고, 여기에 0.1 mol/L의 NaOH를 0.5 mL 가하여 산도를 조정한다.

7.3.4 산도를 조정한 용액에 즉시 0.5 mL의 벤즈알데하이드 용액을 가한다. 혼합물을 휘저어 흔들어 준 후 30 분간 방치한다.

7.3.5 유도체화된 시료를 1 mL 취하고 이를 아세토나이트릴 혹은 메탄올로 10 배 희석한다.

7.3.6 희석한 유도체화된 표준시료를 LC에 의해서 분석한다.

7.3.7 바탕시료와 시료 당 하이드라진이 (1 ~ 20) mg/L 범위인 3 개 이상의 표준시료로 매일 조제하여 사용한다. 하이드라진의 농도범위는 정량범위를 고려하여 변경할 수 있다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

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

$$m_s = (C_s - C_b) \times 10 \text{ (mL)} \quad (\text{식 4})$$

여기서, m_s : 시료 중의 하이드라진의 양 (μg)

C_s : 검정곡선에서 구한 시료 중의 하이드라진 농도 ($\mu\text{g/mL}$)

C_b : 검정곡선에서 구한 현장바탕시료 중의 하이드라진 농도 ($\mu\text{g/mL}$)

$$C = \frac{m_s \times 0.699}{V_{m(std)}} \quad (\text{식 5})$$

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

m_s : 시료 중의 하이드라진의 양 (μg)

$V_{m(std)}$: 표준상태 (0 °C, 760 mmHg)로 환산된 채취유량 (L)

0.699 : 하이드라진 1 μg 에 상당하는 하이드라진의 가스부피 (μL) (표준상태)

8.2 결과의 표시

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

9.0 참고자료

9.1 U.S. Department of Labor, Organic Method #108, Hydrazine, (1997)

9.2 Method 3503, "Hydrazine", NIOSH Manual of Analytical Methods, Fourth Edition, (1994)

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 하이드라진 - HCl 흡수액 - 고성능액체크로마토그래피
(Methods for Determination of Hydrazine in Fuel Gas - HCl Absorbing
Solution Sampling - GC Method)

분자식 및 특징: NH_2NH_2 , 무색 연기나는 액체, 암모니아 냄새

정량범위: 배출가스 100 L (0.07 ~ 3.00) ppm

15 L (0.45 ~ 21.0) ppm

간섭물질: 자외선 검출기의 300 nm 파장에서 감응을 나타내고
 benzalazine ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$)의 일반적인 머무름 시간 (RT, retention
 time)과 같은 RT를 갖는 화합물

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 시료액량: 해당 없음

Blank: 배출가스에 노출되지 않는다는 점 이외에 시료의 운송과 저장
 및 분석과정을 실제시료와 동일하게 적용

측정

방법: 고성능액체크로마토그래프법

물질: Hydrazine (NH_2NH_2)

표준물질: 소급성이 인정된 표준용액 또는 시약급의 하이드라진

검정곡선: 하이드라진이 (1 ~ 20) mg/L 범위에서 3 개 이상

컬럼: 하이드라진을 간섭물질로부터 분리할 수 있는 LC용 컬럼

억제기: 해당 없음

검출기: 자외선 검출기 (ultraviolet detector), 300 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