

## 배출가스 중 하이드라진 - HCl 흡수액 -

2021

## 기체크로마토그래피

(Methods for Determination of Hydrazine in Fuel Gas - HCl

Absorbing Solution Sampling - GC Method)

## 1.0 개요

## 1.1 목적

이 방법은 굴뚝배출가스 하이드라진 ( $H_2NNH_2$ , hydrazine)의 농도를 측정하기 위한 시험방법으로 굴뚝배출가스 중 하이드라진의 시료를 염산 (HCl, hydrochloric acid)을 흡수액으로 하여 채취하고 목표성분을 기체크로마토그래프 (GC, gas chromatograph)에 의해 분리한 후 불꽃이온화 검출기 (FID, flame ionization detector), 질소인 검출기 (NPD, nitrogen phosphorous detector), 혹은 질량분석기 (MS, mass spectrometer)에 의해 측정한다.

## 1.2 적용범위

이 방법은 산업시설 등에서 덕트 또는 굴뚝으로 배출되는 배출가스 중 하이드라진을 염산을 흡수액으로 하여 채취하고 GC 시스템에서 분석하는 방법에 관하여 규정한다. 흡수병으로 시료를 채취하는 방법의 목표농도는 100 L 배출가스시료에 대해서 (0.07 ~ 3.00) ppm, (0.09 ~ 4.00)  $mg/m^3$  이고 15 L 배출가스시료에 대해서 (0.45 ~ 21.00) ppm, (0.6 ~ 27.0)  $mg/m^3$ 이다.<sup>[1]</sup> 방법검출한계는 100 L 배출가스시료에 대해서 0.02 ppm 이다.

## 1.3 간섭 물질

---

[1] 목표농도를 벗어나는 고농도 시료는 희석하여 분석한다.

1.3.1 FID에서 감응을 나타내고 acetone azine ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NN}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )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 GC 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 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.

## 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 기체크로마토그래프 (GC, gas chromatograph)

GC 시스템은 시료도입부, 온도조절오븐, 컬럼, 검출기 등을 갖추어야 한다. 검출기는 FID와 NPD 혹은 MS와 같은 적절한 검출기를 사용하고, 시료 주입은 자동시료

주입장치를 사용한다.

#### 3.2.1.1 컬럼 (Column)

관심 대상 분석물질을 간섭물질로부터 분리할 수 있고, 빠른 분석시간을 제공할 수 있는 컬럼을 선택하여 사용한다.

#### 3.2.1.2 검출기

목적하는 화합물의 분리에 적절한 검출기를 사용한다.

#### 3.2.2 부피 플라스크 (Volumetric flask)

흡수병에 채취한 시료를 옮겨 적당한 농도로 희석하는데 사용한다.

#### 3.2.3 유리바이알 (Glass vial)

테프론으로 안을 댄 마개가 있는 유리 바이알을 사용한다. 표준물질 및 시료의 추출액을 옮겨 담기 위한 4 mL 바이알과 추출 후 수분을 제거하여 준비한 분석 시료를 담아서 GC 시스템에서 분석하기 위한 2 mL 유리바이알을 준비한다.

#### 3.2.4 분배기 (Dispenser)와 피펫 (Pipette)

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

#### 3.2.5 원심관 (Centrifuge tube)

채취한 시료를 반응시키고 다이클로로메테인으로 추출할 때 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)

0.1 mol/L의 수산화소듐 수용액을 조제하여 이를 완충용액으로 한다. 조제한 완충용액을 채취한 시료에 주입하여 산도를 조정한다.<sup>[2]</sup> 0.1 mol/L의 수산화소듐 수용액은 400 mg의 수산화소듐 (NaOH, sodium hydroxide)을 정제수에 녹여서 전체부피를 100 mL로 함으로써 조제할 수 있다.

#### 4.4 아세토나이트릴 및 메탄올

시약급의 아세토나이트릴 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , acetonitrile)<sup>[3]</sup> 혹은 메탄올 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , methanol)<sup>[4]</sup>을 사용한다. 시약 및 표준물질을 분석에 적합한 농도로 희석하는데 사용한다.

#### 4.5 아세톤 (Acetone)

아세톤 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , acetone)은 하이드라진과 반응하여 acetone azine을 형성함으로써 GC에서의 검출이 가능하도록 한다.

#### 4.6 제일인산소듐 (Sodium phosphate, monobasic)

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

[3] 아세토나이트릴은 NPD 검출기 사용 시에는 사용을 피하고 메탄올을 사용한다.

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

제일인산소듐 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sodium phosphate, monobasic)은 산도를 조정한 시료에 가하여 시료의 수분을 제거하는데 사용한다.

#### 4.7 추출 용액

99.8 %의 이염화메틸렌 (dichloromethane 혹은 methylene chloride,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )으로 시료를 추출한다. GC에 주입하는 시료의 바탕이므로 분석 전·후 자동시료주입 장치의 주사기 세척 (pre-wash and post wash)에도 사용한다.

#### 4.8 황산소듐 (Sodium sulfate)

황산소듐 (sodium sulfate,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )은 추출액에 적당량을 가하여 추출액에 남아있는 수분을 최종적으로 제거한다.

### 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.

#### 5.2 시료채취방법

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

### 6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

#### 6.1 내부정도관리방법

### 6.1.1 추출효율

목표 농도수준에서의 추출효율은 각 목표농도 당량의 (0.05 ~ 2) 배의 표준시료를 흡수용액에 주입하여 분석함으로서 확인할 수 있다. 계산으로부터 구한 이론적인 양을 100 %로 하여 분석을 통해서 도출한 값을 비교하여 추출효율을 구하고 농도 계산식에 적용한다.

### 6.1.2 방법검출한계 및 정량한계 측정

방법검출한계 (MDL, method detection limit) 및 정량한계 (MQL, minimum quantification limit)는 하이드라진 표준용액을 측정한다. 정량한계를 결정하기 위해서는 검출한계 부근 농도의 하이드라진 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.

### 6.1.3 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 4 개 이상의 동일한 농도를 가진 시료를 준비하여 7.0과 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.

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

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

여기서, s : 표준편차

$X_i$  : 알고 있는 농도

$\bar{x}$  : 측정 평균값

#### 6.1.4 검정곡선의 작성 및 검증

정량범위 내에서 바탕시료를 제외한 3개 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 회씩의 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.

#### 6.1.5 방법바탕시료의 측정

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

#### 6.1.6 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.

#### 6.1.7 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)

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

### 6.1.8 내부 정도관리 주기

내부정도관리주기는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석 장비의 주요 부품 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 방법 바탕시료의 측정은 시료군 당 1 회를 실시하도록 한다.

### 6.1.9 정도관리 결과 보관

내부정도관리 측정결과 산출된 측정결과와 측정 시 얻어진 기본자료 (raw data)는 정도관리철에 같이 보관 하여야 한다.

## 7.0 분석절차

### 7.1 전처리

**7.1.1** 원심관에 시료를 채취한 흡수액 0.5 mL를 주입하고, 여기에 0.1 mol/L의 NaOH 0.5 mL를 가하여 산도를 조정한다. 시료의 산도를 조정한 후 0.01 g의 제일 인산소듐 (sodium phosphate, monobasic)을 넣고 섞는다.

**7.1.2** “7.1.1”의 시료에 메탄올 0.2 mL와 아세톤 0.1 mL를 주입하여 섞은 후 1 시간동안 실온에서 방치한다.

**7.1.3** 1 시간동안 방치한 시료에 이염화메틸렌 (dichloromethane) 1 mL를 주입하여 교반기로 혼합한 후 하층에 분리된 이염화메틸렌 추출액만 스포이트로 취하여 4 mL 바이알에 옮겨 담는다.

**7.1.4** 동일 시료에 대해서 “7.1.3”의 추출조작을 3 회 반복한다.

**7.1.5** 이염화메틸렌 추출액을 담은 4 mL 바이알에 황산소듐 (sodium sulfate)을 적당량 가하여 추출액에서 미처 제거하지 못한 수분을 제거한다.



**7.1.6** 4 mL 바이알에서 수분을 제거한 이염화메틸렌 추출액의 상등액을 취하여 눈금원심관에 옮겨 담고 증발기에서 적당한 유량으로 질소를 흘려주면서 1 mL까지 농축한다.

**7.1.8** 농축한 시료를 2 mL 바이알에 옮겨 담은 후, GC 시스템에서 분석한다.

## 7.2 기체크로마토그래프 분석

표준시료와 바탕시료 및 분석시료를 차례로 설정된 조건의 GC 시스템에 주입하여 분석한다.

## 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 HCl 10 mL가 들어있는 부피 플라스크에 주입한다. 이 때, 바탕시료로 사용할 플라스크를 한개 선정하여 그 부피 플라스크에는 교정용 표준물질을 주입하지 않는다.

**7.3.3** 원심관에 조제한 HCl 표준시료를 0.5 mL를 주입하고, 여기에 0.1 mol/L의 NaOH 0.5 mL를 가하여 산도를 조정한다. 시료의 산도를 조정한 후 0.01 g의 제일 인산소듐 (sodium phosphate, monobasic)을 넣고 섞는다.

**7.3.4** “7.3.3”의 시료에 메탄올 0.2 mL와 아세톤 0.1 mL를 주입하여 섞은 후 1 시간동안 실온에서 방치한다.

**7.3.5** 1 시간 동안 방치한 시료에 이염화메틸렌 (dichloromethane) 1 mL를 주입하여 교반기로 섞은 후 하층에 분리된 이염화메틸렌 추출액만 스포이트로 취하여 4 mL 바이알에 옮겨 담는다.

**7.3.6** 동일 시료에 대해서 “7.3.5”의 추출조작을 3 회 반복한다.

**7.3.7** 이염화메틸렌 추출액을 담은 4 mL 바이알에 황산소듐 (sodium sulfate)을 적당량 가하여 추출액에서 미처 제거하지 못한 수분을 제거한다.

**7.3.8** 4 mL 바이알에서 수분을 제거한 이염화메틸렌 추출액의 상등액을 취하여 눈금원심관에 옮겨 담고 증발기에서 적당한 유량으로 질소를 흘려주면서 1 mL까지 농축한다.

**7.3.9** 농축한 시료를 2 mL 바이알에 옮겨 담은 후, GC 시스템에서 분석한다.

**7.3.10** 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 파파를 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 blank에서 발견된 총량을 빼 줌으로써 보정된다. 배출가스 시료 내 하이드라진 농도는 다음과 같은 일련의 식에 의해서 계산된다.

$$m_s = (C_s - C_b) \times 5 \text{ (mL)} \quad (\text{식 4})$$

여기서,  $m_s$  : 시료 중의 하이드라진 양 (ug)

$C_s$  : 검정곡선에서 구한 시료 중의 하이드라진 농도 (ug/mL)

$C_b$  : 검정곡선에서 구한 반응 후 바탕시료 중의 하이드라진 농도 (ug/mL)

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

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

$m_s$  : 시료 중의 하이드라진의 양 ( $\mu\text{g}$ )

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

$E$  : 추출효율

0.699 : 하이드라진 1  $\mu\text{g}$ 에 해당하는 하이드라진의 가스부피 ( $\mu\text{L}$ ) (표준상태)

## 8.2 결과의 표시

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

## 9.0 참고자료

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

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

9.3 Sami Selim and Charles R. Waner, “Residue Determination of Hydrazine in Water by Derivatization and Gas Chromatography” *Journal of Chromatography*, 166, 1978, 507-511

## 10.0 부록

표 1. GC-FID 분석조건 (예)

분석기기	구성요소	분석조건
GC-FID		sampling volume : 1 µL
	autosampler	prewash & postwash : methylene chloride, 8 µL, 3 회
		sample wash : 5 µL, 3 회
	injector	temperature : 200 °C
		split ratio : 1/4
	oven	50 °C (4 min) → 7 °C/min → 200 °C
	column	100 % PDMS(Polydimethylsiloxane) (30 m × 0.32 mm × 1.0 µm) column flow : 2 mL/min
	detector	temperature : 250 °C H <sub>2</sub> : air = 35 : 300 mL/min

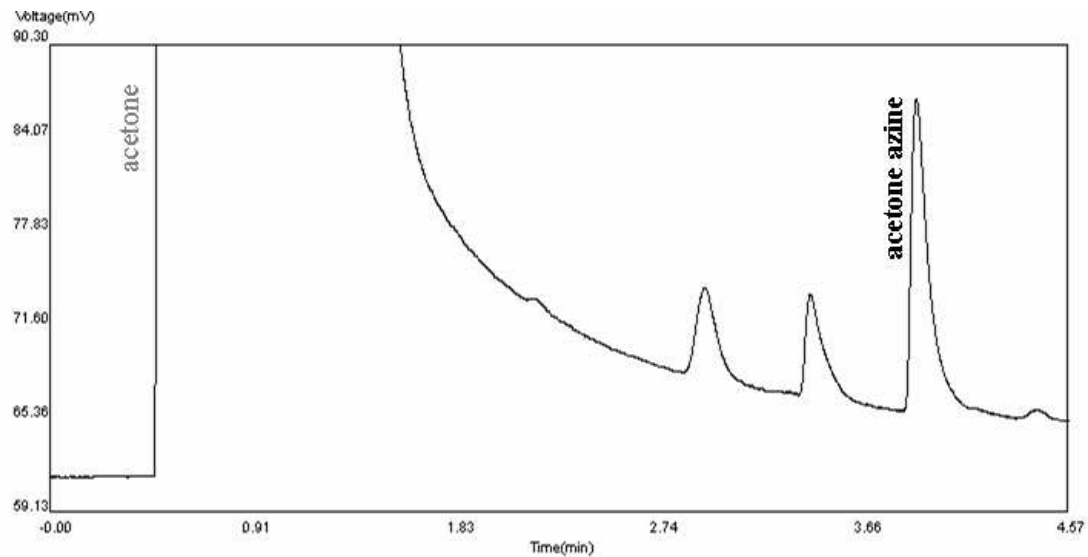


그림 1. hydrazine monohydrate 유도체 후 GC-FID 크로마토그램 (예)

표 2. 시험기준 요약표

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

분자식 및 특징:  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , 무색 연기나는 액체, 암모니아 냄새

정량범위:	배출가스 100 L (0.07 ~ 3.00) ppm 15 L (0.45 ~ 21.00) ppm
간섭물질:	FID에서 감응을 나타내고 acetone azine ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=NN=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )의 일반적인 머무름 시간 (RT, retention time)과 같은 RT를 갖는 화합물
<b>시료채취</b>	
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
<b>측정</b>	
방법:	기체크로마토그래프법
물질:	Hydrazine ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ )
표준물질:	시약급의 하이드라진, 하이드라진 용액, acetone azine
검정곡선:	하이드라진이 (1 ~ 20) mg/L 범위에서 3 개 이상
컬럼:	대상 분석물질을 간섭물질로부터 분리할 수 있고, 빠른 분석시 간을 제공할 수 있는 컬럼
억제기:	해당 없음
검출기:	FID와 NPD 혹은 MS와 같은 적절한 검출기
<b>정도관리</b>	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	0.02 ppm
정밀도:	상대표준편차 $\pm 10$ % 이내
정확도:	(75 ~ 125) %
검정곡선:	결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하