

배출가스 중 하이드라진 -

황산함침여지채취 -

2025

고성능액체크로마토그래피

(Methods for Determination of Hydrazine in Fuel Gas -
Sulfuric Acid Treated Glass Fiber Filters - HPLC Method)

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험기준은 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중 하이드라진 (hydrazine, N_2H_4) 을 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

1.1.2 배출가스 중 하이드라진을 황산 처리한 유리섬유여지로 채취하여 추출용액으로 추출하고 유도체화 용액으로 하이드라진을 벤즈알라진 (benzalazine)으로 유도체화시킨 후 자외선 검출기 (ultraviolet detector) 또는 동등 이상의 성능을 갖는 검출기를 구비한 고성능액체크로마토그래피로 측정하여 하이드라진을 정량한다.

1.2 적용범위

시료채취량이 20 L이고 분석용 시료용액의 양이 5 mL인 경우, 정량범위는 0.03 ppm 이상이며 방법검출한계는 0.01 ppm 이다. 수분이 적은 저농도 수준의 시료에 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료채취 상의 간섭물질

채취된 배출가스 시료 내에 황산과 반응하는 간섭물질이 있는 경우 황산의 감소로 인한 하이드라진의 농축량이 적어져서 유리섬유여지 채취과정에서 하이드라진의 파과가 일어날 수 있다. 또한 하이드라진이나 황산염 하이드라진 (hydrazine sulfate, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)과 반응하는 간섭물질이 시료에 공존하는 경우에는 측정 결과에 영향을 줄 수 있다. 그러므로 이러한 간섭물질은 기록하여 결과와 함께 보고하여야 한다.

1.3.2 분석 상의 간섭물질

1.3.2.1 300 nm UV 검출기에서 감응을 나타내고 벤즈알라진의 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.

1.3.2.2 LC의 분석조건은 간섭물질을 피할 수 있도록 한다.

1.3.2.3 필요한 경우, 분석과정에서 간섭을 일으킬 수 있는 모든 시약의 점검과 순도를 확인해야 한다.

2.0 용어 정의

2.1 파과 (breakthrough)

파과는 시료를 채취할 때 분석대상물질이 시료채취장치에 채취되지 않고 통과하는 것으로서 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 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프

ES 01207 고성능 액체크로마토그래피 2.0 기기장치를 따른다.

3.2 유리바이알 (glass vial)

PTFE 재질로 안을 댄 마개가 있는 유리 바이알을 사용한다. 표준물질의 준비와 유리 섬유여지에 채취한 시료의 추출에 7 mL 바이알을 사용하고 각각의 용도에 맞는 마개를 갖춘 2 mL 바이알을 표준물질의 유도체화 및 추출한 시료를 LC에서 분석할 때 사용한다.

3.3 분배기 (dispenser)와 피펫 (pipette)

0.5 mL, 1.0 mL, 5.0 mL 등의 용량을 취할 수 있는 분배기 또는 눈금 피펫

3.4 시험용 튜브 회전교반기 (test tube rotator)

추출 단계 동안 추출용액과 시료를 혼합하는데 사용한다.

3.5 실험실용 원심분리기 (laboratory centrifuge)

황산으로 처리한 유리섬유여지와 추출액을 분리할 때 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 액체크로마토그래프 이동상

HPLC 급의 아세토나이트릴 (acetonitrile, CH_3CN , 41.05, 75-05-8), 메탄올 (methanol, CH_3OH , 32.04, 67-56-1) 및 정제수를 사용한다.

4.1.2 추출용액

1 L의 부피플라스크에 제1인산소듐 1수화물(sodium phosphate, monobasic

monohydrate, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 137.99, 특급, 10049-21-5) 13.8 g 및 EDTA (ethylene diamine tetra acetic acid, disodium salt dihydrate, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 372.26, 특급, 6381-92-6) 18.6 g을 넣고 정제수로 녹인 후, 인산 (phosphoric acid, H_3PO_4 , 98.0, 일급, 7664-38-2)¹⁾을 이용하여 pH 3.5로 조정하고 정제수로 표선까지 맞춘다.

4.1.3 유도체화 용액

1 mL의 벤즈알데하이드(benzaldehyde, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, 106.12, 특급, 100-52-7)를 아세트나이트릴에 희석하여 100 mL로 만들어 유도체화 용액으로 사용한다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

4.2 표준용액

하이드라진 표준용액은 소급성이 명시된 인증표준물질을 사용하거나 99 % 이상의 고순도 시약을 사용하여 조제한 후 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.

5.2 시료채취장치

저농도 수준의 수분이 적은 시료의 경우, 시료채취장치는 황산으로 처리한 유리섬유여지를 끼운 여지홀더와 펌프 및 유량계로 구성하고 각 장치의 모든 연결부위는 진공용 그리스 (grease)를 사용하지 않고 PTFE 재질 등의 관을 사용하여 연결한다.

5.2.1 유리섬유여지 (glass fiber filter)

[1] 시료의 산성이 강하면 가수분해가 일어나서 benzalazine 형태로 유지하기 어렵기 때문에 적당한 pH로 맞추어야 한다.

유리섬유여지는 직경 37 mm로 0.13 mol/L 황산 1.0 mL를 침적시켜 준비한다. 0.13 mol/L 황산은 18 mol/L 황산 1.5 mL를 200 mL 부피플라스크에 넣고 메탄올이나 정제수에 희석하여 준비할 수 있다. 유리섬유여지는 메탄올 용액일 때에는 배출후드(exhaust hood)에서 건조하고, 수용액일 때에는 100 °C 오븐에서 건조한다.

5.2.2 여지 홀더 (filter holder)

그림 1과 같이 직경 37 mm의 유리섬유여지 2개를 끼울 수 있는 것으로서 합성수지로 된 3개의 여지홀더를 갖춘다. 황산 처리한 유리섬유여지를 여지 홀더 속의 가운데 지지대 (support pad) 없이 장착한다. 전단의 유리섬유여지는 여지 홀더의 고리부분에 의해 후단의 유리섬유여지와 분리된다. 유리섬유여지를 끼운 여지홀더는 유리섬유여지의 오염을 방지하기 위해서 수축밴드로 밀봉하고 끝 부분을 플라스틱 마개로 막는다.

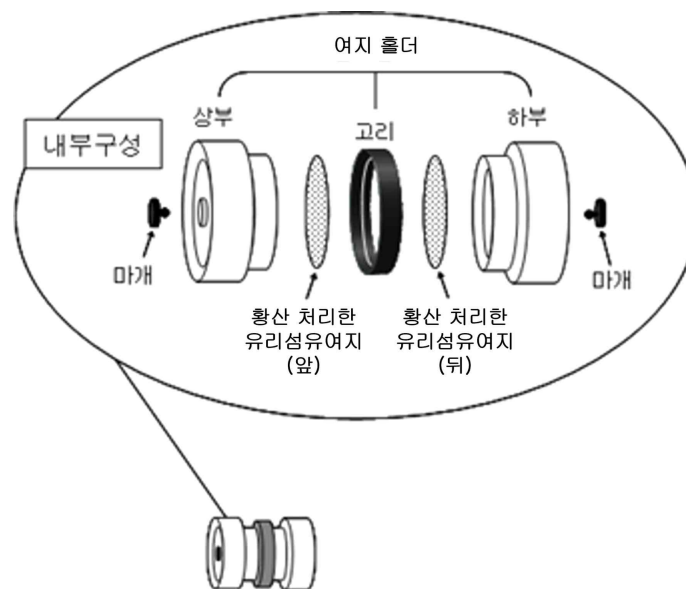


그림 1. 여지홀더와 내부구성 (예)

5.2.3 펌프

시료채취동안 권장 유속에서 $\pm 5\%$ 이내의 안정한 유속을 유지하여야 한다.

5.2.4 유량계

5.3 시료채취방법

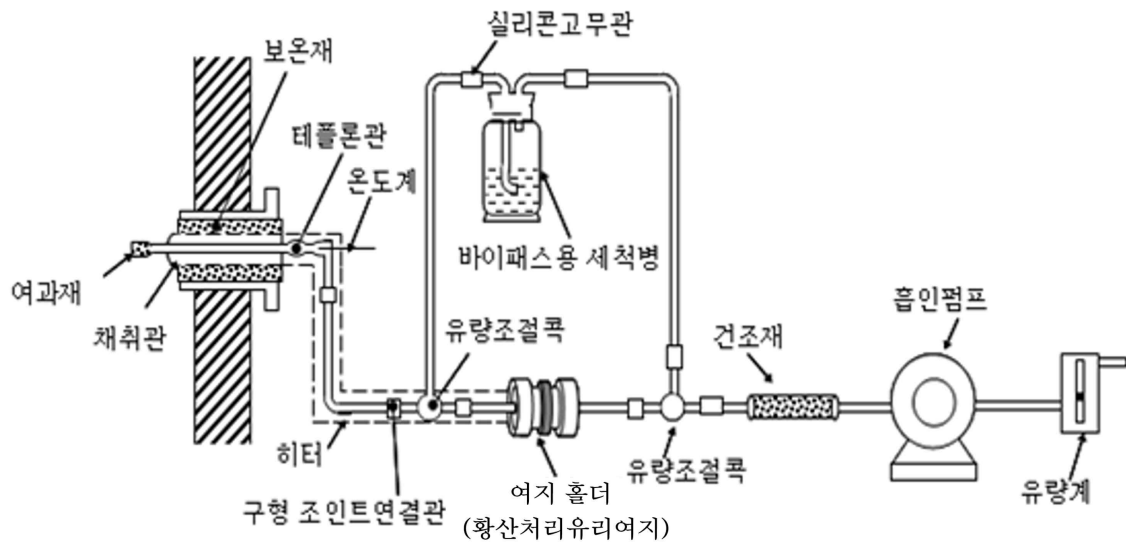


그림 2. 하이드라진 시료채취장치 (수분이 적은 경우) (예)

5.3.1 시료채취 직전에 여지홀더의 플라스틱 마개를 떼어낸다.

5.3.2 시료채취용 펌프에 구부리기 쉬운 튜브로 시료채취 장치를 부착하여 굴뚝의 시료채취 위치에 위치시킨다.

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

5.3.4 유로를 시료채취 장치 쪽으로 돌리고 펌프를 이용하여 1 L/min의 유량으로 20 L 이상의 배출가스 시료를 채취한다.

5.3.5 시료채취 후 즉시 플라스틱 마개로 시료채취장치 끝부분을 밀봉한다.

5.3.6 각 시료마다 배출가스 시료의 부피 (L)를 기록하고 시료채취 영역에 존재할 수 있는 간섭물질일 가능성이 있는 모든 화합물의 목록도 기록한다.

5.3.7 시료채취 후 시료는 가능한 한 빨리 분석을 위해 실험실로 가져가도록 한다. 만약 지체가 불가피하다면 시료를 낮은 온도에서 보관해야 한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

각 실험실 정량범위 하한 값과 비슷한 농도의 분석대상 표준물질을 첨가한 시료를 7 개 준비하여 각 시료를 7.0의 분석절차와 동일하게 전처리 및 분석한다. 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 얻어진 측정 값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값이고 정량한계 (MQL, minimum quantitation limit)는 얻어진 측정 값들의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출한다. 측정한 방법검출한계 값은 시험기준에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.2 실험실 정밀도 및 정확도

실험실 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당 실험실이 본 시험기준을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 일정량의 표준물질을 첨가 (정량범위 하한 값의 (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 측정 값들의 평균 값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도 또는 인증표준물질의 인증 값에 대한 측정 평균 값의 상대백분율 또는 회수율로서 나타내며, 정밀도는 측정 값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 산출한다.

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

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

여기서, s : 표준편차

X_i : 알고 있는 농도

\bar{x} : 측정 평균값

이와 같이 측정했을 때 정밀도는 10 % 이내, 정확도는 (75 ~ 125) % 이내이어야 한다. 또한 전처리를 제외한 분석과정에서의 정확도는 정확한 농도를 알고 있는 표준용액을 4회 이상 분석하여, 동일한 방법으로 산출할 수 있다.

6.3 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 작성시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이 때 검정곡선 작성용 표준용액은 제조한 표준물질과는 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.4 방법바탕시료 측정

방법바탕시료 (method blank)는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다. 시료군마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다.

6.5 추출효율

목표 농도수준에서의 추출효율은 각 목표농도 당량의 0.05 배 ~ 2 배의 표준시료를 유리섬유여지에 주입하여 분석함으로써 확인할 수 있다. 계산으로부터 구한 이론적인 양을 100 %로 하고 분석을 통해서 도출한 값을 비교하여 추출효율을 구하고 농도 계산식에 적용한다.

6.6 내부정도관리 주기

내부정도관리 주기는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석 장비의 주요부품 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.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료를 채취한 전단의 유리섬유여지와 후단의 유리섬유여지를 각각 7 mL 유리 바이알에 옮긴다.

7.1.2 각각의 바이알에 분배기 (dispenser)나 피펫 (pipette)을 이용하여 5.0 mL의 추출 용액을 첨가한다.

7.1.3 바이알들의 마개를 막고 교반기에서 30 분간 혼합한다.

7.1.4 혼합한 시료 바이알들을 2 000 rpm으로 10 분간 원심분리기로 분리한다.

7.1.5 원심분리기에서 분리된 추출물 1.0 mL를 개별 자동주입장치 바이알 (autosampler vial)에 옮기고 0.5 mL의 유도체화 용액을 각 바이알에 첨가하여 시료를 유도체화한다. [2]

7.1.6 각 바이알의 마개를 덮고 완전히 섞이도록 몇 초간 흔들어주고 분석 전에 실온에서 적어도 30 분 동안 방치한다.

7.1.7 유도체화된 시료를 LC에 의해서 분석한다.

7.2 측정법

표준시료와 바탕시료 및 분석시료를 차례로 설정된 조건의 HPLC에 주입하여 분석한다.

7.3 검정곡선의 작성

[2] 시료추출물은 추출되고 원심분리기로 분리되자마자 가능한 빨리 유도체화해야 한다.

7.3.1 양을 알고 있는 하이드라진을 메탄올로 정확하게 희석하여 표준용액 (stock solution)을 준비한다. 표준용액은 냉장 보관할 경우 3일 정도는 안정하다. 표준용액의 안정도가 불안정한 편이므로 분석 전에 항상 새롭게 준비해야 한다. 검정곡선 작성용 표준용액은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 조제한다.

7.3.2 7 mL 바이알에 7.3.1에서 조제한 표준용액을 농도에 따라 단계적으로 주입하고 추출용액을 넣어 5.0 mL로 맞춘다.

7.3.3 1.0 mL의 표준시료를 독립된 자동시료주입기 바이알 (autosampler vial)에 옮기고 0.5 mL의 유도체화 용액을 각각의 바이알에 더하여 분석 표준시료를 유도체화 한다.

7.3.4 각각의 바이알의 마개를 덮고 완전히 섞이도록 몇 초간 흔들어주고 분석 전에 실온에서 적어도 30 분 동안 방치한다.

7.3.5 유도체화된 표준시료를 LC에 의해서 분석하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

시료 중의 하이드라진 농도는 검정곡선으로부터 구한다. 각 시료채취장치의 후단의 유리섬유여지를 시료채취 동안 전단의 유리섬유여지로부터 어떠한 파파가 있는지 확인하기 위해 우선적으로 분석한다. 후단의 유리섬유여지에 상당량의 하이드라진이 존재하면 이를 시료 결과와 함께 보고하고, 후단의 유리섬유여지에서 측정된 하이드라진의 양을 전단의 유리섬유여지에서 측정된 양에 더한다. 하이드라진 총량은 현장바탕시료에서 측정된 총량을 빼 줌으로써 보정된다. 배출가스 시료 내 하이드라진의 농도는 다음과 같은 일련의 식에 의해서 계산된다.

$$m_s = (C_s - C_b) \times 5 (mL) \quad (\text{식 } 3)$$

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 ($\mu\text{g/mL}$)

$$C = \frac{m_s \times 0.699}{V_{m(std)} \times E} \quad (\text{식 } 4)$$

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)

E : 추출효율

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

8.2 결과의 표시

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

9.0 참고자료

9.1 OSHA Method ORG-108, “Hydrazine”, Occupational Safety and Health Administration, (1997)

10.0 부록

표 1. HPLC-UV 분석 조건 (예)

분석기기	구성요소	분석조건
HPLC	mobile phase	60/40, acetonitrile/water
	column	ODS(C18) 100 mm × 4.6 mm × 3 μm
	column temp.	20 °C
	flow rate	1.0 mL/min
	injection volume	10 μL
UV detector	wavelength	300 nm (RT : 7.2 min)

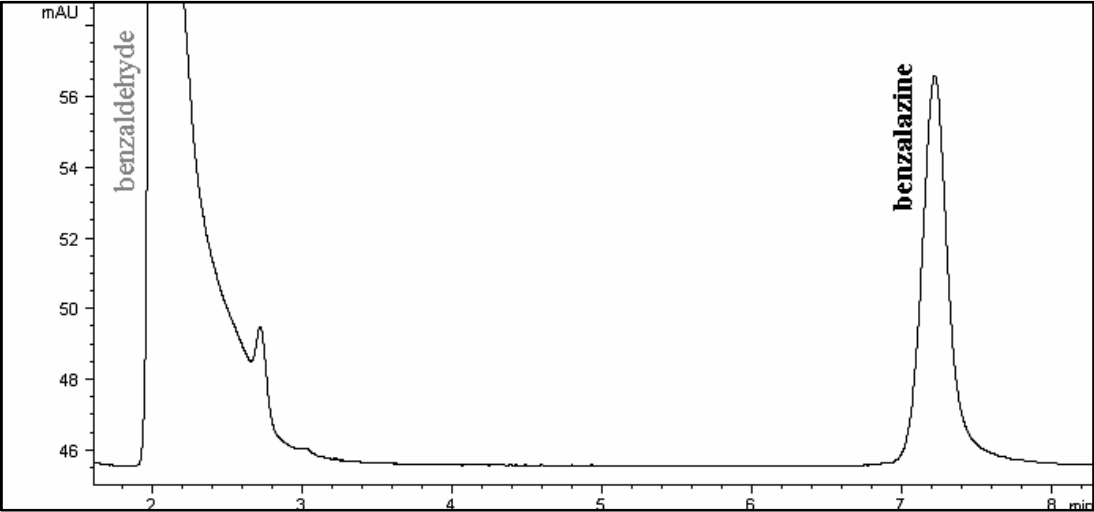


그림 3. hydrazine monohydrate 유도체 후 HPLC-UV 크로마토그램 (예)

표 2. 시험기준 요약표

배출가스 중 하이드라진 - 황산함침여지채취 - 고성능액체크로마토그래피
(Methods for Determination of Hydrazine in Fuel Gas - Sulfuric Acid
Treated Glass Fiber Filters - HPLC Method)

분자식 및 특징: N_2H_4 , 무색 연기나는 액체, 암모니아 냄새

정량범위: 0.03 ppm 이상 (시료채취량 20 L, 분석용 시료용액 5 mL일 때)
 시료채취 시 : 황산과 반응하는 간섭물질
 간섭물질: 분석시 : 300 nm UV 검출기에서 감응을 나타내고 benzalazine ($C_{14}H_{12}N_2$)의 일반적인 머무름 시간 (RT, retention time)과 같은 RT를 갖는 화합물

시료채취

방법: 여지 채취법
 흡입노즐: 해당 없음
 흡입속도: 1 L/min
 표준채취량: 20 L 이상
 이동: 플라스틱 마개로 시료채취장치 끝부분을 밀봉 후 이동
 보관: 가능한 한 빨리 분석실로 이동 (지체가 불가피 할 경우 낮은 온도에서 보관)
 분석용 시료용액: 해당 없음
 Blank: 해당 없음

측정

방법: 고성능액체크로마토그래프법
 물질: 하이드라진 (hydrazine)
 표준물질: 소급성이 인정된 표준용액 또는 시약급의 하이드라진
 검정곡선: 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도
 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: 0.01 ppm
 정밀도: 상대표준편차 10 % 이내
 정확도: (75 ~ 125) %
 검정곡선: 결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내
 방법바탕시료: 방법검출한계 이하