

배출가스 중 하이드라진 - HCl 흡수액 -
자외선/가시선분광법
(Methods for Determination of Hydrazine in Fuel Gas - HCl
Absorbing Solution Sampling - Ultraviolet Absorption
Spectrophotometer Method)

2024

1.0 개요

1.1 목적

이 방법은 굴뚝배출가스 중 하이드라진 (hydrazine, N_2H_4)의 농도를 측정하기 위한 시험방법으로 굴뚝배출가스 중 하이드라진 시료가스를 0.1 mol/L HCl에 흡수시킨 후 p-dimethylaminobenzalazine의 quinoid^[1] 유도체를 가시선흡수분광광도법 (visible absorption spectrophotometry)으로 분석하는 과정을 포함하고 있다.

1.2 적용범위

시료채취량이 20 L인 경우 정량범위는 0.45 ppm 이상이며 방법검출한계는 0.14 ppm이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 메틸하이드라진 (methylhydrazine)

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

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

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 분광광도계 (spectrophotometer)

ES 01202 자외선/가시선분광법 3.0 장치를 따른다.

3.2 부피 플라스크 (volumetric flask)

25 mL, 50 mL, 100 mL 및 1 L 용량의 부피 플라스크

3.3 피펫 (pipette)

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

3.4 주사기 (syringe)

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

3.5 pH 시험지

시료의 산도 (acidity)를 확인하는데 사용한다.

4.0 시약 및 표준물질

4.1 시약

4.1.1 흡수액

1 L의 부피플라스크에 정제수 약 500 mL를 넣고 염산 (hydrochloric acid, HCl, 36.46, (35 ~ 38) %, 일급, 7647-01-0) 8.7 mL를 넣은 후 정제수로 표선까지 맞추어, 0.1 mol/L의 염산을 제조한다.

4.1.2 완충용액 (buffer solution)

100 mL의 부피플라스크에 수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 40.00, 일급, 1310-73-2) 7.2 g 을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞추어, 1.8 mol/L의 수산화소듐용액을 제조한다. 흡수액에 채취한 시료의 산도를 중성 혹은 약염기로 조정하는 완충용액으로 사용한다.

4.1.3 유도체화 용액

500 mL의 부피플라스크에 p-dimethylaminobenzaldehyde ((CH₃)₂NC₆H₄CHO, 149.19, 특급, 100-10-7) 12.5 g을 넣고 메탄올 (methanol, CH₃OH, 32.04, 특급, 67-56-1)로 녹인 후 표선까지 맞추어, 0.168 mol/L 의 p-dimethylaminobenzaldehyde 메탄올 용액을 제조하여 발색 유도체 형성에 사용한다.

4.1.4 아세트산 (acetic acid, CH₃COOH, 60.04, 일급, 64-19-7)

유도체화 된 시료를 분석에 적합한 농도로 희석할 때 사용한다.

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

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

5.2.1 흡수병 (Bubbler)

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

5.2.2 펌프

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

5.2.3 유량계

5.2.4 유리 바이알 (glass vial)

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

5.3 시료채취방법 ^[2]

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

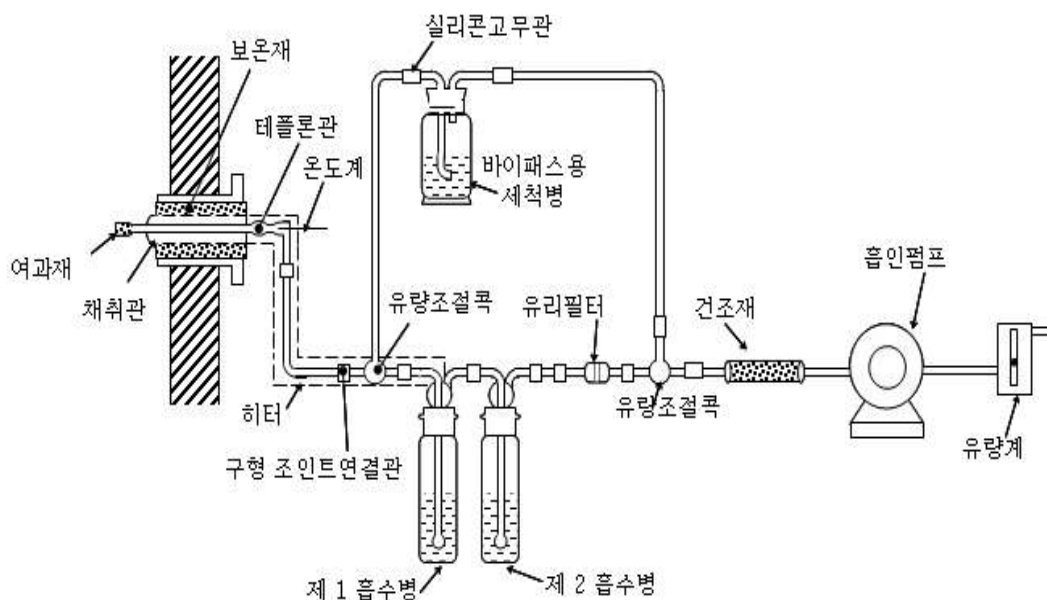


그림 1. 하이드라진 시료채취장치 (수분이 많은 경우) (예)

5.3.1 0.1 mol/L 염산을 9 mL 채운 제 1 흡수병과 제 2 흡수병을 직렬로 연결한다.

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

5.3.3 흡수병이 있는 쪽으로 유로를 돌리고 펌프를 이용하여 1 L/min의 유량으로 20 L 이상의 시료를 채취한다.

5.3.4 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 방법검출한계 및 정량한계

각 실험실 정량범위 하한 값과 비슷한 농도의 분석대상 표준물질을 첨가한 시료를 7개 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} : 평균 측정값

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 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 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 내부정도관리 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 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1 회를 실시하도록 한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 흡수병에 채취하여 유리 바이알로 옮긴 시료를 50 mL 부피플라스크로 옮긴다.

7.1.2 0.1 mol/L HCl 1 mL로 바이알 내부를 씻어내어 아직 바이알 내부에 남아 있을 수 있는 시료를 마저 플라스크로 옮긴다.

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

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

7.1.5 아세트산을 주입하여 시료의 부피를 50 mL로 만든다.

7.1.6 7.1.5의 시료 2 mL를 분취하고 아세트산을 주입하여 25 mL로 만든다.

7.1.7 또한 흡수액을 7.1의 과정에 따라 현장바탕시료 (field blank)를 준비한다.

7.2 측정법

7.2.1 검정곡선 작성

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

7.2.1.1 여러 개의 50 mL 부피플라스크에 흡수액을 15 mL씩 넣고 하이드라진 표준원액을 단계적으로 넣는다.

7.2.1.2 7.1.3 ~ 7.1.6의 과정에 따라 검정곡선 작성용 표준용액을 만든다.

7.2.1.3 7.1.2에 따라서 각 시료의 흡광도를 측정한다.

7.2.1.4 흡광도 대 하이드라진 (μg)으로 검정곡선을 작성한다.

7.2.2 시료의 분석

7.1과 같이 준비한 현장바탕시료 및 실제시료를 파장 480 nm에서 측정해서 미리 만들어 놓은 검정곡선으로부터 하이드라진의 농도를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

시료채취 동안 제 1 흡수병으로부터의 과과를 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.

$$C = \frac{(W - B) \times 0.699}{V_s} \quad (\text{식 3})$$

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

W : 검정곡선에서 구한 시료 내 하이드라진의 양 (μg)

B : 검정곡선에서 구한 바탕시료(method blank) 내 하이드라진의 양 (μg)

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

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

9.2 한국산업표준 (KS), KS B 6224, “보일러 급수 및 보일러수의 시험 방법”, 산업표준심의회, (2020)

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: N_2H_4 , 무색 연기가 발생하는 액체, 암모니아 냄새	
정량범위:	0.45 ppm 이상 (시료채취량 20 L인 경우)
간섭물질:	메틸하이드라진 (methylhydrazine, CH_6N_2) 등
시료채취	
방법:	임핀저법
흡수액:	HCl (0.1 mol/L)
흡입속도:	1 L/min
표준채취량:	20 L 이상
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:	하이드라진 (hydrazine)
표준물질:	소급성이 인정된 표준용액 또는 시약급의 하이드라진
검정곡선:	하이드라진이 (1 ~ 400) μg 범위에서 3 개 이상
파장:	480 nm
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	0.14 ppm
정밀도:	상대표준편차 ± 10 % 이내
정확도:	(75 ~ 125) %
검정곡선:	결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하