

## 배출가스 중 벤지딘

2025

### - 황산함침여지채취 - 기체크로마토그래피 (Benzidine in Flue Gas - Sulfuric Acid Treated Glass Fiber Filters - Gas Chromatography)

## 1.0 개요

### 1.1 목적

1.1.1 이 시험기준은 용제의 증발 또는 화학반응에 의해 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중에 포함되어 있는 벤지딘(benzidine,  $C_{12}H_{12}N_2$ )의 시료채취 및 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

1.1.2 배출가스 중 벤지딘을 황산 처리한 유리섬유필터로 채취하여 수산화소듐 용액과 톨루엔으로 추출하고 무수헵타플루오로뷰티르산 (HFAA, heptafluorobutyric acid anhydride)으로 유도체화시킨 후 전자포획검출기 (ECD, electron capture detector)를 구비한 기체크로마토그래프로 분석하여 벤지딘을 정량한다.

### 1.2 적용범위

이 시험기준은 시료채취량이 60 L인 경우, 벤지딘의 정량범위는 0.03 ppm 이상이며, 방법검출한계는 0.01 ppm이다.

### 1.3 간섭물질

배출가스는 대부분 수분을 포함하고 있으므로 상대습도가 높은 경우에는 시료의 수분을 제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 한다.<sup>[1]</sup>

[1] 저온농축관 전단부에 수분제거장치를 사용하여 시료 중의 수분이 제거될 수 있도록 한다.

## 2.0 용어 정의 “내용 없음”

## 3.0 분석기기 및 기구

ES 01201 기체크로마토그래피를 따른다.

## 4.0 시약 및 표준용액

### 4.1 시약

#### 4.1.1 0.5 mol/L 수산화소듐 용액

1 L 부피플라스크에 수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 40.00, 특급, 1310-73-2) 20 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다.

#### 4.1.2 톨루엔 (toluene, $C_6H_5CH_3$ , 92.14, 특급, 108-88-3)

#### 4.1.3 무수헵타플루오로부티르산 (HFAA, heptafluorobutyric acid anhydride)

GC 유도체화용으로 99% 이상의 무수헵타플루오로부티르산 (heptafluorobutyric acid anhydride,  $C_8F_{14}O_3$ , 410.06, 특급, 336-59-4)을 사용한다.

#### 4.1.4 인산염 완충액

1 L의 부피플라스크에 인산이수소포타슘 (potassium dihydrogen phosphate,  $KH_2PO_4$ , 136.09, 특급, 7778-77-0) 136 g을 넣고 정제수로 녹인 후 포화된 수산화소듐 용액으로 pH를 7.0으로 조정하고 정제수로 표선까지 맞춘다.

### 4.2 표준용액

#### 4.2.1 벤지딘 (benzidine, $C_{12}H_{12}N_2$ , 184.24, 92-87-5)

벤지딘 표준용액은 소급성이 명시된 인증표준물질을 사용하거나 95 % 이상의 고순도 시약을 조제한 후 사용한다.

## 5.0 시료채취 및 관리

### 5.1 시료채취위치

시료채취의 자세한 사항은 ES 01114 배출가스 중 굴뚝 배출 시료 채취방법의 2.0 측정위치, 측정공 및 측정점의 선정에 따른다.

### 5.2 시료채취장치

시료채취장치는 사용 전에 완전히 세척하지 않으면 전체 시스템 내에서 서로 오염을 일으킬 수 있다. 그러므로 모든 시료채취장치들은 채취 과정에서 시료가 장치에 의해 오염이 되지 않도록 철저하게 세척해야 한다. 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)

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 1 시간 동안 건조한다.

#### 5.2.2 여지홀더 (filter holder)

그림 1과 같이 직경 37 mm의 유리섬유여지 2 개를 끼울 수 있는 것으로서 합성수지로 된 3 개의 여지 홀더를 갖춘다. 황산 처리한 유리섬유여지를 여지홀더 속의 가운데 지지대 (support pad) 없이 장착한다. 전단의 유리섬유여지는 여지홀더의 고리부분에 의해 후단의 유리섬유여지와 분리된다. 유리섬유여지를 끼운 여지홀더는 유리섬유여지의 오염을 방지하기 위해서 수축밴드로 밀봉하고 끝부분을 플라스틱 마개로 막는다. 유리섬유여지 및 여지홀더는 직접 제조하거나 효율이 검증된 시판품을 사용할 수 있다.

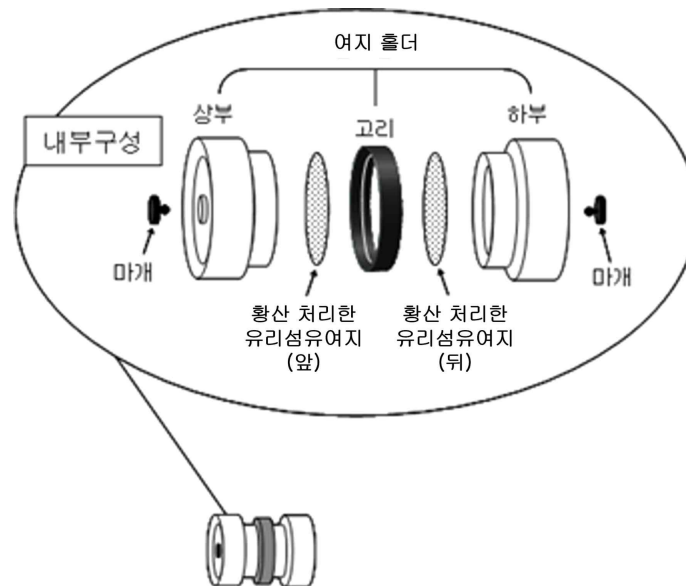


그림 1. 여지홀더와 내부구성 (예)

### 5.2.3 펌프

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

## 5.3 시료채취방법

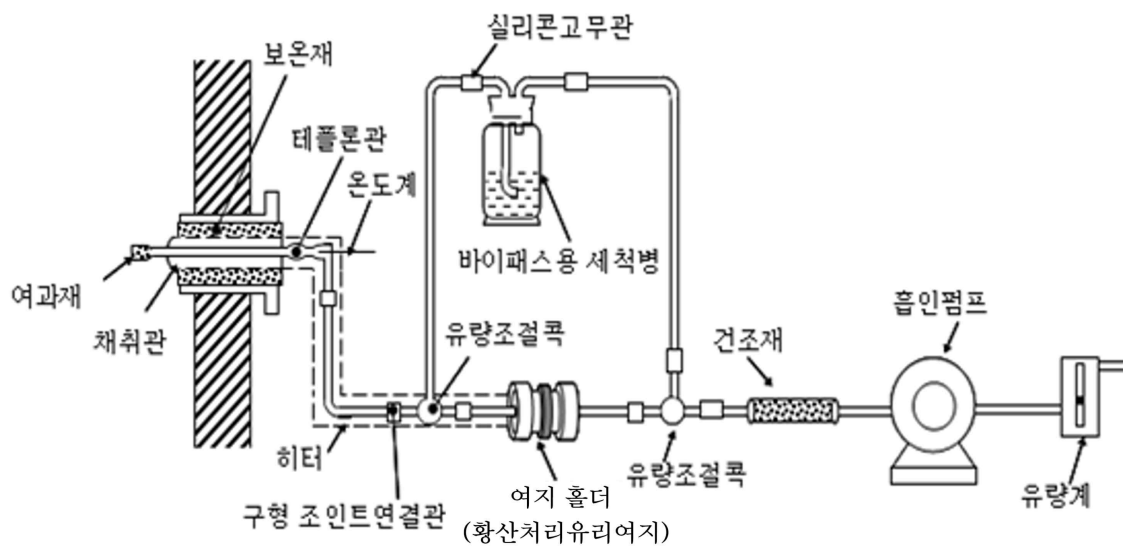


그림 2. 시료채취장치 (예)

**5.3.1** 시료채취 직전에 여지홀더의 플라스틱 마개를 떼어낸다.

**5.3.2** 시료채취용 펌프에 구부리기 쉬운 튜브로 시료채취 장치를 부착하여 굴뚝의 시료 채취 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 60 L의 배출가스 시료를 채취한다. 시료의 농도에 따라 시료채취량을 증감할 수 있다.

**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 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 (정량법 위 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.

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

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

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 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 내부정도관리 주기

내부정도관리주기는 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 바이알에 옮긴다.

7.1.2 각 바이알에 0.5 mol/L NaOH 1 mL와 톨루엔 2 mL를 넣는다.

7.1.3 뚜껑을 닫고 10 분 동안 바이알을 흔들어 섞는다.

7.1.4 층을 분리시킨 후 깨끗한 일회용 피펫으로 톨루엔 상등액 1 mL를 다른 바이알에 옮긴다.

7.1.5 옮긴 바이알에 HF<sub>2</sub>AA 25 µL를 첨가하고 뚜껑을 닫은 후 10 초간 섞는다.

7.1.6 유도체가 형성되기까지 10 분간 기다린 후, 과량의 HF<sub>2</sub>AA를 파괴하고 형성된 헵타플루오로뷰티르산을 추출하기 위해 각 바이알에 1 mL의 완충액을 넣는다.

7.1.7 뚜껑을 닫고 10 분 동안 바이알을 흔들어 섞는다.

7.1.8 층 분리가 될 때까지 기다린 후, 톨루엔 상등액을 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

## 7.2 측정법

### 7.2.1 검정곡선 작성

7.2.1.1 검정곡선은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 작성하며, 분석기기의 감도 등에 따라 적절히 선택한다.

7.2.1.2 톨루엔으로 벤지딘을 단계별로 희석하고 각 단계별 표준용액을 바이알에 2 mL씩 넣는다.

7.2.1.3 시료와 동일하게 7.1.5에서 7.1.7까지의 과정을 반복하여 단계별 표준용액을 만든 후 기체크로마토그래프로 분석하여 검정곡선을 작성한다.

### 7.2.2 시료 분석

기체크로마토그래프 분석컬럼에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 분석이 이루어지게 한다. 전자포획검출기를 사용하여 정량분석을 수행한다.

## 8.0 결과 보고

### 8.1 농도 계산

표준물질 검정곡선에서 벤지딘에 대한 양 ( $\mu\text{g}$ )을 구하고 다음 식에 의해 배출가스 중 벤지딘의 농도 (ppm 또는  $\mu\text{mol/mol}$ )를 구한다.

$$C = \frac{m}{V_s} \times \frac{22.4}{M} \quad (\text{식 3})$$

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

m : 검정곡선에 의해 계산된 벤지딘의 양 ( $\mu\text{g}$ )



$V_s$  : 표준상태로 환산한 시료가스의 양 (L)

$M$  : 벤지딘의 분자량 (184.26 g/mol)

22.4 : 0 °C, 760 mmHg 에서의 이상기체 몰부피 (L/mol)

## 8.2 결과 표시

측정결과는 ppm 단위로 소수점 셋째 자리까지 계산하고, 결과 표시는 소수점 둘째 자리로 표기한다.

## 9.0 참고 자료

9.1 OSHA, Method 65, Benzidine, 3,3'-Dichlorobenzidine, 2,4-Toluenediamine, 2,6-Toluenediamine, (1989)

## 10.0 부록

표 1. 벤지딘에 대한 기체크로마토그래프 분석조건 (예)

분석기기	구성요소	분석조건
GC/ECD	column	DB-5 (60 m × 0.32 mm × 1 μm)
	oven temp.	100 °C (4 min) → 5 °C/min → 250 °C
	column flow	2 mL/min
	inlet temp.	275 °C (split ratio 10:1)
	detector temp.	300 °C
	sample injection volume	2 μL

표 2. 시험기준 요약표

**배출가스 중 벤지딘 - 황산함침여지채취 - 기체크로마토그래피**  
**(Benzidine in Flue Gas - Sulfuric Acid Treated Glass Fiber Filters - Gas Chromatography)**

분자식 및 특징:  $C_{12}H_{12}N_2$ , 백색 결정형 분말로 알코올에는 녹고 찬물에는 거의 녹지 않음

정량범위: 0.03 ppm 이상 (시료채취량 60 L인 경우)

간섭물질: 상대 습도가 높은 경우에는 시료의 수분을 제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 함

**시료채취**

방법: 황산함침 여지채취법

채취유량: 1 L/min

표준채취량: 60 L

이동: 가능한 한 빨리 분석을 위해 실험실로 가져가도록 함

보관: 4 °C 이하 냉장 보관 1주일

**측정**

방법: 기체크로마토그래프법

물질: benzidine ( $C_{12}H_{12}N_2$ )

컬럼: DB-5 (60 m × 0.32 mm × 1 μm)

컬럼유속: 2 mL/min

오븐온도: 100 °C(4 min) → 5 °C/min → 250 °C

인렛온도: 275 °C (split ratio 10:1)

검출기온도: 300 °C

검출기: 전자포획검출기(ECD)

**정도관리**

주기: 연 1 회 이상

방법검출한계: 0.01 ppm

정밀도: 10 % 이내

정확도: 75 % ~ 125 % 범위 내

검정곡선: 결정계수 ( $R^2$ )가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내

방법바탕시료: 방법검출한계 이하