

배출가스 중 벤지딘

2025

- 여지채취 - 액체크로마토그래피
(Benzidine in Flue Gas - Glass Fiber Filters
- Liquid 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 유리섬유필터로 채취하여 트라이에틸아민 (triethylamine) 과 메탄올 (methanol)로 제조된 0.17 % 용리액으로 추출하고 액체크로마토그래프로 분석하여 벤지딘을 정량한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 시료채취량이 20 L인 경우, 벤지딘의 정량범위는 0.03 ppm 이상이며, 방법검출한계는 0.01 ppm이다.

1.3 간섭 물질

배출가스는 대부분 수분을 포함하고 있으므로 상대 습도가 높은 경우에는 시료의 수분을 제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 한다.^[1]

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

ES 01207 고성능 액체크로마토그래피를 따른다.

3.1 시험용 튜브 (test tube)

폴리에틸렌 잠금장치가 달린 1 mL의 용량을 사용한다.

3.2 시험용 튜브 교반기 (test tube rotator)

추출 단계 동안 추출용액과 시료를 혼합하는데 사용한다.

3.3 원심분리기 (centrifuge)

유리섬유여지와 추출액을 분리할 때 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올 (methanol, CH_3OH , 32.04, HPLC급, 67-56-1)

4.1.2 아세토나이트릴 (acetonitrile, CH_3CN , 41.05, HPLC급, 75-05-8)

4.1.3 트라이에틸아민 (triethylamine, $C_6H_{15}N$, 101.19, 특급, 121-44-8)

GC 유도체화용으로 99% 이상의 트라이에틸아민을 사용한다.

4.1.4 용리액

용리액은 100 mL의 메탄올에 170 μ L의 트라이에틸아민을 혼합 후 0.17 % 트라이에틸아민/메탄올 용액을 제조하여 추출시 사용한다.

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 철저히 세척해야 한다. 시료채취장치는 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)

직경 13 mm의 유리섬유여지를 사용한다.

5.2.2 여지홀더 (filter holder)

직경 13 mm의 유리섬유여지를 끼울 수 있는 것을 사용한다. 유리섬유여지를 끼운 여지홀더는 유리섬유여지의 오염을 방지하기 위해서 수축밴드로 밀봉하고 끝 부분을 플라스틱 마개로 막는다. 유리섬유여지 및 여지홀더는 직접 제조하거나 효율이 검증된 시판품을 사용할 수 있다.

5.2.3 펌프

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

5.3 시료채취방법

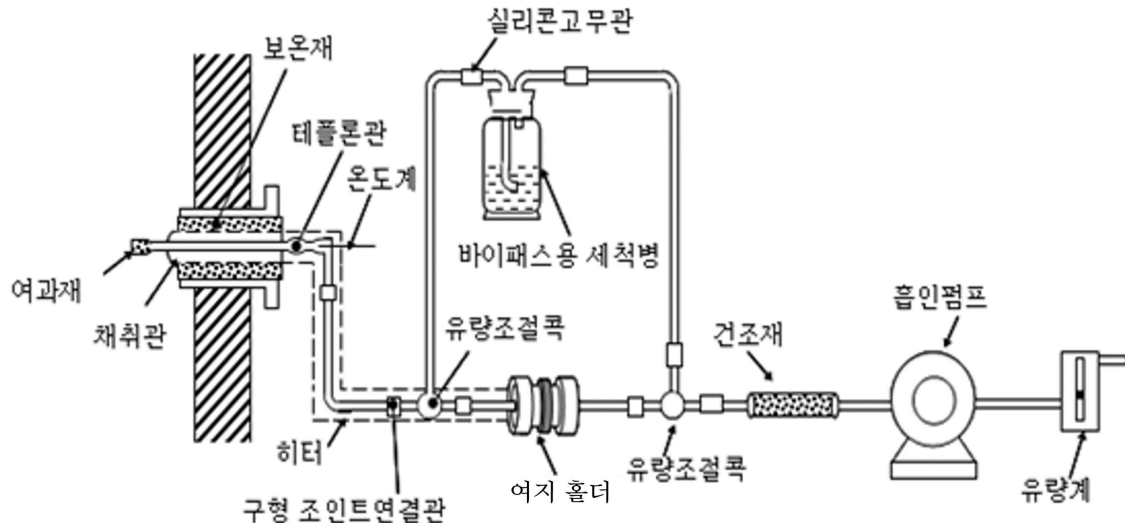


그림 1. 시료채취장치 (예)

5.3.1 시료채취 직전에 시료채취 여지를 시료채취 펌프에 장착한다.

5.3.2 0.2 L/min의 유속으로 20 L의 시료를 채취한다. 시료의 농도에 따라 시료채취량을 가감할 수 있다.

5.3.3 시료채취가 끝난 후, 여지를 밀봉하고 -15 °C 이하로 운송하고 보존한다.

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 4개 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 회의 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

내부정도관리 주기는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석 장비의 주요부품 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 시료를 채취한 유리섬유여지를 시험용 튜브에 넣고 0.5 mL의 용리액을 넣는다.

7.1.2 뚜껑을 닫고 시험용 튜브 교반기를 이용하여 1 시간 동안 간헐적으로 섞는다.

7.1.3 10 분 동안 원심분리하고 분리된 추출물을 바이알에 옮겨 담아 분석용 시료용액으로 한다.

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 희석배율은 실제 시료의 농도 예상 범위에 따라 변경할 수 있다. 이 때 미지시료의 농도가 포함될 수 있는 범위로 설정하고, 검정곡선 작성을 위한 검정용 표준용액 각각의 농도는 가장 높은 농도와 가장 낮은 농도의 차이가 가급적 10 배의 범위를 넘지 않도록 한다.

7.2.1.3 주입된 표준물질의 농도에 따라 크로마토그램에 검출된 봉우리 면적을 이용하여 최소자승법으로 검정곡선을 작성한다.

7.2.1.4 검정곡선 작성 시 y-축은 표준물질의 봉우리면적을 나타내며, x-축은 벤지딘의 양(μg)을 나타낸다. 만약, 현장바탕시료에 측정대상물질이 검출되면 그 양만큼 실제 시료에 대해서 이를 보정한다.

7.2.1.5 검정곡선을 작성한 후 연속하여 시료를 분석하여야 한다. 최고농도를 벗어나는 시료에 대해서는 희석하여 재측정 한다.

7.2.2 시료 분석

표준시료와 바탕시료 및 분석시료를 차례로 설정된 조건의 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

표준물질 검정곡선에서 벤지딘에 대한 양 (μg)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 (μg)

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 결과의 표시

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

9.0 참고자료

9.1 NIOSH, Method 5509 Issue 3, BENZIDINE and 3,3'-DICHLOROBENZIDINE - NIOSH Manual of Analytical Methods fifth edition, (2016)

10.0 부록

표 1. 벤지딘에 대한 HPLC-UV 분석조건 (예)

분석기기	구성요소	분석조건
HPLC	mobile phase	70/30, acetonitrile/water
	column	ODS(C18) (300 mm × 4 mm × 10 μm)
	column temp.	20 °C
	flow rate	1.5 mL/min
	injection volume	10 μL
UV detector	wavelength	254 nm

표 2. 시험기준 요약표

배출가스 중 벤지딘 - 여지채취 - 액체크로마토그래피 Benzidine in Flue Gas - Glass Fiber Filters - Liquid Chromatography	
분자식 및 특징:	$C_{12}H_{12}N_2$, 백색 결정형 분말로 알코올에는 녹고 찬물에는 거의 녹지 않음
정량범위:	0.03 ppm 이상 (시료채취량이 20 L인 경우)
간섭물질:	상대 습도가 높은 경우에는 시료의 수분을 제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 함
시료채취	
방법:	여지채취법
유리섬유여지:	직경 13 mm
채취유속:	0.2 L/min
표준채취용량:	20 L
이동:	여지를 밀봉하고 -15 °C 이하로 운송
보관:	여지를 밀봉하고 -15 °C 이하로 보관
측정	
방법:	액체크로마토그래프법
물질:	benzidine ($C_{12}H_{12}N_2$)
이동상:	70/30, acetonitrile/water
컬럼:	ODS(C18) (300 mm × 4 mm × 10 μm)
컬럼온도:	20 °C
유속:	1.5 mL/min
주입용량:	10 μL
검출기 파장:	254 nm
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