

배출가스 중 벤지딘

2021

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

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 용제의 증발 또는 화학반응에 의해 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 벤지딘 (Benzidine) 농도를 측정하기 위한 시험방법이다. 배출가스 중 벤지딘의 시료채취 및 분석에 대한 과정을 포함하고 있다.

1.2 적용범위

1.2.1 황산함침 여지를 이용한 방법을 시료채취방법으로 하고 채취한 시료를 수산화소듐 용액과 톨루엔으로 추출한 후 무수헵타플루오로뷰티르산 (HFAA, Heptafluorobutyric acid anhydride)으로 유도체화하여 전자포획검출기 (ECD, Electron Capture Detector)에 의해 측정한다.

1.2.2 이 시험기준은 배출가스 시료채취량이 20 L 이상일 경우, 벤지딘의 정량범위는 0.03 ppm 이상이며, 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 0.01 ppm 이다.

1.3 간섭 물질

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

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

2.0 용어 정의

2.1 컬럼

본 시험방법에서는 분리관 컬럼을 사용하고, 내경 및 필름 두께를 선택하여 규정물질의 항목별 검출 분리능이 1 이상 ($R \geq 1$) 되는 컬럼을 사용한다. 시판되고 있는 컬럼은 가능한 목적성분의 시험성적서가 첨부된 것을 사용하는 것이 좋다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 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 황산으로 처리한 유리섬유여지를 끼운 여지홀더와 펌프 및 유량계로 구성하고 각 장치의 모든 연결부위는 진공용 그리스 (grease)를 사용하지 않고 테플론 재질의 관을 사용하여 연결한다.^[2]

3.1.1 유리섬유여지 (Glass fiber filter)

유리섬유여지는 직경 37 mm로 0.26 mol/L 황산 0.5 mL을 침적시켜 준비한다. 0.26 mol/L 황산은 36 mol/L 황산 1.5 mL를 메탄올이나 정제수에 희석하여 준비할 수 있다. 유리섬유여지는 메탄올 용액일 때에는 배출후드 (exhaust hood)에서 건조하고, 수용액일 때에는 100 °C 오븐에서 1 시간 동안 건조한다.

3.1.2 여지 홀더 (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 지

록 한다.

[2] 전체적인 시료채취장치의 구성은 5.2에 나타낸다.

지대 (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.

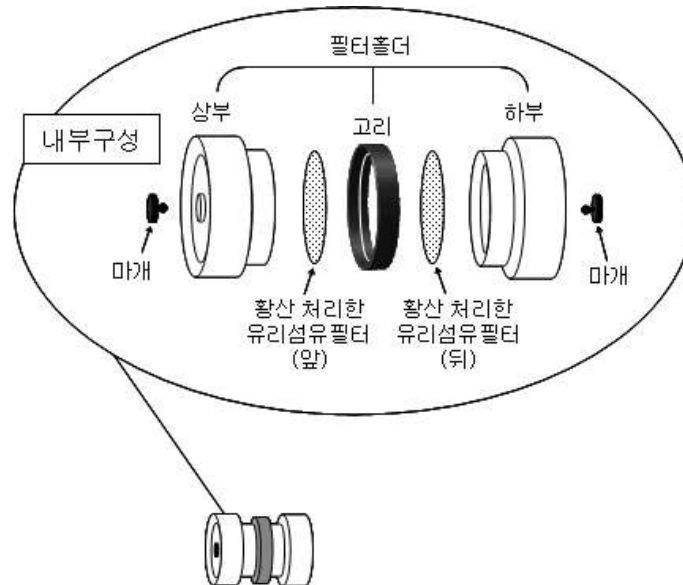


그림 1. 여지홀더와 내부구성

3.1.3 펌프

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

3.1.4 시료보관용 바이알

시료 보관을 위해 7 mL 이상의 유리 바이알을 사용한다.

3.2 분석 장치

3.2.1 기체크로마토그래프 (GC, Gas Chromatograph)

전자포획검출기 (ECD, Electron Capture Detector)가 장착된 기체크로마토그래프를 사용한다.

3.2.2 GC 컬럼 (GC column)

석영 재질로 된 모세관의 내벽에 비극성 고정상이 결합된 컬럼을 사용하며, 충분한 분리능을 갖기 위해 일반적으로 30 m ~ 60 m 길이에 내경은 0.25 mm ~ 0.53 mm인 것을 사용할 수 있다.^[3]

3.2.3 운반기체 (Carrier gas)

기체크로마토그래프의 이동상으로 기체크로마토그래프로 주입된 시료를 컬럼과 질량 분석계로 옮겨주는 역할을 하며, 비활성의 건조하고 순수한 (99.999 % 이상) 질소 혹은 헬륨을 사용한다.

3.3 피펫 (Pipette)

2 mL 이상으로 시료에 탈착용액을 넣을 때 사용한다.

3.4 주사기 (Syringe)

10 μ L, 50 μ L, 100 μ L 주사기로 표준시료를 조제할 때 사용한다.

3.5 바이알 (Vial)

시료 탈착과 표준시료 저장을 위한 것으로 폴리에틸렌이나 테플론 면을 갖는 스크류 마개와 셉텀 (septum) 밸브 마개가 달린 것으로 사용한다.

4.0 시약 및 표준물질

4.1 수산화소듐 용액

시약 등급 NaOH로부터 조제된 0.5 mol/L NaOH를 사용한다.

[3] DB-5 (60 m \times 0.32 mm \times 1 μ m) 혹은 이와 유사한 성능의 컬럼을 사용할 수 있다.

4.2 톨루엔

잔류농약 시험용 등급의 시약을 사용한다.

4.3 무수헵타플루오로부티르산 (HFAA, Heptafluorobutyric acid anhydride)

GC 유도체화용으로 99% 이상의 HFAA를 사용한다.

4.4 인산염 완충액

정제수 1 L에 136 g의 인산이수소포타슘을 넣어 조제한다. 포화된 수산화소듐 용액으로 pH를 7.0으로 조정한다.

4.5 벤지딘

95 % 이상의 순도를 가지는 시약을 사용하거나, 소급성 (traceability)이 명시된 인증 표준물질을 구매하여 사용할 수 있다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취 위치

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

5.2 시료채취

5.2.1 시료채취 직전에 여지홀더의 플라스틱 마개를 떼어낸다.

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

5.2.3 바이패스용 세척병이 있는 쪽으로 유로를 설정하고 펌프를 작동시켜 채취관 및

연결관을 시료로 충분히 치환한다.

5.2.4 유로를 시료채취 장치 쪽으로 돌리고 펌프를 이용하여 1 L/min의 유량으로 약 20 L ~ 100 L의 배출가스 시료를 채취한다. 시료의 농도에 따라 시료채취량을 증감할 수 있다.

5.2.5 시료채취 후 즉시 플라스틱 마개로 시료채취장치 끝부분을 밀봉한다.

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

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

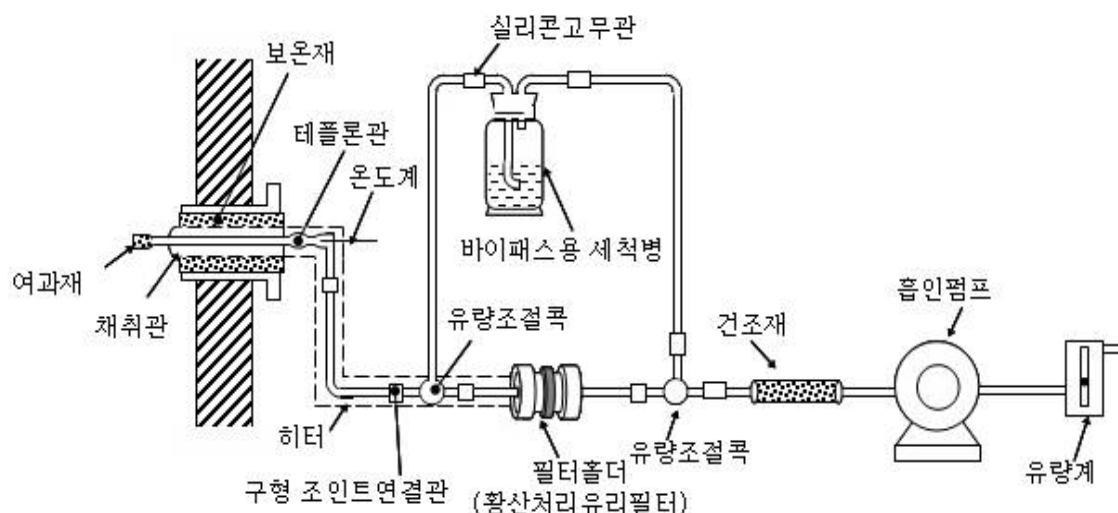


그림 2. 시료채취장치

6.0 정도관리

6.1 방법검출한계 및 정량한계

각 실험실의 정량하한과 비슷한 농도의 분석대상 표준물질을 첨가한 시료를 7 개 준비하

여 각 시료를 7.0의 분석절차와 동일하게 전처리 및 분석한다. 방법검출한계(MDL, method detection limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값이고 정량한계(MQL, minimum quantitation limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출한다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.2 정밀도

동일한 시간 동안 동일한 조건에서 4 회 이상 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 봉우리 (peak)의 머무름시간 (RT, retention time)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석 과정을 통한 측정 · 분석의 정밀도는 4 회 이상 반복 분석의 상대표준편차 (%RSD)로서 구하고 이 값은 10 % 이내로 한다.

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

여기서, s : 표준편차 (standard deviation)

\bar{x} : 측정 평균값

6.3 정확도

분석시스템을 이용한 정확도 실험에서는 표준물질을 4 회 이상 반복 분석하여 알고 있는 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대백분율 (recovery)로 구한다. 이와 같이 측정했을 때 정확도는 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

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

여기서, X_i : 알고 있는 농도

\bar{x} : 측정 평균값

6.4 검정곡선의 작성 및 검증

정량범위 내의 바탕시료를 제외한 3 개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수의 상대표준편차가 20 % 이

내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다. 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5 배 ~ 50 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준물질을 측정한다. 측정값은 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성해야 한다.

6.5 방법바탕시료의 측정

시료군마다 1 개의 방법바탕시료^[4]를 측정한다. 방법바탕시료는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.6 내부정도관리 주기

방법검출한계 및 정밀도·정확도의 측정은 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1 회를 실시하도록 한다. 분석자의 교체, 분석장비의 교체, 시험방법 변경 등이 발생한 경우에도 수시로 실시한다.

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 2.0 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.

[4] 방법바탕시료는 고순도 질소를 직접 사용하거나 고순도 질소가 담긴 시료채취 주머니를 사용할 수 있다.

7.1.5 옮긴 바이알에 HFAA 25 μ L를 첨가하고 뚜껑을 닫은 후 10 초간 섞는다.

7.1.6 유도체가 형성되기까지 10 분간 기다린 후, 과량의 HFAA를 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 기체크로마토그래프 분석

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

표 1. 벤지딘에 대한 기체크로마토그래프 분석조건의 예

| 분석기기 | 구성요소 | 분석조건 |
|--------|-------------------------|--|
| GC-ECD | Column | DB-5 (60 m \times 0.32 mm \times 1 μ m) |
| | Oven temp. | 100 $^{\circ}$ C (4 min) \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 250 $^{\circ}$ C |
| | Column flow | 2 mL/min |
| | Inlet temp. | 275 $^{\circ}$ C (split ratio 10:1) |
| | Detector temp. | 300 $^{\circ}$ C |
| | Sample injection volume | 2 μ L |

7.3 검정곡선 작성^[5]

표준물질을 이용하여 정량범위 내의 바탕시료를 제외한 3 개 ~ 5 개의 다른 농도에 대해 검정곡선을 작성한다. 이 중 어느 하나는 분석물질의 농도 근처에 있는 것이어야 하며, 표준물질의 농도는 분석조건 및 기기감도 등을 고려해 변경할 수 있다.

[5] 발암성물질의 취급 시 준수하여야 하는 안전지침을 따른다.

7.3.1 톨루엔으로 벤지딘을 단계별로 희석하여, 단계별 표준용액을 톨루엔 2.0 mL가 들어있는 바이알에 마이크로 리터 단위로 주입한다.

7.3.2 시료와 동일하게 7.1.2에서 7.1.7까지의 과정을 반복하여 단계별 표준용액을 만든 후 기체크로마토그래프로 분석하여 검정곡선을 작성한다.

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

10.0 부록

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 | |
| 간섭물질: 상대 습도가 높은 경우에는 시료의 수분을 제거하여 수분으로 인한 영향을 최소화하여야 함 | |
| 시료채취 | |
| 방법: 황산함침 여지채취법 | |
| 채취유량: 1 L/min | |
| 표준채취량: 20 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 | |