

배출가스 중 벤지딘

2021

- 여지채취 - 액체크로마토그래피
(Benzidine in Flue Gas - Glass Fiber Filters
- Liquid 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 여지를 이용한 방법을 시료채취방법으로 하고 채취한 시료를 0.17 % 트라이에틸아민/메탄올로 추출한 후 액체크로마토그래피 (HPLC, High Performance Liquid Chromatography)에 의해 측정한다.

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

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 파과부피

일정농도의 시료가 흡착관에 흡착되는 초기 시점부터 일정시간이 흐르게 되면 흡착관 내부에 상당량의 시료가 포화되기 시작하고 전체 시료량의 5 % 이상이 앞쪽 흡착관을 통과하게 되면 파과가 일어난 것으로 보고 뒤쪽 흡착관 내부로 흘러간 총 부피를 파과 부피라 한다.

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 유리섬유여지를 끼운 여지홀더와 펌프 및 유량계로 구성하고 각 장치의 모든 연결부위는 진공용 그리스 (grease)를 사용하지 않고 테플론 재질의 관을 사용하여 연결한다.

3.1.1 유리섬유여지 (Glass fiber filter)

직경 13 mm의 유리섬유여지를 사용한다.

3.1.2 여지 홀더 (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.

3.1.3 펌프

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

3.1.4 시료보관용 바이알

시료 보관을 위해 1 mL 이상의 유리 바이알을 사용한다.

3.2 분석 장치

3.2.1 액체크로마토그래프 (LC, Liquid Chromatograph)

LC 시스템은 적절한 컬럼 및 자외선 검출기를 갖추어야 한다. 또한 펌프시스템 (pumping system)과 프로그래밍이 가능한 가변 파장의 검출기와 자동시료주입장치 (autosampler)를 갖춘 LC의 사용을 권장한다. 목적하는 화합물의 분리에 적절한 자외선 검출기 (ultraviolet detector)를 사용한다.

3.2.2 컬럼

벤지딘을 간섭물질로부터 분리할 수 있는 LC용 컬럼을 사용한다.

3.3 피펫 (Pipette)

0.5 mL와 5 mL의 피펫을 사용한다.

3.4 주사기 (Syringe)

10 μ L, 25 μ L, 100 μ L 주사기를 사용한다.

3.5 부피플라스크 (Volumetric flask)

10 mL와 100 mL의 부피플라스크를 사용한다.

3.6 시험용 튜브 (Test tube)

폴리에틸렌 잠금장치가 달린 1 mL의 용량을 사용한다.

3.7 시험용 튜브 교반기 (Test tube rotator)

추출 단계 동안 추출용액과 시료를 혼합하는데 사용한다.

3.8 원심분리기 (Centrifuge)

유리섬유여지와 추출액을 분리할 때 사용한다.

4.0 시약 및 표준물질

4.1 메탄올

HPLC 등급의 시약을 사용한다.

4.2 아세트나이트릴

HPLC 등급의 시약을 사용한다.

4.3 트라이에틸아민

GC 유도체화용으로 99% 이상의 트라이메틸아민을 사용한다.

4.4 벤지딘

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

4.5 용리액

0.17 % 트라이에틸아민/메탄올 용액을 사용한다. 용리액은 100 mL의 메탄올에 170 μ L의 트라이에틸아민을 혼합하여 조제한다.

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 시료채취 여지를 시료채취 펌프에 장착한다.

5.2.2 0.2 L/min의 유속으로 20 L ~ 100 L의 시료를 채취한다. 시료의 농도에 따라 시료채취량을 가감할 수 있다.

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

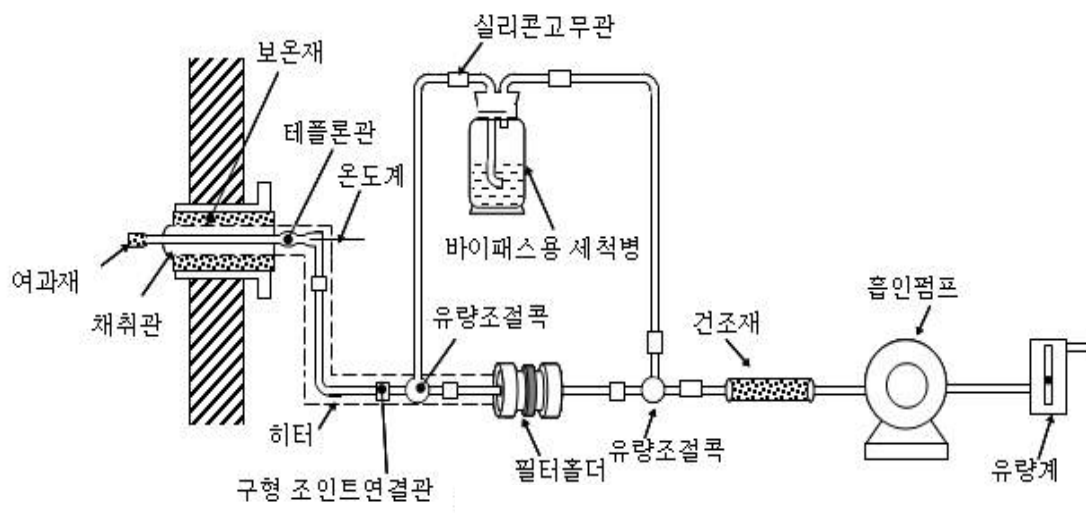


그림 1. 시료채취장치

6.0 정도관리

6.1 방법검출한계 및 정량한계

각 실험실의 정량하한과 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 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 감응인자 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응인자의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다. 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회씩의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준가스에 대한 측정값이 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성해야 한다.

6.5 방법바탕시료의 측정

시료군마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.6 내부 정도관리 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 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 원심 분리한다.

7.2 액체크로마토그래프 분석

표준시료와 바탕시료 및 분석시료를 차례로 설정된 조건의 HPLC에 주입하여 분석한다.

표 1. 벤지딘에 대한 HPLC-UV 분석조건의 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

7.3 검정곡선의 작성^[2]

7.3.1 벤지딘 표준물질을 0.01 μg ~ 7 μg 범위 내에서 3 개 ~ 5 개의 다른 농도로 희석한 후 분석하여 검정곡선을 작성한다. 이 중 어느 하나는 분석물질의 농도 근처에 있는 것이어야 하며, 표준물질의 농도는 분석조건 및 기기감도 등을 고려해 분석자가 임의로 변경할 수 있다.

7.3.2 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.

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

7.3.4 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.

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

[2] 발암성물질의 취급 시 준수하여야 하는 안전지침을 따른다.

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 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 ~ 100 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