

허용물질(13종) 측정 및 분석방법

전국산업보건분석협의회
조기홍 회장

I. 허용기준 대상 유해인자 및 특성

연번	유해인자명	유해인자의 특성	직업병 사례
1	납 및 그 무기화합물	납중독(중추신경계 장애)	'83년 납중독 61명
2	니켈(불용성무기화합물)	폐암, 비강암	'00년 니켈중독 전신질환
3	디메틸포름아미드(DMF)	간·신장·심장독성, 중추신경계장애	'06년 1명 사망 '07년 1명 사망, 3명 중독
4	벤젠	백혈병(중추신경계 장애)	직업병 17건('92-'04)
5	2-브로모프로판	생식기능 장애	'95.8 28명 생식기능저하 (무월경, 정자감소)
6	석면	폐암, 악성중피종, 석면폐	'00~'07.6 직업병자 54명 (사망 45명)
7	6가크롬 화합물	폐암	직업병 14건('92-'04)
8	이황화탄소	중추·말초신경계장애, 관상동맥질환, 간질환 등	원진레이온 사건 (100여명 직업병 발생)
9	카드뮴 및 그 화합물	폐암	매년 직업병유소견자 5~10명 발생
10	톨루엔-2,4-다이소시아네이트(TDI)	직업성천식	TDI 직업병 36건('92-'04)
11	트리클로로에틸렌(TCE)	중추신경계 장애	'06년 4명 사망, 2명 중독 '07년 2명 중독
12	포름알데히드	비강암(호흡기계장애)	직업병 3명('00-'04)
13	노말렉산	말초신경장애	'05.1 외국인근로자 8명 하반신 마비

II. 허용기준 제정사유 및 기대효과

○ 현재 698종의 유해인자에 대하여 노출기준을 마련하여 사업주로 하여금 준수토록 권고하고, 노출기준을 초과한 경우 시설·설비 등을 개선토록 하고 있으나

- 이는 근로자가 유해·위험요인에 노출된 후 사후적으로 대응하는 것으로 특히 발암성물질 등 근로자의 건강에 중대한 영향을 미치는 물질로부터 근로자의 건강을 보호하는 데 한계가 있음

※ '05.1 노말렉산 중독으로 근로자 8명 하반신마비, '06년 트리클로로에틸렌(TCE) 중독사고(4명 사망, 2명 중독), 디메틸포름아미드(DMF) 중독으로 1명 사망 등 유해화학물질에 의한 직업병 지속 발생

○ 따라서 발암성물질 등 특히 중대한 건강장해를 유발할 우려가 있는 유해인자에 대해서는 사업주가 노출농도를 항상 일정기준(허용기준) 이하로 유지함으로써 근로자의 건강을 보호하는 것이 필요

※ 사업주에게 허용기준을 준수토록 하는 것은 노사학계로 구성된 「작업환경측정제도혁신위원회」('05.3~12)에서 제안된 사항임

○ 발암성 물질 및 직업병 유발로 사회적 물의를 일으킨 유해인자를 선정하여 작업장내 노출농도를 일정기준이하로 유지토록 사업주에게 의무를 부과하고, 이를 위반하는 경우 1천만원 이하의 과태료를 부과

○ 발암성 물질 등 유해·위험성이 높은 유해인자에 대한 관리를 강화함으로써 근로자 건강보호 및 직업병 예방에 기여

III. 허용물질 관련 법(법, 시행령, 시행규칙, 고시)

1. 산업안전보건법

산업안전보건법 제39조의2(유해인자 허용기준의 준수) ① 사업주는 발암성 물질 등 근로자에게 중대한 건강장해를 유발할 우려가 있는 유해인자로서 대통령령으로 정하는 유해인자는 작업장 내의 그 노출 농도를 고용노동부령으로 정하는 허용기준 이하로 유지하여야 한다. 다만, 다음 각 호의 어느 하나에 해당하는 경우에는 그러하지 아니하다.<개정 2010.6.4>

1. 시설 및 설비의 설치나 개선이 현존하는 기술로 가능하지 아니한 경우
2. 천재지변 등으로 시설과 설비에 중대한 결함이 발생한 경우
3. 고용노동부령으로 정하는 임시 작업과 단시간 작업의 경우
4. 그 밖에 대통령령으로 정하는 경우

※ 1,000만원 이하의 과태료(법 제72조제3항)

② 제1항 단서에도 불구하고 사업주는 유해인자의 노출 농도를 제1항에 따른 허용 기준 이하로 유지하도록 노력하여야 한다. [전문개정 2009.2.6]

2. 산업안전보건법시행령

산업안전보건법시행령 제31조(허용기준 이하 유지 대상 유해인자) 법 제39조의2 제1항 각 호 외의 부분 본문에서 "대통령령으로 정하는 유해인자"란 다음 각 호와 같다.

1. 납 및 그 무기화합물
2. 니켈(불용성 무기화합물로 한정한다)
3. 디메틸포름아미드
4. 벤젠
5. 2-브로모프로판
6. 석면(제조·사용하는 경우만 해당한다)
7. 6가크롬 화합물
8. 이황화탄소
9. 카드뮴 및 그 화합물
10. 톨루엔-2, 4-다이소시아네이트
11. 트리클로로에틸렌
12. 포름알데히드
13. 노말렉산

[전문개정 2009.7.30]

3. 산업안전보건법시행규칙

산업안전보건법시행규칙 1조의4(허용기준) ① 법 제39조의2제1항 각 호 외의 부분 본문에서 "노동부령으로 정하는 허용기준"이란 별표 11의3과 같다.

② 허용기준 설정 대상 유해인자의 노출농도 측정에 관하여는 제93조의3을 준용한

다. [전문개정 2009.8.7]

○ [별표 11의3] <개정 2009.8.7>

유해인자별 노출농도의 허용기준(제81조의4 관련)

유해인자		허용기준			
		시간가중평균값(TWA)		단시간 노출값(STEL)	
		ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
1. 납 및 그 무기화합물			0.05		
2. 니켈(불용성 무기화합물)			0.5		
3. 디메틸포름아미드		10	30		
4. 벤젠		1	3		
5. 2-브로모프로판		1	5		
6. 석면			0.1개/cm ³		
7. 6가크롬 화합물	불용성		0.01		
	수용성		0.05		
8. 이황화탄소		10	30		
9. 카드뮴 및 그 화합물			0.03		
10. 톨루엔-2,4-디이소시아네이트		0.005	0.04	0.02	0.15
11. 트리클로로에틸렌		50	270	200	1,080
12. 폼알데히드		0.5	0.75	1	1.5
13. 노말헥산		50	180		

※ 비 고

1. “시간가중평균값(TWA, Time-Weighted Average)”이란 1일 8시간 작업을 기준으로 한 평균노출농도로서 산출공식은 다음과 같다.

$$TWA = \frac{C_1 \cdot T_1 + C_2 \cdot T_2 + \dots + C_n \cdot T_n}{8}$$

주) C: 유해인자의 측정농도(단위: ppm, mg/m³ 또는 개/cm³)

T: 유해인자의 발생시간(단위: 시간)

2. “단시간 노출값(STEL, Short-Term Exposure Limit)”이란 15분 간의 시간가중평균값으로서 노출농도가 시간가중평균값을 초과하고 단시간 노출값 이하인 경우에는 ① 1회 노출 지속시간이 15분 미만이어야 하고, ② 이러한 상태가 1일 4회 이하로 발생해야 하며, ③ 각 회의 간격은 60분 이상이어야 한다.

4. 작업환경측정 및 정도관리규정(노동부고시 제2009-78호)

제43조의2(허용기준 대상 유해인자의 노출 농도 측정) 지방노동관서의 장이 법 제39조의2, 영 제31조 및 규칙 제81조의4에 따라 행정처분의 근거로 사용하고자 하는 경우에는 별표 2의 노출 농도 측정 및 분석 방법에 따른다.

[별표 2] 허용기준 대상 유해인자의 노출 농도 측정 및 분석 방법(제43조의2 관련)

제1장 총칙

1. 목적

이 기준은 산업안전보건법 제39조의2(유해인자 허용기준의 준수)에 따라 허용기준 대상 유해인자의 노출 농도 측정을 실시함에 있어 측정 및 분석의 정확성과 통일성을 유지하기 위하여 필요한 제반사항을 규정한다.

2. 적용범위

이 기준은 지방노동관서의 장이 산업안전보건법 제39조의2(유해인자 허용기준의 준수)에 따라 작업장내 허용기준 대상 유해인자의 노출 농도가 허용기준 이하로 유지되고 있는지를 확인하여 행정처분의 근거로 사용하고자 할 때 적용한다.

3. 일반사항

- 가. 이 기준의 내용은 총칙, 일반측정사항, 물질별 노출 농도 측정 및 분석 방법, 측정 농도의 평가 방법으로 구성된다.
- 나. 어원, 분자식 및 화학명 등은 특별한 언급이 없는 한 ()안에 기재한다.
- 다. 검출한계, 탈착효율, 회수율 등의 표시는 해당되는 조건에서 얻을 수 있는 값을 참고하도록 한 것이므로 실제 측정 시 분석조건 등에 따라 달라질 수 있다.
- 라. 이 기준에서 사용하는 수치의 댄음법은 따로 규정이 없는 한 한국산업표준 KS A 3251-1(데이터의 통계적 해석 방법-제1부: 데이터의 통계적 기술)에 따른다.
- 마. 이 기준에 정하지 않은 사항에 대해서는 일반적인 화학적 상식에 따르며, 세부 조작에 관한 사항은 측정의 본질에 영향을 주지 않는 범위 내에서 일부를 변경 또는 조정할 수 있다.
- 바. 이 기준에서 정한 방법만이 반드시 최고의 정밀도와 정확도를 갖는다고 할 수는 없으며, 규정되지 않은 방법이라도 이 규정에서 정한 방법과 동등 이상의 정밀도 및 정확도가 인정될 때에는 그 측정 및 분석 방법을 사용할 수 있다.

제2장 일반측정사항

제1절 화학시험의 일반사항

1. 적용범위

이 기준은 노출 농도 측정 및 분석 방법 중 일반화학분석에 관한 공통적인 사

항을 규정한다.

2. 원자량

원자량은 국제순수 및 응용화학연맹(IUPAC)에서 정한 원자량 표에 따르되, 분자량은 소수점 이하 셋째자리에서 반올림하여 둘째자리까지 표시한다.

3. 단위 및 기호

주요 단위 및 기호는 아래 <표 1>과 같고, 여기에 표시되어 있지 않은 단위는 KS A ISO 1000(국제단위계(SI) 및 그 사용법)에 따른다.

<표 1> SI 단위 및 기호

종류	단위	기호	종류	단위	기호
길이	미터	m	농도	몰농도	M
	센티미터	cm		노르말농도	N
	밀리미터	mm		그램/리터	g/L
	마이크로미터(미크론)	μm(μ)		밀리그램/리터	mg/L
	나노미터(밀리미크론)	nm(mμ)		퍼센트	%
압력	기압	atm	부피	세제곱미터	m ³
	수은주밀리미터	mmHg		세제곱센티미터	cm ³
	수주밀리미터	mmH ₂ O		세제곱밀리미터	mm ³
넓이	제곱미터	m ²	무게	킬로그램	kg
	제곱센티미터	cm ²		그램	g
	제곱밀리미터	mm ²		밀리그램	mg
				마이크로그램	μg
용량	리터	L		나노그램	ng
	밀리리터	mL			
	마이크로리터	μL			

4. 온도 표시

가. 온도의 표시는 셀시우스(Celcius) 법에 따라 아라비아 숫자의 오른쪽에 °C를 붙인다. 절대온도는 °K로 표시하고 절대온도 0 °K는 -273 °C로 한다.

나. 상온은 15~25 °C, 실온은 1~35 °C, 미온은 30~40 °C로 하고, 찬 곳은 따로 규정이 없는 한 0~15 °C의 곳을 말한다.

다. 냉수(冷水)는 15 °C이하, 온수(溫水)는 60~70 °C, 열수(熱水)는 약 100 °C를 말한다.

5. 농도 표시

- 가. 중량백분율을 표시할 때에는 %의 기호를 사용한다.
- 나. 액체단위부피, 또는 기체단위부피 중의 성분질량(g)을 표시할 때에는 %(W/V)의 기호를 사용한다.
- 다. 액체단위부피, 또는 기체단위부피 중의 성분용량을 표시할 때에는 %(V/V)의 기호를 사용한다.
- 라. 백만분율(Parts Per Million)을 표시할 때에는 ppm을 사용하며 따로 표시가 없으면, 기체인 경우에는 용량 대 용량(V/V)을 액체인 경우에는 중량 대 중량(W/W)을 의미한다.
- 마. 10억분율(Parts per Billion)을 표시할 때에는 ppb를 사용하며 따로 표시가 없으면, 기체인 경우에는 용량 대 용량(V/V)을 액체인 경우에는 중량 대 중량(W/W)을 의미한다.
- 바. 공기 중의 농도를 mg/m³로 표시했을 때는 25 ℃, 1기압 상태의 농도를 말한다.

6. 초순수(물)

측정·분석 방법에 사용하는 초순수는 따로 규정이 없는 한 정제증류수 또는 이온교환수지로 정제한 탈염수(脫鹽水)를 말한다.

7. 시약, 표준물질

- 가. 분석에 사용하는 시약은 따로 규정이 없는 한 특급 또는 1급 이상이거나 이와 동등한 규격의 것을 사용하여야 한다. 단, 단순히 염산, 질산, 황산 등으로 표시하였을 때 따로 규정이 없는 한 아래 <표 2>에 규정한 농도 이상의 것을 말한다.

<표 2> 시약의 농도

물질명	화학식	농도(%)	비중(약)
염 산	HCl	35.0~37.0	1.18
질 산	HNO ₃	60.0~62.0	1.38
황 산	H ₂ SO ₄	95% 이상	1.84
아 세 트 산	CH ₃ COOH	99.0% 이상	1.05
인 산	H ₃ PO ₄	85.0% 이상	1.69
암 모 니 아 수	NH ₄ OH	28.0~30.0(NH ₃ 로서)	0.90
과 산 화 수 소	H ₂ O ₂	30.0~35.0	1.11
불 화 수 소 산	HF	46.0~48.0	1.14
요 오 드 화 수 소 산	HI	55.0~58.0	1.70
브 롬 화 수 소 산	HBr	47.0~49.0	1.48
과 염 소 산	HClO ₄	60.0~62.0	1.54

- 나. 분석에 사용되는 표준품은 원칙적으로 특급시약을 사용한다.
- 다. 광도법, 전기화학적분석법, 크로마토그래피법, 고성능액체크로마토그래피법에 사용되는 시약은 순도에 유의해야 하고, 불순물이 분석에 영향을 미칠 우려가 있을 때에는 미리 검정하여야 한다.
- 라. 분석에 사용하는 지시약은 따로 규정이 없는 한 KS M 0015(화학 분석용 지시약 조제방법)에 규정된 지시약을 사용한다.
- 마. 시료의 시험, 바탕시험 및 표준액에 대한 시험을 일련의 동일시험으로 행할 때에 사용하는 시약 또는 시액은 동일 로트(Lot)로 조제된 것을 사용한다.

8. 기구

- 가. 측정방법에서 사용하는 모든 유리기구는 KS L 2302(이화학용 유리기구의 형상 및 치수)에 적합한 것 또는 이와 동등 이상의 규격에 적합한 것으로 국가 또는 국가에서 지정하는 기관에서 검정을 필한 것을 사용해야 한다.
- 나. 부피플라스크, 피펫, 뷰렛, 메스실린더, 비이커 등 화학분석용 유리기구는 국가 검정을 필한 것을 사용한다.
- 다. 여과용 기구 및 기기의 기재없이 “여과한다”라고 표시한 것은 KS M 7602 (거름종이(화학 분석용)) 거름종이 5종 또는 이와 동등한 여과지를 사용하여 여과함을 말한다.

9. 용기

- 가. 용기란 시험용액 또는 시험에 관계된 물질을 보존, 운반 또는 조작하기 위하여 넣어두는 것으로 시험에 지장을 주지 않도록 깨끗한 것을 말한다.
- 나. 밀폐용기(密閉容器)란 물질을 취급 또는 보관하는 동안에 이물(異物)이 들어가지거나 내용물이 손실되지 않도록 보호하는 용기를 말한다.
- 다. 기밀용기(機密容器)란 물질을 취급하거나 보관하는 동안에 외부로부터의 공기 또는 다른 기체가 침입하지 않도록 내용물을 보호하는 용기를 말한다.
- 라. 밀봉용기(密封容器)란 물질을 취급 또는 보관하는 동안에 기체 또는 미생물이 침입하지 않도록 내용물을 보호하는 용기를 말한다.
- 마. 차광용기(遮光容器)란 광선이 투과되지 않는 갈색용기 또는 투과하지 않도록 포장한 용기로서 취급 또는 보관하는 동안에 내용물의 광화학적 변화를 방지할 수 있는 용기를 말한다.

10. 분석용 저울

이 기준에서 사용하는 분석용 저울은 국가검정을 필한 것으로서 소수점 다섯째 자리 이상을 나타낼 수 있는 것을 사용하여야 한다.

11. 전처리 기기

가. 가열판(Hot plate)

이 기준에서 사용하는 가열판은 국가검정을 필한 것으로서 200 ℃ 이상으로 가열할 수 있는 것을 사용하여야 한다.

나. 마이크로웨이브(Microwave) 회화기

온도와 압력의 조절이 가능하도록 설계되어야 하며, 베셀(vessel)은 내산성(耐酸性) 재료로 만들어져야 한다.

12. 용어

가. “항량이 될 때까지 건조한다 또는 강열한다”란 규정된 건조온도에서 1시간 더 건조 또는 강열할 때 전후 무게의 차가 매 g당 0.3 mg 이하일 때를 말한다.

나. 시험조작 중 “즉시”란 30초 이내에 표시된 조작을 하는 것을 말한다.

다. “감압 또는 진공”이란 따로 규정이 없는 한 15 mmHg 이하를 뜻한다.

라. “이상” “초과” “이하” “미만”이라고 기재하였을 때 이(以)자가 쓰여진 쪽은 어느 것이나 기산점(起算點) 또는 기준점(基準點)인 숫자를 포함하며, “미만” 또는 “초과”는 기산점 또는 기준점의 숫자를 포함하지 않는다. 또 “a~b”라 표시한 것은 a 이상 b 이하를 말한다.

마. “바탕시험(空試驗)을 하여 보정한다”란 시료에 대한 처리 및 측정을 할 때, 시료를 사용하지 않고 같은 방법으로 조작한 측정치를 빼는 것을 말한다.

바. 중량을 “정확하게 단다”란 지시된 수치의 중량을 그 자릿수까지 단다는 것을 말한다.

사. “약”이란 그 무게 또는 부피에 대하여 $\pm 10\%$ 이상의 차가 있지 아니한 것을 말한다.

아. “검출한계”란 분석기기가 검출할 수 있는 가장 작은 양을 말한다.

자. “정량한계”란 분석기기가 정량할 수 있는 가장 작은 양을 말한다.

차. “회수율”이란 여과지에 채취된 성분을 추출과정을 거쳐 분석시 실제 검출되는 비율을 말한다.

카. “탈착효율”이란 흡착제에 흡착된 성분을 추출과정을 거쳐 분석시 실제 검출되는 비율을 말한다.

13. 측정결과의 표시

가. 측정결과의 표시는 산업안전보건법에서 규정한 허용기준의 단위로 표시하여야 한다.

나. 시험성적수치는 마지막 유효숫자의 다음 단위까지 계산하여 KS A 3251-1

(데이터의 통계적 해석 방법-제1부: 데이터의 통계적 기술)에 따라 기록한다.

제2절 시료채취 및 분석 시 고려사항

1. 시료채취 시 고려사항

- 가. 시료채취 시에는 예상되는 측정대상물질의 농도, 방해인자, 시료채취 시간 등을 종합적으로 고려하여야 한다.
- 나. 시간가중평균허용기준을 평가하기 위해서는 정상적인 작업시간 동안 최소한 6시간 이상 시료를 채취해야 하고, 단시간허용기준 또는 최고허용기준을 평가하기 위해서는 10~15분 동안 시료를 채취해야 한다.
- 다. 시료채취 시 오차를 발생시키는 주요원인은 시료채취 시 흡입한 공기총량이 정확히 측정되지 않아서 발생하는 경우가 많다. 따라서 시료채취용 펌프의 유량변동의 범위는 본 측정방법에서 규정하고 있는 허용오차 이내의 펌프를 사용해야 한다.

2. 검량선 작성을 위한 표준용액 조제

- 가. 측정대상 물질의 표준용액을 조제할 원액(시약)의 특성(분자량, 비중, 순도(함량), 노출기준 등)을 파악한다.
- 나. 표준용액의 농도범위는 채취된 시료의 예상농도(0.1~2배 수준)에서 결정하는 것이 좋다.
- 다. 표준용액 조제방법은 표준원액을 단계적으로 희석시키는 희석식과 표준원액에서 일정량씩 줄여가면서 만드는 배취식이 있다. 희석식은 조제가 수월한 반면 조제시 계통오차가 발생할 가능성이 있고, 배취식은 조제가 희석식에 비해 어려운 점은 있으나 계통오차를 줄일 수 있는 장점이 있다.
- 라. 표준용액은 최소한 5개 수준이상을 만드는 것이 좋으며, 이때 분석하고자 하는 시료의 농도는 반드시 포함되어져야 한다.
- 마. 원액의 순도, 제조일자, 유효기간 등은 조제 전에 반드시 확인되어야 한다.
- 바. 표준용액, 탈착효율 또는 회수율에 사용되는 시약은 같은 로트(Lot)번호를 가진 것을 사용하여야 한다.

3. 내부표준물질

- 가. 내부표준물질은 시료채취 후 분석시 칼럼의 주입손실, 퍼징손실, 또는 점도 등에 영향을 받은 시료의 분석결과를 보정하기 위해 인위적으로 시료 전처리과정에

서 더해지는 화학물질을 말한다.

나. 내부표준물질도 각 측정방법에서 정하는 대로 모든 측정시료, 정도관리시료, 그리고 공시료에 가해지며 내부표준물질 분석결과가 수용한계를 벗어난 경우 적절한 대응책을 마련 한 후 다시 분석을 실시하여야 한다.

다. 내부표준물질로 사용되는 물질은 다음의 특성을 갖고 있어야 한다.

- 1) 머무름시간이 분석대상물질과 너무 멀리 떨어져 있지 않아야 한다.
- 2) 피크가 용매나 분석대상물질의 피크와 중첩되지 않아야 한다.
- 3) 내부표준물질 양이 분석대상물질 양보다 너무 많거나 적지 않아야 한다.

라. 내부표준물질은 탈착용매 및 표준용액의 용매로 사용되는 물질에 적당 양을 직접 주입한 후 이를 표준용액 조제용 용매와 탈착용매로 사용하는 것이 좋다.

4. 탈착효율 실험을 위한 시료조제방법

탈착효율 실험을 위한 첨가량은 작업장에서 예상되는 측정대상물질의 일정 농도 범위(0.5~2배)에서 결정한다. 이러한 실험의 목적은 흡착관의 오염 여부, 시약의 오염 여부 및 분석대상 물질이 탈착 용매에 실제로 탈착되는 양을 파악하여 보정하는데 있으며, 그 시험방법은 다음과 같다.

가. 탈착효율 실험을 위한 첨가량을 결정한다. 작업장의 농도를 포함하도록 예상되는 농도(mg/m^3)와 공기채취량(L)에 따라 첨가량을 계산한다. 만일 작업장의 예상 농도를 모를 경우 첨가량은 노출기준과 공기채취량 20 L(또는 10 L)를 기준으로 계산한다.

나. 예상되는 농도의 3가지 수준(0.5~2배)에서 첨가량을 결정한다. 각 수준별로 최소한 3개 이상의 반복 첨가시료를 다음의 방법으로 조제하여 분석한 후 탈착효율을 구하도록 한다.

- 1) 탈착효율 실험용 흡착튜브의 뒷층을 제거한다.
- 2) 계산된 첨가량에 해당하는 분석대상물질의 원액(또는 희석용액)을 마이크로실린지를 이용하여 정확히 흡착튜브 앞층에 주입한다.
- 3) 흡착튜브를 마개로 즉시 막고 하룻밤 동안 상온에서 놓아둔다.
- 4) 탈착시켜 분석한 후 분석량/첨가량으로서 탈착효율을 구한다.

다. 탈착효율은 최소한 75% 이상이 되어야 한다.

라. 탈착효율 간의 변이가 심하여 일정성이 없으면 그 원인을 찾아 교정하고 다시 실험을 실시해야한다.

5. 회수율 실험을 위한 시료조제방법

회수율 실험을 위한 첨가량은 측정대상물질의 작업장 예상농도 일정범위(0.5 ~2배)

에서 결정한다. 이러한 실험의 목적은 여과지의 오염, 시약의 오염 여부 및 분석대상 물질이 실제로 전처리과정 중에 회수되는 양을 파악하여 보정하는데 있으며, 그 시험방법은 다음과 같다.

가. 회수율 실험을 위한 첨가량을 결정한다. 작업장의 농도를 포함하도록 예상되는 농도(mg/m^3)와 공기채취량(L)에 따라 첨가량을 계산한다. 만일 작업장의 예상 농도를 모를 경우 첨가량은 노출기준과 공기채취량 400 L(또는 200 L)를 기준으로 계산한다.

나. 예상되는 농도의 3가지 수준(0.5~2배)에서 첨가량을 결정한다. 각 수준별로 최소한 3개 이상의 반복 첨가시료를 다음의 방법으로 조제하여 분석한 후 회수율을 구하도록 한다.

- 1) 3단 카세트에 실험용 여과지를 장착시킨 후 상단카세트를 제거한 상태에서 계산된 첨가량에 해당하는 분석대상물질의 원액(또는 희석용액)을 마이크로실린지를 이용하여 주입한다.
- 2) 하룻밤 동안 상온에서 놓아둔다.
- 3) 시료를 전처리한 후 분석하여 분석량/첨가량으로서 회수율을 구한다.

다. 회수율은 최소한 75% 이상이 되어야 한다.

라. 회수율간의 변이가 심하여 일정성이 없으면 그 원인을 찾아 교정하고 다시 실험을 실시해야한다.

IV. 허용물질 측정 및 분석방법

1. 2,4-톨루엔디이소시아네이트의 작업환경측정 및 분석 방법

1. 적용범위

이 방법은 작업장 공기 중에 존재하는 2,4-톨루엔디이소시아네이트 [$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NCO})_2$, CAS No. 95-84-9]의 농도를 측정하여 산업안전보건법 제39조의 2(유해인자 허용기준의 준수)에 의한 허용기준 초과여부를 판정하는데 적합한 측정 방법이다.

2. 시료채취

가. 시료채취기

1-2PP(1-(2-pyridyl)piperazine))이 코팅된 유리섬유여과지가 장착된 37 mm 3단 카세트 홀더를 사용한다.

- 1) 디클로로메탄(dichloromethane)에 1-2PP를 첨가하여 0.2 mg/ml 농도로 조제한다.
- 2) 1) 용액 0.5 ml를 취하여 37 mm 유리섬유 여과지의 시료채취 면에 골고루 도포한다.
- 3) 상온에서 공기 건조시킨 후 진공오븐에 넣고 진공을 가해 용매인 디클로로메탄이 완전히 제거토록 한다.

[주] 처리가 끝난 여과지는 사용 전까지는 반드시 냉장보관토록 한다.

나. 시료채취용 펌프

작업자의 정상적인 작업 상황에서 작업자에게 부착 가능해야 하며, 적정유량(1~2 L/분)에서 8시간 동안 연속적으로 작동이 가능해야 한다.

다. 유량보정

시료채취기와 펌프를 유연성튜브로 연결한 후, 비누거품 유량보정기로 적정유량(1~2 L/분)으로 시료채취용 펌프의 유량을 보정한다. 유량보정은 시료채취 전·후에 실시한다.

라. 시료채취

시료채취 직전 여과지 필터가 든 3단 카세트의 끝단을 제거한 상태(open face)의 시료채취기를 유연성튜브를 이용하여 펌프와 연결한다. 개인시료 채취의 경우 펌프를 근로자에게 장착시키고 시료채취기는 근로자의 호흡영역에 부착하여 시료를 채취한다.

마. 시료채취 유량, 시료채취 총량 등

시료채취시의 채취총량은 작업장의 2,4-톨루엔디이소시아네이트 추정농도를 고려하여 펌프의 유량 및 시료채취 시간을 조절하여 시료채취를 한다.

시료채취			시료채취 효율
유량(L/분)	총 량(L)		
	최소	최대	0.95~1.05
1~2	20	900	

바. 시료운반, 시료안정성, 현장 공시료

채취된 시료는 3단 카세트의 마개를 막고 햇빛으로부터 차단하여 실험실로 운반한다. 시료는 냉장보관을 하도록 하며 시료채취 전의 1-2PP가 코팅된 유리섬유여과지

가 장착된 3단 카세트(시료채취기)는 반드시 냉장보관토록 한다. 현장공시료의 개수는 채취된 총 시료 수의 10% 이상 또는 시료세트 당 2~10개를 준비한다.

[주] 현장 공시료는 시료채취에 사용하지 않은 시료채취기를 사용하며(3단 카세트가 모두 체결된 상태로 공기유입구와 출구가 마개로 막힌 상태를 말함), 현장공시료는 시료채취에 활용되지 않은 점만 제외하고는 모두 현장시료와 동일하게 취급 운반하여야 한다.

사. 주의사항

1) 작업장 공기 중에 아민류(amines), 알콜류, 그리고 카르복실산류 등과 같이 1-2PP와 반응할 수 있는 물질이 존재하면 2,4-톨루엔디이소시아네이트와 경쟁하게 되므로 간섭물질로 작용할 수 있다.

2) 2,4-톨루엔디이소시아네이트의 분석을 방해하거나 방해할 수 있다고 의심되는 물질이 작업장 공기 중에 존재한다면 관련정보를 시료분석자에게 시료전달시 제공하여야 한다.

3. 분석

가. 고성능액체크로마토그래피

자외선-가시광선 검출기 또는 형광 검출기가 장착된 고성능액체크로마토그래피를 사용한다.

나. 시약

2,4-톨루엔디이소시아네이트(2,4-toluene diisocyanate), 노말헥산(n-hexane), 아세토니트릴(acetonitrile, ACN), 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide, DMSO), 디클로로메탄(Dichloromethane), 암모늄 아세테이트(Ammonium acetate) 등 HPLC 등급의 시약을 사용한다.

[주] 표준용액 및 시료전처리는 반드시 후드 안에서 작업을 수행해야 한다.

다. 회수율 검정(RE, recovery)시료 제조

회수율 검증용 시료분석은 시료 배치(batch)당 최소한 한 번씩은 행해져야 하며, 회수율 검증용 시료조제는 다음과 같은 요령으로 조제하여 사용토록 한다.

1) 3개 농도수준(저, 중, 고농도)에서 각각 3개씩의 1,2-PP가 코팅된 유리섬유 여과지와 공시료용으로 사용할 1,2-PP가 코팅된 유리섬유 여과지 3개를 준비한다.

2) 적당 무게의 2,4-TDI를 디클로로메탄에 녹인 후 미량 주사기를 이용하여 유리섬유여과지에 주입한다.

3) 하룻밤(over night) 정도 실온에 놓아둔다.

라. 시료전처리

1) 카세트 홀더에 들어 있는 유리섬유여과지를 핀셋으로 꺼낸 후 37 mm 이상의 바닥직경을 가진 비이커나 시료용기에 넣는다. 이때 유리섬유여과지가 접히지 않도록 주의한다.

2) 각 비이커 또는 용기에 2.0 ml의 추출용액(ACN과 DMSO를 부피비로 9:1로 혼합한 용액)을 넣고 즉시 밀봉하거나 마개로 막는다.

3) 유리섬유여과지와 용기바닥 사이에서 발생할 수 있는 기포를 제거하기 위해 약간 흔들어 준 후 1 시간 정도 놓아둔다.

마. 검량선 작성과 정도관리

1) 검출한계에서 정량한계의 10배 농도범위까지 최소 5개 이상의 표준용액으로 검량선을 작성한다. 표준용액의 농도 범위는 현장시료 농도범위를 포함해야한다.

2) 표준용액 제조는 상업적으로 구매한 표준원액(2,4-톨루엔디이소시아네이트와 1,2-pp의 유도체화한 용액)으로 제조하거나 다음의 방법으로 제조하여 사용한다. 표준용액은 시료분석 때마다 만들어 사용한다.

가) 2,4-TDI 3.5 g에 디클로로메탄을 가해 녹인 후 부피가 25 ml가 되게 한다.

나) 1-2PP 7.25 g에 디클로로메탄을 가해 녹인 후 부피가 100 ml가 되게 한다.

다) 가)의 용액을 나)의 용액에 저으면서 서서히 첨가시킨다. 용액 첨가가 끝나면 35 °C에서 10분간 가열한다.

라) 용액의 부피가 10 ml 정도 될 때 까지 가열이 끝나면 이 용액에 질소가스를 퍼지(purging)시킨다.

마) 퍼지(purging)가 끝난 용액에 노말헥산을 넣어 침전시킨다(노말헥산이 첨가되기 전에 약간의 침전이 일어날 수도 있다).

바) 침전물을 여과시킨 후 여과된 침전물에 소량의 디클로로메탄를 가하여 녹인 후 다시 노말헥산을 가하여 재 침전시킨다.

사) 침전물을 다시 여과시킨 후 노말헥산으로 세척하고 진공건조 시킨다. 이렇게 하면 약 9 g의 이소시아네이트 유도체를 얻을 수 있다.

아) 다이소시아네이트 유도체 적당량을 DMSO에 녹여 표준원액(stock solution)을 만든다. 이 유도체안의 2,4-TDI무게는 다음과 같다.

$$\text{TDI 무게} = \text{유도체 무게} \times 0.3479$$

자) 아)에서 조제한 표준원액을 아세토니트릴 용매로 희석하여 원하는 농도의 표준용액을 조제한다.

3) 작업장에서 채취된 현장시료, 회수율 검정시료, 현장공시료 및 공시료를 분석한다.

4) 회수율 검증시료는 아래와 같이 회수율을 구한다.

$$\text{회수율(RE, recovery)} = \text{검출량/첨가량}$$

바. 기기분석

고성능액체크로마토그래피를 다음에 예시된 기기분석 조건을 참고하여 2,4-톨루엔다이소시아네이트의 분석이 용이하도록 기기를 최적화 시킨다.

1) 분석조건

칼럼	- Supecosil, LC-8-DB, 3 μm particle size, 7.5 cm x 4.6 mm; 2-cm guard column, 10 μm particle size - Hypersil ODS 5 μm , 10 cm x 4.6 mm - 10 μm Alltech C8, 25 cm x 4.6 mm
시료주입량	10~25 μl
자외선-가시광선 검출기 사용시 파장	254 nm 또는 313 nm
형광 검출기 사용시 파장	240 nm excitation, 370 nm emission
이동상	0.01 M ammonium acetate in 37.5/62.6 ACN/water adjusted to pH 6.2
유량	1 ml/분

[주] 이동상 조제 방법: 아세토니트릴과 초순수를 부피비로 37.5 : 62.5로 혼합한 것을 용매로 사용하며, ammonium acetate 0.77 g을 약 500 ml의 혼합용매에 넣어 녹인 후 혼합용매를 추가해 최종용액 부피가 1 L가 되게 한 다음, 초산을 약간 가해 pH가 6.2가 되게 한다.

2) 현장시료, 회수율 검정시료, 현장공시료 및 공시료의 2,4-톨루엔다이소시아네이트에 해당하는 피크 면적 또는 높이를 측정한다.

3) 검출한계 및 시료채취분석오차

이 방법의 검출한계(LOD, limit of detection)는 19 ng/시료이며, 시료채취분석오차(SAE, sampling and analytical error)는 0.168이다.

사. 농도

다음 식에 의해 작업장 공기 중 2,4-톨루엔다이소시아네이트의 농도를 계산한다.

$$C, \text{ mg/m}^3 = \frac{W^{1)} - B^{2)}}{V^{3)} \times RE^{4)}}$$

1) : 시료에서 분석된 2,4-톨루엔다이소시아네이트의 질량, μg

2) : 공시료에서 분석된 2,4-톨루엔다이소시아네이트의 질량, μg

3) : 시료채취 총량, L

4) : 평균 회수율

2. 2-브로모프로판의 작업환경측정 및 분석 방법

1. 적용범위

이 방법은 작업장 공기 중에 존재하는 2-브로모프로판[(CH₃)₂CHBr, CAS No. 75-26-3]의 농도를 측정하여 산업안전보건법 제39조의 2(유해인자 허용기준의 준수)에 의한 허용기준 초과여부를 판정하는데 적합한 측정방법이다.

2. 시료채취

가. 시료채취기

활성탄관(coconut shell charcoal, 길이: 7 cm, 외경: 6 mm, 내경: 4 mm, 앞층: 100 mg, 뒷층: 50 mg, 20/40 mesh 또는 이와 동등성능 이상의 흡착성능을 갖는 흡착관)을 사용한다.

나. 시료채취용 펌프

작업자의 정상적인 작업 상황에서 작업자에게 부착 가능해야 하며, 적정유량(0.01 ~ 0.2 L/분)에서 8시간 동안 연속적으로 작동이 가능해야 한다.

다. 유량보정

시료채취기와 펌프를 유연성튜브로 연결한 후, 비누거품 유량보정기로 적정유량(0.01 ~ 0.2 L/분)으로 시료채취용 펌프의 유량을 보정한다. 유량보정은 시료채취 전·후에 실시한다.

라. 시료채취

시료채취 직전 활성탄관의 양 끝단을 절단 한 후 유연성튜브를 이용하여 활성탄과 펌프를 연결한다. 개인시료 채취의 경우 펌프를 근로자에게 장착시키고 시료채취기는 근로자의 호흡영역에 부착하여 시료를 채취한다.

마. 시료채취 유량, 시료채취 총량 등

시료채취시의 펌프유량 및 채취총량은 다음 표의 정보를 참고하여 시료 채취할 때 활성탄관의 파파가 일어나지 않도록 펌프의 유량 및 시료채취 시간을 조절하여 시료채취를 한다.

시료 채취			파과시 농도 및 채취공기량	
유량(L/분)	총 량(L)			
	최소	최대	채취공기량(L)	농도(mg/m³)
0.01 ~ 0.20	0.1	12	- ¹⁾	-

¹⁾ 연구된 결과가 없음.

바. 시료운반, 시료안정성, 현장공시료

채취된 시료는 활성탄관의 마개로 완전히 밀봉한 후 상온, 상압 상태에서 운반하며, 시료보관시의 시료안정성은 5 ℃에서 약 30일이다. 현장공시료의 개수는 채취된 총 시료 수의 10% 이상 또는 시료세트 당 2~10개를 준비한다.

[주] 현장공시료는 시료채취에 사용하지 않은 활성탄관의 양 끝단을 절단한 후 즉시 마개로 막아 두어야 하며, 시료채취에 활용되지 않은 점만 제외하고는 모두 현장시료와 동일하게 취급 운반한다.

사. 주의사항

1) 작업장 공기 중의 습도가 과도하게 높으면 활성탄관안에서 수분의 응축현상이 발생하게 된다. 응축된 수분은 2-브로모프로판이 활성탄관에 흡착되는 것을 방해함으로써 수분의 응축현상이 발생한 시료는 작업환경측정시료로 사용치 말아야 한다.

2) 2-브로모프로판의 분석을 방해하거나 방해할 수 있다고 의심되는 물질이 작업장 공기 중에 존재한다면 관련정보를 시료분석자에게 시료전달시 제공하여야 한다.

3. 분석

가. 가스크로마토그래피

불꽃이온화검출기(FID)가 장착된 가스크로마토그래피를 사용한다.

나. 시약

크로마토그래피 분석등급의 이황화탄소와 2-브로모프로판을 사용한다.

[주] 표준용액 및 시료전처리는 반드시 후드 안에서 작업을 수행해야 한다.

다. 탈착효율(DE, desorption efficiency)시료 제조

탈착효율 검증용 시료분석은 시료 배치(batch)당 최소한 한 번씩은 행해져야 하며, 탈착효율 검증용 시료조제는 다음과 같은 요령으로 조제하여 사용토록 한다.

1) 3개 농도수준(저, 중, 고농도)에서 각각 3개씩의 활성탄관과 공시료로 사용할 활성탄관 3개를 준비한다.

2) 미량 주사기를 이용하여 탈착효율 검증용 용액(stock solution)의 일정량(계산된 농도)을 취해 활성탄관의 앞층 활성탄에 직접 주입한다. 탈착효율 검증용 저장용액은 1) 에서 언급한 3개 농도수준이 포함될 수 있도록 2-브로모프로판 원액 또는 이황화탄소에 희석된 2-브로모프로판 용액을 말한다.

3) 탈착효율 검증용 저장용액을 주입한 활성탄관은 마개를 즉시 막고 하룻밤(overnight) 정도 실온에 놓아둔다.

라. 시료전처리

1) 활성탄관 앞층과 뒷층의 활성탄을 각각 다른 바이엘에 담는다.

2) 각 바이엘에 피펫으로 1.0 ml의 이황화탄소를 넣고 즉시 마개로 막는다.

3) 가끔 흔들어 주면서 실온에서 최소한 30분 이상 놓아둔다.

마. 검량선 작성과 정도관리

1) 검출한계에서 정량한계의 10배 농도범위까지 최소 5개 이상의 표준용액으로 검량선을 작성한다. 표준용액의 농도 범위는 현장시료 농도범위를 포함해야한다.

2) 표준용액의 조제는 적당량의 2-브로모프로판을 취해 이황화탄소에 넣어 혼합시킨 후 이를 이황화탄소로 연속적으로 희석시켜 원하는 농도 범위의 표준용액을 조제하는 희석식 표준용액 조제방법을 사용한다.

3) 표준용액 검증용 표준용액(standard matching solution) : 조제된 표준용액이 정확히 만들어졌는지 이를 검증할 수 있는 표준용액 2개를 만들어 검증하도록 한다.

4) 작업장에서 채취된 현장시료, 탈착효율 검증시료, 현장공시료 및 공시료를 분석한다.

5) 탈착효율 검증시료는 아래와 같이 탈착효율을 구한다.

탈착효율(DE, desorption efficiency) = 검출량/주입량

바. 기기분석

가스크로마토그래피를 이용한 2-브로모프로판의 분석은 머무름 시간이 동일한 방해 물질 및 다른 화학물질의 존재여부에 따라 칼럼의 종류와 분석기기의 분석조건 등을 다르게 하여 분석하도록 한다. 다음에 예시된 기기분석 조건을 참고하여 2-브로모프로판 분석이 용이하도록 가스크로마토그래프를 최적화 시킨다.

1) 분석조건

칼럼	Capillary, fused silica: 30 m x 0.32 mm ID: 1.8- μ m film phenyl/methyl polysiloxane, RTx-502.2
시료주입량	1 μ l
운반가스	질소 또는 헬륨가스
온도조건	시료도입부: 200 $^{\circ}$ C
	검출기: 250 $^{\circ}$ C
	오븐: 35 $^{\circ}$ C (3분)~150 $^{\circ}$ C (8 $^{\circ}$ C/분)

2) 현장시료, 탈착효율 검증시료, 현장공시료 및 공시료의 2-브로모프로판에 해당하는 피크 면적 또는 높이를 측정한다.

3) 검출한계 및 시료채취분석오차

이 방법의 검출한계(LOD, limit of detection)는 1.0 μ g/시료이며, 시료채취분석오차(SAE, sampling and analytical error)는 0.107이다.

사 농도

다음 식에 의해 작업장 공기 중 2-브로모프로판의 농도를 계산한다.

$$C, \text{ ppm} = \frac{(W_f^{1)} + W_b^{2)} - B_f^{3)} - B_b^{4)}) \times 24.45^{5)}}{V^{6)} \times DE^{7)} \times 123.00^{8)}}$$

1) : 시료 앞층에서 분석된 2-브로모프로판의 질량, μ g

2) : 시료 뒷층에서 분석된 2-브로모프로판의 질량, μ g

3) : 공시료들의 앞층에서 분석된 2-브로모프로판의 평균질량, μ g

4) : 공시료들의 뒷층에서 분석된 2-브로모프로판의 평균질량, μ g

5) : 작업환경표준상태(25 $^{\circ}$ C, 1 기압)에서 공기부피

6) : 시료채취 총량, L

7) : 평균 탈착효율

8) : 2-브로모프로판의 분자량

3. 6가 크롬화합물의 작업환경측정 및 분석 방법

1. 적용범위

이 방법은 작업장 공기 중에 존재하는 6가 크롬화합물[Cr(VI), CAS No. 7440-47-3]의 농도를 측정하여 산업안전보건법 제39조의 2(유해인자 허용기준의 준수)에 의한 허용기준 초과여부를 판정하는데 적합한 측정방법이다.

2. 시료채취

가. 시료채취기

PVC 여과지(직경 : 37 mm, 공극 : 5.0 μ m)가 장착된 3단 카세트를 사용한다.

나. 시료채취용 펌프

작업자의 정상적인 작업 상황에서 작업자에게 부착 가능해야 하며, 적정유량(1~4 L/분)에서 8시간 동안 연속적으로 작동이 가능해야 한다.

다. 유량보정

시료채취기와 펌프를 유연성튜브로 연결한 후, 비누거품 유량보정기로 적정유량(1~4 L/분)으로 시료채취용 펌프의 유량을 보정한다. 유량보정은 시료채취 전·후에 실시한다.

라. 시료채취

시료채취 직전 PVC 필터가 장착된 3단 카세트의 마개를 열고 유연성튜브를 이용하여 시료채취기와 펌프를 연결한다. 개인시료 채취의 경우 펌프를 근로자에게 장착시키고 시료채취기는 근로자의 호흡영역에 부착하여 시료를 채취한다.

마. 시료채취 유량, 시료채취 총량 등

시료채취시의 펌프유량 및 채취총량은 다음 표의 정보를 참고하여 시료 채취할 때 여과지에 채취된 먼지의 무게가 1 mg을 초과하지 않도록 펌프의 유량 및 시료채취 시간을 조절하여 시료채취를 한다.

시료채취		
유량 (L/분)	총 량(L)	
	최소	최대
1~3	100 ¹⁾	1000

¹⁾ 작업장 공기 중 농도가 0.1 mg/m³ 존재시 시간가중평균농도 평가를 위한 기준임

바. 시료운반, 시료안정성, 현장공시료

채취된 시료는 3단 카세트의 마개를 완전히 밀봉한 후 실험실로 운반하여 냉장보관 한다. 분석은 시료채취 후 2주 이내에 분석하도록 한다. 현장공시료의 개수는 채취된 총 시료 수의 10% 이상 또는 시료세트 당 2~10개를 준비한다.

[주] 6가 크롬 도금공정에서 채취된 시료는 시료채취 후 즉시 여과지를 꺼내 바이엘에 넣고 추출용액(2% NaOH/3% Na₂CO₃) 5ml를 첨가하여 여과지를 완전히 적신 후 마개로 밀봉하여 냉장보관 한다.

[주] 스테인리스강(stainless steel) 용접공정에서 채취된 시료의 경우는 시료채취 후 8일 이내에 분석하도록 한다.

사. 주의사항

1) 작업장 공기 중에 철, 구리, 니켈, 또는 바나듐이 존재하여 시료채취가 6가 크롬화합물과 동시에 채취된다면 분석과정에서 방해물질로 작용할 수 있다. 이러한 방해물질의 영향은 알카리 추출방법을 사용함으로써 최소화시킬 수 있다.

3. 분석

가. 가스크로마토그래피

전도도 또는 분광 검출기가 장착된 이온크로마토그래피이어야 한다.

나. 표준용액

1,000 µg/ml의 표준용액 또는 동등 이상의 6가 크롬 표준용액을 사용한다.

다. 추출용액

2% NaOH/3% Na₂CO₃, 1 L 용량플라스크에 20 g의 NaOH와 30 g의 Na₂CO₃를 넣고 초순수로 녹인 후 초순수로 눈금이 정확히 1 L가 되게 한다.

라. 용리액(eluent)

1) 전도도 검출기 : 7.0 mM Na_2CO_3 /0.5 mM NaOH ,

4 L 용량플라스크에 Na_2CO_3 2.97 g을 초순수로 녹인 후 0.1 M NaOH (8 g/L) 20 ml를 넣는다. 초순수로 용량플라스크의 눈금까지 채운다.

2) 분광 검출기 : 250mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /100 mM NH_4OH

1 L 용량플라스크에 ammonium sulfate 33 g을 초순수로 녹인 후 ammonium hydroxide 6.5 ml를 넣는다. 초순수로 용량플라스크의 눈금까지 채운다.

마. 발색시약 용액(post-column reagent)

2 mM 1,5-diphenylcarbazide/10% MeOH /1N H_2SO_4 를 제조하여 사용한다.

1) 1,5-diphenylcarbazide 0.5 g을 100 ml 용량플라스크에 넣어 methyl alcohol로 녹인 후 눈금까지 채운다.

2) 1 L 용량플라스크에 초순수를 넣고 sulfuric acid 28 ml를 첨가하고 1)용액을 넣은 후 1 L가 되게 눈금까지 채운다.

바. 회수율 검정(RE, recovery)시료 제조

1) 회수율 시험을 위한 첨가량을 결정한다. 첨가량은 현장시료의 6가 크롬 농도를 모두 포함하는 범위이어야 한다.

2) 6가 크롬 표준용액을 이용하여 계산된 첨가량이 될 수 있도록 적당량을 미량 주사기로 취해 시료채취시와 동일한 PVC 여과지에 떨어뜨린다. 동일 첨가량을 가진 각기 다른 여과지에 떨어뜨려 동일 농도수준에서 총 3개의 회수율 검증용 시료를 조제토록 하고, 서로 다른 두 가지 농도수준에서 동일한 요령으로 회수율 검증 시료를 조제토록 한다.

[주] 일반적으로 저농도, 중농도, 그리고 고농도의 각 농도수준에서 각각 동일한 첨가량으로 3개의 첨가시료를 조제하기 때문에 총 9개의 회수율 검증용 첨가시료가 조제된다.

3) 하룻밤(over night) 정도 실온에서 놓아둔다.

사. 시료전처리

1) 시료채취기로부터 필터를 핀셋을 이용해 꺼낸 후 50 ml 비이커에 넣고, 추출용액 5.0 ml 첨가한다. 바이알에 추출용액으로 담구어 운반 보관한 시료는 필터와 용액을 50 ml 비이커에 넣은 후 추출용매로 바이알을 2~3번 행구어 비이커에 담는다.

[주] 시료에 Cr(III) 이 존재한다면 비이커에 담긴 시료용액에 질소가스를 5분 정도 불어(버블링) 넣어준다.

[주] 수용성 6가 크롬화합물만 존재 한다면 추출용매 대신 초순수 사용 가능하다.

2) 비이커에 유리덮개를 덮고 135 °C 정도의 가열판위에서 45분 정도 가끔 흔들어 주면서 가열시킨다.

[주] 시료용액을 너무 오랫동안 가열하여 완전히 증발시키거나 건조시키면 안 된다. 여과지의 색깔이 갈색으로 변할 정도로 가열하면 Cr(VI)이 PVC 여과지와 반응하여 손실될 수 있으므로 주의한다.

[주] 페인트 스프레이 공정에서 채취한 6가 크롬화합물 경우 90분 이상 가열이 필요할 수도 있다.

3) 용액을 식힌 후 10~25 ml의 용량플라스크에 옮긴다. 이때 초순수로 비이커를 2~3번 헹구어 시료손실이 없도록 한다.

아. 검량선 작성과 정도관리

1) 시료농도(0~250 µg/시료) 범위가 포함될 수 있도록 최소 5개 이상의 표준용액으로 검량선을 작성한다. 이때 표준용액의 농도 범위는 현장시료 농도범위를 포함하는 것이어야 한다.

2) 표준용액의 조제는 25 ml 용량플라스크에 추출용액 5 ml를 넣고 일정량의 6가 크롬 표준용액을 첨가 한 후 초순수로 최종부피가 25 ml가 되게 하는 방식으로 조제토록 한다.

3) 작업장에서 채취된 현장시료, 회수율 시험시료, 현장공시료 및 공시료를 분석한다.

4) 회수율 검증시료는 아래와 같이 회수율을 구한다.

$$\text{회수율(RE, recovery)} = \text{검출량/첨가량}$$

자. 기기분석

이온크로마토그래피를 작동시켜 기기를 최적화 시킨 후 측정하도록 한다.

1) 분석조건

가) 전도도 검출기 사용

칼럼	Dionex HPIC-AG5 guard, HPIC-AS5 separator, anion suppressor
시료주입량	50 µl
전도도 설정	1 us full scale
용리액	7.0 mM Na ₂ CO ₃ /0.5 mM NaOH, Na ₂ CO ₃
유량	2 ml/분

나) 분광 검출기 사용

칼럼	IonPac NG1 guard, IonPac AS7 separator, anion suppressor
시료주입량	50~100 μl
유량	1.5 ml/분
용리액	250mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 100 mM NH_4OH
발색용액	2 mM 1,5-diphenylcarbazide/10% MeOH/1N H_2SO_4
발색용액 유량	0.5 ml/분
파장	540 nm

2) 검출한계 및 시료채취분석오차

이 방법의 검출한계(LOD, limit of detection)는 3.5 μg /시료이며, 시료채취분석오차(SAE, sampling and analytical error)는 0.130이다.

차. 농도

다음 식에 의해 작업장 공기 중 6가 크롬 및 그 화합물의 농도를 계산한다.

$$C, \text{ mg/m}^3 = \frac{(C_s^{1})V_s^{2}) - C_b^{3})V_b^{4})}{V^{5}) \times RE^{6})}$$

1) : 시료에서 6가 크롬 농도, $\mu\text{g/ml}$

2) : 시료의 최종용량, ml

3) : 공시료에서 6가 크롬 농도, $\mu\text{g/ml}$

4) : 공시료의 최종용량, ml

5) : 시료공기 채취 총량, L

6) : 평균 회수율

4. 납 및 그 무기화합물의 작업환경측정 및 분석 방법

1. 적용범위

이 방법은 작업장 공기 중에 존재하는 납[Pb, CAS No. 7439-92-1] 및 그 무기화합물의 농도를 측정하여 산업안전보건법 제39조의 2(유해인자 허용기준의 준수)에 의한 허용기준 초과여부를 판정하는데 적합한 측정방법이다.

2. 시료채취

가. 시료채취기

막여과지(0.8 μm , 셀룰로오즈 에스테르 막여과지)가 장착된 3단 카세트를 사용한다.

나. 시료채취용 펌프

작업자의 정상적인 작업 상황에서 작업자에게 부착 가능해야 하며, 적정유량(1~4 L/분)에서 8시간 동안 연속적으로 작동이 가능해야 한다.

다. 유량보정

시료채취기와 펌프를 유연성튜브로 연결한 후, 비누거품 유량보정기로 적정유량(1~4 L/분)으로 시료채취용 펌프의 유량을 보정한다. 유량보정은 시료채취 전·후에 실시한다.

라. 시료채취

시료채취 직전 3단 카세트의 마개를 열고 유연성튜브를 이용하여 시료채취기와 펌프를 연결한다. 개인시료 채취의 경우 펌프를 근로자에게 장착시키고 시료채취기는 근로자의 호흡영역에 부착하여 시료를 채취한다.

마. 시료채취 유량, 시료채취 총량 등

시료채취시의 펌프유량 및 채취총량은 다음 표의 정보를 참고하여 시료 채취할 때 여과지에 채취된 먼지의 무게가 2 mg을 초과하지 않도록 펌프의 유량 및 시료채취 시간을 조절하여 시료채취를 한다.

시료채취		
유량 (L/분)	총 량(L) ¹⁾	
	최소	최대
1~4	200	1500

¹⁾ 작업장 공기 중 농도가 0.05 mg/m³ 존재시 시간가중평균농도 평가를 위한 기준임

바. 시료운반, 시료안정성, 현장공시료

채취된 시료는 3단 카세트의 마개를 완전히 밀봉한 후 상온, 상압 상태에서 운반하며, 시료보관시의 상온에서 보관하여도 시료는 안정하다. 현장공시료의 개수는 채취된 총 시료 수의 10% 이상 또는 시료세트 당 2~10개를 준비한다.

[주] 현장공시료는 시료채취에 사용하지 않은 3단 카세트의 마개를 막아 두어야 하며, 시료채취에 활용되지 않은 점만 제외하고는 모두 현장시료와 동일하게 취급 운반한다.

사. 주의사항

1) 과도하게 시료채취가 되는 경우 3단 카세트 내부 벽에 분석대상물질이 포함된 먼지 등이 흡착되는 경우가 발생할 수 있다. 따라서 이러한 경우가 발생치 않도록 적정량의 시료를 채취토록 해야 한다.

2) 작업장 공기 중에 칼슘(calcium), 황산염(sulfate), 인산염(phosphate), 요오드화물(iodide), 불화물(fluoride), 또는 아세테이트(acetate)가 고농도로 존재하는 작업장에서 채취된 시료를 AAS로 분석시는 분석장비의 배경보정(background correction)을 실시하는 것이 좋다.

3. 분석

가. 가스크로마토그래피

유도결합플라즈마분광광도계(ICP) 또는 원자흡광광도계(AAS)를 사용한다.

나. 회화장비

가열판(Hot plate) 또는 마이크로웨이브(Microwave) 회화기를 사용한다.

다. 표준용액

1,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 표준용액 또는 동등 이상의 납 표준용액을 사용한다.

라. 전처리 시약

1) 가열판 전처리

가) 회화용액 : 진한질산과 진한 과염소산을 부피비로 4:1 혼합하여 사용한다.

(1) 진한질산(conc nitric acid; HNO_3), 특급시약

(2) 진한과염소산(conc perchloric acid; HClO_4), 특급시약

나) 희석용액 : 회화용액을 5% 농도로 희석하여 사용한다.

2) 마이크로웨이브 회화기 전처리

가) 회화용액은 진한질산 또는 진한염산을 사용한다.

[주] 모든 산 취급할 때 흡후드 내에서 행해야 하며, 피부 및 눈에 산 접촉을 방지하기 위해 보안경, 보호장갑 등을 착용하고 작업을 수행해야 한다.

마. 회수율 검정(RE, recovery)시료 제조

1) 회수율 시험을 위한 첨가량을 결정한다. 첨가량은 현장시료의 납 농도를 모두 포함하는 범위이어야 한다.

2) 납 표준용액을 이용하여 계산된 첨가량이 될 수 있도록 적당량을 미량주사기로 취해 시료채취시와 동일한 막여과지에 떨어뜨린다. 동일 첨가량을 가진 각기 다른 여과지에 떨어뜨려 동일 농도수준에서 총 3개의 회수율 검증용 시료를 조제토록 하고, 서로 다른 두 가지 농도수준에서 동일한 요령으로 회수율 검증시료를 조제토록 한다.

[주] 일반적으로 저농도, 중농도, 그리고 고농도의 각 농도수준에서 각각 동일한 첨가량으로 3개의 첨가시료를 조제하기 때문에 총 9개의 회수율 검증용 첨가시료가 조제된다.

3) 하룻밤(over night) 정도 실온에서 놓아둔다.

바. 시료전처리

1) 가열판을 이용한 시료 전처리

가) 3단 카세트로부터 막여과지를 핀셋 등을 이용하여 들어낸 후 비이커에 옮긴다.

나) 비이커에 회화용액 5 ml를 넣고 유리덮개를 덮은 후, 실온에서 30분 정도 놓아둔다.

다) 가열판위로 비이커를 옮긴 후 120 ℃에서 회화용액이 약 0.5 ml 정도가 남을 때까지 가열시킨다.

라) 유리덮개(watch glass)를 열고 회화용액 2 ml를 첨가하여 가열시킨다. 비이커 내의 회화용액이 투명해 질 때까지 이 과정을 반복한다.

마) 비이커 내의 회화용액이 투명해지면 유리덮개를 들고 비이커와 접한 유리덮개 내부를 약간의 초순수로 행구되 행군 초순수는 그 비이커 내로 들어가게 한다. 유리덮개는 제거하고 비이커 내의 용액량이 거의 없어져 건조될 때 까지 증발시킨다.

바) 회석용액 2~3 ml를 비이커에 가해 잔유물을 다시 용해시킨 다음 10 ml용량 플라스크에 옮긴 후 회석용액을 가해 최종용량이 10 ml가 되게 한다.

[주] 최종 용량은 시료내의 납 농도를 고려하여 20 ml 또는 25 ml로 만들어 사용해도 된다.

2) 마이크로웨이브 회화기를 이용한 시료 전처리

가) 3단 카세트로부터 막여과지를 핀셋 등을 이용하여 들어낸 후, 마이크로웨이브의 베셀(vessel)에 옮긴다.

나) 질산 1~3 ml를 넣거나 또는 질산 1~3 ml에 염산 1 ml를 추가하여 넣는다.

다) 베셀의 뚜껑을 닫고 마이크로웨이브 내에 회전판위에 장착시킨 후, 마이크로웨이브 회화기의 운전조건(온도, 압력, 시간 등)을 설정하여 회화한다.

라) 마이크로웨이브의 작동이 멈추면 베셀이 식을 때까지 기다린 후, 흡후드 내

에서 베셀의 뚜껑을 조심스럽게 연다.

마) 베셀 내의 용액을 10~25 ml 용량플라스크 옮긴 후 베셀 내부를 초순수로 헹군 후 헹군 용액을 동일 용량플라스크에 넣고 초순수를 가해 최종 용량이 10~25 ml되게 한다.

사. 검량선 작성과 정도관리

1) 분석기기(ICP, AAS)의 감도 등을 고려하여 5개의 표준용액으로 검량선을 작성한다. 이때 표준용액의 농도 범위는 현장시료 농도범위를 포함하는 것이어야 한다.

[주] 가열판을 이용한 전처리 시료의 표준용액 제조는 희석용액을 사용하며, 마이크로웨이브로 회화기를 이용한 표준용액 제조시의 산(acid) 농도는 시료속의 산농도와 동일하게 한다.

2) 검량선 작성용 표준용액 시료와 공시료를 이용하여 검량선을 작성한다. 한번 작성한 검량선에 따라 10개의 시료를 분석한 후, 분석기기 반응에 대한 재현성을 확인하기 위해 1개의 표준용액 시료를 분석하여 그 재현성을 점검하도록 한다.

3) 작업장에서 채취된 현장시료, 회수율 시험시료, 현장공시료 및 공시료를 분석한다.

4) 회수율 검증시료는 아래와 같이 회수율을 구한다.

회수율(RE, recovery) = 검출량/첨가량

아. 기기분석

1) 유도결합플라즈마분광광도계(ICP) 또는 원자흡광광도계(AAS)의 기기를 작동시켜 최적화시킨 후 283.3 nm에서 배경보정상태로 납 흡광도를 측정하도록 한다. 만일 방해물질이 존재할 경우 283.3 nm 이외의 다른 파장을 선택하여 분석한다.

2) 표준용액, 공시료, 현장시료, 그리고 회수율 검증시료를 흡입시켜 납의 흡광도를 측정한다.

3) 검출한계 및 시료채취분석오차

이 방법의 검출한계(LOD, limit of detection)는 0.062 $\mu\text{g}/\text{시료}$ (ICP)와 2.6 $\mu\text{g}/\text{시료}$ (AAS)이며, 시료채취분석오차(SAE, sampling and analytical error)는 0.171(ICP 분석), 0.198(AAS 분석)이다.

자. 농도

다음 식에 의해 작업장 공기 중 납 및 그 무기화합물의 농도를 계산한다.

$$C, \text{ mg/m}^3 = \frac{(C_s^{1})V_s^{2}) - C_b^{3})V_b^{4})}{V^{5}) \times RE^{6})}$$

- 1) : 시료에서 납 농도, $\mu\text{g/ml}$
 2) : 시료의 최종용량, ml
 3) : 공시료에서 납 농도, $\mu\text{g/ml}$
 4) : 공시료의 최종용량, ml
 5) : 시료공기 채취 총량, L
 6) : 평균 회수율

5. 노말헥산의 작업환경측정 및 분석 방법

1. 적용범위

이 방법은 작업장 공기 중에 존재하는 노말헥산[C_6H_{14} , CAS No. 110-54-3]의 농도를 측정하여 산업안전보건법 제39조의 2(유해인자 허용기준의 준수)에 의한 허용기준 초과여부를 판정하는데 적합한 측정방법이다.

2. 시료채취

가. 시료채취기

활성탄관(coconut shell charcoal, 길이: 7 cm, 외경: 6 mm, 내경: 4 mm, 앞층: 100 mg, 뒷층: 50 mg, 20/40 mesh 또는 이와 동등성능 이상의 흡착성능을 갖는 흡착관)을 사용한다.

나. 시료채취용 펌프

작업자의 정상적인 작업 상황에서 작업자에게 부착 가능해야 하며, 적정유량(0.01 ~ 0.2 L/분)에서 8시간 동안 연속적으로 작동이 가능해야 한다.

다. 유량보정

시료채취기와 펌프를 유연성튜브로 연결한 후, 비누거품 유량보정기로 적정유량(0.01 ~ 0.2 L/분)으로 시료채취용 펌프의 유량을 보정한다. 유량보정은 시료채취 전·후에 실시한다.

라. 시료채취

시료채취 직전 활성탄관의 양 끝단을 절단 한 후 유연성튜브를 이용하여 활성탄과

펌프를 연결한다. 개인시료 채취의 경우 펌프를 근로자에게 장착시키고 시료채취기는 근로자의 호흡영역에 부착하여 시료를 채취한다.

마. 시료채취 유량, 시료채취 총량 등

시료채취시의 펌프유량 및 채취총량은 다음 표의 정보를 참고하여 시료 채취할 때 활성탄관의 파파가 일어나지 않도록 펌프의 유량 및 시료채취 시간을 조절하여 시료채취를 한다.

시료채취		파파시 농도 및 채취공기량		
유량(L/분)	총 량(L)			
	최소	최대	채취공기량(L)	농도(mg/m ³)
0.01~0.20	- ¹⁾	4	-	-

¹⁾ 관련 연구결과가 없음.

바. 시료운반, 시료안정성, 현장공시료

채취된 시료는 활성탄관의 마개로 완전히 밀봉한 후 상온, 상압 상태에서 운반하며, 시료보관시의 시료안정성은 5℃에서 약 30일이다. 현장공시료의 개수는 채취된 총 시료 수의 10% 이상 또는 시료세트 당 2~10개를 준비한다.

[주] 현장공시료는 시료채취에 사용하지 않은 활성탄관의 양 끝단을 절단한 후 즉시 마개로 막아 두어야 하며, 시료채취에 활용되지 않은 점만 제외하고는 모두 현장시료와 동일하게 취급 운반한다.

사. 주의사항

- 1) 작업장 공기 중의 습도가 과도하게 높으면 활성탄관안에서 수분의 응축현상이 발생하게 된다. 응축된 수분은 노말헥산이 활성탄관에 흡착되는 것을 방해함으로 수분의 응축현상이 발생한 시료는 작업환경측정시료로 사용치 말아야 한다.
- 2) 노말헥산의 분석을 방해하거나 방해할 수 있다고 의심되는 물질이 작업장 공기 중에 존재한다면 관련정보를 시료분석자에게 시료전달시 제공하여야 한다.

3. 분석

가. 가스크로마토그래피

불꽃이온화검출기(FID)가 장착된 가스크로마토그래피를 사용한다.

나. 시약

크로마토그래피 분석등급의 이황화탄소와 노말헥산을 사용한다.

[주] 표준용액 및 시료전처리는 반드시 후드 안에서 작업을 수행해야 한다.

다. 탈착효율(DE, desorption efficiency) 검증시료 제조

탈착효율 검증용 시료분석은 시료 배치(batch)당 최소한 한 번씩은 행해져야 하며, 탈착효율 검증용 시료조제는 다음과 같은 요령으로 조제하여 사용토록 한다.

1) 3개 농도수준(저, 중, 고농도)에서 각각 3개씩의 활성탄관과 공시료로 사용할 활성탄관 3개를 준비한다.

2) 미량 주사기를 이용하여 탈착효율 검증용 용액(stock solution)의 일정량(계산된 농도)을 취해 활성탄관의 앞층 활성탄에 직접 주입한다. 탈착효율 검증용 저장용액은 1)에서 언급한 3개 농도수준이 포함될 수 있도록 노말헥산 원액 또는 이황화탄소에 희석된 노말헥산 용액을 말한다.

3) 탈착효율 검증용 저장용액을 주입한 활성탄관은 마개를 즉시 막고 하룻밤(over night) 정도 실온에 놓아둔다.

라. 시료전처리

- 1) 활성탄관 앞층과 뒷층의 활성탄을 각각 다른 바이엘에 담는다.
- 2) 각 바이엘에 피펫으로 1.0 ml의 이황화탄소를 넣고 즉시 마개로 막는다.
- 3) 가끔 흔들어 주면서 실온에서 최소한 30분 이상 놓아둔다.

마. 검량선 작성과 정도관리

1) 검출한계에서 정량한계의 10배 농도범위까지 최소 5개 이상의 표준용액으로 검량선을 작성한다. 표준용액의 농도 범위는 현장시료 농도범위를 포함해야 한다.

2) 표준용액의 조제는 적당량의 노말헥산을 취해 이황화탄소에 넣어 혼합시킨 후 이를 이황화탄소로 연속적으로 희석시켜 원하는 농도 범위의 표준용액을 조제하는 희석식 표준용액 조제방법을 사용한다.

3) 표준용액 검증용 표준용액(standard matching solution) : 조제된 표준용액이 정확히 만들어졌는지 이를 검증할 수 있는 표준용액 2개를 만들어 검증하도록 한다.

4) 작업장에서 채취된 현장시료, 탈착효율 검증시료, 현장공시료 및 공시료를 분석한다.

5) 탈착효율 검증시료는 아래와 같이 탈착효율을 구한다.

$$\text{탈착효율(DE, desorption efficiency)} = \text{검출량/주입량}$$

바. 기기분석

가스크로마토그래피를 이용한 노말헥산의 분석은 머무름 시간이 동일한 방해물질 및 다른 화학물질의 존재여부에 따라 칼럼의 종류와 분석기기의 분석조건 등을 다르게 하여 분석하도록 한다. 다음에 예시된 기기분석 조건을 참고하여 노말헥산 분석이 용이하도록 가스크로마토그래프를 최적화 시킨다.

1) 분석조건

칼럼	- Capillary, fused silica: 30 m x 0.32 mm ID: 3 μm film 100% dimethylpolysiloxane - capillary, fused silica: 50 m x 0.22 mm ID: 0.5 - 1.0 μm film 7% cyanopropyl, 96% methylsiloxane
시료주입량	1 μ l
운반가스	질소 또는 헬륨가스
온도조건	시료도입부: 250 $^{\circ}$ C
	검출기: 300 $^{\circ}$ C
	오븐: 35 $^{\circ}$ C(8분), 7.5 $^{\circ}$ C/분, 230 $^{\circ}$ C(1분)

2) 현장시료, 탈착효율 검증시료, 현장공시료 및 공시료의 노말헥산에 해당하는 피크 면적 또는 높이를 측정한다.

3) 검출한계 및 시료채취분석오차

이 방법의 검출한계(LOD, limit of detection)는 0.4 μ g/시료이며, 시료채취분석오차(SAE, sampling and analytical error)는 0.120이다.

사. 농도

다음 식에 의해 작업장 공기 중 노말헥산의 농도를 계산한다.

$$C, \text{ ppm} = \frac{(W_f^{1)} + W_b^{2)} - B_f^{3)} - B_b^{4)}) \times 24.45^{5)}}{V^{6)} \times DE^{7)} \times 86.18^{8)}}$$

1) : 시료 앞층에서 분석된 노말헥산의 질량, μ g

2) : 시료 뒷층에서 분석된 노말헥산의 질량, μ g

3) : 공시료들의 앞층에서 분석된 노말헥산의 평균질량, μ g

4) : 공시료들의 뒷층에서 분석된 노말헥산의 평균질량, μ g

5) : 작업환경표준상태(25 $^{\circ}$ C, 1 기압)에서 공기부피

6) : 시료채취 총량, L

7) : 평균 탈착효율

8) : 노말헥산의 분자량

6. 니켈(불용성 무기화합물)의 작업환경측정 및 분석 방법

1. 적용범위

이 방법은 작업장 공기 중에 존재하는 니켈[Ni, CAS No. 7440-02-0](불용성 무기화합물)의 농도를 측정하여 산업안전보건법 제39조의 2(유해인자 허용기준의 준수)에 의한 허용기준 초과여부를 판정하는데 적합한 측정방법이다.

가. 불용성 니켈화합물

국문명	영문명	화학식	CAS No.
탄산니켈	Nickel carbonate	NiCO ₃	235-715-9
수산화니켈	Nickel hydroxide	Ni(OH) ₂	-
니켈(II)산화물	Nicke monoxide	NiO	-
황화니켈	Nickel sulphide	NiS	-
니켈황화물	Nickel subsulphide	Ni ₃ S ₂	12035-72-2

2. 시료채취

가. 시료채취기

막여과지(0.8 μm, 셀룰로오즈 에스테르 막여과지)가 장착된 3단 카세트를 사용한다.

나. 시료채취용 펌프

작업자의 정상적인 작업 상황에서 작업자에게 부착 가능해야 하며, 적정유량(1~3 L/분)에서 8시간 동안 연속적으로 작동이 가능해야 한다.

다. 유량보정

시료채취기와 펌프를 유연성튜브로 연결한 후, 비누거품 유량보정기로 적정유량(1~3 L/분)으로 시료채취용 펌프의 유량을 보정한다. 유량보정은 시료채취 전·후에 실시한다.

라. 시료채취

시료채취 직전 3단 카세트의 마개를 열고 유연성튜브를 이용하여 시료채취기와 펌프를 연결한다. 개인시료 채취의 경우 펌프를 근로자에게 장착시키고 시료채취기는 근로자의 호흡영역에 부착하여 시료를 채취한다.

마. 시료채취 유량, 시료채취 총량 등

시료채취시의 펌프유량 및 채취총량은 다음 표의 정보를 참고하여 시료 채취할 때

여과지에 채취된 먼지의 무게가 2 mg을 초과하지 않도록 펌프의 유량 및 시료채취 시간을 조절하여 시료채취를 한다.

시료채취		
유량 (L/분)	총 량(L) ¹⁾	
	최소	최대
1~3	5	1000

¹⁾ 작업장 공기 중 농도가 1 mg/m³ 존재시 시간가중평균농도 평가를 위한 기준임

바. 시료운반, 시료안정성, 현장공시료

채취된 시료는 3단 카세트의 마개를 완전히 밀봉한 후 상온, 상압 상태에서 운반하며, 시료보관시의 상온에서 보관하여도 시료는 안정하다. 현장공시료의 개수는 채취된 총 시료 수의 10% 이상 또는 시료세트 당 2~10개를 준비한다.

[주] 현장공시료는 시료채취에 사용하지 않은 3단 카세트의 마개를 막아 두어야 하며, 시료채취에 활용되지 않은 점만 제외하고는 모두 현장시료와 동일하게 취급 운반한다.

사. 주의사항

1) 과도하게 시료채취가 되는 경우 3단 카세트 내부 벽에 분석대상물질이 포함된 먼지 등이 흡착되는 경우가 발생할 수 있다. 따라서 이러한 경우가 발생치 않도록 적정량의 시료를 채취토록 해야 한다.

3. 분석

가. 가스크로마토그래피

유도결합플라즈마분광광도계(ICP) 또는 원자흡광광도계(AAS)를 사용한다.

나. 회화장비

가열판(Hot plate) 또는 마이크로웨이브(Microwave) 회화기를 사용한다.

다. 표준용액

1,000 µg/ml의 표준용액 또는 동등 이상의 니켈 표준용액을 사용한다.

라. 전처리 시약

1) 가열판 전처리

가) 회화용액 : 진한질산과 진한 과염소산을 부피비로 4:1 혼합하여 사용한다.

(1) 진한질산(conc nitric acid; HNO_3), 특급시약

(2) 진한과염소산(conc perchloric acid; HClO_4), 특급시약

나) 희석용액 : 회화용액을 5% 농도로 희석하여 사용한다.

2) 마이크로웨이브 회화기 전처리

가) 회화용액은 진한질산 또는 진한염산을 사용한다.

[주] 모든 산 취급할 때 흡후드 내에서 행해야 하며, 피부 및 눈에 산 접촉을 방지하기 위해 보안경, 보호장갑 등을 착용하고 작업을 수행해야 한다.

마. 회수율 검정(RE, recovery)시료 제조

1) 회수율 시험을 위한 첨가량을 결정한다. 첨가량은 현장시료의 니켈 농도를 모두 포함하는 범위이어야 한다.

2) 니켈 표준용액을 이용하여 계산된 첨가량이 될 수 있도록 적당량을 미량주사기로 취해 시료채취시와 동일한 막여과지에 떨어뜨린다. 동일 첨가량을 가진 각기 다른 여과지에 떨어뜨려 동일 농도수준에서 총 3개의 회수율 검증용 시료를 조제토록 하고, 서로 다른 두 가지 농도수준에서 동일한 요령으로 회수율 검증시료를 조제토록 한다.

[주] 일반적으로 저농도, 중농도, 그리고 고농도의 각 농도수준에서 각각 동일한 첨가량으로 3개의 첨가시료를 조제하기 때문에 총 9개의 회수율 검증용 첨가시료가 조제된다.

3) 하룻밤(over night) 정도 실온에서 놓아둔다.

바. 시료전처리

1) 가열판을 이용한 시료 전처리

가) 3단 카세트로부터 막여과지를 핀셋 등을 이용하여 들어낸 후 비이커에 옮긴다.

나) 비이커에 회화용액 5 ml를 넣고 유리덮개를 덮은 후, 실온에서 30분 정도 놓아둔다.

다) 가열판위로 비이커를 옮긴 후 120 °C에서 회화용액이 약 0.5 ml 정도가 남을 때까지 가열시킨다.

라) 유리덮개(watch glass)를 열고 회화용액 2 ml를 첨가하여 가열시킨다. 비이커 내의 회화용액이 투명해 질 때까지 이 과정을 반복한다.

마) 비이커 내의 회화용액이 투명해지면 유리덮개를 들고 비이커와 접한 유리덮개 내부를 약간의 초순수로 행구되 행군 초순수는 그 비이커 내로 들어가게 한다. 유리덮개는 제거하고 비이커 내의 용액량이 거의 없어져 건조될 때 까지 증발시킨다.

바) 희석용액 2~3 ml를 비이커에 가해 잔유물을 다시 용해시킨 다음 10 ml용량 플라스크에 옮긴 후 희석용액을 가해 최종용량이 10 ml가 되게 한다.

[주] 최종 용량은 시료내의 니켈 농도를 고려하여 20 ml 또는 25 ml로 만들어 사용해도 된다.

2) 마이크로웨이브 회화기를 이용한 시료 전처리

가) 3단 카세트로부터 막여과지를 핀셋 등을 이용하여 들어낸 후, 마이크로웨이브의 베셀(vessel)에 옮긴다.

나) 질산 1~3 ml를 넣거나 또는 질산 1~3 ml에 염산 1 ml를 추가하여 넣는다.

다) 베셀의 뚜껑을 닫고 마이크로웨이브 내에 회전판위에 장착시킨 후, 마이크로웨이브 회화기의 운전조건(온도, 압력, 시간 등)을 설정하여 회화한다.

라) 마이크로웨이브의 작동이 멈추면 베셀이 식을 때까지 기다린 후, 흡후드 내에서 베셀의 뚜껑을 조심스럽게 연다.

마) 베셀 내의 용액을 10~25 ml 용량플라스크 옮긴 후 베셀 내부를 초순수로 헹군 후 헹군 용액을 동일 용량플라스크에 넣고 초순수를 가해 최종 용량이 10~25 ml되게 한다.

사. 검량선 작성과 정도관리

1) 분석기기(ICP, AAS)의 감도 등을 고려하여 5개의 표준용액으로 검량선을 작성한다. 이때 표준용액의 농도 범위는 현장시료 농도범위를 포함하는 것이어야 한다.

[주] 가열관을 이용한 전처리 시료의 표준용액 제조는 희석용액을 사용하며, 마이크로웨이브로 회화기를 이용한 표준용액 제조시의 산(acid) 농도는 시료속의 산농도와 동일하게 한다.

2) 검량선 작성용 표준용액 시료와 공시료를 이용하여 검량선을 작성한다. 한번 작성한 검량선에 따라 10개의 시료를 분석한 후, 분석기기 반응에 대한 재현성을 확인하기 위해 1개의 표준용액 시료를 분석하여 그 재현성을 점검하도록 한다.

3) 작업장에서 채취된 현장시료, 회수율 시험시료, 현장공시료 및 공시료를 분석한다.

4) 회수율 검증시료는 아래와 같이 회수율을 구한다.

회수율(RE, recovery) = 검출량/첨가량

아. 기기분석

1) 유도결합플라즈마분광광도계(ICP) 또는 원자흡광광도계(AAS)의 기기를 작동시켜 최적화시킨 후 232.0 nm 에서 배경보정상태로 니켈 흡광도를 측정하도록 한다.

만일 방해물질이 존재할 경우 232.0 nm 이외의 다른 파장을 선택하여 분석한다.

2) 표준용액, 공시료, 현장시료, 그리고 회수율 검증시료를 흡입시켜 니켈의 흡광도를 측정한다.

3) 검출한계 및 시료채취분석오차

이 방법의 검출한계(LOD, limit of detection)는 0.020 $\mu\text{g}/\text{시료}$ (ICP)와 0.16 $\mu\text{g}/\text{시료}$ (AAS)이며, 시료채취분석오차(SAE, sampling and analytical error)는 0.116(ICP 분석, 0.120(AAS 분석)이다.

자. 농도

다음 식에 의해 작업장 공기 중 니켈(불용성 무기화합물)의 농도를 계산한다.

$$C, \text{ mg/m}^3 = \frac{(C_s^{1})V_s^{2}) - C_b^{3})V_b^{4})}{V^{5}) \times RE^{6})}$$

1) : 시료에서 니켈 농도, $\mu\text{g}/\text{ml}$

2) : 시료의 최종용량, ml

3) : 공시료에서 니켈 농도, $\mu\text{g}/\text{ml}$

4) : 공시료의 최종용량, ml

5) : 시료공기 채취 총량, L

6) : 평균 회수율

7. 디메틸포름아미드의 작업환경측정 및 분석 방법

1. 적용범위

이 방법은 작업장 공기 중에 존재하는 디메틸포름아미드[NHCO(CH₃)₂, CAS No. 68-12-2]의 농도를 측정하여 산업안전보건법 제39조의 2(유해인자 허용기준의 준수)에 의한 허용기준 초과여부를 판정하는데 적합한 측정방법이다.

2. 시료채취

가. 시료채취기

실리카겔관(silica gel 150 mg/75 mg, 또는 동등 이상의 흡착성능을 갖는 흡착튜브)을 사용한다.

나. 시료채취용 펌프

작업자의 정상적인 작업 상황에서 작업자에게 부착 가능해야 하며, 적정유량(0.01~1 L/분)에서 8시간 동안 연속적으로 작동이 가능해야 한다.

다. 유량보정

시료채취기와 펌프를 유연성튜브로 연결한 후, 비누거품 유량보정기로 적정유량(0.01~1 L/분)으로 시료채취용 펌프의 유량을 보정한다. 유량보정은 시료채취 전·후에 실시한다.

라. 시료채취

시료채취 직전 실리카겔관의 양 끝단을 절단 한 후 유연성튜브를 이용하여 실리카겔관과 펌프를 연결한다. 개인시료 채취의 경우 펌프를 근로자에게 장착시키고 시료채취기는 근로자의 호흡영역에 부착하여 시료를 채취한다.

마. 시료채취 유량, 시료채취 총량 등

시료채취시의 펌프유량 및 채취총량은 다음 표의 정보를 참고하여 시료 채취할 때 실리카겔관의 파파가 일어나지 않도록 펌프의 유량 및 시료채취 시간을 조절하여 시료채취를 한다.

시료채취			파과시 농도 및 채취공기량 ¹⁾	
유량(L/분)	총 량(L)			
	최소	최대	채취공기량(L)	농도(mg/m ³)
0.01 ~ 1	15	80	159	46.22

¹⁾ OSHA의 평가결과로 파파기준은 5%임(46.22 mg/m³에서 159 L 이상 포집시 5 %이상 파파).

바. 시료운반, 시료안정성, 현장공시료

채취된 시료는 실리카겔관의 마개로 완전히 밀봉한 후 상온, 상압 상태에서 운반하며, 시료보관시의 시료안정성은 25 ℃에서 약 5일이다. 현장공시료의 개수는 채취된 총 시료 수의 10% 이상 또는 시료세트 당 2~10개를 준비한다.

[주] 현장공시료는 시료채취에 사용하지 않은 실리카겔관의 양 끝단을 절단한 후 즉시 마개로 막아 두어야 하며, 시료채취에 활용되지 않은 점만 제외하고는 모두 현장시료와 동일하게 취급 운반한다.

사. 주의사항

1) 흡착제로 사용되는 실리카겔은 흡습성이 높은 물질이다. 따라서 작업장 공기

중의 습도가 과도하게 높으면 디메틸포름아미드의 흡착을 방해 할 수 있다.

2) 디메틸포름아미드의 분석을 방해하거나 방해할 수 있다고 의심되는 물질이 작업장 공기 중에 존재한다면 관련정보를 시료분석자에게 시료전달시 제공하여야 한다.

3. 분석

가. 가스크로마토그래피

불꽃이온화검출기(FID)가 장착된 가스크로마토그래피를 사용한다.

나. 시약

크로마토그래피 분석등급의 메탄올과 디메틸포름아미드를 사용한다.

[주] 표준용액 및 시료전처리는 반드시 후드 안에서 작업을 수행해야 한다.

다. 탈착효율(DE, desorption efficiency)시료 제조

탈착효율 검증용 시료분석은 시료 배치(batch)당 최소한 한 번씩은 행해져야 하며, 탈착효율 검증용 시료조제는 다음과 같은 요령으로 조제하여 사용토록 한다.

1) 3개 농도수준(저, 중, 고농도)에서 각각 3개씩의 실리카겔관과 공시료로 사용할 실리카겔관 3개를 준비한다.

2) 미량 주사기를 이용하여 탈착효율 검증용 용액(stock solution)의 일정량(계산된 농도)을 취해 실리카겔관의 앞층 실리카겔에 직접 주입한다. 탈착효율 검증용 저장용액은 1)에서 언급한 3개 농도수준이 포함될 수 있도록 디메틸포름아미드 원액 또는 메탄올에 희석된 디메틸포름아미드 용액을 말한다.

3) 탈착효율 검증용 저장용액을 주입한 실리카겔관은 마개를 즉시 막고 하룻밤(over night) 정도 실온에 놓아둔다.

라. 시료전처리

1) 실리카겔관 앞층과 뒷층의 실리카겔을 각각 다른 바이엘에 담는다.

2) 바이엘에 피펫으로 1.0 ml의 메탄올을 넣고 즉시 마개로 막는다.

3) 초음파수욕조에 넣고 1시간 이상 초음파 처리를 한다.

마. 검량선 작성과 정도관리

1) 검출한계에서 정량한계의 10배 농도범위까지 최소 5개 이상의 표준용액으로 검량선을 작성한다. 표준용액의 농도 범위는 현장시료 농도범위를 포함해야한다.

2) 표준용액의 조제는 적당량의 디메틸포름아미드를 취해 메탄올에 넣어 혼합시

킨 후 이를 메탄올로 연속적으로 희석시켜 원하는 농도 범위의 표준용액을 조제하는 희석식 표준용액 조제방법을 사용한다.

3) 표준용액 검증용 표준용액(standard matching solution) : 조제된 표준용액이 정확히 만들어졌는지 이를 검증할 수 있는 표준용액 2개를 만들어 검증하도록 한다.

4) 작업장에서 채취된 현장시료, 탈착효율 검증시료, 현장공시료 및 공시료를 분석한다.

5) 탈착효율 검증시료는 아래와 같이 탈착효율을 구한다.

$$\text{탈착효율(DE, desorption efficiency)} = \text{검출량/주입량}$$

바. 기기분석

가스크로마토그래피를 이용한 디메틸포름아미드의 분석은 머무름 시간이 동일한 방해물질 및 다른 화학물질의 존재여부에 따라 칼럼의 종류와 분석기기의 분석조건 등을 다르게 하여 분석하도록 한다. 다음에 예시된 기기분석 조건을 참고하여 디메틸포름아미드 분석이 용이하도록 가스크로마토그래프를 최적화 시킨다.

1) 분석조건

칼럼	- Capillary, 30 m x 0.32 mm ID: 0.5 μm film DB WAX
시료주입량	1 μl
운반가스	질소 또는 헬륨가스
온도조건	시료도입부: 200 °C
	검출기: 250 °C
	오븐: 35 °C(3분)~150 °C (8 °C/분)

2) 현장시료, 탈착효율 검증시료, 현장공시료 및 공시료의 디메틸포름아미드에 해당하는 피크 면적 또는 높이를 측정한다.

3) 검출한계 및 시료채취분석오차

이 방법의 검출한계(LOD, limit of detection)는 50 μg/시료이며, 시료채취분석오차(SAE, sampling and analytical error)는 0.117이다.

사. 농도

다음 식에 의해 작업장 공기 중 디메틸포름아미드의 농도를 계산한다.

$$C, \text{ ppm} = \frac{(W_f^{(1)} + W_b^{(2)} - B_f^{(3)} - B_b^{(4)}) \times 24.45^{(5)}}{V^{(6)} \times DE^{(7)} \times 73.10^{(8)}}$$

- 1) : 시료 앞층에서 분석된 디메틸포름아미드의 질량, μg
- 2) : 시료 뒷층에서 분석된 디메틸포름아미드의 질량, μg
- 3) : 공시료들의 앞층에서 분석된 디메틸포름아미드의 평균질량, μg
- 4) : 공시료들의 뒷층에서 분석된 디메틸포름아미드의 평균질량, μg
- 5) : 작업환경표준상태(25 °C, 1 기압)에서 공기부피
- 6) : 시료채취 총량, L
- 7) : 평균 탈착효율
- 8) : 디메틸포름아미드의 분자량

8. 벤젠의 작업환경측정 및 분석 방법

1. 적용범위

이 방법은 작업장 공기 중에 존재하는 벤젠[C₆H₆, CAS No. 71-43-2]의 농도를 측정하여 산업안전보건법 제39조의 2(유해인자 허용기준의 준수)에 의한 허용기준 초과여부를 판정하는데 적합한 측정방법이다.

2. 시료채취

가. 시료채취기

활성탄관(coconut shell charcoal, 길이: 7 cm, 외경: 6 mm, 내경: 4 mm, 앞층: 100 mg, 뒷층: 50 mg, 20/40 mesh 또는 이와 동등성능 이상의 흡착성능을 갖는 흡착관)을 사용한다.

나. 시료채취용 펌프

작업자의 정상적인 작업 상황에서 작업자에게 부착 가능해야 하며, 적정유량(0.01 ~ 0.2 L/분)에서 8시간 동안 연속적으로 작동이 가능해야 한다.

다. 유량보정

시료채취기와 펌프를 유연성튜브로 연결한 후, 비누거품 유량보정기로 적정유량(0.01 ~ 0.2 L/분)으로 시료채취용 펌프의 유량을 보정한다. 유량보정은 시료채취 전·후에 실시한다.

라. 시료채취

시료채취 직전 활성탄관의 양 끝단을 절단 한 후 유연성튜브를 이용하여 활성탄과 펌프를 연결한다. 개인시료 채취의 경우 펌프를 근로자에게 장착시키고 시료채취기

는 근로자의 호흡영역에 부착하여 시료를 채취한다.

마. 시료채취 유량, 시료채취 총량 등

시료채취시의 펌프유량 및 채취총량은 다음 표의 정보를 참고하여 시료 채취할 때 활성탄관의 파파가 일어나지 않도록 펌프의 유량 및 시료채취 시간을 조절하여 시료채취를 한다.

시료채취			파과시 농도 및 채취공기량	
유량(L/분)	총 량(L) ¹⁾			
	최소	최대	채취공기량(L)	농도(mg/m³)
0.01~0.20	5	30	> 45	30

¹⁾ 8시간 시간가중평균으로 1 ppm 벤젠 농도 기준임.

바. 시료운반, 시료안정성, 현장공시료

채취된 시료는 활성탄관의 마개로 완전히 밀봉한 후 상온, 상압 상태에서 운반하며, 시료보관시의 시료안정성은 5℃에서 약 30일이다. 현장공시료의 개수는 채취된 총 시료 수의 10% 이상 또는 시료세트 당 2~10개를 준비한다.

[주] 현장공시료는 시료채취에 사용하지 않은 활성탄관의 양 끝단을 절단한 후 즉시 마개로 막아 두어야 하며, 시료채취에 활용되지 않은 점만 제외하고는 모두 현장시료와 동일하게 취급 운반한다.

사. 주의사항

1) 작업장 공기 중의 습도가 과도하게 높으면 활성탄관안에서 수분의 응축현상이 발생하게 된다. 응축된 수분은 벤젠이 활성탄관에 흡착되는 것을 방해함으로 수분의 응축현상이 발생한 시료는 작업환경측정시료로 사용치 말아야 한다.

2) 벤젠의 분석을 방해하거나 방해할 수 있다고 의심되는 물질이 작업장 공기 중에 존재한다면 관련정보를 시료분석자에게 시료전달시 제공하여야 한다.

3. 분석

가. 가스크로마토그래피

불꽃이온화검출기(FID)가 장착된 가스크로마토그래피를 사용한다.

나. 시약

크로마토그래피 분석등급의 이황화탄소와 벤젠을 사용한다.

[주] 표준용액 및 시료전처리는 반드시 후드 안에서 작업을 수행해야 한다.

다. 탈착효율(DE, desorption efficiency) 검증시료 제조

탈착효율 검증용 시료분석은 시료 배치(batch)당 최소한 한 번씩은 행해져야 하며, 탈착효율 검증용 시료조제는 다음과 같은 요령으로 조제하여 사용토록 한다.

1) 3개 농도수준(저, 중, 고농도)에서 각각 3개씩의 활성탄관과 공시료로 사용할 활성탄관 3개를 준비한다.

2) 미량 주사기를 이용하여 탈착효율 검증용 용액(stock solution)의 일정량(계산된 농도)을 취해 활성탄관의 앞층 활성탄에 직접 주입한다. 탈착효율 검증용 저장용액은 1)에서 언급한 3개 농도수준이 포함될 수 있도록 벤젠원액 또는 이황화탄소에 희석된 벤젠용액을 말한다.

3) 탈착효율 검증용 저장용액을 주입한 활성탄관은 마개를 즉시 막고 하룻밤(over night) 정도 실온에 놓아둔다.

라. 시료전처리

1) 활성탄관 앞층과 뒷층의 활성탄을 각각 다른 바이엘에 담는다.

2) 각 바이엘에 피펫으로 1.0 ml의 이황화탄소를 넣고 즉시 마개로 막는다.

3) 가끔 흔들어 주면서 실온에서 최소한 30분 이상 놓아둔다.

마. 검량선 작성과 정도관리

1) 검출한계에서 정량한계의 10배 농도범위까지 최소 5개 이상의 표준용액으로 검량선을 작성한다. 표준용액의 농도 범위는 현장시료 농도범위를 포함해야한다.

2) 표준용액의 조제는 적당량의 벤젠을 취해 이황화탄소에 넣어 혼합시킨 후 이를 이황화탄소로 연속적으로 희석시켜 원하는 농도 범위의 표준용액을 조제하는 희석식 표준용액 조제방법을 사용한다.

3) 표준용액 검증용 표준용액(standard matching solution) : 조제된 표준용액이 정확히 만들어졌는지 이를 검증할 수 있는 표준용액 2개를 만들어 검증하도록 한다.

4) 작업장에서 채취된 현장시료, 탈착효율 검증시료, 현장공시료 및 공시료를 분석한다.

5) 탈착효율 검증시료는 아래와 같이 탈착효율을 구한다.

$$\text{탈착효율(DE, desorption efficiency)} = \text{검출량/주입량}$$

바. 기기분석

가스크로마토그래피를 이용한 벤젠의 분석은 머무름 시간이 동일한 방해물질 및 다른 화학물질의 존재여부에 따라 칼럼의 종류와 분석기기의 분석조건 등을 다르게 하여 분석하도록 한다. 다음에 예시된 기기분석 조건을 참고하여 벤젠분석이 용이하도록 가스크로마토그래프를 최적화 시킨다.

1) 분석조건

칼럼	- 2 m x 2 mm ID glass column packed with 15% silicone on silanized, acid washed Chromosorb W - Capillary, fused silica: 30 m x 0.32 mm ID: 1 μm film 100% PEG
시료주입량	1 μl
운반가스	질소 또는 헬륨가스
온도조건	시료도입부: 250 °C
	검출기: 300 °C
	오븐: 50 °C

2) 현장시료, 탈착효율 검증시료, 현장공시료 및 공시료의 벤젠에 해당하는 피크 면적 또는 높이를 측정한다.

3) 검출한계 및 시료채취분석오차

이 방법의 검출한계(LOD, limit of detection)는 0.5 μg/시료이며, 시료채취분석오차(SAE, sampling and analytical error)는 0.114이다.

사. 농도

다음 식에 의해 작업장 공기 중 벤젠의 농도를 계산한다.

$$C, \text{ ppm} = \frac{(W_f^{1)} + W_b^{2)} - B_f^{3)} - B_b^{4)}) \times 24.45^{5)}}{V^{6)} \times DE^{7)} \times 78.11^{8)}}$$

- 1) : 시료 앞층에서 분석된 벤젠의 질량, μg
- 2) : 시료 뒷층에서 분석된 벤젠의 질량, μg
- 3) : 공시료들의 앞층에서 분석된 벤젠의 평균질량, μg
- 4) : 공시료들의 뒷층에서 분석된 벤젠의 평균질량, μg
- 5) : 작업환경표준상태(25 °C, 1 기압)에서 공기부피
- 6) : 시료채취 총량, L
- 7) : 평균 탈착효율
- 8) : 벤젠의 분자량

9. 석면의 작업환경측정 및 분석 방법

1. 적용범위

이 방법은 작업장 공기 중에 존재하는 석면의 농도를 측정하여 산업안전보건법 제 39조의 2(유해인자 허용기준의 준수)에 의한 허용기준 초과여부를 판정하는데 적합한 측정방법이다.

가. 석면의 종류

석면 종류	화학식	CAS No.
백석면	$\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	12001-29-5
갈석면	$(\text{Mg,Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	12172-73-5
청석면	$\text{Na}_2\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	12001-28-4
트레모라이트-석면	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	77536-68-6
악티노라이트-석면	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	77536-66-4
안소필라이트-석면	$(\text{Mg,Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	77536-67-5

2. 시료채취

가. 시료채취기

셀룰로오스 에스테르 막여과지(공극 : 0.45~1.2 μm , 직경: 25 mm)와 패드가 장착된 직경 25 mm, 길이가 약 50 mm인 전도성이 좋은 재질로 된 카울이 있는 3단 카세트를 사용한다.

나. 시료채취용 펌프

작업자의 정상적인 작업 상황에서 작업자에게 부착 가능해야 하며, 적정유량(0.5~16 L/분)에서 8시간 동안 연속적으로 작동이 가능해야 한다.

다. 유량보정

시료채취기와 펌프를 유연성튜브로 연결한 후, 비누거품 유량보정기로 적정유량(0.5~16 L/분)으로 시료채취용 펌프의 유량을 보정한다. 유량보정은 시료채취 전·후에 실시한다.

라. 시료채취

시료채취 직전 3단 카세트와 펌프를 유연성튜브로 연결한다. 개인시료 채취의 경우 펌프를 근로자에게 장착시키고 시료채취기는 근로자의 호흡영역에 부착 시킨다. 이 때 3단 카세트의 상단부 뚜껑을 열어(open face) 시료를 채취하며, 카세트의 열

린 면이 작업장 바닥 쪽을 향하도록 한다.

마. 시료채취 유량, 시료채취 총량 등

시료채취시의 펌프유량 및 채취총량은 섬유계수의 정밀도를 높이기 위해 섬유밀도가 100~1,300 개/mm²이 되도록 유량과 채취시간을 조정한다. 참고가 되는 사항은 다음과 같다.

1) 먼지가 많고 섬유농도가 0.1 개/cc정도에서는 1~4 L/분의 유량으로 8시간 동안 시료를 채취하는 것이 좋다. 그러나 먼지가 많은 환경에서는 공기채취량을 400 L보다 적게 하는 것이 좋다.

2) 석면농도가 높고 먼지가 많은 곳에서는 여과지를 여러 번 바꿔 연속 시료채취하는 것이 좋다.

3) 간헐적으로 노출되는 경우, 고유량(7~17 L/분)으로 짧은 시간동안 채취하는 것이 좋다.

4) 비교적 깨끗한 대기에서 석면의 농도가 0.1 개/cc보다 적으면 정량가능한 양이 채취되도록 충분한 공기량(3,000~10,000 L)을 채취한다. 그러나 이때에도 여과지 표면적의 50% 이상이 먼지로 덮이지 않도록 해야 하며, 과대면지가 채취되면 계수결과에 오차를 유발한다.

시료채취		
유량 (L/분)	총 량(L)	
	최소	최대
0.5~16	400 ¹⁾	- ²⁾

¹⁾ 공기 중 농도가 약 0.1개/cc일 때 기준임

²⁾ 여과지필터면적(mm²)당 100 ~ 1300개의 섬유를 채취되도록 시료채취 총량 결정

바. 시료운반, 시료안정성, 현장공시료

채취된 시료는 3단 카세트의 마개를 완전히 밀봉한 후 상온, 상압 상태에서 운반 가능하며, 시료보관시의 상온에서 보관하여도 시료는 안정하다. 현장공시료의 개수는 채취된 총 시료 수의 10% 이상 또는 시료세트 당 2~10개를 준비한다.

[주] 현장공시료는 3단 카세트의 상단 뚜껑을 열고 현장채취시간과 동일한 시간대에 깨끗한 장소(상자나 가방)에 보관한다. 현장시료채취가 끝나면 현장 공시료 역시 상단뚜껑을 닫고 현장시료와 동일하게 취급하여 실험실로 운반한다.

[주] 시료운반 과정에서 시료채취기에 충격 등이 가해지면 시료의 손실이 발생할 수 있다.

사. 주의사항

1) 석면이외의 섬유상 물질이나 입자상 물질이라 할지라도 체인상으로 연결된 경우 석면섬유와 구분이 쉽지 않으므로 계수에 방해물질로 작용할 수 있다.

2) 석면을 방해하거나 방해할 수 있다고 의심되는 물질(유리섬유, 세라믹섬유, 암면, 기타 섬유상 물질 등)이 작업장 공기 중에 존재한다면 관련정보를 시료분석자에게 시료전달시 제공하여야 한다.

3. 분석

가. 위상차현미경(PCM, phase contrast microscope)

대안렌즈(10x), 대물렌즈(40~45x), 구경수차(numerical aperture, 0.65~0.75), 그린 필터($\lambda = 530 \text{ nm}$)를 사용한다.

나. 시약

크로마토그래피 분석등급의 아세톤 및 트리아세틴을 사용한다.

다. 슬라이드글라스 및 커버슬립

25 x 75 mm, 두께 1 mm의 슬라이드글라스를 사용하며, 커버슬립은 23 x 35 mm(대물렌즈에 맞는 두께 사용, 일반적으로, No. 1.5를 사용함)를 사용한다.

라. 현미경 계수자

Walton-Beckett graticule(Type G-22)을 사용한다.

[주] 400배율 시야상에서 Walton-Beckett graticule의 지름은 $100 \pm 2 \mu\text{m}$ 의 크기여야 한다. $100 \mu\text{m}$ 의 시야면적은 0.00785 mm^2 이다.

[주] Walton-Beckett graticule의 지름은 스테이지 마이크로미터(stage micrometer, 0.01 mm division)를 사용하여 측정한다.

마. HSE/NPL 위상차 테스트 슬라이드

바. 아세톤 증기화 장치

삼각플라스크(200~250 ml)에 유리관(길이 16~22 cm)이 연결된 고무마개를 끼운다. 이때 마개에 구멍을 뚫어 유리관을 플라스크 안으로 10~12 cm 정도 들어가게 하고, 고무관 밖의 유리관(8~10 cm)은 알코올램프를 사용하여 수평으로 20~30도가량 구부린다. 아세톤 증기화 장치는 상품으로 상용화된 슬라이드글라스 투명화용 ‘가열알루미늄블록(heated aluminium block)’을 사용해도 된다.

사. 시료전처리

1) 슬라이드글라스와 커버슬립을 깨끗이 닦는다.

2) 아세톤 증기화장치 안에 아세톤을 40~60 ml를 넣은 후 60~70 °C정도로 가열한다.

3) 아세톤 증기화장치를 서서히 가열하여 아세톤을 끓인다.

[주] 아세톤 증기는 유리관을 통해 나오게 되는데, 이 증기는 폭발위험성이 있으므로 불꽃이 없는 가열판을 사용해야 하며, 반드시 흡후드 내에서 실험을 실시하도록 한다.

4) 핀셋으로 필터의 가장자리를 잡고 3단 카세트에서 조심스럽게 꺼낸 후 시료를 채취한 면이 위쪽을 향하도록 슬라이드 글라스위에 올려놓는다.

5) 수용 칼의 날을 따라 굴리듯이 움직여서 필터를 이등분한다(37 mm를 사용한 경우 여과지를 1/4등분한다)

6) 절단한 필터를 올린 슬라이드를 아세톤 증기화장치의 증기가 나오는 부분에서 1~2 cm정도 앞에서 2~5초간 증기를 쐬면 여과지가 투명하게 된다.

[주] 유리관을 통해 아세톤 증기가 충분하게 나오는지 확인하기 위해서는 슬라이드글라스의 여과지가 없는 부위를 대어보면 된다. 2~3 cm의 응축반점이 생기면 증기가 충분하므로 여과지를 투명화 시키면 된다. 여과지가 휘어지면 증기가 충분하지 않은 상태이며, 투명화 시키는 과정에서 아세톤이 여과지로 떨어지지 않도록 주의하고, 유리관 구멍은 주기적으로 닦아주도록 한다.

7) 마이크로피펫을 사용해서 3~3.5 μ l의 트리아세틴을 떨어뜨린다.

[주] 트리아세틴은 커버슬립을 덮었을 때 전체를 투명하게 채울 수 있는 양을 사용한다. 25 mm 필터를 이등분하여 사용하는 경우 약 3~4 방울의 트리아세틴 양이 적당하다. 과량의 양을 사용하는 경우 필터에 채취된 섬유의 이동이 일어날 수 있으므로 주의한다.

8) 커버슬립을 비스듬하게 여과지 위에 기포가 생기지 않도록 주의해서 여과지에 얹는다.

[주] 커버슬립을 얹은 후 밀거나 과하게 누르면 필터에 채취된 섬유의 이동이 일어날 수 있으므로 주의한다.

9) 커버슬립의 가장자리를 라커나 메니큐어로 칠하여 밀봉한다.

[주] 습도가 높은 곳에서 채취한 시료나 아세톤에 수분이 많은 경우 투명화가 느리게 진행되거나, 아세톤 증기가 슬라이드에 남아있을 경우 가열판의 온도를 50 °C로 가열하여 아세톤 증기를 증발시킨다. 이때 온도가 너무 높으면 트리아세틴이 증발하여 기포가 생길 수 있으므로 주의한다.

아. 분석과정

- 1) 위상차 현미경의 위상차이미지 형성 조건을 위한 최적화를 시킨다.
 - 2) HSE/NPL 테스트슬라이드를 이용하여 위상차현미경의 분해능을 확인한다(매 회 분석을 시작하기 전에 주기적으로 확인한다).
 - 3) 현미경 재물대에 전처리한 시료를 올려놓고 400배 또는 450배에서 초점을 조절하여 맞춘 후 다음 규정에 따라 석면섬유를 계수한다.
 - 4) 길이가 5 μm 보다 크고 길이 대 넓이의 비가 3:1 이상인 섬유만 계수한다.
 - 5) 섬유가 계수면적 내에 있으면 1개로, 섬유의 한쪽 끝만 있으면 1/2개로 계수한다.
 - 6) 계수면적 내에 있지 않고 밖에 있거나 계수면적을 통과하는 섬유는 세지 않는다.
 - 7) 100개의 섬유가 계수될 때 까지 최소 20개 이상 충분한 수의 계수면적을 계수 하되, 계수한 면적의 수가 100개를 넘지 않도록 한다.
 - 8) 섬유다발뭉치는 각 섬유의 끝단이 뚜렷이 보이지 않으면 1개로 계수하고, 뚜렷하게 보이면 각각 계수한다.
 - 8) 계수면적의 이동은 여과지의 한 끝에서 수평으로 반대 끝까지 간 다음, 수직으로 약간 움직여 다시 수평으로 이동시키면 된다.
- [주] 첫 계수면적 선정시 렌즈로부터 잠깐 눈을 돌린 후 재물대를 이동시켜 이를 선정한다.
- [주] 전처리한 필터의 한부분에 치우치지 않게 전체적인 면적을 골고루 계수한다. 계수면적의 이동은 여과지의 한쪽 끝에서 반대 쪽 끝까지 계수하고, 수직으로 조금 움직여 다시 반대편 방향으로 계수한다.
- [주] 섬유덩어리가 계수면적의 1/6을 차지하면 그 계수면적은 버리고 다른 것을 선정한다. 버린 계수 면적은 총 계수면적에 포함시키지 않는다.
- [주] 계수면적을 옮길 때 계속해서 미세조정 손잡이로 초점을 맞추면서 섬유를 측정한다. 작은 직경의 섬유는 매우 희미하게 보이나 전체석면계수에 큰 영향을 미친다.

자. 정도관리

- 1) 시료채취 및 운반과정의 오염여부를 확인하기 위해 현장공시료를 분석하도록 한다.
 - 2) 실험실내의 오염이 의심되는 경우 실험실 공시료를 분석하도록 한다.
 - 3 외부 공기 중 석면정도관리 프로그램에 참여해야 한다.
 - 4) 검출한계 및 시료채취분석오차
- 이 방법의 검출한계(LOD, limit of detection)는 7개/ mm^2 이며, 시료채취분석오차

(SAE, sampling and analytical error)는 0.300이다.

바. 농도

다음 식에 의해 작업장 공기 중 석면(섬유)농도를 계산한다.

1) 다음 식에 의하여 섬유밀도를 계산한다.

$$E^{1)} = \frac{(F^{2)}/n_f^{3)} - B^{4)}/n_b^{5)})}{A_f^{6)}}$$

1) : 단위면적당 섬유밀도, 개/mm²

2) : 시료의 계수 섬유수, 개

3) : 시료의 계수 시야수

4) : 공시료의 평균 계수 섬유수, 개

5) : 공시료의 계수 시야수

6) : 석면계수자 시야면적, 0.00785 mm²(graticule의 직경이 100μm 일 때)

2) 공기중 석면(섬유) 농도

위에서 계산한 섬유밀도를 이용하여 다음과 같이 계산한다.

$$C = \frac{(E)(Ac)}{V \cdot 10^3}$$

C : 개/cc

E : 단위 면적당 섬유 밀도

Ac : 여과지의 유효 면적(실측하여 사용함)

V : 시료공기 채취량(ℓ)

10. 이황화탄소의 작업환경측정 및 분석 방법

1. 적용범위

이 방법은 작업장 공기 중에 존재하는 이황화탄소[CS₂, CAS No. 75-15-0]의 농도를 측정하여 산업안전보건법 제39조의 2(유해인자 허용기준의 준수)에 의한 허용기준 초과여부를 판정하는데 적합한 측정방법이다.

2. 시료채취

가. 시료채취기

건조관(길이 7 cm, 외경: 6 mm, 내경: 4 mm, 270 mg of sodium sulfate, 22 ℃의 상대습도 100 %인 공기 6 L를 완전 채습할 수 있는 성능을 가질 것)과 활성탄관(coconut shell charcoal, 길이: 7 cm, 외경: 6 mm, 내경: 4 mm, 앞층: 100 mg, 뒷층: 50 mg, 20/40 mesh 또는 이와 동등성능 이상의 흡착성능을 갖는 흡착관)을 직렬로 연결하여 사용한다.

나. 시료채취용 펌프

작업자의 정상적인 작업 상황에서 작업자에게 부착 가능해야 하며, 적정유량(0.01 ~ 0.2 L/분)에서 8시간 동안 연속적으로 작동이 가능해야 한다.

다. 유량보정

시료채취기와 펌프를 유연성튜브로 연결한 후, 비누거품 유량보정기로 적정유량(0.01 ~ 0.2 L/분)으로 시료채취용 펌프의 유량을 보정한다. 유량보정은 시료채취 전·후에 실시한다.

라. 시료채취

시료채취 직전 활성탄관의 양 끝단을 절단 한 후 유연성튜브를 이용하여 활성탄과 펌프를 연결한다. 개인시료 채취의 경우 펌프를 근로자에게 장착시키고 시료채취기는 근로자의 호흡영역에 부착하여 시료를 채취한다.

마. 시료채취 유량, 시료채취 총량 등

시료채취시의 펌프유량 및 채취총량은 다음 표의 정보를 참고하여 시료 채취할 때 활성탄관의 파파가 일어나지 않도록 펌프의 유량 및 시료채취 시간을 조절하여 시료채취를 한다.

시료채취			파과시 농도 및 채취공기량	
유량(L/분)	총 량(L)			
	최소	최대	채취공기량(L)	농도(mg/m³)
0.01~0.20	2	25	32.4	40

바. 시료운반, 시료안정성, 현장공시료

채취된 시료는 활성탄관의 마개로 완전히 밀봉한 후 상온, 상압 상태에서 운반하며, 시료보관시의 시료안정성은 25 ℃에서 약 1주일, 그리고 0 ℃에서는 6주일 정도이다. 현장공시료의 개수는 채취된 총 시료 수의 10% 이상 또는 시료세트 당 2~10 개를 준비한다.

[주 1] 현장공시료는 시료채취에 사용하지 않은 활성탄관의 양 끝단을 절단한 후 즉시 마개로 막아 두어야 하며, 시료채취에 활용되지 않은 점만 제외하고는 모두 현장시료와 동일하게 취급 운반한다.

사. 주의사항

1) 황화수소가 작업장 공기 중에 존재해도 방해물질로 작용하지 않는 것으로 평가되었으며, 공기 중의 습도는 시료채취를 방해하기는 하지만 시료채취기에 연결된 건조관을 통해 제거하면 그 영향을 최소화 시킬 수 있다.

2) 이황화탄소의 분석을 방해하거나 방해할 수 있다고 의심되는 물질이 작업장 공기 중에 존재한다면 관련정보를 시료분석자에게 시료전달시 제공하여야 한다.

3. 분석

가. 가스크로마토그래피

불꽃광전자검출기(FPD)가 장착된 가스크로마토그래피를 사용한다.

나. 시약

크로마토그래피 분석등급의 톨루엔과 이황화탄소를 사용한다.

[주] 표준용액 및 시료전처리는 반드시 후드 안에서 작업을 수행해야 한다.

다. 탈착효율(DE, desorption efficiency) 검증시료 제조

탈착효율 검증용 시료분석은 시료 배치(batch)당 최소한 한 번씩은 행해져야 하며, 탈착효율 검증용 시료조제는 다음과 같은 요령으로 조제하여 사용토록 한다.

1) 3개 농도수준(저, 중, 고농도)에서 각각 3개씩의 활성탄관과 공시료로 사용할 활성탄관 3개를 준비한다.

2) 미량 주사기를 이용하여 탈착효율 검증용 용액(stock solution)의 일정량(계산된 농도)을 취해 활성탄관의 앞층 활성탄에 직접 주입한다. 탈착효율 검증용 저장용액은 1)에서 언급한 3개 농도수준이 포함될 수 있도록 이황화탄소 원액 또는 톨루엔에 희석된 이황화탄소 용액을 말한다.

3) 탈착효율 검증용 저장용액을 주입한 활성탄관은 마개를 즉시 막고 하룻밤(over night) 정도 실온에 놓아둔다.

라. 시료전처리

1) 건조관을 활성탄관으로부터 분리한 후 활성탄관 앞층과 뒷층의 활성탄을 각각 다른 바이엘에 담는다.

- 2) 각 바이엘에 피펫으로 1.0 ml의 톨루엔을 넣고 즉시 마개로 막는다.
- 3) 가끔 흔들어 주면서 실온에서 최소한 60분 이상 놓아둔다.

마. 검량선 작성과 정도관리

- 1) 검출한계에서 정량한계의 10배 농도범위까지 최소 5개 이상의 표준용액으로 검량선을 작성한다. 표준용액의 농도 범위는 현장시료 농도범위를 포함해야한다.
- 2) 표준용액의 조제는 적당량의 이황화탄소를 취해 톨루엔에 넣어 혼합시킨 후 이를 톨루엔으로 연속적으로 희석시켜 원하는 농도 범위의 표준용액을 조제하는 희석식 표준용액 조제방법을 사용한다.
- 3) 표준용액 검증용 표준용액(standard matching solution) : 조제된 표준용액이 정확히 만들어졌는지 이를 검증할 수 있는 표준용액 2개를 만들어 검증하도록 한다.
- 4) 작업장에서 채취된 현장시료, 탈착효율 검증시료, 현장공시료 및 공시료를 분석한다.
- 5) 탈착효율 검증시료는 아래와 같이 탈착효율을 구한다.

$$\text{탈착효율(DE, desorption efficiency)} = \text{검출량/주입량}$$

바. 기기분석

가스크로마토그래피를 이용한 이황화탄소의 분석은 머무름 시간이 동일한 방해물질 및 다른 화학물질의 존재여부에 따라 칼럼의 종류와 분석기기의 분석조건 등을 다르게 하여 분석하도록 한다. 다음에 예시된 기기분석 조건을 참고하여 이황화탄소 분석이 용이하도록 가스크로마토그래프를 최적화 시킨다.

1) 분석조건

칼럼	- Glass, 2 m x 6-mm OD, 5% OV-17 on 80/100 mesh GasChrom Q - Capillary, fused silica DB-5
시료주입량	1 μl
운반가스	질소 또는 헬륨가스
온도조건	시료도입부: 150 $^{\circ}\text{C}$
	검출기: 145 $^{\circ}\text{C}$
	오븐: 30 $^{\circ}\text{C}$ (3분)

2) 현장시료, 탈착효율 검증시료, 현장공시료 및 공시료의 이황화탄소에 해당하는 피크 면적 또는 높이를 측정한다.

3) 검출한계 및 시료채취분석오차

이 방법의 검출한계(LOD, limit of detection)는 0.02 mg/시료이며, 시료채취분석오차(SAE, sampling and analytical error)는 0.129이다.

사. 농도

다음 식에 의해 작업장 공기 중 이황화탄소의 농도를 계산한다.

$$C, \text{ ppm} = \frac{(W_f^{(1)} + W_b^{(2)} - B_f^{(3)} - B_b^{(4)}) \times 24.45^{(5)}}{V^{(6)} \times DE^{(7)} \times 76.14^{(8)}}$$

- 1) : 시료 앞층에서 분석된 이황화탄소의 질량, μg
- 2) : 시료 뒷층에서 분석된 이황화탄소의 질량, μg
- 3) : 공시료들의 앞층에서 분석된 이황화탄소의 평균질량, μg
- 4) : 공시료들의 뒷층에서 분석된 이황화탄소의 평균질량, μg
- 5) : 작업환경표준상태(25 °C, 1 기압)에서 공기부피
- 6) : 시료채취 총량, L
- 7) : 평균 탈착효율
- 8) : 이황화탄소의 분자량

11. 카드뮴 및 그 화합물의 작업환경측정 및 분석 방법

1. 적용범위

이 방법은 작업장 공기 중에 존재하는 카드뮴[Cd, CAS No. 7440-43-9] 및 그 화합물의 농도를 측정하여 산업안전보건법 제39조의 2(유해인자 허용기준의 준수)에 의한 허용기준 초과여부를 판정하는데 적합한 측정방법이다.

2. 시료채취

가. 시료채취기

막여과지(0.8 μm , 셀룰로오즈 에스테르 막여과지)가 장착된 3단 카세트를 사용한다.

나. 시료채취용 펌프

작업자의 정상적인 작업 상황에서 작업자에게 부착 가능해야 하며, 적정유량(1~4 L/분)에서 8시간 동안 연속적으로 작동이 가능해야 한다.

다. 유량보정

시료채취기와 펌프를 유연성튜브로 연결한 후, 비누거품 유량보정기로 적정유량(1~4 L/분)으로 시료채취용 펌프의 유량을 보정한다. 유량보정은 시료채취 전·후에

실시한다.

라. 시료채취

시료채취 직전 3단 카세트의 마개를 열고 유연성튜브를 이용하여 시료채취기와 펌프를 연결한다. 개인시료 채취의 경우 펌프를 근로자에게 장착시키고 시료채취기는 근로자의 호흡영역에 부착하여 시료를 채취한다.

마. 시료채취 유량, 시료채취 총량 등

시료채취시의 펌프유량 및 채취총량은 다음 표의 정보를 참고하여 시료 채취할 때 여과지에 채취된 먼지의 무게가 2 mg을 초과하지 않도록 펌프의 유량 및 시료채취 시간을 조절하여 시료채취를 한다.

시료채취		
유량 (L/분)	총 량(L) ¹⁾	
	최소	최대
1~3	25	1500

¹⁾ 작업장 공기 중 농도가 0.1 mg/m³ 존재시 시간가중평균농도 평가를 위한 기준임

바. 시료운반, 시료안정성, 현장공시료

채취된 시료는 3단 카세트의 마개를 완전히 밀봉한 후 상온, 상압 상태에서 운반하며, 시료보관시의 상온에서 보관하여도 시료는 안정하다. 현장공시료의 개수는 채취된 총 시료 수의 10% 이상 또는 시료세트 당 2~10개를 준비한다.

[주] 현장공시료는 시료채취에 사용하지 않은 3단 카세트의 마개를 막아 두어야 하며, 시료채취에 활용되지 않은 점만 제외하고는 모두 현장시료와 동일하게 취급 운반한다.

사. 주의사항

1) 과도하게 시료채취가 되는 경우 3단 카세트 내부 벽에 분석대상물질이 포함된 먼지 등이 흡착되는 경우가 발생할 수 있다. 따라서 이러한 경우가 발생치 않도록 적정량의 시료를 채취토록 해야 한다.

3. 분석

가. 가스크로마토그래피

유도결합플라즈마분광광도계(ICP) 또는 원자흡광광도계(AAS)를 사용한다.

나. 회화장비

가열판(Hot plate) 또는 마이크로웨이브(Microwave) 회화기를 사용한다.

다. 표준용액

1,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 표준용액 또는 동등 이상의 카드뮴 표준용액을 사용한다.

라. 전처리 시약

1) 가열판 전처리

가) 회화용액 : 진한질산과 진한 과염소산을 부피비로 4:1 혼합하여 사용한다.

(1) 진한질산(conc nitric acid; HNO_3), 특급시약

(2) 진한과염소산(conc perchloric acid; HClO_4), 특급시약

나) 희석용액 : 회화용액을 5% 농도로 희석하여 사용한다.

2) 마이크로웨이브 회화기 전처리

가) 회화용액은 진한질산 또는 진한염산을 사용한다.

[주] 모든 산 취급할 때 흡후드 내에서 행해야 하며, 피부 및 눈에 산 접촉을 방지하기 위해 보안경, 보호장갑 등을 착용하고 작업을 수행해야 한다.

마. 회수율 검정(RE, recovery)시료 제조

1) 회수율 시험을 위한 첨가량을 결정한다. 첨가량은 현장시료의 카드뮴 농도를 모두 포함하는 범위이어야 한다.

2) 카드뮴 표준용액을 이용하여 계산된 첨가량이 될 수 있도록 적당량을 미량주사기로 취해 시료채취시와 동일한 막여과지에 떨어뜨린다. 동일 첨가량을 가진 각기 다른 여과지에 떨어뜨려 동일 농도수준에서 총 3개의 회수율 검증용 시료를 조제토록 하고, 서로 다른 두 가지 농도수준에서 동일한 요령으로 회수율 검증시료를 조제토록 한다.

[주] 일반적으로 저농도, 중농도, 그리고 고농도의 각 농도수준에서 각각 동일한 첨가량으로 3개의 첨가시료를 조제하기 때문에 총 9개의 회수율 검증용 첨가시료가 조제된다.

3) 하룻밤(over night) 정도 실온에서 놓아둔다.

바. 시료전처리

1) 가열판을 이용한 시료 전처리

가) 3단 카세트로부터 막여과지를 핀셋 등을 이용하여 들어낸 후 비이커에 옮긴다.

나) 비이커에 회화용액 5 ml를 넣고 유리덮개를 덮은 후, 실온에서 30분 정도 놓아둔다.

다) 가열판위로 비이커를 옮긴 후 120 ℃에서 회화용액이 약 0.5 ml 정도가 남을 때까지 가열시킨다.

라) 유리덮개(watch glass)를 열고 회화용액 2 ml를 첨가하여 가열시킨다. 비이커 내의 회화용액이 투명해 질 때까지 이 과정을 반복한다.

마) 비이커 내의 회화용액이 투명해지면 유리덮개를 들고 비이커와 접한 유리덮개 내부를 약간의 초순수로 행구되 행군 초순수는 그 비이커 내로 들어가게 한다. 유리덮개는 제거하고 비이커 내의 용액량이 거의 없어져 건조될 때 까지 증발시킨다.

바) 회석용액 2~3 ml를 비이커에 가해 잔유물을 다시 용해시킨 다음 10 ml용량 플라스크에 옮긴 후 회석용액을 가해 최종용량이 10 ml가 되게 한다.

[주] 최종 용량은 시료내의 카드뮴 농도를 고려하여 20 ml 또는 25 ml로 만들어 사용해도 된다.

2) 마이크로웨이브 회화기를 이용한 시료 전처리

가) 3단 카세트로부터 막여과지를 핀셋 등을 이용하여 들어낸 후, 마이크로웨이브의 베셀(vessel)에 옮긴다.

나) 질산 1~3 ml를 넣거나 또는 질산 1~3 ml에 염산 1 ml를 추가하여 넣는다.

다) 베셀의 뚜껑을 닫고 마이크로웨이브 내에 회전판위에 장착시킨 후, 마이크로웨이브 회화기의 운전조건(온도, 압력, 시간 등)을 설정하여 회화한다.

라) 마이크로웨이브의 작동이 멈추면 베셀이 식을 때까지 기다린 후, 흡후드 내에서 베셀의 뚜껑을 조심스럽게 연다.

마) 베셀 내의 용액을 10~25 ml 용량플라스크 옮긴 후 베셀 내부를 초순수로 행군 후 행군 용액을 동일 용량플라스크에 넣고 초순수를 가해 최종 용량이 10~25 ml되게 한다.

사. 검량선 작성과 정도관리

1) 분석기기(ICP, AAS)의 감도 등을 고려하여 5개의 표준용액으로 검량선을 작성한다. 이때 표준용액의 농도 범위는 현장시료 농도범위를 포함하는 것이어야 한다.

[주] 가열판을 이용한 전처리 시료의 표준용액 제조는 회석용액을 사용하며, 마이크로웨이브로 회화기를 이용한 표준용액 제조시의 산(acid) 농도는 시료속의 산농도와 동일하게 한다.

2) 검량선 작성용 표준용액 시료와 공시료를 이용하여 검량선을 작성한다. 한번 작성한 검량선에 따라 10개의 시료를 분석한 후, 분석기기 반응에 대한 재현성을

확인하기 위해 1개의 표준용액 시료를 분석하여 그 재현성을 점검하도록 한다.

3) 작업장에서 채취된 현장시료, 회수율 시험시료, 현장공시료 및 공시료를 분석한다.

4) 회수율 검증시료는 아래와 같이 회수율을 구한다.

$$\text{회수율(RE, recovery)} = \text{검출량/첨가량}$$

아. 기기분석

1) 유도결합플라즈마분광광도계(ICP) 또는 원자흡광광도계(AAS)의 기기를 작동시켜 최적화시킨 후 228.8 nm에서 배경보정상태로 카드뮴 흡광도를 측정하도록 한다. 만일 방해물질이 존재할 경우 228.8 nm 이외의 다른 파장을 선택하여 분석한다.

2) 표준용액, 공시료, 현장시료, 그리고 회수율 검증시료를 흡입시켜 카드뮴의 흡광도를 측정한다.

3) 검출한계 및 시료채취분석오차

이 방법의 검출한계(LOD, limit of detection)는 0.0075 $\mu\text{g}/\text{시료}$ (ICP)와 0.05 $\mu\text{g}/\text{시료}$ (AAS)이며, 시료채취분석오차(SAE, sampling and analytical error)는 0.082(ICP 분석, 0.132(AAS 분석)이다.

자. 농도

다음 식에 의해 작업장 공기 중 카드뮴 및 그 화합물의 농도를 계산한다.

$$C, \text{ mg/m}^3 = \frac{(C_s^{1})V_s^{2}) - C_b^{3})V_b^{4})}{V^{5}) \times \text{RE}^{6})}$$

1) : 시료에서 카드뮴 농도, $\mu\text{g}/\text{ml}$

2) : 시료의 최종용량, ml

3) : 공시료에서 카드뮴 농도, $\mu\text{g}/\text{ml}$

4) : 공시료의 최종용량, ml

5) : 시료공기 채취 총량, L

6) : 평균 회수율

12. 트리클로로에틸렌의 작업환경측정 및 분석 방법

1. 적용범위

이 방법은 작업장 공기 중에 존재하는 트리클로로에틸렌(C_2HCl_3 , CAS No.

79-01-6]의 농도를 측정하여 산업안전보건법 제39조의 2(유해인자 허용기준의 준수)에 의한 허용기준 초과여부를 판정하는데 적합한 측정방법이다.

2. 시료채취

가. 시료채취기

활성탄관(coconut shell charcoal, 길이: 7 cm, 외경: 6 mm, 내경: 4 mm, 앞층: 100 mg, 뒷층: 50 mg, 20/40 mesh 또는 이와 동등성능 이상의 흡착성능을 갖는 흡착관)을 사용한다.

나. 시료채취용 펌프

작업자의 정상적인 작업 상황에서 작업자에게 부착 가능해야 하며, 적정유량(0.01 ~ 0.2 L/분)에서 8시간 동안 연속적으로 작동이 가능해야 한다.

다. 유량보정

시료채취기와 펌프를 유연성튜브로 연결한 후, 비누거품 유량보정기로 적정유량(0.01 ~ 0.2 L/분)으로 시료채취용 펌프의 유량을 보정한다. 유량보정은 시료채취 전·후에 실시한다.

라. 시료채취

시료채취 직전 활성탄관의 양 끝단을 절단 한 후 유연성튜브를 이용하여 활성탄과 펌프를 연결한다. 개인시료 채취의 경우 펌프를 근로자에게 장착시키고 시료채취기는 근로자의 호흡영역에 부착하여 시료를 채취한다.

마. 시료채취 유량, 시료채취 총량 등

시료채취시의 펌프유량 및 채취총량은 다음 표의 정보를 참고하여 시료 채취할 때 활성탄관의 파파가 일어나지 않도록 펌프의 유량 및 시료채취 시간을 조절하여 시료채취를 한다.

시료채취			파과시 ²⁾ 농도 및 채취공기량	
유량(L/분)	총 량(L) ¹⁾			
	최소	최대	채취공기량(L)	농도(mg/m³)
0.01 ~ 0.20	1	30	> 23.3	1306

¹⁾ 8시간 시간가중평균으로 100 ppm 트리클로로에틸렌 농도 기준임.

²⁾ OSHA의 평가결과로 파파기준은 5%임(1306 mg/m³에서 23.3 L 이상 포집시 5 %이상 파파).

바. 시료운반, 시료안정성, 현장공시료

채취된 시료는 활성탄관의 마개로 완전히 밀봉한 후 상온, 상압 상태에서 운반하며, 시료보관시의 시료안정성은 5 ℃에서 약 30일이다. 현장공시료의 개수는 채취된 총 시료 수의 10% 이상 또는 시료세트 당 2~10개를 준비한다.

[주] 현장공시료는 시료채취에 사용하지 않은 활성탄관의 양 끝단을 절단한 후 즉시 마개로 막아 두어야 하며, 시료채취에 활용되지 않은 점만 제외하고는 모두 현장시료와 동일하게 취급 운반한다.

사. 주의사항

1) 작업장 공기 중의 습도가 과도하게 높으면 활성탄관안에서 수분의 응축현상이 발생하게 된다. 응축된 수분은 트리클로로에틸렌이 활성탄관에 흡착되는 것을 방해함으로 수분의 응축현상이 발생한 시료는 작업환경측정시료로 사용하지 말아야 한다.

2) 트리클로로에틸렌의 분석을 방해하거나 방해할 수 있다고 의심되는 물질이 작업장 공기 중에 존재한다면 관련정보를 시료분석자에게 시료전달시 제공하여야 한다.

3. 분석

가. 가스크로마토그래피

불꽃이온화검출기(FID)가 장착된 가스크로마토그래피를 사용한다.

나. 시약

크로마토그래피 분석등급의 이황화탄소와 트리클로로에틸렌을 사용한다.

[주] 표준용액 및 시료전처리는 반드시 후드 안에서 작업을 수행해야 한다.

다. 탈착효율(DE, desorption efficiency) 검증시료 제조

탈착효율 검증용 시료분석은 시료 배치(batch)당 최소한 한 번씩은 행해져야 하며, 탈착효율 검증용 시료조제는 다음과 같은 요령으로 조제하여 사용토록 한다.

1) 3개 농도수준(저, 중, 고농도)에서 각각 3개씩의 활성탄관과 공시료로 사용할 활성탄관 3개를 준비한다.

2) 미량 주사기를 이용하여 탈착효율 검증용 용액(stock solution)의 일정량(계산된 농도)을 취해 활성탄관의 앞층 활성탄에 직접 주입한다. 탈착효율 검증용 저장용액은 1)에서 언급한 3개 농도수준이 포함될 수 있도록 트리클로로에틸렌 원액 또는 이황화탄소에 희석된 트리클로로에틸렌 용액을 말한다.

3) 탈착효율 검증용 저장용액을 주입한 활성탄관은 마개를 즉시 막고 하룻밤

(over night) 정도 실온에 놓아둔다.

라. 시료전처리

- 1) 활성탄관 앞층과 뒷층의 활성탄을 각각 다른 바이엘에 담는다.
- 2) 각 바이엘에 피펫으로 1.0 ml의 이황화탄소를 넣고 즉시 마개로 막는다.
- 3) 가끔 흔들어 주면서 실온에서 최소한 30분 이상 놓아둔다.

마. 검량선 작성과 정도관리

- 1) 검출한계에서 정량한계의 10배 농도범위까지 최소 5개 이상의 표준용액으로 검량선을 작성한다. 표준용액의 농도 범위는 현장시료 농도범위를 포함해야한다.
- 2) 표준용액의 조제는 적당량의 트리클로로에틸렌을 취해 이황화탄소에 넣어 혼합시킨 후 이를 이황화탄소로 연속적으로 희석시켜 원하는 농도 범위의 표준용액을 조제하는 희석식 표준용액 조제방법을 사용한다.
- 3) 표준용액 검증용 표준용액(standard matching solution) : 조제된 표준용액이 정확히 만들어졌는지 이를 검증할 수 있는 표준용액 2개를 만들어 검증하도록 한다.
- 4) 작업장에서 채취된 현장시료, 탈착효율 검증시료, 현장공시료 및 공시료를 분석한다.
- 5) 탈착효율 검증시료는 아래와 같이 탈착효율을 구한다.

탈착효율(DE, desorption efficiency) = 검출량/주입량

바. 기기분석

가스크로마토그래피를 이용한 트리클로로에틸렌의 분석은 머무름 시간이 동일한 방해물질 및 다른 화학물질의 존재여부에 따라 칼럼의 종류와 분석기기의 분석조건 등을 다르게 하여 분석하도록 한다. 다음에 예시된 기기분석 조건을 참고하여 트리클로로에틸렌 분석이 용이하도록 가스크로마토그래프를 최적화 시킨다.

- 1) 분석조건

칼럼	- Capillary, fused silica: 30 m x 0.32 mm ID: 3 μ m film 100% dimethylpolysiloxane - capillary, fused silica: 50 m x 0.22 mm ID: 0.5 - 1.0 μ m film 7% cyanopropyl, 96% methylsiloxane
시료주입량	1 μ l
운반가스	질소 또는 헬륨가스
온도조건	시료도입부: 250 $^{\circ}$ C
	검출기: 300 $^{\circ}$ C
	오븐: 50 $^{\circ}$ C

2) 현장시료, 탈착효율 검증시료, 현장공시료 및 공시료의 트리클로로에틸렌에 해당하는 피크 면적 또는 높이를 측정한다.

3) 검출한계 및 시료채취분석오차

이 방법의 검출한계(LOD, limit of detection)는 0.01 mg/시료이며, 시료채취분석오차(SAE, sampling and analytical error)는 0.198이다.

사. 농도

다음 식에 의해 작업장 공기 중 트리클로로에틸렌의 농도를 계산한다.

$$C, \text{ ppm} = \frac{(W_f^{1)} + W_b^{2)} - B_f^{3)} - B_b^{4)}) \times 24.45^{5)}}{V^{6)} \times DE^{7)} \times 131.39^{8)}}$$

1) : 시료 앞층에서 분석된 트리클로로에틸렌의 질량, μ g

2) : 시료 뒷층에서 분석된 트리클로로에틸렌의 질량, μ g

3) : 공시료들의 앞층에서 분석된 트리클로로에틸렌의 평균질량, μ g

4) : 공시료들의 뒷층에서 분석된 트리클로로에틸렌의 평균질량, μ g

5) : 작업환경표준상태(25 $^{\circ}$ C, 1 기압)에서 공기부피

6) : 시료채취 총량, L

7) : 평균 탈착효율

8) : 트리클로로에틸렌의 분자량

13. 포름알데히드의 작업환경측정 및 분석 방법

1. 적용범위

이 방법은 작업장 공기 중에 존재하는 포름알데히드[HCHO, CAS No. 50-00-0]의 농도를 측정하여 산업안전보건법 제39조의 2(유해인자 허용기준의 준수)에 의한 허용기준 초과여부를 판정하는데 적합한 측정방법이다.

2. 시료채취

가. 시료채취기

2,4-디니트로페닐히드라진(2,4-DNPH, 2,4-dinitrophenylhydrazine)이 코팅된 실리카겔관(60/100 mesh) 또는 카트리지를 사용한다.

나. 시료채취용 펌프

작업자의 정상적인 작업 상황에서 작업자에게 부착 가능해야 하며, 적정유량(0.03~1.5 L/분)에서 8시간 동안 연속적으로 작동이 가능해야 한다.

다. 유량보정

시료채취기와 펌프를 유연성튜브로 연결한 후, 비누거품 유량보정기로 적정유량(0.03~1.5 L/분)으로 시료채취용 펌프의 유량을 보정한다. 유량보정은 시료채취 전·후에 실시한다.

라. 시료채취

시료채취 직전 실리카겔관(또는 카트리지)의 양 끝단을 절단한 후 유연성튜브를 이용하여 실리카겔관(또는 카트리지)과 펌프를 연결한다. 개인시료 채취의 경우 펌프를 근로자에게 장착시키고 시료채취기는 근로자의 호흡영역에 부착하여 시료를 채취한다.

마. 시료채취 유량, 시료채취 총량 등

시료채취시의 펌프유량 및 채취총량은 다음 표의 정보를 참고하여 시료 채취할 때 실리카겔관의 파파가 일어나지 않도록 펌프의 유량 및 시료채취 시간을 조절하여 시료채취를 한다.

시료채취			파파시 농도	
유량(L/분)	총 량(L)		채취공기량(L)	농도(mg/m ³)
	최소	최대		
0.03~1.5	1	15	55 ¹⁾	1.2

¹⁾ 평가당시 습도는 10 %이며, 5 %가 파파된 경우 시료채취기에 흡착된 포름알데히드 양임.

바. 시료운반, 시료안정성, 현장공시료

채취된 시료는 실리카겔관의 마개로 완전히 밀봉한 후 상온, 상압 상태에서 운반하며, 시료보관시의 시료안정성은 5 ℃에서 약 30일이다. 현장공시료의 개수는 채취된 총 시료 수의 10% 이상 또는 시료세트 당 2~10개를 준비한다.

[주 1] 현장공시료는 시료채취에 사용하지 않은 실리카겔관의 양 끝단을 절단한 후 즉시 마개로 막아 두어야 하며, 시료채취에 활용되지 않은 점만 제외하고는 모두 현장시료와 동일하게 취급 운반한다.

사. 주의사항

1) 공기 중의 오존은 실리카겔에 코팅되어 있는 2,4-DNPH를 소비하여 없애는 역할을 하고, 또한 포름알데히드 유도체를 분해하는 것으로 평가되었다. 따라서 공기 중의 오존농도가 높다고 의심되는 경우 오존을 제거하기 위한 오존 스크리버를 시료채취기 전단에 연결하여 사용하는 것이 좋다. 케톤류와 다른 알데히드물질도 2,4-DNPH와 반응하여 유도체물질을 생성한다. 그러나 이러한 물질은 칼럼을 이용하여 포름알데히드 유도체와 분리하여 정량할 수 있다.

3. 분석

가. 고성능액체크로마토그래피

자외선-가시광선 검출기가 장착된 고성능액체크로마토그래피를 사용한다.

나. 시약

HPLC 분석등급의 포름알데히드(37 %), 아세토니트릴을 사용한다.

다. 표준용액(2,4-DNPH-HOHC)

2,4-DNPH-포름알데히드 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 표준용액을 사용하거나 2, 4-DNPH 시약으로 표준용액을 합성하여 사용한다.

1) 표준용액 합성방법

가) 2 M HCl 용액 1 L를 조제 : 진한 염산 172 ml를 1 L 용량플라스크에 넣은 후 증류수를 서서히 첨가하여 1 L로 만든다.

나) 2,4-DNPH 8 g을 정확히 달아 가)에서 조제한 2 M HCl 용액에 첨가한 후 20~25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 정도 저으면서 포화시킨다.

다) 0.45 μm 친수성 여과지를 사용하여 여과한다.

라) 다)에서 여과된 용액에 나)에서 첨가한 DNPH 보다 2 몰라(molar) 이상의 포름알데히드 양을 첨가한 후 20~25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 저으면서 30분에서 1시간 정도 방치한다.

마) 라)에서 형성된 진한 노란색의 하이드라존(hydranone)을 다시 여과한다. 이 때 2 M HCl 용액 50 ml씩 3회 반복하여 하이드라존을 세척하고 난 후 다시 증류수

50 ml씩 사용하여 3회 반복 세척한다.

바) 50~60 °C에서 필터를 건조시킨다.

사) 바)에서 건조된 유도체를 적당량 정확히 달아 아세토니트릴 용액에 녹여 표준 저장 용액을 만든다.

[주] hydrazone 1 μ g은 포름알데히드 농도로 약 0.143 μ g에 해당하며 정확한 농도는 HPLC나 다른 표준용액을 이용하여 순도를 검증한 후 사용해야 한다.

라. 포름알데히드 저장용액(stock solution)

Formalin 용액(37%)을 사용하여 조제하거나 상업적 제품을 구매하여 사용한다.

1) pH 적정을 이용한 조제

가) 37% 포르말린 용액 2.7 ml에 초순수를 가하여 1 L가 되게 한다.(약 3개월간 안정)

나) 1.13 M sodium sulfite 5 ml를 50 ml 비이커에 넣고 자석교반기로 저어주면서 산 또는 염기용액을 가하여 pH를 8.5~10으로 조정하고 pH 농도를 기록한다.

다) 가)에서 조제한 용액 10 ml를 나)의 용액에 가한다. 이때 pH는 11 이상이 되는데 0.02 N 황산용액을 가하여 나)에서의 pH로 맞춘다. (약 17 ml 정도의 산이 필요함) pH 농도를 지나치게 되면 0.01 N NaOH로 재 조절한다.

라. 농도계산

$$C_s, \text{ mg/ml} = \frac{30.0^{1)} (N_a^{2)} V_a^{3)} - N_b^{4)} V_b^{5)}}{V_s^{6)}}$$

1) : 30.0 g/equivalent of formaldehyde

2) : 황산의 노르말농도, 0.02 N

3) : 적정에 사용된 황산의 부피, ml

4) : 역적정에 사용된 수산화나트륨의 노르말농도, 0.01 N

5) : 역적정에 사용된 수산화나트륨의 부피, ml

6) : 다)에서 첨가한 포름알데히드 저장용액의 부피, 10 ml

2) 지시약 적정을 이용한 조제

가) 250 ml 용량플라스크에 0.1 M sodium sulfite 50 ml와 지시약인 0.04 % thymophthalein(w/v) 3 방울을 넣는다.

[주] 0.04% thymophthalein(w/v)는 에탄올과 물을 50:50으로 하는 용매에 중량/부피비로 0.04%가 되도록 조제한다.

나) 0.1 N 황산용액을 1~2방울 정도를 4.2.2.1에 떨어뜨려 색인 완전히 무색이

되도록 한다.

[주] 0.04% thymophthalein(w/v) 지시약은 당량점 이상의 pH에서는 푸른색 (blue color)를 띄고, 당량점이하의 pH에서는 무색을 나타낸다.

다) 가)에서 조제된 포름알데히드 저장용액을 3.0~12.0 ml를 정확히 분취하여 나)용액에 첨가한 후 0.1 N 황산용액으로 이 혼합물을 적정한다. 당량점은 색깔이 무색으로 변하는 지점이다.

라) 농도계산

$$C_s \text{ mg/mL} = \frac{30.0^{1)} (N_a^{2)} \times V_a^{3)}}{V_s^{4)}}$$

1) : 30.0 g/equivalent of formaldehyde

2) : 황산의 노르말농도, 0.1 N

3) : 적정에 사용된 황산의 부피, ml

4) : 다)에서 첨가한 포름알데히드 저장용액의 부피, ml

마. 탈착효율(DE, desorption efficiency)시료 제조

탈착효율 검증 시료분석은 시료 배치(batch)당 최소한 한 번씩은 행해져야 하며, 탈착효율 검증용 시료조제는 다음과 같은 요령으로 조제하여 사용토록 한다.

1) 3개 농도수준(저, 중, 고농도)에서 각각 3개씩의 실리카겔관과 공시료용으로 사용할 실리카겔관 3개를 준비한다.

2) 미량 주사기를 이용하여 포름알데히드 저장용액(stock solution)의 일정량(계산된 농도)을 취해 실리카겔관 앞층 실리카겔에 직접 주입한다. 탈착효율 검증용 저장용액은 1)에서 언급한 3개 농도수준이 포함될 수 있도록 아세트니트릴을 이용하여 적당히 희석하여 사용한다.

3) 탈착효율 검증용 저장용액을 주입한 실리카겔관은 마개를 즉시 막고 하룻밤 (over night) 정도 실온에 놓아둔다.

바. 시료전처리

1) 흡착튜브의 앞층과 뒷층의 실리카겔을 각각 다른 4 ml 바이엘에 담는다.

2) 각 바이엘에 2.0 ml의 아세트니트릴을 넣고 즉시 마개로 막는다.

6.1.3 가끔 흔들어 주면서 실온에서 최소한 30분 이상 놓아둔다.

[주 1] 카트리지를 사용하여 포름알데히드를 채취한 경우 아세트니트릴로 추출하되 카트리지 제조회사가 권고한 대로 추출을 시행토록 한다.

사. 검량선 작성과 정도관리

1) 검출한계에서 정량한계의 10배 농도범위까지 최소 5개 이상의 표준용액으로 검량선을 작성한다. 이때 표준용액의 농도 범위는 현장시료 농도범위를 포함하는 것이어야 한다.

2) 2,4-DNPH-포름알데히드 표준용액을 희석하여 표준용액을 제조한다.

3) 작업장에서 채취된 현장시료, 탈착효율 검증시료, 현장공시료 및 공시료를 분석한다.

4) 탈착효율 검증시료는 아래와 같이 탈착효율을 구한다.

탈착효율(DE, desorption efficiency) = 검출량/주입량

아. 기기분석

고성능액체크로마토그래피를 다음에 예시된 기기분석 조건을 참고하여 2,4-디페닐 히드라존(포름알데히드 유도체) 분석이 용이하도록 기기를 최적화 시킨다.

1) 분석조건

칼럼	3.9 x 150-mm, stainless steel, packed with 5 μ m C-18, Symmetry
시료주입량	20 μ l
검출기	UV, 360 nm
이동상	아세토니트릴 : 초순수 = 45 : 55
유량	1.3 ml/분

2) 현장시료, 탈착검증용 시료, 현장공시료 및 공시료의 포름알데히드에 해당하는 피크 면적 또는 높이를 측정한다.

3) 검출한계 및 시료채취분석오차

이 방법의 검출한계(LOD, limit of detection)는 0.07 μ g/시료이며, 시료채취분석오차(SAE, sampling and analytical error)는 0.171이다.

자. 농도

다음 식에 의해 작업장 공기 중 포름알데히드의 농도를 계산한다.

$$C, \text{ ppm} = \frac{(W_f^{1)} + W_b^{2)} - B_f^{3)} - B_b^{4)}) \times 24.45^{5)}}{V^{6)} \times DE^{7)} \times 30.0^{8)}}$$

1) : 시료 앞층에서 분석된 포름알데히드 질량, μ g

2) : 시료 뒷층에서 분석된 포름알데히드 질량, μ g

- 3) : 공시료들의 앞층에서 분석된 포름알데히드 평균질량, μg
4) : 공시료들의 뒷층에서 분석된 포름알데히드 평균질량, μg
5) : 작업환경표준상태(25 °C, 1 기압)에서 공기부피
6) : 시료채취 총량, L
7) : 평균 탈착효율
8) : 포름알데히드 분자량

[주] 포름알데히드 저장용액을 실리카겔관에 직접 주입하여 이를 탈착시켜 표준용액을 조제한 경우 표준용액 조제시 탈착효율이 이미 보정된 것이므로 평균 탈착효율은 적용하지 않아도 된다.

[주] 2,4-DNPH-포름알데히드 표준용액을 사용하여 검량선 작성 후 시료 농도를 유도체 농도 값으로 계산한 경우에는 유도체 농도를 포름알데히드 농도로 변환하기 위해 시료에서 발견된 유도체 질량 값에 0.143를 곱해준다.