研究報告書

보위 91-081-03

유해물질 측정을 위한 공정시험 방법에 관한 연구

-특정화학물질 편-

1991. 12.

한국산업안전공단
KOREA INDUSTRIAL SAFETY CORPORATION
산업안전보건연구원
INDUSTRIAL SAFETY AND HEALTH RESEARCH INSTITUTE

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 보고서를 "산업안전보건법 관련 사업의 일환으로 수행한 유해물질 측정을 위한 공정시험방법에 관한 연구"의 보고서로 제출합니다.

1991. 12. 31

주관연구부서 : 산업안전보건연구원
보건위생연구실
연구수행자 : 실 장 오 세 민
연구원 오 도 석

C.2

목 차

총 론 ····· 1

제 1 장 총 칙 ····· 1

제 2 장 일반시험법 ····· 9

1. 디클로로벤지딘과 그 염 ····· 31

2. 알파-나프아민과 그 염 ····· 39

3. 염소화 비페닐(PCB) ····· 43

4. 오르토-톨리딘과 그 염 ····· 48

5. 디아니시딘과 그 염 ····· 53

6. 베릴륨 ····· 58

7. 벤지딘 염산염 ····· 66

8. 벤조트리클로리드 ····· 71

9. 석 면 ····· 75

10. 벤 젠 ····· 82

11. 황화수소 ····· 89

12. 브롬화메틸 ····· 97

13. 3.3′-디클로로-4.4′-디아미노 디페닐메탄 ····· 103

14. 베타프로피오락톤(BPL) ····· 112

15. 시안화수소 ····· 117

16. 아크릴로 니트릴 ····· 120

17. 아크릴 아미드 ····· 128

18. 에틸렌이민 ····· 132
19. 염 소 ····· 135
20. 염화비닐 ····· 138
21. 니켈 카르보닐 ····· 143
22. 클로로메틸 메틸에테르 ····· 147
23. 클릴렌 디이소시 아네이트(TDI) ····· 155
24. 파라디메틸 아미노아조벤젠 ····· 163
25. 파라니트로 클로로벤젠 ····· 166
26. 황산디메틸 ····· 170
27. 요오드화메틸 ····· 174
28. 불화수소 ····· 178
29. 시안화나트륨 ····· 182
30. 시안화칼륨 ····· 186
31. 콜타르 ····· 190
32. 마젠타 ····· 194
33. 오라민 ····· 197
34. 망간과 그 화합물 ····· 200
35. 삼산화비소 ····· 205
36. 수은 및 그 무기화합물 ····· 210
37. 알킬수은화합물 ····· 214
38. 오르토-프랄로디니트릴 ····· 218
39. 오산화 바나듐 ····· 224
40. 중크롬산과 그 화합물 ····· 228

41. 카드뮴과 그 화합물 ····· 232
42. 크롬산과 그 염 ····· 237
43. 펜타클로로 페놀과 그 나트륨염 ····· 240
44. 콜타르 핏치 ····· 243
45. 톨루엔 2.4 - 디이소시아네이트 ····· 247
46. 암모니아 ····· 248
47. 염화수소 ····· 252
48. 이산화황 ····· 256
49. 일산화탄소 ····· 260
50. 질 산 ····· 264
51. 포름알데히드 ····· 269
52. 포스겐 ····· 277
53. 황 산 ····· 280
54. 페 놀 ····· 284

총 론

제1장 총 칙

총칙에서는 산업안전보건법에서 정한 "작업환경의 측정등"을 하기 위하여 작업환경유해화학물질의 시료채취 및 분석방법전반에 걸친 운영상의 원칙을 규정한다. 이는 측정방법을 운영하는데 있어서 조문해석을 통일하기 위하여 필요한 일반적 주의사항을 규정하는데 그 목적이 있다.

1. 이 측정방법을 「작업환경측정 공정시험방법」(이하 "시험법"이라 한다)이라 한다.

2. 이 시험법에서 필요한 어원, 분자식 및 화학명 등은 ( )내에 기재한다.

3. 원자량은 국제 순수 및 응용화학 연합(IUPAC)에서 제정한 원자량표에 따른다. 분자량은 소수점 이하 제2단위까지로 하고 제3위에서 반올림(四捨五入)한다.

4. 이 시험법의 내용은 총칙, 일반시험법 및 유해화학물질(특정화학물질, 유기용제 및 기타물질)시험법으로 구분한다.

   또 이 시험법에 규정한 방법이 분석화학적으로 반드시 최고의 정밀도와 정확도를 갖는다고는 할 수 없으며 이 시험법 이외의 방법이라도 동등 이상의 정확성이 있다고 인정될 때에는 그 방법을 사용할 수 있다. 다만 그 결과에 대하여 의심이 있을 때에는 규정하는 방법으로 최종의 판정을 실시한다.

5. 이 시험법중 각 항에 표시한 검출한계는 각조의 조건으로 시험하였을때 얻을 수 있는 한계치를 참고하도록 표시한 것이므로 실제 측정할 때는 그 목적에 따라 적당히 조정할 수도 있다.

6. 이 시험법에서 사용하는 수치의 맺음법은 따로 규정이 없는 한 한국공업규격 KSA0021(수치의 맺음법)에 따른다.

7. 단위 및 기호

길이, 넓이, 부피, 농도, 압력 또는 무게를 나타내는 단위 및 기호는 **표1**에 따른다. 여기에 표시되지 아니한 단위는 KSA 0105 또는 국제표준단위계(SI)규정에 따른다.

표 1 도량형의 단위 및 기호

종 류	단 위	기 호
길 이	미 터	m
	센티미터	cm
	밀리미터	mm
	나노미터	nm
	옹스트롬	A
	미크론	μ
무 게	킬로그램	kg
	그 램	g
	밀리그램	mg
	마이크로그램	μg
넓 이	평방미터	m^2
	평방데시미터	dm^2
	평방센티미터	cm^2
압 력	기 압	atm
	수은주 밀리미터	mmHg
부 피	입방미터	m^3
	리 터	ℓ
	밀리리터	mℓ
농 도	몰 농도	M
	몰랄 농도	m
	노르말 농도	N
	그램 / 리터	g/ℓ
	밀리그램 / 리터	mg/ℓ
	퍼센트	%

8. 온 도

1) 온도의 표시는 섭씨도 눈금에 의하여 아라비아 숫자의 다음에 ℃를 부기한다. 절대온도는 °K로 표시하고 절대온도 0 °K는 −273 ℃ 로 한다.

2) 표준온도는 0℃, 상온은 15～25℃, 실온은 1～35℃, 미온은 30～40 °로 한다. 냉소는 따로 규정이 없는 한 15℃이하의 곳을 뜻한다. 냉수(冷水)는 15℃이하, 미온탕은 30～40℃, 온탕은 60～70℃, 열탕은 약 100°의 물을 뜻한다.

3) "수욕상 또는 수욕중에서 가열한다."라 함은 따로 규정이 없는 한 약 100° 에서 가열함을 뜻하고 약 100° 의 증기욕을 쓸 수 있다.

4) "냉후"(식힌 후)라 표시되어 있을 때는 보온 또는 가열후 실온까지 냉각된 상태를 뜻한다.

9. 농 도

1) 혼액(1＋2), (1＋5) 등으로 표시한 것은 액체상의 성분을 각각 1용량대 2용량, 1용량대 5용량의 비율로 혼합한 것을 뜻하며(1：2), (1：5) 등으로 표시하기도 한다.

2) 액의 농도는 (1→2), (1→5) 등으로 표시한 것은 그 용질의 성분이 고체일 때는 1g을 액체일때는 1㎖를 용매에 녹여 전량을 각각 2㎖ 또는 5㎖로 하는 비율을 뜻한다. 고체 시약 용액의 %는 용액 100㎖ 중의 무수물인 용질의 그램수를 의미한다.

3) 중량 백분율을 표시할 때는 %의 기호를 사용한다.

4) 액체 100㎖중의 성분질량(g) 또는 기체 100㎖중의 성분질량(g)을 표시할 때는 W/V%의 기호를 사용한다.

액체 100㎖중의 성분용량(㎖) 또는 기체 100㎖중의 성분용량(㎖)을 표시할 때는 V/V%의 기호를 사용한다.

5) 백만분율(Part per Million)을 표시할 때는 ppm의 기호를 사용하며 따로 표시가 없는 한 기체일 때는 용량대용량(V/V) 액체일 때는 중량대 중량(W/W)을 표시한 것을 뜻한다.

6) 기체중의 농도를 ㎎/㎥으로 표시했을 때는 ㎥은 정상상태(NTP, Normal Temperature and Pressure: 25℃, 1기압)의 기체용적을 뜻한다. 따라서 실측할 때의 조건(온도, 압력)을 기록하여 허용농도 비교시 정상상태의 농도로 환산하여야 한다.

10. 시약, 시액, 표준물질

1) 분석에 사용하는 시약은 특이한 것을 제외하고는 화학용 시약에 규정된 일급 이상의 것을 사용하여야 한다. 분석에 사용하는 일반적인 시약의 보기로 염산, 질산, 암모니아수 등은 **표 2**에 규정한 농도의 것을 말한다.

표 2 시 약 의 농 도

명 칭	화 학 식	%	비 중 (약)
염 산	HCl	35	1.18
질 산	HNO_3	60	1.38
황 산	H_2SO_4	95	1.84
인 산	H_3PO_4	85	1.70
과염소산	$HClO_4$	68	1.67
초 산	CH_3COOH	99	1.06
암모니아수	NH_4OH	28 (NH_3)	0.90
과산화수소수	H_2O_2	30	1.10
플루오르화수소산	HF	48	1.15

2) 광도법, 전기 화학적 분석법, X-선 분석법, 크로마토그래피법 등에 쓰이는 시약은 특히 순도에 주의하고, 해로운 불순물을 함유할 염려가 있을 때에는 미리 검정하여야 한다.

3) 분석에 사용하는 표준용액은 특이한 것을 제외하고는 **KS M 0002** (화학분석용 표준용액류의 조제방법)에 규정된 표준 용액을 사용한다.

4) 분석에 사용하는 지시약은 특이한 것을 제외하고는 **KS M 0015** (화학분석용 지시약의 조제방법)에 규정된 지시약을 사용한다.

5) 시험에 사용하는 표준품은 원칙적으로 특급 시약을 사용하며, 표준액을 조제하기 위한 표준용 시약은 따로 규정이 없는 한 데시케이터에 보존된 것을 사용한다.

11. 물

분석에 사용하는 물은 특이한 것을 제외하고는 증류수 또는 탈염수(이온 교환수지로서 탈염 정제한 물)를 말한다.

12. 기 구

1) 계량기구중 측정값을 분석결과의 계산에 사용할 목적으로 사용되는 것은 모두 보정하는 것을 원칙으로 한다.

2) 이 시험에서 사용하는 분석용저울은 적어도 0.01㎎까지 달 수 있는 것이어야 하며 분석용 저울 및 분동은 국가검정을 필한 것을 사용하여야 한다.

3) 표준시험법에서 사용하는 모든 유리기구는 KS L 2302 (이화학용 유리기구의 형성 및 치수)에 적합한 것 또는 이와 동등 이상의 규격에 적합한 것으로 국가 또는 국가에서 지정하는 기관에서 검정을 필한 것을 이용해야 한다.

메스플라스크 피펫, 뷰렛, 메스실린더, 비이커 등 화학분석용 유리기구는 국가검정을 필한 것을 사용한다.

4) 여과용 기구 및 기기를 기재하지 아니하고 "여과한다"라고 하는 것은 KSM 7602 거름종이 5종 또는 이와 동등한 여과지를 사용하여 여과함을 말한다.

5) 표준체는 KS A 5101 (표준체)의 표준 망체를 사용하여야 한다.

13. 계 기

1) 계기는 모두 검정한 것을 사용하여야 하며, 정기적으로 보정하여야 한다.

2) 높은 온도를 측정할 때는 원칙적으로 열전기쌍을 사용하고, 이를 사용하기 곤란할 때에는 광고온계를 사용할 수도 있다.

3) 기기를 사용하여 측정할 때는 각각 KSM에 규정된 바에 따른다.

14. 용 기

1) 용기라 함은 시험용액 또는 시험에 관계된 물질을 보존, 운반 또는조작하기 위하여 넣어두는 것으로 시험에 지장을 주지 않도록 깨끗한 것을 뜻한다.

2) "밀폐용기(密閉容器)"라 함은 취급 또는 보통 보관상태에서 고형(固形)의 이물(異物)이 들어가는 것을 방지하고 내용물이 손실되지 않도록 보호할 수 있는 용기를 말한다. 밀폐용기로 규정되어 있을 때 기밀용기를 쓸 수 있다.

3) "기밀용기(氣密容器)"라 함은 취급 또는 보통 보관상태에서 액상 또는 고형의 이물 또는 수분이 침입하지 않고, 내용물을 손실, 풍화, 조해 또는 증발로부터 보호할 수 있는 용기를 말한다. 기밀용기로 규정되어 있을때 밀봉용기를 쓸 수 있다.

4) "밀봉용기(密封容器)"라 함은 취급 또는 보통 보관상태에서 기체 또는 미생물이 침입할 염려가 없는 용기를 말한다.

5) "차광용기(遮光容器)"라 함은 광선의 투과를 방지하는 용기 또는 투과를 방지하는 포장을 한 용기를 말한다.

15. 용 어

1) "용액"이라고 한 것은 특별한 표시가 없는 한 수용액을 의미한다.

2) "방울수"라 함은 20℃에서 정제수 20방울을 떨어뜨릴 때 그 부피가 약 1㎖되는 것을 뜻한다.

3) 중량을 "정밀하게 단다"라 함은 달아야 할 최소위를 고려하여 0.1㎎, 0.01㎎까지 단다는 것을 뜻한다. 또 중량을 「정확하게 단다」라 함은 지시된 수치의 중량을 그 자리수까지 단다는 것을 뜻한다.

4) 액체의 부피를 나타낼 때 "약 50㎖"인 것은 메스실린더를 사용하여 취하고, "정확히 50㎖"라 함은 피펫 또는 뷰렛을 사용하여 취함을 뜻한다.

5) "항량이 될 때까지 건조 또는 가열한다"라 함은, 특별한 규정이 없는 한 계속적으로 1시간 건조 또는 가열하였을 때의 전후의 계량차가 화학저울을 사용하여 0.3㎎ 이하 일 경우를 말한다.

6) "약"이란 그 무게 또는 부피에 대하여 ±10% 이상의 차가 있어서는 안된다.

7) 시험조작중 "즉시"란 30초 이내에 표시된 조작을 하는 것을 말한다.

8) "감압" 또는 "진공"이라 함은 따로 규정이 없는 한 15㎜Hg 이하를 뜻한다.

9) "a～b"라 표시한 것은 a이상 b이하임을 뜻한다.

10) "바탕시험(공시험)을 하여 보정한다"라 함은 시료에 대한 처리 및 측정을 할 때 시료를 사용하지 않고 같은 방법으로 조작한 측정치를 빼는 것을 뜻한다.

11) "용해성"은 따로 규정이 없는 한 고체의 경우 용매 중에 넣고 20±5°에서 5분간마다 세게 30초간씩 흔들어 섞을 때 30분 이내에 녹는 정도를 뜻한다.

용 어	용질 1 g 또는 1 ml를 녹이는데 필요한 용매의 양	
썩잘 녹는다. (very soluble)		1 ml 미만
잘 녹는다. (freely soluble)	1 ml 이상	10 ml 미만
녹는다. (soluble)	10 ml 이상	30 ml 미만
조금 녹는다. (sparingly soluble)	30 ml 이상	100 ml 미만
녹기 어렵다. (slightly soluble)	100 ml 이상	1000 ml 미만
매우 녹기 어렵다. (very slightly soluble)	1000 ml 이상	10000 ml 미만
거의 녹지않는다.(practically insoluble)		10000 ml 이상

16. 액성(液性)을 산성, 알카리성 또는 중성으로 나타낸 것은 따로 규정이 없는한 리트머스 시험지를 써서 검사한다. 액성을 구체적으로 표시할 때에는 pH값을 쓴다.

17. 시료의 시험, 바탕시험 및 표준액에 대한 일련의 동일 시험을 행할때 사용하는 시약 또는 시액은 동일롯트(Lot)로 조제된 것을 사용한다.

18. 각조의 시험은 따로 규정이 없는 한 상온에서 조작하고 조작직후 그 결과를 관찰한다.

19. 이 시험법에서 규정하지 않은 사항에 대해서는 일반적인 화학적 상식에 따르되 이 시험법에 기재한 방법중 세부조직은 시험의 본질에 영향을 주지 않는다면 실험자가 적당히 변경조절 할 수 있다.

20. 시험결과의 표시 및 검토

1) 시험결과의 표시단위는 가스상 성분은 ppm 입자상 성분은 mg / m³ 또는 μg / m³로 표시한다. 생체시료중의 유해물질의 표시단위는 μg / 100ml, μg / ℓ, mg / 100ml, mg / ℓ 및 μg / g으로 표시한다.

2) 얻어진 성적이 기대한 정밀도 및 오차범위내에서 만족하고 있는가에대해서는 검정, 비교분석, 기타 적당한 방법으로 확인하여야 한다.

제2장 일반시험법

일반시험법은 공통된 시험법 및 이에 관련되는 사항을 통합한 것이다. 따로 규정이 없는 한 중량분석법, 가스크로마토그라프법, 고성능 액체크로마토그라프법, 원자흡수분광법, 적외선흡수분광법, 흡광도법, X-선 분광법, 위상차현미경법은 특별한 규정이 없는 한 다음 각 시험법에 따른다.

1. 중량분석법

석면분진을 제외한 제1종, 2종 및 3종 분진에 대하여 적당한 여과지를 사용하여 포집후 포집된 분진에 대하여 측정단위가 0.01㎎ (또는 0.001㎎), 최대측정치가 약 160 g (또는 10 g)되는 화학천칭 (또는 초미량 화학천칭)을 사용하여 포집전후 무게의 차를 구하는 방법이다. 이때 사용된 천칭은 주기적으로 표준분동에 의하여 보정하여야 하며, 항시 사용할 수 있도록 관리유지되어야 한다.

또한 포집된 시료의 보관은 특별한 사항이 없는 한 실리카겔 데시케이터에 보관하며, 휘발의 우려가 있는 시료는 냉장고(4℃ 또는 그 이하)에 보관하여야 한다.

이외에 일반적인 사항은 일반실험실에서 실시하는 방법에 따르며, 포집된 시료의 전처리나 평량은 가능한한 빠른 시일내에 실시하여야 한다.

2. 가스크로마트그라프법

가스크로마토그라프법은 적당한 고정상을 써서 만든 칼람속을, 이동상으로 기체(캐리어가스)를 사용, 혼합물을 기체상태로 전개시켜 각각의 성분으로 분리하는 방법으로서, 기체검체 또는 기화할 수 있는 검체에 적용하며, 물질의 확인, 순도시험 또는 정량 등에 쓴다. 고정상으로 흡착제를 쓸 경우 기고(氣固) 크로마토그라프법이라 하고 고정상 액체를 담체에 함침(含浸)하거나, 피복시킨 것 또는 모세관의 내벽에 부착시킨 것을 쓸 경우 기액(氣液) 크로마토그라프법이라 한다.

1) 장 치

일반적으로 캐리어가스도입부, 검체도입부, 항온조에 내장된 칼람, 검출기 및 기록장치로 되어 있다.

2) 조작법

따로 규정이 없는 한 다음 방법에 따른다. 장치를 미리 조정해 놓은 다음, 의약품 각조에 규정된 조건으로 칼람, 검출기, 온도 및 캐리어가스의 유량(流量)을 정하고, 의약품 각조에 규정된 양의 검액 또는 표준액을 마이크로주사기를 써서 크로마토그람을 그린다.

크로마토그람상의 성분의 피이크 위치는 유지시간(검액을 주입해서부터 성분의 피이크의 정점이 나타날 때까지의 시간) 또는 유지용량(유지시간×캐리어가스유량)으로 나타내며, 이것은 일정조건에서는 물질 마다 특유의 값을 나타낸다. 이에 의하여 검체성분의 확인을 한다.

3) 정량방법

크로마토그람상의 성분의 피이크 면적, 또는 피이크 높이 등으로 검체성분의 정량을 한다. 정량은, 보통 다음의 어느 한 방법에 따른다.

(1) 내부표준법

적당한 내부표준물질의 일정량에 대하여 표준피검성분의 기지량을 각각 단계적으로 넣어, 표준액을 넣어, 표준액을 조제하고 그 일정량씩을 주입한다. 얻은 크로마토그람에서 종축에 표준피검성분의 피이크 면적, 또는 피이크 높이와 내부표준물질의 피이크 면적 또는 피이크높이와의 비를 취하고, 횡축에는 표준피검 성분량과 내부표준 물질량과의 비 또는 표준피검 성분량을 취하여 검량선을 작성한다.

다음에 각 물질의 시험법에 규정된 방법으로 검액을 조제한다. 다만 검액의 조제에는 미리 표준액의 경우와 같이 같은 양의 내부 표준물질을 넣는다. 다음에 검량선을 작성하였을 때와 동일조건으로 얻은

크로마토그람에서 피검성분의 피이크 면적 또는 피이크 높이와 내부표준물질의 피이크 면적 또는 피이크 높이와의 비를 구하여, 검량선으로부터 피검 성분량을 구한다.

내부표준물질로서는 그 피이크가 피검성분의 피이크 위치에 되도록 가깝게, 피검성분 이외의 것의 피이크와도 완전히 분리되는 안정한 물질을 쓴다.

(2) 절대검량선법

표준피검 성분을 단계적으로 취하며, 표준액을 만들고, 그 일정량씩을 정확히 주입한다. 크로마토그람으로부터 종축에는 표준피검 성분의 피이크 면적 또는 피이크 높이, 횡축에 표준피검성분량을 취하여, 검량선을 작성한다. 다음에 각 물질의 시험법에 규정된 방법으로 검액을 만든다. 검량선을 작성할 때와 동일조건으로 크로마토그람을 기록하고, 검량선으로부터 피검성분량을 구한다. 이 방법은 모든 측정조건을 엄밀히 일정하게 하여야 한다.

(3) 면적배분율

크로마토그람에서 얻은 각 성분의 피이크 면적의 총합을 100으로 하고, 이에 대한 각 성분의 피이크 면적의 비로부터 조성비(組成比)를 구한다. 다만, 정확한 정량값을 얻기 위하여서는 검출기의 감도에 따른 각 성분의 피이크 면적을 보정하여야 한다.

4) 피이크 측정법

보통 다음의 방법에 따른다.

(1) 피이크 높이법

피이크의 정점에서 기록지의 횡축에 내린 수선과 피이크의 양쪽 밑을 연결하는 접선과의 교점에서 정점까지의 길이를 측정한다.

(2) 피이크 면적법

가) 반치폭법 피이크 높이의 가운데 점에서의 피이크 폭에 피이크 높이를 곱한다.

나) 중량법 피이크를 직접 잘라내어 그 무게를 단다.

다) 자동적분법 검출기에서의 신호를 자동적분계를 써서 측정한다.

주의 : 시험에 쓰는 시약·시액은 측정의 방해가 되는 피이크가 나타나서는 안된다.

3. 고성능 액체크로마토그라프법

액체크로마토그라프법은 고정상으로 적당한 충전제를 넣은 칼람 속에 이동상으로 액체를 펌프 등으로 압력을 주어 흐르게 하여 칼람에 주입(注入)한 혼합물을 고정상에 대한 유지력의 차를 이용하여 각각의 성분을 분리, 분석하는 방법으로 액상검체 또는 용액으로 만들 수 있는 검체에 적용되며 물질의 확인, 순도시험 또는 정량 등에 쓰인다.

칼람에 주입된 혼합물은 각 성분의 고유의 비율로 이동상과 고정상에, 분포한다. 이 비를 용량인자 K′라 한다.

$$K' = \frac{\text{고정상에 존재하는 양}}{\text{이동상에 존재하는 양}}$$

용량인자와 유지시간 t_R(검체 주입한 때부터 피이크의 정점이 용출될 때까지의 시간)과의 사이에 다음과 같은 관계가 있으므로 같은 칼람에서는 온도와 이동상의 조성 및 유량이 일정할 경우 유지시간은 물질의 고유한 값이 된다.

$$t_R = (1 + K')\, t_0$$

다만 t_0 : $K' = 0$인 물질의 검체 주입할 때부터 피이크 정점까지의 시간

1) 장 치

보통 이동상속액용펌프, 검체도입부, 칼람, 검출기 및 기록장치로 되어있으며 필요에 따라 칼람은 항온조 등으로 항온으로 유지한다. 펌프는 칼람 및 연결관 등의 속을 일정유량으로 이동상을 송액(送液)할 수 있는 것이다. 칼람은 액체크로마토그라프법용으로 조제한 입경(粒徑)이 보통 3～50 μm의 일정한 크기의 고른 충전제를, 보통 안지름 2～8 mm 길이 10～100 cm의 관에 균일하게 충전한 것이다. 인접한 두피크의 분리도(分離度) R_s는 다음과 같이 정의된다.

$$R_S = \frac{2(t_{R1} - t_{R2})}{1.67(W_{b1} + W_{b2})}$$

다만 t_{R1}, t_{R2} : 분리도 측정에 쓰는 두개 물질의 유지시간

W_{b1}, W_{b2} : 각 피이크의 기준선에서의 피이크폭

검출기는 보통 자외부 및 가시부의 흡광광도계, 시차굴절계, 형광광도계 등 이동상과는 다른 검체의 성질을 검출하는 것으로 일반적으로 수 μg이하의 검체에 대하여 농도에 비례되는 신호를 내는 것이다. 검출기에 의해서 얻어지는 신호의 강도는 기록장치에 의해 기록된다.

2) 조작법

장치를 미리 조정한 다음 각 물질의 시험법에 규정된 조건으로 검출기, 칼람, 이동상을 쓰고, 이동상을 일정유량으로 흐르게 하면서 칼람을 규정의 온도로 평형을 유지한 다음 의약품 각조에 규정한 방법으로 조제한 검액을 마이크로주사기 또는 검체밸브를 써서 검체주입부로 주입한다. 분리된 성분을 검출기에서 검출하고 기록장치를 사용하여 크로마토그람으로 기록시킨다. 검체의 확인은 유지시간이 일치되는 것 또는 표준 검체를 첨가하여 피이크의 폭이 넓어지지 않는 것으로 확인한다.

4. 정량방법

1) 내부표준법

피검성분에 가급적 가까운 유지시간을 가지며 또 각각의 피이크가 완전히 분리되는 안정한 물질을 내부표준물질로 선택하고 그 일정량에 대하여 표준피검 성분을 단계적(段階的)으로 넣은 표준액을 여러 종류 조제한다. 이 일정량씩을 주입해서 얻은 크로마토그람으로 피검물질의 피이크 높이 또는 피이크면적과 내부표준 물질의 피이크 높이 또는 피이크면적과의 비를 구한다. 이 비를 종축에, 표준피검성분의 양을 횡축에 취하여 검량선을 작성한다. 이 검량선은 보통 원점을 지나는 직선으로 된다. 다음에 같은 양의 내부표준물질을 넣은 검액을 조제하고 검량선을 만드는 것과 같은 조건으로 크로마토그람을 기록시켜 피검 성분의 피이크높이 또는 피이크면적과 내부표준물질의 피이크높이 또는 피이크면적과의 비를 구하여 검량선을 써서 정량을 한다.

2) 절대검량선법

표준피검 성분을 단계적으로 취하여 표준액을 조제하고 그 일정량씩을 정확하게 주입한다. 얻은 크로마토그람으로 종축에 표준피검 성분의 피이크높이 또는 피이크면적, 횡축에 표준피검 성분량을 취하여 검량선을 만든다. 이 검량선은 보통 원점을 지나는 직선이 된다. 다음에 의약품 각조에 규정하는 방법으로 검액을 조제하고 검량선을 작성했을 때와 같은 조건으로 크로마토그람을 기록하여 피검성분의 피이크높이 또는 피이크면적을 측정하고 검량선을 써서 정량한다.

5. 원자 흡수분광법

원자흡수분광법은 빛이 원자증기층을 통과할 때 기저상태(其底狀態)의 원자가 특유파장의 빛을 흡수하는 현상을 이용하여 검체중의 피검원소량(농도)를 측정하는 방법이다.

1) 장 치

일반적으로 광원부, 검체원자화부, 분광부 및 측광부로 되어 있다. 광원부에는 중공음극램프(Hollow cathode lamp) 또는 방전램프 등을 사용한다. 검체원자화부는 화염방식(직접분무법) 및 무염방식이 있으며, 무염방식은 다시 환원시기화법 및 가열기화법 등으로 나뉜다. 화염방식은 버너 및 가스유량조절기, 환원화법은 밀폐기 및 펌프, 가열기화법은 석영접시 및 가열장치로 되어 있다. 분광부에는 회절격자 또는 프리즘을 쓴다. 측광부는 검출기 및 지시계기 등으로 되어 있다.

2) 조작법

따로 규정이 없는 한 다음의 어느 한 방법에 따른다.

(1) 화염방식

따로 규정하는 광원램프를 끼우고 측광부에 전기를 넣어 광원램프를 켜고 분광기를 따로 규정하여 분석선파장에 맞춘 다음 적당한 전류값을 선정한다. 다음 따로 규정하는 지연성가스 및 가연성가스를 써서 이 혼합가스에 점화하고 가스유량, 압력을 조절하고 용매를 화염중에 분무시켜서 영점을 맞춘다. 따로 규정하는 방법으로 조제한 검액을 화염중에 분무하여 그 흡광도를 측정한다.

(2) 무염방식

따로 규정하는 광원램프를 끼우고 측광부에 전기를 넣는다. 광원램프를 켜고 분광기를 따로 규정하는 분석선파장에 맞춘 다음 적당한 전류값을 설정한다. 다음 환원기화법에서는 검액을 밀폐기에 취하고 적당한 환원제를 넣어 원소로 될 때까지 환원시킨 다음 기화시킨다.

또 가열기화법에서는 검체를 가열하여 기화시킨다. 이러한 방법에 의하여 생긴 원자증기의 흡광도를 측정한다.

3) 정량법

보통 다음의 어느 한 방법에 따른다. 특히 정량을 할 때는 간섭 및 공시험 보정(Back ground)을 고려할 필요가 있다.

(1) 검량선법

3종 이상의 농도가 다른 표준액을 조제하고 각각의 표준액에 대한 그 흡광도를 측정하여 얻은 값으로부터 검량선을 작성한다. 다음 측정 가능한 농도범위로 조제한 검액의 흡광도를 측정한 다음 검량선으로부터 피검원소량(농도)를 구한다.

(2) 표준첨가법

같은 양의 검액 3개 이상을 취하여 각각에 피검원소가 단계적으로 함유되도록 표준액을 첨가하고 이에 용매를 넣어 일정용량으로 한다. 각각의 용액의 흡광도를 측정하고 횡축에 첨가한 표준피검원소량(농도), 종축에 흡광도를 취하여 그라프에 각각의 값을 그려 넣는다. 이 그려 넣는 값으로 얻어진 회귀선을 연장하여 횡축과 만나는 점과 원점과의 거리로서 피검원소량(농도)를 구한다. 다만 이 방법은 1)에 의한 검량선이 원점을 지나는 직선일 경우에만 적용된다.

(3) 내부표준법

내부표준원소의 일정량에 대하여 표준피검원소의 기지량을 각각 단계적으로 넣어 표준액을 만든다. 각각의 표준액에 대하여 각 원소의 분석선 파장에서 표준피검원소에 의한 흡광도 및 내부표준원소에 의한 흡광도를 동일조건으로 측정하고, 표준피검원소에 의한 흡광도와, 내부표준원소에 의한 흡광도와의 비를 구한다. 횡축에 표준피검원소량(농도), 종축에 흡광도의 비를 취하여 검량선을 작성한다. 다음 검

량선을 작성할 때와 같은 조건으로 얻은 피검원소에 의한 흡광도와 내부표준원소에 의한 흡광도와의 비를 구하여 검량선으로부터 피검원소량(농도)를 구한다.

주의 : 시험에 쓰이는 시약, 시액은 측정에 방해가 되지 않는 것을 쓴다.

6. 적외선 흡수분광법

적외선 흡수분광법은 적외선이 검체를 통과할 때 흡수되는 정도를 각 파수(파장)에 대하여 측정하는 방법이다. 적외선 흡수분광법은 횡축에 파수(파장)를, 종축에는 보통 투과율이나 흡광도를 나타내는 그라프로 나타낸다. 적외선 흡수스펙트럼은 그 물질의 화학구조에 의해서 달라지므로 여러가지 파수(파장)에서 흡수를 측정하여 물질을 확인 또는 정량을 할 수가 있다.

1) 장치 및 조정법

Double beam 적외분광광도계를 쓴다. 미리 분광광도계를 조정하여 측정한다. 특히 투과율의 직선성은 20 ~ 80 %사이에서 연차가 1 % 이내, 투과율의 재현성은 두번 반복 측정해서 ± 0.5 %, 파수의 재현성은 파수 3000 cm^{-1} 부근에서 ± 5 cm^{-1}, 1000 cm^{-1} 부근에서 ± 1 cm^{-1} 이내로 한다. 파수의 눈금은 보통 폴리스틸렌필름의 3060 cm^{-1}, 1601 cm^{-1}, 1092cm^{-1}, 907 cm^{-1} 등의 흡수대를 써서 보정한다.

2) 검체의 조제

검체는 중요 흡수대의 투과율이 20 ~ 80 %의 범위내에 들어오도록 다음의 어느 방법을 써서 조제한다. 창판은 염화나트륨, 브롬화칼륨, 브롬화요오드화칼륨 등을 쓴다.

(1) 브롬화칼륨정제법

고체검체 1 ~ 2 ㎎을 마뇌 절구에 넣고 잘 갈아 가루로 하고 여기에 적외부용브롬화칼륨 100 ~ 200 ㎎을 넣어 습기를 빨아들이지 않도록 조심하면서 빨리 잘 갈아 혼합한 다음 정제 성형기에 넣고 5 ㎜Hg 이하로 감압하면서 정제의 단위면적 (㎠) 당 5,000 ~ 10,000 ㎏의 압력을 5 ~ 8 분간 가하여 정제를 만들어 측정한다.

(2) 용액법

각 물질시험법에서 규정하는 방법으로 조제한 검액을 액체용 고정셀에 넣어 측정한다. 보상광로측에는 사용한 용매를 넣는다. 고정셀의 두께는 보통 0.01 ㎜ 또는 0.5 ㎜로 한다.

(3) 페이스트법

고체검체를 마뇌 절구에 넣고 잘 갈아 가루로 하고 유동파라핀 등을 넣어 잘 갈아 섞은 다음 공기가 들어가지 않게 조심하면서 2 장의 창판사이에 끼워 측정한다.

(4) 액막법

액체검체 1 ~ 2 방울을 2 장의 창판사이에 끼워 측정한다. 액층을 두껍게 할 필요가 있을 때는 알미늄박 등을 2 장의 창판사이에 끼워 그 속에 액체검체가 머물러 있도록 한다.

(5) 박막법

검체를 박막 그대로 또는 규정된 방법에 따라 박막으로 만든 다음 측정한다.

(6) 기체 검체 측정법

검체를 배기시킨 5 또는 10 ㎝ 길이의 광로를 갖는 기체셀에 각 물질의 시험법에서 규정하는 압력으로 도입하여 측정한다. 필요하면 1 ㎜이상의 광로를 갖는 장광로셀을 쓸 경우도 있다.

7. 흡광도법

흡광도 측정법은 물질이 일정한 좁은 파장범위의 빛을 흡수하는 정도를 측정하는 방법이다. 단색광이 어떤 물질의 용액을 통과할 때 투과광의, 강도(I)의 입사광의 강도(I_0)에 대한 비율을 투과도(t)라 하고, 이것을 백분율로 표시한 것을 투과율(T)이라 한다. 또 투과도의 역수의 상용대수를 흡광도(A)라 한다.

$$t = \frac{I}{I_0} \qquad T = \frac{I}{I_s} \times 100 = 100t \qquad A = \log \frac{I_0}{I}$$

물질의 용액에 빛을 통과할 때 흡광도는 그 빛의 파장에 따라 다르다. 따라서 조금씩 파장이 다른 빛에 대하여 흡광도를 측정하여 이들 흡광도와 파장과의 관계를 나타내는 곡선을 그리면 흡수스팩트럼이 얻어진다. 흡수스팩트럼으로부터 그 물질의 흡수의 극대파장(λ_{max}) 및 극소파장(λ_{min})을 알 수 있다.

흡수 스팩트럼은 그 물질의 화학구조에 의하여 정해지므로 흡수의 극대파장 또는 극소파장을 측정하든가 또는 특정의 두 파장에서의 흡광도의 비를 측정하여 확인시험 또는 순도시험을 한다. 또 보통 극대파장에서의 일정농도의 용액의 흡광도를 측정하여 정량을 한다.

흡광도(A)는 용액의 농도(c) 및 층장(ℓ)에 비례한다.

$$A = k \cdot c \cdot l \text{ (k는 정수)}$$

l을 1 *cm*, c를 1 W/V% 용액으로 환산했을 때의 흡광도를 비흡광도($E^{1\%}_{1cm}$), l를 1 *cm*, c를 1몰의 용액으로 환산했을 때의 흡광도를 몰흡광계수(ε)라 한다. 흡수의 극대파장에 있어서의 몰흡광계수는 ε_{max} 로 나타낸다.

$$E^{1\%}_{1cm} = \frac{A}{c(\%) \times 1} \qquad \varepsilon = \frac{A}{c(\text{몰}) \times 1}$$

1 : 층장 (*cm*)

A : 흡광도

c (%) : 용액의 농도 (W / V %)

c (몰) : 용액의 몰농도

1) 장치 및 조작법

측정장치는 광전분광광도계를 쓴다. 광전분광광도계는 분광장치와 광전광도계를 갖춘 것으로 광원으로는 가시부측정에는 텅그스텐램프를 쓰고 자외부측정에는 수소방전관 또는 중수소방전관을 쓴다. 자외부흡수측정에는 석영, 가시부흡수측정에는 유리 또는 석영으로 만든 셀을 쓰며 따로 규정이 없는 한 층장은 1 *cm*로 한다.

보통 먼저 파장눈금을 규정하는 측정파장에 맞추고 암전류를 제로점에 맞춘다음 대조액을 넣은 셀을 광로에 넣고 샷다를 열어 흡광도가 제로를 가리키도록 조정한다. 대조액은 셀을 광로에 바꾸어 넣고 이 때 가리키는 흡광도를 읽는다. 특히 파장폭을 규정하는 경우에는 그에 따라 측정한다. 자외부의 흡수측정에 쓰는 용매와 흡수에 대하여는 특별히 고려하여 측정에 방해가 되지 않는 것을 쓴다.

2) 파장 및 흡광도눈금의 보정

파장눈금은 보통 석영수는 아-크등 또는 유리수은 아-크등의 239.95 nm, 253.65 nm, 302.15 nm, 313.16 nm, 334.15 nm, 365.48 nm, 404.66 nm, 435.83 nm, 546.10 nm, 수소방전관의 486.13 nm, 656.28 nm, 또는 중수소방전관의 486.02 nm, 656.10 nm의 선을 써서 보정한다.

흡광도 눈금은 중크롬산칼륨 (표준시약)을 가루로 하여 100～110 ° 에

서 3～4시간 건조한 다음 그의 약 60 mg을 정밀히 달아 0.01 N 황산을 넣어 녹여 정확히 1 ℓ로 한 용액을 써서 보정한다. 이 용액의 $E^{1\%}_{1cm}$ 는 파장 235 nm (극소), 257 nm (극대), 313 nm (극소) 및 350 nm (극대)에서 각각 125.2, 145.6, 48.9 및 107.0 이다.

8. X-선 분광법

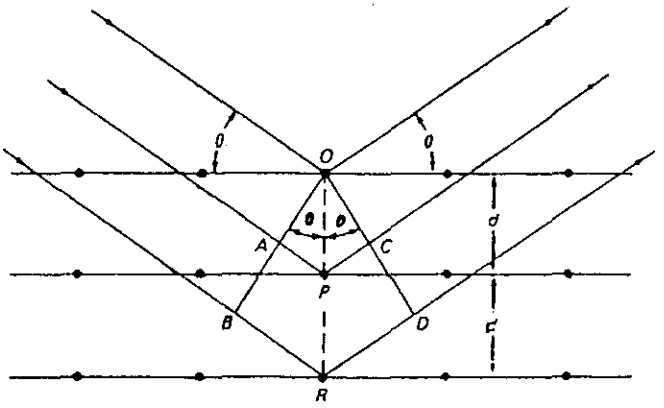
X-선은 높은 에너지를 가지는 전자의 감속 또는 원자의 내부궤도에 있는 전자의 전자에너지 준위간의 전이에 의해 생긴 짧은 파장의 전자기 복사선으로 정의된다. X-선의 파장범위는 10^{-5} Å ～약 100 Å까지이다. 그러나 보통 X-선 분광법은 약 0.1 Å～25 Å (1 Å = 0.1 nm = 10^{-10} m) 범위에 국한된다.

분석 목적을 위해 X-선을 얻는 데는 세 가지 방법이 쓰이고 있다.: (1) 높은 에너지의 전자로서 금속과녁을 충격하는 법 : (2) 제 1 차 X-선을 얻는 법 : (3) 붕괴과정에서 X-선을 발광하는 방사성 원자를 사용하는 방법이다. X-선 광원은 자외선과 가시선의 광원의 경우와 같이 연속스펙트럼은 모두 분석에 유용하게 쓰인다.

1) X-선 회절

다른 형태 전자기의 복사선의 경우와 같이 X-선의 전기백터가 그 통로에 있는 물질의 전자와 작용하면 산란이 일어난다. X-선이 결정내의 질서있게 배열된 입자에 의해 산란되면 산란복사선 간에 간섭 (보강과 상쇄)이 일어난다. 이것은 산란중심들 사이의 거리가 복사선의 파장 크기와 같은 자리수이기 때문이다. 이 결과 회절이 생긴다.

Bragg 법칙 X-선이 θ 각으로 결정표면에 닿으면 일부는 표면에 있는 원자층에 의해 산란되고 산란되지 않은 X-선은 제 2 원자 층으로 침입하여 다시 일부는 산란되고 또 일부는 제 3 원자층으로 들어간다 (그림).



결정체 내에서 규칙적으로 배열된 원자에 의하여 일어나는 X-선의 이와 같은 산란의 결과는 반사회절발에 의하여 가시선이 회절되는 것과 같이 X-선이 회절한다. 회절이 일어나려면 (1) 원자층 사이의 공간 거리가 복사선 파장과 대략 같아야 하고 (2) 산란 중심은 질서 정연하고 정확하게 일정간격으로 배치되어 있어야 한다.

1912년에 W.L.Bragg는 그림에서와 같이 결정에 의한 X-선의 회절을 다루었다. 여기서 X-선이 θ각으로 결정 표면에 들어오면 O, P,R에 위치한 원자와 상호작용을 하고 산란이 일어난다. 만약 다음 관계가 성립하면

$$AP + PC = n\lambda$$

n은 정수, 산란선은 OCD에서 같은 위상에 있게 되고 이 결정은 이 파장의 X-선을 반사하게 된다. 그리고 다음 관계를 쉽게 알 수 있다.

$$AP = PC = d \sin\theta$$

이 때 d는 결정의 원자층 사이의 거리이다. 그러므로 이 복사선이 θ각으로 들어와서 보강간섭을 할 수 있는 조건은 다음과 같다.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

이 식을 Bragg식이라 부르며 중요한 기본식이다. 이 식은 X-선의 입사각 θ가 $\sin\theta = n/2d$의 조건을 만족시키면 X-선이 결정에서

반사되어 나온다는 것을 말해 준다. 이외의 다른 각에서 복사선이 들어오면 상쇄간섭이 일어난다.

2) X-선 회절법

1912년 Von Laue가 X-선 회절법(diffraction method)을 발견한 이래 이 방법은 과학과 산업계에 많은 정보를 제공해 왔다. 이를테면 결정물질 속에 있는 원자들의 배열과 상호거리에 관한 많은 지식이 이 회절법 연구에서 나왔다. 또 이러한 연구는 금속, 중합물질 그리고 다른 고체들에 관한 물리적 성질을 명확하게 이해하는 데도 도움을 주었다.

X-선 회절법은 또 결정질 화합물을 정성적으로 확인을 하는 데 실질적이고 간명한 방법이 되고 있다. 이것은 X-선 회절무늬(diffraction pattern)가 각 결정물질에 따라 특유하게 다르게 나타나기 때문이다. 그러므로 미지시료와 표준시료의 회절무늬가 동일하다는 것을 알면 화학적으로 동일한 물질임을 알 수 있다. 또 회절 측정값은 화합물 중의 결정화합물 정량분석에도 이용된다.

(1) 시료준비 : 회절분석 연구에 사용하는 결정시료는 가늘고 균일한 분말로 만들어야 한다. 이 경우 수많은 작은 결정입자가 모든 방향으로 배향한다. 그러므로 X-선이 이 물질을 투과하면 모든 가능한 격자면에서 반사하는 Bragg조건을 만족시키는 배향을 하는 입자가 충분히 많으리라 예상된다.

시료는 얇은 유리모세관이나 셀로판 모세관에 넣어져 빛살에 놓는다. 그렇지 않으면 시료는 비결정 접착제 같은 것에 혼합하여 적당한 모형으로 주형한다.

(2) 회절무늬의 기록 : 고전적으로 사진법이 많이 사용되었으며, 최근에는 자동회절계가 사용된다.

(3) 회절무늬의 해석

분말회절무늬에서 화학종을 확인하는 방법은 각 선의 위치(θ 또는 2θ 값으로)와 그들 선의 상대세기를 측정하여 추리한다. 즉, 특정한 설치면 사이의 거리로부터 회절각 2θ가 결정된다. 그리고 Bragg식을 이용하여 알려진 빛살의 파장과 측정한 회절각으로부터 결정면간의 거리 d를 쉽게 계산할 수 있다. 선 세기는 각 격자면에 위치하여 반사작용을 하는 원자의 종류와 그 수에 따라 결정된다.

결정의 확인은 실험적이다. The American Society for Testing Materials(ASTM)과 IBM은 순수한 화합물의 d값과 상대 선 세기를 나타낸 카드철을 발간하였는데 약 25000가지의 결정물질에 관한 실험값들이 수록되어 있다.

2) 장 치

X-선 흡수, 발광, 형광 및 회절현상은 모두 분석화학에 응용된다. 이들을 응용하는데 필요한 X-선 기기는 광학분광분석에서 사용되는 기기들이 대개 5가지 부분장치로 설계된 것과 같이 이 기기도 다섯장치로 되어 있다. 이 장치들은 광원, 제한된 파장 띠로 만드는 장치, 시료잡게, 복사선 검출기 또는 변화기, 신호처리장치 및 판독장치로 구성되어 있다. 이 장치들은 엄밀히 말하면 해당하는 광학적 장치와 많이 다르다. 그러나 그 기능은 같고 기기를 배치하는 방법도 유사하다.

3) 조작법

(1) 백그라운드의 제거

X-선 측정에서는 회절X-선 이외에 시료로부터의 형광X-선, 시료로부터의 산란 X-선 및 X-선이 통과하는 beam내 공기에 의한 산란 등으로 인하여 백그라운드가 발생된다. 따라서 측정의 정도를 향

상시키려면 백그라운드를 줄이고 회절 X-선과의 비를 증가시킬 필요가 있다. 이를 위해 사용되는 방법은 다음과 같다.

(개) 대음극의 선택

대음극(X선의 파장)의 선택은 피측정 시료의 결정의 면간견이나 시료에 의한 X선의 흡수등을 고려하여 선택한다. 백그라운드의 제거를 위해서는 시료로부터의 형광X선의 발생을 방지하기 위하여 시료에 대하여 작은 흡수계수를 지닌 파장의 X선(대음극)을 선택해야 한다.

(내) 모노크로메이터(monochromator)의 이용

모노크로메이터를 이용하여 시료로부터 회절하는 k_α선을 반사하여 디프렉터미터에 입사비임으로서 사용하면 시료로부터 발생하는 형광X선등의 백그라운드를 높게 하는 원인을 제거할 수 있다.

(대) 피이크분석기의 사용

백그라운드를 내리기 위하여 비례계수관이나 신틸레이션 카운터의 파장 특성을 이용한 피이크분석기를 사용한다.

(래) 필 터

필터를 수광측에 넣고 Kβ선을 X선검출기에 입사시키지 않도록 하여 백그라운드를 내린다.

(2) 회절X선 강도의 재현성

(개) 결정입경

분말시료의 결정입경이 커지면 회절조건을 만족시키는 격자면의 수가 적어지고, 회절X선의 강도는 X선의 조사위치를 바꾸거나 시료를 바꾸어 채우거나 하면 그때마다 변화하여 재현성이 나빠진다. 각 입경마다 10회 측정하여 그 평균강도, 평균편차 등을 구하고 있다. 편차는 입경이 작아짐에 따라 재현성이 좋아지며, 5μm 이하

의 입경으로 되면 재현성은 1.2%로 된다.

이 재현성은 시료의 흡수계수에 따라서도 달라지나, 회절X선 강도의 재현성을 1% 이하로 할 때는 입경을 5μm 이하로 하지 않으면 안된다. 재현성을 2~3%로 할 때는 입경은 10μm정도이면 된다.

(나) 결정의 배향성

배향성을 지닌 분말시료는 시료를 바꾸어 채울 때 가한 압력의 상이에 따라 결정의 배향정도가 달라지며, 회절X선의 강도의 재현성이 변화한다.

(3) 측정조건의 선정

디프렉터미터에는 각각의 목적에 따른 사용법이 있으며, 높은 정밀도에서의 측정이 요구되거나, 약한 회절선을 측정할 필요가 있을 때에는 X선강도, 슬리트, 계수관의 주사속도 레이트미터의 시정수나 스케일 팩터등 서로 조화된 조건을 선택하지 않으면 안된다.

(가) 시사각(glancing angle)

고니오미터로부터 X선관구의 초점을 들여다 보는 각도에 따라 X선의 강도가 변화한다. 시사각을 크게 하면 강도는 커지고, 시사각을 작게 하면 강도는 약해지나 분해능력은 좋아진다. 일반적으로는 시사각을 3°~6°에서 측정한다.

(나) 수광슬리트(receiving slit)의 폭의 선택

수광슬리트의 폭을 좁게 하면 분해능력이 좋아지나, X선 강도가 낮아진다. 또, 슬리트 폭의 변화에 따라 회절X선강도와 백그라운드의 강도와의 비도 변화한다.

(다) 발산슬리트(divergence slit)의 폭의 선택

회절각도가 커지면 X선이 시료면에 조사되는 면적이 작아지고, 회절X선의 강도가 약해지므로 발산슬리트의 폭을 넓혀서 조사면적을

상시키려면 백그라운드를 줄이고 회절 X-선과의 비를 증가시킬 필요가 있다. 이를 위해 사용되는 방법은 다음과 같다.

(개) 대음극의 선택

대음극(X선의 파장)의 선택은 피측정 시료의 결정의 면간견이나 시료에 의한 X선의 흡수등을 고려하여 선택한다. 백그라운드의 제거를 위해서는 시료로부터의 형광X선의 발생을 방지하기 위하여 시료에 대하여 작은 흡수계수를 지닌 파장의 X선(대음극)을 선택해야 한다.

(내) 모노크로메이터(monochromator)의 이용

모노크로메이터를 이용하여 시료로부터 회절하는 k_{α}선을 반사하여 디프렉터미터에 입사비임으로서 사용하면 시료로부터 발생하는 형광X선등의 백그라운드를 높게 하는 원인을 제거할 수 있다.

(대) 피이크분석기의 사용

백그라운드를 내리기 위하여 비례계수관이나 신틸레이션 카운터의 파장 특성을 이용한 피이크분석기를 사용한다.

(래) 필 터

필터를 수광측에 넣고 Kβ선을 X선검출기에 입사시키지 않도록 하여 백그라운드를 내린다.

(2) 회절X선 강도의 재현성

(개) 결정입경

분말시료의 결정입경이 커지면 회절조건을 만족시키는 격자면의 수가 적어지고, 회절X선의 강도는 X선의 조사위치를 바꾸거나 시료를 바꾸어 채우거나 하면 그때마다 변화하여 재현성이 나빠진다. 각 입경마다 10회 측정하여 그 평균강도, 평균편차 등을 구하고 있다. 편차는 입경이 작아짐에 따라 재현성이 좋아지며, 5μm 이하

의 입경으로 되면 재현성은 1.2 %로 된다.

이 재현성은 시료의 흡수계수에 따라서도 달라지나, 회절X선 강도의 재현성을 1 % 이하로 할 때는 입경을 5 μm 이하로 하지 않으면 안된다. 재현성을 2 ~ 3 %로 할 때는 입경은 10 μm정도이면 된다.

(나) 결정의 배향성

배향성을 지닌 분말시료는 시료를 바꾸어 채울 때 가한 압력의 상이에 따라 결정의 배향정도가 달라지며, 회절X선의 강도의 재현성이 변화한다.

(3) 측정조건의 선정

디프렉터미터에는 각각의 목적에 따른 사용법이 있으며, 높은 정밀도에서의 측정이 요구되거나, 약한 회절선을 측정할 필요가 있을 때에는 X선강도, 슬리트, 계수관의 주사속도 레이트미터의 시정수나 스케일 팩터등 서로 조화된 조건을 선택하지 않으면 안된다.

(가) 시사각(glancing angle)

고니오미터로부터 X선관구의 초점을 들여다 보는 각도에 따라 X선의 강도가 변화한다. 시사각을 크게 하면 강도는 커지고, 시사각을 작게 하면 강도는 약해지나 분해능력은 좋아진다. 일반적으로는 시사각을 3 °~ 6 °에서 측정한다.

(나) 수광슬리트(receiving slit)의 폭의 선택

수광슬리트의 폭을 좁게 하면 분해능력이 좋아지나, X선 강도가 낮아진다. 또, 슬리트 폭의 변화에 따라 회절X선강도와 백그라운드의 강도와의 비도 변화한다.

(다) 발산슬리트(divergence slit)의 폭의 선택

회절각도가 커지면 X선이 시료면에 조사되는 면적이 작아지고, 회절X선의 강도가 약해지므로 발산슬리트의 폭을 넓혀서 조사면적을

넓게 하여 측정해서 X선강도를 강하게 한다. 그러나 슬리트 폭이 넓으면, 저각도에서의 측정에서는 조사X선이 시료면으로부터 빠져 나와 시료판 자체의 회절선이 나타나게 된다. 따라서 슬리트 폭의 선택에는 특히 주의가 필요하다.

(라) 레이트미터의 시정수(time constant)

시정수를 크게 하면 통계오차가 작아지고, 기록지위에 그려지는 기록도 보길 쉽게 된다. 그러나 한편, 시정수를 크게 하면 기록계의 응답(response)이 느려지고 ① 반가폭이 넓어지며 ②피이크의 높이가 낮아지고 ③ 피이크의 위치가 어긋나는등 회절모양의변화를 볼 수 있다.

(마) 고니오미터의 주사속도, 수광슬리트의 폭과 시정수와의 관계 시정수를 일정하게 하고 고니오미터의 주사속도를 빠르게 하면 회절피이크의 높이가 낮아지고, 피이크의 위치가 주사방향으로 빗나가거나 피이크의 분리가 나빠진다. 최적의 회절도형을 그리도록 하기 위해서는 시정수, 고니오미터의 주사속도와 수광슬리트의 폭 사이의 관계가 다음의 조건을 충족시키도록 선택하면 된다.

$$w\,T\,/\,A \leqq 10$$

w : 고니오미터의 주사속도(°/min)

T : 시정수(sec)

A : 수광슬리트의 폭(㎜)

4) 정성분석

X선분말회절법에 의한 물질의 정성을 하려면, 미지물질의 X선회절도형으로부터 얻어진 데이타와 기지물질의 데이타를 비교함으로써 동일물질인지, 아닌지를 정성한다. X선분말회절법에 의한 물질의 정성법의 특징은 (1) 시료가 소량이더라도 되고, 분석에 의하여 소모되지 않는다. (2) X선회절분석은 원소분석이 아니라 원소의 결합상태를 알 수 있다. (3) 화학분석으로는 할 수 없는 화합물의 상(phase)이나 변화한 상태를

구별을 할 수 있다. (4) 단일성분이 아닐 경우에 그것이 혼합물인지 고용체인지를 알 수 있다. (5) 무정형물질인지 결정질물질인지의 판정을 할 수 있다는 것 등이다. 반대로, 이 방법의 결점은 ① 시료가 고체로 한정되고, X선적으로 결정질일 필요가 있다. ② 회절X선이 매우 약한 것은 결과가 정확하지 않다. ③ 혼합물 중의 미량의 성분은 검출할 수 없다. ④ 회절X선도형에 표시된 성질은 시료의 평균적인 성질의 것 등이다.

5) 정량분석

X선회절법에 의한 물질의 정량분석에서는 다음의 두 가지가 있다.

(1) 격자정수의 변화를 이용하는 방법

격자정수가 그 물질에 함유되어 있는 원자의 크기와 양에 따라 결정짓는 것을 이용하여 고용체의 조성을 알 수 있다.

(2) 회절X선의 강도를 이용하는 방법

측정조건이 일정하면 회절X선의 강도는 물질의 양에 의존하는 것을 이용하여 복잡한 화학조성을 지닌 물질의 양을 알 수 있다. 이 방법에는 ① 내부표준법 ② 직접비교법 ③ 상대산출법 등이 있으나, 이들 중에서 각 편에서 사용되고 있는 ②의 직접비교법에 한하여 간단한 설명을 해 둔다.

〈직접비교법〉

시료를 유리판의 일정면적에 고정하여 회절X선의 강도를 측정하면 시료량이 증가하면 회절X선강도가 증대된다. 그러나 도포하는 시료가 어느 한도(20 ~ 80 ㎎)를 초과하면, 회절X선강도의 증가율은 저하된다. 즉, 시료량이 일정량 이하에서는 시료량과 회절X선강도와의 사이에 직선관계가 있다. 이러한 관계를 이용하는 방법이 직접비교법이다. 멤브레인필터, 글라스파이버필터나 유리판 위에 미량의 시료를 얇게 고정시키고, 정량하고 싶은 광물로부터의 회절X선을 측정하면 시료로부

터의 회절X선강도는 시료 매트릭스의 질량흡수계수의 영향을 거의 받지 않도록 할 수 있으며, 대상물질을 정량할 수 있다. 이 방법은 조작이 간단하고, 미량의 시료로부터 목적의 광물을 정량할 숙 있다.

8. 위상차현미경

위상차현미경은 복사선이 어떤 물질을 통과할 때 그 물질의 굴절율, 밀도 또는 두께에 의해서 투과시 속도가 달라서 생기는 투과량 위상의 차로 인한 명암을 눈으로 확인할 수 있도록 고안한 현미경이다. 이때 광의 속도는 달라지지만 진폭은 변하지 않는다. 그러나 위상차를 보이는 물질을 복사선이 통과시도 입사광과 위상차가 같은 직접광 과 위상차를 보이는 회절광으로 나누어지며, 이때 직접광은 시야상의 백그라운드로 작용된다. 회절광은 통과하는 물질의 물리적 성질에 따라 달라진다.

1) 장 치

위상차현미경은 보통현미경과 달리 컨덴서 부분에 광조리개가 있고 대물렌즈에 위상판이 부가되어 있다. 이외 타아레트 컨덴서와 심(心) 내기 망원경 등으로 구성되어 있다.

2) 조 작

(1) 설 치

대물렌즈를 레볼버에 설치한다. 이때, 배율이나 콘트라스트 순으로 설치해 두면 편리하다.

컨덴서를 위상차현미경용의 것으로 한다. 또, 타이레트를 회전시키면 헐거워지는 일이 있으므로 클램프나사를 단단히 조여 둔다.

(2) 조명법

위상차현미경의 조명방법은 다음에 말하는 케러조명법이 가장 좋다.

(개) 준 비

프레파라아트를 스테이지 위에 얹은 다음 광원의 스위치를 넣고 타릿컨덴서는 0의 위치로 하여 개구조리개를 적당히 조른다.

(나) 램프의 심(心) 내기

접안렌즈, 대물렌즈를 모두 10×로 한다. 표본에 핀트를 맞춘다. 타릿컨덴서의 상하동 핸들을 조작하여 제일 위의 위치까지 올리고, 조야조리개를 개방으로 한다. 램프 소켓을 조절하여 컨덴서 개구조리개면에 광원상을 맺게 한다. 램프 심(心) 내기 나사로 광원상을 컨덴서 개구조리개면의 중앙에 가져간다.

(다) 조야조리개의 심(心) 내기

대물렌즈를 40×로 하고, 표본에 핀트를 맞춘다. 조야조리개를 끝까지 조르고, 컨덴서를 상하로 움직여서 조야조리개의 상을 표본면에 맺게 하고, 조야조리개 심 내기 나사를 조절하여 시야의 중앙에 조야조리개의 상을 가져 온다.

(라) 링조리개와 광원상의 크기

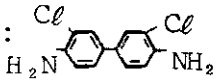
광원상은 링조리개를 커버하도록 조정하여야 한다.

(마) 링조리개의 심(心) 내기

대물렌즈의 배율에 따라 적당한 조명계로 세트하고, 현미경으로부터 접안렌즈를 떼내고 그 대신에 심내기 망원경을 넣는다. 심내기 망원경의 바깥통을 누르고 접안부를 돌려서 컨덴서 링조리개에 핀트를 맞춘다.

위상판의 링과 타릿컨덴서의 링조리개가 어긋나 있으면 링조리개를 조정하여 꼭 겹치도록 조정한다.

1. 디클로로벤지딘과 그 염

- 물질명 : 3,3'-Dichlorobenzidine
- 구조식 및 분자량 :  , $C_{12}H_{10}Cl_2N_2$, 253.13
- 성상 및 성질 : — 침상결정체
  — mp. 132-133 °
  — 물에 불용, 알코올, 벤젠, 빙초산에 용해
- 허용농도

구 분	노동부고시('91)		NIOSH('90)		OSHA('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	-	A_2	-	-	-	-
STEL/CEIL (C)	-	-	-	-	-	-

가. HPLC(UV)[1]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포 집 1) 방법 : 여과+고체포집 : 13 ㎜ glass 2) 기구 및 포집제 : 13 ㎜ glass fiber + silicagel, 50 ㎎ 3) 속도 : 0.2 ℓ /min 4) 량 - 최소 : 20 ℓ - 최대 : 100 ℓ 2. 시료의 안정성 : 23 ℃, 12 일간 안정 3. 정도측정 1) 범위 : 20 ~ 130 ㎍/m³ 2) 표준편차(sr) : 0.07 4. 관련사항 :	1. 원리 및 기기 1) 원리 : HPLC를 이용하여 분리후 UV 파장에서 검출 2) 기기 : HPLC(UV Detector) 2. 탈 착 1) 방법 : 0.17 %(v/v), triethyl amine/methanol 2) 효율 : -15 ℃ 및 상온보관 21 일후 ≥ 88 % 3. 검량선 : 0.05 ~ 7 ㎍ /sample 4. 회수율 : 0.2 ~ 2.0 ㎍(-15 ℃ 저장) 11 일동안 : 97 % 이상 15 일 후 : 89 % 이상 21 일 후 : 75 % 이상 5. 정도측정 1) 범위 : 0.2 ~ 7 ㎍/sample 2) 표준편차(Sr) : ≤ 0.07 6. 검출한계 : 0.05 ㎍/sample 7. 관련사항 : 모든 분석조작은 암소에서 행한다.

(1) 원 리

이 방법은 고성능 액체크로마토그래프(HPLC)를 이용하여 분석물질을 UV파장에서 검출(detection)하는 방법이다.

(2) 기 구

(가) 고성능 액체크로마토그래프(HPLC:High performance liquid chromatograph)

(나) 검출기(UV detector)

(다) 칼 람 : μBondapak C18, 10-μm particles, 30 cm × 4 mm

(라) 마이크로시린지 : glass, 10μℓ, 25μℓ

(마) 원심분리기(Centrifuge) 등

(3) 시 약

(가) 메탄올(Methanol:HPLC용)

(나) 아세토니트릴(Acetonitrile:HPLC 용)

(다) 용리액 (0.17%(V/V), triethylamine/methanol):트리에틸아민 170μℓ를 메탄올에 녹여 100 mℓ로 한다.

(라) 1차 표준용액(Calibration stock solution, 0.5μg/μℓ); 디클로로벤지딘 50 mg을 용리액 100 mℓ에 녹인다.

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

글라스 화이버휠터 및 실리카겔관을 연결한 개인용 시료채취기를 이용하여 0.2 ℓ / min의 유속으로 총 시료량 20 ~ 100 ℓ가 되도록 포집한다. 포집시 벤지딘이 존재한다고 사려되면 포집된 시료는 -15 ℃에 보관한다. 단, 3,3'-디클로로벤지딘만 존재한다면 실온에 보관한다.

(나) 전처리

포집된 글라스 화이버 휠터와 실리카겔을 각각의 시험관에 분리해 넣고, 용리액 0.5 ㎖씩을 가하여 마개를 막고 가끔 흔들어 주면서 1시간 동안 방치한 후, 시료를 각각 10분동안 원심분리시킨다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

검량선을 작성하기 위해 시료당 0.05～7 ㎍ 범위내에서 적어도 5개의 상용표준용액을 용시 조제한다.

1) 마이크로 시린지를 이용하여 1차 표준용액의 일정량을 취해 10㎖ volumetric flask에 넣고 용리액으로 표선한다.

2) 시료 및 블랭크도 같이 분석한다.

3) 검량선을 작성한다.

(나) 측 정

1) 기기조건 :

가) 이동상 : 60 % methanol/40 % water

70 % Acetonitrile/30 % water

나) 검출기 : UV, 254 nm

2) 주어진 조건하에서 각 시료용액 10 ㎕을 취해 주입하여 얻어진 peak area를 측정한다.

(6) 계 산

다음 식에 의하여 시료농도를 계산한다.

$$C = \frac{(W_f - B_f + W_s - B_s) \cdot 10^3}{V} \quad (\mu g/m^3)$$

W_f : 휠터에 측정된 시료량
W_s : 흡착제에 측정된 시료량
B_f : 휠터 블랭크
B_s : 흡착제 브랭크
V : 시료포집량(ℓ)

(7) 기 타

(개) 디클로로벤지딘은 발암물질로서 피부의 접촉을 피해야 한다.

(내) Aniline이 존재할 경우는 Waters Radial Pak A column이나 이와 동등한 것을 사용하여 제거한다.

(대) Benzidine, aniline, N-methylaniline, 2-toluidine 및 3, 3′-dimethylbenzidine은 3,3′-dichlorobenzidine의 분석에 방해가 되지 않는다.

나. 흡광광도분석법 (클로라민T법) [2]

(1) 원 리

이 방법은 클로라민T가 산성용액 중에서 p,p′-디아미노디페닐유도체와 반응하여 황색물질을 생성하는 것을 이용하고 있다. 벤지딘, o-톨리딘, 디아니시딘 및 디클로로벤지딘은 모두 이 방법으로 정량할 수 있다. 그러나 벤지딘유도체 혼합물 중의 각 성분을 정량할 수는 없다.

여기서는 벤지딘의 분석법에 대하여 기술하나, 그밖의 벤지딘유도체도 같은 방법으로 분석할 수 있다.

먼저 공기중의 벤지딘을 산성용액중에 포집하고, 이것에 클로라민T를 가하여 황색산화물을 생성시킨다. 이 황색산화물을 클로로포름으로 추출하여 흡광도를 측정하여 정량한다.

(2) 기 구

(가) 분광광도계 (spectrophotometer)

(나) 분액깔대기 (100 ㎖, 대가 짧은 것을 사용한다.)

(3) 시 약

(가) 클로라민T 용액

클로라민T 1 g을 식힌 증류수 10 ㎖에 녹인다. 약 200 ㎎씩 나누어 넣고 저으면서 용해시킨다.

(나) 벤지딘 표준액

벤지딘 0.1 g에 0.5 N 염산 30 ㎖와 증류수 약 100 ㎖를 가하고, 천천히 가열하면서 교반하여 완전히 용해시킨다. 용해후 냉각하고 증류수를 가하여 1 ℓ로 보정한다. 이 용액 1 ㎖ 중에는 100 ㎍의 벤지딘이 함유된다. 이것을 (I)용액이라 한다.

(I)용액 50 ㎖를 취하여 증류수로 희석해서 500 ㎖로 만든다. 이 용액 1 ㎖중에는 10 ㎍의 벤지딘이 함유된다. 이것을 (II)용액이라 한다.

그리고 0.5 N염산은 시판규정액을 사용하든지 특급시약으로 조제한 것을 사용한다.

(다) 포집액

0.2 N염산 (시판규정액 또는 특급시약으로 조제)

(라) 클로로포름(chloroform)

(마) 무수황산나트륨

(4) 포집 및 처리

(가) 공기중의 벤지딘의 포집

0.2 N염산 75 ㎖를 넣은 임핀저를 사용하여 30 ℓ / min의 유량으로 시료공기를 흡인한다.

(내) 발색조작

포집액에 불용성물질이 있을 경우는 여과하여 제거한다. 이때, 불용성물질을 0.2 N염산으로 세척하여 세척액과 여과액을 합친다. 포집액은 착색되어서는 안된다. 조작은 모두 암소에서 한다.

포집액을 0.2 N염산으로 희석하여 90 ㎖ 정도로 만들어서 대가 짧은 150 ㎖ 분액깔대기에 넣는다. 이것에 클로라민T용액 1 ㎖를 가해서 5분간 정치한 후, 클로로포름을 5 ㎖ 가하여 약 30초 동안 세차게 흔들어서 다시 정지한다. 클로로포름이 완전히 물과 분리되었으면 분액깔대기에 거의 물방울이 묻어 있지 않은 것을 확인한 후, 10 ㎖ 메스플라스크 또는 공전눈금이 달린 실린더 속에 클로로포름을 넣는다. 다시 2회 클로로포름 2 ㎖씩을 사용하여 추출을 되풀이 하여 추출액을 하나로 합친다.

추출액이 무색일 경우, 클로로포름을 가하여 액량을 10 ㎖로 만든 후, 무수황산나트륨을 소량 가하여 탈수하고 액을 투명하게 한다. 이 용액은 측정할 때까지 암소에 둔다.

최종 추출액이 착색되어 있을 경우는 무색이 될때까지 추출을 반복하여 추출액량을 20 또는 50 ㎖로 한 후, 무수황산나트륨을 소량 가하여 탈수하고 액을 투명하게 한 후, 흡광도를 측정한다.

(5) 정 량

(개) 정량조작

대조액을 클로로포름으로 하고, 광로길이 10 ㎜의 셀을 사용하여 400 ㎚부근에서 흡광도를 측정한다.

표준선으로부터 벤지딘 농도를 구한다.

(내) 검량선

대가 짧은 분액깔대기(150 ㎖)에 약 87 ㎖의 0.2 N염산을 넣는다. 이것에 벤지딘표준액(II)(벤지딘함량 10 ㎍/㎖)을 1 ㎖ 가한다. 클로

라민T용액 1 ㎖를 가하고 5분후에 클로로포름으로 추출하여 10 ㎖로 한다. 이 추출은 시료액에 대한 추출과 같은 방법으로 하여 흡광도를 측정한다.

위 조작을 (III)액을 2.0, 3.0, 4.0 및 5.0 ㎖ 넣은 액을 사용하여 반복한다. 얻어진 흡광도와 벤지딘 농도와의 관계를 그래프에 나타낸다. 3㎍/㎖부근까지는 직선이나, 이것을 넘으면 완만한 곡선이 된다.

(6) 기 타

(개) 이 방법은 시료중의 벤지딘량이 1㎍로부터 최대 50㎍까지의 분석에 적당하다. 50㎍을 넘는 경우는 시료를 적게 하여 분석하든지, 클로로포름 추출액량을 늘여서 추출액 중의 농도가 3㎍/㎖ 이하가 되도록 하는 것이 적당하다.

(내) 이 방법에 의한 벤지딘의 정량하한은 0.1㎍/㎖이다. 시료중에 2, 4'-디아미노디페닐, 아닐린, α-나프틸아민, β-나프틸아민이 들어 있더라도 분석의 방해가 되지는 않는다. 그러나, 그 밖의 아민 또는 페놀의 존재가 분명할 경우, 그들이 어느 정도 분석의 해가 되는지는 조사할 필요가 있다.

(대) 이 방법에 의하여 생긴 색은 빛의 조사에 의하여 변화하기 쉽다. 따라서, 모든 분석조작은 어둑한 빛 아래에서 될수록 신속하게 할 필요가 있다.

(래) 시료공기흡인후의 포집액이 착색되어 있을 경우는 박층크로마토그래프, 박층덴시토메트리법에 따라 분석한다.

다. 기타분석방법

상기 방법외에 methanol로 추출하여 HPLC를 이용하는 방법[3]과 임핀저에 포집하여 박층크로마토·박층덴시토메트리법을 이용하는 방법[2] (포집액이 착색되어 있을 경우)이 있다.

References.

1. MIOSH MANUAL of Analytical Methods Brd Ed.1984. Vol.1 Method 5509

2. 作業環境測定 ガイドブック (2) 特定化學物質, 金屬類關係 , p.213

3. 環境有害物の測定と評價 下巻, 1980. p.154

2. 알파-나프 아민과 그염

○ 물질명 : α-Naphtylamine, 1-Naphthylamine

○ 구조식 및 분자량 : , $C_{10}H_9N$, 143.19

○ 성상 및 성질 : — 침상결정체, 공기중에 노출되면 붉게 변함
— d.1.13, mp 50°, bp 301°
— 물에 약간 녹음, 알코올, 에테르에 녹음

○ 허용농도

구 분	노동부고시('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	㎎/㎥	ppm	㎎/㎥	ppm	㎎/㎥
TWA	-	-	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 가스크로마토그래피법 [1)]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포 집 1) 방법 : 여과+고체포집 2) 기구 및 포집제 : Glass fiber + Silicagel, 100 ㎎ / 50 ㎎ 3) 속도 : 0.2 ~ 0.8 ℓ/min 4) 량 — 최 소 : 30 ℓ — 최 대 : 100 ℓ 2. 시료의 안정성 • 23 ℃ : 8일후 24 ~ 73 % 회수 • -15 ℃ : 22일후 82 ~ 100 % 회수 3. 정도측정 1) 범위 : 4 ~ 90 ㎍/㎖(50 ℓ sample) 2) 표준편차(Sr) : ≤ 0.10 4. 관련사항	1. 원리 및 기기 1) 원리 : GC를 이용하여 분리후 FID로검출 2) 기기 : FID검출기가 부착된 Gas Chromatograph 2. 탈 착 1) 방법 : 0.05 %(V/V), acetic acid/2-propanol 0.5 ㎖ 2) 효율 : 3. 검량선 : 0.02 ~ 7 ㎍/㎖ 4. 회수율 : 14(or 21)일 보관시 filter : 81 ~ 82 %, Silicagel : 94 % 0.5 ㎍(-15 ℃ 보관) 5. 정도측정 1) 범위 : 0.3 ㎍/sample 2) 표준편차(Sr) : 0.08 6. 검출한계 : 0.01 ㎍/sample 7. 관련사항 :

(1) 원 리

filter 및 silicagel tube를 이용하여 포집한 시료를 용출액으로 탈착시킨 후 일정량을 GC에 주입하여 정량한다.

(2) 기 구

(가) 포집기

(나) 개인 시료포집용 펌프

(다) 단열용기(with dry ice)

(라) Gas chromatograph, FID

(마) 칼 람 : glass, 1.8 m × 2 ㎜ ID, packed with 3%OV-225 on Chromosorb WHP

(바) Test tubes

(사) 마이크로 시린지

(아) 피 펫

(자) Volumetric flasks

(차) 원심분리기

(카) Balance

(타) Test tube shaker, vortex type

(3) 시 약

(가) 1-Naphthylamine, 2-naphtylamine

(나) 2-Propanol

(다) Acetic acid, glacial

(라) 용리액 : 0.05 % (v/v) acetic acid/2-propanol

(마) 1차표준용액(Calibration stock solution), 500 ㎍/㎖ ; 분석물질 5 ㎎을 eluent 10 ㎖로 녹인다. (냉장고 보관시 1개월간 안정)

(바) Hydrogen, purified

(사) Helium, purified

(아) Air, compressed, filtered

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

포집기를 연결하여 0.2～0.8 ℓ / min의 유량으로 총 포집량 30～100 ℓ의 시료공기를 포집한다.

(나) 처 리

포집된 glass fiber filter와 실리카겔 100 ㎎부분, 실리카겔 50 ㎎ 부분을 각각 분리해서 시험관에 옮기고 각 시험관에 용출액 0.5 ㎖를 가한 후, 마개를 막고, test tube shaker로 혼합하여, 가끔씩 흔들어 주면서, 60분간 방치한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작 및 검량선

1차표준용액을 일정량 취해서 0.02～7 ㎍ / ㎖의 범위에서 5개의 상용표준용액을 조제하여 GC에서 분석하여 분석물질 농도(㎍) 에 대한 peak area를 plot하여 검량선을 작성한다.

(나) 측 정

1) 기기조건

가) 주입량 : 1 ㎕

나) 온 도 : — Injector : 190 ℃

— Detector : 165 ℃

— Column : 163 ℃

다) 운반가스 : He, 24 ㎖/min

2) 주어진 기기조건하에서 시료 및 블랭크를 주입하여 peak area를 측정한다.

주1. 머무름시간(Retention time : tr)

1-naphthylamine-6min

2-naphthylamine-7min

(6) 계 산

다음 식에 의하여 농도를 구한다.

$$C = \frac{W_f + W_s - B_f - B_s}{V} \quad , \quad mg / m^3$$

W_f : sample filter에서 측정된 량(μg)

W_s : sample sorbent에서 측정된 량(μg)

B_f : 시약 Blank filter 에서 측정된 량(μg)

B_s : 시약 Blank silicagel 에서 측정된 량(μg)

V : 포집 시료공기량 (L)

(7) 기 타

(가) β-Naphthylamine도 상기방법과 같은 방법으로 분석가능

(나) β-Naphthylamine은 발암성 물질로 확인된 물질임으로 취급시 주의를 요함

나.

(1) 액체포집하여 흡광광도법을 이용하는 방법 [2]

(2) HPLC를 이용하는 방법 [3]

References.

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed. 1984. Vol. 1, Method 5518
2. 作業環境測定 ガイドブック (2) 特定化學物質, 金屬類關係 , p.182
3. 産業醫學 Jpn.J.Ind.Health, Vol 25, 1983
고속액체크로마토그라피에 의한 시판 α-Naphthylamine중의 β-Naphthylamine의 간이분석법

3. 염소화 비페닐 (PCB)

○ 물질명 : polychlorophenyls

○ 구조식 및 분자량 : $C_{12}H_{10}-XClx$ ($x = 1 \sim 10$), $C_{12}H_7Cl_2 = 258$, $C_{12}H_5Cl_5 = 326$

○ 성상 및 성질 : - 42 % Cl : bp. 325 ~ 366 ℃, mp. -19 ℃, d. 1.38 g/ml (25 ℃)
- 54 % Cl : bp. 365 ~ 390 ℃, mp. 10 ℃, d. 1.54 g/ml (25 ℃)
-

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('84)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	-	-	-	0.001	-	1(42%Cl) 0.5(54%Cl)
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가) GC (ECD) [1]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포집 1) 방법 : 여과+고체포집 2) 기구 및 포집제 : Filter+ Solid Sorbent; 13 mm glass fiber + Florisil, 100mg / 50mg 3) 속도 : 0.05 ~ 0.2 ℓ/min 4) 량 - 최소 : 1 ℓ - 최대 : 50 ℓ 2. 시료의 안정성 : Florisil tube의 경우 2개월 안정 3. 정도측정 1) 범위 : not studied 2) 표준편차 (Sr) : not evaluated. 4. 관련사항 :	1. 원리 및 기기 1) 원리 : GC를 이용하여 분리후 ECD로 검출 2) 기기 : ECD검출기가 부착된 GC. 2. 탈착 1) 방법 : filter + front section ; 5 ml hexane back section ; 2 ml hexane 2) 효율 : 3. 검량선 : 0.01 ~ 10 mg/m³ 4. 회수율 : 5. 정도측정 1) 범위 : 0.4 ~ 4 μg / sample 2) 표준편차 (Sr) : 0.044 6. 검출한계 : 0.03 μg / sample 7. 관련사항 : Chlorinated pesticides, DDT, DDE는 PCB의 정량에 방해를 할 수도 있다.

(1) 원 리

이 방법은 흡착, 분배의 원리를 바탕으로하는 GC를 이용하여 분리후 ECD-Detector에 의해 정량하는 방법이다.

(2) 기 구

(가) 기체 크로마토그래프(Gas Chromatograph)

(나) 검출기 : ECD (Electron Capture detection)

(다) 칼 람 : glass, 1.8 m × 2 ㎜ ID, 1.5% OV-17/1.95% OF-1 on 80/100 mesh Chromosorb WHP.

(라) 마이크로시린지 : 10-㎕

(3) 시 약

(가) 핵산 : Pesticide quality

(나) Florisil : 30148 mesh Sieve from 30/60 mesh. After sieving, 105℃, 45 min간 건조하여 식힌 Florisil을 3% (W/W) distilled water와 혼합

(다) 운반가스 ; Nitrogen, Purified. 40㎖/min

(라) 1차표준용액 ; PCB/methanol or isooctane

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

glass fiber filter와 Florisil관을 연결한 Sampler 장착하고 0.05 ~ 0.2 ℓ/min의 유량으로 총 1-50 ℓ의 시료공기를 포집한다.

(나) 전처리

1) filter와 100㎎ Florisil을 각각 7㎖ 병에 옮기고, hexane 5㎖를 가한다.

2) 4㎖병에 50㎎ Florisil을 옮기고 hexane 2㎖를 가한다.

3) 이들을 가끔 흔들어 주면서 20min간 방치한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

; 10～500 ng PCB/㎖의 범위내에서 5개의 표준용액을 용시 조제하여 검량한다.

1) 일정량의 표준용액을 10 ㎖ Vol.flask에 취해 hexane으로 표선한다.

2) 시료 및 블랭크도 같이 분석한다.

3) ng PCB/㎖에 대한 Peak area로 검량선을 작성한다.

(나) 측 정

1) 기기조건

가) 주입량 ; 4 ㎕

나) 온 도 ; Injection ; 250－300℃

Detector ; 300－325℃

Column ; 180℃

2) 주어진 조건하에서 일정량의 시료를 GC에 주입한다.

3) 검출된 Peak area로 계산한다.

(6) 계 산

; 다음 식에 의해 PCB의 농도를 계산한다.

$$C = \frac{(W + W_f + W_b - B - B_f - B_b) \cdot 10^{-3}}{V} \quad (mg/m^3)$$

W : filter에서 측정된 시료량

W_f : Florisil 〃 〃 (front)

Wb : 〃 〃 〃 (back)

B : Blank filter의 측정된 량·(μg)

B_f : 〃 front 〃

B_b : 〃 back 〃

V : 시료 포집량 (ℓ)

(7) 기 타

(가) PCB 각 물질의 정량이 필요한 경우는 Capillary Column을 사용할 수도 있다.

(나) Peak area가 검량선상에 있지 않은 경우 hexane으로 희석 재분석하고 dilution factor를 적용한다.

(다) PCB의 반복된 접촉 및 증기의 흡입은 피해야 한다.

나. 기타분석방법

1. 교체포집하여 GC(ECD)를 이용하는 방법중 가스상 및 입자상에 따라 구분 분석하는 방법[2)]

2. 액체포집후 GC(ECD)를 이용하는 방법[3)]

References

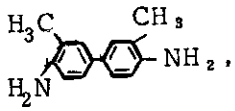
1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed.1984.
Vol. 1, Method 5503.

2. 環境有害物の測定と評價 下巻. 1980. p.260.

3. 作業環境測定 ガイドブック (2) －特定化學物質, 金屬類關係－ P.204.

4. 오르토-톨리딘과 그 염

○ 물질명 : O-Tolidine, 3.3′-Dimethyl-[1.1′-biphenyl]-4.4′-diamine, dimethylbenzidine.

○ 구조식 및 분자량 :  , $C_{14}H_{16}N_2$, 218.28

○ 성상 및 성질 : - 붉은 빛을 띤 흰색 결정 또는 투명한 결정상의 분말.
- mp. 129-131 °
- 물에 조금 녹음, 알코올, 에테르, 묽은산에 녹음.

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	-	A2	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. HPLC(UV) [1]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포 집 1) 방법 : 여과포집 2) 기구 및 포집제 : Filter; 5㎛ PTFE membrane. 3) 속도 : 1 ~ 3ℓ/min. 4) 량 -최소 : 150ℓ -최대 : 500ℓ 2. 시료의 안정성 : 암소에서 ≥ 7일(25℃) 3. 정도측정 1) 범위 : 2) 표준편차(Sr):not evaluated 4. 관련사항 : Aniline, azobenenzene, p-aminophenol, p-phenylenediamine, p-nitrouniline 은 같은 분자량으로 존재할 때, 측정에 방해가 되지 않는다.	1. 원리 및 기기 1) 원리 : HPLC를 이용하여 UV파장에서 검출 2) 기기 : HPLC, UV Detector 2. 탈 착 1) 방법 : H_2O 2㎖를 넣고, Ultrasonic 15분 방치 2) 효율 : 3. 검량선 : 0.77 ~ 15.3㎍/㎖ 4. 회수율 : Ca. 80 % 5. 정도측정 1) 범위 : 15 ~ 250㎍/sample 2) 표준편차(Sr) : 0.04 ~ 0.08 6. 검출한계 : 7. 관련사항 :

(1) 원 리

이 방법은 HPLC를 이용하여 분석물질을 UV 파장에서 검출하는 방법이다.

(2) 기 구

(가) HPLC(High pressure liquid Chromatograph), 280-㎚ UV detector

(나) 칼람 ; 10㎝× 8㎜ ID, Waters Racial Pak C_{18}, 10-㎛ particles, with Radial Compression Modul or equivalent.

(다) 시린지(or autosampler), volumetric; 10-,25-,50-㎕

(라) 초음파기

(3) 시 약

(가) 증류수 또는 탈이온수

(나) 메탄올 ; HPLC Grade.

(다) O-Tolidine.

(라) 1차 표준용액 ;

O-Tolidine 15.3㎎을 methanol 10㎖에 녹인다.(4℃, 1개월간 안정)

(마) Disodium hydrogen phoshate; Na_2HPO_4

(바) Potassium dihydrogen phosphate; KH_2PO_4

(사) Sodium hydrosulfite : $Na_2S_2O_4$

(아) HPLC 이동상용매 (완충용액) ; KH_2PO_4 3.39 g 과 Na_2HPO_4 4.30 g 을 DW. 1 ℓ 에 녹인다.(용시조제)

(자) 환원 완충용액

1) Solution A. : KH_2PO_4 1.179 g 과 Na_2HPO_4 4.30 g DW. 1 ℓ 에 녹인다.(용시조제)

2) Solution B : KH_2PO_4 11.79 g 과 Na_2HPO_4 43.00 g 을 D.W 1 ℓ 에 녹인다.(용시조제)

(차) 환원용액

; $Na_2S_2O_4$ 200 mg 을 사용하기 전에 reduction buffer A or B Solution(자 - 1), 2) 용액) 10 mℓ 에 녹인다.

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

5-μm PTFE membrane filter 를 이용해 1 ℓ - 3 ℓ / mim 의 유량으로 150 ~ 500 ℓ 의 시료공기를 포집한다.

(나) 전처리

1) filter 를 꺼내 50 mℓ beaker 에 옮긴다.

2) H_2O 1 mℓ 를 넣고 filter 가 완전히 잠기도록 한다.

3) 다시 H_2O 1 mℓ 를 가하고 흔들어 준다.

4) filter 시료를 뒤집어 놓은후, Ultrasonic bath 에서 15 분간 추출한다.

5) 추출된 시료 용액 1 mℓ 을 취해 4 mℓ 바이알에 넣는다.

6) 여기에 새로 준비된 환원 용액 1 mℓ 을 넣는다.

7) 마개를 막고, 착색될때까지 흔들어주면서 최소한 1시간 이상 방치해 둔다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

1) 검량선

가) 0.77 ~ 15.3 $\mu g/ml$의 범위내에서 일정량의 1차 표준용액을 취해서 methanol 10 ml로 희석하여 5개의 상용용준용액을 만든다.

나) 시료 및 블랭크도 같이 분석한다.

다) O-tolidine 량 (μg)에 대한 Peak area 로 검량선을 작성한다.

(나) 측 정

1) 기기조건

가) 주입량 : 10$\mu \ell$

나) 검출기 : UV detector, 280 nm

다) 이동상 ; 60% methanol/40% phosphate buffer.

2) 주어진 조건하에서 Sample(or standards) 10$\mu \ell$을 주입한다.

3) Peak area 를 측정한다.

(6) 계 산

; 다음 식에 의하여 O-Tolidine의 농도를 계산한다.

$$C = \frac{(W - B)}{V} \quad (mg/m^3)$$

C : O-Tolidine 의 농도

W : 시료에서 측정된 량 (μg)

B : Blank 에서 측정된 량 (μg)

V : 시료 포집량 (ℓ)

나. 기타분석방법

(1) 흡광광도 분석법 (클로라민 T 법) [2]

(2) 박층 크로마토 박층 덴시토메트리법 [2]

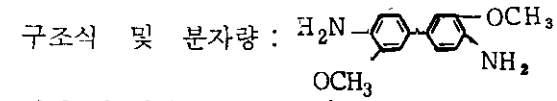
References

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed.1984. Vol.1. Method 5013

2. 作業環境測定 ガイドブック (2) -特定化學物質. 金屬類關係- p.213.

5. 디아니시딘과 그 염

○ 물질명 : Dianisidine, 3.3′-Dimethoxy-[1.1′-biphenyl]-4.4′-diamine. 3.3′-dimethoxybenzidine

○ 구조식 및 분자량 :  , $C_{14}H_{16}N_2O_2$, 244.28

○ 성상 및 성질 : - 결정체
- mp. 137-138 °
- 물에 불용, 알코올, 벤젠, 에테르에 용해

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	-	-	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. HPLC(UV) [1]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포 집 1) 방법 : 여과포집 2) 기구 및 포집제 : Filter; 5 μm PTFE membrane 3) 속도 : 1 ~ 3 ℓ/min 4) 량 - 최소 : 150 ℓ - 최대 : 500 ℓ 2. 시료의 안정성 : 암소에서 ≥ 7 일 (25℃) 3. 정도측정 1) 범위 : not studied 2) 표준편차 (Sr) : not evaluated 4. 관련사항	1. 원리 및 기기 1) 원리 : HPLC를 이용하여 UV파장에서 검출 2) 기기 : HPLC, UV Detector 2. 탈착 1) 방법 : H_2O 2 ㎖를 넣고, Ultrasonic 15분 방치 2) 효율 : 3. 검량선 : 0.56 ~ 11.7 μg/㎖ 4. 회수율 : Ca. 80 % 5. 정도측정 1) 범위 : 15 ~ 250 μg/sample 2) 표준편차 (Sr) : 0.04 ~ 0.08 6. 검출한계 : 4.5 μg/sample (1.1 μg/㎖) 7. 관련사항 :

(1) 원 리

이 방법은 HPLC를 이용하여 분석물질을 UV 파장에서 검출하는 방법이다.

(2) 기 구

(가) HPLC(High pressure liquid chromatograph), 280-nm UV detector

(나) 칼람 ; 10㎝ × 8㎜ ID, Waters Radial Pak C_{18}, 10-㎛ particles, With Radial Compression Modul or equivalent.

(다) 시린지(or autosampler), Volumetric; 10-, 25-, 50- ㎕

(라) 초음파기

(3) 시 약

(가) 증류수 또는 탈이온수

(나) 메탄올 ; HPLC Grade.

(다) O-Dianisidine

(라) 1차 표준용액 ;

O-Dianisidine. 5.6 ㎎을 methanol 10㎖에 녹인다.

(4℃, 1개월간 안정)

(마) Disodium hydrogen phosphate ; Na_2HOPO_4

(바) Potassium dihydrogen phosphate; KH_2PO_4

(사) Sodium hydrosulfite; $Na_2S_2O_4$

(아) HPLC 이동상 용매 (완충용액) ; KH_2PO_4 3.39 g 과 Na_2HPO_4 4.30 g 을 DW. 1 ℓ 에 녹인다. (용시조제)

(자) 환원 완충용액

1) Solution A. : KH_2PO_4 1.179 g 과 Na_2HPO_4 4.30 g 을 DW. 1 ℓ 에 녹인다. (용시조제)

2) Solution B: KH_2PO_4 11.79 g 과 Na_2HPO_4 43.00 g 을 D.W 1 ℓ 에 녹인다. (용시조제)

(차) 환원용액

; $Na_2S_2O_4$ 200 mg 을 사용하기 전에 reduction buffer A or B Solution (자 - 1) , 2) 용액) 10 mℓ 에 녹인다.

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

5-μm PTFE membrane filter 를 이용해 1 ℓ ~ 3 ℓ / min 의 유량으로 150 ~ 500 ℓ 의 시료공기를 포집한다.

(내) 전처리

1) filter를 꺼내 50 mℓ beaker에 옮긴다.

2) H_2O 1 mℓ 를 넣고 filter가 완전히 잠기도록 한다.

3) 다시 H_2O 1 mℓ 를 가하고 흔들어 준다.

4) filtey 시료를 뒤집어 놓은후, Ultrasonic bath 에서 15 분간 추출한다.

5) 추출된 시료 용액 1 mℓ 을 취해 4 mℓ 바이알에 넣는다.

6) 여기에 새로 준비된 환원 용액 1 mℓ 을 넣는다.

7) 마개를 막고 착색될때까지 흔들어주면서 최소한 1시간 이상 방치해 둔다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

1) 검량선

가) 0.56 ~ 11.7 $\mu g/ml$의 범위내에서 일정량의 1차 표준용액을 취해서 methanol 10 ml로 희석하여 5개의 상용 표준용액을 만든다.

나) 시료 및 블랭크도 같이 분석한다.

다) O-Dianisidine 량 (μg) 에 대한 Peak area 로 검량선을 작성한다.

(나) 측 정

1) 기기조건

가) 주입량 : 10 $\mu \ell$

나) 검출기 : UV detector, 280 nm

다) 이동상 : 60% methanol/ 40% Phosphate buffer.

2) 주어진 조건하에서 Sample(or Standards) 10$\mu \ell$을 주입한다.

3) Peak area를 측정한다.

(6) 계 산

; 다음 식에 의하여 O-Dianisidine의 농도를 계산한다.

$$C = \frac{(W - B)}{V} \quad (mg / m^3)$$

C : O-Dianisidine의 농도
W : 시료에서 측정된 량 (μg)
B : Blank에서 측정된 량 (μg)
V : 시료 포집량 (ℓ)

나. 기타 분석방법

(1) 흡광광도 분석법 (클로라민 T 법) [1]

(2) 박층 크로마토. 박층 덴시토메트리법 [2]

References

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed. 1984. Vol.1 Method 5013

2. 作業環境測定 ガイドブツク (2) －特定化學物質. 金屬類關係－ p.213.

6. 베 릴 륨

○ 물질명 : Beryllium, Glucinium.

○ 구조식 및 분자량 : Be, 9.01

○ 성상 및 성질 : - 회색 금속
- mp. 1287°, bp. 2500°, d 1.8477
- H_2SO_4 및 HNO_3에 가용

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	-	0.002(A2)	-	-	-	0.002
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	C0.005

가. 원자흡광광도분석법 [1]

(1) 원 리

베릴륨은 원자흡광광도계를 사용하여 234.8 nm의 공명선의 흡광도에 의하여 정량한다. 베릴륨의 억제농도는 낮기 때문에 고감도측정이 요구되는 것과, 작업환경에 따라서는 ^{235}U, ^{239}Pu, ^{241}Am의 분리가 측정자의 안정성이라는 점에서 요구되므로 그 경우에는, 포집액을 아세틸아세톤추출법으로 처리한 후, 아세틸렌-아산화질소염을 사용하여 측정한다.

(2) 기 구

(가) 시료포집기

(나) 멤브레인 필터 (pore size 0.8 μm)

(다) 50 mℓ 삼각플라스크

(라) 원심침전기

(마) 공전원심관

(바) 핫플레이트

(사) 원자흡광광도분석기

(아) 고온 버어너

(자) 베릴륨중공음극램프

(차) 연료(아세틸렌-아산화질소)

(3) 시 약

(가) 진한 염산

(나) 질산-과염소산(88:12) 혼합액

(다) 10% 염산

(라) 페놀레드 지시약

(마) 진한 암모니아수

(바) 10% 2Na-EDTA

(사) 0.1 N 탄산나트륨

(아) 아세틸아세톤

(자) MIBK

(차) 금속베릴륨

(카) 1차표준용액

금속베릴륨 0.100 g을 삼각플라스크에 넣고 얼음물에 냉각시킨(1:1)염산 약 10 ml를 소량씩 가하여 용해한다. 이것에 증류수를 가하여 100 ml로 만든다.

Be = 1,000 μg/ml

(타) 상용표준용액

사용직전에 보존표준액을 증류수로 희석하여 조제한다.

(4) 시료의 포집 및 추출조작

(가) 시료의 포집

작업환경 공기중의 베릴륨을 포집기를 사용하여 멤브레인 필터

(pore size 0.8 μm)에 포집한다.

(내) 추출조작

1) 멤브레인 필터를 50 $m\ell$ 삼각플라스크에 넣고, 질산-과염소산의 혼합액 10 $m\ell$ 를 가한다.

2) 핫 플레이트 위에서 서서히 가열하여 약 250 ℃의 과염소산의 하얀연기의 발생이 끝날때까지 가열한다. 결코 건고시켜서는 안된다. 방냉후 10 % 염산 약 5 $m\ell$ 를 가하여 비이커내벽을 씻은 후 여과한다. 비이커를 다시 5 $m\ell$ 의 증류수로 씻고 세척액과 여과액을 합친 다음에 공전원심침전관에 넣는다.

3) 페놀레드 지시약을 몇방울 가하여 잘 흔들면서 암모니아수를 가하여 적색이 없어지지 않을때 멈춘다.

4) 2 % 2 Na-EDTA 2 $m\ell$ 와 0.1N 탄산나트륨 2 $m\ell$ 를 가한다.

5) 아세틸아세톤 0.5 $m\ell$ 를 가하여 세차게 흔들고, MIBK 5 $m\ell$ 를 가하여 약 3분간 흔든 후 3,000 rpm에서 5분간 원심분리 한다.

6) MIBK층을 분취하여 시료액으로 한다.

7) 사용표준액 및 블랭크에 대하여 시료와 같은 조작 (1)~6)) 을 반복한다.

(5) 정 량

(개) 시료액중의 베릴륨 농도는 다음 조건하에서 정량한다.

광 원 : 베릴륨 중공음극방전램프

파 장 : 234.8 nm

연 료 : 아세틸렌

조연제 : 아산화질소

(내) 아산화질소용 봄베에 접속시키는 감압변은 가열장치가 달린 것을 사

용하고 감압변을 충분히 가열한 다음에 봄베를 연다.

(다) 알루미늄, 규소는 간섭을 나타내거나, 아산화질소-아세틸렌 불꽃의 경우, 시료용액에 1,000 $\mu g/m\ell$ 함유되어 있어도 정량에는 큰 영향을 미치지 않는다.

(6) s 및 q

(가) $s = 0.01\ \mu g/m\ell$

(나) $q = 5\ m\ell$

(7) 기 타

(가) 정량하한 및 측정범위

정량하한 : $0.01\ \mu g/m\ell$

측정범위 : $0.01 \sim 0.5\ \mu g/m\ell$ (아세틸아세톤추출)

(나) 시료를 포집하는 작업환경에 ^{235}U, ^{239}Pu, ^{241}Am 등이 함유될 경우, 아세틸아세톤추출을 했을 때의 수층을 버릴때는 방사성 물질을 함유하는 것과 같이 처리해야 한다.

(다) 베릴륨의 원자흡광분석법의 경우에는 베릴륨의 흄이 발생하므로, 후드의 배기와 측정실내의 환기를 충분히 한다.

측정 시료수가 많을 경우는, 측정실내의 부유분진을 포집하여 모니터링을 하여야 한다.

(라) 금속 베릴륨에 염산을 일정량 가해 서서히 반응이 일어날때, 액이 비산하므로 염산은 반드시 얼음물에 냉각시켜 소량씩 가해야 한다.

(마) MIBK 대신 초산아밀을 사용해도 좋다.

(바) 유기용매를 흡수연소하지 않는 경우, 아산화질소의 유량을 서서히 줄여 조절한다.

나. 흡광광도분석법 [1]

(1) 원 리

작업환경 공기중의 베릴륨을 여과포집법에 의해서 포집하여 시료를 혼합산으로 용해한다. 이 시료액을 알칼리성으로 만든 다음에 베릴론Ⅲ {5-〔4-(디에틸아미노)-2-히드록시페닐아조〕-4-히드록실-2.7 나프탈렌술폰산}을 사용하여 발색시켜서 그 흡광도를 측정하여 베릴륨을 정량한다.

(2) 기 구

(가) 멤브레인 필터(membrane filter)
(니트로셀룰로오스계 또는 아세틸·셀룰로오스계 구멍크기 0.5㎛이하)

(나) 시료포집기

(다) 분광광도계(spectrophotometer)

(라) pH미터

(3) 시 약

(가) 0.1% 베릴론Ⅲ 수용액

(나) 2N 수산화나트륨

(다) 시료용해용 혼합산
염산(1 : 1 v/v)과 황산을 2 : 1의 용량비로 혼합한 산(acid)

(라) 10% 2Na-EDTA 수용액

(마) 베릴륨 표준액(1차표준용액)
금속베릴륨 100㎎(99.8% 이상)에 10~20㎖의 염산을 약간씩 가하여 용해한 후, 증류수로 100㎖로 만들어 베릴륨(1.0㎎) 1차

표준용액을 조제한다.

(4) 시료의 포집 및 처리

시료를 포집한 멤브레인 필터를 비이커 (200 $m\ell$)에 옮기고, 혼합산 약 10 $m\ell$를 가하여 용해한다. 불용성물질이 있을 경우는 시계접시를 씌우고, 핫플레이트 등에 의하여 완만하게 가열 용해한다.

가열을 했을 경우는, 방냉후 50 $m\ell$의 메스플라스크에 옮기고, 비이커 및 시계접시를 증류수로 씻고 세척액과 합쳐서 50 $m\ell$로 만들어서 잘 혼합한 것을 시료액으로 한다.

(5) 정 량

시료액 10 $m\ell$를 비이커에 분취하여 10 % 2Na-EDTA 수용액 4 $m\ell$를 가한 후, 재빨리 2N 수산화나트륨을 가하여 pH10 전후로 조정한다. 가볍게, 재빨리 잘 혼합한 후, 약 10분간 방치한다. 이 용액을 50 $m\ell$ 메스플라스크에 옮기고 0.1 % 베릴론Ⅲ 수용액 3 $m\ell$를 가하여 발색시킨 후 눈금까지 증류수를 가하고 약 10분간 방치한 후 시약 블랭크를 대조로 하여 525 nm에서 흡광도를 측정한다.

검량선은 5, 10, 15 μg의 베릴륨을 분취해서 같은 정량조작에 의하여 분석한다.

(6) s 및 q

(가) $S = 0.01\ \mu g/m\ell$

(나) $q = 125 \sim 250\ m\ell$

(7) 기 타

(가) 베릴론Ⅲ의 베릴륨과의 착화합물의 극대흡수는 525 nm이며 시약 자체도 525 nm부근의 극대흡수를 나타내므로, 블랭크는 반드시 시약 블

랭크를 해야 한다.

(나) 베릴론Ⅲ은 물에 잘 녹고, 베릴륨과는 pH 6부터 pH 10 부근까지 거의 같은 흡광도를 나타낸다. 그러나 본 분석법에서는 공존성분의 영향을 피하기 위하여 pH 10 부근의 알칼리성 시료용액을 사용하기로 했다.

(다) 베릴륨량에 대한 시약량과 흡광도에 대해서는 베릴륨 10 μg에 대하여 0.1% 베릴론 수용액 2～3 $m\ell$가 좋다. 시약량이 그 이상 많아지면 시약블랭크의 값이 높아진다.

(라) 발색후 약 90분은 안정하다.

온도는 23～30℃의 실온에서는 영향이 없다.

(마) 검량선은 0～0.05 $\mu g/m\ell$ 부근까지는 직선성을 나타낸다.

(바) 10% Na-EDTA의 첨가량은 상술의 측정조건에서는 10 $m\ell$ 까지는 측정에 영향은 없다.

(사) 간섭베릴륨(5 μg)에 대하여

Al(8 mg), Ba(2 mg), Ca(2.0 mg), Cd(2 mg), Co(2 mg), Cr^{+3}(2 mg), Cu(8 mg), Fe^{+3}(3 mg), Mg(2 mg), Mn^{+2}(2 mg), Mo(2 mg), Ni(2 mg), Pb(2 mg), Sb(2 mg), Ti(0.2 mg), V(1 mg), Zn(10 mg), F(2 mg), PO_4(2 mg)의 영향은 없다.

(아) 본법으로 5 μg베릴륨을 분취하여, 반복하여 측정을 했을 경우의 흡광도의 평균치 0.23, 변동계수는 1.2% 정도이다.

다. 기타 분석방법

(1) glass fiber filter에 포집하여 형광광도 분석법으로 정량하는 방법[1]

(2) Graphite furnace를 이용하는 원자흡광도법(AAS)[2]

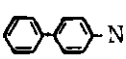
References.

1. 作業環境測定　ガイドブック(2) －特定化學物質，金屬類關係－ p.353.

2. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed. 1984. Vol.1. Method 7102.

7. 벤지딘 염산염

○ 물질명 : Benzidine, [1.1'-Biphenyl]-4.4'-diamine, P-diamino-diphenyl.

○ 구조식 및 분자량 : H_2N-  -NH_2, $C_{12}H_{12}N_2$, 184.23

○ 성상 및 성질 : - 흰색 또는 조금 붉은 빛을 띠는 결정상의 분말, 공기 또는 빛에 노출되면 검게 됨
- mp. 115-120 °(조금 가열시), bp 400 °
- 물, 알코올에 가용

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	-	A 2	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. HPLC(UV)[1]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포 집 1) 방법 : 여과포집 2) 기구 및 포집제 : Filter : 5 μm PTFE membrane 3) 속도 : 1 ~ 3 ℓ/min 4) 량 - 최소 : 150 ℓ - 최대 : 500 ℓ 2. 시료의 안정성 : 암소에서 ≧ 7 일(25 ℃) 3. 정도측정 1) 범위 : not studied 2) 표준편차 (Sr) : not evaluated 4. 관련사항 :	1. 원리 및 기기 1) 원리 : HPLC 를 이용하여 UV 파장에서 검출 2) 기기 : HPLC, UV Detector 2. 탈착 1) 방법 : H_2O 2 ㎖를 넣고 Ultrasonic, 15 분 방치. 2) 효율 : 3. 검량선 : 0.38 ~ 16 μg/㎖ 4. 회수율 : Ca. 80 ~ 100 % 5. 정도측정 1) 범위 : 15 ~ 250 μg/sample 2) 표준편차 (Sr) : 0.04 ~ 0.08 6. 검출한계 : 3μg/sample (0.7 μg/㎖) 7. 관련사항 :

(1) 원 리

이 방법은 HPLC를 이용하여 분석물질을 UV파장에서 검출하는 방법이다.

(2) 기 구

(가) HPLD(High pressure liquid chromatograph), 280-nm UV detector.

(나) 칼람 ; 10 ㎝× 8 ㎜ ID. Waters Radial Pak C_{18}, 10 - μm particles, With Radial Compression Modul or equivalent.

(다) 시린지(or autosampler), Volumetric ; 10-, 25-, 50-$\mu\ell$

(래) 초음파기

(3) 시 약

(개) 증류수 또는 탈이온수

(나) 메탄올 ; HPLC Grade.

(다) Benzidine

(라) 1차 표준용액 :

Benzidine 15.6 ㎎을 methanol 10 ㎖에 녹인다.

(4℃, 1개월간 안정)

(마) Disodium hydrogen phosphate; Na_2HPO_4

(바) Potassium dihydrogen phosphate ; KH_2PO_4

(사) Sodium hydrosulfite; $Na_2S_2O_4$

(아) HPLC이동상 용매 (완충용액) : KH_2PO_4 3.39 g과 Na_2HPO_4 4.30 g을 DW. 1 ℓ에 녹인다.(용시조제)

(자) 환원 완충용액

1) Solution A. : KH_2PO_4 1.179 g과 Na_2HPO_4 4.30 g을 DW. 1 ℓ에 녹인다.(용시조제)

2) Solution B : KH_2PO_4 11.79 g과 Na_2HPO_4 43.00 g을 D.W 1 ℓ에 녹인다.(용시조제)

(차) 환원용액

; $Na_2S_2O_4$ 200 mg을 사용하기 전에 reduction buffer A or B Solution (자-1), 2) 용액) 10 mℓ에 녹인다.

(4) **포집 및 처리**

(가) 포 집

5-μm PTFE membrane filter를 이용해 1 ℓ ~ 3 ℓ / min의 유량으로 150 ~ 500 ℓ의 시료공기를 포집한다.

(나) 전처리

1) filter를 꺼내 50 mℓ beaker에 옮긴다.

2) H_2O 1 mℓ를 넣고 filter가 완전히 잠기도록 한다.

3) 다시 H_2O 1 mℓ를 가하고 흔들어 준다.

4) filter 시료를 뒤집어 놓은후, Ultrasonic bath 에서 15 분간 추출한다.

5) 추출된 시료 용액 1 mℓ을 취해 4 mℓ 바이알에 넣는다.

6) 여기에 새로 준비된 환원 용액 1 mℓ을 넣는다.

7) 마개를 막고 착색될때까지 흔들어 주면서 최소한 1시간 이상 방치해 둔다.

(5) **정 량**

(가) 정량조작

1) 검량선

가) 0.38 ~ 16 $\mu g/ml$의 범위내에서 일정량의 1차 표준용액을 취해서 methanol 10ml로 희석하여 5개의 상용 표준용액을 만든다.

나) 시료 및 블랭크도 같이 분석한다.

다) Benzidine 량 (μg)에 대한 Peak area로 검량선을 작성한다.

(나) 측 정

1) 기기조건

가) 주입량 : 10 $\mu \ell$

나) 검출기 : UV detector, 280nm

다) 이동상 : 60% methanol/40% phosphate buffer.

2) 주어진 조건하에서 sample(or standards) 10 $\mu \ell$을 주입한다.

3) Peak area를 측정한다.

(6) **계 산**

; 다음 식에 의하여 Benzidine의 농도를 계산한다.

$$C = \frac{(W - B)}{V} \quad (mg/m^3)$$

C : Benzidine 의 농도

W : 시료에서 측정된 량 (μg)

B : Blank에서 측정된 량 (μg)

V : 시료 포집량 (ℓ)

나. 기타 분석방법

(1) 흡광광도 분석법 (클로라민 T법) [2)]

(2) 박층 크로마토·박층 덴시토메트리법 [2)]

References

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed. 1984. Vol.1 Method 5013.

2. 作業環境測定 ガイドブツク (2) - 特定化學物質. 金屬類關係 - p.213.

8. 벤조트리클로리드

○ 물질명 : Benzotrichloride, (Trichloromethyl) benzene, α,α,α -trichlorotoluene

○ 구조식 및 분자량 : , $C_7H_5Cl_3$, 195.48

○ 성상 및 성질 : - 액체, 공기중 Hume
- mp. - 5.0°, d_4^{20} 1.3756 bp_{760} 220.8°
- 물에 불용, 알코올, 벤젠, 유기용매에 가용

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	-	-	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. GC(FID) [1],[2]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포 집 1) 방법 : 고체포집 2) 기구 및 포집제 : Tenax GC관 3) 속도 : 0.2 ℓ / min 4) 량 - 최소 : - 최대 : 2. 시료의 안정성 : 냉동고 (- 20℃) 에서 2 주간 안정 3. 정도측정 1) 범위 : 20 μg / mℓ 2) 표준편차 (Sr) : 2.8 % 4. 관련사항 :	1. 원리 및 기기 1) 원리 : GC를 이용 분리후, FID 로 검출 2) 기기 : FID Detector가 부착된 GC. 2. 탈착 1) 방법 : CCl_4 1 mℓ를 가해서 Ultrosonic 10 분간 2) 효율 : 2 주내 100 % 4. 회수율 5. 정도측정 1) 범위 : 2) 표준편차 (Sr) : 1.1 % 6. 검출한계 : 0.01 μg / mℓ 7. 관련사항 :

(1) 원 리

이 방법은 흡착, 분배의 원리를 바탕으로 하는 GC(Gas Chramatograph)를 이용하여 분리후, EID-Detector에 의해 정량하는 방법이다.

(2) 기 구

(가) 기체 크로마토그래프(Gas Chromatograph)

(나) 검출기 ; FID(Flame Ionization Detection)

(다) 칼 람 : 80～100 mesh의 Chromosorb w(Hp)에 OV 101을 2% 코팅한 충진제로서, 구경 3㎜, 길이 6ft의 glass 관에 충진한 것을 사용.

(라) 시린지 : 10-㎕

(3) 시 약

(가) Benzotrichloride

(나) Carbon tetrachloride(CCl_4)

(다) Tenanx GC

(라) 운반가스 ; Nitrogen

(마) 1차 표준용액 ; Benzotrichloride/CCl_4

(4) 포집 및 탈착

(가) 포 집

구경 5㎜인 glass 관에 Tenax GC 100㎎씩을 2층으로 분리해 충진한 것을 이용해서 0.2ℓ/min의 유량으로 10～30분간 시료를 채취한다.

(내) 탈 착

시료를 채취한 Tenax GC는 2층을 각각 분리해서 마개가 있는 5㎖ 원심 분리관에 넣고 사염화탄소(CCl_4) 1㎖를 가하고, 초음파 장치를 이용해 약 10분간 시료를, 탈착하고 현탁용액을 원심분리한 후 상등액을 시료 용액으로 한다.

(5) 정 량

(개) 정량조작

가) 검량선

Benzotrichloride 10㎕를 micro 주사기로 취해 10㎖ 사염화 탄소에 녹인 1차표준용액 (1376 ㎍/㎖) 을 만든다. 분석시 희석하여 5～50 ㎍/㎖ 범위에서 상용 표준용액을 3개이상 조제한다.

(내) 측 정

1) 기기조건

가) 칼람온도 : 110℃에서 1분간 정체후 164℃까지 6℃/min로 상승

나) 검출기온도 : 300℃

다) 주입기온도 : 200℃

라) 흐름속도 : N_2 또는 He 40㎖/min

air 240㎖/min

H_2 30㎖/min

마) 주입량 : 2㎕

2) 주어진 조건하에서 시료를 분석한후 얻어진 피크 면적을 측정한다.

(6) 계 산

다음 식에 의해 Benzotrichloride 의 농도를 계산한다.

$$C = \frac{(W - B)}{V}$$

C : 공기중 Benzotrichloride의 농도, mg / m^3

W : 분석된 시료의 량, μg

B : 분석된 Blank의 량, μg

V : 시료 포집량, ℓ

나. 기타 분석방법

테트라 백에 시료를 직접 포집해서 GC를 이용, FID 로 검출하는 방법[3)]

References

1. 環境有害物の測定と評價 下卷. 1980. p.271.
2. Hidetsuru Matsushita et al, Industrial Health, 1979, 17, 199.
3. 作業環境測定 ガイドブツク (2) -特定化學物質. 金屬類關係- p.290.

9. 석 면

○ 물질명 : Asbestos, Amianthus, native calcium-magnesium silicate

○ 구조식 및 분자량 : -

○ 성상 및 성질 : - 얇고, 뾰족하고, 이마와 비슷한 섬유
- 불 및 대부분의 용매에 잘 견딤

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	개/㎤	ppm	f/cc	ppm	f/cc
TWA	-	2(A1)	-	0.1	-	0.2
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 계수법 [1]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포 집 1) 방법 : 여과포집 2) 기구 및 포집제 : Cellulose ester membrane filter(0.8 ~ 1.2㎛ pore size, 25㎜직경) 3) 속도 : ≥ 0.5ℓ/min (최적 : 2ℓ/min, 최대 : 16ℓ/min) 4) 량 - 최소 : 400ℓ(0.1f/cc인 경우) - 최대 : 2,000ℓ 2. 시료의 안정성 : 안정 3. 정도측정 1) 범위 : 80 ~ 100개(계수된 석면섬유수) 2) 표준편차(Sr) : 0.115 ~ 0.13 4. 관련사항 : - 포집시 공기량은 석면섬유가 여과지 1㎟당 100 ~ 1,300개가 되도록 조절한다.	1. 원리 및 기기 1) 원리 : 여과지를 투명화시켜 위상차 현미경을 이용 직접계수 2) 기기 : Microscopy : Positive phase contrast ①Walton-Beckett graticule (100㎛ field diameter) ②Phase-shift test slide (HSE/NPL) 2. 탈 착 1) 방법 : 아세톤 증기로 여과지를 투명화시킨 후 triacetin처리 2) 효율 : 3. 검량선 : 4. 회수율 : 5. 정도측정 1) 범위 : 석면수 100 ~ 1,300개 (여과지 1㎟당) 2) 표준편차(Sr) : 0.10 ~ 0.12 6. 검출한계 : 여과지 1㎟당 석면수 7개 7. 관련사항

(1) 원 리

공기중 석면을 cellulose ester membrane 여과지에 포집하여 acetone증기로 여과지를 투명화시킨 후 위상차 현미경을 이용하여 길이가 5㎛보다 크고, 길이 대 너비의 비가 3 : 1을 초과하는 석면 섬유를 계수한다. 여과지에 포집된 석면 수를 포집공기량으로 환산하여 공기중 석면농도를 구한다.

(2) 기 구

(가) 시료채취기구 : 0.8～1.2㎛ pore size의 cellulose ester membrane filter와 pad가 장착된 50㎜의 extension cowl이 있는 직경 25㎜의 3-piece cassette (단, 직경 37㎜의 filter 및 cassette도 사용 가능함)

주의 1 : 사용하지 않은 여과지의 계수면적 100시야당 섬유가 5개 이상으로 오염된 것은 분석 불가함.

주의 2 : cassette의 cowl이 정전기를 띄지 않도록 전도성으로 처리되어 있으면 정전기의 방해작용이 없어 시료채취가 더욱 양호.

주의 3 : 단위작업장소나 대기오염의 시료채취시에는 extension cowl이 필요없음.

(나) 개인공기포집펌프 : 유량은 최소한 0.5L/min 이상이어야 하며 적정유량은 시료채취과정 5항에 의해 결정하도록 하고 cassette와 연결할 tube가 장착되어 있어야 한다.

(다) green 또는 blue filter가 장착된 위상차 현미경, 접안렌즈 배율이 8～10 X, 대물렌즈 배율이 40～45 X, (전체 배율은 400 X), 조리개 구경은 0.65～0.75

(라) 슬라이드 글라스, 25 × 75 ㎜

(마) 커버글라스, No. 1 - 1/2, 22 × 22 ㎜

(바) 라커 (또는 매니큐어로 대용가능함)

(사) 수술용 칼, # 10

(아) 핀셋 (여과지를 손상시키지 않고 다루기에 적합한 것)

(자) 플라스크, Guth-type, 250 ~ 500 ㎖

(차) 가열로 (hotplate), 불꽃이 없고, stirring type일 것.

(카) micropipets, 5 ㎕

(타) 현미경 계수자 (graticule), walton-Beckett type, 직경 100 ㎛ (계수면적 0.00785 ㎟)

(파) HSE/NPL phase contrast test slide,Mark Ⅱ.

(3) 시 약

(가) Acetone

(나) Triacetin(glycerol triacetate), reagent grade

(4) 시료포집

(가) 여과지 등을 완전히 장착하여 시료포집시와 동일한 상태에서 각 공기포집펌프의 유량을 정확히 보정 (측정) 한다.

(나) 여과지가 있는 부분을 작업자의 코와 가까운 옷깃 등에 장착하고, cassette의 앞부분을 전체를 열고 (open face), 열린면이 하방을 향하도록 한다.

(다) 이때 cassette내로 들어가는 공기의 흐름이 방해되지 않도록 주의하고, cassette 안쪽을 알루미늄 호일을 부착하여 cassette의 정전기로 인한 석면섬유의 포집방해를 제거한다.

(라) 하나의 시료채취단위 (장소, 시간 등) 마다 시료수의 10 % (최소한 2

개)이상의 공시료(blank)를 포함하도록 한다. 공시료는 시료채취과정중 여과지에 공기를 통과하는 과정만 제외하고 전 과정은 동일하게 취급한다.

(매) 0.5L/min 이상의 유량으로 시료를 채취한다. 유량과 시료채취 시간은 여과지의 석면섬유수가 ㎟당 100~800개가 되도록 계산하여 조절한다. 대개의 경우, 유량은 2 L/min 정도가 적당하며 1개 여과지의 시료채취지속시간은 고농도의 경우(방직사업장 등)에는 30~90분정도, 저농도의 경우 (슬레이트 제조업 등)에는 240~480분 정도가 적당하다. 다만, 일반분진이 많으면 현미경의 시야가 흐려지므로 총분진이 1㎎이상 포집되지 않도록 하는 것이 좋다.

(배) 시료채취가 종료되면 cassette의 양쪽을 막고 잘 보관하여 실험실로 운반한다. 운반시 시료에 충격을 주거나 정전기를 띤 물질로 시료를 포장하지 않도록 한다.

(5) 시료의 전처리

(개) 모든 슬라이드글라스 및 커버글라스는 분진으로 오염되지 않도록 깨끗하게 닦아서 준비한다.

(내) Guth형의 플라스크에 아세톤을 40~60 ㎖ 넣는다. 이 플라스크는 지름이 약 5㎜이고 길이가 약 20㎝인 유리관이 달린 고무마개를 준비하여 플라스크 안쪽으로 약 10㎝정도 들어가도록 마개를 막은 다음 마개위의 2㎝ 정도의 부분을 부드럽게 휘어 수평에서 20~30° 하방을 향하도록 만들어진 것을 사용한다.

(대) 플라스크를 불꽃이 없는 가열판에 올려놓고 서서히 가열하여 아세톤을 끓인다. 이때 아세톤 증기는 유리관을 통해 나오며 폭발위험이 있으므로 불꽃이 없는 가열판을 사용하도록 하고 반드시 흄후드내에서 실험

을 하도록 한다. 아세톤의 끓는 점은 58℃이다.

(라) 깨끗이 닦아 놓은 슬라이드글라스 위에 여과지를 적당한 크기로 잘라 올려 놓는다.

1) 수술용 칼로 여과지가 찢어지지 않도록 주의하며 여과지의 약 25 %를 부채꼴 모양으로 오려낸다.

2) 오려낸 여과지를 분진이 위로 향하도록 하여 슬라이드글라스 위에 올려 놓는다.

3) 슬라이드글라스 위의 여과지를 아세톤 증기가 발생되는 곳에서 약 1 cm정도 앞에서 2～3초간 증기를 쏘이면 여과지가 투명하게 된다.

4) 5 μℓ의 초정밀 피펫으로 3.0～3.5 μℓ의 triacetin을 투명화된 여과지위에 떨어뜨린 다음, 공기방울이 생기지 않도록 조심스럽게 커버글라스를 덮는다.

5) 라카를 이용하여 커버글라스의 가장자리를 고정시킨다. 이때 라카의 대용으로 매니큐어를 사용할 수 있다.

(6) 기기 및 기구의 보정과 정도관리

(가) Walton-Beckett graticule을 장착한 후 실제 현미경상의 graticule 면적을 구한다. 현미경용 마이크로미터 눈금자를 이용하여 측정하는 400배율, 또는 450배율에서 면적을 실측하면 되는데 Walton Beckett graticule의 면적은 0.00785 ㎟이다.

(나) 현미경은 제조회사의 사용설명서에 의해 적절히 조작한다.

(다) 주기적으로 위상차의 성능을 점검한다.

(라) 주기적으로 석면계수에 관한 정도관리를 실시하여야 한다. 실험실내의 정도관리방법은 미국국립산업안전보건연구원 공정시험법 No. 7400에 준한다. 주기적인 외부기관에 의한 정도관리는 미국의 산업위생협회에서 실시하

는 PAT(Proficiency Analytical Testing) Program이나 영국 산업보건연구소에서 실시하는 A.F.R.I.C.A. (Asbestos Fiber Regular Informal Counting Arrangement)의 시료를 분석하여 실시하도록 한다.

(7) 석면 계수

(개) 분석하고자 하는 시료의 슬라이드글라스를 현미경 대물대에 올려 놓고 촛점을 맞춘다.

(내) 여과지를 전체적으로 훑어 보아 분진의 분포가 일정한지를 살펴 본다. 분포가 일정하지 않으면 시료포집시 문제가 있었던 것일 수 있다.

(다) 무작위로 한쪽에서부터 Walton-Beckett graticule의 계수면적내에 있는 석면을 계수한다.

석면의 계수는 길이가 5 μm를 초과하고 길이 대 너비의 비가 3 : 1 이상인 석면 섬유만 선택하여 계수한다.

(라) 계수눈금에 걸쳐 있는 섬유의 계수법칙은 다음과 같다.

1) 계수면적내에 섬유의 한쪽끝만이 들어있는 경우는 1/2개로 계수한다.

2) 석면이 계수면적을 통과하여 양끝이 계수면적 밖에 있는 경우는 계수하지 않는다.

3) 계수면의 경계선을 두번이상 걸쳐 있는 석면 섬유는 계수하지 않는다.

(매) 여러개의 석면 섬유가 다발처럼 뭉쳐 있으면 1개로 계수하되 섬유의 양끝이 확실하게 판명되면 그 섬유는 1개로 계수한다.

(배) 시료 1개당 섬유수가 100개가 될때까지 계수하되 계수면적은 최소한 20개이상 계수하고 석면수에 관계없이 계수면적 100개 까지만 계수하면 된다.

(새) 계수면적의 이동은 여과지를 한끝에서 수평으로 반대 끝까지 간 다음, 수직으로 약간 움직여 다시 수평으로 이동시키며 계수한다.

(8) 농도의 계산

(개) 먼저 여과지상의 석면 섬유 밀도를 계산한다. 계수된 석면 섬유수에서 공시료의 섬유수를 빼어 계수면적수와 계수면적을 나누면 된다.

$$\text{석면섬유밀도(개/mm}^2\text{)} = \frac{(\text{시료의 계수된 섬유수} - \text{공시료의 계수된 섬유수})}{(\text{계수면적수})(\text{계수면적})}$$

(내) 석면 섬유 밀도에 여과지의 유효면적을 곱하여 총석면 섬유수를 산출하고 포집된 공기량으로 나누어 농도를 산출한다.

$$\text{농도(개/cc)} = \frac{(\text{석면섬유밀도})(\text{유효면적})}{(\text{공기량, } \ell)\ 10^3}$$

나. 기타 분석방법

Filter에 여과포집하여 Microscopy, Transmission electron (TEM)을 이용하는 방법[2)]

References

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed.1984. Vol. 3. Method 7400.
2. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed.1987. Vol. 3. Method 7402.

10. 벤 젠

○ 물질명 : Benzene, Benzol, Cyclohexatriene.

○ 구조식 및 분자량 : , C_6H_6, 78.11

○ 성상 및 성질 : - 무색액체
- 비중 0.8787, bp80.1°, mp-5.4°
- 물에 불용, 에탄올, 에테르에 가용

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	10	30(A2)	-	-	10	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. GC(FID) [1]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포 집 1) 방법 : 고체포집 2) 기구 및 포집제 : 활성탄관 3) 속도 : 0.2ℓ/min 4) 량 - 최소 : 2ℓ - 최대 : 30ℓ 2. 시료의 안정성 : 3. 정도측정 1) 범위 : 2) 표준편차(Sr) : 4. 관련사항 :	1. 원리 및 기기 1) 원리 : GC를 이용하여 분리후 FID로 검출 2) 기기 : FID검출기가 부착된 GC. 2. 탈 착 1) 방법 : CS_2 1 mℓ를 넣고 30분간 탈착 2) 효율 : 3. 검량선 : 2.5 ~ 100 ppm 4. 회수율 : 5. 정도측정 1) 범위 : 13 ~ 51.8 ppm 2) 표준편차(Sr) : 0.059 6. 검출한계 : 7. 관련사항 : 표준용액은 분석시 날마다 조제한다.

가. 가스크로마토그래프에 의한 분석법(활성탄관에 의한 포집)[1)]

(1) 원 리

이 방법은 흡착·분배의 원리를 바탕으로 하는 GC를 이용하여 분리 후 FID-Detector로 검출·정량하는 방법이다.

(2) 기 구

(가) Personal Sampling Pump.

(나) GC : Gas Chromatograph, FID : Flame Ionization Detector.

(다) 칼람 : 3 ft × 1.8in. O.D. Stainless Steel, 50/80mesh Porapak, Type Q.

(라) 시린지 : 10 $\mu\ell$

(마) 피펫, Volumetric flasks등

(3) 시 약

(가) CS_2 (Carbon disulfide) : Chromatography용

(나) Benzene.

(다) Hexane.

(라) Purified Nitrogen.

(마) Prepurified hydrogen.

(바) Filtered compressd air.

(사) 표준용액 : Benzene 일정량을 CS_2에 녹인다.

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

활성탄관을 연결한 포집기를 이용하여 0.2ℓ/min의 유량으로 10

분동안 포집한다.

(나) 전처리

활성탄관의 front 및 back section을 분리해 test tube에 옮기고, 각각 CS_2 1.0㎖를 넣고 30분간 탈착시킨다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

허용농도(TWA : 10ppm)를 기준으로 하여 표준용액의 농도범위를 설정하여 검량선을 작성한다.

(나) 측 정

1) 기기조건

가) 유량 : Nitrogen : 50 ㎖/min (60 psig)

Hydrogen : 65 〃 (24 〃)

Air :500 〃 (50 〃)

나) 온도 : Injector :200 ℃

Detector :265 ℃

Column :115 ℃

2) 주어진 조건하에서 시료 5 ㎕를 GC에 주입한다.

(6) 계 산

검량선으로부터 각각의 peak area에 대한 양(㎎)을 blank와 대조하여 읽고, 벤젠의 농도는 다음식에 의하여 계산한다.

$$㎎/㎥ = \frac{\text{측정량}(㎎) \times 1{,}000\ (ℓ/㎥)}{\text{포집된 량}\ (ℓ)}$$

$$\text{ppm} = ㎎/㎥ \times \frac{24.45}{\text{M.W}} \times \frac{760}{\text{P}} \times \frac{\text{T}+273}{298}$$

P : 포집된 공기의 압력 (㎜Hg)

T : 포집된 공기의 온도 (℃)

24.45 : 25 ℃, 760 ㎜Hg 에서의 몰부피 (ℓ/mole)

M.W : 분석물질의 분자량 (㎎/mole)

760 : 표준압 (㎜Hg)

298 : 표준온도 (°K)

(7) 기 타

(가) 탈착효율 (The desorption efficiency : D.E)

$$D.E = \frac{\text{회수된 평균량 (㎎)}}{\text{첨가된 량 (㎎)}}$$

나. 가스크로마토그래프분석법 (실리카겔관에 의한 방법) [2]

(1) 원 리

작업환경 공기중의 벤젠을 실리카겔관에 포집하여 용매로 탈착한 후, 가스크로마토그래프에 주입하여 정량한다.

(2) 시 약

(가) 탈착용매 : 아세톤

가스크로마토그래프에 10 ㎕를 주입했을때, 분석의 방해가 되는 피이크를 발생시키지 않는 것.

(나) 벤 젠

표준용액조제에 사용한다. 99 mol % 이상의 순도의 시약이 바람직하다.

(3) 장치 및 기구

㈎ 시료포집 및 처리용 기구

1) 고체포집법용 포집기구

2) 흡인펌프 : 포집기구를 장착한 상태에서 약 0.5 ℓ/min의 유량으로 시료공기를 흡인할 수 있는 것.

3) 유량계 : 정확히 교정할 수 있고, 0.5 ℓ/min 전후의 유량을 측정할 수 있는 것.

4) 공전시험관 (25 mℓ)

5) 홀 피펫 (5 mℓ)

㈏ 가스크로마토그래프에의 주입기구

마이크로실린지 (10 μℓ)

㈐ 가스크로마토그래프 분석장치

직접포집법의 장치 및 기구를 참조 단, 충진제는 탈착용매와 벤젠의 분리가 좋은 것을 선택한다. 예를 들면, PEG 20M 또는 TCP 등이고, 컬럼의 길이는 약 3 m로 한다.

㈑ 표준액조제용 기구

㉮ 메스플라스크 (50 , 100 mℓ)

㉯ 홀 피펫 (1 mℓ)

㉰ 메스피펫

(4) 시료의 포집 및 처리

고체포집법용 기구를 사용하여 0.5 ℓ/min 전후의 유량으로 시료공기를 흡인한다. 시료를 포집한 실리카겔을 탈착용매 10.0 mℓ가 든 공전시험관에 재빨리 옮겨서 밀전한다. U자관내에 남아있는 실리카겔과 함께 관내를 5.0 mℓ의 탈착용매로 씻고, 전의 시험관에 합친다. 시험관을 때때로 흔들면서 약 1시간 실온에 방치한다. 이것을 시료액으로 한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

1) 컬럼은 충진제를 균일하게 채운 컬럼을 조제하여 가스크로마토그래프를 분석조건에 맞추어 분석한다.

2) 시료액 1 $\mu\ell$를 마이크로실린지로 가스크로마토그래프에 주입하여 얻어지는 크로마토그램상의 벤젠의 피이크 높이 또는 면적을 측정하고 표준선을 사용하여 정량한다.

(나) 검량선

1) 표준용액의 조제

메스플라스크에 벤젠 1.0 $m\ell$를 넣고, 아세톤으로 희석하여 100 $m\ell$로 만든다. 이 용액 1.0 $m\ell$를 취하여 아세톤으로 희석하여 100 $m\ell$로 한다. 그 5.7 $m\ell$를 메스플라스크에 넣어서 50 $m\ell$로 만들고 이것을 1차표준용액으로 한다. 1차표준용액의 농도는 0.01 $mg/m\ell$가 된다. 1차표준용액을 아세톤으로 희석하여 40, 20, 10, 5 및 1 $\mu g/m\ell$의 농도계열의 상용표준용액을 조제한다.

2) 검량선의 작성

상기 계열의 각각 상용표준용액 일정량(1 $\mu\ell$)을 가스크로마토그래프에 주입하여 얻어지는 크로마토그램의 피이크 높이 또는 면적과 표준액의 농도와의 관계를 나타내는 표준선을 작성한다.

(다) 농도의 계산

포집한 시료공기중의 벤젠증기농도는 다음식에 의하여 산출한다.

벤젠농도(ppm)

$$= \text{표준선으로부터의 벤젠}(\mu g/m\ell) \times \frac{24.46}{78.11} \times 15 \times \frac{1}{\text{흡인시료공기량}(\ell)}$$

$$= \text{벤젠}(\mu g/m\ell) \times 4.7 \times \frac{1}{\text{흡인시료공기량}(\ell)}$$

(6) S 및 q

(가) $S \leqq 1\ \mu g/m\ell$

(나) $q = 15\ m\ell$

(7) 기 타

고체포집법으로서는 활성탄이나 폴라스폴머주슬에 시료를 포집하여 용매 탈착 또는 가열탈착시켜서 가스크로마토그래프에 주입하는 방법등도 있으나, 이러한 방법을 사용할 경우는 회수율이 좋은 것을 확인할 필요가 있다.

다. 기타 분석방법

(1) 포집대, 주사기등 직접포집법에 의해 GC(FID)를 이용하는 방법 [2]

(2) 액체포집방법에 의해 흡광도를 측정·정량하는 방법 [2),3)]

References.

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 2nd Ed. Vol.3. S 311.
2. 作業環境測定 ガイドブック(2) - 特定化學物質, 金屬類關係 - p.281.
3. 環境有害物의測定과評價 下卷. 1980. p.90.

11. 황화수소

○ 물질명 : Hydrogen Sulfide, Sulfureted hydrogen, hydrosulfuric acid.

○ 구조식 및 분자량 : H_2S, 34.08

○ 성상 및 성질 : - 가연성, 유독가스
- mp.-85.49°, bp.-60.33°, 260 ℃에서 점화
- H_2S 1 g 용해 / H_2O 242 ml (20°), 알코올, 에테르, 글리세롤에 조금 녹음

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	10	14	-	-	10	14
STEL/CEIL(C)	15	21	C10	C15	15	21

가. 흡광도법 (메틸렌블루우법) [1]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포 집 1) 방법 : 액체포집 2) 기구 및 포집제 : 미젯 임핀저 : 흡수액 (Cadmium hydroxide-STRactan sol.) 10 ml 3) 속도 : 0.2 ℓ/min 4) 량 - 최소 : - 최대 : 2. 시료의 안정성 : 3. 정도측정 1) 범위 : 2) 표준편차(Sr) : 4. 관련사항	1. 원리 및 기기 1) 원리 : 흡수액으로 포집하여 메틸렌블루용액과 반응시킨 후 흡광도 측정 2) 기기 : Spectrophotometer 2. 탈 착 1) 방법 : 2) 효율 : 3. 검량선 : 5 ~ 100 mg/m³ 4. 회수율 5. 정도측정 1) 범위 : 8.5 ~ 63 mg/m³ 2) 표준편차(Sr) : 0.121 6. 검출한계 : 7. 관련사항 :

(1) 원 리

임핀저에 흡수액으로 수산화 카드뮴(Cadmium hydroxide)을 넣고 공기를 통과시켜 황화수소가 카드뮴과 착화합물을 형성하여 황화카드뮴 (CdS)의 형태로 침전되어 시료를 포집한다. 포집된 황화카드뮴은 빛에 의해 분해가 되므로 빛을 차단시켜 주고 광분해 억제효과가 있는 Arabinogalactan을 첨가한다.

포집된 시료는 곧바로 실험실로 운반하여 N,N-dimethyl-P-phenylenediamine과 염화제이철용액으로 반응시켜 형성된 methylen blue 용액에 대한 흡광도를 측정하여 정량한다.

(2) 기 구

(가) 미젯 임핀저 : 25 *mℓ*

(나) 온도계

(다) 기압계

(라) 초시계

(마) 실험용 유리기구

(바) 분광광도계 : 670 nm

(사) cells : 1 *cm*

(3) 시 약

모든 시약은 냉장고에 보관한다.

(가) Amine Sulfuric Acid 1차표준용액

1) 증류수 30 *mℓ*에 진한 황산 50 *mℓ*를 가해서 식힌다.

2) N,N-dimethyl-P-phenylene-diamine dihydrochloride (para-aminodimethylaniline) 12 *g*, 또는 N,N-dimethyl-P-phenylenediamine oxalate 10.5 *g*을 산에 녹인다.

희석은 안됨.

3) 이 용액은 냉장상태에서 언제까지나 보관이 가능하다.

(나) Amine Test Solution

1차표준용액 25 $m\ell$를 1 : 1황산 1 ℓ로 희석한다.

(다) Ferric chloride용액

Ferric chloride($Fecl_3 \cdot 6H_2O$) 100 g을 증류수에 녹여 100 $m\ell$로 희석한다.

(라) 에탄올 : 95 %

(마) STRactan 10. (Arabinogalactan)

(바) Cadmium Sulfate-ST Ractan 용액

3 $CdSO_4 \cdot 8H_2O$ 8.6 g을 증류수 약 600 $m\ell$에 녹인 후, ST Ractan 10. 20 g을 가하고 1 ℓ까지 희석한다.

(사) 수산화나트륨 용액

Sodium hydroxide 0.6 g을 증류수 약 600 $m\ell$에 녹이고, 1 ℓ까지 희석한다.

(아) Cadmium Hydroxide-ST Ractan 흡수액

Cadmium Sulfate-ST Ractan 용액 5 $m\ell$와 Sodium hydroxide 용액 5 $m\ell$를 임핀저에 바로 넣어 혼합한다.

이 용액은 3～5일간 안정하다.

(자) 황화나트륨 1차표준용액

1) $Na_2S \cdot 9H_2O$ 35.28 g을 증류수 1 ℓ에 녹인다.

2) 질소공기중 및 냉장상태에서 보관

3) 공기산화를 최소화하기 위해 질소공기중 iodine 플라스크 내에서 iodine 및 thiosulfate 용액을 표준화 한다.

4) sulfide 용액의 농도는 대략 4,700 μg sulfide/$m\ell$이다.

이 농도는 희석한 즉시, iodine-thiosulfate 표준화에 의해 결정되어야 한다.

(차) 황화나트륨 상용표준용액

(자) 용액을 25 ml 취해서 증류수 250 ml로 희석한다.

이 용액은 H_2S 500 μg/ml에 해당한다.

수용액중 황화이온의 iodometric determination의 가장 정확한 결과를 얻기 위해 다음과 같은 방법이 알려져 있다.

1. carbon dioxide 또는 nitrogen등을 채워줌으로써 oxygen을 대체
2. 과량의 standard iodine을 가해 산성화시키고 thiosulfate 및 전분지시액으로 적정

(4) 시료포집

(가) 모든 초자기구는 다음의 절차에 따라 철저히 세척해야 한다.

1) 비눗물과 수도물로 씻은 다음 수도물과 증류수로 헹구어 낸다.

2) 1 : 1 또는 진한 질산에 30분간 담구어 둔 후 수도물, 증류수, 2차 증류수의 순서로 헹구어 낸다.

(나) 흡수액 10 ml를 임핀저에 넣고 시료채취 직전에 95% 에탄올을 5 ml 첨가한 후 시료를 채취한다. 에탄올은 임핀저내의 흡수액에 공기가 통과할때 거품이 생기는 것을 방지한다.

임핀저는 빛을 차단하도록 알루미늄 박지로 싸도록 한다.

(다) 임핀저와 공기포집펌프는 짧은 채취관으로 연결하도록 하고 임핀저를 통과하는 공기는 다른 기구를 통과하지 않고 직접 임핀저를 통과하도록 한다.

(라) 고농도의 공기중 황화수소를 측정하고자 할때에는 시료공기량이 2 ℓ

가 되도록 하는 것이 좋으며 유량은 0.2 ℓ/분으로 하여 10분간 시료를 채취한다.

이때 유량의 변동은 ±5%이내 이어야 한다.

(마) 공기포집펌프를 작동시키고 유량을 측정한다. 공기채취유량은 비누거품법(soap bubble method)을 이용하여 가능한 정확히 측정하도록 한다.

(바) 시료포집시 온도와 기압을 측정, 기록한다.

(사) 시료포집이 완료되면 임핀저를 그대로 파라필름 등으로 밀봉하여 실험실로 옮긴다. 임핀저의 각 부위에는 황화카드뮴(CdS)의 침전물이 부착되어 있어 다른 용기에 옮기는 과정에서 시료의 손실이 크기 때문이다. 임핀저는 고무뚜껑이 아닌 것을 사용해야 하며 fritted bubbler 형태의 임핀저도 시료의 손실이 일어나므로 사용할 수 없다.

(아) 가능하면 신속히 분석하도록 하고 24시간내에 분석하는 것이 바람직하다. 시료의 손실이 없도록 주의하여 취급하고 보관은 냉장보관하도록 한다.

(자) 공시료는 전체 시료수의 10% 정도로 하되 최소한 2개이상 준비하고 공기를 통과시켜 시료를 포집하는 과정 이외의 모든 과정은 시료와 동일하게 취급한다.

(5) 시료분석

(가) 임핀저의 공기흡수통과관을 분리하는데 시료흡수액이 손실되지 않도록 주의한다. 임핀저의 흡수액은 250 mℓ의 플라스크에 옮기되 임핀저에 침전된 CdS가 모두 씻겨 가도록 한다. 50 mℓ의 증류수로 임핀저를 2번 씻어내고 침전된 CdS를 수거하기 좋도록 깨끗한 유리봉에

고무판을 끼워 닦아내어 모두 플라스크로 옮긴다. 임핀저의 공기흡수 통과관도 20 ㎖의 증류수로 씻어내어 침전된 CdS를 플라스크로 옮긴다.

최종적으로 20 ㎖의 증류수로 플라스크의 입구와 내벽을 씻어 내려 증류수는 90 ㎖를 사용하게 된다.

(나) 15 ㎖의 amine test solution을 플라스크에 첨가하는데 임핀저의 공기흡수 통과관을 통하여 첨가한다. 그리고 천천히 흔들어 H_2S의 손실없이 섞어 준다.

(다) 0.5 ㎖의 염화제이철을 넣고 섞은 후, 증류수로 250 ㎖의 눈금까지 채운다. 20 분간 그대로 방치한다.

(라) 흡수액 10 ㎖로 시료의 전처리와 동일하게 처리하여 분광광도분석계의 "0"점 조절용으로 사용한다.

(마) 670 nm에서 흡광도를 측정하여 기록한다.

(6) 검량선 작성

(가) sulfide 표준용액 이용법

㉠ 10 ㎖의 흡수액을 넣은 250 ㎖ 플라스크 6개를 준비하여 각각 표준 sulfide용액을 황화수소 0, 20, 40, 80, 120, 160 ㎍에 상당하는 양만큼 넣는다.(표준 sulfide 용액의 실제 H_2S 상당량은 역적정을 하여 알 수 있다)

㉡ 증류수 90 ㎖를 가한다.

㉢ amine-acid test 용액 15 ㎖를 가한 후 천천히 흔들어 섞는다.

㉣ 염화제이철을 0.5 ㎖ 가하고 증류수로 250 ㎖까지 채운후 20 분간 방치한다.

㉤ 670 nm에서 흡광도를 측정하여 황화수소량(μg H_2S)에 따른 흡광도의 검량선을 작성한다.

(내) 표준가스의 이용법

질소가스에 일정한 농도수준의 황화수소가 들어 있는 표준가스를 이용하여 검량선을 작성하거나 확산튜브(permeation tube)를 구입하여 검량선을 작성할 수도 있다. 이러한 경우 제품의 사용지침서를 참고하거나 자세한 실험방법은 미국국립산업안전보건연구원 공정시험법 S4를 참고하면 된다.

(7) 농도계산

(개) 검량선으로부터 얻은 황화수소의 양을 포집한 공기량으로 나누어 농도를 산출한다.

$$\text{농도}(mg/m^3) = \mu g/\ell = \frac{\mu g\ H_2S}{\text{공기량},\ \ell}$$

(내) 부피비 단위의 농도는 다음과 같이 산출된다.

$$\text{ppm} = (mg/m^3) \times \frac{24.45}{M.W} \times \frac{760}{P} \times \frac{T+273}{298}$$

P =측정시 대기압, mmHg

T =측정시 온도, ℃

M.W = 분자량

일반적으로 대기압이 760 mmHg (1기압)이고, 25 ℃인 경우 다음과 같이 변환된다.

$$\text{ppm} = (mg/m^3) \times \frac{24.45}{M.W}$$

$$(mg/m^3) = \text{ppm} \times \frac{M.W}{24.45}$$

나. 기타 분석방법

직접포집하여 GC를 이용하는 방법 [2)]

References.

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 2nd Ed. Vol.2.S4.
2. 作業環境測定 ガイドブック(2) -特定化學物質, 金屬類關係- p.299.

12. 브롬화 메틸

○ 물질명 : Methyl Bromide, Bromomethane, Monobromomethane, Embafume

○ 구조식 및 분자량 : CH_3Br, 94.95.

○ 성상 및 성질 : - 무색, 독성이 있는 가스, 공기중 비가연성, 산소중 가연성
- mp -93.66°, bp.3.56°, d_4^0 1.730, d_{gas}^{20} 3.974 g/ℓ
- 물에 조금 녹음, 알코올, 클로로포름, 에테르, CS_2, $C\ell_4$, 벤젠 등에 잘 녹음.

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	5	20	-	-	5	20
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 흡광광도분석법 [1]

(1) 원 리

작업환경 공기중의 브롬화메틸을 수산화칼륨에탄올 용액중에 포집한 후, 황산제이철암모늄 용액 및 티오시안산제이철수은 용액을 가하여 발색시켜서 흡광도를 측정하여 브롬화메틸을 정량한다.

(2) 기 구

(가) 버블러

(나) 분광광도계 (Spectrophotometer)

(3) 시 약

(가) 포집액

5 %의 수산화칼륨을 함유하는 에탄올 용액

(나) 0.2 % p - 니트로페놀 수용액

(다) 묽은 질산

질산과 증류수를 1 : 2로 혼합한 것

(라) 황산제이철 암모늄 용액

황산제이철 암모늄 12 g 및 질산 40 mℓ를 증류수에 녹여서 100 mℓ로 한다.

(마) 티오시안산제이수은 용액

티오시안산제이수은 0.4 g을 95 % 에탄올 100 mℓ에 녹인다.

(바) 표준용액

브롬화칼륨 0.1237 g을 증류수에 녹여서 100 mℓ로 만든다.

표준용액 1 mℓ = CH_3Br 증기 0.25 mℓ (25 ℃, 760 ㎜Hg)

(4) 시료의 포집 및 처리

버블러 2개에 각각 포집액 20 mℓ씩을 넣고, 이들을 연결하여 300 mℓ/min의 유량으로 시료공기를 흡인한다. 다음에 2개의 버블러의 포집액을 합쳐서 밀전하여 약 25 ℃에서 2시간이상 방치한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

포집액에 0.2 % p-니트로페놀 용액 2방울을 가하고, 다시 묽은 질산을 적하하여 무색으로 만든 후, 증류수를 가하여 정확히 100 mℓ로 만들어서 이것을 시료액으로 한다. 이것에 황산제이철암모늄 용액 2 mℓ 및 티오시안산제이수은 용액 3 mℓ를 가하고 혼합하여 10분간 방치한 후, 파장 460 nm에서 흡광도를 측정하여 브롬화메틸의 량을 구한다.

(나) 검량선

브롬화메틸 표준용액 2, 4, 8, 10 mℓ를 각각의 메스플라스크(100 mℓ)에 넣어서 증류수를 가하여 각각 100 mℓ로 만들어서 시료액과 동 조건에서 브롬화메틸을 정량하여 표준선을 작성한다.

(대) 계 산

$$\text{브롬화메틸농도(ppm)} = a \times 0.25 \times \frac{1,000}{\text{채기량}(\ell)}$$

단, a : 표준선에 의하여 구한 브롬화메틸 표준액의 액량($m\ell$)

(6) S 및 q

(개) $S = 2\ \mu g/m\ell$

(내) $q = 105\ m\ell$

(7) 기 타

할로겐이온 및 지방족할로겐화탄화수소류가 반응하기 때문에 그러한 물질이 공존할 때는 영향을 받는다.

나. GC (FID) [2]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포 집 1) 방법 : 고체포집 2) 기구 및 포집제 : 활성탄관 2개 연결 3) 속도 : 0.75 ~ 1 ℓ/min 4) 량 - 최소 : - 최대 : 11 ℓ 2. 시료의 안정성 : 3. 정도측정 1) 범위 : 2) 표준편차(Sr) : 4. 관련사항 :	1. 원리 및 기기 1) 원리 : GC를 이용하여 분리후 FID로 검출 2) 기기 : FID검출기가 부착된 GC 2. 탈 착 1) 방법 : CS_2 2 $m\ell$를 넣고 30분간 탈착 2) 효율 3. 검량선 : 20 ~ 250 $mg/m\ell$ 4. 회수율 : 5. 정도측정 1) 범위 : 35 ~ 150 $mg/m\ell$ 2) 표준편차(Sr) : 0.013 6. 검출한계 : 7. 관련사항

(1) 원 리

활성탄관을 통과하여 증기를 흡입시켜, CS_2로 탈착후, GC에 주입하여 FID로 검출·정량한다.

(2) 기 구

(가) personal sampling pump.

(나) 활성탄관

front - 400 ㎎, backup - 200 ㎎

(다) Gas chromatograph ; FID

(라) 칼 람

20 ft × 1/8 in. stainless steel

10 % FFAP Stationary phase on 100/120 mesh supelcoport

(마) 시린지 : 10 ㎕

(바) 피펫, Volumetric flasks등

(3) 시 약

(가) Carbon disulfide : Chromatograph용

(나) Methyl bromide : 99.5 %

(다) Decane.

(라) Purified nitrogen.

(마) Prepurified hydrogen.

(바) Filtered compressed air.

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

활성탄관 2개를 연결하여 0.75 ~ 1 ℓ/min의 유량으로 최대 11 ℓ의

시료공기를 흡인한다.

(내) 전처리

charcoal tube의 front 및 backup section을 각각 분리해서 5 $m\ell$ - tube에 넣고 carbon disulfide 2.0 $m\ell$를 가해서 마개를 하고 30분간 탈착시킨다.

(5) 정 량

(개) 정량조작

methyl bromide standard solution (CS_2 내에서 methyl bromid gas를 bubbling시켜서 준비된 용액으로 이 용액의 농도는 표준가스와 대조해서 결정된다)의 기지농도별 (0.5x, 1x, 2x) 로 3가지 농도범위를 설정, 시료와 같은 량 (5$\mu\ell$ 정도)을 GC에 주입하여 peak area에 대한 검량선을 작성한다.

(내) 측 정

1) 기기조건

가) 운반가스 : N_2, 30$m\ell$/min(60 psig)

나) H_2 gas : 30$m\ell$/min(25 psig)

다) Air : 300 $m\ell$/min (60 psig)

라) 주입부 온도 : 155 ℃

마) 검출기 온도 : 200 ℃

바) 칼 람 온도 : 65 ℃

2) 주어진 조건하에서 시린지는 잘 세척하여 일정량의 시료를 GC에 주입한다.

3) peak area에 대해 브롬화 메틸의 농도를 계산한다.

(6) 계 산

peak area에 대한 양(㎎)을 읽어 다음 식에 의해 브롬화 메틸의 농도를 계산한다.

$$C\,(㎎/Cu\cdot m) = \frac{\text{측정된 농도}(㎎) \times 1{,}000(ℓ/Cu\cdot m)}{\text{포집 공기량}\ (ℓ)}$$

$$C\,(ppm) = ㎎/Cu\cdot m \times \frac{24.45}{M.W} \times \frac{760}{P} \times \frac{(T+273)}{298}$$

P : 포집된 공기의 압력(㎜Hg)

T : 〃 온도(℃)

24.45 : 25℃, 760㎜Hg에서의 몰부피(ℓ/mole)

M.W : 분자량

760 : 표준기압(㎜Hg)

298 : 표준온도(°K)

(7) 기 타

(가) CS_2로 표준용액 및 시료처리등 모든 조작은 CS_2가 매우 독성이므로, Hood내에서 행한다.

다. 기타 분석방법

직접포집하여 GC를 이용하는 방법[1]

References.

1. 作業環境測定 ガイドブック(2) -特定化學物質, 金屬類關係- p.249.
2. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 2nd Ed.Vol.3. S372.

13. 3.3′-디클로로-4.4′-디아미노디페닐메탄

○ 물질명 : 3,3′-Dichloro-4,4′-diaminodiphenylmethane, 4,4′-methylene-bis(2-chloroaniline)

○ 구조식 및 분자량 : ($CH_2(C_6H_3C\ell(NH_2))_2$)

○ 성상 및 성질 : - 담황갈색입상
- 비중 -1.3, mp 98～108°
- 아세톤, 메틸에틸케톤에 가용

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	-	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. HPLC(UV)[9]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포 집 1) 방법 : 여과+고체포집 2) 기구 및 포집제 : Filter+Sorbent(13 mm glass fiber filter+silicagel tube) 3) 속도 : 0.2～1 ℓ/min 4) 량 - 최소 : - 최대 : 50 ℓ 2. 시료의 안정성 : 3. 정도측정 1) 범위 : 1 ℓ/min 2) 표준편차(Sr) : 0.05 4. 관련사항 :	1. 원리 및 기기 1) 원리 : HPLC를 이용하여 UV파장에서 검출 2) 기기 : HPLC,UV Detector 2. 탈 착 1) 방법 : Methanol 0.5 mℓ를 넣고 10분동안 원심분리기에서 혼합 2) 효율 : 3. 검량선 : 4. 회수율 : 5. 정도측정 1) 범위 : 3～200 μg/mℓ 2) 표준편차(Sr) : 0.10 6. 검출한계 : 7. 관련사항 :

(1) 원 리

이 방법은 고성능 액체 크로마토그래프 (HPLC)를 이용하여 UV파장에서 검출하는 방법이다.

(2) 기 구

(가) 포집기

(나) 개인시료 포집용 펌프

(다) HPLC ; UV detector, 254nm

(라) 칼람 ; μ Bondapak C18, 내경 0.63 cm, 길이 30 cm

(마) 유리주사기 ; 10 $\mu\ell$

(바) Test tubes

(사) 분액깔대기 : 250 $m\ell$

(아) 비이커 ; 250 $m\ell$

(자) 피펫, Volumetric flasks

(차) 원심분리기

(카) 분석용 발란스

(3) 시 약

(가) Sulfuric acid, 0.05N

(나) Sodium hydroxide, 5N

(다) Cyclohexane

(라) Ethyl acetate

(마) Acetonitrile

(바) 4.4'-Methylene-bis-(2-chloroaniline), MOCA

1) MOCA 0.08 ~ 0.12 g 을 0.05N-H_2SO_4 90$m\ell$ 와 cyclohexane 90 $m\ell$ 를 넣은 250 $m\ell$ - 분액깔대기에 넣는다.

2) 혼합물을 3분간 잘 흔들어 주면서, 깔대기를 열어 분리시킨다.

3) 산용액을 다른 250 ㎖ - 분액깔대기에 옮긴다.

4) 다시 0.05N H_2SO_4 80㎖를 넣고 cyclohexane을 축출한다.

5) 분리된 산용액은 하나의 분액깔대기에 합친다.

6) 합친 산용액은 cyclohexane 30㎖로 2번 추출한다.

7) 분리된 모든 cyclohexane은 비이커에 모아서 후드내에서 증발시킨다.

잔유물은 4% $KMnO_4$ 용액으로 녹여 없애 버린다.

8) 합친 산용액은 알칼리화될때까지 5N NaOH를 가한다.

이 용액을 9 : 1 (v/v) cyclohexane : ethyl acetate용액 60 ㎖로 2번 추출한다.

9) 그 추출물을 비이커에 모아서 순수한 질소를 보조로 하여 hood 내에서 증발시킨다.

10) 정제된 MOCA 잔유물을 병에 옮겨서 질소를 통과시켜 건조시키고 마개를 해서 냉장고에 보관한다.

녹는점 결정 및 HPLC 분석에 의해 MOCA의 순도를 결정한다.

그 재료는 HPLC에 의해 같은 종류의 것이어야 하며, 정확한 녹는점을 결정해야 한다.

(4) 포집 및 처리

(개) 포 집

Glass fiber filter 및 silicagel tube를 연결하여 0.2 ~ 1ℓ/min의 유량으로 15 min ~ 8 hr동안 시료공기를 포집하고 포집공기량을 정확하게 측정한다.

(내) 처 리

포집된 filter와 silicagel을 test tube에 옮기고 (필요한 경우, filter와 silicagel을 따로 분리해서 분석), methanol 0.5 ㎖를 넣고, vortex mixer로 혼합하면서 1시간동안 방치하고 나서, 10분동안 원심분리한다. 이때, Blank도 같은 방법으로 준비한다.

(대) 기기조건

1) 칼람압력 : 1,400 lb/in²

2) 시료주입 온도 : 약 22 ℃

3) 칼람 온도 : 약 22 ℃

4) 이동상 : 8:2(v/v) acetonitrile : water

5) 유량 : 1.3 ㎖/min

6) 시료주입량 : 10 ㎕

7) MOCA의 용량비 (Capacity ratio) : 0.6

8) MOCA에 대한 효율 (Efficiency) : 1,350 (이론적인 수치)

(래) 시료주입

시린지를 깨끗이 세척하고 시료용액 10 ㎕를 주입한다. 주입에 따른 area의 오차는 3% 정도로 추측된다.

(매) 피이크 면적의 측정

electronic integrator에 의해 측정된 면적을 검량선으로 부터 MOCA의 량을 계산한다.

(5) 정 량

(개) 정량조작

일정량의 MOCA (예 125 ㎎ - 250 ㎖ 표선)를 methanol로 용해

하여 1차표준용액을 조제한 후, 희석하여 0.15㎍/0.5㎖(0.3㎍/㎖)를 포함하는 범위내에서 상용표준용액을 조제한 것으로 MOCA의 량에 대한 peak 면적을 plot하여 검량선을 작성한다.

(나) 측 정

표준용액을 시료와 같은 기기조건하에서 측정한다.

(6) 계 산

검량선으로부터 같은 retention time의 peak에 대한 량(㎍)을 읽어 blank를 대조로 하여 다음 식에 의해 계산한다.

$$C = \frac{W(\mu g)}{Vs(\ell)} \times 1{,}000\ (\ell/m\ell)$$

C : MOCA의 농도(㎍/㎖)

W : filter와 silicagel에 포집된 총 시료량(㎍)

Vs : 포집된 시료공기부피(ℓ)

(7) 기 타

(가) 다음과 같은 아민류가 같은 retention time을 갖는 물질로 방해가 될 수 있다.; α-, β-naphthylamine, 0-tolidine, N-methylaniline, 3.3′-dichlorobenzidine, 2-chloro-4-methylaniline, 3-chloromethylaniline, p-toluidine.

(나) MOCA/Methanol ; 5 ㎍/㎖ 용액에서, aniline, 0-, m-chloraniline, 4.4′-methylenedianiline, benzidine과 같은 amines 2.5㎍/㎖ 이하의 농도에서는 방해가 되지 않는다.

(다) MOCA를 함유하는 어떤 화합물 및 MOCA와 같은 retention time을 갖는 물질들이 분석에 방해가 된다.

이런 형태의 방해는 종종 기기조건을 바꿔줌으로써 제거될 수 있다. (예, 이동상의 성분 변화)

(라) 만약 방해물질이 알려졌거나, 포집된 공기에 존재한다고 추측이 되면, 그 정보를 시료와 함께 전해 주어야 한다.

(마) 시료를 포집하는 동안 포집된 공기의 습도가 높으면, MOCA증기에 대한 포집효율은 감소될 수도 있다.

나. 흡광광도분석법 (H산법)[2)]

(1) 원 리

작업환경 공기중의 3,3′-디클로로-4,4′-디아미노디페닐메탄을 글라스 파이버 여과지에 포집하여 이것을 톨루엔으로 추출한 후, 감압건고시켜서 건고물을 묽은 염산에 녹이고 아질산나트륨으로 디아조화하여 H산(1-아미노-8-나프톨-3,6-디술폰산)과 혼합시켜서 발색시킨다. 흡광도를 측정하여 3,3′-디클로로-4,4′-디아미노디페닐메탄을 정량한다.

(2) 기 구

(가) 시료 포집기

(나) 글라스 파이버 여과지

(다) 공전이 달린 삼각플라스크(100 *ml*)

(라) 진탕기

(마) 로터리 이베이퍼레이터

(바) 공전눈금이 달린 시험관

(사) 메스플라스크(10 *ml*)

(아) 중탕남비

(재) 분광광도계 (spectrophotometer)

(3) 시 약

(개) 톨루엔

(내) 묽은 염산

증류수 5 ㎖당 염산 (35 % 이상) 1 ㎖를 함유하는 용액

(다) 아질산나트륨 용액

아질산나트륨 3 g을 증류수 100 ㎖에 녹인다.

(래) 설파민산

설파민산 10 g을 100 ㎖의 증류수에 녹인다.

(매) H산 (1 -아미노- 8 -나프톨- 3,6 -디술폰산) 용액

H산 1 g을 묽은 염산 100 ㎖에 녹인다.

(배) 초산나트륨 용액

초산나트륨 80 g을 250 ㎖의 증류수에 녹인다.

(4) 시료의 포집 및 처리

(개) 시료공기를 포집기로 흡입하여 3,3′ -디클로로- 4,4′ - 디아미노페닐메탄을 글라스 파이버 여과지에 포집한다.

(내) 이 여과지를 100 ㎖ 공전이 달린 삼각플라스크에 넣고, 70 ㎖ 정도의 톨루엔을 가하여 진탕기로 약 30 분간 흔들어서 3,3′-디클로로- 4,4′ -디아미노페닐메탄을 추출한다. 추출액을 여과하고, 여과지와 삼각플라스크를 새 톨루엔으로 세척한다.

(다) 여과액 및 세척액을 합쳐서 로터리 이베이퍼레이터로 감압건고 시킨다. 건고물을 1 ㎖의 묽은 염산에 용해시켜서 10 ㎖ 공전눈금이 달린 시험관에 옮긴다.

(래) 이것을 5 회 되풀이 하여 (추출액 총량 5 ㎖) 건고물을 완전히 시

험관에 옮긴다. 이 액을 시료액으로 한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

시료액과 블랭크용으로서 5㎖ 묽은 염산을 빙수욕에 5분간 담근다. 그리고 0.1㎖의 아질산나트륨 용액을 가하여 가볍게 흔든 후, 설파민산 용액 0.2㎖를 가하고, 빙수욕중에 10분간 방치한다. 그 다음에 H산용액 0.1㎖를 가하고 다음에 초산나트륨 용액 1㎖를 가해서 흔들어 발색시킨다. 발색한 후, 즉시 50～60℃로 유지된 물중탕에 담가 10분간 정지시킨 후 실온까지 방냉시킨다. 이 발색액을 10㎖ 메스플라스크에 옮기고, 시험관 내부를 씻은 증류수도 이것에 합친 후, 증류수를 10㎖의 표선까지 가한다.

이 액의 522 nm부근의 흡광도를 블랭크를 대조로 하여 측정하고 표준선으로부터 3,3′-디클로로-4,4′-디아미노디페닐메탄 함유량을 구한다.

(나) 검량선

일련의 농도의 표준물질 묽은 염산 용액(예를 들면, 0.63, 1.25, 2.5, 5, 10, 20㎍/㎖)을 사용하여 (5)의 정량조작과 같은 조작을 하여 흡광도와 농도와의 관계를 그래프에 표시하여 검량선을 작성한다.

(6) S 및 q

(가) $S = 0.2 \mu g/ml$

(나) $q = 10\ ml$

(7) 기 타

(가) 이 분석법에서는 3,3′-디클로로-4,4′-디아미노디페닐메탄 이외의

방향족 제 1 급아민도 발색한다.

(내) 이 분석법 이외에 SS산(1 -아미노- 8 -나프톨- 2,4 -디술폰산)을 사용하는 발색법도 있다.

References.

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 2nd Ed.Vol.1. P & CAM 236.

2. 作業環境測定 ガイドブック(2) -特定化學物質, 金屬類關係- p.241.

14. 베타프로피오락톤 (BPL)

○ 물질명 : β-Propiolacton, 2-Oxetanone, hydracrylic acid, β-Propionolactone

○ 구조식 및 분자량 : , $C_3H_4O_2$, 72.06

○ 성상 및 성질 : - 액체, 유리용기, ice box(5°)내에 보관시 안정
- d_4^{20}. 1.1460, mp-33.4° , bp_{760} 162°
- 물에 용해 (37%, v/v), 알코올, 아세톤, 에테르, 클로로포름과 혼합반응

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	0.5(A2)	1.5(A2)	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 가스크로마토그래프분석법 (직접포집법) [1)]

(1) 원 리

시료공기를 직접포집법용 포집용기에 포집하고, 그 일정량을 직접 가스크로마토그래프에 주입하여 얻어진 크로마토그램상의 BPL에 해당하는 피이크 면적을 측정하여 농도를 구한다.

(2) 시 약

(가) β-프로피오락톤 : 표준가스로 조제한것을 사용한다.

(나) 아세톤 (수분 0.1%이하)

2 ℓ 삼각플라스크에 아세톤을 1.5 ℓ 취하고, 그 속에 무수탄산칼륨 30g을 넣은 후, 밀전하여 1주간 방치한다. 그동안 때때로 플라스크를 흔든다.

1주간이 지난후, 플라스크의 위의 맑은 액 약 1 ℓ를 50 cm 위드머분류관을 부착한 증류플라스크에 옮기고, 맨틀히이터로 가열하여 증류한다.

유분중의 처음이 200 mℓ는 제거하고, 다음의 700 mℓ를 취한다. 이것이 수분 0.1%이하의 아세톤이다.

수분측정은 카알피셔법으로 한다.

(다) 희석용 건조공기

실리카겔에 의하여 제습

(3) 장치 및 기구

(가) 메스플라스크 (100㎖)

(나) 마이크로실린지

(다) 유리제 공통슬라이드주사통 (5㎖, 200㎖)

(라) 가스크로마토그래프

1) 검출기 : FID

2) 컬 럼 : 내경 4㎜, 길이 4m의 글라스제 충진관에 충진제를 균일하게 채운 것

3) 충진제 : 담체시란처리 크로모솔브 W (60 ~ 80 메쉬) 에 OV - 210 을 20 wt%의 비율로 충진한 것

4) 시료도입부 온도 : 150 ℃

5) 컬럼온도 : 130 ℃

6) 검출부온도 : 170 ℃

7) 캐리어가스 : 질소, 유량 30㎖/min

(4) 시료의 포집

200㎖의 주사통에 약 100㎖의 시료공기를 포집한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

1) 컬럼은 충진제를 균일하게 채워서 에이징을 충분히 한다.

2) 정량조작

포집한 시료를 5㎖의 주사통에 취해서 직접 가스크로마토그래프에 주입한다. 크로마토그램상에 나타난 피이크중에서 미리 표준시료를

사용하여 확인한 BPL의 보유시간 또는 보유용량에 해당하는 피이크의 면적을 측정하여 표준선 또는 표준농도시료의 피이크면적을 비교하여 농도를 산출한다.

(나) 검량선

1) 표준가스의 조제

〈주사통에 의한 방법〉

일정량의 BPL을 안세톤에 녹여서 100㎖로 만든다. 이 표준액은 아세톤 중의 수분이 0.1%이하이면, 약 8시간은 농도의 저하를 볼 수 없다. 200㎖의 유리제의 주사통끝에 길이 약 5㎝의 고무관을 부착하여 희석용 건조공기를 약 30㎖ 넣고 핀치콕으로 고무관을 고정시키고, 공기항온조내에서 50내지 60℃로 가온해 둔다. 마이크로실린지의 바늘을 고무관벽에 찔러 넣어 주사통의 내벽에 닿도록 한 다음에, 정확히 표준액 1㎕를 그곳에 부착시킨다. 핀치콕을 늦추어서 희석용 건조공기를 흡인하여 100㎖로 만든다. 공기항온조내에 2～3시간 방치한 후, 이것을 표준가스로서 사용한다. 처음 아세톤에 녹이는 BPL의 량을 295㎎으로 할 것

이 조작으로 조제한 표준가스의 농도는 약 10ppm이 된다.

〈확산셀에 의한 방법〉

확산셀을 사용하는 표준가스발생장치가 있으면, 그것을 사용하여 표준가스를 조제할 수 있다.

약 10㎝, 내경 약 3㎜의 확산셀을 40～50℃의 일정온도로 유지하여 청정한 질소가스를 희석가스로 하여 약 1ℓ/min 흘리면 0.5ppm정도의 농도의 표준가스의 조제가 기대된다. 농도는 희석가스 유량에 역비례한다.

2) 검량선의 작성

〈주사통에 의한 방법〉

200㎖주사통에 조제한 표준가스의 일부를 고무관을 통하여 5㎖의

주사통에 포집해서 정량조작과 마찬가지로 크로마토그램을 측정한다. 200㎖ 주사통 속의 표준가스를 희석용 건조공기로 적당히 희석하여 다시 크로마토그램을 측정한다. 이 조작을 차례로 되풀이하여 농도와 피이크면적과의 관계를 나타내는 검량선을 작성한다.

〈확산셀에 의한 방법〉

희석용 질소의 유량을 적당히 바꾸어서 여러가지 농도의 표준가스를 조제하여 이들을 각각 5㎖의 주사통에 포집하여 정량조작과 마찬가지로 크로마토그램을 측정한다. 피이크면적과 도입한 표준가스 농도 관계를 나타내는 검량선을 작성한다.

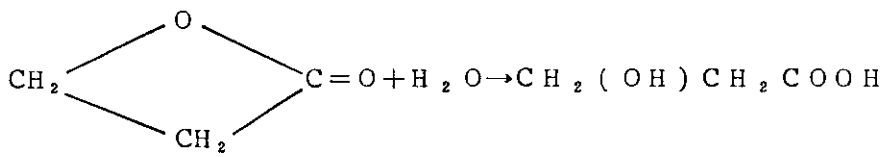
(6) 기 타

(가) 현재는 정량하한은 5㎖를 주입했을때, 1ppm이 신뢰할 수 있는 수치이다.

본 분석법의 조건하에서는 테일링 등으로 말미암아 측정치가 변동하는 일이 있다. 따라서 시료는 수회 되풀이해서 측정하여 재현성을 확인할 필요가 있다. 또 본 분석법은 저농도로 됨에 따라 피이크의 높이가 낮아지며, 폭이 넓어지는 경향이 있으므로, 피이크 높이를 사용하는 것은 적당치 않다. 피이크면적은 피이크가 현저히 비대칭이므로, 반치폭과 높이의 적으로 할 수는 없으며, 직접 면적을 측정하든지, 인테그레이터를 사용하지 않으면 안된다.

(나) 본 분석조건에서는 테일링이 크기 때문에, 저농도에서는 근접피이크의 겹침에 의한 정량오차가 나타나므로 특히 주의하여야 한다.

(다) BPL (비등점 162℃)은 상압증류에서는 분해가 일어나므로, 그 정제는 감압증류에 의하지 않으면 안된다. 또, 물과는 아래와 같이 반응하여 β-히드록시프로피온산이 생성되므로, 표준용액용으로 사용하는 아세톤은 충분히 탈수할 필요가 있다.



또한, 저농도의 측정을 위하여 냉각포집조작을 하면, 공기중의 수분이 동시에 포집되어 그것이 BPL과 반응하여 농도측정치 저하의 요인이 되므로 농축법은 적당치 않다. 물과의 반응을 고려하여 본측정법에서도 시료포집에서는 될수록 신속히 분석을 하는 것이 바람직하다. 또, 알코올이나 산무수물이 공존하면 반응한다.

(라) 상기의 반응성에 의한 방해 외에 가스크로마토그래프분석상의 방해물질로는 무수락산, 아세토초산메틸 등이 있다.

(마) 실란처리한 크로모솔브W (60 ~ 80 메쉬) 에 ECNSS-S를 3wt % 의 비율로 씌운 것을 내경 3㎜, 길이 2 m의 글라스제 충진관을 채운 컬럼으로 사용하면 베에타프로피오락톤의 충진제의 경우에 비하여 테일링을 적게 할 수 있다. 캐리어가스의 유량은 40 ~ 60 mℓ/min 이다.

References

1. 作業環境測定 ガイドブシク(2) - 特定化學物質, 金屬類關係 p. 276

15. 시안화수소

○ 물질명 : Hydrogen cyanide, Hydrocyanic acid

○ 구조식 및 분자량 : HCN, 27.03

○ 성상 및 성질 : - 무색기체 (수용성)
- mp. -13.4°, bp. -25.6°
- 물에 쉽게 녹음, 에탄올, 에테르에 가용

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	-	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	C 10	C 10	4.7	5	4.7	5

가. 흡광광도 분석법 (피리딘-파라조론법) [1)]

(1) 원 리

작업환경 공기중의 시안화수소를 수산화나트륨용액 속에 시안화칼륨, 시안화나트륨의 경우와 마찬가지로 분석하여 시안이온을 정량하여 기중농도를 구한다.

(2) 기 구

(가) 미젯임핀저

(나) 분광광도계 (spectrophotometer)

(3) 시 약

(가) 흡수액

(나) 초산액

(다) 완충액

(라) 클로라민 T용액

(마) 피리딘-피라조론용액

(바) 표준용액

시안화나트늄, 시안화칼륨의 경우와 동일하게 ((1)~(5)) 조제하여 표준용액은 표준원액의 농도를 표정한 후, 그 계산량을 취하여 흡수액으로 희석해서 1 ㎖중에 시안이온(CN^-) 2.13 ㎍을 함유하는 용액으로 조제하여 표준액으로 한다.

표준용액 1 ㎜=시안화수소가스(HCN) 0.002 ㎜

(25 ℃, 760 ㎜Hg)

(4) 분석방법

(가) 시료분석

1) 시료액 2.0 ㎖를 공전시험관에 넣고, 흡수액 3.0 ㎖를 가하여 혼합한다.

2) 흡수액 5.0 ㎖를 공전시험관에 넣어서 블랭크로 한다.

3) 시안화칼륨·시안화나트륨과 동일하게 분석한다.

(나) 검량선

1) 표준용액 0, 0.5, 1.0, 2.0 ㎖를 공전시험관에 넣고, 흡수액을 가하여 각각의 액량을 5.0 ㎖로 조제한다.

2) 25 ℃, 760 ㎜Hg에서의 시안화수소(HCN), 0, 0.001, 0.002, 0.003 0.004 ㎖에 해당하며, 0을 대조로 하여 각각의 흡광도를 측정하여 표준선을 작성하면 직선관계의 표준선이 얻어진다.

(5) 농도계산

시료액 2㎖속에 시안화수소의 양으로부터, 다음의 식에 의하여 기중농도를 산출한다.

$$\text{시안화수소(ppm)} = \text{HCN}(㎖) \times \frac{10}{2} \times \frac{1,000}{\text{흡인시료공기}(ℓ)}$$

(6) S 및 q

(가) S = CN 0.01 $\mu g/m\ell$,

(나) q = 75 $m\ell$

(7) 기 타

(가) 시료액의 시안화수소 농도가 높은 경우는 흡수액을 사용하여 5배 이상으로 희석해서 25 $m\ell$를 사용하여 분석한다. 정량값에 희석배수를 곱하여 시료액중의 시안화수소량을 구한다.

(나) 이 분석법은 염소, 브롬등의 산화성가스 및 황화수소에 의하여 방해를 받는다.

(다) 이 분석법은 시안화수소를 대상으로 한 측정법이며, 시안화물의 경우와 시료포집의 조건이 다르다.

나. 기타분석방법

액체포집하여 ISE(Ion Specific Electrode)를 이용하는 방법[2)]

References

1. 作業環境測定 ガイドブック(2) - 特定化學物質、金屬類關係 - p.238.

2. NIOSH MANUAL of Analytical Method 2nd Ed. Vol.4. S288.

16. 아크릴로 니트릴

- 물질명 : Acrylonitrile, 2-Propenenitrile, Linyl cyanide
- 구조식 및 분자량 : $CH_2=CHCN$(C_3H_3N), 53.06.
- 성상 및 성질 : — 가연성 및 독성이 있는 액체
  — 비중 0.8004 g/mℓ(25℃), Bp 77.2℃, Vp. 11 kpa(83 mmHg : 11 % V/V) : 20℃
  — 유기용매에 가용
- 허용농도:

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	2(A2)	4.5(A2)	1	—	2	—
STEL/CEIL(C)	—	—	C 10	—	C 10	—

가. GC(FID)[1]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포 집 1)방 법 : 고체포집 2)기구 및 포집체 : 활성탄관 ; Co coconut shell charcoal tube 3)속 도 : 0.01 ~ 0.2 ℓ/min 4) 량 —최소 : 3.5 ℓ —최대 : 20 ℓ 2. 시료의 안정성 : 1 주일간 안정 (25℃) 3. 정도측정 1)범위 : 1 ~ 100 mg/m³(20 ℓ sample) 2)표준편차 (Sr) : 0.06 4. 관련사항	1. 원리 및 기기 1)원리 : GC를 이용하여 분리후, FID로 검출 2)기기 : FID검출기가 부착된 GC 2. 탈 착 1)방법 : 2 % (V/V) aceton/cs_2 1mℓ를 넣고 30분간 방치 2)효율 : 3. 검량선 : 0.001 ~ 1 mg/sample 4. 회수율 : 5. 정도측정 1)범위 : 0.015 ~ 1 mg/sample 2)표준편차 (Sr) : 0.06 ~ 0.016 6. 검출한계 : 0.001 mg/sample 7. 관련사항 표준용액은 용시 조제하여 검량선 작성한다. 아크릴로니트릴의 머무름시간은 8.5 min이다.

가. 가스크로마토그래프 (활성탄관) [1)]

(1) 원 리

작업환경 공기중의 아크릴로니트릴을 활성탄관에 포집해서 acetone/CS_2로 탈착하여 시료액으로 한후, 그 일정량을 가스크로마토그래프에 주입하여 정량한다.

(2) 기 구

(가) 포집기 : Glass tube, 길이 7㎝, 외경 6㎜, 내경 4㎜, coconut Shell charcoal(front = 100㎎, back = 50㎎)

(나) 개인시료 포집용 펌프

(다) Gas chronatograph, flame ionization detector

(라) 칼 람 : 3 m × 3 ㎜ Stainless steel

20 % SP-1000 on 80/100 chromosorb WHP

(마) 마이크로 증류장치

(바) 바이알 : 2㎖, PTFE-lined crimp caps

(사) 마이크로 시린지

(아) Volumetric flasks:10 ㎖

(자) 피 펫 : 1 ㎖

(3) 시 약

(가) 이황화탄소(CS_2) : 크로마토그래프용

(나) Acetone : 크로마토그래프용

(다) Hexane

(라) 용출액 : 2 % (V/V), acetone/carbon disulfide

(마) Acrylonitrile: 4 ℃, 최소 1개월간 안정, 새로 증류한 것으로 안정화 된것 사용.

* 특별한 주의가 필요하다.

(바) 1차 표준용액(4 $\mu g/\mu \ell$) : Acrylonitrile 50 $\mu \ell$을 취해 hexane 10 $m \ell$에 녹인다.

(사) Helium(He)

(아) Hydrogen(H_2)

(자) Air, filtered

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

포집기를 연결하여 0.01～0.2 ℓ/min의 유량으로 3.5～20 ℓ의 시료공기를 흡인한다.

(나) 전처리

sampler tube의 front(100 mg) 및 back(50 mg) 부분을 각각, 분리해서 넣고 용출액 1.0 $m \ell$를 가해서 (internal standard의 경우 0.1 %(V/V) benzene, 또는 n-hexane을 가할 수도 있다) 마개를 닫고, 30분간 가끔 흔들어주면서 방치한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

1차표준용액을 일정량 취해 0.001～1 mg per sample의 범위내에서 5개의 상용표준용액을 조제하여 기지농도를 주입하거나, 용리액 10 $m \ell$로 희석하여 사용·분석해서 acrylonitrile의 양(mg)에 대한 피이크 면적으로 검량선을 작성한다.

이때, 시료 및 Blank도 같이 분석한다.

(나) 측 정

1) 기기조건

가) 주입량 : 2 $\mu \ell$

나) 운반가스 : N_2, 또는 He, 25 $m\ell/min$

다) 온　　도 : Injector　200 ℃

Detector　200 ℃

Column　85 ℃

2) 주어진 기기조건하에서 일정량의 표준용액 및 시료를 주입하여 피이크 면적을 측정한다.

(6) 계　　산

다음 식에 의하여 Acrylonitrile의 농도를 계산한다.

$$C = \frac{(W_F + W_b - B_f - B_b) \cdot 10^3}{V} \quad , mg/m^3$$

C : acrylonitrile의 농도 (mg/m^3)

W_f : Sample Front Section (mg)

W_b : Sample back Section (mg)

B_f : Blank Front Section (mg)

B_b : Blank back Section (mg)

나. 가스크로마토그래프법 (실리카겔관) [2)]

(1) 원　　리

작업환경 공기중의 아크릴로니릴을 실리카겔관에 포집하여 아세톤으로 탈착해서 시료액으로 한 후, 그 일정량을 가스크로마토그래프에 주입하여 정량한다.

(2) 기　　구

(가) 시료포집기구

1) 실리카겔관

2) 흡인 펌프

3) 유량계 : 0.5 ℓ/min

(나) 가스크로마토그래프 분석장치

1) 검출기 : FID

2) 컬 럼 : 2 m × 3 ㎜, 스테인레스스틸 또는 glass 제의 충진관에 충진제를 균일하게 충진한 것.

3) 충진제

가) 크로모솔보 WAW 60/80 메쉬에 ECNSS-S(Copolymer of Ethylene glycol Succinate과 β-Cyanoethyl Methyl Silicone)를 5 ~ 15 Wt%의 비율로 충진한 것

나) 크로모솔브 WAW(60 ~ 80 mesh)에 Poly Ethylenelycol (PEG) 20 M을 10 wt%의 비율로 충진한것.

다) 크로모솔브 WAW(60 ~ 80 mesh)에 Tricresyl Phosphate (TCP)를 10 wt%의 비율로 충진한 것.

(다) 가스크로마토그래프 조건

1) 질소(N_2) 20 ~ 30 ㎖/min

2) 주입부온도 : 130 ℃

3) 컬럼온도 : 70 ℃

4) 검출부온도 : 110 ~ 130 ℃

(라) 마이크로 실린지

(마) 피 펫

(바) 공전플라스크

(3) 시 약

(가) 아세톤(acetone)

(나) 아크릴로니트릴(acrylonitrile)

(다) 표준용액 조제

1) 1 ㎖의 아크릴로니트릴을 아세톤으로 희석하여 20 ㎖ 메스플라스크에 넣고 보정한다.

2) 다른 20 ㎖ 메스플라스크에 위에서 조제한 용액중 0.5 ㎖를 넣고 아세톤으로 희석하여 0.125 ㎖/㎖(20 ㎎/16 ㎖) 정도의 표준원액을 조제한다.

3) 비중은 아세톤의 비중과 거의 같으므로 표준용액의 아크릴로니트릴의 농도는 약 0.1 ㎎/㎖가 된다.

4) 표준용액을 아세톤으로 희석하여 56, 28, 14, 7, 3.5 ㎍/㎖의 표준계열을 조제한다.

(4) 분석과정

(가) 시료의 포집

실리카겔관을 이용하여, 0.5 ℓ/min 전후의 일정 유량으로 시료공기를 흡인한다.

(나) 시료의 처리

1) 시료를 포집한 실리카겔을 아세톤 5.0 ㎖가 들어 있는 공전시험관에 재빨리 옮겨서 밀봉한다.

2) U자관에 남아 있는 실리카겔과 함께 5.0 ㎖ 아세톤으로 2회 세척하여 전의 시험관에 세척액을 합친다.

가끔 흔들면서 30 ~ 60 분간 방치한다.

이것을 시료액으로 한다.

(라) 시료주입

시료액 1 ㎕를 마이크로실린지로 가스크로마토그래프에 주입하여 얻

어진 아크릴로니트릴의 피이크 높이, 또는 면적을 측정하고 표준선을 사용하여 정량한다.

(라) 검량선 작성

표준계열 1 $\mu\ell$를 가스크로마토그래프에 주입하여 얻어지는 피이크 높이, 또는 면적과 표준용액 농도와의 관계를 나타내는 검량선을 작성한다.

(5) 농도계산

아크릴로니트릴의 농도(ppm)

$$= \text{검량선에서 얻어진 아크릴로니트릴}(\mu g/m\ell) \times \frac{24.46}{53.1} \times 15$$

$$\times \frac{1}{\text{시료흡인공기량}(\ell)}$$

$$= \text{표준선에서 얻어진 아크릴로니트릴}(\mu g/m\ell) \times 6.9 \times \frac{1}{\text{시료흡인공기량}(\ell)}$$

(6) 기 타

(가) S = 1.4 $\mu g/m\ell$

(나) Q = 15 $m\ell$

다. 기타분석방법

(1) 액체포집하여 흡광도법을 이용하는 방법 [2)]

(2) 직접 포집하여 GC를 이용하는 방법 [2)]

References

1. NOISH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed. 1989. Vol.3 1604.

2. 作業環境測定 ガイドブック 特定化學物質, 金屬類關係 - p. 165 .

17. 아크릴 아미드

○ 물질명 : Acrylamide, p-openamide,

○ 구조식 및 분자량 : $CH_2=CHCONH_2$ (C_3H_5NO), 71.08

○ 성상 및 성질 : -단량체 : 결정(flake-like), 중합체 : 여러형태
-비중 : 1, 122, mp. 84.5°
-용해도 : 215.5g / Water 100ml, 155g / methanol 100ml 130°

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg / m³	ppm	mg / m³	ppm	mg / m³
TWA	-	0.03(A2)	-	0.03	-	0.03
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 가스크로마토그래프분석법 (여과포집) [1)]

(1) 원 리

작업환경 공기중의 아크릴아미드를 글라스 파이버 필터에 포집한 후, 메틸 알코올로 용출한다. 용출액을 KD농축기로 그 정량을 가스크로마토그래프에 주입해서 정량한다.

(2) 시 약

(가) 탈착용매

90 %메탄올 (중합방지제로서 히드로 퀴논 모노메틸에테르를 0.1 %함유), 메탄올을 1 / 10 용으로 농축하여 그 10μl를 가스크로마토그래프에 주입했을 때, 분석의 방해가 되는 피이크가 생기지 않는 것

메탄올은 99 % 또는 같은 정도 이상의 순도의 시약이 바람직 하다.

(나) 아크릴아미드

(3) 장치 및 기구

(가) 시료포집기구 등

1) 글라스 파이버 필터 및 호울더

2) 흡인펌프 : 포집기구를 장치한 상태에서 약 20ℓ/min의 유량으로 시료공기를 흡인할 수 있는 것

3) 유량계 : 10～30ℓ/min의 범위의 유량으로 정확히 측정할 수 있는 것

4) 공전시험관 (50mℓ)

5) 글라스 필터가 달린 깔대기

6) 쿠데르나다니쉬 (kuderna-danish, KD) 농축기 (그림 1 참조)

7) 메스플라스크 (5mℓ)

(나) 마이크로실린지 (50μℓ)

(다) 가스크로마토그래프분석장치

1) 검출기 : FID

2) 컬 럼 : 내경 약 3㎜, 길이 약 2m의 유리제의 충진관에 충진제를 균일하게 채운 것

3) 충진제 : 표준액 및 시료액에는 물이 함유되어 있으므로, 물의 영향이 적은 충진제가 좋다. 예를 들면, 다음과 같은 충진제가 쓰인다.

테낙스 GC나 크로모솔브 103등의 폴라스폴리머비이즈 (80메쉬 정도)

4) 시료주입부 온도 : 약 200 ℃

5) 컬럼온도 : 약 180 ℃

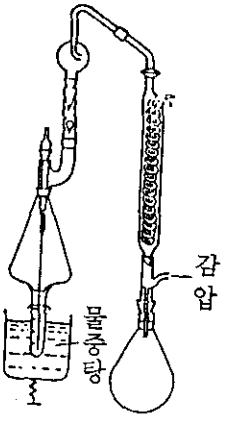
6) 검출부 온도 : 약 200 ℃

7) 질소, 유량 : 30～50mℓ/min

(라) 표준액조제용 기구

1) 메스플라스크 (100mℓ)

2) 공전플라스크



〔그림 1〕 KD농축기

(4) 시료의 포집 및 처리

글라스 파이버 필터를 호울더에 고정시키고, 흡인펌프에 접속하여 20ℓ/min의 유량으로 시료공기를 흡인한다. 시료를 포집한 여과지를 공전시험관에 넣고, 탈착용매 약 20㎖를 가한다.

마개를 하여 세차게 흔들어 여과지를 으깬 후 유리필터가 달린 깔대기로 흡인여과하여 여과액을 KD농축기의 플라스크에 넣는다. 새로운 탈착용매 약 10㎖를 사용하여 2회 세척한 다음에, 여과액과 세척액을 합하여 KD농축기로 5㎖이하로 농축하여 메스플라스크로 5㎖로 한 것을 시료액으로 한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

충진제를 균일하게 채워서 컬럼을 만들고 가스크로마토그래프를 분석조건에 맞추어 시료액 10㎕를 마이크로실린지로 가스크로마토그래프에 주입하고, 얻어진 크로마토그램의 아크릴아미드의 피이크 면적을 측정하여 검량선을 사용·정량한다.

(나) 검량선

1) 1차표준용액 조제

아크릴아미드 0.10g을 메스플라스크에 넣고 증류수로 100㎖로 한다. 이 용액을 증류수를 사용해서 희석하고 0.4, 0.2, 0.1, 0.05 및 0.01㎎/㎖의 농도계열의 상용표준용액을 조제한다.

2) 검량선의 작성

시료액과 마찬가지로 조작하여 각각의 상용표준용액 일정량(10㎕)을 가스크로마토그래프에 주입하여 얻어지는 크로마토그램상의 아크릴아미드의 피이크 면적과 표준액의 농도와의 관계를 나타내는 검량선을 작성한다.

(다) 농도의 계산

포집한 시료공기중의 아크릴아미드의 농도는 다음의 식에 의하여 산출한다.

아크릴아미드농도(mg / m^3) = 표준선으로부터의 아크릴아미드

$$(mg / m\ell) \times 5\ (m\ell) \times \frac{1000}{Q}$$

Q : 흡인시료공기량

(6) S 및 q

(가) $S \leqq 0.01\ mg / m\ell$

(나) $q = 5m\ell$

(7) 기 타

아크릴아미드 취급중에는 피부에 접촉시키거나 흡입하지 않도록 주의한다.

나. 기타분석방법

고체포집하여 GC(FID)를 이용하는 방법 [2]

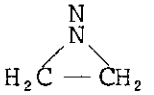
References

1. 作業環境測定 ガイド シク (2) - 特定化學物質, 金屬類關係 - p. 155.

2. 環境有害物 의 測定 과 評價 下卷. 1980. p. 128.

18. 에틸렌 이민

○ 물질명 : Ethylenimine, Aziridine, azacyclopropane, dimethylenimine.

○ 구조식 및 분자량 :  , C_2H_5N, 43.07

○ 성상 및 성질 : -액체, 암모니아와 같은 심한 냄새
-d_4^{24}, 0.8321, bp_{760} 56 - 57°
-물과 혼합, 알코올에 가용

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	0.5	1	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 흡광광도분석법 (나프토퀴논술폰산법) [1)]

(1) 원 리

작업환경공기중의 에틸렌이민을 증류수에 포집한 후, 알칼리성으로하여 나프토퀴논술폰산과 반응시켜서 생성되는 황색색소를 클로로포름에 추출하여 추출액의 흡광도를 측정하여 정량한다.

(2) 기 구

(가) 미젯 임핀저

(나) 미젯 임핀저냉각용구

(다) 분광광도계 (spectrophotometer)

(3) 시 약

(가) 나프토퀴논술폰산 용액

1, 2 - 나프토퀴논 - 4 - 술폰산칼륨 0.3g을 증류수에 녹여서 100ml로 만든다.

(나) 완충액 (pH 11.7)

인산수소이나트륨 ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) 2g에 증류수 약 80ml를 가하여

녹이고, 5 % 수산화나트륨 용액을 적하하여 pH 11.7로 조절한 후 증류수로 100㎖로 만든다.

(다) 클로로포름

(라) 표준액

메스플라스크(100㎖)에 증류수 약 80㎖를 넣어두고, 에틸렌이민(비등점 56 ℃, 비중 0.832) 1㎖를 가하고 혼합하여 증류수로 100㎖로 만든다. 그 5㎖를 딴 메스플라스크(100㎖)에 넣고 증류수로 100㎖ 만든 후, 또 4.23㎖를 딴 메스플라스크(100㎖)에 넣고 증류수로 100㎖로 희석하여 표준액으로 한다.(1㎖중에 에틸렌이민 17.6㎍를 함유하는 용액이 된다)

(4) 시료의 포집 및 처리

미젯임핀저에 증류수 10.0㎖를 넣고, 이것을 빙수중에 고정시키고, 1ℓ/min의 유량으로 시료공기를 흡인한다.

미젯 임핀저내의 액은 실온으로 되돌리고, 농도가 균일하게 되도록 혼합하여 시료액으로 한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

시료액 및 증류수(블랭크)의 5.0㎖씩을 소형분액 깔대기(20 ~ 30㎖)에 넣고, 나프토퀴논술폰산 용액 2㎖ 및 완충액(pH 11.7) 0.5㎖를 가하여 혼합한 후, 클로로포름 5㎖를 가한다. 이것을 1분간 흔들고 약 5분간 방치한 후, 다시 1분간 흔들어서 정치한다.

아래의 클로로포름층은 에틸렌이민의 농도에 따라 황색을 띠므로 10㎜셀에 넣어서, 블랭크를 대조로 하여 420nm부근의 파장에서의 흡광도를 측정하여 표준선에 의해서 대응하는 에틸렌이민량을 구한다.

(나) 검량선

표준액 0, 1.0, 3.0, 5.0㎖를 소형분액깔대기에 넣고, 증류수를 가하여 각각의 액량을 5.0㎖로 조제한 후, (가)의 정량조작을 한다.

이 계열은 25℃, 760㎜Hg에서의 에틸렌이민증기 0, 0.01, 0.03, 0.05㎖에 해당하며, 0을 대조로 하여 측정한 흡광도에 의하여 표준선을 작성하면 직선관계의 표준선이 얻어진다.

(다) 계 산

시료액중의 에틸렌이민량으로부터 다음의 식에 의하여 기중농도를 산출한다.

$$\text{에틸렌이민의 농도(ppm)} = \text{에틸렌이민증기}(m\ell) \times \frac{10}{5} \times \frac{1000}{\text{흡인시료공기량}(\ell)}$$

(6) S 및 q

(가) $S = 0.6\mu g/m\ell$

(나) $q = 10m\ell$

(7) 기 타

(가) 시료공기중에 제1, 제2아민이 존재하면 에틸렌이민측정의 방해가 되나, 방해의 정도는 하나하나의 아민에 따라 다르다.

(나) 클로로포름층에 흐름이 생겼을 경우는, 소형 깔대기의 대부분이 탈지면을 채워서 이것으로 여과하여 흡광도를 측정한다.

References

1. 作業環境測定 ガイドブック (2) - 特定化學物質, 金屬類關係- p. 188.

19. 염　　소

○ 물질명 : Chlorine

○ 구조식 및 분자량 : Cl_2, 70.9

○ 성상 및 성질 : - 이원자 기체, 녹색을 띤 노랑색
- mp - 101.00°, bp - 34.05°, d 1.4085(lig.20°)
- 물에 조금 녹음, 알칼리에 더 잘 녹음

○ 허용농도 :

구　분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	1	3	0.5	1.5	0.5	1.5
STEL/CEIL(C)	3	9	1	3	1	3

가. 흡광광도분석법 (○ - 톨리딘법) [1)]

(1) 원　　리

○ - 톨리딘용액에 시료공기를 흡인하여 염소와의 반응에 의하여 생기는 황색액의 흡광도를 측정하여 기중농도를 구한다.

(2) 기　　구

(가) 소형가스흡수관

(나) 분광광도계 또는 광전광도계 (휴대용이 좋다)

(3) 시　　약

(가) ○ - 톨리딘용액

염산 ○ - 톨리딘 0.1 g을 증류수 약 50 mℓ에 녹이고, 염산 (35%) 1.5 mℓ를 가하여 혼합한 후, 증류수로 100 mℓ로 만든다.(갈색병에 보존하면 약 6개월은 사용할 수 있다)

(나) 흡수액

○ - 톨리딘용액을 증류수로 50배 희석한다.(사용시 조제)

(다) 표준액

10 % 차아염소산나트륨(Sodium Hypochlorite 시판시약명 : 안티포르민) 0.1㎖를 증류수로 10㎖로 희석하여 표준원액으로 해서 용액 중의 유효염소 농도를 요오드적정법에 의하여 표정한다.(사용시에 표정)

표 정 : 표준원액 10㎖를 취하여 요오드화칼륨 0.2 ㎎ 및 (2:1) 염산 1㎖를 가해서 약 5분간 방치한 후, 미크로뷰렛을 사용하여 0.01N 티오황산나트륨으로 적정한다.(지시약 : 전분)

이 때의 적정수를 a (㎖) 라 하고, 따로 공시험을 하여 그 적정수를 b(㎖) 라 하여, 다음의 식에 의하여 유효염소농도를 구한다. (다음 식중의 f는 0.01N 티오황산나트륨의 역가를 나타낸다)

$$\text{표준원액중의 염소}(Cl_2)\text{농도}(㎎/㎖) = \frac{0.3546\,(㎖) \times (a-b)\,f}{10}$$

(라) 표준정색액

표준원액의 계산량을 취하여 흡수액으로 희석해서 1㎖중에 염소 1.45㎍를 함유하는 용액으로 조제하여 표준정색액으로 한다.

표준정색액 1㎖ = 염소가스($C\ell_2$) 0.0005㎖ (25 ℃ , 760 ㎜ Hg)

이 액은 오래 방치할 수 없으므로, 조제후 20분 이내에 10 ㎜셀을 사용하여 흡수액을 대조로 해서 파장 420 nm부근에서의 흡광도를 측정한다.

(4) 시료의 포집 및 정량

소형가스흡수관에 흡수액 5.0㎖를 넣고, 100㎖/min전후의 유량으로 시료공기를 흡인하여 액에서 황색을 인지할 수 있게 되면 멈추고, 이때의 흡인시료공기량을 기록해 둔다.

소형가스흡수관내의 액은 농도가 균일하게 되도록 혼합하여 시료정색

액으로 하고, 흡인이 끝난후 20분 이내에 표준정색액의 경우와 같은 조건에서 흡광도를 측정한다.

표준정색액의 흡광도를 As, 시료정색액의 흡광도를 A라 하여 다음의 식에 의해서 기중염소도를 산출한다.

$$\text{염소의 농도 (ppm)} = 0.0005 \times \frac{A}{AS} \times 5 \times \frac{1,000,000}{\text{흡인시료공기량}(m\ell)}$$

(5) S 및 q

(가) $S = 0.06 \mu g / m\ell$

(나) $q = 5 m\ell$

(6) 기 타

(가) 이 분석법은 브롬, 요오드, 오존, 이산화염소등의 산화성가스에 의하여 방해 받는다.

(나) 차아염소산나트륨 용액을 희석한 표준원액은 시간경과에 의한 농도저하가 크다. 따라서, 농도표정 및 표준정색액의 조제는 되도록 빠르게 한다.

나. 기타분석방법

(1) ABTS법을 이용하여 흡광도법을 이용하는 방법[1)]

(2) Methyl orange로 발색하여 흡광도법을 이용하는 방법[2)]

References

1. 作業環境測定 ガイドブシク (2)-特定化學物質, 金屬類關係- p.199, p.201

2. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 2nd Ed. Vol 1. P&CAM 209.

20. 염화비닐

- 물질명 : Vinyl chloride, Chlorothylene
- 구조식 및 분자량 : $CH_2=CHC\ell$ ($C_2H_3C\ell$), 62.50.
- 정상 및 성질 : —무색기체
  — mp : -160 ℃, bp -13.9 ℃, 증기압 3.5 ㎜Hg(25 ℃),
  증기비중 = 2.15
  —물에 불용, 유기용제에 가용

- 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	㎎/㎥	ppm	㎎/㎥	ppm	㎎/㎥
TWA	1(A2)	-	-	-	1	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	C5	-

가. GC(FID)[1) 2)]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포 집 1)방 법 : 고체포집 2)기구 및 포집제 : 활성탄관 3)속 도 : 0.05 ℓ/min 4) 량 —최 소 : —최 대 : 5 ℓ 2. 시료의 안정성 3. 정도측정 1)범 위 : 0.008 ~ 5.2 ㎎/㎥(5 ℓ sample) 2)표준편차(Sr) : < 5 % 4. 관련사항	1. 원리 및 기기 1)원리 : GC를 이용하여 분리후 FID로 검출 2)기기 : FID검출기가 부착된 GC 2. 탈착 1)방법 : CS_2 1 ㎖를 넣고 30 분간 방치 2)효율 : 93 ~ 101 % 3. 검량선 4. 회수율 5. 정도측정 1)범 위 : 7 ~ 71 ㎎/㎥ 2)표준편차(Sr) : 0.08 6. 검출한계 : 0.2 ㎎ 7. 관련사항

(1) 원　　리

작업환경 공기중의 염화비닐을 활성탄관에 포집하여 그 일정량을 가스크로마토그래프에 주입해서 얻은 크로마토그램으로부터 염화비닐의 피이크에 해당하는 높이 또는 면적을 측정하여 염화비닐 농도를 구한다.

(2) 기　　구

(가) 개인시료포집용 펌프(유속 50 ㎖/min로 조절 가능한것)

(나) 활성탄관

(다) 가스크로마토그래프 분석장치

1) 검출기 : FID

2) 컬 럼 : 20 ft × 0.125 inch 스테인레스스틸 80/100 메쉬 크로모솔브W을 10 % SE-30으로 충진한 것.

(라) 가스크로마토그래프 분석조건

1) 헬륨(He) 40 ㎖/min,(80 psig)

2) 수소(H_2),65 ㎖/min (20 psig)

3) 공기(air), 500 ㎖/min (50 psig)

4) 주입부온도 : 230 ℃

5) 검출부온도 : 230 ℃

6) 컬럼온도 : 60 ℃

(마) 마이크로실린지

(3) 시　　약

(가) 이황화탄소(carbon disulfide)

(나) 99.9 % 염화비닐(vinylchloride)

(다) 톨루엔(Toluene)

(4) 시료의 포집

activated Charcoal tube를 연결하여 50 mℓ/min의 유량으로 최대 5 ℓ까지 시료공기를 흡인한다.

(5) 분석과정

(가) 시료분석

1) 2개의 활성탄관을 각각 독립적으로 분석한다.

2) 글라스우울을 제거하고 각 활성탄관의 앞쪽 활성탄을 1 mℓ 이황화탄소가 들어있는 용기에 넣는다.

(주의 : 이황화탄소를 먼저 넣은 다음에 활성탄을 넣어야 함)

3) 30분간 탈착시킨다.

이황화탄소를 첨가한 후 60분안에 분석해야 한다. 만약 시료포집에 활성탄관이 한개 사용되었다면 활성탄을 각각 분석한다.

(나) 주 입

1) 10 μℓ-실린지를 시료액으로 여러번 세척한 후 가스크로마토그래프에 주입한다.

2) 제 1 단계와 제 2 단계의 피이크 값을 계산한다.

(다) 검량선 작성

1) 중량법

- 염화비닐은 무게를 측정한 10 mℓ - 메스플라스크 (톨루엔 5 mℓ 포함) 속에서 천천히 거품을 일으킨다.
- 3분후 다시 무게를 측정한다. (100 ~ 300 ㎎사이에 있다)
- 이황화탄소로 10 mℓ까지 희석시킨다.
- 염화비닐의 0.2nℊ ~ 1.5 μℊ 농도범위에서 주입한다.

2) 용량법

- 염화비닐의 가스시료 1 ㎖를 가스타이트 실린지에 넣고 밸브를 막는다.
- 이황화탄소 5 ㎖가 담겨있는 10 ㎖ - 메스플라스크속에 바늘의 끝을 넣는다.
- 밸브를 연다.
- 실린지 속에 염화비닐을 완전히 용해시키기 위하여 이황화탄소로 여러번 실린지를 세척한다.
- 세척제로 사용한 이황화탄소는 메스플라스크에 첨가한다.
- 이황화탄소로 메스플라스크를 보정한다.
- 표준용액으로 다른 표준액을 만든다.

(6) 농도계산

(가) 각 시료에서 블랭크 값을 뺀다.

μg = μg 시료 − μg 블랭크

μg 시료 = 시료관의 μg

μg 블랭크 = 블랭크의 μg

(나) $mg/m^3 = \frac{\text{포집된 량}(\mu g)}{\text{포집공기량}(\ell)}$

$$ppm = mg/m^3 \times \frac{24.46}{M \cdot W} \times \frac{760}{P} \times \frac{T+273}{298}$$

24.46 = 25 ℃ 760 ㎜Hg에서 몰부피 (ℓ/mole)

M · W = 분자량

P = 시료포집시의 압력

(7) 기 타

(가) 염화비닐의 최저량은 0.2 ㎍/주입으로 5 ℓ의 흡인시료속에 0.008 ㎎/㎥의 염화비닐농도를 가질때 이 방법에 의해서 나타나는 값이다.

(나) 50 ㎖/min의 유속으로 시료포집 했을때 흡인시료가 5 ℓ를 넘어서는 안된다.

(다) 공기속에 수증기량이 너무 많아 관속에서 응축이 일어났을때, 유기가스는 효과적으로 포집할 수 없다. 유기가스에 대한 활성화된 탄소의 능력이 고습도에서 떨어진다는 것이 실험에서 증명되었다.

References

1. NIOSH MANJAL of Analtical Methods 2nd Ed. Vol2. P & CAM 178.

2. 작업환경표준측정과 분석 —국립노동과학연구소— 1988. p.458.

21. 니켈 카르보닐

○ 물질명 : Nickel carbonyl, Nickel tetracarbonyl

○ 구조식 및 분자량 : C_4NiO_4, 170.73

○ 성상 및 성질 : - 무색, 휘발성 액체, 독성, 공기중 산화
- d^{17} 1.318, bp 43° , mp - 19.3°
- 물에 잘 녹음, 알코올, 벤젠, 클로로포름, 아세톤, ccl_4에 녹음

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	0.001	0.007	0.001	0.007	0.001	0.007
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 흡광광도분석법 [1)]

(1) 원 리

작업환경 공기중의 0.001ppm 정도의 니켈카르보닐을 요오드·에틸알코올냉용액에 포집한 후, 증발건고시켜서 요오드와 에틸알코올을 제거한 후, 요오드화니켈의 흑색의 찌꺼기를 증류수에 녹여서 디메틸글리옥심에 의하여 발색시켜서 흡광도를 측정하여 정량한다.

(2) 기 구

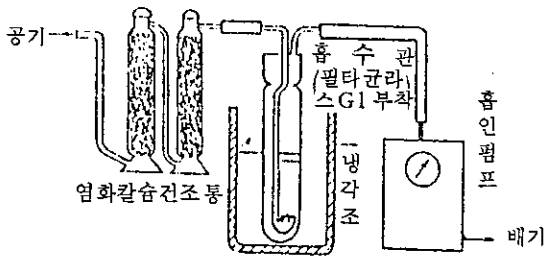
(가) 분광광도계 또는 광전광도계 (50㎜셀 사용)

(나) 휴대용전동식흡인펌프 또는 진공펌프

(다) 편질유리제흡수관 (그림 2 참조)

(라) 듀우어 병

(마) 염화칼슘건조통



〔그림2〕 시료포집 장치

(3) 시 약

(가) 흡수액

요오드 0.5 g을 에틸알코올 1 ℓ에 녹인다.

(나) 20 % 주석산

주석산 20 g을 증류수에 녹여서 100 mℓ로 만든다.

(다) 포화브롬수

(라) 진한 암모니아수

(마) 2 % 디메틸글리옥심-에탄올 용액

디메틸글리옥심 2 g을 에탄올 100 mℓ에 녹인다.

(바) 니켈카르보닐 표준액

100 mℓ 메스플라스크에 에탄올 약 50 mℓ를 넣고, 홀 피펫(안전피펫터 사용)으로 니켈카르보닐 1 mℓ를 채취하여 에탄올 속에 피펫의 선단을 삽입하여 첨가하고, 에탄올로 100 mℓ로 희석한다. 그리고, 이 용액 5 mℓ를 200 mℓ 메스플라스크에 넣고, 에탄올로 200 mℓ로 희석하여 이것을 표준원액으로 한다. 4개의 50 mℓ 메스플라스크에 표준원액 0.6 1.2, 1.8, 2.4 mℓ를 각각 포집하여(안전피펫터 ← 사용) 에탄올로 50 mℓ로 희석한다.

이러한 용액중에는 니켈카르보닐로서 각각 4, 8, 12, 16 μg/mℓ를 함

유 한다.

흡수관내에 흡수액 20㎖을 넣어서 냉매 (트리클로르에틸렌-드라이아이스, 약 -30℃) 속에 담그고, 2ℓ/min의 유량으로 시료공기를 흡인한다.

(4) 시료의 포집

흡수관에 흡수액 20㎖를 넣고, 냉매 (트리클로로에틸렌—드라이아이스약 -30℃) 중에서 2ℓ/min의 유량으로 시료공기를 흡입한다.

(5) 정 량

(개) 정량조작

1) 흡인을 마친 후, 흡인관내의 시료액을 100㎖비이커에 옮겨 넣는다. 흡수관내부를 에탄올로 세척하고, 세척액은 시료액과 합친다. 따로 블랭크로서 100㎖의 비이커에 흡인액 20㎖를 넣고 이하 시료액과 마찬가지로 조작한다.

2) 모래중탕 위에서 증발건고시켜서 요오드와 에탄올을 제거한다.(소요시간은 약 40분간) 증발찌꺼기를 증류수에 녹이고, 20%주석산 1㎖, 포화브롬수 2㎖를 가하여 흔들어서 섞고, 약 5분간 방치하여 진한 암모니아수 2㎖, 디메틸글리옥심 용액 20㎖를 가한다. 50㎖메스플라스크에 옮겨 넣고, 증류수로 50㎖로 만든 다음에 흔들어서 섞는다. 15분간 방치한 후, 블랭크를 대조로 하여 50㎜ 셀을 사용해서 파장 450nm부근의 흡광도를 측정하여, 미리 작성해 놓은 표준선으로부터 니켈카르보닐의 함유량을 구한다.

(나) 검량선

100㎖ 비이커에 흡수액 20㎖를 넣고, 그 속에 일련의 농도의 표준액을 1.0㎖씩 가한 후, 모래중탕 위에서 증발건조시키고, 이하정량조작에 따라 디메틸글리옥심에 의하여 발색시켜서 흡광도를 측정하고 표준선을 작성한다. 500ℓ의 시료공기를 채취하여 4㎍의 니켈카르보닐이 정량되었다고 한다면, 기중농도는 0.001ppm에 상당한다.

(6) S 및 q

(가) S = 0.1㎍/㎖

(나) q = 50㎖ (흡광도로서 베이스 블랭크가 0.03 있음)

(7) 기 타

(가) 500ℓ의 공기를 포집함으로써 0.001ppm정도 측정을 할 수 있는데 이 경우의 소요시간은 6～7시간이다.

(나) 장시간의 시료포집을 위하여 수분제거용의 염화칼슘건조탑이 필요하나, 이것에 의한 니켈카르보닐의 흡착손실은 없다.

(다) 흡인유량 0.5～2.5 ℓ/min, 요오드·에탄올의 요오드 농도 0.05～0.5%의 범위에서는 니켈카르보닐의 포집능력에 차는 인지되지 않는다.

(라) 측정은 발색후 30분 이내에 할 것

나. 기타분석방법

(1) AAS(Graphite furnace)를 이용하는 방법 [2)]

References

1. 作業環境測定 ガイドブシク (2) - 特定化學物質, 金屬類關係 - p. 257.

2. NIOSE MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed. 1989. Vol.3 Method 6007

22. 클로로메틸메틸에테르

○ 물질명 : Chloromethyl methylether (CMME)

○ 구조식 및 분자량 : CH_2ClOCH_3, 80.5

○ 성상 및 성질 : - 액체, 무색 또는 담황색
- bp. 61 ℃
-

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	-	A2	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-		-	-	-	-

가. GC(ECD)[9]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포집 1) 방법 : 액체포집 2) 기구 및 포집제 : 임핀저 ; 유도화시액 10 ㎖ 3) 속도 : 0.5 ℓ / min 4) 량 - 최소 : - 최대 : 60 ℓ 2. 시료의 안정성 : 3. 정도측정 1) 범위 : 2) 표준편차 (Sr) : 4. 관련사항 :	1. 원리 및 기기 1) 원리 : GC를 이용하여 분리후, ECD 로 검출 2) 기기 : ECD 검출기가 부착된 GC 2. 탈착 1) 방법 : 가열후 냉각시켜 증류수 및 hexane을 2 ㎖씩 넣고 5분간 혼합 2) 효율 : 3. 검량선 : 0.04 ~ 0.40 ㎍ / ㎖ 4. 회수율 : 5. 정도측정 1) 범위 : 0.5 ~ 7.5 ppb 2) 표준편차 (Sr) : 10 % 6. 검출한계 : 0.02 ~ 0.3 ㎎ / ㎕ 7. 관련사항 : 이 방법의 감도는 0.5 ppb(v/v)이다(10 ℓ sample)

(1) 원 리

유도화시액에 의해 CMME 의 안정한 유도체를 형성시켜 ECD 가 부착된 GC에 주입후 분리하여 측정 정량한다.

(2) 기 구

(가) 시료포집 기구

: 임핀저, 온도계, 초시계 등

(나) 온도 65～90℃를 유지할 수 있는 Steam bath

(다) Gas Chromatograph, ^{63}Ni electron Capture detector

(라) 칼람 : 6-foot(1.83m) × 1/4-inch(6.35 mm), 100/120 mesh textured glass beads(GLC-100)-0.1 % OF-1 및 0.1 % ov-17 로 충진된 것.

(마) 기록계 : 1.0 mv scale range

(바) 마이크로시린지 : Hamilton

(사) 기타 초자기구 등

(3) 시 약

(가) 유도화 시액

1) Sodium methoxide 25g 을 methanol 1ℓ에 녹인다.

2) 2,4,6-trichlorophenol 5g을 1)용액에 녹인다.

3) 이 시액은 갈색병에 보관했을 때 3～4주간 안정하다.

4) Sodium methoxide 는 반응할때 발열성이 매우 크므로 서서히 가해야 한다.

(나) Sodium methoxide

(다) 2,4,6- Trichlorophenol; M.P 67-68℃인 것.

(라) Methanol, Hexane

㈐ Chloromethyl methyl ether ; B.P 55-58 ℃

㈑ Sodium hydroxide

(4) 포집 및 처리

㈎ 포집

두개의 임핀저를 연결하여 각각 유도화 시액 10 ㎖씩을 넣고 0.5 ℓ / min의 유량으로 시료공기를 흡인한다.

㈏ 시료의 분석

1) 시료처리

㈎ 포집한 시료용액을 병에 옮겨, 느슨하게 마개를 막고, 온도 65 ~ 90 ℃를 유지할 수 있는 Steam bath 에 넣고, 5 분간 방치한다.

㈏ 시료용액을 냉각시킨후, 증류수 및 hexune을 2 ㎖씩 가한다.

㈐ 그리고나서, 5 분간 흔들어 섞어서 둔다.

㈑ 이 혼합물은 수분간 안정하다.

2) 기기조건

㈎ 검출기 ; 63 Ni electron Capture detector.

㈏ 칼 람 ; 길이 6foot(1.83 m), 내경 1/4 inch(6.35 ㎜) 인 glass colum.-두 고정상 0.1% OF-1, 0.1% OV-17 로 구성된 100-120 mesh textured glass beads(GLC-100) 로 코팅된 것.

㈐ 캐리어 가스 ; N_2 30 cm^3 / min

㈑ 온 도 ; injection - 175 ℃

detector - 250 ℃

Columm - 140 ℃

3) 주입

: 시료 2 $\mu\ell$ 를 GC에 주입한다.

이때, 크로마토그램은 약 6 분이내에 결정된다.

시료 및 표준용액을 각각 2번씩 반복해서 주입한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

1) CMME 2$\mu\ell$ 를 hexane 50 $m\ell$ 에 녹인다.

이 용액은 1.03 g / $m\ell$에 해당한다.

이 때, 조작은 hood 내에서 행한다.

2) 표준용액 0, 1, 2, 5, 10 $\mu\ell$를 각각 병에 넣고 유도화시액 10 $m\ell$로 표시한다. 이 용액은 CMME 0.04, 0.08, 0.20, 0.40 μg에 해당한다.

(나) 검량선

표준용액 각각의 농도(ng)에 따른 피이크 높이를 Plot 하여 검량선이 작성된다.

(6) 계 산

검량선으로부터 측정된 량(ng)을 이용하여 시료공기중의 CMME 의 농도를 다음식과 같이 계산한다.

$$PPb(v/v) = \frac{D \times 24.45}{V_s \times M.W}$$

D : 검량선으로부터 측정된 량(ng)

24.45; 25℃, 760 Torr 에서의 몰부피

Vs : 〃 포집시료공기의 부피(ℓ)

M.W: CMME 의 분자량, 80.5

나. 흡광광도분석법[2)]

(1) 원 리

4-(p-니트로벤질)피리딘의 아세톤 용액을 포집액으로 해서 시료공기를 흡인하여 클로로메틸메틸에테르를 포집한다. 이 용액을 가온하여 반응을 하게 한 후, 냉각해서 암모니아수를 가하여 발색시켜서 530 nm 부근의 흡광도로부터 클로로메틸메틸에테르를 정량한다.

(2) 기 구

(가) 시료포집 기구

버블러

(나) 메스플라스크 (20 ㎖)

18 ㎖와 20 ㎖의 위치에 표선이 있는 것

(다) 분광광도계

광로 길이 10 ㎜ 및 50 ㎜의 셀을 장치할 수 있고, 흡광도 0.001까지 읽을 수 있는 성능을 지닌 것. 또, 50 ㎜셀의 용량은 15 ㎖ 이하의 것이 바람직하다.

또, 버블러 및 메스플라스크는 세척한 후, 충분히 건조시켜서 사용직전까지 데시케이터 (건조제 : 실리카겔 또는 몰레큘러시이브) 속에 보존한다.

(3) 시 약

(가) 아세톤

수분함량 0.1%이하의 것.

수분이 많은 시약일 경우는, 시약에 몰레큘러시이브 5 A를 가하고, 1주야 방치한 후, 몰레큘러시이브를 제거하고 증류한 후에 사용한다.

수분의 측정은 카알 피서법에 따른다.

(내) 4-(p-니트로벤질)피리딘(NBP)

시약1급, 시약의 로트에 따라서는 블랭크가 높은 것이나 균일성이 없는 것이 있으므로, 잘 부수어서 혼합하여 사용한다. 냉암소에 보존한다.

(대) 클로로메틸에틸에테르(CMME)

바중 1.07,25 ℃, 순도 97%이상의 것

(래) 암모니아수

28~30%

(매) 포집액

A액 : NBP(4-(p-니트로벤질)피리딘) 0.75 g을 아세톤 75 ml에 용해시켜서 조제한다.

B액 : NBP 0.75 g을 아세톤 50 ml에 용해시켜서 조제한다.

(4) 시료의 포집 및 처리

포집A액 9 ml를 넣은 버블러와 포집B액 6 ml를 넣은 버블러를 적열로 연결하여 포집B액을 넣은 버블러를 드라이아이스로 10분간 정도 미리 냉각시킨다. 이 버블러가 2단째의 버블러가 되도록 시료포집용기구(흡인펌프, 유량계등)를 접속한 후, 공기를 0.5 ℓ/min정도의 유량으로 흡인하여 클로로메틸에틸에테르(CMEE)를 포집한다.

(5) 정 량

(개) 정량조작

1) 공기를 흡인한 후, A.B양 포집액을 20 ml의 메스 플라스크에 옮기고, 버블러의 세척액도 이것에 가한다. 세척은 아세톤 1 ml를 사용하여 제2단째의 버블러를 세척하여 이 세척액으로 제1단째의 버블러를 세척하는 것을 2회 되풀이함으로써 행한다. 그리고 아세

톤을 18 ㎖의 표선까지 가하여 이것을 시료액으로 한다. 또, 20 ㎖ 메스플라스크에 포집A액 18 ㎖를 가한 것을 블랭크로 한다.

2) 시료액 및 블랭크를 넣은 메스플라스크를 밀봉하여 테프론 밀봉테이프로 밀봉한 후 56℃의 물중탕에 담가 20분간 가끔 흔들어 섞으면서 반응을 하게 한다. 그 다음에, 메스플라스크를 냉수 속에 약 2분간 방치하여 액을 냉각시키고, 2 ㎖의 암모니아수를 가하여 잘 흔들어 섞어서 발색시킨 후, 아세톤을 20 ㎖표선까지 가하고 흔들어 섞는다. 이렇게 하여 생긴 적자색의 흡광도를 530 nm 부근의 흡수극대파장으로 블랭크를 대조로하여 측정하고, 표준선으로부터 클로로메틸메틸에테르농도를 구한다. 흡광도 측정은 암모니아수를 가했을 때부터 5～20분 사이에 한다.

(나) 검량선

포집B액 12 ㎖를 가한 수개의 20 ㎖메스플라스크에 각각 클로로메틸메틸에테르를 일련의 농도계열이 생기도록 가하고, 아세톤을 18 ㎖ 표선까지 가한 후, 시료액과 같은 조작에 의하여 발색시켜서 그 흡광도의 블랭크를 대조로 하여 측정하고, 흡광도와 농도와의 관계를 그래프에 플로트하여 표준선을 작성한다.

(6) 기 타

(가) 정량하한은 50 ㎜셀을 사용했을 경우, 0.025 ㎍/㎖이다.
이것은 시료공기포집량 5 ℓ의 경우, 약 0.03 ppm에 해당한다.

(나) 시료공기포집량이 5 ℓ를 크게 상회하거나, 클로로메틸메틸에테르의 기중농도가 0.2 ppm이하가 되면, 포집율이 저하되고 또한 분석정도도 약간 저하된다.

(다) 검량선은 시료액과 같은 정도 농도의 표준액을 사용하여, 분석할 때

마다 작성하는 것이 바람직하다.

㈐ NBP Blank가 높은 경우는 무수 ethanol-methanol(95:5, v/v)로 2회이상 재결정시켜서 사용한다.

㈑ 드라이아이스를 이용 냉각시킬 때, 입구를 밀폐하여 탄산가스가 들어가는 것을 막아야 한다. 탄산가스가 포집액에 용해되어 들어가면, 암모니아수와 반응하여 탄산암모늄을 생성하므로 흡광도가 높아져 오차가 생길 수 있다.

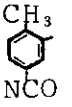
References

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 2nd Ed. Voll·P&CAM 220.

2. 作業環境測定 ガイドブシク (2)-特定化學物質, 金屬類關係- p.227.

23. 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI)

○ 물질명 : Toluene 2,4-Diisocyanate, 2,4-tolylene diisocyanate, 2,4-Diisocyanatotoluene

○ 구조식 및 분자량 :  , $C_9H_6N_2O_2$, 174.16

○ 성상 및 성질 : - 실온에서 액체
- mp. 19.5 ~ 21.5°, d_4^{20} 1.2244, bp_{760} 251°
- 알코올, 에테르, 아세톤 등에 용해

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	0.005	0.04	0.005	0.04	0.005	0.04
STEL/CEIL(C)	0.02	0.15	0.02	0.15	0.02	0.15

가. HPLC(UV)

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포집 1) 방법 : 액체포집 2) 기구 및 포집제 : 임핀저 : 1-(2-methoxy-phenyl)-piperazine/toluene용액 15 mℓ 3) 속도 : 1 ℓ/min 4) 량 — 최소 : 5 ℓ (35μg TDI/m³) — 최대 : 500 ℓ 2. 시료의 안정성 : 불안정하므로, 포집 후 가능한 빨리 분석 실시 3. 정도측정 1) 범위 : not studied 2) 표준편차(Sr) : not known 4. 관련사항 : 포집기는 빛으로 부터 보호해야 한다. (암소에 보관)	1. 원리 및 기기 1) 원리 : HPLC를 이용하여 UV파장에서 검출 2) 기기 : HPLC, UV Detector 2. 탈착 1) 방법 : 시약으로 아세틸화시켜 toluene으로 증발시킨후 다시, CH_3OH 5 mℓ를 넣고 용출 2) 효율 : 3. 검량선 : 0.01 ~ 4 μg/mℓ 4. 회수율 : 88 ± 7 %(4℃, 7일간 보관시) 5. 정도측정 1) 범위 : 0.5 ~ 8 μg/sample 2) 표준편차(Sr) : not determined 6. 검출한계 : 0.1 μg TDI/sample 7. 관련사항 : 시약 : N-[(4-nitrophenyl)methyl]-propylamine은 불안정하다.

(1) 원 리

이 방법은 HPLC(High Performance Liquid Chromatograph)를 이용하여 Electrochemical and UV Detection에 의해 측정하여 TDI를 정량하는 방법이다.

(2) 기 구

(가) 포집기 : Midget impinger(25 ㎖)

(나) 개인 시료포집용 펌프

(다) Liquid Chromatograph(HPLC)

:Ultraviolet(UV) detector (242 nm)

electrochemical(ECHD) detector(+0.80 V ; Ag/Agcl)

recorder

integrator

column-Supelcosil, LC-8-DB, 3-㎛ particle size

7.5 ㎝ × 4.6 ㎜ : 2 ㎝ guard column, 10-㎛ particle size

(라) Ultrasonic water bath

(마) 바이알 : 4 ㎖, 20 ㎖, 유리

(바) Volumetric flasks:10 ㎖

(사) 시린지

(아) 피 펫

(자) 핫플레이트 : 60℃

(차) 증발기

(카) pH 측정기

(타) Vacuum oven

(파) Vacuum pump

(하) 플라스크(적정용) : 500 ㎖

(3) 시 약

(가) 1-(2-Methoxyphenyl) piperazine:98 %

(나) Acetic anhydride

(다) Methanol:HPLC용

(라) Acetonitrile: HPLC용

(마) 증류수 및 탈이온수

(바) Sodium acetate:anhydrous

(사) Acetic acid, glacial

(아) Nitrogen:99.995 %

(자) Toluene:HPLC용

(차) 포집시액 : 1-(2-methoxyphenyl) piperazine/toluene, 43 ㎍/ℓ

(카) Ureas:isocyanate로부터 유도해서 사용(부록1 참조)

(타) Dimethyl sulfoxide

(파) 이동상 : acetonitrile, buffer solution

(하) 완충용액 : anhydrous sodium acetate 15 g을 증류-탈이온수 1 ℓ에 녹인후, methanol 1 ℓ를 가하고, glacial acetic acid로 pH 6.0으로 조절한다.

(가) Urea 1차 표준용액

: 1.0 ㎍/㎕, urea/methanol

(나) 시약 1차 표준용액

: 1.0 ㎍/㎕, 1-(2-methoxyphenyl)-piperazine/methanol

(다) Helium, prepurified

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

1) 포집시액 15 ㎖를 impinger에 넣고, 1.0 ℓ/min의 유량으로 5～500 ℓ의 시료공기를 포집한다.

주. 1. Toluene은 포집하는 동안 증발하므로 총포집시액이 15 ㎖가 유지되도록 한다.

2. 포집시액이 isocyanates와 반응하여 ureas를 형성하는 반응식은 다음과 같다.

$CH_3\ CH_3OC_6H_4NC_4H_4NH + R-N=O$

$\rightarrow CH_3OC_6H_4NC_4H_4NC(=O)\ NHR$

2) blank, 시료도 준비한다.

3) 시료용액을 20 ㎖ 一병에 옮기고 toluene 2～3 ㎖로 세척하여 합치고, 마개를 한 후, 가능한 빨리 냉장고로 이동·보관한다.

(나) 전처리

1) 포집된 시료용액에 acetic anhydride 25 ㎕를 가해서 아세틸화 한다.

주. 아세틸화 반응은 다음과 같다.

$CH_3OC_6H_4NC_4H_4NH + CH_3C(=O)OC(=O)\ CH_3 \rightarrow$

$CH_3OC_6H_4NC_4H_4NC(=O)\ CH_3 + CH_3C(=O)OH$

2) 아세틸화된 시료를 hotplate에서 60℃로 가온하면서 질소가스를 통과시켜 증발·건조시킨다.

3) methanol 5.0 ㎖를 가해 다시 녹이고, Ultrasonic water bath에서 15분간 흔들어 혼합한다.

(5) 정량 및 정량조작

㈎ Urea 1차 표준용액 적정량을 취해 0.01～4.0 $\mu g/m\ell$의 범위에서 상용표준용액을 조제하고, 10 $m\ell$ volumetric flask에 methanol 2 $m\ell$를 넣고 시약 1차 표준용액 적정량을 취해 100 $\mu g/m\ell$의 상용표준용액을 조제한 후, 각각에 acetic anhydride 10$\mu\ell$을 가해서 혼합한 후 methanol로 희석·혼합하여 표선한다.

㈏ 시료 및 blank도 같이 분석한다.

㈐ isocyanate group의 양: M(ECHD area:isocyanate group /sample, μnol)으로 부터 urea에 대한 검량선을 작성한다. ureas의 분자량은 TDIU = 558.7 g/mol 이다.

$$M = \frac{(C)\cdot(N)\cdot(5)}{MW}\ ,\ \mu mol/sample$$

N : 시료중 2,4-TDI의 량(μmol)

C : 표준용액중 urea의 농도($\mu g/m\ell$)

N : 분자당 isocyanate의 수(예, diisocyanate→2)

5 : 시료용액의 부피($m\ell$)

MW : urea의 분자량

㈑ 분석시, 시료포집액 15 $m\ell$에 urea 0.1, 1.0, 10.0 μg을 가해 조제한 시료를 준비한다((4)-㈏).

(6) 측 정

㈎ 기기조건

1) 이동상

: acetonitrile(20 %～40 %) /pH6.0 methanolic buffer (80 %～60 %) 1 $m\ell$/min, ambient temperature

2) 주입량 : 10 $\mu\ell$

3) 범 위 : 2,4-TDI, 0.5 ~ 8 μg/sample

(나) 전처리가 끝난 시료 10 $\mu\ell$를 위 기기조건 하에서 HPLC에 주입한다. urea 유도체에 대한 용량인자(Capacity factors)는 다음과 같다.

	Mobile Phase		Capacity
Isocyanate	Acetonitrile	Buffer Solution	Factor(k')[a]
2,4-TDI	30 %	70 %	2

a, $k' = (tr - to)/to$

tr : urea의 retention time

to : unretained compound의 retention time

(다) 두개의 검출기로 피이크 면적을 측정한다.

주. 1. ureas의 정량은 ECHD response를 사용

2. polyisocyanates로부터 유도된 urea는 electrochemical 및 Ultraviolet detection의 반응 비율로 확인된다. 이 비율은 diisocyanate로부터 유도된 urea의 비율값과 비슷하다.

(7) 계 산

(가) 크로마토그램에서 모든 피이크에 대한 electrochemical detector response 및 ultraviolet detector response의 비율을 계산한다.

(나) diisocyanate 유도체에 의해 나타나는 평균 비율 0.75 ~ 1.5 배 사이에서 시료중의 polyisocyanate 유도체 peak를 확인한다.

㈐ 검량선으로 부터 유도체에 대한 isocyanate group의 량 M(μmol/sample)을 읽는다.

㈑ 포집시료공기부피, V(L)중의 isocyanate의 농도, C_M ($\mu g/m^3$)을 계산한다.

$$C_M = M \cdot M_W \cdot 10^3 / N \cdot V, \ \mu g/m^3$$

M_W = isocyanate의 분자량

N : 분자당 isocyanate group의 수

〈부 록〉

1. Urea유도체의 조작

1) 1-(2-methoxyphenyl) piperazine 0.005 mole(1 g)을 dimethyl sulfoxide 5 ml에 녹인다.
2) 2.4-TDI 0.002 mole(350-500 mg)을 dimethyl sulfoxide 25 ml에 녹인다.
3) 1～2분 경과후, 2,4-TDI solution을 혼합된 유도시약 용액에 점차적으로 가한다.
4) 60～90℃로 가온하면서 계속해서 30분간 혼합한다.
5) 가열을 중지하고 달이온수 300 ml를 가한다.
6) urea는 백색 침전으로 되면 혼합을 멈춘다.
7) filtration해서 urea를 모은다.
8) vacuum oven, 75℃에서 건조시켜 수분을 제거한다.
9) 일정한 melting point가 결정될 때까지 재결정화 한다.
10) urea을 재결정화하기 위해서, 건조된 urea에 toluene 150 ml를 가하고 60℃로 가온하여 혼합시킨다.

11) urea가 완전히 녹을때까지, 충분한 양의 methanol(BP65℃)을

을 천천히 아주 주의깊게 가한후 냉각시킨다.

12) 여과하여 결정을 모으고 vacuum oven, 35℃에서 건조시킨다.

13) urea 유도체 및 melting points는 다음과 같다.

Diisocyanates	Urea Derivbtives	MP(℃)
2,4-TDI	N,N'-bis[4-2-methoxypheny])piperazine-1-carbonyl]-2,4-toluenediamine(2,4-TDIU)	212-213 (platelets)

나. 기타 분석방법

고체 포집하여 HPLC를 이용하는 방법[2)]

References

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed. 1989. Vol.1 Method 5521
2. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed. 1987. Vol.3 Method 2535

24. 파라디메틸 아미노아조벤젠

○ 물질명 : p-Dimethylaminoazobenzene, N-N-Dimethyl-4-(phenylazo) benzeneamine

○ 구조식 및 분자량 : $N(CH_3)_2$, $C_{14}H_{15}N_3$, 225.28

○ 성상 및 성질 : - 노란색결정
- mp 114 - 117°
- 물에 불용, 알코올, 벤젠, 에테르등에 가용

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	-	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 흡광광도분석법 [1)]

(1) 원 리

작업환경 공기중의 p-디메틸아미노아조벤젠을 글라스 파이버 필터로 포집한 후, 벤젠으로 추출한다. 추출액을 감압농축한 후, 농축액중의 p-디메틸아미노아조벤젠을 박층크로마토그래프법으로 분리하여 이것을 벤젠으로 추출해서, 추출액의 흡광도를 측정하여 정량한다.

(2) 기 구

(가) 시료포집기

(나) 진탕기

(다) 로터리 이베이퍼레이터

(라) 박층크로마토그래프용 기구 (아프리케이터, 글라스 플레이트, 마이크로실린지 전개조)

(마) 원심침전기

(바) 분광광도계 (spectro-photometer)

(3) 시　　약

(가) 벤　　젠

(나) 시클로헥산

(다) 에틸에테르

(라) 박층크로마토그래프용　실리카겔

(마) 표준액

p－디메틸아미노조벤젠의　벤젠용액 (농도　0.25, 0.5, 1, 2, 3$mg/m\ell$)

(4) 시료의　포집　및　처리

(가) 시료공기를 흡인하여　p－디메틸아미노아조벤젠을 글라스 파이버 필터에 포집한다. 이 여과지를 100$m\ell$ 공전삼각플라스크에 넣고, 벤젠　50$m\ell$를 가하여 밀전한 후, 진탕기로 30분간 흔들어서　p－디메틸아미노아조벤젠을 추출한다. 추출액을 여과하여 로터리이베이퍼레이터용　플라스크 (200$m\ell$) 에　옮긴다. 삼각플라스크 내부를 씻은　10～15$m\ell$의　벤젠용액도 상기 여과지로 이베이퍼레이터용 플라스크에 가한다. 삼각플라스크의 세척은 2회한다. 이 액을 40℃이하에서　2～3$m\ell$로 감압농축하여 용량　10～15$m\ell$의 이베이퍼레이터용 플라스크(또는 시험관)에 옮기고, 200$m\ell$ 플라스크 내부를 씻은 벤젠도　　가하여 다시 40℃이하에서 건고직후까지 감압농축 한다.

건고물에 벤젠 1$m\ell$를 가하여 이것을 용해시킨 액을 박층크로마토그래프용의 시료액으로 한다.

(나) 실리카겔박층플레이트(20×20 cm)를　100℃에서　30분간 가열한　후 실온까지 방냉시킨다. 이 플레이트의 하단으로부터 약 2 cm의　위치에 시료액의 일정량(통상　50$\mu\ell$)과 농도가 다른 3종류의 표준액을　10$\mu\ell$씩 바른다. 바른 후, 시클로헥산－에틸에테르(9 : 1 v/v)를 넣은 전개조내에 박층플레이트를 도포부를 아래로 하여 넣고,　10 cm

전개를 시킨다. 전개 후 박층플레이트를 전개조로부터 꺼내어 표준물질의 스포트와 대비시켜서 시료중의 p-디메틸아미노아조벤젠의 스포트를 확인한다. p-디메틸아미노아조벤젠의 스포트를 주의해서 긁어내어 각각 공전이 달린 소형원심관 (10㎖ / 정도) 에 넣고 벤젠 5㎖를 가하여 15분정도 흔든다. 이러한 액을 원심침전처리 (3,000 rpm 5분간) 하여 얻은 위의 맑은 액을 검액 및 표준추출액으로 하여 정량에 사용한다.

(5) 정 량

검액 및 표준시료추출액의 408nm에서의 흡광도를 벤젠을 대조로하여 측정한다. 표준시료추출액의 흡광도와 농도와의 관계를 그려 검량선을 작성하고, 이 검량선을 사용하여 검액중의 p-디메틸아미노아조벤젠의 농도를 구한다.

(6) 기 타

(가) 정량하한 : 0.3㎍ / ㎖

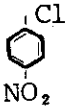
(나) 박층크로마토그래프법에서의 전개제는 공존 불순물의 종류에 따라 바꾸는 것이 바람직하다. 예를 들면, 여기에 기술한 전개제를 사용하면 p-디메틸아미아조벤젠은 p-메틸아미아노조벤젠과는 잘 분리하나, 4-디메틸아미노-3'-메틸아조벤젠과는 분리하지 않는다.

References

1. 작업환경측정 ガイドブシク (2) - 특정화학물질, 금속류관계 - p. 264.

25. 파라니트로 클로로벤젠

○ 물질명 : 1-Chloro-4-nitrobenzene, p-Nitrochlorobenzene, 4-Chloro-1-nitrobenzene

○ 구조식 및 분자량 :  $C_6H_4ClNO_2$, 157.56

○ 성상 및 성질 : - 노란색 결정
- d. 1.520, mp 82 - 84°, 6p 242°
- 물에 불용, 찬 알코올에 조금 녹음, 끓는 알코올, 에테르, CS_2에 잘 녹음

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	0.1	0.6	-	-	-	1
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. GC(FID)

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포집 1) 방법 : 고체포집 2) 기구 및 포집제 : 실리카겔관 3) 속도 : 1.0ℓ/min 4) 량 - 최소 : - 최대 : 50ℓ 2. 시료의 안전성 3. 정도측정 1) 범위 : 2) 표준편차(Sr) : 4. 관련사항	1. 원리 및 기기 1) 원리 : GC를 이용하여 분리후, FID로 검출 2) 기기 : FID검출기가 부착된 GC 2. 탈착 1) 밤법 : Methanol 1mℓ를 넣고 Ultrasonic 1시간 방치 2) 효율 3. 검량선 4. 회수율 5. 정도측정 1) 범위 : 0.428 ~ 2.75 mg/m^3 2) 표준편차(Sr) : 0.103 6. 검출한계 7. 관련사항

(1) 원　　리

이 방법은 실리카겔관을 통하여 증기를 포집하여 methanol로 추출시켜, GC에 주입하여 나타나는 peak area를 비교하여 정량하는 방법이다.

(2) 기　　구

(가) 개인시료포집용 펌프

(나) 실리카겔관

(다) Gas chromatograph, flame ionization detector

(라) 칼　　람 : 10ft (길이) × 1/8in (외경)　Stainless steel DMCS처리된 Chromosorb W(80/100mesh)에 FFAP를 10%의 비율로 충진시킨 것

(마) Ultrasonic bath

(바) 시린지, 10μl

(사) 피 펫 (1$m\ell$), Volumetric flasks (10$m\ell$) 등

(3) 시　　약

(가) Methanol

(나) P-nitrochlorobenzene

(다) N-Hexane

(라) Benzene

(마) H_2, N_2

(사) Filtered compressed Air

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

실리카겔관을 이용하여 1.0ℓ/min의 유량으로 시료공기를 포집한다.

(나) 전처리

실리카겔관의 front 및 back section을 각각 분리해서 시료용기에 넣고 methanol 1.0㎖를 넣고 Ultrasonic bath에서 1시간동안 탈착시킨다.

이때, 온도는 50～60℃를 유지하고 모든 용기는 증발손실을 막기 위해 완전히 밀폐하여야 한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

표준용액도 시료와 마찬가지로 ㎎/1.0㎖ methanol로 일정한 범위내에서 조제하여 GC에 주입하여 각 ㎎(P-nitrochlorobenzene)/1.0㎖에 해당하는 피이크 면적을 이용해서 검량선을 작성한다.

(나) 측 정

1) 기기조건

가) 캐리어가스 : N_2 50㎖/min(60 psig)

나) H_2, 65㎖/min(24 psig)

다) Air, 500㎖/min(50 psig)

라) 주입부 온도 : 180℃

마) 검출기 〃 : 260℃

바) 칼 람 〃 : 155℃

2) 주어진 기기조건 하에서 시린지를 잘 세척하여 일정량을 반복해서 GC에 주입한 후 피이크 면적을 측정·정량한다.

(6) 계 산

(가) 포집된 시료는 Blank를 대조로하여 그 량을 결정한다.

㎎=㎎ sample-㎎ blank

(나) 다음 식에 의하여 p-nitrochlorobenzene의 농도를 계산한다.

$$mg/m^3 = \frac{\text{측정된 시료량}(mg) \times 1000(\ell/m^3)}{\text{포집된 시료 공기량}(\ell)}$$

나. 기타분석방법

(1) 아연환원-디아조화법을 이용하여 흡광도법을 이용하는 방법 [2)]

(2) 액체포집하여 GC(ECD)를 이용하는 방법 [2)]

References

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 2nd Ed. Vol 3. S. 218.

2. 作業環境測定 ガイドブシク (2) - 特定化學物質, 金屬類關係- p. 267.

26. 황산 디메틸

○ 물질명 : Dimethyl sulfate, Sulfuric acid dimethyl ester

○ 구조식 및 분자량 : $(CH_3)_2SO_4$, 126.13

○ 성상 및 성질 : - 무색, 유성 액체
- bp 약 188°, d_4^{20} 1.3322
- 에테르, 디옥산, 아세톤, aromatic hydrocarbons에 가용, CS_2에 조금 녹음. aliphatic hydrocarbons에는 불용.

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	0.1(A_2)	0.5(A_2)	0.1	0.5	0.1	0.5
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 흡광광도분석법 (크로모트로프산법)

(1) 원 리

작업환경 공기중의 황산디메틸을 수산화나트륨용액중에 포집하면, 메탄올 및 황산으로 분해된다. 이 용액중에 메탄올을 과망간산칼륨으로 산화하여 포름알데히드로 바꾸고, 크로모트로프산을 가하여 발색시켜서 얻어지는 적자색액의 흡광도를 측정하여 황산디메틸을 정량한다.

(2) 기 구

(가) 미젯 임핀저

(나) 미젯 임핀저 냉각용기구

(다) 분광광도계 (spectrophotometer)

(3) 시 약

(가) 흡수액

수산화나트륨 1 g을 증류수에 녹여서 1 ℓ로 만든다.

(나) 과망간산칼륨용액

과망간산칼륨 2 g을 약 80 ml의 증류수에 녹여서 인산(H_2PO_4, 85%) 1 ml를 가한 후, 증류수로 100 ml로 만든다.

(다) 아황산나트륨용액

아황산나트륨(무수염) 10 g을 증류수에 녹여서 100 ml로 만든다.

(라) 크로모트로프산용액

크로모트로프산나트륨 0.2 g을 100 ml 눈금이 있는 공전삼각플라스크에 넣고, 증류수 5 ml를 가하여 용해한다. 이 삼각플라스크를 냉수중에서 식히면서 황산(95%)을 소량씩 가하여 100 ml로 만든다.(사용시조제)

(마) 표준액

표준물질은 황산디메틸 대신에 메탄올을 사용한다.

메스플라스크(500 ml)에 증류수 약 400 ml를 넣어 두고, 메탄올(비등점 64.6 ℃, 비중 0.792) 1 ml를 가하여 혼합하고, 증류수로 500 ml로 만든다. 이것의 1.65 ml를 메스플라스크(100 ml)에 넣고, 흡수액으로 100 ml로 희석하여 표준액으로 한다.(1 ml중에 메탄올 26.1 μg을 함유하는 용액이 된다.)

표준액 1 ml=황산디메틸증기[$(CH_3O)_2SO_2$] 0.010 ml(25 ℃, 760 mm Hg)

(4) 시료의 포집 및 처리

미젯 임핀저에 흡수액 10.0 ml를 넣고, 흡수액의 부분을 냉각할 수 있도록 빙수중에 고정시켜서 0.5～1 l/min의 유량으로 시료공기를 흡인한다.

미젯 임핀저내의 액은 실온으로 되돌려서 농도가 균일하게 되도록 혼합하여 시료액으로 한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

시료액 및 흡수액(블랭크)의 2.0 ㎖씩을 공전시험관에 넣고, 과망간산칼륨용액 1 ㎖를 가해서 혼합하여 10분간 방치한 후, 아황산나트륨용액 1 ㎖를 가하여 혼합한다.(과망간산칼륨의 적자색이 사라지고, 액은 흐려진다.)

다음에, 시험관의 내벽에 따라 크로모트로프산용액 8 ㎖를 조용히 가하고 즉시 밀전하여 흔들어서 섞고, 실온에 15분간 방치하고, 필요하다면 물속에서 식혀서 액을 실온으로 되돌린다.

액은 황산디메틸의 농도에 따라 적자색으로 된다.

30분이내에 10 ㎜ Cell을 사용하여 블랭크를 대조로 해서 파장 580 ㎜부근에서의 흡광도를 측정하고 검량선에 의하여 대응하는 황산디메틸량을 구한다.

(나) 검량선

표준액 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ㎖를 공전시험관에 넣고, 흡수액을 가하여 각각의 유량을 2.0 ㎖로 조제한 후, 앞 (1)의 정량조작을 한다.

이 계열은 25℃, 760 ㎜Hg에서의 황산디메틸증기〔$(CH_3O)_2SO_2$〕0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020 ㎖에 해당하며, 0을 대조로 하여 각각의 흡광도를 측정하고 검량선을 작성하면 직선관계의 검량선이 얻어진다.

(다) 계 산

시료액중의 황산디메량으로부터 다음 식에 의하여 기중농도를 산출한다.

$$\text{황산디메틸의 농도(ppm)} = (CH_3O)_2SO_2(㎖) \times \frac{10}{2} \times \frac{1,000}{\text{흡인시료공기량}(ℓ)}$$

(6) S 및 q

㉮ $S = 0.6\ \mu g/ml$

㉯ $q = 60\ ml$

(7) 기 타

㉮ 시료공기중에 메탄올, 포름알데히드 등이 공존할 경우는 다른 분석법을 사용한다.

㉯ 정량조작상에 있어서 크로모토로프산용액을 가할 때의 조건을 일정하게 하는 것이 필요하며, 액의 발열상태가 다르면 정색도가 변화하기 쉽다. 크로모트로프산의 첨가를 빙수중에서 한 다음에 비등수중에서 10분간 가열하여 발색시켜도 된다.

나. 기타 분석방법

GC(ECD) 를 이용하는 방법[2)]

References

1. 作業環境測定 ガイドブク (2) 特定化學物質, 金屬類關係 - p.306.
2. NIOSH MANUAL OF Aualytical Methods 2nd Ed. Vol5.301

27. 요오드화메틸

○ 물질명 : Methyl Iodide, Iodomethane

○ 구조식 및 분자량 : CH_3I, 141.95

○ 성상 및 성질 : - 무색, 투명한 액체, 빛에 노출되면 갈색으로 변함.
- d_4^{20} 2.28, mp -66.5°, bp 42.5°
- 알코올, 에테르에 잘 녹음.

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	2(A_2)	10(A_2)	2	10	2	10
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. GC(FID)

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포집 1) 방법 : 고체포집 2) 기구 및 포집제 : Solid sorbent tube : Coconut shell charcoal, 100 mg/50 mg 3) 속도 : 0.01 ~ 1 ℓ/min 4) 량 - 최소 : 15 ℓ - 최대 : 50 ℓ 2. 시료의 안정성 : unknown 3. 정도측정 1) 범위 : 17 ~ 52 mg/m³ (53 ℓ sample) 2) 표준편차 (Sr) : 0.070 4. 관련사항 :	1. 원리 및 기기 1) 원리 : GC를 이용하여 분리후, FID로 검출 2) 기기 : FID검출기가 부착된 GC 2. 탈착 1) 방법 : Toluene 1 ml를 넣고 8시간 방치 2) 효율 : 12.5 mg이상 3. 검량선 : 0.5 ~ 5 mg/sample 4. 회수율 : 2 % (1 ℓ/min, 4시간) 5. 정도측정 1) 범위 : 0.7 ~ 2.8 mg/sample 2) 표준편차 (Sr) : 0.045 6. 검출한계 : 0.01 mg/sample 7. 관련사항 :

(1) 원 리

이 방법은 활성탄관에 포집된 시료를 toluene으로 추출하여 GC에 주입한 후 FID로 검출·정량하는 방법이다.

(2) 기 구

(가) 포집기 : glass tube, 길이 7 ㎝, 외경 6 ㎜, 내경 4 ㎜, Coconut Shell charcoal(front = 100 ㎎, back = 50 ㎎)

(나) 개인시료포집용 펌프

(다) Gas Chromatograph:FID

(라) DTFE-lined caps Vials, 2 ㎖

(마) 시린지 : 10 - ㎕

(바) Volumetric flasks, 피펫등

(3) 시 약

(가) Toluene

(나) Methyl iodide

(다) 1차 표준용액 : 250 ㎎/㎖ (methyl iodide/toluene)

(라) N_2

(마) H_2

(바) Air

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

Charcoal tube를 연결하여 0.01 ~ 1 ℓ/min의 유량으로 총 15 ~ 50 ℓ의 시료공기를 포집한다.

(나) 전처리

front 및 back section을 각각 분리해서 바이알에 넣고

toluene 1.0 ㎖를 가해서 가끔 흔들어 주면서 하룻밤(8시간) 방치해 둔다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

1) 상용표준용액 조제

(0.01 ~ 5 ㎎ methyl iodide/sample 범위내에서 5개)

가) 일정량의 1차 표준용액을 취해서 toluene 10 ㎖로 표선한다.

나) 시료 및 blank도 같은 방법으로 분석한다.

다) methyl iodide의 량(㎎)에 대한 피이크 면적을 이용해 검량선을 작성한다.

(나) 측 정

1) 기기조건

가) 캐리어가스 : 30 ㎖/min

나) 칼람 : 3 m × 3.2 ㎜ O.D 스테인레스 스티일, Chromosorb 101로 충진된 것.

다) 주입부 온도 : 200 ℃

라) 검출기 온도 : 300 ℃

마) 칼 람 온도 : 190 ℃

2) 주어진 조건하에서 일정량의 시료를 주입하여 피이크 면적을 측정한다.

이때, 피이크 면적이 검량선 범위를 벗어날 경우는 toluene으로 희석해서 재측정하고, 농도계산시 희석배수를 계산해 준다.

(6) 계 산

(가) 시료의 front(W_f) 및 - back(W_b) section의 농도계산시

blank의 front(B_f) 및 back(B_b) section을 대조로 하여 계산하여, 다음 식에 의하여 포집된 시료공기부피(L)에 대한 요오드화 메틸의 농도(C)를 계산한다.

$$C = \frac{(W_f + W_b - B_f - B_b) \cdot 10^3}{V} \quad , \ mg / m^3$$

나. 기타 분석방법

(1) 직접 포집하여 GC를 이용하는 방법 [2]

(2) 검지관법, 흡광도법, 적외법등 [3]

Refernces

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed. 1985. Vol. 1 Method 1014.
2. 作業環境測定 ガイドブック (2) 特定化學物質, 金屬類關係 p.296.
3. 環境有害物の測定と評價 下卷, 1980, p.260.

28. 불 화 수 소

○ 물질명 : Hydrogen Fluoride, Hydrofluoric acid gas, fluohydric acid gas.

○ 구조식 및 분자량 : HF, 20.01

○ 성상 및 성질 : - 무색기체, 공기중에서 Fume
- d^{34} 1.27 (air = 1), d_4^0 1.002, mp -83.55°
- 물, 알코올에 매우 잘 녹음, 에테르에 조금 녹음.

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	-	3	2.5	3	-
STEL/CEIL(C)	C 3	C 2.5	6	5.0	6	-

가. 흡광광도분석법 (알리자린컴플렉슨법) [1)]

(1) 원 리

작업환경 공기중의 플루오르화수소를 수산화나트륨용액중에 포집하여 용액의 pH를 약산성으로 조절한 후, 란탄 및 알리자린컴플렉슨을 가하여 발색시켜서 적색용액중에 나타나는 청색의 흡광도를 측정하여 플루오르이온을 정량한다.

(2) 기 구

(가) 미젯 임핀저

(나) 분광광도계 (Spectrophotometer)

(3) 시 약

(가) 흡수액

수산화나트륨 0.4 g을 증류수에 녹여서 1 ℓ로 만든다.

(나) 완충액 (pH 4.7)

초산나트륨 10 g을 증류수 약 80 mℓ에 녹이고, 초산을 가하여 pH를 약 4.7로 조절한 후, 증류수로 100 mℓ로 만든다.

(다) 알리자린컴플렉슨 용액

알리자린컴플렉슨〔(1, 2－디히드록시－3－안트라퀴노닐)메틸아민－N, N－이초산〕 60 ㎎에 증류수 약 20 ㎖를 가하여 혼합하고, 10 % 수산화나트륨 용액을 적하하여 용해한다.(이때 적색에서 자색으로 변한다.) 이 용액에 증류수 약 50 ㎖ 및 완충액 10 ㎖를 가하고, 또 묽은 초산을 적하하여 pH를 약 4.7로 조절하고(액은 자색에서 적색으로 변한다), 증류수를 가하여 100 ㎖로 만든다.

(라) 질산란탄 용액

질산란탄〔$La(NO_3)_2 6H_2O$〕 65 ㎎을 증류수 약 80 ㎖에 녹이고, 완충액 10 ㎖를 가한후, 증류수로 100 ㎖로 만든다.

(마) 아세톤

(바) 표준액

플루오르화나트륨(NaF) 171 ㎎을 증류수에 녹여서 1000 ㎖로 만들어 표준원액으로 한다.(폴리에틸렌 병에 보존)

그 2 ㎖를 메스플라스크(100 ㎖)에 넣고, 흡수액으로 100 ㎖로 희석하여 표준액으로 한다.(사용시 조제)

표준액 1 ㎖＝플루오르화수소가스(HF) 0.002 ㎖ (25 ℃, 760 ㎜Hg)

(4) 시료의 포집 및 처리

미젯 임핀저에 흡수액 10.0 ㎖를 넣고, 0.5～1 ℓ/min의 유량으로 시료공기를 흡인한다.

미젯임핀저 속의 액은 농도가 균일하게 되도록 혼합하여 시료액으로 한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

시료 및 흡수액(블랭크)의 5.0 ㎖씩을 공전시험관에 넣고, 완충액

0.5 ㎖를 가하여 혼합한 후, 알리자린컴플렉슨 용액 1 ㎖, 질산란탄 용액 1 ㎖를 차례로 가하여 혼합하고, 또 아세톤 2.5 ㎖를 가하고, 마개를 하여 가볍게 흔들어서 섞고, 20 ~ 25 ℃에서 30 분간 방치한다.

액은 플루오르이온 농도에 따라 자색이 되므로, 10 ㎜ Cell을 사용하여 블랭크(적색)을 대조로 해서 파장 620 nm부근에서의 흡광도를 측정하여 검량선에 의해서 플루오르화수소량을 구한다.

(내) 검량선

표준액 0, 1.0, 3.0, 5.0 ㎖를 공전시험관에 넣고, 흡수액을 가하여 각각의 액량을 5.0 ㎖로 조재한 후, 앞의 ①의 정량조작을 가한다. 이 계열은 25 ℃, 760 ㎜ Hg에서의 플루오르화 수소가스(HF) 0, 0.002, 0.006, 0.010 ㎖에 해당하며, 0을 대조액으로 하여 각각의 흡광도를 측정하여 검량선을 작성하면, 직선관계의 검량선이 얻어진다.

(대) 계 산

시료액 5 ㎖중의 플루오르화수소량으로부터 다음의 식에 의하여 기중농도를 산출한다.

$$\text{플루오르화수소농도 (ppm)} = \text{HF}(㎖) \times \frac{10}{5} \times \frac{1,000}{\text{흡인공기 포집량}(ℓ)}$$

(6) S 및 q

① $S = 0.04\ \mu g/㎖$

② $q = 20\ ㎖$

(7) 기 타

본법은 용액중의 다른 음이온에 의한 방해는 적으나, 금속이온의 혼입할 경우에 방해를 받기 쉽다.

또한, 시료중에 가용성의 플루오르화물이 혼재하면, 플루오르화수소와 마찬가지로 반응한다.

나. 기타 분석방법

(1) 여과포집하여 이온전극을 이용하는 방법 [2)]

(2) 액체포집하여 이온전극을 이용하는 방법 [3)]

References

1. 作業環境測定 ガイドブック (2) 特定化學物質, 金屬類關係 - p.273.
2. 環境有害物의測定과評價 下卷, 1980. p.370.
3. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 2nd Ed. Vol3. S176.

29. 시안화 나트륨

○ 물질명 : Sodium cyanide, Cyanogran, CNNa

○ 구조식 및 분자량 : NaCN, 49.02

○ 성상 및 성질 : - 흰 알갱이 또는 용해성 있는 조각
- mp 563°
- 물에 잘 녹음, 알코올에 조금 녹음

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	5	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 흡광광도 분석법 (피리딘 - 피라조론법) [1)]

(1) 원 리

작업환경 공기중의 시안화나트륨의 분진 또는 미스트를 수산화나트륨용액중에 포집하여 알카리를 중화시킨 후, 클로라민T 및 피리딘-피라조론을 가하여 발색시켜서 얻어지는 청색액의 흡광도를 측정하여 시안이온을 정량한다.

(2) 기 구

㈎ 미젯임핀저

㈏ 분광광도계 (spectrophotometer)

(3) 시 약

㈎ 포집액 : 수산화나트륨 4 g을 증류수에 녹여서 1 ℓ로 만든다.

㈏ 초산액 : 초산 (비중 1.049, 99~100%) 30 mℓ를 증류수에 녹여서 1 ℓ로 만든다.

㈐ 완충액 (pH 6.8)

인산이수소칼륨 (KH_2PO_4) 3.40 g 및 인산수소이나트륨 (Na_2-H-PO_4) 3.55 g을 증류수에 녹여서 1 ℓ로 만든다.

㈑ 클로라민T 용액

클로라민T 1.25 g을 물에 녹여서 100 ml로 만든다.

(사용시 조제)

㈒ 피리딘-피라조론용액

1-페닐-3-메틸-5-피라조론 0.25 g에 증류수 100 ml를 가해서 약 70℃의 물중탕속에서 가열하여 녹인 후, (완전히 녹지 않아도 된다.) 실온으로 되돌린다. 이것에 비스(1-페닐-3-메틸-5-피라조론)의 0.1 g / 100 ml 피리딘용액 20 ml를 가하여 혼합한다.(사용시 조제)

㈓ 표준액

시안화나트륨(NaCN) 0.2 g을 증류수에 녹여서 100 ml로 만들고 (표준원액), 용액중의 시안이온(CN^-)농도를 질산은 적정법에 따라 표정한다. 이 용액은 약 1주일동안은 보존할 수 있다.

표정 : 표준원액 10 ml를 취하고, 5%요오드칼륨 용액 0.2 ml 및 28% 암모니아수 0.5 ml를 가한 후, 마이크로뷰렛을 사용하여 0.1 N 질산으로 적정한다.

이 적정수를 a ml라 하고, 따로 공시험을 해서 그 적정수를 b ml라 하여 다음의 식에 의하여 시안(CN^-)농도를 구한다.

(계산식중의 f는 0.1 N 질산의 역가를 나타낸다.)

표준원액의 시안(CN^-)농도

$$mg / ml = \frac{5.206\ mg \times (a - b)\ f}{10}$$

표준원액을 포집액으로 희석하여 시안(CN^-) 2 μg / ml농도의 용액으로 한다.

(4) 시료의 포집 및 처리

미젯임핀저에 포집액 5 ㎖를 넣고 3 ℓ/min의 유량으로 시료 공기를 흡인한다. 시료를 채취한 액은 50 ㎖ 메스플라스크에 옮기고 미젯임핀저 내를 포집액으로 세척하여 포집액을 가해 50 ㎖로 조제한 것을 시료액으로 한다.

(5) 분석방법

(가) 시료분석

1) 시료액 및 포집액(블랭크)을 5.0 ㎖씩 공전시험관에 넣고, 초산액 1 ㎖, 완충액 4 ㎖를 가한다.
2) 혼합한 후, 클로라민T 용액 0.2 ㎖를 가하고 즉시 마개를 하여 조용히 혼합해서 2～3분간 방치한다.
3) 피리딘-피라조론용액 5 ㎖를 가하고, 혼합하여 20～25 ℃에서 50분간 방치한다.
4) 액은 시안(CN^-) 농도에 따라 청색을 띠므로 10 ㎜셀에 넣고, 블랭크를 대조로 하여 파장 620 nm부근에서의 흡광도를 측정한다.
5) 검량선에 의하여 대응하는 시안량을 구한다.

(나) 검량선

1) 표준액 0, 1.0, 3.0, 5.0 ㎖를 공전시험관에 넣고, 포집액을 가하여 각각의 액량을 5.0 ㎖로 조제한 후, (가) 분석방법을 실시한다.
2) 이 계열은 시안(CN^-) 0, 2, 6, 10 ㎍에 해당하며 0을 대조액으로 하여, 각각의 흡광도를 측정하고 검량선을 작성하면 직선관계의 검량선이 얻어진다.

(6) 농도계산

시료액 5.0 ㎖중의 시안량은 정량치로 하고, 다음의 식에 의하여 시안

화물의 공기중농도를 산출한다. 시안화칼륨, 시안화나트륨은 모두 시안화물(CN^-)로서 표시한다.

$$\text{시안화물}\ (mg/m^3) = \text{정량치}\ (CN^-,\ \mu g) \times \frac{50}{5}$$

(7) S 및 q

(가) $S = CN^-\ 0.01\ \mu g/ml \times \frac{1}{\text{흡인시료공기량}(\ell)}$

(나) $q = 150\ ml$

(8) 기 타

(가) 이 분석법은 염소, 브롬등의 산화성가스 및 황화수소에 의하여 방해를 받는다.

(나) 이 분석법은 시안화물의 분진 및 미스트를 대상으로한 측정법이며, 시안화수소의 측정에 대해서는 다른 쪽에서 기술한다.

(다) 극히 미세한 분진일 경우는, 포집율이 저하되는 일도 있다.

나. 기타 분석방법

(1) 여과포집하여 이온전극을 이용하는 방법 [2]

References

1. 作業環境測定 ガイドブック (2) 特定化學物質, 金屬類關係 - p.234.
2. 環境有害物의 測定과 評價 下卷, 1980, p.340.

30. 시안화 칼륨

○ 물질명 : Potassium Cyanide

○ 구조식 및 분자량 : KCN, 65.11

○ 성상 및 성질 : - 흰색(granular powder), HCN 과 같은 냄새
- d.1.52, mp 634°
-

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	5	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 흡광광도 분석법 (피리딘 - 피라조론법 [1])

(1) 원 리

작업환경 공기중의 시안화칼륨의 분진 또는 미스트를 수산화나트륨용액중에 포집하여 알카리를 중화시킨 후, 클로라민T 및 피리딘-피라조론을 가하여 발색시켜서 얻어지는 청색액의 흡광도를 측정하여 시안이온을 정량한다.

(2) 기 구

㈎ 미젯임핀저

㈏ 분광광도계 (spectrophotometer)

(3) 시 약

㈎ 포집액 : 수산액나트륨 4 g을 증류수에 녹여서 1 ℓ로 만든다.

㈏ 초산액 : 초산 (비중 1.049, 99～100 %) 30 mℓ를 증류수에 녹여서 1 ℓ로 만든다.

㈐ 완충액 (pH 6.8)

인산이수소칼륨 (KH_2PO_4) 3.40 g 및 인산수소이나트륨 (Na_2-H-PO_4) 3.55

g을 증류수에 녹여서 1 ℓ로 만든다.

(라) 클로라민T 용액

클로라민T 1.25 g을 물에 녹여서 100 ml로 만든다.

(사용시 조제)

(마) 피리딘-피라조론용액

1-페닐-3-메틸-5-피라조론 0.25 g에 증류수 100 ml를 가해서 약 70 ℃의 물중탕속에서 가열하여 녹인 후, (완전히 녹지 않아도 된다.) 실온으로 되돌린다. 이것에 비스(1-페닐-3-메틸-5-피라조론)의 0.1 g /100 ml 피리딘용액 20 ml를 가하여 혼합한다.(사용시 조제)

(바) 표준액

시안화칼륨(KCN) 0.2 g을 증류수에 녹여서 100 ml로 만들고(표준원액), 용액중의 시안이온(CN^-)농도를 질산은 적정법에 따라 표정한다. 이 용액은 약 1주일동안은 보존할 수 있다.

표정 : 표준원액 10 ml를 취하고, 5%요오드칼륨 용액 0.2 ml 및 28%암모니아수 0.5 ml를 가한 후, 마이크로뷰렛을 사용하여 0.1 N 질산으로 적정한다.

이 적정수를 a ml라 하고, 따로 공시험을 해서 그 적정수를 b ml라 하여 다음의 식에 의하여 시안(CN^-) 농도를 구한다.

(계산식중의 f는 0.1 N 질산의 역가를 나타낸다.)

표준원액의 시안(CN^-) 농도

$$mg / ml = \frac{5.206\ mg \times (a - b)\ f}{10}$$

표준원액을 포집액으로 희석하여 시안(CN^-) 2 μg/mℓ 농도의 용액으로 한다.

(4) 시료의 포집 및 처리

미젯임핀저에 포집액 5 mℓ를 넣고, 3 ℓ/min의 유량으로 시료공기를 흡인한다. 시료를 채취한 액은 50 mℓ 메스플라스크에 옮기고 미젯임핀저대를 포집액으로 세척하여 포집액을 가해 50 mℓ로 조제한 것은 시료액으로 한다.

(5) 분석방법

(가) 시료분석

1) 시료액 및 포집액(블랭크)의 5.0 mℓ씩 공전시험관에 넣고, 초산액 1 mℓ, 완충액 4 mℓ를 가한다.

2) 혼합한 후, 클로라민T 용액 0.2 mℓ를 가하고, 즉시 마개를 하여 조용히 혼합해서 2～3분간 방치한다.

3) 피리딘-피라조론용액 5 mℓ를 가하고, 혼합하여 20～25℃에서 50분간 방치한다.

4) 액은 시안(CN^-)농도에 따라 청색을 띠므로 10 mm셀에 넣고, 블랭크를 대조로 하여 파장 620 mm부근에서의 흡광도를 측정한다.

5) 검량선에 의하여 대응하는 시안량을 구한다.

(나) 검량선

1) 표준액 0, 1.0, 3.0, 5.0 mℓ를 공전시험관에 넣고, 포집액을 가하여 각각의 액량을 5.0 mℓ로 조제한 후, (가)분석방법을 실시한다.

2) 이 계열은 시안(CN^-) 0, 2, 6, 10 μg에 해당하며 0을 대조액으로 하여, 각각의 흡광도를 측정하고 검량선을 작성하면 직선관계의 검량선이 얻어진다.

(6) 농도계산

시료액 5.0 ㎖중의 시안량은 정량치로 하고, 다음의 식에 의하여 시안화물의 공기중농도를 산출한다. 시안화칼륨, 시안화나트륨은 모두 시안화물(CN^-)로서 표시한다.

$$\text{시안화물}\left(mg/m^3\right) = \text{정량치}\left(CN^-, \mu g\right) \times \frac{50}{5} \times \frac{1}{\text{흡인시료공기량}(\ell)}$$

(7) S 및 Q

(가) $S = CN^-$ 0.01 $\mu g/ml$

(나) $Q = 150\ ml$

(8) 기 타

(가) 이 분석법은 염소, 브롬등의 산화성가스 및 황화수소에 의하여 방해를 받는다.

(나) 이 분석법은 시안화물의 분진 및 미스트를 대상으로 한 측정법이며, 시안화수소의 측정에 대해서는 다른 쪽에서 기술한다.

(다) 극히 미세한 분진일 경우는, 포집율이 저하되는 일도 있다.

나. 기타 분석방법

(1) 여과포집하여 이온전극을 이용하는 방법[2]

References

1. 作業環境測定 ガイド シク (2)- 特定化學物質, 金屬類關係- p.234.
2. 環境有害物의 測定과 評價 下卷. 1980. p.340.

31. 콜 타 르

○ 물질명 : Coal Tar

○ 구조식 및 분자량 : 다환탄화수소류를 주성분으로 한 다성분의 혼합체

○ 성상 및 성질 : - 유상액체 흑색
- 인화점 27 ~ 71 ℃
- abs alcohol, acetone, petrolatum, Oil, fats 와 잘 혼합

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	0.2(Ai)	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 중량분석법 [1]

(1) 원리

여기에서 말하는 코울타르란 코울타르 및 그 가공품의 제조, 취급등의 작업을 할 때, 공기중에 발산하는 물질중에서 입자상이며 벤젠 가용성의 물질을 말한다.

작업환경공기중의 입자상물질을 글라스 파이버 필터에 포집하여 그것을 속실렛추출기에 넣고, 벤젠으로 추출한다. 추출액중의 벤젠을 제거하고 찌꺼기를 평량함으로써 코울타르를 정량한다.

(2) 기구

(가) 포집용 기구류

1) 시료포집기 (약 1 m^3 / min 의 것)

2) 글라스 파이버 필터 : (약 20 × 25 cm) 를 사용한다. 시판여과지는 벤젠가용성물질을 제거하기 위하여, 여과지를 염화메틸렌에 수시간 담가 두었다가 여과지를 깨끗한 후드내에서 풍건하고, 110 ℃ 에서 약 1 시간 건조시킨 후, 데시케이터 등의 내부에서 방냉, 보존한 것을 사용한다.

(나) 추출 및 농축용 기구

1) 속실렛추출기

2) 로타리 이베이퍼레이터

3) 글라스 필터

4) 코니칼 비이커 (경질 50 내지 100 ㎖, 될수록 경량)

5) 전기건조기

6) 핫 플레이트 (바이메탈이 달린 제품)

7) 자외선램프 (365 ㎚)

(다) 천평 (0.1 ㎎까지 측정할 수 있는 것)

(3) 시약

(가) 염화메틸렌

(나) 벤젠

(4) 시료의 포집 및 처리

(가) 시료포집기를 사용해서 공기를 흡입하여 입자상물질을 글라스 파이버 필터에 포집한다.

(나) 시료포집을 한 글라스 파이버 필터를 접어서 살짝 둥글게 한 후 가는 구리줄로 메어 내용물이 떨어지지 않도록 해서 속실렛추출기에 넣는다. 벤젠으로 추출을 하고 추출기의 사이폰부분의 추출액에서 자외선 (365 ㎚) 조사하에 형광을 인지할 수 없게 될 때까지 추출을 계속한다. 추출시간은 통상 6～8시간이다.

(다) 추출액을 로터리 이베이퍼레이터용 플라스크에 넣고, 감압농축 (40 ℃ 이하) 을 하여 10 ㎖정도로까지 농축한다.

(라) 농축액을 글라스 필터로 여과하여 중량기저의 코니칼 비이커에 넣는다. 이베이퍼레이터용 플라스크 및 글라스 필터를 소량의 벤젠으

로 씻어서 이것을 여과액과 합친다.

(마) 코니칼 비이커를 핫 플레이트 위에 얹어서 약 80 ℃에서 가열하여 용매를 제거한 후, 실리카겔을 넣은 데시케이터 속에서 방냉시킨다.

(5) 정량

(가) 데시케이터 속에서 방냉된 코니칼 비이커를 평량한다. 이 비이커를 다시 1시간 정도 약 80 ℃로 유지되어 있는 핫플레이트 위에 방치하고 데시케이터 속에서 방냉한 후 평량한다. 이 조작을 항량이 될 때까지 되풀이 하고, 평량치로부터 코니칼 비이커의 중량을 빼고, 이 수치를 A라 한다.

(나) 한편, 사용하지 않은 글라스 파이버 여과지에 대하여 시료와 같은 조작을 하여 평량치로부터 비이커의 중량을 빼어 블랭크를 구하여 이 수치를 B라 한다.

(다) 시료중의 코울타르량은 A - B로 구할 수 있다. 기중의 코울타르 농도는 다음의 식에 의하여 구할 수 있다.

$$\text{코울타르기중농도}\ (mg/m^3) = \frac{\text{코울타르량}\ (mg)}{\text{흡인시료공기량}\ (m^3)}$$

(6) 기타

(가) 속실렛추출에 있어서는, 원칙적으로 원통여과지는 사용하지 않는다. 만약, 시료를 포집한 필터의 파손이 심하여 원통여과지를 사용하지 않으면 안될 경우는 미리 염화메틸렌으로 처리하여 벤젠가용분을 제거한 것을 사용하여야 한다.

(나) 시료중의 타르량이 적으면, 일반적으로 측정정도는 저하된다. 따라서 공기흡인량은 될수록 많게하는 것이 바람직하다. 일반적으로 50 m^3 흡인하면 충분히 감도가 높게 측정할 수 있다.

(다) 상대농도표시를 사용하는 방법으로서 속실렛·벤젠추출액을 일정량으로 하고, 특정파장 (예를 들면 400 nm) 에서의 흡광도로부터 검량선을 사용하여 기중농도를 구하는 흡광광도법이 있다.

흡광광도법은 흡인공기량이 적어도 되며, 분석조작도 간단하나, 기중의 코울타르조성이 일정한 경우밖에 사용할 수 없는 결점이 있다.

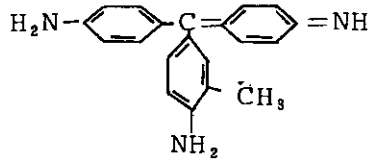
흡광광도법을 사용할 경우, 검량선은 글라스 파이버 필터에 포집된 코울타르를 사용하여 그 중량과 흡광도와의 사이에서 작성하여야 한다.

References

1. 作業環境測定 ガイド シク 2. 特定化學物質, 金屬類關係 - p 231

32. 마젠타

○ 물질명 : Rosaniline, fuchsine, magenta

○ 구조식 및 분자량 :  $C_{20}H_{19}N_3$, 301.38

○ 성상 및 성질 : - 결정, 녹색의 금속광택

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	-	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 흡광광도분석법 [1)]

(1) 원리

작업환경 공기중의 마젠타를 글라스 파이버 여과지로 포집하여 메틸알코올에 녹여서 흡광광도법에 의하여 분석한다. 시료중에 마젠타 이외의 색소가 존재할 때는 박층크로마토그래프법 등으로 분리하여 메탄올로 추출하고, 정량으로 한후, 흡광도를 측정하여 마젠타를 정량한다.

(2) 기 구

(가) 농축용 기구

로터리 이베이퍼레이터

(나) 박층크로마토그래프용 기구

1) 아프리케이터

2) 유리판

3) 마이크로실린지

4) 전개조

5) 전기건조기

6) 원심침전기

(다) 흡광도 측정기구

분광광도계 (spectrophotometer)

(3) 시 약

(가) 메탄올

(나) n - 프로필알코올

(다) 개미산

(라) 마젠타

(마) 박층크로마토그래프용 실리카겔

(4) 시료의 포집 및 처리

(가) 시료공기를 흡인하여 입자상물질을 글라스 파이버 여과지에 포집한다.

(나) 글라스 파이버 여과지에 포집된 마젠타를 메탄올로 추출한다.

(다) 포집물질중의 색소가 마젠타 또는 오오라민, 마젠타의 혼합물 뿐일 경우는, 메탄올 추출액의 양을 일정하게 한 후, 분광광도계로 흡광도를 측정하여 정량한다.

(라) 마젠타 이외의 색소가 존재하여 흡광도에 영향을 미칠 염려가 있을 경우는, 박층크로마토그래프법으로 이들을 제거한다. 또, 분리를 위하여 사용하는 전개제는 혼합한 색소의 종류에 따라 다르나 마젠타의 염기성 색소 상호의 분리에는 n - 프로필알코올 - 개미산 (80:20 v/v)이 사용된다. 그리고, 흡착제로는 실리카겔을 사용한다.

(마) 박층상에서 분리된 마젠타는 소형원심침전관에 긁어 내어 메탄올로 추출한다. 추출액량은 메스플라스크로 일정하게 하든지, 또는 중량측정에 의하여 구한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

마젠타는 550 ㎚부근의 흡광도를 측정함으로써 정량한다. 광로 길이 10 ㎜의 cell 을 사용했을 경우, 1 ㎍ / ㎖의 마젠타용액의 흡광도는 0.27이다.

(나) 검량선

마젠타 검량선은 표준물질 용액을 사용하여 시료와 동일하게 조작하여 흡광도와 농도와의 관계를 그래프에 표시해서 작성한다.

(6) 기 타

(가) 마젠타의 정량하한은 0.15 ㎍ / ㎖ 정도이다.

(나) 마젠타의 흡광도 측정에 대하여 오오라민의 혼입은 거의 영향을 미치지 않는다.

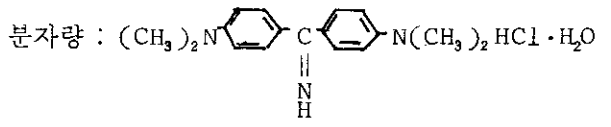
(다) 마젠타의 흡광도를 수용액으로 구할 경우, 그 수치는 pH에 따라 크게 좌우되므로 주의해야 한다.

References

1. 作業環境測定 ガイド ック (2)- 特定化學物質, 金屬類關係 - p.210.

33. 오라민

○ 물질명 : Oramine

○ 구조식 및 분자량 : 

○ 성상 및 성질 : 황색분말

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	-	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 흡광광도분석법 [1]

(1) 원 리

작업환경 공기중의 오오라민을 글라스 파이버 여과지로 포집하여 메틸알코올에 녹여서 흡광광도법에 의하여 분석한다. 시료중에 오오라민 이외의 색소가 존재할 때는 박층크로마토그래프법 등으로 분리하여 메탄올로 추출하고,정량으로 한 후, 흡광도를 측정하여 오오라민을 정량한다.

(2) 기 구

(가) 농축용 기구

로터리 이베이퍼레이터

(나) 박층크로마토그래프용 기구

1) 아프리케이터

2) 유리판

3) 마이크로실린지

4) 전개조

5) 전기건조기

6) 원심침전기

(다) 흡광도 측정기구

분광광도계(spectrophotometer)

(3) 시 약

(가) 메탄올

(나) n-프로필알코올

(다) 개미산

(라) 오오라민

(마) 박층크로마토그래프용 실리카겔

(4) 시료의 포집 및 처리

(가) 시료공기를 흡인하여 입자상물질을 글라스 파이버 여과지에 포집한다.

(나) 글라스 파이버 여과지에 포집된 오오라민을 메탄올로 추출한다.

(다) 포집물질중의 색소가 오오라민 또는 오오라민 마젠타의 혼합물 뿐일 경우는 메탄올 추출액의 양을 일정하게 한 후, 분광광도계로 흡광도를 측정하여 정량한다.

(라) 오오라민 이외의 색소가 존재하여 흡광도에 영향을 미칠 염려가 있을 경우는, 박층크로마토그래프법으로 이들을 제거한다. 또 분리를 위하여 사용하는 전개제는 혼합한 색소의 종류에 따라 다르나 오오라민의 염기성 색소 상호의 분리에는 n-프로필올코올-개미산(80:20 V/V)이 사용된다. 그리고, 흡착제로는 실리카겔을 사용한다.

(마) 박층상에서 분리된 오오라민은 소형원심침전관에 긁어 내어 메탄올로 추출한다. 추출액량은 메스플라스크로 일정하게 하든지, 또는 중량측정에 의하여 구한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

오오라민은 430 ㎚부근의 흡광도를 측정함으로써 정량한다. 광로 길이 10 ㎜의 cell을 사용했을 경우, 1 ㎍/㎖의 오오라민 용액의 흡광도는 0.13이다.

(나) 검량선

오오라민의 검량선은 표준물질 용액을 사용하여 시료와 동일하게 조작하여 흡광도와 농도와의 관계를 그래프에 표시해서 작성한다.

(6) 기 타

(가) 오오라민의 정량하한은 0.25 ㎍/㎖정도이다.

(나) 오오라민의 흡광도 측정에 대하여 마젠타의 혼입은 약간 영향을 미치나, 혼입량이 현저하게 많지 않을 경우는 별로 문제가 되지 않는다.

(다) 오오라민의 흡광도를 수용액으로 구할 경우, 그 수치는 pH에 따라 크게 좌우되므로 주의해야 한다.

References.

1. 作業環境測定 ガイドブック (2) - 特定化學物質, 金屬類關係 - P210

34. 망간과 그 화합물

○ 물질명 : Manganese

○ 구조식 및 분자량 : Mn, 54.94

○ 성상 및 성질 : - 금속
- d^{20} 7.47(710 °이하), d^{20} 7.26(710 ~ 1079 °), mp 1244 °, bp2095 °

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	-	5(분진및화합물) 1(흄)	1	3	1	3
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포집 1) 방법 : 여과포집 2) 기구 및 포집제 : Cellulose ester-membrane filter, 37 ㎜ (직경), 0.8 ㎛ (구경) 3) 속도 : 1.5 ℓ/min 4) 량 - 최소 : - 최대 : 22.5ℓ 2. 시료의 안정성 : 3. 정도측정 1) 범 위 : 2) 표준편차(Sr): 4. 관련사항 :	1. 원리 및 기기 1) 원리 : 산처리하여 공기 - 아세틸렌 불꽃으로 산화시킨후 흡광도 측정, 정량 2) 기기 : Atomic Absorption Spectrophotometer 2. 탈착 1) 방법 : 질산 및 염산처리 2) 효율 : 3. 검량선 : 0.05 ~ 4 ㎍/㎖ 4. 회수율 : 5. 정도측정 1) 범위 : 2.5 ~ 10 ㎎/㎥ 2) 표준편차(Sr): 0.065 6. 검출한계 : 0.15 ㎍/㎖ 7. 관련사항.

가. 원자흡광광도법

(1) 원　　리

작업환경중의 공기를 여과지에 포집하여 유기물질과 망간 화합물을 용해시키기 위하여 질산으로 습식탄화시키고, 염산으로 처리하여 pH 1을 유지시킨다.

이 용액을 279.5 nm의 파장에서 공기 - 아세틸렌 불꽃으로 산화시켜 원자흡광도계로 흡광도를 측정하여 망간을 정량한다.

(2) 기　　구

(가) 개인시료포집용 펌프

(나) 셀룰로오스 에스테르 멤브레인 필터 (cellulose ester menbrane filter ϕ 37 ㎜)

(다) 원자흡광광도계

1) 망간중공음극램프(mangane hallow cathode lamp)

2) 산화제 : 공기

3) 연료 : 아세틸렌

(라) 초　　자

1) 125 ㎖ 비이커

2) 시계접시

3) 100 ㎖ 메스플라스크

4) 125 ㎖ 폴리에틸렌병

5) 피펫

(마) 핫플레이트

(3) 시　　약

㈎ 증류수

㈏ 질 산

㈐ 염 산(1:1 수용액)

㈑ 망간표준용액 : 1,000 $\mu g/m\ell$

(4) 시료의 포집 및 처리

membrane filter를 연결하여 1.5 ℓ/min의 유량으로 15분 동안 시료공기를 포집한다.

(5) 분석과정

㈎ 시료이동

1) 시료가 누출되지 않을 적당한 장치로 이동시킨다.

2) 블랭크 : 셀룰로오스 에스테르 멤브레인 필터(cellulose ester membrane filter)를 통해서 시료공기를 포집하지 않는 것을 "블랭크"라고 표시한다.

㈏ 시료의 분석

1) 시료를 125 $m\ell$ 비이커에 넣고 시계접시로 덮는다.

2) 2 $m\ell$의 진한 질산을 넣고 핫플레이트에서 140℃로 가열한다.

3) 용액이 0.5 $m\ell$정도 남을 때까지 증발한다.

4) ㈏와 ㈐의 과정을 2번이상 반복한다.

5) 마지막 단계로 2 $m\ell$ 염산을 첨가하고, 핫플레이트를 400℃로 올린다.

6) 냉각시킨다.

7) 100 $m\ell$ 메스플라스크에 정량적으로 이동하여 2차 증류수로 보정한다.

8) 원자흡광광도계에 주입하여 공기-아세틸렌 불꽃, 279.5 nm에서 흡

광도를 측정한다.

이때 시료의 전처리는 후드속에서 실시한다.

(다) 검량선 작성

1) 망간 1차표준용액 (1,000 $\mu g/ml$)

2) 망간사용표준용액 (10 $\mu g/ml$)

0.3 N 염산으로 보정하여 폴리에틸렌병에 보관한다. 사용할 때마다 조제한다.

3) 100 ml 메스플라스크를 사용하여 0.05 ~ 4 $\mu g/ml$ 사이의 표준계열을 만든다.

4) 원자흡광광도계에 주입하여 정량한다.

5) 농도와 흡수와의 관계그래프를 작성한다.

(6) 농도계산

(가) 부피보정 (25 ℃, 760 ㎜ Hg)

$$Vn = V \times \frac{P}{760} \times \frac{298}{T \times 273}$$

Vn : 25 ℃, 760 ㎜ Hg 에서의 부피

V : 측정시 부피

P : 측정시 압력

T : 측정시 온도

(나) 망간의 농도 (mg/m^3) = $\frac{\mu g/ml \times 용액량(ml)}{포집된\ 시료공기의\ 량(\ell)}$

(7) 기 타

(가) 포집된 시료공기량이 22.5 ℓ 일때, 이 방법의 최적범위는 0.2 ~ 20ml/m^3이다.

(나) 마지막 단계로, 모든 시료를 100 ml로 보정하는 것이 감도를 높이는

가장 좋은 경우이다.

나. 기타분석 방법

(1) 여과포집하여 포름알독심 용액을 이용하는 흡광도법 [2)]

(2) membrane fiber에 여과 포집하여 ICP를 이용하는 방법 [3)]

References.

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 2nd Ed. Vol2. S5

2. 作業環境測定 ガイドブック (2)-特定化學物質 金屬類關係 - P363

3. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed. 1983. Vol.1 Method 7300

35. 삼산화비소

○ 물질명 : Arsenic trioxide, Arsenous acid, arsenous oxide

○ 구조식 및 분자량 : As_2O_3, 197.82

○ 성상 및 성질 : - 희고 투명, 유리질 고체.
- MP 275 ℃ 또는 313 ℃ (승화). Vp.0.0075Pa(5.6×10^{-8} mmHg; 0.45 μg As/m^3); 25 ℃

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	A2	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. AAS(Graphite Furnace)

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포집 1) 방법 : 여과포집 2) 기구 및 포집계 : Filter; Na_2CO_3가 함유된 0.8 μm cellulose ester membrane + backup pad 3) 속도 : 1 ~ 3 ℓ / min 4) 량 - 최소 : 30 ℓ - 최대 : 1,000 ℓ 2. 시료의 안정성 : 안정함. 3. 정도측정 1) 범위 : 0.67 ~ 32 $\mu g/m^3$ (400 ℓ sample) 2) 표준편차 (Sr):0.075 4. 관련사항 :	1. 원리 및 기기 1) 원리 : AAS를 이용하여 흡광도 측정 후 정량 2) 기기 : Atomic Absorption Spectrophotometer, Graphite Furnace 2. 탈착 1) 방법 : C.HNO_3 15 $m\ell$ 및 H_2O_2 6 $m\ell$를 가한후 150 ℃에서 가열 2) 효율 : 3. 검량선 : 0 ~ 1.25 $\mu g/m\ell$ 4. 회수율 : 1) 범위 : 0.3 ~ 13 μg/sample 2) 표준편차 (Sr) : 0.029 6. 검출한계 : 0.06 μg/sample 7. 관련사항 :

(1) 원 리

작업환경 공기중의 삼산화비소를 0.8 μm cellulose ester membrane filter에 포집하여 질산, 과염소산 혼합물을 가하여 가열한 다음, 193.7 nm에서 흡광도를 측정하여 비소를 정량한다.

(2) 기 구

(가) 포집기

(나) 개인시료포집용 펌프

(다) Atomic absorption spectrophotometer ; Graphite furnace

(라) Regulator

(마) 비이커

(바) Volumetric flasks, 피펫

(사) 핫플레이트(150 ℃)

(아) Steambath

모든 초자기구는 Conc, HNO_3로 씻고, 증류수 및 탈이온수로 잘 헹구어 낸 후 사용한다.

(3) 시 약

(가) Nitric acrd, conc.

(나) 1 %(W/V) HNO_3

conc. HNO_3 10 $m\ell$를 증류수 또는 탈이온수 1 ℓ로 희석한다.

(다) Hydrogen peroxide ($HClo_4$), 30 %(W/V)

(라) Ni^{++} in 1% HNO_3, 1,000 $\mu g/m\ell$

$Ni(NO_3)_2$ 4.95 g을 1 % HNO_3 1 ℓ로 희석한다.

(마) As 1차 표준용액 : 1,000 $\mu g/m\ell$

1) As_2O_3 1.320 g을 20 %(W/V) KOH 25 $m\ell$에 녹인다.

2) 페놀프탈레인 적정점까지 20%(V/V) HNO_3로 중화시킨다.

3) 1% HNO_3 1 ℓ로 희석한다.

(바) 1 M Na_2CO_3 : glycerol 용액, 20:1

sodium carbonate 9.5 g을 증류수(또는 탈이온수) 100 ml로 희석하고 순수한 glycerol 5 ml를 가한다.

(사) 증류수 또는 탈이온수

(아) 아르곤

(4) 포집 및 처리

(가) 포집

포집기를 연결하여 1~3 ℓ/min의 유량으로 총시료공기량 30~1,000 ℓ를 포집한다.

(나) 처리

1) 포집된 시료 filter를 비이커에 옮긴다.

2) 진한 질산 15 ml를 가하고 시계접시를 덮는다.

(이때 blank도 같이 실시한다.)

3) 총액량이 약 1 ml로 줄어들때까지 150℃ Hot plate에서 가열한다.

4) 시계접시 및 비이커 내벽을 증류수로 잘 씻어 시료용액에 합한후 30% H_2O_2 6 ml를 가한다.

5) steambath에서 건조할 때까지 증발시킨다.

6) 비이커를 냉각시킨 후, 1,000 μg/ml 니켈이온 용액 10.0 ml를 가해서 마개를 한 후, ultrasonic bath에서 30분간 혼합한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

1) As 1차 표준용액과 1,000 μg/ml, Ni^{++} solution을 1:100으로 희

석한다. 이 용액은 10.0 $\mu g/ml$ As에 해당한다.(사용시 조제)

2) 0 ~ 1.25 $\mu g/ml$ As의 범위에서 상용 표준용액을 조제한다.

가) 1) 용액 일정량을 10 ml Vol. flask에 넣고, Ni^{++} solution (1,000 $\mu g/ml$)으로 희석한다.

나) 시료 및 Blank도 같이 분석한다.

다) 용액의 농도($\mu g/ml$)에 대한 흡광도에 따라 검량선을 작성한다.

나 측 정

1) 기기조건

가) 분석물질 : As

나) Ashing : 15 ml HNO_3 + 6 ml H_2O_2, 150 ℃

다) 보정액(Final solution): 10 ml 1 % HNO_3, 0.1 % Ni^{++}

라) 파장 : 193.7 nm

마) Graphite tube : non - pyrolytic

바) 주입 : 25 μl,

Dry : 100 ℃, 70 sec.

CHAR:1,300 ℃, 30 sec.

Atomize : 2,700 ℃, 10 sec.

2) 표준용액 및 시료를 주입하고, 흡광도(또는 피이크 높이)를 읽는다.(만약, 시료의 흡광도가 검량선 범위를 벗어나면 Ni^{++} solution (1,000 $\mu g/ml$)으로 희석하여 재측정하고 농도 계산시 희석배수도 같이 계산한다)

(6) 계 산

(4)-나) - 6) 에서 희석된 시료 및 blank의 실제용액 부피를 각각 Vs(ml), Vb(ml)라 하고, 검량선으로부터 측정된 시료의 비소 용액 농도

를 Cs($\mu g/ml$), blank의 농도는 Cb($\mu g/ml$)라 할때, 포집된 시료공기 부피 : V(ℓ) 중의 비소(arsenic)의 농도 C($\mu g/m\ell$)는 다음 식과 같이 계산한다.

$$C = \frac{(Cs \cdot Vs - Cb \cdot Vb)}{V} \quad (mg/m\ell)$$

나. 기타분석방법

Glass fiber filter를 이용한 원자흡광분석법 [2)]

References.

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed. 1984. Vol.1 Method 7901

2. 作業環境測定 ガイドブック (2) - 特定化學物質, 金屬類關係 - p.335

36. 수은 및 그 무기화합물

○ 물질명 : Mercury, Hydrargyrum, liquid silver

○ 구조식 및 분자량 : Hg, 200.59

○ 성상 및 성질 : - 은백색, 액체금속
- d.13.53(25 ℃), mp.-38.87 °, bp.356.72 °
- 물에 용해, 유기용매에 용해 (0.28 μmoles/1)

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	0.1	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	C0.1	-	C0.1

가. 원자흡광분석법 (환원장치) [1) 2)]

(1) 원 리

수은은 원자흡광광도계를 사용하여 253.7nm의 공명선의 흡광도에 의하여 정량한다. 원자화의 방법으로서는 불꽃에 의한 원자화의 방법과 환원 기화법 및 가열기화법이 있다.

불꽃을 사용하는 원자흡광분석법은 환원기화법이나 가열기화법에 비하여 측정감도가 현저히 낮은 데다가 미량이지만 수은 증기를 측정환기중에 비산시키는 난점을 지니고 있다. 따라서, 여기서는 환원기화법에 대하여 기술하기로 한다.

(2) 기 구

(가) 포집병

(나) 흡인펌프

유량 50 ~ 1,000 $m\ell$/min 를 흡인가능한 것.

(다) 유량계

(라) Atomic Absorption Spectrophotometer:Hydride Generator.

(3) 시 약

(가) 흡수액 (A·S)

과망간산칼륨 ($KMnO_4$) 0.1 을 공전삼각플라스크에 넣고, 증류수 약 50 ㎖로 녹인 후, 황산 (95 %) 5 ㎖를 가해서 혼합하고, 증류수를 가해 100 ㎖로 한다.

(나) 1:9(V/V) H_2SO_4 용액

(다) $NH_2OH \cdot HCl$ 용액 : 20 %

$NH_2OH \cdot HCl$ 20 g을 증류수 100 ㎖에 녹인다.

(라) L - Cysteine·HCl 용액 : 3 %

L - Cysteine·HCl 3 g을 1M HNO_3 100 ㎖에 녹인다.

(마) $SnCl_2$ 용액 : 10 %

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 10 g을 2M HCl 100 ㎖에 녹인다.

(바) NaOH 용액 : 40 %

NaOH 400 g을 증류수 1 ℓ에 녹인다.

(사) 1 차 표준용액 (S.S): Hg 1,000 ㎍/㎖

$HgCl_2$ 1.353 g을 1 % HNO_3 1 ℓ에 녹인다.

(아) 상용표준용액 (W.S)

$$0.02\ \mu g/ml : \text{S.S},\ 2\ ml \xrightarrow{\text{A.S}} 100\ ml \xrightarrow[\text{A.S}]{10\ ml} 100\ ml \xrightarrow[\text{A.S}]{1\ ml} 100\ ml$$

$$0.05\ \mu g/ml : \text{S.S},\ 5\ ml \xrightarrow{\text{A.S}} 100\ ml \xrightarrow[\text{A.S}]{10\ ml} 100\ ml \xrightarrow[\text{A.S}]{1\ ml} 100\ ml$$

$$0.1\ \mu g/ml : \text{S.S},\ 10\ ml \xrightarrow{\text{A.S}} 100\ ml \xrightarrow[\text{A.S}]{10\ ml} 100\ ml \xrightarrow[\text{A.S}]{1\ ml} 100\ ml$$

(4) 시료의 포집 및 처리

미젯임핀저에 흡수액 10 ㎖를 넣고 1 ℓ/min 이하의 유량으로 시료공기를 포집하고, 포집된 시료는 염산·히드록실아민용액을 2 ~ 3 방울 가하여 탈색시킨다.

(5) 정　　량

(가) 기기조건

1) 원자흡광분석장치, 환원기화장치

2) 광원 ; 수은중공음극방전램프

3) 파장 ; 253.7 nm

(나) 분석과정

1) 1:9 H_2SO_4 용액 10 ㎖, 증류수 10 ㎖, 탈이온수 10 ㎖ 순으로 가해 반응조를 세척한다.

2) 시료액(흡수액) 5 ㎖를 취한다.

3) 20 % $NH_2OH \cdot HCl$ 용액으로 과잉의 $KMnO_4$ 를 환원시킨다.
적자색에서 무색으로 변함(약 0.3 ㎖ 소모)

4) 반응조에 옮기고, 시험관을 증류수 2 ㎖씩 3회 세척하여 합한다.

5) 10 % $SnCl_2$ 용액 1 ㎖를 가한다.

6) 3 % Cystein 용액 1 ㎖를 가한다.

7) 증류수 35 ㎖를 가한다. (총량이 약 50 ㎖되게 한다.

8) 40 % NaOH 용액 2 ㎖를 가한다.

9) 90 초간 반응(바블링)시킨다.

10) 실소발브를 열고 흡광도를 측정한다.

11) 반응조를 세척한다.
이때, 모든 측정은 2회 반복 실시한다.

(다) 측　정

표준용액 및 시료를 각각 2회 반복 측정하며, 표준용액의 흡광도에 의한 검량선 작성 후, 시료액 중의 수은량은 표준용액에 대한 흡광도와 비교해서 구한다.

(6) 계 산

다음 식에 의해 수은의 농도를 계산한다.

$$\text{수은량}(mg/m^3) = \frac{\text{시료의 흡광도} - \text{블랭크의 흡광도}}{\text{표준용액의 흡광도} - \text{블랭크의 흡광도}} \times \text{표준용액의농도} \times \frac{V}{V}$$

V ; 공기 채취량 (ℓ)

V ; 흡광액 총량 ($m\ell$)

나. 기타분석방법

(1) 디티존법을 이용한 흡광광도법 [3]

(2) flame을 이용한 원자흡광분석법 [4]

References

1. 環境有害物 の 測定 と 評價 上卷. 1979. p.116.

2. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed. 1989. Vol.3. Method:6009

3. 作業環境測定 ガイドブック (2) - 特定化學物質, 金屬類關係 - p.343

4. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 2nd Ed. Vol. 1. P& CAM 175.

37. 알킬수은화합물 (알킬기가 메틸기 또는 에틸기인 것에 한한다)

○ 물질명 : Alkyl Mercury

○ 구조식 및 분자량 : RHgX, R_2Hg, (R; $-CH_3$, $-C_2H_5$, X; H_2PO_4, -Cl 등)

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	0.01	-	0.01	-	0.01
STEL/CEIL(C)	-	0.03	-	-	-	-

가. 원자흡광분석법 (환원장치) [1) 2)]

(1) 원 리

수은은 원자흡광광도계를 사용하여 253.7 nm의 공명선의 흡광도에 의하여 정량한다. 원자화의 방법으로는 불꽃에 의한 원자화의 방법과 환원 기화법 및 가열기화법이 있다.

불꽃을 사용하는 원자흡광분석법은 환원기화법이나 가열기화법에 비하여 측정감도가 현저히 낮은데다가 미량이지만 수은증기를 측정환기중에 비산시키는 난점을 지니고 있다. 따라서, 여기서는 환원기화법에 대하여 기술하기로 한다.

(2) 기 구

(가) 포집병

(나) 흡인 펌프

유량 50 ~ 1,000 mℓ/min를 흡인 가능한 것.

(다) 유량계

(라) Atomic Absorption Spectrophotometer:Hydride Generator.

(3) 시　　약

(가) 흡수액 (A·S)

과망간산칼륨 ($KMnO_4$) 0.1 g을 공전삼각플라스크에 넣고, 증류수 약 50 ml로 녹인 후, 황산(95%) 5 ml를 가해서 혼합하고, 증류수를 가해 100 ml로 한다.

(나) 1:9(V/V) H_2SO_4 용액

(다) $NH_2OH \cdot HCl$ 용액 ; 20 %

$NH_2OH \cdot HCl$ 20 g을 증류수 100 ml에 녹인다.

(라) L - Cysteine·HCl 용액 ; 3 %

L - Cysteine·HCl 3 g을 1M HNO_3 100 ml에 녹인다.

(마) $SnCl_2$ 용액 ; 10 %

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 10 g을 2M HCl 100 ml에 녹인다.

(바) NaOH 용액 ; 40 %

NaOH 400 g을 증류수 1 ℓ에 녹인다.

(사) 1차표준용액 (S·S) ; Hg 1,000 μg/ml

$HgCl_2$ 1.353 g을 1 % HNO_3 1 ℓ에 녹인다.

(아) 상용표준용액 (W·S)

0.02 μg/ml ; S.S. 2 ml $\xrightarrow{A.S}$ 100 ml $\xrightarrow[A.S]{10\ ml}$ 100 ml $\xrightarrow[A.S]{1\ ml}$ 100 ml

0.05 μg/ml ; S.S. 5 ml $\xrightarrow{A.S}$ 100 ml $\xrightarrow[A.S]{10\ ml}$ 100 ml $\xrightarrow[A.S]{1\ ml}$ 100 ml

0.1 μg/ml ; S.S. 10 ml $\xrightarrow{A.S}$ 100 ml $\xrightarrow[A.S]{10\ ml}$ 100 ml $\xrightarrow[A.S]{1\ ml}$ 100 ml

(4) 시료의 포집 및 처리

미젯임핀저에 흡수액 10 ml를 넣고 1 ℓ/min 이하의 유량으로 시료공기를 포집하고, 포집된 시료는 염산·히드록실아민용액을 2～3 방울 가하여 탈색시킨다.

(5) 정 량

㉮ 기기조건

1) 원자흡광분석장치, 환원기화장치

2) 광원 ; 수은중공음극방전램프

3) 파장 ; 253.7 nm

㉯ 분석과정

1) 1:9 H_2SO_4 용액 10 ㎖, 증류수 10 ㎖, 탈이온수 10 ㎖ 순으로 가해 반응조를 세척한다.

2) 시료액 (흡수액) 5 ㎖를 취한다.

3) 20 % $NH_2OH \cdot HCl$ 용액으로 과잉 $KMnO_4$ 를 환원시킨다.
석자색에서 무색으로 변함 (약 0.3 ㎖소모)

4) 반응조에 옮기고, 시험관을 증류수 2 ㎖씩 3회 세척하여 합한다.

5) 10 % $SnCl_2$ 용액 1 ㎖를 가한다.

6) 3 % Cystein 용액 1 ㎖를 가한다.

7) 증류수 35 ㎖를 가한다. (총량이 약 50 ㎖되게 한다.)

8) 40 % NaOH 용액 2 ㎖를 가한다.

9) 90초간 반응 (바블링) 시킨다.

10) 질소발브를 열고 흡광도를 측정한다.

11) 반응조를 세척한다.
이때, 모든 측정은 2회 반복 실시한다.

㉰ 측 정

표준용액 및 시료를 각각 2회 반복 측정하며, 표준용액의 흡광도에 의한 검량선 작성 후, 시료액 중의 수은량은 표준액에 대한 흡광도와 비교해서 구한다.

(6) 계 산

다음 식에 의해 수은의 농도를 계산한다.

$$\text{수은량}\,(mg/m^3) = \frac{\text{시료의흡광도} - \text{블랭크의흡광도}}{\text{표준용액의흡광도} - \text{블랭크의흡광도}} \times \text{표준용액의농도} \times \frac{V}{V}$$

V ; 공기 채취량 (ℓ)

V ; 흡수액 총량 ($m\ell$)

나. 기타분석방법

(1) 디티존법을 이용한 흡광광도법 [5]

(2) flame을 이용한 원자흡광분석법 [4]

References.

1. 環境有害物 の 測定 と 評價 上卷. 1979. p.116

2. NIOSH MANUAL of Aualytical Methods 3rd Ed. 1989.Vol.3 Method;6009

3. 作業環境測定 ガイドブック (2) 特定化學物質, 金屬類關係 — p343

4. NIOSH MANUAL of Aualytical Methods 2nd Ed. Vol.1 P&CAM 175.

38. 오르토-프탈로디니트릴

○ 물질명 : O - Phthalodinitryl

○ 구조식 및 분자량 : CN, $C_8H_4N_2$

○ 성상 및 성질 : - 분말

○ 허용농도 :

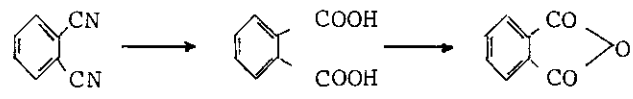
구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	-	5	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 흡광광도분석법 [1]

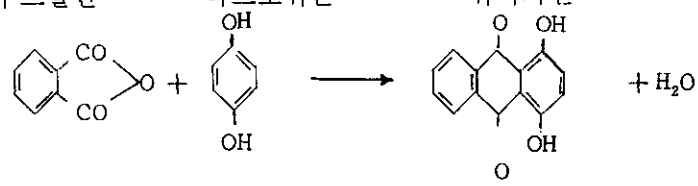
(1) 원 리

작업환경 공기중의 O-프탈로디니트릴을 글라스 파이버필터에 포집한다. 포집한 O-프탈로디니트릴을 아세톤으로 용출하고, 다음에 아세톤을 증발시켜 없앤 다음 묽은 황산을 작용시키면 O-프탈산이 된다. 이것을 무수프탈산으로 바꾸어서 히드로퀴논과 반응시키면 퀴니자린(1, 4-디옥시안트라퀴논)이 생선된다. (반응은 다음의 식에 따른다)

O-프탈로디니트릴 O-프탈산 무수프탈산



무수프탈산 히드로퀴논 퀴니자린



퀴니자린은 벤젠에 녹아서 황색액이 되기 때문에, O-프탈로디니트릴의 정

량에는 이 용액의 흡광도를 측정해도 된다. 또 이 황색액을 수산화나트륨 용액으로 추출하면, 그 추출액은 청색을 띠며, 이 액의 흡광도를 측정하면 흡광도가 더욱 높기 때문에 측정에는 편리하다.

(2) 기 구

(가) 200 ㎖ 코니칼 비이커

(나) 100 ㎖ 분액깔대기

(다) 25 ㎖ 공전시험관

(라) 50 ㎖ 메스플라스크

(마) 원심침전관

(바) 유리수조(글리세린 가열용)

(사) 원심분리기

(3) 시 약

(가) 황산

(나) 1N 황산

(다) 히드로퀴논

(라) 0.2N 수산화나트륨

(마) 벤 젠

(바) 글리세린

(사) 표준액

프탈산수소칼륨을 사용하여 검량선을 작성한다. 프탈산수소칼륨 1.59 g을 증류수 1 ℓ에 녹이면, 그 1 ㎖가 O-프탈로디니트릴의 1 ㎎에 해당된다.

(4) 시료의 포집 및 처리

시료공기를 약 30ℓ/min의 유량으로 흡인하여 글라스 파이버필터에 포집한다.

포집한 여과지는 200㎖의 글라스공전 3각플라스크에 넣고, 아세톤 약 50㎖를 가하여 세차게 흔들어 O-프탈로디니트릴을 용출시키고, 용액을 정량여과지로 여과하여 100㎖메스플라스크속에 넣는다. 삼각플라스크에는 다시 약 20㎖의 아세톤을 가하여 씻고, 세척액도 메스플라스크속에 합친다. 이 세척조작을 한번 더 되풀이하여 아세톤을 가해서 메스플라스크의 표선까지 채우고 이 액을 시료액으로 한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

1) 시료액의 일정량 V㎖를 200㎖ 비이커에 넣고, 조용히 가온하여 아세톤을 증발시킨 다음에 약 20㎖의 1N 황산을 가하여 탕속에서 1시간 가열한다. O-프탈로디니트릴은 O-프탈산이 된다.

2) 이 액을 모래중탕 위에서 충분히 가열 농축한 다음에 25㎖ 공전시험관에 넣고, 다시 가열농축을 계속하여 전량을 1㎖ 이하로 만든다. 단, 극도로 농축하면 황산의 증발과 함께 생긴 무수프탈산이 승화될 염려가 있다. (무수프탈산은 비등점 295℃, 승화성이 있다)

3) 시료액이 식은 다음에, 진한황산 약 1㎖와 히드로퀴논 약 1g을 가하여 145℃에서 2시간 가열한다. 이 가열에는 글리세린 중탕이 좋으며, 가열온도는 145±1℃로 유지하여 시료액을 30분마다 흔든다.

4) 이 반응액을 방치, 냉각후, 약 20㎖의 증류수를 사용하여 100㎖의 분액깔대기에 옮긴다. 분액깔대기에 약 20㎖의 벤젠을 가하여 세차게 흔들면, 반응에 의하여 생성된 퀴니자린은 벤젠층 중에 추출된

다. 수층을 다른 분액깔대기에 옮겨서 다시 20 ㎖의 벤젠을 가하여 남아 있는 퀴니자린을 추출한다. 이러한 벤젠추출액을 합쳐서 분액깔대기를 사용하여 증류수를 가하여 흔든 다음에 벤젠층을 메스플라스크(50 ㎖)에 넣고 벤젠을 가하여 표선까지 채운다.

5) 벤젠층과 수층과의 분리가 좋지 않을 때는 원심분리를 하여 벤젠층을 취하고, 수층은 다시 벤젠을 가하여 흔든 다음에 원심분리를 하여 벤젠층을 취한다. 이러한 벤젠추출액을 합쳐서 분액깔대기에 넣고, 물로 씻고 수층을 제거한 다음에 메스플라스크(50 ㎖)속에 넣고 벤젠을 가하여 표선까지 채운다.

6) 벤젠추출액은 벤젠을 대조로 하여 480 nm에서 흡광도를 측정한다.

7) 벤젠추출액을 0.2 N 수산화나트륨과 함께 분액깔대기 속에서 흔들면, 퀴니자린은 수층으로 이동하고 수층은 청색이 된다. 이 청색 수용액을 595nm에서 흡광도를 측정해도 된다.

8) 벤젠의 황색액도 수산화나트륨의 청색액도 모두 베에르의 법칙에 따르나, 후자쪽이 정량감도가 높다.

(나) 검량선

표준액 2 ㎖를 취하여 증류수로 100 ㎖로 희석하면, O-프탈로디니트릴로서 20 ㎍/㎖에 해당하는 용액이 된다. 이 용액의 1,2,5,10,15, 20 ㎖를 200 ㎖ 코니칼비이커에 넣고, 약 20 ㎖의 1 N황산을 가하여 탕속상에서 약 1시간 가열하여 O-프탈산으로 만든 다음에 전술의 모래중탕 위에서의 처리 이하의 조작을 하여 검량선을 작성한다.

(6) S 및 q

(가) $S = 0.35\ \mu g/ml$

(나) $q = \frac{5,000}{V}\ ml$

(7) 기　　타

(가) 이 분석법에 의하면 O-프탈로디니트릴은 벤젠추출뿐일 경우에는 0.5 $\mu g/ml$, 또 수산화나트륨추출을 하면, 0.35 $\mu g/ml$까지 정량 할 수 있다.

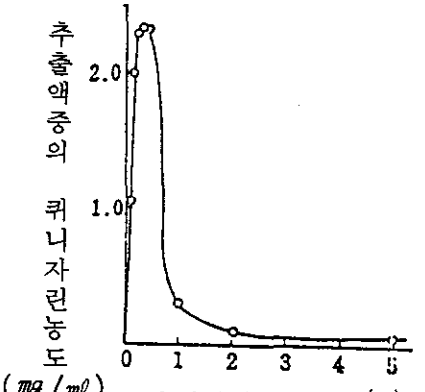
(나) 이 분석법은 퀴니자린의 생성에 반응조건이 예민하게 영향을 미친다. 진한 황산 2 ml에 대하여 히드로퀴논 1～1.5 g이 반응에는 가장 좋다. 히드로퀴논의 량이 과잉이 되면, 퀴니자린의 생성율이 저하된다.(이 황산량은 O-프탈로디니트릴을 O-프탈산으로 변화시킬 때 사용한 황산량도 포함된다.)

(다) 퀴니자린생성의 반응에는 2시간이 필요하다. 2.5시간 이상이 되면, 생긴 퀴니자린은 점차 분해되어 감소된다. 또, 벤젠을 추출할 때 벤젠층과 수층과의 분리가 나빠진다.

(라) 벤젠추출액으로부터 퀴니자린을 수산화나트륨 수용액으로 추출 할 때 수산화나트륨의 농도가 추출효율에 극히 예민하게 영향을 미치므로 주의가 필요하다. (그림 3 참조)

(마) 퀴니자린생성의 반응온도는 될 수록 정확히 145 ℃를 유지하여야 한다.

반응온도가 145 ℃보다 높아질 수록 황산에 의한 히드로퀴논의 술폰화가 진행된다. 히드로퀴논의 모노 및 디술폰화물은 퀴니자린합성에 관계하나 트리 이상의 술폰화물은 무수프탈산과 반응하지 않고 황산에 의



〔그림 3〕 수산화나트륨의 농도와 추출액중의 퀴니자린 추출율과의 관계

하여 분해되어 탄화물이 되어 벤젠추출을 현저히 방해한다.

반응온도가 150 ℃이상이 되면 발포가 시작되어 생성반응에 영향이 나타난다.

References.

1, 作業環境測定 ガイドブック (2) - 特定化學物質, 金屬類關係 - p222.

39. 오산화 바나듐

○ 물질명 : Vanadium Pentoxide, Vanadic anhydride.

○ 구조식 및 분자량 : V_2O_5, 181.90

○ 성상 및 성질 : - 노랑, 적갈색의 사방형 결정.
- d.3.35, mp.690 °
- 산 및 알칼리에 용해

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	0.05	-	-	-	0.05
STEL/CEIL(C)	-	-	-	C0.05	-	-

가. 원자흡광광도분석법 [1]

(1) 원 리

작업환경 공기중의 오산화 바나듐을 셀룰로오즈 에스테르 멤브레인 필터에 포집하여 원자흡광광도계 (AAS; HGA(High temperature graphite atomizer))를 이용하여 바나듐의 흡광도를 측정·정량한다.

(2) 기 구

(가) 필터상치 ; 37 ㎜, 3 - piece cassette filter holder

(나) 개인시료포집용 펌프

(다) 셀룰로오즈 에스테르 멤브레인 필터 ; 직경 37 ㎜, 구경 0.8 μm

(라) Atomic Absorption Spectrophotometer ; high temperature graphite atomizer (HGA)

(마) Vanadium hollow cathode lamp

(바) 초자기구

(사) Water bath (50 ℃)

(3) 시 약

㉮ 증류수 (탈이온수)

㉯ Sodium hydroxide ; 0.01 N

㉰ 1 차 표준용액 ; 100 $\mu g/m\ell$ V_2O_5

; V_2O_5 0.1 g 을 0.01 N NaOH 용액에 녹여서 1 ℓ 로 한다.

㉱ 1 차상용 표준용액 ; 1.0 $\mu g/m\ell$

; ㉰용액을 0.01N NaOH로 희석하여 사용한다. (사용시 조제)

(4) 포집 및 처리

㉮ 포집

필터를 연결한 포집기에 1.5 ℓ /min 의 유량으로 15 분동안 시료공기를 포집한다.

㉯ 처리

1) 포집된 필터를 50 $m\ell$ 비이커에 옮기고, 0.01N NaOH 5 $m\ell$ 를 가해서 50 ℃ water bath 에서 15 분간 가열하여 완전히 녹인다.

2) 녹인 용액을 냉각하여 10 $m\ell$ Vol. flask 에 옮긴다.

3) 비이커를 0.01N NaOH 1 ~ 2 $m\ell$ 로 반복 세척하여 합친 후, 10 $m\ell$ 로 한다.

㉰ 시료분석

1) GF atomizer 조건

가) Dry ; 125 ℃, 40 초 .

나) Char ; 500 ℃ , 10 초.

다) Atomize ; 2,700 ℃ , 20 초.

라) Deterium lamp 사용

마) 파장 ; 318.4 nm

바) Injection volume ; 50 $\mu\ell$.

2) 위 조건에서 시료 및 Blank도 같이 분석한다.

(5) 정 량

가) 정량조작

1) V_2O_5 1차 상용표준 용액으로부터 0.5 ~ 7 μg/10$m\ell$의 범위에서 6개의 2차 상용표준용액을 조제한다. 이 용액은 사용시 새로 조제하며, 0.01N-NaOH 용액을 희석액으로 하여 10 $m\ell$당 V_2O_5의 량(μg)으로 조제한다.

2) 조제한 용액을 시료와 같은 방법으로 조작하여 분석한다.

나) 검량선

1) 각 표준용액 농도에 해당하는 흡광도를 plot하여 검량선을 작성한다. 이 때, graphite tube의 불규칙한 현상으로 인하여 검량선에 영향을 줄 수 있으므로 특별한 주의가 필요하다.

2) 검량선이 잘 성립되지 않을 경우, 적절한 response factor를 결정한다. response factor 결정을 위해 시료와 비슷한 농도의 표준용액을 분석한다. 이것은, 실험하는 날의 흡광도 및 피이크 폭 등의 변화를 가장 최소화할 수 있다.

(6) 계 산

검량선으로부터 흡광도에 해당하는 시료(V_2O_5)의 량(μg)을 읽는다.

$$\mu g = \mu g\text{시료} - \mu g\text{블랭크}$$

μg시료 = 시료 filter에서 측정된 μg

μg블랭크 = 블랭크 filter에서 측정된 μg

포집된 시료공기 중의 V_2O_5의 농도는 다음과 같이 계산한다.

$$mg/Cu\cdot m = \frac{\text{측정된 량}(\mu g)}{\text{측정된 공기량}(\ell)}$$

나. 기타분석방법

(1) Glass fiber filter에 포집하여 AAS를 이용하는 방법[2)]

(2) Membrane filter에 포집하여 ICP를 이용하는 방법[3)]

References.

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 2nd Ed. Vol.4. S388.

2. 作業環境測定 ガイドブック (2) - 特定化學物質, 金屬類關係 - p328.

3. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed. Vol.1. Method;7300

40. 중크롬산과 그 화합물

○ 물질명 : Potassium Dichromate(Ⅵ), Potassium bichromate

○ 구조식 및 분자량 : $K_2Cr_2O_7$, 294.21.

○ 성상 및 성질 : - 밝은 오렌지, 붉은색 결정
- d_4^{25} 2.676, mp 398 °
- 산과 반응

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	0.05	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 원자흡광분석법 [1)]

수용성의 6가크롬화합물을 측정대상으로 한다.

(1) 원 리

작업환경 공기중의 6가크롬화합물을 액체포집법으로 포집하여 포집액으로부터 6가크롬을 유기용매층에 추출하고, 357.7 nm의 흡수선을 사용하여 그 흡광도로부터 정량한다.

(2) 기 구

(가) 미젯 임핀저

(나) 원심분리기 및 원심침전관 또는 액상분리 여과지

(다) 원자흡광분광광도계

(라) 크롬중공음극방전램프

(3) 시 약

(가) 트리옥틸아민-초산n-부틸용액

트리옥틸아민 0.4 ㎖를 초산n-부틸에 녹여서 100 ㎖로 만든다.

(나) 40 % 황산암모늄 수용액

(다) 1 차표준용액 (Cr 400 μg /㎖)

중크롬산칼륨 1.132 g에 10 % 수산화나트륨 수용액 1 방울을 가한 증류수 약 500 ㎖에 녹인다. 이것을 증류수로 1,000 ㎖로 만든다.

(라) 상용표준용액 (Cr 10 μg /㎖)

1 차표준용액 50 ㎖를 메스플라스크에 넣고, 증류수를 가하여 1,000 ㎖로 만든다. 이 희석액 100 ㎖를 비이커에 넣고, 2 N황산 20 ㎖, 0.5 % 과망간산칼륨 수용액을 가하여 완만하게 가열한다. 과망간산칼륨의 적자색이 사라질 때는 다시 과망간산칼륨 수용액을 5분 이상 가열해도 적자색이 사라지지 않을 때까지 적가한다. 방냉하여 실온까지 되돌린 다음 200 ㎖의 메스플라스크에 옮기고, 증류수를 가하여 200 ㎖로 만든다. (사용시 조제한다.)

(4) 시료의 포집 및 처리

미젯 임핀저에 포집액으로서 증류수 5 ㎖를 넣고, 유량 3 ℓ/min로 시료공기를 흡인한다. 이 포집액에 40 % 황산암모늄액 1 ㎖, 2 N황산 1 ㎖를 가하고 가볍게 혼합한 후, 20 ~ 25 ㎖ 용량의 공전부용기에 옮긴다. 미젯 임핀저를 2 N황산 약 3 ㎖로 씻어서 세척액과 합친다. 트리옥틸아민-초산n-부틸용액 5 ㎖를 일정량 가하고 손으로 세차게 3분이상 흔든다. 액상분리여과지에 의한 여과 또는 원심분리 (3,500 rpm, 15 분) 조작을 하고 얻은 유기용매층을 시료로 한다. 증류수도 같은 조작을 하여 블랭크로 한다.

(5) 정 량

시료중의 크롬농도를 다음 조건에서 정량한다.

(가) 광원 : 크롬중공음극램프

(나) 파장 : 357.9 nm

(다) 연료 : 아세틸렌

(라) 조연제 : 공기 아세틸렌 유량을 약간씩 조절하여 감도 및 S/N이 좋은 유량을 선택할 필요가 있다.

(6) S 및 q

(가) $S = 2\ \mu g/ml$

(나) $q = 5\ ml$

(7) 기 타

(가) 이 분석법에서는 6가크롬만을 측정의 대상으로 하고 있으므로, 액체포집법으로 한정했다. 이유는 여과포집의 경우는 글라스파이버 필터로 포집을 하는 동안에 여과지 위의 6가크롬은 환원되어 나가기 때문이다. 이것은 동시에 포집되는 기중의 환원성 물질의 공존때문이라고 생각할 수 있다.

(나) 포집법으로서 여과포집을 이용할 때에는 포집의 단계에서 여과재, 공존물질의 종류등에 따라 그 정도에 차이는 있으나, 6가크롬이 3가크롬으로 환원되기 때문에 증류수를 포집액으로 한 액체포집법을 채용했다. 그러나 증류수를 포집액으로 했을 경우에 있어서 공존물질에 대해서는 충분히 유의할 필요가 있다.

(다) 시료포집액중에 불용성물질이 존재할 경우는 여과할 필요가 있으나, 이 경우 통상 쓰이는 셀룰로오스 여과지는 쓰지 않는 것이 좋다. 만약, 여과에 셀룰로오스 여과지를 필요로 할 경우는 0.1 N질산에 약 30분간 담근 다음에 증류수를 20 ~ 50 ml로 여과 세척한 것을 사용한다.

(라) 표준액은 유리제 용기에 보존한다. 폴리에틸렌 병은 폴리에틸렌 자체가 환원성을 지니고 있기 때문에 6가크롬을 측정의 대상으로 할 경

우는 사용하면 안된다.

㈐ 간섭물질 : Fe^{3+}, Ni, Mn^{2+}, Al, Mg, Cd, pb, Co, K, Cu, PO^{4}는 실량농도로서 100배 정도가 공존해도 본 방법에서는 영향이 없다. 황산농도에 대해서는 표준액의 실험에서는 0.1 N으로부터 5 N까지 영향은 없으나 액상분리의 점에 있어서는 시료액의 황산의 종말농도는 0.5～1N 전후가 적당하다.

㈑ 추출효율은 손으로 한 3분간의 진탕에서는 1회의 추출조작에서 추출효율이 약 97～99%라고 생각하면 된다. 그러나 진탕기를 사용할 경우는 각각의 진탕조건에 대하여 추출효율을 확인해 둘 필요가 있다.

References.

1. 作業環境測定 ガイドブック (2) - 特定化學物質. 金屬類關係 - p 322.

41. 카드뮴과 그 화합물

○ 물질명 : Cadmium

○ 구조식 및 분자량 : Cd, 112.40

○ 성상 및 성질 : - 은백색의 광택성금속
- mp 321°, bp 765 °, d^{25}8.65
- 물에 불용, 묽은 질산과 쉽게 반응

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	0.05	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 원자흡광분석법 [1]

(1) 원 리

작업환경 공기중의 카드뮴을 여과 포집하여 원자흡수분광기를 이용하여, 228.8㎚의 파장에서 흡광도를 측정후 정량한다.

(2) 기 구

(가) 필터 : Cellulose membrane filter (구경 0.8 μm)

(나) 개인시료 포집용 펌프 : 7 cm / sec 유지 가능한 것

(다) 유량측정계

(라) Atomic Absorption Spectrophotometer

(마) Hot plate

(바) Cd 중공음극방전램프

(사) 기타 초자기구 : 1차 1:1 HNO_3 용액으로 세척후, 3차에 걸쳐 증류수로 헹군후 건조기에서 약 150℃로 2시간 건조하여 사용

(아) Acetylene gas : min. 100 psi

(재) Air : Air Compressor min 40psi

(3) 시 약

(가) Cd 1,000 μg / $m\ell$ 용액을 1 % HNO_3 용액으로 희석하여 각 농도를 0.5,1,2 μg / $m\ell$로 조제한다.

(나) HNO_3 : 1 %

(다) 증류수 또는 탈이온수

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

평균 구경 0.8μm, 직경 37 mm인 cellulose membrane filter (MF)를 약 1일간 실리카겔 데시케이터에 건조후, 0.01 mg 단위까지 무게를 측정후, 번호가 부여된 시료봉투에 넣어 보관한다. 샘플링시 미리 무게가 측정된 MF를 sample holder에 장착시키고 펌프압력이 최종 흡인시까지 7 cm / sec를 유지할 수 있는 personal sampler를 이용하여 용접작업자의 어깨 또는 허리부위에 부착시켜 시료를 채취한다.

단, 작업장의 공기농도를 감안하여 채취시간을 조절할 수 있다. 용접흄이 채취된 MF는 holder를 풀고 조심스럽게 반을 접어 시료봉투에 넣어 운반후 분석전까지 실리카겔 데시케이터에 보관한다. 시료봉투에는 유량 , 흡입시간 , 작업장명 , 주위온도 , 바로메타압력을 기록한다.

(나) 총 분진량 측정

동일번호 MF의 샘플링 전후의 무게를 천평을 이용하여 0.01 mg 단위까지 측정한다.

(다) 공 시험액 조제

1) 샘플링에 사용된 동질의 MF를 100 $m\ell$ 비이커에 넣는다.

2) c.HNO_3 5㎖를 가해 MF가 충분히 잠기도록 한다.

3) 비이커를 시계접시로 덮고 후드내에 설치된 hotplate 위에서 약 150℃로 약 1시간동안 가열하면 MF가 녹아 엷은 연황색 용액이 된다. 필요시 다시 c.HNO_3 5㎖를 가하고 30분간 더 가열한다.

4) 시계접시를 제거하고 계속해서 건조시킨다.

5) 건조후 hotplate의 온도를 약 250℃로 하여 약 5분간 가열하면서 탄화여부를 확인한다. 탄화가 덜 되었으면 식힌 후 2)~4) 단계를 반복한다.

6) 만약 잔류물중 약간의 흰색물질이 있으면 식힌 후 c.HNO_3 1㎖와 증류수 2~3㎖를 가한 후 150℃에서 가열하면서 녹을때까지 흔들어준다.

7) c.HNO_3 5㎖를 더 가하고 가열하여 최종 용액량이 2~3㎖ 되게 한다.

8) 비이커를 꺼내어 식힌 후 10㎖ Volumetric flask로 옮긴 후 1% HNO_3 (또는 1% HCl)용액 2~3㎖로 비이커를 3회 닦아 액을 합친 후 상기액으로 10㎖되게 표선한다.

이 액을 시료분석시 공 시험액으로 한다.

(라) 시료용액 조제

(다) 공시험액 준비과정의 1)에서 샘플링에 사용된 MF를 비이커에 넣은 후 2)~8) 과정을 실시한다.

필요시 용액을 희석하여 사용한다.

(5) 정 량

(가) 분석조건

원자흡수 분광기의 조건을 분석원소에 알맞게 조절 후 검량용 표준용액, 공시험액, 시료용액의 흡광도(또는 농도)를 측정한다.

1) Flame : Air-C_2H_2
2) 파장 : 228.8nm
3) slit폭 : 0.5㎜
4) Lamp current : 3.0㎃

(내) 검량선 작성

Cd 표준용액을 이용하여 각 농도에서 흡광도를 측정하여 검량선을 작성한다.

(6) 계 산

(개) 총 분진량

$$W_T = \frac{1,000 \cdot Wf - Wi}{Vt}$$

W_T : 총 분진량 (㎎/㎥)

Wf : 샘플링 후의 membrane filter의 무게 (㎎)

Wi : 샘플링 전의 me 〃

V : 흡인속도 (ℓ/min)

t : 흡인시간 (min)

(내) Cd 농도 (C)

$$C = \frac{(SA \cdot A - BL \cdot A)}{ST \cdot A} \times ST.C \times \frac{V}{V \cdot T}$$

C : Cd의 농도 (㎍/ℓ = ㎎/㎥)

SA·A : 시료용액의 흡광도

BL·A : 공시험액 흡광도

ST·A : 표준용액의 흡광도

ST·c : 표준용액의 농도 (μg / $m\ell$)

V : 시료 회석 부피, ($m\ell$)

V : 흡인속도 (ℓ / min)

T : 흡인시간 (min)

(7) 기 타

(개) 검출한계 10ppb 정도이다.

(내) ST (1 μg / $m\ell$)를 반복실험한 결과 재현성은 ± 0.3 %였다.

References.

1. 안전보건기술전문지, 1989, p 62 ~ 65

42. 크롬산과 그 염

○ 물질명 : Chromic oxide

○ 구조식 및 분자량 : Cr_2O_3 , 152.02

○ 성상 및 성질 : - 육각형의 결정
- mp 약 2,435°, bp 약 3,000°, d^{25} 5.22
- 산, 알칼리에 조금 녹음.

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	0.5	-	0.5	-	0.5
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 흡광광도분석법 [1]

(1) 원 리

작업환경 공기중의 크롬산염을 임핀저를 사용해서 증류수를 포집액으로 하여 포집한다. 포집한 크롬산염을 산성의 수용액중에서 디페닐카르바지드와 반응시켜서 생기는 적자색액의 흡광도를 측정한다.

산성액에서는 방해가 되는 금속이 적으므로, 이 분석법은 크롬의 정량에는 편리하다.

(2) 기 구

(가) 미젯 임핀저

(나) 분광광도계 (spectrophotometer)

(3) 시 약

(가) 디페닐카르바지드액

0.25 % 디페닐카르바지드 - 아세톤 용액을 갈색병에 넣고, 냉장고에 저장

해 둔다. 액이 갈색으로 되면 새로 조제한다.

(나) 2.5N 황산

(다) 0.5N 황산

(라) 크롬표준액

중크롬산칼륨 0.147 g 또는 크롬산칼륨 0.194 g을 증류수로 100 ml로 희석하여 크롬산(CrO_3)으로서 2 μg / ml의 용액으로 조제하여 이것을 표준액으로 한다.

(4) 시료의 포집 및 처리

미젯 임핀저에 포집액으로서 증류수 5 ml를 넣고, 3 ℓ / min의 유량으로 시료공기를 흡인한다. 크롬산염을 포집한 액에 0.5 N 황산 1 ml를 가하여 흔든 다음에 25 ml 메스플라스크에 옮기고, 임핀저를 증류수로 씻고, 세척액도 메스플라스크에 합쳐서 증류수로 표선까지 채워서 이것을 시료액으로 한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

25 ml 메스플라스크에 시료액을 정확히 일정량 넣고, 이것에 2.5 N 황산 1 ml, 디페닐카르바지드액 1 ml를 가한 후, 증류수로 표선까지 채운다. 메스플라스크의 마개를 하여 2,3회 거꾸로 하여 내용액을 균일하게 해서 생긴 적자색의 액을 543 mm부근(예를들면 10 ml) 의 파장에서 흡광광도를 측정하여 정량한다.

(나) 검량선

25 ml 메스플라스크에 표준액 0,1,2,5,10,15,20 ml를 각각 정확히 넣고 2.5N 황산과 디페닐카르바지드액을 각각 1 ml씩 가한 다음에 증류수를 가하여 표선까지 채운다.

(6) S 및 q

(가) S = 0.05 $\mu g / ml$

(나) q = 62.5 ml

(7) 기 타

(가) 산으로서 황산이 주로 쓰이나, 그 흡광도 측정액의 농도는 0.05 ~ 0.2 N이 좋다. 0.2N 이상이 되면 발색이 불안정해지고 0.05 ~ 0.2 N 이하에서는 발색의 시간이 걸린다. 0.2 N에서는 발색이 최대에 이르기까지에 수초 걸리나 그 색은 매우 안정하다.

(나) 크롬외에 디페닐카르바지드와 발색반응을 하는 금속에 몰리브덴, 수은 바나듐, 철 등이 있으나, 상기의 정량조건에서 크롬정량의 방해가 되는 것은 바나듐 뿐이다. 바나듐의 량이 크롬의 10배이하일 경우는 디페닐카르바지드를 가하여 10 ~ 15분간 방치하여 바나듐에 의한 발색이 사라진 다음에 측정하면 된다. 바나듐의 량이 10배이하일 경우는 시료액에 8-히드록시퀴놀린을 가하여 pH 약 4에서 클로로포름을 사용하여 바나듐을 바나인산옥시네이트 { $V_2O_3(C_9H_6ON)_4$ } 로서 추출, 제거하고 여잉의 8-히드록시퀴놀린도 클로로포름으로 제거하지 않으면 안된다. 이때, 크롬은 전연작용을 받지 않고 수용액 층에 머물러 있다.

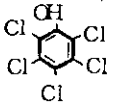
철 (Fe^{3+}) 도 크롬의 수백배 이상 존재할 때는 황갈색을 나타내어 방해가 되는 일이 있으나, 이 경우는 디페닐카르바지드를 가한 직후 (2분이내) 에 측정하면 그 영양을 거의 무시할 수 있다.

References.

1. 作業環境測定ガイドブック(2) - 特定化學物質, 金屬類關係, p 322

43. 펜타클로로페놀과 그 나트륨염

○ 물질명 : Pentachlorophenol, Penta, PCP

○ 구조식 및 분자량 :  , C_6HCl_5O, 266.35

○ 성상 및 성질 : - 바늘같이 뾰족한 결정, 뜨거울때 매우 자극성 냄새
- mp 190-191°, bp 309-310°, d_4^{22} 1.978
- 물에는 거의 불용, 알코올, 에테르, 벤젠에 용해

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	0.5	-	0.5	-	0.5
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 흡광광도분석법 [1]

(1) 원 리

묽은 수산화나트륨 용액에 펜타클로로페놀 및 그 염을 포집하여 공기중의 탄산가스로 중화하고, 4-아미노안티피린을 가하여 반응시켜서 생긴 아조화합물을 크실렌으로 추출하여 그 청자색의 흡광도를 측정하여 펜타클로로페놀 및 그 나트륨염을 정량한다.

(2) 기 구

(가) 미젯 임핀저

(나) 비이커 등의 미젯 임핀저 빙냉장치

(다) 흡인펌프

(3) 시 약

(가) 0.02N 수산화나트륨

수산화나트륨 40 g을 재빨리 평량하여 약 700 mℓ의 증류수로 용해하여 상온으로 냉각시켜서 증류수로 전량을 1 ℓ로 만든다. 그 용액 2 mℓ를

취하여 증류수로 100 ㎖로 만든다.

(나) 페놀프탈레인용액

페놀프탈레인 1 g을 에탄올 100 ㎖에 녹인다.

(다) 4 - 아미노안티피린용액

4 - 아미노안티피린 0.1 g을 증류수에 녹여 100 ㎖로 만든다.

(라) 페리시안화칼륨용액

페리시안화칼륨 ($K_3Fe(CN)_6$) 10 g을 증류수에 녹여서 100 ㎖로만 든다.

(마) 크실렌

(바) 표준액

펜타클로로페놀 50 ㎎을 0.02N 수산화나트륨에 녹여서 100 ㎖로 만든다. 그 용액 2 ㎖를 취하여 100 ㎖로 만들면, 펜타클로로페놀 10 ㎍/㎖의 농도가 된다.

(4) 시료의 포집 및 처리

미젯 임핀저에 증류수 5 ㎖와 0.02 N 수산화나트륨 1 ㎖를 가하고, 페놀프탈레인용액 2방울을 가한다. 미젯 임핀저를 방수중에 고정시켜서 3 ℓ/min의 유량으로 시료공기를 흡인 포집하여 시료액으로 한다.

(5) 정 량

(가) 정량조직

시료액 5 ㎖를 공전시험관에 넣고, 4 - 아미노안티피린용액 1 ㎖와 페리시안화칼륨용액 1 ㎖를 가하여 즉시 세차게 흔들고, 30 초이내에 크실렌 4.0 ㎖를 가하여 1분간 세차게 흔들어서 정치한다. 크실렌층을 20 분이내에 575 ㎚ 부근의 파장에서 크실렌층의 흡광도를 측정하여 검량선으로부터 농도를 구한다.

(내) 검량선

표준액 0, 2, 4, 6 ㎖를 취하여 증류수로 6 ㎖로 만들고, 페놀프탈레인용액 2방울을 가하고, 공기를 버블링시켜서 공기중의 탄산가스로 중화한다. 페놀프탈레인의 도적색이 사라지면 각각 5 ㎖씩 취해서 시료액과 마찬가지로 처리하여 검량선을 만든다.

(6) S 및 q

(개) S = 1 ㎍ / ㎖

(내) q = 4.8 ㎖

(7) 기 타

(개) 정량하한은 1 ㎍ / ㎖이다.

(내) 시료공기를 10분간 흡인하여, 페놀프탈레인의 도적색이 사라지지 않을 경우는 펜타클로르페놀이 존재하지 않은 장소에서 맑은 공기로 색이 없어질 때까지 버블링시켜서 중화한다.

(대) 블랭크도 흡수를 나타내기 때문에 표준선은 원점을 통과하지 않는다.

(래) 크실렌 추출까지의 시간은 꼭 지킨다.

References.

1. 作業環境測定ガイドブック(2)-特定化學物質, 金屬類關係, p 293

44. 콜타르 핏치

○ 물질명 : Coal tar pitch volatiles

○ 구조식 및 분자량 : 다환탄화수소류를 주성분으로한 다성분의 혼합체

○ 성상 및 성질 : - 액체
- 인화점 27 ~ 71°C, d ~ 1.06 g / ml 138 ℃
- abs alcohol , acetone, petrolatum, oil, fats와 잘혼합

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg / m³	ppm	mg / m³	ppm	mg / m³
TWA	-	0.2(A1)	-	0.1	-	0.2
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 중량법 [1]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포집 1) 방법 : 여과포집 2) 기구 및 포집제 : Filter : 2μm 37㎜ PTFE membrane 3) 속도 : 1 ~ 4 ℓ / min 4) 량 - 최소 : 500ℓ - 최대 : 2,400ℓ 2. 시료의 안정성 : unknown 3. 정도측정 1) 범위 : not studied 2) 표준편차 (Sr) : not determined 4. 관련사항	1. 원리 및 기기 1) 원리 벤젠 또는 cyclohexane 등의 용매로 추출한 후, balance로 정량 2) 기기 : Microbalance 2. 탈착 1) 방법 : benzen 또는 cyclohexane 5㎖을 넣고 ultrasonic 20분간 방치 2) 효율 3. 검량선 4. 회수율 5. 정도측정 1) 범위 : 0.1 ~ 2㎎ / sample 2) 표준편차 (Sr) : 0.02(1.35㎎), 0.23(blank) 6. 검출합계 : 0.05㎎ / sample 7. 관련사항

(1) 원 리

멤브레인 필터에 시료를 포집하여, 벤젠이나 cyclohexane 또는 다른 용매를 이용하여 추출한 후, 그 잔유물을 정량한다.

(2) 기 구

(가) 포집기

(나) 개인 시료 포집용 펌프

(다) Ultrasonic bath

(라) Microbalance : 1 μg까지 읽을 수 있는 것

(마) Balance용 chamber : 20 ℃± 0.3 ℃, 상대습도 50 %± 5 %

(바) Vacuum oven : 최대의 감도, 재현성, 정확도를 유지할 수 있는 것

(사) Forceps (핀셋)

(아) Test tubes : PTFE lined, screw cap, 13 mm× 100 mm

(자) Filter : 0.5 μm

(차) Pipets : 1, 5 $m\ell$

* 모든 초자기구는 증류수, acetone, hexane으로 씻어 헹구어 건조시켜 사용한다.

(3) 시 약

(가) 용 매

Benzene, cyclohexane 또는 다른 용매

(나) Dichromic acid cleaning solution

(다) Acetone

(라) Hexane

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

sampling pump를 각각 점검해 두고 1～4 ℓ / min의 유량으로 총 포집 시료 공기량을 500～2,400 ℓ로, 총 분진 2 ㎎을 초과하지 않도록 하여 포집한다.

(나) 시료 전처리

1) 핀셋을 사용하여 필터를 조심스럽게 test tube에 옮기고, 용매 5.0 ㎖를 가하여 마개를 닫는다.

주 1. Benzene은 발암물질로 추정되고 있으므로 Cyclohexan이 Solvent로 많이 권장되고 있다.

주 2. 이 추출은 큰 부피의 시료에도 적용된다. 250 ㎎의 시료를 Solvent 5.0 ㎖로 추출한다.

2) 시료 및 용매를 넣은 tube를 Ultrasonic bath에서 20분간 추출시킨다.

3) 용액을 0.5 ㎛ filter를 통과하여 깨끗이 세척하여, Weighing 한 cup에 여과하고, filter는 버린다.

주. 만약 다른 분석들(예를들면, polynuclear aromatic nydrocarbons)이 이 시료분석시 실행되고 있다면, 이 단계에서 이 용액의 양이 필요할 수도 있다.
이때, 적절한 factor를 계산에 적용해야 한다.

(5) 정 량

(가) 정량조직

1) 분석자가 직접 microbalance를 1.0 ㎎ 범위까지 zero 조정을 한다.

주, 상온 상습에서 행한다.

2) 추출을 통하여 세개의 블랭크 filter를 측정한다.

(내) 측 정

1) 시료 추출물 1.0 ㎖를 weighing cup에 옮긴다.

2) 40 ℃로 미리 가열된 vacuum oven에 옮긴다. oven내의 압력은 7 ~ 27 kPa (50 ~ 200 ㎜Hg) 까지 허용된다.

3) 용매를 2 시간동안 증발시킨다.

4) balance room의 온도 및 상대습도를 적어도 30 분간 일정하게 유지시킨 후, ㎍까지 무게를 측정한다.

(6) 계 산

시료에서 측정된 잔유물의 량 W (㎍) 및 blank의 평균량 B(㎍)을 결정하고, 포집된 시료공기 부피, V (L)중의 organic-solubles의농도 C를 계산한다.

$$C = \frac{(W - B) \cdot 5}{V} \quad (mg/m^3)$$

References.

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods, 3rd Ed, Vol1, 5023

45. 톨루엔 2,4 - 디이소시아네이트

23. 톨릴렌 디이소시아네이트와 동일물질이므로 분석방법은 23에 준함.

46. 암 모 니 아

○ 물질명 : Ammonia

○ 구조식 및 분자량 : NH_3, 17.03

○ 성상 및 성질 : - 무색기체, 자극성이 강한 냄새
- d.0.5967(air=1), mp-77.7°, bp_{760} -33.35°
- 알코올에 약간 녹음, 클로로포름, 에테르에 가용

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	25	18	25	18	-	-
STEL/CEIL(C)	35	27	35	27	35	27

가. 비색법 [1]

(1) 원 리

미젯 임핀저 (midget-impinger) 에 흡수액 (d-H_2SO_4) 을 넣어 암모니아를 포집하여, 네슬러 (nessler's) 시약의 작용으로 황갈색을 형성하는 암모니아의 흡수도를 측정하여 정량한다.

(2) 기 구

(가) 개인공기시료포집용 펌프

(나) 임핀저

(다) 분광광도계 (spectrophotometer)

(라) 1mm cell

(마) 메스플라스크

(바) 피펫

(사) 메스실린더

(3) 시 약

(가) 암모니아가 없는 2차 증류수

(나) 요오드화칼륨 (potassium iodide)

(다) 염화수은 (mercuric chloride)

(라) 수산화칼륨 (potassium hydroxide)

(마) 황산암모늄 (ammonium sulfate)

(바) 네슬러시약 (nessler's reagent)

1) 따뜻한 2차 증류수 500 ㎖에 염화수은 35 g을 넣는다.

2) 여과하고 식힌다.

3) 찬 2차 증류수 260 ㎖에 62.5 g 요오드화칼륨을 넣는다.

4) 요오드용액 250 ㎖에 염화수은용액을 넣어서 붉은색 침전이 형성될 때까지 첨가한다.

5) 요오드용액의 침전물을 흔들어서 용해시키고 다시 염화수은액을 붉은색 침전이 생길 때까지 계속 첨가한다.

6) 250 ㎖ 증류수에 150 g의 수산화칼륨을 녹인다. 이 용액을 요오드화칼륨 - 염화수은에 첨가하고 증류수로 1 ℓ까지 보정한다.

7) 천천히 저어 주고, 하루정도 방치한다.

8) 깨끗한 액체를 가만히 따른다.(네슬러시약의 독성에 주의)

(사) 황산암모늄 표준용액

1) 0.776 g의 황산암모늄 (ammonium sulfate)를 증류수로 1 ℓ까지 보정한다.(1 ㎖ = 20 ㎍ ammonia)

2) 1주일동안 사용 가능하다.

(아) 흡수액 (0.1N-H_2SO_4)

1) 황산 2.8 ㎖를 증류수로 1 ℓ로 희석한다.

(4) 실험과정

(가) 시료의 포집

1) 유속 1 ℓ / min으로 10 ~ 15분동안, 10 ㎖ 흡수액을 포함하고 있는 미젯 임핀저로 시료를 포집한다.

2) 포집량을 기록한다.

(나) 분 석

1) 시료를 50 ㎖ 메스플라스크에 넣어서 증류수로 흔들면서 보정한다.

2) 이 용액에서 1 ㎖를 취하여, 50 ㎖ 메스플라스크에 넣고 다시 증류수로 보정한다.

3) 네슬러시약을 2 ㎖ 첨가하고, 10분후에 440 ㎚에서 흡광도를 측정한다.

4) 블랭크도 똑같은 방법으로 분석한다.

(다) 검량선 작성

1) 황산암모늄 표준용액 0, 5, 10, 20, 30, 40 ㎖씩을 분취하여 (4)의 (나) 분석 방법과 동일하게 조작하여 블랭크를 대조로 검량선을 작성한다.

(5) 농도계산 (㎍ / ㎥)

(가) 암모니아 농도 = (W / V) × 1,000

여기서 W = 표준선에서 얻은 값 (시료값 - 블랭크값)

V = 25 ℃, 760 ㎜Hg 에서의 공기부피

(6) 기 타

(가) 범위와 감도

이 방법의 최적범위는 0.1 ~ 0.8 ㎎ / 10 ℓ 이며, 네슬러시약은 암모니아 0.002 ㎎만큼의 적은 량까지도 민감하게 감지한다.

(나) 장점과 단점

암모늄염의 방해역할을 제외하면 대단히 예민한 방법이나, 암모니아와 수산암모늄의 구별이 어렵다.

(대) 네슬러법은 지방족아민, 포름알데히드 등의 방해를 수반하므로, 시약에 수은염을 사용하는 난점이 있다.

나. 기타 분석방법

(1) 흡수액 (0.5 %, H_3BO_3) 으로 포집하여 흡광도법을 이용하는 방법 [2)]

(2) 실리카겔관에 포집하여 Ion meter를 이용하는 방법

References.

1. 작업환경표준측정과 분석 - 국립노동과학연구소, 1988. p 527
2. 環境有害物의 測定 과 評價 上卷., 1979. p 265
3. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 2nd Ed. Vol5. S347

47. 염 화 수 소

○ 물질명 : Hydrogen Chloride

○ 구조식 및 분자량 : HCl, 36.47

○ 성상 및 성질 : - 자극성이 강한 무색 기체
- 기체밀도 1.639 g / ℓ (0℃), 공기비중 1.26, mp-114℃, bp-83.7℃
- 물에 녹음.

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg / m³	ppm	mg / m³	ppm	mg / m³
TWA	-	-	-	-	-	-
STEL/CEIL(C)	C5	C7	C5	C7	C5	C7

가. 흡광광도분석법 [1]

(1) 원 리

공기중의 HCl을 수산화나트륨 용액중에 포집하여, 티오시안산 제이수은법에 의하여 Cl^-을 정량한다.

(2) 기 구

Spectrophotometer

(3) 시 약

(가) 티오시안산 제이수은 용액

질산 제이수은 (Mercuric Nitrate; $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$) 5 g을 0.1 N 질산 약 200 mℓ에 녹이고, 여기에 황산 제이철 암모늄 용액 3 mℓ를 가하여 잘 혼합하고 티오시안칼륨 용액 (4 %)을 액이 약간 착색될 때까지 가한다.(약 30 mℓ이상)

생성된 티오시안산 제이수은의 백색침전은 유리 여과기로 거르고 침전은 물로 충분히 씻고 자연 건조시킨다.

이렇게 만든 티오시안산 제이수은 0.4 g을 메틸알코올 100 ml에 녹여 갈색병에 보관한다.

(나) 황산 제이철 암모늄 용액

황산 제이철 암모늄 6.0 g을 과염소산(1 + 2) 100 ml에 녹이고, 갈색병에 보관한다.

(다) 티오시안칼륨 용액

티오시안산 칼륨 4 g을 취하여 증류수에 녹여 100 ml로 한다.

(라) 과염소산(1 + 2)

과염소산(70 %) 1에 물 2를 가한다.

(마) 염소이온 표준액

105 ~ 110 ℃로 건전한 염화나트륨(NaCl) 0.261을 1 ℓ 메스플라스크에 취하여 증류수에 녹여 1 ℓ로 한다.

이중 100 ml를 1 ℓ 메스플라스크에 취하고 증류수를 가하여 1 ℓ로 한 후, 염소이온 표준액으로 한다.

염소이온 표준액 1 ml = 0.01 ml HCl (0 ℃, 760 mm Hg)

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

흡수병 1개이상을 사용하여 각각에 흡수액으로 NaOH 용액(0.1 N) 50 ml를 넣고, 2 ~ 4 ℓ / min의 유량으로 시료공기를 포집한다.

(나) 처 리

시료 흡인이 끝나면 내용액을 비이커에 옮기고 가열부분 이외의 채취관 및 흡수병 등을 씻어 내용액 및 씻은 액을 100 ml 메스플라스크에 넣고 물을 가하여 100 ml로 한 것을 분석용 시료용액으로 한다.

(5) 정 량

(가) 정량조작

시험관 4개에, 표준액 0,1,3,5㎖를 넣고, 흡수액을 가해 각각의 액량을 5㎖로 한다.

(나) 측 정

(4)-(나)에서 조제한 분석용 시료용액 5㎖ 및 표준계열액을 각각 마개가 있는 시험관에 취하고 각각에 황산 제이철 암모늄 용액 2㎖와 티오시안산 제이수은 용액 1㎖ 및 메틸알코올 10㎖를 가하고 마개를 한 후 흔들어 잘 섞는다.

약 20℃에서는 5～30분 사이에 10㎜ cell에 옮겨 분광광도계를 이용하여 파장 460nm 부근에서 흡광도를 측정한다.(흡수액을 대조액으로 한다)

(6) 계 산

다음식에 의하여 시료중의 염화수소 농도를 계산한다.

$$C = \frac{0.01 \times \frac{A}{As} \times 100}{Vs} \times 1,000$$

$$C' = C \times \frac{36.5}{22.4}$$

C : 염화수소 농도(ppm)

C' : 〃 (㎎/㎥)

A : 분석용 시료용액을 발색시켜 측정한 흡광도

As: 표준액을 발색시켜 측정한 흡광도(표준계열 5㎖)

Vs: 건조 시료가스량(ℓ)

(7) 기 타

(가) 3가 철이온 존재하에서 염소이온을 포함하는 용액에 티오시안산 수은을 가하면 염소이온과 티오시안산수은이 반응해서 티오시안산수은이 유리된다. 계속해서 유리된 티오시안산이온과 제이철이온이 반응해서 티오시안산 제2철의 착염을 생성해서 등적색으로 발색한다.

이 반응식은 다음과 같다.

$$Hg(SCN)_2 + 2Cl^- \rightarrow HgCl_2 + 2SCN^-$$

$$2SCN^- + 2Fe^{3+} \rightarrow 2Fe(SCN)^{2+}$$

(나) 발색액의 농도는 용액중의 염소이온농도에 비례하므로 발색액의 흡광도를 측정하는데 따라 HCl의 농도를 구할 수 있다.

(다) 시료중에 메틸알코올을 가하는 것은 메틸알코올을 가하지 않으면 검량선이 곡선이 되어 계산식에 의해 염화수소 농도를 구할 수 없기 때문이다. 즉, 메틸알코올을 첨가함으로써 Rambert-Beer의 법칙에 따라 검량선은 원점을 통과하는 직선이 되어 계산식에 의해 염화수소 농도를 구할 수 있다.

(라) 염소이온 표준액 1㎖ (0℃, 1기압)는 염화수소 0.01㎖에 해당된다.

(NaCl 0.261 ㎎ / ℓ → 10배희석 = HCl가스 0.01 ㎖ / ㎖에 해당)

나. 기타 분석방법

(1) 액체 포집하여 이온전극을 이용하는 방법[2),3)]

References.

1. 環境汚染公正試驗法 解設 (大氣分野) - 신광出版社, p 227
2. 環境有害物의 測定 과 評價 上卷, 1979. p 305
3. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 2nd Ed. Vol5. P & CAM 310

48. 이 산 화 황

○ 물질명 : Sulfur dioxide

○ 구조식 및 분자량 : SO_2, 64.07

○ 성상 및 성질 : - 무색기체, 특이한 자극성 냄새, 수중에서 아황산이온(SO_3^{2-})을 생성
- 공기비중 2.26
- 황산, 초산, 알코올, 에테르 등에 용해

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	㎎/㎥	ppm	㎎/㎥	ppm	㎎/㎥
TWA	2	5	2	5	2	5
STEL/CEIL(C)	5	10	5	10	5	10

가. 흡광도법 [1)]

(1) 원 리

작업환경 공기중의 SO_2를 트리에탄올아민 용액중에 포집하여 파라-로자닐린법에 의해 정량한다.

(2) 기 구

(가) 흡수관 : 미젯임핀저

(나) 흡인 펌프

(다) 분광광도계

(라) Volumetric flask

(마) 피펫

(3) 시 약

(가) 흡수액

트리에탄올아민(액체) 10 g (20℃ 약 9 ㎖)을 증류수에 녹여 1 ℓ로 한다.

(나) P - 로자닐린 용액

염산 P - 로자닐린 { (4-$NH_2C_6H_4$)$_2$C:(C_6H_4)-4:NH·HCl } 40 ㎎ 을 플라스크에 넣고 염산(35 %) 20 ㎖을 가한후, 증류수로 100 ㎖로 한다.

(다) 포름알데히드 용액

포르말린(37 % 포름알데히드 용액) 0.54 ㎖를 증류수 100 ㎖에 녹여 0.2 %의 농도로 조제한다.

(라) 표준액

아황산수소나트륨($NaHSO_4$) 213 ㎎을 증류수에 녹여 100 ㎖한 것을 표준원액으로 한다. 표준원액중 1 ㎖을 취해서 흡수액 100 ㎖로 희석한 후, 다시 5 ㎖를 취해서 흡수액 100 ㎖로 희석하여 표준액으로 한다.

표준액 1 ㎖ = $NaHSO_3$ 4.26 ㎍

= SO_2 (gas) 1 ㎕

또, 표준원액은 농도가 변화되기 쉬우므로 용시 조제하여 $NaHSO_3$의 순도가 불명확한 경우는 다음과 같이 농도를 표정한다.

표준원액의 표정 : 공전삼각플라스크에 0.01N요오드산칼륨 5 ㎖, 증류수 15 ㎖, 요오드화칼륨 0.2 ㎎, (1 + 5) 황산 1 ㎖를 차례로 가해 혼합하고, 표준원액 1 ㎖를 가한후 마개를 막고 5분간 방치한다. 역가의 결정은 0.01 N - 티오황산나트륨으로 요오드를 적정한다. (지시약 : 전분용액) 동시에 공시험도 실시한다.

다음식에 의해 $NaHSO_3$의 농도를 구한다.

표준원액 1 ㎖ = $NaHSO_3$ 0.52 ㎎ × (B - T) f

(B : 공시험치, T : 표정치, f : 역가)

(4) 시료포집

소형가스 흡수관에 흡수액 5 ㎖를 넣고, 100 ㎖ / min 전후의 유량으로 400 ~ 600 ㎖의 시료공기를 흡인한다.

(5) 정 량

(개) 표준계열

공전시험관 4개에 표준액 0, 1.0, 3.0, 5.0 ㎖를 넣고, 흡수액을 가해 각각의 액량을 5 ㎖로 한다.

이 표준계열은 SO_2 (gas) 0, 1.0, 3.0, 5.0 ㎕에 해당된다.

(내) 정 량

1) P - 로자닐린 용액 및 포름알데히드 용액 각각 동일량 (5 ㎖ 또는 10 ㎖)을 공전시험관에 넣고 이 혼합액을 발생용 시약으로 한다.

2) 공시액 및 표준계열액에 발생용시약 1 ㎖를 가해 혼합하고 20 ~ 25 ℃의 온도에서 20분간 방치한다.

(SO_3^{2-} 에 의한 액은 적자색으로 된다.)

3) 표준계열의 0을 대조하여 575 ㎚ 부근의 파장에서 흡광도를 측정한다.

(6) 계 산

표준계열액의 흡광도를 plot하여 검량선을 작성하여 검량선에 따라 공시료중의 SO_2량 (㎕)을 구해 다음식에 의해 가중농도 (ppm)를 계산한다.

$$SO_2\ (ppm) = SO_2\ (㎕) \times \frac{1,000}{\text{포집시료공기량}\ (㎖)}$$

(7) 기 타

(개) 이 방법은 500 ㎖ 포집시 약 0.5 ~ 10ppm의 SO_2를 측정할 수 있다. 0.5ppm 이하의 SO_2를 측정하는 경우는 미젯임핀저에 흡수액 10 ㎖를 넣고, 1 ~ 2 ℓ / min의 유량으로 시료를 포집하여 시료액 5

㎖로 정량조작을 행하는 것이 좋다.

(내) 흡수액중의 SO_3^{2-} (표준액)은 20℃의 실온에서 5일간 안정하다.

(다) 파라-로자닐린법에 의한 발색에는 온도가 관계가 있으며, 특히 저온의 경우 20～25℃의 수조중에서 반응을 행하는 것이 좋다.

(라) 시료 공기중에 NO_2가 혼재하면 정량상 방해가 된다. 이 경우에는 발색용시약을 가해 제거하고 0.01% 아지화나트륨(NaN_3)용액 0.25㎖를 가해 혼합하면 좋다.

나. 기타 분석방법

(1) 흡수액(0.3N H_2O_2)으로 포집하여 적정법을 이용하는 방법[1)]

(2) Membrane filter에 포집하여 Ion Chramatograph를 이용하는 방법[2)]

References.

1. 環境有害物의 測定 과 評價 上卷, 1979, p 272

2. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 3rd Ed, 1989, Vol.3, Method:6004

49. 일 산 화 탄 소

○ 물질명 : Carbon monoxide

○ 구조식 및 분자량 : CO, 28.00

○ 성상 및 성질 : - 무색, 무취의 기체
- 비중 0.97, 발화점 609℃, mp-205℃, bp-192℃
- 물, 에탄올에 가용

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	50	55	35	40	35	40
STEL/CEIL(C)	400	440	C200	C229	C200	C229

가. 적외선 분광광도법 [1)]

(1) 원 리

5 ℓ 정도의 플라스틱 포집대에 포집한 일산화탄소를 10 meter pathlength 가스셀에 넣어 적외선 분광광도계로 분석한다. 분석범위는 10ppm~ 500 ppm이며, 한계농도이상일 때는 일정량을 분취하여 분석한다.

(2) 기 구

(가) 진공펌프 (기름을 제거하기 위하여 출구에 필터장치를 한다)

(나) 테트라백 (5 - liter)

(다) 적외선 분광광도계

(라) 10meter - path - length 가스셀

(마) 가스타이트 실린지 (100 μℓ, 500 μℓ, 1,000 μℓ)

(바) 가스탱크조절기, 연결, 희석가스, CO시료들을 빨아들이기 위한 바늘 밸브 (needle valve)

(3) 시 약

(가) 염화칼슘 (calcium chloride)

(나) 일산화탄소 (carbon monoxide)

(다) 건조질소 탱크 , CO가 없는 공기

(라) 흡칼라이트 (실내공기를 깨끗하게 할 때 CO 제거용으로 사용)

(4) 실험과정

(가) 시료의 포집

1) 테트라백의 밸브를 열거나, 시료포집펌프의 사용으로 포집된다. 대기압에 도달할 때까지 포집한다.

2) 테트라백의 안·밖을 밀봉하여 운반한다.(포집된 시료들의 압력이 저하된다면 누설된 것으로 간주한다)

(나) 분 석

1) 10meter path - length 가스셀은 T연결관을 통해 압력계와 연결한다.

2) 테트라백은 염화칼슘과 연결되어, 이 전체가 셀과 통과한다. 그리고 가스셀의 압력이 1.0 mm Hg에 도달되면 배출된다.

3) 가스의 안정을 위하여 분석하기전 15분동안 기다린다.

4) 스펙트럼을 4 ~ 6 μ (2,500 - 1,670 cm^{-1})로 스캔하고 4.67 μ (2,143 cm^{-1})에서 흡수도를 측정한다.

(다) 검량선

1) 10 m - 셀 부피는 표준기술에 의해 측정된다.

2) 간단한 방법으로 보정된 습기측정기 (wet - test meter)에 들어간 공기가 대기압과 같게 된다.

3) 셀의 부피는 기계에 나타나는 공기부피이다.

4) 부피가 확인된 후에 셀은 다시 비워지고 표준가스타이트 실린지를

가지고 알고 있는 CO 부피를 첨가한다.

5) 셀의 압력은 CO가 없는 건조공기 또는 질소가 나타내는 압력이다.

6) 흡수도는 4.67 μ (2,413 cm^{-1}) 에서 측정되어 진다.

7) CO 농도는 첨가된 CO의 양과 셀 부피로 계산된다.

8) 흡수도와 농도로 나타나는 검량선은 IR 셀로 들어간 알고 있는 CO 부피를 준비해야 한다.

(5) 농도계산

(가) 시료중 일산화탄소의 농도(ppm) $= \frac{Vstd}{Vc}$

Vstd = 첨가된 CO의 부피 ($\mu\ell$)

Vc = IR셀의 부피(ℓ)

(나) 시료중 일산화탄소의 농도(ppm) = $C_{asb} \times \frac{Vc}{Vs}$

C_{asb} = 검량선에서 얻어진 농도

Vc = IR셀의 부피 (ℓ)

Vs = 시료의 부피 (ℓ)

(대) 시료중 일산화탄소의 농도(ppm) = $C_{asb} \times \frac{(Pa)}{(Pa-pe)}$

C_{asb} = 검량선에서 얻어진 농도

Pe = 시료용기와 IR셀과 연결한 후 평형압력

Pa = 대기압

(6) 기 타

(가) 범위와 감도

분석의 범위는 10ppm ~ 500ppm 이다.

(나) 장점과 단점

1) 가장 중요한 것으로 CO 분석법으로는 검지관법이 있는데 위의 방법이 검지관법보다는 더 정확하다.

2) CO 분석을 위해 실험실에 시료를 운반해야 하는 불편함이 있는 반면, 검지관법은 즉시 결과를 알 수 있는 편리한 점이 있다.

3) 방해 가능한 물질 : acethylene, aldehyde, cyanogen diazomethane, hydrogensulfide, nitrosyl, chloride nitrous oxide olefines와 propyne계통

나. 기타 분석방법

(1) 직접포집 (뇨 , 혈액) 하여 GC(FID) 를 이용하는 방법 [2)]

References.

1. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 2nd Ed.Vol1.P & CAM 112

2. 環境有害物의 測定 과 評價 上卷. 1979. p 288

50. 질　　산

○ 물질명 : Nitric acid

○ 구조식 및 분자량 : HNO_3, 63.02

○ 성상 및 성질 : - 무색액체, 호흡성, 산화력 강함.
- 비중 1.502, mp -41℃, bp 86℃
- 강력한 산화제

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	2	5	2	5	2	5
STEL/CEIL(C)	4	10	4	10	4	10

가. 흡광광도 분석법 [1]

(1) 원　　리

공기중의 HNO_3를 트리에탄올아민 용액(Formalin 첨가)에 포집하여 아연환원-나프틸에틸렌디아민법에 의하여 흡광도를 측정한 후, NO_3^-을 정량한다.

(2) 기　　구

(가) 미젯 임핀저

(나) 개인 시료 포집용 펌프

(다) 분광광도계 (Spectrophotometer)

(3) 시　　약

(가) 흡 수 액

Triethanolamine 10 g (20℃ 약 9 ml)을 약 500 ml의 증류수에 녹여 포르말린 (30 ~ 37 %, 포름알데히드용액) 6 ml을 가하여 증류수로 1 ℓ로 한다.

(나) P－니트로페놀 용액

P-nitrophenol (지시약) 0.2 g을 증류수 100 ml에 녹인다.

(다) 희 염 산

염산 (35 %) 과 증류수를 1 : 2의 비율로 혼합한다.

(라) 초산나트륨 용액

초산나트륨 ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) 50 g을 약 50 ml의 증류수에 녹여, 초산을 가해서 pH 7.0으로 조절한 후, 증류수로 100 ml로 한다.

(마) 아연 분말 : 시약 1급

(바) 설퍼닐아미드 용액

설퍼닐아미드 ($4\text{-}NH_2C_6H_4SO_3Na \cdot 2H_2O$) 1 g을 증류수 약 50 ml 및 염산 (35 %) 25 ml를 가해서 용해한 후, 증류수로 100 ml로 한다.

(갈색병에 넣어 보관한다.)

(사) NEDA 액

N-(1-Naphthyl) ethylenediamine · dihydrochloride

($C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$) 0.1 g을 증류수에 녹여 100 ml로 한다. 냉암소에 보관하며, 착색된 것은 사용하지 않는다.

(아) 표 준 액

105 ~ 110 ℃로 가열·건조한 질산칼륨 (KNO_3) 207 mg을 증류수에 녹여 100 ml로 한다.(표준원액)

이 용액 2.0 ml를 흡수액으로 100 ml로 조제하고 다시 10 ml를 취해서 흡수액으로 100 ml 조제하여 표준액으로 한다.

표준액 1 ml = KNO_3 8.28 μg

= HNO_3 (증기) 2 μl

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

미젯 임핀저에 흡수액 10 ㎖를 넣고 1～2 ℓ / min의 유량으로 10～20 ℓ의 시료공기를 흡인한다.

(나) 처 리

미젯 임핀저에 포집된 액은 15 ㎖ 공전시험관에 옮긴다. 미젯 임핀저 내관을 약 1 ㎖씩의 증류수를 가해 내벽을 2회 반복 세척하여 시험관내의 액에 합하여 약 13 ㎖로 조작하여 이것을 시료액으로 한다.

(5) 정 량

(가) 정량 조작

15 ㎖의 공전시험관 4개에 표준액 0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 10.0 ㎖를 넣고 흡수액을 가해서 각각의 액량을 10.0 ㎖로 한다.

이 표준계열은 HNO_3 (증기) 0, 4, 8, 12, 16, 20 ㎕에 해당한다.

(나) 측정 및 계산

1) 시료액 및 표준계열액에 P-nitrophenol 용액 1～2방울을 가한다. (액은 황색으로 된다.) 희염산을 소량씩 가해 흔들어서 무색으로 되면 정지한다. 여기에 초산나트륨 용액 0.5 ㎖를 가한 후, 증류수로 액량을 15 ㎖로 한다.

2) 아연 분말 0.5 ℊ을 가해서 약 1분간 가볍게 흔들어 준다.

3) 직경 7 ㎝의 여과지를 사용하여 반응액을 여과하여 여액을 10 ㎖로 한다.

4) 설퍼닐아미드용액 1 ㎖ 및 NEDA액 1 ㎖를 차례로 가해 혼합하고 실온에서 30분간 방치한다.

(발색액은 적색으로 된다.)

5) 표준계열의 0을 대조로 하여 545 nm 부근의 파장에서 흡광도를 측정한다.

6) 표준계열액의 흡광도를 plot하여 검량선을 작성하고 검량선에 따라 HNO_3량 ($\mu\ell$)을 구하고, 다음식에 의해 기중농도 (ppm)를 계산한다.

$$HNO_3(ppm) = HNO_3(\mu\ell) \times \frac{1}{\text{포집시료공기량}(\ell)}$$

(6) 기 타

(가) 이 방법에 의하면 10 ℓ 포집시 0.05 ~ 2 ppm의 HNO_3를 측정할 수 있다.

(나) 시료 포집에 사용하는 흡수액은 NO_2의 경우와 같다.
NO_2와 HNO_3의 기중농도를 동시에 측정할 때에는 흡수액 15 $m\ell$를 사용하여 1 ℓ / min의 유량으로 시료공기를 흡입하는 것이 좋다. 이 용액 5 $m\ell$를 NEDA법으로 NO_2 농도를 구하고, 아연환원- NEDA법으로 NO_2 및 HNO_3의 농도를 구한다.

(다) 정량조작에서의 NO_3^-에서 NO_2^-의 환원율은 사용하는 아연분말에 의하여 변화한다.(특급품보다 1급품이 더 좋은 경우도 있다.)
JIS분석법에는 시약 1급의 아연분말로 환원율이 90 % 이상인 것으로 지정하고 있다.

나. 기타 분석방법

(1) 미젯임핀저에 증류수를 넣고 포집하여 Ion specific electrode를 이용하는 방법 [2), 3)]

References

1. 環境有害物 의 測定 과 評價 上卷, 1979, p.363

2. 작업환경 표준측정과 분석 -국립노동과학연구소- 1988. p.550

3. NIOSH MANUAL of Analytical Methods 2nd Ed. Vol 4, S 319

51. 포름알데히드

○ 물질명 : Formaldehyde

○ 구조식 및 분자량 : HCHO, 30.03

○ 성상 및 성질 : - 자극성 냄새가 강한 무색 기체
- 비중 0.815(-20℃), mp -92℃, bp -20℃, 증기압 10㎜Hg (-88℃)
- 물, 유기용제에 가용

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	㎎/㎥	ppm	㎎/㎥	ppm	㎎/㎥
TWA	1	1.5	0.016	-	1	-
STEL/CEIL(C)	2	3	C 0.1	-	2	-

가. 가스크로마토그래프법 [1]

(1) 원 리

흡수액으로 시료공기를 포집하여 Gas Chromatograph를 이용하여 분리 후, FID로 검출·정량한다.

(2) 기 구

(가) Gas Chromatograph, FID

(나) 마이크로 시린지

(다) Vol. flask

(3) 시 약

(가) Formaldehyde (37% Formaline 용액)

: 표준용액으로 조제하여 사용한다.

(나) Toluene

(다) 흡 수 액

0.02% 2, 4-디니트로페닐히드라진 용액 (2N인산)

(라) 무수황산나트륨

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

가스 흡수병에 흡수액－0.02 % 2, 4—dinitrophenylhydrazine 용액(2 N 인산) 20 ㎖을 넣고 2개를 연결하여 빙수중에서 냉각하여 1 ℓ / min의 유량으로 시료공기를 흡인한다.

(나) 처 리

가스 흡수병 2개의 시료액을 분액깔대기에 옮겨 Toluene 5㎖를 가해 추출한 후, 추출액을 시험관에 분리한다. 여기에 무수황산나트륨을 가하여 탈수한 뒤 시료액으로 한다.

(5) 정 량

(가) 정량 조작

일정한 농도범위를 설정하여 일정량의 Formaline 용액을 증류수에 녹여 표준계열용액을 조제한다.

(나) 측 정

1) 기기 조건

가) Column 충진관 : 유리관, 2 ㎜

나) Column 충진제 : Chromosorb WAW에 실리콘 OV 17을 1～3 %의 비율로 코팅한 것.

다) 시료주입부 온도 : 240～260 ℃

라) Column 온도 : 200～220 ℃

마) Carrier Gas : 질소 40～50 ㎖/min

바) 시료 주입량 : 10～20 ㎕

2) 위 기기조건하에서 주입한 표준용액의 크로마토그램의 peak 높이에 대한 농도를 읽어 정량한다.

시료 및 blank도 같은 조건하에서 같은 량을 주입한다.

(6) 계 산

표준용액의 검량선에 따라 시료의 농도를 구하여 비례식에 의해 시료의 기중농도를 구한다.

나. 흡광도법 (크로모트로프산법) [2]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포 집 1) 방 법 : 여과+액체포집 2) 기구 및 포집제 Filter+Impinger; 1 μm PTFE membrane+ 2개의 impinger에 각각 1% sodium bisulfite solution 2$m\ell$씩 3) 속 도 : 0.2~1 ℓ / min 4) 량 • 최소 : 1 ℓ • 최대 : 100 ℓ 2. 시료의 안전성 : 25 ℃에서 30 일간 안정 3. 정도 측정 1) 범위 : 1.25~7.5 mg/m^3 (80 ℓ Sample) 2) 표준편차 (Sr) : 0.09 4. 관련사항	1. 원리 및 기기 1) 원리 : Chromotroph산법을 이용하여 흡광도를 측정한 후 정량 2) 기기 : Visible absorption spectrometry 2. 탈 착 1) 방법 : Chromotropic acid+ Sulfuric acid로 발색 2) 효율 : 3. 검량선 : 2~4 μg/sample 4. 회 수 율 : 5. 정도 측정 1) 범위 : 1~20 μg/sample 2) 표준편차 (Sr) : 0.03 6. 검출한계 : 0.5 μg/sample 7. 관련사항

(1) 원 리

포집한 시료를 크로모트로프산-황산용액과 반응시켜 분광광도계의 580 nm 파장에서 흡광도를 측정·정량한다.

(2) 기 구

(가) 포집기

(나) 개인 시료포집용 펌프

(다) Spectrophotometer, visible 580nm

(라) Volumetric pipettes

(마) Volumetric flasks

(바) 뷰 렛

(사) pH meter

(아) Water bath (95 ℃)

(3) 시 약

(가) Chromotropic acid (1 %)

4, 5 - dihydroxy - 2, 7 - naphthalene disulfonic acid disodium salt 0.10 g을 증류수 10 ml에 녹인다.

갈색병에 보관시 1주일간 안정하다.

(나) Sulfuric acid(H_2SO_4) : 96 %

(다) Formaldehyde 1차 표준용액 (1 mg / ml) 조제 및 표준화

1) 37 % Formalin solution 2.7 ml를 탈이온수 1 ℓ에 녹인다.

이 용액은 3개월간 안정하다.

2) 50 ml 비이커에 1.13 M - sodium sulfite solution 5ml를 넣고 섞이게 해둔다.

3) 염기 또는 산으로 pH를 8.5 ~ 10으로 조절하고 pH를 기록한다.

4) Formaldehyde 1차 표준용액 10 ㎖를 가한다. 이때 pH는 11 이상이 된다

5) 0.02N-sulfuric acid로 적정한다.

(1 ㎖ acid = 0.600 ㎎ HCHO ; 약 17 ㎖-acid가 필요)

6) 적정점 (endpoint) pH가 범위를 벗어나면 0.01 N - sodium hydroxide로 적정점까지 재적정한다.

7) Formaldehyde 1차 표준용액의 농도 C_s (㎎/㎖)를 계산한다.

$$C_s = \frac{30.0\ (\ N_a \cdot V_a - N_b \cdot V_b\ )}{V_s}$$

30.0 = 30.0 ㎎ / formaldehyde의 해당량 (당량)

N_a = sulfuric acid의 노르말 농도 (0.02 N)

V_a = 적정에 사용된 sulfuric acid의 부피 (㎖)

N_b = NaOH의 노르말 농도 (0.01 N)

V_b = 재적정에 사용된 NaOH의 부피 (㎖)

V_s = formaldehyde 1차 표준용액의 부피 (10.0 ㎖)

(라) Formalin solution : 37 %

(마) 증류수 또는 탈이온수

(바) Sulfuric acid : 0.02 N

(사) Sodium sulfite : 1.13 M

사용하기 직전에 조제하여 사용한다.

(아) Sodium bisulfite ($NaHSO_3$) : 1 %

$NaHSO_3$ 1 ㎎을 증류수 100 ㎖에 녹인다.

1주일간 안정하다.

(자) Magnesium sulfate

(4) 포집 및 처리

(가) 시료 포집

1 μm PTFE membrane 및 1 % sodium bisulfite solution을 각각 20 $m\ell$씩 넣은 impinger 두개를 연결하여 0.2 ~ 1 ℓ/min의 유량으로 1 ~ 100 ℓ의 시료공기를 포집한다.

(나) 전 처 리

impinger에 포집된 용액을 각각 25 $m\ell$ cylinder에 옮기고 나서 front impinger 및 backup impinger의 용액의 부피 ; 각각 V_f, V_b($m\ell$) 및 blank impinger의 용액의 부피 ; V_B($m\ell$)를 기록하고, 시료용액중 각각 4 $m\ell$를 취해 25 $m\ell$ flask로 옮기고 시료액으로 한다.

(5) 정 량

(가) 정량 조작

1) formaldehyde 1차 표준용액(1 $mg/m\ell$) 1 $m\ell$를 취해서 1 % sodium bisulfite solution 100 $m\ell$로 희석하여 상용 표준용액을 조제한다.

2) 상용표준용액 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0 $m\ell$를 취해서 25 $m\ell$ glass-stoppered flask에 옮긴다.

3) 각각에 1 % sodium bisulfite solution을 넣어 총 액량을 4 $m\ell$로 한다.

4) 시료 및 blank도 같은 방법으로 분석한다.

5) formaldehyde의 농도($\mu g/m\ell$)에 대한 Absorbance를 이용하여 검량선을 작성한다.

(나) 측 정

1) 1 %— chromotropic acid 0.1 $m\ell$를 각각 넣어 혼합한다.

주 ; chromotropic acid의 이 양은 formaldehyde 40 μg과 반응하므로 검량선의 범위가 36 μg (이론적 96 %) 을 초과해서는 안된다.

2) CONC H_2SO_4 6 $m\ell$를 서서히 가한다.

주 ; 시료와 황산의 혼합반응은 발열성이 매우 크므로 주의해야 한다.

3) 용액을 95 ℃에서 15 분간 가열한 후, 실온으로 냉각시킨다.

4) 580 nm에서 시료의 흡광도를 읽는다.

주 ; 시료의 농도가 검량선 범위를 벗어날 때는 희석하여 사용한다.

(6) 계 산

(가) front impinger(M_f), back impinger(M_b) 및 blank impinger의 평균치(M_B)를 이용하여 formaldehyde의 량 (μg) 을 계산한다. 이 때 aliquot factor (예, 4$m\ell$ aliquot/ (4)—(나)에서 측정된 original volume) 및 (4)—(나) 에서 기록한 ← total sample volume을 사용한다.

주 ; 만약 backup impinger에서 측정된 량이 front impinger에서 측정된 양의 1/3을 초과하는 sample은 버린다.

포집효율은 각각의 impinger에 대해 95 %이다.

(나) 다음 식에 의하여 포집시료 공기량 ; V (L) 에 해당하는 formaldehyde의 농도(C)를 계산한다.

$$C = \frac{M_f + M_b - 2M_B}{V} \quad (mg/m^3)$$

다. 기타 분석방법

(1) 액체 포집하여 polarography를 이용하는 방법[3)]

References

1. 環境有害物 의 測定 과 評價 下卷, 1980, p.173
2. NIOSH MANUAL of Analytical Method 3rd Ed. Vol.3, Method:3500.
3. NIOSH MANUAL of Analytical Method 2nd Ed. Vol.4, S327.

52. 포 스 겐

○ 물질명 : Phosgene, Carbonyl chloride

○ 구조식 및 분자량 : $COCl_2$, 98.92

○ 성상 및 성질 : — 특이한 냄새를 가진 무색 기체
— mp −128℃, bp 8.2℃, 공기비중 3.4
— 물에 용해(가수분해하여 HCl과 CO_2 생성), 사염화탄소 및 초산에 조금녹음(20%). 벤젠류, 가솔린, 에테르에는 잘녹음.

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 비 색 법 [1), 2)]

(1) 원 리

(가) 디에틸프탈레이트(diethyl phthalate) 속에서 4-4′-nitrobenzyl pyridine은 포스겐과 반응하여 밝은 적색(brill-red)을 형성한다.

(나) N-phenylbenzylamine과 같은 산수용체를 첨가하면 발색을 안정시키고 감도를 증가시킨다.

(다) 475 nm에서 흡수도를 측정한다.

(2) 기 구

(가) 미젯 임핀저

(나) 진공펌프

(다) Flow meter(wet-test-meter)

(라) 폴리에틸렌 용기와 비이커

(마) 광도계(photometer)

(배) 기타 초자

(3) 시 약

(가) 4-4′-nitrobenzyl pyridine

(나) N-phenylbenzyl amine

(다) diethylphtalate

(라) 발 색 액

2.5 g 4-4′-nitrobenzyl pyridine + 5 g N-phenylbenzy-lamine + 992.5 g diethlphthalate

(4) 실험 과정

(가) 시료의 포집

1) 발색액 10 mℓ를 채운 임핀저에 시료를 포집한다.

2) 1 ℓ / min의 유속으로 시료를 보정한다.

3) phosgen 0.04 ~ 1 ppm을 포집할 때는 50 ℓ를 포집하고 그 이상일 때는 2.5 ℓ를 포집한다.

4) 포집이 끝난 다음 부피를 기록하고 시료를 폴리에틸렌 용기로 옮긴다.

5) 붉은색은 4시간동안 안정하고 9시간 이내야 측정해야만 하고, 8시간 이후에 측정하면 10 ~ 15 %의 발색정도의 결손이 생긴다.

(나) 시료의 분석

1) 475 nm 광도측정을 하기 위하여 셀로 옮긴다.

2) diethyphthalate로 영점 (zero point) 조절을 한다.

3) 475 nm에서 흡수도 (투과도)를 측정한다.

(다) 표준용액

포스겐은 반응성이 높기 때문에 표준용액을 준비하는 것은 어렵다.

그러나, 동적 표준액(dyanmic standard) 질소속에서 1,000ppm 포스겐의 표준주입기(standard syringer)를 사용하는 희석흐름방식(flowedilution system)을 사용함으로써 준비할 수도 있다.

또한, 표준주입기의 농도는 질량분석기나 다른 방법으로 주기적으로 점검해야 한다.

(5) 농도 계산

(가) 표준선 시료 50 ℓ에 대한 475 nm에서도 흡광도를 나타낸다.

(나) 부피 X에 대한 $COCl_2$의 농도는 표준선에서 얻은 $COCl_2$의 농도값에 $\frac{50}{X}$ 을 곱해야 한다.

References

1. 작업환경 표준측정과 분석 -국립노동과학연구소- 1988, p.566.

2. 環境有害物 의 測定 과 評價 上卷, 1979, p.309

53. 황　　산

○ 물질명 : Sulfuric acid

○ 구조식 및 분자량 : H_2SO_4, 98.08

○ 성상 및 성질 : - 무색의 점성이 있는 액체
- mp 10.5℃, 비중 1.834 (20℃)
- 가열하면 290℃에서 분해하여 무수황산(SO_3)을 발생하며 320℃에서 기화하여 98.5%의 황산으로 된다.

○ 허용농도 :

구　분	노동부고시 ('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
TWA	-	1	-	1	-	1
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. 흡광광도법 [1]

(1) 원　　리

공기중의 H_2SO_4를 증류수중에 포집하여 요드화반응을 일으켜 산의 농도를 측정한다.

(2) 기　　구

(가) 시료 포집기

(나) Spectrophotometer

(다) Vol. pipette 등

(3) 시　　약

(가) 증 류 수

이온교환수지로 정제한 물을 증류한 것을 이용한다.

(나) KI용액

공전시험관에 요오드화칼륨 2 g을 증류수에 녹여 10 mℓ로 한다.

(사용시 조제)

(다) KIO_3 용액

공전시험관에 요오드산칼륨 0.2 g을 증류수에 녹여 10 ml로 한다.

(사용시 조제)

(라) 표 준 액

약 0.01 N H_2SO_4을 표준원액으로 하여 다음과 같이 농도를 표정한다. 공전 삼각 플라스크에 표준원액 1 ml를 넣고 약 10 ml의 증류수에 녹인 후, KI용액 1 ml, KIO_3 용액 1 ml를 혼합하고 마개를 한 다음 15분간 방치한다. 이 동안에 요오드가 분리되므로 1ml-마이크로 뷰렛을 사용하여 0.01 N-티오황산나트륨으로 적정한다.

적정점 부근에서 중성의 전분용액(starch solution) 1ml를 가해 적정치를 읽는다. blank도 같은 방법으로 실험하여 다음식에 의해 농도를 계산한다.

표준원액 1 ml = H_2SO_4 0.49 mg × (T − B) · f

(T : 표정치, B : 블랭크시험치, f : 역가 (factor))

이 표준원액의 계산량을 읽어 증류수로 희석하여 1 ml 중에 H_2SO_4 5 μg을 함유하는 액으로 조제하여 표준액으로 한다.

(4) 시료 포집 및 처리

미젯임핀저에 증류수 5.0 ml를 넣고 3 ℓ / min의 유량으로 15 ~ 30 ℓ의 시료공기를 흡인한 후, Vol. pipette으로 증류수 5.0ml를 가해 잘 혼합하여 이것을 시료액으로 한다.

(5) 정 량

(가) 표준계열

공전시험관 4개에 표준액 0, 2.0, 6.0, 10.0 ml를 넣고 증류수를 가

해서 각각의 액량을 10.0 $m\ell$로 한다. 이 표준계열은 H_2SO_4 0, 10, 30, 50 μg에 해당한다.

(나) 측 정

시료액 및 표준계열액에 KI용액 1$m\ell$, KIO_3용액 1$m\ell$를 차례로 가해 혼합하여 15분간 방치한 후, 표준계열의 0을 대조로 하여 352 nm 부근의 파장에서 흡광도를 측정한다.

(다) 검 량 선

표준계열액의 흡광도를 plot하여 검량선을 작성한다.

(6) 계 산

검량선에 따라 시료액중의 H_2SO_4량(μg)을 구하여 다음 식에 의해서 기중농도(mg/m^3)를 계산한다.

$$H_2SO_4\,(mg/m^3) = H_2SO_4\,(\mu g) \times \frac{1}{\text{포집시료공기량}(\ell)}$$

(7) 기 타

(가) 이 방법은 축전지 충전실 및 전해실 등에서 발생하는 황산 mist를 측정하는 데에 이용된다.

Cl_2, HCl, HF, NO_2, SO_2 등이 혼재해 있는 경우에는 방해가 된다.

(나) 분석에 사용하는 기구는 경질유리제 또는 폴리에틸렌제를 사용하며, 사용전에 증류수로 세척한 것을 사용한다.

(다) 시료액중의 황산량이 많은 경우는 중성의 전분용액을 지시약으로 하여 0.001 N 티오황산나트륨으로 적정해도 좋다.

나. 기타 분석방법

(1) 여과포집하여 적정법을 이용하는 방법 [1), 2)]

References

1. 環境有害物 의 測定 과 評價 上卷, 1979, p.279.

2. 작업환경 표준측정과 분석 -국립노동과학연구소-, 1988, p.568

54. 페 놀

○ 물질명 : Phenol, Carbolic acid, Phenylic acid.

○ 구조식 및 분자량 : , $C_6H_5OH(C_6H_6O)$, 94.11

○ 성상 및 성질 : - 무색 침상 결정
- d 0.071g/mℓ(25℃), mp 41℃, bp 182℃
- 알코올, 클로로포름, 에테르 등에 잘 녹음.

○ 허용농도 :

구 분	노동부고시('91)		NIOSH ('90)		OSHA ('90)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
TWA	5	19	5	19	5	19
STEL/CEIL(C)	-	-	-	-	-	-

가. GC(FID)[1]

시 료 포 집	분 석 개 요
1. 포 집	1. 원리 및 기기
1) 방법 : 액체포집	1) 원리 : GC를 이용하여 분리 후 FID로 검출
2) 기구및포집제 : Bubbler; 0.1N-sodium hydroxide용액 15 mℓ	2) 기기 : FID 검출기가 부착된 Gas chromatograph
3) 속도 : 0.2 ~ 1 ℓ / min	2. 탈 착
4) 량	1) 방법 : 진한황산 0.1 mℓ를 넣고 pH < 4로 조절
- 최소 : 26 ℓ	2) 효율 :
- 최대 : 240 ℓ	3. 검량선 :
2. 시료의 안정성 : 25℃에서 5일간 안정	4. 회수율 :
3. 정도 측정	5. 정도 측정
1) 범위 : 9.5 ~ 38 mg/m³ (100 ℓ sample)	1) 범위 : 0.5 ~ 6 mg
2) 표준편차 (Sr) : 0.068	2) 표준편차 (Sr) : 0.044
4. 관련사항	6. 검출한계 : 10 μg/sample
	7. 관련사항

(1) 원 리

흡수액 0.1 N NaOH 15 ㎖가 든 Bubbler를 통해 일정량의 공기를 통과시킨 후 흡수액을 황산으로 산성화시킨다.

가스크로마토그래프에 주입하고 얻어진 피이크의 면적은 검량선과 비교하여 정량한다.

(2) 기 구

(가) 포집기 : glass midget bubbler

(나) 개인 시료 포집용 펌프

(다) Gas chromatograph, FID.

(라) 시린지 : 10 ㎕

(마) Volumetric flask 25, 100 ㎖

(바) 피펫

(사) pH paper

(아) 글라스 울

(3) 시 약

(가) Phenol

(나) 증류수

(다) Conc, Sulfuric acid.

(라) 1차 표준용액 : 0.5 ㎎ / ㎖

정확히 칭량한 Phenol 50 ㎎을 0.1 N sodium hydroxide에 녹여 100 ㎖로 만든다.

(마) 흡수액 (0.1 N Sodium hydroxide)

Sodium hydroxide 4.0 g을 증류수에 녹여 1 ℓ로 한다.

(바) Nitrogen

(사) Hydrogen

(아) Air

(4) 포집 및 처리

(가) 포 집

흡수액 15 mℓ를 넣은 midget bubbler를 연결하여 0.2～1 ℓ/min의 유량으로 26～240 ℓ의 시료공기를 흡인한다.

(나) 처 리

bubbler에 포집된 용액을 25 mℓ Volumetric flask에 옮기고 증류수 1 mℓ로 두번 세척하여 합한다.

conc. H_2SO_4 1 mℓ를 가하고 혼합하여 pH paper로 pH를 4 이하로 조절한다. 그후 증류수로 표선까지 희석하여 혼합한다.

(5) 정 량

(가) 정량 조작

1) 1차 표준용액 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 15 mℓ를 25 mℓ Volumetric flask에 각각 넣는다.

2) 0.1 N NaOH 용액을 가해 총량을 15 mℓ로 한다.

3) 각각의 표준계열용액에 conc. H_2SO_4 0.1 mℓ를 가한 후, 증류수를 가해 총 25 mℓ로 한다.

4) pH paper로 pH 4 이하인지 여부를 확인한다.

5) GC에 일정량을 주입하여 분석한다.

이때 blank도 같은 방법으로 실험한다.

6) 총액량 25 ㎖중의 phenol량(㎎)에 대한 피이크 면적을 Plot하여 검량선을 작성한다.

(나) 측 정

1) 기기 조건

가) 칼 람 : stainless steel, 1.2㎜×6㎜ OD,
35/60 mesh Tenax 또는 동질의 것

나) 캐리어가스 : N_2 또는 He, 50 ㎖/min

다) 온 도 : 주 입 부 : 215 ℃
검 출 기 : 225 ℃
칼 람 : 200 ℃

라) 주 입 량 : 5 ㎕

2) 주어진 기기조건하에서 일정량의 표준계열액 및 시료액을 반복 주입하여 peak area를 측정한다.

(6) 계 산

검량선으로부터 시료용액중 phenol량(W㎎) 및 blank중 phenol량(B)를 읽어 다음 식에 의하여 포집시료 공기부피 ; V(L)중 Phenol의 농도 : C(㎎/㎥)를 계산한다.

$$C = \frac{(W - B) \cdot 10^3}{V} \quad (㎎/㎥)$$

나. 기타 분석방법

(1) 적외분석계를 이용하는 적외법 [2]

(2) 액체포집하여 흡광도법을 이용하는 방법 [2]

References

1. NIOSH MANUAL of Analytical Method 3rd Ed. 1984, Vol.1
Method:3502

2. 環境有害物의 測定과 評價 下卷, 1980, p.281

유해물질 측정을 위한 공정시험 방법에 관한 연구

발행일 : 1991. 12.
발행인 : 원 장 김 원 갑
연구자 : 실 장 오 세 민
연구원 오 도 석
발행처 : 한국산업안전공단
산업안전보건연구원
(보건위생연구실)
주 소 : 인천직할시 북구 구산동 34-4
전 화 : (02)742-0230, (032)518-6484/6

인쇄 : 학림사 : 267-3676, 273-4175 (비매품)