KOSHA GUIDE A - 56 - 2019

포름알데히드에 대한 작업환경측정·분석 기술지침

(액체크로마토그래피법)

2019. 12.

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침의 개요

○ 작성자 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 장재길

○ 개정자 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 직업환경연구실

○ 제·개정 경과

- 2012년 8월 산업위생분야 제정위원회 심의(제정)
- 2015년 4월 산업위생분야 제정위원회 심의(개정, 법규개정조항 반영)
- 2018년 10월 산업위생분야 제정위원회 심의(개정, 법규개정조항 반영)
- 2019년 11월 산업위생분야 제정위원회 심의(개정, 법규개정조항 반영)

○ 관련규격 및 자료

- National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH Manual of Analytical methods (NMAM), 4, 5th ed, www.cdc.gov/niosh/nmam
- Occupational Safety and Health Administration (U.S.A), Sampling and Analytical method, www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html
- Health and Safety Executive (U.K.), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance, www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH):
 Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 7th Ed, 2019.
- 관련법규·규칙·고시 등
- 산업안전보건법 시행규칙 제150조 (유해인자 허용기준)
- 산업안전보건법 시행규칙 제193조 (작업환경측정 대상작업장 등)
- 고용노동부 고시 제2017-27호 (작업환경측정 및 지정측정기관 평가 등에 관한 고시)
- 고용노동부 고시 제2018-62호 (화학물질 및 물리적인자의 노출기준)
- 기술지침의 적용 및 문의
- 이 기술지침에 대한 의견 또는 문의는 한국산업안전보건공단 홈페이지(www. kosha.or.kr)의 안전보건기술지침 소관분야별 문의처 안내를 참고하시기 바랍니다.
- 동 지침 내에서 인용된 관련규격 및 자료, 법규 등에 관하여 최근 개정본이 있을 경우에는 해당 개정본의 내용을 참고하시기 바랍니다.

○ 공표일자 : 2019년 12월 23일

○ 제 정 자 : 한국산업안전보건공단 이사장

포름알데히드에 대한 작업환경측정·분석 기술지침

1. 목적

이 지침은 산업안전보건법 시행규칙 제150조(유해인자 허용기준)의 규정에 따른 허용기준 설정 대상 유해인자와 제193조(작업환경측정 대상 작업장 등)의 규정에 따른 작업환경측정 대상 유해인자 중 포름알데히드에 대한 측정 및 분석을 수행할 때 정확성및 정밀성을 유지하기 위하여 필요한 제반 사항에 대하여 규정함을 목적으로 한다.

2. 적용범위

이 지침의 적용대상은 산업안전보건법 시행규칙에서 정한 허용기준 설정 대상 유해 인자와 작업환경측정 대상 유해인자 중 포름알데히드의 측정, 분석 및 이와 관련된 사항에 한한다.

3. 용어의 정의

- (1) 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 다음의 각 호와 같다.
 - (가) "밀폐"라 함은 취급 또는 보관 상태에서 고형(固形)의 이물(異物)이 들어가지 않도록 한 상태를 말한다.
 - (나) "밀봉"이라 함은 취급 또는 보관 상태에서 기체 또는 미생물이 침입할 염려가 없는 상태를 말한다.
 - (다) 중량을 "정확하게 단다."라 함은 지시된 수치의 중량을 그 자릿수까지 단다는 것을 의미한다.
 - (라) "약"이란 그 무게 또는 부피에 대하여 ± 10% 이상의 차가 있어서는 안 된다.
 - (마) 시험조작 중 "즉시"라는 용어는 30초 이내에 표시된 조작을 하는 것을 말한다.
 - (바) "검출한계"라 함은 주어진 분석절차에 따라 합리적인 확실성을 가지고 검출할 수 있는 가장 적은 농도나 양을 의미한다.
 - (사) "정량한계"라 함은 주어진 신뢰수준에서 정량할 수 있는 분석대상물질의 가장

KOSHA GUIDE

A - 56 - 2019

최소의 양으로, 단지 검출이 아니라 정밀도를 가지고 정량할 수 있는 가장 낮은 농도를 말한다. 일반적으로 검출한계의 3배 수준을 의미한다.

- (아) "탈착효율"이라 함은 채취한 유기화합물 등의 분석 값을 보정하는데 필요한 것으로, 시료채취 매체와 동일한 재질의 매체에 첨가된 양과 분석량의 비로 표현된 것을 말한다.
- (2) 그 밖에 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 이 기준에서 특별히 규정하는 경우를 제외하고는 산업안전보건법, 같은 법 시행령, 시행규칙, 산업안전보건기준에 관한 규칙 및 작업환경측정 및 지정측정기관 평가 등에 관한 고시(고용노동부 고시제2017-27호)에서 정하는 바에 따른다.

4. 일반사항

- (1) 이 시험법에 필요한 어원, 분자식 및 화학명 등은 특별한 언급이 없는 한 () 내에 기재한다.
- (2) 원자량은 국제순수 및 응용화학협회(IUPAC)에서 제정한 원자량 표에 따른다. 분자 량은 소수점 이하 제 2단위까지 하고 제 3단위에서 반올림한다.
- (3) 이 시험법에 규정한 방법이 분석화학적으로 반드시 최고의 정밀도와 정확도를 갖는다고는 할 수 없으며 이 시험방법 이외의 방법이라도 동등 이상의 정확도와 정밀도가 있다고 인정될 때에는 그 방법을 사용할 수 있다.
- (4) 이 시험방법에 표시한 사항 중 탈착효율, 검출한계 등은 각조의 조건으로 시험하였을 때 얻을 수 있는 값을 참고하도록 표시한 것이므로 실제로는 그 값이 분석조건에 따라 달라질 수 있다.
- (5) 시료의 시험, 바탕시험 및 표준액에 대한 일련의 동일시험을 행할 때 사용하는 시약 또는 시액은 동일 롯트(LOT)로 조제된 것을 사용한다.
- (6) 이 시험법에 사용하는 유효숫자는 따로 규정이 없는 한 한국산업규격 KS Q 5002 (데이터의 통계적 해석방법)에 따른다.
- (7) 이 시험법에 규정하지 않는 사항에 대해서는 일반적인 화학적 상식에 따르되 이

KOSHA GUIDE A - 56 - 2019

시험법에 기재한 방법 중 세부조작은 시험의 본질에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 시험자가 적당히 변경 조절할 수 있다.

(8) 단위 및 기호 : 길이, 넓이, 부피, 농도, 압력 또는 무게를 나타내는 단위 및 기호는 아래 표에 따른다. 여기에 표시되어 있지 않은 단위는 한국산업규격 KS A ISO 80000-1(양 및 단위-제1부: 일반사항)에 따른다.

종류	단위	기호	종류	단위	기호
	미터	m	농도	몰농도	M
	센티미터	cm		노르말농도	N
길이	밀리미터	mm		밀리그램/리터	mg/L
	마이크로미터	μm		마이크로그램/밀리리터	μg/mL
	나노미터	nm		퍼센트	%
	기압	atm	부피	세제곱미터	m^3
압력	수은주밀리미터	mmHg		세제곱센티미터	cm^3
	수주밀리미터	mmH ₂ O		세제곱밀리미터	mm ³
	제곱미터 m ²		킬로그램	kg	
넓이	제곱센티미터	cm^2	무게	그램	g
祖门	제곱밀리미터	mm ²		밀리그램	mg
	게ㅂ코니티니	111111		마이크로그램	μg
	리터	L			
용량	밀리리터	mL			
	마이크로리터	μL			

(9) 온도

- (가) 온도의 표시는 셀시우스(Celsius) 법에 따라 아라비아숫자 오른쪽에 ℃를 붙인다. 절대온도는 K로 표시하고 절대온도 0 K는 -273℃로 한다.
- (나) 상온은 15~25℃, 실온은 1~35℃, 미온은 30~40℃로 한다. 냉소는 따로 규정이 없는 한 15℃이하의 곳을 뜻한다.

(10) 농도

(가) 액체 단위부피중의 성분질량 또는 기체 단위부피중의 성분질량을 표시할 때에는 중량/부피(w/v)%의 기호를 사용한다. 액체 단위부피중의 성분용량, 기체 단위 부피중의 성분용량을 표시할 때에는 부피/부피(v/v)%의 기호를 사용한다.

KOSHA GUIDE

A - 56 - 2019

백만분의 용량비를 표시할 때는 ppm(part per million)의 기호를 사용한다.

(나) 공기 중의 농도를 mg/m³으로 표시했을 때의 m³은 정상상태(NTP, Normal Temperature and Pressure : 25℃, 1기압)의 기체용적을 뜻한다. 따라서 노출기 준과 비교 시는 작업환경 측정 시의 온도와 압력을 실측하여 정상상태의 농도로 환산하여야 한다.

(11) 시약, 표준물질

- (가) 분석에 사용되는 시약은 따로 규정이 없는 한 화학용 시약에 규정된 일급이상 의 것을 사용하여야 한다. 분석에 사용하는 시약은 제조회사에서 표시하는 농도 함량을 따른다.
- (나) 광도법, 전기화학적분석법, 크로마토그래피법, 고성능액체크로마토그래피법에 쓰이는 시약은 특히 순도에 주의해야 하고, 분석에 영향을 미치는 불순물을 함유할 염려가 있을 때는 미리 검정하여야 한다.
- (다) 분석에 사용하는 지시약은 특이한 것을 제외하고는 한국산업규격 KS M 0015 (화학 분석용 지시약 조제방법)에 규정된 지시약을 사용한다.
- (라) 시험에 사용하는 표준품은 원칙적으로 특급시약을 사용하며, 표준용액을 조제하기위한 표준용 시약은 따로 규정이 없는 한 적절히 보관되어 오염 및 변질이 안 된 상태로 보존된 것을 사용한다.
- (12) 측정·분석 방법에 사용하는 증류수는 따로 규정이 없는 한 정제증류수 또는 이 온교환수지로 정제한 탈염수(脫鹽水)를 말한다.

(13) 기구

- (가) 계량기구중 측정값을 분석결과의 계산에 사용할 목적으로 사용되는 것은 모두 보정하는 것을 원칙으로 한다.
- (나) 중량분석 용 저울은 적어도 10^{-5} g(0.01 mg)까지 달수 있어야 하며, 화학분석용 저울은 적어도 10^{-4} g(0.1 mg)까지 달 수 있어야 하며, 국가검정을 필한 제품 또는 이에 준하는 검정을 필한 제품이어야 한다.
- (다) 이 시험법에서 사용하는 모든 유리 기구는 한국산업규격 KS L 2302(이화학용 유리기구의 모양 및 치수)에 적합한 것 또는 이와 동등이상의 규격에 적합한 것으로 국가에서 지정한 기관에서 검정을 필한 것을 사용하여야 한다.
- (라) 여과용 기구 및 기기는 특별한 언급이 없이 "여과한다"라고 하는 것은 한국산업 규격 KS M 7602(거름종이(화학 분석용)) 거름종이 5종 또는 이와 동등한 여과 지를 사용하여 여과함을 말한다.

A - 56 - 2019

5. 시료채취 및 분석 시 고려사항

(1) 시료채취 기구 및 측정방법의 선택

시료채취의 목적과 시료채취시간, 방해인자, 예상되는 오염농도 및 실험실에서 보유하고 있는 분석장비의 능력 등을 종합적으로 고려하여 최적의 시료채취기구 및 분석방법을 선택한다.

- (2) 검량선 작성을 위한 표준용액제조
 - (가) 대상물질의 특성파악

분석하고자 하는 물질의 표준용액을 만들 원액(시약)의 순도와 특성(분자량, 비중, 노출기준)을 파악한다.

- (나) 채취시료의 예상농도의 0.1~2배 수준에서 각 분석대상물질의 양을 결정한다.
- (다) 표준용액 제조방법의 결정

일반적으로 표준용액 제조시 표준원액(stock solution)을 단계적으로 희석시키는 방법 (희석식)과 표준원액에서 일정량씩 줄여 가면서 만드는 방법(배치식)이 있다. 희석식은 만들기가 수월한 반면 표준원액이 잘못되면 계통오차를 줄 수 있고 배치식은 여러 검량선 작성용 용액 중 몇 개가 잘못되더라도 이를 보정 할 수가 있으나 만들기가 어려운 단점이 있다.

(라) 표준용액의 제조

충분한 수의 표준용액을 준비한다. 일반적으로 분석하고자 하는 농도를 포함한 최소 한 5개 수준의 표준용액을 제조한다.

- (마) 검량선의 작성시 주의점
 - ① 표준원액으로 사용될 원액의 순도, 제조일자, 유효기간 등을 잘 파악해야 한다.
 - ② 표준용액, 탈착효율 등에 사용되는 시약은 같은 롯트(Lot)번호를 가진 것을 사용하여야 한다.
 - ③ 검량선은 시료 분석조건과 주입방법에 따라 작성하고 검량선이 적정하다고 판정하면 시료를 분석한다. 검량선은 분석할 시료의 농도를 포함해야 하며 외삽 법은 피한다. 검량선의 적정성은 제시된 분석기기의 매뉴얼을 참조하거나 상관계수가 0.99이상의 것을 사용하도록 한다.
- (3) 내부표준물질의 사용방법 및 보정방법
 - (가) 내부표준물질의 선정 시 다음의 특성을 가지는 물질로 선정한다.
 - ① 머무름 시간이 분석대상물질과 너무 멀리 떨어져 있지 않아야 한다.
 - ② 피크가 용매나 분석대상물질의 피크와 중첩되지 않아야 한다.
 - ③ 내부표준물질의 양이 분석대상 물질의 양보다 너무 많거나 적지 않아야 한다.

KOSHA GUIDE

A - 56 - 2019

- ④ 사용하는 분석기기의 검출기에서 반응이 양호해야 한다.
- (나) 내부표준물질은 표준용액 등으로 사용하기 전에 탈착액에 일정량을 넣는다.
- (다) 보정방법
 - ① 검량선 작성 시 각 표준용액을 분석한 크로마토그램 면적을 내부표준물질의 크로마토그램 면적으로 나눈 면적비로 회귀식을 구한다.
 - ② 분석시료의 크로마토그램 면적을 내부표준물질의 크로마토그램 면적으로 나누어 면적비를 구한다.
 - ③ ②에서 구한 면적비를 ①에서 구한 회귀식에 대입하여 농도를 구한다.
- (4) 탈착효율 검정을 위한 시료제조 및 탈착효율 계산방법

탈착효율은 흡착관을 이용하여 채취한 유기용제 등의 분석값을 보정하는 실험이며, 흡착관의 오염, 시약의 오염, 분석대상 물질이 탈착액에 실제로 탈착되는 양을 파악하 여 보정하기 위하여 시행한다. 시료 배치당 최소한 한 번씩은 행해야 한다.

- (가) 탈착효율 실험을 위한 주입량을 결정한다. 작업장의 농도를 포함하도록 예상되는 농도(ppm)와 공기채취량(L)에 따라 주입량을 계산한다. 만일 작업장의 예상 농도를 모를 경우 주입량은 노출기준과 공기채취량 10 L(또는 20 L)를 기준으로 계산한다. 계산된 주입량에 5개 농도 수준(0.5~2배)의 양을 반복적으로 3개 (3수준 × 3반복 = 9개)와 공시료 3개를 준비한다.
- (나) 탈착효율 실험용 흡착관의 뒤 층을 제거한다.
- (다) 분석대상물질의 원액 또는 희석액 일정량을 마이크로실린지를 이용하여 흡착관 의 앞 층에 주입한다.
- (라) 흡착관을 마개로 즉시 막고 하루 동안 방치한다.
- (마) 흡착관의 앞 층을 바이엘에 넣고 탈착액을 넣어 탈착한다.
- (바) 탈착된 시료를 분석하여 검출량을 산출한다.
- (사) 다음 식에 의해 탈착효율을 구한다. 탈착효율 = 검출량 / 주입량
- (아) 탈착효율은 최소한 0.75 이상이 되어야 하나 0.90 이상이면 좋다. 탈착효율에 대한 평가는 분석자가 해야 한다. 즉 12개의 탈착효율 실험결과를 근거로 판단해야 할 사항은 탈착효율간의 일정성이다. 만일 탈착효율간의 차이가 크고 변이가심하여 일정성이 없으면 정확한 보정이 될 수가 없다. 따라서 그 원인을 찾아교정하고 다시 실험을 실시해야 한다.



포름알데히드(Formaldehyde) by HPLC

분자식: CH₂O 화학식: HCHO 분자량: 30.03 **CAS No.**: 50-00-0

녹는점: -92℃ **끓는점:** -21℃ **비 중:** 0.815 **용 해 도:** 물에 매우 잘 녹음

■ 공기 중 1 ppm 이하에서 인지할 수 있는 심한 자극성 냄새가 나는 무색 의 기체(냄새 역치 : 0.05~1.0 ppm)

특징, 발생원 및 용도: □ 가세(급세 국서 : 0.05 1.0 ppm)
□ 강한 산화제로서 여러 가지 화학물질과 쉽게 반응하며, 순도가 높은 경우에는 반응성이 매우 커서 강하게 중합반응을 하는 경향이 있다.

동의어: formic aldehyde; methyl aldehyde; methylanal; methylene oxide; oxomethane; oxymethylene

분석원리 및 적용성: 작업환경중의 분석대상 물질을 매체로 채취하여 아세토니트릴로 탈착 후 일정량을 고성능액체크로마토그래프(High Performance Liquid Chromatograph, HPLC)에 주입하여 정량한다.

	시료채취 개요		분석 개요
	지료채취매체: 2,4-DNPH 코팅된 실리카겔 흡 착관 (300/150 mg) 유량: 0.03~1.5 L/min 공기량-최대: 15 L at 0.25 mg/m³ -최소: 1 L at 0.25 mg/m³ 운반: 일반적인 방법 시료의 안정성: 5℃에서 최소 34일간 안정함 공시료: 시료 세트 당 2~10개 또는 시료수의 10%이상		분석기술: 액체크로마토그래피법 분석대상물질: Formaldehyde dinitrophenyl- hydrazine 전처리: 2 mL 아세토니트릴 컬럼: 역상컬럼(C8, C18 등), 5 μm × 150 mm 또는 동등이상의 컬럼 파장: 자외선검출기, 360 nm 범위: 0.23~37 μg/sample 검출한계: 0.07 μg/sample 정밀도: 0.032 (1~20 μg/sample)
•	방해작용 및 조치 다른 종류의 알데히드류와 케톤류가 2,4-DNPH 와 반응하여 정량에 방해 작용을 한다.	•	정확도 및 정밀도 연구범위(range studied): 0.025~2.45 mg/m³ (22L) 편향(bias): +4.4% 총 정밀도(overall precision): 0.057 정확도(accuracy): ±19% 시료채취분석오차: 0.171



아세토니트릴 용액에 녹여 표준용액을 만든



다(히드라존 1 µg은 포름알데히드 농도로 약 0.143 µg에 해당하며, 정확한 농도는 HPLC 나 다른 표준용액을 이용하여 순도 를 검정한 후 사용해야 한다.).

특별 안전보건 예방조치: 포름알데히드는 발암성 물질(1A, 고용노동부 노출기준 고시 기준)이므로
 특별한 주의를 기울여야 한다.

I. 시료채취

- 1. 각 개인 시료채취펌프를 하나의 대표적인 시료채취매체로 보정한다.
- 2. 시료채취 바로 전에 흡착관 양끝을 절단한 후 유연성 튜브를 이용하여 펌프와 연결한다.
- 3. 0.03~1.5 L/min에서 정확한 유량으로 1~15 L 정도 시료를 채취한다.
- 4. 시료채취가 끝나면 흡착관을 플라스틱 마개로 막고 테프론 테이프 등으로 밀봉 처리하고 냉장 운반한다.

Ⅱ. 시료 전처리

- 5. 흡착관의 앞 층과 뒤층을 각각 다른 바이알에 담는다. 이 때 유리섬유와 우레탄 마개는 버린다.
- 6. 각각의 바이알에 탈착액(아세토니트릴) 2 mL를 넣고, 즉시 뚜껑을 닫는다.
- 7. 가끔 흔들면서 30분 정도 방치한다.

III. 분석

【검량선 작성 및 정도관리】

- 8. 시료농도가 포함될 수 있는 적절한 범위에서 최소한 5개의 표준물질로 검량선을 작성한다.
- 9. 시료 및 공시료를 함께 분석한다.
- 10. 다음 과정을 통해 탈착효율을 구한다.

<탈착효율 시험>

- a. 각 시료군 배치 당 최소한 한번 씩은 행하여야 하며 3개 농도 수준에서 각각 3개씩과 공시료 3개 를 준비한다.
- b. 탈착효율 분석용 흡착관의 뒤 층을 제거한다.
- c. 분석물질의 원액 또는 희석액을 마이크로시린지를 이용하여 정확히 흡착관 앞 층에 주입한다.
- d. 흡착관을 마개로 막아 밀봉하고, 하루 동안 상온에 놓아둔다.
- e. 탈착시켜 검량선 표준용액과 같이 분석한다.
- f. 다음 식에 의해 탈착효율을 구한다.

탈착효율(Desorption Efficiency, DE) = 검출량 / 주입량

【분석과정】

- 11. 액체크로마토그래피 제조회사가 권고하는 대로 기기를 작동시키고 조건을 설정한다.
 - ※ 분석기기, 컬럼 등에 따라 적정한 분석조건을 설정하며, 아래의 조건은 참고사항임,

주입량	20 μL
이동상	아세토니트릴:증류수 = 45:55, 1.5 mL/min
검출기	UV, 360 nm



12. 시료를 정량적으로 정확히 주입한다. 시료주입방법은 flush injection technique과 자동주입기를 이용하는 방법이 있다.

Ⅳ. 계산

13. 다음 식에 의하여 분석물질의 농도를 구한다.

$$C = \frac{(W_f + W_b - B_f - B_b)}{V \times DE} \times \frac{24.45}{MW}$$

C : 분석물질의 농도(ppm)
 W_f : 시료 앞 층의 양(μg)
 W_b : 시료 뒤 층의 양(μg)
 B_f : 공시료 앞 층의 양(μg)
 B_b : 공시료 뒤 층의 양(μg)

V : 공기채취량(L) DE : 탈착효율

24.45 : 정상상태(25℃, 1기압)에서의 공기용적

MW : 분자량

** 주의 : 만일 뒤 층에서 검출된 양이 앞 층에서 검출된 양의 10%를 초과하면 $(W_b > W_f/10)$, 시료 파과가 일어난 것이므로 이 자료는 사용할 수 없다.

V. 비고

- 이 방법은 고용노동부 고시 제2017-27호 및 NIOSH method 2016에 기초하였다.
- 다른 방법은 NIOSH Method 2541, 3500, 2539, 3800, 5700, OSHA Method ID-205, 52, 1007, HSE MDHS 78 등이 있다.
- 건강영향 및 예방조치: 눈과 호흡기에 자극제이며, 일차적 자극성 및 알러지성 피부염을 유발하고 고농도에서는 암을 유발할 가능성이 높은 물질이다. 실험은 실험실 후드 내에서 수행되어야 하고, 실험실 내에서는 보안경과 실험복을 착용하고 실험해야 한다.

VI. 참고문헌

- 1. 고용노동부 고시 제2018-62호, 화학물질 및 물리적인자의 노출기준, 2018.
- 2. 고용노동부 고시 제2017-27호, 작업환경측정 및 지정측정기관 평가 등에 관한 고시, 2017.
- 3. American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH): Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 7th Ed, 2019.
- 4. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): NIOSH pocket guide to chemical hazards and other databases, 2018.
- 5. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): NIOSH Manual of Analytical Methods, Method 2016.