KOSHA GUIDE A - 98 - 2018

> 알파나프틸아민에 대한 작업환경측정·분석 기술지침

> > 2018. 11.

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침의 개요

○ 작성자 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 원용림

○ 개정자 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 직업환경연구실

- 제·개정 경과
- 2013년 11월 산업위생분야 제정위원회 심의(제정)
- 2015년 4월 산업위생분야 제정위원회 심의(개정, 법규개정조항 반영)
- 2018년 10월 산업위생분야 제정위원회 심의(개정, 법규개정조항 반영)
- 관련규격 및 자료
- National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH Manual of Analytical methods (NMAM®), 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
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH):

 Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices,
 7th Ed, 2018.
- 관련법규·규칙·고시 등
- 산업안전보건법 시행규칙 제93조 (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 : 2018년 11월 27일
- 제 정 자 : 한국산업안전보건공단 이사장

알파나프틸아민에 대한 작업환경측정·분석 기술지침

1. 목적

이 지침은 산업안전보건법 시행규칙 제93조(작업환경측정 대상 작업장 등)의 규정에 의거 작업환경측정 대상인자 중 알파나프틸아민에 대한 측정 및 분석을 수행할 때 정확도 및 정밀도를 유지하기 위하여 필요한 제반 사항에 대하여 규정함을 목적으로 한다.

2. 적용범위

이 지침의 적용대상은 산업안전보건법 시행규칙에서 정한 작업환경측정대상 유해인자 중 알파나프틸아민의 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 보관상태에서 고형(固形)의 이물(異物)이 들어가지 않도록 한 상태를 말한다.
- (나) "밀봉"이라 함은 취급 또는 보관상태에서 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 최소의 양으로, 단지 검출이 아니라 정밀도를 가지고 정량할 수 있는 가장 낮은 농도를 말한다. 일반적으로 검출한계의 3배 수준을 의미한다.

A - 98 - 2018

- (아) "회수율"이란 채취한 금속 등의 분석 값을 보정하는데 필요한 것으로, 시료채취 매체와 동일한 재질의 여과지에 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(고용노동부고시제 2017-27호)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. 분자량은 소수점 이하 제 2단위까지 하고 제 3단위에서 반올림한다.
- (3) 이 시험법에 규정한 방법이 분석 화학적으로 반드시 최고의 정밀도와 정확도를 갖는다고는 할 수 없으며, 이 시험방법 이외의 방법이라도 동등이상의 정확도와 정밀도가 있다고 인정될 때에는 그 방법을 사용할 수 있다.
- (4) 이 시험방법에 표시한 사항 중 탈착율, 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 수치의 맺음법은 따로 규정이 없는 한 한국산업의 규격 KS Q 5002(데이터의 통계적 해석방법)에 따른다.
- (7) 이 시험법에 규정하지 않는 사항에 대해서는 일반적인 화학적 상식에 따르되, 이 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 KS A ISO 80000-1(양 및 단위-제1부: 일반사항)에 따른다.

종류	단위	기호	종류	단위	기호
길이	미터	m	농도	몰농도	M
	센티미터	cm		노르말농도	N
	밀리미터	mm		밀리그램/리터	mg/L
	마이크로미터	μm		마이크로그램/밀리리터	μg/mL
	나노미터	nm		퍼센트	%
	기압	atm	부피	세제곱미터	m³
압력	수은주밀리미터	mmHg		세제곱센티미터	Cm³
	수주밀리미터	mmH ₂ O		세제곱밀리미터	mm³
	제곱미터	m²		킬로그램	kg
넓이			mm² 무게	그램	g
	제곱센티미터			밀리그램	mg
	제곱밀리미터	mm ⁻		마이크로그램	$\mu\mathrm{g}$
용량	리터	L			
	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 규정 이 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 단위부피중의 성분용량을 표시할 때에는 부피/부피(v/v)%의 기호를 사용한다. 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 노출 기준과 비교 시는 작업환경 측정 시의 온도와 압력을 실측하여 정상상태의 농도로 환산하여야 한다.

A - 98 - 2018

(11) 시약, 표준물질

- (가) 분석에 사용되는 시약은 따로 규정이 없는 한 화학용 시약에 규정된 일급 이상의 것을 사용하여야 한다. 분석에 사용하는 시약은 제조회사에서 표시하는 농도함 량을 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 KS M 0015(화학 분석용 지시약 조제방법)에 규정된 지시약을 사용한다.
- (라) 시험에 사용하는 표준품은 원칙적으로 특급시약을 사용하며, 표준용액을 조제하기 위한 표준용 시약은 따로 규정이 없는 한 적절히 보관되어 오염 및 변질이 안 된 상태로 보존된 것을 사용한다.
- (12) 측정·분석 방법에 사용하는 초순수는 따로 규정이 없는 한 정제증류수 또는 이온교환수지로 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, 화학분석 용 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 KS L 2302(이화학용 유리기구의 모양 및 치수)에 적합한 것 또는 이와 동등 이상의 규격에 적합한 것으로 국가에서 지정한 기관에서 검정을 필한 것을 사용하여야 한다.
- (라) 여과용 기구 및 기기는 특별한 언급이 없이 "여과한다."라고 하는 것은 KS M 7602(거름종이(화학 분석용)) 거름종이 5종 또는 이와 동등한 여과지를 사용하여 여과함을 말한다.

5. 시료채취 및 분석 시 고려사항

(1) 시료채취 기구 및 측정방법의 선택 시료채취의 목적과 시료채취시간, 방해인자, 예상되는 오염농도 및 실험실에서 보

A - 98 - 2018

유하고 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) 채취시료 노출기준의 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)이었다. 희석식은 만들기가 수월한 반면 표준원액이 잘못되면 계통오차를 줄 수었고 배치식은 여러 검량선 작성용 용액 중 몇 개가 잘못되더라도 이를 보정할 수가 있으나 만들기가 어려운 단점이 있다.

(라) 표준용액의 제조

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

- (마) 검량선의 작성시 주의점
 - ① 표준원액으로 사용될 원액의 순도, 제조일자, 유효기간 등을 잘 파악해야 한다.
 - ② 표준용액, 회수율 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, 검량선에 사용된 표준용액의 농도보다 높은 시료의 경우는 희석하여 재분석 하거나시료농도를 포함할 수 있는 표준용액을 추가로 제조하여 검량선을 다시 작성한다. 검량선의 적정성은 제시된 분석기기의 매뉴얼을 참조하거나 상관계수가 0.99이상의 것을 사용하도록 한다.

(3) 회수율 검정을 위한 시료제조 및 회수율 계산방법

회수율은 여과지를 이용하여 채취한 물질의 분석값을 보정하는데 필요한 것으로 채취에 사용하지 않은 동일한 여과지에 첨가된 양과 분석량의 비로 표현된 값을 말한다. 이 실험을 통하여 여과지의 오염, 시약의 오염, 여과지에 대한 시료채취 효율 등을 알 수 있다. 시료 배치 당 최소한 한 번씩은 행해야 한다.

A - 98 - 2018

- (가) 회수율 실험을 위한 첨가량을 결정한다. 작업장의 농도를 포함하도록 예상되는 농도(mg/m³)와 공기채취량(L)에 따라 첨가량을 계산한다. 만일 작업장의 예상 농도를 모를 경우 첨가량은 노출기준과 공기채취량 240 L를 기준으로 계산한다. 계산된 첨가량 3개 농도 수준(0.5~2배)의 양을 반복적으로 3개(3수준 × 3반복 = 9개) 주입할 여과지와 공시료 3개를 준비한다.
- (나) 분석대상물질의 원액 또는 희석액 일정량을 마이크로피펫 또는 마이크로시린 지를 이용하여 여과지에 주입한다.
- (다) 여과지를 밀봉하고 하루 동안 상온에 놓아둔다.
- (라) 여과지를 바이알에 넣고 추출용액으로 추출한다.
- (마) 시료를 분석하여 검출량을 구한다.
- (바) 다음 식에 의해 회수율을 구한다. 회수율 = 분석량 / 첨가량
- (사) 회수율은 최소한 0.75 이상이 되어야 하나 0.90 이상이면 좋다. 회수율에 대한 평가는 분석자가 해야 한다. 즉 12개의 회수율 실험결과를 근거로 판단해야 할 사항은 회수율간의 일정성이다. 만일 회수율간의 차이가 크고 변이가 심하여 일정성이 없으면 정확한 보정이 될 수가 없다. 따라서 그 원인을 찾아 교정하고 다시 실험을 실시해야한다.



알파나프틸아민 (α-Naphtyl amine)

분자식: C₁₀H₉N 구조식: C₁₀H₇NH₂ 분자량: 143.19 **CAS No.**: 134-32-7

녹는점: 50℃ 끓는점: - 비 중: - 용 해 도: -

- 백색의 결정으로 응집제, 토지개량제, 석유개질제, 합성수지 모노머 등으

특징, 발생원 및 용도: 로 이용된다. 호흡기뿐만 아니라 피부로도 흡수된다. 피부장해와 손발 저림, 보행장애 등의 신경장해가 일어난다. 또 전신증상으로 권태감, 피로감, 오심,

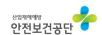
구토, 설사 등도 일어날 수 있다.

노출기준	고용노동부 (mg/m²) 0.006	OSHA (mg/m³)
	ACGIH _	NIOSH _
	(mg/m³)	(mg/m^3)

동의어: 1-naphthylamine; alpha-naphthylamine; 1-aminonaphthalene.

분석원리 및 적용성: 작업환경 중의 분석대상 물질을 필터와 흡착관이 연결된 시료채취기로 채취하여 0.05%(v/v) acetic acid/2-propanol로 탈착시킨 후 일정량을 가스크로마토그래 프에 주입하여 정량한다.

시료채취 개요	분석 개요
 채취방법: 여과채취 + 고체채취 시료채취매체: 필터 + 흡착관 (유리섬유: 실리카겔. 100 mg/50 mg) 유량: 0.2 - 0.8 L/min 공기량 -최대: 100 L -최소: 30 L(조건; 0.5μg/m²) 운반: 드라이아이스로 냉동하여 운반 시료의 안정성: -15℃에서 22일 저장할 경우 82-100% 공시료: 시료 세트당 2~10개의 현장 공시료 필요 	■ 기기조건 : 오븐 80°C 주입구 250°C



방해작용 및 조치	정확도 및 정밀도
■ 1-니트로나프탈렌의 머무름 시간이 분석대상:	를 ● 연구범위(range studied): -
질과 비슷하므로 분석 시 주의.	■ 편향 (bias): -
	■ 총정밀도(overall precision): -
	■ 정확도(accuracy): -
시약	기구
탈착액: 0.05%(v/v), acetic acid/2-propanol	■ 채취기 : 필터(13-mm, 고효율 유리 섬유 핕
a-Naphthylamine	터), 흡착관 (실리카겔 100 mg/ 50 mg
■ 표준원액 제조법 : 500 μg/mL, 냉장 보관 시	1 20/45 mesh)
개월 정도 안정	■ 개인시료 채취펌프 : 0.2 - 0.8 L/min의 저유량
① 알파나프틸아민 5 g을 정확히 칭량하여]	0 펌프
mL 용량플라스크에 넣는다.	• 가스크로마토그래프, 검출기 : FID
② 탈착액으로 녹여 10 mL가 되게 한다.	■ 컬럼 : Capillary, DB-wax, fused silica
③ 적당히 희석하여 농도를 맞춘다.	capillary column 30 m×0.25 mm×0.25 μm 또
■ 헬륨(He) 가스	는 동등이상의 컬럼
• 수소(H ₂) 가스	■ 시험관 : 1 mL Glass, 폴리에틸렌 마개가 있는 것
■ 여과된 공기	■ 마이크로 실린지 : 5, 10 µL
* 주의: 표준원액 제조과정은 반드시 후드 안에/	■ 용량플라스크 : 10 mL
이루어져야 함.	■ 피 펫
	■ 원심분리기
	■ 시험관 진탕기(test tube vortex)

I. 시료채취

1. 각 시료채취 펌프를 보정한다(시료채취 시와 동일한 연결 상태에서).

■ 특별 안전보건 예방조치: 모든 전처리 등의 실험은 흄후드에서 이루어져야 한다.

- 2. 시료채취 바로 전에 필터, 실리카겔 관 순으로 유연성 튜브를 이용하여 연결하고 이를 다시 유연성 튜브를 이용하여 펌프에 연결한다.
- 3. 0.2 0.8 L/분에서 정확한 유량으로 30 100 L 정도 시료를 채취한다.
- 4. 시료채취가 끝나면 마개로 막아 드라이아이스와 함께 운반한다.

Ⅱ. 시료 전처리

- 5. 각 시료를 실온에 방치하여 실온정도가 되게 한다.
- 6. 필터와 흡착튜브의 앞 층을 시험관에 넣고 흡착관의 뒤 층을 또 다른 시험관에 옮겨 넣는다.
- 7. 탈착액 0.5 mL를 낳고 마개를 한 다음 시험관 혼합기로 혼합한다.
- 8. 가끔 흔들면서 60분 간 방치한다.



Ⅲ. 시료분석

【검량선 작성 및 정도관리】

- 9. 시료농도(시료당 $0.02 7 \mu g/mL$ 정도)가 포함될 수 있는 적절한 범위에서 최소한 6개의 표준물질로 검량선을 작성한다.
- 10. 시료 및 공시료를 함께 분석한다.
- 11. 탈착효율(DE)을 구한다. 각 시료군 배취당 최소한 한 번씩은 행하여야 한다. 이때 3개 농도수준 에서 각각 3개씩과 공시료 3개를 준비한다.
 - 1) 분석대상물질 실리카겔 관에 직접 주입한 후 마개로 막고 냉장고에 하룻밤정도 방치한 후 분석을 실시하며, 필터의 경우 필터에 직접 일정량을 주입한 후 바로 메탄올로 탈착 시켜 분석을 실시한다.
 - 2) 탈착시켜 검량선 표준용액과 같이 분석한다.
 - 3) 다음 식에 의해 탈착효율을 구한다. 탈착효율(DE) = 검출량/ 주입량

【분석과정】

12. 가스크로마토그래프 제조회사가 권고하는 대로 기기를 작동시키고 조건을 다음과 같이 한다.

가) 주입량 : 1 μL

나) 운반가스 : 질소 또는 헬륨, 1 mL/min

다) 온도 : 도입부(Injector): 250℃

검출부(검출기) : 300℃ 칼 럼 (컬럼) : 80℃

13. 피크의 면적을 측정한다.

Ⅳ. 계산

14. 다음 식에 의하여 해당물질의 농도를 구한다.

$$C = \frac{(W_f + W_s - B_f - B_s)}{V \times DE}$$

C : 분석 물질의 농도(mg/m³)

W_f : 필터의 양 (μg) W_s : 흡착관의 양 (μg)

 $\mathrm{B_{f}}:$ 필터 공시료의 양 $(\mu\mathrm{g})$

B_s : 흡착관 공시료의 양 (μg)

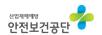
V : 채취 공기량(L)

DE : 탈착효율

* 주의: 만일 실리카겔 관의 뒤 층의 농도가 앞 층의 10% 이상이면 시료파과가 일어난 것임.

Ⅴ. 비고

• 이 방법은 NIOSH Method 5518에 기초하여 작성하였다.



■ 건강영향 및 예방조치 : 알파나프틸아민은 인체 방광암을 일으키는 것으로 알려져 있다. 본 물질 과의 접촉을 피해야한다. 표준액을 준비하기위해 글러브 박스를 사용한다. 작업 후 남은 발암성 물질들은 모두 폐기한다.

VI. 참고문헌

- 1. 고용노동부 고시 제2018-62호, 화학물질 및 물리적인자의 노출기준, 2018.
- 2. 고용노동부 고시 제2017-27호, 작업환경측정 및 지정측정기관 평가 등에 관한 고시, 2013 2017.
- 3. American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH): Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 7th Ed, 2018.
- 4. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): NIOSH pocket guide to chemical hazards and other databases.
- 5. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAM), Method 5518.
- 6. Occupational Safety and Health Administration(OSHA): Index of Sampling & Analytical Methods, Method 93.