

KOSHA GUIDE

A - 87 - 2018

디하이드록시벤젠에 대한
작업환경측정·분석 기술지침

2018. 11.

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침의 개요

- 작성자 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 박해동
- 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 대상 작업장 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

디하이드록시벤젠에 대한 작업환경측정 · 분석 기술지침

1. 목적

이 지침은 산업안전보건법 시행규칙 제93조(작업환경측정 대상 작업장 등)의 규정에 의거 작업환경측정 대상인자 중 디하이드록시벤젠에 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 디하이드록시벤젠의 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 $\pm 10\%$ 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.

(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(고용노동부고시 제 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	$\mu\text{g/mL}$
	나노미터	nm		퍼센트	%
압력	기압	atm	부피	세제곱미터	m^3
	수은주밀리미터	mmHg		세제곱센티미터	cm^3
	수주밀리미터	mmH ₂ O		세제곱밀리미터	mm^3
넓이	제곱미터	m^2	무게	킬로그램	kg
	제곱센티미터	cm^2		그램	g
	제곱밀리미터	mm^2		밀리그램	mg
				마이크로그램	μg
용량	리터	L			
	밀리리터	mL			
	마이크로리터	μL			

(9) 온도

- (가) 온도의 표시는 셀시우스(Celsius) 법에 따라 아라비아숫자 오른쪽에 °C를 붙인다. 절대온도는 K로 표시하고 절대온도 0 K는 -273°C로 한다.
- (나) 상온은 15~25°C, 실온은 1~35°C, 미온은 30~40°C로 한다. 냉소는 따로 규정 이 없는 한 15°C 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. 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°C, 1기압)의 기체용적을 뜻한다. 따라서 노출 기준과 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 일급 이상의 것을 사용하여야 한다. 분석에 사용하는 시약은 제조회사에서 표시하는 농도합량을 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

유하고 있는 분석장비의 능력 등을 종합적으로 고려하여 최적의 시료채취기구 및 분석방법을 선택한다.

(2) 검량선 작성을 위한 표준용액제조

(가) 대상물질의 특성과악

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)이 있다. 희석식은 만들기가 수월한 반면 표준원액이 잘못되면 계통오차를 줄 수 있고 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 하거나 시료농도를 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.

- (가) 회수율 실험을 위한 첨가량을 결정한다. 작업장의 농도를 포함하도록 예상되는 농도(mg/m^3)와 공기채취량(L)에 따라 첨가량을 계산한다. 만일 작업장의 예상 농도를 모를 경우 첨가량은 노출기준과 공기채취량 240 L를 기준으로 계산한다. 계산된 첨가량 3개 농도 수준(0.5~2배)의 양을 반복적으로 3개(3수준 \times 3반복 = 9개) 주입할 여과지와 공시료 3개를 준비한다.
- (나) 분석대상물질의 원액 또는 희석액 일정량을 마이크로피펫 또는 마이크로시린지를 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.
- $$\text{회수율} = \text{분석량} / \text{첨가량}$$
- (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.

디하이드록시벤젠 (Dihydroxy benzene)

분자식: $C_6H_6O_2$	구조식: OHC_6H_4OH	분자량: 110.11	CAS No.: 123-31-9
녹는점: 172.3℃	끓는점: 286℃	비 중: 1.332	용 해 도: 94 g/L(25℃)

특징, 발생원 및 용도: 백색의 결정성 고체이다. 흑백 필름의 현상액으로 널리 사용되며, 수지 및 식품 산화방지제의 원료
페인트·바니시·자동차 연료의 안정제, 연료의 중간체로도 사용. 눈물 흘림·광선염기(嫌忌), 각막괴양과 같은 안장해, 피부염 및 오심·어지러움·두통·근육통·청색증과 같은 중추신경장해를 일으키며, 심한 경우에는 호흡중추 쇠약이 나타날 수도 있음.

노출기준	고용노동부 (mg/m ³)	2	OSHA (mg/m ³)	2
	ACGIH (mg/m ³)	1	NIOSH (mg/m ³)	2(C)

동의어: 1,4-benzenediol; 1,4-dihydroxybenzene; hydroquinone; hydroquinol; quinol

분석원리 및 적용성: 작업환경 중의 분석대상물질을 여과포집 한 후 1% 아세트산(Acetic acid)으로 추출한 후 고성능액체크로마토그래피(HPLC) 자외선검출기로 분석

시료채취 개요	분석 개요
<ul style="list-style-type: none"> 채취방법 : 여과채취 시료채취매체: 막여과지(0.8 um Cellulose ester membrane) 유량: 1~4 L/min 공기량 -최대: 180 L -최소: 30 L (2 mg/m³ 일 때) 운반: 시료채취 후 필터를 병에 옮긴 후 즉시 1% 초산 10 mL를 첨가하여 운반한다. 시료의 안정성: 7일 (25℃에서) 공시료: 시료 세트 당 2~10개의 현장 공시료 	<ul style="list-style-type: none"> 분석기기: 고성능액체크로마토그래프(HPLC) 자외선검출기(Ultra Violet) 분석대상물질 : 디하이드록시벤젠 전처리: 1% 아세트산, 25 mL 컬럼 : 25 cm × 4.6 mm ID Partisil 10-ODS, μ-Bondapack C₁₈ or equivalent; ambient temperature, 400 - 600 psi 파장: 자외선검출기 290 nm 주입량 및 유속: 100 μL, 1 mL/min 이동상: 1% 아세트산 검량선: 0.01 - 0.8 mg/시료 검출한계: 0.01 mg/sample

방해작용 및 조치	정확도 및 정밀도
<ul style="list-style-type: none"> 알려진 바 없음. 	<ul style="list-style-type: none"> 연구범위(range studied): - 편향(bias): - 총정밀도(overall precision): - 정확도(accuracy): -

시약	기구
<ul style="list-style-type: none"> 디하이드록시벤젠(Dihydroxy benzene, 동의어 : Hydroquinone) : 시약등급 증류수 1% 아세트산(Acetic acid) : 500 mL 가량의 초순수가 든 1 L 용량플라스크에 10 mL 아세트산을 넣고 증류수로서 눈금까지 채운다. 표준원액(3.6 mg/mL) : 디하이드록시벤젠 0.09 g을 25 mL 용량플라스크에 넣고 1% 아세트산 용액으로 눈금까지 채운다. 	<ul style="list-style-type: none"> 채취기 : 막여과지 (0.8 um, cellulose ester membrane), 직경 37 mm 카세트 홀더 개인시료 채취용 펌프 : 1 - 4 L/min의 펌프 High Performance Liquid Chromatograph, 검출기 : UV (290 nm) 컬럼 : 25 cm × 4.6 mm ID Partisil 10-ODS, μ-Bondapack C₁₈ or equivalent; ambient temperature, 400 - 600 psi 마이크로 실린지 용량플라스크 : 10 mL, 25 mL, 1 L 낮고 폭이 넓은 형태의 병 : 60 mL용량(with PTFE film gaskets and screw cap) 실린지 핀셋
<ul style="list-style-type: none"> 특별 안전보건 예방조치: 모든 전처리 등의 실험은 흡후드에서 이루어져야 한다. 	

I. 시료채취

- 각 시료채취 펌프를 보정한다(시료채취시와 동일한 연결 상태에서).
- 1 - 4 L/분에서 정확한 유량으로 30 - 180 L정도 시료를 채취한다.
※ 이 방법은 단지 디하이드록시벤젠(하이드로퀴논) 에어로졸 채취에 사용된다.
- 시료채취가 끝나면 채취기(카세트) 홀더를 분리한 후 채취기내에 들어있는 필터를 핀셋을 이용하여 60 mL 용량의 병에 옮기고 즉시 1% 아세트산 10 mL를 첨가한다. 현장 공시료 역시 이와 똑같이 병행한다.
- 필터와 추출용액이 든 병을 실험실로 운반한다.

II. 시료 전처리

- 병에 담겨져 있는 시료용액을 25 mL 용량플라스크에 옮겨 담는다.
- 1% 아세트산 5 mL로 시료용액이 담겨져 있던 병을 두 번 정도 행구어 이 용액을 다시 시료가 든 용량플라스크에 옮겨 담는다. 최종적으로 1% 아세트산 용액으로 용량플라스크 눈금까지 채운다.

Ⅲ. 시료분석

【검량선 작성 및 정도관리】

7. 시료농도(0.01 - 0.8 mg/시료)가 포함될 수 있는 적절한 범위에서 최소한 5개의 표준물질로 검량선을 작성한다.
8. 일정량의 검량선 작성용 표준원액을 25 mL 용량플라스크에 첨가한 후 1% 아세트산으로 눈금까지 채워 희석시킨다. 이 용액을 적절히 희석하여 표준용액을 준비한다.
9. 시료 및 공시료를 함께 분석한다.
10. 회수율을 구한다.

각 시료군 배치당 최소한 한번 씩은 행하여야 한다. 3개 농도 수준에서 각각 3개씩과 공시료 3개를 준비한다.

- a. 회수율 분석용 여과지를 준비한다.
- b. 분석물질의 원액 또는 희석액을 마이크로실린지를 이용하여 여과지에 떨어뜨린다.
- c. 여과지를 병에 옮기고 1% 아세트산 10 mL를 첨가하여 하룻밤 정도 상온에서 둔다.
- d. 시료와 동일한 방법으로 전처리하여 검량선 표준용액과 같이 분석한다.
- e. 다음 식에 의해 회수율을 구한다.

$$\text{회수율(R)} = \text{검출량} / \text{첨가량}$$

【분석과정】

11. 고성능액체크로마토그래피 제조회사가 권고하는 대로 기기를 작동시키고 조건을 설정한다.

※ 분석기기, 컬럼 등에 따라 적절한 분석조건을 설정하며, 아래의 조건은 참고사항임.

주입량 : 100 μ L

이동상 : 1% 아세트산 in H_2O

유량 : 1 mL/min

검출기 : UV, 290 nm

12. 피크의 면적을 측정한다.

Ⅳ. 계산

13. 다음 식에 의하여 해당물질의 농도를 구한다.

$$C = \frac{(W - B) \times 10^3}{V \times R}$$

- C : 분석물질의 농도(mg/m^3)
- W : 시료의 양(mg)
- B : 공시료의 양(mg)
- V : 채취공기량(L)
- R : 회수율

Ⅴ. 비교

- 이 방법은 NIOSH Method 5004에 기초하였고, 일부 내용을 참고하여 작성하였다.
- 건강영향 및 예방조치 : 시약류의 피부 접촉이나 흡입을 피해야 하며, 실험실에서는 실험복 및 보호장비의 착용이 필요하다.

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 Edition, 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 5004.
 6. Occupational Safety and Health Administration(OSHA): Index of Sampling & Analytical Methods, Method PV2094.
-