

KOSHA GUIDE

A - 182 - 2020

아크릴산에 대한
작업환경측정·분석 기술지침

2020. 10.

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침의 개요

- 작성자 : 산업환경보건연구소, 작업환경측정기관협의회
- 제·개정 경과
 - 2020년 9월 산업위생분야 표준제정위원회 심의(제정)
- 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
 - 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 제186조 (작업환경측정 대상작업장 등)
 - 고용노동부 고시 제2020-44호 (작업환경측정 및 정도관리 등에 관한 고시)
 - 고용노동부 고시 제2020-48호 (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 : 2020년 10월 08일
- 제 정 자 : 한국산업안전보건공단 이사장

아크릴산에 대한 작업환경측정 · 분석 기술지침

1. 목적

이 지침은 산업안전보건법 시행규칙 제186조(작업환경측정 대상 작업장 등)의 규정에 따른 작업환경측정 대상 유해인자 중 아크릴산에 대한 측정 및 분석을 수행할 때 정확성 및 정밀성을 유지하기 위하여 필요한 제반 사항에 대하여 규정함을 목적으로 한다.

2. 적용범위

이 지침의 적용대상은 산업안전보건법 시행규칙에서 정한 작업환경측정 대상 유해인자 중 아크릴산(Acrylic acid: 79-10-7)의 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 $\pm 10\%$ 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) “탈착효율”이라 함은 채취한 유기화합물 등의 분석 값을 보정하는데 필요한 것

으로, 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 정도관리 등에 관한 고시(고용노동부 고시 제2020-44호)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 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 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
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	%
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 규정이 없는 한 15°C이하의 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 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 일급이상의 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 조제하기 위한 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 이온교환수지로 정제한 탈염수(脫鹽水)를 말한다.

(13) 기구

- (가) 계량기구 중 측정값을 분석결과의 계산에 사용할 목적으로 사용되는 것은 모두 보정하는 것을 원칙으로 한다.
- (나) 중량분석 용 저울은 적어도 10^{-5} g(0.01 mg)까지 칭량할 수 있어야 하며, 화학 분석용 저울은 적어도 10^{-4} g(0.1 mg)까지 칭량할 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 한국산업규격 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 보유하고 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) 채취시료의 예상농도의 0.1~2배 수준에서 각 분석대상물질의 양을 결정한다.

(다) 표준용액 제조방법의 결정

일반적으로 표준용액 제조 시 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 작성 시 주의점

- ① 표준원액으로 사용될 원액의 순도, 제조일자, 유효기간 등을 잘 파악해야 한다.
- ② 표준용액, 탈착효율 등에 사용되는 시약은 같은 롯트(Lot)번호를 가진 것을 사용해야 한다.
- ③ 검량선은 시료 분석조건과 주입방법에 따라 작성하고 검량선이 적정하다고 판정하면 시료를 분석한다. 검량선은 분석할 시료의 농도를 포함해야 하며 외삽(extrapolation)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.

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 대비하여 농도를 구한다.

(4) 탈착효율 검정을 위한 시료제조 및 탈착효율 계산방법

탈착효율은 흡착관을 이용하여 채취한 물질의 분석값을 보정하는데 필요한 것으로 채취에 사용하지 않은 동일한 흡착관에 첨가된 양과 분석량의 비로 표현된 값을 말한다. 이 실험을 통하여 흡착관의 오염, 시약의 오염, 분석대상 물질이 탈착액에 실제로 탈착되는 양을 파악하여 보정하기 위하여 시행한다. 시료 배치 당 최소한 한 번씩은 행해야 한다.

(가) 탈착효율 실험을 위한 주입량을 결정한다. 작업장의 농도를 포함하도록 예상되는 농도(mg/m^3)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 주입량 3개 농도 수준(0.5~2배)의 양을 반복적으로 3개(3수준 × 3반복 = 9개) 주입할 흡착관과 공시료 3개를 준비한다.

(나) 탈착효율 실험용 흡착관의 뒤 층을 제거한다.

(다) 분석대상물질의 원액 또는 희석액 일정량을 마이크로실린지를 이용하여 흡착관의 앞 층에 주입한다.

(라) 흡착관을 마개로 즉시 막고 하루 동안 방치한다.

(마) 흡착관의 앞 층을 바이알에 넣고 탈착액을 넣어 탈착한다.

(바) 탈착된 시료를 분석하여 검출량을 산출한다.

(사) 다음 식에 의해 탈착효율을 구한다.

$$\text{탈착효율} = \text{검출량} / \text{주입량}$$

(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 변이가 심하여 일정성이 없으면 정확한 보정이 될 수가 없다. 따라서 그 원인을 찾아 교정하고 다시 실험을 실시해야한다.

아크릴산(Acrylic acid)

분자식: $C_3H_4O_2$ 화학식: $CH_2CHCOOH$ 분자량: 72.06 CAS No.: 79-10-7
녹는점: $14^\circ C$ 끓는점: $141^\circ C$ 비 중: 1.06 용 해 도: 물에 잘 녹음.

특징, 발생원 및 용도: - 무색의 부식성인 가연성 액체. 코를 쏘는 듯 한 매운 냄새가 남.
- 아크릴화합물 및 폴리아크릴화합물의 제조. 정수. 종이나 형질의 코팅.
의료용품, 페인트.광택제 및 접착제에 사용

노출기준	고용노동부 (ppm) 2, skin	OSHA (ppm) -
	ACGIH (ppm) 2, skin	NIOSH (ppm) -

동의어: Acroleic acid, Ethylene carboxylic acid, Propene acid, Propenoic acid, Vinyl formic acid

분석원리 및 적용성: 작업환경 중 분석대상 물질을 흡착관에 채취하여 메탄올로 탈착 후 일정량을 고성능액체크로마토그래프(High Performance Liquid Chromatograph, HPLC)에 주입하여 정량한다.

시료채취 개요	분석 개요
<ul style="list-style-type: none"> 시료채취매체: 흡착관 (Anasorb 708, 100 mg) 2개를 직렬로 연결 유량: 0.01~0.1 L/min 공기량: 24 L 운반: 흡착관을 플라스틱 마개로 막아 냉장 보관하여 운반 시료의 안정성: 실온, 냉장보관 시 2주 동안 안정함 공시료: 총 시료수의 10% 이상 또는 시료 세트당 2~10개의 현장 공시료 	<ul style="list-style-type: none"> 분석기기: 고성능액체크로마토그래프(HPLC) 분석대상물질: 아크릴산 전처리: 2 mL 메탄올 컬럼: 역상컬럼(C8, C18 등), $5\ \mu m \times 250\ mm$ 또는 동등이상의 컬럼 이동상: 인산:중류수:아세트니트릴 0.1:96:4(v/v) 검출기: UV 검출기, 210 nm 범위: 1.05~1050 $\mu g/ml$ 검출한계: 0.001 $\mu g/ml$ 정밀도: -
방해작용 및 조치	정확도 및 정밀도
<ul style="list-style-type: none"> 시료포집 시의 특별한 방해작용은 알려져 있지 않음 	<ul style="list-style-type: none"> 연구범위(range studied): - 편향(bias): - 총 정밀도(overall precision): - 정확도(accuracy): - 시료채취분석오차: 0.144

시약	기구
<ul style="list-style-type: none"> 아크릴산, 시약등급 메탄올, HPLC 등급 아세트니트릴, HPLC 시약등급 인산, 시약등급 증류수 	<ul style="list-style-type: none"> 시료채취매체: 흡착관(Anasorb 708, 100 mg) 2개를 직렬로 연결 개인시료채취용 펌프: 유량 0.05~0.5 L/min로 조절이 가능한 펌프 고성능액체크로마토그래프, 자외선검출기 컬럼: 역상컬럼(C8, C18 등), 5 μm \times 250 mm 또는 동등이상의 컬럼) 용매여과 장치: 진공펌프, 삼각플라스크, 편넬, 0.45 μm pore 필터 바이알, PTFE캡 마이크로 실린지 주사기 및 실린지 필터(0.45 μm pore) 피펫 용량플라스크
<p>■ 특별 안전보건 예방조치: 메탄올은 인화성물질로 화재와 폭발의 위험성이 있다. 경구, 호흡, 경피나 눈을 통해 흡수되며 고농도의 증기에 노출되면 시력손실을 일으키므로 반드시 보호장갑 및 보호안경을 착용하고 흡후드 내에서 사용하여야 한다.</p>	

I. 시료채취

1. 각 개인 시료채취펌프를 하나의 대표적인 시료채취매체와 연결하여 보정한다.
2. 시료채취 바로 전에 흡착관의 양끝을 절단한 후 유연성 튜브를 이용하여 펌프에 연결한다.
3. 0.1 L/min의 유량으로 총 24 L의 공기를 채취한다.
4. 시료채취 후 흡착관을 플라스틱 마개로 막아 냉장 보관하여 운반한다.
5. 실온(24℃) 보관과 냉장(-4℃) 보관 모두에서 2주간 안정하다.

II. 시료 전처리

6. 2개의 흡착관 앞 층과 뒤 층을 각각 다른 4 mL 바이알에 담는다. 유리섬유와 우레탄폼 마개는 버린다.
7. 각각의 바이알에 메탄올 2 mL를 넣고, 즉시 뚜껑을 닫는다.
8. 계속 흔들어 주면서 1시간 동안 탈착한다.

III. 분석

【검량선 작성】

9. 시료농도가 포함될 수 있는 적절한 범위에서 최소한 5개의 표준용액으로 검량선을 작성한다.
10. 시료 및 공시료를 함께 분석한다.
11. 탈착율을 구한다.

<탈착효율 시험>

- a. 각 시료군 회분(batch) 당 최소한 한번 씩은 행하여야 하며, 3개 농도 수준에서 각각 3개씩과

공시료 3개를 준비한다.

- 탈착효율 분석용 흡착관의 뒤 층을 제거한다.
- 분석물질의 원액 또는 희석액을 마이크로시린지를 이용하여 정확히 흡착관 앞 층에 주입한다.
- 흡착관을 마개로 막아 밀봉하고, 하루 동안 상온에 놓아둔다.
- 탈착시켜 검량선 표준용액과 같이 분석한다.
- 다음 식에 의해 탈착효율을 구한다.

$$\text{탈착효율(Desorption Efficiency, DE)} = \text{검출량/주입량}$$

【분석과정】

12. 액체크로마토그래피 제조회사가 권고하는 대로 기기를 작동시키고 조건을 설정한다.

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

주입량	10 μ L
이동상	인산:중류수:아세트니트릴 0.1:96:4(v/v)
검출기	UV, 210nm

※ 참고: 현실적으로 각 실험실에서 이 분석 방법과 동일한 컬럼을 갖고 있지 않는 경우가 많다. 이런 경우에는 보유하고 있는 컬럼 중에서 비슷한 성질의 컬럼을 선택하면 되는데 일반적인 요령은 극성물질의 분리에는 극성컬럼을, 비극성 물질의 분리에는 비극성 컬럼을 사용하면 된다. 정확한 내용은 컬럼제조회사의 카탈로그를 참조한다.

13. 시료를 정량적으로 정확히 주입한다.

IV. 계산

14. 다음 식에 의하여 해당 물질의 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(μ g)
 W_b : 시료 뒤 층의 양(μ g)
 B_f : 공시료 앞 층의 양(μ g)
 B_b : 공시료 뒤 층의 양(μ g)
V : 공기채취량(L)
DE : 탈착효율(ex: 98% \rightarrow 0.98)
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 파괴가 일어난 것이므로 해당 자료는 사용할 수 없다.

V. 비교

- 이 방법은 OSHA Method PV2005에 기초하였다.
- 건강영향 및 예방조치: 아크릴산은 눈, 피부, 점막에 자극성이 있으며 피부를 통하여 흡수된다. 이에 보호장갑 및 보호복을 착용하고 흡후드 안에서 사용하여야 한다.

VI. 참고문헌

1. 고용노동부 고시 제2020-48호, 화학물질 및 물리적인자의 노출기준, 2020.
 2. 고용노동부 고시 제2020-44호, 작업환경측정 및 정도관리 등에 관한 고시, 2020
 3. American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH): Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 2019.
 4. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): NIOSH pocket guide to chemical hazards and other databases.
 5. Occupational safety and Health Administration: Sampling and Analytical Methods PV200
-