

KOSHA GUIDE

A - 152 - 2018

과산화수소에 대한 작업환경측정 · 분석
기술지침

2018. 11.

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침의 개요

- 작성자 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 박해동
- 개정자 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 직업환경연구실

- 제·개정 경과
 - 2016년 6월 산업위생분야 제정위원회 심의(제정)
 - 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
 - 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, 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

과산화수소에 대한 작업환경측정·분석 기술지침

1. 목적

이 지침은 산업안전보건법 시행규칙 제93조(작업환경측정 대상 사업장 등)의 규정에 의거 작업환경측정 대상인자 중 과산화수소에 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 과산화수소의 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 댄음법은 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 ℃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 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℃, 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.

과산화수소 (Hydrogen peroxide)

분자식: H_2O_2	구조식: HOOH	분자량: 34.02	CAS No.: 7722-84-1
녹는점: 0℃(90%)	끓는점: 108℃(90%)	비 중: 1.463(90%)	용 해 도: 물에 잘 녹음

특징, 발생원 및 용도:

- 약간의 자극성 냄새를 갖는 무색의 액체
- 연소되지 않으나 강력한 산화제이며, 표백제, 산화제, 발포제, 의약품 원료로 사용됨

노출기준	고용노동부 (ppm)	1	OSHA (ppm)	1
	ACGIH (ppm)	1	NIOSH (ppm)	1

동의어: 이산화수소

분석원리 및 적용성: 작업환경 중의 과산화수소를 Quartz필터로 채취하여 분광광도계로 정량한다.

시료채취 개요	분석 개요
<ul style="list-style-type: none"> ▪ 시료채취매체: Quartz 필터(25 mm, titanium oxysulfate hydrate 코팅), 2단 폴리스티렌 카세트 ▪ 유량: 1 - 2 L/min ▪ 공기량 -최대: 240 L -최소: 30 L ▪ 운반: 알루미늄호일을 이용하여 빛을 차단시켜 운반 ▪ 시료의 안정성: 냉동보관에서 30일간 안정 ▪ 공시료: 총 시료수의 10% 이상 또는 시료 세트 당 2~10개의 현장 공시료 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 분석기기: 분광광도계(UV/Vis) ▪ 분석대상물질: 티타늄-과산화수소 복합체 ▪ 전처리: 10 mL 1M H_2SO_4 ▪ 기기조건 : 분석파장 410 nm ▪ 검량선: - ▪ 범위: - ▪ 검출한계: 3.6 μg/시료 ▪ 추출효율: 99.3%

방해작용 및 조치	정확도 및 정밀도
<ul style="list-style-type: none"> 과산화수소가 산성에서 가수분해되어 부산물이 생기면 과대평가 될 수 있다. 공기 중 과산화수소와 반응할 수 있는 다른 물질이 있는 경우는 과소평가 될 수 있다. 	<ul style="list-style-type: none"> 연구범위(working range) : 2 - 100 μg /시료 편향(bias): - 총 정밀도(overall precision): 95% \pm 11.4% 정확도(accuracy): 98.6%
시약	기구
<ul style="list-style-type: none"> 과산화수소 표준용액 Titanium(IV) oxysulfate(TiSO_4) 황산 증류수 $\text{TiOSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 용액 <ul style="list-style-type: none"> ① 3.5g TiOSO_4, 2.5 mL H_2SO_4, 40 mL 증류수를 100 mL 비커에 넣는다. ② 시계접시를 비커에 올린 후, 90 $^\circ\text{C}$ 핫플레이트에서 가끔 흔들어준다. 용액이 투명해지면 핫플레이트에서 내려 실온 온도로 식혀준다. ③ 50 mL 용량플라스크에 옮기고 증류수로 비커를 몇차례 세척하여 눈금에 맞춰준다. ④ 만들어진 용액은 기밀용기에서 6개월간 보관할 수 있다. 2M 황산 용액 <ul style="list-style-type: none"> ① 약 400 mL의 증류수가 들어있는 500 mL 용량플라스크에 55mL 황산을 500 mL 넣은 후 실온 온도로 식혀 준 뒤 증류수로 눈금을 맞춰준다. 	<ul style="list-style-type: none"> 시료채취매체 : 25mm quartz 필터(titanium oxysulfate hydrate 코팅) 분광광도계 일회용 큐벳(cuvettes) 큐벳 마개 3차 증류수 25mm, 0.45 μm 필터와 실린지 교반기 용량플라스크 : 10 mL, 50 mL, 500 mL 시계 접시와 100 mL 비커 핫플레이트 20 mL 바이알 0.01 mg까지 측정가능한 저울
<ul style="list-style-type: none"> 특별 안전보건 예방조치: 과산화수소, 황산을 다룰 때는 장갑과 보호안경을 착용한다. 물에 황산을 가할 때에는 한번에 소량의 황산을 물에 넣어주어 급격한 반응 및 발열을 최소화한다. 	

I. 시료채취

1. 시료 채취 시와 동일한 연결상태에서 각 시료채취펌프를 보정한다.
2. 유연성 튜브를 이용하여 시료채취매체를 펌프에 수직으로 연결한다. 이때 공기가 유입되는 부분을 아래로 향하게 한다.
3. 장시간 채취 : 1L/min으로 최대 240 min
장시간 채취(증기 및 미스트) : 2L/min으로 최대 120 min
단시간 채취 : 2L/min으로 최대 15분
4. 시료채취가 끝나면 플라스틱 마개로 카세트를 막고, 알루미늄 호일을 이용하여 한번 더 밀봉하여 운반 및 저장한다.

II. 시료 전처리

5. 카세트에서 25 mm quartz 필터를 20 mL 바이알에 옮긴다.
6. 2M 황산 5 mL와 증류수 5 mL를 넣고 마개를 닫는다.
7. 60분 동안 교반기에 올려 용매가 섞이도록 흔들어 준다.
8. 샘플 3 mL를 필터에 여과시켜 일회용 큐벳에 넣은 후 마개를 닫고 공기방울을 제거해준다.

III. 시료분석

【검량선 작성 및 정도관리】

9. 표준용액 제조
 - ① 표준용액(Stock standard) : 약 30% 과산화수소 50 uL를 10 mL 용량플라스크에 주입 후 증류수로 눈금을 맞춰준다(제조사에서 제공하는 밀도(1.11mg/ul)와 농도(30.8%) 사용).
ex) $(50\text{ul} \times 1.11\text{mg/ul} \times 0.308) / 10 \text{ mL} = 1.709 \text{ mg/mL}$
 - ② working standard : $\text{TiOSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 용액 400 ul와 2M 황산 용액 5 mL가 들어있는 10 mL 용량플라스크에 일정량의 표준용액을 주입한 후 증류수로 눈금을 맞춰 희석한다.
ex) 333.3ug/sample의 농도는 $\text{TiOSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 용액 400 ul와 2M 황산 용액 5 mL가 들어있는 10 mL 용량플라스크에 195 uL의 stock solution 을 주입
10. 검량선용 용액을 일회용 큐벳에 옮긴 후 마개를 닫은 후 공기버블을 제거해준다.
11. 샘플 농도가 검량선 범위를 벗어날 경우 50:50의 2M 황산 : 증류수로 희석하여 분석한다.

【기기분석】

12. 분광광도계를 제조회사가 권고하는 대로 기기를 작동시키고 조건을 설정한 후 표준용액 및 현장 시료를 분석한다.
 - measurement type : photometry
 - data mode : Abs
 - number of wavelengths : 1
 - wavelength : 410 nm
 - slit width : 2 nm
 - path length : 10 nm

IV. 계산

13. 다음 식에 의하여 해당물질의 농도를 구한다.

$$C = \frac{(W-B)}{V} \times \frac{24.45}{MW}$$

C : 분석 물질의 농도 (ppm)

W : 시료의 양 (μg)

B : 공시료의 양 (μg)

V : 채취 공기량 (L)

24.45 : 정상상태(25℃, 1 기압)에서 해당기체 1M이 차지하는 부피

MW : 분자량

V. 비고

-
- 이 방법은 OSHA Analytical Method 1019에 기초하여 작성하였다.
 - 건강영향 및 예방조치 : 시약류의 피부 접촉이나 흡입을 피해야 하며, 실험실에서는 실험복 및 보호장비의 착용이 필요하다. 단기간에 액체증기에 다량 폭로시 눈, 코, 목 부위에 심한 자극을 일으키며 눈과 접촉시 시력장애와 심할 경우 실명할 수 있는데 보통 폭로 후 1주 혹은 그 이상이 지나서 나타난다.
-

VI. 참고문헌

1. 고용노동부 고시 제2018-62호, 화학물질 및 물리적인자의 노출기준
 2. 고용노동부 고시 제2017-27호, 작업환경측정 및 지정측정기관 평가 등에 관한 고시
 3. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH): Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 2018.
 4. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): NIOSH pocket guide to chemical hazards and other databases.
 5. Occupational Safety and Health Administration (OSHA): Sampling & Analytical Methods 1019, 2016.
-