

KOSHA GUIDE

A - 13 - 2018

지르코늄에 대한 작업환경측정·분석 기술지침

2018. 11.

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침의 개요

- 작성자 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 박현희
- 개정자 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 직업환경연구실

- 제·개정 경과
 - 2010년 10월 산업위생분야 제정위원회 심의(제정)
 - 2012년 5월 산업위생분야 제정위원회 심의(개정, 법규개정조항 반영)
 - 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
 - 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, 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

지르코니움에 대한 작업환경측정 · 분석 기술지침

1. 목 적

이 지침은 산업안전보건법 시행규칙 제93조(작업환경측정 대상 작업장 등)의 규정에 의거 작업환경측정 대상인자 중 지르코니움 및 그 화합물에 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 작업환경측정대상 유해인자 중 지르코니움 및 그 화합물의 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 댁음법은 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 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)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 사용해야 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.

지르코늄 화합물 (Zirconium compounds, as Zr)

분자식: Zr	화학식: Zr	분자량: 91.2	CAS No.: 7440-67-7
녹는점: 1857℃	끓는점: 3577℃	비 중: 6.51	용 해 도: 불용성
특징, 발생원 및 용도: 부드럽고 연성이 있는 고체 혹은 회색에서 금색의 무정형 파우더, 환원제, 색소, 직물의 방수제, 기폭제와 폭약 혼합물의 성분에 이용			
노출기준	고용노동부 (mg/m ³)	5, 10(STEL)	OSHA (mg/m ³) 5
	ACGIH (mg/m ³)	5, 10(STEL)	NIOSH (mg/m ³) 5, 10(STEL)
동의어: Zirconium metal Synonyms of other zirconium compounds vary depending upon the specific compound			
분석원리 및 적용성: 작업환경중 대상물질을 여과지에 채취하여 산으로 회화시킨 다음 시료용액을 조제하여 원자흡광광도계(AAS)를 이용하여 정량한다.			

시료채취 개요	분석 개요
<ul style="list-style-type: none"> ■ 시료채취매체: 막여과지(mixed cellulose ester (MCE) or polyvinyl chloride (PVC) filters) ■ 유량: 2 L/min ■ 공기량-최대: 960 L -최소: 480 L ■ 운반: 여과지의 시료포집 부분이 위를 향하도록 하고 마개를 닫아 밀폐된 상태에서 운반 ■ 시료의 안정성: 안정함 ■ 공시료: 시료 세트 당 2~10개의 현장 공시료 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 분석기술: 원자흡광광도계법(Atomic Absorption Spectrophotometer, Flame) ■ 파장: 360.1 nm ■ 분석대상물질: Zr ■ 전처리: 불산(HF) 1~2 mL 0.1M ammonium fluoride in 4%HNO₃ ■ 최종용액: 4%HF, 4%HNO₃, 0.1M NH₄F, 10 mL ■ 검량선: Zr 표준용액 in 0.1M NH₄F in 4%HNO₃ ■ 범위: 8~800 µg/mL ■ 검출한계: 1.0 µg/mL ■ 정밀도: -
방해작용 및 조치	정확도 및 정밀도
<ul style="list-style-type: none"> ■ 화학적 방해(Chemical interferences): 시료를 회석하거나 고온의 원자화기를 사용하여 화학적 방해를 줄일 수 있다. ■ 분광학적 방해(Spectral interferences): 신중한 파장 선택, 물질상호간의 교정과 공시료 교정으로 최소화 할 수 있다. 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 연구범위(range studied): - ■ 편향(bias): - ■ 총 정밀도(overall precision): - ■ 정확도(accuracy): -

시약	기구
<ul style="list-style-type: none"> 진한 질산, HNO₃(특급) 진한 염산, HCl(특급) 불산, HF(특급) Ammonium fluoride, NH₄F <ul style="list-style-type: none"> a. NH₄F, 1M: 37.04 g NH₄F을 1 L 폴리에틸렌병에 넣어 탈이온수로 희석 b. NH₄F, 0.1 M in 4%HNO₃: 1 L 폴리에틸렌 용량플라스크에 40 mL HNO₃, 100 mL 1 M NH₄F, 500 mL 탈이온수를 넣고 1 L로 희석 표준용액, 1000 µg/mL : 시약업체에서 구매가능, 또는 Zr 1 g을 소량의 질산과 염산 혼합액에 첨가하고, 증류수를 가해 1 L로 희석시킴. 아세틸렌(Acetylene) 에어(Air, filterd) 증류수 또는 탈이온수 	<ul style="list-style-type: none"> 시료채취매체: 막여과지(cellulose ester filter, 공극 0.8 µm, 직경 37 mm, 카세트 홀더) 개인시료채취펌프(유연한 튜브관 연결됨), 유량 1~3 L/min 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectrophotometer, Flame) 125 mL 또는 50 mL 비이커, 시계접시 뚜껑 10, 20, 25, 100 mL 및 1 L 폴리에틸렌 재질의 용량 플라스크 피펫 가열판(표면온도 100℃- 400℃) <p>※ 모든 유리기구는 사용 전에 질산으로 씻고 증류수로 행구어 준다.</p>
<p>특별 안전보건 예방조치: 모든 산 회화작업은 흡후드에서 이루어져야 한다. ('V. 비교' 참고)</p>	

I. 시료채취

- 각 개인 시료채취펌프를 하나의 대표적인 시료채취매체로 보정한다.
- 2 L/min의 유량으로 총 480~960 L의 공기를 채취하며, 여과지에 채취된 먼지가 총 2 mg을 넘지 않도록 한다.
- 채취가 끝난 여과지는 밀봉하여 먼지가 떨어지지 않도록 카세트를 바로 세워서 운반한다.

II. 시료 전처리

- 카세트필터 홀더를 열고 시료와 공시료를 깨끗한 비이커로 옮긴다.
- 질산 3~5 mL를 넣고 시계접시를 덮은 후, 용액이 1 mL 남을 때까지 가열판에서 가열한다. 질산 1~2 mL를 넣고 앞의 과정을 두 번 정도 반복한다(가용성 화합물의 경우에만 적용).
 - ※ 이산화 지르코늄(Zirconium dioxide)은 다음 과정을 따른다.
 - 시료를 백금 도가니에 놓고 전기로에서 약 300℃로 1차 회화시킨 후, 잔류물을 약 800℃로 태운다(마이크로파 회화기 사용 가능).
 - 전기로에서 태운 시료에 불산 1~2 mL를 넣고, 가열판에서 잔류물을 회화시킨다.
 - 산 용액이 대략 0.4 mL 정도 남을때까지 가열시킨 후 용액을 식혀서, 10 mL 폴리에틸렌 용량 플라스크에 옮겨 닦은 후, 4% HNO₃로 제조된 0.1M NH₄F로 플라스크 표면을 맞춘다.
 - ※ 플루오라이드 염 형태로 변환될 필요가 없는 화합물의 경우는 다음 방법을 사용할 수 있다.
 - 불산 용액을 첨가하고 용액이 거의 용액이 거의 건조될 때까지 가열판에서 가열한다.
 - 염산 2~3 mL를 추가로 첨가하고 1 mL이 남을때까지 가열한다.
 - 용액을 식힌 후 10 mL 폴리에틸렌 용량 플라스크에 옮겨 닦은 후, 4% HNO₃로 제조된 0.1M NH₄F 로 플라스크 표면을 맞춘다.
- 용액을 식힌 후, 시계접시와 비이커를 증류수로 행군다.

7. 용액을 10 mL 용량 플라스크에 옮겨 담고, 증류수로 플라스크 표선을 맞춘다.
 ※ 다른 전처리 방법으로 마이크로파 회화기를 사용할 수 있으며, 마이크로파 회화기를 이용한 전처리 과정은 제조사의 매뉴얼 및 관련 문헌을 참고한다.
 ※ 전처리 시 막여과지에 채취된 시료를 잘 회화시킬 수 있는 다른 산 용액을 사용할 수 있다.

III. 분석

【검량선 작성 및 정도관리】

8. 지르코니움 0~1000 $\mu\text{g/mL}$ 가 되도록 100 mL 용량 플라스크에 4% HNO_3 로 제조된 0.1 M NH_4F 을 사용하여 최소 5개의 표준 용액을 제조한다.
9. 표준용액을 공시료 및 시료와 함께 분석한다.
10. 표준용액 농도($\mu\text{g/mL}$)에 따른 흡광도 결과를 바탕으로 검량선 그래프를 작성한다.
 ※ 이때 선형 회귀 분석을 이용하는 것이 좋다. 검량선용 공시료의 흡광도를 다른 검량선용 표준 용액의 흡광도에서 뺀 후 검량선을 작성할 것을 권장한다.
11. 작성한 검량선에 따라 보통 10개의 시료를 분석한 후, 표준용액을 이용하여 분석기기 반응에 대한 재현성을 점검한다. 재현성이 나쁘면 검량선을 다시 작성하고 시료를 분석한다.
 ※ 표준용액의 흡광도 변이가 $\pm 5\%$ 를 초과했다면 검량선을 재작성하여 시료를 분석한다.
12. 시료채취매체(막여과지)에 알고 있는 양의 분석대상물질을 첨가한 시료(spike 시료)로 아래와 같이 회수율(recovery) 시험을 실시하여 현장 시료 분석값을 보정한다.

<회수율 시험>

1. 예상 시료량이 포함되도록 3가지 이상의 수준 및 각 수준별로 3개 이상의 시료를 만든다.
2. 하룻밤 방치한 후 'II. 시료전처리' 과정과 동일하게 전처리하고 현장 시료와 동일하게 분석한 후 회수율을 다음과 같이 구한다.

$$\text{회수율} = \text{분석값} / \text{첨가량}$$

3. 2에서 구한 회수율로 시료의 분석값을 다음과 같이 보정한다. 수준별로 회수율의 차이가 뚜렷하면 수준별로 보정한다.

$$\text{보정 분석값} = \text{현장시료 분석값} / \text{회수율}$$

13. 방해작용을 확인하기 위해 가끔씩 표준용액 첨가법(method of standard additions)을 사용한다.

【분석과정】

14. 제조사의 권고와 첫 페이지에 제시된 바에 따라 기기의 조건을 설정한다.
15. 시험용액을 각각 분석한다.
16. 적당한 비율로 표준용액을 희석하여 분석대상 금속의 검출한계를 구한다.
 ※ 검출한계는 분석기기의 검출한계와 분석 방법의 검출한계로 구분되며, 분석기기의 검출한계라 함은 최종시료 중에 포함된 분석대상물질을 검출할 수 있는 최소량을 말하고, 분석 방법의 검출한계라 함은 작업환경측정 시료 중에 포함된 분석대상물질을 검출할 수 있는 최소량을 말하며, 구하는 요령은 다음과 같다.
 - 기기 검출한계: 분석대상물질을 용매에 일정 양을 주입한 후 이를 점차 희석하여 가면서 분석기기가 반응하는 가능한 낮은 농도를 확인한 후, 이 최저 농도를 7회 반복 분석하여 반복 시 기기의 반응 값들로부터 표준편차를 가한 후 다음과 같이 검출한계 및 정량한계를 구한다.
 - 검출한계: $3.143 \times \text{표준편차}$
 - 정량한계: 검출한계 $\times 4$

- 분석 방법의 검출한계: 분석기기가 검출할 수 있는 가능한 저농도의 분석대상물질을 시료채취기구에 직접 주입시켜 흡착시킨 후, 시료 전처리 방법과 동일한 방법으로 탈착시켜, 이를 7회 반복 분석하여 기기 검출한계 및 정량한계 계산방법과 동일한 방법으로 구한다.

※ 검출한계를 구하는 방법은 위 방법 외에도 다양하며, 다른 방법으로도 계산이 가능하다.

17. 흡광도 기록을 저장한다.

※참고: 만약 시료의 흡광도 값이 검량선 그래프 직선보다 위에 있다면 그 용액을 4% HNO₃로 제조된 0.1 M NH₄F으로 희석하여 재분석하고 농도계산 시 정확한 희석계수를 적용한다.

IV. 계산

- 측정된 흡광도를 이용하여 그에 상응하는 시료의 금속 농도(C_s)와 공시료의 평균값(C_b)을 계산한다.
- 시료의 용액 부피(V_s)와 공시료 부피(V_b)를 이용하여 채취된 공기중(V) 채취물질의 농도(C)를 계산한다.
- 다음 식에 의하여 해당물질의 농도를 구한다.

$$C = \frac{C_s V_s - C_b V_b}{V}, mg/m^3$$

- C_s : 시료에서의 분석물질의 농도 (ug/mL)
- C_b : 공시료에서의 분석물질의 농도 (ug/mL)
- V_s : 시료에서 희석한 최종용량 (mL)
- V_b : 공시료에서 희석한 최종용량 (mL)
- V : 공기채취량 (L)

※ 회수율의 적용을 위해 위에서 구한 시료농도를 회수율로 나누어 계산하거나, 위 공식의 분모에 회수율을 추가시킨다.

V. 비교

- 이 방법은 OSHA Method ID-121에 기초하여 작성하였다.
- 다른 전처리 방법으로 마이크로파 회화기 방법과 막여과지에 채취된 시료를 잘 회화시킬 수 있는 다른 산 용액을 사용할 수 있다.
- 건강영향 및 예방조치: 호흡기, 피부접촉, 눈접촉 등으로 인해 흡수되며, 피부 및 점막의 자극 등을 일으킬 수 있으므로, 사용전 글러브, 마스크, 실험복 등의 보호구를 착용해야 하며, 실험 시 화재가 발생하지 않도록 주의해야 한다.

VI. 참고문헌

- 고용노동부 고시 제2018-62호, 화학물질 및 물리적인자의 노출기준, 2018.
- NIOSH pocket guide to chemical hazards and other databases(DHHS [NIOSH]). Cincinnati, Ohio: NIOSH, 1994
- Occupational Safety and Health Administration(OSHA): Index of Sampling & Analytical Methods, Method ID-121. Division of Physical Measurements and Inorganic Analyses, OSHA Technical Center, Salt Lake City, Utah: OSHA, 2002
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH): Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 7th Ed, 2018.