

KOSHA GUIDE

A - 184 - 2020

인산에 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

인산에 대한 작업환경측정 · 분석 기술지침

1. 목적

이 지침은 산업안전보건법 시행규칙 제186조(작업환경측정 대상 작업장 등)의 규정에 따른 작업환경측정 대상 유해인자 중 인산에 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 인산(Phosphoric acid: 7664-38-2)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) “회수율”이라 함은 채취한 유기화합물 등의 분석 값을 보정하는데 필요한 것으

로, 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 회수율, 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, 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 외삽(extrapolation)법은 피한다. 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.

시약	기구
<ul style="list-style-type: none"> 증류수 Sodium carbonate(Na_2CO_3), 시약등급 Sodium hydrogen carbonate(NaHCO_3), 시약등급 추출·용리액 원액: 0.27 M Na_2CO_3/0.03 M NaHCO_3는 2.86 g Na_2CO_3와 0.25 g NaHCO_3를 25 mL 증류수에 넣고 저어서 혼합시킴. 그런 다음 100 mL 용량플라스크에 넣고 마개를 닫아 증류수와 완전히 혼합함 추출·용리액: 2.7 mM Na_2CO_3/0.3 mM NaHCO_3 - 0.27 M Na_2CO_3/0.03 M NaHCO_3 추출·용리액 원액 10 mL를 1 L 용량플라스크에 넣고 증류수를 채운 후 마개를 닫아 완전히 혼합함 Phosphate(PO_4^{3-}) ion 표준용액 1000 mg/L 검량선 표준원액 100 mg/L: Phosphate ion 표준용액 10 mL를 100 mL 용량플라스크에 넣고 표준까지 용리액을 넣어 희석함 	<ul style="list-style-type: none"> 시료채취매체: 37 mm 석영여과지 또는 공극 0.45 μm PTFE여과지, 내산성 카세트 홀더 ※ 석영여과지는 결합재가 없고(binderless) 열처리된 것이어야 함 개인시료채취펌프, 유량 1~5 L/min 이온크로마토그래피, 전도도검출기 컬럼: pre-컬럼(50 mm, 4.0 mm), 음이온교환 컬럼(250 mm, 4.0 mm), 써프레스(4 mm) 초음파 세척기 플라스틱 용기 용량플라스크 피펫 비커 폴리에틸렌 용기 플라스틱 주사기 실린지 필터(공극 0.8 μm, PTFE 멤브레인) 마이크로 주사기 PTFE로 코팅된 핀셋 오토샘플러 바이알 전자저울, 0.01 mg까지 측정 가능한 것
<ul style="list-style-type: none"> 특별 안전보건 예방조치: 산을 취급할 때에는 보호장갑, 실험복 및 보안경을 착용하고 숙련된 작업자와 적절한 환기가 필요하다. 격렬한 발열반응을 피하기 위하여 물에 산을 첨가해야 한다. 인산염기, 가연성물질, 산화제, 환원제, 또는 물과 접촉 시 화재와 폭발의 위험이 있다. 	

I. 시료채취

1. 각 개인 시료채취펌프를 하나의 대표적인 시료채취매체와 연결하여 보정한다.
2. 1~5 L/min의 유량으로 총 15~1000 L의 공기를 채취한다.
3. 채취가 끝난 직후, PTFE 코팅된 핀셋을 이용하여 카세트에 있는 여과지를 10 mL 스크류 캡 플라스틱 용기로 옮긴다. 약 2 mL 추출용액(2.7 mM Na_2CO_3 /0.3 mM NaHCO_3)으로 카세트 내부 표면을 행구어 용기에 담는다. 용기에 추출용액을 추가하여 최종 용량이 5 mL가 되도록 한다.
4. 시료 세트 당 최소 3개의 현장 공시료를 준비하고 채취한 시료와 동일한 방식으로 처리한다. 즉, 각 여과지를 플라스틱 용기에 넣고 5 mL 용리액을 넣어 시료와 함께 실험실로 보낸다.
5. 시료는 냉장 상태로 실험실로 옮긴다. 시료를 바로 실험실로 보낼 수 없는 경우 냉장보관하여야 한다.
6. 실험실로 옮긴 시료는 즉시 냉장(4 $^{\circ}\text{C}$) 보관한다.
7. 시료를 수령한 후 4주 이내 분석을 실시한다.

II. 시료 전처리

8. 시료 용기를 꺼내서 상온조건으로 옮긴다.
9. 초음파 세척기에 넣고 15분 이상 초음파 처리한 후 30분 이상 식힌다.

10. PTFE등 적절한 재질의 실린지 여과지를 이용하여 각 시료의 추출용액을 여과하여 깨끗한 플라스틱 용기 또는 오토샘플러 바이알에 담는다.

III. 분석

【검량선 작성】

11. 용리액으로 표준원액을 희석하여 적절한 범위에서 최소한 5개의 표준물질로 검량선을 작성한다. 제조한 표준용액은 폴리에틸렌 용기에 넣고 단단히 밀폐시킨다. 표준용액은 매주 새로운 용액으로 준비하여야 한다.
12. 이온의 피크 높이(mm 또는 μS [micro siemens]) 또는 피크면적 대 농도(mg/L)로 이온크로마토그래피 검량선을 작성한다.
13. 시료, 시약 공시료, 현장 공시료를 20개 분석할 때마다 최소 3개의 표준시료를 같이 분석한다.

【분석과정】

14. 원하는 용리액 유량(예: 1.5 mL/min)과 컬럼 압력(예: 1.1×10^5 kPa) 및 제조회사의 권고에 따라 이온크로마토그래피를 작동시키고 기타 조건을 설정한다.
15. 시료의 일부를 분취하고(예를 들어 50 μL 를 크로마토그래프에 주입한다), sulfate 피크의 피크높이 또는 피크면적을 측정한다. 피크 높이 또는 피크면적이 검량선 범위를 초과하면 용리액으로 시료를 희석하고 재분석한 후 적절한 희석계수를 계산에 적용한다.

IV. 계산

16. 다음 식에 의하여 해당 물질의 농도를 구한다.

$$C = \left[\frac{(C_1 V_1 F_d) - (C_0 V_0)}{V} \right] \times F_c$$

C	: 분석물질의 농도(mg/m ³)
C ₀	: 공시료에서 음이온의 평균농도(mg/L)
C ₁	: 시료에서 음이온의 농도(mg/L)
V	: 공기채취량(L)
V ₀	: 공시료 용액의 부피(mL)
V ₁	: 시료 용액의 부피(mL)
F _d	: 각 시료 테스트 용액의 희석계수
F _c	: 음이온에서 산농도로 전환하기 위한 변환계수(1.031)

V. 비고

- 이 방법은 NIOSH Method 7908에 기초하였다.
- 다른 방법은 ISO 21438-1, OSHA Method ID-111 등이 있다.
- 건강영향 및 예방조치: 호흡기, 피부접촉, 눈 접촉 등을 통해 흡수되며, 눈, 상기도에 자극을 줄 수 있다. 사용 전 보호장갑, 방독마스크, 실험복 등의 보호구를 착용해야 하며, 실험 시 화재가 발생하지 않도록 주의해야 한다. 표백제 또는 암모니아를 함유한 용액과 혼합해서는 안 된다.

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. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): NIOSH Manual of Analytical Methods, Method 7908.
-