

작업환경관리



산업이 다양화·고도화됨에 따라 생산과정중에 불가피하게 발생되는 수많은 유해물질의 포집, 분석방법에 대하여 우리실정에 알맞는 표준방법을 정함으로써 사업장 유해환경측정에 참고가 되고 나아가서 작업환경측정방법의 일원화를 도모하고자 노동부 국립노동과학연구소에서 수년간에 걸쳐 비교 연구하여 최근 보고한 바 있는 유해물질의 표준 실험방법을 소개하고자 한다.

● 편집실

클로르포름

(Chloroform)

1. 일반적인 성질

동 의 어	Trichloromethane, Formyl trichloride, Methenyl trichloride	
분 자 식	CHCl ₃	
용 도	의약품으로 마취제, 혈액방부용, 소독제의 용제, 유기합성의 원료 아니린의 검출, 불소계냉매	
성 상	분 자 량 119.38 비 중 1.4985 용 점 - 63.5 끓 는 점 61.7 °C 인 화 점 없음. 증 기 압 mmHg 60 100 197.4 400 °C 0.5 10.4 25.0 42.7 색 갈 무색 용 해 도 대부분의 유기용제에 모두 용해, 불에 불용	
허 용 농 도	OSHA	50 ppm (240 mg/m ³)
	ACGIH	TWA 10ppm A2, 50 mg/m ³ A2 STEL 50ppm A2, 225 mg/m ³ A2
	한 국	TWA 25ppm STEL -
위험 및 유해성	가. 인화성 및 폭발성 ○ 없음. 나. 인체에 미치는 영향	

- 강한 마취성이 있으며 간장 및 신세뇨관, 심장등의 세포에 세포독으로서 작용
- 고농도의 증기를 흡입하면 흥분상태, 반사기능의 상실, 감각마비, 의식상실, 호흡정지를 일으켜 사망한다.
- 저농도의 증기에 반복하여 폭로되면 만성중독증상으로서 위장장애, 간장, 신장장애가 일어난다.

2. 시료포집방법

1) 액체포집방법

소형가스흡수관에 흡수액 5.0ml를 넣고, 시료포집용기구를 사용하여 50ml/min 전후의 유량으로 시료공기를 흡인한다.

시료를 포집한 소형가스흡수관 속의 액은 농도가 균일하게 되도록 혼합하여 시료액으로 한다.

2) 고체포집법

시료포집용기구를 사용하여 약 0.5ℓ/min의 유량으로 시료공기를 흡인한다. 이 경우 시료포집시간을 정확히 측정하고 흡인시료공기량을 기록해 둔다.

3. 분석방법

1) 흡광광도분석법

가. 원 리

환기증의 클로로포름을 피리딘에 포집해서 수산화나트륨 및 메틸에틸케톤을 가하여 가열·발색시켜서 얻어지는 착색액(桃赤色)의 흡광도를 측정하여 클로로포름을 정량한다.

나. 기 구

가) 시료포집용 기구

시료의 포집에는 소형가스흡수관과 3방콕이 달린 금속제펌프(100ml)를 고무관으로 접속해서 사용하여 시료공기를 흡수액속에 흡인한다.

나) 가열용기구

내경 약 1~1.5cm의 공전시험관에 액체 4.5ml를 넣고 이 액체의 부분을 물중탕속에 고정시켜서 80±1℃로 유지하면서 일정시간 가열할 수 있도록 한다.

물중탕으로는 교반식의 항온수조를 사용하는 것이 좋다.

다) 분광광도계

다. 시 약

가) 흡수액

피리딘 : 증류수 = 7 : 1의 비율로 혼합한다.

나) 발색시약

2W/V% 수산화나트륨 용액 5ml에 피리딘 10ml, 메틸에틸케톤 10ml를 차례로 가하여 혼합하고, 이것을 증류수로 희석하여 50ml로 만든다(사용시 조제)

다) 표준액조제

① 100ml 메스플라스크에 에탄올 약80ml를 넣고, 클로로포름(비등점 61.2℃, 비중 1.489) 1.0ml를 가해서 혼합한 후 에탄올로 100ml를 만든다.

② 그 1.0ml를 50ml 메스플라스크에 넣고 흡수액으로 50ml로 희석한 후

③ 1.64ml를 다른 100ml로 메스플라스크에 넣고, 흡수액으로 100ml로 조제하여 표준액으로 한다(사용시 조제)

표준액 1ml = 클로로포름 4.9μg

= 클로로포름 증기 1μℓ

라) 피리딘

마) 2W/V% 수산화나트륨

바) 에탄올

사) 메틸에틸케톤

아) 클로로포름 : 비등점 61.2℃,

비중 1.489

라. 분석과정

가) 시료분석

① 시료액 4.0ml를 공전시험관에 넣는다.

② 발색시약 0.5 ml 첨가, 혼합하여 80 °C에서 7분간 가열한다. (반응액 클로로포름에 의하여 桃赤色이 된다)

③ 물속에서 냉각하여 실온으로 만든다. (흰색으로 흐려지는 일이 있다)

④ 증류수 0.5 ml 혼합한다. (액이 투명해 진다)

⑤ 10 mm 셀에 넣고 535 nm에서 흡광도를 측정한다.

나) 표준선 작성

① 공전시험관에 표준액 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 ml를 넣고, 흡수액으로 전량을 4.0 ml로 조제한다.

② 가) ~① 조작으로 실험한다.

③ 발색액에 대한 클로로포름량은 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.9 µg/ml가 된다.

마. 농도계산

정량에 사용한 시료액 4.0 ml 중의 클로로포름량으로부터 다음의 식에 의하여 기중농도를 계산한다.

$$\begin{aligned} \text{클로로포름 농도(ppm)} &= \text{클로로포름증기량} \\ &(\mu\ell) \times \frac{5}{4} \times \frac{1}{Q} \\ &= \frac{\text{클로로포름증기량}(\mu\ell) \times 1.25}{Q} \end{aligned}$$

발색액중의 클로로포름량으로부터 기중농도를 산출할 경우는 다음식을 사용한다.

$$\begin{aligned} \text{클로로포름 농도(ppm)} &= \text{Chloroform} \\ &(\mu\text{g}/\text{ml}) \times q \times \frac{24.46}{119.38} \times \frac{1}{Q} \\ &= \text{Chloroform 량}(\mu\text{g}/\text{ml}) \times 0.21 \times \frac{q}{Q} \end{aligned}$$

q : 시료액 전량을 사용하여 분석했을 때의 액량(ml)
Q : 흡인시료공기량(ℓ)

바. 기 타

가) 클로로포름외에 사염화탄소, 트리클로로에틸렌, 1.1.2.2 - 테트라클로로에탄 등이 비슷한 발색반응을 나타낸다.

단, 디-클로로에탄(1.1 - 및 1.2 -), 디클로로에틸렌(cis - 및 trans -) 1.1.1 -

트리클로로에탄, 테트라클로로에틸렌 등은 발색하지 않는다.

나) 발색반응에는 피리딘의 순도가 영향을 미치므로, 시료의 채취 및 표준액의 조제에 사용하는 흡수액은 동일기구내의 것을 쓰는 것이 바람직하다.

다) 피리딘은 불쾌한 냄새가 강하므로 시약의 조제 및 정량조작은 후드속에서 하는 것이 좋다. 또 피리딘용액을 취급하는 피펫조작에는 안전피펫등을 사용한다.

2) 가스크로마토그래프분석법(실리카겔관에 의한 포집)

가. 원 리

환기중의 클로로포름을 실리카겔관에 포집해서 디메틸설포옥사이드로 탈착하여 시료액으로 한후, 그 일정량을 가스크로마토그래프에 주입하여 정량한다.

나. 시 약

가) 탈착용매

디메틸설포옥사이드를 쓴다. 10 µℓ를 가스크로마토그래프에 도입했을때 분석의 방해가 되는 피이크가 나타나지 않는 것.

나) 클로로포름

표준액의 조제에 사용

다) 표준액조제

일정량의 클로로포름을 취해서 탈착용매로 희석하여 500 µg/ml의 용액을 조제한 후, 다시 이것을 2, 4, 20 배로 희석한다.

농도단계는 500, 250, 125, 25 µg/ml의 표준계열로 한다.

다. 기 구

가) 시료포집 및 처리용 기구

① 실리카겔관

② 흡인펌프

③ 유량계 : 0.5 ℓ/min

④ 공전시험관

나) 가스크로마토그래프 분석장치

① 검출기 : FID

② 컬럼 : 3 mm × 2 m 스테인레스 스틸 크로모솔부 WAW (60 ~ 80 메시) 에 β · β' -티오디프로피오니트릴 (TDPN) 을 20 wt % 의 비율로 코오팅한 것이나

크로모솔부 WAW (60 ~ 80 메시) 에 옥시디프로피오니트릴 (ODPN) 을 20 wt % 의 비율로 코오팅한 것을 사용한다.

다) 가스크로마토그래프 조건

- ① 캐리어가스 : 질소 : 20 ~ 30ml/min
- ② 시료도입부 온도 : 150 °C
- ③ 검출부온도 : 250 °C
- ④ 컬럼항온조 : 70 °C

라. 분석과정

가) 시료액의 조제

시료를 포집한 실리카겔을 DMSO 5.0 ml 가 들어있는 공전시험관에 재빨리 옮겨서 밀봉한다.

U자관 내부를 5.0 ml 의 DMSO 로 다시 세척하여 전의 시험관에 합친다. 때때로 시험관을 흔들면서 30 분간 이상 방치하여 이것을 시료액으로 한다.

나) 시료의 분석

·시료의 2.0 μl 를 마이크로실린저로 가스크로마토그래프에 도입하여 얻어진 피이크의 면적 또는 높이를 측정하고 표준선에 의하여 액중의 클로로포름량을 구한다.

다) 표준선 작성

표준계열액의 각각 일정량 (2.0 μl) 을 가스크로마토그래프에 도입하여 얻어지는 피이크 높이 또는 면적과 클로로포름량과의 관계를 나타내는 표준선을 작성한다.

마. 농도계산

시료공기중의 클로로포름농도는 다음의 식에 의하여 산출한다.

$$\text{클로로포름농도 (ppm)} = \frac{\text{클로로포름량} (\mu\text{g/ml})}{\text{시료의 탈착에 사용한 DMSO의 전체량 (ml)}}$$

$$\times q \times \frac{24.46}{119.38} \times \frac{1}{Q}$$

$$= \text{클로로포름량} (\mu\text{g/ml}) \times 0.21 \times \frac{q}{Q}$$

q : 시료의 탈착에 사용한 DMSO의 전체량 (ml)

Q : 흡인시료공기량(ℓ)

바. 기 타

가) 그밖에 m - 크실렌등으로 정량적으로 탈착하나, FID에의 감도가 높기 때문에 적당하지는 않다.

나) TDPN, ODPN을 쓸 경우, 컬럼온도 70 °C에서 DMSO는 2 ~ 3 시간의 보존시간을 지닌다.

다) 0.5 ℓ/min 의 유량으로 20 분간 포집했을 경우, 정량할 수 있는 환기중의 클로로포름 농도는 약 1 ppm이다.

3) 가스크로마토그래프분석법 (활성탄관에 의한 포집)

가. 원 리

공기중의 클로로포름을 활성탄관에 포집해서 이황화탄소로 탈착하여 그 일정량을 가스크로마토그래프에 주입하여 정량한다.

나. 기 구

가) 시료포집 및 처리용 기구

- ① 활성탄관
- ② 흡인펌프
- ③ 유량계
- ④ 메스플라스크
- ⑤ 2 ml 시료용기

나) 가스크로마토그래프 분석장치

- ① 검출기 : FID
- ② 컬럼 : 20ft × 1/8 inch. 스테인레스 스틸

100/120 메시의 Supelcoport 에 10 % FFAD 고정상을 패킹한 것.

다) 가스크로마토그래프의 조건

- ① 캐리어가스 : 질소의 유량 30ml/min (60 psig)
- ② 검출가스 : 수소의 유량 30ml/min (25 psig)
- ③ 시료도입부 온도 : 155 °C
- ④ 검출부 온도 : 200 °C
- ⑤ 컬럼항온조 온도 : 750 °C

다. 시 약

- 가) 이황화탄소
- 나) 클로로포름
- 다) Undecane

라. 분석과정

가) 시료액의 조제

① 시료를 포집하여 분석할 때 활성탄관의 중간부분을 절단하여 글라스울을 제거한 후, 100 mg의 활성탄만을 소형용기에 옮긴다 (일반적으로 50 mg 활성탄에 대하여 분석할 필요는 없다. 그러나 분석이 필요한 경우는 앞쪽의 활성탄과 분리, 표시하여 분석한다).

② 이황화탄소 1 ml를 각 용기에 첨가하고 가끔 저어주면서 30분간 탈착시킨다. (이황화탄소의 취급은 후드속에서 행한다.)

③ 블랭크도 똑같은 과정으로 취급한다.

나) 주 입

① 분석의 중요한 단계로 가스크로마토그래프속으로 시료액을 주입시키는 것이다. 주입할때 역류와 증발을 방지하기 위하여 용매를 순간적으로 주입시키는 기술이 필요하다.

② 10 μ l - 실린지를 시료액으로 여러번 세척한 후, 0.5 μ l 또는 1.0 μ l를 가스크로마토그래프에 주입한다.

마. 농도계산

가) 표준선을 이용하여 시료액의 피이크에 해당하는 시료량(mg)을 계산한다.

$$mg = mg \text{ 시료} - mg \text{ 블랭크}$$

$$mg \text{ 시료} = \text{제 1 단계에서 얻은 양 (mg)}$$

$$mg \text{ 블랭크} = \text{블랭크에서 얻은 양 (mg)}$$

* 제 2 단계에서도 동일하게 산출

나) 총량 = 제 1 단계에서 얻은 양 + 제 2 단계에서 얻은 양

다) 클로로포름의 농도 (mg/m^3)

$$mg/m^3 = \frac{\text{총량 (mg)} \times 1,000}{\text{흡인시료공기량 (l)}}$$

$$ppm = mg/m^3 \times \frac{24.45}{M.W} \times \frac{760}{P} \times \frac{T+273}{298}$$

P = 시료포집할때 대기압 (mm Hg)

T = 시료포집할때 온도 ($^{\circ}$ C)

24.45 = 25 $^{\circ}$ C, 760 mm Hg, 몰부피 (l/mole)

M.W = 분자량

760 = 표준압

298 = 표준온도 ($^{\circ}$ K)

바. 기 타

가) 표준용액의 조제 및 시료액의 조제시 모든작업은 이황화탄소때문에 후드내에서 행한다.

나) 시판의 활성탄관을 사용하면 50~125 ppm의 클로로포름 증기에 대하여 흡인유량 0.5 ~ 1 l/min의 범위에서는 포집율에 차이가 없다.

다) 100 mg의 활성탄 (제 1 단계) 만으로도 100 % 회수율 가능성이 있다.

라) 고농도의 클로로포름 또는 공존성분 함유하는 시료공기의 경우에는 제 2 단계 활성탄에 대하여 클로로포름량을 추정해 보는 것이 좋다.

