

작업환경관리

유해물질의 측정방법 연구

산업이 다양화·고도화됨에 따라 생산과정중에 불가피하게 발생하는 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.

● 편집 실

비 소 (Arsenic)

1. 일반적인 성질

동 의 어	삼산화비소, Argenic, Arsenious Acid															
분 자 식	As ₂ O ₃															
용 도	촉매, 농약(비산염, 비산석탄), 유리, 탈황제, 안료, 염료제조, 媒染劑, 어망, 피혁방부제, 의약, 금속비소, 비소화합물의 제조															
성 상	분자량 197.84 비중 3.87 ~ 4.15 끓는점 193 °C 증기압 <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>mm Hg</td> <td>1</td> <td>10</td> <td>40</td> <td>100</td> <td>400</td> <td>760</td> </tr> <tr> <td>°C</td> <td>212.5</td> <td>259.7</td> <td>299.2</td> <td>332.5</td> <td>412.2</td> <td>457.2</td> </tr> </table> 용해도 1.2 gm/100 ml 찬물 11.46 gm/100 ml 더운물, 알카리용액, 염산		mm Hg	1	10	40	100	400	760	°C	212.5	259.7	299.2	332.5	412.2	457.2
mm Hg	1	10	40	100	400	760										
°C	212.5	259.7	299.2	332.5	412.2	457.2										
허 용 농 도	ACGIH	TWA : 0.2 mg/m ³														
	한 국	TWA : 0.5 mg/m ³														
위험 및 유해성	비소화합물 및 이를 함유하는 제제는 독물로 지정되었다. 치사량은 0.1 ~ 0.3 g 쥐의 치사량은 그 체중 1 kg당 3 mg이다.															

2. 시료포집방법

가. 여과지 포집방법

글라스 파이버 여과지를 사용하여 시료를 포집할 때는 5 ~ 30 l/min 의 유량으로 시료공기를 흡입한다.

3.7 cm 멤브레인 여과지를 사용할 때는 1.7 l/min 의 유량으로 시료공기를 흡입한다.

포집시의 시간, 시료흡인량을 정확하게 적고, 압력, 온도도 기록한다. 대개 시료흡인량은 30 l 정도로 한다.

3. 분석방법

가. 흡광광도분석법 (몰리브덴블루우法)

1) 원 리

環氣中の 삼산화비소를 글라스 파이버 여과지에 포집하여 산화제를 가한 질산에서 가열, 용해하여 비산이온 용액으로 조제한다. 이 용액에 몰리브덴산염을 가하여 生成되는 몰리브덴산을 추출, 분리한 후 염화제일주석으로 환원하여 몰리브덴블루우液의 흡광도를 측정해서 비소를 定量한다.

2) 기 구

가) 글라스 파이버 여과지

나) 분액깔때기 (50 ml)

다) 분광시도계

3) 시 약

가) 10 N질산

질산(비중 1.38, NH_3 , 60%) 100 ml에 35 ml 증류수를 혼합하여 조제한다.

나) 1 N질산

10 N질산 10 ml에 증류수를 가하여 100 ml로 만든다.

다) $KBrO_3$

$KBrO_3$ 1 g을 증류수에 녹여 100 ml로 희석

한다.

라) 몰리브덴산암모늄용액

몰리브덴산암모늄 10 g을 증류수에 녹여 100 ml로 희석한다. 폴리에틸렌병에 넣어 보존하고, 착색된 것은 쓰지 않는다.

마) 부틸알코올·클로로포름

n-부틸알코올 50 ml에 클로로포름 150 ml의 비율로 혼합한다.

바) 부틸알코올·에틸아세테이트

n-부틸알코올 100 ml에 에틸아세테이트 100 ml 비율로 혼합한다.

사) 염화제일주석액

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 1 g을 0.4 N염산(35% 염산 5 ml에 증류수 140 ml와 혼합)에 녹여 100 ml로 만든다(사용시 조제하여 사용한다).

아) 표준액

As_2O_3 132 mg을 비이커에 넣고 10 N HNO_3 100 ml와 $KBrO_3$ 10 ml를 첨가하여 시계접시를 덮어서 물중탕하여 30 분간 가열한다. 이것을 실온으로 냉각한 다음, 1000 ml 메스플라스크에 옮기고 증류수로 희석하여 1000 ml로 만든다.

이 용액을 표준원액으로 한다.

표준원액 1 ml를 100 ml 메스플라스크에 넣고 1 N HNO_3 로 희석하여 100 ml로 조제한다.

표준액 1 ml = As 1 μg

4) 분석과정

가) 시료분석

① 글라스파이버여과지를 공전시험관에 넣고 증류수 10 ml, 10 N질산 10 ml, 브롬산칼륨용액 1 ml를 가한다.

② 가볍게 마개를 막고 60 $^{\circ}C$ 의 물중탕속에서 15 분간 가열한다.

③ 실온으로 되돌린 후 마개를 단단히 막고 시험관을 흔들어서 여과지를 입자상으로 부수어 여과한다.

- ④ 여액을 메스플라스크에 씻어서 옮기고 증류수로 100ml까지 희석하여 시료액으로 한다.
- ⑤ 25 ml 분액깔때기에 시료액 100ml중 25 ml를 넣는다.
- ⑥ 몰리브덴산암모늄용액 3 ml를 가하고 혼합하여 15분간 방치한다.
- ⑦ 부틸알코올·클로로포름 약 5 ml를 가하고, 약 30초동안 흔든후 정지한 후 분리된 하층은 버린다.
(하층의 황색이 인지되면 다시 부틸알코올·클로로포름 5 ml씩 가하여 진탕·분리를 반복한다.)
- ⑧ 상층 분리액의 10 N 질산 3ml와 부틸알코올·초산에틸 10 ml를 가하여 1분간 강하게 흔든다.
- ⑨ 정지·분리하여 하층을 버린다.
- ⑩ 염화제일주석액 15 ml를 가하여 1분간 흔든다. 하층은 버린다.
- ⑪ 청색을 나타내면 20 분 이내에 10 mm 셀을 사용하여 725 nm 또는 840 nm 부근에서 흡광도를 측정한다.

나) 표준선 작성

- ① 표준액 0, 5.0, 15.0, 25.0 ml를 분액깔때기에 넣고 1 N 질산을 가하여 각각의 액량을 25 ml로 조제한다.
- ② 가) - ②의 분석을 행한다.
- ③ 이 계열은 비소(As) 0, 5, 15, 25 μg에 상당하며 0을 대조로 하여 발색액의 흡광도를 측정하여 표준선을 작성한다.

5) 농도계산

시료액 25 ml중의 비소량으로부터 블랭크 25 ml중의 비소량을 빼어 정량치로 하여 다음 식에 의해 기중농도를 산출한다.

$$\text{비소}(mg/ml) = \text{정량치}(As, \mu g) \times \frac{100}{25} \times \frac{1}{\text{포집량}(l)}$$

6) 기 타

가) 몰리브덴산암모늄은 비산 외에 인산, 규산, 게르마늄산등과도 반응하나 추출조작에 의하여 그러한 방해가 제거된다.

나) 정량조작에서는 시약이나 유리기구로부터의 비소의 혼입에 주의할 필요가 있다.

다) 이 분석법은 가스상의 아르신(비화수소), 삼염화비소의 측정에는 이용할 수 없다.

삼산화비소 및 각종 비소화합물의 농도측정에는 디에틸디티오카르바민산은법을 이용할 수 있다.

나. 원자흡광광도법

1) 원 리

環氣中の 삼산화비소를 3.7 cm 멤브레인 여과지에 포집하여 질산, 황산, 과염소산 혼합물을 가하여 가열한 다음 NaBH₄로 제너레이트 시켜 DDC 용액과 복합물을 만들고 이것을 560nm에서 흡광도를 측정한다.

2) 기 구

- | | |
|--------|---------------------|
| 가) 흡인계 | 라) 압력계 |
| 나) 여과지 | 마) 시 계 |
| 다) 온도계 | 바) Arsine generator |

사) 25 ml 파이렉스 메스플라스크

3) 시 약

- | |
|--------------|
| 가) 질 산 |
| 나) 72 % 과염소산 |
| 다) 90 % 황산 |
| 라) 36 % 염산 |
| 마) 수소화붕소나트륨 |
| 바) 비소표준액 |

Na₂AsO₄ · 7H₂O 0.4165 g에 5 ml 진한 황산과 20 ml 진한 염산을 첨가하여 용해시킨 후 증류수로 100 ml로 보정한다. (A)

A 표준액에 100 ml 진한 염산과 25 ml 진한 황산을 넣고 증류수로 500 ml를 보정한다. (B)

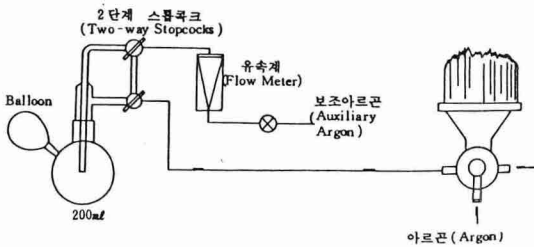
사) 가 스

- ① 수 소
- ② 아르곤 또는 질소

4) 분석과정

가) 시료분석

- ① 37 mm-멤브레인 여과지에 포집한 것을 125 ml 비이커에 넣는다.
- ② 질산 : 황산 : 과염소산 = 3 : 1 : 1 비율의 용액 5 ml로 시료 여과지를 적시고, 가열판에서 130 ~ 150 °C의 온도로 가열한다.
(잔유물의 색깔이 사라질때까지 질산을 넣어 회화를 반복하고, 완전분해가 되지 않는다면, 과염소산을 한 방울씩 떨어뜨린다.)
- ③ 혼합물을 방치하여 냉각하고, 25 ml 메스플라스크로 이동하여 증류수로 보정한다.
- ④ 위의 용액 중 5 ml를 Arsine generator에 이동시키고, 3 ml 진한 염산과 25 ml 증류수를 첨가한다.
- ⑤ Generating system을 만든다.



- ⑥ 스톱콕크를 이용하여 수소화붕소나 트륨을 첨가하고, 1분후 아르곤과 수소가스를 넣어주면서 원자흡광도기로 흡광도를 측정한다.

나) 표준선 작성

- ① B 표준액으로 표준농도계열이 1.0, 3.0, 5.0, 7.5, 10.0 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 가 되

도록 한다.

- ② 시료분석과 동일한 방법으로 분석하여 표준선을 작성한다.

5) 농도계산

$$mg\ As/m^3 = \mu g\ As/Vs$$

$\mu g\ As$ = 표준선에서 계산한 량 (μg)

Vs = 25 °C, 760 mm Hg에서 포집된 공기 량 (l)

6) 기 타

가) 이 방법은 안티몬의 방해로 배제할 수 있는 장점이 있다.

나) 단점으로는 특별한 장비와 분석에 필요한 공기보다 많은 양이 필요하다.

다. 흡광광도분석법

1) 원 리

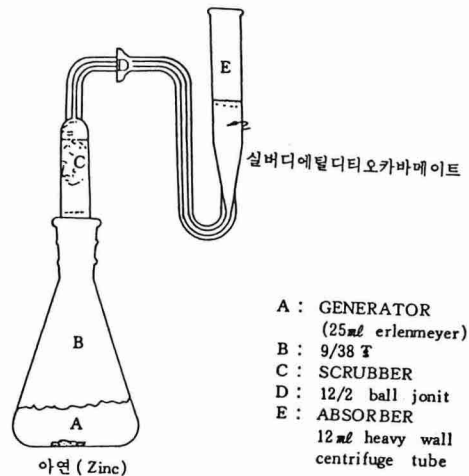
환기중의 삼산화비소를 셀룰로즈아세테이트멤브레인 필터에 포집하여 질산과 황산의 혼합물로 습식회화시킨다.

시료중의 비소는 요오드화칼륨과 염화제일주석에 의해 3가로 변화되고 Arsine generator 속의 아연에 의해 AsH_3 로 변화한다.

이것은 실버디에틸디티오카바메이트와 결합하여 붉은 색을 나타내며, 560nm에서 비색측정한다.

2) 기 구

가) Arsine Generator



나) 킬달플라스크 300 ml

다) 셀룰로즈 아세테이트 멤브레인 필터 (0.8 μ, poresize)

라) 분광계

3) 시 약

가) 실버디에틸디티오카바메이트 (AgSCSN (C₂H₅)₂)

4.0 g의 실버디에틸디티오카바메이트를 800 ml 피리딘에 용해시킨다. 갈색병에 넣어서 냉장고에 보관하며, 2 달 정도는 유효하다.

나) 염화제일주석용액

10.0 g의 SnCl₂ · 2H₂O를 25 ml 12 N (비중 1.19) 염산에 녹인다. 주석 금속 3~4 조각을 첨가한 후 유리병에 보관하는데, 이 용액은 2 주간 안정하다.

다) 초산납용액

10 g의 Pb(C₂H₃O₂)₂ · 3H₂O 결정을 100 ml 증류수에 용해시킨다.

라) 요오드화칼륨용액

15 g의 KI를 100 ml 증류수에 용해시켜 갈색병에 보관한다.

마) 수산화나트륨 10N

40 g의 NaOH를 500 ml 증류수 (끓여서 냉각시킨 것)에 녹이고, 1 l로 보정한다.

폴리에틸렌병에 뚜껑을 단단히 막고 보관한다.

바) 암모늄 옥살레이트

사) 아연, 20 메시

아) EDTA

4) 분석 방법

가) 시료조제

① 멤브레인필터를 킬달플라스크에 넣고 10 ml 질산, 5 ml 황산을 첨가하여 계속 가열한다. - (이 과정은 4~5 번 정도 반복한다)

② 시료를 냉각하고 5 ml 암모늄옥살레이트를 첨가하여 흰연기가 날때까지 가열한다.

③ 냉각하여 Arsine generator에 첨가

한다.

④ 25 ml 증류수와 10 ml 6N 염산, 5 ml 15% 요오드화칼륨을 혼합하고, 5 분 동안 방치한다.

⑤ 염화제일주석액 0.5 ml 첨가하여 혼합하고 20 분간 방치한 후 얼음중탕조(ice bath)에서 4 °C 까지 냉각시킨다.

⑥ 먼저 초산납으로 글래스울을 적시고, 4 cm 길이로 패키징한다.

나) 표준선 작성

① 표준액 조제

○ 표준액(A)

1,320 g의 삼산화비소를 10 N NaOH 50 ml에 녹이고 증류수로 1 l 까지 희석한다.

표준액(A)의 농도는 1000 μg As/ml이다.

○ 표준액(B)

표준액(A) 100 ml를 취하고 증류수로 100 ml까지 희석한다.

이 용액의 농도는 100 μg As/ml이다.

○ 표준액(C)

표준액(B) 10 ml를 취하여 증류수로 1 l 까지 희석한다.

이 용액의 농도는 1 μg As/ml이다. 사용시 조제한다.

② 표준계열

표준액(C)을 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15 ml를 킬달플라스크에 넣고 라-가) - ① 분석 방법으로 분석한다. 표준선을 작성한다.

5) 농도 계산

$$mg\ As/ml = \frac{X}{V \times 1000}$$

X : 표준선에 의한 비소 농도 (μg)

V : 시료포집량 (ml)