분석기법 19

본 분석기법을 소개하고자 하는 목적은 유해인자별 작업환경측정 및 특수건강진단 시료 분석에 맞는 구체적인 분석결과를 제시함으로써 산업보건관련 유관기관에 실질적인 도움을 주고자 함 입니다.

Ion Chromatograph를 이용한 작업환경 시료중 이산화황의 분석법

대한산업보건협회 산업보건연구소
하철주, 김강윤, 김석원

1. 서론

이산화황은 무색의 불연성 기체로 특유의 숨막히는 독한 냄새가 나며 눈, 점막 및 피부를 자극한다. 이산화황이 습한 점막에 닿으면 곧 황산을 형성하기 때문에 자극이 일어나고, 흡입한 대부분의 이산화황은 상기도에 흡수되어 자극증상을 나타내며 때로는 호흡마비와 폐수종을 일으키기도 한다.

응급처치방법은 흡입하였을 때는 즉시 신선한 공기가 있는 곳으로 옮기고, 호흡이 멎었을 때는 인공호흡을 하고, 보온에 유의하여 쉬게 한다. 눈에 들어갔을 때는 즉시 위 아래의 눈꺼풀을 뒤집으면서 많은 물로 씻고, 특히 이 물질을 취급할 때는 콘택트 렌즈를 끼지 말아야 한다. 피부에 묻었을 때는 오염된 옷을 벗기고 물을 흘려 오염부위를 씻은 다음 치료를 받는다. 만약 심하게 노출되었으면 입원시키고 중증 폐수종이 발생하지 않는가를 72시간 동안 관찰한다(정규철, 1995). 표 1은 이산화황의 일반적인 성질 및 허용농도이다.

표 1. 이산화황의 일반적인 성질 및 허용농도

항목	특성
동의어	아황산가스, 무수아황산
물리적 성질	SO_2, MW 64.06, d 2.26 (air=1), BP_{760} -10℃, MP -72.7℃
발생원	황산제조, 표백제, 비철금속주조, 식품가공, 유황 함유물질이 연소할 때 발생
독성	눈, 점막, 피부자극, 기관지 흡착
허용농도	한국 (노동부, 1997) TWA 2ppm, 5㎎/㎥
	미국 (ACGIH, 1994) TWA 2ppm
	미국 (OSHA, 1991) TWA 5ppm

이산화황의 분석법으로는 분광광도법과 이온크로마토그래프법이 있다. 이온크로마토그래피방법(NIOSH, 1994 # 6004)은 필터를 이용하여 시료를 포집하여 분석하는 방법이고, 분광광도법(한국산업안

전공단, 1997)은 작업환경중의 분석대상 물질을 흡수액이 들어 있는 미젯 임핀저를 통과시켜 공기중의 이산화황을 흡수시킨 다음 분광광도계를 이용하여 정량하는 방법이다. 이 방법의 시료채취 유량은 0.5-2.5 *l* /min, 총유량은 0.5-30㎍/㎖(흡수액)정도가 포집될 수 있도록 총량을 결정하고 호일 등으로 감은 후 운반하고 공시료는 시료 셋트당 2-10 개의 현장 공시료가 필요하다. NIOSH 6004 방법은 필터에 코팅된 물질로 인해 이산화황을 황산으로 변화시킨 방법으로 개인시료 포집이 가능하지만 전처리과정이 OSHA 104 방법보다 복잡하고, 분광광도법으로 액체포집을 실시 할 경우 다른 방해물질에 의한 간섭영향이 예상되므로 본 실험에서는 0.3N H_2O_2를 흡수액으로 하여 이산화황을 황산으로 변화시켜 이온크로마토그래프로 간단히 분석가능한 방법을 소개하고자 하였다.

2. 실험방법 및 대상

1) 기기 및 분석조건

이 방법은 용리액(Eluent)을 이용하여 용리액과 함께 시료를 Column에 통과시켜 용출상태를 전기 전도 도로 검출하여 시료중의 목적이온성분의 농도를 정량하는 방법이다.

이온 크로마토그래프(Ion chromatograph 이하 IC,DIONEX 4000-I, U.S.A.)는 고속액체크로마토그래프(High performance liquid chromatograph)와는 달리 억압컬럼이라 불리는 Suppressor가 column 다음에 바로 부착되어 검출기로 연결 직전 용리액중에 존재하는 분석이온 검출에 방해되는 전해질 성분(경쟁이온)을 물 또는 저 전도도의 용매로 바꿔줌으로써 분리능이 높다. 그리고 Poly ether ether ketone(PEEK) 재질로 되어 있어 산과 알칼리에 강하고 쉽게 부식되지 않는다. 용리액에 녹아있는 용존가스(산소나 이산화탄소)는 화학적, 기기적으로 많은 문제를 야기하므로 반드시 제거해야 한다. 본 실험에는 용리액의 탈기(degas)를 목적으로 고순도의 He gas와 재생시약의 공급용으로 순도 99.99%의 N_2 gas를 이용하였다. 그림 1은 이온 크로마토그래프의 기기 구성과 원리를 도해한 것이다.

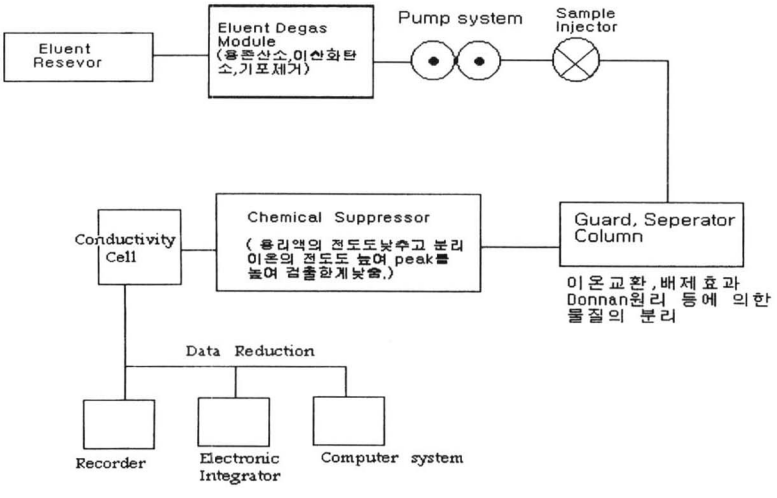

그림 1. IC의 기본구성과 원리

2) 표준용액 및 용리액 만들기

실험에 사용되는 시약은 특급시약을 사용하였고, 증류수는 탈기시켜 사용하였다. 용리액은 3.5mM Na_2CO_3/1.0 mM $NaHCO_3$, suppressor 재생용액은 0.05N H_2SO_4용액을 사용하였다. 표준용액(1000㎍/㎖)은 Na_2SO_4 1.4792g을 D.W에 녹여 1 *l* 로 제조하였다. 이 표준용액에서 10, 20, 40, 80㎍/㎖에 해당하는 농도를 피펫을 이용하여 1, 2, 4, 8㎖씩 취하여 각각 100㎖ 용량 플라스크에 넣고 흡수액으로 채운 후 표선을 맞춘다.

표 2. 이산화황 분석에서의 이온크로마토그래프 분석조건

Ion Chromatograph 분석조건	
Eluent	3.5mM Na_2CO_3/1.0mM $NaHCO_3$
Regent	0.05N H_2SO_4
Column	Ionpac AS14A-SC Anion Analytical Column - 4mm
	Ionpac AS14A-SC Anion Guard Column - 4mm
	Anion Self Regeneration Suppressor - 4mm
Flow Rate	Eluent - 2.0㎖/min, Regent - 3.0㎖/min
Injection loop volume	20㎕
Detector	Conductivity detector(30㎕ full scale로 setting)
Gas pressure	Regenerant(Supressor 막 재생용) : N_2 - 5 ~ 15psi
	Degas (Eluent용액 탈기용) He - 5psi

3) 실험절차

① 흡수액: 0.3 N H_2O_2(by 30 % H_2O_2): 30 % H_2O_2 17㎖를 D.W로 녹여 1 *l* 로 제조하였다.
② 표준용액(1000㎍/㎖ sulfate): Na_2SO_4 1.4792g를 D.W로 녹여 1 *l* 로 제조하였다.
③ 표준용액에서 1, 2, 4, 8㎖ 취하여 100㎖ 용량 플라스크에 넣고 흡수액으로 채운다(10, 20, 40, 80 ㎍/㎖).
④ spiking을 위한 표준용액: Na_2SO_4 1.4792g을 D.W로 녹여 100㎖ 용량 플라스크에 넣고 표선을 맞춘다(10㎎/㎖).
⑤ ④에서 각각 20, 40, 60㎕ 취하여 흡수액 10㎖에 떨어뜨린다(20, 40, 60㎍/㎖).
⑥ 표준용액과 시료들을 차례로 주입하여 측정한다.
⑦ 회수율을 알아본다.

⑧ $R = \frac{\text{실제값}}{\text{이론값}} \times 100(\%)$

3. 결과 및 고찰

1. 이온 크로마토그래프를 이용한 회수율 실험

표준시료 제작은 0, 20, 40, 60㎍/㎖의 농도로 하였고 크로마토그램은 그림 2, 3, 4, 5와 같다.

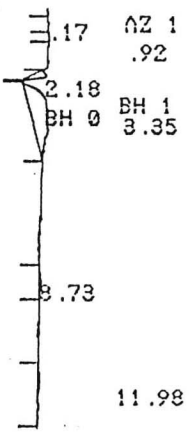

그림 2. 이산화황 공시료 크로마토그램

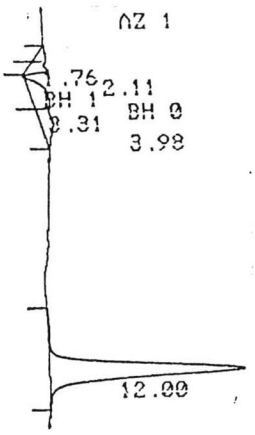

그림 3. 이산화황 20 ㎍/㎖ 크로마토그램

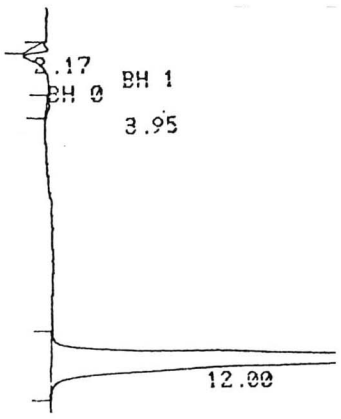

그림 4. 이산화황 40 ㎍/㎖ 크로마토그램

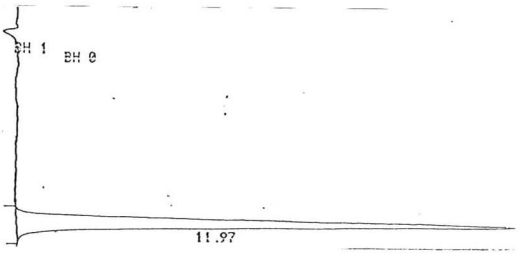

그림 5. 이산화황 60 ㎍/㎖ 크로마토그램

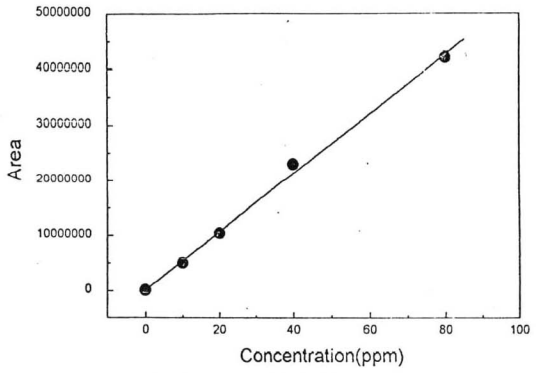

그림 6. 이산화황 표준용액의 검량곡선

이산화황의 농도에 따른 회귀직선 방정식은 Y=1.88E-06X-0.2794였고 상관계수는 0.9986이었다. 또한 표준시료의 검량선은 그림 6과 같다.

이산화황의 회수율을 구하기 위하여 표준용액과 같은 농도로 시료를 만들고 한 시료당 3set씩 주입하였다(표 3). 그 결과 회수율은 20, 40, 60㎍/㎖ 농도당 94.95%, 102.46%, 109.56%였고, 평균 회수율은 102.32%였다. 이번 실험으로 이산화황 포집에 있어서 H_2O_2를 흡수액으로 사용하여도 타당하다고 생각된다.

표 3. 회수율

H_2O_2(㎍/㎖)	평균±SD(%)
20	94.95±3.60
40	102.46±2.22
60	109.56±0.78
102.32±2.20	

*SD=표준편차

2. 검출한계

본 실험에서 이산화황의 검출한계는 0.57㎍/㎖였다. 검출한계의 산출식은 다음과 같다.

LOD= 3S/b (S: standard error, b: 기울기)

4. 결론

1. 이온 크로마토그래프에 의한 이산화황 분석의 회귀직선 방정식은 Y=1.88E-0.6X-0.2794(r=0.9986)였다.
2. 이산화황 분석의 평균 회수율은 102.32%였다.
3. 이산화황 분석의 검출한계는 0.57㎍/㎖이었다.

참고문헌

1. NIOSH, NIOSH Manual of Analytical Method #6004, 4th ed. (NIOSH) Publ. NIOSH, Cincinnati, Ohio 1994
2. OSHA, OSHA Analytical Methods Manual ID-104, 2nd ed. (OSHA) Publ. 1989
3. 정규철. 산업중독편람. 신광출판사. pp 820-822 1995.
4 한국산업안전공단 산업보건연구원, 유해인자별 작업환경 측정 분석방법의 국제화수준연구. pp 225-232 1977.