

## 이온크로마토그래피를 이용한 공기 중 오존 분석방법

대한산업보건협회 산업보건환경연구원 / 하 철 주 · 홍 작 령 · 최 호 춘

### 서론

오존(Ozone,  $O_3$ )은 3개의 산소원자로 이루어져 있으며, 공기 중에 있는 산소분자가 강력한 자외선을 받으면 산소원자로 분리되고 이 때 발생한 산소원자가 기존의 산소분자와 결합하여 오존이 생성된다. 오존은 강한 산화제이므로 유기물과 접촉하였을 때는 화재 또는 폭발의 위험이 있다(NIOSH, 1994).

오존은 생성되는 위치에 따라 인체에 미치는 영향이 크게 달라지는데 지구 성층권에 존재하는 오존은 해로운 자외선을 흡수하여 인체에 해가 없는 태양광을 지구에 전달하는 역할을 하여 우리에게 꼭 필요한 물질이다.

하지만 지표면에 존재하는 오존은 인간의 건강에 해로운 영향을 미치며 식물 잎의 탈색 및 성장 방해와 플라스틱, 금속, 섬유, 고무제품 등을 부식시키는 대기오염 물질이다.

오존은 음용수의 정화, 공업 폐기물 처리, 공기와 하수도 가스의 악취정화, 왁스, 오일, 종이 그리고 섬유의 표백에 사용되며 살균제로 사용된다. 또한 직업적인 노출은 주로 전기용접, 정수 및 공기정화에 사용하는 오존발생장치 주변, 고압전기 장비 주변에서 발생된다.

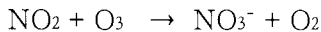
오존의 독성은 산화력이 강하기 때문에 (Budavari, S. 1989) 발생하는 것으로 주로 흡입, 눈이나 피부 접촉을 통해 흡수되고 오존농도 0.1-0.3 ppm에 한 시간 연속 노출되면 기침과 호흡기 질환 증상이 나타나고 0.1-1.0 ppm 농도에 2주 연속 접촉하면 두통과 시력장애가 동반된다.

반복 노출시에는 폐에 영향을 미치며, 가슴의 통증, 기침, 메스꺼움이 나타나고 기관지염, 심장질환, 폐기종 및 천식을 유발시킨다(정규철, 1995).

오존의 농도를 측정하기 위해 1960년대부

터 현재까지 검지관법, 비색법(Colorimetry), 직독식 방법(Direct-reader) 등 여러 가지 방법이 연구되었으며, 현재 가장 많이 사용되고 있는 방법으로는 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, IC)를 이용한 방법이다.

이 방법은 미국의 노동청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)에서 공기 중의 오존 농도를 측정하기 위해 제시한 방법으로 기본적인 원리는 다음과 같다.



오존이 아질산염( $\text{NO}_2^-$ )과 반응하여  $\text{NO}_3^-$ 로 산화되는 원리를 이용하여  $\text{NO}_3^-$ 이온을 자외선-가시선 검출기(UV/Vis detector)가 장착된 이온크로마토그래피로 분석하는 것이다.

이 방법은 측정방법이 간단하고, 저농도의 오존의 농도(ACGIH TLV 0.05 ppm)에서도 적용할 수 있는 장점이 있으며, 전기전도도검출기(Conductivity detector)가 부착된 이온크로마토그래피를 이용하여 오존을 분석할 수도 있다.

현재 생수 업체나 하수 처리장 등에서 오존이 많이 사용되고 있지만 오존

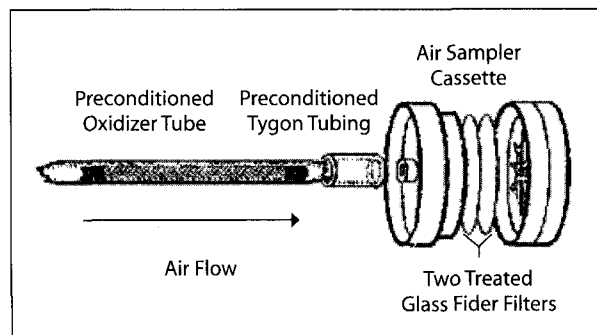
에 대한 작업환경 측정이 잘 이루어지지 않고 있으며 규모가 큰 업체만이 일부 자체적으로 실시하는 것으로 조사되었다(유호영, 2006). 하지만 오존에 대한 작업환경측정이 늘어나는 추세이고, 사용량과 독성을 감안한다면 정확한 오존의 측정과 분석 방법의 정립은 반드시 필요하다.

따라서 본 연구에서는 OSHA Method ID-214를 이용하여 공기중의 오존 농도를 분석할 수 있는 최적화된 방법을 찾고 실제 적용할 수 있는 방법에 대해 기술하고자 한다.

## 실험방법

### 1. 시료 채취 방법

아질산염이 코팅된 2장의 유리섬유여과지(Two nitrate-impregnated glass



〈그림 1〉 오존 채취를 위한 시료 매체

fiber filters, IGFFs)를 이용하여 시료를 채취하고 두 번째 필터는 파괴여부를 확인하기 위한 보충 필터로 사용되었다.

만약 SO<sub>2</sub>가 같이 발생하는 경우에는 pretube를 설치하여 SO<sub>2</sub>의 방해 작용을 미리 제거할 수 있다. 시료는 0.5 L/min의 유량으로 최대 180분정도 채취하고 0.25 L/min으로 시료를 채취할 때는 480분까지 시료를 채취한다.

아질산염이 흡수된 유리섬유여과지를 제조하는 방법은 NaNO<sub>2</sub>(0.3g), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.28g), Glycerol(1 mL)를 증류수에 넣어 총용량이 100 mL가 되게 하고 용액을 0.4 mL를 떠서 유리섬유여과지에 완전히 스며들도록 천천히 주입한다.

아질산염이 도포된 필터를 질소가 충전된 오븐(100℃)에 넣어 30분 동안 건조시키거나 질소가 충전된 데시게이터에서 1-2시간 건조시켜 사용한다.

이 여과지는 잘 밀봉하여 알루미늄 호일에 보관하면 최소 45일까지 안정된다.

## 2. 분석 방법

### 1) 표준용액 및 탈착률 검정용 시료 제조

#### ① 시약

- Sodium carbonate(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 99%
- Sodium bicarbonate(NaHCO<sub>3</sub>),

99%

- Sodium nitrate(NaNO<sub>3</sub>), 99.9%

#### ② 이동상 (1.9 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1.0 mM NaHCO<sub>3</sub>)

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.424g과 0.336g의 NaHCO<sub>3</sub>를 4 L의 용량플라스크에 넣고 증류수로 4 L를 채우고, 이동상은 기포 제거를 위해 초음파 처리를 한다.

#### ③ 표준용액제조 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1000 uL/mL)

1.3710g의 NaNO<sub>3</sub>를 증류수에 녹여 총용량을 1 L로 맞추어 stock solution으로 하고 이를 증류수로 희석하여 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 ug/mL 수준으로 다섯 농도를 제조하였다.

#### ④ 전처리 방법

- 카세트에서 필터를 갈색 20 mL 바이알

(표 1) 이온크로마토그래피 조건

Eluent	1.0 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0 mM NaHCO <sub>3</sub>
Column Temperature	Ambient
Column	Anion precolumn : AG9 Anion separator column : AS9
Output range	2 absorbance units full scale(AUFS)
Flow Rate	2.0 mL/min
Injection Volume	50 uL
Detection	UV, 200 nm

에 각각 넣는다.

- 바이알에 5 mL의 증류수를 넣고 간헐적으로 흔들어준다.
- 시료에 먼지나 불순물이 있을 때에는 실린지 필터를 이용해서 제거한 후에 분석한다.

## 2) 이온크로마토그래피 분석조건

NO<sub>2</sub>가 도포된 필터로 채취된 오존을 분석하기 위한 이온크로마토그래피의 분석 조건은 <표 1>과 같다.

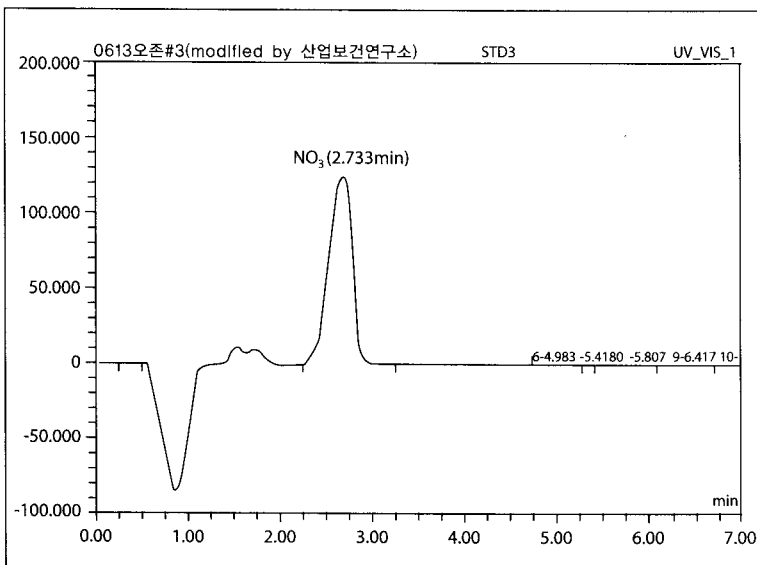
## 결과

### 1. 오존의 표준 검량곡선, 검출한계 및 정량한계

실험을 통하여 농도와 면적간의 회귀방정식을 구하고 기울기와 표준오차를 이용하여 검출한계(LOD, Limit of Detection)와 검량한계(LOQ, Limit of Quantitation)를 구하였다.

약 2.7분의 retention time에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 확인할 수 있었으며, 각 농도를 IC/UV-VIS(Dionex, 600)에서 분석한 결과 <그림 2>, <그림3>과 같은 검량선을 얻을 수 있다.

검출한계는 NIOSH(1995)에서 제시한 방법에 따라 아래와 같은 식으로 산출하였다.

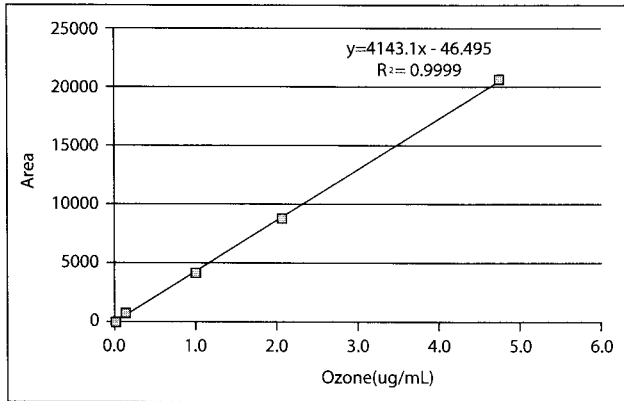


<그림 2> 오존의 크로마토그램

LOD = 3 sy/b (b= 기울기)

$$sy = [\sum (y_i - \bar{Y})^2 / (N-2)]^{1/2} \quad (N = \text{표준용액 시료수})$$

이 식에 의해 산출된 검출한계의 값은 0.496ug/mL NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이다. 아래와 같은 식으로 오존의 ppm 농도로 변환하면 검출한계는 0.062 ppm이고 정량한계는 검출한계의 3.3배인



〈그림 3〉 오존의 표준검량곡선

Sol Vol = 5 mL  
 CF = Conversion factor =  $O_3 / NO_3^- = 0.7742$   
 Mol Vol = Molar volume(L/mol) = 24.45 (25°C and 760 mmHg)  
 AV = Air volume(L)  
 Mol Vt = Molecular weight for  $O_3 = 47.997$  (g/mol)

## 2. 정확도 평가

0.2046 ppm이다.

$ppm O_3 = A \times (Mol Vol) / AV \times (Mol Vt)$

$A = (ug/mL NO_3^-) \times (Sol Vol) \times (CF)$

정확도 평가를 위해 실시한 탈착효율 검정은 3개의 농도 수준(0.5, 1.0, 2.0 ug/mL)의 오존을 각각 4개씩 조제하여 하룻밤 정도 실온에서 방치한 후 실험하여 탈착효율을 나타내었다.

〈표 2〉 탈착효율(Desorption efficiency)

농도(ug/mL)	시료 수	표준편차	탈착효율	CV(%)
0.5	4	0.0197	1.036	4.1
1.0	4	0.0393	1.002	3.9
2.0	4	0.0736	0.989	3.6

〈표 3〉 정밀도 실험결과

	시료 1 (0.5 ug/mL)	시료 2 (1.0 ug/mL)	시료 3 (5.0 ug/mL)
1회	0.498	1.033	5.082
2회	0.509	1.023	5.033
3회	0.490	1.069	4.971
4회	0.499	1.024	5.018
5회	0.499	1.014	4.967
6회	0.517	1.008	5.015
mean	0.502±0.008	1.028±0.022	5.014±0.045
CV(%)	1.6%	2.1%	0.9%

이온크로마토그래피를 이용한 오존의 3개 농도수준에 대한 탈착효율 평가 결과는 세 농도 모두 높은 탈착효율을 나타냈으며, 0.5 ug/mL일 때 103.6%, 1.0 ug/mL는 100.2%, 2.0 ug/mL는 98.9%의 효율을 나타내었다. 총 12개의 시료의 평균 탈착효율은 100.9%로 나타났다<표2>.

### 3. 정밀도 평가

정밀도 실험은 0.1, 1.0, 5.0 ug/mL의 농도 시료를 제조하여 6번씩 반복 실험을 하였다. <표 3>은 회수율 결과를 나타낸 것이다.

이온크로마토그래피를 이용하여 오존을 분석한 결과, 0.5 ug/mL농도수준에서는 변위계수는 1.8%이고 1.0 ug/mL농도수준에서는 변위계수가 2.1%, 5.0 ug/mL농도수준에서는 변위계수는 0.8%로 나타났다. 3개 농도의 6회 반복 실험에서 평균 변위계수는 1.56%이다.

### 결론 및 고찰

오존은 강력한 산화제이자 호흡기에 대해서는 강력한 자극원으로 작용하기 때문에 오존에 노출되었을 때 일차적으로 영향을 받는 기관이 호흡기이며, 오존에 의한 영향이 가장 문제가 되는 기관도 호흡기이다(ACGIH,

1986).

대기 중의 오존의 농도는 큰 변화 없이 일정하게 유지되는 것이 아니라 광화학 반응이 일어나기 좋은 조건이 되었을 때 다량의 오존이 생성되어 고농도로 여러 시간 유지되다가 다른 물질로 분해된다(Daniel P, 1992). 따라서 사람에게는 단시간 동안 고농도에 노출되었을 때 생길 수 있는 급성영향이 중요하다.

일반적으로 1-2시간 동안 고농도의 오존을 흡입하게 되면 호흡기에서 여러 가지 변화와 증상들이 유발되는데는 이들이 완전히 가라앉아 정상을 되찾는데에 수 일의 시간이 소요된다. 오존에 노출되었을 때 생기는 급성증상들은 기침, 숨참, 숨을 깊이 들이쉬었을 때 느껴지는 통증 등이다. 이러한 증상들에 뒤이어 폐기능상의 지표에도 변화가 온다(정규철, 1995).

직업적으로 노출되는 오존의 농도를 측정하기 위하여 1960년대부터 다양한 방법들이 연구되어 적용되어왔다.

1980년대 이전에는 요오드화칼륨(KI)과 오존의 반응하는 원리를 이용하여 액체흡수법(Bubbler)으로 시료를 채취하여 비색법으로 분석하는 방법이 많이 사용되었다(NIOSH, 1977).

이 방법은 간단하고 분석시간이 짧은 장점이 있지만 시료의 안정성에 문제가 있으며,

방해물질의 영향으로 정확한 오존의 농도를 측정하기는 어려웠다.

1986년에는 요오드화칼륨(KI)과 싸이오황산나트륨( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )의 반응으로 생성된 요오드( $\text{I}_2$ )를 분석하는 원리를 이용한 방법이 개발되었고(OSHA KIBRT, 1984), 이 방법은 다른 산화제(oxidant)들의 영향과 잠재적인 오염의 위험이 큰 단점이 있었다.

그 이후 시료의 저장성의 문제점을 해결하기 위해 trans-stilbene이 코팅된 유리구슬(glass bead)를 이용하여 오존을 측정하는 방법이 연구되었다(Sawatari, 1984).

이 방법은 올레핀(Olefin)과 오존이 반응하는 방법을 이용한 것으로 상대습도가 50%보다 낮을 때 시료 채취 효율이 저하되었고(Ku, 1989), 이 문제를 해결하기 위해 90% 아세토나이트릴(Acetonitrile)을 이용한 흡수법(Impinger)이 개발되었지만 인화성이 강하여 실제 현장에는 적용하지 못하였다.

최근에는 질산염이 코팅된 여과지를 이용하여 공기 중 오존을 채취하여 이온크로마토그래피로 분석하는 방법이 개발되었다(Koutrakis, 1993).

이 방법은 강한 산화력을 가진 오존의 특성을 이용하여 시료를 채취하는 방법으로 시료 채취 및 분석방법이 간단하고 다른 방해물질의 영향이 적으며, 분석의 감도가 좋은 방법으로 최근에 가장 최적화되어 있는 방법이다.

여러 업종의 다양한 사용과 독성에 비해 오존에 대한 작업환경측정은 잘 시행되지 않고, 일부 업체에서만 측정이 실시되었다(유호영, 2006). 오존의 직업적 노출은 음용수의 소독이나 섬유의 표백 등 광범위하게 일어날 수 있다. 오존의 다양한 사용과 독성을 고려하여 오존에 직업적으로 노출되는 근로자의 건강 영향을 고려하기 위해 오존에 대한 작업환경측정이 반드시 필요하고 또한 정확한 측정과 분석 방법의 정립은 반드시 필요한 과제이다.

따라서 본 연구에서는 OSHA Method ID-214를 이용하여 공기 중 오존 농도를 분석할 수 있는 최적화된 방법을 찾는 데 중점을 두고 분석법 검증을 수행하였다.

이온크로마토그래피를 이용한 공기 중의 오존의 분석 결과는 다음과 같다.

1) 이온크로마토그래피를 이용하여 공기 중 오존을 분석한 결과 검출한계는 0.062 ppm이었으며 검량한계는 0.2046 ppm이었다.

2) 질산염이 코팅된 유리섬유여과지를 이용한 오존의 채취 매체에 대한 탈착효율은 98.9%-103.6%의 범위로 높은 효율을 나타내었다.

3) 정밀도 실험에서 각 농도수준에서의 변

위계수는 0.8-2.1%로 안정적인 분석 결과를 나타내었다.

OSHA Method ID-214법이 오존 채취 매체의 안정성 및 탈착효율에서 높은 효율을

나타내었고 기기의 감도가 우수하여 저농도의 시료도 분석 가능하여 공기중의 오존 농도를 측정, 분석하는 방법으로 가장 적합한 것으로 판단된다. ☺

### ☺ 참고 문헌

1. 정규철. 산업중독편람. 신광출판사,1995
2. 한국산업안전보건공단. Korea Occupational Safety and Health Association(KOSHA) Code A-1-124, 2006
3. 서울시립대학교 도시과학연구원. 실내공간 실내공기오염 특성 및 관리방법 연구, 2002.
4. 유호영. 생수제조업체의 공기중 오존 노출 및 요중 Malondialdehyde의 분석에 관한 연구. 연세대학교, 2006
5. Occupational Safety and Health Administration(OSHA): Method ID-214 In OSHA Analytical Methods Manual 2003.
6. NIOSH. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. DDHS(NIOSH) Publication No. 94-116. Washington, D.C.:U.S. Government Printing Office, p. 238, 1994.
7. Occupational Safety and Health Administration Salt Lake Technical Center : Ozone(KIBRT) in \Workplace Atmospheres(USDOL/OSHA=SLCAL Method No. IOD-150). Salt Lake City, UTL Occupational Safety and Health Administration Salt Lake Technical Center, 1984.
8. Budavari, S. The Merck Index – Encyclopedia of chemicals, Drugs and Biologicals. Rahway, NJ: Merch and CO., INC. P. 1105 1989.
9. Daniel P. Hautman, Michele Bolyard. Analysis of oxyhalide disinfection by-products and other anions of interest in drinking water by ion chromatography. Journal of Chromatography A. Volume 602, Issues 1-2, 5 June 1992, Pages 65-74
10. Sawatari, K. Personal Dosimeter for Ozone using the Ozonolysis of Trans-stilbene. Industrial Health 22:117-126.1984.
11. Koutrakis, P., J.M.Wolfson, A. Bunyaviroch, S.E.Froehlich, K.Hirano and J.D.Mulik : Measurement of Ambient Ozone Using a Nitrite-Coated Filter. Anal. Chem. 65:209-214. 1993.