

## 이온크로마토그래피를 이용한 가스상 암모니아 분석방법 및 공정별 노출 실태 조사



대한산업보건협회 산업보건환경연구원 / 전 봉 환 · 김 창 현 · 최 호 춘

### 서론

공업적으로 널리 사용되는 암모니아( $\text{NH}_3$ )는 질소와 수소를 고압 하에서 촉매를 사용하여 직접 합성하는 방법인 하버-보슈법으로 주로 제조된다.

일반적인 용도로는 비료로 가장 많이 사용되며, 다음으로 공업용으로 사용된다. 공업용으로는 질산 제조, 유기합성 원료, 냉동용 혼합 냉각제, 농약 및 합성세제 제조, 금속처리 작업 등에 이용된다.

암모니아( $\text{NH}_3$ )는 자극적인 냄새가 강한 무색의 기체로 폭발성이 있으며, 공기와 폭발성 혼합가스를 만드는 가스상 물질이다. 암모니아의 작용기전은 호흡기, 눈 또는 피부 접촉을 통해서 침입하며, 피부와 점막에 대한 심한 자극제이다.

고농도의 암모니아가 눈에 들어가면 시력 장애를 일으키고 고농도의 가스를 흡입하면 호흡곤란, 기관지 경련, 흉통, 폐수종을 일으켜 치명적이다. 결과적으로 기관지염이나

폐렴을 일으키고 폐기능을 떨어뜨리는 독성을 지니고 있다(산업안전보건연구원, 2007).

암모니아의 노출기준을 살펴보면, 미국산업위생전문가협회(ACGIH)의 노출기준은 8시간 시간가중 평균농도(TWA)로 25 ppm이고 단시간노출기준(STEL)은 35 ppm으로 눈과 호흡기 자극을 막을 정도의 수준으로 노출기준을 설정하였다(ACGIH TLV, 2011).

또한 우리나라 고용노동부의 화학물질 및 물리적 인자 노출기준은 미국산업위생전문가협회(ACGIH)의 노출기준과 동일하며, 작업환경측정 대상 및 보건규칙상 관리대상유해물질의 가스상 물질류로 분류하였다.(고용노동부, 2010)

암모니아의 측정분석방법으로는 황산으로 처리된 고체 흡착튜브에 채취 후 증류수로 탈착하여 분광광도계로 정량 분석하는 방법(NIOSH 6015)과 이온크로마토그래피

로 분석하는 방법(NIOSH 6016, OSHA ID 188)이 있으며, 우리나라 안전보건공단에서는 액체포집 후 네슬러 시약으로 발색시킨 후 분광광도계로 정량 분석하는 방법(KOSHA CODE A-1-2006, A-1-32)을 권고하고 있다.

안전보건공단에서 제시하는 이 방법은 액체 포집법이기에 때문에 대상 물질인 암모니아 측정이 지역시료 채취만 가능하며, 시료의 보관 및 운반 등 불편한 점이 있다.

또한 분석에 있어서도 방해 작용이 많고 복잡하며, 네슬러 시약의 사용으로 분석자가 독성물질에 노출될 가능성이 존재한다.

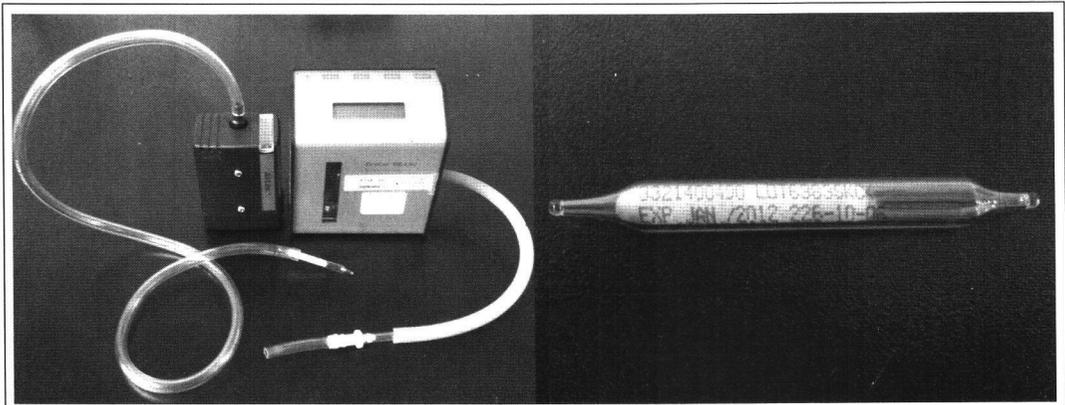
현재는 개인시료 채취와 분석결과의 정확성 및 분석자의 안전을 위해서 액체포집을 통한 분광광도계를 사용하는 분석법 대신 이온크로마토그래피를 이용하는 암모니아 측정분석방법이 권장되고 있다.

최근, 공장의 탱크나 어선의 냉동 창고 가스 누출과 같은 중독사고가 발생하고 있으며, 현재 암모니아에 대한 작업환경측정이 늘어나고 있는 추세인데도 다수의 기관에서 이온크로마토그래피 분석 장비를 갖추지 못하고 있어 암모니아의 측정과 분석 방법의 고찰은 반드시 필요하다고 본다.

따라서 본 연구에서는 NIOSH Method 6016을 이용하여 공기중 가스상 암모니아 농도를 분석할 수 있는 최적화된 방법에 대해 살펴보고, 암모니아를 사용하는 사업장의 주요 공정에서 노출되는 가스상 암모니아의 작업환경측정 결과를 통해 공정별 노출 실태를 파악하였다.

## 실험방법

### 1. 시료 채취 방법



〈그림 1〉 암모니아 채취를 위한 시료매체 및 펌프, 유량 보정계

고체 포집법을 이용한 암모니아 시료 채취는 황산 처리(sulfuric acid-treated)된 실리카겔 흡착튜브(SK C 226-10-06)를 사용한다. 입자성 물질의 방해 작용을 방지하기 위해서 0.8 $\mu$ m MCE prefilter를 사용할 수 있다.

시료는 0.1 - 0.5 l/min의 유속으로 0.1 - 96 l까지 채취가 가능하며 5 °C 상태에서 35일까지 저장이 가능하다.

시료 채취 전에 펌프를 보정한 후 채취 직전에 튜브의 양끝을 절단하여 유연성 있는 튜브를 만든 후 펌프와 연결하여 시료 채취하였다(그림 1).

## 2. 분석 방법

1) 표준용액 및 탈착률 검정용 시료 제조  
NIOSH Method 6016 방법에 따라 표준용액을 제조하고 황산 처리된 실리카겔 흡착튜브(SK C 226-10-06)에 암모니아 용액을 주입하여 탈착률 실험을 준비하였다.

시료의 탈착률 실험을 위해 암모니아의 각 농도를 수준별로 5개씩 조제하여 하룻밤 냉장에 보관 후 실험하였다.

각 시료의 농도는 0.53, 1.59, 3.18  $\mu$ g/ml이다. 분석에 사용된 시약, 분석조건 및 실험방법은 아래와 같다.

### ① 시약

- Ammonium chloride(NH<sub>4</sub>Cl), 99%
- Methane sulfonic acid(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H), 98%
- 증류수

### ② 이동상 (20mM Methane sulfonic acid + 증류수)

Methane sulfonic acid 2.4 ml를 2 l의 용량플라스크에 넣고 증류수로 2 l를 채우고, 이동상의 기포 제거와 불순물 제거를 위해 필터로 여과하여 사용한다.

\* OSHA Method# 188 방법에서는 IonPac 컬럼을 사용하는 경우는 이동상을 Methane sulfonic acid를 사용하도록 권고하고 있다.

### ③ 표준용액제조 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1059 $\mu$ g/ml)

3.1409 g의 Ammonium chloride를 증류수에 녹여 총 용량을 1 l로 맞추어 Stock solution을 만든 후 이를 증류수로 희석하여 0.53, 1.06, 2.12, 5.30  $\mu$ g/ml 수준으로 네 개의 농도를 제조하였다.

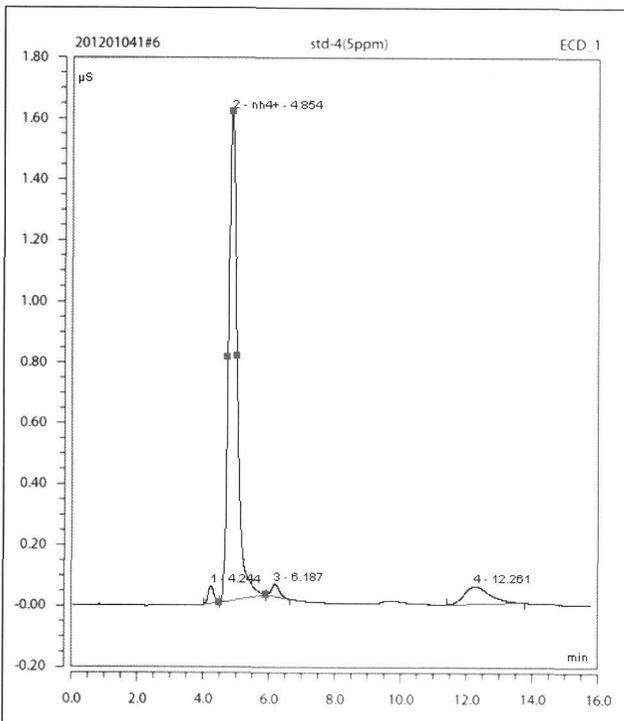
### ④ 전처리 방법

- 흡착관으로 부터 캡을 제거한다.
- 25 ml 원심분리관에 황산 처리된 실리카겔의 back층과 front층을 나누어 옮긴다.

※ note: 황산 처리된 실리카겔을 완벽하게 옮기기 위해서 원심분리관의

〈표 1〉 이온크로마토그래피 조건

Ion Chromatography	ICS 900 (Dionex사)
Eluent	20 mM Methane sulfonic acid
Column	Cation column : IonPac CS12A(4 × 250 mm) Guard column : IonPac CG12A(4 × 50 mm)
Flow Rate	1.0 ml/min
Injection Volume	5 µl
Suppressor	CSRS 300 4mm-suppressor
Detector	DS5 Conductivity detection



〈그림 2〉 암모니아의 크로마토그램

뚜껑을 닫는다.

- 각각의 원심분리관에 증류수 20 ml을 취한다.
- 원심분리관 뚜껑을 닫고 격렬히 흔든다.
- shaking 하면서 45 min동안 방치한다.

※ note: 암모니아가 증류수에 흡수된 후 1일 이내에 분석을 실시해야한다.

- 10ml 실린지(filter 내장)로 바이알에 옮겨 담는다.

## 2) 이온크로마토그래피 분석조건

황산 처리된 실리카겔 흡착튜브로 채취된 암모니아를 분석하기 위한 이온크로마토그래피의 분석 조건은 〈표 1〉과 같다.

## 결과

### 1. 암모니아의 표준 검량곡선, 검출한계 및 정량한계

NIOSH Method 6016의 실험 방법에 따라 암모니아를 분석한

크로마토그램을 나타낸 것은 <그림 2>와 같다.

암모니아는 특유의 화학적 특성으로 이온화 비율이 물보다 작아 고농도로 갈수록 해리도가 떨어진다(화학대사전, 2001).

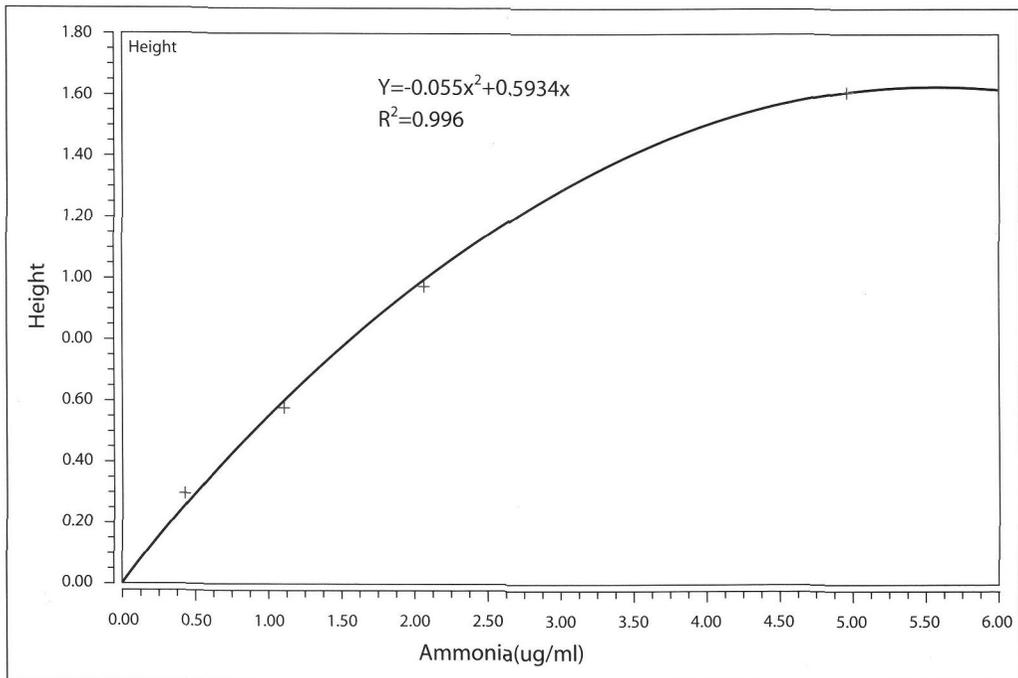
이러한 이유로 인해 표준용액의 회귀방정식은 선형(Linear)이 아닌 비선형(Quadratic)방식으로 2차 방정식을 사용하여 회귀방정식을 구해야 한다.

회귀방정식을 잘못 적용하면 검출한계(LOD)가 변경될 수 있으므로 데이터 분포와 잘 맞는 Curve를 사용하여 검출한계

(LOD)를 계산하여야 한다(산업안전보건연구원, 2009).

분석 시 결정한 암모니아의 농도와 높이 간의 회귀방정식을 구하고 Curve 및 기울기와 표준오차를 이용하여 검출한계(LOD, Limit of Detection)와 검량한계(LOQ, Limit of Quantitation)를 구하였다.

약 4.854분의 retention time에서  $NH_4^+$ 를 확인할 수 있었으며, 각 농도 수준의 표준용액 시료를 IC/Electrical Conductivity(Dionex, ICS 900)에서 분석한 결과 <그림 2><그림 3>과 같은 검량선을 얻을 수 있다.



<그림 3> 암모니아의 표준검량곡선

〈표 2〉 암모니아의 LOD 및 LOQ계산

<b>보정곡선의 종류</b>	비선형 이차방정식(Quadratic)
<b>회귀방정식</b>	$y=a+bx+cx^2$
<b>LOD 및 LOQ 계산식</b>	$y=a+KS$ $y=a+KS=a+bx+cx^2$ $x=\frac{-b+\sqrt{b^2+4KSc}}{2c}$
<b>설명</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• y=기기 반응 값</li> <li>• x=농도(LOD 및 LOQ)</li> <li>• a=보정곡선의 y절편</li> <li>• b=보정곡선의 기울기</li> <li>• c=보정곡선의 curve</li> <li>• LOD계산시 K=3</li> <li>• LOQ계산시 K=10</li> <li>• S=표준오차</li> </ul>

검출한계(LOD)는 미국화학학회(ACS, 1983)의 가이드라인에서 제시한 방법에 따라 〈표 2〉와 같은 식으로 산출하였다.

위의 식에 의해 산출된 검출한계의 값은 0.848  $\mu\text{g/ml}$ 이며, 정량한계는 4.418  $\mu\text{g/ml}$   $\text{NH}_4^+$ 이다.

아래와 같은 식으로 암모니아 농도를 ppm으로 변환하면 검출한계는 0.108 ppm 이고 정량한계는 3.316 ppm이다(채취유량은 30 l로 설정 시).

$$\text{NH}_3(\text{ppm}) = \frac{(\text{sample-blank}) \times \text{Solvent volume} \times \text{CF} \times \text{Mole volume}}{\text{Air volume} \times \text{M.W}}$$

Solvent volume = 20 ml

CF = Conversion factor =  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+ = 0.9441$

Mole volume = 24.45 l/mole(25°C and 760 mmHg)

Air volume = 30 l 기준으로 설정

M.W = Molecular weight for  $\text{NH}_3 = 17.03(\text{g/mol})$

## 2. 정확도 및 정밀도 평가

정확도 평가를 위해 실시한 탈착효율 검정은 공시료와 3개의 농도 수준(0.53, 1.59, 3.18  $\mu\text{g/ml}$ )의 암모니아 탈착시료를 각각 5개씩 조제하여 하룻밤 정도 냉장 보관 후 실험하여 탈착효율을 평가하였다.

이온크로마토그래피를 이용한 암모니아의 3개 농도 수준에 대한 총 15개의 시료의 평균 탈착효

율은 102.3%로 나타났다.

정밀도 실험은 정확도 평가와 동일한 0.53, 1.59, 3.18  $\mu\text{g/ml}$ 의 3개 농도 시료를 제조하여 5번씩 반복 실험을 하였으며, 정밀도 실험 결과 변이계수의 전체 평균은 4.4%로 나타났다(표 3).

## 공정별 암모니아 노출 실태

암모니아 노출 실태 조사는 2011년도 158곳의 사업장에서 실시된 작업환경측정 개인 시료로, 총 395건을 대상으로 하였다.

암모니아가 주로 사용되는 대표적인 8개의 공정을 분류하여 각 공정별 가스상 암모니아의 노출 실태를 파악하였다. 대표적인 암모니아 공정과 검출 건수는 〈표 5〉와 같다.

〈표 3〉 정확도 및 정밀도 평가

평가	시료 수(개)	계산방법	결과(%)
정확도	15	탈착효율(%) = $\frac{\text{분석량}}{\text{첨가량}} \times 100$	102.3±7.2
정밀도	15	변이계수(%) = $\frac{\text{표준편차}}{\text{평균}} \times 100$	4.4±0.1

〈표 5〉 대표적인 암모니아 사용 공정과 검출 건수

공정	시료 수	검출 건수
제조 및 합성	133	70
실험실	74	32
냉동	66	29
고무 생산	52	23
저장고	30	11
포장	17	10
금속처리	13	5
폐수처리	10	4
Total	395	184

공업용으로 많이 사용되는 암모니아는 주로 비료 원료와 냉동 및 화학 산업에 널리 사용된다.

본 연구에서 암모니아가 많이 사용되거나 발생하는 주요한 공정을 대상으로 하였으며, 암모니아 제조 및 합성, 실험실, 냉동, 고무 생산, 저장고, 포장, 금속처리, 폐수처리 순으로 공정의 수는 차이가 있다.

세부적으로 공정별 암모니아 사용 용도와 시료 수를 보면 제조 및 합성의 경우 공업적으로 암모니아를 합성, 제조하여 비료 원료인 요소, 질산, 황산암모늄을 제조하는 공정이며, 133건으로 가장 많았다.

또한 실험실에서 실험용으로 암모니아 가스를 사용하는 공정 74건, 액체 암모니아를 혼합 냉각제로 사용하는 냉동 공정 66건, 비가공된 라텍스를 운송하거나 저장 시 응고되지 않도록 암모니아 가스를 사용하는 공정 36건으로 위 4개의 공정이 대다수를 차지하였다.

그 외에 의약품과 세척액 용도로 사용하기 위해 암모니아수를 저장하거나 금속 처리, 과일 저장고, 폐수처리 공정 등이 있다.

본 연구의 자료 분석 결과, 가스상 암모니아의 농도는 대수정규분포하며, 주요 공정별로 검출된 암모니아 농도의 기하평균과 기하표준편차를 구하였다.

분석한 전체 시료 395건의 결과를 살펴보면, 노출기준인 8시간 시간가중 평균농도(TWA)로 25 ppm을 초과하는 시료는 없었으며, 211건이 불검출 결과를 보였다.

또한 모든 시료의 농도에 따른 분포를 보면 전체 시료 수 395건 중 불검출이 211건(53.4%), 검출한계 >0.5 ppm은 89건, 0.5-1.0 ppm은 47건, 1.0-1.5 ppm은 21건, 1.5-2.0 ppm은 4건, 2.0-2.5 ppm은 7건, 2.5-3.0 ppm은 3건, 3.0-3.5 ppm은 1건, 3.5 ppm 이상은 12건의 분포를 보였다.

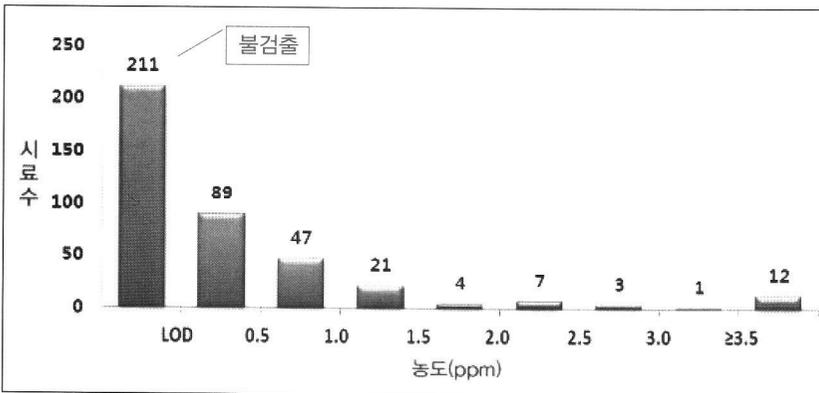
검출한계 이상 시료 중 주로 1.5 ppm이

하 시료가 전체 시료 수의 39.7%를 차지하여 대부분 암모니아 작업환경측정 결과의 농도 수준은 노출기준과 비교해 볼 때 낮은 것으로 나타났다(그림 4).

우선 검출한계 이상으로 검출 되는 시료에 대한 각 공정별 농도의 기하평균에서 제조 및 합성 공정은 0.61 ppm, 실험실은 0.64 ppm, 냉동은 0.43 ppm, 고무 생산은 0.93

ppm, 저장고는 0.37 ppm, 포장은 0.47 ppm, 금소처리 0.37 ppm, 폐수처리 0.71 ppm으로 모든 공정에서 노출기준과 비교해 낮은 농도 수준이었으며, 고무생산 공정의 농도가 가장 높게 나타났으나 공정간 농도는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

모든 공정의 기하평균은 0.57 ppm이며, 농도범위는 0.108 - 18.523 ppm의 범위를 보였다. 암모니아의 기하평균과 기하표준편차는 <표 6>과 같다.



<그림 4> 암모니아의 전체 시료의 농도별 분포

위와는 별도로 모든 시료 395건을 대상으로 Simple approximation Method에 근거하여 불검출(ND)의 값을 검출한계(LOD)

의 절반으로 적용하여 공정별 암모니아의 기하평균과 기하표준편차는 0.162 ppm, 4.1731로 나타났다(Hornung R.W, 1990).

### 결론 및 고찰

암모니아는 상온에서 무색의 가연성 기체이며 공기보다 가볍

<표 6> 암모니아 공정별 기하평균 및 기하표준편차

공정	검출 건수	암모니아 농도( ppm)		
		기하평균	기하표준편차	범위
제조 및 합성	70	0.61	3.029	0.113 - 18.523
실험실	32	0.64	2.651	0.108 - 2.833
냉동	29	0.43	4.154	0.125 - 12.108
고무 생산	23	0.93	4.631	0.119 - 13.418
저장고	11	0.37	5.155	0.112 - 2.069
포장	10	0.47	2.323	0.193 - 1.029
금속처리	5	0.37	5.718	0.131 - 1.722
폐수처리	4	0.71	3.011	0.194 - 1.617
Total	184	0.57	3.83	0.108 - 18.523

고 고압 상태에서는 액화된다. 특징으로는 숨이 막힐 것 같은 강한 냄새가 발생한다. 암모니아의 노출경로는 흡입, 눈 또는 피부 흡수를 통해서 침입이 가능하다.

제조 및 사용 용도를 보면 비료 제조 원료와 냉동 시 냉매, 정유산업, 질산 제조, 폭약, 플라스틱 제조 등에 널리 사용되는 물질이다. 국내 제조 및 사용량을 파악한 2004년의 선행된 연구 결과, 암모니아의 제조량은 52,683톤이며 사용량은 838,673톤 및 판매량은 446,966톤으로 나타났다(환경부, 2004).

현재 암모니아에 대한 작업환경이 늘어나고 있으며, 사업장에서 암모니아 노출로 인한 중독 사고를 볼 때 그 제조량과 사용량은 증가하였을 것으로 판단된다.

본 연구에서 2011년도 158곳의 사업장에서 실시된 작업환경측정 개인 시료 총 395건을 대상으로 대표적인 공정을 분류하고 실태를 조사한 결과, 모든 공정의 노출 수준은 낮은 것으로 평가 되었다.

하지만 암모니아는 기체 또는 고압의 액화상태로 저장되기 때문에 폭발 위험과 기체의 확산속도가 빨라 고농도의 노출 시 눈과 피부에 자극을 심한 자극을 주며 호흡기에 손상을 일으켜 인명사고가 발생할 수 있기에 작업환경의 관리가 필요하다(산업안전보건연구원, 2007).

암모니아는 작업환경측정대상 물질로, 최근까지 임핀저를 사용한 액체포집법을 통한 지역시료 채취를 하여 분광광도계로 정량 분석하는 방법으로 근로자의 노출을 평가하였다.

작업환경측정 및 정도관리 규정의 가스상 물질 측정방법에 개인시료 채취기를 사용하여 근로자 호흡기 위치에서 측정하여야 한다고 명시되어있다.

하지만 기존의 측정방법은 지역시료 채취이며, 분석에 있어 방해 작용이 많고 분석자가 사용하는 시약의 독성 노출로 인해 여러 한계점이 있는 측정분석법이라 할 수 있다.

그래서 현재 고체 흡착관으로 채취하여 이온크로마토그래피를 통한 분석 방법이 권장되고 있지만, 이 분석 방법 소개와 암모니아를 측정 분석하기에 적합한 분석법인지에 대한 평가가 이루어져야 한다고 본다.

분석법 평가를 위해 표준 용액을 제조하여 표준검량곡선을 작성하고, 정확도 평가를 위해 탈착효율을 구하고 반복 측정을 통해 정밀도를 평가하였다.

평가 결과, 이온크로마토그래피를 이용한 분석법의 검출한계(LOD)는  $0.848 \mu\text{g/ml}$ 이며, 정량한계는  $4.418 \mu\text{g/ml}$ 이었다.

정확도 실험의 분석 결과, 암모니아의 3개 농도 수준에 대한 총 15개의 시료의 평균 탈착효율은 102.3%로 나타났다.

또한 정밀도 실험 결과 변이계수의 전체 평균은 4.4%로 나타났다. 하지만 아직까지 실리카겔에 대해서는 흡착력, 탈착, 탈착효율, 저장, 흡착부위별 경쟁 등의 변수들에 대한 체계적인 연구는 진행되지 못했다(산업안전보건연구원, 2010).

차후 근로자를 대상으로 암모니아 노출의 정확한 측정과 분석을 위해 NIOSH Method 6015, 6016에 사용되는 시료 채취 매체의 검증과 여러 분석법간 비교에 대한 연구가 진행되어야 한다고 생각된다. 🌱

### ☞ 참고문헌

1. 한국산업안전보건공단: Korea Occupational Safety and Health Association (KOSHA) Code A-1-032, 2006.
2. 고용노동부: 유해물질의 허용농도, 노동부 고시 제2010-44호. 고용노동부, 2010
3. 한국산업안전보건공단 : 산업안전보건용어사전 2007
4. Occupational Safety and Health Administration(OSHA): Method ID-188 In OSHA Analytical Methods Manual 2002.
5. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. ACGIH, 2011
6. National Institute of Occupational Safety and Health(NIOSH) : Method 6106.
7. National Institute of Occupational Safety and Health(NIOSH) : Method 6105.
8. 한국산업안전보건공단 : 2009년 작업환경측정기관 정도관리 교육자료집, 보건분야-교육자료, 연구원 2009-38-920
9. 한국산업안전보건공단 : 2010년 작업환경측정기관 정도관리 교육자료집, 보건분야-교육자료, 연구원 2010-49-632
10. 산업안전보건연구원 : 단시간 및 최고 노출기준 설정물질에 대한 작업환경 평가방안 연구, 보건분야-연구자료, 연구원2007
11. 환경부 : 2004년 유독물 유통·취급실태 조사결과
12. 화학대사전편집위원회 편, 성용길, 김창홍 역, 《화학대사전》, 서울: 世和, 2001, ISBN 89-317-0439-9 (Vol.6).
13. Hornung, R.W., and L.D. Reed. 1990. Estimation of average concentration in the presence of nondetectable values. Appl. Occup. Environ. Hyg. 5(1): 46-51