

# 유도결합플라즈마를 이용한 지르코늄의 분석

대한산업보건협회 산업보건환경연구원 / 신 나 리

## 서론

지르코늄(zirconium, CAS No. 7440-67-7)은 1789년 M. H. 클라프포트가 보석으로 알려져 있던 광물 지르콘에서 발견하여, 지르코늄이라고 명명하였다. 그 후 1824년 J. J. 베르셀리우스가  $K_2ZrF_6$ 를 금속칼륨으로 환원시켜 처음으로 금속지르코늄을 분리시켰다. 지르코늄은 화학 원소로 기호는 Zr, 원자 번호는 40이다. 광택이 있는 회백색의 단단한 전이 금속으로 타이타늄과 비슷하다. 천연으로는 비교적 풍부하게 존재하며, 클라크수(지각의 평균 함유량) 165 ppm으로 제20위이다. 바닷물 속에는  $0.02 \mu\text{g}/\ell$ 가 존재한다. 주요 광물은 지르콘  $ZrSiO_4$ , 바텔라이트  $ZrO_2$  등이며, 이밖에 타이타늄·토륨·희토류원소 등의 광물 속에 부성분으로 함유되어 있고, 화성암 속에도 널리 분포한다.

지르코늄은 주로 지르콘으로 산출되며 부식에 대한 저항이 강하다. 부식에 강하고 중성자 단면적이 작은 특징 때문에 원자로를 만드는데 주로 쓰이며 주철 및 강철 제조, 렌즈 및 TV 튜브용 연마분, 아크 램프, 플라스틱 안료, 페인트, 도자기, 위성 반사표면 시약, 유기 반응 촉매, 불꽃제조술 등으로 사용되어 진다(고용노동부, 2010). 또한 산화 지르코늄( $ZrO_2$ )은 모조 다이아몬드, 모조 치아, 광커넥터 페룰로 사용된다.

지르코늄 화합물의 독성은 낮으나 사람의 피부에 지르코늄 염류를 반복해서 바르면 육아종이 생긴다. 지르코늄의 환원과정에서 발생하는 훈증기에 1~5년 동안 폭로된 근로자 중에서 건강장해를 일으킨 사람은 없다(정규철, 1995).

지르코늄이 함유된 탈취제를 사용하여 겨드랑이에 육아종이 발생한 예가 보고되어 있다.

랫트에서 경구투여의 LD<sub>50</sub>은 화합물질에 따라 다르나 보통 2.5 g/kg이다. 사염화지르코늄을 개에게 2개월 동안 흡입시키면 6 mg Zr/m<sup>3</sup> 농도에서 혈색소와 적혈구 수가 약간 감소하고 사망률이 약간 높아진다. 이러한 작용은 염화수소가 유리되기때문에 생긴다. 산화지르코늄 75 mg Zr/m<sup>3</sup> 농도의 먼지에 1개월 폭로된 동물에서는 아무런 작용도 나타나지 않는다. 랫트를 고농도의 규산지르코늄에 7개월 동안 폭로하면 폐의 X-선상에 음영이 나타나지만 이것은 단순히 조영물질이 침착하기 때문이고 세포반응은 전혀 일으키지 않는다. 음료수에 황산 지르코늄 5 ppm을 첨가하여 마우스에 평생 동안 투여하여도 종양발생률이 증가하지 않았다(정규철, 1995).

지르코늄에 대한 인체 발암성 연구에 따르면, 미국산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienist, ACGIH)에서는 지르코늄의 Threshold Limit Value(TLV)를 TWA 5 mg/m<sup>3</sup>, STEL 10 mg/m<sup>3</sup>으로 설정하고, 인체에 대한 조사결과 발암성 물질로 분류되지 않은 A4로 규정하고 있다(ACGIH, 2010).

우리나라는 지르코늄의 노출기준을 TWA 5 mg/m<sup>3</sup>, STEL 10 mg/m<sup>3</sup>으로 설정하고 있다(고용노동부, 2010).

본 연구소에서 2012년 1월~12월까지 분석한 지르코늄의 시료 수는 210개이며, 전체 평균은 0.113 ± 0.297 (범위 : 0.0001~1.5400) mg/m<sup>3</sup>이었으며, 총 210개의 시료 중 199개(94.8%)의 시료가 노출기준(5 mg/m<sup>3</sup>)의 0.01배로 전체시료의 94.8%가 노출기준의 1/100배 이하 수준으로서 낮은 농도수준으로 나타났다.

따라서 작업장에서 채취한 시료를 분석에 사용할 경우에 낮은 농도에서도 재현성 있는 결과를 얻을 수 있어야 하며, 작업장 지르코늄 농도의 정확한 측정과 분석, 그 대책이 요구되고 있음을 알 수 있다.

따라서 본 연구의 목적은 유도결합플라즈마를 이용해 NIOSH Method 7300을 근거하여 지르코늄의 표준검량곡선을 작성하고 검출한계와 정량한계, 정밀도 및 정확도를 평가하고자 하였다.

## 분석방법

### 1. 표준용액 및 회수율 검정용 시료 제조

NIOSH Method 7300 방법에 따라 막여과지(0.8 μm, cellulose ester membrane)로 지르코늄을 채취하고 회화법을 이용한 전처리법으로 4% HNO<sub>3</sub>, 1% HClO<sub>4</sub>이 혼합된 용액으로 희석하여

유도결합플라즈마(Inductively Coupled argon Plazma, ICP)로 정량하였고 시약, 분석조건 및 실험방법은 아래와 같다.

### 1) 시약

- Zirconium Calibration stock solution(1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )
- Nitric acid
- Perchloric acid
- Distilled, deionized water
- Dilution acid : 4%  $\text{HNO}_3$ , 1%  $\text{HClO}_4$
- Argon

### 2) 표준용액 제조

표준 검량선은 원자흡광광도용 금속표준액을 사용하여 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 mg/L 수준으로 네 농도를 제조하였다(표 1).

<표 1> 지르코늄의 표준용액 농도수준

Standard	Zr(mg/L)	TLV levels
STD Blank	0.00	0.0000
STD 1	0.05	0.0005
STD 2	0.10	0.0010
STD 3	0.50	0.0050
STD 4	1.00	0.0100

### 3) 회수율 실험

회수율 검정에 있어서 Cellulose Ester Membrane(0.8  $\mu\text{m}$ ) 여과지에 금속표준액을 일정량 떨어뜨렸으며, 농도수준은 공기 중 시료를 200 L 채취하였을 때를 기준으로 지르코늄의 노출기준 5  $\text{mg}/\text{m}^3$ 의 0.0005(0.0005 mg/sample), 0.0010(0.0010 mg/sample), 0.0050(0.0050 mg/sample)배 TLV 수준으로 세 농도를 제조하였으며 시료와 동일하게 전처리하였다.

### 4) 시료의 전처리

전처리는 NIOSH Method 7300 방법에 따라 시료가 담긴 Cellulose Ester Membrane(0.8  $\mu\text{m}$ ) 여과지를

회화법으로 전처리하였으며 10 mL 볼륨플라스크에 넣고 4% HNO<sub>3</sub>, 1% HClO<sub>4</sub>이 혼합된 희석용액으로 표선을 맞춘 용액을 시료로 하였다.

## 5) 검출한계(Limit of Detection, LOD) 및 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ)

농도와 면적간의 회귀방정식을 표준오차값과 기울기값을 이용하여 검출한계  $LOD=3 \times SE$ (SE:standard error, b:검량곡선식에서 기울기값)산출하였으며, 정량한계  $LOQ=3.3 \times LOD$ 를 이용하여 산출하였다(AIHA, 1988).

## 2. 지르코늄의 분석조건

본 실험은 Argon gas를 이용한 유도결합플라즈마(Inductively Coupled argon Plazma, ICP)를 이용하여 정량하였다(표 2).

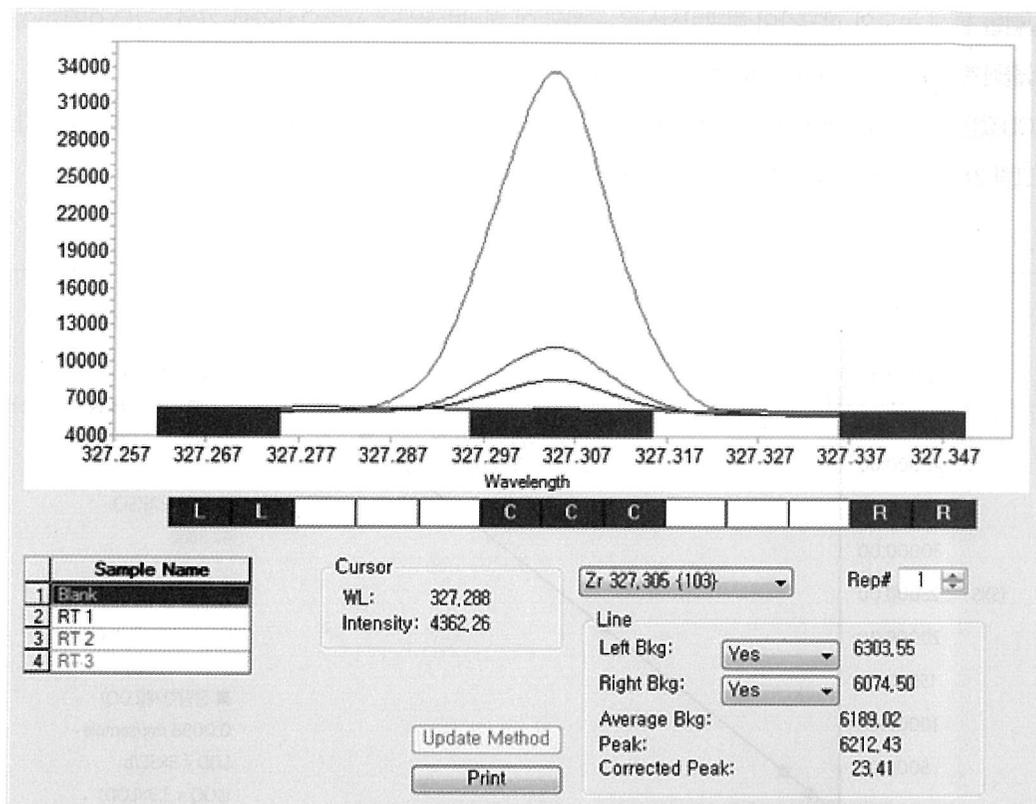
<표 2> ICP Condition

RF Power(W)	1350
Nebulizer Flow(L/min)	0.5
Auxiliary Gas Flow(L/min)	0.5
Sample Flush Time(sec)	25
Max Intergration Time(sec)	30
Repeats	3
Plasma View	Axial
Analysis Maximum Intergration Times(sec)	Low WL Range 15 High WL Range 5
Wavelength(nm)	327.305

## 결과 및 고찰

### 1. 지르코늄의 표준 검량 곡선, 검출한계 및 정량한계

<그림 1>은 NIOSH Method 7300으로 지르코늄을 분석한 것을 나타낸 것으로 지르코늄의 피크이다.



<그림 1> 지르코늄의 피크

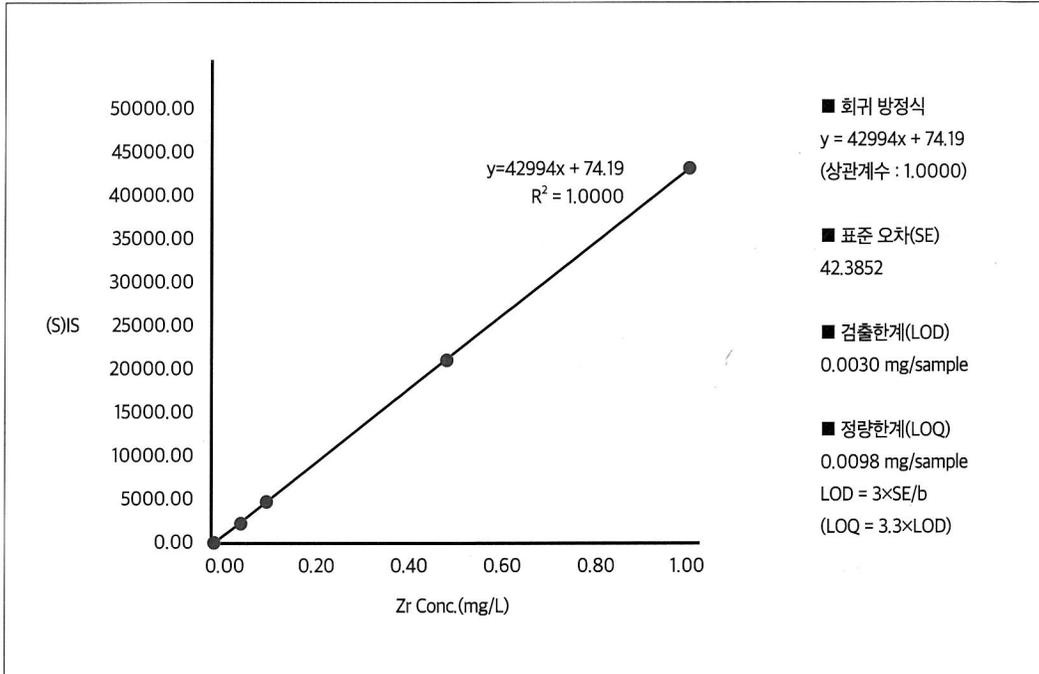
검출한계 및 정량한계 실험을 위해 지르코늄의 가장 낮은 농도인 공 시료를 포함하여 3개의 시료를 제조하여 분석하였으며, 이때 사용한 표준용액의 농도 및 이를 분석한 유도결합플라즈마의 피크 값은 <표 3>와 같다.

<표 3> 지르코늄의 표준용액의 양 및 피크값

Standard	Zr(mg/L)	(S)IS
STD Blank	0.00	49.62
STD 1	0.05	2262.00
STD 2	0.10	4389.00
STD 3	0.50	21520.00
STD 4	1.00	43090.00

실험을 통해 농도와 피크간의 회귀방정식을 구하고 이 회귀방정식의 표준오차값과 기울기값을 이용하여 검출한계(LOD, Limit of detection)와 정량한계(LOQ, Limit of quantitation)를 구하였다.

LOD값은 0.0030 mg/sample이고 정량한계는 검출한계 값의 3.33배인 0.0098 mg/sample로 계산되었다. <그림 2>는 유도결합플라즈마를 이용한 지르코늄의 검량곡선을 나타낸 것이다.



<그림 2> Calibration curve for Zirconium

## 2. 정확도 평가

정확도 평가를 위해 실시한 회수율 검정은, 지르코늄을 각 농도 수준별로 5개씩 조제하여 하룻밤 정도 실온에서 방치한 후 시료와 동일하게 전처리하여 분석을 실시하였다. <표 4>는 회수율 결과를 나타낸 것이다.

유도결합플라즈마를 이용하여 지르코늄을 분석한 결과 0.0005 mg/sample의 농도 수준에서 평균 회수율은 95.5%(범위 : 92.3~96.4 %), 0.0010 mg/sample의 농도 수준에서 평균 회수율은 96.8 %(범위 : 94.1~98.3 %), 0.0050 mg/sample의 농도 수준에서 평균 회수율은 97.7 %(범위 : 95.5~99.2 %)로 나타났다. 3개 농도수준에서의 전체 평균 회수율은 96.7 %로 높은 효율을 나타내었다.

&lt;표 4&gt; 지르코늄의 회수율 실험 결과

n.	Sample 1 0.0005 mg	Sample 2 0.0010 mg	Sample 3 0.0050 mg
1	96.4 %	98.3 %	99.2 %
2	96.1 %	96.3 %	98.1 %
3	93.3 %	94.1 %	95.5 %
4	95.6 %	98.2 %	98.3 %
5	96.3 %	97.1 %	97.5 %
Mean±SD	95.5 ±0.013 %	96.8 ±0.017 %	97.7 ±0.014 %
Total Mean		96.7 %	

### 3. 정밀도 평가

정밀도는 각 농도별 변이계수(coefficient of variation, CV)로 표현하였다. 변이계수를 구하는 공식은 <식 1>과 같다(Taylor, 1987).

$$\text{<식 1> CV(변이계수)} = \frac{S}{\bar{x}}$$

여기서, S : 표준편차

$\bar{x}$  : 평균

정밀도 평가에서는 정확도 평가와 같은 방법으로 서로 다른 3개의 농도에서 5회 반복 분석을 통해 반복 분석 시 나타나는 분석 값의 차이가 어느 정도 되는지를 평가하여 정밀도를 평가하였다.

정밀도 평가결과 각 농도 수준에 대한 변이계수는 1.4, 1.8, 1.4%로 나타났으며, 3개 농도 수준 전체의 변이계수는 1.5%로 평가되었다(표 5).

&lt;표 5&gt; 지르코늄의 정밀도 평가 결과

n.	Sample 1 0.05 mg/L	Sample 2 0.10 mg/L	Sample 3 0.50 mg/L
1	0.0481819	0.0982602	0.4960790
2	0.0480625	0.0962944	0.4906210
3	0.0466313	0.0940660	0.4773650
4	0.0478101	0.0981563	0.4914890
5	0.0481553	0.0970788	0.4875450
Mean(mg/L)	0.0477682	0.0967711	0.4886198
SD(mg/L)	0.0006523	0.0017158	0.0069947
CV(%)	1.4	1.8	1.4
Total CV(%)		1.5	

## 결론

유도결합플라즈마를 이용한 지르코늄의 분석 결과는 아래와 같다.

1. 유도결합플라즈마를 이용하여 지르코늄을 분석하였을 때, 검출한계는 0.0030 mg/sample이었으며, 정량한계는 0.0098 mg/sample이었다.
2. 정확도 평가를 위해 실시한 회수율 검정 실험에서 지르코늄의 회수율은 93.3~99.2 %의 범위로 높은 회수율을 나타내었다.
3. 정밀도 평가에서는 각 농도 수준에 대한 변이계수는 1.4~1.8%의 범위로 3개 농도수준 전체 변이계수는 1.5%로 평가되었다.

저농도의 지르코늄의 정확한 분석을 위해 분석 감도가 우수하고 정확도와 재현성이 높은 유도결합플라즈마를 이용해 NIOSH Method 7300 분석방법을 근거하여 분석하는 것이 바람직할 것으로 판단된다. 

### 참고문헌

1. 한국산업안전보건공단 : Korea Occupational Safety and Health Association(KOSHA) Code A-1-001, 2006
2. 고용노동부 : 작업환경측정기관에 관한 정도관리규정, 고용노동부고시 1992:제92-18호
3. 고용노동부 : 화학물질 및 물리적인자의 노출기준 고용노동부고시 제2012-31호
4. 고용노동부 : 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheet), 고용노동부고시 2010
5. 조규상 : 산업보건학, 서울, 노문사, 1984
6. 정규철 : 산업중독편람, 신광출판사, 1995
7. NIOSH [1994]. Method 7300: Elements by ICP, NIOSH Manual of Analytical Methods, Fourth Edition, Issue 2, Aug. 15, 1994
8. OSHA Analytical Manual, U.S Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration; OSHA Salt Lake Technical Center: Sandy, UT, 2002; Method 121 : Metal & Metalloid Particulates In Workplace Atmospheres(Atomic Absorption)
9. Taylor JK : Quality Assurance of Chemical Measurement. Chelsea, MI: Lewis Publishers Inc.; 1987. p.20~24.
10. ACGIH. TLVs and BEI. 2011
11. AIHA. Quality assurance manual for industrial hygiene chemistry, 1988