



## 작업환경 측정용 실리카겔과 전처리 과정에서 의 산류물질(황산, 염산, 질산, 인산, 불산) 오염에 관한 연구

대한산업보건협회 산업보건환경  
연구원 / 한성대학교 기계시스템  
공학과

원혜정 / 박두용

### 1. 연구배경

작업환경 중 가스 상의 주요 유해물질은 크게 무기산류와 유기용제가 있다. 산류물질은 대표적으로 황산, 염산, 질산, 불산, 인산 등이 있다 (산업안전보건법 시행규칙 별표 11의 4).

공기 중 산류물질을 채취하기 위한 시료채취기구로는 주로 실리카겔 관을 사용한다(NIOSH 7903). 실리카겔은 일반적으로 규산나트륨에

황산이나 염산을 가하여 중화한 후 시간이 지나면서 겔화되면 물로 세척하여 염분을 제거한 후 건조시켜 제조한다(김수진 등, 2005). 따라서 실리카겔에는 산류물질이 잔류되어 있을 가능성이 크다. 산류(황산, 염산, 질산, 불산, 인산)를 분석할 때 실리카겔 관의 공시료에서도 여러 가지 산류 물질이 검출되는 경우가 많은 것은 바로 이러한 이유 때문이다.

공시료에서 측정대상 물질이 검출되면 측정의 정확도에 영향을 미칠 가능성이 있다. 실리카겔 관에 산류물질이 오염되어 있을 가능성이 있고, 실제로 그 동안 산업위생실험실에서 실리카겔 관의 시료를 분석하는 동안, 공시료에서도 여러 가지 산류물질이 검출된 바가 있으므로 이에 대한 정확한 실태 파악이 필요한 실정이다. 실제로 실리카겔에 산류물질이 잔류되어 있다면 어떤 물질이 얼마나 잔류 또는 오염되어 있는지 파악할 필요가 있다.

본 연구는 위와 같이 제기된 문제에 대하여 실험적 연구를 통해 그 실태를 파악하고 작업환경측정에 미치는 영향 및 오차를 최소화하기 위한 기초자료를 제공하고자 실시하였다.

본 연구의 구체적인 목적은 작업환경측정에 널리 사용되는 시중의 실리카겔 관을 대상으로 공시료 중에서 산류 물질이 얼마나 검출되는지, 또한 공시료 이외에 전처리 과정에서 산류의 오염에 영향을 미치는 요인이 어떤 것이 있는지 밝히고자 하는 것이었다.

## 2. 연구대상 및 방법

분석실험방법은 미국 산업안전보건연구원의 시험법인 NIOSH 7903을 준수하였다. 분석기기는 미국 Thermo사의 이온 크로마토그래피(Ion chromatography; IC) 모델 ICS-1600을 사용하여 실험하였으며, 분리관은 Ion Pac AS4A를 사용하였다.

조사대상 실리카겔 관은 우리나라에서 널리 사용하는 SKC사와 Supelco사의 2종류였다. 전처리 과정에서 또 다른 오염원으로 의심되는 유리병(vial)과 여과지(filter)의 산류물질 오염가능성에 대해서도 검증하였다. 이온크로마토그래피의 분석 조건은 다음 <표1>와 같다.

<표1> 이온크로마토그래피 분석 조건

Parameter	Analytical Condition
Analytical column	Ion Pac(AS4A 4*250 mm, AG4A 4*50 mm)
Detector	Conductivity detector
Suppressor	ASRS 500
Eluent	1,7 mA NaHCO <sub>3</sub> /1,8 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Flow rate	2 ml/min
Injection volume	50 $\mu$ l
Background conductivity	17-19 $\mu$ S

### 3. 연구결과 및 고찰

#### (1) 실리카겔 튜브에서 음이온 오염

##### 1) 황산이온(sulfate ion)

실리카겔 관에서 가장 많이 검출된 산류물질은 황산이온이었다. 각각 5개씩의 SKC사와 Supelco사의 실리카겔 관(공시료)에서 검출된 황산이온량은 시료당  $0.645 \pm 0.124 \mu\text{g}$ 과  $0.339 \pm 0.035 \mu\text{g}$ 으로 SKC사 제품에서 약 1.9배 높게 나타났다. SKC사와 Supelco사의 실리카겔 관에서 검출된 황산이온의 양은 다음 <표2>와 같이 나타났다.

<표2> SKC사와 Supelco사 실리카겔 관에서의 황산이온 검출량

N	황산이온 검출량, $\mu\text{g}$	
	SKC	Supelco
5	0,525	0,318
	0,521	0,288
	0,714	0,363
	0,808	0,361
	0,655	0,366
AM	0,645	0,339
SD	0,124	0,035
CV(%)	19,2	10,2

이 결과로부터 산출한 두 제품의 황산측정 정량한계(LOQ)는 각각  $1.88 \mu\text{g}$ 과  $1.44 \mu\text{g}$ 이었다. 이것을 유량  $0.2 \text{ lpm}$ 으로 6시간동안 측정했을 때의 공기 중 농도로 환산하면  $0.26 \text{ mg/m}^3$ 와  $0.02 \text{ mg/m}^3$ 로 황산의 8시간 노출기준인  $0.2 \text{ mg/m}^3$ 의 13%와 10%수준이다. 단시간 동안인 15분간 측정을 했다면 농도는  $0.63 \text{ mg/m}^3$ 와  $0.48 \text{ mg/m}^3$ 로 단시간노출기준(STEL)  $0.6 \text{ mg/m}^3$ 의 104%와 80% 수준이다. 따라서 공시험을 통해 시료에 잔류된 황산이온오염을 적절히 제어하지 않을 경우, 장시간 측정시에는 약 10-13%의 오차가 발생할 것으로 추정되며, 단시간 측정에는 사용이 불가능한 수준인 것으로 나타났다.

##### 2) 염산이온(chloride ion)

SKC사 실리카겔 관(n=5)과 Supelco사의 실리카겔 관(n=5)에서 검출된 염소이온량은  $0.583 \pm 0.033 \mu\text{g}$ 과  $0.438 \pm 0.112 \mu\text{g}$ 이었다. SKC사와 Supelco사의 실리카겔 관에서 검출된 염산이온의 양은 다음 <표3>과 같이 나타났다.

〈표3〉 SKC사와 Supelco사 실리카겔 관에서의 염산이온 검출량

N	염산이온 검출량, $\mu\text{g}$	
	SKC	Supelco
5	0,579	0,369
	0,554	0,353
	0,564	0,357
	0,580	0,598
	0,639	0,514
AM	0,583	0,438
SD	0,033	0,112
CV(%)	5,6	25,5

이 결과로부터 산출한 정량한계를 유량 0.2 Lpm으로 6시간 및 15분간 채취한 공기량으로 환산한 농도수준은 각각 0.03 ppm과 0.35 ppm이었다. 이것은 8시간 노출기준인 1 ppm과 단시간 노출기준인 2 ppm의 2.6%와 17.4%에 해당된다. 따라서 일반적으로 염산이온은 장시간 노출이나 단시간 노출 측정에 큰 문제는 없는 것으로 판단된다.

### 3) 질산이온(nitrate ion)

SKC사와 Supelco사의 실리카겔 관(각각 n=5)에서 검출된 질산이온은  $0.054 \pm 0.046 \mu\text{g}$ 과  $0.028 \pm 0.015 \mu\text{g}$ 이었다. SKC사의 실리카겔 관에서 검출된 질산이온량은 Supelco사의 실리카겔 관에서 검출된 양의 1.9배였다. 이 정도의 오염수준은 장시간 측정은 물론 단시간 측정에도 정확도에는 별다른 영향을 미치지 않는 미미한 수준이었다. SKC사와 Supelco사의 실리카겔 관에서 검출된 질산이온의 양은 다음 〈표4〉와 같이 나타났다.

〈표4〉 SKC사와 Supelco사 실리카겔 관에서의 질산이온 검출량

N	질산이온 검출량, $\mu\text{g}$	
	SKC	Supelco
5	0,128	0,019
	0,069	0,043
	0,037	0,012
	0,017	0,021
	0,021	0,046
AM	0,054	0,028
SD	0,046	0,015
CV(%)	84,2	55,2

#### 4) 인산 및 불소이온(phosphate and fluoride ion)

SKC사와 Supelco사의 실리카겔 관(각각 n=5)에서 인산 및 불소이온은 대부분 검출한계 미만으로 실리카 겔관에 인산 및 불산이온의 오염으로 인한 문제는 없는 것으로 나타났다.

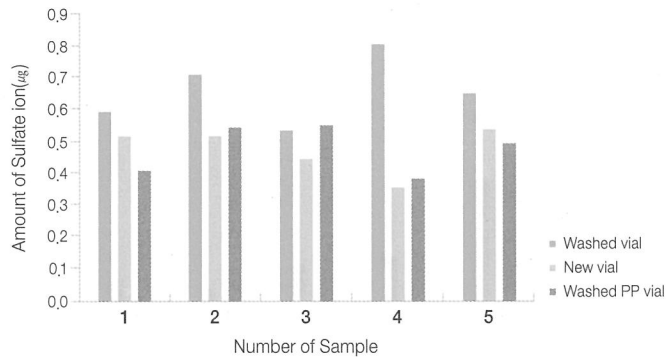
#### (2) 유리병(Vial) 및 여과지(Filter)에서의 산류물질 오염

##### 1) 유리병에 따른 음이온 오염가능성

초차기구인 유리병의 오염가능성을 확인하기 위해 새 유리병과 세척 유리병, 그리고 세척 폴리프로필렌 재질로 된 PP병 등 3종을 사용하여 전처리한 후 산류물질을 분석하였다. 측정시료 분석과정과 동일하게 맞추기 위해 비교적 오염도가 낮은 Supelco사의 실리카겔 관을 사용하여 전처리 실험을 진행하였다.

① 황산이온 검출량은 세척 유리병이  $0.506 \pm 0.139 \mu\text{g}$ , 새 유리병은  $0.339 \pm 0.035 \mu\text{g}$ , 그리고 세척 폴리프로필렌 재질로 된 PP(Polypropylene)병은  $0.192 \pm 0.020 \mu\text{g}$ 으로 나타났다. 이로써 세척 유리병을 사용할 경우 약  $0.2 \mu\text{g}$  정도가 추가로 오염되며, PP병의 오염도가 가장 낮은 것으로 나타났다.

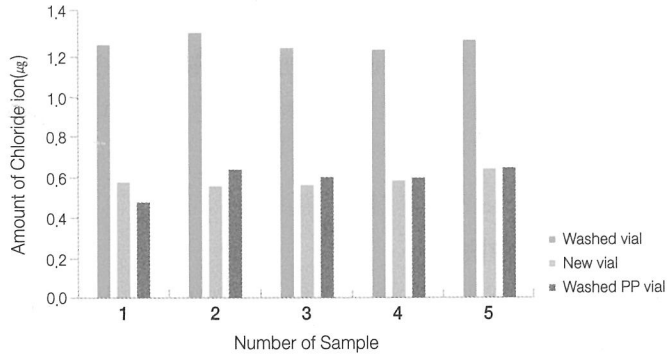
Supelco사의 실리카겔 관을 이용하여 새 유리병과 세척 유리병, 그리고 세척 폴리프로필렌 재질로 된 PP병을 사용하여 전처리한 후 황산이온을 분석한 결과는 <그림1>과 같다.



<그림1> Supelco사 실리카겔 관과 유리병에서의 황산이온 검출량

② 염산 이온은 세척 유리병에서  $0.632 \pm 0.015 \mu\text{g}$ , 새 유리병에서는  $0.583 \pm 0.031 \mu\text{g}$ , 그리고 세척 PP병에서는  $0.596 \pm 0.031 \mu\text{g}$ 으로 나타나 세척 유리병에서 약간 높게 나타났지만 큰 차이는 아니었다. 대부분의 오염은 실리카겔 관으로부터 발생하는 것으로 나타났다.

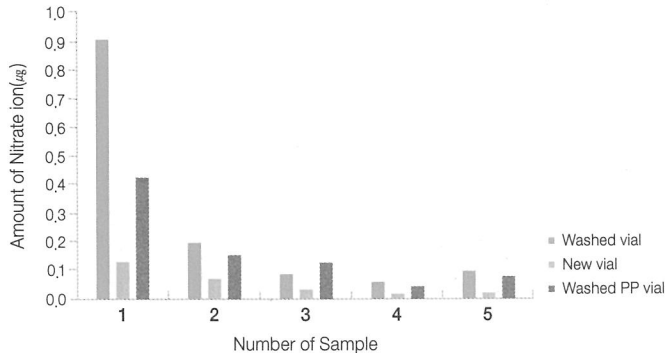
Supelco사의 실리카겔 관을 이용하여 새 유리병과 세척 유리병, 그리고 세척 폴리프로필렌 재질로 된 PP병을 사용하여 전처리한 후 염산이온을 분석한 결과는 <그림2>와 같다.



〈그림2〉 Supelco사 실리카겔 관과 유리병에서의 염산이온 검출량

③ 질산이온량은 세척유리병에서  $0.206 \pm 0.048 \mu\text{g}$ , 새 유리병에서는  $0.028 \pm 0.015 \mu\text{g}$ , 그리고 세척한 PP병에서는  $0.038 \pm 0.01 \mu\text{g}$ 으로 나타났다. 세척 유리병의 경우 새 유리병이나 세척한 PP병에 비해 약 10배가 높은 것으로 나타나 질산이온을 분석할 때에는 새 유리병을 사용해야 함을 알 수 있었다.

Supelco사의 실리카겔 관을 이용하여 새 유리병과 세척 유리병, 그리고 세척 폴리프로필렌 재질로 된 PP병을 사용하여 전처리한 후 질산이온을 분석한 결과는 〈그림3〉과 같다.



〈그림3〉 Supelco사 실리카겔 관과 유리병에서의 질산이온 검출량

## 2) 여과용 필터에 따른 음이온 오염가능성

실리카겔에서 추출한 시료용액의 부유물질을 제거하기 위한 여과지로 많이 사용하는 filter paper와 syringe filter의 2종에 대해 전처리 과정에서 검출된 음이온의 양을 비교하였다.

황산이온의 경우 filter paper로 여과한 시료에는  $0.339 \pm 0.035 \mu\text{g}$ 이 검출되었고, syringe filter의 경우는  $0.418 \pm 0.074 \mu\text{g}$ 으로 큰 차이가 없었다. 그러나 염산의 filter paper로 여과한 시료의 검출량은

1,244±0,152  $\mu\text{g}$ 로 syringe filter로 여과했을 때의 0,438±0,112  $\mu\text{g}$ 보다 약 3배 높게 나타났다. 질산이온도 filter paper로 여과했을 때, 0,106±0,024  $\mu\text{g}$ 이 검출되어 syringe filter로 여과하였을 때의 0,028±0,043  $\mu\text{g}$ 보다 약 3배 이상 높게 나타났다.

#### 4. 결론

작업환경측정용 실리카겔 관과 시료의 전처리 과정에서 황산, 염산, 질산 등 산류물질의 오염도에 관한 실험결과, 실리카겔 관에는 황산이온이 작업환경측정의 정확도에 영향을 미칠 수 있을 정도로 오염되어 있는 것으로 나타났다. 그 외에 염소이온, 질산이온 등이 검출되었으나 미량이어서 측정의 정확도에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 인산이온과 불산이온은 검출되지 않았다.

세척 유리병에서 문제가 되는 것은 질산이온이었으며 여과지에서는 filter paper의 경우 염산이온의 오염이 많으므로 측정의 정확도에 영향을 미칠 가능성이 높은 것으로 생각된다.

일반적으로 시료채취와 전처리 과정에서 산류물질의 오염이 가장 적은 조합은 Supelco 실리카겔 관, PP병, syringe filter를 사용하는 것이었다. ☺

#### 참고 문헌

1. 고용노동부. (2013). 『화학물질 및 물리적인자의 노출기준(노동부고시 제2013-38호)』, 고용노동부.
2. 김미영. (2001). 『써프레스형 이온 크로마토그래피를 이용한 양이온 분석에서의 검량한계 및 비선형 감응에 관한 연구』, 연세대학교.
3. 김수진, 한요한, 이정호, 기형록, 전중열. (2005). Tetraethoxysilane의 가수분해에 의한 실리카겔의 제조. 『한국화학공학회』, 11(1), 897-900.
4. 송경선, 음철현, 김상연. (2005). 후세척-이온크로마토그래피를 이용한 형식 광산 폐수 중 플루오라이드 정량. 『한국분석과학회』, 19(5), 383-388.
5. 홍상범, 허순도, 김선미, 홍성민, 정지웅, 강남희, 강창희. (2012). 이온크로마토그래피 시스템을 이용한 눈 시료의 이온성분 측정자료의 불확도 산출. 『한국분석과학회』, 25(6), 250-363.
6. NIOSH. (1994). 『Acids, inorganic by IC, NIOSH Manual of Analytical Methods』.