

FTIR을 이용한 결정형규산 분석시 직접필터법과 회화법의 비교

고원경 · 피영규¹⁾ · 노영만²⁾ · 김현옥[†]

가톨릭대학교 산업보건대학원, 노동부 산업안전국 산업보건환경과¹⁾, 가톨릭산업의학센터²⁾

Performances of the Direct-on-Filter and Transfer methods for the analysis of crystalline silica with FTIR

Won Kyoung Ko · Young Gyu Phee¹⁾ · Young Man Roh²⁾ · Hyunwook Kim[†]

Graduate school of Occupational Health, The Catholic University of Korea,
Dept. of Industrial Health & Environment, Industrial Safety & Health Bureau, Ministry of Labor¹⁾,
Catholic Industrial Medical Center²⁾

This study was designed to compare performance of two analytical methods, the direct-on-filter(DOF) and the traditional ashing(transfer) methods, of quantifying crystalline silica(quartz, cristobalite, and tridymite). Analytical performances were tested in terms of accuracy, precision, recovery, and limits of detection(LOD). The DOF method was first applied to the DM-800 filter on which respirable portion of standard crystalline silica was collected. The transfer method (the NIOSH method No. 7602) was applied to the same filter after completion of the DOF analysis.

The calibration curves using standard material of crystalline silica showed very good agreement between two methods with R greater than 0.98. Amounts of quartz, cristobalite, and tridymite measured with two methods

showed no statistical significant difference. The accuracies of each method ranged from 2.6% to 12.1%. The values of precision, measured by coefficient of variation, were ranged from 0.66% to 2.13%, with no statistical significant difference between two methods. Recovery rates for both methods exceeded 90%. For LOD, comparable results for both methods, but slightly higher values by DOF, were obtained.

The results of the study suggest that, when analyzing crystalline silica with FTIR, the DOF method can produce comparable results with less time and effort for pretreating filter samples compared with that of the transfer method.

Key Words : Crystalline silica, Quartz, Cristobalite, Tridymite, Direct-on-filter method, Transfer method.

I. 서 론

진폐증이란 작업 중 진폐 유발 분진의 흡입으로 인하여 이 분진이 폐의 가스교환 부위에 축적된 후 비가역적인 섬유화 반응을 일으키는 질병을 말하며(조규상,

1998), 이러한 진폐 유발 분진의 종류는 결정형규산을 포함한 각종 무기분진과 먼진 등의 유기분진으로 나눌 수 있다(Hogan, 1995). 이중 무기분진은 광물질 조성에 따라 인체에 미치는 영향이 다르며, 특히 분진내 결정형규산은 폐의 섬유

화 반응을 짧은 시간에 일으킬 수 있다고 한다(IARC, 1997). 우리나라에서는 1999년에 진폐증이 전체 직업병의 약 16.5%로 소음성 난청 다음으로 많이 발생하는 직업성 질환중의 하나로 알려져 있다(노동부, 2000).

규산은 결정형(crystalline)과 비결정형(amorphous)으로 나누어지며, 결정형규산은 일반적인 형태로 석영(quartz), 크리스토파라이트(cristobalite), 트리디마이트

* 이 논문은 1999년도 해산장학 연구비의 일부 보조로 이루어졌음.

접수일 : 2002년 2월 7일, 채택일 : 2002년 11월 26일

† 교신저자 : 김현옥(서울 서초구 반포동 505번지 가톨릭대학교 의과대학 예방의학교실

Tel : 02-590-1237, Fax: 02-532-3820, E-mail : hwkim@catholic.ac.kr)

(tridymite)가 있다(Hogan, 1995). 특히, 석영은 573 °C이하에서 안정된 물질로 지구 표면의 약 12%이상을 차지하고 광물표면에 17%정도 존재하고 있어 광산, 주물, 채석장, 요업사업장 등에서 석영을 포함하지 않은 재료는 거의 없을 것으로 추정된다. 이러한 석영이 고온으로 올라갈수록 실리콘과 산소의 결합이 깨져 트리디마이트(870 °C이상)나 크리스토파라이트(1470 °C이상)로 전이되는데 석영이나 비결정형규산을 가열할 수 있는 내화물산업 및 세라믹산업 등에서 근로자에게 노출될 수 있다(Smith, 1992).

결정형규산의 동형이성체 분석은 X선 회절분석법(X-ray diffraction, XRD)과 푸리에변환적외선분광법(Fourier transformation infrared spectrometer, FTIR)이 많이 이용되고 있다(Pickard 등, 1985; Madson 등, 1995; Lorberau와 Abell, 1995). 그 중 FTIR은 XRD에 비해 초기투자비용이 저렴하고 검출한계가 좋으며 기중 분진에 대한 방해물질의 영향도 적기 때문에 미국, 영국, 호주, 독일 등에서는 이미 많이 사용되어 왔다(Toffolo와 Lockington, 1981). 또한 국내에서도 기존에 광산사업장부터 최근 제조업체의 석영에 대한 농도 측정까지 대부분 FTIR을 이용하여 분석해 왔다(최호춘 등, 1987; 최호춘 등, 1988; 송세옥과 이광목, 1994; 오세민 등, 1994; 김현옥 등, 1998; 김현옥 등, 1999). 이처럼 FTIR 방법은 호흡성 분진내 석영을 분석하는데 선호되고 있긴 하지만 지금까지 사용되어온 회화법은 필터를 회화하여 펠렛(pellet)을 만들어 흡광도를 측정하는 방법으로 시료의 잦은 이동으로 인한 분진 손실로 과소평가 될 수 있으며 KBr과 혼합하는 과정이나 펠렛을 제작하는 전처리 시간이 장기간 소요되는 등 여러 단점이 지적되어 왔다(NIOSH, 1994; Madson 등, 1995).

이러한 단점을 극복하기 위한 직접필터법(direct-on-filter method, DOF)은 시료가 포집된 필터를 바로 FTIR에 넣어 흡광도를 측정하는 방법으로 시료의 이동으로 인한 손실을 줄이고, 전처리 시간을 많이

단축시킬 수 있어 국외에서는 이러한 연구가 일부 이루어지고 있지만(Altrees 등, 1981; Toffolo와 Lockington, 1981; Knight, 1984; Groves와 Ellwood, 1985; Kohyama, 1985; Pickard 등, 1985; Lorberau와 Abell, 1995; Shinohara, 1996) 국내에서는 이에 대한 연구가 거의 전무한 실정이다. 또한 회화법으로서 결정형규산중 석영 분석에 대해서는 일부 정확도 및 정밀도에 대한 비교분석이 이루어진 바 있지만(최호춘 등, 1989), 동형이성체인 크리스토파라이트나 트리디마이트에 대한 정확도, 정밀도 및 검출한계 등은 보고되어 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구의 목적은 FTIR을 이용하여 동형이성체를 포함한 결정형규산을 분석하는데 있어 직접필터법과 회화법에 대한 분석특성 및 정확도와 정밀도를 비교하여 전처리 과정이 필요 없는 직접필터법의 활용 가능성을 알아보고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 시료포집

플라스크에 석영(Min-U-Sil 5, U.S. Silica Company, Washington, D.C.), 트리디마이트(NIOSH Reference Mineral, IIT Research Institute, Chicago), 크리스토파라이트(NBS, SRMs #1879, U.S. Department of Commerce)의 표준물질을 각각 넣은 후

이를 비산시키기 위하여 질소가스를 사용, 1차로 부유분진을 발생시켰다. 여기서 비산된 분진은 튜브를 통하여 챔버내로 이동되는데, 이때 DM-800 필터(Gelman DM-800, 25mm diameter, 0.8µm pore size)를 2-pieces 25mm 카세트홀더에 장착시켜 사이클론을 이용, 호흡성분진을 포집하였으며 그 구조는 Fig 1과 같다. 필터는 습기의 영향을 제거하기 위해 포집 전·후 24시간 동안 항습기 내에 보관하였으며, glass petri dish를 이용하여 운반도중 시료의 오염이나 손실을 방지하였다.

또한 정전기제거기(SIMCO, Model 4000464, USA)로 필터의 정전기를 제거 후 0.001 mg의 감도를 가진 초미량 직시천평기(Sartorius, Model 4503 MP6, Germany)를 이용하여 3회 반복칭량 후 평균값을 이용하였다. 호흡성 분진 포집시 시료포집기의 유량은 비누 거품 보정계(Gilian, Model 713, USA)를 이용하여 분당 1.7 l로 보정하고 측정 후 유량을 재측정하여 평균값을 사용하였다. 각 표준물질의 시료 포집량은 0-1,200 µg정도의 범위에 들도록 포집시간을 조절하였다.

2. 결정형규산의 분석

1) 회화법

직접필터법에서 산출된 분석결과(농도, 정확도 및 정밀도)와 비교하기 위하여 직접필터법에서 사용한 필터를 항습기에 24시간 보관 후 다시 칭량하여 무게를 확인하고 미국국립산업안전보건연구원(Natio-

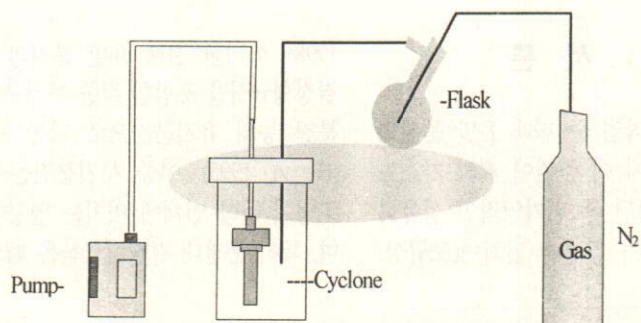


Figure 1. Schematic diagram of equipment layout for producing and collecting respirable dust standards

nal Institute for Occupational Safety and Health : NIOSH)의 공정시험법 7602 (NIOSH, 1994)에 따라 전처리하였다. 적외선 분광기용 KBr은 습기를 제거하기 위해 110-120 °C 건조기내에서 24시간 동안 탈수시킨 후 사용하였다. 시료의 전처리는 뚜껑이 있는 도가니를 이용, 필터를 4등분으로 접어 넣은 후 650 °C의 전기로에서 2시간 동안 여과지 및 분진의 유기물을 회화시킨 후 KBr을 10분간 분쇄하여 직시천평(Sartorius, M4-VJA, Germany)으로 200mg 칭량 후 첨가하여 10여분 동안 혼합시켰다. 혼합된 시료와 KBr을 프레스(코넥스사, KS-85305, Korea)를 이용하여 약 4 ton의 압력으로 13mm 펠렛을 제작하였다. 이 펠렛을 FTIR용 홀더에 넣어 고정시킨 후 FTIR에 장착하였다. 흡광도는 포집된 호흡성분진이 필터 표면에 고르게 분포되지 않을 수 있기 때문에 필터를 90° 각도로 4회 회전시켜 반복 측정된 평균값을 사용하였다. 이 때 결정형규산을 분석한 피크의 범위는 1500cm^{-1} - 400cm^{-1} 였으며 각 표준물질의 특징 피크로서 석영은 $799, 779, 695\text{cm}^{-1}$, 트리디마이트는 $479, 568, 789\text{cm}^{-1}$, 크리스토파라이트는 $497, 620, 794\text{cm}^{-1}$ 에서 흡광도를 측정하였다. 또한 μg 단위의 미량 표준물질을 다룰 때 생기는 시료손실에 대한 오차를 줄이고 표준물질의 순도를 보정하기 위해 분석 후 매체 무게(mg)를 분석 전 매체 무게

(mg)로 나눈 값에 표준물질 순도율을 곱한 보정계수를 구하여 측정값을 보정하였다.

2) 직접필터법

시료를 포집한 직경 25mm의 필터를 자체 제작한 FTIR용 홀더에 고정시켜 회화법과 동일하게 흡광도를 측정하였으며 시료 측정 전·후 각각 3회씩 칭량하여 무게를 보정하였다.

3) 자료분석

두 방법간의 정확도는 표준물질을 표준검량선 범위 내에서 4개의 무게군으로 시료를 제조한 후 1개의 시료에 4번씩 반복 측정하여 Bias{(측정값-참값)/참값 $\times 100$ }로 표현하였으며, 회수를 검정은 포집된 시료의 양을 첨가량으로 나누어 100을 곱한 값(%)을 사용하였다. 또한 정밀도는 표준물질을 표준검량선 범위 내에서 4개의 무게군별로 포집하여, 각 1개의 시료를 4회씩 반복측정한 값으로 구하였고, 변이계수(Coefficient of Variation, CV)로 표기하였다. 마지막으로 공시료인 필터와 펠렛을 각각 10회씩 측정한 후 $3 \times \text{SD}/\text{SLOPE}$ 을 이용하여 검출한계(Limit of detection, LOD)를 구하였다. 모든 자료의 분석은 Window용 SAS 버전 6.12를 사용하였으며, 두 방법간 결정형규산 농도 비교는 단순선형회귀분석 및 paired t-test를 $\alpha=0.05$ 유의수준에서 검증하였으며 정확

도 및 정밀도 비교는 wilcoxon signed rank test를 수행하였다.

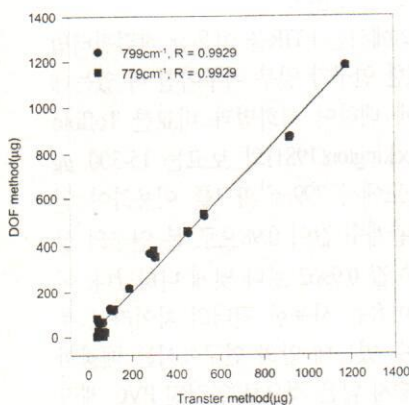
III. 결 과

1. 직접필터법과 회화법의 비교

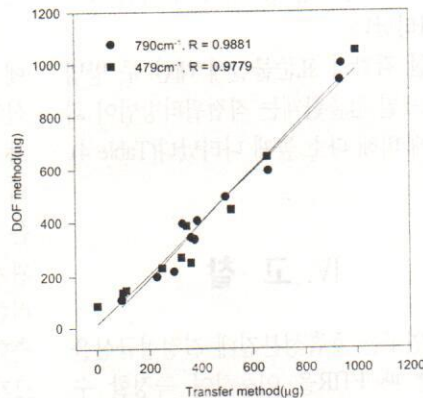
1) 결정형규산 농도

직접필터법에서 석영의 695cm^{-1} 피크 등이 검출되지 않아 직접필터법과 회화법 간에 농도비교는 검출된 공통적인 피크를 이용하였다. 석영농도를 직접필터법과 회화법을 비교한 $799, 779\text{cm}^{-1}$ 피크에서 상관계수는 모두 0.9929이었으며 트리디마이트의 두방법간의 상관계수는 $790, 479\text{cm}^{-1}$ 피크에서 0.9881과 0.9779를, 크리스토파라이트의 경우 $794, 620\text{cm}^{-1}$ 피크에서 각각 0.9962, 0.9851을 보여 모든 결정형규산 동형이성체에서 두 방법간의 분석결과는 거의 유사한 것으로 나타났다(Fig 2).

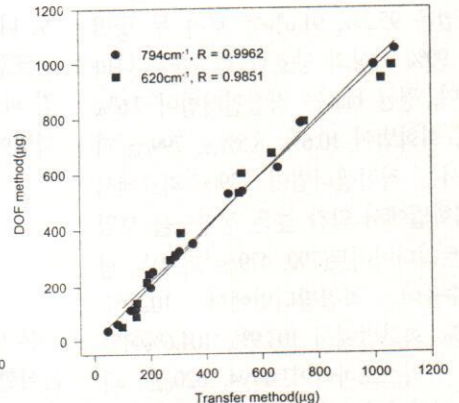
각 결정형규산의 두 분석 방법간 차이에 대한 회귀분석 및 paired t-test 수행한 결과를 Table 1에 나타내었다. 피크별로 회귀직선상 회화법을 독립변수로 하고, 직접필터법을 종속변수로 했을때, 또 그 독립 및 종속변수를 반대로 취했을 때 일치도를 나타내는 기울기 1과 y절편 0에 대해 유의수준 $\alpha=0.05$ 에서 two tailed t-test 수행한 결과, 기울기 1, y절편 0과 추



(a) Quartz



(b) Tridymite



(c) Cristobalite

Figure 2. Comparison of analytical results between DOF and Transfer methods

Table 1. Intercomparison of quartz analytical methods by two tailed t-tests applied to regression

Crystalline Silica	Wave length (cm ⁻¹)	Regression equation	N	Correlation Coefficient (R)	Slope	t-value* (Slope)	Standard Error of Estimate (±μg)	Y Intercept (μg)	t-value* (Intercept)	Standard Error of Estimate (±μg)
Quartz	799	X on Y	18	0.9929	0.9926	-0.25	0.0295	0.6934	0.06	12.048
		Y on X			0.9895	-0.28	0.0370	0.3747	0.02	15.1185
	779	X on Y	18	0.9929	0.9929	-0.24	0.0297	1.7903	0.15	12.1399
		Y on X			0.9928	-0.24	0.0297	1.8254	0.15	12.1384
Tridymite	790	X on Y	13	0.9881	0.9886	-0.25	0.0463	4.5278	0.20	22.7285
		Y on X			0.9614	-0.84	0.0460	21.6059	0.94	23.5143
	479	X on Y	10	0.9779	0.9669	-0.45	0.0730	12.0947	0.35	33.6423
		Y on X			0.9891	-0.15	0.0746	3.9566	0.12	34.2728
Cristobalite	794	X on Y	15	0.9962	0.9977	-0.96	0.024	0.9489	0.08	12.48
		Y on X			0.9948	-0.22	0.024	2.1490	0.17	12.46
	620	X on Y	15	0.9851	0.9786	-0.46	0.047	8.8980	0.36	24.69
		Y on X			0.9917	-0.17	0.048	3.4670	0.14	24.96

Y : DOF method, X : Transfer method, Y = bX + a

* Not significant at 5 % level

정된 피크별 기울기와 y절편 사이에 통계적으로 유의한 차이가 없어 두 분석 방법 간에 높은 일치도를 볼 수 있었다.

2) 정확도, 회수율, 정밀도 및 검출한계

두 방법에서 구한 정확도, 정밀도 및 검출한계는 각각 Table 2, 3 및 Table 4와 같다. 두 방법에 의한 석영, 트리디마이트 및 크리스토파라이트의 특징피크별 회수율의 전체 평균 및 각 수준별 평균은 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다 ($p>0.05$). 다만, 정확도를 보면 석영(799, 779cm⁻¹ 피크)의 경우 직접필터법은 평균 회수율이 각각 104.3%, 101.5%이었으며 회화법은 95.2%, 91.6%를 보여 두 방법 모두 90% 이상의 양호한 회수율을 나타냈으며, 평균 bias는 직접필터법이 7.6%, 9.7%, 회화법이 10.6%, 8.5%로 799cm⁻¹ 피크에서는 직접필터법이 779cm⁻¹ 피크에서는 회화법에서 약간 높은 정확도를 보였다. 트리디마이트(790, 479cm⁻¹ 피크)는 평균회수율이 직접필터법에서 102.0%, 106.1%, 회화법에서 103.9%, 104.6%이었으며, 크리스토파라이트(794, 620cm⁻¹ 피크)는 직접필터법에서 99.2%, 93.9%, 회화법에서 108.8%, 109.8%를 보여 전체적으로 두 방법은 정확도면에서 우수한 것으로 나타났다.

로 나타났다.

Table 3은 두 방법간 정밀도에 대한 결과로서 정확도와 마찬가지로 석영, 트리디마이트 및 크리스토파라이트의 특징피크별 두 방법간 CV의 전체 평균 및 각 수준별 평균은 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다($p>0.05$). 구체적으로는 평균 CV가 직접필터법의 경우 석영의 799, 779cm⁻¹ 피크에서 각각 1.6%, 2.1%, 회화법에서 2.1%, 1.3%를 보여 799cm⁻¹ 피크에서는 직접필터법이, 779cm⁻¹ 피크에서는 회화법에서 약간 높은 정밀도를 보였다. 또한 트리디마이트 및 크리스토파라이트의 두 방법간 정밀도도 유사한 것으로 나타났다.

또한 각각의 표준물질에 대한 두 방법간 피크별 검출한계는 직접필터방법이 회화법에 비해 다소 높게 나타났다(Table 4).

IV. 고 찰

본 연구는 호흡성분진내 결정형규산을 분석할 때 FTIR을 이용하여 측정할 수 있는 회화법과 직접필터법의 분석능력을 비교하였다. 실제 석영을 분석하는 방법으로는 X선 회절분석법이 세계적으로 가

장 많이 사용되고 있지만 기중 결정형규산중 석영을 분석하는데 있어서 XRD 방법이나 FTIR 방법에 대한 결과는 차이가 적다고 보고하고 있다(Pickard 등, 1985). 또한 XRD에 사용되는 필터 및 기기가 고가인데 반해 FTIR은 필터와 장비가 저렴하다는 장점으로 우리나라에서는 쉽게 접근할 수 있다. 더욱이 기존의 회화법은 오랜 전처리시간과 시료손실 등이 우려되었지만 직접필터법은 시료의 분진을 전처리하기 위하여 이동시키거나 다른 매체를 제작해야하는 번거로움이 없기 때문에 많은 양의 시료의 분석이 가능할 것으로 생각된다.

국외에서는 FTIR을 이용한 직접필터법에 대한 연구가 일부 이루어진 바 있는데 석영에 대하여 회화법과 비교한 Toffolo와 Lockington(1981)의 보고는 15-300 μg의 농도에서 799cm⁻¹ 피크를 이용하여 얻은 상관계수 값이 0.98으로 본 연구의 상관계수 값 0.9962 보다 낮게 나타났다. 이러한 이유는 사용한 필터의 차이라고 추측할 수 있는데 앞의 연구에서는 배경피크가 좋지 않은 것으로 알려진 PVC 재질의 필터를 사용한 것이 원인일 것이다. 한편 크리스토파라이트는 Shinohara(1996)에 의해 연구된 두 방법간의 비교에서

Table 2. Accuracy and recovery rate of crystalline silica by analytical methods

	Wave length (cm ⁻¹)	Conc level (μg)	Spiked conc (μg, mean)	N	DOF method			Transfer method		
					Detected conc (μg, mean)	RR* (% mean)	Bias (% mean)	Detected conc (μg, mean)	RR (% mean)	Bias (% mean)
Quartz	799	I	20	4	21.60	104.29	7.60	22.33	95.24	10.62
		II	120	4	119.30			99.05		
		III	200	4	218.64			191.46		
		IV	350	4	352.55			318.66		
	779	I	20	4	22.98	101.50	9.69	18.75	91.55	8.50
		II	120	4	112.31			102.90		
		III	200	4	215.01			187.91		
		IV	350	4	315.05			323.77		
Tridymite	790	I	10	4	11.00	101.98	2.56	12.91	103.85	12.51
		II	120	4	113.21			106.59		
		III	200	4	202.74			198.07		
		IV	350	4	357.77			344.51		
	479	I	10	4	12.49	106.05	12.07	12.01	104.58	6.17
		II	120	4	106.58			116.48		
		III	200	4	218.63			199.84		
		IV	350	4	354.10			354.30		
Cristobalite	794	I	70	4	59.90	99.17	12.05	83.69	108.75	8.74
		II	120	4	126.09			130.66		
		III	300	4	318.55			316.32		
		IV	750	4	748.84			758.23		
	620	I	70	4	56.31	93.93	9.31	77.94	109.81	11.05
		II	120	4	110.18			151.54		
		III	300	4	313.18			292.75		
		IV	750	4	742.84			753.88		

* RR : Recovery rate, Conc : Concentration

Table 3. Precision of crystalline silica by analytical methods

Crystalline Silica	Wave length (cm ⁻¹)	Conc level (μg)	N	DOF method			Transfer method		
				Detected conc. (μg, mean ± SD)	CV* (%)	Mean CV	Detected conc (μg, mean ± SD)	CV (%)	Mean CV
Quartz	799	I	4	21.60 ± 0.69	3.20	1.59	22.33 ± 0.39	1.76	2.13
		II	4	119.30 ± 2.11	1.77		99.05 ± 1.21	1.22	
		III	4	218.64 ± 1.95	0.89		191.46 ± 9.76	5.09	
		IV	4	352.55 ± 1.90	0.53		318.66 ± 1.48	0.46	
	779	I	4	22.98 ± 1.41	6.13	2.06	18.75 ± 0.36	1.93	1.27
		II	4	112.31 ± 1.39	1.23		102.90 ± 1.87	1.82	
		III	4	215.01 ± 1.14	0.53		187.91 ± 1.96	1.04	
		IV	4	351.05 ± 1.26	0.36		323.77 ± 1.06	0.32	
Tridymite	790	I	4	11.00 ± 0.53	4.86	1.83	12.91 ± 0.59	4.60	1.68
		II	4	113.21 ± 1.17	1.04		106.59 ± 1.02	0.95	
		III	4	202.74 ± 1.78	0.87		198.07 ± 1.53	0.77	
		IV	4	357.77 ± 2.08	0.58		344.51 ± 2.26	0.65	
	479	I	4	12.49 ± 0.59	4.78	1.92	12.01 ± 0.81	6.80	1.78
		II	4	106.58 ± 1.95	1.82		116.48 ± 1.05	0.90	
		III	4	218.63 ± 0.96	0.44		199.84 ± 2.01	1.00	
		IV	4	354.10 ± 2.39	0.67		354.30 ± 3.71	1.04	
Cristobalite	794	I	4	59.90 ± 1.32	2.21	0.73	83.69 ± 1.31	1.57	0.70
		II	4	126.09 ± 0.55	0.44		130.66 ± 1.38	1.05	
		III	4	318.55 ± 0.45	0.14		316.32 ± 0.45	0.14	
		IV	4	748.84 ± 2.04	0.16		758.23 ± 0.60	0.07	
	620	I	4	56.31 ± 1.48	2.64	1.22	77.94 ± 1.23	0.89	0.66
		II	4	110.18 ± 1.86	1.69		151.54 ± 1.87	1.23	
		III	4	313.18 ± 1.42	0.45		292.75 ± 0.87	0.30	
		IV	4	742.84 ± 1.84	0.10		753.88 ± 1.68	0.22	

* CV : Coefficient of variance

Table 4. LOD of crystalline silica by analytical methods

(Unit : μg)

Method	Quartz		Tridymite		Cristobalite	
	799 cm^{-1}	779 cm^{-1}	790 cm^{-1}	479 cm^{-1}	794 cm^{-1}	620 cm^{-1}
DOF	0.52	0.60	0.92	0.37	0.72	0.72
Transfer	0.18	0.17	0.14	0.07	0.19	0.21

620 cm^{-1} 파장을 이용했을 때 본 실험에서 얻은 0.9912의 상관계수 값보다 높은 0.9994를 보였는데 이는 표준물질의 처리하는 과정이 본 연구와 달랐기 때문인 것으로 추측된다. Shinohara는 액체 침강법을 이용하였는데 이소프로필알콜을 사용하여 입자를 균일하게 분포시키는 것으로 본 연구에서 사용한 기중포집법보다는 보다 높은 상관계수 값을 얻을 수 있는 것으로 판단되나 실제 사업장에서는 분진이 공기중으로 발생되고 전처리 소요시간이 오래 걸린다는 점을 감안한다면 기중포집법이 더 적합할 것으로 본다.

국내연구로는 FTIR을 이용한 석영분석에 있어 회화법에 의한 정밀도가 보고된 바 있다(최호춘 등, 1988). 그 내용으로 799 cm^{-1} 피크에서는 0.4-9.8%, 779 cm^{-1} 는 2.8-9.3%, 695 cm^{-1} 는 1.9-8.3%를 보인다는 것인데 본 연구결과와 비교시 조금 높은 결과였다. 직접필터법에 있어서 정확도 및 정밀도는 국내외적으로 보고된 바 없어 본 결과와 비교할 수 없었다. 다만 최호춘 등(1988)의 연구나 본 연구 회화법의 정확도 및 정밀도 값과 비교해 볼 때 유사한 결과를 얻을 수 있어 직접필터법도 결정형규산 분석에 있어 우수한 방법으로 판단된다.

FTIR을 이용하여 결정형규산을 분석할 경우 여러 장점이 있지만 고려해야 할 사항도 있다. 첫째, 표준물질과 필터가 습도에 민감하다는 것이다. 크리스토파라이트의 경우 특징피크가 검출되지 않아 24시간 건조기에 보관 후에야 피크의 측정이 가능했다. 따라서 모든 시료 및 필터를 분석할 때는 가습적 습기를 제거한 후 사용해야 할 것이다. 둘째, FTIR방법은 XRD 방법과 마찬가지로 입자의 크기가 흡광도

에 영향을 미칠 수 있다는 것인데, Bye 등(1980)의 연구에 의하면 입자크기가 2 μm 이하일 때 가장 높은 흡광도를 나타내고 입자가 커질수록 흡광도가 점진적인 감소를 보여 입자의 크기가 8 μm 이상이면 799와 779 cm^{-1} 의 이중피크가 하나로 합쳐지는 현상을 보인다고 한다(Bye 등, 1980). 또한 Dodgson과 Whittaker(1973)도 799와 779 cm^{-1} 피크에서 입자크기에 따른 흡광도 변화는 Bye 등(1980)과 유사한 결과를 제시하였으나 695 cm^{-1} 피크는 10 μm 이하 입자의 크기 변화에 크게 영향을 받지 않는다고 보고한 바 있다(Dodgson과 Whittaker, 1973). 그러나 695 cm^{-1} 피크는 다른 2개의 피크보다 그 강도가 약하여 실제 본 실험에서도 직접필터법의 경우 정량하기에는 검출이 미약하였다. 본 연구에서 사용된 나일론 사이클론은 8 μm 이상인 분진의 포집효율이 1%정도로 입자의 크기가 흡광도에는 영향을 미치지 않았을 것이라고 생각되지만 입자크기가 큰 총분진을 포집하여 분석할 경우에는 결과의 편이 가능성이 충분하다. 따라서 결정형규산을 분석할 때는 호흡성분진으로 포집한 후 측정하는 것이 입자의 영향에 따른 편이를 제거할 수 있는 것으로 판단된다. 셋째, XRD 및 FTIR을 이용하여 결정형규산을 분석할 경우 직접필터법 및 회화법이 지닌 가장 주요한 문제는 분석에 사용되는 피크에 간섭하는 물질이 존재하는 경우이다(Lorberau와 Abell, 1995). 직접필터법의 경우에도 전반적으로 정확도 및 정밀도가 좋은 결과를 나타낸 피크는 석영의 경우 799 cm^{-1} 이고, 트리디마이트의 경우는 790 cm^{-1} , 크리스토파라이트 경우는 794 cm^{-1} 로 나타나 분석시 사용되는 파장들이 모두 700 cm^{-1} 대에 존재하고 있다. 이 같이 결정형규산 및 방해물질들이 혼재되어 있을 경우, 회화법과 마찬가지로 겹치

지 않는 다른 피크를 사용하거나 다른 보정방법의 사용을 고려해야 하는데 이는 지속적인 연구가 필요하다고 본다.

본 연구의 제한점으로는 실제 사업장 시료에 적용하여 두 방법의 비교연구를 수행하지 못했다는 것인데 이는 추후 더욱 연구되어야 하지만, 그 기틀을 제공했다는 점에서 충분한 가치가 있을 것으로 판단된다.

모든 결과를 종합하여보면 FTIR을 이용하여 세가지 결정형규산(석영, 크리스토파라이트, 트리디마이트)을 측정할 경우 직접필터법과 회화법 사이에 농도, 정확도, 회수율 및 정밀도는 유사한 결과를 보였다. 또한 본 연구에서 직접필터법의 검출한계는 0.52-0.92 μg 으로 노출기준의 1/20이상 되는 농도에서 적용이 가능할 것으로 판단된다. 우리나라에서 사업장 석영농도는 김현옥 등(1998, 1999)이 발표한 최근 연구에서는 7.64-31.75 μg 정도로 보고되어 직접필터법을 사업장에 적용하여도 무리가 없을 것으로 생각된다.

V. 결 론

본 연구에서는 FTIR로 호흡성분진내 결정형규산의 동형이성체인 석영, 크리스토파라이트, 트리디마이트를 직접필터법과 회화법으로 각각 측정하여 비교하였으며, 두 방법간 정확도, 회수율, 정밀도 및 검출한계도 비교하여 직접필터법의 적용가능성을 연구하였다. 그 결과는 다음과 같았다.

1. 각 특징 피크별로 두 방법간의 석영, 트리디마이트, 크리스토파라이트 농도의 차이는 통계적으로 유의한 차이가 없었으며 상관계수 0.97이상의 높은 상관성을 보였다.

2. 정확도를 나타내는 평균 Bias의 범위는 직접필터법에서 2.6-12.1%, 회화법에서 6.2-12.5%를 보여 유사하였으며, 회수율은 결정형규산 동형이성체에서 두 방법 모두 90% 이상 높은 회수율을 보였다.

3. 정밀도 비교결과 평균 CV는 직접필터법에서 0.37-2.06%이었고, 회화법은 0.66-2.13%를 보여 결정형규산중 가장 많이 분석하게 되는 석영의 799cm⁻¹ 피크에서는 직접필터법에서 더 높은 정밀도를 보였다.

4. 두 방법간 검출한계는 직접필터법보다 회화법에 비해 다소 높게 나타났다.

이상의 결과로 보아 FTIR을 이용한 직접필터법과 회화법간에 결정형규산농도, 정확도, 정밀도 및 회수율은 유사한 결과를 보여, 세가지 동형이성체를 가진 결정형규산 분석시 전처리가 필요없는 직접필터법 사용이 가능할 것으로 판단된다.

REFERENCES

- 김현욱, 노영만, 피영규, 원정일, 김용우. 제조업체에서 발생하는 호흡성분진 중 XRD와 FTIR를 이용한 결정형 유리규산 농도의 비교분석 제 1부-주물 사업장. 한국산업위생학회지 1998;8(1):50-66.
- 김현욱, 피영규, 노영만, 원정일. 제조업체에서 발생하는 호흡성분진중 XRD와 FTIR를 이용한 결정형 유리규산 농도의 분석 제 2부-요업, 석재, 콘크리트, 유리, 연탄, 기타사업장. 한국산업위생학회지 1999;9(1):99-111.
- 노동부. 2000 산업재해분석. 2000.
- 송세욱, 이광목. 일부 석탄광산의 공정별 호흡성 분진 및 유리규산의 폭로농도. 한국의 산업의학 1994;33(4):153-162.
- 오세민, 신용철, 박동욱, 이나루, 박승현, 이광용, 문영한. 일부 요업사업장의 분진, 결정형 유리규산 및 납의 폭로에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1994;4(2):168-179.
- 조규상. 세계에 있어서 진폐증 문제의 중요성. 윤임중 편. 진폐증의 최신지견 1998. 의학문화사
- 최호춘, 천용희, 김해정, 이정주. 간접식 적외선 분광기에 의한 태백지역 석탄광의 호흡성 분진 중 석영, 운모 및 장석의 정량분석. 예방의학회지 1988;21(2):271-283.
- 최호춘, 천용희, 윤영로, 김해정. 태백 및 강릉지역 석탄광의 호흡성 분진과 석영농도에 관한 조사. 예방의학회지 1987;20(2):261-269.
- Altree-Williams S, Byrnes J.G, and Norman M.B. Reference material for the quantitation of α -quartz in respirable dust by x-ray diffraction. Ann Occup Hyg 1981;24(4):347-356.
- Bye E, Edholm G, Gylseth B, Nicholson DG. On the determination of crystalline silica in the presence of amorphous silica. Ann occup Hyg 1980;23:329-334.
- Dodgson J, Whittaker W. The determination of quartz in respirable dust samples by infrared spectrophotometry. I Ann Occup Hyg 1973;16:373-387.
- Groves JA, Ellwood PA. A Comparison of the analyses of respirable quartz by infra-rad spectrophotometry at HSE field and headquarters laboratories. Ann Occup Hyg 1985;29(3):429-433.
- Hogan TJ. Particulates. In : Fundamentals of Industrial Hygiene, 4th ed, by B.A. Plog, Itasca, Illinois, National Safety Council, 1995.
- International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans: Silica and some silicates. Vol 68. Lyon, France: World Health Organization, IARC, 1997.
- Kohyama N. A new x-ray diffraction method for the quantitative analysis of free silica in the airborne dust in working environment. Ind Heal 1985;23:221-234.
- Knight G. Interlaboratory crosscheck of quartz analysis on mine airborne dust samples. Am Ind Hyg J 1984;45(9):655-660.
- Lorberau CD, MS, Abell MT, MS. Methods used by the United States National Institute for Occupational Safety and Health to monitor crystalline silica. Scand J Work Environ Health 1995;21 suppl 2:35-8.
- Madson FA, Rose MC, Cee R. Review of quartz analytical methodologies: present and future needs Appl Occup Environ Hyg 1995;10(12):991-1001.
- National Institute for Occupational Safety and Health : NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th SILICA, CRYSTALLINE by IR 1994.
- Pickard KJ, Walker RF, West NG. A comparison of x-ray diffraction and infrared spectrophotometric methods for the analysis of α -quartz in airborne dusts. Ann Occup Hyg 1985;29(2):149-67.
- Shinohara Y. Direct quantitative analysis of respirable cristobalite on filter by infrared spectrophotometry. Ind Heal 1996;34:25-34.
- Smith DK. Evaluation of the detectability and quantification of respirable crystalline silica by X-ray power diffraction methods. 1992.
- Toffolo D, Lockington N. Direct infrared spectrophotometric analysis of free crystalline silica in respirable dust from a steel foundry Am Ind Hyg Assoc J 1981;42:579-585.