

Fourier Transform Infrared Spectrophotometric Direct on Filter 방법을 이용한 석영 분석의 기초 연구

- 필터재질, 비균일 침착 및 습도의 영향 -

피 영 규 · 김 현 옥^{1)‡}

노동부 산업안전국 산업보건환경과 · 가톨릭대학교 의과대학 예방의학교실¹⁾

The Preliminary Study on the Quantitative Analysis of Quartz by Fourier Transform Infrared Spectrophotometric Direct on Filter(FTIR-DOF) Method

- Effects of filter materials, inhomogeneity of deposition, and humidity -

Young Gyu Phee · Hyunwook Kim^{1)‡}

Dept. of Industrial Health & Environment, Industrial Safety & Health Bureau, Ministry of Labor
Dept. of Preventive Medicine, College of Medicine, The Catholic University of Korea¹⁾

Although the Fourier Transform Infra-Red spectrophotometric Direct on Filter(FTIR-DOF) method is a useful analytical technique for quantifying quartz content in respirable dust samples, a number of analytical problems must be taken into consideration such as, to name only a few, inhomogeneous deposition of particles, level of environmental humidity, uneven surface of the filter, and interfering minerals in the sample. This study was designed to select the most suitable wavelength and proper filter material for the method, and to investigate effects of humidity and inhomogeneous deposition of particles on the filter. Samples of respirable dust, created in a dust chamber containing standard material of quartz, were collected using a cyclone equipped with a 25mm filter as a collection medium.

The results were as follows;

1. Among seven (7) commercially available filters tested for the FTIR-DOF method, the DM 800 filter showed the best analytical performance having the lowest background absorbance bands and no overlapping peaks at 799, 779, and 695cm⁻¹.

2. The variations of absorbance due to humidity ranged from 1.0% to 3.3% for 799cm⁻¹, 1.0% to 3.3% for 779cm⁻¹, and 8.9%~20.9% for 695cm⁻¹ peaks, respectively. The

699cm⁻¹ peak was proved to be most vulnerable to environmental humidity for quantitative analysis of quartz.

3. As for effects of inhomogeneous deposition of samples, the highest variation of absorbance of 10.9% (13.5μg) was observed when using the 695cm⁻¹. The variations of absorbance from the other two peaks, 799 and 779cm⁻¹, ranged from 1.2 to 3.2%, and 1.4 to 4.1%, respectively. Therefore, the 799cm⁻¹ peak was considered to be most reliable for quantitative analysis of quartz.

The results of this study suggest that, for quantitative analysis of quartz in the respirable dust samples, use of the 799cm⁻¹ peak can minimize the influence of environmental humidity and inhomogeneous deposition of particles on the filter. The FTIR-DOF method, if adopted for routine analysis of quartz in the respirable dust samples, could save sample preparation time and efforts substantially and also could increase analytical throughputs. Since use of the 799cm⁻¹ peak is prone to be affected by interferences in the sample, further research on minimizing the effects is needed.

Key Words: Quartz, FTIR, Direct on Filter Method, Commercial filters, humidity, inhomogeneity

접수일 : 2003년 12월 1일, 채택일 : 2005년 3월 1일

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

Tel : 02-590-1237, E-mail : hwkim@catholic.ac.kr

I. 서 론

석영은 삼방정계정족으로 무색, 백색, 회색, 보라, 청색, 유리광택 등의 색을 띠고 조흔은 백색이며 화강암, 편마암, 석영맥, 열수광상 등에서 산출된다(Smith, 1992). 석영 분진은 석재가공, 주물, 요업, 벽돌, 유리제조 등의 제조업과 광업 및 건설업 등에서 많이 발생한다(Smith, 1992; Balaan, & Banks, 1992; IARC, 1997; Kelly, 2002). 석영이 주원인이 되어 발생하는 규폐증의 독성학적 반응과 건강위험은 호흡성크기 및 흡입량과 연관되어 있으므로 석영의 분석은 산업보건영역에서 중요성을 띠고 있다(Balaan & Banks, 1992; Kelly, 2002).

석영분석 방법중 푸리에변환 적외선분광광도법(Fourier-Transform Infra-Red spectrophotometry, FTIR)은 정확한 파장측정이 가능하여 민감도가 높고 방해물질이 존재할 경우 보정방법으로서 스펙트럼 공제를 정확히 할 수 있으며, 또 검색시간도 엑스회절분석방법(X-Ray Diffraction methods, XRD)에 비해 적게 소요된다는 장점이 있어 우리나라를 비롯한 미국, 영국, 호주, 캐나다, 독일, 일본 등에서 널리 이용되고 있다. FTIR을 이용한 석영의 정량방법으로는 미국산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)의 공정시험방법 7602가 세계적으로 가장 널리 알려져 있으나 이 방법은 전처리 시간이 상당히 오래 소요되어 여러 개의 시료를 처리하는데 적합한 방법이라 할 수 없으며, 시료의 이동으로 인한 분진의 손실로 인해 저평가 될 수 있다는 단점 등이 보고된 바 있다(Kohyama, 1985; Pickard, 1985; Lorberau, 1990; NIOSH, 1994; Lorberau, 1995; Madson, 1995; Shin-ohara, 1995).

반면, 이러한 단점을 보완할 수 있는 FTIR-직접필터법(direct-on-filter, DOF)은 광물성분진을 현장에서 채취한 후, 전처리를 거치지 않고 바로 필터를 형판에 옮겨 분석하므로 시료 손실도 없고 포집된 원재료에 대해 물리적 변형을 주지 않아 석영의 정량분석을 보다 쉽게 할 수 있다

는데 여러 연구자들이 의견을 같이하고 있다(Foster, 1984; Knight, 1984; Madson, 1992; Shinohara, 1996). 현재 일부 선진국가에서는 현장시료에 대해서도 NIOSH 공정시험법 7602 이외에 FTIR-DOF법을 적용하고 있으며 전처리가 필요 없다는 편리성 때문에 점차 활용도가 높아지고 있는 추세이다.

그러나 이 방법을 사용하기에 앞서 단점으로 제시된 사항을 확인해 볼 필요가 있는데, 첫 번째로서 분진 포집용 필터의 각 특성이 다름에도 불구하고 여러 재질의 필터가 사용되었다는 것이다. 실제 이 방법에서 요구되는 필터는 적외선광에 대한 투과율이 높고 석영분석에 사용되는 특별한 피크에 중복이 없어야 한다. 또한 정전기가 적고 포집효율이 높아야 하며 쉽게 조작이 가능해야 한다. 그동안 외국에서는 다양한 필터가 FTIR-DOF 방법에 이용되었는데 그 종류로는 직경 25mm, 5 μ m 공극의 PVC 필터(Toffolo & Lockington, 1981), 직경 37mm, 0.8 μ m 공극의 MCE 필터(Lorberau, 1990) 및 직경 47mm, 0.8 μ m 공극의 DM 800 필터(Lorberau & Abell, 1995; Shinohara, 1996) 등이다. 두 번째로는 필터가 습도에 영향을 받게 되면 분석시 정확도가 떨어진다는 것이다(Toffolo & Lockington, 1981; Lorberau, 1990; Madson 등, 1995). 필터를 일정한 시간동안 항습기에 보관한다고 해도 필터를 이동시킬 경우 공기중에 5-10분간 방치될 수 있고 이로 인해 분광도의 변형이 이루어지면 정량을 위한 기준선 작성시 오차가 발생할 수 있다는 것이다(Madson 등, 1995). 세 번째, 이전의 연구에서는 액체 침착법으로 표준물질을 준비함으로써 입자의 분포가 균일하게 형성되지만 실제 현장시료 및 공기발생장치에서는 사이클론을 이용하게 됨으로서 입자가 중앙으로 모이게 되는 현상을 보여 필터 위에 입자의 침착분포가 서로 달라 분석시 오류가 있을 수 있다는 것이다(Shinohara, 1990; Lorberau, 1990; Madson, 1995; Miles, 1999).

본 연구의 목적은 첫째, 상업적으로 시판되는 여러 필터의 배경흡광도 및 필터면의 균일성 여부를 파악하여 FTIR-DOF

방법에 가장 적절한 필터를 선정하고 둘째, 최종 선정된 한 종류의 필터에 대하여 포집면의 침착 불균일 및 습도에 따른 영향을 파악하고 그 영향을 줄일 수 있는 최적의 피크를 제시함으로써 FTIR-DOF방법을 이용한 석영의 분석에 기초 자료로 활용되는데 있다.

II. 재료 및 방법

1. 배경흡광도 측정 및 필터면의 균일성 평가

석영분석시 FTIR-DOF방법에 사용되는 필터는 배경흡광도가 낮아야 하기 때문에 예비실험 성격으로서 상업적으로 시판되는 25mm 직경의 7 종류의 필터 1장씩만을 선택하여 파수 범위(300~800 cm^{-1})에서 배경흡광도를 측정하였다(표 1).

배경흡광도가 적절한 2종류의 필터(GLA 5000, DM 800)에 대하여 중량별로 3군(저, 중, 고)으로 분류한 후 필터의 무게에 따른 흡광도 차이가 있는지, 공필터 두께면은 균일성을 유지하고 있는지를 확인하였다. 각 필터들은 자체 제작한 필터 형판에 장착한 후 석영분석에 사용되는 피크별로 3회씩 검색하였으며 이후 오른 쪽으로 120°씩 3회전 시켜 총 9회의 흡광도를 측정하였다.

2. 필터의 비균일성 영향

최적 필터로 선정된 DM 800 필터에 대하여 포집면에 분진이 균일하지 않게 침착할 때의 영향을 확인하기 위하여 필터가 들어있는 카세트를 10mm Dorr-Oliver 나일론 사이클론에 장착시키고 공기시료 포집기(Model 224-52, SKC Inc, Illinois)에 연결한 후 챔버내에서 공기중으로 비산된 석영(Min-U-Sil 5, U.S. Silica Company, Washington, D.C.)을 포집하였다. 포집전 공필터는 정전기 제거장치(Model 4000464, Simco, Hatfield)를 이용하여 정전기를 제거하였으며 항상 항습기에 보관

Table 1. 25mm Filters selected for suitability test of FTIR-DOF method

Name	Type	Pore size (μm)	Manufacturer
Versapor 450	Acrylic copolymer on a nylon support	0.45	Gelman*
MCE	Mixed cellulose ester	0.80	Millipore**
Nylaflo	Nylon	0.45	Gelman
GLA 5000	Polyvinylchloride	5.00	Gelman
TF 450	Polytetrafluoreethylene	0.45	Gelman
FP 450	Polyvinylidene difluoride	0.45	Gelman
DM 800	Vinyl/acrylic copolymer	0.80	Gelman

* : Gelman Sciences, Ann arbor, Michigan

** : Millipore Corp., Ann arbor, Michigan

하였다. 석영이 포집된 필터는 형판에 고정시킨 후 FTIR(Model FTS-155, Bio Rad, Cambridge)기기내에 장착하여 분석하였고 이 때 검색대상 주사범위는 $300\text{cm}^{-1} \sim 3,000\text{cm}^{-1}$ 이었다. 공필터에 대한 분광도 보정을 기본으로 하였으며 사용된 석영의 특징적인 피크는 $799, 779, 695\text{cm}^{-1}$ 이었다. 필터면의 비균일 침착 영향은 필터 형판을 45° 씩 8회전시켜 각 흡광도치를 구하여 비교하였고, 석영의 포집량은 노출기준의 0.2, 1, 2배 정도의 수준이었다.

3. 습도의 영향

습도 영향은 실험실내 환경에서 석영 노출기준의 0.2, 1, 2배 정도의 수준으로 포집된 필터를 4분 간격으로 24분까지 방치하여 필터가 습도를 함유토록 한 후, 필터를 분석할 때 각각 120° 씩 3회전시켜

측정한 흡광도의 평균값을 비교하였다.

4. 자료분석

각 필터의 무게별 및 두께 균일성에 대한 흡광도 차이에 대한 유의성 검증은 5%의 수준에서 Scheffe의 다중비교를 수행하였고, 습도영향 및 포집면의 비균일 침착에 대한 흡광도 변이는 반복측정 분산 분석법을 이용하여 검증하였다.

III. 결 과

1. 최적 필터의 선정

7 종류의 필터중 Versapor 450, MCE, Mylaflo, TF 450 및 FP 450는 예비실험결과 석영의 분석파수영역($300 \sim 800\text{cm}^{-1}$)에

서 너무 높은 배경흡광도를 보여 적합하지 못한 것으로 나타났으며 GLA 5000와 DM 800 필터가 낮고 일정한 흡광도를 보였다(그림 1).

표 2는 GLA 5000필터와 DM 800필터에서 석영의 특징피크별로 각 무게군간에 흡광도의 차이가 있는지를 검증한 결과이다. 799cm^{-1} 피크를 보면 GLA 5000필터에서 가장 무거운 군($> 7\mu\text{g}$)이 통계적으로 유의하게 높은 흡광도를 보였으며, 779cm^{-1} 는 GLA 5000 필터와 DM 800 필터 모두에서 유의한 차이를 보이지 않았다. 그러나 695cm^{-1} 에서는 GLA 5000 필터가 각 무게군에 따른 흡광도가 통계적으로 유의한 차이를 보였으며 DM 800 필터의 경우도 $12\mu\text{g}$ 이상의 무게군이 유의하게 높은 흡광도를 보였다. 또한 공필터 면의 균일성을 평가하기 위한 표준편차의 크기는 DM 800 필터에서 I 군을($10.9\mu\text{g}$ 이하)

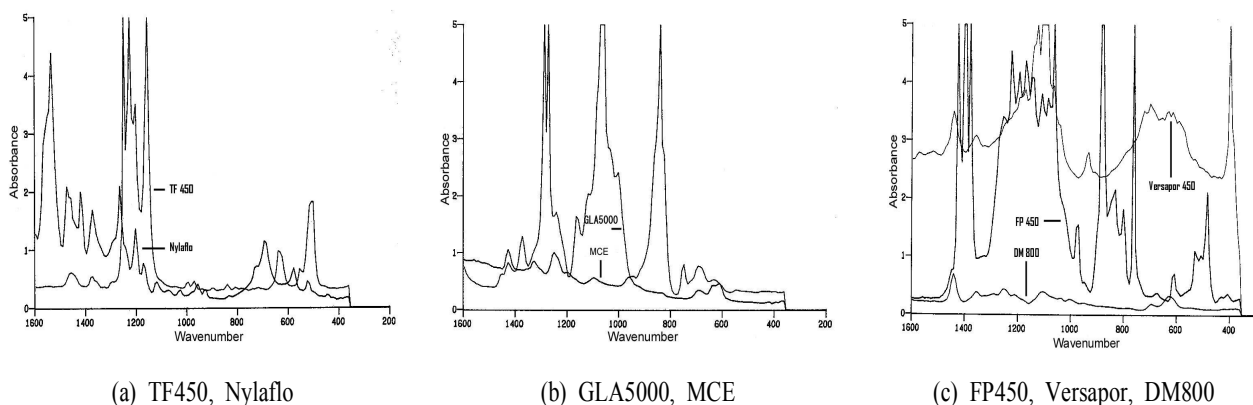


Fig 1. Examples of infrared spectra of various membrane filters

Table 2. Comparison of infrared absorbances for GLA 5000 and DM 800 filters

Type	No. of samples	Group	Absorbance of quartz at selected band		
			799cm ⁻¹	779cm ⁻¹	695cm ⁻¹
GLA 5000	3	I	0.217±0.006	0.203±0.006	0.314 ^a ±0.007
	3	II	0.221±0.005	0.208±0.005	0.339 ^b ±0.006
	3	III	0.237 [*] ±0.005	0.222±0.005	0.363 ^c ±0.006
DM 800	3	I	0.119±0.024	0.123±0.023	0.191±0.021
	3	II	0.117±0.002	0.121±0.002	0.208±0.006
	3	III	0.130±0.002	0.135±0.002	0.236 [*] ±0.003

I : Low weight group, GLA 5000 (< 6 μ g), DM 800 (< 11 μ g)II : Medium weight group, GLA 5000 (6 ~ 7 μ g), DM 800 (11 ~ 12 μ g)III : High weight group, GLA 5000 (> 7 μ g), DM 800 (> 12 μ g)* : Significant at $\alpha=0.05$ level

a, b, c : Significantly different groups by Scheffe's procedure by infrared absorbance at selected filters

제외하면 전반적으로 안정적이었다. 이상으로 보아 DM 800 필터가 낮고 일정한 흡광도를 유지하고 있었으며, 무게별 흡광도 및 공필터 면의 차이에서도 일정한 것을 보였다.

2. 비균일성의 영향

필터의 재질로서 가장 적합한 DM 800 필터위에 석영을 9.8, 77, 124 μ g으로 달리 포집시킨 후 포집면에서 분진의 비균일 침착에 대한 영향을 알아보기 위해 여러 각도(8 회전)에서 측정된 흡광도는 그림 2와 같다. 특징적으로 석영이 소량 포집된 필터(9.8 μ g)에서 695cm⁻¹피크는 볼 수 없

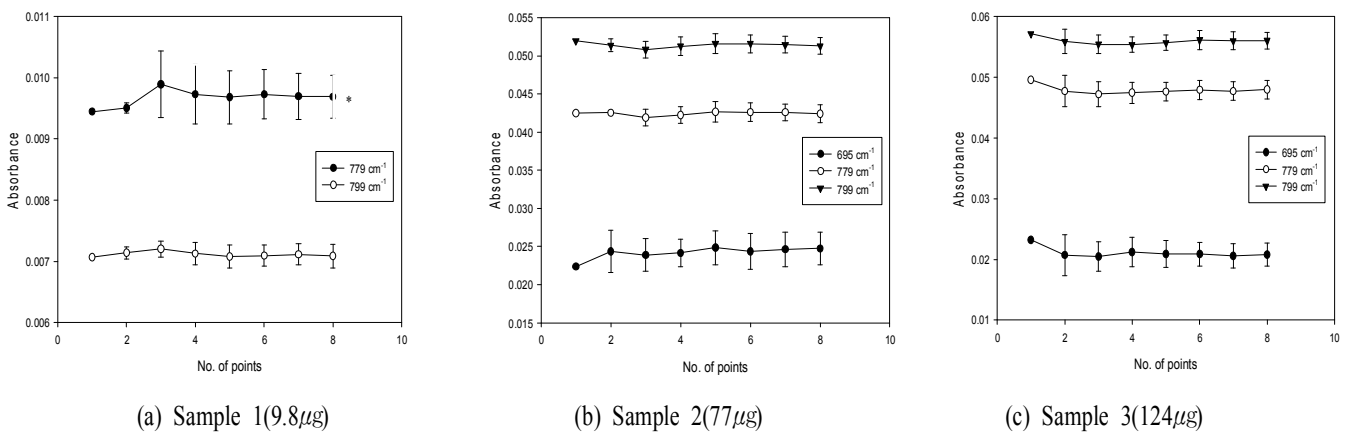
었으며, 석영의 799cm⁻¹피크가 가장 높게 나타나는 일반적인 스펙트럼과는 달리 779cm⁻¹피크가 더 높게 나타났다. 또한 779cm⁻¹피크는 측정된 흡광도가 일정하지 않았으며 반복측정 분산분석결과 통계적으로 유의한 차이를 보였다(p<0.05).

반면 799cm⁻¹피크에서는 각 회전각도 따른 흡광도의 최대차이가 1.4%이었으며 통계학적으로도 유의한 차이를 보이지 않았다. 그림 2(b, c)는 석영이 77, 124 μ g이 포집된 경우로 799cm⁻¹피크에서 각 회전각도에 따른 최대 흡광도 차이는 각각 1.2%, 3.2%, 779cm⁻¹에서 1.4%, 4.1%로 무시되는 수준이었으며, 통계적으로도 각 방향에서 측정된 흡광도는 유의한 차이를

보이지 않았다. 반면 695cm⁻¹피크에서는 9.3%, 10.9%의 변이를 보여 필터회전 방향에 따라 7.2 μ g, 13.5 μ g 정도 정량오차를 유발시켰다.

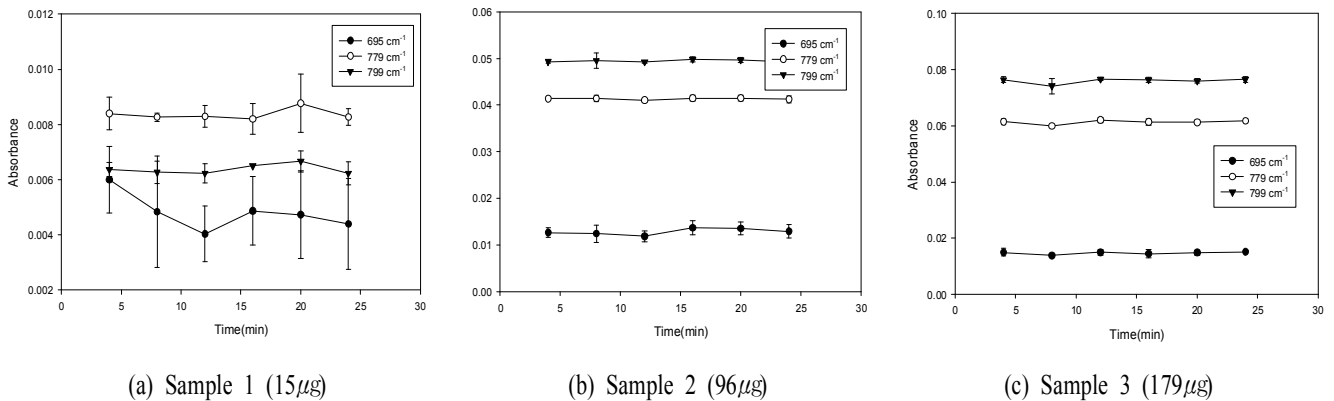
3. 습도의 영향

DM 800 필터에 노출기준의 약 0.2, 1, 2 배 수준으로 석영을 포집한 후 실내환경에서(상대습도 ; 48~52%, 온도 ; 25.2~26.3 °C) 습도의 영향을 확인하기 위하여 방치시간에 따른 흡광도 변이를 확인하였다(그림 3).



* p<0.05 by repeated measure ANOVA

Fig 2. The effects of inhomogeneous deposition of samples on filter



* All samples were not significantly difference by repeated measure ANOVA

Fig 3. Variance of absorbance in deposited quartz by time period during storage in indoor condition

15 μ g이 포집된 필터의 흡광도는 석영의 특징적인 799, 779, 695 cm^{-1} 피크에서 반 복측정 분산분석결과 통계적으로 유의한 차이는 보이지 않았다. 그러나 695 cm^{-1} 에서 시간에 따른 최대 흡광도차이는 석영의 3.0 μ g에 해당되는 20.2%의 변이를 보였다(그림 1a). 반면 석영에 대한 노출기준의 1 배(96 μ g) 및 2 배(179 μ g)인 경우 흡광도는 전체적으로 일정함을 보였으며 통계적으로도 유의한 차이를 보이지 않았다. 구체적으로 799 cm^{-1} 및 779 cm^{-1} 에서 시간에 따른 흡광도의 최대차이는 각각 1.0~3.3%, 0.7~1.1%로 무시되는 수준이었으나, 695 cm^{-1} 에서는 8.9~14.9%(14.3~15.6 μ g)의 변이를 보였다(그림 1 b, c). 습도에 가장 영향을 받지 않는 피크는 799 cm^{-1} 및 779 cm^{-1} 이었으며, 695 cm^{-1} 는 습도에 민감하여 석영의 정량분석에는 부적절한 피크로 판단되었다.

IV. 고 찰

외국에서는 직업적으로 석영에 노출되는 근로자가 많은 이유로 석영을 신속하고 정확히 분석하기 위하여 가급적 시료의 전처리와 분석시간을 감소시키려는 연구가 지속되고 있다. 그 가운데 FTIR 방법은 여러 광물중 석영뿐 아니라 다른 규산의 동형이성체의 구별이 가능하고, 분석에 필요한 시료가 미량이어도 측정이

가능하여 충분한 양의 채취가 곤란한 호흡성 분진의 석영 정량에 유리하다. 또한 XRD방법에 비해 단시간 검색이 가능하므로 많은 양의 시료를 분석할 수 있다. 더욱이 FTIR-DOF방법은 위와 같은 장점뿐만 아니라 NIOSH 공정시험법 7602가 가지고 있는 전처리 과정에서 발생하는 시료의 손실, 긴 전처리 시간, 복잡한 과정 등 여러 문제도 함께 해결할 수 있는 실용적인 분석 방법이다. 그러나 일부 연구에서 정량 분석시 분석 결과에 영향을 줄 수 있는 단점 등을 보고한 바 있어 이를 확인하고 그 영향을 배제할 수 있는 방법을 찾고자 하였다.

본 연구에서는 FTIR-DOF방법에 가장 적합한 필터를 선정하기 위해 직경이 25mm로서 시판되는 7가지 종류를 선정하여 석영의 피크가 나타나는 구간인 800~300 cm^{-1} 에서 배경강도를 파악하였다. 조사한 필터중 가장 부드럽고 평평한 기준선을 나타낸 필터는 DM 800 필터와 GLA 5000 필터였으나, 무게와 공필터면의 균일성에서 흡광도 변이가 가장 낮은 것은 DM 800 필터였다. 이는 Foster와 Walker(1984)의 연구에서 DM 800 필터(47mm 직경)가 가장 적합할 것이라는 보고와 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 외국에서는 광물성분진 포집시 많이 사용되는 PVC 필터(Toffolo & Lockington, 1981), MCE 필터(Loberau, 1990) 및 DM 800 필터(Lorberau, 1995)가 FTIR-DOF에 활용된

바 있는데, 본 연구 결과를 감안한다면 DM 800 필터를 활용했을 때에 비해 결과가 부정확했을 것으로 추측된다. FTIR-DOF 방법에 사용될 포집매체로서 DM 800 필터는 포집효율이 높고 기류에 저항이 낮으며 대기습도중 무게에 대한 영향이 거의 없는 것으로도 알려져 있으며(Pickard 등, 1985), 0.3 μ m인 입자에 대해 99% 이상 포집효율을 보여 에어로졸 포집에 적합하다(Lippmann, 1983). 따라서 이 방법을 이용하여 석영을 정량하는데는 DM 800 필터가 가장 적합할 것으로 판단된다.

필터의 수분 흡수는 습도에 민감한 FTIR을 이용하여 분석할 경우 오차의 발생이 증가할 수 있다. 따라서 배경 흡광도가 가장 낮은 필터로 선정된 DM 800 필터를 활용하여 습도에 대한 영향을 알아본 결과 온도 25 $^{\circ}\text{C}$, 습도 50% 전후의 환경에서 습도에 가장 영향을 받지 않는 피크는 799 cm^{-1} 로 나타났으며 변이도 약 3%로 무시할 만한 수준이었다. 그러나 695 cm^{-1} 는 석영을 정량할 경우 8.9~20.9%의 흡광도 변이가 발생하며 습도에 가장 민감한 영향을 보여 석영의 정량분석에는 사용하기 곤란한 피크로 생각된다. 따라서 석영을 분석할 때는 습도의 영향을 줄이기 위해서 799 cm^{-1} 를 이용하여 정량하는 것이 바람직하다.

Foster와 Walker(1984)는 BCIRA 25-mm cyclone elutriator를 이용하여 포집할 때

석영의 균일하지 않은 포집을 주목하였으며, Shinohara(1996)와 Pickard 등(1985)은 FTIR-DOF방법을 이용할 경우 필터 위에 분포된 시료가 표준시료와 현장시료가 동일하지 않아 오류가 생길 수 있다고 하였다. Shinohara(1996)와 Pickard 등(1985)이 수행한 연구는 표준검량선 작성을 위한 표준시료는 필터의 모든 면에 균일하게 침착되는 액층침강법을 이용하여 포집하였고, 사업장 시료는 중앙에 포집되는 특성이 나타나는 사이클론을 이용하여 포집함으로서, 표준시료 입자분포와 사업장 시료 입자분포의 차이로 인하여 현장시료 정량시 오류가 발생할 수 있다는 내용이었다. 따라서 제연부분에 표준시료는 액층침강법으로 포집하는 것보다는 현장시료와 유사한 포집분포를 보이는 사이클론을 활용한 에어로졸 형태로 포집할 것을 권유하였다.

Foster와 Walker(1984)가 우려한 석영의 불균일한 포집 여부를 확인하기 위하여 공기중에서 에어로졸 형태의 표준물질을 포집하도록 하고 포집면의 비균일성에 따른 영향을 확인하기 위하여 360도 회전이 가능한 필터 형판을 자체 제작하였다. 이 형판은 적외선이 투과될 때 필터중심에서 약간 벗어나게 설계하였으며 필터면적의 약 10%가 적외선 광선에 의해 투과되도록 하여 8회전시킬 경우 필터면적의 대부분이 투과되도록 하였다. 석영의 포집량을 9.8, 77, 124 μg 으로 달리하여 비균일성에 대한 내용을 확인한 결과 석영의 포집량이 적은 경우에 695 cm^{-1} 피크는 나타나지 않았으며, 779 cm^{-1} 피크의 흡광도는 반복측정 분산분석결과 통계적으로 유의한 차이를 보여 이 피크를 이용하여 정량할 경우 편차(bias) 발생이 가능한 것으로 나타났다. 반면 799 cm^{-1} 피크에서는 각 회전각도에 따른 흡광도의 최대차이는 1.4% 정도의 변이를 보였으며 통계학적으로도 유의한 차이를 보이지 않았다. 석영이 50 μg 이상 포집된 경우 799 cm^{-1} 피크에서 각 회전각도에 따른 최대 흡광도 차이가 각각 1.2~3.2%, 779 cm^{-1} 에서 1.4~4.1%를 나타내어 포집면의 비균일성으로 인한 영향은 무시되는 수준이었으며 통계적으로

유의한 차이를 보이지 않았다. 그러나 석영의 포집량이 적었을 때와 마찬가지로 695 cm^{-1} 피크에서는 9.3~10.9%(7.2~13.5 μg)의 변이를 보이며 필터회전 방향에 따라 정량오차를 유발시켰다. 따라서 석영 정량에 있어 799 cm^{-1} 의 피크를 이용한다면 포집 필터면의 침착 불균일성에 대한 오차를 가장 줄일 수 있을 것으로 생각되며, 이 과정에서 특별한 보정은 불필요할 것으로 판단되었다.

보통 FTIR로 석영을 정량할 때 일반적으로 799, 779, 695 cm^{-1} 의 세 피크가 사용된다. 799 cm^{-1} 피크는 흡광도의 강도는 우수하나 방해물질의 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, 779 cm^{-1} 피크는 799 cm^{-1} 피크의 어깨 피크로 나타나며 입자크기 및 방해물질에 따라 소멸될 수 있는 단점이 있다. 반면 695 cm^{-1} 피크는 흡광도의 강도가 가장 미약하지만 방해물질의 간섭을 가장 받지 않는 피크로 알려져 있다 (Toffolo & Lockington, 1981). 그러나 FTIR-DOF방법의 경우는 695 cm^{-1} 피크는 필터무게에 따라 흡광도 차이가 많이 발생되며, 습도 및 포집면의 비균일성에 가장 영향을 많이 받는 피크로 FTIR-DOF방법을 이용한 석영의 정량분석에는 적절치 못한 피크로 판단된다. 따라서, 흡광도의 강도가 좋은 799 cm^{-1} 피크를 사용하는 것이 습도와 포집 분진의 비균일 분포에 의한 영향을 줄일 수 있을 것으로 나타났다. 향후에는 FTIR을 활용하여 석영을 분석할 때 방해물질로 인한 영향을 적절히 해결할 수 있다면 FTIR-DOF방법은 충분히 실용적인 방법으로 생각된다.

V. 맺음말

본 연구는 FTIR-DOF방법을 이용하여 석영을 분석함에 앞서 발생할 수 있는 기본적인 오류를 줄이기 위하여 여러 필터 중 배경흡광도가 낮고 필터면의 균일성이 가장 우수한 필터를 선정하고 선정된 필터면의 비균일성 및 습도의 영향을 확인하여 분석시 이러한 영향을 극복할 수 있는 최적의 피크를 제시함으로써 국내에서

이 방법이 사용되는데 기초자료로 활용되 고자 하였다. 연구 결과는 다음과 같았다.

1. FTIR-DOF방법에 가장 적합한 필터를 선정하기 위하여 직경이 25mm로서 시판되는 7종류를 선정하여 석영분석영역에서 배경흡광도를 파악한 결과 GLA 5000 및 DM 800 필터가 낮은 수준이었으나 무게간 흡광도 차이 및 공필터의 두께 균일성을 확인한 결과 DM 800 필터가 가장 적절한 것으로 나타났다.

2. 선정된 DM 800 필터에 석영의 포집량을 달리하여 포집면에서 분진의 불균일 침착 영향여부를 살펴본 결과, 799 cm^{-1} 피크에서 각 회전각도에 따른 최대 흡광도 차이는 각각 1.2~3.2%, 779 cm^{-1} 에서 1.4~4.1%로 무시되는 수준이었으나, 695 cm^{-1} 에서는 최대 10.9% (13.5 μg)의 변이를 보임으로서, 799 cm^{-1} 를 이용해서 정량해야만 포집필터면의 불균일성에 대한 오차를 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

3. 온도 25 $^{\circ}\text{C}$, 습도 50% 전후의 실내환경에서 습도에 가장 영향을 받지 않는 피크는 흡광도의 변이 (1.0~3.3%) 가 가장 낮은 799 cm^{-1} 의 피크였으며, 695 cm^{-1} 는 시간에 따른 흡광도 변이 (8.9~20.9%)가 높게 발생하여 석영의 정량분석에는 사용하기 곤란한 것으로 판명되었다.

이상의 결과로 보아 FTIR-DOF방법에 가장 적합한 필터는 DM 800 필터였으며, 이 필터를 활용하여 분석할 때 습도의 영향, 포집면에서 분진의 불균일 침착에 가장 영향을 받지 않는 피크는 799 cm^{-1} 인 것으로 나타났다. 따라서 앞으로 석영 분석시 시료에 함유된 방해물질의 영향을 적절히 해결한다면, 전처리가 필요 없는 FTIR-DOF방법이 경제성이나 전처리 시간, 활용도 등에서 매우 유용할 것으로 판단된다.

REFERENCES

- Balaan MR & Banks DE. silicosis, In: Rom WN, editor. Environmental and Occupational Medicine 2nd ed. New York; USA, 1992. p. 254.

- Foster RD, and RF Walker: Quantitative determination of crystalline silica in respirable-size dust samples by infrared spectrophotometry. *Analyst* 1984;109: 1117
- International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans: Silica, some silicates, Coal dust and para-Aramid Fibrils. Vol 68. Lyon, France: World Health Organization, IARC. 1997. p. 49, 51.
- Kelly RJ. Particulates. In: Plog BA, editor. *Fundamentals of Industrial Hygiene*, 5th ed. Itasca, Illinois; National Safety Council; 1995. p. 169-174.
- Knight G. Interlaboratory crosscheck of quartz analysis on mine airborne dust samples. *Am Ind Hyg Assoc J* 1984; 45:655
- 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
- Lippmann M. Sampling aerosols by filtration. In: Cohen BS, Hering SV, editors. *Air Sampling Instruments* 6th ed. Cincinnati; American Conference of Governmental Industrial Hygienists; 1983. p. 8.
- Lorberau CD, Carsey TP, Fischbach TJ, Mulligan KJ. Evaluation of direct-on-filter methods for the determination of respirable α -quartz. *Appl Occup Environ Hyg* 1990;5(1):27-35
- Lorberau CD. Investigation of the determination of respirable quartz on filter measuring fourier transform infrared spectrophotometry. *Appl Occup Environ Hyg* 1990;5(6):348-50
- Lorberau CD, Abell MT. 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 2:25-38
- Madson FA, Rose MC, Cee R. Review of quartz analytical methodologies: present and future needs. *Appl Occup Environ Hyg* 1995;10(12):991-1001
- Miles WJ. Issues and controversy: The measurement of crystalline silica; Review papers on analytical methods. *Am Ind Hyg Assoc J* 1999;60:396-402
- 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. *Industrial Health* 1996;34:25-34
- Smith DK. Evaluation of the detectability and quantification of respirable crystalline silica by X-ray powder diffraction methods. Department of geoscience and material research laboratory. The Pennsylvania state University. 1992. p. 1-5.
- 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