

# 산, 염기 시료의 분석방법 비교

정 지 애(산재의료관리원 안산중앙병원)

## 1. 개요

주로 사업장에서 발생하는 공기 중의 황산, 염산, 질산, 암모니아 등을 채취하여 정량 분석하는 여러 가지 방법을 소개하고 그 중에서도 산업보건 분야에서 많이 쓰이고 있는 분석방법 중 분광광도계를 이용하는 방법과 이온 크로마토그래피를 이용하는 방법을 비교하여 보고자합니다.

## 2. 무기산

### 2.1 물질의 특성

황산은 분자구조  $H_2SO_4$ 로 이루어진 물질 혹은 그 수용액을 일컬으며 묽고 유성의 무색, 무취의 특성을 가진 액체이다. 황산은 매우 부식성이 강하고 물과 에틸알콜에 매우 잘 녹는 성질이 있으며, 물, 알콜과 접촉시 발열 반응을 나타낸다.

염화수소는 수소와 염소의 화합물로 분자구조  $HCl$ 로 이루어진 물질이다. 염화수소는 상온, 상압에서 코를 찌르는 듯한 자극적인 냄새가 나는 무색 기체이다. 물에 잘 녹는 성질 때문에 공기 중에 흠 또는 미스트 형태로 존재하며, 천연으로는 화산가스 속에 함유되어 있는 일도 있다. 염산은 염화수소산이라고도 하며, 염화수소가 물에 접촉하면 수용액 상태가 된다. 동물의 위에서 분비되는 위산의 주요성분이며 휘발성이 있고 강한 산성으로 진한 염산은 뚜껑 열때 염화수소 가스를 발생하며, 생산된 대부분의 염산은 중량 함유량으로 약 30~35% 정도의 염화수소를 함유하고 있으며, 농도 35% 이상의 것을 진한 염산이라고 한다. 습한 공기 중에서 두드러지게 발연하며 순수한 것일수록 무색을 띄며 공업용 염산에는 염화철 등이 함유되어 묽은 황색을 띤다. 물과 만날 경우 즉시 이온화되서  $H_3O^{3+}$  양이온과  $Cl^-$  음이온

을 형성 한다.

<표1> 물리 · 화학적 특성

구분	황산	염산	질산	인산	불화수소	브롬화수소
화학식	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HF	HBr
CAS No	7664-93-9	7467-01-0	7697-37-2	7664-38-2	7664-39-3	10035-10-6
IUPAC명	Sulfuric acid	Hydrogen chloride (gas) Hydrochloric acid (liquid)	Nitric acid	Phosphoric acid	Hydrogen fluoride	Hydrogen bromide
분자량	98.08	36.46	63.01	97.99	20.1	80.92
비중	1.84	1.194	1.50	1.7	0.987	2.16
끓는점(°C)	290	-85.06	83	260	-66.8	19.5
증기압 (mmHg, 20°C)	< 0.001	> 760	2.9	0.03	> 760	> 760

## 2.2 황산과 염산의 발생원 및 발생과정

사업장에서 가장 많이 사용되는 무기산류 중 황산, 염산의 발생공정을 살펴 보면 표2와 같다. 또한 공기 중의 황산을 분석하는 여러 가지 분석방법을 표3에 정리하여 보았다.

<표 2> 황산과 염산의 발생과정

황산의 발생원 및 발생과정	염산의 발생원 및 발생과정
복합비료 제조업 기초 유기화합물 제조업 섬유염색 및 가공업 동 압연, 압출 및 연신제품 제조업 금속 열처리, 도금 및 기타 처리업 (그림1) 반도체 및 직접회로 제조업 축전지 제조업 종합병원	동 압연, 압출 및 연신제품 제조업 기초 유기화합물 제조업 기초 무기화합물 제조업 기초 의약품질 및 생물학적 제제 제조업 금속 열처리, 도금 및 기타 처리업 반도체 및 직접회로 제조업 기타 식품 제조업

<그림1> 도금사업장



<표 3>환경중 샘플에서 황산을 측정/분석하는 방법들(ATSDR, 1998)

측정대상	측정방법	분석방법	검출한계	회수율	참고문헌
공기중 황산	샘플된 공기는 히터(120)를 통과, diffusion denuer를 지나 검출기에 이른다	Continuous FPD	1-2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	NR	Appel et al. 1987
	실리카겔 튜브를 이용 $\text{NaHCO}_3/\text{NaCO}_3$ 와 열을 이용해 탈착	IC	0.9 $\mu\text{g}/\text{sample}$	NR	NIOSH 1994(Method 7903)
	Cellulose filter에 포집, 72시간동안 가열, 표준색깔과 비교	Colorimetry	15 $\mu\text{g}/\text{sample}$	NR	NIOSH 1979(Method 267)
	Midget impinger를 이용해 물에 흡수, barium sulfate를 이용해 침전, 420nm에서 탁도를 측정	Turbidimetry	10 $\mu\text{g}$ (0.1 $\text{mg}/\text{m}^3$ )	NR	NIOSH 1977 ( Method 187)
	포집공기는 mixing chamber에 포집, 과열 스팀과 혼합됨, maze에 들어가면서 식혀짐, 공기/액체 분리기가 용융 입자와 불용성 입자를 분리	IC	2.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sulfate	96.97% MMAD 0.5 $\mu\text{m}$ ; 99.95% MMAD 0.7 $\mu\text{m}$	Simon and Dasgupta 1995
	Chemcassette에 포집	Colorimetry	26 ppb	NR	Zeilweger Analytics 1996

FPD=Flame photometric detection; IC=Ion chromatography; MMAD=mass median aerodynamic diameter;  $\text{NaCO}_3$ =sodium carbonate;  $\text{NaHCO}_3$ =sodium bicarbonate; NR= not reported ;  $\text{SO}_4^{2-}$ =sulfate

## 2.3 무기산의 분석방법

산업보건 분야에서 많이 사용되는 무기산의 정량 분석방법으로는 각각의 산을 흡수액으로 액체포집하여 발색시킨 후 각 물질별로 분광광도계( UV )로 정량 분석하는 방법( 유해화학물질 측정을 위한 공정시험 방법에 관한 연구 ; 한국산업안전공단 1991)과 무기산을 실리카겔에 포집하여 이온크로마토그래피( IC )로 동시 정량 분석하는 방법 (한국산업안전공단 KOSHA CODE A-1-2004, NIOSH 7903, OSHA ID-165SG) 등이 있으며, 요약하면 표4와 같다.

<표 4>현재 산업보건분야에서 많이 쓰이는 분석방법

측정대상	포집방법	특징	분석기기	참고문헌
황산, 염산, 질산, 인산, 불화수소,	액체포집	물질별로 포집하여 물질별로 정량분석	UV	유해물질 측정을 위한 공정시험 방법에 관한 연구, 특정화학물질 편 ; 한국산업안전공단 1991
	고체포집	동시정량	IC	KOSHA CODE A-1-2004; 한국산업안전공단
	고체포집	동시정량	IC	NIOSH 7903
염산	고체포집	동시정량	IC	OSHA ID-174SG
황산, 질산, 인산 불화수소	고체포집	동시정량	IC	OSHA ID-165SG

### 2.3.1 분광광도계법

#### 1) 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

##### ① 시약

흡수액 : 증류수

KI 용액 : KI 2 g 을 DW로 녹여 10 ml ..... 사용시 제조

KIO<sub>3</sub> : 용액 : KIO<sub>3</sub> 0.2 g을 DW 로 녹여 10 ml ..... 사용시 제조

표준액 : 0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 표준용액으로 하고 보정 - 공전 삼각플라스크에 표준용액 1 ml 을 넣고 10 ml의 DW 로 희석시킨 뒤 KI 1 ml, KIO<sub>3</sub> 1 ml 를 혼합하고 뷰렛을 이용하여 0.01 N 티오황산나트륨으로 적정. 종말점 근처에서 중성 전분용액 1 ml를 가지고 적정값을 읽는다.

같은 방법으로 공시험을 한 후

표준용액 1 ml = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.49 mg X (T-B) x F

( T: 표정치 B:공시험치 F: Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 역가 )

이 표준용액을 계산량으로 만들어 DW 로 희석하여 1ml 중에 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 μg 을 포함한 액으로 조제하여 표준액으로 한다.

##### ② 표준용액

	Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
표준액	0	2	4	6	8	10 ml
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	10	20	30	40	50 μg

총 부피 DW 로 10 ml로 맞춘다

③ 분석

Blank, STD, Sample 10 ml  
↓  
KI 용액 1 ml 加  
↓  
KIO<sub>3</sub> 용액 1 ml 加  
↓  
15분 방치 후 352 nm에서 분석

④ 계산

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ mg/m}^3 = \text{검출량}(\mu\text{g}) \times 1 / \text{총유량 } \ell$$

2) 염산( HCl )

① 시약

흡수액 : 0.1 N NaOH

철염(III)용액 : Ferric ammonium sulfate ( Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O) 6 g  
을 HNO<sub>3</sub> 100 ml 녹임 : 갈색병에 보관

로단수은 용액 : Mercuric thiocyanate 0.2 g을 DW 100 ml 에 녹인다.  
만약 침전물이 생기면 overnight 후 상층액을 갈색병에 보  
관 사용한다.

표준액 : 약 110 °C 로 가열 건조시킨 염화나트륨(NaCl) 239 mg 을 100 ml  
로 DW에 녹인( 표준액)후 표준액 1 ml 를 흡수액으로 100 ml 로  
희석한 것을 희석 표준액으로 사용한다.

$$\text{희석 표준액 } 1 \text{ ml} = \text{NaCl } 23. \mu\text{g} = \text{HCl (gas) } 10 \mu\ell$$

② 표준용액

	Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
희석표준액	0	1	2	3	4	5 ml
HCl gas	0	10	20	30	40	50 $\mu$ l

총부피 흡수액으로 5 ml 로 맞춘다

③ 분석

Blank, STD, Sample 5 ml

↓

철염(III) 1 ml 加

↓

로단수은 용액 1 ml 加

↓

마개후 15 분간 방치

↓

460 nm에서 분석 ↓

④ 계산

$$\text{HCl}(ppm) = \text{검출량 HCl}(\mu\text{l}) \times \frac{\text{전체량} 15 \text{ ml}}{\text{최초량} 5 \text{ ml}} \times \frac{1}{\text{총유량 } l}$$

3) 질산( HNO<sub>3</sub> )

① 시약

흡수액 : Triethanolamine 10 g ( 20 °C 약 9 ml )을 약 500 ml에 녹인후  
포름알데히드( 30 ~ 37%)용액 6 ml를 가한후 1 l로 만든다.

p-니트로페놀 용액 : p-nitrophenol(지시약) 0.2 g/DW 100 ml

묽은염산 : 염산(35%)과 증류수 1:2 비율로 제조

초산나트륨용액(Sodium acetate solution) : 초산나트륨용액(Sodium acetate solution :  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 50 g을 약 50 ml의 DW 로 녹인 후 초산을 가해 pH 7.0 으로 조절한 후 DW 로 100 ml 로 맞춘다

#### Zinc powder

설퍼닐아미드 용액 : 설퍼닐아미드 (sulfamil amide :  $4\text{-NH}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ ) 1 g에 DW 50 ml와 염산(35%) 25 ml을 가하여 용해한 뒤 DW로 100 ml 맞춘다. 보관은 반드시 갈색병...

NEDA 용액 : N-(1-naphthyl)ethylene diamine dihydro chloride 0.1 g을 DW로 녹여 100 ml 로 만든다. 냉암소 보관, 착색된 것은 사용하지 말 것.

#### 표준액

표준원액 : 105 ~ 110°C에서 가열 건조한  $\text{KNO}_3$  207 mg을 DW에 녹여 100 ml...

표준액 : 표준원액 2.0 ml을 흡수액 100 ml로 희석한 다음 다시 10 ml을 취해 흡수액으로 100 ml로 희석하여 사용.

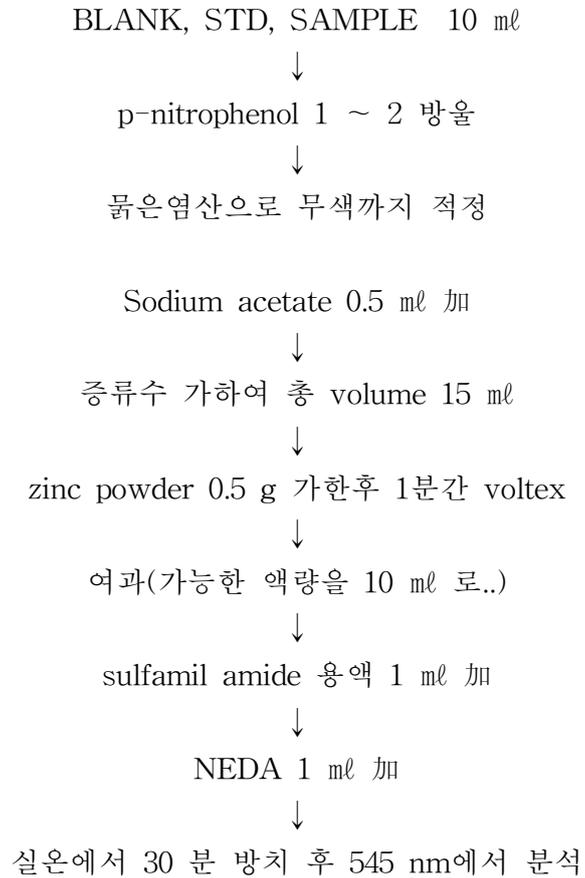
표준액 1 ml =  $\text{KNO}_3$  4.14  $\mu\text{g}$  =  $\text{HNO}_3$ (증기) 2  $\mu\text{l}$

#### ② Standard

	Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
표준액	0	2	4	6	8	10 ml
$\text{HNO}_3$ 증기	0	4	8	12	16	20 $\mu\text{l}$

흡수액 加 총 10 ml

③ 분석



④ 계산

$$\text{HNO}_3(\text{ppm}) = \frac{\text{HNO}_3(\mu\text{l})}{\text{총유량} (\ell)}$$

#### 4) 불화수소 ( HF )

##### ① 시약

**흡수액** : 수산화나트륨 0.4 g을 증류수에 녹여서 1 ℓ로 만든다.

**완충액**(pH 4.7) 초산나트륨 10 g을 증류수 약 80 ml 에 녹이고 초산을 pH 4.7로 조절 한 후 증류수로 100 ml로 만든다.

##### **알리자린컴플렉스 용액 :**

알리자린컴플렉스 [(1,2-디하이드록시-3-안트라퀴노닐)메틸아민-N,N-이초산] 60 mg에 증류수 20 ml를 가하여 혼합하고 10% NaOH 용액을 적정하여 용해한다(적색→자색) 이용액에 증류수 50 ml 및 완충액 10 ml를 가하고 묽은 초산을 적하하여 pH 4.7로 조절(자색→적색)한 후 증류수로 100 ml 에 맞춘다.

##### **아세톤**

**질산란탄** : 질산란탄[La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] 65 mg을 증류수에 녹이고 완충액 10 ml를 가한 후 증류수 100 ml 로 한다.

**표준액** : 플루오르화나트륨(NaF) 171 mg 을 증류수에 녹여 100 ml

표준원액 : 폴리에틸렌 병에 보존

표준원액 2 ml 에 흡수액을 가해 100 ml로 한 것을 표준액으로 사용 (사용시 제조)

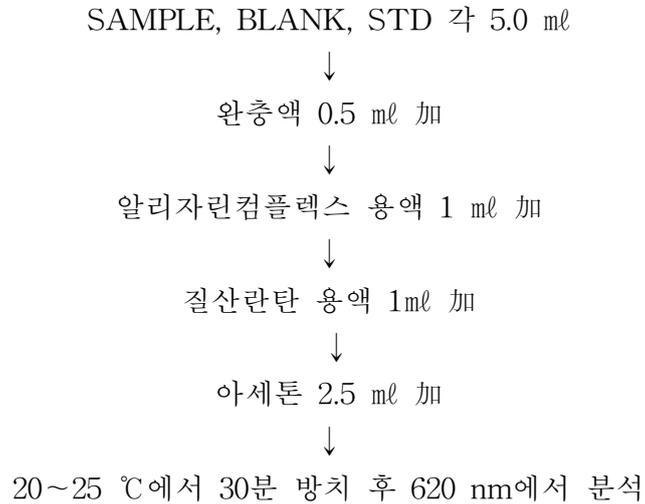
표준액 1 ml = HF 0.002 ml ( 25 °C, 760 mmHg )

##### ② 표준용액

	BLANK	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
<b>표준액</b>	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
<b>HF</b>	0	0.002	0.004	0.006	0.008	0.010 ml

흡수액으로 총 부피 5 ml 로

### ③ 분석



### ④ 계산

$$\text{ppm} = \text{HF}(\text{ml}) \times 10/5 \times 1000/\text{총유량 } \ell$$

## 2.3.2 무기산의 NIOSH 와 OSHA 방법

NIOSH 와 OSHA 는 무기산에 대하여 비슷한 측정방법과 분석방법을 제시하고 있다. 측정 여재는 Washed Silica gel을 사용하도록하고 있으며 대략 0.2~0.5 ℓ/min 의 유량을 유지하도록 Calibration 된 펌프를 이용하여 측정하도록 한다

이들이 제시하고 있는 측정 방법을 정리하면 아래 표5와 같다.

< 표 5 >무기산 측정 방법비교

Method No.		NIOSH 7903	OSHA ID-165SG OSHA ID-174SG;염산
Sampling	sampler	흡착튜브(washed silica gel, 400 mg/200 mg with glass fiber plug) ; <b>SKC 226-10-03</b>	silica gel sorbent tube(150 mg/75 mg with glass fiber plug) ; supelco <b>ORBO-53</b>
	flow rate	0.2 - 0.5 ℓ/min *HF : 0.3 ℓ/min 이하	0.2 ℓ/min 0.5 ℓ/min ; 염산
	vol.	min/max : 3 ℓ / 100 ℓ	min/max : 10 ℓ /96 ℓ 7.5 ℓ ; 염산
	storage	최소 21 일@ 25 ℃	
	sampling	펌프 보정 후 시료채취 전 튜브의 양끝을 절단한다. 유연성 있는 튜브로 펌프와 연결하여 시료채취한다.	실리카겔 튜브를 보정한 펌프에 연결하여 적어도 10 ℓ 공기를 포집하도록 한다.
special precaution	산은 피부, 눈, 그리고 점막을 자극하므로 주의하여야 한다.		

NIOSH와 OSHA에서 적용시키는 분석방법은 아래 표6에 정리하였다. 즉 측정이 끝난 후 3주가 넘지 않는 기간내에 분석을 진행하도록 하고 있으며, NaHCO<sub>3</sub>와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 이용해 탈착한 후 Ion Chromatography를 이용하여 분석된 Sulfate ion, Chloride ion , Fluoride ion, Nitrate ion, Bromide ion, Phosphate ion의 농도를 황산, 염산, 질산, 인산, 불화수소의 최종 농도로 환산하도록 하고 있다.

< 표 6 >NIOSH 와 OSHA에서 권고하는 무기산 분석 방법

Method No	NIOSH 7903	OSHA ID-165SG OSHA ID-174SG ; 염산
Measurement	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Technique : Ion Chromatography</li> <li>- Analytes : sulfate ion(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) chloride ion(Cl<sup>-</sup>) nitrate ion( NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) phosphate ion( PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) bromide ion(Br<sup>-</sup>)</li> <li>- Injection volume : 50 <math>\mu</math>l</li> <li>- Eluent : 1.7 mM NaHCO<sub>3</sub>/ 1.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (flow : 3 ml /min)</li> <li>- Column : HPIC-AS4A anion separator, HPIC-AG4A guard</li> <li>- Suppressor : anion micromembrane suppressor</li> <li>- Conductivity setting : 10 <math>\mu</math>s full scale</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Technique : Ion Chromatography</li> <li>- Analytes : sulfate ion(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) nitrate ion( NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) phosphate ion( PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) bromide ion(Br<sup>-</sup>) chloride ion(Cl<sup>-</sup>)</li> <li>- Eluent : 0.0024 M NaHCO<sub>3</sub> /0.003 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(flow 138ml/hr; 2.3 ml/min)</li> <li>- Column Anion separator column : 3mmx250mm</li> <li>- Anion suppressor : 10 mm x 100mm</li> </ul>

Method No	NIOSH 7903	OSHA ID-165SG OSHA ID-174SG ; 염산
Reagents	<p>-NaHCO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Eluent : 1.7 mM NaHCO<sub>3</sub>/ 1.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.5712 g NaHCO<sub>3</sub> + 0.7631 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 증류수에 녹여 총 부피가 4 ℓ 가 되도록 한다. -<b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> : Sulfate stock standard 1000 μg/ml (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1814 g/100ml DW ) -<b>KCl</b> : chloride stock standard 1000 μg/ml (KCl 0.2103 g/100 ml DW) -<b>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b> : phosphate stock standard 1000 μg/ml ( KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.1433 g /100 ml DW) -<b>NaNO<sub>3</sub></b> : nitrate stock standard 1000 μg/ml 0.1371 g NaNO<sub>3</sub>/100 ml DW) -<b>NaBr</b> : bromide stock standard (0.1288g NaBr/ 100 ml DW) -<b>NaF</b> : fluoride stock standard (0.2210 g NaF/ 100 ml DW * IC 분석용 stock standard solution 100 μg/ml 로 대체하여 사용한다</p>	<p>-NaHCO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Eluent : 0.0024 M NaHCO<sub>3</sub> / 0.003 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5 g NaHCO<sub>3</sub> + 5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ 증류수에 녹여 총 부피가 20 ℓ 가 되도록 한다. -<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> : sulfate stock standard 1000 μg/ml (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.479 g/1000 ml DW) -<b>NaCl</b> : chloride stock standard 1000 μg/ml (NaCl 1.648 g/ 1000 ml DW) -<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b> : phosphate stock standard 1000 μg/ml (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 1.495 g/1000 ml DW ) -<b>NaNO<sub>3</sub></b> : nitrate stock standard 1000μg/ml(1.3708g NaNO<sub>3</sub>/1000 ml DW) -<b>KBr</b> : bromide stock standard( 1.489 g KBr/ 1000 ml DW * IC 분석용 stock standard solution 100 μg/ml 로 대체하여 사용한다.</p>

Method No	NIOSH 7903	OSHA ID-165SG OSHA ID-174SG ; 염산
Standard preparation	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Stock solution을 이동상으로 희석하여 표준용액으로 만든다.</li> <li>- 표준용액은 0.001~0.3mg/sample 범위가 포함될 수 있는 적당한 농도수준으로 제조한다.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Stock solution을 이동상으로 희석하여 표준용액으로 만든다.</li> <li>- 표준용액은 0.2~50<math>\mu</math>g/ml의 농도수준으로 제조한다.</li> </ul>
Sample preparation	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 흡착튜브의 앞층과 유리섬유 마개를 15ml 원심분리관에 넣는다.</li> <li>2. 뒤층을 다른 15ml 원심분리관에 넣는다.</li> <li>3 원심분리관에 6-8 ml 의 추출액을 넣고 끓는 waterbath에서 10분간 가열한다.</li> <li>4. 냉각후 추출액이 10ml가 되도록 희석한다.</li> <li>5. 마개를 막고 격렬하게 흔든다</li> <li>6. 실린지 필터로 여과 후 시료를 기기에 주입한다.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 실리카겔 튜브를 깨서 유리섬유 마개와 앞층, 뒤층을 각각 20 ml 바이알에 넣는다.</li> <li>2. 공기유량이 20 l 이상일 경우 추출액(이동상) 5 ml를, 20 l 미만일 경우 더 적은 양의 추출액을 주입한다.</li> <li>3. waterbath에서 10분간 끓인다.</li> <li>4. 냉각후, 추출액 10 ml 가 되도록 희석한다.(공기 20 l 미만인 시료는 5ml가 되도록 희석한다.)</li> <li>5. 실린지 필터로 여과 후 분석한다.</li> </ol>

### 2.3.3 한국산업안전공단의 무기산 측정 및 분석방법

한국산업안전공단에서는 무기산류에 대해 KOSHA Code A-1-2004, 무기 A-1-015를 적용하여 샘플 채취 및 분석하도록 권고하고 있다. 이 방법은 NIOSH나 OSHA에서 권고하는 방법과 크게 다르지 않다. 즉 작업환경중 분석 대상 물질을 시료 채취기 (Washed silica gel, 400mg/200mg with glass fiber filter plug)를 통과 시킨후 탈착시켜 이온크로마토그래피를 이용하여 정량하도록 하고 있다. 측정 순서를 정리하면 아래와 같다.

첫째, 각 시료 채취 펌프를 보정한다

둘째, 시료채취 바로 전에 시료채취기의 흡착튜브 양끝을 절단하고 유연성

튜브를 이용하여 펌프를 연결시킨다.

셋째, 0.2 ~ 0.5 ℓ/min에서 정확한 유량으로 시료를 채취하여 총 시료 채취 유량이 3 ~ 100 ℓ 정도 되도록 한다.

한국산업안전공단에서 권고하고 있는 무기산류 측정방법을 정리하면 아래 표7과 같다.

< 표 7 > 한국산업안전공단의 무기산 측정 방법

	방법	고체 채취
채취	기구 및 채취제	흡착튜브(washed silica gel, 400 mg/200 mg with glass fiber filter plug )
	시료채취 유량	0.2 ~ 0.5 ℓ/min
	총량	최소; 3 ℓ, 최대; 100 ℓ
운반	일반적인 방법	
시료의 안정성	최소 21 일@ 25 ℃	
공시료	시료세트당 2 ~ 10 개의 현장 공시료 필요	

한국산업안전공단에서 제시하는 무기산의 분석방법은 NIOSH나 OSHA와 유사하다

즉, 측정된 시료를 NaHCO<sub>3</sub>와 NaCO<sub>3</sub>를 이용해 탈착한 후 Ion Chromatography를 이용하여 분석된 각 무기산 이온의 농도를 무기산의 최종 농도로 환산하도록 하고 있으며, 분석의 순서는 아래와 같다.

#### 1) 시료의 전처리

- ① 흡착튜브의 앞층과 유리섬유 필터마개를 15 ml 원추형 원심분리튜브에 넣는다.
- ② 흡착튜브의 뒤층을 다른 15 ml 원추형 원심분리튜브에 넣는다. 이때 우

레탄폼 마개는 버린다.

- ③ 원심분리튜브에 추출액 6 ~ 8 ml을 넣고 끓고 있는 수욕조에서 10분 정도 가열한다. ( 주의 : 탈착에 사용되는 추출액과 이온크로마토그래피에 사용되는 추출액은 같이 만든 추출액이어야 한다. (불소이온과 염소이온 근처에서 나타나는 carbonate/bicarbonate 피크를 피하기 위함)
- ④ 냉각시킨 후 추출액을 첨가하여 10.0 ml 로 희석 시킨다.
- ⑤ 원심분리튜브에 마개를 막고 격렬히 흔든다.
- ⑥ 루어팁이 장착된 주사기에 시료를 넣어 여과 시킨다.

## 2) 분석과정

### ① 검량선 작성과 정도관리

시료농도(시료당 각 음이온의 농도가 0.001 ~ 0.3 mg 정도)가 포함될 수 있는 적절한 범위에서 최소한 6개의 표준물질로 검량선을 작성한다.

\* 표준용액은 폴리에틸렌 병에 완전히 밀봉하여 보관해야 하며 1주일 정도 사용 가능함.

### ② 시료 및 공시료를 함께 분석한다.

### ③ 검량선 작성시 한축은 각 음이온의 피크높이이고 또다른 한축은 음이온 농도로서 검량선을 작성한다.

## 3) 분석

제조회사의 지침에 따라 이온크로마토그램을 작동시킨다.

주입량 : 50  $\mu$ l

컬럼 : HPIC-AS4A anion sprator, HPIC-AG4A guard, anion micro membrane suppressor

전도도 설정 : 10  $\mu$ s full scale

피크 높이를 측정한다.

## 4) 농도계산

$$C = \frac{(W_f + W_b - B_f - B_b) \times F}{V}, \text{ mg/m}^3$$

C : 해당물질의 농도( mg/m<sup>3</sup> )  
 Wf : 시료앞층에 존재하는 음이온의 양,  $\mu\text{g}$   
 Wb : 시료뒤층에 존재하는 음이온의 양,  $\mu\text{g}$   
 Bf : 공시료의 앞층에 존재하는 음이온의 양,  $\mu\text{g}$   
 Bb : 공시료 뒤층에 존재하는 음이온의 양,  $\mu\text{g}$   
 F : 음이온을 산으로 전환하는 계수

HF: 1.053    HCL: 1.028    HNO<sub>3</sub>: 1.016    H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1.021  
 HBr: 1.012    H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : 1.032

한국산업안전공단의 분석방법을 간단히 요약하면 표8과 같다.

< 표 8 > 한국산업안전공단에서 권고하는 무기산 분석 방법

원리 및 기기	원리	이온크로마토그래피를 이용하여 분석
	기기	이온크로마토그래피
탈착	탈착액	10 ml 1.7 mM NaHCO <sub>3</sub> /1.8 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
검량선	시료당 0.001 ~ 0.3 mg 정도	
정도	범위 3 ~ 100 $\mu\text{g}$ /시료	
검출한계	0.9 $\mu\text{g}$ /시료	

## 2.4 IC를 이용한 무기산 실제 분석

실제 분석에 적용한 방법은 NIOSH 7903(1994)와 한국산업안전공단의 KOSHA CODE, A-1-015 방법을 사용하였으며 컬럼과 표준용액은 현재 시중에서 시판되고 있는 상품으로 대체하여 실시하였다.

기기 : DIONEX 600

컬럼 : 본컬럼 : IonPac AS4A-SC 4 x 250 mm

가드컬럼 : IonPac AS4A-SC 4 x 50 mm

서프래서 : DIONEX 음이온 서프래서

디텍터 : Conductivity Detector

1) Eluent 제조 :

1.7 mM NaHCO<sub>3</sub>/ 1.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

0.1428 g NaHCO<sub>3</sub> + 0.1908 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 증류수 녹여 1 ℓ 가 되도록 한다.(사용시 제조)

이 용액을 이동상으로 기기에 흘려주어(유속 1.5 ml/min ) 기기를 안정화 시킨다.

#### < 그림 2>이온크로마토그래프



2) 약 20분 후 서프래서를 켜다.( 음이온 50 mA )

; 서프래서의 멤브레인 막이 손상되지 않도록 충분히 이동상을 흘려준 후 켜다.

<그림 3> 컬럼과 서프레서



3) 표준용액 제조

IC 용 표준용액을 희석하여 5단계의 농도 수준으로 제조  
;무기산 이온 혼합 표준용액을 사용

<그림 4> 표준용액



4) 시료(실리카겔)를 앞층 뒤층 분리하여 플라스틱 튜브에 옮긴후 1번에서 제조한 이동상을 3 ml 가한다. ( 불화수소가 존재하면 반드시 플라스틱용기 사용) ; NIOSH에서는 10 ml 로 권고

- 5) Water bath ( 100 °C )에서 10분간 가열한 후 상온으로 냉각시킨다.
- 6) 5cc 1회용 플라스틱 시린지와 시린지용 필터를 사용하여 필터한 후 바이알에 시료를 옮긴다. <그림 5>

<그림 5> 시료여과



- 7) 기기에 Blank, Standard, Sample 순으로 주입한다.
- 8) 계산

$$C = \frac{(W_f + W_b - B_f - B_b) F}{V}, \text{ mg/m}^3$$

- C : 해당물질의 농도( mg/m<sup>3</sup> )
- W<sub>f</sub> : 시료앞층에 존재하는 음이온의 양( μg )
- W<sub>b</sub> : 시료뒤층에 존재하는 음이온의 양( μg )
- B<sub>f</sub> : 공시료의 앞층에 존재하는 음이온의 양( μg )
- B<sub>b</sub> : 공시료 뒤층에 존재하는 음이온의 양 ( μg )
- F : 음이온을 산으로 전환하는 계수

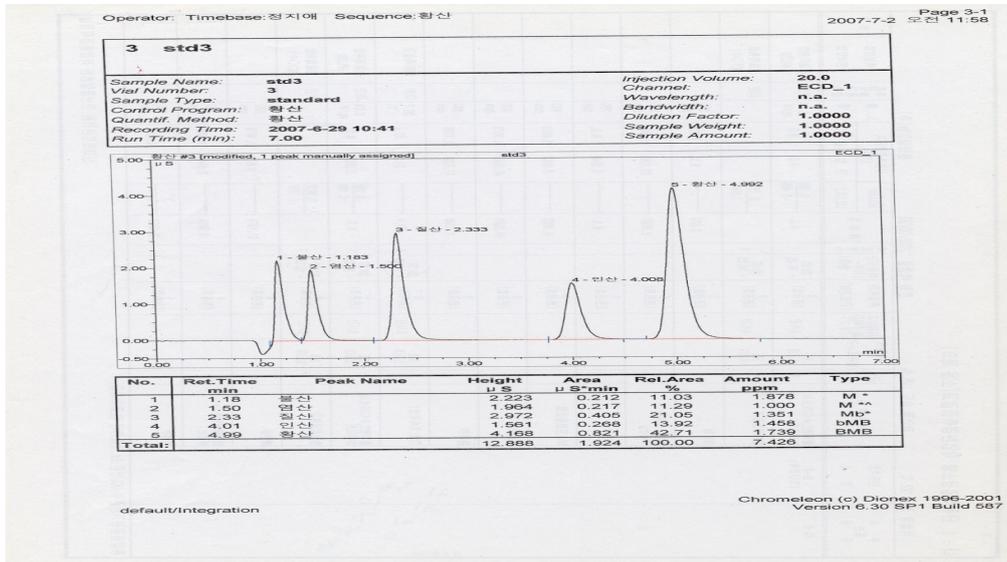
$$; \quad F (\text{황산}) = \frac{\text{MW H}_2\text{SO}_4 (98.08)}{\text{MW SO}_4^{2-} (96.08)} = 1.021$$

HF: 1.053    HCl: 1.028    HNO<sub>3</sub>: 1.016    H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1.021  
 HBr: 1.012    H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: 1.032

또한 HBr 과 HNO<sub>3</sub> , HCl 은 최종결과를 ppm 으로 낼경우에는 C (mg/m<sup>3</sup>)  
 에 아래의 Conversion Factor 값을 곱해주어야 한다.

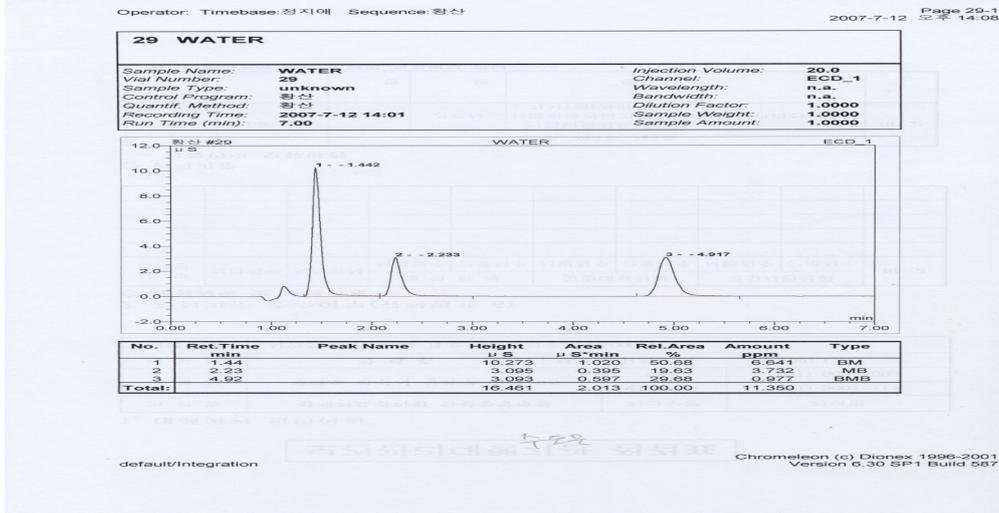
Acid	Conversion Factor
HBr	0.302
HNO <sub>3</sub>	0.388
HCl	0.671

<그림 6> 무기산 표준용액 크로마토그램



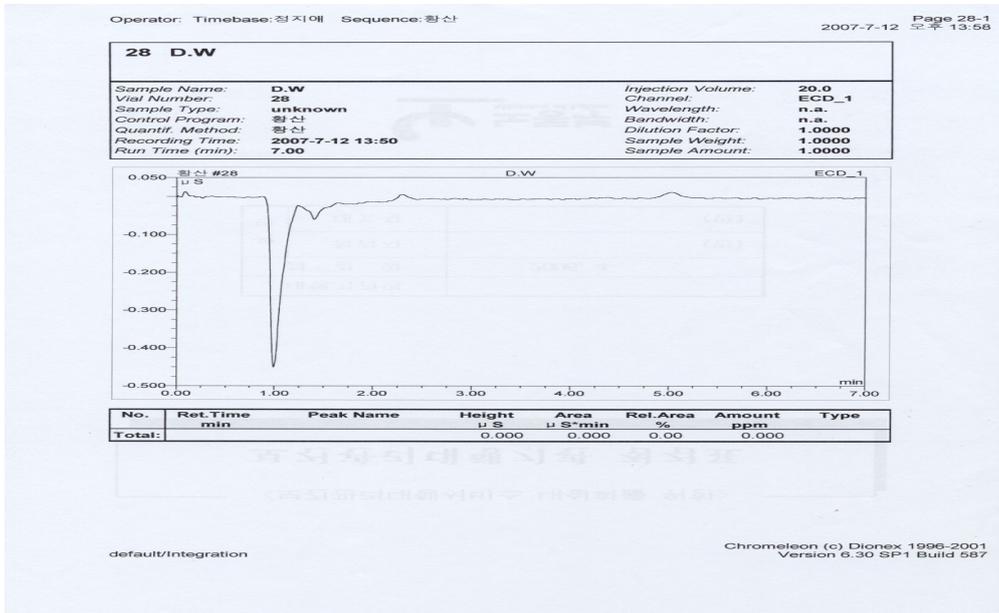
- 1: Fluoride ion
- 2: Chloride ion
- 3: Nitrate ion
- 4: Phosphate ion
- 5: Sulfate ion

< 그림 7 > 수돗물 크로마토그램

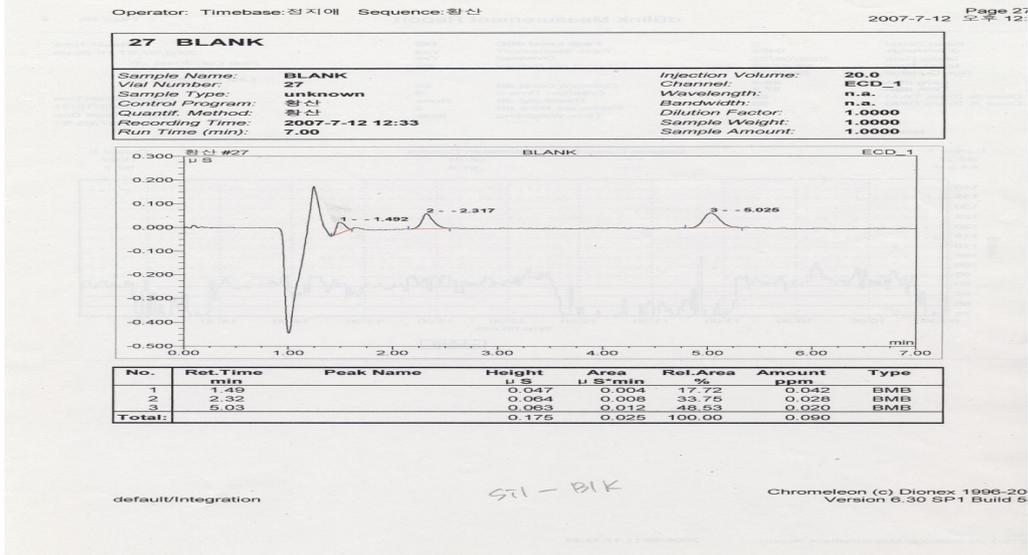


- 1: Chloride ion
- 2: Nitrate ion
- 3: Sulfate ion

< 그림 8 > 증류수 크로마토그램



<그림 9 >실리카겔 Blank 시료 크로마토그램



- 1: Chloride ion
- 2: Nitrate ion
- 3: Sulfate ion

## 2.5 무기산의 UV분석법과 IC분석법의 비교

우리나라 산업보건분야에서 많이 쓰이고 있는 분석방법으로는 UV를 이용한 방법과 IC를 이용한 방법이 가장 많이 쓰이고 있는 방법으로 두 방법을 비교하면 표9와 같다.

<표 9> UV법과 IC법의 비교

	UV	IC
포집방법	액체포집	고체포집
개인시료채취 여부	지역시료채취	개인시료채취
동시정량가능 여부	물질별 분석, 동시정량 불가능	동시정량 가능
수수료	단일물질 존재시 수수료 적음 IC > UV	단일물질 존재시 수수료 많음 UV → 56,700x2 = 113,400원 IC → 87,500x2 = 175,000원
	혼합 존재시 수수료 많음 IC < UV	혼합 존재시 수수료 적음 UV → 56,700x4 = 226,800원 IC → 101,000x2 = 202,000원
방해물질 존재시	방해 작용 많음	방해작용 적음
분석	손이 많이 간다 소요 시간이 길다	간편하다 소요시간 짧다
측정	보관 및 운반 불편	운반이 용이
위험성 노출(분석자)	독성이 강한 물질에 노출 가능성 높다	노출가능성 낮다

### 3. 암모니아 시료의 측정 및 분석 방법

암모니아의 분석방법으로는 황산이 처리된 고체 흡착튜브에 채취 후 증류수로 탈착하여 분광광도계로 정량분석하는 방법( NIOSH 6015 ) 과 이온크로마토그래피로 분석하는 방법( NIOSH 6016 , OSHA ID 188 )이 있으며, 우리나라 한국산업안전공단에서는 액체포집 후 네슬러 시약으로 발색시킨 후 분광광도계로 정량분석하는 방법( KOSHA CODE A-1-2004, A-1-32 )을 권고하고 있다. <표10>

<표 10> 암모니아 분석방법

측정대상	포집방법	특징	분석기기	참고문헌
암모니아	흡착튜브 (sulfuric acid-treated silicagel)	증류수로 탈착한후 NaOH로 pH 5.0 ~ 6.5	UV	NIOSH 6015
	흡착튜브 (sulfuric acid-treated silicagel)	증류수로 탈착, ammonium ion을 정량분석	IC	NIOSH 6016
	흡착튜브 (sulfuric acid-treated carbon bead) <b>ORBO-77</b> <b>SKC 226-29</b>	증류수로 탈착, ammonium ion을 정량분석	IC	OSHA ID 188
	액체포집	네슬러시약으로 비색시켜 정량분석	UV	한국산업안전공단 KOSHA CODE A-1-2004, A-1-32

### 3.1 NIOSH 와 OSHA 의 방법

암모니아의 정량분석 방법으로 NIOSH 6016 방법과 OSHA ID-188 방법에서는 고체흡착튜브로 시료를 채취한 후 이온 크로마토그래피를 사용하여

정량하는 방법은 같으나 NIOSH 6016 에서는 시료채취튜브를 황산이 처리된 실리카겔 튜브를 사용하였으며, OSHA ID-188 에서는 황산이 처리된 카본비드를 사용하였다. <표 10><표 11 > <그림 10>

< 표 11 > NIOSH 와 OSHA 방법 비교(측정)

Method No.		NIOSH 6016	OSHA ID-188
암모니아	sampler	흡착튜브 ( sulfuric acid-treated silicagel) SKC 226-10-06	흡착튜브(sulfuric acid-treated carbon bead) ORBO-77 SKC 226-29
	flow rate	0.1 ~ 0.2 l/min	0.1 ~ 0.5 l/min
	vol.	min/max 0.1 l / 96 l	min/max 7.5 l / 24 l
	storage	최소 35 일 @ 5 ℃	
	sampling	펌프 보정 후 시료채취 전 튜브의 양끝을 절단한다. 유연성 있는 튜브로 펌프와 연결하여 시료채취한다.	펌프 보정 후 시료채취 전 튜브의 양끝을 절단한다. 유연성 있는 튜브로 펌프와 연결하여 시료채취한다.

<그림 10> 암모니아 흡착튜브



위 : sulfuric acid-treated carbon bead ; SKC 226

아래 : sulfuric acid-treated silicagel ; SKC 226-10-06

<표 12> NIOSH 와 OSHA 의 방법 비교(분석)

Method No	NIOSH 6016	OSHA ID-188
Measurement	-Technique : Ion Chromatography -Analytes : ammonium ion ( $\text{NH}_4^+$ ) -Injection volume : 50 $\mu\text{l}$ -Eluent : 48 mM HCl/4mM DAP-HCl/4mM L-histidine-HCl; 1 ml/min -Column : HPIC-CS3 cation separator; HPIC-CG3 cation guard ; CMMS-1 cation micromembrane suppressor	-Technique : Ion Chromatography -Analytes : ammonium ion ( $\text{NH}_4^+$ ) -Injection volume : 50 $\mu\text{l}$ -Eluent : 48 mM HCl/4mM DAP-HCl/4mM L-histidine-HCl; 1 ml/min -Column : HPIC-CS3, cation separator, Dionex; HPIC-CG3 cation guard column, Dionex ; CMMS-1 suppressor,Dionex

Method No	NIOSH 6016	OSHA ID-188
Reagents	<p>-HCl -DAP-HCl -L-histidine-HCl -Eluent : 48 mM HCl/4mM DAP-HCl/4mM L-histidine-HCl; 1 ml/min : 0.560 g DAP-HCl + 0.840 g L-histidine-HCl + 48 ml 1 N HCl / 증류수 1 L</p> <p>* DAP-HCl : 2,3-diaminopropionic acid monohydrochloride *L-histidine-HCL : L-histidine monohydrochloride monohydrate</p> <p>-NH3 stock solution , 1000 <math>\mu\text{g/ml}</math> ( 1059 <math>\mu\text{g/ml}</math> as <math>\text{NH}_4^+</math> ) : 3.1409 g ammonium chloride/ DW 1 <math>\ell</math></p>	<p>-HCl -DAP-HCl -L-histidine-HCl -Eluent : 48 mM HCl/4mM DAP-HCl/4mM L-histidine-HCl; 1 ml/min : 0.560 g DAP-HCl + 0.840 g L-histidine-HCl + 48 ml 1 N HCl / 증류수 1 L</p> <p>* DAP-HCl : 2,3-diaminopropionic acid monohydrochloride *L-histidine-HCL : L-histidine monohydrochloride monohydrate</p> <p>-NH3 stock solution , 1000 <math>\mu\text{g/ml}</math> ( 1059 <math>\mu\text{g/ml}</math> as <math>\text{NH}_4^+</math> ) : 3.1409 g ammonium chloride/ 0.1 N H2SO4 1 <math>\ell</math></p>
Standard preparation	<p>- Stock solution을 0.1 N H2SO4 로 희석하여 표준용액으로 만든다 - 표준용액은 1~110 <math>\mu\text{g/sample}</math> (0.11 ~ 12 <math>\mu\text{g/ml}</math> <math>\text{NH}_4^+</math> )</p>	<p>- Stock solution을 DW로 희석하여 표준용액으로 만든다 - 표준용액 1~20 <math>\mu\text{g/ml}</math> 범위로 제조</p>
Sample preparation	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 흡착튜브 앞층과 뒤층을 각각 15 ml 원심분리관에 넣는다.</li> <li>2. 원심분리관에 10 ml 증류수를 가한다.</li> <li>3. 마개를 막고 격렬히 흔든다.</li> <li>4. 45 분간 shaking</li> <li>5. 실린지 필터로 여과후 시료를 기기에 주입한다.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 흡착튜브 앞층과 뒤층을 분리하고 DW 10 ml를 가한 후 30초 정도 격렬히 흔든다.</li> <li>2. 약 1시간 방치</li> <li>3. 25 또는 50 ml volumetric flask 에 옮기고 bead를 rins 하고 표선까지 DW를 채운다.(앞층, 뒤층 각각 실시)</li> </ol>

### 3.2 한국산업안전공단에서 권고하는 방법

한국산업안전공단 KOSHA CODE A-1-2004, A-1-032에서 제시하는 방법은 암모니아를 흡수액으로 액체포집하여 채취한 후 네슬러 시약으로 발색시켜 분광광도계를 이용하여 정량하는 분석방법으로 아래와 같다.

#### 1) 시약

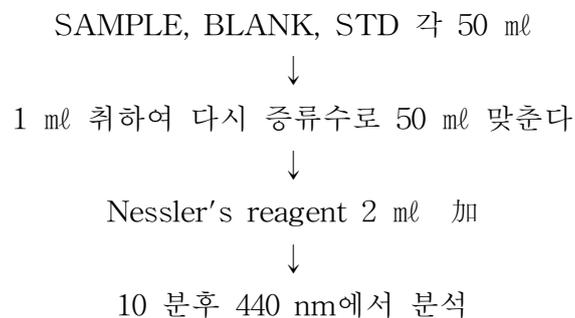
- ① 황산암모늄표준용액 : 0.776 g의 황산암모늄(ammonium sulfate)를 증류수로 1 ℓ 까지 보정한다.(1 ml = 20 $\mu$ g ammonia ) 1 주일 동안 사용 가능
- ② 흡수액 : 황산 2.8 ml에 증류수를 넣어 1 ℓ 로 한다.
- ③ 네슬러 시약( Nessler's reagent )

#### 2) Standard

	BLANK	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
표준용액	0	5	10	20	30	40 ml
NH3	0	100	200	400	600	800 $\mu$ g

증류수로 총 50 ml 로.

#### 3) 분석



4) 계산

$$\mu\text{g}/\text{m}^3 = \frac{W \times 1000}{V}$$

W = 분석값(시료값 - 공시료값)

V = 공기부피( ℓ, 25 °C, 760 mmHg )

### 3.3 IC를 이용한 암모니아 실제 분석

실제 분석에 적용한 방법은 OSHA ID-188 방법으로 위에서 언급하지는 않았지만 OSHA ID-188 방법에서는 Ion Pac 컬럼을 사용하는 경우는 이동상을 Methane sulfonic acid를 사용하도록 권고하고 있다.

기기 : DIONEX 600

컬럼 : 본컬럼 : IonPac CS12A 4 x 250 mm

가드컬럼 : IonPac AG12A 4 x 50 mm

서프레이서 : DIONEX 양이온 서프레이서

디텍터 : Conductivity Detector

1) Eluent 제조 :

18 mM Methane Sulfonic Acid ( MSA ) 제조 : 70 % MSA 용액 1.873 ml 를 1 ℓ 의 증류수에 녹여 제조 ; OSHA ID-188 에서는 20 mM MSA 사용 권고

$$\frac{18 \times 10^{-3} \text{ mol}}{\text{MSA/DW } 1 \ell} \times \frac{96.1 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ ml}}{1.319 \text{ g}} \times \frac{1}{0.7} = 1.873 \text{ ml}$$

이 용액을 이동상으로 기기에 흘려주어 (유속 1.0 ml/min ) 기기를 안정화 시킨다.

2) 약 20분 후 양이온 서프레스를 켜다 ( 양이온 100 mA )  
; 서프레스의 멤브레인 막이 손상되지 않도록 충분히 이동상을 흘려준 후 서프레스를 켜다.

3) 표준용액 제조

암모니아 ( NH<sub>3</sub> ) 1000 μg/ml 제조 :

ammonium chloride 3.1409 g을 증류수 1 ℓ 에 녹인다

4) 시료(실리카겔)을 앞층 뒤층 분리하여 플라스틱 튜브에 옮긴 후 증류수를 3 ml 가한다. : NIOSH 에서는 10 ml

5) 45 분간 흔들여 탈착

6) 1회용 주사기와 1회용 필터로 각각의 시료를 여과한다.

7) 기기에 Blank, Standard, Sample 순으로 주입한다

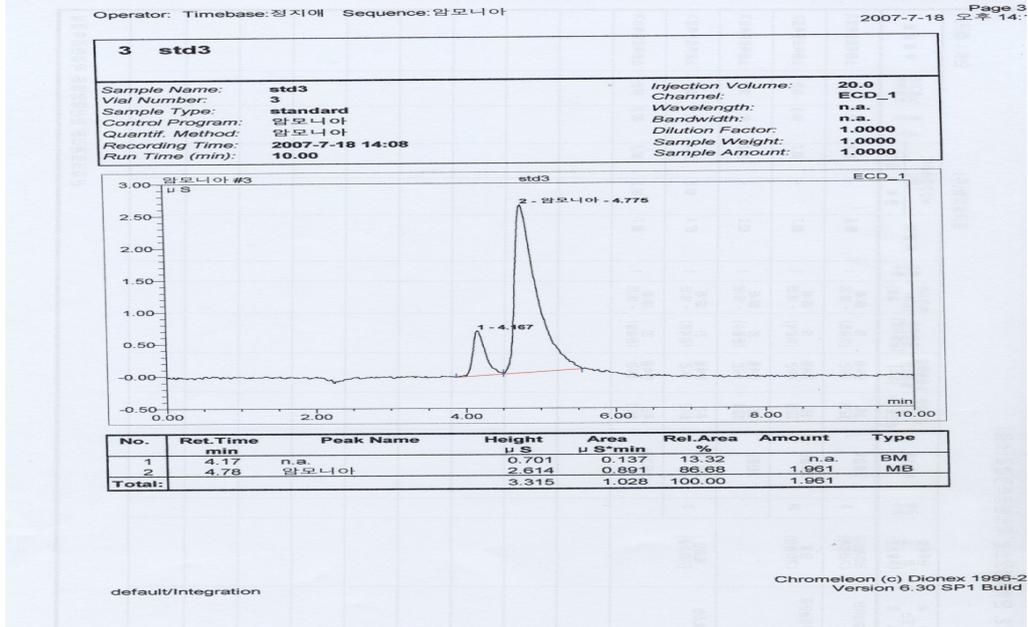
8) 계산

$$\text{ppm NH}_3 = \frac{\text{molar volume} \times \mu\text{g/ml NH}_3 \times \text{solution volume(ml)}}{\text{formular weight} \times \text{air volume} ( \ell )}$$

Molar Volume = 24.46 ( 25 °C and 760 mmHg )

Formular Weight ( NH<sub>3</sub> ) = 17.03

<그림 11> 암모니아 표준용액 크로마토그램



<표 13> 암모니아의 UV 분석법과 IC 분석법의 비교

	UV	IC
포집방법	액체포집	고체포집
개인시료채취 여부	지역시료채취	개인시료 채취
수수료	낮다	높다
방해작용	방해작용 많음	방해작용 적음
측정	보관 및 운반 불편	운반 용이
분석	복잡하다	간단하다
위험성	독성이 강한 물질에 노출가능성 높다 : 네슬러시약 등 (분석자)	노출 가능성 낮다