한국환경위생학회지, 제22권 제2호 (1996)
Kor. J. Env. Hlth. Soc., Vol. 22, No. 2, pp 32~42 (1996)

공기중 이소시아네이트류의 측정 및 분석방법에 관한 비교연구

변혜정 · 윤충식 · 백남원
서울대학교 보건대학원

A Comparison of Sampling and Analytical Methods for Airborne Isocyanates

Hyae Jeong Byun, Chung Shik Yoon, Nam Won Paik
School of Public Health, Seoul National University, Seoul, Korea

ABSTRACT

This study was performed to evaluate accuracy and precision of filter method and impinger method for analyzing airborne isocyanates in mixture (2,6-TDI, HDI, 2,4-TDI, MDI).

Filter method was performed using the OSHA Method 42 and impinger method using the NIOSH Method 5521. The samples were analyzed by high performance liquid chromatography-ultraviolet detector (HPLC-UVD). After the optimum operating conditions for each method were investigated, samples with various concentration levels were quantified at the conditions. The precision was expressed by the pooled coefficient of variation(C.V.) and the accuracy by overall accuracy.

The results are summarized as follows :

1. The optimum condition of filter method was determined at 35/65 ACN/buffer (0.01 M ammonium acetate) in mobile phase. And in case of impinger method, it was at 30/70 ACN/buffer(0.2 M sodium acetate). The effect of concentrations of acetate on the separation of the peaks was not significant, but, the effect of ACN/buffer ratio was significant.

2. The correlation coefficients for the two methods were above 0.9 in all isocyanate compounds. Average recovery efficiencies for 2,6-TDI, HDI, 2,4-TDI and MDI in filter method were 92.4 %, 102.6 %, 87.3 % and 101.0 %, respectively. Those in impinger method were 106.6 %, 106.7 %, 99.0 % and 103.6 %, respectively. As a result, the recovery efficiency of impinger method was higher than those of filter method in analyzing isocyanate compounds.

3. The pooled coefficients of variations of the methods were slightly higher than expected. The overall accuracies of the methods were within ±25 % for each isocyanate compound. Since these results satisfy NIOSH criteria, the accuracy of the experiment is appropriate.

4. As seen above, impinger method is more efficient than filter method. But, there are many disadvantages in impinger method. Therefore, solid sorbent such as a glass fiber filter must be developed in order to have the high efficiency not less than that of impinger method in the future.

Keywords : isocyanates, filter method, impinger method, recovery efficiency, precision, overall accuracy

I. 서 론

이소시아네이트는 반응성의 NCO기를 포함하는 화합물로서 일반적으로 폴리우레탄이라고 불리운다. 그 용도는 매우 다양하여 폴리우레탄 폼, 코팅제, 분무 페인트 및 팽창제의 원료로 널리 쓰이고 있다. 이들을 이용한 제품으로는 차량시트, 쿠숀, 소파, 침대 등의 충진재, 접착제, 폴리우레탄 도료, lacquer나 니스 등의 표면 코팅제, 냉동냉장 단열재, 합성피혁, 토질안정제, 인공목재 등을 그 예로 들 수 있다(Woolish, 1990).

이소시아네이트는 독성과 자극성이 강한 물질이다. 피부에 접촉될 경우 부종, 습진, 국부적인 가려

* 이 논문은 1995년도 서울대학교 발전기금 일반 학술연구비에 의해 지원되었음.

움 등을 일으키며 심하면 피부가 검게 변하기도 한다. 액체상태의 이소시아네이트가 눈에 접촉될 경우 각막손상, 건조화, 충혈 등도 일어난다. 또한 삼켰을 경우에는 식도와 위점막의 부식이 나타난다. 이소시아네이트에 의한 질환 중 가장 흔하고 심각한 것은 호흡기계통의 질환으로, 저농도라도 장기간 노출될 경우 호흡곤란, 흉부압박감, 폐기능저하, 기관지염, 천식 등이 유발될 수 있다. 고농도에 노출되면 수분 내에 기관지염, 기관지경련, 폐부종, 폐천식 등이 일어난다. 특히 2,4-TDI는 최근의 동물실험 결과 췌장, 간, 피부 등에 암을 일으키는 발암물질로 밝혀졌다(Woolish, 1990).

이소시아네이트는 단일체와 중합체 형태로 존재한다. 단일체는 방향족 화합물인 톨루엔 2,4-디이소시아네이트(2,4-diisocyanate ; 이하 2,4-TDI), 톨루엔 2,6-디이소시아네이트(2,6-diisocyanate ; 이하 2,6-TDI), 메칠렌 비 페닐 이소시아네이트(methylene bisphenyl isocyanate ; 이하 MDI)와 지방족 화합물인 헥사메칠렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate ; 이하 HDI) 등이 대표적인 물질이고 이들의 중합체 형태로 다양한 폴리이소시아네이트들이 있다.

Fig. 1은 대표적인 이소시아네이트 단일체의 분자식들을 나타낸 것이다.

이소시아네이트의 허용기준은 다음과 같다. 미국산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration ; 이하 OSHA) 허용기준인 PEL(Permissible Exposure Limit)의 경우 MDI와 2,4-TDI는 0.02 ppm이고 HDI와 2,6-TDI에 대한 기준은 없다. 미국정부산업위생전문가협의회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists ; 이하 ACGIH)의 허용기준인 TLV(Threshold Limit Value)는 MDI, 2,4-TDI 및 HDI에 대하여 8시간 시간가중평균치(8-hr Time-Weighted Average ; TWA)로 0.005 ppm, 2,4-TDI에 대한 단시간 허용기준(Short-Term Exposure Limit ; STEL)으로 0.02 ppm을 정하고 있으며 2,6-TDI는 기준이 없다(ACGIH, 1995). 우리나라 노동부의 기준은 ACGIH와 동일하며(노동부, 1991) 이상의 모든 기관이 폴리이소시아네이트에 대해서는 별도의 기준을 정해놓고 있지 않다. 다만, 스웨덴이 HDI 폴리이소시아네이트에 대해 TLV-TWA는 0.09 mg/m^3, STEL은 0.2 mg/m^{3}로 설정한 바 있다.

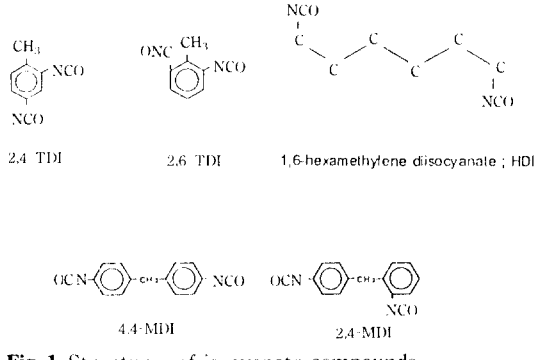

Fig. 1. Structures of isocyanate compounds

이소시아네이트를 측정하기 위하여, 과거에는 Marcali에 의해 개발된 비색법이 주로 사용되었다. 비색법은 임핀저나 버블러를 이용하여 공기중 이소시아네이트를 포집한 후, 이를 발색시켜 분광광도계로 그 흡수도를 측정하는 것이다. 그러나 이 방법은 방해물질의 영향을 많이 받고 각각의 이소시아네이트에 대한 특이성이 없으며 감도가 현저히 떨어진다는 단점이 있어서 작업환경을 정확히 측정하기에 부적합하다고 이미 밝혀져 있다(Levine et al., 1995). 그래서 이러한 단점들을 보완하기 위해 NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)나 OSHA 등의 기관에서는 몇 가지 다른 공정시험법들을 제시하고 있다. 여러가지 이소시아네이트를 동시에 특이적으로 정량할 수 있고 감도나 정확도가 높은 분석방법으로는 HPLC(High Performance Liquid Chromatography) 방법이 있다. 공기중의 이소시아네이트를 포집하는 채취매체로는 임핀저를 이용하는 액체매체와 여과지나 glass wool 등을 이용하는 고체매체로 나뉘어진다. 근간의 경향은 개인시료채취가 비교적 용이하고 취급하기가 손쉬운 고체흡착제의 개발에 중점이 맞추어지고 있다.

우리나라의 경우도 이소시아네이트를 제조, 취급하는 사업장이 다수 있고 1978년 처음으로 TDI에 의한 직업성 천식이 보고된 이래 많은 예가 보고되어 왔다. 최근에는 1993년에 폴리우레탄 페인트 도장을 하는 공장에서 TDI에 의한 직업성 천식의 사례가 두 건 보고된 바 있다(김수근과 박해심, 1993). 그러나 아직까지 정확한 측정 방법이나 근로자의 노출실태가 밝혀져 있지 않고 더우기 일선 작업환경측정기관의 대부분이, 여러가지 단점으로 인하여 이제는 잘 쓰여지지 않고 있는 비색법에 의해 이소시아네이트를 측정하고 있어 측정 결과를 신뢰하기 어려운 실정이다. 그러므로 현재 개발된 방법들 중 정확하고 효과적인 측정 방법을

찾아내어 국내에 보급하고, 이를 바탕으로 이소시아네이트에 대한 근로자의 노출실태를 정확히 파악하는 것이 반드시 필요하다. 본 연구의 목적은 다음과 같다.

1. 현재 개발된 시료채취 및 분석방법 중 두 가지를 대표적으로 선택하여 실험을 통해 비교 분석한다.

2. 여러가지 이소시아네이트가 공존할 때 이를 분리할 수 있는 최적조건을 HPLC 상에서 찾아낸다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료 및 기구

표준용액을 제조하기 위한 이소시아네이트 유도체로는 N,N'-(2-Methyl- 1,3- phenylene)bis[4-(2-pyridinyl)-1-piperazinecarboxamide], N,N'-(4-Methyl-1,3-phenylene) bis[4-(2-pyridinyl)-1-piperazinecarboxamide], N,N'-1,6-Hexanediylbis [4-(2-pyridinyl)-1- piperazinecarboxamide], N, N'-(Methylenediphenylene)bis[4-(2-pyridinyl)-1-piperazinecarboxamide](1000 μg/ml in DMSO, SUPELCO)를 사용하였다.

대상 이소시아네이트는 사업장에서 주로 쓰이면서 인체에 유해한 영향을 주는 2,4-TDI(Aldrich Chemical Company Inc., tech., 80 %), 2,6-TDI(Aldrich Chemical Company Inc., 97 %), HDI(Aldrich Chemical Company Inc., 98 %), MDI(Wako Pure Chemical Industries, LTD.)를 선정하였고 이소시아네이트와 반응하여 우레아를 형성하는 유도물질로는 1-(2-pyridyl) piperazine(1-2PP ; Aldrich Chemical Company, Inc., 98 %)을 사용하였다. 이 1-2PP는 화학구조상 이소시아네이트와 빠른 발열반응을 하여 안정된 우레아 유도체를 만들 수 있다는 장점이 있어 유도물질로써 선호되고 있다. 여과지는 유리섬유 여과지(37 mm, Nucleopore Co., USA)를 사용하였다.

HPLC는 Waters 제품으로 pump(model 510), injector(U6K), gradient controller(model 680), UV Detector(model 441), integrator(model 745B)와 damper로 구성되어 있다. 컬럼은 Symmetry™ C18(250 mm×4.6 mm, pore size 5 μm, Waters)을 사용하였고 UV 파장은 254 nm였다.

2. 실험방법

임핀저 방법으로는 NIOSH 5521 방법(NIOSH, 1989)을, 여과지 방법으로는 OSHA 42 방법(OSHA, 1989)을 적용하였다.

1) 이동상의 제조

여과지 방법에 이용된 이동상은 초순수 증류수 1 *l*에 암모늄 아세트산(Aldrich Chemical Company Inc., 99 %) 0.01 mole(약 0.771 g)을 녹인 용액에 아세트산(glacial, Fisher Scientific Company, A.C.S.)를 적당량 첨가하여 pH를 6.2로 맞춘 완충용액과 acetonitrile(ACN ; Fisher Scientific, HPLC Grade)을 혼합하여 사용했다. 한편, 임핀저 방법에 이용된 이동상은 초순수 증류수 500 m*l*에 sodium acetate(anhydrous, Sigma Chemical Co., Approx. 99 %)를 7.5 g 녹인 용액과 메탄올 500 m*l*를 섞어 1*l*로 만든 후, 아세트산을 가하여 pH를 6.0 - 6.2로 맞춘 완충용액과 ACN을 적당히 혼합하여 사용했다. HPLC 분석을 위하여 모든 이동상은 탈기와 sonication을 매회 20~30분 거쳐서 기포를 완전히 제거한 후 사용하였다.

2) 표준용액의 제조

여과지 방법의 경우 각각의 이소시아네이트 유도체를 250 μ*l*씩 취해 혼합한 1 m*l*를 ACN으로 10 m*l*까지 채워 stock 용액을 만든 후, 다시 ACN으로 적당히 희석하여 원하는 농도의 범위를 만들었다. 갯수는 공시료를 포함하여 7~11개 수준이었고, 0~10 μg 우레아/m*l* 범위내에 있도록 하였다.

임핀저 방법의 경우 각각의 이소시아네이트 유도체를 250 μ*l*씩 취하여 혼합한 1 m*l*를 메탄올로 10 m*l*까지 채워 stock 용액을 만들었다. 그리고나서 메탄올 2 m*l*를 각각에 넣고 0~10 μg 우레아/m*l* 범위내에 들도록 stock 용액을 일정량씩 가했다. 각 표준용액에 acetic anhydride(Aldrich Chem. Co., 98 %, A.C.S.) 10 μ*l*를 넣은 후 모두 10 m*l*가 되도록 메탄올로 맞추었다. 갯수는 공시료를 포함하여 7~11개 수준이었다.

3) 시료의 제조

시료는 5개 농도수준에서 3개씩 만들어 사용하였다.

여과지 방법의 경우 20 m*l* 비이커에 37 mm 유리섬유 여과지를 놓고 0.2 mg 1-2PP/m*l* methylene chloride 용액을 각각 0.5 m*l*씩 가했다. 이것을 공기 중에서 말린 후, methylene chloride에 이소시아네이트를 일정량 녹인 용액을 농도별로 각 3개씩의 여과지에 주입한다. 30분 정도 충분히 반응할 시간을 가진 다음 추출 용액을 각각의 여과지에 2 m*l*씩 가했다. 이 때 추출용액으로는 ACN과 dimethyl sulfoxide(DMSO; Aldrich Chemical Company, Inc., 99.9 %, HPLC Grade)를 90:10의 부피비로 섞은 용액을 사용했다.

그리고 나서 비이커를 흔들어 공기방울을 없앤 후 1시간 정도 실온상태에서 방치했다.

임핀저 방법의 경우 1-2PP 35 μl를 넣은 톨루엔 500 ml를 15 ml씩 나누어 임핀저에 담은 후 여과지 방법과 같은 농도 수준의 이소시아네이트를 녹인 톨루엔을 농도별로 3개씩 주입했다. 충분히 반응할 시간이 지난 후 반응하고 남은 1-2PP를 acetylation시키기 위해 acetic anhydride 25 μl를 15개 시료 모두에 주입했다. 이들을 60℃ hot plate 위에서 가열하여 톨루엔을 다 증발시키고 우레아만을 남겼고, 다시 각각을 메탄올 5 ml에 녹인 후 초음파 세척기에서 5분간 sonication했다.

4) HPLC 분석

(1) 분석조건의 설정

NIOSH 5521과 OSHA 42 공정시험법을 기초로 피크가 가장 잘 분리되는 조건을 찾고자 하였다. 변화를 줄 수 있는 요인으로는 칼럼 종류, 이동상의 조성, 완충용액의 농도, 시료주입량, 유속 등이 있으나 이 실험에서는 이동상의 조성과 완충용액의 농도만을 달리 하여 분리조건을 살펴 보았다. 대개 분리가 잘 안되는 종류는 2,6-TDI와 HDI이므로 이들의 분리에 주안점을 두고 실험을 하였다.

(2) 회수율 비교

위 분석조건에 따라 최종적으로 결정된 분석조건을 적용하여 여과지 방법과 임핀저 방법에 의한 이소시아네이트 농도를 각각 HPLC로 결정하였다. 나온 결과는 각각에 주입한 기지의 농도에 대해 실험결과상 얻어진 농도의 비를 백분율로 표시하였고, 최종적으로 각각의 방법별, 이소시아네이트 종류별로 회수율의 퍼센트를 평균을 내어 비교하였다.

(3) 정확도와 정밀도의 비교

각 방법별, 이소시아네이트 종류별로 정확도는 overall accuracy, 정밀도는 pooled coefficient of variation(C.V.)을 이용하여 비교했다.

overall accuracy와 C.V.는 다음과 같은 식에 의하여 구해진다.

$$\text{Overall accuracy} = [\ |\ \bar{b}\ |\ + 2 \times \overline{C.V.}\ ] \times 100$$

$$|\ \bar{b}\ | = \frac{[\sum N_i(\bar{X}_i - X_i)/X_i]}{\sum N_i}$$

$$\overline{C.V.} = \sqrt{\frac{\sum(N_i - 1)(C.V.)^2}{\sum(N_i - 1)}}$$

식에서, $\bar{X}$ = 측정한 시료의 평균농도

X_i = i 수준에서의 시료농도

N_i = i 수준에서의 시료수

$$C.V. = \frac{S.D.}{\bar{X}_i}$$

NIOSH criterion(Taylor et al., 1977)에 의해, 이 식으로 계산된 overall accuracy 값이 ±25 % 안에 들면 그 실험은 정확도가 높다고 볼 수 있다.

III. 결과 및 고찰

1. 분석조건의 설정

1) 임핀저 방법

NIOSH 5521 방법에서는 이동상을 ACN은 20 ~ 40 %, 완충용액을 80 ~ 60 %로 혼합하도록, 완충용액의 sodium acetate 양은 초순수 증류수 1 l당 15 g (약 0.2 M)을 용해시키도록 정해져 있다. 대개의 연구들을 보면 ACN/완충용액 조성을 40/60으로 한 경우가 많았다. 본 실험에서는 NIOSH 5521 방법대로 이동상의 ACN/완충용액 조성비를 20/80, 30/70, 40/60으로 변화시켜 그 결과를 비교하여 보았고, 완충용액의 sodium acetate 농도도 0.2 M과 0.5 M 두 가지로 달리 하여 실험하였다. 유속과 시료주입량은 모두 1.0 ml/min와 10 μl로 했고 이소시아네이트 유도체의 농도는 모두 1.19 μg/ml로 하였다. Fig. 2, 3, 4는 acetate 농도를 0.2 M로 고정하고 이동상의 조성비만 변화시킨 결과를 보여 주는 것이다.

위의 결과에 나타난 것처럼 ACN의 양이 증가할수록 피크의 머무름 시간이 빨라지고 피크 높이는

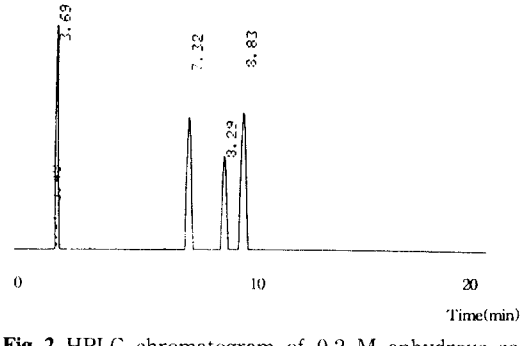

Fig. 2. HPLC chromatogram of 0.2 M anhydrous sodium acetate ACN/methanolic buffer (20/80) adjusted to pH 6.0~6.2 with glacial acetic acid

커진다. 반면 완충용액의 양이 증가할수록 피크가 기준선에 가깝게 퍼진 형태가 됨을 알 수 있다. ACN/완충용액 조성비가 40/60인 경우 모든 피크가 10분 이내에 다 나오기는 했으나 2,6-TDI와 HDI가 분리되지 못한 채 겹쳐 나왔다. 반면 ACN/완충용액 조성비가 20/80인 경우 피크의 분리는 가장 잘 되었으나 MDI의 피크가 25분이 다 되어서야 나와 시간이 걸린다는 단점이 있었다. 결과적으로 30/70인 경우가 피크의 분리도 적당하고 전체 걸리는 시간도 12분 이내로 비교적 양호했다.

Sodium acetate의 농도를 0.5 M로 높이고 이동상을 동일한 조성비로 하여 분석하면, 각 머무름 시간과 피크의 면적이 조금씩 증가하며 피크가 높고 날카로와짐을 알 수 있다. ACN/완충용액의 조성비가 30/70인 경우에 sodium acetate 농도에 따라 피크 면적이 어떻게 달라지는가를 Table 1에 제시하였다.

그러나 sodium acetate의 농도를 높였다고 해서 분리되지 않던 피크가 분리되지는 않았으며 피크 분리 양상은 거의 비슷했다. 즉, ACN/완충용액 조성비가 40/60인 경우 여전히 2,6-TDI와 HDI는 분리되지 않았다. 게다가 acetate의 농도가 너무 높으면 컬럼에 미치는 영향도 적지 않다. 이상의 결과를 토대로, 본 실험에서 최적으로 보고 선택한 조건은 0.2 M anhydrous sodium acetate ACN/완충용액 30/70 (v/v)의 이동상이었다.

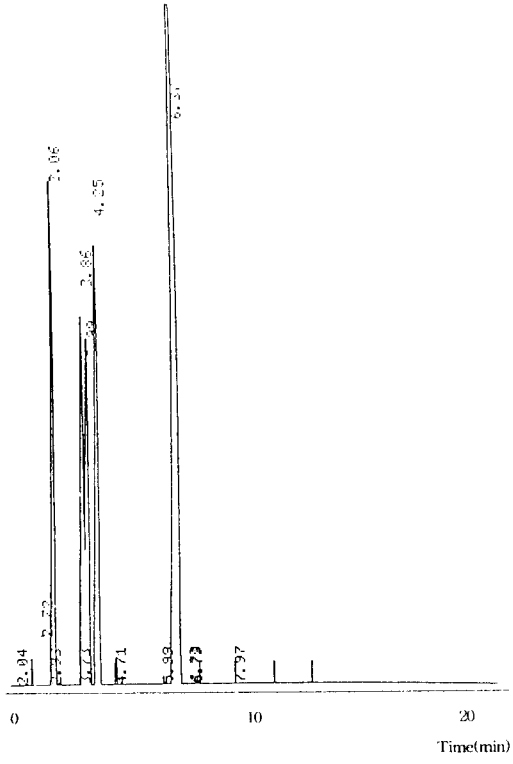

Fig. 3. HPLC chromatogram of 0.2 M anhydrous sodium acetate ACN/methanolic buffer (40/60) adjusted to pH 6.0~6.2 with glacial acetic acid

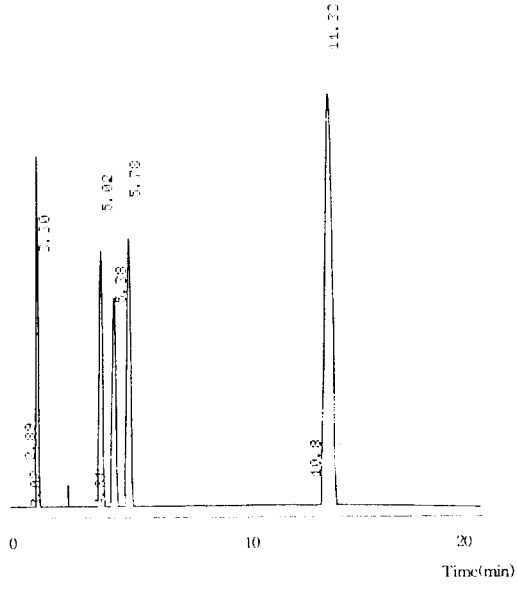

Fig. 4. HPLC chromatogram of 0.2 M anhydrous sodium acetate ACN/methanolic buffer (30/70) adjusted to pH 6.0~6.2 with glacial acetic acid

Table 1. Peak areas and retention times of isocyanate derivatives by concentration of buffer in 30/70 ACN/buffer

Isocyanate Derivatives	0.2 M		0.5M	
	Area	Retention Time(min)	Area	Retention Time(min)
2,6-TDIU	135035	5.0	171088	5.1
HDIU	123912	5.4	154532	5.5
2,4-TDIU	160582	5.8	303643	5.9
MDIU	406679	11.3	426202	11.5

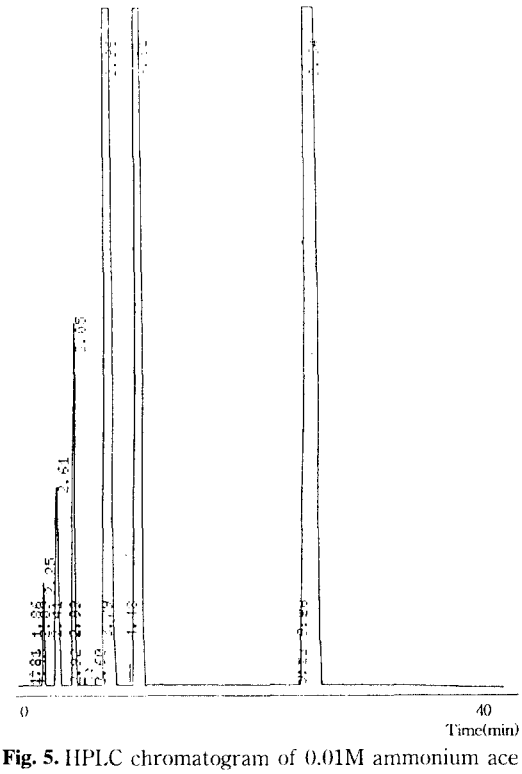

Fig. 5. HPLC chromatogram of 0.01M ammonium acetate ACN/buffer(30/70) adjusted to pH 6.0~6.2 with glacial acetic acid

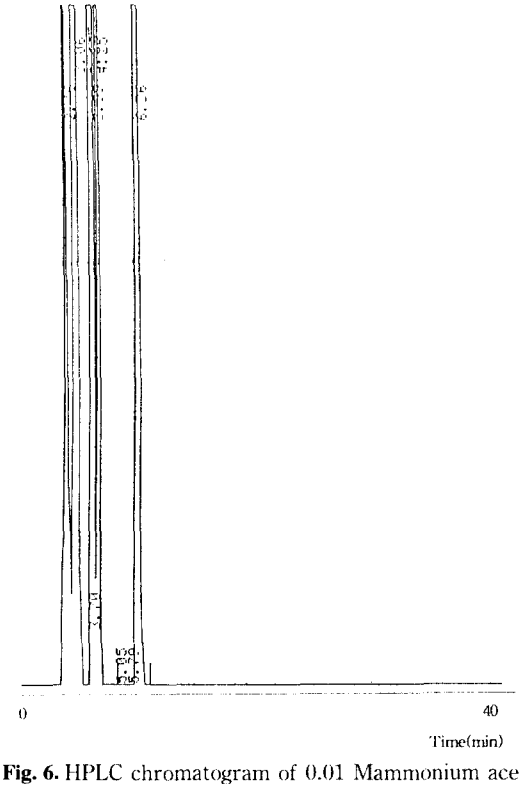

Fig. 6. HPLC chromatogram of 0.01 Mammonium acetate ACN/buffer(40/60) adjusted to pH 6.0~6.2 with glacial acetic acid

2) 여과지 방법

임핀저 방법의 결과에 따라서 acetate의 농도는 피크 분리에 큰 영향을 주지 않으리라 판단하고 여과지 방법에 쓰이는 이동상의 조건은 조성비만 달리하여 찾아 보았다. 이 등의 연구(1994)에서는 gradient mode를 이용하여 0.8 ml/min의 유속으로, ACN/완충용액 조성비를 30/70에서 50/50으로 변환하여 모든 피크를 분리하였다. 본 실험에서는 ACN/완충용액 조성비를 30/70과 35/65, 40/60의 비로 각기 달리 하여 비교, 분석하여 보았다. 암모늄 아세트산의 농도는 0.01 M, 시료 주입량은 10 μl, 유속은 2.0 ml/min로 동일하게 했다. 이소시아네이트 유도체의 농도는 모두 7.5 μg/ml였다.

본 실험에서는 ACN과 완충용액 비가 35/65일 때 피크의 분리가 가장 잘 되었다. 임핀저 방법의 경우와 마찬가지로, ACN의 양이 증가할수록 피크의 머무름 시간이 빨라지고 면적이 약간씩 커졌으나 ACN이 40 %를 차지하는 조성에서는 2,6-TDI와 HDI가 분리되지 않음을 알 수 있다. 여과지 방법의 이동상은 gradient mode를 쓰지 않으면 유속을 매우 빨리 해야 MDI의 피크가 40분 이내에 나왔다. ACN/완충용액 조성비를 30/70 (v/v)으로 쓸 경우 피크의 분리는 훨씬 잘 되나 MDI 피크가 1시간이 지나도 나오지 않으므로 좋은 조건이 될 수가 없다.

Table .2. Final operating conditions of HPLC

Chro-	Filter Method	Impinger Method
Column	Symmetry™ column C18	4.6 mm×250 mm (5 μm)
Mobile Phase	35/65 ACN/Buffer 0.01 M ammonium acetate(pH 6.0~6.2)	30/70 ACN/Buffer 0.2 M sodium acetate(pH 6.0~6.2)
Flow Rate	2.0 ml/min	1.0 ml/min
UV Detector	254 nm	254 nm
Injection Vol.	10 μl	10 μl
Retention Time		
2,6-TDIU	5.4 min	5.1 min
HDIU	5.9 min	5.4 min
2,4-TDIU	8.1 min	5.8 min
MDIU	40.1 min	11.5 min

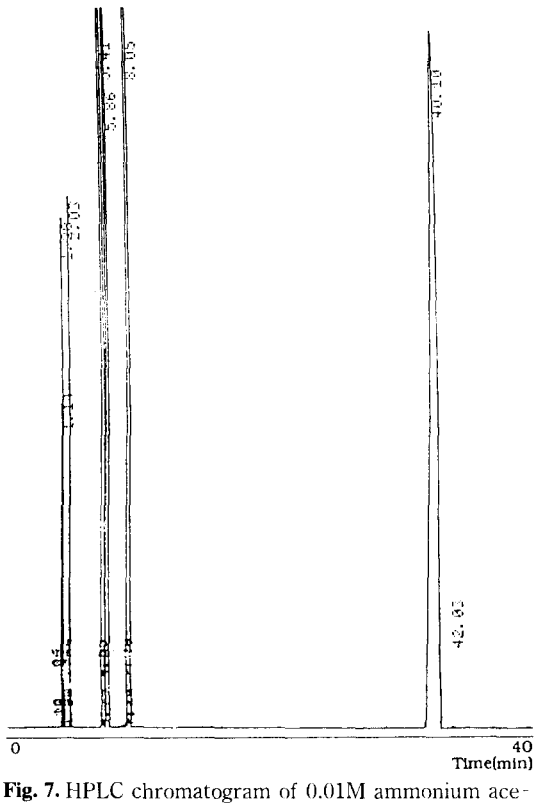

Fig. 7. HPLC chromatogram of 0.01M ammonium acetate ACN/buffer(35/65) adjusted to pH 6.0~6.2 with glacial acetic acid

그래서 본 연구자는 비교적 분리가 잘 되고 시간도 적당히 걸리는 35/65 (v/v)의 조성비를 사용하여 이소시아네이트 유도체를 분리하였다.

이상의 실험 결과, Table 2와 같은 최종적인 HPLC 조건을 잡을 수 있었다.

2. 회수율의 비교

1) 각 방법의 회수율 결과

여과지와 임핀저 방법을 이용하여 만든 시료를 HPLC로 분석하여 검량곡선을 그리고 그에 따라 각 농도별로 정량화한 결과는 Table 3 및 4와 같다.

이 두 방법을 통해 분석된 각 이소시아네이트의 농도 분포는 실제 spiking한 양에 가깝게 몰려 있음을 볼 수 있다. 이 때 대체로 고른 분포를 보인다. 다만, 각 이소시아네이트 별로 spiking한 농도가 클수록 그 범위가 커지는 것을 알 수 있는데, 이는 농도가 높을수록 실험 과정에서 시료의 소실되는 양들이 많아져서일 것이라고 생각된다.

여과지 방법과 임핀저 방법으로 분석시 그 회수되는 농도간에 어느 정도 일치성이 있는가를 알아보기 위해, 각 이소시아네이트별로 두 방법간의 회귀식을 그려 그 상관관계를 수식화하였다. Fig. 8은 각 이소시아네이트별로 여과지 방법과 임핀저 방법간의 상관성을 살펴본 것이다.

각 이소시아네이트의 방법간 상관계수는 모두 0.9

Table 3. Concentrations of isocyanates spiked and analyzed by filter method

Sample Number	Concentrations Spiked and Recovered, μg/m*l*							
	2,6-TDI		HDI		2,4-TDI		MDI	
	Spiked	Result	Spiked	Result	Spiked	Result	Spiked	Result
1-1		0.2424		0.2439		0.2521		0.2783
1-2	0.2450	0.2401	0.2080	0.2344	0.2450	0.2563	0.2460	0.2647
1-3		0.2409		0.2455		0.3050		0.2682
2-1		0.7092		0.6713		0.6509		0.7547
2-2	0.7105	0.7003	0.6032	0.7136	0.7105	0.6543	0.7134	0.7470
2-3		0.7527		0.7055		0.6395		0.7687
3-1		1.0200		0.9649		1.2719		1.1388
3-2	1.4578	1.0308	1.2376	0.9608	1.4578	1.2595	1.4637	1.1563
3-3		1.0973		1.0492		1.3793		1.1840
4-1		1.6652		1.5369		1.5433		1.8395
4-2	1.8130	1.6316	1.5392	1.4905	1.8130	1.5040	1.8204	1.8058
4-3		1.8048		1.6480		1.5421		2.0720
5-1		2.7488		2.6562		2.5135		3.0187
5-2	2.6215	2.3623	2.2256	2.1266	2.6215	2.1679	2.6322	2.5675
5-3		2.4741		2.3241		2.2565		2.7157

Table 4. Concentrations of isocyanates spiked and analyzed by impinger method

Sample Number	Concentrations Spiked and Recovered, μg/m*l*							
	2,6-TDI		HDI		2,4-TDI		MDI	
	Spiked	Result	Spiked	Result	Spiked	Result	Spiked	Result
1-1		0.2615		0.2490		0.2975		0.2462
1-2	0.2450	0.2238	0.2080	0.2435	0.2450	0.2988	0.2460	0.2960
1-3		0.2529		0.2409		0.2713		0.2165
2-1		0.7877		0.6062		0.7006		0.8765
2-2	0.7105	0.8390	0.6032	0.6313	0.7105	0.7441	0.7134	0.8795
2-3		0.8280		0.5933		0.7039		0.8783
3-1		1.0766		1.1205		1.1018		1.2279
3-2	1.4578	1.4458	1.2376	1.2903	1.4578	1.2089	1.4637	1.3376
3-3		1.3939		1.2003		1.1775		1.2062
4-1		2.0354		1.7388		1.7342		1.9844
4-2	1.8130	1.9525	1.5392	1.7055	1.8130	1.8286	1.8204	1.9365
4-3		2.3085		1.9114		2.1232		1.8727
5-1		2.5140		2.2225		2.4787		2.4586
5-2	2.6215	2.7015	2.2256	2.2950	2.6215	2.4293	2.6322	2.4699
5-3		2.2095		2.2454		2.1559		2.3939

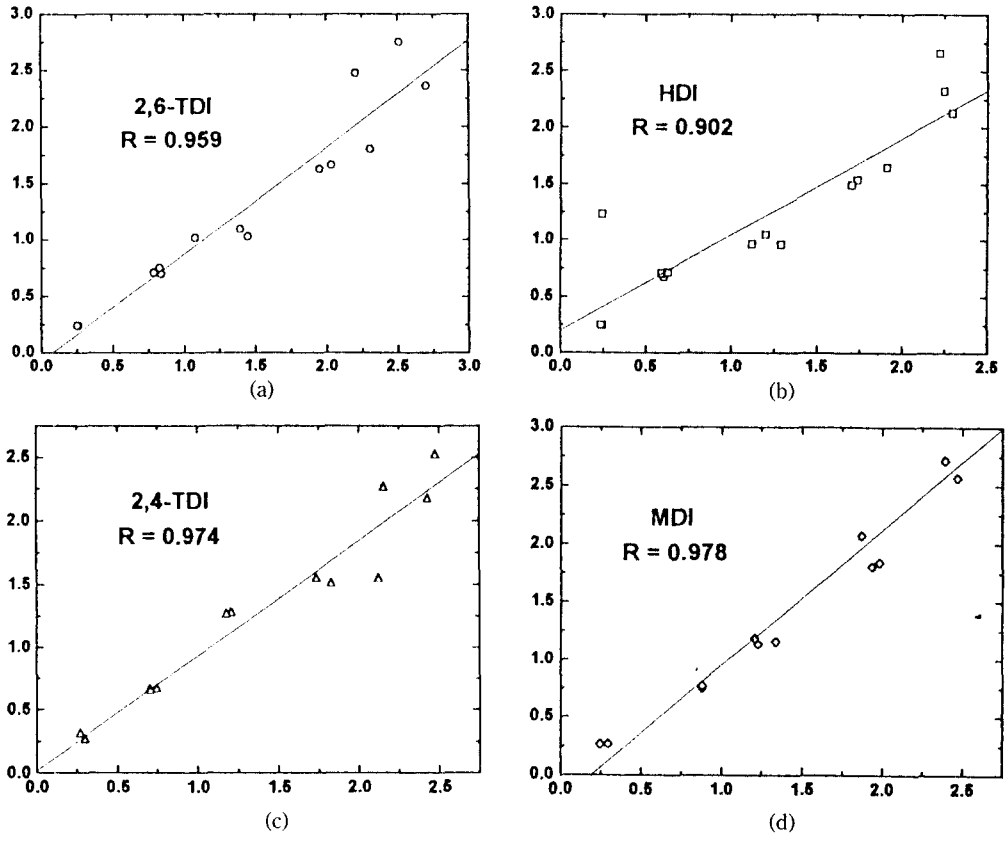

Fig. 8 Linear regressions for the analytical results by the sampling method.

Table 5. Recovery rate of isocyanates by filter method

Concentration Level	Recovery Rate, %			
	2,6-TDI	HDI	2,4-TDI	MDI
1	98.4(98.0-98.9)	116.0(112.7-118.0)	83.0(77.2-93.4)	109.9(107.6-113.2)
2	101.4(98.6-105.9)	11.5(111.3-118.3)	91.2(90.0-92.1)	106.1(104.7-107.8)
3	72.0(70.7-75.3)	80.1(77.6-84.8)	89.4(86.4-94.6)	79.1(77.5-80.9)
4	93.8(90.0-99.6)	101.3(96.8-107.1)	84.4(83.0-85.1)	104.7(99.2-113.8)
5	96.5(90.1-104.9)	100.0(95.6-104.4)	88.2(82.7-95.9)	105.1(97.5-103.2)
Mean	92.4	102.6	87.3	101.0

Table 6. Recovery rate of isocyanate compounds analyzed by impinger method.

Concentration Level	Recovery Rate, %			
	2,6-TDI	HDI	2,4-TDI	MDI
1	105.0(103.2-106.7)	117.5(115.8-119.7)	118.0(110.7-122.0)	110.2(100.1-120.3)
2	115.2(110.9-118.1)	101.2(98.4-104.7)	100.8(98.6-104.7)	123.1(122.9-123.3)
3	97.4(95.6-99.2)	97.3(90.5-104.3)	81.9(80.8-82.9)	85.9(82.4-91.4)
4	115.8(107.7-127.3)	116.0(110.8-124.2)	104.5(95.7-117.1)	106.1(102.9-109.0)
5	99.5(95.9-103.1)	101.3(99.9-103.1)	89.8(82.2-94.6)	92.6(91.0-93.8)
Mean	106.6	106.7	99.0	103.6

이상으로 비교적 높은 일치도를 보였다. 그러므로 공기중 이소시아네이트를 분석함에 있어서 여과지 방법과 임핀저 방법 모두가 어느 정도의 일정성을 가지고 있음을 알 수 있다.

2) 회수율의 비교

두 방법간의 회수율을 비교하기 위하여 각 시료별, 농도별, 방법별로 퍼센트 비율을 계산한 결과, Table 5 및 6과 같다.

대체로 임핀저 방법이나 여과지 방법이나 농도별로 평균 80 ~ 90 % 이상의 회수율 퍼센트를 보이고 있다. 전 범위를 통틀어서도 마찬가지로 높은 효율을 보임을 알 수 있다. 다른 연구 논문들의 결과 또한 여과지 방법과 임핀저 방법의 회수율 퍼센트는 높은 편이다. 이 두 방법의 결과를 효과적으로 비교하기 위하여 각 이소시아네이트별로 방법간의 평균 효율을 나타낸 것이 Fig. 9이다.

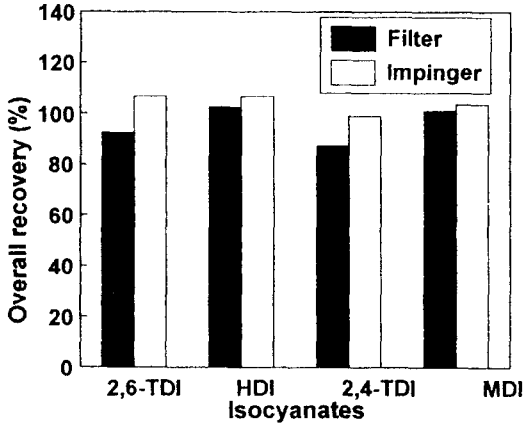

Fig. 9. Comparison of overall recovery percent of isocyanate compounds by sampling method

각 이소시아네이트별로 여과지와 임핀저 방법간의 평균 회수율 퍼센트를 비교해 본 결과, 여과지 방법에 대해 모든 농도에서 임핀저방법의 회수율이 높았다. 그 차이는 10 %에서 20 %까지 다양했는데 더 큰 폭의 차이를 보이는 연구 결과도 있다. 그러므로 사업장에서 같은 양의 이소시아네이트를 포집해 올 경우 여과지 방법은 임핀저 방법에 비해 분석과정에서 그 소실되는 양이 더 많다는 결론이 유도된다. 그

것은 추출용액이 여과지에 흡착된 이소시아네이트 유도체인 우레아를 전부 추출하지 못하기 때문인 것으로 간주되고 이 문제는 추출용액의 양을 더 많이 늘린다고 해서 해결되지는 않았다. 그러나, 임핀저방법의 경우 여러가지 문제점으로 인하여 그 높은 회수율에도 불구하고 이용되기가 어려우므로, 앞으로의 이소시아네이트 측정분석 방법은 임핀저만큼 높은 회수율을 가지는 고체 흡착제를 개발하는 데에 그 촛점이 맞추어져야 한다고 본다. Levine 등(1995)은 이소시아네이트 측정분석 방법의 개선방안으로 ① 임핀저사용을 제한하면서 여과지의 제어속도를 높이고, ② 여과지를 코팅하는 화학물질과 탈착하는 물질을 개발해야 하며, ③ 단파장 UV 검출기보다는 다양한 파장을 낼 수 있는 검출기를 이용하도록 하고, ④ 각 방법의 LOD와 LOQ를 감소시키도록 해야 한다고 제안한 바 있다.

3) 정밀도의 비교

여과지 방법과 임핀저 방법의 정밀도는 pooled coefficients of variation으로 계산하여 비교하였다. pooled C.V.는 앞에서도 제시했듯이 표준편차를 평균으로 나누며 Table 7과 같다.

두 방법 모두 전체적으로 그 C.V. 값이 큰 편이었다. 이는 각 농도 수준당 시료수가 적었기 때문에 그 변이의 폭이 C.V.값에 그대로 영향을 미치기 때문으로 생각된다. 2,4-TDI와 MDI는 두 방법간의 차이가 그리 크지 않았으나, 2,6-TDI와 MDI는 큰 편이었다. 임핀저 방법이 여과지 방법에 비해 대부분에서 pooled C.V.이 큰 값을 가지는데, 이는 메탄올을 증발시키는 과정에서 소실되는 시료가 있기 때문에 그 값의 폭이 커진 까닭이라고 생각된다. 그러므로 임핀저 방법의 경우 시료 전처리 과정에서의 소실을 줄이기 위해 세심한 주의를 해야 결과가 보다 일관적으로 나올 것임을 알 수 있다.

4) 정확도의 비교

정확도는 앞에서 제시한 식에 의해 계산되는 overall accuracy로 나타내었고 그 결과는 Table 8에 제시되어 있다. C.V.값은 Table 7에 나타난 값을 이용하였다.

Overall accuracy는 얻고자 하는 기준값에 대한 bias를 나타낸다. NIOSH criterion(Taylor et al., 1977)에서는 overall accuracy를 계산했을 때 ±25 % 내에 들어야 한다고 제시하고 있다. 위의 결과를 보아 이소시아네이트의 모든 농도 수준에서 각각의 overall accuracy 값이 모두 ±25 % 내에 들었으므로, 이 실험 결과는 NIOSH의 기준에 비추어 합당한 정확도를 가진다고 보여진다.

Table 7. Overall precision by sampling method

Methods	Pooled Coefficients of Variation, %			
	2,6-TDI	HDI	2,4-TDI	MDI
Filter Method	4.9	6.3	6.4	5.3
Impinger Method	9.9	4.6	6.8	7.7

Table 8. Overall accuracy by sampling method

Methods	Overall Accuracy, % by Material			
	2,6-TDI	HDI	2,4-TDI	MDI
Filter Method	17.47	16.41	20.02	11.60
Impinger Method	22.77	11.91	15.03	17.48

IV. 요약 및 결론

공기중 이소시아네이트를 측정하는 방법 중 현재 가장 많이 쓰이는 여과지 방법과 임핀저 방법을 비교분석하였다. 여과지 방법은 OSHA 42 방법을 기초로 하였고 임핀저방법은 NIOSH 5521 방법을 기초로 하여 시행하였다. 우선 HPLC UV 검출기를 이용하여 각 이소시아네이트 피크가 가장 잘 분리될 수 있는 이동상과 완충용액의 조건을 찾아서 시료의 농도를 정량화하였다. 시료 농도의 회수율 퍼센트의 평균을 가지고 두 방법간의 비교를 하였고 정확도는 overall accuracy로, 정밀도는 pooled coefficient of variation (C.V.)으로 계산하였다. 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 임핀저 방법의 분리조건을 찾아볼 때 ACN의 양이 많을수록 머무름 시간은 빨라지고 피크의 높이는 커지며 날카로운 모양이 된다. 반면 acetate의 농도는 머무름 시간과 피크 면적에 약간의 변화를 줄 뿐이고 전체적인 분리 정도에 미치는 바는 거의 없었다. 본 실험에서는 ACN/완충용액의 조성비를 30/70으로 하고 acetate의 농도는 0.2 M로 하는 것이 가장 최적이라 보고 이 방법으로 분석을 시도하였다.

2. 여과지 방법의 분리조건은 임핀저 방법에서 얻

은 결과에 따라 acetate의 농도는 일정하게 하고 이동상의 조성만 달리 하여 찾았다. 이 방법에서는 ACN의 양이 감소할수록 피크의 분리는 잘 되나 머무름 시간이 너무 커져서 다 분리하는 데 시간이 상당히 걸렸다. 반면 ACN의 양이 커지면 2,6-TDI와 HDI의 분리가 잘 되지 않았다. 본 실험에서는 이동상의 조성비를 ACN/완충용액 35/65로 하는 것이 가장 좋다고 보고 이 조건으로 실험하였다.

3. 여과지 방법의 각 이소시아네이트별 회수율 퍼센트의 평균은 2,6-TDI는 92.4 %, HDI는 102.6 %, 2,4-TDI는 87.3 %였고 MDI는 101.0 %였다. 임핀저 방법은 2,6-TDI는 106.6 %, HDI는 106.7 %였고 2,4-TDI는 99.0 %, MDI는 103.6 %였다.

4. 여과지 방법과 임핀저 방법의 회수율 퍼센트는 비교적 높은 편이었고 각 이소시아네이트별로 회수율 퍼센트의 평균을 보았을 때 임핀저 방법이 여과지 방법보다 높은 값을 보였다. 이는 임핀저 방법이 공기중 이소시아네이트 농도를 측정분석하는 데에 여과지 방법보다 나은 회수율을 보여 준다는 결과를 나타낸다. 그러나 임핀저 방법은 현장에서 적용시 무리가 따르므로 이를 실제 쓰기보다는 앞으로 고체흡착제의 개발시 임핀저만큼 높은 회수율을 보이도록 하는 데에 주안점을 두어야 한다는 결론을 유도할 수 있다.

5. 여과지 방법의 pooled C.V.는 2,6-TDI는 4.9 %, HDI는 6.3 %, 2,4-TDI는 6.4 %, MDI는 5.3 %였고 임핀저 방법의 경우 2,6-TDI는 9.9 %, HDI는 4.6 %, 2,4-TDI는 6.8 %, MDI는 7.7 %였다. 두 방법의 정밀도는 조금 높은 편이었다.

6. 여과지 방법과 임핀저 방법의 overall accuracy는 각 이소시아네이트 별로 모두 ±25 % 내에 들어서 NIOSH 기준에 비추어 볼 때 적절하였다.

참고문헌

Woolish PF : Isocyanates. In In-Plant Practices for Job Related Health Hazards Control. Cralley LJ and Cralley LV, John Wiley and Sons, Inc., New York. 1990.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH) : Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1995-1996. ACGIH. Ohio. 1995.

노동부 : 유해물질의 허용농도. 노동부 고시 제 91-21호, 1991.

Levine SP, Hilling KJD, Dharmarajin V, Spence MW and Baker MD : Critical Review of Methods of Sampling, Analysis and Monitoring for TDI and MDI. Am Ind Hyg Assoc J, (56)581-589, 1995.

김수근, 박해심 : 폴리우레탄 페인트 분무도장을 하는 공장에서 발생된 직업성 천식 2례. 산업보건 (4) 6-13, 1993.

NIOSH Methods : NIOSH Manual of Analytical Methods. 3rd ed.., U.S. DHEU/ NIOSH Cincinnati. OH. 1989.

OSHA : Occupational Safety and Health Administration(OSHA) Analytical Laboratory. Organic Methods Development Branch. Salt Lake City. UT. 1989.

Taylor DG, Fupel RE and Bryant JM : Documentation of the NIOSH Validation Tests. DHEW(NIOSH). Cincinnati. Ohio. 1977.

이선주, 이광묵, 노영만 : 고속액체크로마토그래피를 이용한 이소시아네이트의 동시정량. 한국산업위생학회지, 4(2), 137-147, 1994.