

## FTIR과 XRD를 이용한 $\alpha$ -Quartz 분석법 비교

김부욱<sup>†</sup> · 이종성 · 최병순

직업성폐질환연구소

(2009. 3. 9. 접수/2009. 3. 25. 수정/2009. 4. 8. 채택)

## Comparison of Analytical Methods for $\alpha$ -Quartz by FTIR and XRD

Boo Wook Kim<sup>†</sup> · Jong Seong Lee · Byung-Soon Choi

Center for Occupational Lung Diseases

(Received March 9, 2009/Revised March 25, 2009/Accepted April 8, 2009)

### ABSTRACT

This study compared FTIR with XRD method for the analysis of quartz by % recovery, coefficient of variation (CV) and influence of the interference. the results were as the following. 1. In FTIR method, the coefficient of determination ( $r^2$ ) was 0.9998 in a calibration curve of  $695\text{ cm}^{-1}$ , and the limit of detection was  $4.9\text{ }\mu\text{g/sample}$ . 2. The highest recovery was  $799\text{ cm}^{-1}$  (98.2%). 3. The CVpooled of the FTIR method was approximately 10% in three wave numbers. 4. The analysis of qualitative and quantitative for quartz is difficult with mixed cristobalite and iron oxide. 5. In XRD method with rotating sample holder and LynxEye detector, the coefficient of determination was 0.9996 in a calibration curve, and the limit of detection was  $5.9\text{ }\mu\text{g/sample}$ . 6. The recovery and CV pooled were 104.3%, and 11%, respectively. 7. In muffle furnace ashing, the quartz weight decreased to 34% when the maximum weight of the iron oxide was more than eight times. In conclusion, the accuracy (% recovery) and precision (CV) of FTIR and XRD method for analyzing  $\alpha$ -quartz were similar. FTIR method was a disadvantage for sample matrix because it indicates possibility of interference. However, XRD method distinguished specific crystalline forms of silica, and the majority of silicate minerals. In addition, XRD method recommend filter dissolution to pretreatment method.

**Keywords:** XRD, FTIR, Quartz, cristalline silica, pneumoconiosis, lung cancer

### I. 서 론

석탄산업합리화조치에 의해 1980년대 후반부터 석탄 광업이 침체되면서 우리나라 진폐증자의 대다수를 차지하는 탄광부진폐증 유소건자가 줄어 전체 직업병 유소건자 중 진폐증 유소건자가 차지하는 비중 역시 크게 감소하였지만, 우리나라가 산업화되면서 주물, 조선, 용접 등 제조업체가 증가하였고 이들 제조업에 종사하는 근로자들 역시 계속 증가하였기 때문에 과거와 달리 광업 이외 산업에서 발생하는 진폐증에도 관심을 기울여야 한다(Choi, 1997).

진폐증 원인물질 중 결정형 유리규산(Crystalline silica,  $\text{SiO}_2$ )은 국제암연구소(International Agency for

Research on Cancer, IARC)에서 발암성을 과거에는 Group 2A로 분류하다가 1997년부터 Group 1으로 분류하고 있으며, 진폐증뿐만 아니라 폐암과도 깊은 관련이 있다.

우리나라에서 결정형 유리규산을 사용하는 사업장 수는 215개이고, 총 근로자는 47,725명(1~27,387명), 취업근로자는 1,905명(1~696명), 사용 취업량은 2,960,469,661 kg/년(1~283,240,000 kg/년)으로 알려져 있고, 결정형 유리규산을 제조하는 사업장수는 총 6개소, 총 근로자수는 190명(6~73명), 취업 근로자수는 74명(1~58명), 취업량은 437,624,000 kg/년(24,000~363,000,000 kg/년)으로 알려져 있다(Kim, 2005; KOSHA, 2007). 그리고 건설업, 기타 광업 및 일부 제조업에서 발생하는 분진 중에는 필연적으로 결정형 유리규산이 함유되어 있으므로, 노출되는 근로자수는 매우 높을 것으로 생각된다.

규소(Si)는 지각표면의 28.5%를 차지하는 물질로서

<sup>†</sup>Corresponding author : Center for Occupational Lung Diseases

Tel: 82-31-5001-808, Fax: 82-31-5001-811

E-mail : labor7@gmail.com

산소(O) 다음으로 풍부하게 존재하며(Carmichael, 1989), 유리규산( $\text{SiO}_2$ )은 일반적으로 실리카(Silica)라 부르는데 각종 규산염 속에 결정형(Crystalline)과 비결정형(Amorphous) 두가지 형태로 존재한다. 사장석(plagioclase), 염기성장석(alkali feldspars), 휘석(pyroxenes), 각섬석(amphibole), 운모(mica), 점토(clay) 등의 규산염광물이 지각표면의 80%를 구성하며, 결정형 유리규산의 가장 대표적인 형태인 석영( $\alpha$ -Quartz)이 12%를 구성한다(Klein, 1993). 석영은 화성암에 0.3~33.2%, 침전물에 20~80% 포함되어 있다(Carmichael, 1989).

결정형 유리규산은 온도와 압력변화에 따라 결정구조가 변하여(Klein and Hurlbut, 1993)  $\alpha$ -Quartz,  $\beta$ -Quartz,  $\alpha$ -Tridymite(트리디마이트),  $\beta$ -Tridymite,  $\alpha$ -Cristobalite(크리스토포바라이트),  $\beta$ -Cristobalite, Coesite, Stishovite 등의 다양한 물질로 존재하게 되는데, 이중  $\alpha$ -Quartz가 가장 풍부한 물질이고, 그 이유는 지각 표면의 온도와 압력특성에서 가장 안정한 형태이기 때문이다. 그리고 Tridymite와 Cristobalite는 높은 온도에서 형성되며, Coesite와 Stishovite는 높은 압력에서 형성된다(IARC, 1997).

산업안전보건법에서는 총분진을 유리규산 함유량에 따라 제 1, 2, 3종 분진으로 분류하여 노출기준을 달리 정하고 있으며, 호흡성분진으로서 결정형 유리규산은 석영, 크리스토포바라이트, 트리디마이트는  $0.05 \text{ mg/m}^3$ , 트리폴리  $0.1 \text{ mg/m}^3$ 으로 규정하고 있으며, 비결정형 유리규산은 용융산화규소  $0.1 \text{ mg/m}^3$ , 규조토, 침전된 규소, 실리카겔은  $10 \text{ mg/m}^3$ 으로 규정하고 있다(Ministry of Labor, 2007). 미국산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)에서는 석영, 크리스토포바라이트, 트리디마이트에 대하여  $0.05 \text{ mg/m}^3$ , 트리폴리  $0.1 \text{ mg/m}^3$ , 비결정형은 일반 분진과 마찬가지로  $10 \text{ mg/m}^3$ 으로 권고하여 왔으나, 현재는  $\alpha$ -석영, 크리스토포바라이트에 대하여 호흡성분진으로  $0.025 \text{ mg/m}^3$ 으로 강화하였으며, 나머지 유리규산은 자료부족으로 권고를 철회하였다(ACGIH, 2006).

유리규산을 분석하는 방법으로는 현미경법(Microscopy Method), 원자흡수분광법(Atomic Absorption Method), X선회절분석법(Powder X-ray diffraction Method), 푸리에변환적외선분광법(Fourier transform infrared spectroscopy Method), 비색법(Colorimetry Method), 열분석법(Thermal analysis Method), 핵자기공명법(Nuclear Magnetic Resonance Method) 등이 있으나 국제적인 사용경향은 XRD법이 가장 널리 사용되고 있

으며 그 다음으로 FTIR법이 사용되고 있다(Madson, 1995). 두 분석법의 검출한계(Limit of detection, LOD)는 5~10  $\mu\text{g}$ 이며, 정밀도(Precision)는 15% 이하, 정확도(Accuracy)는 높지 않은 것으로 알려져 있다(NIOSH, 2002). 현재 국내 노출기준이  $0.05 \text{ mg/m}^3$ , ACGIH TLV  $0.025 \text{ mg/m}^3$ 으로 강화된 것을 감안하면 검출한계는 기준치의 1/2.5~1/10 수준이기 때문에 검출한계와 재현성을 더욱 향상시킬 필요가 있다.

국내에서는 FTIR을 이용한 결정형 유리규산 분석사례는 여러 연구를 통해 이루어져 왔으나(Choi *et al.*, 1988; Oh *et al.*, 1994; Phee *et al.*, 1997; Kim *et al.*, 1998, 1999; Kim *et al.*, 2002; Shin *et al.*, 2002a, b; Ko *et al.*, 2002; Park *et al.*, 2003), XRD를 이용한 사례는 일부 있었으며(Cheong *et al.*, 1994; Kim *et al.*, 1998; Phee *et al.*, 1999) 분석법이 확립되어 국내에서 널리 사용되고 있는 상태는 아니다. FTIR을 이용하여 석영 정량분석시 간섭물질로는 비결정형 유리규산, 고령석(kaolinite,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), 크리스토포바라이트(christobalite,  $\text{SiO}_2$ ) 등이 알려져 있으며(Madson, 1995), XRD법으로 석영 분석시 간섭물질로는 중정석(barite,  $\text{BaSO}_4$ ), 백운모(muscovite,  $\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), 흑운모(biotite,  $\text{K}(\text{Fe}_2\text{Mg})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), 철(Fe) 등이 알려져 있다(NIOSH, 1994). 주물사업장을 대상으로 수행된 기존연구에서는 FTIR법이 XRD법에 비해 석영농도가 유의하게 높게 나타났다고 보고하였으며, 원인은 명확히 알 수는 없으나 FTIR법이 간섭현상으로 농도가 높게 나타날 수 있다고 하였다(Kim *et al.*, 1998).

한편, 결정형 유리규산 분석에 있어 국제적으로 가장 널리 이용되는 NIOSH Method 7500(XRD법)에서는 X선튜브 타겟금속은 구리를 사용하고, 단색화장치를 장착하고, 검출기는 신틸레이션 카운터를 제시하고 있다. 그러나 단색화장치를 사용하면 X선의 단색선을 효율적으로 얻을 수는 있으나 X선이 단색화장치를 추가로 거쳐 검출기에 도달하기 때문에 강도가 다소 감소하며, 이는 곧 미량 시료의 검출능 감소와 연관될 수 있다. 또한 신틸레이션 카운터는 X선이 시료에 흡수될 때 결정 내에서 발생하는 섬광의 강도를 측정하는 원리로 광범위한 X선 파장을 측정하는데는 효율적이지만 분해능은 좋지 않아 최근의 XRD에서는 잘 사용되지 않는다. 또한 X선 조사영역은 시료면의 일부분이므로 시료의 균질성은 재현성 향상의 중요한 요인일 것이다. 따라서 본 연구에서는 회전시료대를 사용하고 Ni 필터로 K $\beta$ 선을 흡수함으로 단색화장치를 대체하였으며 검출능과 측정속도가 신틸레이션 카운터에 비해 우수한 LynxEye(고속/고성능 검출기) 검출기를 사용하였다.

따라서 본 연구의 목적은 실험실내에서 제조된 표준 석영시료를 바탕으로 고성능 검출기와 회전시료대가 장착된 XRD가 석영 분석에 있어 검출한계 및 재현성을 향상시킬 수 있는지 알아보고, 작업환경 중에서 석영과 함께 존재할 수 있는 크리스토파라이트, 산화철의 간섭 영향, 전처리 방법에 따른 결과를 비교하여 FTIR, XRD 두가지 분석법의 차이점을 비교하고자 한다.

## II. 연구방법

### 1. 재료 및 시료포집

본 연구의 재료는 Table 1과 같으며, 시료포집 방법은 기지농도의  $\alpha$ -석영 표준물질을 1  $\mu\text{g}$ 까지 칭량하여 (Mettler Toledo, XP26) 2-Propanol에 균일하게 희석한 후 진공 필터장치에서 37 mm, 5  $\mu\text{m}$  PVC Filter를 이용하여 채취하였다. 농도범위는 10~200  $\mu\text{g}$  범위에서 채취하였으며, 간섭영향을 보기 위하여 크리스토파라이트와 산화철을 각각 석영과 함께 희석하여 동일한 방법으로 시료를 채취하였다. 채취된 PVC필터는 시료의 손실과 오염을 방지하기 위하여 1회용 페트리디쉬에 보관한 상태로 상온에서 건조시켰다.

### 2. 시료분석

#### 1) FTIR

분석에 사용한 FTIR은 Nicolet 6700(Thermo Corp., USA)으로 수행하였으며, 스캔범위는 1000~400  $\text{cm}^{-1}$ 에서 흡광도를 측정하였다. 석영, 크리스토파라이트, 산화철을 분석하기 위한 FTIR의 조건은 Table 2와 같으며, 시료의 분석은 미국국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH) Method 7602에 따라 시료가 포집된 PVC 필터를 석영 도가니에 넣고 전기회화로(Nabertherm Corp., Germany)에서 600°C, 2시간 동안 회화하였다. 12시간 후 도가니를 꺼내 110°C 건조기에서 24시간 이상 보관되어 있던 KBr 200 mg을 넣고, 10분 이상 고르게 섞은 후 13 mm KBr 펠렛기에서 5톤의 압력으로 2분씩 2회 압력을 가하여 펠렛을 제조하였다. 제조된 펠렛에 석영이 완전히 고르게 분포하지는 않으므로, 적외선이 pellet의

**Table 2.** FTIR conditions for analyzing quartz, cristobalite, iron oxide

Parameter	Analytical Condition
Scan range	1000~400 $\text{cm}^{-1}$ . <sup>A</sup>
Number of sample scans	32
Number of background scans	32
Resolution	4.000
Sample gain	1.0
Optical velocity	0.6329
Aperture	100.00
Detector	DTGS KBr
Beamsplitter	KBr

<sup>A</sup>The difference between NIOSH Method 7500 and this experiment.

중심부에서 약간 벗어난 위치를 투과하도록 홀더지지대를 조절한 뒤 매회 분석시 마다 90° 회전하며 4회 반복하여 평균값을 사용하였다. NIOSH Method 7602에서는 석영의 정성을 800  $\text{cm}^{-1}$ 로 제시하고 있으나 분석결과 798~800  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수도는 동일하여 799  $\text{cm}^{-1}$ 로 하였다. 또한 국내에서 사용되었던 방법을 인용하여 799  $\text{cm}^{-1}$ 와 더불어 석영의 특이적인 피크인 779, 695  $\text{cm}^{-1}$  주파수도 함께 분석하였으며(Choi *et al.*, 1988; Ko *et al.*, 2002), 정량분석은 흡광도의 높이를 이용하였다.

시료손실의 오차를 줄이기 위해 pellet 제조 전·후 시료의 무게로 보정계수를 구하여 손실을 보정한 후 표준검량곡선을 작성하였다. KBr은 대기 중에 존재하는 수분에 쉽게 영향을 받으므로, 분석을 실시하기 전에는 데시케이터에서 보관하였으며, 실험환경은 온도 21°C±2°C, 습도 23%±2%로 황온·황습 상태를 유지하였다.

석영분석시 간섭작용을 알아보기 위하여 석영 약 100  $\mu\text{g}$ 에 크리스토파라이트와 산화철을 0.5~8배 수준으로 첨가하여 혼합시료를 각각 제조하였다.

크리스토파라이트는 620  $\text{cm}^{-1}$ , 산화철은 640  $\text{cm}^{-1}$ , 530  $\text{cm}^{-1}$ 에서 발생하는 흡광도를 이용하였으며, 바탕선 들림으로 인해 피크의 높이 분석이 어려운 경우는 넓이를 계산하여 정량하였다.

**Table 1.** Standard materials

Material	CAS No.	Particle Size	
		Mean ( $\mu\text{m}$ )	Range ( $\mu\text{m}$ )
$\alpha$ -Quartz (NIST 1878a)	14808-60-7	1.59	0.95~3.78
Cristobalite (NIST 1879a)	14464-46-1	3.48	2.29~5.61
Iron Oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	1317-61-9	< 5	

**Table 3.** XRD conditions for analyzing quartz, cristobalite, iron oxide

Parameter	Analytical Condition
X-ray source	Copper
K $\beta$ remove	Ni filter
X-ray source intensity, kV	40
X-ray source intensity, mA	40
Scan rate	10 sec.
Copper increment	0.02°
Detector	LynxEye <sup>A</sup>
Divergence slit width	1 mm
Air scatter slit	8 mm
Sample displacement	Auto changer <sup>A</sup> (9 sample holder)
Sample holder	Rotation holder
K $\alpha_2$ stripping or not	Stripping
Degree of data smoothing	Not

<sup>A</sup>The difference between NIOSH Method 7500 and this experiment. LynxEye Detector : Linear Detector

2) XRD

분석에 사용한 XRD는 Bruker D8 Advance(Bruker Corp., Germany)로 수행하였으며, X-ray 조사 범위는 물질별로 나타나는 여러 회절선 중 강도가 가장 강한 1차진단피크(Primary location)를 선별적으로 분석하였으며, 분석절차는 NIOSH Method 7500에 따라 수행하였고, 기기조건은 Table 3과 같다.

NIOSH Method 7500에는 전처리 방법으로 저온회화법(Low temperature ashing), 고온회화법(Muffle furnace ashing) 및 필터용해법(Filter dissolution) 3가지를 제시하고 있다. 본 연구에서는 고온회화법과 필터용해법 두 방법으로 실시한 후 비교하였으며, 시료가 포집된 PVC 필터를 석영도가니에 넣은 상태로 전기회화로에서 600°C, 2시간 동안 회화하거나, 원심분리용 튜브(Falcon Tube, 50 ml)에서 필터를 Tetrahydrofuran(Sigma-Aldrich, USA)으로 용해하여 잔류물을 은막여과지(Ag membrane filter; 25 mm, 0.45  $\mu$ m)에 재 침착 후, 2% parlodion solution(Fluka, USA)으로 고정하여 전열기에 서 완전 건조한 상태로 지체 제작한 25 mm 필터용 XRD홀더에 장착하여 분석하였다. 한편, 회화법으로 전 처리한 시료는 검정색인 사산화삼철(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)이 적색인 산화제2철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로 환원되었으므로, 산화제2철을 정량 하였다.

회절강도는 피크면적으로 정량하였으며 석영의 1차진단피크는 101면인 26.00°~26.72°(중앙값 26.3°)이었으며, 크리스토파라이트는 100면 21.14°~22.24°(중앙값

21.68°), 산화제2철은 104면 32.31°~33.37°(중앙값 32.88°), 사산화삼철은 311면 34.63°~35.91°(중앙값 35.18°), 은(Ag)은 111면 37.20°~38.48°(중앙값 37.83°)이었다. 시료 측정 전·후 외부표준물질(강옥, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 측정하여 X선 강도의 변화량을 보정하고 바탕선 강도를 보정하여 표준화된 회절강도(Net Intensity)로 검량선을 작성하였다.

한편 X선이 시료에 흡수되어 감소된 양은 은필터(내부표준물질)에서 발생하는 은 회절강도 감소를 식 (1)으로 계산하여 보정하였다.

$$I_Q^c = I_Q \cdot f(t) \tag{1}$$

$I_Q^c$  : Corrected normalized intensity of the quartz

$I_Q$  : Normalized intensity of the quartz

$f(t)$  : absorption correction factor= $-R(\ln T)/(1-T^R)$

$R$  :  $\sin\theta_{Ag}/\sin\theta_Q$

$\sin\theta_{Ag}$ : location of silver peak

$\sin\theta_Q$ : location of quartz peak

$T$  : transmittance of sample= $I_{Ag}/(\text{average } I_{Ag,B})$

$I_{Ag}$  : Normalized silver peak intensity from sample

$I_{Ag,B}$ : Normalized silver peak intensity from media blanks

3. 연구내용 및 방법

1) 검출한계 및 정량한계

이 방법의 검출한계는 NIOSH(1995)에서 제시한 방법에 따라 산출하였으며, 10~200  $\mu$ g인 표준시료를 제조하여 분석하였다. 식 (2)와 같이 검출한계를 계산하였으며, 정량한계는 식 (3)과 같이 산출하였다(NIOSH, 1995; Kennedy, 1996).

$$\text{Calculated LOD} = 3 \times \frac{\sigma}{m} \div \text{recovery} \tag{2}$$

$\sigma$  : 회귀직선 추정치의 표준오차

$m$  : 기울기

recovery : 산출된 LOD 농도수준에서의 회수율

$$\text{LOQ} = 3.3 \times \text{LOD} \tag{3}$$

2) 정확도 및 정밀도

정확도는 표준물질을 표준검량선 범위 내에서 시료를 제조하였으며 회수율, 즉 % recovery로 나타내었고, 구하는 공식은 다음 식 (4)와 같다(Taylor, 1987; NIOSH, 1995).

$$\text{회수율}(\%) = \frac{\text{분석량}}{\text{첨가량}} \times 100 \quad (4)$$

정밀도는 변이계수(Coefficient of Variation, CV)로 나타냈고 전체 시료 세트에 대한 변이계수는 통합변이계수(CVpooled)로 표현하였다. CV 및 CVpooled를 구하는 공식은 각각 식 (5), 식 (6)과 같다(Taylor, 1987; NIOSH, 1995). 그리고 제조된 시료 중 석영의 균질성과 기기분석에 대한 정밀도 평가를 위해 동일시료를 4회 반복 분석하여 변이계수를 보았다.

$$CV = \frac{\text{표준편차}}{\text{평균}} \quad (5)$$

$$CV_{\text{pooled}} = \sqrt{\frac{(N_1-1)CV_1^2 + (N_2-1)CV_2^2 + \dots + (N_n-1)CV_n^2}{(N_1-1) + (N_2-1) + \dots + (N_n-1)}} \quad (6)$$

CVn : n번째 세트의 변이계수  
N : 시료수

4. 통계분석

통계분석은 Window용 SPSS 12.0을 사용하였으며, 데이터 및 그래프 처리는 Excel 2003, Sigma plot 10.0을 사용하였다. 표준검량선은 95% 유의수준에서 단순선형회귀분석을 실시하였다.

III. 연구 결과

1. FTIR

1) 석영 피크 확인 및 검량선 작성

10~200 µg에서 4농도 수준으로 표준시료를 제조하여 분석한 결과 799, 779, 695 cm<sup>-1</sup>에서 석영의 흡광도 피크가 나타났으며, 799, 779 cm<sup>-1</sup> peak는 겹쳐서 나타

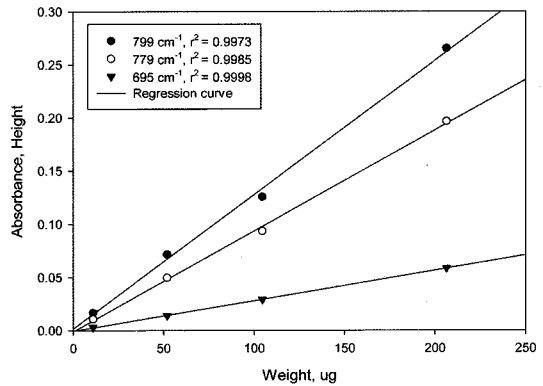


Fig. 1. Calibration curve for Quartz by FTIR.

났고, 695 cm<sup>-1</sup> 피크는 분리되어 나타났다. 석영농도는 피크 높이로 정량하였으며, 보정계수는 평균 0.9827, 범위는 0.9782~0.9890이었으며, 각각의 시료마다 보정계수로 보정한 후 석영농도와 흡광도간 검량선을 작성하였다(Fig. 1).

2) 검출한계 및 정량한계

식 (2)에 의해 산출된 FTIR 방법의 검출한계는 799 cm<sup>-1</sup>에서 17.2 µg(회수율 93.4% 적용), 779 cm<sup>-1</sup>에서 13.5 µg(회수율 88.8%), 695 cm<sup>-1</sup>에서 4.9 µg(회수율 89.1%)으로 나타나, 695 cm<sup>-1</sup>에서 가장 우수한 검출한계를 나타내었으며, 정량한계는 16 µg이었다.

3) 정확도 및 정밀도

정확도 및 정밀도는 Table 4와 같다. 회수율은 799 cm<sup>-1</sup>에서 98.2%, 695 cm<sup>-1</sup>에서 98.0%, 779 cm<sup>-1</sup>에서 97.5% 순이었으며, 정밀도는 3가지 주파수대에서 모두 통합변이계수 약 10%으로 나타났다. 그리고 기기분석의 정밀도 확인을 위해 동일시료를 반복분석 결과 799, 779, 695 cm<sup>-1</sup> 각각 통합변이계수 2%, 2%, 4%로 우

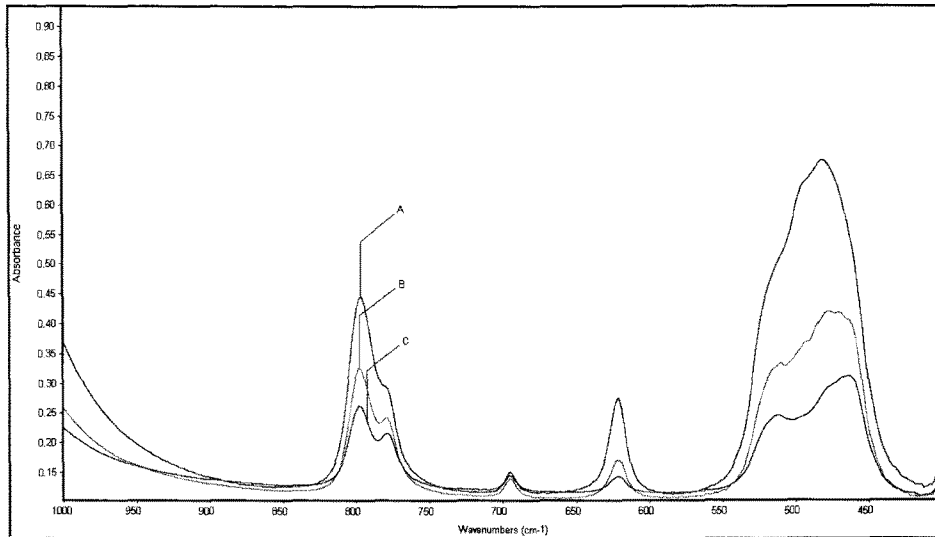
Table 4. Accuracy and Precision of FTIR for analyzing α-Quartz

Level	N	Added µg	799 cm <sup>-1</sup>			779 cm <sup>-1</sup>			695 cm <sup>-1</sup>			
			Found µg	CV	Recovery mean, %	Found µg	CV	Recovery mean, %	Found µg	CV	Recovery mean, %	
1	3	10.98	11.76 ± 1.78	0.15	93.4	12.37 ± 2.01	0.16	88.8	12.33 ± 1.48	0.12	89.1	
2	3	51.97	55.20 ± 4.57	0.08	94.1	53.44 ± 2.86	0.05	97.3	50.93 ± 6.12	0.12	102.0	
3	3	104.57	98.17 ± 5.75	0.06	106.5	99.68 ± 8.46	0.08	104.9	103.56 ± 6.37	0.06	101.0	
4	3	206.37	208.76 ± 9.13	0.04	98.9	208.41 ± 11.24	0.05	99.0	207.7 ± 9.48	0.05	99.7	
Overall Recovery					98.2			97.5			98.0	
Overall CV					0.09			0.10			0.09	

CVpooled of repetition is 0.02~0.04.

**Table 5.** Effect of cristobalite on quartz analysis by FTIR

cm <sup>-1</sup>	Absorbance					
	Quartz 100.1 $\mu$ g	Cristobalite 49.2 $\mu$ g	Quartz 104.8 $\mu$ g	Cristobalite 99.3 $\mu$ g	Quartz 102.8 $\mu$ g	Cristobalite 206.6 $\mu$ g
799		0.134		0.206		0.264
779		0.088		0.122		0.136
695		0.023		0.029		0.027
620		0.026		0.061		0.127



**Fig. 2.** The spectrum for mixtures of Quartz and Cristobalite.

A is contained cristobalite with 206.6  $\mu$ g(67%), B=99.3  $\mu$ g(49%), C=49.2  $\mu$ g(33%)

수한 재현성을 보였으며 695 cm<sup>-1</sup>에서는 상대적으로 다소 낮은 값을 보였다.

4) 간섭작용

석영 약 100  $\mu$ g에 크리스토파라이트 함량 증가에 따라 799, 779 cm<sup>-1</sup> 흡광도는 증가하며, 두 피크는 하나로 겹쳐졌다(Table 5, Fig. 2). 또한 산화철 함량이 증가하면 695 cm<sup>-1</sup> 흡광도는 유의하게 감소하였다( $r = -0.97, p < 0.05$ ; Table 6; Fig. 3). 따라서 석영 분석에

있어 크리스토파라이트가 함유되어 있으면 799, 779 cm<sup>-1</sup>가 간섭작용을 받고, 산화철이 함유되어 있으면 695 cm<sup>-1</sup>가 간섭을 받아 결정형 유리규산의 동형이성체인 석영과 크리스토파라이트의 구분이 어렵게 되며, 정량분석에 있어 과대평가가 발생한다.

2. XRD

1) 석영 피크 확인 및 검량선 작성

10~200  $\mu$ g에서 5농도 수준으로 표준시료를 제조, 분

**Table 6.** Effect of iron oxide on quartz analysis by FTIR

cm <sup>-1</sup>	Absorbance							
	Quartz 99.6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 51.8	Quartz 100.7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 101.1	Quartz 101.3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 401.7	Quartz 101.0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 796.5
799		0.117		0.113		0.133		0.114
779		0.087		0.082		0.095		0.078
711~680 <sup>A</sup>		0.263		0.230		0.212		0.189

<sup>A</sup> Area of 695 cm<sup>-1</sup>.

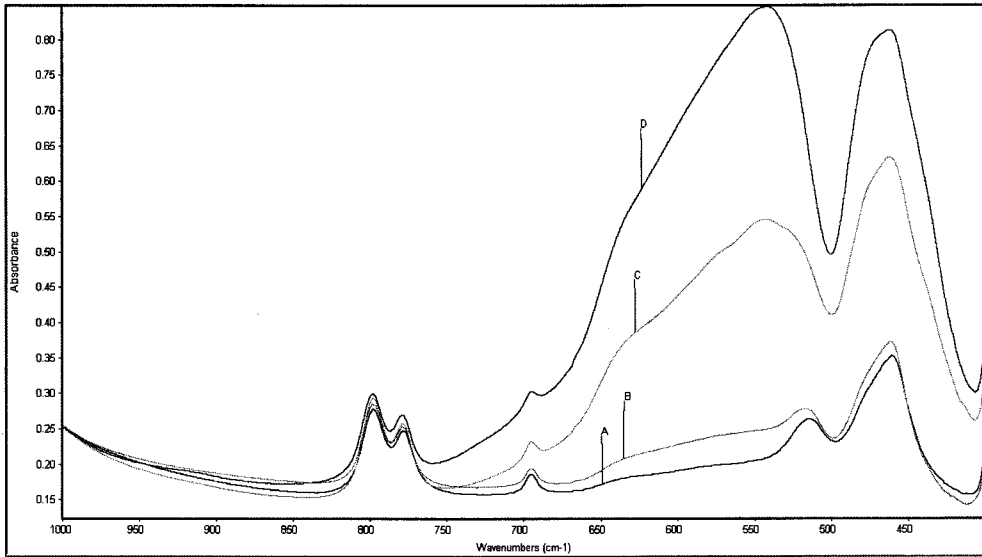


Fig. 3. The spectrum for mixtures of Quartz and iron oxide.  
 A is contained iron oxide with 52 µg(34%), B=101 µg(50%), C=402 µg(80%), D=797 µg(88%)

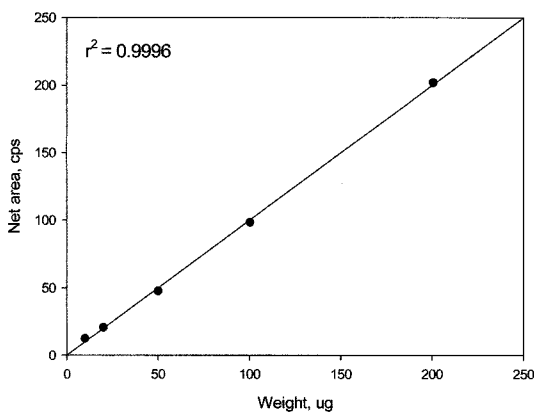


Fig. 4. Calibration curve for Quartz by XRD.

석하여 Fig. 4의 석영농도와 피크 면적간의 검량선을 얻었으며, 모든 시료는 검량선상에 위치하였다.

2) 검출한계 및 정량한계

XRD 방법의 검출한계는 5.9 µg(회수율 124.3% 적용)으로 나타났으며, 정량한계는 20 µg이었다.

3) 정확도 및 정밀도

정확도 및 정밀도는 Table 7와 같다. 회수율은 평균 104.3%, 통합변이계수는 11%로 나타났으며, 20 µg 이하 저농도 시료에서 회수율과 변이계수 모두 나쁜값을 보였다. 그리고 동일시료 반복분석 결과 통합변이계수 2%로 매우 우수한 정밀도를 나타내었다.

Table 7. Accuracy and Precision of XRD method for analyzing α-Quartz

Level	N	Added, µg	26.33° (26.00°~26.72°)		
			Found, µg	CV	Recovery mean, %
1	3	10.04	12.48 ± 1.75	0.14	124.3
2	3	20.07	20.72 ± 3.32	0.16	103.2
3	3	50.18	47.75 ± 2.87	0.06	95.2
4	3	100.35	98.38 ± 9.84	0.10	98.0
5	3	200.70	202.02 ± 4.04	0.02	100.7
Overall Recovery					104.3
Overall CV					0.109

Pretreatment method is filter dissolution  
 CVpooled of repetition is 0.02

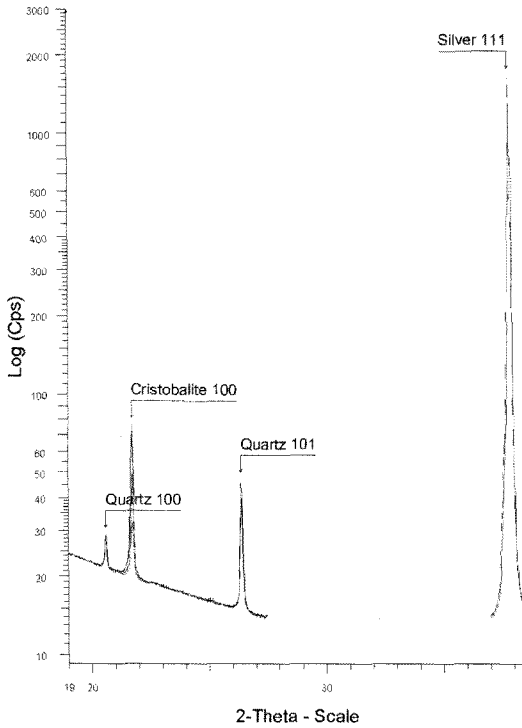
**Table 8.** Diffraction intensity of Quartz, Cristobalite according to two pretreatment methods

Muffle furnace ashing					Filter dissolution				
μg added		Diffraction intensity, cps <sup>A</sup>			μg added		Diffraction intensity, cps		
Quartz	Cristobalite	Cristobalite <sup>B</sup>	Quartz <sup>C</sup>	Silver <sup>D</sup>	Quartz	Cristobalite	Cristobalite	Quartz <sup>E</sup>	Silver
100.1	49.2	1.27	2.63 <sup>E</sup>	125.0	101.6	50.6	1.22	1.93 <sup>H</sup>	119.2
104.8	99.3	2.81	2.65 <sup>F</sup>	126.8	100.9	100.1	2.63	1.82 <sup>I</sup>	115
102.8	206.6	5.36	2.26 <sup>G</sup>	122.4	101.3	401.2	11.72	2.12 <sup>J</sup>	113.8

<sup>A</sup>Counts per second

<sup>B</sup>26.00°~26.72°, <sup>C</sup>32.31°~33.37°(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), <sup>D</sup>37.20°~38.48°

Absorption correction factor : <sup>E</sup>1.0166, <sup>F</sup>1.0000, <sup>G</sup>1.0292, <sup>H</sup>1.0071, <sup>I</sup>1.0292, <sup>J</sup>1.0368



**Fig. 5.** The diffraction line of Quartz, Cristobalite according to muffle furnace ashing.

4) 전처리방법과 간섭작용

Table 8은 석영과 크리스토파라이트 혼합물질을 회화법(Fig. 5)과 용해법으로 전처리하여 각각 얻은 결과이다. 시료층에서 X선이 일부 흡수되어 내부표준인 은 회절강도가 감소되는 경향을 나타내었으나 흡수보정 후 석영 회절강도는 의미있는 차이는 없었다. 그리고 회화법으로 전처리한 시료가 용해법에 비해 전체적으로 회절강도가 높은 경향을 나타내었다. Table 9은 산화철 혼합물질에 대한 결과로 회화법에서 회절강도가 높은 경향은 같았으나 회화법에서는 산화철 함량증가에 따라 석영 회절강도가 유의하게 감소하였고( $r = -0.98$ ,  $p = 0.017$ ), 산화철이 약 50 μg 함유되었을 때에 비하여 800 μg 함유되었을 때에는 석영회절강도가 34% 감소하였다. 그러나 용해법으로 전처리시에는 의미있는 차이가 없었다. 또한 산화철이 함유된 시료에서는 함량증가에 따라 바탕선이 상승하였다(Fig. 6).

IV. 고 찰

규산염은 규소와 산소 그리고 다른 원소로 구성된 복잡한 분자형태를 지닌다. 이러한 광물의 분석결과는 종종 이산화규소, 산화알루미늄, 산화철과 같이 산화물의 백분율로 표시되는데 이러한 화학적 분석으로 보고되

**Table 9.** Diffraction intensity of Quartz, Iron oxide according to two pretreatment methods

Muffle furnace ashing					Filter dissolution				
μg added		Diffraction intensity, cps <sup>A</sup>			μg added		Diffraction intensity, cps		
Quartz	Iron oxide	Quartz <sup>B</sup>	Iron oxide <sup>C</sup>	Silver <sup>D</sup>	Quartz	Iron oxide	Quartz	Iron oxide <sup>E</sup>	Silver
99.6	51.8	1.93 <sup>F</sup>	0.486	125.5	102.4	49.9	1.797 <sup>J</sup>	0.336	117.4
100.7	101.1	1.90 <sup>G</sup>	0.903	123.6	101.0	99.8	1.751 <sup>K</sup>	0.609	119.1
101.0	401.7	1.74 <sup>H</sup>	3.378	105.9	102.2	402.8	2.002 <sup>L</sup>	4.273	107.1
101.3	796.5	1.27 <sup>I</sup>	5.067	102.8					

<sup>A</sup>Counts per second

<sup>B</sup>26.00°~26.72°, <sup>C</sup>32.31°~33.37°(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), <sup>D</sup>37.20°~38.48°, <sup>E</sup>34.63° ~ 35.91°(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

Absorption correction factor : <sup>F</sup>1.0071, <sup>G</sup>1.0217, <sup>H</sup>1.1378, <sup>I</sup>1.1566, <sup>J</sup>1.0071, <sup>K</sup>1.0144, <sup>L</sup>1.0848



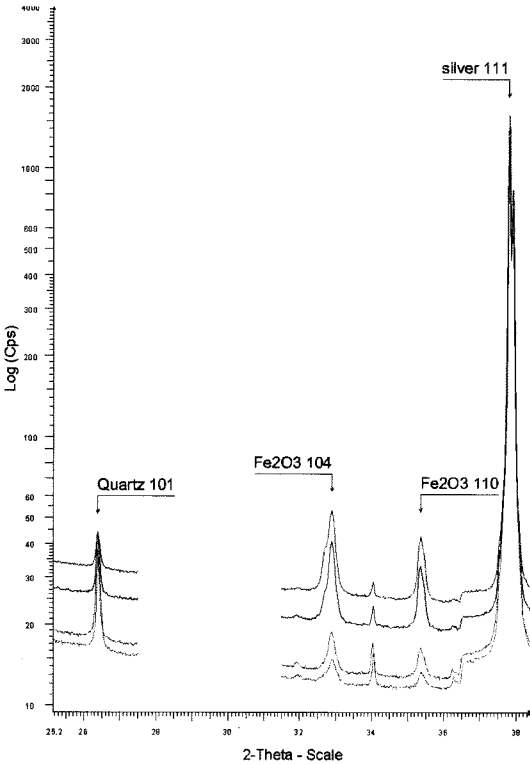


Fig. 6. The diffraction line of Quartz, iron oxide according to muffle furnace ashing.

는 이산화규소는 비결정성 규산과 광물내에 존재하는 규산 전체를 말한다. 따라서 정확한 노출평가를 위해서는 적외선분광기 및 X-선 회절분석기 등을 이용한 함량분석 또는 특별한 분석화학 과정을 거쳐야 한다 (Hogan, 1995; Kim *et al.*, 2008).

외국에서는 NIOSH Method 7601에서 제시하는 비색법에 의한 결정형 유리규산 분석도 많이 이용되어 왔으나, 이 방법은 FTIR과 XRD 방법에 비해 정밀도가 유의하게 낮으며, 결정형 유리규산 농도별 검출값이 검량선의 직선상에 있지 않고(Eller, 1999; NIOSH, 2002), PAT(Proficiency Analytical Testing Program) 결과에 의하면 실험실간 변이가 높은 것으로 알려져 있다(Shulman, 1992; NIOSH, 2002). 그리고 결정적인 한계점은 비색법은 규소에 기초한 분석법이므로 결정형 유리규산과 규산염의 구별이 불가능하다.

FTIR 방법은 원자의 진동에너지를 측정하는 원리로써 물질의 원자량, 결합력, 결합구조에 따라 적외선 흡수가 다르게 발생하는 원리를 이용한 기기이다.

FTIR를 이용하여 석영 정량분석시에는 방해물질의 존재, 시료의 균질성, 바탕선의 결정, 빛의 산란, 입자크

기 등이 분석시 에러요인으로 작용하여 과대평가 및 과소평가를 일으킬 수 있으므로(Madson, 1995), 주의를 필요로 한다.

본 연구결과 FTIR법의 검출한계는 NIOSH Method 7602에서 제시하는 800(799  $\text{cm}^{-1}$ )에서는 17.2  $\mu\text{g}$ 를 나타내었으나, 695  $\text{cm}^{-1}$ 에서 4.9  $\mu\text{g}$ 로 나타나 NIOSH의 5  $\mu\text{g}$ 과 유사한 결과를 나타내었다. 따라서 FTIR으로 석영분석시에는 799, 779, 695  $\text{cm}^{-1}$  세영역에서 모두 분석하여 가장 적절한 주파수를 이용하여야 하겠다. 그러나 최근 한 연구에서는 50% 습도환경에서 시간에 따라 695  $\text{cm}^{-1}$  피크는 흡광도 변이가 최대 21%까지 나타나 정량분석에 단점이 있다고 하였고(Phее *et al.*, 2005), 본 연구에서도 4%로 나타나 2%인 다른 피크에 비해 변이가 높았다. 따라서 낮은 습도환경 조성과 시료분석 전에는 데시케이터에서 보관해야 하겠다. 통합 변이계수는 세피크에서 약 10%로 거의 같은 값을 보였는데, NIOSH Method 7602에서는 표준시료 30  $\mu\text{g}$ 에서 15% 이하, MSHA(Mine Safety and Health Administration) P-7에서는 100~500  $\mu\text{g}$ 에서 5~10%, MDHS(Methods for the determination of Hazardous Substances, Health and Safety Executive, UK)37과 38에서는 50  $\mu\text{g}$ 일 때 5%인 것과 비교하여 유사한 결과를 나타내었다.

한편, NIOSH Method 7602에서는 FTIR법으로 석영 분석시 크리스토티바라이트가 함유된 시료는 크리스토티바라이트 흡수대가 겹쳐져 않는 695  $\text{cm}^{-1}$ 에서 분석하고, 규산염 광물이 함유된 시료는 인산(phosphoric acid)으로 제거한 후 분석하라고 제시한다. 그러나 본 연구에서와 같이 산화철이 함유되면 695  $\text{cm}^{-1}$ 도 영향을 받고, 규산염광물 중 비결정형 유리규산 등의 일부 규산염광물은 인산에 의해 제거되지 않기 때문에(Talvite and Hyslop, 1985). 간섭영향을 완전히 피할 수는 없다. 이러한 간섭작용의 이유는 크리스토티바라이트는 석영과 분자량이 같고, 원자거리와 각도만 약간 달라진 동일한 이중결합 물질이기 때문이며, 분자량이 높은 산화철 및 광물성물질은 1000  $\text{cm}^{-1}$  이하의 낮은 주파수대에서 석영과 겹쳐진 채 흡수가 발생하기 때문이다. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 수학적 계산을 이용한 보정법 연구가 있어 왔으나(Phее *et al.*, 2007; Bye, 1992), 이러한 방법은 방해물질의 흡광도를 분석하여 다중회귀분석을 통해 석영 농도를 보정하는 방법으로 사전에 어떠한 방해물질이 함유되어 있는지 확인되어야 하며, 방해물질 고유의 흡수 스펙트럼을 알아야지만 적용 가능한 방법이기 때문에 다양한 간섭물질이 함유된 시료에서는 한계가 있다.

한편, XRD는 고체의 결정구조와 격자(Lattices)에 따라 회절이 다른 특성을 이용한 기기이다. XRD를 이용한 분석법이 노출평가 분야에 적용된 것은 비교적 오래되지 않았으며, 전통적으로 작업장내 무기화합물의 노출평가에 있어 원소분석을 통해 이루어져왔다. 그러나 크롬산화합물, 황화니켈, 산화아연, 수산화나트륨 등의 특별한 화합물의 경우에는 원소분석이 아닌 화합물 자체를 분석함으로써 독성효과를 평가하려고 시도되어 왔으며(Dollberg, 1980), XRD는 결정성물질 고유의 회절패턴을 이용하므로 모든 종류의 결정성 물질에 대한 정성, 정량분석이 가능한 거의 유일한 기기로 볼 수 있다.

본 연구에서 석영의 회절위치가 약 26.3°로 NIOSH 및 ICDD(International Centre for Diffraction Data) PDF(The Powder Diffraction Data)에서 제공하는 중앙값 26.6°에 비해 약 0.3° 저각도에서 나타났는데, 그 이유는 시료홀더의 깊이와 필터의 높이차이에 때문으로 소프트웨어에서 높이차이를 확인하여 회절패턴을 보정할 수 있으므로 정성분석에 영향을 미치지 않는다. 그리고 NIOSH, OSHA 분석법에는 제시되어 있지 않지만,  $K\alpha_1$  피크의 어깨부분에 겹쳐서 나타나는  $K\alpha_2$  피크는 X선 스펙트럼에서 발생하는 특성선 중 하나로 양자역학적으로 앞서 나타나는  $K\alpha_1$  강도의 절반이다(Suryanarayana and Grant Norton, 1998). 따라서 그대로 분석하여도 무방하나 피크폭이 좁을수록 분해능이 좋기 때문에 소프트웨어를 통해 제거하는 것이 유효하다.

NIOSH Method 7500에서 사용된 신틸레이션 검출기에 비해 검출능이 우수하다고 알려진 LynxEye 검출기를 사용함으로써 XRD법의 검출한계를 낮출 수 있을 것으로 예상하였으나 검출한계는 5.9  $\mu\text{g}$ 으로 나타나 NIOSH Method 7500의 5  $\mu\text{g}$ , OSHA ID-142의 10  $\mu\text{g}$ 과 비교하여 유사하였다. 본 실험의 검량선  $r^2$ 는 0.9996으로 완전한 직선상에 위치 않는 것을 감안하더라도 의미있는 검출능 향상은 없는 것으로 판단된다. 한편 외국의 연구결과에 의하면 범용 XRD에 장착된 X선 발생장치(보통 2~3 kV)와 달리 회전양극관(rotating anode)에서 발생하는 35 kW 이상의 높은 전압장치를 사용하면 검출한계를 1  $\mu\text{g}$ 으로 향상시킬 수 있지만, 현장 적용성은 낮은데, 그 이유는 발생장치의 가격이 고가이며 한 피크를 측정하는데 소요시간이 5~6시간(5~70°로 측정한다면 최소 2일)으로 매우 오래걸리기 때문이라고 하였다(Lorberau *et al.*, 1995). 더불어 이와 같은 검출기가 장착된 XRD는 저자가 아는 바로는 국내엔 포항가속기연구소외엔 없기 때문에 적용성이 떨

어진다.

통합변이계수는 약 11%로 나타나 NIOSH 및 OSHA Method의 8%, 11%와 유사한 값을 보였으나, NIOSH, OSHA Method에서 제시하는 최저농도 50  $\mu\text{g}$ 을 적용하면 7%로 더욱 낮아지며, 반복실험에 의한 정밀도는 2%로써 매우 우수한 정밀도를 보였는데, 이는 회전시료대를 통해 시료의 비균질성에 대한 오차를 최대한 줄였기 때문이다. 시료를 회전하며 분석하면 재현성이 우수하다는 것은 이미 알려진 사실이며(Klug, 1974; Frank, 1999), 이를 통해 많은 전처리 과정에서 약 9%의 변이가 발생한다는 것과 회전시료대가 재현성 향상에 필수조건임을 확인할 수 있었다.

한편, 회화법으로 전처리한 시료에서 회절강도가 다소 높았고, 산화철 함량에 따라 회절강도가 감소하였는데, 그 이유는 회화과정에서 응집되었던 입자가 완전히 분해되지 않아 용해법에 비해 입자크기가 컸기 때문으로 판단된다. 입자크기가 커질수록 X선 회절강도는 증가하며, 적외선 흡수는 감소하므로(Ragula, 1994; Dave, 2002) XRD, FTIR법에 있어 입자크기의 균질성 확보는 중요한 요인이다. 또한 철에서 많은 양의 형광방사선이 발생하는 것도 요인인데, 구리방사선은 원자번호가 낮은 철에서 X선이 강하게 흡수됨으로 회절선의 강도는 줄고 형광방사선이 발생되어 바탕선이 증가하기 때문이다. 이는 니켈필터 및 단색화장치로도 완전히 억제할 수는 없다(Culity, 2001). 따라서 용해법으로 전처리 후 흡수보정 과정을 거쳐야 하겠고, 가장 좋은 방법은 철이 다량 함유된 시료는 구리 방사선 대신 원자번호가 같거나 낮은 철, 크롬 방사선을 사용하면 형광방사선을 제거할 수 있다. 이러한 점은 NIOSH Method 9000에서 석면 검출한계가 0.2%이지만, 산화철 등의 X선 흡수물질이 존재할 경우에는 0.4%인 것도 같은 이유이다.

Table 10은 FTIR, XRD 두 방법을 비교하여 제시하였다. 영국에서 XRD와 FTIR를 이용하여 직접필터법으로 실시한 정도관리(WASP) 결과에 의하면 두 분석법 간에 유의한 차이가 없으며,  $r^2$ 는 0.97, 평균 차이는 6  $\mu\text{g}$ 으로 보고하였다. 그러나 방해석, 콘크리트 분진을 혼합한 시료에서는 FTIR법의 변이(%RSD)는 규산염광물의 간섭으로 인해 12~13%로 XRD 3~7%에 비하여 높았다(Stacey *et al.*, 2003). 반면에 FTIR법이 XRD법에 비해 다소 높은 값을 보인다는 보고도 있는데(Phee *et al.*, 1998; Toffolo and Lockington, 1981) FTIR법이 간섭영향으로 과대평가 된 것인지 XRD법이 형광방사선, X선흡수로 과소평가 된 것인지는 명확히 알 수 없다.

**Table 10.** Comparison of analytical methods for Quartz by FTIR and XRD

	FTIR	XRD
Peak location	799, 779, 695 (cm <sup>-1</sup> )	Many <sup>A</sup> (reflection)
LOD (μg)	4.9(695), 13.5(779), 17.2(799)	5.9 <sup>B</sup>
Accuracy (%)	98.2(799), 98.0(695), 97.5(779)	104.3 <sup>B</sup>
Precision	0.09(799, 695), 0.10(779)	0.11 <sup>B</sup>
Pretreatment duration	> 6 hour	< 30 min
Analysis duration	< 1 min	about 10 hour <sup>C</sup>
Internal standard	Not	Silver membrane filter <sup>D</sup> or metal substrate <sup>E</sup>
Correction (matrix effect)	Necessary (but limitation <sup>F</sup> )	Necessary (absorption correction)
Pretreatment method	Ashing, acid clean up <sup>G</sup>	Ashing <sup>H</sup> , dissolution
Interference effect	Much	Little

<sup>A</sup> 101, 100, 112, 110, 012, 211...

<sup>B</sup> 101 reflection

<sup>C</sup> Slow step scan with interferences (10 to 80 °2θ, 0.02°/10sec).

<sup>D</sup> NIOSH Method 7500

<sup>E</sup> Japanese standard(Kohyama N, 1985)

<sup>F</sup> Can not apply to all interferences

<sup>G</sup> Using for including silicates of sample, but limitation for all interferences

<sup>H</sup> Muffle furnace ashing is limitation including iron of sample

FTIR법의 간섭영향에 대해서는 많은 연구가 이루어져 왔으며, 원인은 두가지인데 첫째는 간섭물질 제거를 위한 산처리 과정이 화학반응으로 석영에 오히려 간섭이 되는 경우이며, 둘째는 본 연구에서와 같이 간섭물질과 석영 흡수대가 겹치는 경우이다. 간섭물질 제거시 대표적으로 염산, 인산을 사용하며 비결정형 유리규산의 제거를 위해서는 강알카리를 사용하기도 한다(Stepan Reut *et al.*, 2007). 그러나 아직 간섭영향을 완전히 배제하는 전처리법은 없는 것으로 생각된다. 특히 FTIR은 석영과 동형이성체인 크리스토프라이트의 정성이 어려울 수도 있는데 크리스토프라이트는 석영과 함께 IARC에서 규정하는 발암물질이며 오히려 석영보다 독성이 강한 것으로 알려져 있으므로 분석시 주의를 요하며, 수학적 보정법은 문헌에 제시된 바 있다(Phee *et al.*, 2007). XRD는 분석시간이 긴(10시간) 단점이 있지만 정밀하게(10°~80°, 10 sec/0.02°) 스캔하여 간섭물질과 석영의 많은 피크가 검출되도록 하면 간섭영향을 피할 수 있을 것이다.

## V. 결론 및 제언

본 연구는 α-석영 분석에 있어 FTIR법과 XRD법을 비교하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. FTIR법의 검출한계는 799, 779, 695 cm<sup>-1</sup>에서 각각 17.2, 13.5, 4.9 μg 회수율은 98.2, 97.5, 98.0%, 통합변이계수는 모두 약 10%이었다. 반복분석의 통합

변이계수는 799, 779 cm<sup>-1</sup>에서 2%, 695 cm<sup>-1</sup>에서 4%이었다.

2. FTIR로 석영분석시 동형이성체인 크리스토프라이트가 함유되어 있으면 799, 779 cm<sup>-1</sup> 흡광도는 증가하고, 산화철이 함유되어 있으면 695 cm<sup>-1</sup> 흡광도는 감소하여 석영과 크리스토프라이트 분석이 어렵게 된다.

3. LynxEye 검출기와 회전시료대를 사용한 XRD법의 검출한계는 5.9 μg으로 나타나 기존에 알려진 값과 유사하였으며, 회수율 및 통합변이계수는 각각 104.3%, 7%으로 NIOSH Method 7500의 100±18%, 9%에 비하여 우수하였다. 반복분석의 통합변이계수는 2%이었다.

4. XRD법에서 용해법으로 전처리시에는 크리스토프라이트와 산화철의 간섭은 없으며, 회화법으로 전처리시에는 산화철 함량이 최대 8배 많을 때, 석영농도는 34% 감소하였다.

FTIR법에서 세가지 피크는 회수율과 변이는 유사하나 검출한계는 695 cm<sup>-1</sup>에서 가장 우수하였다. 그러나 다른 연구에서는 799 cm<sup>-1</sup>가 가장 우수하다고 보고되므로, 세가지 모두 검량선을 작성한 후 간섭영향을 적게 받고, 검출한계가 우수한 피크를 선정하여 분석하여야 하겠다. XRD법은 회전시료대를 사용하고 전처리법으로는 용해법을 사용해야 하겠다. 간섭물질이 많이 존재하는 각종 광업, 건설업, 시멘트업 등에서는 XRD법이 적절할 것으로 생각되나 두가지 분석법을 동시에 사용하여 비교하는 것이 가장 타당할 것이다.

## 참고문헌

- Choi, B. S. : The current status and measures of pneumoconiosis in Korea. *Journal of Korean Medical Association*, **40**(5), 609-615, 1997 (Translated by Kim, B. W., Korean).
- Kim, H. W. : Silica. Report. Ministry of Labor. 37. 2005 (Translated by Kim, B. W., Korean).
- Korea Occupational Safety & Health Agency : Crystalline Silica. No. 2007-10-222, 2007 (Translated by Kim, B. W., Korean).
- Carmichael, R. S. : Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals, Boca Roton, FL, CRC Press, 1989.
- Klein, C. : Rocks, minerals, and a dusty world. In: Guthrie, G. D. and Mossman, B. T., eds, Reviews in Mineralogy, Vol. 28, Health Effects of Mineral Dusts, Mineralogical Society of America, Chelsea, MI, Brook Crafters, 8-59, 1993.
- Klein, C. and Hurlbut, C. S., Jr : Manual of Mineralogy, 21 st Ed., New York, John Wiley & Sons, 527, 1993.
- International Agency for Reserarch on Cancer World Health Organization : IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Silica, Some Silicates, Coal Dust and Para-Aramid Fibrils. Vol. 68. Lyon, France: World Health Organization. IARC, 46, 1997.
- Ministry of Labor : Threshold limit Values for Chemical Substances and Physical Agents exposure indices. No. 2007-25, 2007 (Translated by Kim, B. W., Korean).
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices, ACGIH, 2006.
- Madson, F. A., Rose, M. C. and Cee, R. : Review of quartz analytical methodologies - Present and Future Needs. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, **10**(12), 991-1001, 1995.
- National Institute for Occupational Safety and Health : NIOSH Manual of Analytical Method, 4ed., Method 7500, DHHS/NIOSH Pub. 94-113. 1994 - Revised by Rosa Key-Schwartz et al. NIOSH/DART, 2003.
- National Institute for Occupational Safety and Health on Centers for Disease Control and Prevention : NIOSH Hazard Review, Health Effects of Occupational Exposure to Respirable Crystalline Silica, pp5, 2002.
- Occupatioanal Safety and Health Administration Analytical Laboratory : OSHA Manual of Analytical Method, OSHA Method No. ID-142, Salt Lake City, Utah. 1981 - Revised, 1996.
- Choi, H. C., Cheon, Y. H., Kim, H. J. and Lee, J. J. : Quantitative analysis of Quartz, Mica, and Feldspar in respirable coalmine dust in Taebaek area by Fransform Infrared Spectrophotometry. *Korean Journal of Preventive Medicine*, **21**(2), 271-283, 1988.
- Oh, S. M., Shin, Y. C., Park. D. W., Lee, N. R., Park, S. H., Yi, K. Y. and Moon, Y. H. : A study of Worker's Exposure to Dust, Crystalline Free Silica and Lead in Ceramic Industry. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, **4**(2), 168-179, 1994.
- Phee, Y. G., Poh, Y. M., Lee, K. M., Kim, H. A., Kim, Y. W., Won, J. I. and Kim, H. W. : Analysis of Quartz Content and Particle Size Distribution of Airborne Dust from Selected Foundry Operations. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, **7**(2), 196-208, 1997.
- Kim, H. J., Phee, Y. G., Roh, Y. M. and Kim, H. W. : Study on the field-application of FTIR-direct on filter method for the analysis of quartz in respirable dust samples. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, **12**(2), 73-78, 2002.
- Shin, Y. C., Choi, B. S., Lee, B. K., Yi, G. Y., Lee, J. T., Lee, J. S., Lee, J. O., Kim, K. W., Go, K. S., Kim, T. K. and Jung, H. K. : Exposure Assessment of Air Contaminants by Type of Mine in Korea - Focused on Carcinogenic Substances. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, **12**(2), 95-105, 2002.
- Shin, Y. C., Choi, B. S., Lee, B. K., Lee, G. Y., Lee, J. T., Lee, J. S., Lee, J. O., Kim, T. K., Go, K. S., Kim, K. W. and Jung, H. K. : Evaluation of Workers' Exposure to Total Dust, Respirable Dust, and Crystalline Free Silica by Job in Korea Coal Mines. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, **12**(3), 146-154, 2002.
- Ko, W. K., Phee, Y. G., Poh, Y. M. and Kim, H. W. : Performances of the Direct-on-filter and Transfer methods for the analysis of Crystalline silica with FTIR. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, **12**(3), 155-161, 2002.
- Park, Y. S., Roh, Y. M., K, H. W., Han, J. G., An, Y. S., Kang, S. G. and Kim, J. M. : A Study of Respirable Dust Concentrations and Quartz Contents in Foundry. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, **13**(1), 90-97, 2003.
- Cheong, H. K., Kim, J. Y., Cheong, H. K. and Lim, H. S. : A study on evalucation of worker exposure to diatomaceous earth dust and engineering control in a diatomite factory. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, **4**(1), 81-95, 1994.
- Kim, H. W., Phee, Y. G., Poh, Y. M., Won, J. I. and Kim, Y. W. : Analysis of Quartz Contents by XRD and FTIR in Respirable Dust from Various Manufacturing Industries, Part I-Foundry. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, **8**(1), 50-66, 1998.
- Kim, H. W. Phee, Y. G., Poh, Y. M. and Won, J. I. : Analysis of quartz contents by XRD and FTIR in respirable dust from various manufacturing indus-

- tries. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, **9**(1), 99-111, 1999.
25. Kenney, E. R., Fischbach, T. J., Song, R., Eller, P. E. and Shulman, S. A. : Guideline for Air Sampling and Analytical Method Development and Evaluation, HHS (NIOSH) Publication No. 95-117, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH, 1995.
  26. Kenney, E. R., Fischbach, T. J., Song, R., Eller, P. E. and Shulman, S. A. : Summary of the NIOSH guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation. *The Analyst*, **121**, 1163-1169, 1996.
  27. Taylor, J. K. : Quality Assurance of Chemical Measurement, Chelsea, MI, Lewis Publishers Inc., 20-24, 1987.
  28. Kohyaman, N. : A new X-ray diffraction method for the quantitative analysis of free silica in the airborne dust in working environment. *Industrial Health*, **23**, 221-234, 1985.
  29. Hogan, T.J. Particulates. In : Fundamentals of Industrial Hygiene, 4ed, by B.A. Plog, Itasca, Illinois, National Safety Council, 1995.
  30. Kim, B. W., Choi, B. S., Lee, J. S., Kim, E. S., Jung, J. E., Won, J. Y. and Park, S. Y. : Workers' Exposure to Crystalline silica and Hexavalent chromium in the cement dust. Proceedings of the 41th Korean Society of Occupational and Environmental Medicine. BEXCO, Busan, 91-97, 2008 (Translated by Kim, B. W., Korean).
  31. Shulman, S. A., Groff, J. H. and Abell, M. T. : Performance of Laboratories Measuring Silica in the Proficiency Analytical Testing Program. *American Industrial Hygiene Association Journal*, **53**(1), 49-56, 1992.
  32. Phee, Y. G. and Kim, H. W. : The preliminary study on the quantitative analysis of quartz by fourier transform infrared spectrophotometric direct on filter (FTIR-DOF) method. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, **15**(1), 1-7, 2005.
  33. Phee, Y. G., Poh, Y. M. and Kim, H. W. : The effect of cristobalite on quantitative analysis of quartz in respirable dust by FTIR direct-on-filter method. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, **17**(1), 21-30, 2007.
  34. Bye, E. : Quantitative determination of silica mixtures by multivariate calibration applied to infrared spectroscopy. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **14**, 413-417, 1992.
  35. Dollberg, D. D., Abell, M. T. and Lange, B. A. : Occupational health analytical chemistry : Quantitation using X-ray powder diffraction. *ACS Symposium Series*, **120**, 43, 1980.
  36. Suryanarayana, C. and Norton, M. : X-ray Diffraction. A Practical Approach. Springer. 1ed. 67-71, 1998.
  37. Smith, D. K. : Evaluation of the Detectability and Quantification of Respirable Crystalline Silica by X-ray Powder Diffraction Method. Presented at the Crystalline silica Analytical Method Workshop of the Chemical Manufacturers Association, Arlington (VA): November, 12-13, 1991.
  38. Klug, H. P. and Alexander, L. E. : X-Ray Diffraction Procedures, 2ed. John Wiley & Sons, New York, 1974.
  39. Chung, F. H. and Smith, D. K. : Industrial Applications of X-Ray Diffraction. CRC Press, 441-465, 1999.
  40. Bhaskar, R., Ki, J. and Xu, L. : A comparative study of particle size dependency of IR and XRD methods for quartz analysis. *American Industrial Hygiene Association Journal*, **55**(7), 605-609, 1994.
  41. Verma, D. K., Johnson, D. M. and Tombe, K. D. : A Method for Determining Crystalline Silica in Bulk Samples by Fourier Transform Infrared Spectrophotometry. *Annals of Occupational Hygiene*, **46**(7), 609-615, 2002.
  42. Cullity, B. D. and Stock, S. R. : Elements of X-ray Diffraction, 3ed. Prentice-Hall, Inc., Copyright, 2001.
  43. Peter, S., Barry, T., Delphine, B. and Russell, A. : The performance of laboratories analysing  $\alpha$ -quartz in the workplace analysis scheme for proficiency (WASP). *Annals of Occupational Hygiene*, **47**(4), 269-277, 2003.
  44. Stepan, R., Raisa, S., Derek, H. and Peter, P. : Factor affecting the accuracy of airborne quartz determination. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, **4**, 80-86, 2007.