

이온크로마토그래피를 이용한 요오드(I_2)의 분석



대한산업보건협회 산업보건환경연구원 / 하 철 주 · 최 호 준

서론

요오드(Iodine)는 원자량 129.90, 원자번호 53, 주기율표의 VIIA에 속하는 가장 무거운 할로젠 원소이다.

요오드는 상온에서 고체이며 검보라색의 광택이 나는 비늘 모양의 결정이다. 상온에서 승화하면서 보라색의 증기가 나오고 자극적인 냄새가 나며 극성이 작아 유기용매에 잘 녹고 물에는 잘 녹지 않는다. 녹는 용매에 따라 용액의 색이 달라지는데 사염화탄소·클로로폼 등에서는 용액의 색이 보라색으로, 알코올과 에테르에서는 갈색으로, 벤젠과 진한 염산 등에서는 적색이 된다.

요오드는 폐에서 흡수된 후 요오드화물(Iodide)로 변화되고 주로 소변으로 배출된다.

요오드는 생체에 필요한 필수 영양소이며, 흡수된 요오드는 혈중에서 유기적으로 결합된 요오드 형태로 대부분 존재하게 된

다. 이러한 유기결합 요오드는 갑상선 호르몬을 형성하는 역할을 하게 된다.

요오드의 독성을 살펴보면, 요오드를 2~3 kg 섭취하면 사망하고 만성 흡수된 경우 불면증, 결막염, 비염, 기관지염, 진전, 심계항진, 이하선염, 설사 및 체중 감소 등 특유의 '요오드 증후군'을 나타낸다. 요오드에 급성 노출될 경우, 눈, 호흡기, 피부의 자극 증상이 유발되며 심한 경우 기침, 거품가래, 흉통이 있고 청색증과 심한 호흡곤란이 시간이 지나서 나타난다.

요오드를 먹으면 입속이 타고 구토, 복통 및 설사를 일으키며 사망할 수도 있다. ACGIH(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 미국산업위생전문가협회)에서는 발암성에 대해 A4(발암성은 의심되지만, 사람 및 동물에서 발암성 여부가 확인되지 않음)로 규정하고 있다(정규철, 1995; ACGIH, 2010).

요오드를 측정, 분석하는 방법으로 1979년에 1% sodium bisulfite solution이 담긴 버블러를 이용하여 이온전극법(Ion specific electrode, ISE)으로 분석하는 방법이 개발되었다.

이 방법은 시료의 저장안정성이 급격히 떨어지는 단점이 있어 임시방편으로 요오드를 측정할 수 있는 방법이 개발되었는데, 0.01 N Sodium hydroxide solution을 넣은 미젯 버블러(midget fritted glass bubbler, MFGB)를 이용하는 방법이었다(OSHA, 1985).

하지만 MFGB를 이용한 액체채취법은 시료의 손실가능성이 크며, 시료 채취 시 작업에 불편을 주는 큰 단점이 있기 때문에 고체채취법이 개발되었다.

공기 중 요오드를 채취하기 위해 Alkali metal hydroxide를 흡수시킨 흡착튜브를 이용하였고, 이는 요오드 분자(I_2)를 요오드 이온(I^-)와 삼산화요오드 이온(IO_3^-)으로 변환시키는 이온크로마토그래피로 분석하는 원리이다.

본 연구에서는 고체채취법을 이용한 요오드의 분석방법에 대해 고찰해 보고 실제 작업장에서 발생하는 요오드 측정 분석에 적용할 수 있는 최적화된 방법을 찾고자 한다.

실험방법

1. 시료 채취 방법

Alkali metal hydroxide가 흡수된 흡착튜브(Charcoal, 100 mg/ 50 mg, Cat. No. 226-80, SKC Inc.)를 이용하여 시료를 채취한다. 시료채취 유량은 0.5~1.0 l/min으로 최소 15에서 최대 225 l 까지 채취할 수 있다.

만약 공기 중 polyvinyl chloride 등의 입자가 함께 존재하는 경우에는, 튜브 앞쪽에 Teflon filter를 부착하여 해당 입자를 제거하고 요오드의 증기만 튜브로 채취할 수 있다.

2. 표준용액 및 탈착률 검정용 시료 제조

NIOSH 6005 방법에 따라 표준용액을 제조하고 흡착튜브에 요오드 이온(I^-)용액을 떨어뜨려 탈착률 실험을 준비한다.

시료의 탈착률 실험을 위해 요오드의 각 농도를 수준별로 4개씩 조제하여 하룻밤 실온에서 방치 후 실험을 수행하였다.

각 시료의 농도는 0.1, 0.5, 1, 5 $\mu\text{g/ml}$ 이다. 분석에 사용된 시약, 분석조건 및 실험 방법은 아래와 같다.

① 시약

- Sodium carbonate(Na_2CO_3), 99%
- Sodium bicarbonate(NaHCO_3), 99%
- Sodium nitrate(NaNO_3), 99.9%

〈표 1〉 이온크로마토그래피 조건

| | |
|----------------------|--|
| Eluent | 10 mM Na ₂ CO ₃ |
| Column Temperature | Ambient |
| Column | HPIC-AS4A anion separator; HPIC-AG4A anion guard; micromembrane suppressor |
| Conductivity setting | 3 μS full scale |
| Flow Rate | 3.0 ml/min |
| Injection Volume | 50 μl |

- Potassium iodide(KI)
- Potassium iodate(KIO₃)

3 ml 주사기를 이용하여 시료를 여과한다.

② 탈착액 (10 mM Na₂CO₃)

Na₂CO₃ 4.240 g을 증류수에 첨가하여 녹인 후 4 L를 채우고, 이동상은 기포 제거를 위해 초음파 처리를 한다.

③ 표준용액제조 (IO₃⁻ 1000 μg/ml)

KI 0.1308 g을 증류수에 첨가하여 녹여 100 ml가 되게 만들어 stock solution으로 하고 이를 증류수로 희석하여 0.05, 1, 5, 10 μg/ml 수준으로 표준용액을 제조하였다.

④ 전처리 방법

- 흡착튜브의 앞 층과 뒤 층을 분리하여 각각의 바이알에 넣는다.
- 각 바이알에 3.0 ml의 탈착액을 넣고 즉시 마개를 닫는다.
- 실내 온도와 같은 조건에서 2분 동안 초음파 수욕조에 넣고 흔들여준다.
- 13 mm PTFE 전처리 여과 필터를 갖춘

3. 이온크로마토그래피 분석조건

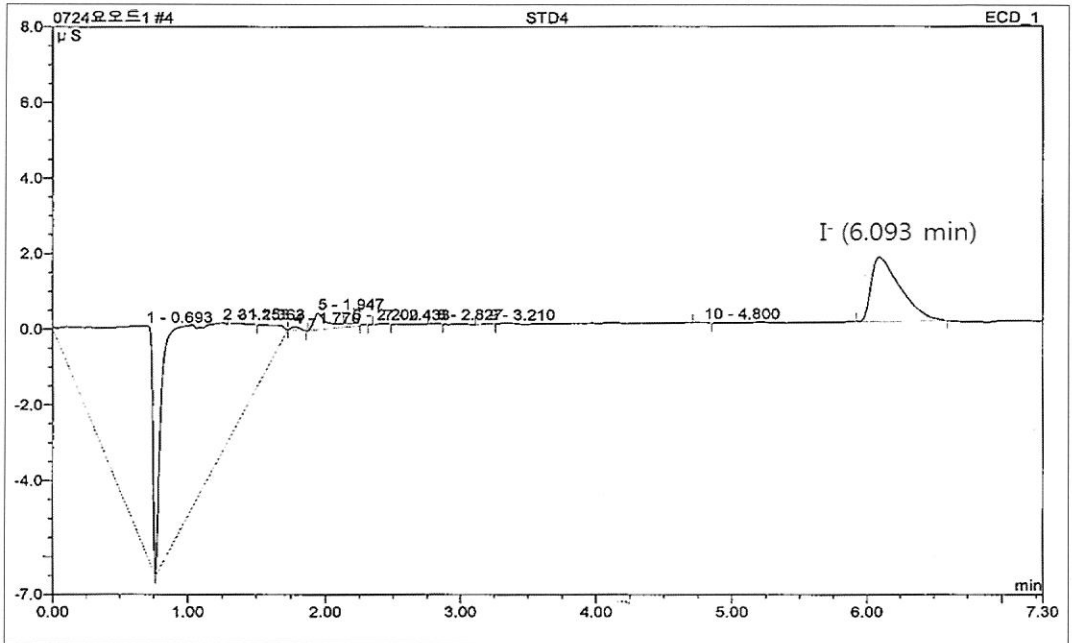
Alkali metal hydroxide가 흡수된 흡착 튜브로 채워진 요오드를 분석하기 위한 이온크로마토그래피의 분석 조건은 〈표 1〉과 같다.

결과

1. 요오드의 표준 검량곡선, 검출한계 및 정량한계

실험을 통하여 농도와 면적간의 회귀방정식을 구하고 기울기와 표준오차를 이용하여 검출한계(LOD, Limit of Detection)와 검량한계(LOQ, Limit of Quantitation)를 구하였다.

약 6.093분의 retention time에서 I⁻를



〈그림 1〉 요오드의 크로마토그램

확인할 수 있었으며, 각 농도를 IC/UV-VIS(Dionex, 600)에서 분석한 결과 아래 〈그림1〉과 같은 검량선을 얻을 수 있다.

이 식에 의해 산출된 검출한계의 값은 0.557 $\mu\text{g/ml}$ I-이고, 정량한계는 검출한계의 3.3배인 1.838 $\mu\text{g/ml}$ 이다.

검출한계 및 정량한계는 AIHA(1988)방법에 의해 검출한계와 정량한계를 구하였다. 실험을 통해 농도와 면적간의 회귀방정식을 구하고 이 회귀방정식의 표준오차 값과 기울기 값을 이용하여 검출한계와 정량한계를 구하였다.

$$\text{LOD} = 3s_y/b \quad (b=\text{기울기})$$

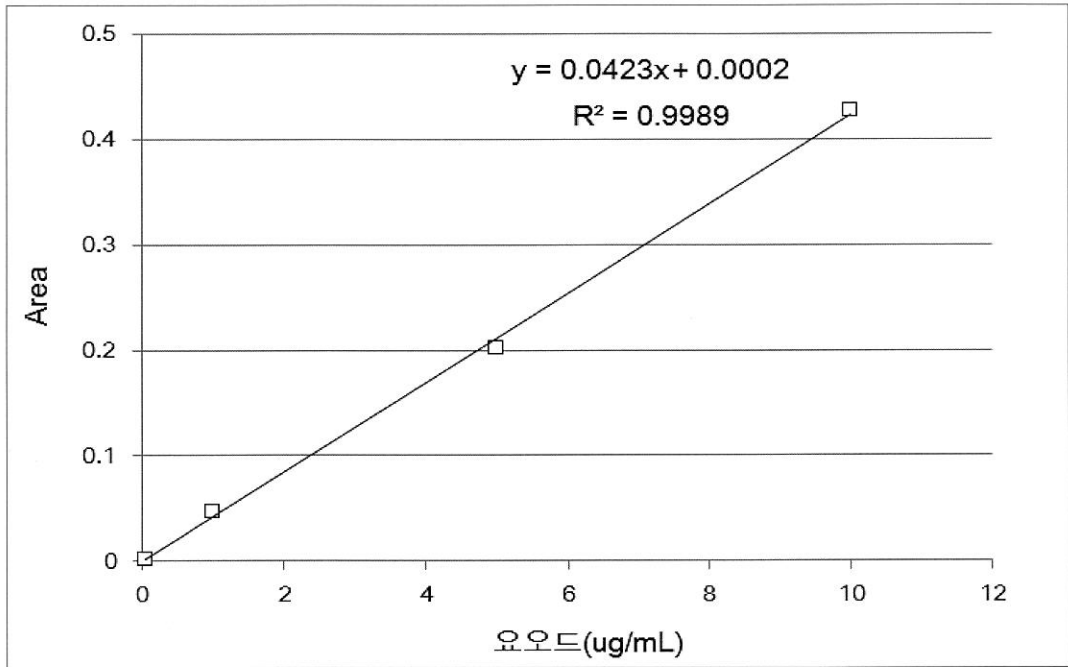
$$s_y = [\sum (y_i - \bar{Y}_i)^2 / (N-2)]^{1/2}$$

(N = 표준용액 시료수)

〈표 2〉 요오드 표준용액의 양 및 피크 면적 값

| 표준용액 | 요오드($\mu\text{g/mL}$) | 피크면적 |
|---------|-------------------------|--------|
| STD BLK | 0.00 | 0 |
| STD 1 | 0.05 | 0.0023 |
| STD 2 | 1.00 | 0.0426 |
| STD 3 | 5.00 | 0.2120 |
| STD 4 | 10.00 | 0.4241 |

LOD : 0.557 $\mu\text{g/mL}$ LOQ: 1.838 $\mu\text{g/mL}$



〈그림 2〉 요오드의 표준검량곡선

2. 정확도 평가

정확도 평가를 위해 실시한 탈착효율 검정은, 3개의 농도 수준(1.0, 5.0, 10.0 ug/ml)의 요오드를 각각 세 개씩 조제하여 하룻밤 정도 실온에서 방치한 후 실험하여 탈착효율을 나타냈다.

이온크로마토그래피를 이용한 요오드의 3개 농도수준에 대한 탈착효율 평가 결과는, 3개 농도 모두 높은 탈착효율을 나타내었으며, 0.1 ug/ml일 때 98.7%, 0.5 ug/ml는 94.2%, 1.0 ug/ml는 99.7%의 효율을 나타냈다. 총 9개의 시료의 평균 탈착효율은 97.5%로 나타났다.

〈표 3〉 탈착효율(Desorption efficiency)

| 농도(ug/ml) | 시료 수 | 표준편차 | 탈착효율(%) | CV(%) |
|-----------|------|-------|---------|-------|
| 1.0 | 3 | 0.045 | 98.7 | 4.6 |
| 5.0 | 3 | 0.033 | 94.2 | 3.5 |
| 10.0 | 3 | 0.043 | 99.7 | 4.3 |
| Total | 9 | - | 97.5 | 4.2 |

〈표 4〉 정밀도 실험결과

| | 시료 1 (1.0 µg/ml) | 시료 2 (5.0 µg/ml) | 시료 3 (10.0 µg/ml) |
|-------|------------------|------------------|-------------------|
| 1회 | 1.0174 | 5.1181 | 10.0186 |
| 2회 | 1.0047 | 5.0411 | 10.1777 |
| 3회 | 1.1023 | 5.0875 | 10.0684 |
| 4회 | 1.0429 | 5.051 | 10.1809 |
| 5회 | 1.0003 | 5.089 | 9.8833 |
| 6회 | 1.0205 | 5.0933 | 10.0325 |
| mean | 1.031±0.038 | 5.080±0.029 | 10.060±0.112 |
| CV(%) | 3.67% | 0.57% | 1.11% |

3. 정밀도 평가

정밀도 실험은 0.1, 0.5, 1.0 µg/ml의 농도 시료를 제조하여 6번씩 반복 실험을 하였다. 〈표 3〉은 회수율 결과를 나타낸 것이다.

이온크로마토그래피를 이용하여 요오드를 분석한 결과, 1.0 µg/ml농도수준에서는 변위계수가 3.67%이고 5.0 µg/ml농도수준에서는 변위계수가 0.57%, 10.0 µg/ml농도수준에서는 1.11%로 나타났다.

3개 농도의 6회 반복 실험에서 평균 변위계수는 1.78%이다.

고찰

요오드는 체내의 대사를 조절하고 성장발달을 촉진하며 갑상선호르몬의 구성 성분이기도 하다.

만들어진 갑상선호르몬은 산소의 이용효율이나 포도당을 이용하는 효소계의 반응속도를 높여서 세포내 물질의 산화를 촉진하거나 기초대사율을 조절하고 체온조절에도 관여하는 등의 역할을 한다.

하지만 요오드 증기는 눈과 호흡기를 심하게 자극하고 섭취를 하게 되면 입속이 타고 구토, 복통 및 설사를 유발하며 사망할 수도 있다(ACGIH, 1978).

공업용으로 사용되는 요오드는 소독약, 중합용 촉매, 색소, 염료, 분석용 시약, 유기합성의 중간체, 유기화합물의 안정제, 농약, 금속의 제련, 요오드칼륨, 유전의 추출, 요오드염 등에 쓰이고 있다.

ACGIH의 요오드 노출 기준 설정 근거를 보면, 0.1 ppm 농도의 요오드 증기에 노출되면 큰 부작용은 나타나지 않는다고 보

고하였고(Flury and Zernik, 1931; Morgan et al., 1968), Amdur(1978)은 한 시간 동안 4.2 mg/m^3 의 요오드 증기를 guinea pigs에 흡입시켰을 때, 호흡기 자극과 행동의 이상이 나타났다고 보고하였다. 이를 근거로 하여 ACGIH에서는 8시간 노출기준을 0.01 ppm으로 정하였고, 단시간 노출기준(STEL)은 0.1 ppm으로 설정하였다(ACGIH, 2008). 우리나라의 경우, 작업환경측정 기준은 최고노출기준(C)인 $0.1 \text{ ppm}(1\text{mg/m}^3)$ 으로 정하고 있다(고용노동부 고시, 2012).

아직까지 요오드에 직업적으로 노출되는 경우에 관한 연구는 많이 진행되지 않았고, 측정 및 분석 방법에 대한 연구도 다른 물질에 비해 적게 이루어졌다.

요오드를 측정, 분석하는 방법으로, 1979년에 1% sodium bisulfite solution이 담긴 버블러를 이용하여 이온전극법(Ion specific electrode, ISE)으로 분석하는 방법을 시작으로 몇 가지 연구가 진행되었다.

액체채취법을 이용한다는 점에서 시료 손실 가능성을 배제할 수 없으며, 근로자의 작업에 방해가 되는 점과 취급이 불편하다는 단점 때문에 요즘 추세는 액체채취법에서 고체채취법으로 측정방법이 바뀌고 있다.

요오드의 채취는 고체채취법 중 Alkali metal hydroxide를 흡수시킨 흡착튜브를

사용하는 방법을 썼고, 이는 요오드 분자(I_2)를 요오드 이온(I^-)와 삼산화요오드 이온(IO_3^-)으로 변환시키는 이온크로마토그래피로 분석하는 원리를 이용한 것으로 시료 채취 효율이 높으며, 높은 시료 저장 안정성을 나타내었다.

또한 시료 채취 전 매체 안에 있는 요오드의 양도 거의 없어서, 작업환경 중 요오드를 측정하는 방법 중 가장 간단하고 다른 방해물질의 영향이 적으며 분석의 감도가 좋은 방법으로 최근에 가장 많이 사용되고 있다.

결론

본 연구에서는 NIOSH 6005 방법을 이용하여 공기 중 요오드 농도를 분석할 수 있는 최적화된 방법을 찾는데 중점을 두어 분석법의 검증을 수행하였다.

이온크로마토그래피를 이용하여 공기 중의 요오드를 분석한 결과를 정리하면 다음과 같다.

1) 이온크로마토그래피를 이용하여 공기 중 요오드를 분석한 결과, 검출한계는 $0.557 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 이었으며 검량한계는 $1.838 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 이었다.

2) Alkali metal hydroxide가 흡수되어 있는 흡착관을 이용한 요오드의 채취 매체

에 대한 탈착효율은 94.2%~99.7%의 범위로 높은 효율을 나타내었다.

3) 정밀도 실험에서, 각 농도수준에서의 변위계수는 5.2~5.8%로 안정적인 분석 결과를 나타내었다.

현재 요오드의 고체채취법으로 가장 많이 사용되고 있는 NIOSH 6005번 방법이 요오

드 채취 매체의 안정성 및 탈착효율에서 높은 효율을 나타내었다. 또한 기기의 감도가 우수하여, 저농도의 시료를 가지고도 분석이 가능하여 공기 중의 요오드 농도를 측정, 분석하는 방법으로 가장 적합한 것으로 판단된다. ☺

☺ 참고 문헌

1. 고용노동부. 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준. 고용노동부 고시 제 2012-31호, 2012.
2. 정규철. 산업중독편람. 신광출판사, 1995
3. 한국산업안전보건공단. Korea Occupational Safety and Health Association(KOSHA) Code A-1-098, 2006
4. ACGIH. Iodine and iodides. In : Documentation of TLVs and BEIs, 2008.
5. Amdur MO : Respiratory response to iodine vapor alone and with sodium chloride aerosol. J Toxicol Environ Health 4(4):619-630, 1978.
6. Flury F, Zernik F. Schädliche Gase. J Springer, Berlin, 1931.
7. Morgan A, Morgan DJ, Black A. A study of the deposition, translocation and excretion of radioiodine inhaled as iodine vapour. Health Phys, 15(4):313-322, 1968.
8. NIOSH Manual of analytical methods(NMAM), Fourth Edition, 8/15/94. Method 6005, 1994.
9. Occupational Safety and Health Administration Salt Lake Technical Center : Determination of Iodine in workplaces as iodine using an ion chromatograph(USDOL/OSHA-Method No. ID-169-SG). Salt Lake City, UT, 1985.
10. Occupational Safety and Health Administration(OSHA): Method ID-212 In OSHA Analytical Methods Manual, 1994.