

이온크로마토그래피를 활용한 무기산류 정도관리 방법 연구

박해동^{1,2} · 박승현¹ · 정기호^{2,3*}

¹한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원, ²울산대학교 안전보건전문학과, ³울산대학교 산업경영공학부

A Study on Quality Control of Inorganic Acids using Ion Chromatograph

Hae Dong Park^{1,2} · Seung-Hyun Park¹ · Kihyo Jung^{2,3*}

¹Occupational Safety and Health Research Institute, KOSHA

²Department of Safety and Health, University of Ulsan

³School of Industrial Engineering, University of Ulsan

ABSTRACT

Objectives: The objectives of this study were to develop a quality control protocol of inorganic acids using ion chromatograph and to evaluate analytical proficiency of the legally designated agencies.

Methods: This study prepared inorganic acid samples by injecting three anion certified solutions (chloride, nitrate, and sulfate) on the quartz filters. To investigate the storage stability and concentration consistency of the samples, 240 samples for each anion were tested at weeks 0, 2, 4, 8, 12, and 16 while storing at 4°C and 25°C. To evaluate analytical proficiency, two separate testings were administrated for six skilled analysts and 46 analysts affiliated with legally designated agencies.

Results: Average recoveries of the three ions after 16 weeks of storage were fairly high (over 95%). In addition, average recoveries (chloride = 97%, nitrate = 96%, and sulfate = 103%) after 16 weeks of storage at low temperate were relatively higher than those (94%, 93%, and 98%) at room temperature. The coefficients of variation (CV) for the three ions were less than 5% except for the sulfate sample at 5.56 µg (CV = 12.4%). The average ratios of the concentration values analyzed by the legally designated agencies to the injected concentrations were close to 1. However, their CVs were relatively greater (chloride ≤ 49%, nitrate ≤ 14%, and sulfate ≤ 28%), which implies a need for quality control.

Conclusions: The quality control protocol used in this study for the three inorganic acids can be utilized in the quality control for ion chromatography.

Key words: inorganic acids, proficiency analytical testing, quality control, work environment monitoring

I. 서 론


작업환경측정은 작업장의 유해요인을 평가하는 산업보건의 기본이 되는 제도이며, 이러한 측정제도의 신뢰성을 담보하기 위해 작업환경측정 정도관리(이하, 정도관리) 제도가 약 30년간 시행되어 오고 있다. 정도관리는 유기화합물과 금속을 중심으로 이루어지고 있으며(기본분야), 2017년 관련 법령의 개정에 의해 자율분야

가 도입되었다(MoEL, 2017). 자율분야는 지정측정기관이 의무적으로 참여해야 하는 기본분야와 달리 자율적인 참여와 적부여부에 따른 불이익을 주지 않음으로써 지정측정기관의 분석 신뢰성을 높이고자 도입되었다. 그러나 2020년부터 지정측정기관이 보유한 장비로 분석할 수 없는 유해인자를 자율분야에 참여한 타 지정측정기관에 분석을 의뢰할 수 있도록 허용되면서 분석수탁을 받고자하는 기관(이하, 분석수탁기관)은 자율분야


*Corresponding author: Kihyo Jung, Tel: 052-259-2709, E-mail: kjung@ulsan.ac.kr

93 Daehak-ro, Nam-gu, Ulsan, 44610

Received: February 4, 2021, Revised: March 2, 2021, Accepted: March 20, 2021

 Hae Dong Park <https://orcid.org/0000-0002-3497-0369>

 Seung-Hyun Park <https://orcid.org/0000-0002-6515-4428>

 Kihyo Jung <https://orcid.org/0000-0003-3316-2762>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

정도관리에 필수적으로 참여해야 한다(MoEL, 2020).

자율분야에 포함되는 유해인자는 지속적으로 확대되고 있으며, 그로 인해 자율분야 정도관리 참여 기관의 수도 증가하고 있다. 자율분야 유해인자는 관련 법령이 2017년 개정되면서 2018년에 산화규소(결정체 석영), 2019년에 포름알데히드, 2020년에 공기 중 석면으로 확대되었다(Kwon et al., 2017; Park et al., 2018). 자율분야 정도관리에 참여한 지정측정기관은 2018년 5개소(산화규소), 2019년 36개소(산화규소: 10개소, 포름알데히드: 26개소), 2020년 92개소(산화규소: 29개소, 포름알데히드: 50개소, 공기 중 석면: 13개소)였다(OSHRI, 2020a). 이러한 증가 추세는 분석수탁기관의 자율항목 참여 의무화에 따른 영향으로 추정되고 있다.

이온크로마토그래프는 지정측정기관의 약 48%가 보유하고 있으나(Ha et al., 2017) 해당 장비를 활용해 분석되는 유해인자에 대한 정도관리 방법이 부재한 실정이다. 기본분야와 자율분야의 유해인자에 대한 분석은 유해인자별 상이한 장비를 활용한다. 기본분야인 유기화합물은 가스크로마토그래프를 사용해 분석되며, 금속은 원자흡광광도계(또는 유도결합 플라즈마 분광광도계)를 활용해 분석된다. 자율분야인 포름알데히드는 액체크로마토그래프를 사용하고, 공기 중 석면의 분석에는 위상차 현미경이 활용된다. 상기에 상술된 분석 장비는 정도관리 방법이 체계적으로 수립되어 있으나, 작업환경측정 대상이지만 기본 및 자율분야에 포함되지 않는 무기산류, 6가크롬, 시안화합물, 양이온 등을 분석하는 데 사용되는 이온크로마토그래프는 정도관리 방법이 국내에 정립되어 있지 않다. 따라서 자율 분야에 포함되는 유해인자가 확대되는 추세를 고려할 때 이온크로마토그래프에 대한 정도관리 방법을 정립하는 것이 필요하다.

본 연구는 이온크로마토그래프의 분석 신뢰성을 담보하고자 이온크로마토그래프에 대한 정도관리 방법을 연구하였다. 이온크로마토그래프를 활용한 정도관리 대상 유해인자는 작업환경측정 대상 유해인자이면서 산업보건 분석자에 대한 설문조사(KOHAA, 2017)에서 자율분야 도입의 선호도가 가장 높았던 무기산류로 결정되었다. 본 연구는 정도관리용 시료의 기본 조건인 시료의 저장안정성(실험 1)과 본 연구에서 제안된 정도관리 방법의 국내 지정측정기관 적용성(실험 2)을 실험을 통해 분석하였다. 본 연구의 방법론과 결과는 이온크로마토그래프를 활용한 무기산 정도관리의 과학적 근거자료로 유용하게 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

II. 실험방법

1. 대상물질 선정 및 농도수준

본 연구는 무기산류 중에서 국내 측정 빈도가 높고 국외에서도 정도관리 물질로 지정하고 있는 3종(황산, 염산, 질산에 해당하는 음이온)을 대상물질로 선정하였다. 2019년 국내 작업환경측정에서 131,327건의 무기산 측정이 있었으며, 황산(40,163건), 염산(29,885건), 질산(21,994건), 불산(19,226건), 인산(17,410건), 브롬산(2,649건)의 순으로 측정 빈도가 높았다. 독일은 황산, 염산, 질산, 인산을 정도관리 항목으로 지정하고 있으며(IFA, 2020), 영국은 황산, 염산, 질산을 정도관리 항목으로 관리하고 있다(LGC, 2020).

본 연구는 선정된 3종의 무기산류에 대한 표준시약으로 염소이온(CN 39883(1,000 mg/l), 06740(10,000 mg/l), Sigma-Aldrich), 질산이온(CN 74246(1,000 mg/l), Sigma-Aldrich), 황산이온(CN 90071(1,000 mg/l), 79735(9,996 mg/l), Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 무기산류의 정도관리를 위한 농도수준은 국내 노출기준(8시간 시간가중평균 노출기준: 황산 = 0.2 mg/m³, 염산 = 1ppm, 질산 = 2ppm)과 국외 정도관리의 농도범위(영국 5~50 µg/sample, 독일 0.02~5.8 mg/m³)를 종합적으로 고려하여 5~100 µg/sample로 설정되었다. 본 연구는 매체로 석영여과지(37 mm, 1.2 µm, Type R-100, CN 225-1827, SKC inc., PA, USA)를 사용하였다. 최근 국내외 무기산류 측정분석방법에서 시료채취용 매체는 실리카겔 흡착관에서 여과지로 바뀌고 있는 추세이며, 여러 여과지 중에서 석영여과지는 측정에 실제로 많이 사용되고 있으며, 석영여과지에 용액 주입이 용이하여 영국에서도 정도관리에 사용하고 있다.

2. 실험 1: 시료의 저장안정성

본 연구는 시료의 저장안정성을 평가하기 위해 시료 농도 4가지 조건, 시료 보관 방법 2가지 조건, 그리고 시료 보관 기간 6가지 조건을 고려하였다. 먼저, 시료 농도는 대상물질별 5, 20, 60, 100 µg/sample로 조제되었다. 그리고 시료 보관 조건은 상온(25℃) 및 냉장(4℃)으로 설정되었다. 마지막으로, 시료의 보관 기간은 0주(시료 제작 다음날), 2주(시료 제작 14일차), 4주(시료 제작 28일차), 8주(시료 제작 56일차), 12주(시료 제작 84일차), 16주(시료 제작 112일차)로 결정되었다.

Table 1. Instrument and analytical conditions for anions analysis(OSHRI, 2020b)

Item	Instrument and analytical conditions						
System	Dionex AS-AP, ICS-5000 DP Dionex ICS-5000+ EG, ICS-5000+ DC Conductivity detector (Cell temperature 35°C, Temp. compensation. 1.7)						
Column	AS-19 (4×250 mm) and AG-19(4×50 mm) Temperature : 30°C						
Suppressor	Type : ADRS 600, 4 mm Current : 161 mA, CRD 200, 4 mm						
Injection volume	25 μ l						
Eluent	Flow rate : 1.3 ml/min						
	Time(min)	0	7	8	12	13	14
	KOH Conc.(mM)	20	20	50	50	20	20
	Total run time : 14min						
Retention time(min)	Chloride : 5.1, Nitrate : 9.2, Sulfate : 10.2						

한편, 시료 보관 기간의 경우 4주차까지는 2주 간격으로 설정되었으나, 4주차 이후는 4주 간격으로 정의되었다. 따라서 본 연구는 질산이온 고농도(100 μ g)에 대해서만 8주, 12주, 16주 대신 6주, 10주, 14주에 시료를 분석하여 실험이 이루어지지 않은 주차의 효과를 간접적으로 검증할 수 있도록 설계되었다.

제작된 시료의 분석은 전처리 후 Table 1의 기기 및 조건을 적용하여 이루어졌다. 본 연구의 분석 전처리는 시료(석영여과지)를 50 ml 플라스틱 시험관(Falcon polypropylene conical tube, Corning Science, Mexico)에 넣고, 추출용액(0.3 mM NaHCO₃, 2.7 mM Na₂CO₃) 10 ml를 넣은 후, 15분간 초음파처리의 순으로 진행되었다(CPX 8800H-E, Branson ultrasonics Corp. USA). 본 연구의 분석은 실린지(3 ml, KOVAX, Sterile Hypodermic syringe, Korea Vaccine Co., Korea)에 실린지필터(Millex-LCR, 0.45 μ m, 13 mm, Hydrophilic PTFE, Merck Millipore Ltd, Ireland)를 장착하고, 초음파 처리된 시료 약 3 ml를 넣은 후 초기 여과된 용액 1.5 ml를 버리고 나머지 여과된 용액을 사용하였다. 분석에는 실험 조건별 5개의 시료를 사용하였으며, 저장안정성은 회수율(시료 제조 농도 대비 비율)을 사용하여 평가하였다.

3. 실험 2: 지정측정기관의 분석속련도

본 연구는 국내 지정측정기관의 분석속련도를 분석하기 위해 분석 조건(예: 농도 수준, 참여 기관수)을 달리한 2가지 속련도 평가를 수행하였다. 첫 번째 속련도 평가(소규모 시험)는 무기산류 분석유경험자가 속한 6

개 기관을 대상으로 하였다. 대상물질 및 시료제조방법은 2장에 서술된 것과 동일하게 하였고, 농도수준은 5~100 μ g/sample 범위 내에서 5개 수준(5, 10, 20, 60, 100 μ g)으로 제조하였다. 시료는 농도수준별 1개 및 중복시료 1개(총 6개 시료)와 공시료 2개를 각 참여기관에 배포하였다. 배포 후 남은 시료는 약 1개월간 냉장 보관하였으며, 참여기관으로부터 분석결과를 취합한 후에 냉장 보관 중이던 시료를 연구진이 자체적으로 분석한 결과와 비교하였다.

두 번째 분석속련도 평가(대규모 시험)는 작업환경 지정측정기관 중에서 자율적으로 참여 신청한 46개 기관을 대상으로 하였다. 대상물질 및 시료제조방법은 2장에 서술된 것과 동일하였으나, 대상물질의 농도수준을 10~60 μ g/sample 범위 내에서 5개 수준(12, 20, 35, 42, 55 μ g)으로 제조하였다. 시료는 농도수준별 무작위로 선정된 4개와 공시료 2개를 각 참여기관에 배포하였으며, 1개월 뒤 분석결과를 접수했다.

4. 통계 분석 방법

본 연구는 통계분석에 앞서 유의수준 5%를 적용한 Grubb's test를 통해 이상치를 판별 및 제거하였다. 시료의 저장안정성은 일원분산분석(one-way analysis of variance)을 적용하여 분석되었으며, 지정측정기관의 분석속련도는 단일표본 t 검정(one sample t-test)을 적용하여 분석되었다. 분산분석은 Minitab (v7, Minitab Inc.)을 사용하여 이루어졌으며, 단일표본 t 검정은 SPSS (PASW statistics 18.0.0, SPSS Inc.)를 사용하여 수행되었다.

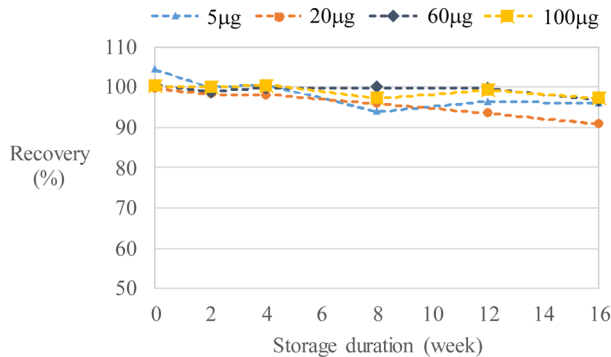
III. 실험결과

1. 시료의 저장안정성

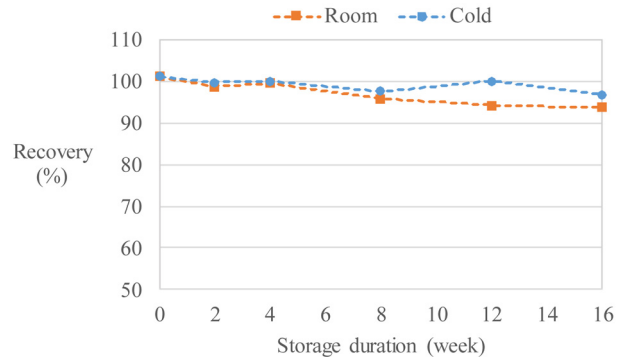
염소이온은 Fig 1a와 같이 시료 보관기간이 짧을 경우(4주 이하) 회수율이 높으나, 시료 보관기간이 길어지면(8주 이상) 통계적으로 유의하게 회수율이 줄어드는 것으로 분석되었다($F(15, 230) = 10.12, p < 0.001$). 예를 들면, 4주차의 평균 회수율은 99.8%(범위 = 98.1~100.7%)이나, 16주차는 95.2% (범위 = 90.9~97.3%)로 다소 저하되었다. 한편, 염소이온은 Fig 1b와 같이 시료 보관기간이 짧을 경우(4주 이하) 시료 보관방법에 따른 차이가 유의하지 않았으나, 시료 보관기간이 길어질 경우(8주 이상) 상온 보관한 시료의 회수율이 유의하게 저하하는 것으로 파악되었다($F(5, 230) = 11.67, p < 0.001$). 예를 들면, 장기간(8주~16주) 시료를 냉장 보관할 경우 회수율은 평균 98.1% (범위 = 97.6~100%)이

나, 상온 보관된 시료의 회수율은 평균 94.6% (범위 = 93.7~95.9%)로 다소 낮아졌다.

질산이온의 회수율은 Fig 2a에 나타난 것과 같이 시료 보관기간이 짧을 경우(2주 이하) 농도수준에 의한 영향이 미미하나, 시료 보관기간이 길어질 경우(4주 이상) 중/고농도($\geq 20 \mu\text{g}$)의 회수율이 유의하게 감소하는 것으로 분석되었다($F(15, 230) = 10.12, p < 0.001$). 예를 들면, 2주차의 중/고농도 평균 회수율은 97.8% (범위 = 95.1~99.4%)이나, 16주차의 평균 회수율은 90.9% (범위 = 89.9~92.0%)으로 낮아졌다. 한편, 질산이온은 Fig 2b와 같이 시료 보관기간이 짧을 경우(8주 이하) 시료 보관방법에 따른 회수율 차이가 유의하지 않았으나, 시료 보관기간이 길어질 경우(10주 이상) 상온 보관한 시료의 회수율이 다소 감소하는 것으로 파악되었다($F(5, 230) = 11.67, p < 0.001$). 예를 들면, 장기간(10주~16주) 시료를 냉장 보관할 경우 회수율은 평균

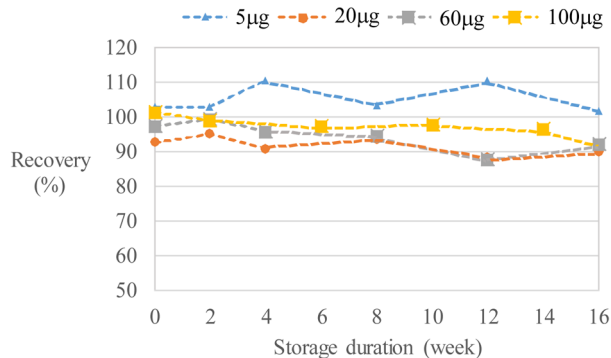


(a) Interaction effect between concentration and storage duration

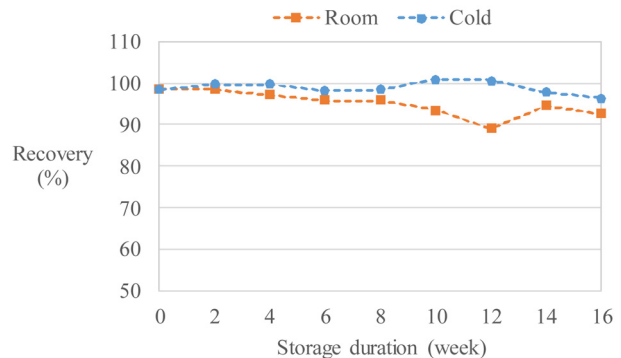


(b) Interaction effect between storage temperature and duration

Figure 1. Storage stability for chloride



(a) Interaction effect between concentration and storage duration



(b) Interaction effect between storage temperature and duration

Figure 2. Storage stability for nitrate

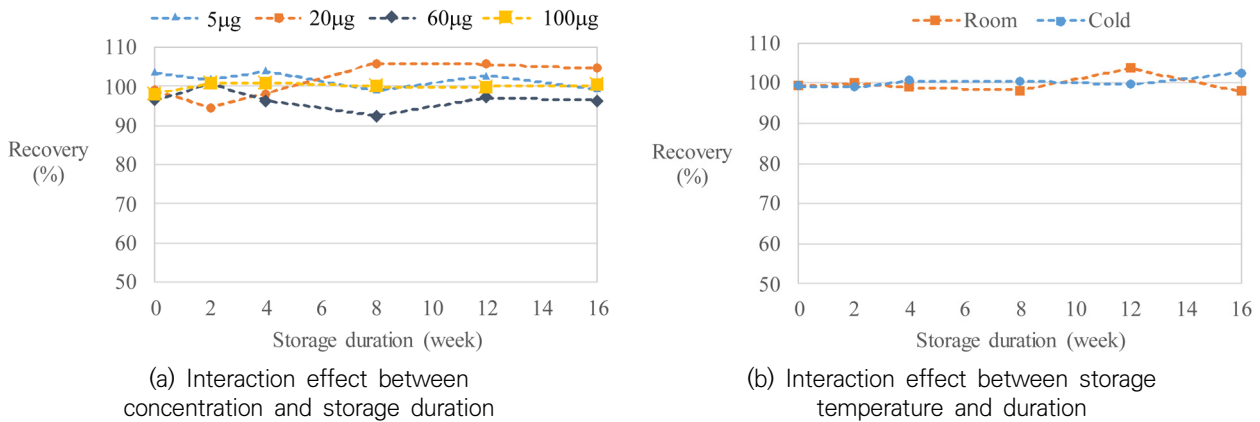


Figure 3. Storage stability for sulfate

Table 2. Proficiency analytical testing results for a small sample

Anion	n*	Reference concentration (Ref., µg/sample)	Mean ± SD [†] (CV [‡]) (µg/sample)	Ratio (Mean/Ref.)	p-value
Chloride	8	5.0	7.16 ± 3.47 (48.6)	1.43	0.123
	8	10.0	11.30 ± 2.69 (23.8)	1.13	0.215
	6	20.0	22.05 ± 3.47 (15.7)	1.10	0.208
	8	66.7	72.04 ± 4.82 (6.7)	1.08	0.016
	6	100.0	108.28 ± 7.06 (6.5)	1.08	0.035
Nitrate	8	5.0	5.68 ± 0.77 (13.6)	1.14	0.083
	8	11.1	11.32 ± 1.14 (10.1)	1.02	0.645
	6	20.0	20.81 ± 1.46 (7.0)	1.04	0.233
	6	60.0	65.88 ± 8.84 (13.4)	1.10	0.164
	8	100.0	108.89 ± 4.61 (4.2)	1.09	0.002
Sulfate	8	5.6	6.65 ± 1.61 (24.2)	1.20	0.123
	8	10.0	14.11 ± 4.02 (28.5)	1.41	0.035
	8	20.0	24.55 ± 0.93 (3.8)	1.23	<0.001
	6	60.0	66.60 ± 3.18 (4.8)	1.11	0.004
	6	100.0	112.22 ± 9.46 (8.4)	1.12	0.025

*n: Number of samples, [†]SD: standard deviation, [‡]CV: coefficient of variation (%)

98.9% (범위 = 96.4~101.0%)이나, 상온 보관된 시료의 회수율은 평균 92.4% (범위 = 89.1~94.7%)로 다소 낮아졌다.

황산이온은 Fig 3a에 나타낸 것과 같이 시료 보관기간에 따라 유의미한 회수율 차이가 없는 것으로 분석되었다. 예를 들면, 시료보관 0주차의 회수율은 평균 99.3% (범위 = 96.5%~103.6%)이고, 시료보관 16주차의 회수율은 그와 유사하게 평균 100.2%(범위 = 96.4%~104.7%)로 나타났다. 또한, 시료 보관방법에 따른 회수율은 Fig 3b와 같이 시료 보관기간에 관계없이 유사한

수준인 것으로 파악되었다. 예를 들면, 시료보관 0주차의 평균 회수율은 상온과 냉장 보관에 대해 99.3%로 동일하였고, 시료보관 16주차의 평균 회수율은 이와 유사하게 상온 98.0%, 냉장 102.5%로 나타났다.

2. 지정측정기관의 분석속련도

1) 소규모 분석속련도 시험

제조된 시료의 농도와 균질성을 확인하기 위해 시료를 지정측정기관에 배포한 후 남은 시료를 약 1개월간 냉장 보관한 후 농도 수준별 7~8개의 시료를 무작위

Table 3. Proficiency analytical testing results for a large sample

Anion	n*	Reference concentration (Ref., $\mu\text{g}/\text{sample}$)	Mean \pm SD [†] (CV [‡]) ($\mu\text{g}/\text{sample}$)	Ratio (Mean/Ref.)	p-value
Chloride	37	11.76	11.52 \pm 1.93 (16.8)	0.98	0.453
	42	21.05	19.67 \pm 2.10 (10.78)	0.93	<0.001
	31	29.20	29.01 \pm 2.44 (8.4)	0.99	0.669
	36	37.56	36.95 \pm 4.64 (6.1)	0.98	0.445
	38	58.82	58.54 \pm 4.93 (8.4)	1.00	0.728
Nitrate	42	15.79	15.01 \pm 1.99 (13.3)	0.95	0.017
	38	23.53	23.02 \pm 2.68 (11.6)	0.98	0.257
	37	35.29	35.04 \pm 2.24 (6.4)	0.99	0.528
	31	43.80	43.05 \pm 3.84 (8.9)	0.98	0.293
	36	56.34	57.44 \pm 3.80 (6.6)	1.02	0.112
Sulfate	38	11.76	11.59 \pm 1.50 (12.9)	0.99	0.490
	36	23.47	18.68 \pm 1.34 (7.2)	0.80	<0.001
	37	35.29	34.93 \pm 4.13 (11.8)	0.99	0.599
	42	42.11	41.38 \pm 4.49 (10.9)	0.98	0.305
	31	51.09	51.48 \pm 2.81 (5.5)	1.01	0.465

*n: Number of samples, [†]SD: standard deviation, [‡]CV: coefficient of variation (%)

추출하여 이론값 대비 비율을 검증하였다. 분석된 값은 이론 주입량 대비 염소이온 평균 0.97(범위 = 0.92~1.02), 질산이온 평균 0.98(범위 = 0.90~1.13), 황산이온 평균 1.24(범위 = 1.01~1.54)였으며, 이온의 농도별 변이계수는 대부분 3% 미만으로 평가되었다. 그러나 황산이온의 저농도에 대한 분석값은 이론 주입량보다 상대적으로 높게 나타났으며 변이계수도 상대적으로 높았다(예: 5.56 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 의 변이계수 = 12.4%, 20.00 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 의 변이계수 = 4.1%).

지정측정기관의 분석값은 Table 2에 나타난 것과 같았다. 염소이온은 이론값의 1.08~1.43배 수준으로 나타났으며, 고농도 수준(66 μg , 100 μg)에서 통계적으로 유의하게 이론값보다 큰 것으로 나타났다. 질산이온에 대한 분석값은 이론값 대비 1.02~1.14배로 분석되었으며, 최고농도(100 μg)에서만 통계적으로 유의하게 이론값보다 큰 것으로 파악되었다. 황산이온에 대한 분석값은 이론값 대비 1.11~1.41배로 나타났으며, 최저농도(5 μg)를 제외하고 모두 분석값이 이론값보다 높은 것으로 파악되었다. 마지막으로, 변이계수는 염소이온 7~49%, 질산이온 4~14%, 황산이온 4~28% 수준으로 평가되었으며, 낮은 농도에서 일반적으로 변이계수가 큰 경향을 보였다.

2) 대규모 분석속련도 시험

분석속련도평가를 위한 시료의 농도수준과 균질성을 확인하기 위하여, 시험 조건별 시료 10개씩을 무작위로 선정하여 농도를 분석하였으며, 분석된 농도는 제조 시 정한 이론값에 비해 0.86~1.07배 수준인 것으로 나타났다. 또한, 시료 조건별 변이계수는 모두 3.51% 이하로 파악되었다.

지정측정기관의 분석값은 특정 농도의 황산(23.47 μg)을 제외하고 이론값 대비 0.93~1.02배 수준으로 분석되었다(Table 3). 황산은 농도 23.47 μg 에서 분석값이 이론값 대비 0.8로 통계적으로 현저한 저하 경향을 보였다. 한편, 특정 농도의 염소이온(21.05 μg)과 질산이온(15.79 μg)에서 분석값 대비 이론값의 비율이 유의하게 낮은 것으로 나타났으나, 비율은 각각 0.93과 0.95로 이론적으로 이상적 비율인 1에 근접한 것으로 파악되었다.

본 연구에 참여한 지정측정기관은 총 12개(음이온 3종 \times 시료 4개)의 시료 중에서 9개(75%) 이상의 값이 작업환경측정 정도관리에서 정한 적합범위(기준값 \pm (3 \times 표준편차))에 해당할 경우 적합으로 판정될 수 있다. 본 연구에 참여한 46개 기관 중에서 44개(95.6%) 기관은 적합으로 판정되었으나, 나머지 2개 기관은 부적합 판

정되었다. 부적합한 기관 중에서 1개 기관은 질산이온에 대한 측정값이 기준값보다 현저히 높아(2.4~2.7배) 부적합 판정되었으며, 다른 1개 부적합 기관은 염소이온 3개, 질산이온 2개, 황산이온 3개의 값이 부적합한(전체 시료의 66.7%가 부적합) 것으로 파악되었다.

IV. 고 찰

정도관리는 시료 제조의 변이계수를 일반적으로 5% 이하를 기준으로 하고 있으며, 유기화합물 및 금속에 대한 정도관리는 시료의 변이계수를 3% 미만으로 하고 있다. 염소이온, 질산이온, 황산이온의 변이계수는 농도 수준에 따라 1.5~2.2%, 2.8~4.2%, 2.7~3.6%로 분석되었다. 염소이온은 변이계수가 3% 미만으로 정도관리의 시료 제조 변이계수를 충족하는 것으로 분석되었다. 한편, 질산이온과 황산이온의 변동계수는 정도관리의 일반적 변이계수인 5% 미만으로 분석되었으나, 유기화합물 및 금속(기본분야)의 기준 변이계수인 3%보다는 다소 높은 것으로 파악되었다.

정도관리는 현실적으로 시료 조제와 실제 분석시기 간에 약 1~3개월의 시간 간격이 발생하므로 정도관리를 시료의 저장안정성이 매우 중요하다. 따라서 시료 조제와 분석시기 간에 차이가 긴 경우에는 시료를 상온 보관하는 것보다는 냉장 보관하는 것이 추천된다. 본 연구의 결과에 따르면, 상온 시료는 4주를 초과하여 보관할 경우 시료 제조 다음날 분석한 값보다 저하되는 경향이 있었다. 특히, 16주간 상온 보관할 경우 회수율은 시료 제조 다음날 분석한 값에 비해 최대 10%까지 감소할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 냉장 보관된 시료는 16주간 보관 후 분석해도 시료 제조 다음날 분석한 값과 유사한 회수율(98.1~102.5%)을 보이는 것으로 파악되었다.

본 연구는 시료 저장기간 4주까지는 2주 간격(0주, 2주, 4주)으로 시료를 분석하였으나, 4주 이후는 4주 간격(8주, 12주, 16주)으로 시료의 저장안정성을 평가하였다. 시료 분석의 간격이 길어짐(4주)으로 인해 발생할 수 있는 특이 경향성의 유무를 간접적으로 검증하기 위해 질산이온 고농도(100 μg)에 대해 다른 농도 수준에서 고려되지 않은 중간 주차(6주, 10주, 14주)에 시료를 분석하였다. 고농도의 질산이온은 6주, 10주, 14주 회수율이 96%, 93%, 95%로 나타났으며, 이와 유사하게 다른 농도수준의 질산이온은 8주, 12주, 16주 회수율이

97%, 96%, 94%로 파악되었다. 따라서 시료 저장기간이 4주를 초과할 경우 4주 간격으로 시료를 분석하더라도 시료저장에 따른 회수율에 특이 경향이 없는 것으로 해석된다.

숙련된 분석자들을 대상으로 실시된 소규모 분석능력 평가는 총 15개 조건(5개 시료×3개 음이온)에 대해 변이계수 10% 미만이 7개, 10% 이상이 8개로 나타났으며 최대 변이계수가 48.56%로 평가되었다. 참여한 기관의 수가 적어서 일반화된 결론을 도출하기는 어려우나, 분석값에 상당한 변동이 발생한다고 해석될 수 있다. 이러한 숙련된 분석자 간에도 발생하는 분석값의 변동은 정도관리가 필요함을 시사하고 있다. 또한, 대규모 분석능력평가는 총 15개 조건에 대해 변이계수 10% 미만이 8개, 10% 이상이 7개로 소규모 평가와 비슷하였으나, 최대 변이계수는 16.8%로 낮았다. 이는 참여기관의 수가 많아져 Grubb's test를 통한 이상치가 제거되어 나타나는 현상으로 추정된다.

지정측정기관의 분석값에 대한 변이계수는 정도관리가 시행될 경우 일반적으로 감소하게 된다. 포름알데히드 정도관리를 시료개발 연구(36개 기관)에서 보고한 변이계수는 20.0%(범위 = 5.8~33.0%)로 높게 나타났다(Park et al., 2018). 그러나 포름알데히드가 정도관리 자율분야에 포함된 후에는 변이계수가 2019년 6.7%(범위 = 4.0~8.3%), 2020년 5.8%(범위 = 3.3~8.9%)로 감소하고 있다(OSHRI, 2019, 2020a). 비록, 아직까지는 정도관리 기본분야에 대한 지정측정기관의 평균 변이계수인 4.5%(유기화합물) 및 4.0%(금속)보다 다소 높으나(Park et al., 2020), 자율분야에 대한 정도관리가 지속될 경우 지정측정기관의 분석능력이 향상되면서 변이계수가 이상적인 값으로 감소할 것으로 추정된다.

무기산류에 대한 변이계수는 분석의 세부 절차 및 도구 사용에 의해 영향을 받을 수 있다. 예를 들면, 세척된 유리용기보다는 세척된 폴리프로필렌 용기를 사용하면 오염도가 낮아지는 것으로 보고되고 있다(Won & Park, 2016). 또한, 종이 필터를 사용하면 실린지 필터를 사용할 때보다 약 3배 이상의 높은 오염도를 보이는 것으로 알려지고 있다. 따라서 정교한 정도관리를 위해서는 지정측정기관에서 변이계수를 줄일 수 있도록 세부적인 분석 절차(가이드)를 제공하는 것이 필요하다고 사료된다.

작업환경측정 정도관리에서 적합범위는 제출된 분석값의 평균을 기준값으로 하고, 기준값에 3배의 표준편

차를 가감하는 방식으로 산정된다(MoEL, 2020). 그러나 초기 정도관리 또는 포름알데히드 시료개발 연구에서는 기준분석실에서 분석한 값을 기준으로 기준값과 적합범위를 산정하였다(Park et al., 1992; OSHRI, 2019). 이유는 초기 정도관리 시 비숙련 기관의 분석값이 포함되어 통계처리에 왜곡(예: 과도한 표준편차)을 유발하여 적합범위가 과다하게 넓어질 수 있기 때문이다. 그러므로 무기산을 정도관리항목으로 운영할 경우 분석값의 산포를 파악한 후, 적합범위를 산정하는 기준을 제시하는 것이 필요할 수도 있다.

휘발성산에 대한 작업환경측정은 염기성 물질이 도포된 여과지를 사용하는 것이 추천된다. 본 연구의 정도관리 방법은 휘발성이 없는 음이온 표준용액과 석영여과지를 사용하였다. 그러나 작업환경측정 시에는 무기산류에 휘발성이 있을 경우 석영여과지를 사용하면 무기산류가 여과지를 통과하거나 여과지에 채취되어도 휘발되어 소실될 가능성이 높다. 따라서 본 연구에 사용된 석영여과지는 음이온 표준용액을 활용한 정도관리에만 적용하는 것이 바람직하며, 작업환경측정 시에는 측정 대상에 따라 휘발성이 있을 경우 염기성 물질이 도포된 여과지를 사용하는 것이 바람직하다.

V. 결 론

본 연구는 이온크로마토그래피를 활용한 무기산류 정도관리를 위하여 수행되었다. 연구대상은 국내 작업환경측정 건수가 많고, 국외(영국, 독일)에서 정도관리하고 있는 물질을 고려하여 황산, 염산, 질산으로 선정하였다. 정도관리를 위한 시료는 음이온 표준용액을 석영여과지에 도포하여 조제하였다. 본 연구는 무기산류 정도관리를 위해 필요한 시료의 저장안정성과 지정측정기관의 분석숙련도를 실험을 통해 분석 및 검증하였다. 본 연구의 결과는 작업환경측정 정도관리의 자율분야에 무기산류를 도입할 경우 유용한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업안전보건연구원의 자체연구과제로 수행한 결과입니다.

References

- Ha KC, Yoon CS, Kim SW, Lee JH, Ahn JS, et al. A study on the improvement of specification requirements and efficiency of evaluation system of legally designated agency for employee's exposure assessment. Occupational Safety and Health Research Institute Research Report 2017
- Institute of Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance(IFA). Proficiency testing for measuring of hazardous substances. 2020
- Korea occupational health analyst association(KOHAA). Training materials for the analyst of occupational health. 2017;1:20-37
- Kwon JW, Jang KH, Hwang ES, Kim KW. A study on the reliability of respirable crystalline silica measurements. Occupational Safety and Health Research Institute Research Report 2017
- LGC Limited. Air & Stack Emissions(AIR PT). 2020. Available from: lgcstandards.com/AF/en/14-Anions-on-filters/p/PT-AR-14
- Ministry of Employment and Labor(MoEL). Notice for assessment of Work environment monitoring and designated monitoring service provider. MoEL 2017-27
- Ministry of Employment and Labor(MoEL). Notice for assessment of Work environment monitoring and quality control. MoEL 2020-44
- Occupational Safety and Health Research Institute (OSHRI). Documents for quality control steering committee of work environment monitoring in 2019(1st half). 2019
- Occupational Safety and Health Research Institute (OSHRI). Documents for quality control steering committee of work environment monitoring in 2020(2nd half). 2020a
- Occupational Safety and Health Research Institute (OSHRI). A study on the autonomous items of quality control for management of analysis entrusted organizations according to the revision of the OSH Act-Inorganic acids. Research report 2020b
- Park DY, Shin YC, Park DU, Oh SM, Chung KC. Report on the first industrial hygiene laboratory quality control. J Korea Soc Occup Environ Hyg 1992;87-104
- Park HD, Jang MY, Park SH. A study to introduce an autonomous item for the quality control program in the industrial hygiene(1)-Formaldehyde. Occupational Safety and Health Research Institute Research Report 2018

Park HD, Jang MY, Park SH. Sample development for quality control for formaldehyde and proficiency analytical testing. J Korea Soc Occup Environ Hyg. 2020;30(1):58-66

Won HJ, Park DY. Research on the contamination of acids(sulfuric acid, chloric acid, nitric acid, phosphoric acid, Fluoric acid) in silica-gel tube for

work environment monitoring and pre-treat process. Occupational Health No. 334, 2016:45-51

<저자정보>

박해동(연구위원), 박승현(실장), 정기효(교수)