

# 중금속 측정 및 분석

이 병 규(산업안전보건연구원)

## I. 측정

### 1. 예비조사

예비조사의 주요 목적은 첫째 유사노출그룹을 설정하는 것이며 둘째 정확한 시료채취전략을 수립하기 위해서이다.

이러한 예비조사의 목적을 달성하기 위해서는 작업장과 공정특성, 근로자의 작업특성, 유해인자의 특성 등을 정밀하게 조사해야 한다.

노동부고시 제2005-49호(작업환경측정 및 정도관리규정)의 제4장 작업환경측정방법 제17조 「예비조사 및 측정계획서의 작성」을 살펴보면 다음과 같다.

- ① 산업안전보건법 시행규칙 제93조의3 제1항제1호의 규정에 따라 예비조사를 실시하는 경우에는 다음 각 호의 내용이 포함된 측정계획서를 작성하여야 한다.
  1. 원재료의 투입과정부터 최종 제품생산 공정까지의 주요공정 도식
  2. 해당공정별 작업내용, 측정대상공정 및 공정별 화학물질 사용실태
  3. 측정대상 유해인자, 유해인자 발생주기, 종사근로자 현황
  4. 유해인자별 측정방법 및 측정소요시간 등 필요한 사항
- ② 측정기관이 전회측정을 실시한 사업장으로서 공정 및 취급인자 변동이 없는 경우에는 서류상의 예비조사만을 실시할 수 있다.

### 2. 시료채취전략 수립

어떤 유해인자를, 누구를 대상으로, 어디에서, 어떻게, 어떠한 방법 등을 이용하여 측정할 것인지 등을 결정하는 것이 시료채취전략(sampling strategy)이다. 이러한 시료채취전략을 수립하는 데는 전문성과 경험이 요구된다.

시료채취의 방법은 흔히 채취위치에 따른 구분과 채취시간에 따른 구분

으로 나눌 수 있다. 채취위치에 따른 구분으로는 각 채취목적에 따라 개인 시료채취(personal monitoring)와 지역시료채취(area monitoring) 나눌 수 있다. 그리고 채취시간에 따른 구분으로는 크게 장시간 시료채취와 단시간 시료채취로 나눌 수 있으며, 장시간 시료채취는 전 작업시간 단일시료채취(full-period, single sampling), 전 작업시간 연속시료채취(full-period, consecutive sampling), 부분 작업시간 연속시료채취(partial-period, consecutive sampling)로 나눌 수 있다.

시료채취시 또한 중요하게 고려해야 하는 것으로 공기채취용량(시료채취시간)의 결정과 최소한으로 채취해야 할 공기용량(리터)의 결정, 채취할 시료수의 결정 등을 들 수 있다.

먼저 채취해야 할 공기용량(채취시간)에 대한 내용을 살펴보면, 얼마의 시간동안 얼마만큼의 공기를 채취해야 하는지 이에 대한 결정을 하는 데는 다양한 요인들이 관여한다. 즉, 분석기기의 최저정량한계, 공기중 예상농도, 채취유량 등이 관여하는데 이러한 요인들을 모두 고려하여 공기량을 정하고 채취시간을 정하는 것은 쉬운 일이 아니다. 일반적으로 산업위생 분야에서 측정 및 분석을 하기 전 많이 참고로 하는 NIOSH의 분석방법 및 산업안전공단 연구원에서 KOSHA Code로 제정하여 배포한 「유해물질 작업환경 측정·분석방법」을 보면 물질별로 채취해야 할 공기용량의 범위, 추천 채취유량 등이 제시되어 있다. 이러한 범위를 참고로 하여 측정하고자 하는 물질의 예상농도와 분석기기의 정량한계를 고려하여 적절한 채취용량 및 시간을 선정하면 된다. 위에서 언급한 측정분석 방법에 나타나 있는 내용은 참고치 이므로 실제 사업장에서 측정하고자 할 때는 사업장의 특성을 파악하고 사업장 내 습도 등의 기후에 대한 것과 다른 유해요인들이 없는지 등을 사전에 면밀히 파악하여 측정에 임해야 할 것이다.

시료채취시 고려해야 할 또 다른 중요 변수로 최소한 얼마만큼의 공기용량을 채취해야 하는지 결정하는 것이다. 이는 분석을 할 기기 즉 증금속의 경우 원자흡광광도계(AAS)나 유도결합플라즈마분광광도계(ICP)의 정량한계(감도)에 달려있다. 이 또한 위에서 언급한 NIOSH의 분석방법 또는 유해물질 작업환경 측정·분석방법을 보면 분석에 대한 시료 농도 범위가 언급되어 있으니 이를 참고하면 될 것이다. 또한 이 외 원자흡광광도계에서도

다양한 회사의 다양한 모델들이 있는데 분석기기 구매 시 제공받는 기기의 분석 Manual을 보면 각 물질별 분석기기의 감도가 나타나 있을 것이다. 이를 참고로 해서 물질별 기기의 감도(정량한계)를 알고 사업장에서의 유해물질 예상농도를 고려하면 채취해야 할 최소한의 공기량 및 유량이 결정되어 질 것이다.

시료채취에 있어서 공기채취량 결정과 함께 가장 어렵고 중요한 부분이 근로자노출의 타당성을 판단하는 데 통계적인 정확성을 제시하는 시료 수의 결정이다. 미국의 AIHA나 NIOSH에서는 신뢰성 확보를 위해 채취해야 할 시료 수를 권고하고 있으며, 우리나라의 경우 노동부고시에 시료채취 수 즉 시료채취 근로자수를 명시하고 있다. 노동부고시 제2005-49호(작업환경 측정 및 정도관리규정)의 제19조(시료채취 근로자수)를 살펴보면 다음과 같다.

- ① 단위작업장소에서 최고 노출근로자 2인 이상에 대하여 동시에 측정 하되, 단위작업장소에 근로자가 1인인 경우에는 그러하지 아니하며, 동일 작업근로자수가 10인을 초과하는 경우에는 매 5인당 1인(1개 지점) 이상 추가하여 측정하여야 한다. 다만, 동일 작업근로자수가 100인을 초과하는 경우에는 최대 시료채취 근로자수를 20인으로 조정할 수 있다.
- ② 규칙 제93조의3제1항제3호의 규정에 의한 지역시료채취방법에 의한 측정시료의 개수는 단위작업장소에서 2개 이상에 대하여 동시에 측정하여야 한다. 다만 단위작업장소의 넓이가 50평방미터 이상인 경우에는 매 30평방미터마다 1개 지점 이상을 추가로 측정하여야 한다.

### 3. 중금속 측정시 준비물

먼저 시료채취매체에 대해 살펴보면 일반적인 금속먼지나 흙을 채취하는 매체(여재)로 직경 37mm, pore size 0.8 $\mu$ m인 셀룰로오스에스테르(MCE) 여과지를 사용한다. 일반적인 중금속 채취에는 MCE 여과지가 대부분 사용되지만 일부 금속의 경우 MCE 여과지 대신 PVC 여과지를 채취매체로 사용하는 경우도 있다. 그 예로 6가 크롬을 들 수 있다. 6가 크롬의 경우

시료 전처리를 산으로 녹여서 하는 것이 아니라 시료의 환원 등으로 인한 손실을 최대한으로 줄이기 위해 알카리 용액을 넣고 가열하여 추출한 후 원자흡광광도계가 아닌 이온크로마토그래피를 이용하여 분석하는 방법으로 전처리와 분석기기가 일반적인 중금속과는 많이 다르다.

중금속 시료채취시 각 물질별 어떤 시료채취매체가 사용되는지 NIOSH의 분석방법이나 산업안전보건연구원의 유해물질 작업환경 측정·분석방법 Manual을 참고로 해서 사전에 미리 준비해야 할 것이다.

시료채취매체(여과지)가 준비되면 이를 담을 수 있는 **3-piece cassette**를 준비한다. 카세트의 가장 밑면에 패드(pad)를 놓고 그 위에 선택된 여과지를 장착한 후 3단 카세트를 완전히 조립함으로써 시료채취기구의 준비가 완성된다.

시료채취매체(기구)가 완전히 준비되면 다음으로 **시료채취펌프**를 준비한다. 일반적으로 입자상 물질의 채취나 중금속 시료 채취에 사용되는 펌프는 고용량 펌프(High pump)이다. 즉 1~4 L/min의 유량을 낼 수 있는 펌프로 사업장내 중금속의 예상 농도에 따라 적절한 유량을 선택하여 시료를 채취하면 된다.

마지막으로 시료채취펌프와 시료채취매체가 장착된 시료채취기구를 연결할 **유연성튜브(Tygon tube)**까지 준비되면 일단 시료를 채취할 준비가 어느 정도 완성되었다고 할 수 있다. 실제 시료를 채취할 준비가 끝나면 다음으로 측정자가 준비해야 하는 것으로 실제 현장에서 일어나는 다양한 사건이나 기상조건 등을 기록하고 시료채취시간 및 채취하는 근로자의 특성 등을 기재할 **Sampling Sheet**를 준비하는 것이다.

이 외 부수적인 준비물로 각종 필기구, 테이프, 가위, 채취된 시료를 담은 백, 드라이버 등을 준비하면 측정에 필요한 준비물은 대부분 갖춰진 것이라 할 수 있다.

#### 4. 유량보정

작업환경측정에서 기구보정이란 일반적으로 공기를 채취하는 기구인 펌프의 유량보정을 의미한다. 유량(flow rate)이란 펌프가 공기를 잡아당기는 속도를 의미하는 것으로 단위시간당 잡아당기는 공기의 부피를 말한다.

시료채취펌프의 유량보정을 위하여 가장 많이 사용되는 1차 표준기구는

비누거품미터(soap bubble meter)이다. 이것은 뷰렛 내에 비누방울을 형성시켜 이 비누방울막이 펌프에 의하여 이동되는 속도를 이용하여 공기유량을 계산한다. 최근에는 사람의 눈으로 비누방울이 뷰렛의 두 눈금을 지나는 시간을 읽는 대신 적외선을 이용하여 전자식으로 읽는 방법, 비누방울 대신 피스톤방식을 이용하는 것이 제품으로 나와 있는데 흔히 우리가 비누거품미터 대신 가장 많이 쓰는 전자식 비누거품미터가 이와 같은 제품의 일종으로 이 기구의 정확도는 대략  $\pm 2\%$  이내로 정확하다고 알려져 있다.



그림 1. 비누거품미터 및 전자식 비누거품미터

펌프의 유량보정에 있어서 반드시 기억하고 실행해야 하는 것으로 시료채취 전 보정(pre-calibration)과 시료채취 후 보정(post-calibration)을 꼭 해야 한다는 것이다. 펌프의 장시간 사용으로 압력변화 등이 원인이 되어 시료채취 전과 후의 유량이 조금 다를 수 있기 때문이다. 다음은 시료채취 전 유량보정 및 시료채취 후 유량보정의 구체적인 순서이다.

#### 가. 시료채취전 유량보정

- ① 먼저 유량보정에 앞서 펌프를 5분정도 가동시킨다.
- ② 유량보정 data 작성양식에 일반적인 사항(보정자, 위치, 온도, 습도 등)을 기재한다.
- ③ 시료채취매체 즉, 3단 카셀트를 시료채취시와 동일하게 결합시킨다.
- ④ 카셀트에 유연성튜브를 연결시킨다.

- ⑤ 카셀트의 뒷부분에 연결된 유연성튜브는 펌프에 연결시키고 앞쪽 (inlet)에 연결된 유연성튜브는 유량보정장치와 연결시킨다.
- ⑥ 유량보정을 실시한다.
- ⑦ 원하는 유량으로 펌프의 유량을 맞추게 되는데 만약 유량의 변동범위가  $\pm 5\%$ 을 벗어나게 되면 펌프의 유량조절나사 등을 조절하여 변동 범위내에 들도록 한다.
- ⑧ 일단 안정적인 유량이 확보되면 3회 이상 반복 측정하여 평균유량을 구한다.
- ⑨ 유량보정이 끝나면 펌프를 끄고 유량보정장치와 분리시켜 둔다.

#### 나. 시료채취후 유량보정

- ① 시료채취전 유량보정과 동일하게 유량을 체크한다.
- ② 시료채취후의 유량의 변화는 시료채취전과  $\pm 10\%$  이내여야 한다.
- ③ 시료채취 전·후의 평균유량을 가지고 전체 평균 시료채취 유량 (L/min)을 계산한다.

### 5. 시료채취

금속의 채취방법은 일반적인 입자상물질의 채취방법과 동일하다. 시료채취방법의 순서를 나열하면 다음과 같다.

- ① 현장의 작업환경에 대한 예비조사를 실시한 후 현장측정용 데이터 작성양식 중 일반적인 사항을 기재한다.
- ② 측정지점이 선정되면 펌프에 시료채취기구를 연결하기 전에 5분 정도 미리 펌프를 작동시켜 펌프를 워밍업 시킨다.
- ③ 유연성튜브를 이용하여 펌프와 시료채취기구를 연결한다.
- ④ 개인시료채취의 경우 사람에게, 지역시료의 경우 일정한 장소에 펌프를 설치한다.
- ⑤ 펌프를 작동시키고 시료번호와 작동시간 등 필요사항을 현장측정용 데이터 작성양식에 기록한다.
- ⑥ 시료채취기 끝나면 펌프를 OFF 시키고 종료시각을 기록한다.
- ⑦ 카셀트를 유연성튜브로부터 분리시키고 마개로 막아 실험실로 운반한다.

## 6. 측정시(시료채취시) 오차 및 해결방안

대부분의 측정에 있어서 시료채취와 분석과정에서 측정오차가 많이 발생한다. 시료채취시 나타날 수 있는 오차를 살펴보면 다음과 같다.

- 채취효율(collection efficiency) : 공기중에 존재하는 유해물질을 얼마나 채취하는가?
- 측정장치의 누출 : 시료채취펌프에서 시료채취여재까지 각 연결부위에서 공기나 유해물질이 새지 않는가?
- 공기유량(flow rate) 과 용량(volume) : 공기를 잡아당기는 속도가 유해물질의 종류에 따라 적절하며 총공기채취량은 유해물질을 분석하는데 적절한가?
- 측정시간 : 근로자의 유해물질 노출시간을 잘 측정하였는가? 즉 우리나라의 경우 6시간 이상을 잘 측정하였는가?
- 시료채취, 운반 및 보관시 시료의 안정성 : 시료의 채취·운반·보관시 시료가 손실되지 않는가?
- 공기중에 존재하는 방해물질 : 시료의 채취나 분석시 채취대상물질 이외의 다른 성분이 영향을 주지 않는가?

이 외 측정시의 온도, 압력 및 습도와 같은 환경요소가 시료채취시 오차를 줄 수도 있다. 일반적으로 이러한 오차의 원인을 파악하여 가장 크게 나타날 수 있는 오차부터 개선하도록 해야 한다.

가장 흔히 발생할 수 있는 오차로 공기유량 및 용량을 들 수 있는데 이는 정확한 개인시료채취 펌프의 보정과 분석 Manual에 나타나 있는 적절한 채취용량을 참고로 해서 측정하게 되면 오차를 많이 줄일 수 있을 것이다. 측정시간의 경우 정확하게 펌프를 가동한 시각과 멈춘 시각을 잘 기록하고, 만약 시료채취시 펌프가 멈춰 버린 경우 그 멈춘 시각을 기록으로 잘 유지한다면 측정시간으로 인한 오차도 줄어들 것이다. 특별히 채취된 시료의 운반 보관시 유의해야 하는 물질들이 있다. 냉장운반 및 보관이 필요한 시료는 이를 잘 지켜야 하며 채취된 시료의 저장 안정성 기간 또한 염두해 두고 분석이 바로 이루어질 수 있도록 잘 지켜야 할 것이다. 이와 같은 시료의 운반 및 보관에 대한 내용 역시 NIOSH의 분석방법이나 연구원의 유

해물질 작업환경 측정·분석방법에 잘 나타나 있으니 이를 참고하면 될 것이다. 지금까지 설명한 시료채취시 오차를 줄이기 위한 노력을 성실히 수행한다면 발생할 수 있는 오차의 큰 부분은 해결될 것이다.

## II. 분석

### 1. 시료 전처리

일반적으로 금속의 전처리 과정은 여과지내에 있는 금속은 남겨 두고 여과지, 기질(matrix) 등을 강산으로 용해하여 제거하는 과정이다.

전처리 즉, 회화방법으로 대부분의 Manual에서 권고하는 방법이 습식회화(wet ashing)법이다. 이 외 최근에 도입되어 사용되고 있는 방법으로 마이크로파(microwave digestion)방법이 있다.

습식회화방법은 회화과정을 촉진하기 위하여 어느 정도 고온(수십 도~수백 도)에서 산을 넣어 회화하는 방법으로 염산·질산·과염소산·황산 등을 사용한다. 한 가지 산을 사용하기도 하나 회화를 촉진하기 위하여 여러 종류의 산을 혼합하여 사용하기도 한다.

습식회화방법의 세부내용은 금속마다 차이가 있으나 대략 다음처럼 설명할 수 있다. 여과지를 비커에 넣고, 용매인 강산을 일정량 첨가하여 완전히 용해시킨다. 보통 염산이나 질산 등의 강산을 넣고 140℃에서 가열하여 0.5mL 정도가 남을 때까지 두 번 혹은 세 번을 반복하여 여과지상의 금속을 용해시키고 다른 입자상물질 등 분석방해물질을 분해한다. 용액이 투명해지면 남아 있는 강산은 모두 증발하고 하얀 재(ash)가 비커에 남게 된다. 이 때 너무 완전히 증발시켜 재가 탈 정도로 가열하면 안 된다. 하얀 재가 남아 있는 비커에 약산이나 증류수로 용해하여 용량플라스크에 담아 분석기기에 주입할 준비를 한다. 만약 산으로 전처리를 다 하여 용액이 투명해졌지만 약간의 부유물이 보인다면 실린지 필터로 거른 후 분석기기에 주입한다. 부유물이 있는 상태에서 용액을 기기에 주입하다 보면 기기의 시료주입시스템 부분이 금방 막혀버려 제대로 분석이 되지 않을 수 있다는 사실을 명심해야 한다.

각종 금속의 전처리에 사용되는 산의 종류 및 사용되는 산의 용량, 가열

판의 가열온도 등은 NIOSH 분석방법 및 산업안전보건연구원의 유해물질 작업환경 측정·분석방법을 참고로 한다.

최근에는 습식회화방법이 장시간 소요되고, 옆지를 가능성, 시료의 손실 가능성이 있기 때문에 마이크로파를 이용한 회화법이 도입되고 있다. 이는 테플론 재질의 시료용기(vessel)에 여과지를 넣고, 일정량의 산을 첨가한 후 마이크로파를 주사하면 용기 내의 온도와 압력의 상승으로 회화가 가속화되어 일어난다. 이 방법은 전처리 시간이 짧고, 휘발성 성분의 손실이 없다는 장점이 있지만 장비가 고가이다.

일부 작업환경측정기관의 경우 습식회화법도 아니고 마이크로파 회화법도 아닌 추출법에 의한 시료를 전처리 하는 경우가 있다. 즉, 염산과 질산을 적절한 수준의 농도로 혼합하여 만든 다음 여과지가 든 비커에 이 용액을 넣어 대상 금속을 추출하는 방법을 사용하고 있다. 물론 이 방법이 완전히 잘못되었다고 말하기는 어렵다. 하지만 염산과 질산에 잘 회화되는 금속의 경우 그리고 다른 불순물이 없고 여과지가 깨끗한 경우는 이 방법으로 금속시료가 추출이 잘 일어날 수 있지만, 염산이나 질산에 잘 회화되지 않는 금속이나 여과지에 다른 불순물들이 많아 추출에 영향을 줄 경우는 부정확한 전처리가 될 수 있을 것이다. 따라서 채취한 시료의 대상 금속이 무엇인지 채취시 다른 불순물이 많이 포집되지 않았는지 정확히 파악한 후 추출법의 사용을 고려해야 할 것이다.

## 2. 표준용액 준비 및 검량선 작성

### 가. 최적농도범위의 선정

금속의 종류 및 분석기기마다 적절한 금속농도의 최적 분석범위(Working range)가 있다. 어떤 특정 파장에서 농도가 증가함에 따라 원자흡광분석기의 반응은 비례적으로 증가하지 않는다. 즉, 일정한 농도범위까지는 직선성(linearity)이 유지되다가 그 이상에서는 비슷하거나 동일한 흡광도를 나타낸다. 이러한 직선성이 유지되는 농도범위 내에서 표준용액을 제조한다. 분석의 최적범위는 분석기기 지침서에 제시되어 있다. 만약 시료가 직선성이 유지되는 최적 분석범위를 벗어나는 경우 농도를 추정하거나 외삽 하면 안 되고 꼭 시료를 희석하여 범위 안으로 들어오도록 한다.

#### 나. 표준(저장)원액(Stock solution)

표준원액의 순도는 대단히 중요하다. 표준원액은 구입하여 사용할 수도 있고 직접 분석하고자 하는 금속의 무게를 달아서 만들 수도 있다. 최근에는 대부분 구입처(Sigma 또는 Aldrich 등)를 통해 표준원액을 구매하여 사용하고 있다. 보통 금속마다 약  $1,000\mu\text{g}/\text{ml}(\text{ppm})$ 의 농도로 제조된 표준원액을 구매하여 사용하고 있다. 이것을 단계별로 분석에 적절한 농도 범위로 희석하면 표준용액 제조가 완성된다. 표준원액에 다른 불순물이 들어가지 않도록 꼭 주의를 해야 한다. 만약 표준원액이 오염되는 경우 그 원인을 쉽게 찾을 수 없고 연차적으로 계통적인 오차를 범할 수 있다. 표준원액의 오염 여부와 신뢰성 검증은 사용하지 않은 표준원액이나 타 회사의 표준원액을 이용한 교차검사를 통해서 검사할 수 있다. 일례로 작업환경측정 정도관리시 금속분야 부적합 기관에 대한 부적합 원인을 파악한 결과 표준원액 자체가 신뢰성이 떨어져 표기된 농도에 맞지 않아 계통적인 오차를 일으켜 이것이 부적합의 원인이 된 경우가 있었다.

#### 다. 표준용액(Working solution)

표준용액은 위 표준원액의 일정량을 플라스크에 넣고 희석액으로 적절한 용량을 희석하여 만든 농도를 말한다. 최종 희석용량은 보통 시료포집 상태에 따라서 10mL, 20mL, 25mL 등으로 맞춘다. 표준용액 제조시 중요한 사항으로 희석액의 산농도를 시료의 전처리시 회화과정의 마지막 산농도로 맞추어주는 것이다. 단순히 증류수를 희석액으로 사용해서는 안 된다. 예를 들면 납 시료의 회화과정 마지막 단계인 건조(dryness)가 끝나고 질산 1mL로 용해하여 10mL 용량플라스크에 넣고 증류수로 눈금까지 채웠다면 이때 질산농도는 10%가 된다. 따라서 표준용액의 희석액도 10% 질산용액을 사용해야 한다. 만일 표준용액의 희석액을 증류수로만 할 경우 시료와 표준용액의 용매가 다르고 이에 따른 흡광도의 차이로 인하여 정확한 분석이 되지 못한다.

#### 라. 검량선의 작성

금속의 최적분석농도범위를 고려하여 5개 또는 6개 정도의 표준용액을 만들어 분석기기로 분석하여 흡광도를 측정 후, 표준용액의 농도 대 흡광도의 반응값에 대한 검량선을 작성한다. 보통 검량선은 표준용액을 다

분석하면 기기 상에서 또는 출력물 상에서 그림으로 표시된다. 만약 이 검량선이 직선성에서 많이 벗어났거나, 일부 표준용액이 검량선에서 많이 떨어져 있을 경우 또는 검량선에 대한 회귀분석시 다중상관계수(r) 및 결정계수( $r^2$ )가 1에서 많이 벗어났을 경우 다시 분석을 해 보거나 아니면 표준용액 제조를 다시 하여 분석한다. 그리고 분석기기는 표준용액 농도별 흡광도에 대한 상대표준편차(%)가 표시되는데 만약 상대표준편차가 5% 이상으로 아주 높다면 재현성이 낮은 경우로 원자흡광분석기가 최적의 상태가 아닌 것으로 판단하고 기기 조건설정을 다시 한다.

### 3. 회수율

금속분석에 있어서 빠뜨릴 수 없는 부분이 바로 이 회수율에 관한 사항이다. 회수율은 MCE 여과지에 금속농도 수준별로 일정량을 첨가한(spiked) 후 분석하여 검출된(detected) 양의 비(%)를 알아보는 실험이다. 이 실험을 통해서 여과지의 오염, 시약의 오염, 저장안정성의 여부를 알 수 있을 뿐만 아니라 분석방법, 분석기기, 분석자의 능력 등을 종합적으로 평가할 수 있다. 이와 같은 회수율 실험은 금속분석이 이루어지는 시기에 매번 실시하도록 한다. 회수율 실험을 위한 절차는 다음과 같다.

① 여과지에 첨가할 첨가량을 결정한다. 작업장의 농도를 포함하도록 예상되는 농도와 공기채취량에 따라 첨가량을 결정한다. 만일 작업장의 예상 농도를 모르는 경우 노출기준과 공기채취량 400L(또는 200L)를 기준으로 한다. 계산된 첨가량에 3가지 수준(0.5배-2배)의 양을 반복적으로 3개(3수준×3반복=9개) 떨어뜨린다. 물론 각 농도별로 공시료수도 포함시켜야 하고 분석자의 판단에 따라 3수준 이상의 양과 3개 이상 반복 첨가할 수 있다.

② 다음식에 의해 회수율을 구한다.

$$\text{회수율(\%)} = (\text{분석량/첨가량}) \times 100$$

③ 회수율은 적어도 90% 이상이어야 한다. 회수율에 대한 평가는 분석자가 해야 하며, 만일 회수율간 변이가 심하여 일정성이 없으면 정확한 보정이 될 수 없다. 따라서 그 원인을 찾아 교정하고 다시 실험을 해야 한다.

## 4. 분석기기

크게 금속시료를 분석하는 기기로는 원자흡광광도계(AAS)와 유도결합플라즈마분광광도계(ICP)가 있다. 다양한 장점을 가지고 감도가 좋은 ICP의 경우 AAS보다 훨씬 고가의 장비로 아직까지 측정기관에서 많이 보유하고 있지는 않은 실정이다.

### 가. 원자흡광광도계(AAS)

#### (1) 기기원리

원자흡광광도계의 기본원리는 간단히 다음의 세 가지로 요약할 수 있다.

- ① 모든 원자들은 빛을 흡수한다.
- ② 빛을 흡수할 수 있는 곳에서 빛은 각 화학적 원소에 대한 특정파장을 갖는다.
- ③ 흡수되는 빛의 양은 시료에 함유되어 있는 원자의 농도에 비례한다.

원자흡광광도계의 작동원리는 광원에서 발생한 복사선이 전처리된 시료중의 원자화된 원자층을 통과하면서 선택적인 흡수가 일어나는 것을 이용한 것이다. 투과된 빛은 단색화장치로 보내지며, 여기서는 분석하려는 파장을 분리하여 검출기로 보낸다. 이때 발생하는 전기적 신호는 복사선의 세기에 비례하며, 이 전기적 신호는 증폭회로를 통하여 검출기에서 읽어진다(그림 2 참조).

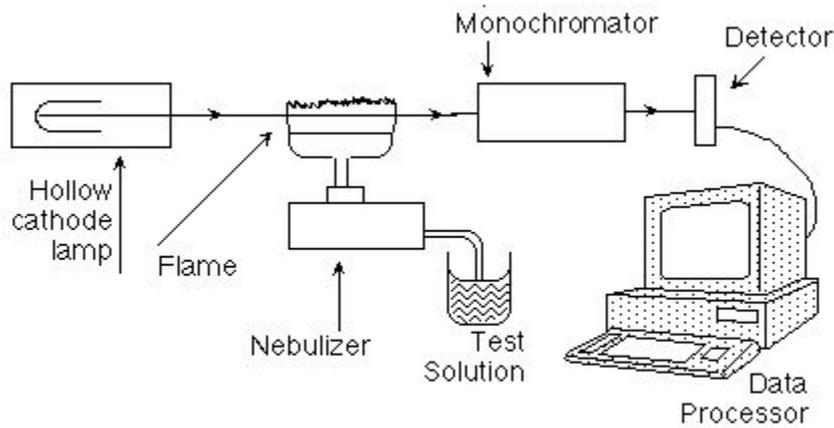


그림 2. 원자흡광광도계의 시스템

특정한 파장을 가진 빛(광원, light source)이 특정한 바닥상태의 자유원자를 때리면 그 원자는 그 빛을 흡수하여 들뜬 상태로 된다. 이 관계는 Beer-Lambert 법칙에 따른다.

흡수된 빛의 양은 원자농도에 비례하는데 이러한 비례관계를 표시한 것이 beer-Lambert 법칙이다. 이 법칙은 빛의 흡수도는 물질의 흡광계수, 빛이 통과하는 길이 및 농도에 비례한다는 것을 설명한다. 각 물질마다 흡광계수는 일정하므로 빛의 통과길이만 일정하게 해주면 결국 빛의 흡수도는 농도에만 비례하게 된다.

(2) 원자흡광광도계의 구성

① 속빈음극램프(Hollow cathode lamp, HCL)

일반적으로 광원으로 사용되는 속빈음극램프는 분석하고자 하는 원소가 잘 흡수할 수 있는 특정파장의 빛을 방출하는 역할을 한다. 램프는 분석하고자 하는 금속이 음극을 형성하고 있고, 램프 안에는 네온이나 아르곤 같은 비활성기체가 약간 채워져 있다. 램프에 고전압을 흘려주면 내부의 비활성기체가 양이온을 띠게 되어 음극의 금속원자에 부딪혀 음극에서 금속 원자가 튀어나오게 된다. 이 금속원자는 램프 안에서 다른 비활성기체와 부딪혀 들뜬상태로 되었다가 양극으로 이동하면서 원래의 바닥상태로 돌아오면서 일정한 에너지를 갖는 특정파장의 빛을 방출하게 된다.

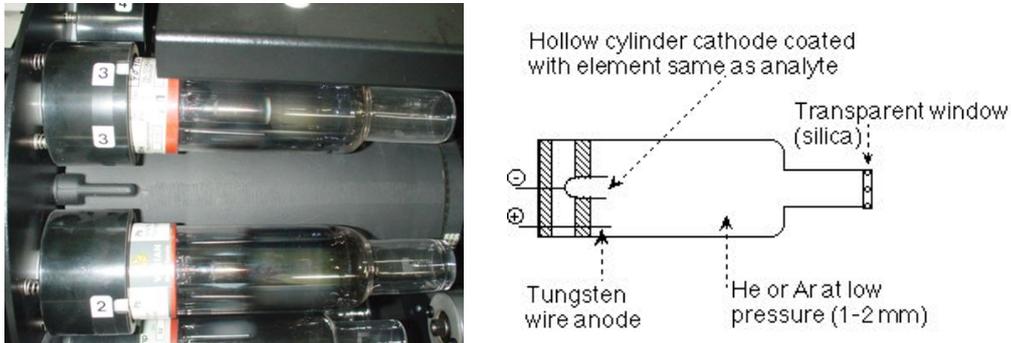


그림 3. 속빈음극램프(HCL) 사진 및 설명도

② 원자화장장치(Sample atomization system)

어떤 금속이 광원에서 나온 특정한 파장의 빛을 흡수하려면 바닥상태의 자유원자상태로 존재해야 한다. 즉, 원자흡광광도계로 금속을 분석하려면 금속을 자유원자상태로 만들어야 한다. 이러한 역할을 하는 것이 원자화장장치이다. 원자화장치는 금속화합물상태에서 용매 및 화학적 결합을 제거하고 광원에서 나온 빛이 지나는 통로에 원자화된 금속을 위치하게 한다.

원자화방법은 불꽃(flame), 비불꽃(flame-less), 증기발생(vapor generation) 방식이 있다. 일반적으로 금속을 ppm 수준에서 분석할 때는 불꽃방식을 사용하며, 더 낮은 ppb 수준에서 분석할 때는 비불꽃방식인 흑연로방식을 사용하는데 주로 생체시료중 금속을 분석할 때 유리하다. 증기발생법은 수은·주석·비소 등 휘발성 금속을 분석할 때 사용한다. 세 가지 원자화방법 중 가장 일반적인 방법인 불꽃에 의한 원자화방법을 살펴보면 다음과 같다.

전처리가 완료된 액체시료가 분무장치(Nebulizer)로 흡입되어 유리구슬(glass bead)에 충돌한 후 미스트 형태로 되어 불꽃버너챔버(flame burner chamber)에 분사된다. 이 미세한 입자는 챔버에서 연료·산화제와 혼합되어 버너로 이동된다. 버너에서 불꽃에 의한 연소(combustion)와 원자화가 일어난다. 실제 주입액 중 약 10% 이내만이 작은 미스트(대개 10 $\mu$ m이하)로 되어 버너로 가게 되고 나머지는 폐액통으로 떨어진다.

연료로는 아세틸렌가스를 사용하고, 산화제로는 공기 또는 아산화질소(N<sub>2</sub>O)를 사용한다. 대부분의 금속은 공기-아세틸렌 불꽃상태에서 분석하

는데, 이때 온도는 2300℃ 정도이다. 아산화질소-아세틸렌을 사용하면 3000℃ 정도가 되어 원자화가 어려운 내화물을 형성하는 원소인 알루미늄·실리콘·바나듐·티타늄을 분석하기에 적절하다. 크롬은 어느 불꽃을 사용해도 무방하나 공기-아세틸렌 불꽃상태에서는 상대적으로 연료인 아세틸렌을 많이 하여 환원성 불꽃(불꽃이 노란상태가 됨)으로 하는 것이 좋다.



그림 4. 시료주입시스템 사진

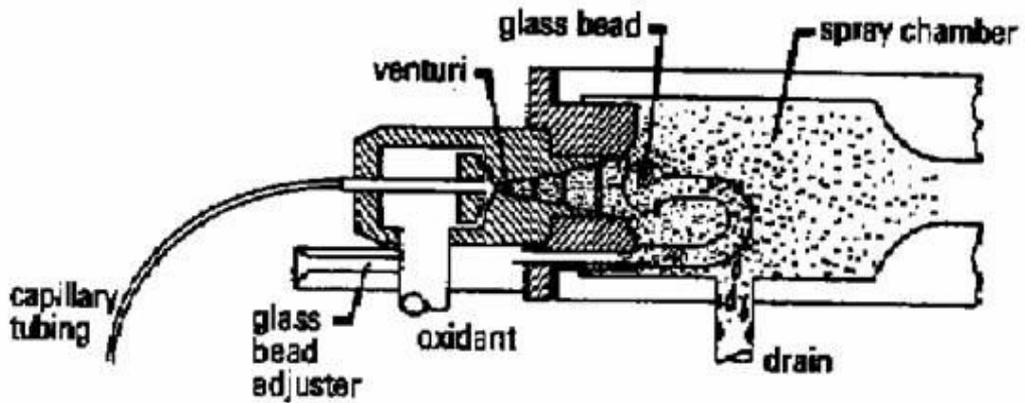


그림 5. 시료주입 분무장치(Nebulizer) 구성도

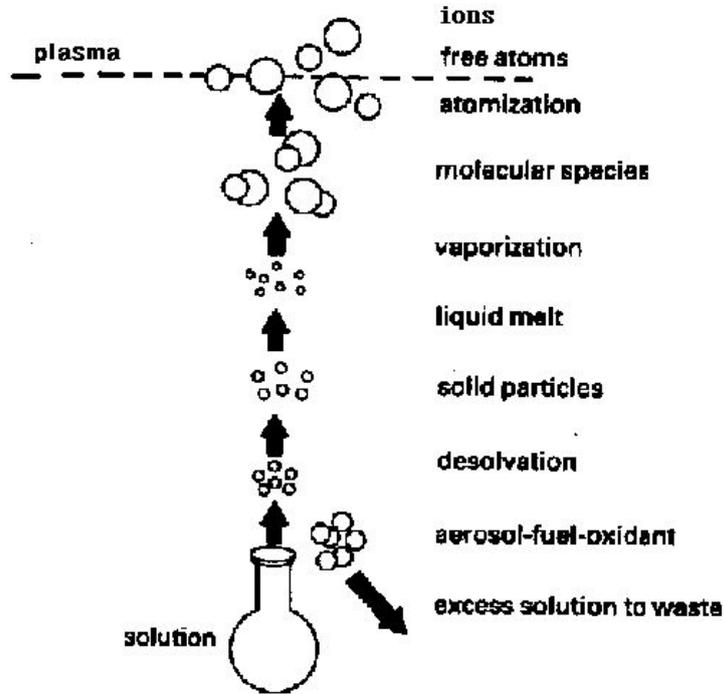


그림 6. 시료의 불꽃에 의한 원자화 과정

③ 단색화장치(Monochromator)

단색화장치는 분석의 감도를 감소시키거나 또는 방해하는 다른 스펙트럼으로부터 측정하려는 선을 선명하게 분리하는 역할을 한다. 즉, 일종의 스펙트럼필터로서 좁은 범위의 복사선만을 투과시키는 것이다. 보통 0.2nm의 분해능(resolution)을 갖는 것이면 된다.

④ 검출기와 기록계

일반적으로 사용하는 검출기(detector)는 광증배관(photomultiplier)이다. 단색화장치에서 검출기로 들어온 빛의 세기에 따라 전기적 신호를 발생시키고, 이를 증폭하여 전류의 흐름으로 바꾸어 주는 역할을 한다. 증폭기에서 나오는 전기적 신호는 읽을 수 있는 값으로 변환되어야 한다. 시료의 농도에 비례하는 것은 % 흡수율이 아니라 흡광도이므로 컴퓨터 모니터에 나타나는 것은 흡수율을 흡광도(absorbance)로 변환하여 나타낸 것이다.

### (3) 원자흡광광도계의 최적화(Optimization)

모든 분석기기는 여러 가지 구성요소를 적절히 조정시켜 분석이 가장 잘 되는 조건으로 만들어야 한다. 원자흡광광도계에서는 광원과 원자화장치의 최적화가 감도결정에 영향을 많이 준다.

#### ① 광원의 최적화

- 속빈음극램프의 수평조절나사와 수직조절나사를 이용하여 흡광도가 최대가 되게 물리적으로 위치를 최적화 한다.
- 분석하고자 하는 금속과 다른 금속의 복사파장이 겹치지 않도록 기기 작동지침서를 참조하여 속빈음극램프의 적절한 파장을 선택한다.
- 속빈음극램프의 작동전류를 기기지침서에서 권장하는 대로 하되 램프가 노후화되면 전류를 약간 높여 사용한다.

#### ② 원자화장치의 최적화

- 시료주입구의 glass bead의 위치와 시료 주입속도가 아주 중요하다. Glass bead(유리구슬)에 부딪혀 나가는 시료방울의 크기가 작고 균일하도록 조절해야 하며, 시료주입속도는 4~7mL/min 내외로 조절한다.
- 불꽃상태 역시 최적화에 영향을 주는 요인으로 크게 산화상태불꽃과 환원상태불꽃으로 나뉜다. 대부분의 금속은 산화제(공기나 아산화질소)가 많고 연료(아세틸렌)가 적은 조건으로 하늘색 불꽃을 나타내는 산화상태불꽃으로 분석하며, 일부 금속의 경우(예:크롬)는 산화제가 적고 연료가 많은 노란색 불꽃의 환원상태불꽃으로 분석한다.
- 흡광도를 최대로 하기 위해 버너 위치를 수직과 수평으로 움직여 조절한다.

### (4) 불꽃방식 원자흡광광도계의 장단점

#### ① 장점

- 조작성 쉽고 간편하다

- 가격이 흑연로장치나 유도결합플라즈마-원자발광분석기에 비하여 저렴하다.
- 분석시간이 흑연로장치에 비하여 적게 소요된다. 즉, 한 가지 물질을 분석하는데 걸리는 시간은 불꽃방식일 경우 10초 이내이고 흑연로장치는 2분 이상 소요된다.

## ② 단점

- 감도가 낮다. 이는 주입 시료액의 대부분이 큰 방울로 되어 버려지고 일부분만이 불꽃부분으로 보내지기 때문이다.
- 시료양이 많이 소요된다. 만일 시료의 양이 10mL일 경우 여러 가지 금속을 여러 번 분석할 수 없는 경우가 생길 수 있다.
- 고체시료의 경우 전처리에 의하여 매트릭스를 제거해야 한다. 또한 용질이 고농도로 용해되어 있는 경우 버너의 슬롯을 막을 수도 있고, 점성이 큰 용액은 분무가 어려우며 분무구멍을 막아버릴 수 있다.

문제) 입자상 물질 중의 중금속을 정량하는데 원자흡광분석기의 불꽃에 의한 방법이 많이 추천되고 있다. 물론 여러 가지 금속을 한꺼번에 정량할 경우 유도결합플라즈마에 의한 분석방법도 추천되어 있기는 하나 단일 주요 금속별로 원자흡광분석기의 불꽃에 의한 분석 방법이 일반적으로 많이 이용되고 있다. 원자흡광분석기의 작동원리 및 불꽃에 의한 금속 정량의 장·단점을 설명하시오(2007년 산업위생관리기술사 기출문제).

## 나. 유도결합플라즈마-원자발광분석기(ICP)

ICP는 적은 양의 시료를 가지고 한꺼번에 많은 금속을 분석할 수 있다는 것이 가장 큰 장점이다. 이외에도 사용이 간편하고, 넓은 농도범위에서 직선성이 확보되며 속도와 분석의 정확성 등이 있다.

### (1) 기기원리

광원으로부터 복사선이 원자증기를 통과하게 되면 부분적으로 흡수가 일어나며, 이때 흡수는 금속마다 고유한 파장을 선택한다. 즉, 원자가 가장 낮은 에너지상태인 바닥상태에서 에너지( $\lambda$ , 복사선)를 흡수하면 들뜬상태가 된다. 이 들뜬상태의 원자들이 다시 낮은 에너지상태로 되돌아올 때

에너지를 방출(emission)하는데 이때 방출하는 빛의 세기를 측정하는 것이 원자발광분석기 원리이다. 금속이 특정파장의 빛을 흡수하는 것처럼 방출하는 파장도 금속에 따라 고유하다. 시료가 아르곤가스와 함께 10,000K의 플라즈마에 도입되면 시료 내에 있는 대부분의 원자는 거의 들뜨게 되었다가 다시 바닥상태로 되면서 특정파장을 방출한다. 이렇게 방출된 빛은 증배관과 컴퓨터를 통해 검출되고 기록된다.

## (2) ICP의 기기적 구성

### ① 시료주입장치

액체시료는 연동펌프(peristaltic pump)에 의하여 연속적인 액체흐름으로 분무기(nebulizer)에 도달하여 에어로졸상태로 되어 스프레이 챔버로 보내진다. 원자흡광분석기처럼 주입시료의 일부분만이 분석에 사용되고 나머지는 버려지게 된다. 일반적으로 시료의 주입속도는 1~2mL/분 정도이다.



그림 7. ICP의 시료주입부(분무기 및 스프레이 챔버)

### ② 광원

광원의 플라즈마 형성토치는 석영으로 되어 있으며 구리재질의 유도코일에 의하여 둘러싸여 있고 이 안으로 아르곤가스가 흐르고 있다. 라디오파 발생기에서 보내 준 에너지가 코일에 흐르면 강한 자장이 형성되는데 토치 안으로 흐르는 아르곤가스에 불꽃을 가하면 이온화가 된다. 아르곤 양

이온과 전자들이 원형으로 흐르면서 플라즈마가 형성되게 된다. 즉, 플라즈마가 형성되는 토치는 구리코일, 아르곤가스 유도관, 그리고 구리코일을 냉각시키기 위한 냉각장치와 안전장치 등이 있다. 라디오파 발생장치는 유도코일에 에너지를 공급하는 장치로 대개 27~55MHz의 주파수와 1~3kW의 파워를 갖고 있다. ICP의 플라즈마 온도는 약 6,000~10,000K의 고온이므로 방해물질을 대부분 제거하여 매우 좋은 감도와 정밀도로 동시에 여러 원소를 분석할 수 있다. 따라서 ICP에서는 별도의 광원램프가 필요 없고 플라즈마가 금속원자를 들뜨게 하는 역할을 한다.



그림 8. ICP 플라즈마 토치

### ③ 분광장치 및 검출기

플라즈마에서 이온화되어 들뜬상태의 금속은 다시 바닥상태로 되면서 특정한 빛을 방출하게 되는데, 방출된 빛은 거울·렌즈 등의 광학시스템에 모아져 분광장치로 보내진다. 플라즈마의 높은 온도는 여러 가지 복잡한 선스펙트럼을 방출한다. 만일 분해능(resolution)이 나쁠 경우 간섭현상이 나타나므로 스펙트럼 띠 나비를 좁게 하는데 보통 0.02nm로 한다. 분광기는 연속분광장치(sequential spectrophotometer)나 동시분광장치(simultaneous

spectrophotometer)가 사용된다. 연속분광장치가 부착된 분광기로 분석선을 하나씩 연속적으로 분석하는데 비하여 동시분광장치는 빛의 출구 슬릿이 여러 개 있어 동시에 여러 분석선을 측정할 수 있어 빠른 분석을 할 수 있다. 분석과장이 분리되면 빛은 광증배관(photomultiplier tube)에 의하여 전기적인 신호로 바뀐다. 자료처리장치는 측정된 선의 강도(line intensities)를 측정해서 검량선과 비교하여 농도로 전환한다.

### (3) 유도결합플라즈마-원자발광분석기의 장단점

#### ① 장점

- 원자방출분광법을 사용하여 동시에 많은 금속을 분석할 수 있다.
- 원자흡광광도계보다 더 좋거나 적어도 같은 정밀도를 갖는다.
- 화학물질에 의한 방해로부터 거의 영향을 받지 않는다.
- 검량선의 직선성 범위가 넓다.
- 여러 금속을 분석할 경우 시간이 적게 소요된다.

#### ② 단점

- 원자들은 높은 온도에서 많은 복사선을 방출하므로 분광학적 방해 영향이 있을 수 있다. 화학적 간섭은 덜하나 분광학적 간섭의 가능성이 더 높다.
- 시료의 분해과정 동안에 NO, CO, CN, C<sub>2</sub> 등 안정한 화합물을 형성하여 바탕방출(background emission)이 있다. 이것은 컴퓨터처리 과정을 통해서 교정이 필요하다.
- ICP-AES의 기기비용이 원자흡광광도계의 두 배 이상으로 매우 비싸다.
- 알칼리금속과 같이 이온화에너지가 낮은 원소들은 검출한계가 높으며 이들이 공존하면 다른 금속의 이온화에 방해로 주기도 한다.

## 5. 농도계산

공기중의 금속농도를 계산하는 데는 4가지 변수가 필요하다. 즉, 공기채취량(V, L), 여과지에 채취된 금속의 양, 공시료에서의 금속의 양, 그리고 회수율(%)이다.

금속의 양은 전처리과정에서 건조(dryness) 후 추출에 사용된 최종용량 (mL)과 분석기에서 분석한 농도( $\mu\text{g}/\text{mL}$ , ppm)에서 구한다. 채취한 여과지와 공시료에서 금속의 양을 보정한 것이 금속의 양이다. 이 양을 채취한 공기량으로 나누어 주면 공기중 농도가 된다. 여기에 마지막으로 회수율을 보정해야 한다.

$$C(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(W_s V_s - W_b V_b)}{V \times RE}$$

$C$  = 금속농도( $\text{mg}/\text{m}^3$ )

$W_s$  = 시료여과지에서의 금속농도( $\mu\text{g}/\text{mL}$ , ppm)

$V_s$  = 시료의 최종용액 부피(mL)

$W_b$  = 공시료에서의 금속농도( $\mu\text{g}/\text{mL}$ , ppm)

$V_b$  = 공시료의 최종용액 부피(mL)

$V$  = 공기채취량(L)

$RE$  = 회수율

문제) 납축전지 제조업에서 공기 중 납의 농도를 측정하고자 한다. 공기의 채취용량은 264L였다. 전 처리 후에 남은 납화합물을 10% 질산 10ml로 추출하여 불꽃을 이용한 원자흡광광도계(AA)로 분석하였다. AA의 분석결과가 채취한 시료에서는 5.5ppm, 공시료에서는 0.09ppm이었으며 평균 회수율은 98%였다. 공기 중 납 농도( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )를 구하시오(2006년 산업위생관리기술사 기출문제).

## 6. 시료분석 오차 및 정확도 향상방안

신뢰성 있는 분석결과를 얻기 위해서는 정확도와 정밀도를 높이는 것이 중요하다. 정확도란 분석치가 참값에 얼마나 근접 하는지에 대한 정도이며, 정밀도란 반복 측정시 얼마나 잘 재현되는가 하는 여부를 나타내는 자료이다. 그러면 시료분석시 나타나는 오차의 발생원인 및 형태, 정확도 향상방안에 대해 살펴보면 다음과 같다.

가.. 시료분석시 오차의 발생원인 및 형태

요 소	발 생 원
표준액(standard)제조/ spiked sample 제조	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 용매, 시약의 순도</li> <li>- 용량 초자기구의 부적절한 보정</li> <li>- 부적절한 용량기구의 취급으로 인한 용량의 오차</li> <li>- 부적절한 초자기구 세척 및 초자기구 보관</li> <li>- 첨가한 물질의 양의 부정확한 계산</li> </ul>
시료제조	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 비정량적인 시료</li> <li>- 부적절한 시료 회석</li> <li>- 시료취급시 시료의 교차오염</li> <li>- 부적합한 정도관리 시료</li> </ul>
분석기기	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 부적합한 분석조건</li> <li>- 불안정한 전원</li> <li>- 비선형의 분석범위</li> <li>- 기기의 부적합한 보정</li> </ul>
분석방법	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 시료의 부정확한 회수율</li> <li>- 과다하게 높은 공시료</li> <li>- 분석절차에 있어서의 bias</li> <li>- 불량한 탈착효율</li> <li>- 잘못된 양의 계산</li> </ul>

문제) 작업환경시료의 채취 및 분석을 할 때 발생할 수 있는 오차 중 ‘분석방법’에서 발생 가능한 오차 5가지를 기술하시오.(2007년 산업위생관리기술사 기출문제)

나. 분석의 정확도 향상방안

(1) 기구 및 시약

- 초자기구를 산으로 세척한다.
- 시료 전처리에 사용하는 산은 반드시 Blank Test를 하여 오염되지 않은 순수한 시약을 사용한다.

#### (2) 표준용액의 제조

표준용액의 제조시 정확한 계산을 하여 적어도 3개 이상의 농도를 만들어 검량선을 작성한다. 표준용액의 농도는 시료의 농도가 검량선 안에 들어오도록 한다.

#### (3) 회수율

회화법 등 시료분석에 적절한 방법을 선택하여 회수율이 최소 75% 이상, 되도록이면 90% 이상인 방법을 선택한다.

#### (4) 분석기기

- 분석물질에 맞게 기기조건을 최적화 시킨다. (불꽃 높이의 조절, 시료의 흡입량 조절, Air/Acetylene의 양 조절, 램프(HCL)의 적절한 전류 선택 및 광원 조절)
- 분석기기 세척을 한다.  
(nebulizer, burner, spray chamber, glass bead)
- 분석기기에 AVR(정압기)을 설치한다.

### 참고문헌

1. 노동부. 작업환경측정 및 정도관리규정. 노동부고시 제2005-49호. 노동부, 2005
2. 백남원, 박동욱, 윤충식. 작업환경측정 및 평가. 신광출판사, 1999
3. 박동욱, 윤충식, 백남원. 작업환경측정. 한국방송통신대학교출판부, 2002
4. 한국산업안전공단 산업보건연구원. 산업위생실의 자체정도관리 지침서. 한국산업안전공단 산업보건연구원, 1995.
5. 한국산업안전공단 산업보건연구원. 제6회 작업환경측정기관 정도관리 보수교육 자료집. 한국산업안전공단 산업보건연구원, 1998