



2023년 연구보고서

결정형 산화규소의 표준시료 확보방안에 대한 연구

OSHRI

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



요약문

- 연구기간 2023년 2월 ~ 2023년 11월
- 핵심단어 결정형 산화규소, 정도관리, 작업환경측정, 표준시료
- 연구과제명 결정형 산화규소의 표준시료 확보방안에 대한 연구

1. 연구배경

자율정도관리 중 한 분야인 결정형 산화규소는 2018년도 처음 도입되었으며, 현재 AIHA의 IHPAT 결정형 산화규소 시료를 사용하고 있다. 2018년도에 참여기관은 5개소였으나, 꾸준히 증가하여 2023년도에는 40개소 기관이 참여하였다. 이에 따라 IHPAT 시료의 지속적인 사용이 어려워 자체 제작의 필요성이 제기되었다. 이에 표준시료의 제조방법의 개발과 향후 자율 정도관리에 적용이 가능한 여부를 확인하기 위하여 연구를 실시하였다.

2. 주요 연구내용

AIHA에서 실시하는 IHPAT 결정형 산화규소 시료에 관하여 분석하였다. 2018년~2022년 자료를 검토하였다. 5년간 20 라운드가 실시되었으며, 시료의 수는 라운드 당 4개로 총 80개 이다. 80개 시료의 농도 범위는 0.0270 ~ 0.2051 mg/sample 이었다. 기준 실험실간 변이(RSD%)는 최근 231라운드 확인 결과 12.3~20.0%였으며, 20%가 넘는 변이에 대해서는 20%를 적용하였다.

표준시료 제작을 위하여 A, N, S사 시약을 검토하였으며, S사 시약이 분말 형태이며 지속적으로 사용이 가능함에 따라 표준시료 제작에 가장 적합하다고 판단하였다.

표준시료는 2-propanol에 S사 시약을 분산 시킨 후, PVC 필터에 시료를 일정량 분취하여 적외선램프로 건조시키는 방식으로 제조하였다.

실험 결과, 입자의 크기와 필터에 분취하는데 사용되는 피펫 팁의 재사용으로 인한 오염이 시료의 균질성에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 균질성 확보를 위하여 2-propanol에 분산된 결정형 산화규소 시약의 무거운 입자는 가라앉히고 가벼운 입자만 취하여 매번 피펫 팁을 교환하면서 시료를 제조하였다.

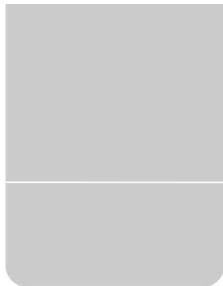
0.0223~0.0431 mg/sample 농도의 표준시료는 균질성이 확인되었으며 IHPAT 시료와 비교하면 낮은 농도에 해당된다. 낮은 농도의 시료를 30개 기관에 송부하여 분석 숙련도 평가를 실시한 결과, 기관의 분석 평균값과 연구원의 분석 평균값은 유사한 결과값을 나타내었으며, 기관의 적합률(93.3%)도 2023년도 자율정도관리 적합률(94.0%)과 유사하였다.

3. 연구 활용방안

향후 작업환경측정 자율정도관리 표준시료로 활용이 가능하다.

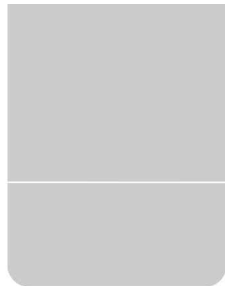
4. 연락처

- 연구책임자 : 산업안전보건연구원 산업보건분석부 과장 황은송
 - ☎ 052) 703. 0892
 - E-mail envi773@kosha.or.kr



목 차

I. 서 론	1
1. 연구배경	3
2. 연구목적	4
II. 연구방법	5
1. 관련자료 분석	7
2. 시약 선정 및 분석기기 조건	10
3. 표준시료 제조 방법	14
III. 연구결과	17
1. 관련자료 조사	19
2. 시약 선정	32
3. 결정형 산화규소 시약에 따른 시료 제조 분석 결과	37
IV. 결론	57



목 차

참고문헌	61
Abstract	63
부록 : 설문조사지	65

표 목차

〈표 II-1〉 시약 정보	10
〈표 II-2〉 FTIR 분석조건	12
〈표 II-3〉 XRD 분석조건	13
〈표 III-1〉 기관별 결정형 산화규소 노출기준	20
〈표 III-2〉 231라운드 기준실험실 간 분석 결과값 변이	23
〈표 III-3〉 분취량(농도)에 따른 결과	39
〈표 III-4〉 제조 날에 따른 시료 분석 결과	40
〈표 III-5〉 분석 장비별 시료 분석결과	41
〈표 III-6〉 분취량에 따른 분석결과(무거운 입자 제외)-저농도	43
〈표 III-7〉 80 μ l 분취한 30개 시료의 분석결과	44
〈표 III-8〉 분취량에 따른 분석결과(무거운 입자 제외)-고농도	45
〈표 III-9〉 피펫 팁 교체에 따른 시료의 재현성 확인	49
〈표 III-10〉 농도별 표준편차와 변이계수	51
〈표 III-11〉 시료의 균질성 확인	53
〈표 III-12〉 분석숙련도평가의 레벨별 분석결과	55

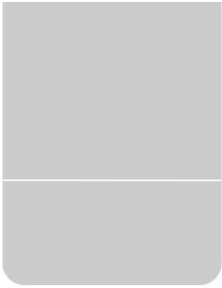


그림 목차

[그림 Ⅲ-1] 5년간 IHPAT 시료의 라운드별 기준값	22
[그림 Ⅲ-2] IHPAT 결정형 산화규소 시료	23
[그림 Ⅲ-3] 결정형 산화규소 자율정도관리 신청기관 수 및 적합률	24
[그림 Ⅲ-4] 측정기관의 결정형 산화규소 분석 기간	26
[그림 Ⅲ-5] 측정기관의 결정형 산화규소 분석 수탁 여부	27
[그림 Ⅲ-6] FTIR로 분석 시 결과 적용 방법	28
[그림 Ⅲ-7] A사의 결정형 산화규소 입자	33
[그림 Ⅲ-8] N사의 결정형 산화규소 입자	35
[그림 Ⅲ-9] S사의 결정형 산화규소 입자	36
[그림 Ⅲ-10] A사 시료 그래프(FTIR)	37
[그림 Ⅲ-11] 1시간동안 교반 후 분산된 결정형 산화규소 입자 상태	38
[그림 Ⅲ-12] 분취량에 따른 변이계수와 회수율	39
[그림 Ⅲ-13] 무거운 입자를 제거한 결정형 산화규소 입자 상태	42
[그림 Ⅲ-14] 80 μ l 분취한 시료의 분석결과	44
[그림 Ⅲ-15] 피펫 팁 재사용 횟수별 팁의 오염입자분포(현미경)	47
[그림 Ⅲ-16] 피펫 재사용 횟수별 팁의 오염농도(x축:횟수, y축:농도)	48
[그림 Ⅲ-17] 팁 교체 방식으로 제조한 시료의 분석 결과	49
[그림 Ⅲ-18] 4시간 동안 가라앉힌 후 가벼운 입자만 취한 시료	50
[그림 Ⅲ-19] 농도별 시료 분석 결과 그래프(x축:시료번호, y축:농도)	52
[그림 Ⅲ-20] 레벨 별 시료 분석 결과 누적분포 그래프	56

I. 서론

.....

I. 서론

1. 연구배경

결정형 산화규소는 대표적인 발암성 1A(사람에게 암을 일으키는 것이 확인된 물질)로 유리 제조, 주물, 건설업 등 여러 산업 분야에서 사용되고 있다. 산업안전보건법에서 작업환경측정 대상인자로 지정하는 결정형 산화규소의 종류는 석영(quartz), 크리스토파라이트(cristobalite), 트리디마이트(tridymite)가 있으며, 고온과 고압에 노출되면 석영이 크리스토파라이트와 트리디마이트 형태로 변하게 된다. 석영은 대부분의 산업에서 사용되어 근로자가 가장 많이 노출되는 형태이며, 그 외의 결정형 산화규소의 형태는 드물게 존재한다.

“작업환경측정 및 정도관리 등에 관한 고시”에서 분석수탁은 해당 측정 시료를 분석할 수 있는 분석 장비 등을 갖춘 다른 사업장 위탁측정기관이나 작업환경전문연구기관 등에 시료 분석을 위탁할 수 있는 것으로 정의하고 있다. 결정형 산화규소는 산업안전보건법 및 동 고시에 따라 분석수탁이 가능한 물질로 2018년도에 작업환경측정 자율정도관리 항목에 포함되었다.

결정형 산화규소 이외에 자율정도관리 항목으로는 포름알데히드, 공기 중 석면, 무기산이 있으며 포름알데히드와 공기 중 석면은 2020년도, 무기산은 2021년도에 자율정도관리 항목으로 추가되었다. 포름알데히드와 공기 중 석면, 무기산의 경우 산업안전보건연구원에서 자체적으로 제작하여 검증된 시료를 자율정도관리에 사용하고 있다.

결정형 산화규소의 자율정도관리를 처음 실시할 때는 5개소가 신청하였으며, 결정형 산화규소를 분석하는 기관이 많지 않아 미국에서 운영하는 IHPAT(Industrial Hygiene Proficiency Analytical Testing Program) 시료를 활용하였으며 현재까지 이 방식으로 운영하고 있다. 그러나 2019년

도에 결정형 산화규소의 자율정도관리 신청기관은 10개소로 증가하였고 2020년도 29개소, 2023년도에는 40개소까지 꾸준히 신청기관이 증가하였다. 신청기관이 증가함에 따라 미국의 IHPAT 시료를 활용한 정도관리 운영에 어려움이 발생되어 연구원에서 자체적으로 시료를 제작할 필요성이 제기되었다.

2. 연구목적

본 연구에서는 작업환경측정 자율정도관리 항목인 결정형 산화규소 중 가장 대표적인 석영을 이용하여 표준시료 제조방법 및 현재 사용 중인 IHPAT 시료의 대체제로 사용 가능성을 확인하여 향후 자율정도관리에 적용여부를 살펴보고자 한다.

II. 연구방법



II. 연구방법

1. 관련자료 분석

1) 노출기준 및 작업환경측정분석 방법

노출기준은 국내는 고용노동부 고시, 국외는 미국 산업안전보건청 (Occupational Safety & Health Administration, OSHA)과 미국 산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety & Health, NIOSH), 그리고 미국산업위생사협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)의 자료를 참고하였다.

결정형 산화규소의 작업환경측정분석 방법은 국제적으로 공인된 방법 중 미국 산업안전보건청, 미국산업안전보건연구원의 분석 방법을 조사하였다.

2) 국제정도관리 자료 분석

국제정도관리 자료는 연구원에서 참여하는 IHPAT(Industrial Hygiene Proficiency Analytical Testing Program) 중 결정형 산화규소의 최근 5년간(2018년~2022년) 자료를 검토하였다. IHPAT에서 제공하는 시료는 결정형 산화규소 중 가장 대표적인 석영으로 총 4개의 레벨과 공시료 1개를 포함하고 있다. 분석 결과지에는 기준값, 최저값과 최고값의 농도와 z-score를 제공하고 있다. 기준분석실에서 분석한 값의 변이계수와 합격기관 수 등의 정보도 같이 안내하고 있다.

해당 자료를 참고하여 IHPAT에서 제조하는 시료의 농도 범위를 확인하고, 농도별 표준편차와 기준분석실 간의 변이를 확인하였다.

3) 관련 문헌 조사

(1) 국내 문헌

결정형 산화규소 관련 국내문헌은 산업안전보건연구원 연구보고서, 학술지(한국산업보건학회, 한국환경보건학회, 한국재난정보학회)에 게재된 논문, 한국연구정보서비스 RISS(Research Information Sharing Service) 등에서 관련 문헌을 검색하였다. 문헌검색 시 검색어로는 “결정형 산화규소”, “결정형 실리카”, “quartz”, “표준시료”, “작업환경측정” 등의 단어를 조합하여 사용하였다.

(2) 국외 문헌

국외 문헌은 미국국립의학도서관(NLM)에서 구축한 의학논문데이터베이스 인 Pubmed, 미국산업위생학회 저널(The Annals of Occupational Hygiene)에서 검색하였다. 검색어는 “proficiency analytical testing”, “silica”, “crystalline silica”, “quartz” 등의 단어를 조합하여 사용하였다.

4) 국내 결정형 산화규소 작업환경측정 자율정도관리 참여기관 분석

결정형 산화규소의 신청기관의 증가 여부 및 추세를 확인하기 위하여, 결정형 산화규소 분야가 처음 도입된 2018년도부터 2023년도 까지 6년간 참여한 기관의 수와 합격률을 조사하였다.

5) 설문조사 및 실험실간 숙련도 평가

설문조사는 2023년도 자율정도관리 분야 중 결정형 산화규소 분야에 참여한 기관 40개소를 대상으로 설문조사를 실시하였다. 설문조사는 국내 작업환경측정 기관의 결정형 산화규소의 분석 수탁 여부와 분석 조건 현황 및 검출한계 등을 파악을 하여 시료 제조 농도에 참고하고자 실시하였으며,

40개 기관 중 36개소가 설문조사에 회신하였다(응답률 90%). 36개소 기관 중 32개소가 숙련도 평가를 신청하였으며, 최종적으로 30개소가 숙련도 평가 시료의 분석 결과를 제출하였다.

숙련도 평가를 위한 시료는 총 2개 레벨로 시료의 균질성이 확인된 농도로 실시하였다. 30개 기관이 제출한 분석 결과는 Grubb's test를 통하여 이상값을 제거한 다음 평균값을 구하였다. IHPAT의 적합범위 산정기준에 따라서 변이계수(CV %)가 20%가 넘을 경우, 변이계수(CV %)는 20%를 적용하여 표준편차를 구하였다. 평균값을 기준값으로 하고 적합 범위는 기준값에서 3배의 표준편차 값을 더한 값과 뺀 값을 적합범위로 선정하였다.

6) 시료의 균질성 평가 관련 자료

표준시료가 균질하게 제조되었는지 확인을 위해서 KS Q ISO 13528 “시험소 간 비교 숙련도시험용 통계적 방법”에 있는 균질성 점검에 대한 평가 기준을 따라서 균질성을 확인하였다.

$$s_s \leq 0.3\sigma_{pt}$$

s_s : 표본-간 표준편차

σ_{pt} : 숙련도 평가를 위한 표준편차

2. 시약 선정 및 분석기기 조건

1) 시약 선정

정도관리 시료 제조를 위한 시약 구매는 다음과 같이 진행하였다. 결정형 산화규소 중 석영 CAS 번호를 확인하여 구매 가능 여부를 확인하였다. A, S사에서 석영 CAS 번호의 시약을 판매하는 것을 확인하여 구매하였으며, N사의 시약은 연구원에서 보유하고 있는 시약으로 총 3 종류의 시약을 선정하였다.

3종의 시약의 특성을 검토하여 표준시료 제조에 가장 적합하다고 판단되는 시약을 선정하여 실험을 수행하였다. 표 II-1에 시약의 정보를 간략히 정리하였다.

〈표 II-1〉 시약 정보

제조사	CAS No.	제품번호	입자 크기 범위 (μm)	특이사항
A	14808-60-7	WC-SIO2-10X-1	-	액상
N		1878a	0.95-3.78	제조 중단
S		S5361	0.5-10.0	1~5 μm 크기가 80% 차지

A사의 시약은 액상으로 되어있으며 약간의 불산이 섞인 증류수 안에 결정형 산화규소가 함유되어 있었다. 이런 특성으로 사용 전에 용액을 충분히 흔들어서 농도를 고르게 한 뒤 사용하라고 권고하고 있다.

N사 시약은 입자상 크기가 호흡성 분진 크기에 적합하며 NIOSH 7500, NIOSH 7602와 OSHA ID-142 분석 방법에서 표준시료를 제작할 때 사용하라고 되어있으나, 현재는 제조가 중단되어서 지속적인 사용이 어렵다.

S사 시약은 지속적인 사용이 가능하나 시약의 입자 크기 범위가 0.5~10.0 μm 로 N사 시약보다 넓다.

2) 사용 매체 및 시료 전처리 방법

(1) 사용 매체

NIOSH와 OSHA의 결정형 산화규소 분석 방법에서 사용하는 필터는 pore size가 5 μm 인 37 mm PVC 필터를 사용하도록 하고 있다. 따라서 시료 제조에 사용하는 매체도 동일한 조건인 PVC 필터(SKI, 225-5-37)를 사용하였다.

(2) 시료 전처리 방법 및 분석 장비

시료를 제조한 다음 분석을 위해 분석 장비에 맞는 방법을 이용하여 전처리한 후 퓨리에변환적외선분광기(Bruker, INVENIO R, USA, 이하 FTIR)와 엑스선회절분석기(SHIMADZU, XRD-6000, Japan, 이하 XRD)로 분석하였다.

분석에 사용된 장비는 두 종류였으나, 국내의 대부분의 기관이 FTIR을 이용하여 분석함에 따라 일부 분석을 제외하고 모든 분석 결과는 FTIR의 결과를 사용하였다. 장비별 분석 조건은 표 II-2와 표 II-3과 같다.

가) FTIR 분석을 위한 전처리 방법

FTIR 분석을 위한 전처리는 NIOSH 7602 method를 따라 실시하였다. 시약을 분취한 PVC 필터를 도가니에 넣고 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 회화하였다. 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시킨 Potassium Bromide(KBr) 300 mg을 회화가 끝난 도가니에 넣고 막자로 완전히 혼합하였다. 혼합된 시료를 13mm 펠렛 제조기로 옮겨 8 ton으로 압력을 가하여 펠렛을 제작한 후 FTIR로 분석을 실시하였다.

분석조건에 서술된 FTIR 조건에서 제작된 펠렛을 baseline을 “0”으로 하고 약 800 cm^{-1} 에서 최대 흡광도를 측정하였다. 측정 시에는 각 펠렛을 120 $^{\circ}\text{C}$ 씩 돌려가며 3회 반복 측정 후 평균값을 적용하였다.

나) XRD 분석을 위한 전처리 방법

XRD 분석을 위한 전처리는 NIOSH 7500 method를 따라 실시하였다. 제조한 필터를 접어 50 ml 원심분리관에 넣고 Tetrahydrofuran(THF)을 10 ml 넣고 5분간 방치하였다. 그리고 초음파로 15분간 처리하여 필터가 완전히 용해되었는지 눈으로 확인하였다. 진공여과장치에 은 필터를 올리고 깔때기를 설치한 후 THF를 2~3 ml 붓고 시료의 용액을 부은 다음 내부를 THF로 2~3번씩 행구어 총량이 20 ml가 되도록 깔때기에 부었다. 그 후 진공 여과시켜 시료를 은 필터에 침착시켰다. 침착된 시료는 적외선램프를 이용하여 건조 시킨 후 XRD로 분석을 실시하였다.

〈표 II-2〉 FTIR 분석조건

구 분	분석조건
Scan range	1000 ~ 600 cm^{-1}
Sample scan number	16 Scans
Background scan number	16 Scans
Resolution	4 cm^{-1}
Detector	DLaTGS
Beam splitter	MIR-KBr
Laser	He-Ne

〈표 II-3〉 XRD 분석조건

구 분	분석조건
X-ray Tube	Cu(1.54060 Å)
Voltage	40.0 kV
Scan range	26.0 ~ 27.0 deg
Step size	0.0200 deg
Count Time	12.00 sec

3. 표준시료 제조 방법

시료는 시약의 특성(액상, 분말)에 따라 제조 방법을 달리하여 37 mm PVC 필터에 분취하였다. N사 시약의 경우, 제조가 완전히 중단되었기 때문에 표준시료 제조 실험을 실시하지 않았다.

1) A사 결정형 산화규소 시약

A사의 시약의 경우 액상의 형태이므로 달리 제조 과정을 거치지 않고 PVC 필터에 일정 용량을 바로 분취하였다.

시약은 증류수에 결정형 산화규소가 함유되어 있는 시약으로 분취 전 충분히 흔들어 농도를 고르게 한 다음 사용하였다. 시약의 일정량을 오토피펫(Eppendorf, Germany)으로 PVC 필터에 100 μ l, 200 μ l 씩 분취하여 밤새 상온에 두어 건조 시켰다.

2) S사 결정형 산화규소 시약

2-propanol 50 ml에 S사 시약을 넣고 시료 균질화 장치(IKA T 10 basic ULTRA-TURRAX, Germany)를 10분간 작동하여 균질하게 만든 후, 200 ml 비커에 부었다. 시료를 부은 비커에 2-propanol 50 ml를 추가하여 총 양이 100 ml가 되도록 하였다. 그런 다음 교반기를 이용하여 600 rpm 으로 1시간 이상 교반하였다. 위상차 현미경으로 시료가 분산이 잘 되었음을 확인한 후, 교반기를 멈추고 50, 70, 100 μ l 등 오토피펫으로 일정 양을 PVC 필터에 분취하였다. 분취한 후 PVC 필터를 적외선램프로 30분간 건조하였다.

S사의 시약은 입자의 크기가 다양하기 때문에 두 가지 조건으로 나누어 실험을 진행하였다. 하나는 모든 입자 크기를 사용하여 시료를 제조하여 결과값을 비교 분석하였고, 다른 하나는 무거운 입자를 제거하고 작은 크기의

입자만 사용하여 시료를 제조하였다. 작은 입자를 사용하여 시료를 제조할 때는 아래와 같은 과정을 추가하였다.

균일한 크기의 입자를 사용하기 위하여 충분히 분산된 시료의 교반을 멈추고 4시간 동안 상온에 가만히 놓아두었다. 4시간이 지나고 가라앉은 무거운 입자는 제거하고 가벼운 입자만 사용하였다. 가벼운 입자만 새로운 비커에 분리한 후에 교반기로 1시간 이상 교반하였다. 필터에 분취하기 전에 시료가 균질하게 분포되었는지 위상차 현미경과 주사전자현미경으로 확인하였다.

Ⅲ. 연구결과

.....

Ⅲ. 연구결과

1. 관련자료 조사

1) 노출기준 및 작업환경측정분석 방법

(1) 노출기준

고용노동부 산업안전보건법은 결정형 산화규소를 석영, 크리스토파라이트와 트리디마이트로 구분하고 있으며 노출기준(호흡성 분진)은 모두 0.05 mg/m³이다. 미국 산업안전보건청(Occupational Safety & Health Administration, OSHA)은 석영과 크리스토파라이트 등 4종으로 나누어 관리하고 있으며 노출기준은 0.05 mg/m³으로 고용노동부와 동일하다. 미국 산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety & Health, NIOSH)에서도 결정형 산화규소의 노출기준은 0.05 mg/m³으로 관리하고 있다. 미국산업위생사협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)에서는 0.025 mg/m³으로 권장하고 있다.

〈표 Ⅲ-1〉 기관별 결정형 산화규소 노출기준

기관(국가)	결정형 산화규소 종류	노출기준 (mg/m ³)	비고
고용노동부 (한국)	석영	0.05	호흡성
	결정형 크리스토파라이트	0.05	
	결정형 트리디마이트	0.05	
	결정형 트리폴리	0.1	
	용융된 비결정체	0.1	
ACGIH (미국)	석영 크리스토파라이트	0.025	호흡성
NIOSH (미국)	석영 크리스토파라이트 트리디마이트	0.05	호흡성
OSHA (미국)	〈결정형 산화규소〉 크리스토파라이트 석영 트리폴리 트리디마이트	0.05 0.05 0.05 0.05	호흡성
	〈결정형 산화규소 함유분진〉 석영 크리스토파라이트 트리디마이트	(10mg/m ³)/(%SiO ₂ +2) 석영의 1/2 석영의 1/2	호흡성 총분진

(2) 작업환경측정분석 방법

결정형 산화규소의 분석방법으로 NIOSH에서는 X선 회절분석기를 사용하여 분석하는 방법(Method 7500)과 가시광 흡수 분광분석계(Method 7601), 적외선흡수 분광광도계(Method 7602)를 이용하여 분석하는 방법이 있다. 이중 Method 7602가 국내 대부분의 기관에서 사용하는 방법이다.

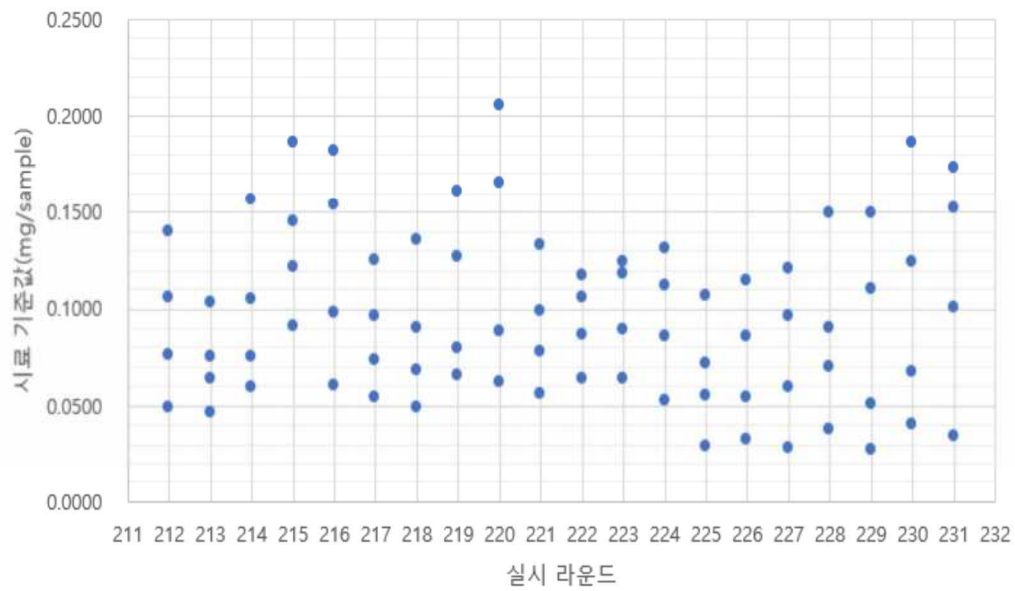
2) 국제정도관리 자료 분석

AIHA에서 실시하는 IHPAT의 2018년부터 2022년까지 5년 간 자료를 확인한 결과, 20 라운드가 실시되었으며 시료의 수는 라운드 당 4개 레벨로 총 시료의 수는 80개이다. 80개의 시료 중 결정형 산화규소의 농도 범위는 0.0270~0.2051 mg/sample 이었다. 2.5 L/min으로 360분간 측정한다고 가정하였을 때, 0.030~0.228 mg/m³ 농도로 노출기준(0.05 mg/m³)의 60.0~455.8% 수준의 농도이다.

그림 III-1은 5년간 실시한 IHPAT 시료의 기준값을 그래프로 나타낸 자료이다. 그래프를 보면 225회부터 가장 낮은 농도의 기준값이 이전 라운드 값에 비하여 낮아졌음을 알 수 있다. 212~224라운드의 가장 낮은 기준값의 평균농도는 0.0594 mg/sample이었으며, 225~231라운드의 평균농도는 0.0318 mg/sample을 나타냈다.

실험실 간의 분석 결과값의 변이(RSD %)도 확인하였다. 표 III-2는 IHPAT 최근 라운드인 231 라운드에서 변이의 범위는 12.3~20.0% 범위를 보였으며, 20%가 넘는 값에 대해서는 변이를 20%만 적용하였다. IHPAT의 증금속 시료의 실험실간 변이(RSD%)가 4~6%를 보이며, 유기용제의 경우 4.5%에서 최대 12.5%의 변이를 보인다. 이에 비하면 결정형 산화규소의 변이는 크다는 것을 알 수 있다.

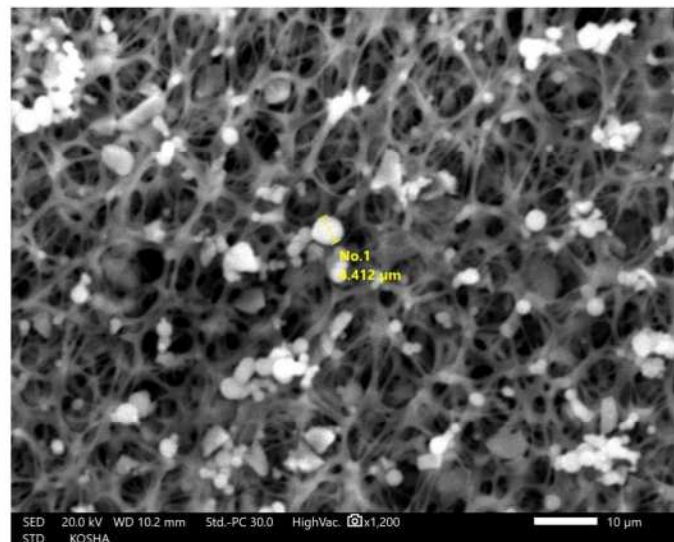
그림 III-2는 IHPAT에서 배포한 결정형 산화규소 시료를 주사전자현미경으로 확대하여 확인한 사진이다. 화면에서 가장 큰 입자의 크기는 약 4.42 μ m로 전체적으로 입자의 크기가 균일하게 보인다.



[그림 Ⅲ-1] 5년간 IHPAT 시료의 라운드별 기준값

〈표 III-2〉 231라운드 기준실험실 간 분석 결과값 변이

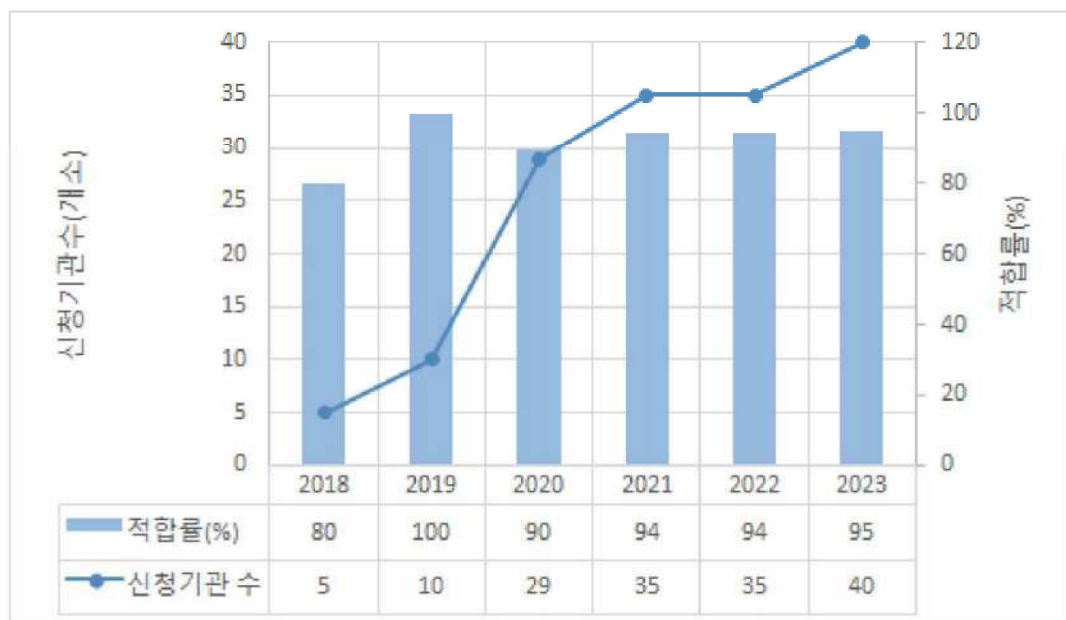
분야	레벨	석면	카드뮴	납	니켈
변이계수 (%)	1	19.3	5.8	4.1	4.1
	2	17.9	4.9	4.0	4.4
	3	20.0	5.0	4.0	4.7
	4	18.2	4.1	4.8	4.3
분야	레벨	벤젠	o-자일렌	톨루엔	결정형 산화규소
변이계수 (%)	1	6.6	8.9	6.3	20.0
	2	6.2	12.5	9.2	12.3
	3	4.5	7.4	6.0	15.8
	4	5.8	11.5	8.7	15.6



[그림 III-2] IHPAT 결정형 산화규소 시료

3) 국내 결정형 산화규소 작업환경측정 자율정도관리 참여기관 결과 분석

결정형 산화규소 정도관리는 2018년도에 자율항목으로 처음 도입되어 5개 신청기관에서 2023년도에는 신청기관이 40개소로 꾸준히 증가하였다. 그림 III-3은 2018년도에서 2023년도까지 6년간 결정형 산화규소 정도관리의 신청기관 수 및 적합률을 나타낸 그래프이다. 최초 실시된 2018년도를 제외하고는 90%이상의 적합률을 보였다. 결정형 산화규소를 측정하는 기관도 2018년도부터 2023년도 10월까지 170개소에서 192개소로 꾸준히 증가하고 있다.



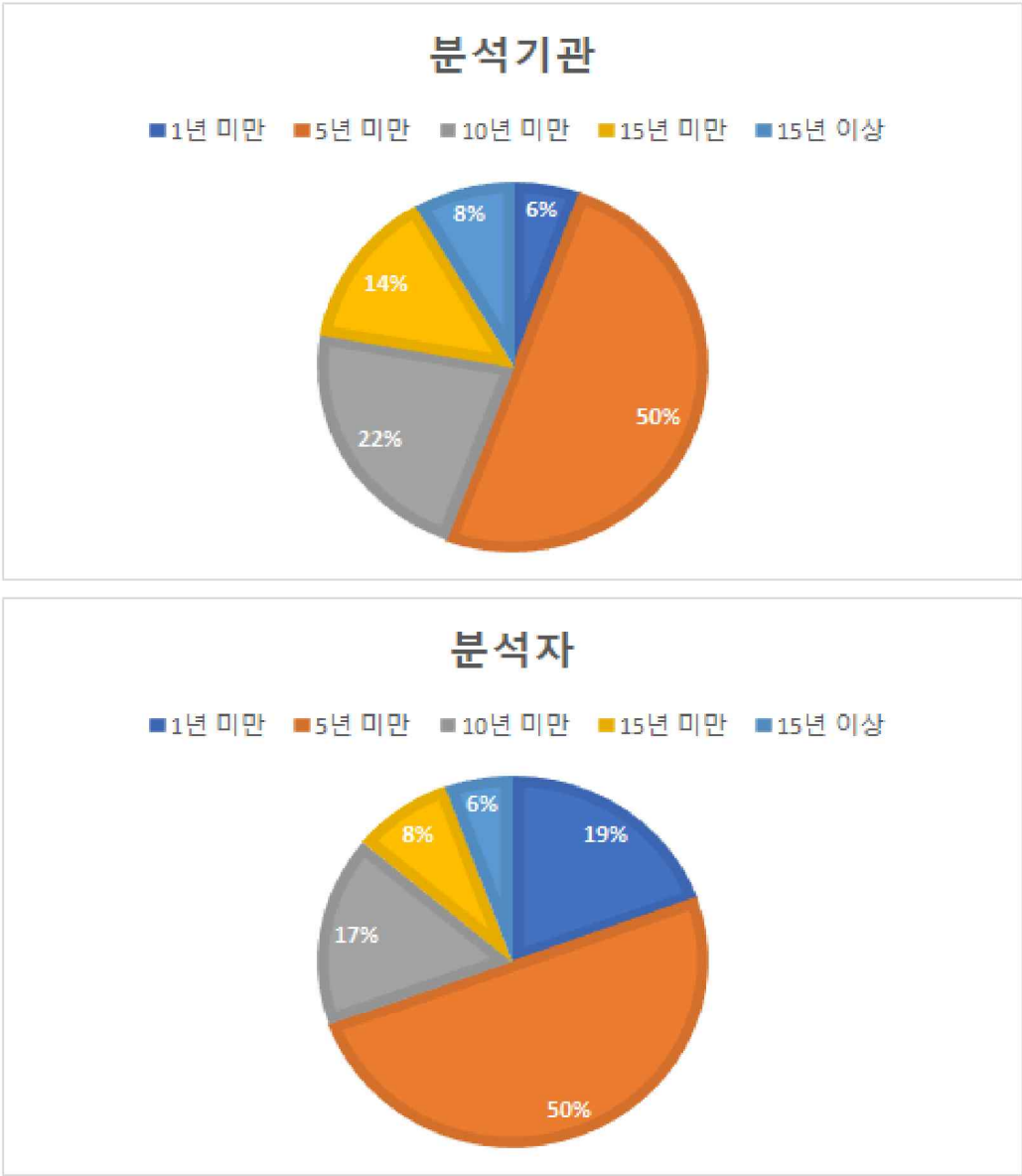
[그림 III-3] 결정형 산화규소 자율정도관리 신청기관 수 및 적합률

4) 설문조사 결과

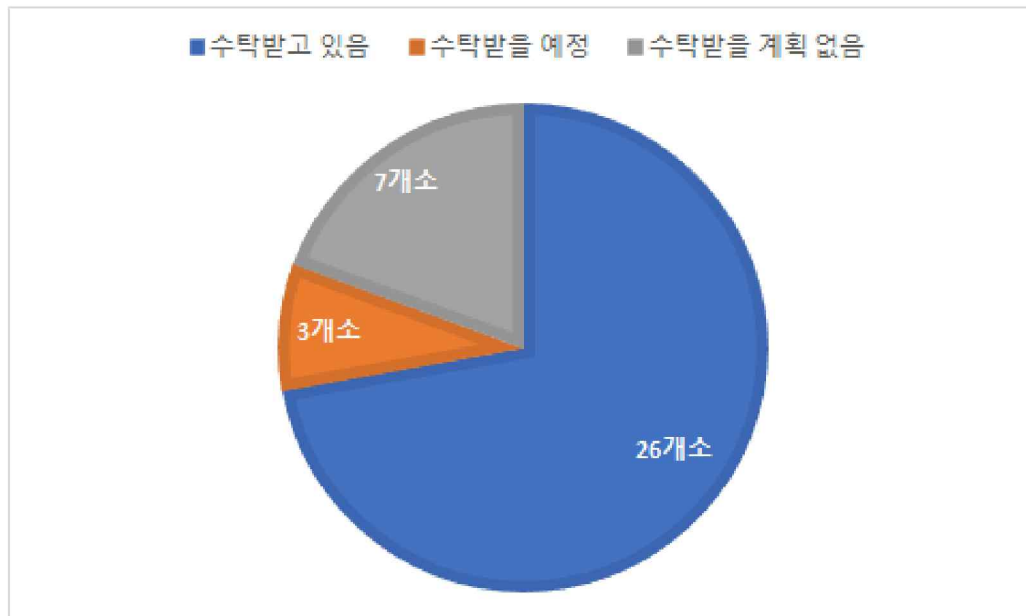
분석기관의 결정형 산화규소 분석 현황 파악을 위하여 2023년도 결정형 산화규소 자율정도관리에 참여한 기관을 대상으로 설문조사를 실시하였다. 총 40개소에 설문조사를 요청하였고, 36개소(90%)가 응답하였다. 설문 조사 문항은 총 6개 문항으로 결정형 산화규소의 분석 기간, 수탁 여부, 검량선 작성 관련, 측정 장비 관련, 분석 장비 관련과 결정형 산화규소 표준시료 분석 참여 여부를 확인하였다.

36개소에서 기관별, 분석자별 분석기간은 그림 Ⅲ-4와 같았다. 분석기관을 기준으로 결정형 산화규소 분석을 수행한 기간은 5년 미만이 50%로 가장 많았으며, 분석을 실시한지 1년이 안 된 기관이 가장 적었다. 분석자 기준으로 결정형 산화규소 분석을 수행한 기간이 5년 미만이 50%로 가장 많았으며, 15년 이상인 분석자가 전체의 6%로 가장 적었다.

분석기관의 결정형 산화규소 분석을 수탁 받고 있는지 여부를 확인한 결과, 그림 Ⅲ-5와 같이 36개소 중 26개소(72%)가 현재 수탁을 받고 있었으며, 3개소(8%)는 수탁을 받을 예정, 7개소(19%)는 수탁을 받을 예정이 없다고 답변하였다.



[그림 Ⅲ-4] 측정기관의 결정형 산화규소 분석 기간



[그림 III-5] 측정기관의 결정형 산화규소 분석 수탁 여부

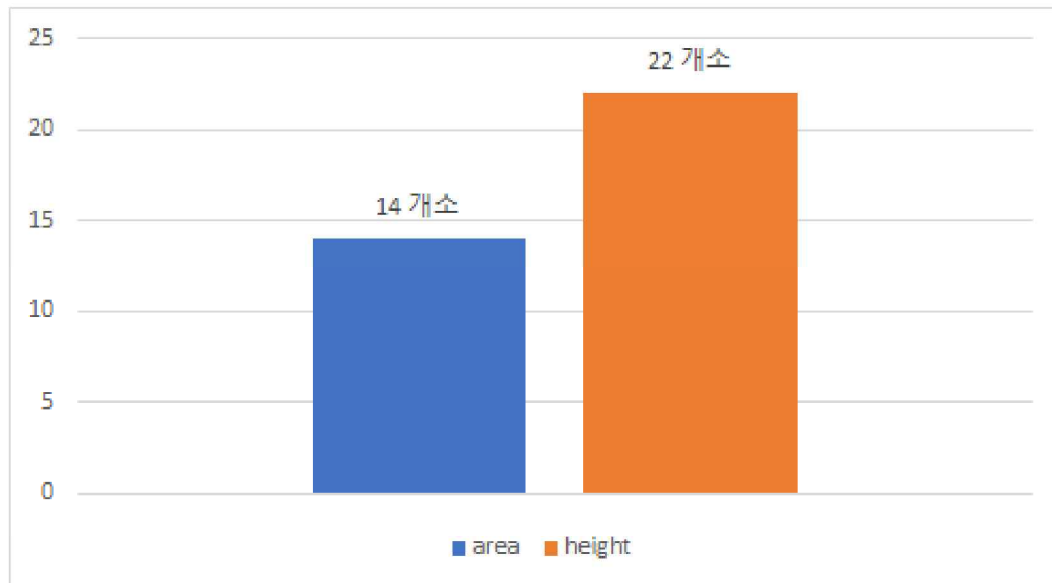
검량선 작성을 위한 표준물질 제조방법 여부를 확인하였다. 외부기관이 제조하여 판매하는 시료를 이용하는 기관이 10개소(28%)였으며, 이 중 7개소가 NIST 시료를 이용한다고 답하였다. 26개소(72%)는 분말 시약을 이용하여 KBr과 혼합하여 직접 제조한다고 답하였다. 표준물질의 농도수준은 외부기관이 제조하여 판매하는 시료를 이용한다고 대답한 기관의 경우, 5~500 μg 의 범위 안에서 실시하였으며, 직접 제조하는 26개소의 기관의 농도는 2~1000 μg 의 범위 안에서 제작하여 사용하였다.

결정형 산화규소를 채취할 때 사용하는 측정 장비는 36개 기관 중 28개소(78%)가 1 종류의 장비를 보유하고 있었으며, 보유 장비의 종류로는 알루미늄 사이클론(23개소), 나일론 사이클론(9개소), HD 사이클론(5개소), 기타 순으로 기관에서 보유하고 있었다(중복 답변 가능).

분석 장비는 36개 기관 모두 FTIR을 이용하여 분석을 실시하였으며 결정형 산화규소 중 석영 분석은 750~820 cm^{-1} 파장에서 실시하였다. 해당 파장에서 분석방법은 그림 III-6과 같이 14개소(39%)는 Area값을 확인

하였으며, 22개소(61%)는 Height를 확인하여 분석한다고 답하였다.

검출한계는 36개소 중 33개소만 답을 하였으며, 1개 기관이 작성한 높은 값(1000 μg)을 제외하고 32개 기관의 평균 검출한계는 1.84 μg 이었다.



[그림 Ⅲ-6] FTIR로 분석 시 결과 적용 방법

5) 관련 문헌 조사

(1) 국내 문헌

국내 문헌은 결정형 산화규소 분석 분야와 작업환경측정 정도관리 분야로 나누어서 살펴보았다.

결정형 산화규소 분석 관련 논문은 4편이며 FTIR과 XRD를 이용한 α -Quartz 분석법(김부욱 등 3명, 2009)을 비교한 결과, 정확도와 정밀도는 유사하나 FTIR 방법은 간접 가능성을 나타내었다. FTIR을 이용한 결정형 규산 분석 시 직접필터법과 회화법의 비교(고원경 등 4명, 2002) 결과, 두 방법은 유사한 결과를 보였으며 세 가지 동형이성체의 결정형 산화규소 분석 시 직접필터법의 사용 가능성을 보여주었다. 환경미화원의 결정형 산화규소 노출에 관한 연구(김부욱 등 7명, 2020)에서는 연탄재 분진에 높은 노출 위험이 있는 경우 작업환경 관리의 필요성이 있음을 알려주었다. 건설 현장에서 발생하는 산화규소 분진에 대한 측정과 개선대책에 관한 연구(황정숙, 2022)에서는 전 근로자를 대상으로 산화규소분진 측정이 이루어져야 한다고 제안하였다.

작업환경측정 정도관리에 관한 연구와 관련하여 4편을 살펴보았다. 결정형 산화규소 측정분석 신뢰성 확보에 관한 연구(권지운 등 4명, 2017)에서는 국내에서 작업자가 노출되는 여러 화학물질 중에서 결정형 산화규소가 관리의 우선순위에 포함되어야 하며, 품질관리를 위해 결정형 산화규소가 정도관리 자율항목에 도입이 필요함을 시사 하였다. 작업환경측정 정도관리 자율항목 중 포름알데히드 도입을 위한 연구(박해동 등 3명, 2018)에서는 포름알데히드 표준시약을 이용하여 시료 제조방법 및 시료의 안정성을 확인하고 자율정도관리 항목으로 적용 여부를 확인하였다. 작업환경측정 정도관리 자율항목 연구 중 수동식시료채취기 도입에 관한 연구(노지원 등 4명, 2019)는 수동식 시료채취기에 관하여 자율항목으로 적용 가능한 여부를 확인하였다. 작업환경측정 정도관리 자율항목 중 무기산류 도입을 위한 연구

(박해동 등 2명, 2020)에서는 황산, 염산, 질산에 대한 음이온을 석영여과지에 도포하여 실시하였으며, 황산이온은 일부 농도를 제외하고 안정성을 보여주었다. 다른 정도관리 물질에 비하여 변이계수가 큰 특성이 있었으며, 작업환경측정 정도관리 자율항목으로 무기산류 적용이 가능함을 시사 하였다.

(2) 국외 문헌

국외 문헌은 결정형 산화규소에 대하여 샘플평가에 관한 논문 1편, 분석평가에 관한 논문 4편과 노출평가에 관한 논문 1편을 살펴보았다.

샘플평가에 관한 논문은 Terry Hayes et al.(2006)이 결정형 산화규소 중 가장 일반적인 α -Quartz에 관한 PAT 시료를 제조하기 위하여 연구한 내용으로 액체 제조 방법과 공기시료 샘플 채취방법을 실험하여 비교하였다. 두 방법 모두 실험실간 RSD 값이 유사하였다.

분석평가에 관한 논문은 Anders on et al.(1983)이 XRD와 IR 방법을 사용하여 공기 중 산화규소(석영, 크리스토파라이트, 트리디마이트를 비교 분석한 결과, 두 방법 모두 편향되지 않았으며 석탄 샘플에 대해 유사한 결과를 제공하였다. Dave K. et al.(2002)은 결정형 산화규소 중 α -Quartz를 분석하기 위하여 샘플을 균질화하고 입자크기를 10 μ m 이하로 체를 거른 후 FTIR로 분석한 결과, 반복적인 정량화 작업에서는 0.1%의 α -석영을 정량화하기에는 어려움이 있을 것으로 예상하였다. Peter Stacey et al.(2003)은 WASP(Workplace Analysis Scheme for Proficiency)를 실시하는 각 연구소간의 분석결과 차이에 대하여 평가하였으며, 연구소별 평균 상대 표준 편차(RSD)는 11.5%로 분석물질의 농도가 증가함에 따라 상대 표준 편차가 서서히 증가하는 경향을 보였다. Martin Harper et al.(2014)은 2003 ~ 2013년 약 10년간 국제정도관리 시료에 관한 분석결과를 비교 하였으며, 분석 장비에 따른 차이와 정도관리 시료 제조의 절차 변화에 따른 차이인지에 관한 연구 결과, 장비에 따른 실험실 간에는 차이는 없었으며 샘플이 낮은 질량일수록 분산이 증가하는 경향을 보였다.

노출평가에 관한 논문은 NIOSH에서 2002년도에 실시한 연구로 결정형 산화규소가 인체에 미치는 영향을 연구하고 이 영향을 줄이기 위해서는 노출 한도를 0.05 mg/m³으로 낮출 것을 권장하였다. 그 이외에 근로자 건강 보호를 위한 방안에 관하여 알려주고 있다.

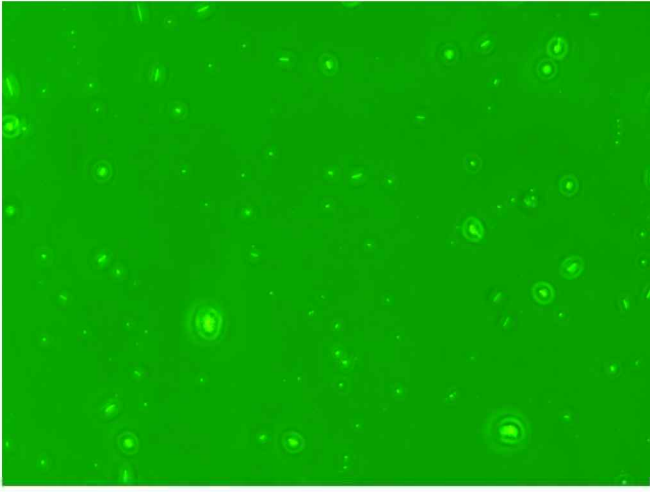
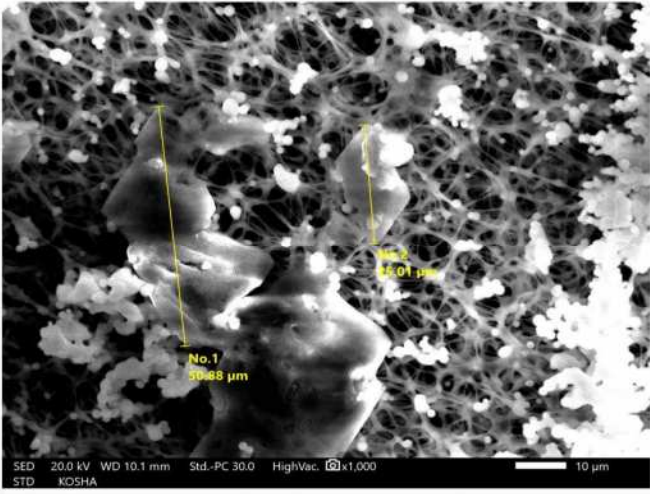
2. 시약 선정

1) 결정형 산화규소 시약 선정

자율 정도관리 시료 제조에 적합한 시약을 선정하기 위해 A사, N사, S사에서 제조하는 세 개의 결정형 산화규소(석영) 시약의 특성을 확인하였다.

(1) A사 결정형 산화규소 시약

A사의 결정형 산화규소 시약(WC-SIO₂-10X-1)은 액상 상태로 불산이 미량 함유된 증류수에 결정형 산화규소가 있으며 농도는 1000 $\mu\text{g/ml}$ 이다. 그림 III-7은 액상 시약을 유리판 위에 떨어뜨린 후 위상차 현미경(Eclipse Ni-U, NIKON, Japan)으로 400배 확대하여 확인한 사진과 주사전자현미경(JSM-IT 200A, JEOL, Japan)으로 1000배 확대하여 확인한 시약의 입자이다. 입자의 크기와 모양은 고르지 않았으며, 주사전자현미경-에너지분산형 분광분석계(SEM-EDS)로 규소 원자를 확인한 후 해당 입자의 크기를 측정한 결과, 25 μm 와 50 μm 가 넘는 크기를 보였다.

위상차현미경 (PCM)	
주사전자현미경 (SEM)	

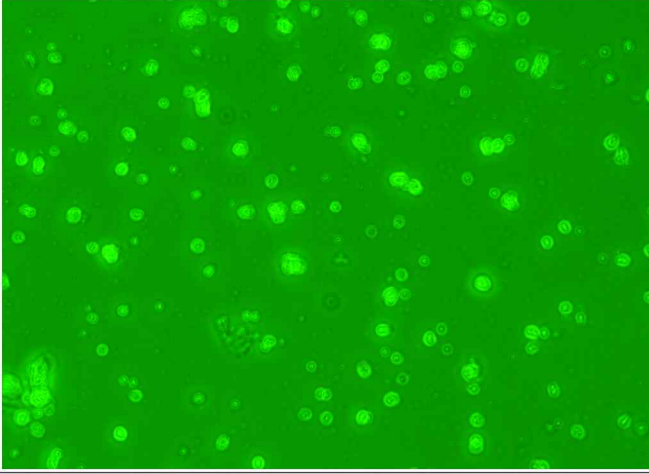
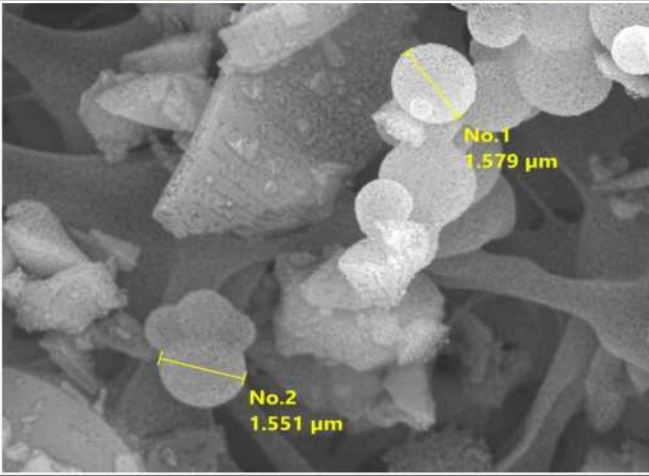
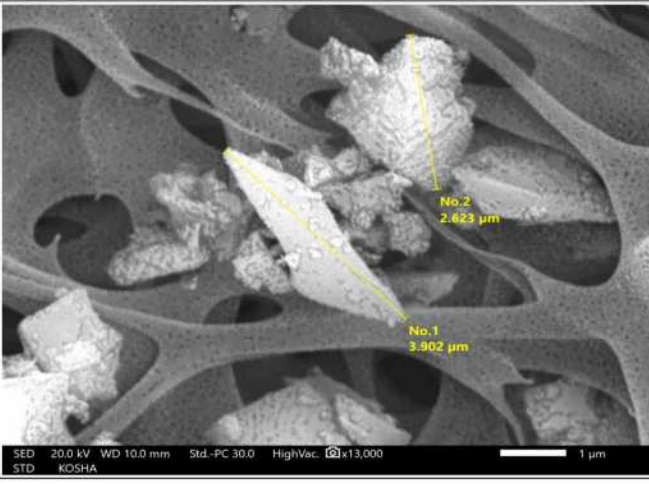
[그림 III-7] A사의 결정형 산화규소 입자

(2) N사 결정형 산화규소 분말 시약

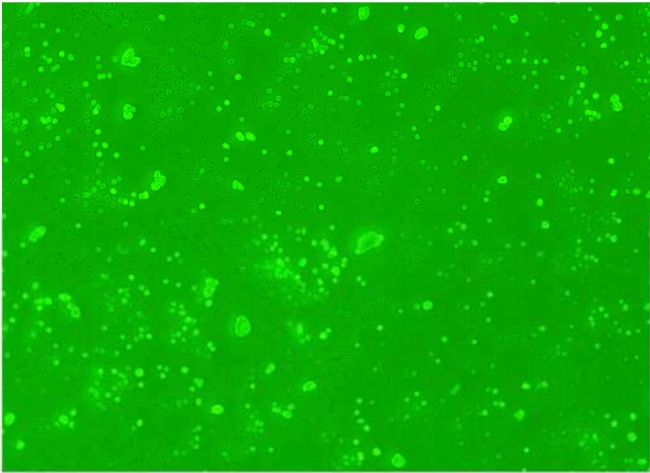
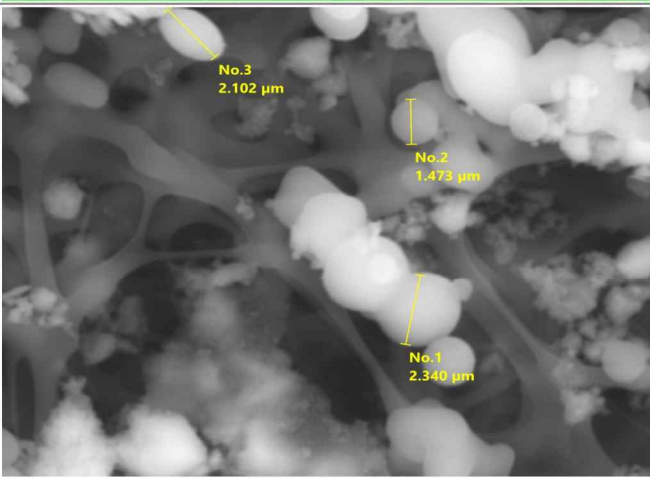
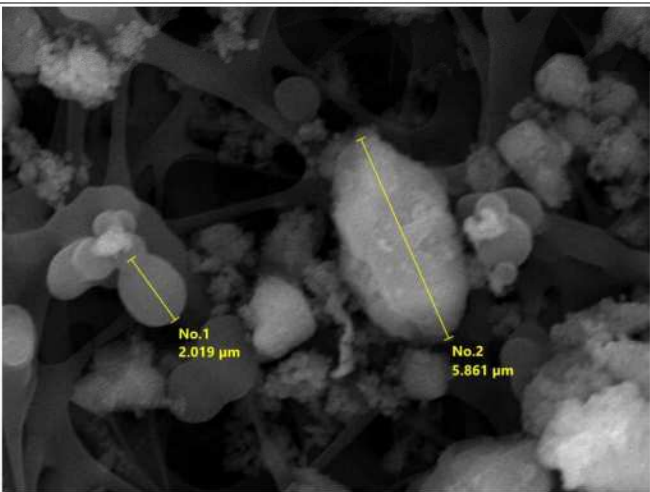
N사의 결정형 산화규소 시약(1878a)의 입자의 크기는 $0.95\sim 3.78\ \mu\text{m}$ 사이이고 평균 입자 크기는 $1.59\ \mu\text{m}$ 이다. 해당 시약은 XRD의 Standard용으로 제조된 시약으로 현재는 제도가 중단되었다. N사 시약을 2-propanol에 넣고 분산시킨 후 유리판 위에 떨어뜨려 위상차현미경으로 확인하였다. 그림 III-8과 같이 위상차현미경으로 입자를 확인 시 고른 분포를 보였으나, 시약을 PVC 필터에 주입 후 주사전자현미경으로 시약을 확인한 결과 입자의 크기가 $1.55\ \mu\text{m}$ 의 둥근 모양의 입자와 최대 길이 $3.902\ \mu\text{m}$ 의 다각형 모양의 입자 등 다양하게 존재하였다.

(3) S사 결정형 산화규소 분말 시약

S사의 결정형 산화규소 분말(S5361)은 입자의 크기가 $0.5\sim 10\ \mu\text{m}$ 였으며 시약의 80%가 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 크기의 입자로 이루어져 있다. 그림 III-9는 S사 분말 시약을 2-propanol에 넣고 분산시킨 후 위상차현미경으로 400배 확대하여 본 화면과 주사전자현미경으로 5천 배 이상 확대하여 확인한 사진이다. N사 시약보다 다양한 크기의 입자가 보였다. 주사전자현미경으로 입자 크기를 측정한 결과, $0.74\ \mu\text{m}$ 에서 $5.86\ \mu\text{m}$ 크기까지 다양한 크기의 입자가 존재하였다.

위 상 차 현 미 경 (PCM)	
주 사 전 자 현 미 경 (SEM)	
	

[그림 III-8] N사의 결정형 산화규소 입자

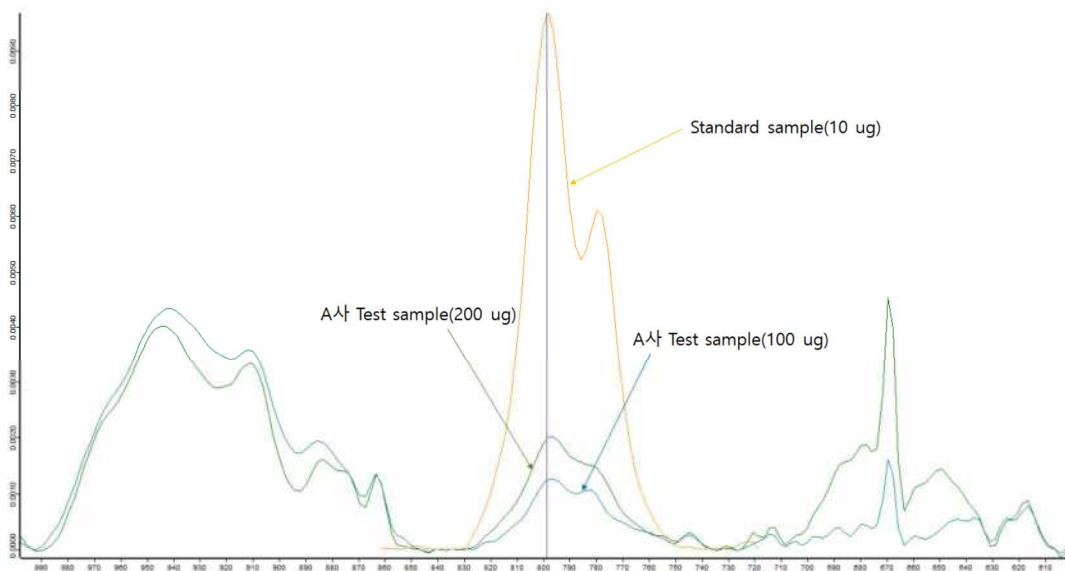
위 상 차 현 미 경 (PCM)	
주 사 전 자 현 미 경 (SEM)	
	

[그림 Ⅲ-9] S사의 결정형 산화규소 입자

3. 결정형 산화규소 시약에 따른 시료 제조 분석 결과

1) A사의 시약 표준시료 제조 결과

농도 1000 $\mu\text{g/ml}$ A사 시약을 PVC 필터에 100 μl , 200 μl 씩 각각 분취하여 Standard 시료와 FTIR로 분석하여 그래프를 비교하였다. Standard 시료는 N사 SRM 2950a 시료 중 결정형 산화규소가 10 μg 함유된 시료이다. 1000 $\mu\text{g/ml}$ 시약을 100 μl 와 200 μl 각각 분취한 시료의 농도는 100 μg 과 200 μg 에 해당하는 피크 높이를 보여야 하나, 800 cm^{-1} 파장에서 가장 높은 피크를 확인한 결과 A사 시약의 피크는 해당 농도(100 μg , 200 μg)의 1.6%, 1.1%가 검출되었다[그림 III-10].

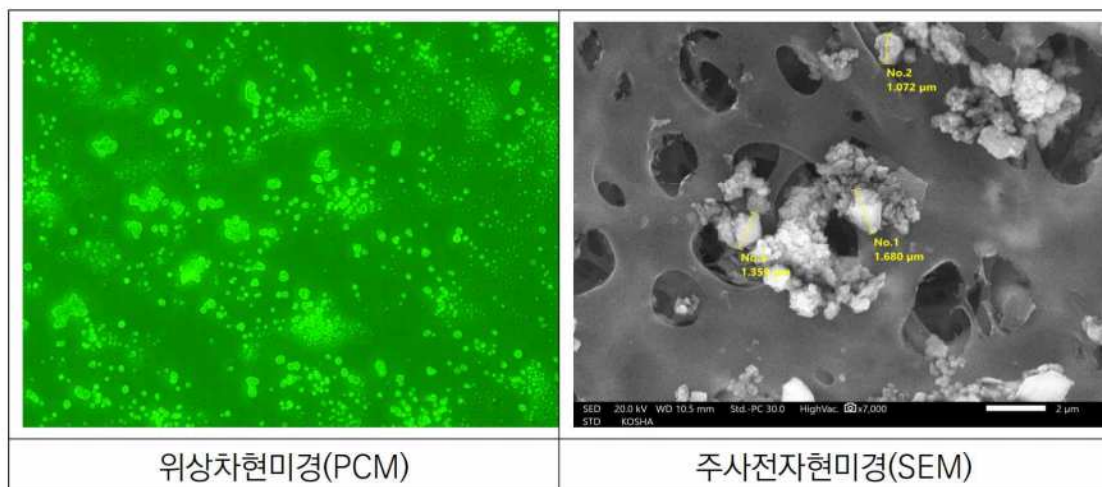


[그림 III-10] A사 시료 그래프(FTIR)

2) S사의 시약 표준 시료 제조 결과

(1) 모든 입자를 사용하여 실험한 결과

입자 크기가 다양한 S사 시약의 모든 입자를 사용하여 시료를 제조하였으며, 시약 100 mg을 2-propanol 50 ml에 넣고 분산시킨 후 2-propanol을 50 ml 추가하였다. 1시간 이상 교반하여 최종 농도가 1.00 mg/ml가 된 시료를 PVC 필터에 각각 분취하였다. 그림 III-11은 시약을 2-propanol에 1시간 동안 교반시켜 분산된 시약으로 일부 시약이 뭉쳐져 있는 것을 볼 수 있다.



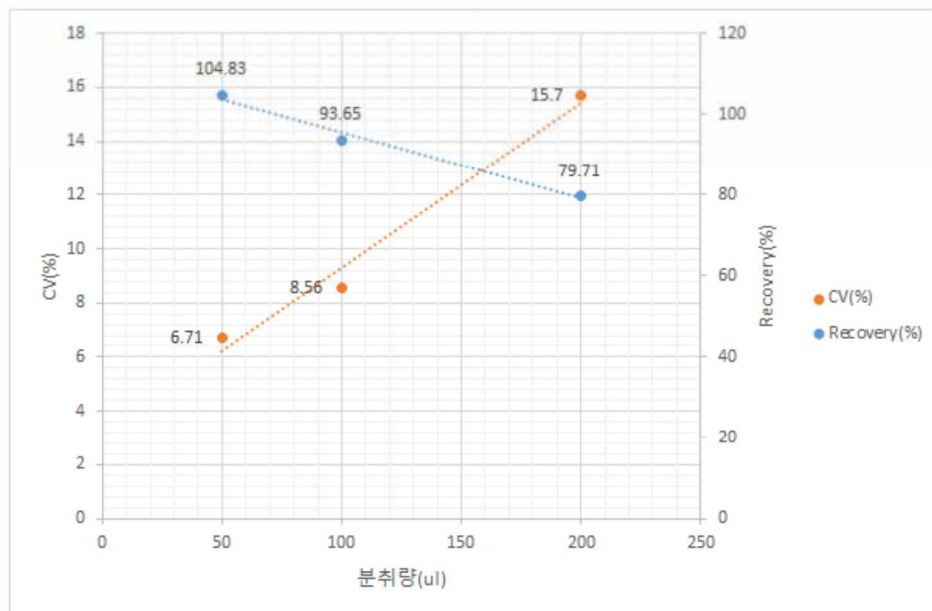
[그림 III-11] 1시간동안 교반 후 분산된 결정형 산화규소 입자 상태

제조한 시료를 PVC 필터에 50, 100, 200 μ l 씩 분취하였다. 표 III-3과 그림 III-12에 분취량에 따른 변이계수(CV %)와 회수율(%)을 나타내었다.

50 μ l, 100 μ l, 200 μ l 씩 필터에 분취하여 분취량에 따른 결과를 확인하였다. 분석결과 변이계수는 각각 6.71%, 8.56%, 15.7%로 그림 III-12와 같이 분취량이 증가할수록 높은 변이계수를 보였으며, 평균 회수율은 104.0%, 94.0%, 79.5%로 낮아졌다.

〈표 III-3〉 분취량(농도)에 따른 결과

분취량 (μ l)	시료수 (개)	이론농도 (mg/sample)	평균농도 (mg/sample)	표준편차	변이계수 (CV%)	회수율 (%)
50	5	0.050	0.052	0.0035	6.71	104.0
100	5	0.100	0.094	0.0080	8.56	94.0
200	5	0.200	0.159	0.0250	15.7	79.5



[그림 III-12] 분취량에 따른 변이계수와 회수율

시료 제조의 재현성을 확인하기 위하여 위의 실험에서 제조한 시약(1.00 mg/ml)을 50 μ l 씩 알짜에 따라 제조하여 분석하였다[표 III-4]. 시약을 제조한 날 PVC 필터에 분취한 시료와 시약제조 2일 후 분취한 시료, 그리고 시약을 제조하고 3일 후 분취하여 제조한 시료를 확인하여 비교 분석하였다. 시약 제조 당일과 제조 후 2일이 지난 후, 제조한 시료는 평균농도와 회수율에 약간의 차이를 보이지만 변이계수는 유사하게 나왔다. 그러나 제조 후 3일이 지난 시약으로 분취하여 분석한 결과는 변이계수가 12.28%였으며 회수율은 113.83%가 나왔다.

위의 실험과 동일한 알짜에 제조된 시약으로 적은 양(25 μ l)을 PVC 필터에 분취하여 시료를 분석한 결과를 확인하였다. 회수율은 108.75%, 변이계수는 10.4%로 50 μ l를 분취했을 때보다 더 높은 변이계수를 보였다. 이는 적은 양을 분취 할수록 큰 입자에 따른 영향을 받을 수 있을 것으로 판단되어 무거운 입자를 제외한 시약을 사용하여 시료 제조 후, 결과를 비교·분석해 보았다.

〈표 III-4〉 제조 날에 따른 시료 분석 결과

시료 제조 날	분취량 (μ l)	시료수 (개)	이론농도 (mg/sample)	평균농도 (mg/sample)	표준 편차	변이계수 (CV%)	회수율 (%)
제조 날	50	5	0.0500	0.0524	0.0035	6.71	104.83
제조 후 2일 경과	50	10	0.0500	0.0477	0.0031	6.42	95.46
제조 후 3일 경과	50	10	0.0500	0.0569	0.0070	12.28	113.83

(2) 장비에 따른 분석 결과

동일한 농도로 제작한 시료를 FTIR과 XRD로 분석하여 결과를 비교하여 보았다. FTIR로 분석하였을 때보다 XRD로 분석하였을 때가 더 낮은 변이 계수를 보였으나, 분석한 평균값에 많은 차이를 보였다. FTIR은 이론농도에 1.14에 해당하는 분석값을 보였으며, XRD는 이론농도에 0.70에 해당하는 값을 보였다.

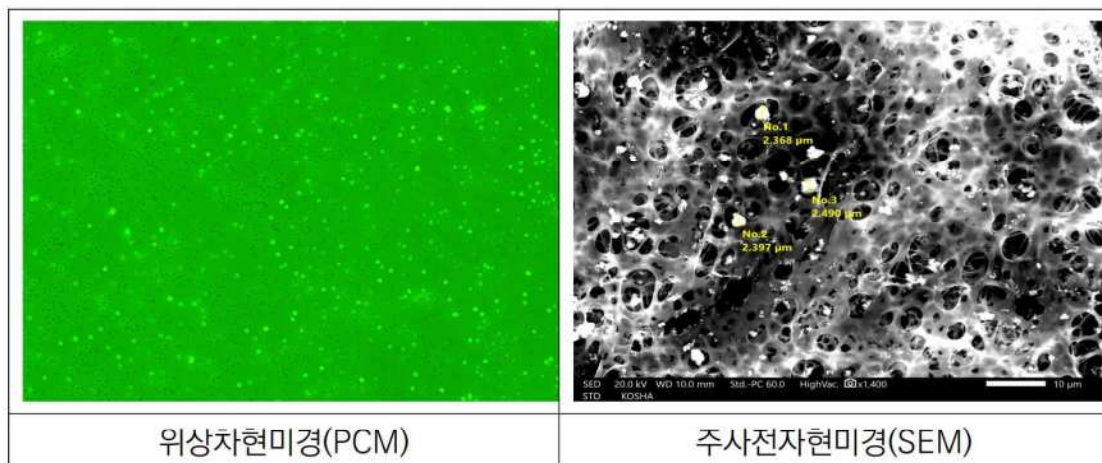
〈표 III-5〉 분석 장비별 시료 분석결과

장비	시료수	이론농도 (mg/sample)	CV (%)	AM±SD (mg/sample)	Ratio (분석농도/이론농도)
FTIR	10	0.0500	12.28	0.0569±0.0070	1.14
XRD	10	0.0500	8.16	0.0349±0.0028	0.70

(3) 무거운 입자를 제외하고 실험한 결과

앞서 실험에서 서술한 바와 같이 무거운 입자를 제거하고 가벼운 입자로 실험을 진행하기 위하여 다음과 같이 실험을 실시하였다.

2-propanol에 결정형 산화규소를 분산시킨 후 4시간이 지난 후 무거운 입자가 가라앉은 상태에서 위에 떠있는 가벼운 입자만 새로운 비커에 담아 위상차현미경으로 입자 상태를 확인하였다. 그림 III-13은 무거운 입자를 제거하고 가벼운 입자만 분산된 시약으로 무거운 입자를 제거하기 전의 상태보다 균일한 크기의 입자가 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. 주사전자현미경으로 확인한 시약 입자의 크기는 약 $2.5\ \mu\text{m}$ 미만의 크기가 확인되었다.



[그림 III-13] 무거운 입자를 제거한 결정형 산화규소 입자 상태

제조한 시료를 25, 50, 80 μ l 씩 용량을 달리하여 PVC 필터에 분취하였다. 분취량에 따른 분석결과는 표 III-6과 같다. 2-propanol에 분산된 결정형 산화규소 중 일부만 취하여 시료를 제조하였으므로 이론적 농도는 알 수 없었다. 80 μ l를 분취한 시료 중 하나를 손실하여 총 시료 수는 9개로 분석을 실시하였다. 분취량에 따른 분석결과의 일정한 경향은 보이지 않았지만 분취량이 80 μ l 일 때 가장 낮은 변이계수를 보였다.

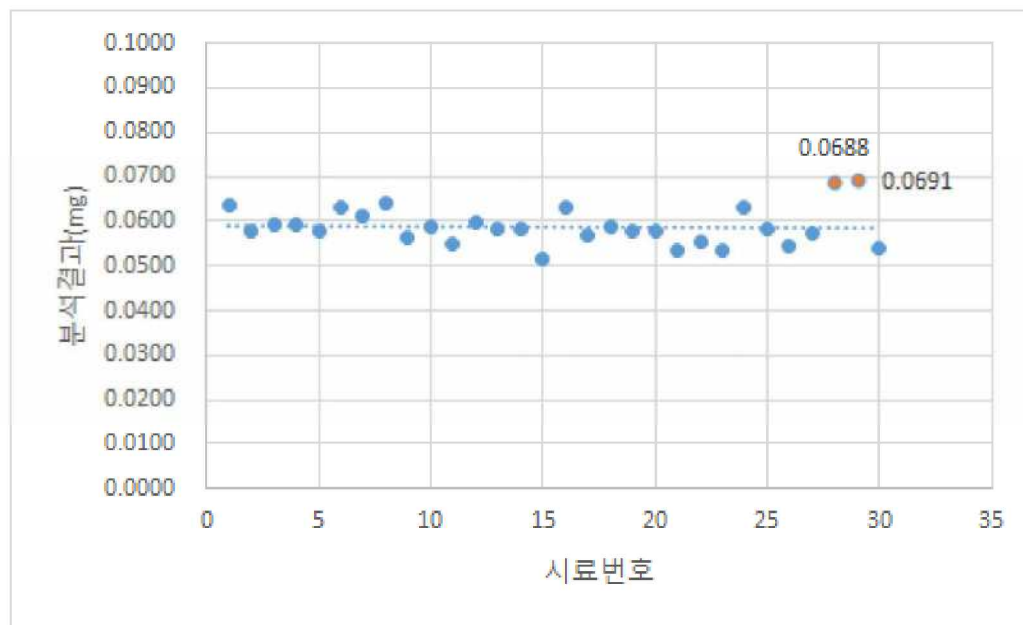
〈표 III-6〉 분취량에 따른 분석결과(무거운 입자 제외)-저농도

분취량 (μ l)	시료수 (개)	평균농도 (mg/sample)	표준편차	변이계수 (CV%)
25	10	0.0216	0.0012	5.54
50	10	0.0386	0.0034	8.94
80	9	0.0601	0.0016	2.68

그러나 위의 시료로 80 μ l 씩 분취하여 시료 30개를 제조하여 분석한 결과, 변이계수는 7.20%로 10개 제조한 시료보다 높은 변이계수를 보였다[표 III-7] [그림 III-14].

〈표 III-7〉 80 μ l 분취한 30개 시료의 분석결과

분취량(μ l)	시료수(개)	평균농도 (mg/sample)	표준편차	변이계수 (CV%)
80	30	0.0588	0.0042	7.20



[그림 III-14] 80 μ l 분취한 시료의 분석결과

(4) 무거운 입자를 걸러내고 실험 - 농도별 제조

위의 방법과 같이 무거운 입자를 걸러내고 가벼운 입자만 취하여 다른 농도를 각각 10개씩 제조하여 결과를 확인하였다.

제조 농도를 높이기 위하여 300 mg 결정형 산화규소에 2-propanol을 50 ml만 넣고 30분간 초음파 후 1시간 이상 교반하여 4시간 동안 상온에 그대로 두었다. 그 후 가벼운 입자를 새로운 비커에 담아 50, 80, 100 μ l씩 PVC 필터에 분취하여 각 농도별 시료를 10개씩 제조하였다. 결과는 표 III-8과 같으며 농도 및 분취량에 따른 일정한 패턴 및 변이계수는 보이지 않았다.

〈표 III-8〉 분취량에 따른 분석결과(무거운 입자 제외)-고농도

분취량 (μ l)	시료수 (개)	평균농도 (mg/sample)	표준편차	변이계수 (CV%)
50	10	0.0670	0.0063	9.45
80	10	0.1003	0.0120	11.97
100	10	0.1193	0.0097	8.16

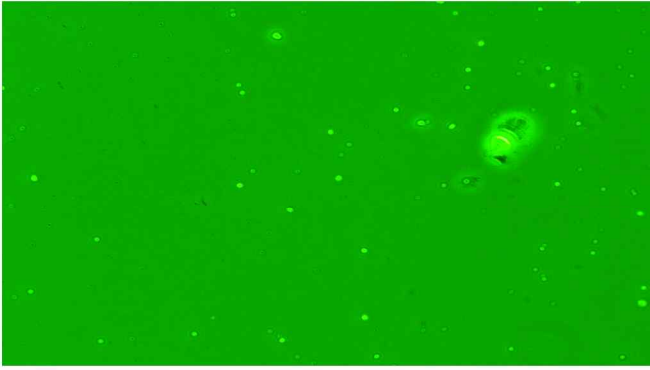
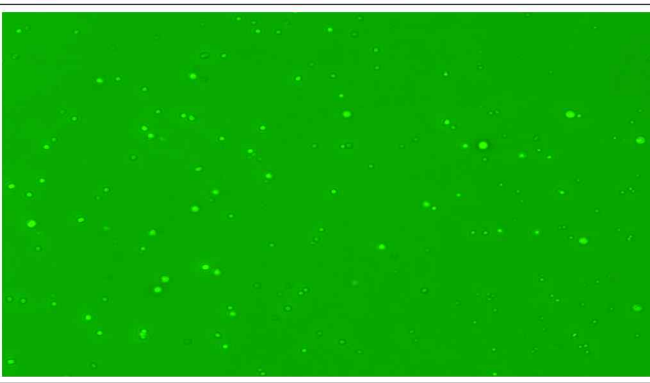
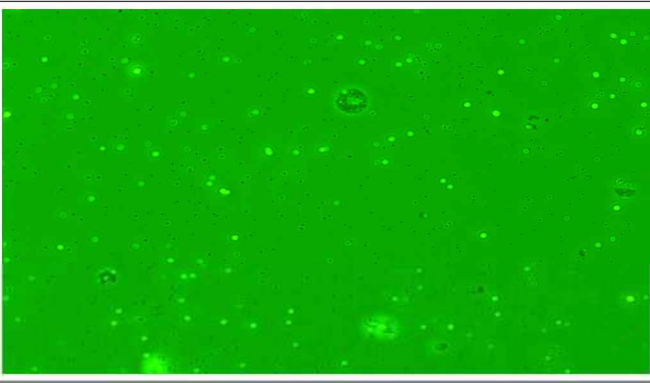
(5) 피펫 팁의 사용 횟수에 따른 오염여부 확인

무거운 입자를 제외하여 제조한 시료에서도 일정한 변이계수를 보이지 않아 시료 제조에 영향을 주는 다른 요인을 확인하고자 하였다. 시료 제조 후 피펫 팁에 결정형 산화규소의 잔여 여부를 확인하였다.

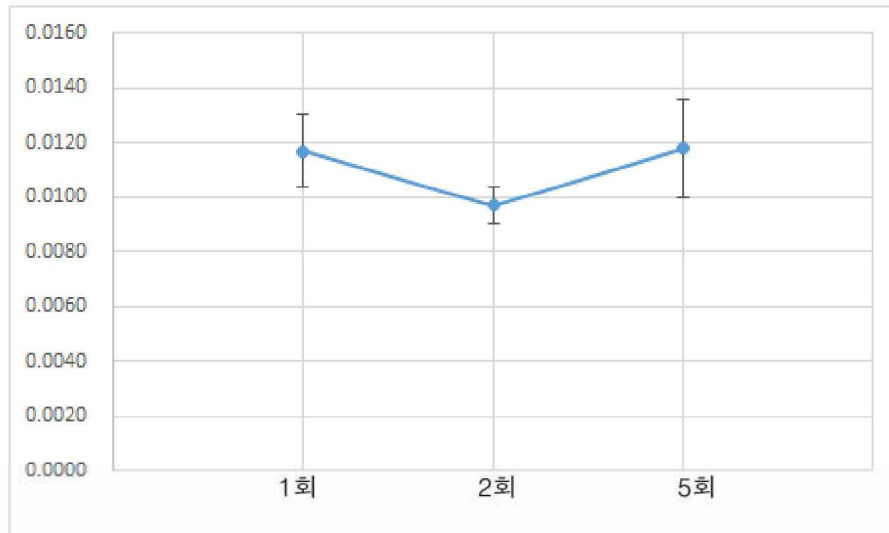
피펫으로 시료를 1회 분취 한 후, 피펫 팁을 교환하지 않고 동일한 피펫 팁으로 순수한 2-propanol만 취한 다음 유리판과 PVC 필터에 분취하였다. 동일한 방법으로 피펫 팁을 교환하지 않고 시료를 2회 피펫팅한 다음 순수한 2-propanol를 취하였을 때 피펫에 남은 결정형 산화규소의 농도, 5회 피펫팅한 다음 순수한 2-propanol를 취하였을 때 피펫에 남은 결정형 산화규소의 농도를 각각 3회씩 확인하였다.

그림 III-15는 횟수별로 피펫 팁을 사용한 후 깨끗한 2-propanol를 유리판에 분취하여 남아있는 결정형 산화규소를 위상차 현미경으로 확인한 사진이다. 그림 III-16은 횟수별로 사용한 피펫 팁에 남은 결정형 산화규소를 FTIR로 분석한 농도이다. 위상차 현미경으로 확인 시 사용 횟수가 증가할수록 피펫 팁에 남아있는 결정형 산화규소도 증가하는 것으로 보인다. 그러나 PVC 필터에 분취한 후 FTIR로 분석한 잔여 결정형 산화규소는 피펫 팁의 사용 횟수에 따른 뚜렷한 증가가 보이지 않았다.

팁의 재사용 횟수에 따른 평균 농도는 1회 분취 0.0117 mg/sample, 2회 분취 0.0097 mg/sample, 5회 분취 0.0118 mg/sample이 검출되었다. 동일한 방식으로 100 μ l씩 분취하여 제조한 시료 농도(평균농도가 0.1193 mg/sample)의 9.81%, 8.13%, 9.89%가 검출되어 시료 제조에 영향을 미칠 수 있을 것으로 보인다.

1회 사용 후 남은 결정형 산화규소 입자	
2회 사용 후 남은 결정형 산화규소 입자	
5회 사용 후 남은 결정형 산화규소 입자	

[그림 Ⅲ-15] 피펫 팁 재사용 횟수별 팁의 오염입자분포(현미경)



[그림 III-16] 피펫 재사용 횟수별 팁의 오염농도(x축:횟수, y축:농도)

(6) 피펫 팁을 교체하면서 시료 제조

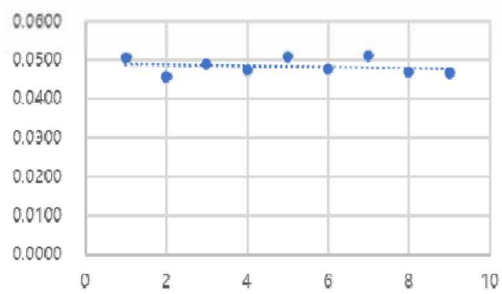
PVC 필터에 시료를 분취할 시 매번 피펫 팁을 바꿔가며 시료를 제조하여 결과를 비교 분석하였다.

결정형 산화규소 100 mg을 50 ml 2-propanol에 넣고 적절히 분산시킨 후 4시간 동안 무거운 입자가 가라앉도록 상온에 두었다. PVC 필터에 100 μ l씩 분취하되 매번 피펫 팁을 바꿔가면서 제조하였고 동일한 실험을 1차, 2차로 두 번 실시하여 결과를 비교하였다. 2차 실험에서 시료 10개를 제조하였으나, 전처리 과정에서 2개를 손실하여 총 8개 시료로 확인을 하였다.

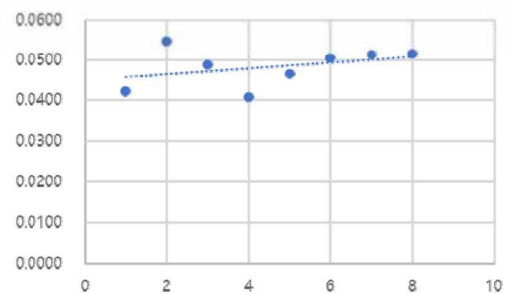
두 실험 모두 평균값은 유사하였으나, 1차 실험에서는 변이계수가 4.45%, 2차 실험에서는 10.01%로 차이를 보였다[표 III-9]. 시료의 수 차이에 따른 영향일 수도 있으나, 그래프[그림 III-17]로 시료의 분석 결과를 비교하였을 때 농도가 흔들렸다는 것을 볼 수 있다.

〈표 III-9〉 피펫 팁 교체에 따른 시료의 재현성 확인

실험 회차	분취량 (μ l)	시료수 (개)	평균농도 (mg/sample)	분취량 (μ l)	변이계수 (CV%)
1차	100	10	0.0480	0.0021	4.45
2차	100	8	0.0483	0.0048	10.01



1차 실험



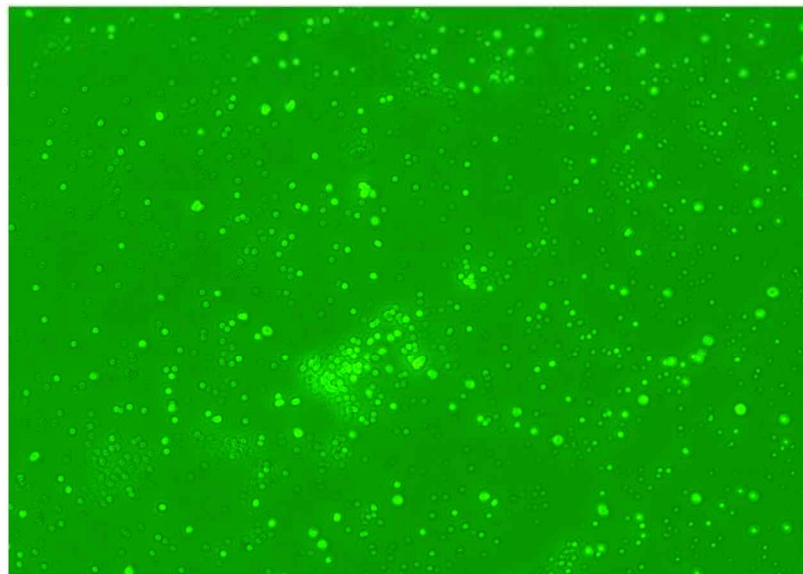
2차 실험

[그림 III-17] 팁 교체 방식으로 제조한 시료의 분석 결과

(7) 분취 시 마다 피펫 팁 교체 및 15시간 상온에 놔둔 후 가벼운 입자만 취하여 제조

앞에서 시료 제조 결과 시료 제조의 방법에 따른 특성이 보이지 않으며, 제조 시 마다 균질성의 재현성이 떨어져 팁 외에 다른 원인을 확인 하였다.

시약을 2-propanol에 넣고 교반한 뒤 4시간 동안 무거운 입자를 가라 앉힌 다음 위에 가벼운 입자만 취하여 시료를 위상차 현미경으로 다시 확인한 결과, 그림 III-18과 같이 4시간 이후에도 큰 입자가 일부 확인이 되었다. 따라서 이런 영향을 제거하기 위하여 동일하게 시료를 제조한 뒤 밤새 (15시간 이상) 입자를 가라앉혀서 다음날 무거운 입자만 제외하고 위에 떠있는 입자만 취하여 시료를 제조하였다. 시료 제조 과정은 다음과 같다.



[그림 III-18] 4시간 동안 가라앉힌 후 가벼운 입자만 취한 시료

100 mg 결정형 산화규소를 50 ml 2-propanol에 넣고 시료 균질화 장치로 10분간 분산, 2-propanol 50 ml를 추가로 넣어 총 양이 100 ml가 되게 하였다. 교반기로 1시간 이상 분산 시켜준 후 교반을 멈추고 15시간 이상 상온에 두고 무거운 입자가 가라앉도록 하였다. 다음날 위에 떠있는 가벼운 입자만 취하여 다시 교반한 후 PVC 필터에 70, 100 μ l 씩 분취하여 총 30개의 시료를 제작하였다.

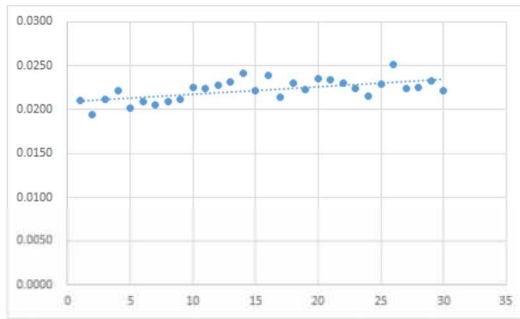
그리고 농도를 높이기 위하여 2-propanol 용량을 위 실험에 절반인 50 ml만 넣은 다음 동일한 방법으로 시료를 PVC 필터에 70, 100 μ l 씩 분취하여 총 4개 농도 시료를 30개 씩 제작하여 농도와 균질성을 확인하였다. 전처리 과정에서 시료를 손실하여 일부 농도는 시료수가 28개 또는 29개로 분석하였다.

작은 입자만 취한 후 매번 팁을 바꿔가며 시료를 제작한 결과 표 III-10와 같이 4종류의 농도에 따른 변이계수가 4.80%에서 최대 6.09%가 나왔다.

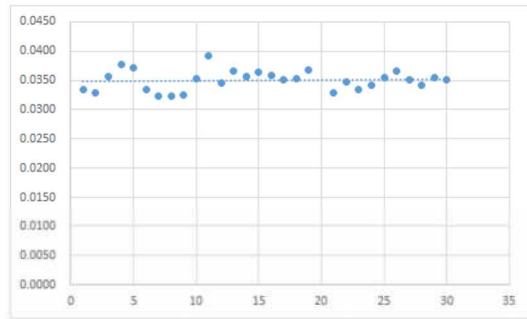
그림 III-19에 농도별 시료 분석결과를 그래프로 나타내었다.

〈표 III-10〉 농도별 표준편차와 변이계수

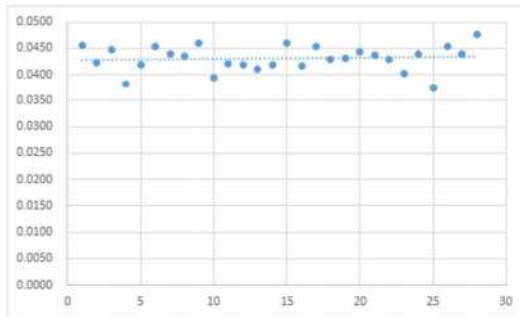
평균농도 (mg/sample)	분취량 (μ l)	시료수 (개)	표준편차	변이계수 (CV%)
0.0223	70	30	0.00126	5.65
0.0350	100	29	0.00168	4.80
0.0431	70	30	0.00253	5.88
0.0553	100	28	0.00336	6.09



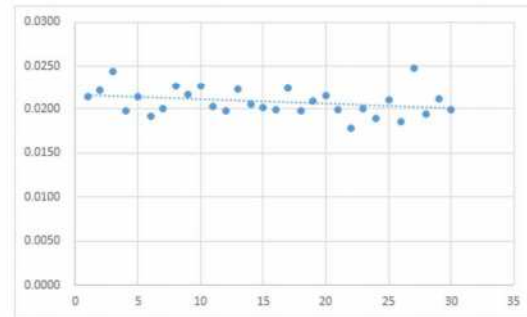
(A)평균농도 : 0.0223 mg/sample



(B)평균농도 : 0.0350 mg/sample



(C)평균농도 : 0.0431 mg/sample



(D)평균농도 : 0.0553 mg/sample

[그림 Ⅲ-19] 농도별 시료 분석 결과 그래프(x축:시료번호, y축:농도)

(8) 시료의 균질성 확인

앞서 실시한 방법으로 제조된 시료의 균질성을 확인하고자 변이계수 이외에 아래의 식을 이용하였다.

$$s_s \leq 0.3\sigma_{pt}$$

s_s : 표본-간 표준편차

σ_{pt} : 숙련도 평가를 위한 표준편차

표본-간 표준편차는 제조된 시료, 숙련도 평가를 위한 표준편차는 2018년부터 2022년간 실시한 IHPAT에서 제공하는 자료 중 기준값이 유사한 농도의 표준편차를 적용하였다. 시료의 균질성을 확인한 결과, 시료의 변이계수가 6% 미만인 0.0223 mg, 0.0350 mg, 0.0431 mg 농도의 시료는 균질성이 확인되었지만 변이계수가 6% 이상인 0.0553 mg은 균질성이 낮은 것으로 보인다[표 III-11].

〈표 III-11〉 시료의 균질성 확인

제조 시료의 평균농도(mg)	표준편차(ss)	변이계수 (CV%)	IHPAT 시료의 기준값(mg)	IHPAT 표준편차 (σ_{pt})	$0.3\sigma_{pt}$
0.0223	0.00126	5.65	0.0270	0.0048	0.00145
0.0350	0.00168	4.80	0.0325	0.0065	0.00195
0.0431	0.00253	5.88	0.0460	0.0092	0.00276
0.0553	0.00336	6.09	0.0559	0.0106	0.00317

(9) 분석 숙련도 평가 시료 결과

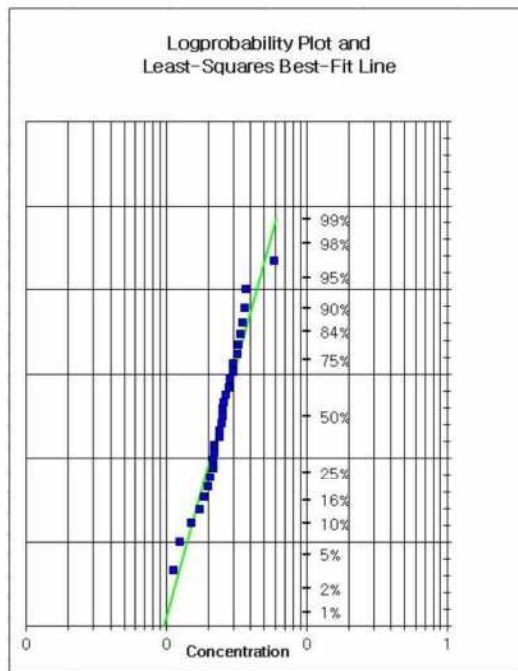
균질성이 확인된 시료를 분석에 참여한 기관에 배포하여 분석 결과 및 실험실 간 변이계수를 확인하였다. 분석에 참여한 기관은 총 30개소였으며, 각 기관별 두 개 레벨의 제조 시료를 송부하였다. 30개 기관의 분석 결과값과 연구원에서 분석한 결과값을 서로 비교하였다.

Level 1, 2 시료 모두 총 30개 시료에서 이상값 2개를 제외하고 28개 시료에 대하여 분석값을 사용하여 적합범위를 산정하였다. 기관에서 분석한 결과값의 변이계수(%)는 Level 1은 34.96%, Level 2는 27.40%로 20%를 초과하여 변이계수(%)는 20%를 적용하여 평균값을 계산하였다. 이는 IHPAT에서 실시하는 방법으로 해당 시료에 대한 결과도 동일하게 적용하였다. 기준값 및 적합범위는 표 III-12, 기관의 레벨 별 시료 분석 결과의 누적분포 그래프는 그림 III-20에 나타내었다. 연구원에서 10개의 시료를 분석한 값과 기관의 평균값을 비교한 결과 Level 1의 농도비는 1.17, Level 2의 농도비는 1.03으로 연구원의 분석 결과값이 조금 더 높게 나왔으나 연구원과 기관의 분석 평균값은 큰 차이를 보이지 않았다.

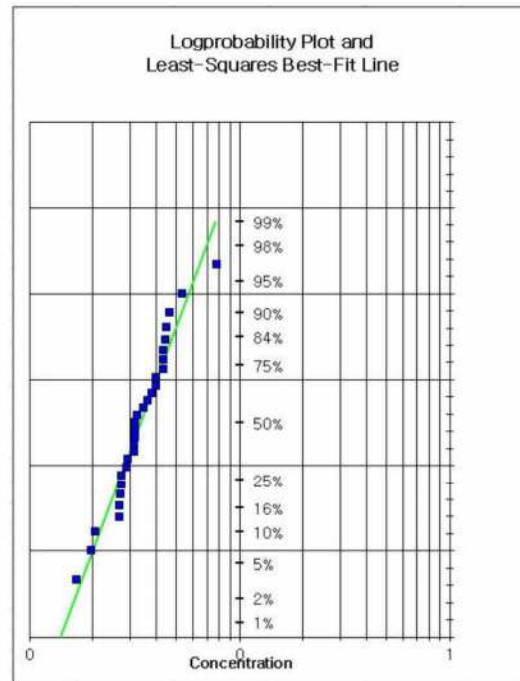
시료의 Level 1, 2 별로 각각 28개소가 적합, 2개소가 부적합이었다. 부적합 기관은 Level 별로 동일한 기관으로 한 기관은 결과를 모두 불검출, 다른 기관은 평균 농도의 2배 가까운 결과를 제출하였다. 적합률은 Level 1, 2 모두 93.3% 이며, 이는 결정형 산화규소 자율정도관리 분야의 최근 3년간 적합률이 94.0% 이상인 것을 비교하면, 비슷한 결과를 보였다.

〈표 III-12〉 분석속련도평가의 레벨별 분석결과

시료명	기관수	AM±SD (mg/sample)	CV(%)	적합범위 (mg/sample)	연구원 평균값 (mg/sample)	ratio (연구원평균값/ 기관평균값)	이상값 (n)	적합률 (%)
Level 1	30	0.0252±0.0050	27.4	0.0102~0.0402	0.0294	1.17	2	93.3
Level 2	30	0.0340±0.0068	26.0	0.0136~0.0544	0.0352	1.03	2	93.3



Level 1



Level 2

[그림 III-20] 레벨 별 시료 분석 결과 누적분포 그래프

IV. 결론



IV. 결론

본 연구는 자율정도관리의 한 분야인 결정형 산화규소 표준시료를 자체적으로 제작하여 적용 가능 여부를 확인하기 위하여 실시하였다. 주요 연구 결과는 아래와 같다.

- 1) 시료 제조를 위한 시약은 액상 시료인 A사의 시료는 시료 제작에 부적합하였으며, N사의 시료는 현재 제조가 완전히 중단되어 S사 시료가 시료 제조에 가장 적합한 시약으로 판단하였다.
- 2) S사의 시약의 입자 크기는 IHPAT에서 사용한 N사 시약보다 범위가 넓다. S사 분말시약의 입자 크기를 주사전자현미경으로 확인한 결과, $1.0\ \mu\text{m}$ 미만의 입자 크기에서 $5.0\ \mu\text{m}$ 를 초과하는 입자까지 다양하였으며, 무거운 입자를 가라앉힌 다음 가벼운 입자만 사용하여 시료를 제조하였을 경우, 입자의 크기는 $3.0\ \mu\text{m}$ 미만이 대부분을 차지하고 있었다.
시료를 제조할 시 입자 크기가 시료 균질성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.
- 3) 시료 제조 시 사용하는 피펫의 팁은 재사용 횟수에 따른 팁의 오염이 다음 시료 제조에 영향을 미칠 수 있다.
- 4) 시료를 FTIR과 XRD로 분석하였을 때 평균값이 차이를 보였다. Bhaskar(1994) 연구는 FTIR과 XRD의 분석 감도는 입자의 크기에 영향을 받으며, XRD의 경우 입자의 크기가 작을수록 더 낮은 감도를 보인다고 설명하고 있다. 따라서 S사 시약의 입자의 크기가 분석결과에 영향을 미친 것으로 판단된다.
- 5) PVC 필터에 분산시킨 시약을 분취하여 제조한 시료를 각 기관에 송부하였을 때 기관에서 분석한 시료의 평균값과 연구원에서 분석한 시료의 평균값은 유사하였다. 운송 등에서 시료의 손실은 발생하지 않은 것으로

판단된다.

- 6) 최근 5년간 IHPAT에서 사용된 결정형 산화규소 시료의 농도 수준은 0.0270 ~ 0.2051 mg/sample 수준이다. 현재 제조된 시료의 균질성이 확인된 농도는 0.0223~0.0431 mg/sample로 IHPAT의 시료보다 낮은 농도에 해당된다. 따라서 고농도 시료에 관한 시료의 균질성 연구가 필요하다고 판단된다.

연구 결과로 저농도에서 결정형 산화규소 표준시료를 제조하여 사용 가능성이 확인되었다. 고농도 시료에 대한 추가 연구 후 표준시료 제조 및 자율정도관리 도입 여부를 판단할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

- 고원경, 피영규, 노영만, 김현욱. FTIR을 이용한 결정형 규산 분석 시 직접 필터법과 회화법의 비교. 한국산업보건협회. 2002.
- 권지운, 장공화, 황은송, 김기웅. 결정형 산화규소 측정분석 신뢰성 확보 방안 연구. 산업안전보건연구원 연구보고서. 2017.
- 김부욱, 이종성, 최병순. FTIR과 XRD를 이용한 α -Quartz 분석법 비교. 한국환경보건학회 제35권 제2호. 2009.
- 김부욱, 최성원, 김은영, 차원석, 신정아, 유동현, 최수연. 환경미화원의 결정형 실리카 노출에 관한 연구. 한국환경보건학회. 2020.
- 박해동, 박승현, 장미연. 작업환경측정 정도관리 자율항목 도입을 위한 연구(I)-포름알데히드. 산업안전보건연구원 연구보고서. 2018.
- 노지원, 박승현, 장미연, 전현진. 작업환경측정 정도관리 자율항목 도입을 위한 연구(II)-수동식시료채취기. 산업안전보건연구원 연구보고서. 2019.
- 박해동, 박승현. 산안법 개정에 따른 분석수탁기관 관리를 위한 자율항목에 관한 연구-무기산류. 산업안전보건연구원 연구보고서. 2020.
- 황정숙. 건설현장에서 발생하는 산화규소분진의 유해성 및 작업환경개선대책에 관한 연구. 한국재난정보학회. 2022.
- Anderson, C.C. Collaborative Tests of Two Methods for Determining Free Silica in Airborne Dust. National Institute for Occupational Safety and Health. 1983

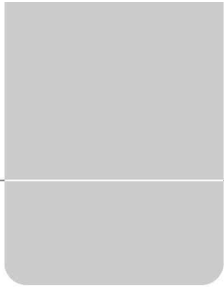
Dave K Verma, Diane M Johnson, Karen Des Tombe. A method for Determining Crystalline Silica in Bulk Samples by Fourier Transform Infrared Spectrophotometry. The Annals of Occupational Hygiene. 2002, Oct;46(7):609-15

Martin Harper, Khatchatur Sarkisian, Michael Andrew. Assessment of Respirable Crystalline Silica Analysis Using Proficiency Analytical Testing Results from 2003-2013. Journal of Occupational and Environment Hygiene. 2014;11(10):157-63

NIOSH. Health Effects of Occupational Exposure to Respirable Crystalline Silica. DHHS(NIOSH) Publication Number 2002-129. : cdc.gov/niosh/docs/2002-129/default.html

Peter Stacey, Barry Tylee, Delphine Bard, Russell Atkinson. The Performance of Laboratories Analysing Alpha-Quartz in the Workplace Analysis Scheme for Proficiency. The Annals of Occupational Hygiene. 2003, Jun;47(4):269-77

Terry Hayes, Helen Parish, Senior Director, Rosa Key-Schwartz, Research Chemist, Derek Popp, QC Coordinator. An Evaluation of Aerosol and Liquid Generated Silica Samples for Proficiency Analytical Testing. HHS Public Access. 2006, Apr 5



Abstract

A Study on the methods for securing standard samples of Crystalline Silica

Objectives : The purpose of this study is to establish an analytical method for the self-production of standard samples of crystalline silica and to assess its viability for future applications in non-mandatory quality control.

Method : Disperse the Company S reagent in 2-propanol and leave it at room temperature for 15 hours. After allowing heavy particles to settle, collect only the light particles in a specified quantity on a PVC filter. Subsequently, dry the collected particles under an infrared lamp. Following this, conduct a homogeneity test on the sample, and perform an interlaboratory analytical proficiency test.

Results : The average concentrations of the prepared samples were 0.0223, 0.0350, 0.0431, and 0.0553 mg/sample. Upon homogeneity confirmation, all samples demonstrated homogeneity, except for the concentration of 0.0553 mg/sample. The homogeneous samples were analyzed by 30 participating institutions in the proficiency test. While the coefficient of variation for each institution exceeded 20%, the average values analyzed by the institutions closely matched those determined by the researcher. The organization achieved a

compliance rate of 93.3%, similar to the compliance rate for autonomous quality management in 2023.

Conclusion : This study was conducted to produce a standard sample of crystalline silica. The homogeneity of the sample was confirmed at low concentrations, but further investigation is needed regarding the homogeneity of the sample at higher concentrations.

Key words : Crystalline Silica, Standard sample, Proficiency test

부록

결정형 산화규소 분석 현황 및 분석참여조사표

산업안전보건연구원에서 수행하고 있는 연구과제와 관련하여 작업환경측정 기관에서 결정형 산화규소 분석에 관한 현황을 파악하고 향후 정도관리제도의 효율적 운용방안을 마련하기 위하여 동 조사를 실시합니다.

금번 조사과정에서 얻은 정보는 통계처리하여 사용되며, 개별 기관에 대한 자료의 유출은 절대 없음을 알려드리며, 설문에 성심껏 응답해 주시면 대단히 감사하겠습니다.

※ 연구과제명 : 결정형 산화규소의 표준시료 확보방안에 대한 연구
연구책임자 : 황은송, T)052-703-0892

※ 참여 기관명 : _____

1. 결정형 산화규소 분석 기간

<조사표 작성방법>

- * 기관은 기관이 분석을 실시한 기간, 분석자는 결정형 산화규소를 분석중인 분석자의 분석 기간을 작성해주시면 됩니다. 결정형 산화규소를 분석하는 인력이 여러 명일 경우, 빈칸에 별도로 표기 바랍니다.

1-1) 기 관 : 년 개월

1-2) 분석자 : 년 개월

2. 수탁 여부

<조사표 작성방법>

- * 현재 기관에서 결정형 산화규소 분석을 수탁 받고 있는지 여부에 체크(O)해 주시기 바랍니다.

수탁 받고 있음	수탁을 받지 않음	
	동 정도관리 후 수탁(예정)	수탁계획없음

3. 검량선 작성 관련

<조사표 작성방법>

- * 해당되는 곳에 체크하여 주시기 바랍니다. ②의 경우, 제조방법을 간단히 작성하여 주시기 바랍니다.

3-1) 검량선 작성을 위한 표준물질(Standard)을 어떻게 제조하고 있는가?

- ① 외부 기관에서 구입한 시료를 전처리하여 사용(예시 - NIST사 SRM 2950a)

(시료명 : _____)

- ② 시약을 사용하여 직접 제조

(제조방법 : _____)

3-2) 표준물질의 농도 수준(예시 - NIST사(필터)는 0.005~0.5 mg)

(농도 수준 : _____ ~ _____)

4. 측정 장비 관련

<조사표 작성방법>

- * 측정 장비와 측정시 유량을 적어주시기 바랍니다.(예시 - 10mm 나일론 사이클론의 유량은 1.7L/min)

4-1) 측정 장비명 :

4-2) 측정 시 유량 : _____ L/min

5. 분석 장비 관련

5-1) 사용하는 분석 장비

- ① FT-IR ② XRD ③ 그 외(_____)

5-2) 5-1에서 FT-IR을 사용하는 경우

- 분석파장 : cm^{-1}
- 분석방법 : (Height 또는 Area 또는 기타)

5-3) 장비의 검출한계

: ug

6. 결정형 산화규소 표준시료 분석 참여 여부

<조사표 작성방법>

- * 향후, 측정정도관리에서 표준시료를 연구원에서 직접 제조하여 사용할 예정입니다. 이와 관련하여, 연구원에서 제조한 시료의 특성을 파악하기 위하여 시행하는 절차이므로 참여 요청드립니다.
- * 표준시료 분석에 참여 여부에 체크(O) 해주시기 바랍니다. (시료수 : 공시료 1, 표준시료 2)

참여함	참여하지 않음

연구진

연구기관 : 산업안전보건연구원

연구책임자 : 황은송 (과장, 산업보건분석부)

연구원 : 이은지 (대리, 산업보건분석부)

연구원 : 정광재 (부장, 산업보건분석부)

연구기간

2023. 02. ~ 2023. 11.

본 연구보고서의 내용은 연구책임자의 개인적 견해이며,
우리 연구원의 공식견해와 다를 수도 있음을 알려드립니다.

산업안전보건연구원장

결정형 산화규소의 표준시료 확보방안에 대한 연구
(2023-산업안전보건연구원-721)

발 행 일 : 2023년 11월 30일

발 행 인 : 산업안전보건연구원 원장 김은아

연구책임자 : 산업안전보건연구원 과장 황은송

발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원

주 소 : (44429) 울산광역시 중구 종가로 400

전 화 : 052-703-0892

팩 스 : 052-703-0337

Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>

I S B N : 979-11-92782-98-00

공공안심글꼴 : 무료글꼴, 한국출판인회의, Kopub바탕체/돋움체