

석사학위논문

공기 중 저농도의 금속시료 분석시 유도결합
플라즈마와 원자흡광 광도계의 측정한계 및
정확도에 관한 연구

2014년

한성대학교 대학원

기계시스템공학과

산업위생공학전공

신 나 리

석사학위논문
지도교수 박두용

공기 중 저농도의 금속시료 분석시 유도결합
플라즈마와 원자흡광 광도계의 측정한계 및
정확도에 관한 연구

A Study on Limit of Quantification and Accuracy for Metal
Analysis using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission
Spectrometer(ICP-AES) and Atomic Absorption Spectrometer(AAS)

2013년 12월 일

한성대학교 대학원

기계시스템공학과

산업위생공학전공

신 나 리

석사학위논문
지도교수 박두용

공기 중 저농도의 금속시료 분석시 유도결합
플라즈마와 원자흡광 광도계의 측정한계 및
정확도에 관한 연구

A Study on Limit of Quantification and Accuracy for Metal
Analysis using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission
Spectrometer(ICP-AES) and Atomic Absorption Spectrometer(AAS)

위 논문을 공학 석사학위 논문으로 제출함

2013년 12월 일

한성대학교 대학원

기계시스템공학과

산업위생공학전공

신 나 리

국 문 초 록

공기 중 저농도의 금속시료 분석시 유도결합 플라즈마와 원자흡광 광도계의 측정한계 및 정확도에 관한 연구

한성대학교 대학원
기계시스템공학과
산업위생공학전공
신 나 리

작업환경 중 대표적인 중금속인 납, 니켈 및 크롬을 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광기((Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer; ICP-AES)와 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectrometer; AAS)로 분석할 때, 적절한 표준용액의 농도범위와 정량한계를 추정하기 위하여 높은 농도에서 극미량의 낮은 농도까지 범위에서 제조한 표준시료를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 2012년의 납, 니켈, 크롬의 작업환경측정시료 402건을 조사한 결과 작업환경 기준의 0.01배 이하인 것 365건으로 전체의 92.2%를 차지하여 대부분의 금속시료는 그 함량이 극미량 수준이었다. 반면, 15개의 작업환경측정 분석실에서 금속분석을 위한 검량선의 제조범위를 조사한 결과 납은 검량선의 최소범위를 67%인 10개 기관이 $10\text{ }\mu\text{g}/10\text{ml}$ 으로 잡고 있었으며 최소 $3\text{ }\mu\text{g}/10\text{ml}$ (1개 기관, 7%)이었다. 니켈은 3개 기관이 $10\text{ }\mu\text{g}/10\text{ml}$, 7개 기관(47%)이 $5\text{ }\mu\text{g}/10\text{ml}$, 3개 기관(20%)이 $3\text{ }\mu\text{g}/10\text{ml}$, 2개 기관(13%)이 $2\text{ }\mu\text{g}/10\text{ml}$ 였다. 크롬은 7개 기관(47%)이 $10\text{ }\mu\text{g}/10\text{ml}$, 6개 기관(40%)이 $5\text{ }\mu\text{g}/10\text{ml}$, 1개 기관(7%)이 각각 $4\text{ }\mu\text{g}/10\text{ml}$ 와 $3\text{ }\mu\text{g}/10\text{ml}$ 인 것으로 나타났다. 따

라서 많은 시료가 현재의 검량선 범위 이하로 분석이 불가능하거나 오차가 클 것으로 나타났다.

둘째, 납의 경우 ICP로 분석할 때 정량한계(LOQ)는 0.25 μg 으로 추정되었다. 다만 0.25~2.5 μg 을 정량하기 위해서는 반드시 이 범위에서 작성한 검량선을 적용하여야 하는 것으로 나타났다. AAS의 경우 납의 정량한계는 4 μg 으로 나타났다. 공기량을 720 L로 가정하였을 경우, 4 μg 은 공기 중 노출기준의 0.1배이다. AAS로는 공기 중 농도가 노출기준의 0.1배 이하인 경우 정량분석은 불가능하며, 결과보고는 <LOQ 또는 N.D.로 표기해야 한다.

셋째, 니켈의 경우 ICP로 분석할 때 정량한계(LOQ)는 0.043 μg 으로 추정되었다. 다만 0.0215~2.5 μg 을 정량하기 위해서는 반드시 이 범위에서 작성한 검량선을 적용하여야 하며, 2.5~30 μg 의 범위에서는 별도로 검량선을 작성하여 분석해야만 오차를 5% 이내로 줄일 수 있다. AAS의 경우 니켈의 정량한계는 0.7 μg 으로 나타났다.

넷째, 크롬의 경우 ICP로 분석할 때 정량한계(LOQ)는 0.04 μg 으로 추정되었다. 다만 0.03~0.3 μg 을 정량하기 위해서는 반드시 이 범위에서 작성한 검량선을 적용하여야 하며, 0.3~20 μg 의 범위에서는 별도로 검량선을 작성하여 분석해야만 오차를 5% 이내로 줄일 수 있다. AAS의 경우 크롬의 정량한계는 0.3 μg 으로 나타났다.

【주요어】 금속분석, 작업환경측정, 측정분석, 납, 니켈, 크롬, 정량한계, 측정한계, 정확도

목 차

제 1 장 서 론	1
제 1 절 연구 배경 및 필요성	1
제 2 장 연구대상 및 방법	3
제 1 절 연구대상	3
제 2 절 연구방법	3
1) 실험방법	3
2) 시료제조	3
3) 분석기기	6
제 3 장 연구결과	7
제 1 절 작업환경측정기관별 검량선 농도 범위 비교	7
1) 납의 분석시 검량선 작성 범위 현황	7
2) 니켈의 분석시 검량선 작성 범위 현황	9
3) 크롬의 분석시 검량선 작성 범위 현황	10
제 2 절 납, 니켈, 크롬의 작업환경측정시료 농도분포 실태	11
제 3 절 납의 분석결과 비교	13
1) 납의 유도결합 플라즈마 분석결과	13
2) 납의 원자흡광 광도계 분석결과	25
제 4 절 니켈의 분석결과 비교	35
1) 니켈의 유도결합 플라즈마 분석결과	35
2) 니켈의 원자흡광 광도계 분석결과	45

제 5 절 크롬의 분석결과 비교	55
1) 크롬의 유도결합 플라즈마 분석결과	55
2) 크롬의 원자흡광 광도계 분석결과	65
 제 4 장 결 론	 77
 참 고 문 헌	 79
 ABSTRACT	 81

표 목 차

[표 1] 납의 표준용액 중 납의 함량	4
[표 2] 니켈의 표준용액 중 니켈의 함량	5
[표 3] 크롬의 표준용액 중 크롬의 함량	5
[표 4] ICP Analytical Condition	6
[표 5] AAS Analytical Condition	6
[표 6] Range of Pb Standard Curve	8
[표 7] Ni Standrad solution range	9
[표 8] Cr Standrad solution range	10
[표 9] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과	14
[표 10] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과	16
[표 11] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과	18
[표 12] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과	20
[표 13] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과	22
[표 14] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과	26
[표 15] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과	28
[표 16] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과	30
[표 17] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과	32
[표 18] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 니켈을 분석한 결과	36
[표 19] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 니켈을 분석한 결과	38
[표 20] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 니켈을 분석한 결과	40
[표 21] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 니켈을 분석한 결과	42
[표 22] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 니켈을 분석한 결과	46
[표 23] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 니켈을 분석한 결과	48
[표 24] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 니켈을 분석한 결과	50
[표 25] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 니켈을 분석한 결과	52
[표 26] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과	56
[표 27] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과	58

[표 28] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과	60
[표 29] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과	62
[표 30] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과	66
[표 31] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과	68
[표 32] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과	70
[표 33] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과	72
[표 34] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과	74

그 립 목 차

〈그림 1〉 2012년 분석이 의뢰된 Pb 시료의 공기 중 농도별 건수	11
〈그림 2〉 2012년 분석이 의뢰된 Ni 시료의 공기 중 농도별 건수	12
〈그림 3〉 2012년 분석이 의뢰된 Cr 시료의 공기 중 농도별 건수	12
〈그림 4〉 Pb Standard Curve at 1.25–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	13
〈그림 5〉 Pb Standard Curve at 0.625–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	15
〈그림 6〉 Pb Standard Curve at 0.3125–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	17
〈그림 7〉 Pb Standard Curve at 0.1563–2.5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	19
〈그림 8〉 Pb Standard Curve at 0.0391–0.6250 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	21
〈그림 9〉 Analytical Errors for Pb Analysis with the Standard Curve obtained at 1.25–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	23
〈그림 10〉 Analytical Errors for Pb Analysis with the Standard Curve obtained at 0.1563–2.5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	24
〈그림 11〉 Pb Standard Curve at 1.25–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	25
〈그림 12〉 Pb Standard Curve at 0.625–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	27
〈그림 13〉 Pb Standard Curve at 0.3125–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	29
〈그림 14〉 Pb Standard Curve at 0.3125–2.5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	31
〈그림 15〉 Analytical Errors for Pb Analysis with the Standard Curve obtained at 1.25–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	33
〈그림 16〉 Analytical Errors for Pb Analysis with the Standard Curve obtained at 0.3125–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	34
〈그림 17〉 Ni Standard Curve at 0.9375–15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	35
〈그림 18〉 Ni Standard Curve at 0.4688–15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	37
〈그림 19〉 Ni Standard Curve at 0.3125–15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	39
〈그림 20〉 Ni Standard Curve at 0.0293–0.2344 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	41
〈그림 21〉 Analytical Errors for Ni Analysis with the Standard Curve obtained at 0.9375–15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	43

〈그림 22〉 Analytical Errors for Ni Analysis with the Standard Curve obtained at 0.0293–0.2344 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	44
〈그림 23〉 Ni Standard Curve at 0.9375–15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	45
〈그림 24〉 Ni Standard Curve at 0.4688–15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	47
〈그림 25〉 Ni Standard Curve at 0.2344–15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	49
〈그림 26〉 Ni Standard Curve at 0.2344–1.875 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	51
〈그림 27〉 Analytical Errors for Ni Analysis with the Standard Curve obtained at 0.9375–15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	53
〈그림 28〉 Analytical Errors for Ni Analysis with the Standard Curve obtained at 0.0293–15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	54
〈그림 29〉 Cr Standard Curve at 1.25–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	55
〈그림 30〉 Cr Standard Curve at 0.625–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	57
〈그림 31〉 Cr Standard Curve at 0.3125–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	59
〈그림 32〉 Cr Standard Curve at 0.0391–0.3125 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	61
〈그림 33〉 Analytical Errors for Cr Analysis with the Standard Curve obtained at 1.25–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	63
〈그림 34〉 Analytical Errors for Cr Analysis with the Standard Curve obtained at 0.0391–0.3125 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.	64
〈그림 35〉 Cr Standard Curve at 1.25–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	65
〈그림 36〉 Cr Standard Curve at 0.625–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	67
〈그림 37〉 Cr Standard Curve at 0.3125–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	69
〈그림 38〉 Cr Standard Curve at 0.3125–5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	71
〈그림 39〉 Cr Standard Curve at 0.0391–0.3125 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	73
〈그림 40〉 Analytical Errors for Cr Analysis with the Standard Curve obtained at 1.25–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	75
〈그림 41〉 Analytical Errors for Cr Analysis with the Standard Curve obtained at 0.3125–5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.	76

제 1 장 서 론

제 1 절 연구 배경 및 필요성

산업위생학은 근로자의 건강을 보호하기 위해 작업환경에서 발생하는 각종 유해요인을 예측, 파악, 평가, 개선 및 관리하는 과학이자 예술이라고 정의하고 있다(김광중 등, 2007). 유해요인으로부터 작업환경을 관리하거나 근로자의 건강을 보호하기 위한 산업위생학에서 가장 기본적인 수단 중의 하나는 작업환경측정이다. 정확한 작업환경측정은 측정 없이는 관리가 거의 불가능하기 때문이다.

최근 전통적인 작업환경요인은 작업환경 중 노출농도가 상당히 낮아져 노출기준을 초과하는 경우는 많지 않고, 대부분 노출기준의 1/10 이하의 낮은 수준이다. 농도가 낮으면 시료에 채취되는 요인의 양도 적어진다. 따라서 실험실에서 측정시료를 분석할 때의 양은 점점 적어지고 있다.

금속분석도 마찬가지이다. 최근 납, 크롬, 니켈과 같은 작업환경측정시료에 함유된 금속의 양은 극미량인 경우가 많다. 작업환경 중의 농도가 낮기 때문이다. 그러나 낮은 농도라고 할지라도 일단 작업환경측정은 정확하게 해야 할 필요가 있다. 적어도 측정결과와 표기는 어디까지 분석이 된 것인지 정확하게 표기를 할 필요가 있다. 그래야 향후 발생할지도 모르는 낮은 농도에서의 건강영향에 대한 연구나 역학조사 등에 이용할 자료로써 가치가 있기 때문이다.

모든 측정기기는 시료를 분석할 수 있는 적정 범위가 있다. 시료의 양이 많은 경우에는 시료의 양을 줄이거나 희석하여 분석이 가능하지만 시료의 양이 부족할 경우에는 분석이 매우 어렵다. 물론 시료를 농축하는 방법이 있기는 하지만 농축법은 전처리가 까다롭고 오차가 발생할 가능성이 크기 때문에 특수한 경우를 제외하고는 잘 사용하지 않는다.

작업환경측정시료 중 금속의 분석에는 일반적으로 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer; ICP-AES, 이하 ICP라 함)나 원자흡광광도계(Atomic Absorption

Spectrometer; AAS 이하 'AAS'라 함)를 사용한다. AAS보다는 ICP의 감도가 좋기 때문에 미량분석에는 ICP가 훨씬 더 정확할 것으로 보이지만 기기 감도만 좋다고 해서 정확도가 향상되는 것이 아니라 검량선 작성이나 이의 적용을 제대로 했을 경우에만 정확도가 향상된다.

우리나라 작업환경 중 노출기준은 고용노동부에서 정한 물리적 요인 및 화학적 인자에 대한 직업적 노출기준이 있다(고용노동부 2013). 이 기준에 의하면 납(무기분진 및 흡)은 0.05 mg/m³이며, 가용성화합물의 니켈은 0.1 mg/m³, 불용성 무기화합물의 니켈은 0.5 mg/m³, 금속 크롬은 0.5 mg/m³이다.

납과 니켈은 노출기준이 낮는데다가 작업환경 중 농도도 낮아 채취되는 시료의 양이 극미량인 경우가 많고 분석기기의 감도도 좋지 않은 것으로 알려져 있기 때문에 미량분석은 상당히 까다롭다.

본 연구는 우리나라 산업위생실험 및 분석실에서 작업환경 중 대표적인 중금속인 납(Pb), 니켈(Ni) 및 크롬(Cr)을 분석할 때 표준용액의 제조범위를 파악하고 그러한 범위에서 작성한 검량선으로 어느 정도의 미량까지 분석할 수 있는지 정량한계를 추정하고 그러한 정량한계가 작업환경 중의 어느 정도의 농도범위에 해당되는지 확인하여 향후 작업환경측정 정확도 향상을 위한 연구 및 분석방법을 제고하는데 기초자료를 제공하기 위해 수행되었다.

제 2 장 연구대상 및 방법

제 1 절 연구대상

본 연구는 분석대상 물질로는 작업환경 중 대표적인 금속인 납, 니켈, 크롬을 선정하였다. 분석기기는 일반적으로 산업위생실험에서 금속분석에 사용되는 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광기((Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer; ICP-AES)와 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectrometer; AAS)를 대상으로 하였다.

제 2 절 연구방법

1) 실험방법

본 실험에는 작업환경측정 시료를 분석할 때와 동일한 방법으로 표준용액을 제조하되 표준용액의 농도를 매우 낮은 농도의 범위까지 희석하여 극미량을 함유한 표준용액부터 비교적 많은 양을 함유한 표준용액까지 다양하게 만들었다.

이들 표준시료를 각각 ICP와 AAS에 주입하여 검출되는 신호(Absorbance)를 기록한 후 금속의 양과 기기의 반응간 직선상의 반응을 보이는 범위를 분석하고, 높은 농도의 범위에서 산출한 검량선을 외삽법(extrapolation)으로 낮은 농도범위의 시료를 분석할 때 나타나는 오차와 낮은 농도 범위에서 작성한 검량선으로 낮은 농도와 높은 농도의 시료를 분석할 때의 오차 및 정확도를 비교분석하였다.

2) 시료제조

본 실험에 사용한 모든 시료는 분석의 기기의 정확도와 정량한계를 보기

위한 것이었으므로 작업환경측정 시료 분석시 조제하는 표준용액과 동일한 방법으로 알고 있는 용액시료를 제조하였다. 표준용액 제조시 사용한 금속원액은 납, 니켈, 크롬 모두 1000 ppm의 원자흡광 분석용 금속원소(Inorganic Inc., USA)를 희석하여 사용하였다.

알고 있는 농도의 시료제조는 1000 ppm, 즉 1000 mg/L의 원액을 100 ml volumetric flask를 이용하여 1/100로 희석한 다음, 순차적으로 1/2로 희석시켜 제조하였다. 모두 시료는 독립적으로 각각 3반복하여 3 sets의 시료를 제조하였다. 각각의 시료 농도는 [표 1]에서 [표 3]과 같다.

[표 1] 납의 표준용액 중 납의 함량

Sample No.	Pb (μg/10ml)		
	Replication #1	Replication #2	Replication #3
1	20.0000	18.0000	16.0000
2	10.0000	9.0000	8.0000
3	5.0000	4.5000	4.0000
4	2.5000	2.2500	2.0000
5	1.2500	1.1250	1.0000
6	0.6250	0.5625	0.5000
7	0.3125	0.2813	0.2500
8	0.1563	0.1406	0.1250
9	0.0781	0.0703	0.0625
10	0.0391	0.0352	0.0313

[표 2] 니켈의 표준용액 중 니켈의 함량

Sample No.	Ni (µg/10ml)		
	Replication #1	Replication #2	Replication #3
1	15.0000	13	11.0000
2	7.5000	6.5000	5.5000
3	3.7500	3.2500	2.7500
4	1.8750	1.6250	1.3750
5	0.9375	0.8125	0.6875
6	0.4688	0.4063	0.3438
7	0.2344	0.2031	0.1719
8	0.1172	0.1016	0.0859
9	0.0586	0.0508	0.0430
10	0.0293	0.0254	0.0215

[표 3] 크롬의 표준용액 중 크롬의 함량

Sample No.	Cr (µg/10ml)		
	Replication #1	Replication #2	Replication #3
1	20.0000	18.0000	16.0000
2	10.0000	9.0000	8.0000
3	5.0000	4.5000	4.0000
4	2.5000	2.2500	2.0000
5	1.2500	1.1250	1.0000
6	0.6250	0.5625	0.5000
7	0.3125	0.2813	0.2500
8	0.1563	0.1406	0.1250
9	0.0781	0.0703	0.0625
10	0.0391	0.0352	0.0313

3) 분석기기

실험에 사용한 분석기기는 ICP는 영국 Thermo사의 iCAP-6000 (Thermo Inc, England)이었으며, AAS는 영국 Thermo사의 iCE-3500Z (Thermo, England)였다.

기기의 시료분석 가스로는 ICP의 경우 아르곤(Argon), AAS는 불꽃방법 (Air-Acetylene)으로 하였다. 각 분석기기의 조건은 [표 4] 및 [표 5]와 같다.

[표 4] ICP Analytical Condition

RF Power(W)	1350
Nebulizer Flow(L/min)	0.5
Auxiliary Gas Flow(L/min)	0.5
Sample Flush Time(sec)	30
Max Intergration Time(sec)	30
Plasma View	Axial
Analysis Maximum Intergration Times(sec)	Low WL Range 15 High WL Range 5
Wavelength(nm) : Pb 216.999 Ni 216.556 Cr 283.563	

[표 5] AAS Analytical Condition

	Metals		
	Pb	Ni	Cr
Wavelength(nm)	217.0	232.0	357.9
Bandpass(nm)	0.5	0.5	0.5
Lamp Current(%)	75	75	75
Fuel Flow(L/min)	0.9	0.8	4.2
Fuel Type	Air-C ₂ H ₂	Air-C ₂ H ₂	N ₂ O-C ₂ H ₂

제 3 장 연구결과

제 1 절 작업환경측정기관별 검량선 농도 범위 비교

먼저 16개의 작업환경측정기관 분석실을 대상으로 현재 납, 니켈 및 크롬 측정시료를 분석하기 위해 표준검량선(standard curve)을 작성하고 있는 농도 범위에 대해 조사를 한 결과는 [표 6], [표 7] 및 [표 8]과 같다.

1) 납의 분석시 검량선 작성 범위 현황

[표 6]에서 보는 바와 같이 납을 분석하는 15개의 작업환경측정기관 분석실에서 표준검량곡선의 최소 농도 범위를 기준으로 다음과 같이 3개 그룹으로 나누어 볼 수 있다.

- 10 $\mu\text{g}/10\text{ml}$: 10개 기관 (67%)
- 5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$: 4개 기관 (27%)
- 3 $\mu\text{g}/10\text{ml}$: 1개 기관 (7%)

현재 납의 노출기준은 0.05 mg/m^3 이므로 유량 2 Lpm으로 최소 작업환경 측정시간인 6시간동안 시료를 채취했다면 공기량은 720 L가 될 것이다. 만약 10 μg 까지 분석한다면 이때 공기 중 농도는 10 $\mu\text{g}/720\text{ L}$ 가 된다. 이 농도 수준은 0.014 mg/m^3 로 노출기준의 0.28배 수준이 된다. 다시 말해서 분석실에서 10 μg 까지 분석을 한다면 공기량을 720 L 채취할 경우 그 실험실에서 검량선 범위 내에 들어가는 것만 정확하게 분석한다고 가정할 때 노출기준의 0.28배인 0.014 mg/m^3 까지만 분석이 가능하며 이를 보고할 수 있고, 그 이하는 '정량한계 미만(<LOQ)'이라고 표기하여야 한다.

분석실에서 5 μg 까지 분석을 한다면, 공기량을 720 L 채취할 경우 그 실험실에서 검량선 범위 내에 들어가는 것만 정확하게 분석한다고 가정할 때 노출기준의 0.13배인 0.007 mg/m^3 까지만 분석이 가능하며 이를 보고할 수

있고, 그 이하는 ‘정량한계 미만(<LOQ)’이라고 표기하여야 한다.

마찬가지로 3 μg 까지 분석을 한다면, 공기량을 720 L 채취할 경우 노출기준의 0.08배인 0.0042 mg/m^3 까지 분석이 가능하며 이를 보고할 수 있고, 그 이하는 ‘정량한계 미만(<LOQ)’이라고 표기하여야 한다.

일반적으로 작업환경 중 유해요인의 농도는 특별한 기준이 없는 한 노출기준의 약 1/10까지 측정하도록 하고 있다. 따라서 이 기준에 맞춰보면 15개의 실험실 중 1개만이 노출기준의 약 1/10까지 측정결과를 정확하게 보고할 수 있는 검량선으로 분석하고 있다고 할 수 있다.

[표 6] Range of Pb Standard Curve

기관	STD 1 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)	STD 2 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)	STD 3 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)	STD 4 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)	STD 5 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)	STD 6 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)
1	-	10	-	30	50	70
2	-	10	-	30	40	50
3	-	10	20	30	40	50
4	-	10	20	30	40	50
5	-	10	20	30	40	50
6	-	10	20	30	40	50
7	-	10	20	30	40	-
8	-	10	20	30	40	-
9	-	10	20	30	40	-
10	-	10	20	30	40	-
11	5	10	20	30	40	-
12	5	10	15	20	25	-
13	5	10	15	20	25	-
14	5	10	15	20	-	-
15	3	6	9	15	-	-

2) 니켈의 분석시 검량선 작성 범위 현황

[표 7]에서 니켈은 15개의 작업환경측정기관 분석실에서 작성하고 있는 표준검량선의 농도범위를 최소 농도를 기준으로 다음과 같이 3개 그룹으로 나누어 볼 수 있다.

- 10 $\mu\text{g}/10\text{ml}$: 3개 기관 (20%)
- 5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$: 7개 기관 (47%)
- 3 $\mu\text{g}/10\text{ml}$: 3개 기관 (20%)
- 2 $\mu\text{g}/10\text{ml}$: 2개 기관 (13%)

[표 7] Ni Standard solution range

기관	STD 1 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)	STD 2 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)	STD 3 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)	STD 4 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)	STD 5 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)	STD 6 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)
1	-	10	-	30	50	70
2	-	10	20	30	40	50
3	-	10	20	30	40	-
4	5	10	20	30	40	-
5	5	10	20	30	40	-
6	5	10	20	30	40	-
7	5	10	15	20	25	-
8	5	10		20	25	-
9	5	10	15	20	-	-
10	5	10	15	20	-	-
11	3	6	9	12	-	-
12	3	6	9	12	-	-
13	3	6	9	12	15	-
14	2	4	6	12	12	-
15	2	4	8	12	16	-

3) 크롬의 분석시 검량선 작성 범위 현황

[표 8]에서 크롬은 15개의 작업환경측정기관 분석실에서 작성하고 있는 표준검량선의 농도범위를 최소 농도를 기준으로 다음과 같이 3개 그룹으로 나누어 볼 수 있다.

- 10 $\mu\text{g}/10\text{ml}$: 7개 기관 (47%)
- 5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$: 6개 기관 (40%)
- 4 $\mu\text{g}/10\text{ml}$: 1개 기관 (7%)
- 3 $\mu\text{g}/10\text{ml}$: 1개 기관 (7%)

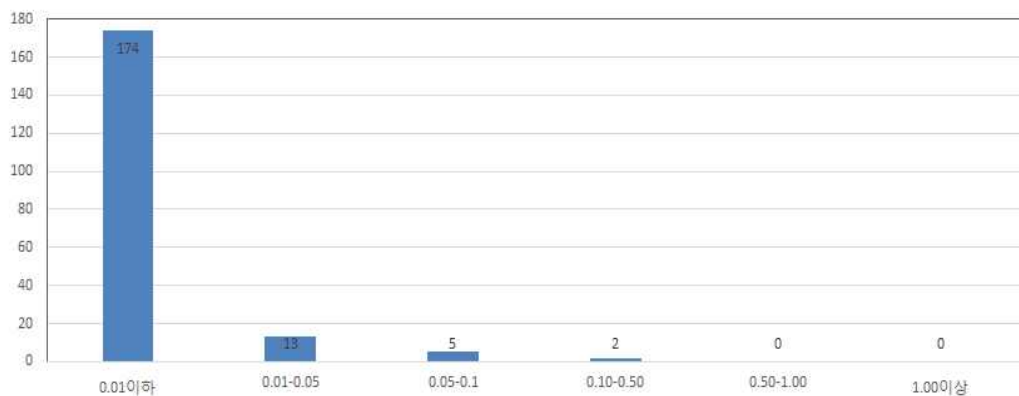
[표 8] Cr Standard solution range

기관	STD 1 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)	STD 2 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)	STD 3 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)	STD 4 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)	STD 5 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)	STD 6 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)
1	-	10	20	40	80	100
2	-	10	20	30	40	50
3	-	10	20	30	40	50
4	-	10	20	30	40	50
5	-	10	20	30	40	-
6	-	10	20	30	40	-
7	-	10	20	30	40	-
8	5	10	20	30	50	-
9	5	10	20	30	40	-
10	5	10	20	-	25	-
11	5	10	15	20	25	-
12	5	10	15	20	25	-
13	5	10	15	20	25	-
14	4	8	12	16	-	-
15	3	6	9	12	-	-

제 2 절 납, 니켈, 크롬의 작업환경측정시료 농도분포 실태

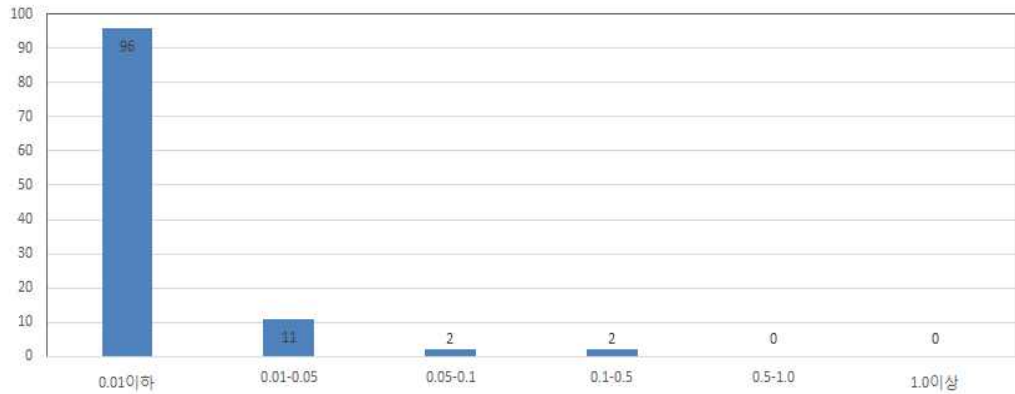
A기관에서 2012년 1월부터 12월까지 1년 동안 분석한 납, 니켈, 크롬의 작업환경측정시료의 농도분포를 보면 납의 경우 전체시료 194건 중에서 직업적 노출기준(Occupational Exposure Limit; OEL, 이하 ‘OEL’이라 함)의 0.01배 이하, 즉 $<0.01 \times \text{OEL}$ 이 174건(90%), $0.01-0.05 \times \text{OEL}$ (6.7%)이 13건, $0.05-0.10 \times \text{OEL}$ 이 5건(2.6%), $0.10-0.50 \times \text{OEL}$ 이 2건(1%)이었으며, $0.50-1.00 \times \text{OEL}$ 과 $>1.00 \times \text{OEL}$ 의 경우는 단 한건도 없었다.

분석이 의뢰된 작업환경 측정시료를 노출기준과 비교한 농도수준별 분포는 <그림 1>과 같다.



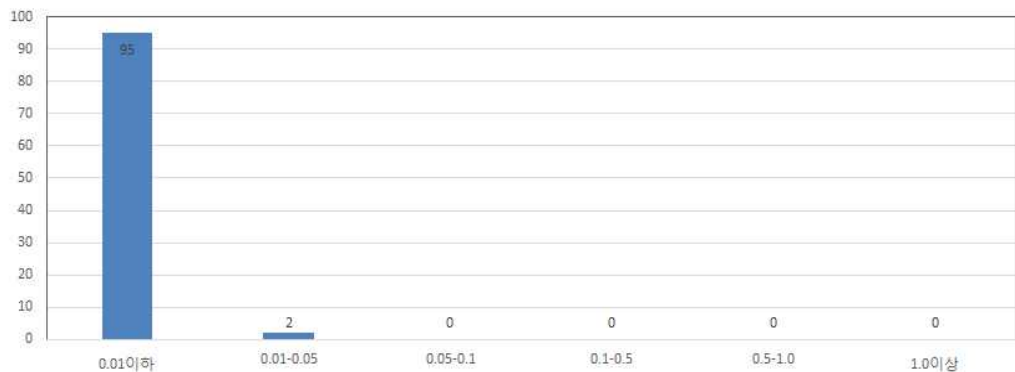
<그림 1> 2012년 분석이 의뢰된 Pb 시료의 공기 중 농도별 건수
(노출기준의 배율로 표시).

니켈의 경우 전체시료수가 111건이었으며, 노출기준의 0.01 배이하가 96건(86.5%), 0.01배~0.05배가 11건(9.9%), 0.05배~0.10배가 2건(1.8%), 0.10~0.50배가 2건(1.8%)이었으며, 0.50배 이상은 한건도 없었다(<그림 2> 참조).



〈그림 2〉 2012년 분석이 의뢰된 Ni 시료의 공기 중 농도별 건수
(노출기준의 배율로 표시).

크롬의 경우 전체시료수가 97건이었으며, 노출기준과 비교하여 0.01배 이하가 95건(97.5%), 0.01~0.05배가 2건(2.1%), 0.05배 이상은 한 건도 없었다 (〈그림 3〉 참조).



〈그림 3〉 2012년 분석이 의뢰된 Cr 시료의 공기 중 농도별 건수
(노출기준의 배율로 표시).

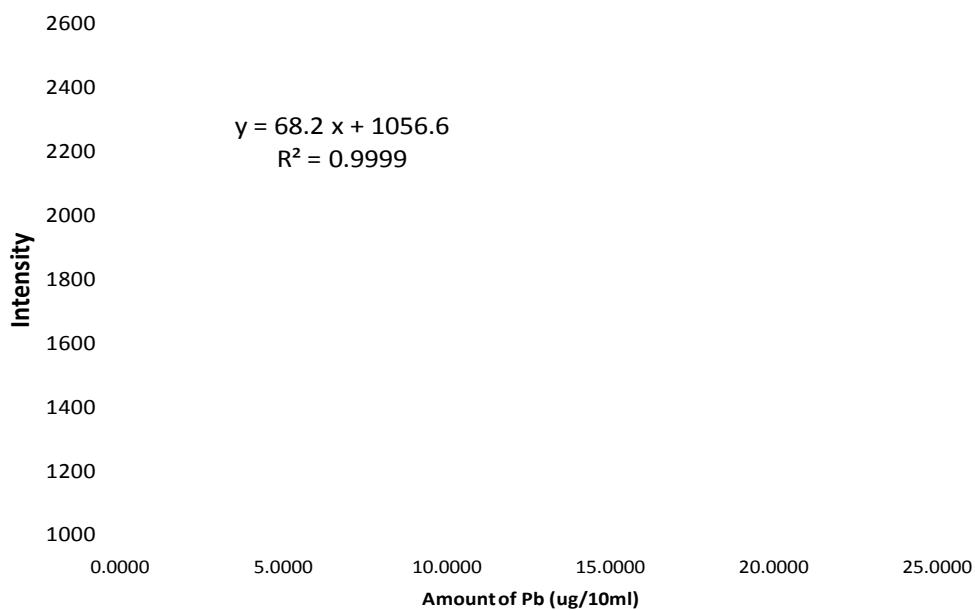
납, 니켈, 크롬의 전체의 시료 수는 402건이었으며, 노출기준과 비교하여 농도수준은 0.01배 이하가 365건(92.2%), 0.01~0.05배가 26건(6.2%), 0.05~0.10배가 7건(1.5%), 0.10~0.50배가 4건(0.9%)이었으며, 0.50배 이상은 한건도 없었다.

제 3 절 납의 분석결과 비교

1) 납의 유도결합 플라즈마 분석결과

공기 중 납 측정시료를 분석하기 위해 일반적으로 분석실에서 작성하는 검량선의 범위는 앞에서 [표 6]에서 보는 바와 같이 3-70 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 였다.

먼저 높은 농도범위에서 검량선의 직선성(linearity)이 잘 나타나는지 확인해 보기 위해 1.25-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 검량선을 작성하였으며, 이 검량선으로 이 범위보다 낮은 미량의 시료를 분석할 때의 정확도를 확인해 보았다. 검량선은 <그림 4>와 같이 직선성이 잘 나타났다.



<그림 4> Pb Standard Curve at 1.25-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.

[표 9] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과

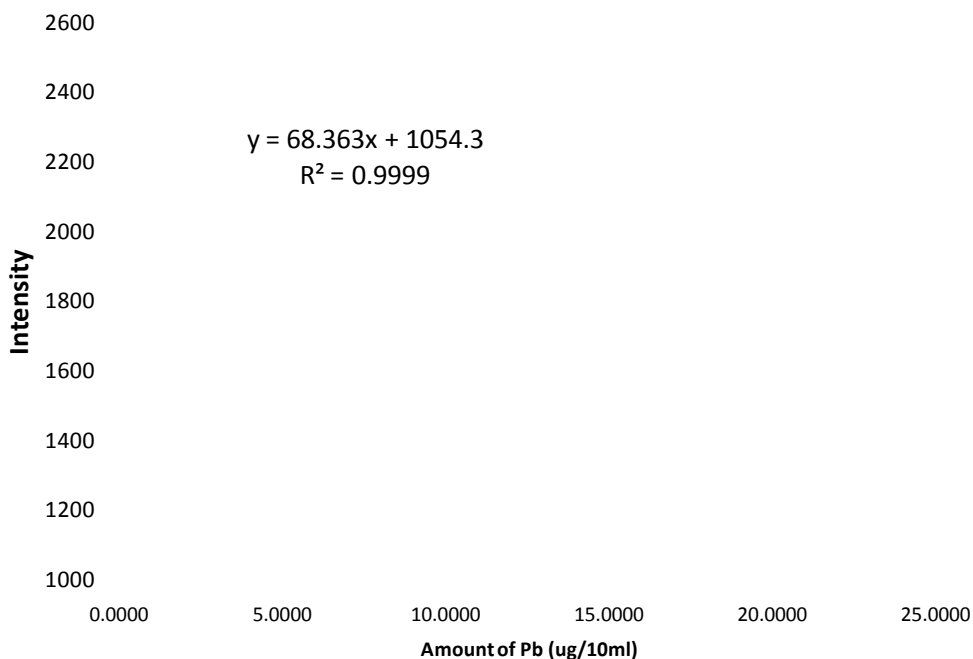
No. of Standard	Pb Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Standard Curve	
1	20.0000	2416.3	y=68.2x+1056.6 R ² =0.9999	
2	10.0000	1748.0		
3	5.0000	1398.0		
4	2.5000	1225.3		
5	1.2500	1138.3		
Sample No.	Pb Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Analysis Result	
			Pb Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	2416.3	19.9370	-0.3
2	10.0000	1748.0	10.1378	1.4
3	5.0000	1398.0	5.0059	0.1
4	2.5000	1225.3	2.4736	-1.1
5	1.2500	1138.3	1.1979	-4.2
6	0.6250	1091.7	0.5147	-17.7
7	0.3125	1070.3	0.2009	-35.7
8	0.1563	1057.3	0.0103	-93.4
9	0.0781	1048.3	-0.1217	-255.8
10	0.0391	1042.7	-0.2038	-621.8

$$\text{Error} = \frac{\text{Pb(analyzed)} - \text{Pb(standard)}}{\text{Pb(standard)}} \times 100\%$$

시료 1번에서 5번까지는 검량선을 작성한 것과 동일한 농도범위의 시료이다. 즉 검량선과 농도범위가 정확하게 같을 때, 검량선을 작성하여 시료의 납 함량을 ICP 기기반응강도(Intensity)를 가지고 분석한 결과 오차는 각각 -0.3%, 1.4%, 0.1%, -1.1%, -4.2%로 나타나 상당히 정확한 것으로 나타났다 [표 9].

그러나 이 검량선의 범위를 벗어나는 낮은 Pb함량의 시료를 분석한 결과는 오차가 상당히 커졌으며, 오차는 Pb함량이 적을수록 더욱 커졌다. Pb의 함량이 회화액 10 ml당 0.6250 μg , 0.3125 μg , 0.1563 μg , 0.0781 μg , 0.0391 μg 일 때 분석오차는 각각 -17.7%, -35.7%, -93.4%, -255.8%, -621.8%로 기하급수적으로 증가하는 것으로 나타났다[표 9].

검량선의 Pb함량 범위를 아래로 한 단계 낮춰 0.625-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 작성한 검량선으로 시료를 분석한 결과는 [표 10]과 같다. 검량선의 농도범위에 포함되면 오차가 감소하고 정확도가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 낮은 농도에서 오차는 여전히 상당히 크게 나타났음을 알 수 있다.

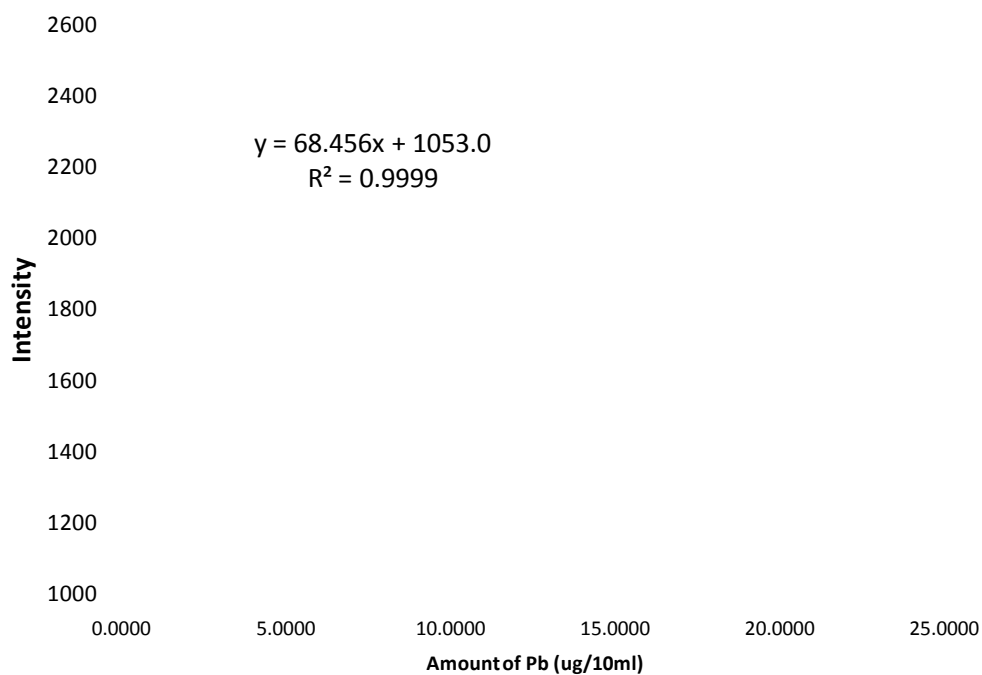


〈그림 5〉 Pb Standard Curve at 0.625-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.

[표 10] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과

No. of Standard	Pb Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Standard Curve	
1	20.0000	2416.3	$y=68.363x+1054.3$	
2	10.0000	1748.0	$R^2=0.9999$	
3	5.0000	1398.0		
4	2.5000	1225.3		
5	1.2500	1138.3		
6	0.6250	1091.7		
Sample No.	Pb Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Analysis Result	
			Pb Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	2416.3	19.9231	-0.4
2	10.0000	1748.0	10.1473	1.5
3	5.0000	1398.0	5.0276	0.6
4	2.5000	1225.3	2.5014	0.1
5	1.2500	1138.3	1.2287	-1.7
6	0.6250	1091.7	0.5471	-12.5
7	0.3125	1070.3	0.2340	-25.1
8	0.1563	1057.3	0.0439	-71.9
9	0.0781	1048.3	-0.0878	-212.3
10	0.0391	1042.7	-0.1697	-534.4

계속하여 검량선의 Pb함량 범위를 아래로 한 단계 더 낮춰 0.3125-20 μ g/10ml의 범위에서 작성한 검량선으로 시료를 분석한 결과는 [표 11]과 같다. 검량선의 농도범위에 포함되면 오차가 감소하고 정확도가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 낮은 농도에서 오차는 여전히 상당히 크게 나타났음을 알 수 있다.

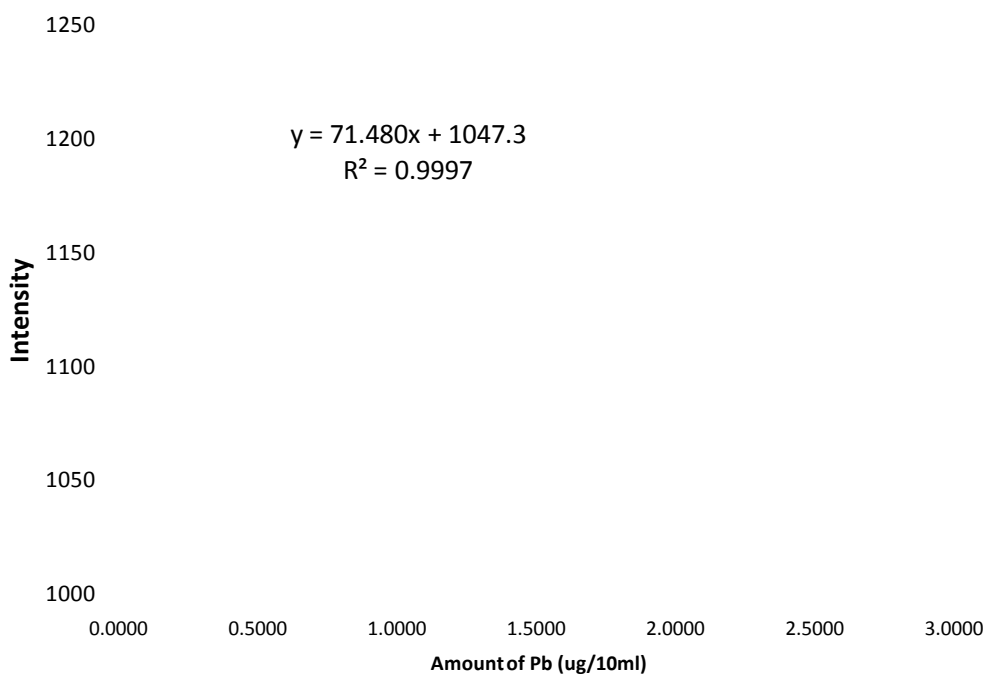


〈그림 6〉 Pb Standard Curve at 0.3125-20 μ g/10ml range with ICP.

[표 11] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과

No. of Standard	Pb Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Standard Curve	
1	20.0000	2416.3	$y = 68.456x + 1053$	
2	10.0000	1748.0	$R^2 = 0.9999$	
3	5.0000	1398.0		
4	2.5000	1225.3		
5	1.2500	1138.3		
6	0.6250	1091.7		
7	0.3125	1070.3		
Sample No.	Pb Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Analysis Result	
			Pb Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	2416.3	19.7862	-1.1
2	10.0000	1748.0	10.0776	0.8
3	5.0000	1398.0	4.9930	-0.1
4	2.5000	1225.3	2.4842	-0.6
5	1.2500	1138.3	1.2203	-2.4
6	0.6250	1091.7	0.5433	-13.1
7	0.3125	1070.3	0.2324	-25.6
8	0.1563	1057.3	0.0436	-72.1
9	0.0781	1048.3	-0.0872	-211.6
10	0.0391	1042.7	-0.1685	-531.4

검량선의 기울기 및 절편은 높은 농도에서의 결과가 크게 영향을 미치며, 낮은 농도로 갈수록 기기의 감도와 민감도가 다르게 나타날 수 있다. 따라서 낮은 농도범위에서의 결과를 가지고 검량선을 작성하고 그 검량선으로 미량의 Pb를 분석하는 것이 바람직할 것이다. 따라서 검량선의 Pb함량 범위를 낮은 농도범위인 0.1563-2.5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 로 하여 작성한 검량선으로 시료를 분석한 결과는 [표 12]과 같다. 검량선의 농도범위를 낮게 잡으면 미량의 Pb도 상당히 정확하게 분석되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 0.1563 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 이하에서는 오차가 크게 나타났으며 더 이상 정확도가 향상되지 않았다.

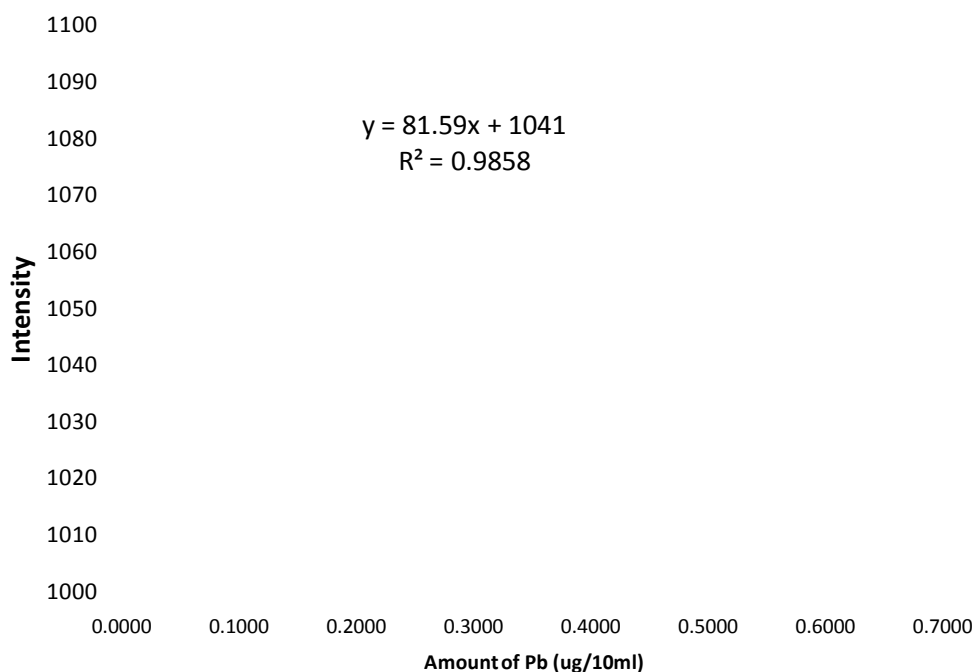


〈그림 7〉 Pb Standard Curve at 0.1563-2.5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.

[표 12] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과

No. of Standard	Pb Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Standard Curve	
4	2.5000	1225.3	$y = 71.48x + 1047.3$	
5	1.2500	1138.3	$R^2 = 0.9997$	
6	0.6250	1091.7		
7	0.3125	1070.3		
8	0.1563	1057.3		
Sample No.	Pb Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Analysis Result	
			Pb Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	2416.3	19.1522	-4.2
2	10.0000	1748.0	9.8027	-2.0
3	5.0000	1398.0	4.9063	-1.9
4	2.5000	1225.3	2.4902	-0.4
5	1.2500	1138.3	1.2731	1.8
6	0.6250	1091.7	0.6212	-0.6
7	0.3125	1070.3	0.3218	3.0
8	0.1563	1057.3	0.1399	-10.5
9	0.0781	1048.3	0.0140	-82.1
10	0.0391	1042.7	-0.0644	-264.7

극히 낮은 양의 Pb에 대해서는 ICP의 감도나 민감도에 한계가 있을 것이다. ICP로 Pb를 정량할 수 있는 한계를 파악하기 위해 검량선의 Pb함량 범위를 이보 더 낮은 0.0391-0.0625 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 로 낮추어 검량선을 작성한 결과는 <그림 8>과 같다. 그리고 그 시료의 분석한 결과는 [표 13]과 같다. <그림 8>에서 보듯이 Pb 함량이 일정이하로 낮아지면 ICP 기기반응은 더 이상 분석이 불가능할 정도로 떨어진다.

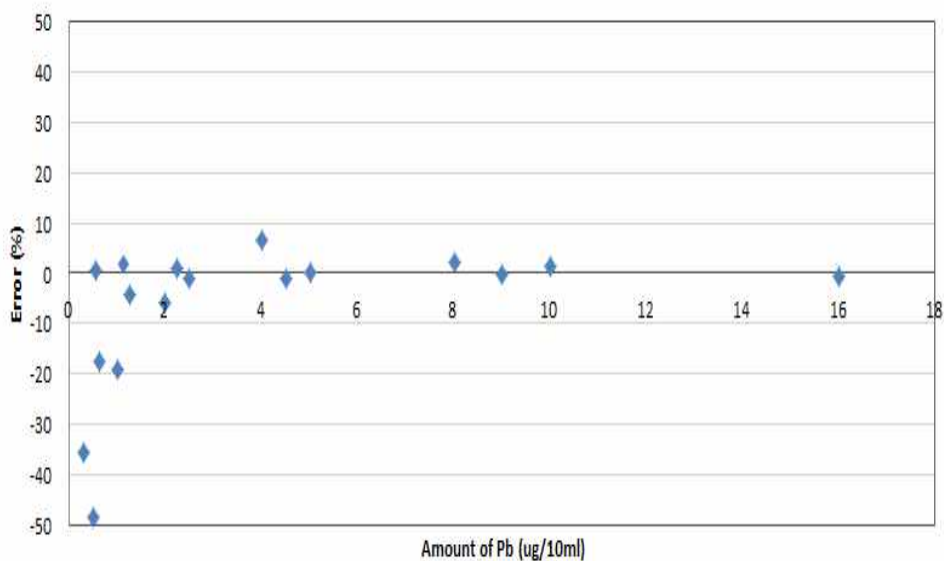


<그림 8> Pb Standard Curve at 0.0391-0.6250 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.

[표 13] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과

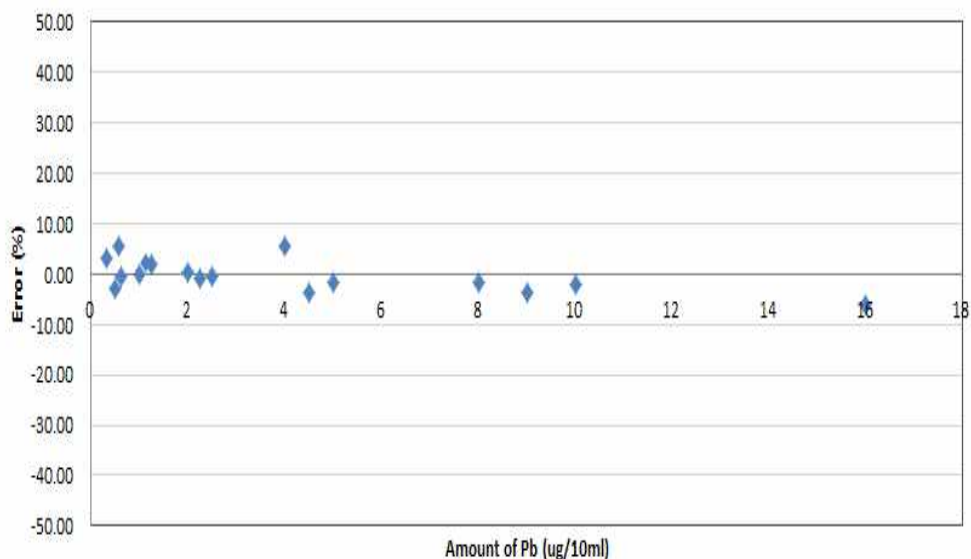
No. of Standard	Pb Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Standard Curve	
6	0.6250	1091.7	$y = 81.59x + 1041.0$	
7	0.3125	1070.3	$R^2 = 0.9858$	
8	0.1563	1057.3		
9	0.0781	1048.3		
10	0.0391	1042.7		
Sample No.	Pb Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Analysis Result	
			Pb Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	2416.3	16.8562	-15.7
2	10.0000	1748.0	8.6653	-13.3
3	5.0000	1398.0	4.3755	-12.5
4	2.5000	1225.3	2.2589	-9.6
5	1.2500	1138.3	1.1925	-4.6
6	0.6250	1091.7	0.6214	-0.6
7	0.3125	1070.3	0.3591	14.9
8	0.1563	1057.3	0.1998	27.9
9	0.0781	1048.3	0.0895	14.5
10	0.0391	1042.7	0.0208	-46.7

〈그림 9〉는 일반적으로 작업환경측정 분석실에서 Pb를 분석하기 위해 검량선을 작성하는 농도범위와 비슷한 1.25-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 작성한 검량선으로 여러 단계의 알고 이는 Pb함량 시료를 분석한 결과이다. 〈그림 9〉에서 보는 바와 같이 납의 양이 감소할수록 오차가 커지며, 납이 2 μg 이하가 되면 오차는 급격하게 커진다. 따라서 미량의 Pb은 높은 농도에서 검량선을 작성한 후 외삽법으로 분석하면 오차가 급격히 증가하여 분석결과를 신뢰할 수 없게 된다.



〈그림 9〉 Analytical Errors for Pb Analysis with the Standard Curve obtained at 1.25-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.

〈그림 10〉은 미량의 Pb함량과 유사한 범위에서 Pb를 분석하기 위해 검량선을 작성하는 농도범위를 이와 비슷하게 0.1563–2.5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 가 되도록 하였다. 그 결과 〈그림 10〉에서 보는 바와 같이 납의 양이 낮은 범위에서도 오차가 상당히 줄어들었다. 물론 Pb의 양이 작아지면 오차가 커지긴 하지만 허용할 수 있는 오차범위내로 들어오는 분석범위가 크게 넓어졌음을 알 수 있다.



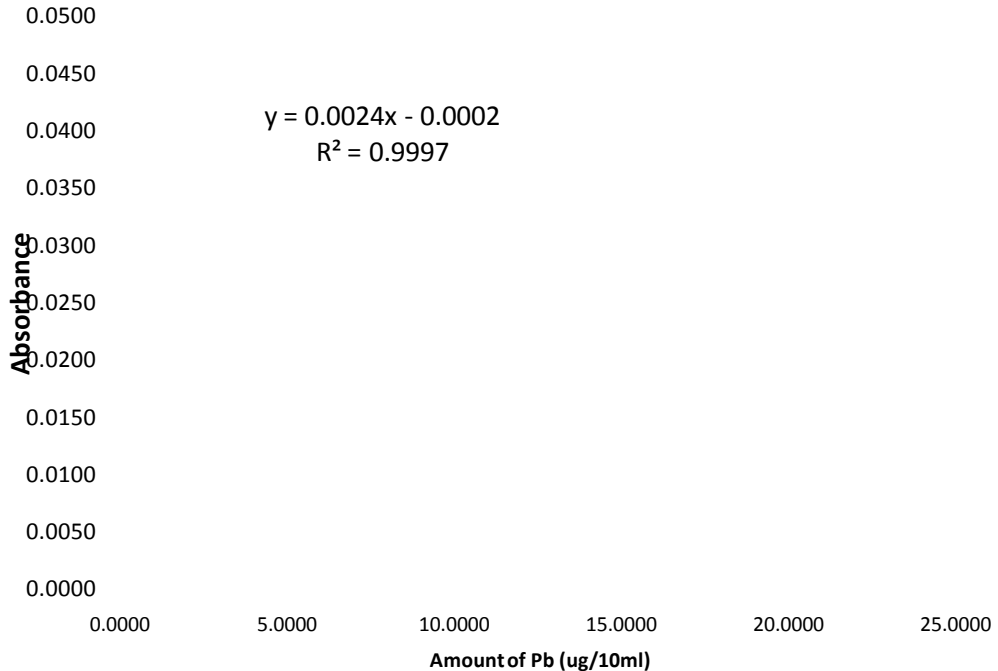
〈그림 10〉 Analytical Errors for Pb Analysis with the Standard Curve obtained at 0.1563–2.5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.

이와 같은 실험을 3번 반복하여 시료의 오차범위가 5 % 이내인 것을 정량한계로 보았을 ICP로 납의 정량한계(LOQ)는 0.25 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 으로 추정되었다. 이 Pb의 함량을 공기 중 농도수준으로 환산하면, 공기 720 L를 기준으로 하면 0.00034 mg/m^3 이며 이것은 노출기준의 0.0069배, 즉 노출기준의 약 1/150 수준이다.

2) 납의 원자흡광 광도계 분석결과

공기 중 납 측정시료를 분석하기 위해 일반적으로 분석실에서 작성하는 검량선의 범위는 앞에서 [표 6]에서 보는 바와 같이 3 - 70 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 였다.

먼저 높은 농도범위에서 검량선의 직선성(linearity)이 잘 나타나는지 확인해 보기 위해 1.25-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 검량선을 작성하였으며, 이 검량선으로 이 범위보다 낮은 미량의 시료를 분석할 때의 정확도를 확인해 보았다. 검량선은 <그림 11>과 같이 직선성이 잘 나타났다.



<그림 11> Pb Standard Curve at 1.25-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.

[표 14] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과

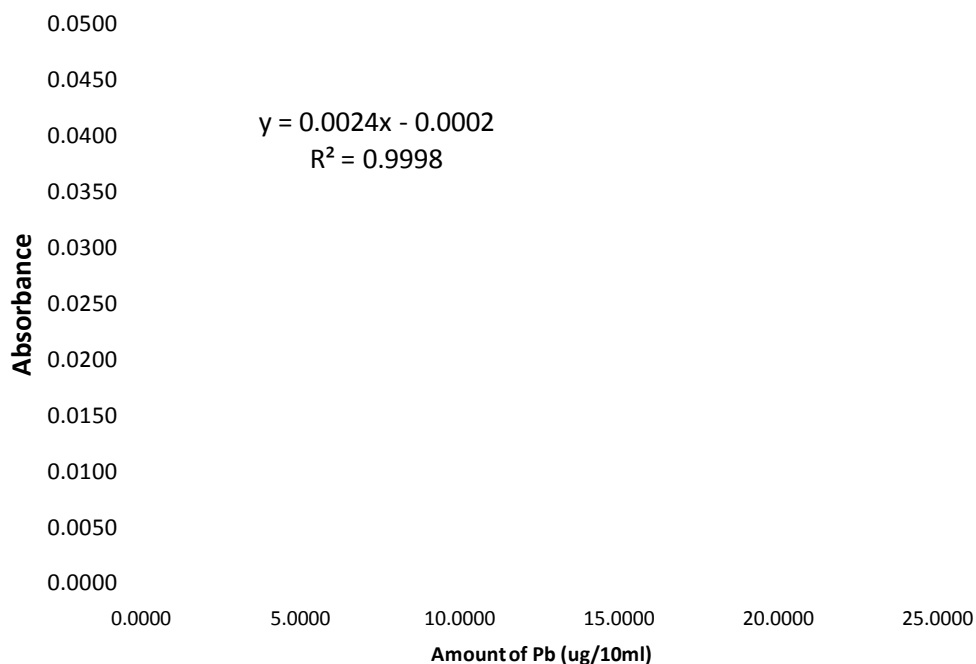
No. of Standard	Pb Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Standard Curve	
1	20.0000	2416.3	$y = 0.002x - 0.0002$ $R^2 = 0.9997$	
2	10.0000	1748.0		
3	5.0000	1398.0		
4	2.5000	1225.3		
5	1.2500	1138.3		
Sample No.	Pb Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Analysis Result	
			Pb Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	0.0473	19.7917	-1.0
2	10.0000	0.0235	9.8750	-1.3
3	5.0000	0.0117	4.9583	-0.8
4	2.5000	0.0062	2.6667	6.7
5	1.2500	0.0024	1.0833	-13.3
6	0.6250	0.0011	0.5417	-13.3
7	0.3125	0.0003	0.2083	-33.3
8	0.1563	0.0005	0.2917	86.7
9	0.0781	0.0017	0.7917	913.3
10	0.0391	0.0006	0.3333	753.3

시료 1번에서 5번까지는 검량선을 작성한 것과 동일한 농도범위의 시료이다. 즉 검량선과 농도범위가 정확하게 같을 때, 검량선을 작성하여 시료의 납 함량을 AA 흡광도(Absorbance)를 가지고 분석한 결과 오차는 각각 -1.0%, -1.3%, -0.8%, 6.7%, -13.3%로 나타나 상당히 정확한 것으로 나타났다[표 14].

그러나 이 검량선의 범위를 벗어나는 낮은 Pb함량의 시료를 분석한 결과는 오차가 상당히 커졌으며, 오차는 Pb함량이 적을수록 더욱 커졌다. Pb의 함량

이 회화액 10 ml당 0.6250 μg , 0.3125 μg , 0.1563 μg , 0.0781 μg , 0.0391 μg 일 때 분석오차는 각각 -13.3%, -33.3%, 86.7%, 913.3%, 753.3%로 기하급수적으로 증가하는 것으로 나타났다[표 14].

검량선의 Pb함량 범위를 아래로 한단계 낮춰 0.625-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 작성한 검량선으로 시료를 분석한 결과는 [표 15]와 같다. 검량선의 농도 범위에 포함되면 오차가 감소하고 정확도가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 낮은 농도에서 오차는 여전히 상당히 크게 나타났음을 알 수 있다.

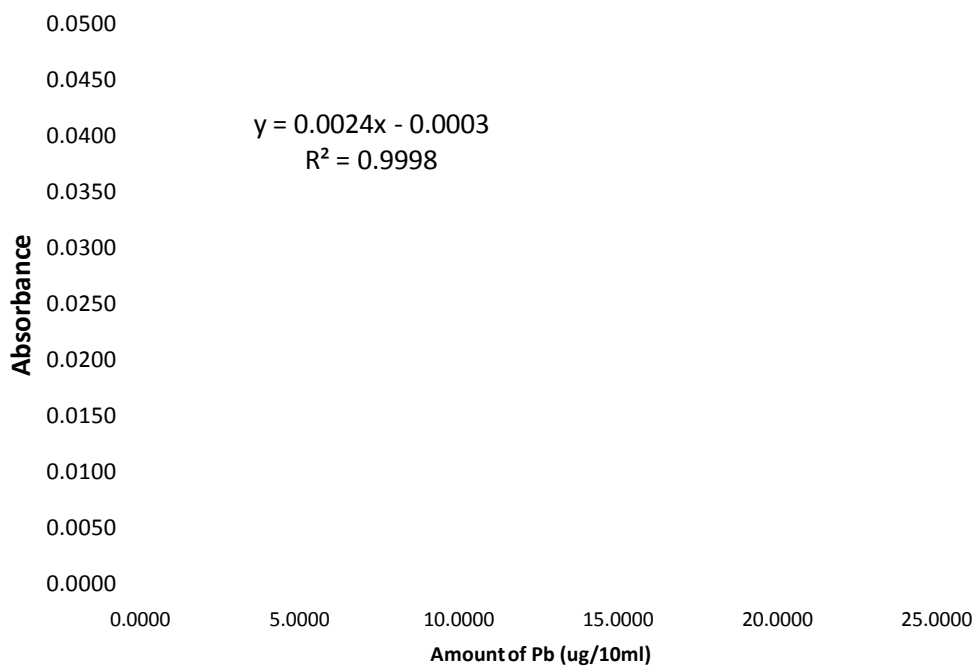


〈그림 12〉 Pb Standard Curve at 0.625-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.

[표 15] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과

No. of Standard	Pb Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Standard Curve	
1	20.0000	0.0473	$y = 0.0024x - 0.0002$	
2	10.0000	0.0235	$R^2 = 0.9998$	
3	5.0000	0.0117		
4	2.5000	0.0062		
5	1.2500	0.0024		
6	0.6250	0.0011		
Sample No.	Pb Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Analysis Result	
			Pb Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	0.0473	19.7917	-1.0
2	10.0000	0.0235	9.8750	-1.3
3	5.0000	0.0117	4.9583	-0.8
4	2.5000	0.0062	2.6667	6.7
5	1.2500	0.0024	1.0833	-13.3
6	0.6250	0.0011	0.5417	-13.3
7	0.3125	0.0003	0.2083	-33.3
8	0.1563	0.0005	0.2917	86.7
9	0.0781	0.0017	0.7917	913.3
10	0.0391	0.0006	0.3333	753.3

계속하여 검량선의 Pb함량 범위를 아래로 한 단계 더 낮춰 0.3125-20 μ g/10ml의 범위에서 작성한 검량선으로 시료를 분석한 결과는 [표 16]과 같다. 검량선의 농도범위에 포함되면 오차가 감소하고 정확도가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 0.3125 μ g/10ml이하에서는 오차가 크게 나타났으며 더 Pb이상 정확도가 향상되지 않았다.

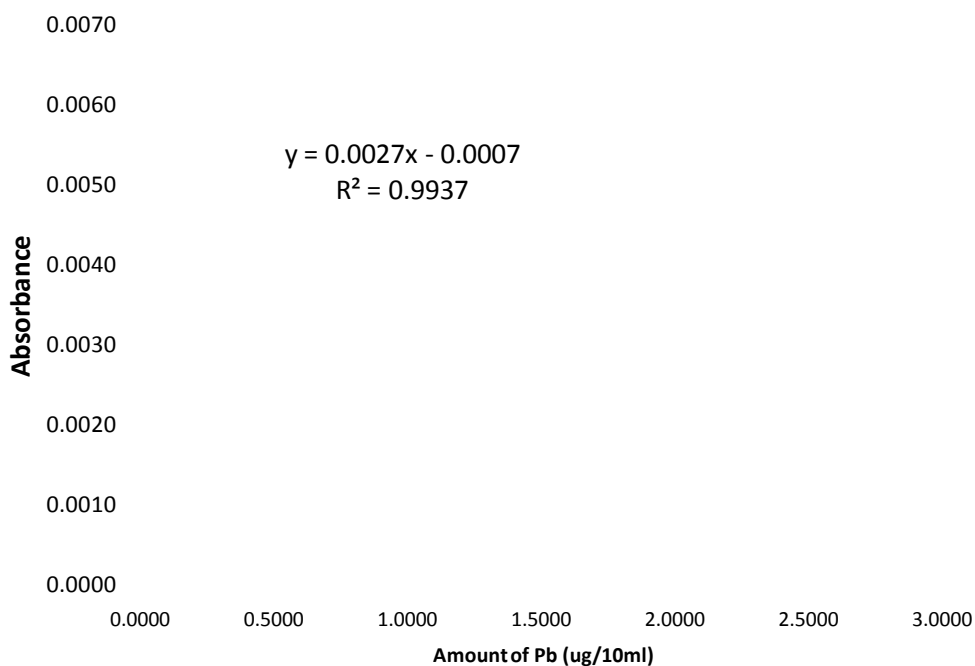


〈그림 13〉 Pb Standard Curve at 0.3125-20 μ g/10ml range with AAS.

[표 16] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과

No. of Standard	Pb Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Standard Curve	
1	20.0000	0.0473	$y = 0.0024x - 0.0003$	
2	10.0000	0.0235	$R^2 = 0.9998$	
3	5.0000	0.0117		
4	2.5000	0.0062		
5	1.2500	0.0024		
6	0.6250	0.0011		
7	0.3125	0.0003		
Sample No.	Pb Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Analysis Result	
			Pb Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	0.0473	19.8333	-0.8
2	10.0000	0.0235	9.9167	-0.8
3	5.0000	0.0117	5.0000	0.0
4	2.5000	0.0062	2.7083	8.3
5	1.2500	0.0024	1.1250	-10.0
6	0.6250	0.0011	0.5833	-6.7
7	0.3125	0.0003	0.2500	-20.0
8	0.1563	0.0005	0.3333	113.3
9	0.0781	0.0017	0.8333	966.7
10	0.0391	0.0006	0.3750	860.0

검량선의 기울기 및 절편은 높은 농도에서의 결과가 크게 영향을 미치며, 낮은 농도로 갈수록 기기의 감도와 민감도가 다르게 나타날 수 있다. 따라서 낮은 농도범위에서의 결과를 가지고 검량선을 작성하고 그 검량선으로 미량의 Pb를 분석하는 것이 바람직할 것이다. 극히 낮은 양의 Pb에 대해서는 AA의 감도나 민감도에 한계가 있을 것이다. AA로 Pb를 정량할 수 있는 한계를 파악하기 위해 검량선의 Pb함량 범위를 이보다 더 낮은 0.3125-2.5 μ g/10ml로 낮추어 검량선을 작성한 결과는 <그림 14>와 같다. 그리고 그 시료의 분석한 결과는 [표 17]과 같다. <그림 14>에서 보듯이 Pb 함량이 일정 이하로 낮아지면 AA 기기반응은 더 이상 분석이 불가능할 정도로 떨어진다.

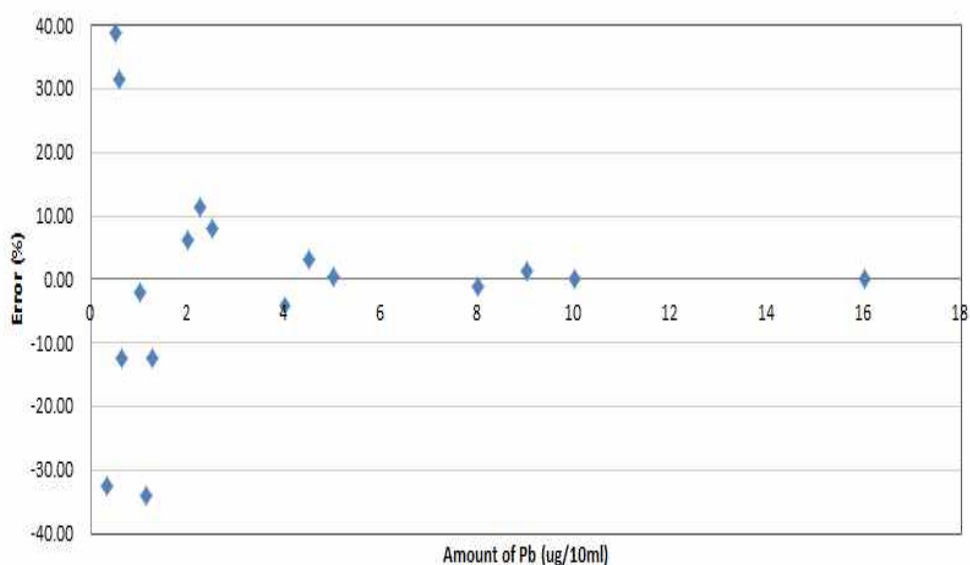


<그림 14> Pb Standard Curve at 0.3125-2.5 μ g/10ml range with AAS.

[표 17] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 납을 분석한 결과

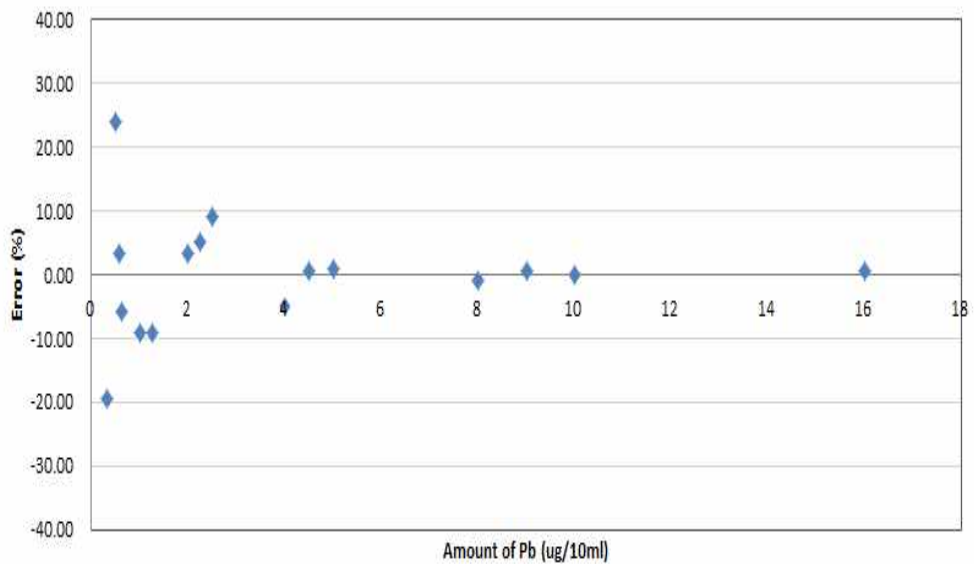
No. of Standard	Pb Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Standard Curve	
4	2.5000	0.0062	$y = 0.0027x - 0.0007$	
5	1.2500	0.0024	$R^2 = 0.9937$	
6	0.6250	0.0011		
7	0.3125	0.0003		
Sample No.	Pb Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Analysis Result	
			Pb Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	0.0473	17.7778	-11.1
2	10.0000	0.0235	8.9630	-10.4
3	5.0000	0.0117	4.5926	-8.1
4	2.5000	0.0062	2.5556	2.2
5	1.2500	0.0024	1.1481	-8.1
6	0.6250	0.0011	0.6667	6.7
7	0.3125	0.0003	0.3704	18.5
8	0.1563	0.0005	0.4444	184.4
9	0.0781	0.0017	0.8889	1037.8
10	0.0391	0.0006	0.4815	1132.6

〈그림 15〉는 일반적으로 작업환경측정 분석실에서 Pb를 분석하기 위해 검량선을 작성하는 농도범위와 비슷한 1.25-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 작성한 검량선으로 여러 단계의 알고 이는 Pb함량 시료를 분석한 결과이다. 〈그림 15〉에서 보는 바와 같이 납의 양이 감소할수록 오차가 커지며, 납이 4 μg 이하가 되면 오차는 급격하게 커진다. 따라서 미량의 Pb은 높은 농도에서 검량선을 작성한 후 외삽법으로 분석하면 오차가 급격히 증가하여 분석결과를 신뢰할 수 없게 된다.



〈그림 15〉 Analytical Errors for Pb Analysis with the Standard Curve obtained at 1.25-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.

〈그림 16〉은 미량의 Pb함량과 유사한 범위에서 Pb를 분석하기 위해 검량선을 작성하는 농도범위를 이와 비슷하게 0.3125-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 가 되도록 하였다. 그 결과 〈그림 16〉에서 보는 바와 같이 납의 양이 낮은 범위에서도 오차가 상당히 줄어들었다. 물론 Pb의 양이 작아지면 오차가 커지긴 하지만 허용할 수 있는 오차범위내로 들어오는 분석범위가 크게 넓어졌음을 알 수 있다.



〈그림 16〉 Analytical Errors for Pb Analysis with the Standard Curve obtained at 0.3125–20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.

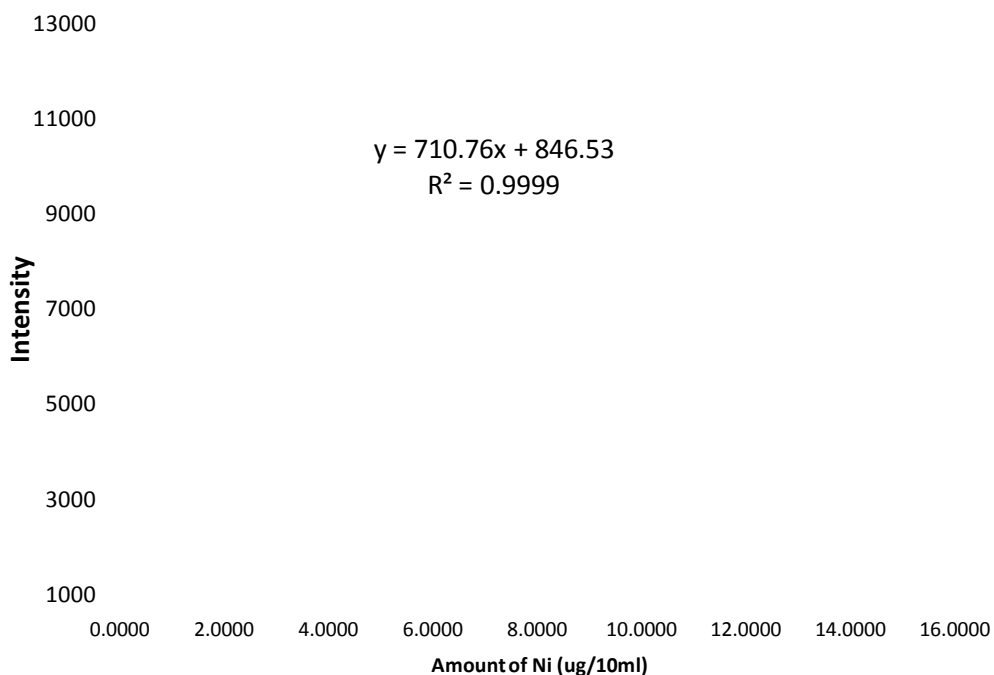
이와 같은 실험을 3번 반복하여 시료의 오차범위가 5 % 이내인 것을 정량 한계로 보았을 AA로 납의 정량한계(LOQ)는 4 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 으로 추정되었다. 이 Pb의 함량을 공기 중 농도수준으로 환산하면, 공기 720 L를 기준으로 하면 0.00056 mg/m^3 이며 이것은 노출기준의 0.1111배, 즉 노출기준의 약 1/90 수준이다.

제 4 절 니켈의 분석결과 비교

1) 니켈의 유도결합 플라즈마 분석결과

공기 중 니켈 측정시료를 분석하기 위해 일반적으로 분석실에서 작성하는 검량선의 범위는 앞에서 [표 7]에서 보는 바와 같이 2-70 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 였다.

먼저 높은 농도범위에서 검량선의 직선성(linearity)이 잘 나타나는지 확인해 보기 위해 0.9375-15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 검량선을 작성하였으며, 이 검량선으로 이 범위보다 낮은 미량의 시료를 분석할 때의 정확도를 확인해 보았다. 검량선은 <그림 17>과 같이 직선성이 잘 나타났다.



<그림 17> Ni Standard Curve at 0.9375-15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.

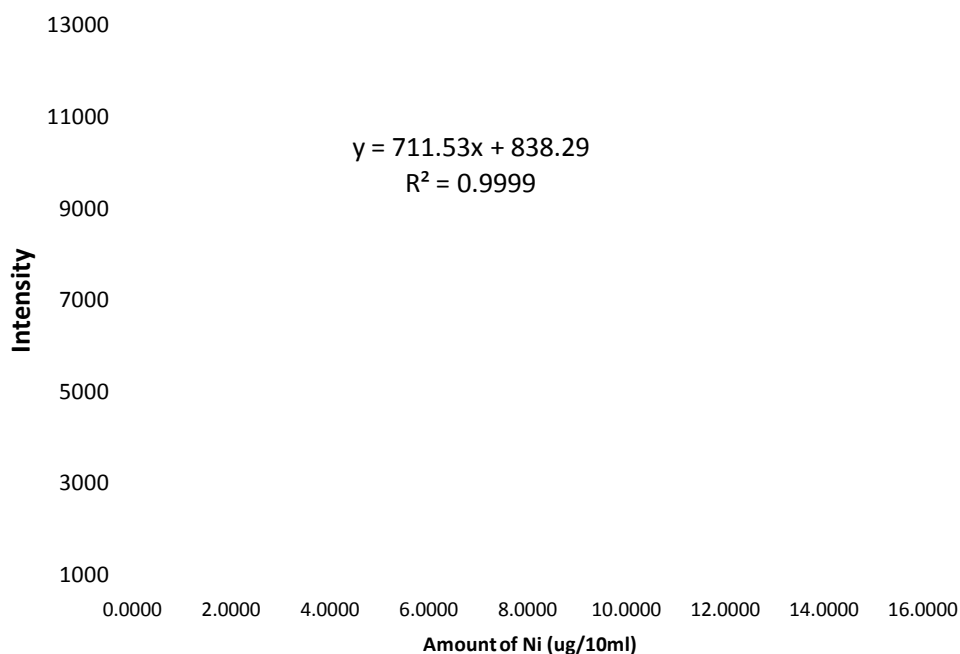
[표 18] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 니켈을 분석한 결과

No. of Standard	Ni Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Standard Curve	
1	15.0000	11483.3	$y = 710.76x + 846.53$	
2	7.5000	6232.7	$R^2 = 0.9999$	
3	3.7500	3509.3		
4	1.8750	2167.0		
5	0.9375	1496.7		
Sample No.	Ni Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Analysis Result	
			Ni Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	15.0000	11483.3	14.9653	-0.2
2	7.5000	6232.7	7.5780	1.0
3	3.7500	3509.3	3.7464	-0.1
4	1.8750	2167.0	1.8578	-0.9
5	0.9375	1496.7	0.9148	-2.4
6	0.4688	1153.0	0.4312	-8.0
7	0.2344	983.9	0.1933	-17.5
8	0.1172	899.3	0.0742	-36.6
9	0.0586	852.9	0.0090	-84.7
10	0.0293	829.0	-0.0247	-184.2

시료 1번에서 5번까지는 검량선을 작성한 것과 동일한 농도범위의 시료이다. 즉 검량선과 농도범위가 정확하게 같을 때, 검량선을 작성하여 시료의 니켈함량을 ICP 기기반응강도(Intensity)를 가지고 분석한 결과 오차는 각각 -0.2%, 1.0%, -0.1%, -0.9%, -2.4%로 나타나 상당히 정확한 것으로 나타났다[표 18].

그러나 이 검량선의 범위를 벗어나는 낮은 Ni함량의 시료를 분석한 결과는 오차가 상당히 커졌으며, 오차는 Ni함량이 적을수록 더욱 커졌다. Ni의 함량이 회화액 10 ml당 0.4688 μg , 0.2344 μg , 0.1172 μg , 0.0586 μg , 0.0293 μg 일 때 분석오차는 각각 -8.0%, -17.5%, -36.6%, -84.7%, -184.2%로 기하급수적으로 증가하는 것으로 나타났다[표 18].

검량선의 Ni함량 범위를 아래로 한단계 낮춰 0.4688-15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 작성한 검량선으로 시료를 분석한 결과는 [표 19]와 같다. 검량선의 농도범위에 포함되면 오차가 감소하고 정확도가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 낮은 농도에서 오차는 여전히 상당히 크게 나타났음을 알 수 있다.

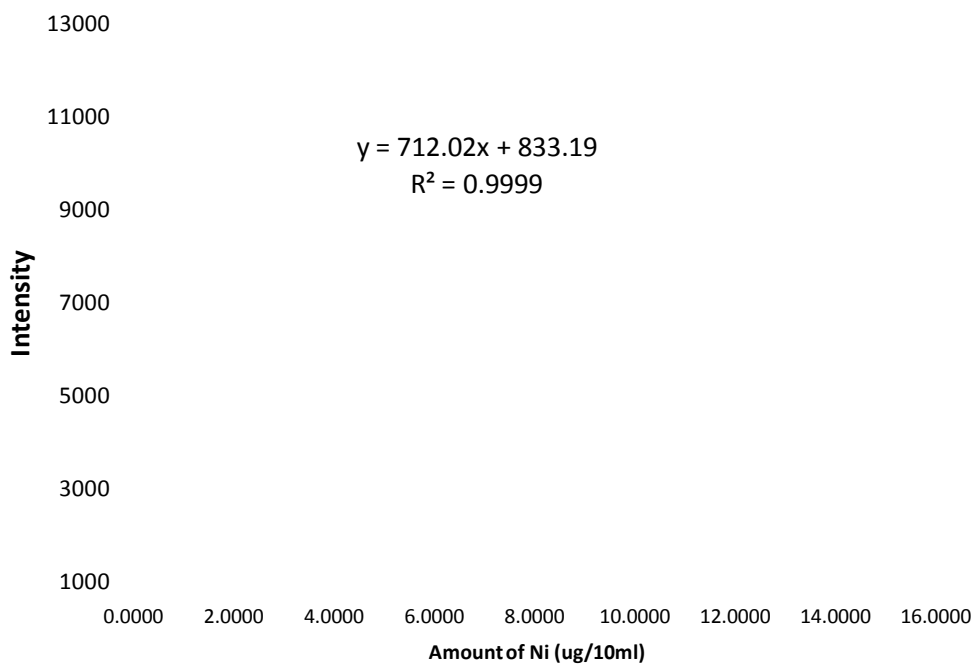


〈그림 18〉 Ni Standard Curve at 0.4688-15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.

[표 19] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 니켈을 분석한 결과

No. of Standard	Ni Amount (µg/10ml)	ICP response (Intensity)	Standard Curve	
1	15.0000	11483.3	$y = 711.53x + 838.29$ $R^2 = 0.9999$	
2	7.5000	6232.7		
3	3.7500	3509.3		
4	1.8750	2167.0		
5	0.9375	1496.7		
6	0.4688	1153.0		
Sample No.	Ni Amount (µg/10ml)	ICP response (Intensity)	Analysis Result	
			Ni Amount (µg/10ml)	Error (%)*
1	15.0000	11483.3	14.9607	-0.3
2	7.5000	6232.7	7.5814	1.1
3	3.7500	3509.3	3.7539	0.1
4	1.8750	2167.0	1.8674	-0.4
5	0.9375	1496.7	0.9253	-1.3
6	0.4688	1153.0	0.4423	-5.6
7	0.2344	983.9	0.2046	-12.7
8	0.1172	899.3	0.0857	-26.8
9	0.0586	852.9	0.0205	-65.0
10	0.0293	829.0	-0.0131	-144.6

계속하여 검량선의 Ni함량 범위를 아래로 한 단계 더 낮춰 0.2344-15 μ g/10ml의 범위에서 작성한 검량선으로 시료를 분석한 결과는 [표 20]과 같다. 검량선의 농도범위에 포함되면 오차가 감소하고 정확도가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 낮은 농도에서 오차는 여전히 상당히 크게 나타났음을 알 수 있다.

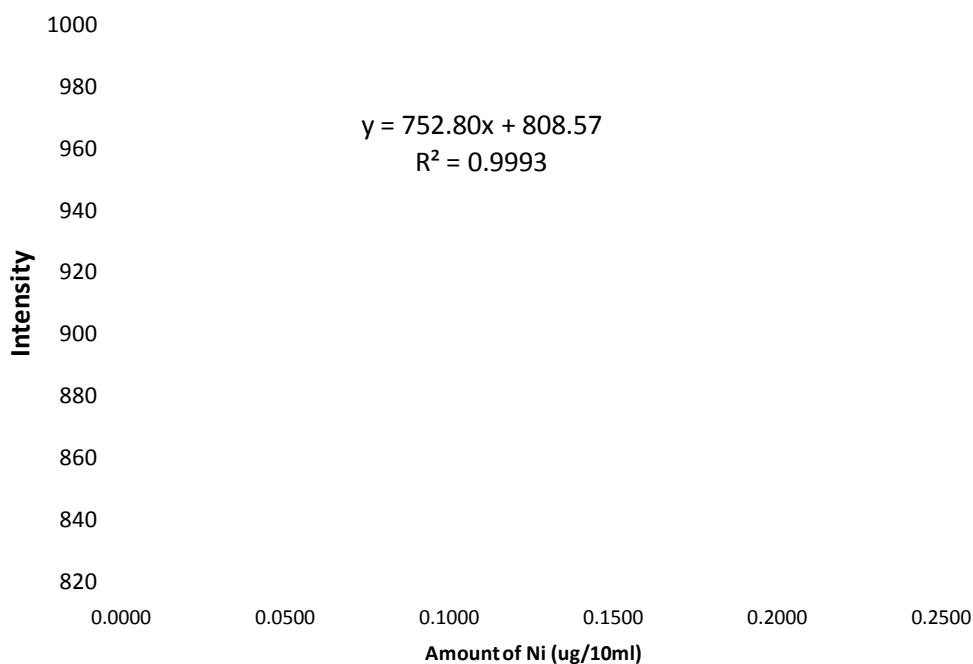


〈그림 19〉 Ni Standard Curve at 0.3125-15 μ g/10ml range with ICP.

[표 20] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 니켈을 분석한 결과

No. of Standard	Ni Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Standard Curve	
1	15.0000	11483.3	$y = 712.02x + 833.19$	
2	7.5000	6232.7	$R^2 = 0.9999$	
3	3.7500	3509.3		
4	1.8750	2167.0		
5	0.9375	1496.7		
6	0.4688	1153.0		
7	0.2344	983.9		
Sample No.	Ni Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Analysis Result	
			Ni Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	15.0000	11483.3	14.9576	-0.3
2	7.5000	6232.7	7.5834	1.1
3	3.7500	3509.3	3.7585	0.2
4	1.8750	2167.0	1.8733	-0.1
5	0.9375	1496.7	0.9319	-0.6
6	0.4688	1153.0	0.4492	-4.2
7	0.2344	983.9	0.2117	-9.7
8	0.1172	899.3	0.0928	-20.8
9	0.0586	852.9	0.0277	-52.8
10	0.0293	829.0	-0.0059	-120.1

검량선의 기울기 및 절편은 높은 농도에서의 결과가 크게 영향을 미치며, 낮은 농도로 갈수록 기기의 감도와 민감도가 다르게 나타날 수 있다. 따라서 낮은 농도범위에서의 결과를 가지고 검량선을 작성하고 그 검량선으로 미량의 Ni를 분석하는 것이 바람직할 것이다. 따라서 검량선의 Ni함량 범위를 낮은 농도범위인 0.0293–0.2344 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 로 하여 작성한 검량선으로 시료를 분석한 결과는 [표 21]과 같다. 검량선의 농도범위를 낮게 잡으면 미량의 Ni도 상당히 정확하게 분석되는 것을 확인할 수 있다.

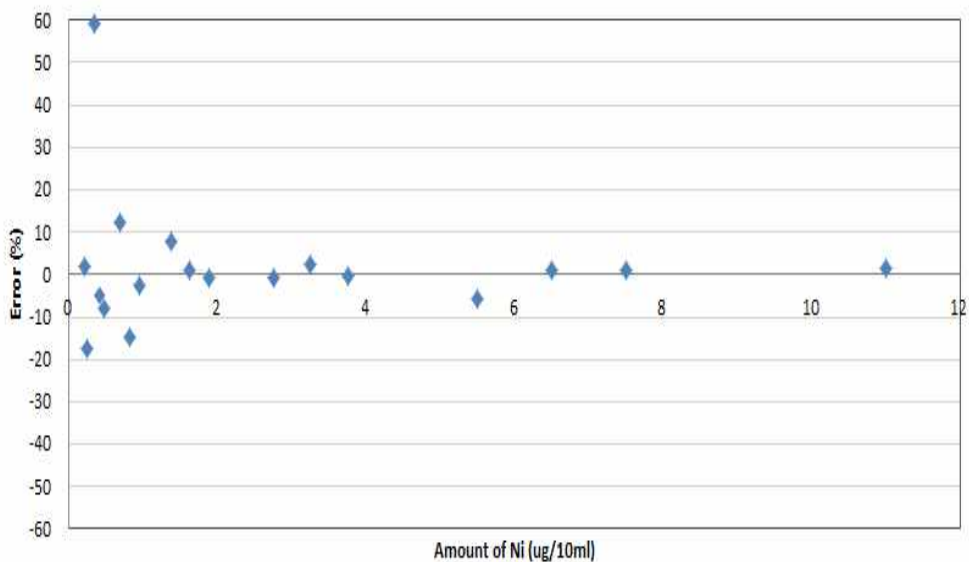


〈그림 20〉 Ni Standard Curve at 0.0293–0.2344 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.

[표 21] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 니켈을 분석한 결과

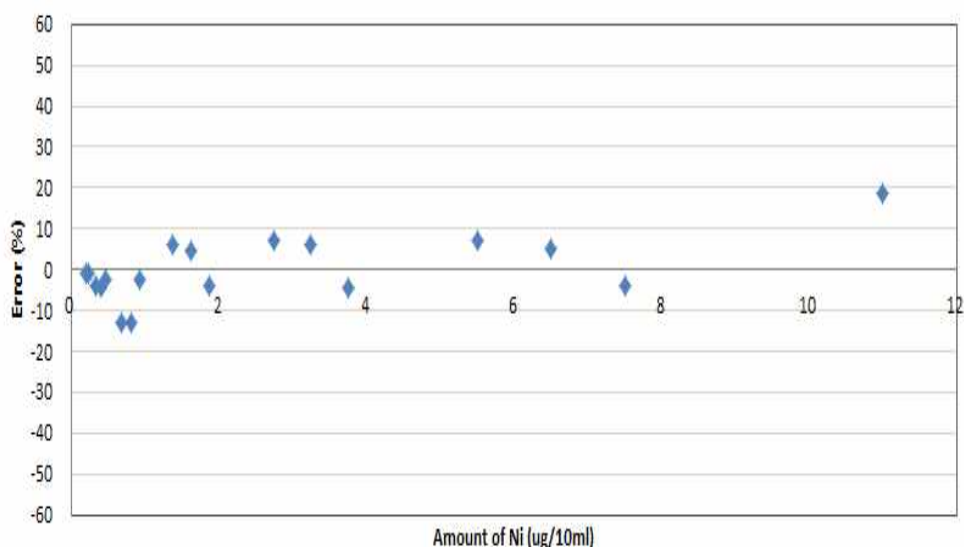
No. of Standard	Ni Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Standard Curve	
7	0.2344	983.9	$y = 752.80x + 808.57$	
8	0.1172	899.3	$R^2 = 0.9993$	
9	0.0586	852.9		
10	0.0293	829.0		
Sample No.	Ni Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Analysis Result	
			Ni Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	15.0000	11483.3	14.1800	-5.5
2	7.5000	6232.7	7.2053	-3.9
3	3.7500	3509.3	3.5876	-4.3
4	1.8750	2167.0	1.8045	-3.8
5	0.9375	1496.7	0.9141	-2.5
6	0.4688	1153.0	0.4575	-2.4
7	0.2344	983.9	0.2329	-0.6
8	0.1172	899.3	0.1205	2.8
9	0.0586	852.9	0.0589	0.5
10	0.0293	829.0	0.0271	-7.4

〈그림 21〉은 일반적으로 작업환경측정 분석실에서 Ni를 분석하기 위해 검량선을 작성하는 농도범위와 비슷한 0.9375-15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 작성한 검량선으로 여러 단계의 알고 이는 Ni함량 시료를 분석한 결과이다. 〈그림 21〉에서 보는 바와 같이 니켈의 양이 감소할수록 오차가 커지며, 니켈이 2 μg 이하가 되면 오차는 급격하게 커진다. 따라서 미량의 Ni은 높은 농도에서 검량선을 작성한 후 외삽법으로 분석하면 오차가 급격히 증가하여 분석결과를 신뢰할 수 없게 된다.



〈그림 21〉 Analytical Errors for Ni Analysis with the Standard Curve obtained at 0.9375-15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.

〈그림 22〉는 미량의 Ni함량과 유사한 범위에서 Ni를 분석하기 위해 검량선을 작성하는 농도범위를 이와 비슷하게 0.0293-0.2344 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 가 되도록 하였다. 그 결과 〈그림 22〉에서 보는 바와 같이 니켈의 양이 낮은 범위에서도 오차가 상당히 줄어들었다. 물론 Ni의 양이 작아지면 오차가 커지긴 하지만 허용할 수 있는 오차범위내로 들어오는 분석범위가 크게 넓어졌음을 알 수 있다.



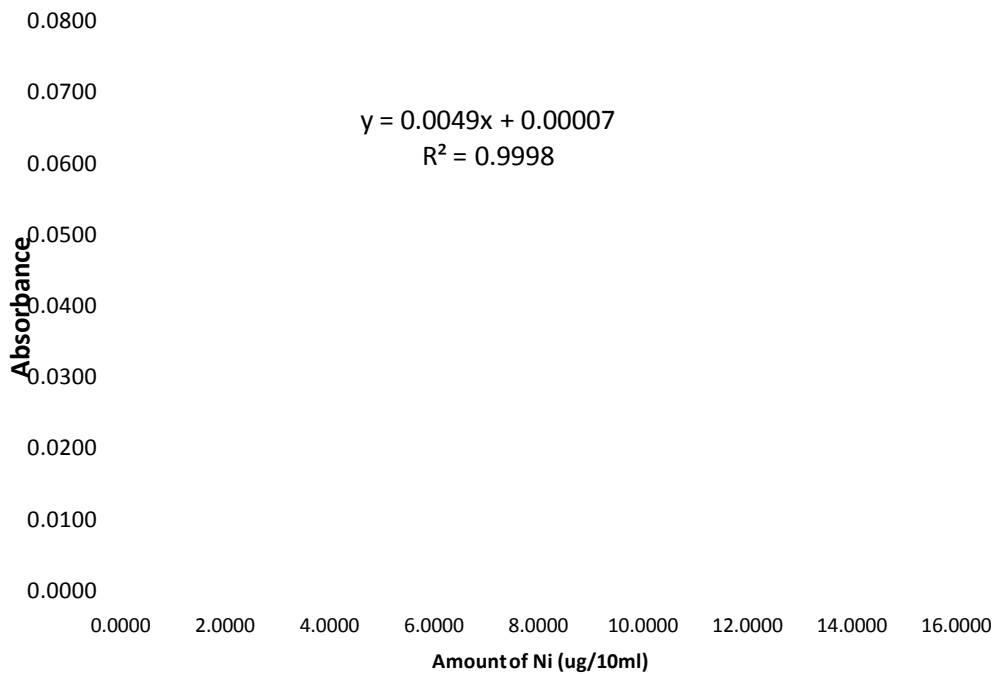
〈그림 22〉 Analytical Errors for Ni Analysis with the Standard Curve obtained at 0.0293-0.2344 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.

이와 같은 실험을 3번 반복하여 시료의 오차범위가 5 % 이내인 것을 정량한계로 보았을 ICP로 니켈의 정량한계(LOQ)는 0.043 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 으로 추정되었다. 이 Ni의 함량을 공기 중 농도수준으로 환산하면, 공기 720 L를 기준으로 하면 0.000006 mg/m^3 이며 이것은 노출기준의 0.0006배, 즉 노출기준의 약 1/16750수준이다.

2) 니켈의 원자흡광 광도계 분석결과

공기 중 니켈 측정시료를 분석하기 위해 일반적으로 분석실에서 작성하는 검량선의 범위는 앞에서 [표 7]에서 보는 바와 같이 2-70 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 였다.

먼저 높은 농도범위에서 검량선의 직선성(linearity)이 잘 나타나는지 확인해 보기 위해 0.9375-15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 검량선을 작성하였으며, 이 검량선으로 이 범위보다 낮은 미량의 시료를 분석할 때의 정확도를 확인해보았다. 검량선은 <그림 23>과 같이 직선성이 잘 나타났다.



<그림 23> Ni Standard Curve at 0.9375-15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.

[표 22] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 니켈을 분석한 결과

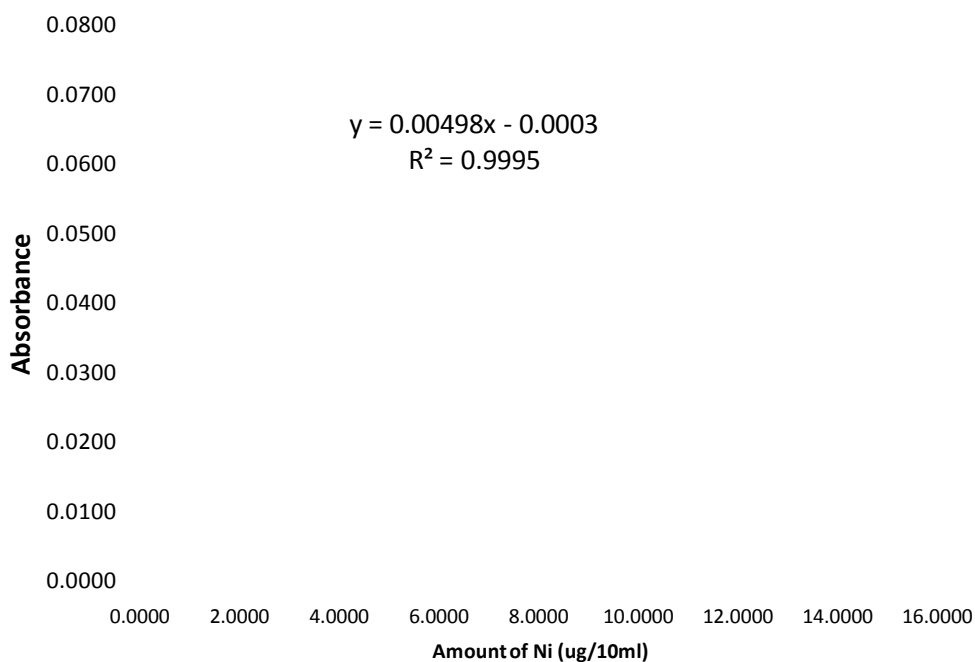
No. of Standard	Ni Amount (µg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Standard Curve	
1	15.0000	0.0739	$y = 0.0049x + 0.00007$	
2	7.5000	0.0375	$R^2 = 0.9998$	
3	3.7500	0.0191		
4	1.8750	0.0090		
5	0.9375	0.0044		
Sample No.	Ni Amount (µg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Analysis Result	
			Ni Amount (µg/10ml)	Error (%)*
1	15.0000	0.0739	15.0673	0.4
2	7.5000	0.0375	7.6388	1.9
3	3.7500	0.0191	3.8837	3.6
4	1.8750	0.0090	1.8224	-2.8
5	0.9375	0.0044	0.8837	-5.7
6	0.4688	0.0011	0.2102	-55.2
7	0.2344	0.0008	0.1490	-36.4
8	0.1172	-0.0006	-0.1367	-216.7
9	0.0586	-0.0008	-0.1776	-403.0
10	0.0293	-0.0013	-0.2796	-1054.3

시료 1번에서 5번까지는 검량선을 작성한 것과 동일한 농도범위의 시료이다. 즉 검량선과 농도범위가 정확하게 같을 때, 검량선을 작성하여 시료의 니켈함량을 AA 흡광도(Absorbance)를 가지고 분석한 결과 오차는 각각 0.4%, 1.9% 3.6%, -2.8%, -5.7%로 나타나 상당히 정확한 것으로 나타났다[표 9].

그러나 이 검량선의 범위를 벗어나는 낮은 Ni함량의 시료를 분석한 결과는

오차가 상당히 커졌으며, 오차는 Ni함량이 적을수록 더욱 커졌다. Ni의 함량이 회화액 10 ml당 0.4688 μg , 0.2344 μg , 0.1172 μg , 0.0586 μg , 0.0293 μg 일 때 분석오차는 각각 -55.2%, -36.4%, -216.7%, -403.0%, -1054.3%로 기하급수적으로 증가하는 것으로 나타났다[표 22].

검량선의 Ni함량 범위를 아래로 한 단계 낮춰 0.4688-15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 작성한 검량선으로 시료를 분석한 결과는 [표 23]과 같다. 검량선의 농도범위에 포함되면 오차가 감소하고 정확도가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 낮은 농도에서 오차는 여전히 상당히 크게 나타났음을 알 수 있다.

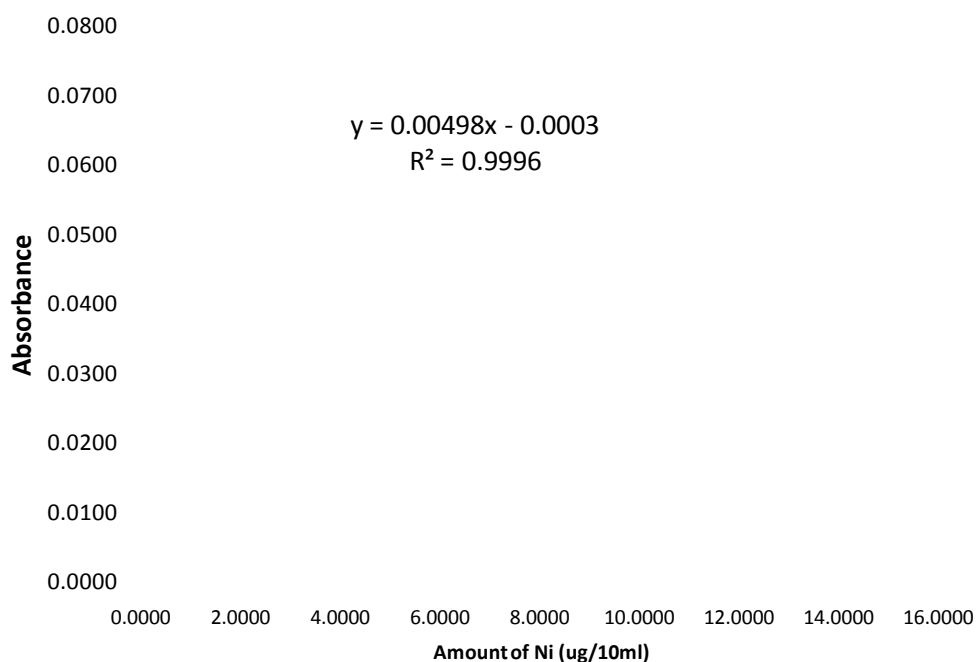


〈그림 24〉 Ni Standard Curve at 0.4688-15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.

[표 23] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 니켈을 분석한 결과

No. of Standard	Ni Amount (µg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Standard Curve	
1	15.0000	0.0739	$y = 0.00498x - 0.0003$ $R^2 = 0.9995$	
2	7.5000	0.0375		
3	3.7500	0.0191		
4	1.8750	0.0090		
5	0.9375	0.0044		
6	0.4688	0.0011		
Sample No.	Ni Amount (µg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Analysis Result	
			Ni Amount (µg/10ml)	Error (%)*
1	15.0000	0.0739	14.9107	-0.6
2	7.5000	0.0375	7.5960	1.3
3	3.7500	0.0191	3.8985	4.0
4	1.8750	0.0090	1.8689	-0.3
5	0.9375	0.0044	0.9445	0.7
6	0.4688	0.0011	0.2813	-40.0
7	0.2344	0.0008	0.2210	-5.7
8	0.1172	-0.0006	-0.0603	-151.4
9	0.0586	-0.0008	-0.1005	-271.5
10	0.0293	-0.0013	-0.2010	-785.9

계속하여 검량선의 Ni함량 범위를 아래로 한 단계 더 낮춰 0.2344-15 μ g/10ml의 범위에서 작성한 검량선으로 시료를 분석한 결과는 [표 24]와 같다. 검량선의 농도범위에 포함되면 오차가 감소하고 정확도가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 0.2344 μ g/10ml이하에서는 오차가 크게 나타났으며 더 이상 정확도가 향상되지 않았다.

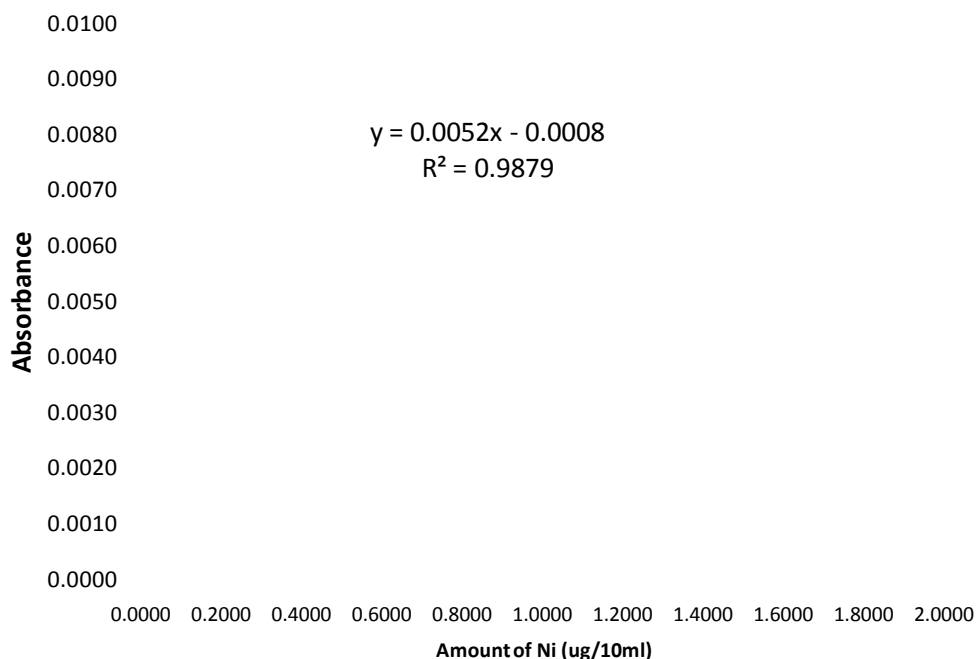


〈그림 25〉 Ni Standard Curve at 0.2344-15 μ g/10ml range with AAS.

[표 24] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 니켈을 분석한 결과

No. of Standard	Ni Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Standard Curve	
1	15.0000	0.0739	$y = 0.00498x - 0.0003$	
2	7.5000	0.0375	$R^2 = 0.9996$	
3	3.7500	0.0191		
4	1.8750	0.0090		
5	0.9375	0.0044		
6	0.4688	0.0011		
7	0.2344	0.0008		
Sample No.	Ni Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Analysis Result	
			Ni Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	15.0000	0.0739	14.9080	-0.6
2	7.5000	0.0375	7.5946	1.3
3	3.7500	0.0191	3.8978	3.9
4	1.8750	0.0090	1.8685	-0.3
5	0.9375	0.0044	0.9443	0.7
6	0.4688	0.0011	0.2813	-40.0
7	0.2344	0.0008	0.2210	-5.7
8	0.1172	-0.0006	-0.0603	-151.4
9	0.0586	-0.0008	-0.1005	-271.4
10	0.0293	-0.0013	-0.2009	-785.8

검량선의 기울기 및 절편은 높은 농도에서의 결과가 크게 영향을 미치며, 낮은 농도로 갈수록 기기의 감도와 민감도가 다르게 나타날 수 있다. 따라서 낮은 농도범위에서의 결과를 가지고 검량선을 작성하고 그 검량선으로 미량의 Ni를 분석하는 것이 바람직할 것이다. 극히 낮은 양의 Ni에 대해서는 AA의 감도나 민감도에 한계가 있을 것이다. AA로 Ni를 정량할 수 있는 한계를 파악하기 위해 검량선의 Ni함량 범위를 이보 더 낮은 0.2344–1.875 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 로 낮추어 검량선을 작성한 결과는 <그림 27>과 같다. 그리고 그 시료의 분석한 결과는 [표 25]과 같다. <그림 27>에서 보듯이 Ni 함량이 일정 이하로 낮아지면 AA 기기반응은 더 이상 분석이 불가능할 정도로 떨어진다.

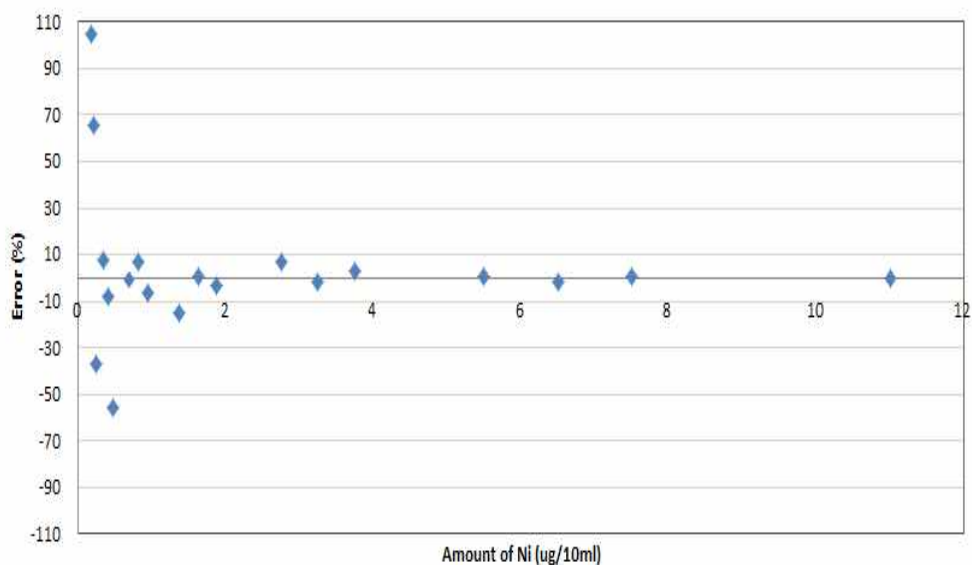


<그림 26> Ni Standard Curve at 0.2344–1.875 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.

[표 25] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 니켈을 분석한 결과

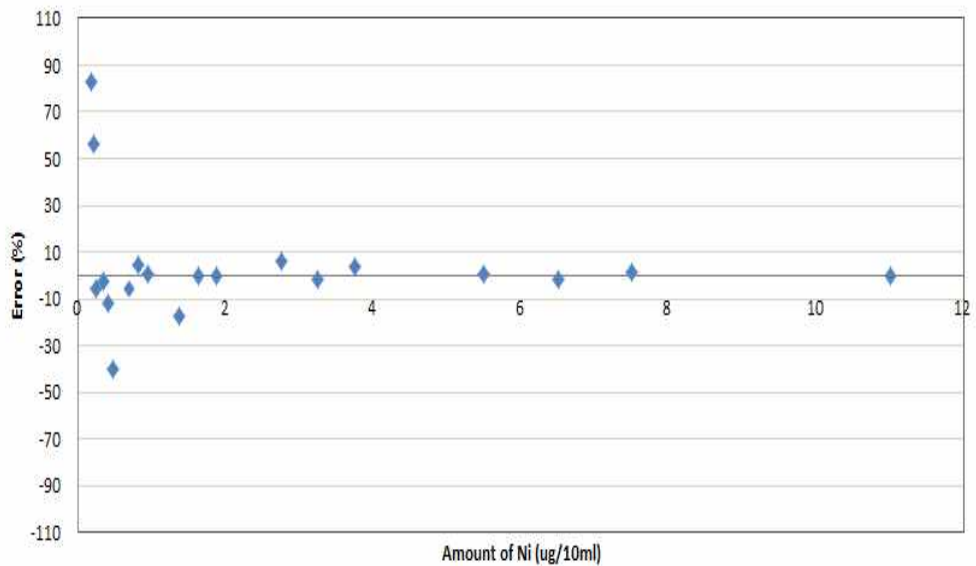
No. of Standard	Ni Amount (µg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Standard Curve	
4	1.8750	0.0090	$y = 0.0052x - 0.0008$	
5	0.9375	0.0044	$R^2 = 0.9879$	
6	0.4688	0.0011		
7	0.2344	0.0008		
Sample No.	Ni Amount (µg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Analysis Result	
			Ni Amount (µg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	0.0739	14.3654	-4.2
2	10.0000	0.0375	7.3654	-1.8
3	5.0000	0.0191	3.8269	2.1
4	2.5000	0.0090	1.8846	0.5
5	1.2500	0.0044	1.0000	6.7
6	0.6250	0.0011	0.3654	-22.1
7	0.3125	0.0008	0.3077	31.3
8	0.1563	-0.0006	0.0385	-67.2
9	0.0781	-0.0008	0.0000	-100.0
10	0.0391	-0.0013	-0.0962	-428.2

〈그림 27〉은 일반적으로 작업환경측정 분석실에서 Ni을 분석하기 위해 검량선을 작성하는 농도범위와 비슷한 0.9375-15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 작성한 검량선으로 여러 단계의 알고 이는 Ni함량 시료를 분석한 결과이다. 〈그림 27〉에서 보는 바와 같이 니켈의 양이 감소할수록 오차가 커지며, 니켈이 1 μg 이하가 되면 오차는 급격하게 커진다. 따라서 미량의 Ni은 높은 농도에서 검량선을 작성한 후 외삽법으로 분석하면 오차가 급격히 증가하여 분석결과를 신뢰할 수 없게 된다.



〈그림 27〉 Analytical Errors for Ni Analysis with the Standard Curve obtained at 0.9375-15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.

〈그림 28〉은 미량의 Ni함량과 유사한 범위에서 Ni을 분석하기 위해 검량선을 작성하는 농도범위를 이와 비슷하게 0.0293-15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 가 되도록 하였다. 그 결과 〈그림 28〉에서 보는 바와 같이 니켈의 양이 낮은 범위에서도 오차가 상당히 줄어들었다. 물론 Ni의 양이 작아지면 오차가 커지긴 하지만 허용할 수 있는 오차범위내로 들어오는 분석범위가 크게 넓어졌음을 알 수 있다.



〈그림 28〉 Analytical Errors for Ni Analysis with the Standard Curve obtained at 0.0293–15 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.

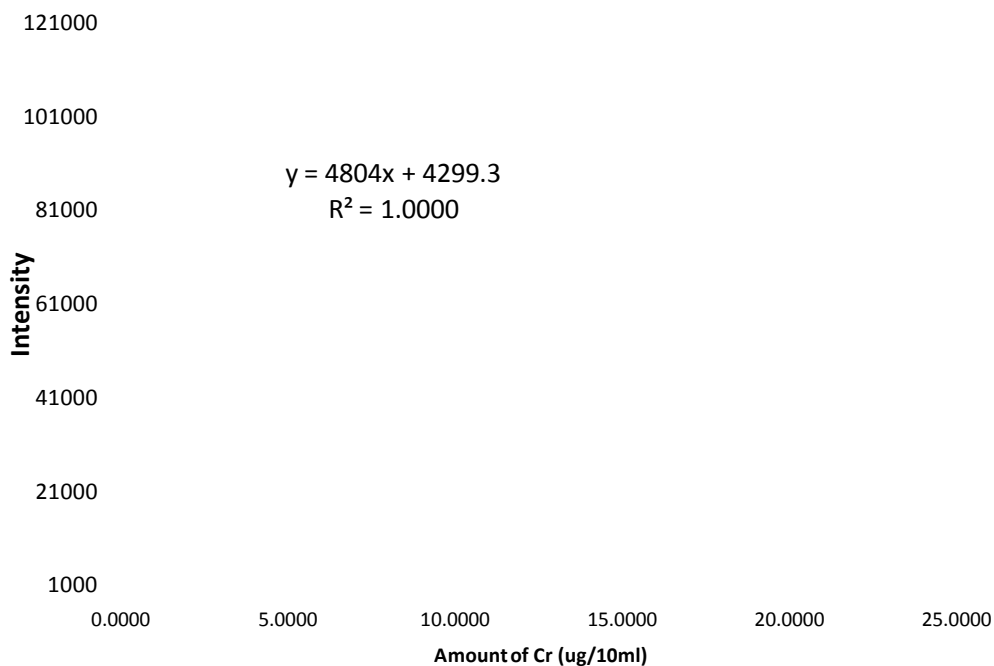
이와 같은 실험을 3번 반복하여 시료의 오차범위가 5 % 이내인 것을 정량 한계로 보았을 AA로 니켈의 정량한계(LOQ)는 $0.6875 \mu\text{g}/10\text{ml}$ 으로 추정되었다. 이 Ni의 함량을 공기 중 농도수준으로 환산하면, 공기 720 L를 기준으로 하면 $0.000095 \text{ mg}/\text{m}^3$ 이며 이것은 노출기준의 0.0191배, 즉 노출기준의 약 1/1050 수준이다.

제 5 절 크롬의 분석결과 비교

1) 크롬의 유도결합 플라즈마 분석결과

공기 중 크롬 측정시료를 분석하기 위해 일반적으로 분석실에서 작성하는 검량선의 범위는 앞에서 [표 8]에서 보는 바와 같이 3-100 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 였다.

먼저 높은 농도범위에서 검량선의 직선성(linearity)이 잘 나타나는지 확인해 보기 위해 1.25-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 검량선을 작성하였으며, 이 검량선으로 이 범위보다 낮은 미량의 시료를 분석할 때의 정확도를 확인해 보았다. 검량선은 <그림 29>와 같이 직선성이 잘 나타났다.



<그림 29> Cr Standard Curve at 1.25-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.

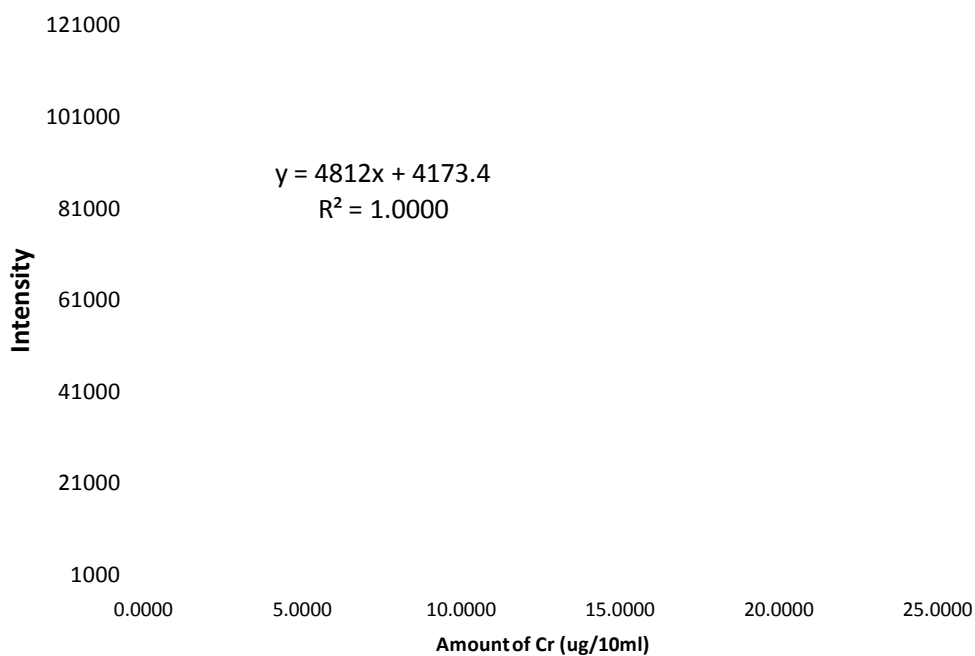
[표 26] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과

No. of Standard	Cr Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Standard Curve	
1	20.0000	100093.3	$y = 4804x + 4299.3$	
2	10.0000	52860.0	$R^2 = 1.0000$	
3	5.0000	28546.7		
4	2.5000	16096.7		
5	1.2500	10037.3		
Sample No.	Cr Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Analysis Result	
			Cr Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	100093.3	19.9405	-0.3
2	10.0000	52860.0	10.1084	1.1
3	5.0000	28546.7	5.0473	0.9
4	2.5000	16096.7	2.4557	-1.8
5	1.2500	10037.3	1.1944	-4.4
6	0.6250	6893.3	0.5400	-13.6
7	0.3125	5382.3	0.2254	-27.9
8	0.1563	4585.0	0.0595	-61.9
9	0.0781	4181.0	-0.0246	-131.5
10	0.0391	3990.0	-0.0644	-264.8

시료 1번에서 5번까지는 검량선을 작성한 것과 동일한 농도범위의 시료이다. 즉 검량선과 농도범위가 정확하게 같을 때, 검량선을 작성하여 시료의 크롬함량을 ICP 기기반응강도(Intensity)를 가지고 분석한 결과 오차는 각각 -0.3%, 1.1%, 0.9%, -1.8%, -4.4%로 나타나 상당히 정확한 것으로 나타났다 [표 26].

그러나 이 검량선의 범위를 벗어나는 낮은 Cr함량의 시료를 분석한 결과는 오차가 상당히 커졌으며, 오차는 Cr함량이 적을수록 더욱 커졌다. Cr의 함량이 회화액 10 ml당 0.6250 μg , 0.3125 μg , 0.1563 μg , 0.0781 μg , 0.0391 μg 일 때 분석오차는 각각 -13.6%, -27.9%, -61.9%, -131.5%, -264.8%로 기하급수적으로 증가하는 것으로 나타났다[표 26].

검량선의 Cr함량 범위를 아래로 한단계 낮춰 0.625-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 작성한 검량선으로 시료를 분석한 결과는 [표 27]과 같다. 검량선의 농도 범위에 포함되면 오차가 감소하고 정확도가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 낮은 농도에서 오차는 여전히 상당히 크게 나타났음을 알 수 있다.

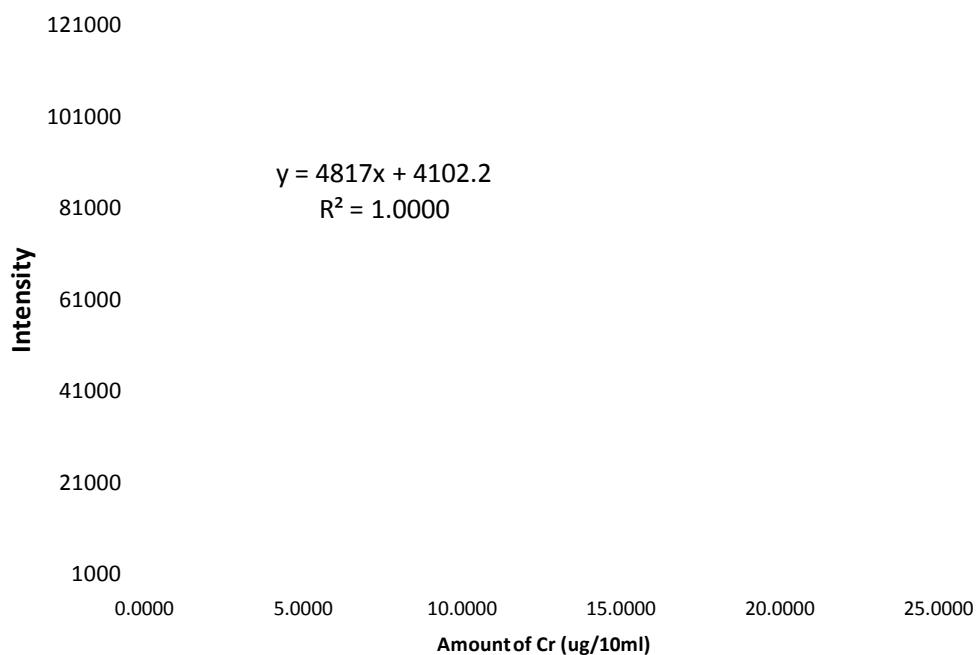


〈그림 30〉 Cr Standard Curve at 0.625-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.

[표 27] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과

No. of Standard	Cr Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Standard Curve	
1	20.0000	100093.3	$y = 4812x + 4173.4$ $R^2 = 1.0000$	
2	10.0000	52860.0		
3	5.0000	28546.7		
4	2.5000	16096.7		
5	1.2500	10037.3		
6	0.6250	6893.3		
Sample No.	Cr Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Analysis Result	
			Cr Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	100093.3	19.9335	-0.3
2	10.0000	52860.0	10.1177	1.2
3	5.0000	28546.7	5.0651	1.3
4	2.5000	16096.7	2.4778	-0.9
5	1.2500	10037.3	1.2186	-2.5
6	0.6250	6893.3	0.5652	-9.6
7	0.3125	5382.3	0.2512	-19.6
8	0.1563	4585.0	0.0855	-45.3
9	0.0781	4181.0	0.0016	-98.0
10	0.0391	3990.0	-0.0381	-197.6

계속하여 검량선의 Cr함량 범위를 아래로 한 단계 더 낮춰 0.3125-20 μ g/10ml의 범위에서 작성한 검량선으로 시료를 분석한 결과는 [표 28]와 같다. 검량선의 농도범위에 포함되면 오차가 감소하고 정확도가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 낮은 농도에서 오차는 여전히 상당히 크게 나타났음을 알 수 있다.

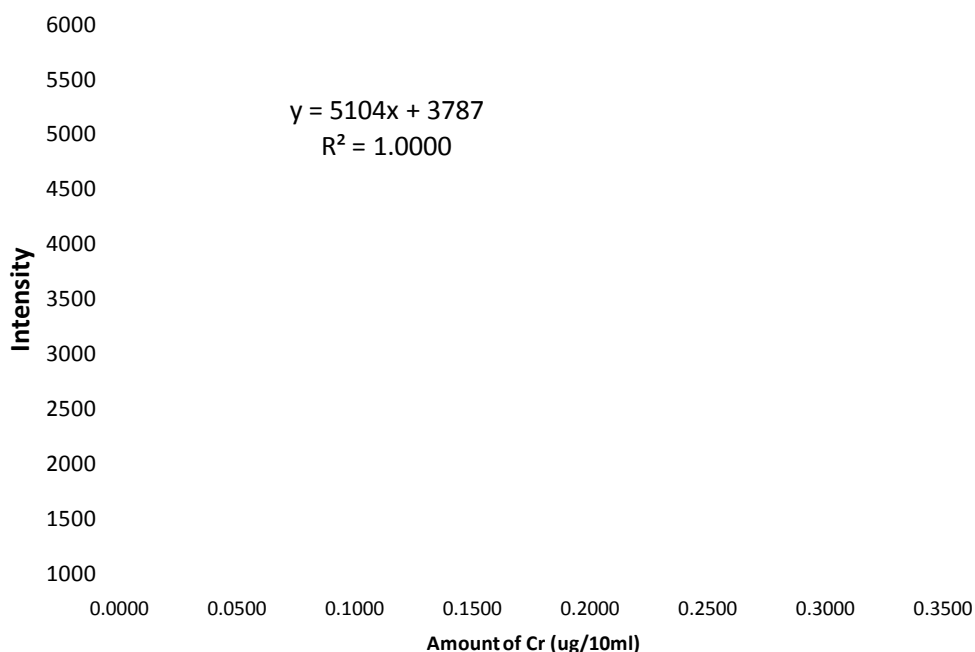


〈그림 31〉 Cr Standard Curve at 0.3125-20 μ g/10ml range with ICP.

[표 28] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과

No. of Standard	Cr Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Standard Curve	
1	20.0000	100093.3	$y = 4817x + 4102.2$ $R^2 = 1.0000$	
2	10.0000	52860.0		
3	5.0000	28546.7		
4	2.5000	16096.7		
5	1.2500	10037.3		
6	0.6250	6893.3		
7	0.3125	5382.3		
Sample No.	Cr Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Analysis Result	
			Cr Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	100093.3	19.9276	-0.4
2	10.0000	52860.0	10.1220	1.2
3	5.0000	28546.7	5.0746	1.5
4	2.5000	16096.7	2.4900	-0.4
5	1.2500	10037.3	1.2321	-1.4
6	0.6250	6893.3	0.5794	-7.3
7	0.3125	5382.3	0.2657	-15.0
8	0.1563	4585.0	0.1002	-35.9
9	0.0781	4181.0	0.0164	-79.1
10	0.0391	3990.0	-0.0233	-159.6

검량선의 기울기 및 절편은 높은 농도에서의 결과가 크게 영향을 미치며, 낮은 농도로 갈수록 기기의 감도와 민감도가 다르게 나타날 수 있다. 따라서 낮은 농도범위에서의 결과를 가지고 검량선을 작성하고 그 검량선으로 미량의 Cr을 분석하는 것이 바람직할 것이다. 따라서 검량선의 Cr함량 범위를 낮은 농도범위인 0.0391-0.3125 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 로 하여 작성한 검량선으로 시료를 분석한 결과는 [표 29]와 같다. 검량선의 농도범위를 낮게 잡으면 미량의 Pb도 상당히 정확하게 분석되는 것을 확인할 수 있다.

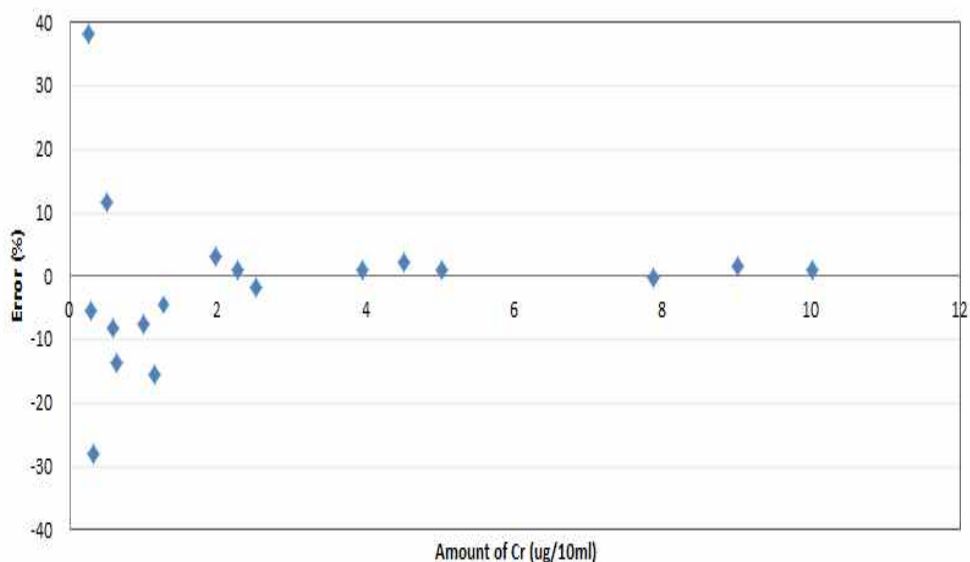


〈그림 32〉 Cr Standard Curve at 0.0391-0.3125 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.

[표 29] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과

No. of Standard	Cr Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Standard Curve	
7	0.3125	5382.3	$y = 5104x + 3787$	
8	0.1563	4585.0	$R^2 = 1.0000$	
9	0.0781	4181.0		
10	0.0391	3990.0		
Sample No.	Cr Amount (μg/10ml)	ICP response (Intensity)	Analysis Result	
			Cr Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	100093.3	18.8688	-5.7
2	10.0000	52860.0	9.6146	-3.9
3	5.0000	28546.7	4.8510	-3.0
4	2.5000	16096.7	2.4118	-3.5
5	1.2500	10037.3	1.2246	-2.0
6	0.6250	6893.3	0.6086	-2.6
7	0.3125	5382.3	0.3126	0.0
8	0.1563	4585.0	0.1563	0.1
9	0.0781	4181.0	0.0772	-1.2
10	0.0391	3990.0	0.0398	1.8

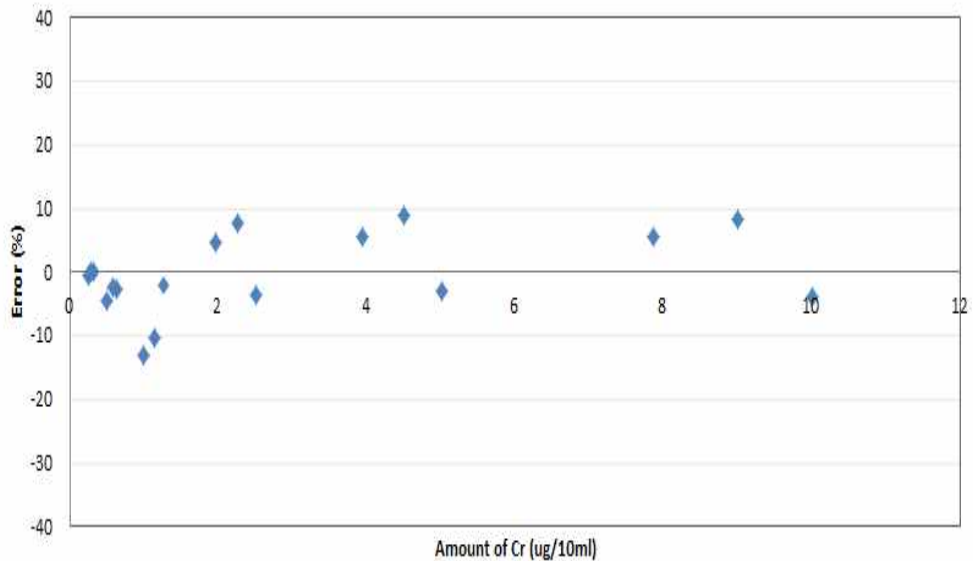
〈그림 33〉은 일반적으로 작업환경측정 분석실에서 Cr을 분석하기 위해 검량선을 작성하는 농도범위와 비슷한 1.25-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 작성한 검량선으로 여러 단계의 알고 이는 Cr함량 시료를 분석한 결과이다. 〈그림 33〉에서 보는 바와 같이 납의 양이 감소할수록 오차가 커지며, 크롬이 2 μg 이하가 되면 오차는 급격하게 커진다. 따라서 미량의 Cr은 높은 농도에서 검량선을 작성한 후 외삽법으로 분석하면 오차가 급격히 증가하여 분석결과를 신뢰할 수 없게 된다.



〈그림 33〉 Analytical Errors for Cr Analysis with the Standard Curve obtained at 1.25-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.

〈그림 34〉는 미량의 Cr함량과 유사한 범위에서 Cr을 분석하기 위해 검량선을 작성하는 농도범위를 이와 비슷하게 0.0391-0.3125 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 가 되도록 하였다. 그 결과 〈그림 34〉에서 보는 바와 같이 납의 양이 낮은 범위에서도 오차가 상당히 줄어들었다. 물론 Cr의 양이 작아지면 오차가 커지긴 하지만

허용할 수 있는 오차범위내로 들어오는 분석범위가 크게 넓어졌음을 알 수 있다.



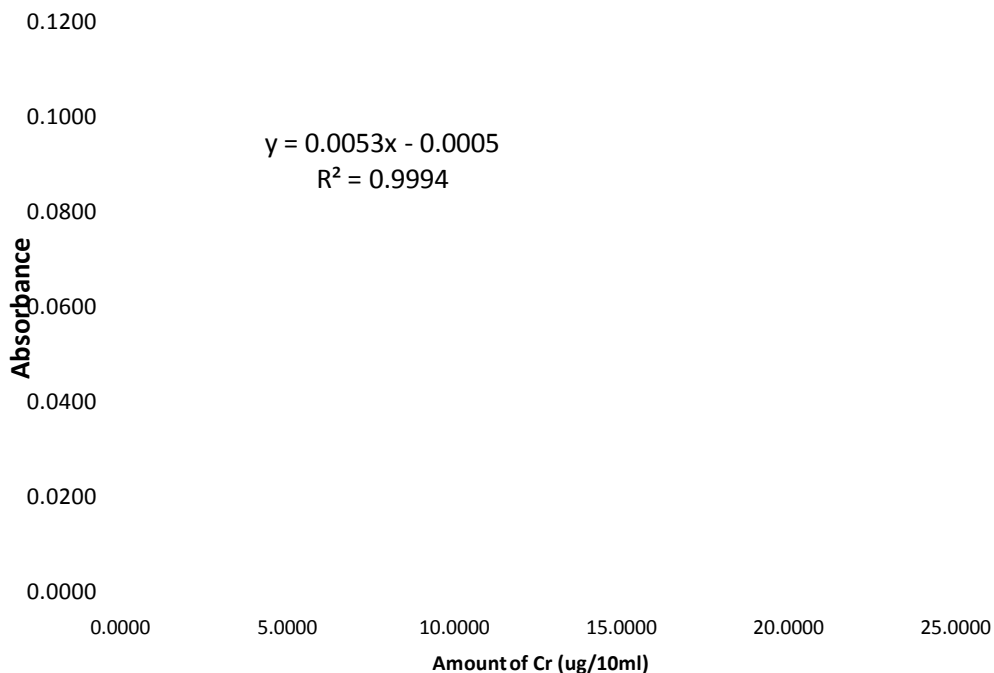
〈그림 34〉 Analytical Errors for Cr Analysis with the Standard Curve obtained at 0.0391–0.3125 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with ICP.

이와 같은 실험을 3번 반복하여 시료의 오차범위가 5 % 이내인 것을 정량 한계로 보았을 ICP로 크롬의 정량한계(LOQ)는 0.039 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 으로 추정되었다. 이 Cr의 함량을 공기 중 농도수준으로 환산하면, 공기 720 L를 기준으로 하면 0.000005 mg/m^3 이며 이것은 노출기준의 0.0001배, 즉 노출기준의 약 1/92300 수준이다.

2) 크롬의 원자흡광 광도계 분석결과

공기 중 크롬 측정시료를 분석하기 위해 일반적으로 분석실에서 작성하는 검량선의 범위는 앞에서 [표 8]에서 보는 바와 같이 3-100 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 였다.

먼저 높은 농도범위에서 검량선의 직선성(linearity)이 잘 나타나는지 확인해 보기 위해 1.25-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 검량선을 작성하였으며, 이 검량선으로 이 범위보다 낮은 미량의 시료를 분석할 때의 정확도를 확인해 보았다. 검량선은 〈그림 35〉와 같이 직선성이 잘 나타났다.



〈그림 35〉 Cr Standard Curve at 1.25-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.

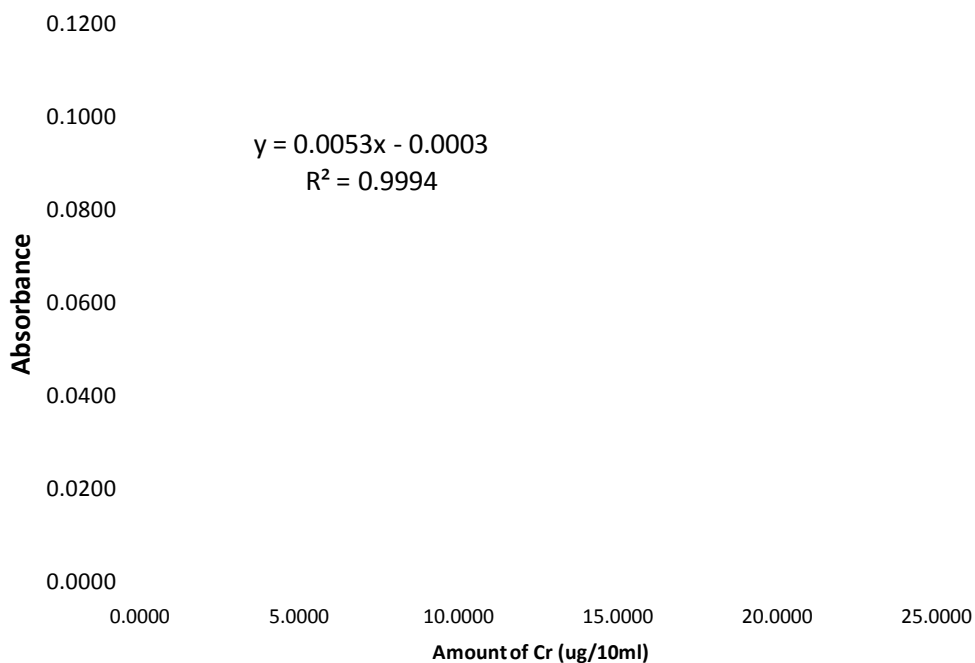
[표 30] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과

No. of Standard	Cr Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Standard Curve	
1	20.0000	0.1067	$y = 0.0053x - 0.0005$	
2	10.0000	0.0511	$R^2 = 0.9994$	
3	5.0000	0.0260		
4	2.5000	0.0128		
5	1.2500	0.0070		
Sample No.	Cr Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Analysis Result	
			Cr Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	0.1067	20.2264	1.1
2	10.0000	0.0511	9.7358	-2.6
3	5.0000	0.0260	5.0000	0.0
4	2.5000	0.0128	2.5094	0.4
5	1.2500	0.0070	1.4151	13.2
6	0.6250	0.0035	0.7547	20.8
7	0.3125	0.0020	0.4717	50.9
8	0.1563	0.0013	0.3396	117.4
9	0.0781	0.0008	0.2453	214.0
10	0.0391	0.0002	0.1321	238.1

시료 1번에서 5번까지는 검량선을 작성한 것과 동일한 농도범위의 시료이다. 즉 검량선과 농도범위가 정확하게 같을 때, 검량선을 작성하여 시료의 납 함량을 AA 흡광도(Absorbance)를 가지고 분석한 결과 오차는 각각 1.1%, -2.6%, 0.0%, 0.4%, 13.2%로 나타나 상당히 정확한 것으로 나타났다[표 30].

그러나 이 검량선의 범위를 벗어나는 낮은 Cr함량의 시료를 분석한 결과는 오차가 상당히 커졌으며, 오차는 Cr함량이 적을수록 더욱 커졌다. Cr의 함량이 회화액 10 ml당 0.6250 μg , 0.3125 μg , 0.1563 μg , 0.0781 μg , 0.0391 μg 일 때 분석오차는 각각 20.8%, 50.9%, 117.4%, 214.0%, 238.1%로 기하급수적으로 증가하는 것으로 나타났다[표 30].

검량선의 Cr함량 범위를 아래로 한단계 낮춰 0.625-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 작성한 검량선으로 시료를 분석한 결과는 [표 31]과 같다. 검량선의 농도 범위에 포함되면 오차가 감소하고 정확도가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 낮은 농도에서 오차는 여전히 상당히 크게 나타났음을 알 수 있다.

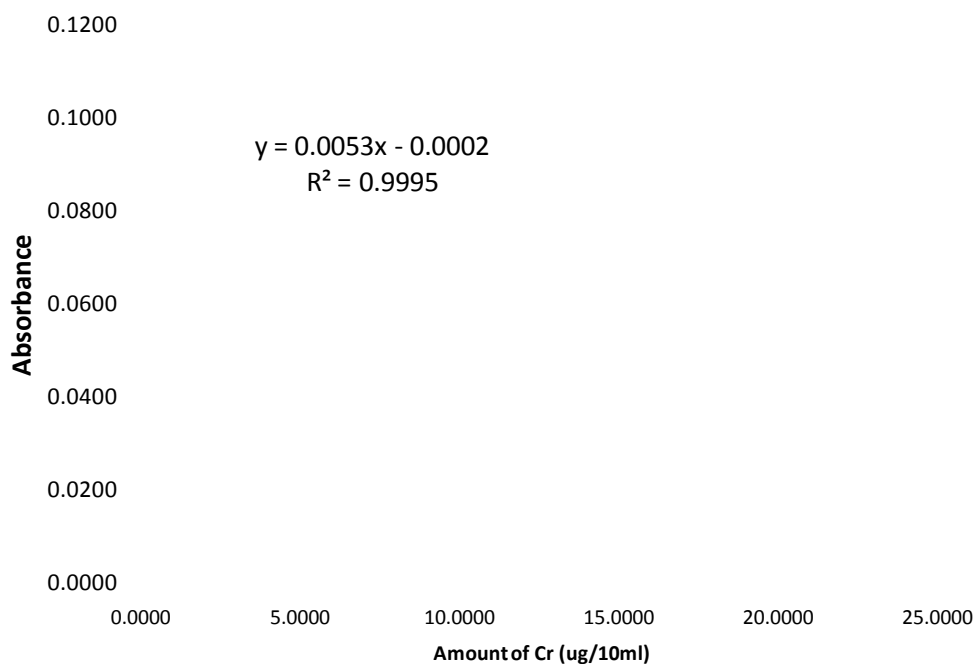


〈그림 36〉 Cr Standard Curve at 0.625-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.

[표 31] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과

No. of Standard	Cr Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Standard Curve	
1	20.0000	0.1067	$y = 0.0053x - 0.0003$	
2	10.0000	0.0511	$R^2 = 0.9994$	
3	5.0000	0.0260		
4	2.5000	0.0128		
5	1.2500	0.0070		
6	0.6250	0.0035		
Sample No.	Cr Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Analysis Result	
			Cr Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	0.1067	20.1887	0.9
2	10.0000	0.0511	9.6981	-3.0
3	5.0000	0.0260	4.9623	-0.8
4	2.5000	0.0128	2.4717	-1.1
5	1.2500	0.0070	1.3774	10.2
6	0.6250	0.0035	0.7170	14.7
7	0.3125	0.0020	0.4340	38.9
8	0.1563	0.0013	0.3019	93.2
9	0.0781	0.0008	0.2075	165.7
10	0.0391	0.0002	0.0943	141.5

계속하여 검량선의 Cr함량 범위를 아래로 한 단계 더 낮춰 0.3125-20 μ g/10ml의 범위에서 작성한 검량선으로 시료를 분석한 결과는 [표 32]와 같다. 검량선의 농도범위에 포함되면 오차가 감소하고 정확도가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 낮은 농도에서 오차는 여전히 상당히 크게 나타났음을 알 수 있다.

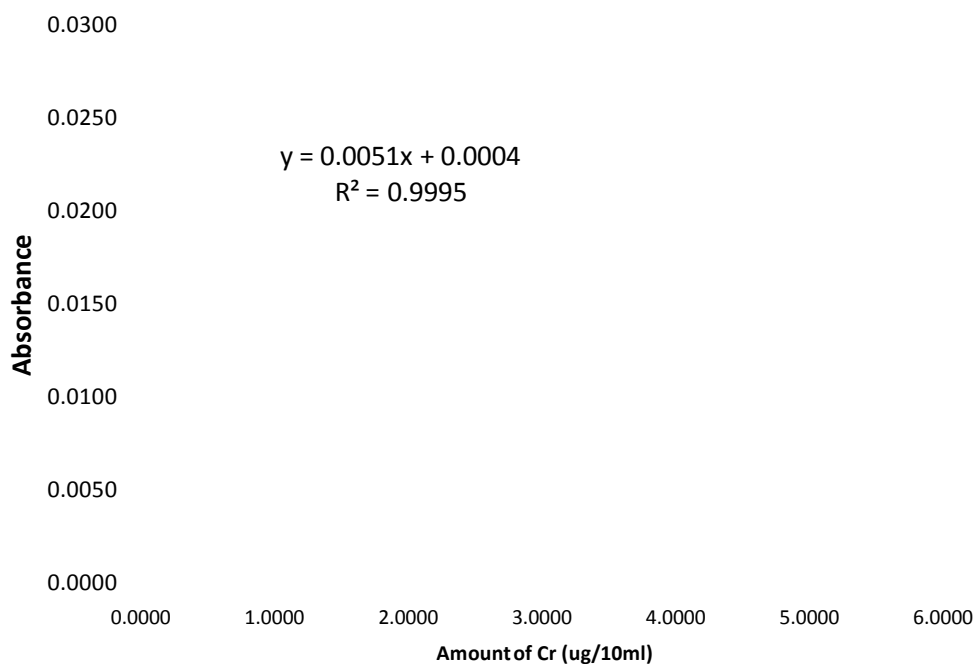


〈그림 37〉 Cr Standard Curve at 0.3125-20 μ g/10ml range with AAS.

[표 32] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과

No. of Standard	Cr Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Standard Curve	
1	20.0000	0.1067	y = 0.0053x - 0.0002 R ² = 0.9995	
2	10.0000	0.0511		
3	5.0000	0.0260		
4	2.5000	0.0128		
5	1.2500	0.0070		
6	0.6250	0.0035		
7	0.3125	0.0020		
Sample No.	Cr Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Analysis Result	
			Cr Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	0.1067	20.1698	0.8
2	10.0000	0.0511	9.6792	-3.2
3	5.0000	0.0260	4.9434	-1.1
4	2.5000	0.0128	2.4528	-1.9
5	1.2500	0.0070	1.3585	8.7
6	0.6250	0.0035	0.6981	11.7
7	0.3125	0.0020	0.4151	32.8
8	0.1563	0.0013	0.2830	81.1
9	0.0781	0.0008	0.1887	141.5
10	0.0391	0.0002	0.0755	93.2

검량선의 기울기 및 절편은 높은 농도에서의 결과가 크게 영향을 미치며, 낮은 농도로 갈수록 기기의 감도와 민감도가 다르게 나타날 수 있다. 따라서 낮은 농도범위에서의 결과를 가지고 검량선을 작성하고 그 검량선으로 미량의 Cr을 분석하는 것이 바람직할 것이다. 따라서 검량선의 Cr함량 범위를 낮은 농도범위인 0.3125-5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 로 하여 작성한 검량선으로 시료를 분석한 결과는 [표 33]과 같다. 검량선의 농도범위를 낮게 잡으면 미량의 Cr도 상당히 정확하게 분석되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 0.3125 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 이하에서는 오차가 크게 나타났으며 더 이상 정확도가 향상되지 않았다.

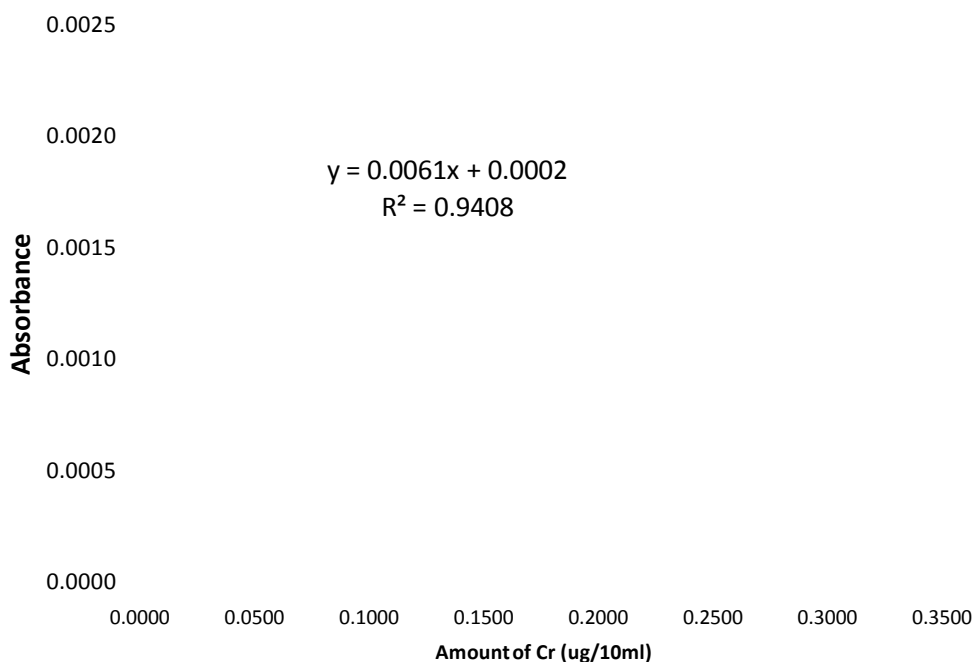


〈그림 38〉 Cr Standard Curve at 0.3125-5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.

[표 33] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과

No. of Standard	Cr Amount (µg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Standard Curve	
3	5.0000	0.0260	$y = 0.0051x + 0.0004$	
4	2.5000	0.0128	$R^2 = 0.9995$	
5	1.2500	0.0070		
6	0.6250	0.0035		
7	0.3125	0.0020		
Sample No.	Cr Amount (µg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Analysis Result	
			Cr Amount (µg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	0.1067	20.8431	4.2
2	10.0000	0.0511	9.9412	-0.6
3	5.0000	0.0260	5.0196	0.4
4	2.5000	0.0128	2.4314	-2.7
5	1.2500	0.0070	1.2941	3.5
6	0.6250	0.0035	0.6078	-2.7
7	0.3125	0.0020	0.3137	0.4
8	0.1563	0.0013	0.1765	12.9
9	0.0781	0.0008	0.0784	0.4
10	0.0391	0.0002	-0.0392	-200.4

극히 낮은 양의 Cr에 대해서는 AA의 감도나 민감도에 한계가 있을 것이다. AA로 Cr을 정량할 수 있는 한계를 파악하기 위해 검량선의 Cr함량 범위를 이보 더 낮은 0.0391-0.3125 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 로 낮추어 검량선을 작성한 결과는 <그림 40>과 같다. 그리고 그 시료의 분석한 결과는 [표 34]와 같다. <그림 40>에서 보듯이 Cr 함량이 일정이하로 낮아지면 AA 기기반응은 더 이상 분석이 불가능할 정도로 떨어진다.

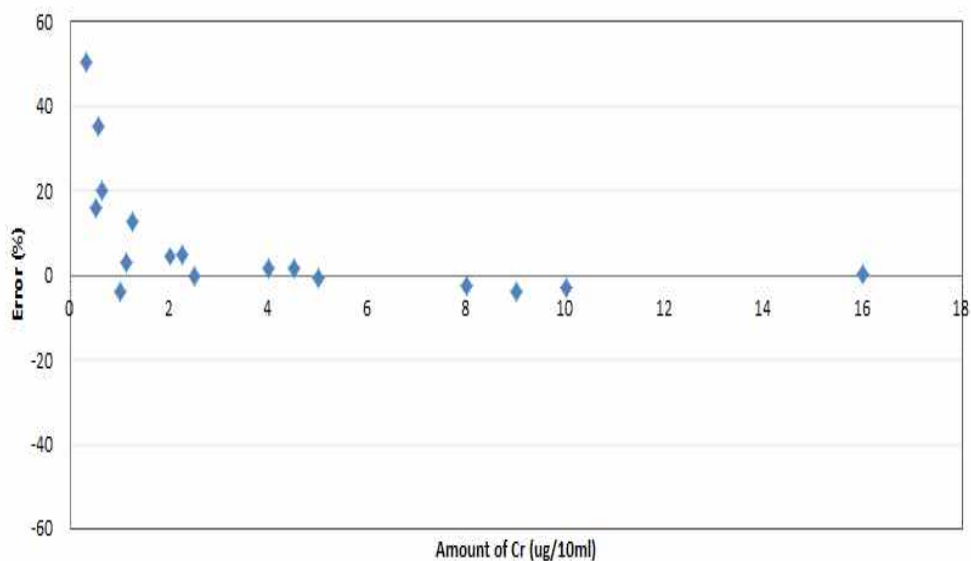


<그림 39> Cr Standard Curve at 0.0391-0.3125 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.

[표 34] 검량선 작성의 농도범위 및 그 검량선으로 크롬을 분석한 결과

No. of Standard	Cr Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Standard Curve	
7	0.3125	0.0020	$y = 0.0061x + 0.0002$	
8	0.1563	0.0013	$R^2 = 0.9408$	
9	0.0781	0.0008		
10	0.0391	0.0002		
Sample No.	Cr Amount (μg/10ml)	AAS response (Absorbance)	Analysis Result	
			Cr Amount (μg/10ml)	Error (%)*
1	20.0000	0.1067	17.4590	-12.7
2	10.0000	0.0511	8.3443	-16.6
3	5.0000	0.0260	4.2295	-15.4
4	2.5000	0.0128	2.0656	-17.4
5	1.2500	0.0070	1.1148	-10.8
6	0.6250	0.0035	0.5410	-13.4
7	0.3125	0.0020	0.2951	-5.6
8	0.1563	0.0013	0.1803	15.4
9	0.0781	0.0008	0.0984	25.9
10	0.0391	0.0002	0.0000	-100.0

〈그림 40〉은 일반적으로 작업환경측정 분석실에서 Cr을 분석하기 위해 검량선을 작성하는 농도범위와 비슷한 1.25-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 의 범위에서 작성한 검량선으로 여러 단계의 알고 이는 Cr함량 시료를 분석한 결과이다. 〈그림 40〉에서 보는 바와 같이 납의 양이 감소할수록 오차가 커지며, 크롬이 2 μg 이하가 되면 오차는 급격하게 커진다. 따라서 미량의 Cr은 높은 농도에서 검량선을 작성한 후 외삽법으로 분석하면 오차가 급격히 증가하여 분석결과를 신뢰할 수 없게 된다.



〈그림 40〉 Analytical Errors for Cr Analysis with the Standard Curve obtained at 1.25-20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ range with AAS.

〈그림 41〉은 미량의 Cr함량과 유사한 범위에서 Cr을 분석하기 위해 검량선을 작성하는 농도범위를 이와 비슷하게 0.3125-5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 가 되도록 하였다. 그 결과 〈그림 41〉에서 보는 바와 같이 납의 양이 낮은 범위에서도 오차가 상당히 줄어들었다. 물론 Cr의 양이 작아지면 오차가 커지긴 하지만 허용할 수 있는 오차범위내로 들어오는 분석범위가 크게 넓어졌음을 알 수 있다.

제 4 장 결 론

작업환경 중 대표적인 중금속인 납, 니켈 및 크롬을 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer; ICP-AES)와 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectrometer; AAS)로 분석할 때 적절한 표준용액의 농도범위를 파악하고, 정량한계를 추정하기 위하여 높은 농도에서 극미량의 낮은 농도 범위까지의 표준시료를 제조하여 분석하는 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 2012년 한 분석실에 의뢰된 납, 니켈, 크롬의 작업환경측정시료 402건 중에서 작업환경 기준과 비교하여 농도수준이 0.01배 이하인 것은 365건(92.2%), 0.01~0.05배 사이의 범위에 드는 것은 26건(6.2%), 0.05~0.10배의 범위는 7건(1.5%), 0.10~0.50배의 범위는 4건(0.9%)이었으며, 0.50배 이상은 한 건도 없었다. 즉 금속시료의 대부분은 노출기준과 비교할 때 0.01배 이하의 극미량 수준이었다.

반면, 15개의 작업환경측정 분석실에서 금속분석을 위한 검량선의 최소 농도 범위를 조사한 결과 납은 검량선의 최소범위가 10 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ (10개 기관, 67%), 5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ (4개 기관, 27%), 3 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ (1개 기관, 7%)이었으며, 니켈은 10 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ (3개 기관, 20%), 5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ (7개 기관, 47%), 3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (3개 기관, 20%), 2 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ (2개 기관, 13%)이었으며, 크롬은 10 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ (7개 기관, 47%), 5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ (6개 기관, 40%), 4 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ (1개 기관, 7%), 3 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ (1개 기관, 7%)으로 나타났다.

따라서 작업환경을 측정한 금속시료 중 금속함량은 대부분 극미량으로 현재 일반적으로 분석실에서 작성하고 있는 검량선의 범위보다 훨씬 낮아, 대부분의 시료는 현재의 검량선으로 분석이 불가능한 정량범위 이하인 것으로 나타났다.

둘째, 납의 경우 ICP로 분석할 때 정량한계(LOQ)는 0.25 μg 으로 추정되었다. 다만 0.25~2.5 μg 을 정량하기 위해서는 반드시 이 범위에서 작성한 검량선을 적용하여야 하며, 2.5~40 μg 의 범위에서는 별도로 검량선을 작성하여

분석해야만 오차를 5% 이내로 줄일 수 있다. AAS의 경우 납의 정량한계는 4 μg 으로 나타났다. 공기량을 720 L로 가정하였을 경우, 4 μg 은 공기 중 노출기준의 0.1배이다. AAS로는 공기 중 농도가 노출기준의 0.1배 이하인 경우 정량분석은 불가능하며, 결과보고는 <LOQ 또는 N.D.로 표기해야 한다.

셋째, 니켈의 경우 ICP로 분석할 때 정량한계(LOQ)는 0.043 μg 으로 추정되었다. 다만 0.0215~2.5 μg 을 정량하기 위해서는 반드시 이 범위에서 작성한 검량선을 적용하여야 하며, 2.5~30 μg 의 범위에서는 별도로 검량선을 작성하여 분석해야만 오차를 5% 이내로 줄일 수 있다. AAS의 경우 니켈의 정량한계는 0.7 μg 으로 나타났다.

넷째, 크롬의 경우 ICP로 분석할 때 정량한계(LOQ)는 0.04 μg 으로 추정되었다. 다만 0.03~0.3 μg 을 정량하기 위해서는 반드시 이 범위에서 작성한 검량선을 적용하여야 하며, 0.3~20 μg 의 범위에서는 별도로 검량선을 작성하여 분석해야만 오차를 5% 이내로 줄일 수 있다. AAS의 경우 크롬의 정량한계는 0.3 μg 으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. 국내문헌

고용노동부, 「화학물질 및 물리적인자의 노출기준」, 고용노동부고시 제2013-38호, 2013.

국립환경과학원, 「숙련도 시험 세부지침」, 2008.

김광중 외, 「산업위생학」, 신광출판사, 2007.

김병희, 「理化學辭典」, Korea Dictionary Research Publishing, 1992.

김선례, 「유도결합 플라즈마-질량분석법과 흑연로 원자흡수 분광광도법을 이용한 혈액중 납, 카드뮴의 분석에 관한 연구」, 순천향대학교 이과대학 석사 학위 논문, 2008.

승정자, 「극미량 원소의 영향」, 민음사, 1984.

신용철 외, 「공기중 6가 크롬 측정 방법 비교」, 『한국대기환경학회지』, 39-49. 2002.

오도석 외, 「GC에서 검출한계 결정을 위한 새로운 접근 방법에 대한 연구」, 『한국산업위생학회지』, 2010; 20(4): 217-224.

윤이용 외, 「해양오염」, 동화기술교역, 2000.

이병규 외, 「도금공정 크롬시료 분석을 위한 Microwave Oven Digestion/Atomic Absorption Spectrophotometry 방법의 정확도 및 정밀도 평가」, 『한국산업위생학회』, 2001; 11(1): 48-55.

조규상, 「산업보건학」, 수문사, 1991.

최희선, 「원자 방출 분광법에서 검출한계와 스펙트럼 방해」, 수원대학교 이과대학 석사 학위 논문, 1994.

2. 국외문헌

- Daniel C. Harris, Quantitative Chemical analysis ; W. H. Freeman and Company, Fifth Edition, 1997.
- NIOSH. Method 7300: Elements by ICP, NIOSH Manual of Analytical Methods, Fourth Edition, Issue 2, Aug. 15, 1994.
- NIOSH. Lead by FAAS: Method 7082. In: Eller PM, Cassinelli ME, eds., NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 94-113, 1994.
- R. S. Houk, Mass Spectrometry of Inductively Coupled Plasma, Analytical Chemistry, 58(1), 1986.
- Taylor JK., Quality Assurance of Chemical Measurement. Chelsea, MI: Lewis Publishers Inc. 1987: 20-24.
- Trallero J., Limit of Detection and Limit of Determination in Quantitative Analytical Procedures using Regression Lines solved by the Least-Squares Method, AFINIDAD LVI, 480, 89-98, 1999.
- Vial, J., A. Jardy, Experimental comparison of the different approaches to estimate LOD and LOQ of an HPLC Method, Analytical Chemistry 71(44), 2672-2677, 1999.

ABSTRACT

A Study on Limit of Quantification and Accuracy for Metal Analysis using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES) and Atomic Absorption Spectrometer; (AAS)

Shin, Na Ri

Major in Industrial Hygiene Engineering

Dept. of Mechanical Systems Engineering

The Graduate School

Hansung University

This study was conducted to estimate optimal concentration range of standard solutions and limit of quantification (LOQ) for metal analysis of workers' exposure monitoring samples in the industrial hygiene laboratories (IH lab.). Lead, nickel, and chromium were selected for the test since they were commonly found in the workplace. Standard solutions prepared for wide range of concentrations to cover from 2xOEL (Occupational Exposure Limit) to 0.001xOEL were analyzed using both Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer(ICP-AES) and Atomic Absorption Spectrometer(AAS).

It was found that 365 samples (92.9%) among 402 samples taken in the workplace for monitoring exposure to lead, nickel and chromium were below 0.01xOEL in an IH lab. in 2012. Therefore, the sampled amount of

metals on the filter would be just traceable or near the detection limit and it should be analyzed with using a standard curve obtained in the low concentration range which is roughly estimated below 0.5 μg for lead analysis.

A survey conducted for the lowest standard solution concentration for metal analysis for 15 IH labs. For lead, the lowest concentration of the standard was 10 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ in 10 labs(67%) and 3 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ in 1 lab.(7%); for nickel, 10 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ in 3 labs(20%), 5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ in 7 labs(47%), 3 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ in 3 labs(20%), 2 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ in 2 labs(13%); for chromium, 10 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ in 7 labs(47%), 5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ in 6 labs(40%), 4 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ in 1 labs(7%) and 3 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ in 1 labs(7%). According the above data, it was believed that a great many samples are being analyzed below the LOQ in many IH labs.

LOQ for lead with ICP was estimated 0.25 μg if the standard curve is obtained between 0.25~2.5 μg range. LOQ of lead with AAS was estimated 4 μg . If air is sampled for 720 liters in the workplace and 4 μg of lead is collected, the airborne concentration level is 0.1xOEL. Thus, it is impossible to quantify airborne lead concentration with the samples taken below the 0.1xOEL condition using AAS.

LOQ of nickel with ICP was estimated 0.043 μg if the standard curve is obtained between 0.0215~2.5 μg range, and with AAS 0.7 μg .

LOQ of chromium with ICP was estimated 0.04 μg if the standard curve is obtained between 0.03~0.3 μg range, and with AAS 0.3 μg .

【Keyword】 lead, nickel, chromium, limit of quantification, LOQ, limit of detection, LOD, ICP, AAS