

도금공정 크롬시료 분석을 위한 Microwave Oven Digestion/Atomic Absorption Spectrophotometry 방법의 정확도 및 정밀도 평가

이병규 · 이지태 · 신용철[†]

인제대학교 산업안전보건학과

Accuracy and Precision of Microwave Oven Digestion/Atomic Absorption Spectrophotometry for Analyzing Airborne Chromium Collected on MCE Filter in Plating Operation

Byung-Kyu Lee · Ji-Tae Lee · Yong-Chul Shin[†]

Department of Industrial Safety and Health, Inje University

The purpose of this study was to evaluate the analytical accuracy and precision of microwave oven digestion/atomic absorption spectrophotometry (AAS) for analyzing airborne chromium collected on mixed cellulose ester membrane (MCE) filter from the work environment, and to compare the accuracy and the precision with those of the National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) Method #7024 hot plate digestion/AAS method. For this study, field air sample pairs were collected from a electroplating process, and spiked samples in a laboratory were prepared and using these samples. Two digestion methods were compared and evaluated in terms of recovery rate and bias as indices of accuracy and coefficient of variation as a index of precision. The results and conclusions are as follows. In spiked samples, the accuracies (% mean recoveries) of hot plate/AAS and microwave oven/AAS method were 97.1% and 97.1%, respectively, and the precisions (pooled

coefficient of variance, CV_{pooled}) 6.93% and 3.88%, respectively. The biases of hot plate and microwave oven methods were 4.56 - 14.7% and 2.22 - 7.1%, respectively. There was no statistically significant difference between hot plate and microwave oven methods recovery rates of spiked samples ($p>0.05$). Also, no statistically significant difference was shown among the concentrations of air samples determined by two methods ($p>0.05$). In conclusion, microwave oven/AAS method had excellent accuracy and precision, and advantages such as time-saving and simple procedure in comparison with the classical NIOSH method. Therefore, this method can be used widely to analyze airborne chromium collected on MCE filter from the work environments.

Key Words : Airborne chromium, Hot plate, Microwave oven digestion, AAS, Accuracy, Precision

I. 서 론

현재 크롬 (chromium)은 도금업 등 여러 업종에서 사용되고 있으며 이런 업종에서 일하는 근로자들에 대한 건강 장해

로는 비중금속 천공, 폐암, 피부염 등을 들 수 있다 (NIOSH, 1973; Reinehart와 Gad, 1986). International Agency for Research on Cancer (IARC, 1990)에서는 크롬 성분 중 특히 6가 크롬 화합물(hexavalent chro-

mium compounds)을 “인체 발암성이 있는 (carcinogenic to human, group 1)” 물질로 분류하고 있다.

크롬관련 업종에서 근로자가 실제로 크롬에 노출되는 양에 대한 정확한 정보는 크롬에 의해 발생될 수 있는 잠재적인 건강 위해성을 평가하고 이 물질에 의한 위해성을 감소시키기 위한 대책을 세우는데 반드시 필요하다.

접수일 : 2000년 12월 15일, 채택일 : 2001년 3월 22일

[†] 교신저자 : 신용철(경남 김해서 어방동 607 인제대학교 산업안전보건학과

Tel : 055-320-3676, Fax : 055-325-2471, E-mail : yeshin@ijnc.inje.ac.kr)

현재 우리나라에서는 매년 크롬을 포함한 금속류들에 대한 측정기관의 분석 능력을 평가하기 위해 정도관리를 실행하고 있다. 도입 초기 시절에는 그 분석 능력이 미흡하여 합격률이 저조하였으나 현재는 그 수준이 많이 향상된 편이다 (산업보건 위생연구실, 2000). 그러나 여전히 분석에 대한 오차는 존재하고 있으며, 박동욱 등 (1994)은 분석기기에 대한 재현성 있는 관리 부족과 시료의 전처리 미흡이 가장 큰 오차의 원인이라고 말하고 있다.

작업환경 공기로부터 채취한 금속시료의 전처리 방법 중 크롬과 그 화합물의 경우 미국에서는 주로 National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)의 공정시험법을 많이 이용한다. 현재 우리나라에서도 이 방법을 사용하도록 권고하고 있으나 작업환경측정기관들은 그들의 업무 및 기타 여건들로 인해 모두가 이 방법을 따르고 있지 않은 실정이다 (손두영과 김현욱, 1999). 공인된 방법이 아닌 다른 방법을 사용하는 경우 분석 오차가 발생할 수 있으며, 이러한 오차는 분석 결과의 신뢰성에 크게 영향을 미칠 수 있다. 그러므로 신뢰성 있는 자료를 확보하기 위해서는 정확성과 정밀성이 인증된 전처리 방법을 이용하는 것이 무엇보다 중요하다.

총크롬 시료의 분석 방법 중 NIOSH Method # 7024 (NIOSH, 1994a)는 가열과 동시에 산을 사용하여 여과지 및 시료를 용해하는 hot plate 회화법을 이용하고 있다. 이 방법은 국제적으로 인정된 방법이지만 용접흡 중 크롬의 경우 회화온도에 크게 영향을 받으므로 회수율이 다른 금속에 비해 상대적으로 떨어진다는 단점이 있다 (곽영순과 백남원, 1997).

이와 같은 hot plate 회화법의 단점을 보완하기 위한 새로운 방법 즉, microwave oven 회화법에 대한 연구가 최근에 활발히 진행되고 있으나, 주로 생체시료 (노, 혈액) 또는 식품 중에 함유된 금속 분석에 국한되어 있으며 작업환경 공기로부터 여과지에 채취된 금속시료에 대한 연구는 드물다 (Sun et al., 1997; 윤의성과 김광중, 2000)

아직까지 공기 중에서 채취된 금속시료

의 전처리 방법으로 microwave oven 회화법은 국제적으로 공인된 방법이 아니다. 미국 NIOSH와 Occupational Safety and Health Administration (OSHA)에서도 아직 이 방법을 크롬 화합물에 대한 정확한 전처리 방법으로 인정하고 있지 않으며, 다만 NIOSH에서는 페인트 chip 에 존재하는 납 및 다른 화합 물질에 대한 전처리 방법으로 microwave oven에 의한 회화법을 인정하고 있다 (NIOSH, 1994b).

국내의 경우 생체시료 (주로 노) 중 중금속의 전처리 방법 (박창준, 1993; 최호춘, 1995; 윤의성과 김광중, 2000)과 공기시료 중 중금속 분석 전처리시 microwave oven을 사용한 문헌이 있다 (변상훈 등, 1995; 이은정 등, 1996; 신용철 등, 1997; 신용철 등, 1998; Shin과 Paik, 2000). 비록 이들 문헌에서는 자체적으로 예비실험을 거친 후 microwave oven 회화법을 전처리 방법으로 이용하였지만, 이 방법의 신뢰성을 인정할 만한 근거자료가 충분하지 않다. Microwave oven을 공기시료 중 중금속 분석에 적용하기 위해서는 먼저 인정할 만한 정확도와 정밀도가 있는지 평가가 이루어져야 한다.

따라서 본 연구의 목적은 도금 업체 작업환경에서 동일 위치 및 동일 조건 하에서 두 쌍으로 채취한 크롬 공기시료 (air sample)와 실험실에서 기지의 양을 첨가하여 제조한 첨가시료 (spiked sample)를 가지고 microwave oven에 의한 시료 전처리 방법의 정확도와 정밀도를 확인하고, 그 결과를 표준방법 (NIOSH Method # 7024, hot plate digestion)과 비교함으로써 이 방법의 신뢰성을 평가하는데 있다.

II. 재료 및 방법

1. 현장시료 채취 및 첨가시료의 제조

선박용 부품을 도금하는 업체의 도금조 옆에 2 대의 공기시료채취기 (Quiet-Flow Area Sampler, MSA, U.S.A., 17G9 GilAir Sampler, Gilian Instrument Corp., U.S.A)를

나란히 (side-by-side) 설치한 후 2 - 106 분 동안 2개의 시료를 동시에 채취하였다. 시료채취에 사용한 여과지는 mixed cellulose ester membrane (MCE) 여과지 (37-mm dia, 0.8 μ m pore size, Millipore Corp.)였고 시료포집 유량은 2.0 ± 0.1 L/min이었다. 공기시료채취펌프의 유량은 측정 전후에 전자 유량보정기 (The Gilibrator, Gilian, U.S.A.)를 사용하여 보정하였다.

첨가시료는 두 전처리 방법간 정확도 및 정밀도를 비교하기 위해 표준용액 (1000 μ g/mL, Aldrich Chemical Co. Inc.)을 사용하여 6 - 7개 농도군 (2 - 70 μ g)으로 나누어 각각 4 - 6 개씩 2 쌍으로 제조하였다. 이 때 사용된 여과지는 MCE 여과지이며 전처리 전까지 여과지상에 첨가된 표준용액을 완전히 건조시켰다.

2. 시료 전처리 방법

본 연구의 대상인 microwave oven 회화법과 NIOSH Method # 7024에서 제안된 hot plate 회화법을 도식하면 다음 Figure 1과 같다.

1) NIOSH 방법에 의한 시료의 전처리 (hot plate 회화법)

Figure 1에서 보듯이 시료 및 공기시료 여과지를 50 mL 비이커에 넣고 여기에 염산 (32%, GR reagent grade, Merck) 3 mL를 첨가하여 시계접시 (watch glass)로 덮은 후 hot plate (C-PH, Chang Shin Scientific Co. Korea)위에서 140 $^{\circ}$ C로 가열하였다. 용액이 거의 증발될 때까지 가열한 다음 여기에 다시 염산 3 mL를 첨가한 후 계속 가열하였다. 이와 같은 과정을 2 - 3 번 반복하였다. 이 과정까지 대략 3 - 4 시간이 소요되었다.

염산에 의한 회화가 끝난 다음에는 질산 (70%, ACS reagent grade, Aldrich Chemical Co. Inc.)을 3 mL 첨가하여 140 $^{\circ}$ C 온도의 hot plate 상에서 가열하였다. 이 과정을 용액이 투명해질 때까지 2 - 4 번 반복하였다. 비이커내 용액이 투명하게 되었을 때 시계접시를 제거하고 남아 있는 용액

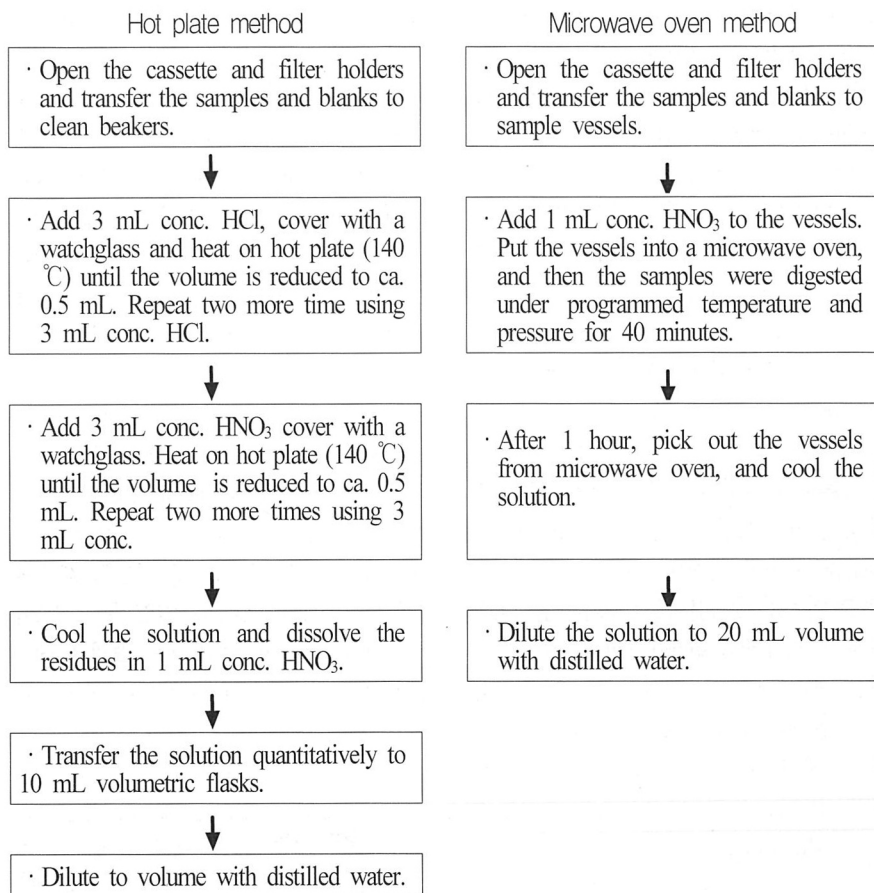


Figure 1. Flow diagram of hot plate and microwave oven pretreatment methods.

을 완전히 증발시켰다. 이와 같이 질산으로 회화하는데 소요된 시간은 7 - 8 시간 정도였다. 따라서 시료를 회화하는데 소요된 전체시간은 10 - 11 시간이었다.

회화가 끝난 시료가 담긴 비이커를 hot plate에서 다른 곳으로 옮긴 다음 식을 때까지 방치한 후 여기에 질산 1 mL를 첨가하여 시료를 완전히 용해시켰다. 다음으로 이 시료용액을 10 mL volumetric flask에 옮긴 후 눈금까지 증류수로서 희석시킴으로써 시료 전처리를 완료하였다.

2) Microwave oven을 이용한 시료의 전처리

채취한 크롬 및 첨가 시료는 Table 1과 같은 조건 하에서 microwave oven (MDS-2100, CEM Corp., U.S.A.)을 이용하여 Figure 1과 같은 절차에 따라 전처리를 하였다.

여과지 시료를 microwave oven의 vessel에 옮기고 1 mL의 질산을 첨가하였다. 이 vessel을 oven에 장착시킨 후 Table 1과 같

은 온도 및 압력 하에서 시료를 회화시켰다. 이 장치에 의해 소요되는 회화시간은 40분 이하였다. 회화가 끝난 후 vessel의 압력과 온도 때문에 약 1시간 정도 방치하였다가 꺼내었다. 그리고 회화된 시료에 증류수로 희석하여 최종 부피를 20 mL로 맞추었다.

3. 분석방법

준비된 모든 시료는 원자흡광광도계(flame atomic absorption spectrophotometer, AAS, Varian AAS-300 plus, Australia)로 분석하였다. AAS에 의한 총크롬 분석 조건은 Table 2에 요약되어 있다.

4. 자료분석

각 방법의 정확도는 회수율(% recovery) 및 |Bias|로 나타내었고 구하는 공식은 각각 다음 식 1 및 식 2와 같다 (Taylor, 1987; NIOSH, 1995).

$$\text{회수율 (\%)} = \frac{\text{분석량}}{\text{첨가량}} \times 100 \quad (1)$$

Table 1. Instrument parameters of microwave digestion system for digesting filter samples

Parameter	Stage		
	1	2	3
Power	70	100	100
Pressure (psig)	20	30	50
Temperature (°C)	100	120	140
Run time (min)	5	15	20
Tap time (min)	3	10	15
Fan speed (m/s)	100	100	100
Volume per vessel (mL)	1	-	-

Table 2. Instrument parameters of flame atomic absorption spectrophotometerc

Instrument parameter	Condition
Lamp current (mA)	7
Slit width (nm)	0.2
Slit height	Normal
Wavelength	357.9
Fuel gas	N ₂ O-Acetylene
Sample introduction	Manual
Replicates of readings	3
Measurement time (sec)	1.0
Delay time (sec)	1
Background correction	Off

$$| \text{Bias} | = | [(\text{분석량} - \text{첨가량}) / \text{첨가량}] \times 100 |$$

정밀도는 각 농도별 변이계수 (coefficient of variation, CV)와 전체 시료 세트에 대한 변이계수인 통합변이계수 (overall CV, CV_{pooled})로 표현하였다. CV 및 CV_{pooled} 를 구하는 공식은 각각 식 3 및 식 4와 같다 (Taylor, 1987; NIOSH, 1995).

$$CV = \frac{\text{표준편차}(s)}{\text{평균}(\bar{x})} \quad (3)$$

$$CV_{\text{pooled}} = \sqrt{\frac{(N_1-1)CV_1^2 + (N_2-1)CV_2^2 + \dots + (N_n-1)CV_n^2}{(N_1-1) + (N_2-1) + \dots + (N_n-1)}} \quad (4)$$

CVn = n번째 세트의 변이계수
N = 시료수
모든 통계 계산은 SAS System, Release

6.12 (SAS Institute Inc.)를 이용하여 수행하였다. 전처리 방법간의 회수율과 CV 차이는 paired t-test 및 t-test를 이용하여 5% 유의수준에서 검정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 첨가시료를 이용한 전처리 방법 비교

첨가시료 대상으로 두 가지 전처리 방법 별로 구한 정확도 및 정밀도는 각각 Table 3 및 Table 4와 같다.

Table 3에서 보듯이 첨가시료를 대상으로 정확성을 살펴본 결과 microwave oven 으로 전처리한 경우 평균 회수율이 97.1% (92.6-101.8%)이었고 |Bias| 는 평균 4.28

% (2.22-7.42%)이었다. 그리고 hot plate로 회화하여 전처리한 경우는 평균 회수율이 97.1 (85.3-108.5%)이었고 |Bias| 는 평균 7.98% (4.56-14.7%)이었다. 이와 같이 두 전처리 방법 모두 회수율이 양호하게 나타나 NIOSH에서 “인정 (acceptable)”기준인 75%와 “권장 (preferable)” 기준 90% 이상 (NIOSH, 1994c)을 모두 만족하였다. 추출법과 microwave oven 회화법을 사용한 손두영과 김현옥 (1999), Karlson의 방법을 이용한 곽영순과 백남원 (1997), microwave oven 회화법을 이용하여 회수율을 검정한 변상훈 등 (1995)의 연구결과와 유사하였다.

두 전처리 방법에 의한 회수율의 전체 평균은 유의한 차이는 없었다 ($p>0.05$). 각 수준별 회수율을 비교한 결과 level 3에서는 유의한 차이가 있었으나($p<0.05$),

Table 3. Recovery rate and bias by digestion method

Level	Microwave oven					Hot plate				
	Spiked* (μg)	N	Amount of Cr found, μg (Mean \pm SD)	Recovery rate (%) (Mean \pm SD)	Bias (%)	Spiked* (μg)	N	Amount of Cr found, μg (Mean \pm SD)	Recovery rate(%) (Mean \pm SD)	Bias (%)
1	2	6	2.05 \pm 0.07	101.8 \pm 3.36	2.83	2	6	2.17 \pm 0.16	108.5 \pm 8.21	8.79
2	4	6	3.94 \pm 0.08	98.2 \pm 2.07	2.22	4	6	4.06 \pm 0.23	101.6 \pm 5.57	4.56
3	8	6	7.75 \pm 0.28	96.4 \pm 3.43	4.12	8	6	6.82 \pm 0.46	85.3 \pm 5.80	14.7
4	15	6	14.7 \pm 0.13	97.4 \pm 0.89	2.58	15	6	14.8 \pm 0.99	98.3 \pm 6.63	4.98
5	30	6	27.9 \pm 0.46	92.6 \pm 1.52	7.42	30	6	29.4 \pm 2.75	98.1 \pm 9.17	8.32
6	60	6	58.1 \pm 4.46	96.3 \pm 7.39	6.52	50	6	47.1 \pm 3.32	94.2 \pm 6.63	6.21
7	-	-	-	-	-	70	4	64.1 \pm 0.84	91.6 \pm 1.20	8.44
overall	-	36	-	97.1 \pm 4.4	4.28	-	40	-	97.1 \pm 9.4	7.98

Note : CV: Coefficient of variance; CV_{pooled} : Pooled coefficient of variance

*The concentration of standard Cr stock solution was 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

Table 4. Analytical precision by digestion method

Level	Microwave oven					Hot plate				
	Spiked* (μg)	N	Amount of Cr found, μg (Mean \pm SD)	CV (%)	CV_{pooled} (%)	Spiked* (μg)	N	Amount of Cr found, μg (Mean \pm SD)	CV (%)	CV_{pooled} (%)
1	2	6	2.05 \pm 0.07	3.30	3.88	2	6	2.17 \pm 0.16	7.56	6.93
2	4	6	3.94 \pm 0.08	2.11		4	6	4.02 \pm 0.22	5.40	
3	8	6	7.75 \pm 0.28	3.56		8	6	6.85 \pm 0.44	6.46	
4	15	6	14.7 \pm 0.13	0.91		15	6	14.8 \pm 0.99	6.74	
5	30	6	27.9 \pm 0.46	1.64		30	6	29.4 \pm 2.75	9.35	
6	60	6	58.1 \pm 4.46	7.67		50	6	47.1 \pm 3.32	7.04	
						70	4	64.1 \pm 0.84	1.31	

Note : CV: Coefficient of variance; CV_{pooled} : Pooled coefficient of variance

*The concentration of standard Cr stock solution was 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$

다른 수준에서는 모두 유의한 차이가 없었다 ($p>0.05$). Hot plate 방법의 bias 자료 중 level 3의 값은 14.7로서 Grubbs 검정 (Grubbs and Beck, 1972) 결과 이상값 (outlier)인 것으로 나타났다. 이 수준에서의 자료는 배제할 수 있으므로 수준별로 두 방법의 회수율 간에는 차이가 없는 것으로 판단된다.

또한 첨가 시료를 대상으로 두 가지 방법에 의한 검출농도간의 차이를 paired t-test로 검정한 결과 유의한 차이는 없었다 ($p>0.05$). |Bias| 는 hot plate 방법 (평균 7.98%)이 microwave oven 회화방법 (평균 4.28%) 보다 대략 2배 가량 크게 나타나, microwave oven 회화방법이 오차가 작은 보다 더 정확한 전처리 방법인 것을 알 수 있었다.

Table 4는 두 전처리 방법별 정밀도에 대한 결과로서 hot plate 회화 방법의 CV_{pooled} 는 6.93% (1.31 - 9.35%)이었고 microwave oven 회화 방법은 3.88% (0.91 - 7.67%)로 나타났다. Hot plate 방법의 분석 정밀도는 NIOSH Method # 7024에 제시되어있는 분석의 정밀도 6%와 유사하였지만 microwave oven 회화법은 이 값보다 작게 나타났다. 따라서 microwave oven 회화방법이 hot plate 방법보다 더 정밀한 방법임을 알 수 있었다.

OSHA (1991)에서는 AAS/hot plate 회화 방법에 의한 Cr (insoluble)의 평균 회수율은 95.7%, CV는 0.052 (5.2%)라고 보고하였는데 본 연구결과 microwave oven 회화 방법은 OSHA 방법보다 정확성과 정밀성이 더 양호한 것으로 나타났다. Hot plate 회화법의 경우는 OSHA에서 발표한 값들과 유사하였다.

결론적으로 두 전처리 방법의 정확성과 정밀성을 비교해 본 결과 정확도에 있어서는 큰 차이는 발견되지 않았으나 정밀도는 microwave oven 회화방법이 더 신뢰성 있는 우수한 방법이라는 것을 알 수 있었다.

2. 현장시료에 대한 전처리 방법 비교

대상 도금 업체에서 채취한 크롬 현장 시료를 대상으로 전처리 방법에 의한 분

Table 5. Comparison of analytical results of airborne Cr samples by hot plate and by microwave oven digestion method

Sample No.	Hot plate(A) (mg/m ³)	Microwave oven(B) (mg/m ³)	B/A ratio	Bias (%)	Paired t-test
1	0.426	0.492	1.15	15.5	p value = 0.41
2	0.666	0.658	0.99	1.2	
3	0.268	0.268	1.0	0	
4	0.065	0.064	0.98	1.5	
5	0.062	0.052	0.84	16.1	
6	1.63	1.81	1.11	11.0	
7	0.098	0.060	0.61	38.8	
8	0.043	0.038	0.88	11.6	
9	0.018	0.011	0.61	38.9	
10	0.011	0.009	0.82	18.2	
11	0.010	0.007	0.70	30.0	
Total	-	-	0.88±0.19	16.6	

Note : B/A Ratio = Result by microwave oven method/Result by hot plate method

|Bias| = $\frac{\text{Result by hot plate method} - \text{Result by microwave oven method}}{\text{Result by hot plate method}} \times 100$

석값을 비교한 결과는 Table 5와 같다.

전체 시료중 2개 시료 쌍을 제외하고는 모두 총크롬에 대한 노동부 (1998)와 American Conference of Governmental Industrial Hygienist (ACGIH, 2000)가 규정하고 있는 Threshold Limit Value (TLV) 0.5 mg/m³ 이하였으나 6가 크롬 허용기준 0.05 mg/m³ 보다 높은 시료수는 7 개였다.

두 방법으로 분석한 검출농도 비 (microwave oven 방법에 의한 값/hot plate 방법에 의한 값)는 평균 0.88 (0.61 - 1.15)이었으며 |Bias| 는 평균 16.6% (0 - 38.9%)

로 나타났다. Hot plate 방법으로 전처리한 경우가 다소 높았으나 고농도 (0.05 mg/m³ 이상)의 시료에서는 두 값의 비가 거의 1에 가까워 두 방법에 의한 검출농도 간에는 차이가 없다는 것을 알 수 있었다. 그리고 두 방법에 따른 값간의 차이여부를 paired t-test로 통계 검정한 결과 유의한 차이는 없었다 ($p>0.05$).

두 전처리 방법으로 검출된 농도간의 관계를 그래프로 나타내면 Figure 2와 같다. 그림에서 보듯이 두 방법이 거의 일치함을 알 수 있으며 차이가 없는 것으로 판단된다.

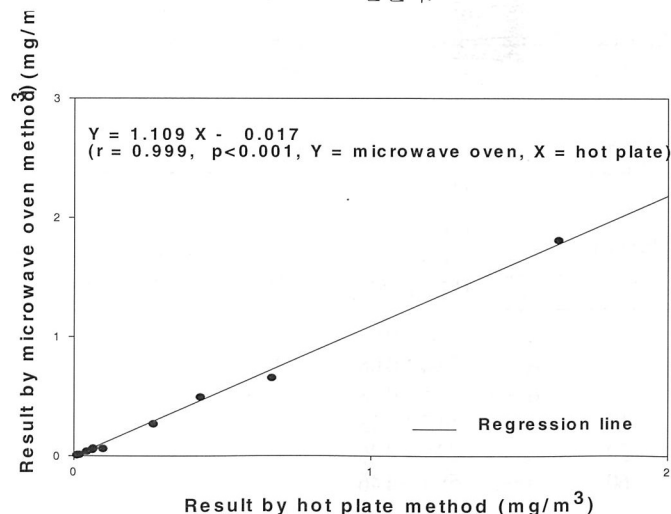


Figure 2. Relationship between results by hot plate method and microwave oven method for airborne Cr samples

본 연구는 산업현장에서 동일 조건 하에서 두 개의 시료를 채취하여 새로운 방법(microwave oven)을 기준이 되는 NIOSH Method의 전처리 방법과 비교하였고 도금공정시 발생하는 크롬 미스트(mist)를 대상으로 연구한 것이 타 연구와 다른 점이다.

본 연구에서 이용한 microwave oven의 온도·압력 설정조건은 제조회사의 지침에 따른 것으로 NIOSH Method # 7300 (NIOSH, 1994b)의 paint chips samples에 대한 microwave oven 조건과는 차이가 있다. 온도의 경우 본 연구에서는 각 단계별 100, 120, 140°C로 설정하였지만 Method # 7300에서는 180, 180, 0°C로 설정되어 있다. 압력의 경우 본 연구는 단계별 20, 30, 50 psi로 설정하였지만 Method # 7300은 50, 100, 0 psi로서 설정되어 있다. 본 연구에서는 마지막 단계에서 설정한 140°C, 50 psig 조건에서의 회화가 종료된 후 오븐내 조건이 상온·상압 상태가 되도록 약 1시간 정도 방치하였다. Microwave oven의 최적 온도·압력 조건은 금속의 종류 및 시료의 형태에 따라 다를 것으로 예상되므로 다른 종류의 금속이나 시료에 적용할 경우 충분한 검증이 필요하리라 본다.

현재 미국에서는 분석화학 분야에서 microwave oven을 사용하여 시료를 전처리 하는 경우가 늘고 있다 (Beary et al., 1997; Kubrakova, 1997; Sun et al., 1997; Link와 Kingston, 2000; VanAtta et al., 2000). 특히 Link와 Kingston (2000)는 무

기성 휘발 물질들의 미량 분석에서 물질별로 hot plate 방법과 microwave oven 방법에 의한 그 회수율을 비교하였는데, microwave로 전처리한 시료에서 회수율이 높았으며 훨씬 효율적이라고 보고하였다. 이 연구는 본 연구와는 사용물질이 다르고 분석기기가 다르지만 두 전처리 방법을 비교한 결과는 본 연구와 유사하다는 것을 알 수 있었다.

농도 수준이 같은 시료가 여러 개 있어야 정밀도를 산출할 수 있다. 앞으로 현장 시료에 대한 microwave oven 방법의 정밀도에 관한 연구가 더 필요하리라 본다. 이와 관련된 계속적인 연구를 통해 충분한 연구자료를 확보함으로써 전처리 방법을 선택함에 있어서 기준을 확립하여야 한다. 그리고 크롬 외 다른 금속물질 및 미량의 물질 분석시 전처리 방법별 비교 연구 또한 수행되어야 할 것으로 판단된다.

3. 두 전처리 방법의 장단점 비교

Table 6은 두 전처리 방법의 장·단점을 비교한 것이다. hot plate 방법은 NIOSH에서 제안한 방법으로 비교적 저렴한 장비를 사용하여 시료의 회화가 가능하며 산업위생 분야에서 널리 이용되고 있다. 그러나 이 방법은 회화시간이 길며 시료의 손실 가능성이 있으며 실험중 많은 주의가 요구된다. 한편, microwave oven 방법은 현재 공인된 방법이 아니며 장비의 가격이 hot plate에 비해 훨씬 비싼

단점이 있으나 회화시간이 훨씬 짧고 시료의 손실이 적은 장점이 있다. 이 방법의 정확도와 정밀도의 경우 본 연구결과에서 인정할만한 수준으로 나타났으므로 산업 위생 분야에 활용될 수 있는 효율적인 방법으로 판단된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 도금 공정에서 발생하는 크롬시료를 동일 조건 하에서 2개씩 채취한 현장시료와 실험실에서 제조한 첨가시료를 대상으로 microwave oven digestion/AAS 방법의 정확도와 정밀도를 표준방법인 NIOSH Method # 7024의 hot plate digestion/AAS 방법과 비교·평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Microwave oven 회화 방법에 의한 회수율과 hot plate 회화 방법에 의한 평균 회수율은 모두 97.1%로 같았다. Microwave oven 방법의 |Bias|는 평균 4.28% (2.22 - 7.42%)로 hot plate 방법 (평균 7.98%, 범위 4.56 - 14.7%)보다 작았다. 이와 같은 결과로 보아 microwave oven 방법은 정확도(accuracy)가 우수한 방법임을 알 수 있었다.

2. Microwave oven 방법의 변이계수(CV_{pooled})는 3.88%로 hot plate 방법 (6.93%)보다 작은 값을 보여 정밀도

Table 6. Advantages & disadvantages of hot plate and microwave oven digestion methods for air samples.

Pretreatment method	Advantage	Disadvantage
Hot plate	<ul style="list-style-type: none"> · Suitable for simultaneous analysis of heavy metals.^{a,e)} · Equipment price is inexpensive.^{e)} · Reference method.^{b)} (authorized method by NIOSH) 	<ul style="list-style-type: none"> · Pretreatment time is long.^{d,1)} (over 10 hours) · Possible sample loss at high temperature.^{e)} · Many cautions is necessary in pretreatment.^{d)}
Microwave oven	<ul style="list-style-type: none"> · Pretreatment time is short.^{d,1)} (about 40 minutes) · Sample loss is small.^{a,e)} · Accuracy and precision is acceptable.^{a,c,f)} 	<ul style="list-style-type: none"> · Equipment price is expensive.^{e)} · Adequate pre experiments is necessary.^{d,e)} · No reference method.^{b)} (not recommended by NIOSH)

^a손두영과 김현옥 (1999); ^bNIOSH (1994a); ^c이은정 등 (1996); ^d변상훈 등 (1995)

^eSulcek and Povonda (1989); ^fThis study

(precision)가 보다 우수하였다.

3. 도금공정에서 나란히 채취 (side-by-side sampling)한 현장시료 (field samples)를 두 방법으로 분석한 값을 비교한 결과 두 방법 사이에는 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다 ($p>0.05$).

4. 이상의 결과로 두 방법은 모두 정확도와 정밀도가 우수하였으나, microwave oven 방법의 정밀도가 더 양호한 것으로 나타났다. 그러므로 현재 작업환경 크롬 시료분석을 위해 널리 인정된 NIOSH Method # 7024의 hot plate 회화법 외에도 본 연구에서 제안한 microwave oven 회화법을 적용할 수 있으며, 특히 후자의 방법은 시료 전처리 시간을 크게 단축시킬 수 있는 등 보다 효율적인 방법으로 판단된다.

REFERENCES

- 곽영순, 백남원. 모조전소의 밀폐된 작업장에서의 공기중 용접흡 및 중금속 농도에 관한 조사 연구. 한국산업위생학회지 1997;7(1):113-131
- 노동부. 화학물질 및 물리적인자의 노출 기준. 노동부 고시 제 97-65호. 노동부; 1998.
- 박동욱, 신용철, 박승현, 이나루, 오세민. 작업환경측정기관의 정도관리를 통한 분석 능력이 미흡한 기관들의 분석오차 유발요인에 관한 고찰. 한국산업위생학회지 1994;4(1):96-102
- 박창준. Determination of Toxic Elements in Blood by Inductively Coupled Mass Spectrometry. 한국산업위생학회지 1993; 3(1):99
- 변상훈, 박승현, 김창일, 박인정, 양정선 등. 일부 업종의 용접흡 분석 및 폭로 농도에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1995;5(2):172-183
- 산업보건위생연구실. Quality Control 실험결과. Available from: URL:<http://www.home.kosha.net/~yigy/mainpage.htm>, 2000.
- 손두영, 김현욱. 용접흡내 중금속 분석 시 전처리 방법별 효율비교. 한국산업위생학회지 1999;9(2):135-144
- 신용철, 이광용, 박승현, 이나루, 정지연 등. 용접공정에서 발생된 공기중 흡의 조성과 농도에 영향을 미치는 요인에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1997;7(2):181-195
- 신용철, 이광용, 이나루, 오세민, 강성규 등. 모 조선업체 아크 용접 작업자의 공기중 6가 크롬 및 니켈 노출에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1998;8(2): 209-223
- 윤의성, 김광중. 적혈구중 크롬농도를 이용한 6가크롬 노출의 생물학적 지표. 한국산업위생학회지 2000; 10(1):223-234
- 이은정, 노재훈, 원종욱, 전미령, 조명화 등. 전처리방법에 따른 불용성 6가 크롬 분석에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1996;6(2):292-300
- 최호춘. 정상인과 도금업 근로자의 요 및 혈청중 크롬 및 니켈 농도. 한국산업위생학회지 1995;5(1):1-7
- American Conference of Governmental Industrial Hygienist (ACGIH). Threshold Limit Values for Chemical and Physical Agents, and Biological Exposure Indices. ACGIH, Cincinnati, Oh, 2000.
- Beary ES, Paulsen PJ, Jassie LB, Fassett JD. Determination of environmental lead using continuous-flow microwave digestion isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal. Chem. 1997;69(4):758-766
- Grubbs FE and Beck G. Extension of sample sizes and percentage points for significance tests of outlying observations. TCMTA 1972;14(4): 847-854
- International Agency for Research on Cancer (IARC). Chromium, nickel and welding. In IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemical to Humans. Vol. 49. Lyons, France: IARC; 1990. p.213-214.
- Kubrakova I. Microwave-assisted sample preparation and preconcentration for ETAAS. Spectrochimica. Acta. 1997; Part B 52:1469-1481
- Link DD, Kingston HM. Use of microwave-assisted evaporation for the complete recovery of volatile species of inorganic trace analytes. Anal Chem 2000;72(13):2908-2913
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Criteria for a Recommend Standard for Occupational Exposure to Chromic Acid (HSM 73-11021). NIOSH, Cincinnati, Ohio; 1973.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Chromium and compounds, as Cr(Method 7024). In NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM), 4th Ed., (DHHS(NIOSH) Pub. No. 94-113). NIOSH, Cincinnati, Ohio; 1994a
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Elements by ICP, hexavalent(Method 7300). In NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM), 4th Ed., (DHHS(NIOSH) Pub. No. 94-113). NIOSH, Cincinnati, Ohio; 1994b
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Development and evaluation of methods. In NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th Ed., (DHHS(NIOSH) Pub. No. 94-113). NIOSH, Cincinnati, Ohio; 1994c. p.35.
- National Institute for Occupational Safety and Health. A NIOSH Technical Report: Guidelines for Air Sampling and Analytical Method Development and Evaluation (DHHS(NIOSH) Pub. No. 95-117). NIOSH, Cincinnati, Ohio; 1995
- Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres (atomic absorption) (Method ID-121).

- OSHA, Salt Lake, Utah, 1991.
Available from: URL:<http://www.osha-slc.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id121.html>.
- Reinehart WE, Gad SC. Current concepts in occupational health: metals- chromium. Am. Ind. Hyg Asso J 1986; 47(11):696-699
- Shin YC, Paik NW. Reduction of hexavalent chromium collected on PVC filters. Am. Ind. Hyg. Assoc J 2000;61(4): 563-567
- Sun D, Waters JK, Mawhinney TP. Microwave digestion with HNO_3 - H_2O_2 -HF for the determination of total aluminum in seafood and meat by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. J Agric Food Chem 1997;45(6): 2115-2119
- Taylor JK. Quality Assurance of Chemical Measurement. Chelsea, MI: Lewis Publishers Inc.; 1987. p.20-24.
- VanAtta SL, Duclos BA, Green DB. Microwave-assisted synthesis of group 6 (Cr, Mo, W) zerovalent organometallic carbonyl compounds, Organometallics 2000;19(12):2397- 2399
- Sulcek Z, Povondra P. Methods of Decomposition in Inorganic Analysis. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc.; 1989. p.159-164.