

## PVC 여과지를 이용한 금속 분석방법에 대한 정확도와 정밀도 평가

변성욱<sup>1,2</sup> · 최상준<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>삼성전기, <sup>2</sup>대구가톨릭대학교 산업보건학과

### Evaluation of Accuracy and Precision of Analysis of Metals with Polyvinyl Chloride Membrane Filters

Seong-Uk Byun<sup>1,2</sup> · Sangjun Choi<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Samsung Electro-Mechanics

<sup>2</sup>Department of Occupational Health, Catholic University of Daegu

#### ABSTRACT

**Objectives:** This study was conducted to evaluate the accuracy and precision of airborne metal analysis using polyvinyl chloride(PVC) membrane filter by pretreatment methods.

**Methods:** A total of 75 spiked PVC samples for Cr, Fe and Mn ranged from 6 ug/sample to 40 ug/sample were used to evaluate recovery rates for three pretreatment methods: acid extraction, hot plate ashing and microwave digestion. For Mn, an additional 75 spiked mixed cellulose ester(MCE) membrane filters were analysed to compare the recovery rates of PVC samples. All samples were analysed with an inductively coupled plasma optical emission spectrometer(ICP-OES) and manganese samples were additionally analyzed by atomic absorption spectrometer(AAS).

**Results:** The overall mean recovery rates of PVC samples for Cr, Fe and Mn were 90% or higher regardless of pretreatment methods, but there were statistically significant differences in recovery rates for Cr( $p<0.05$ ) and Mn( $p<0.01$ ) samples by pretreatment methods. The biases and the coefficient variations of PVC samples for three metals pretreated with three kinds of pretreatment methods ranged from 1.7% to 4.7% and from 1.6% to 6.5%, respectively. The manganese PVC samples pretreated by microwave digestion and analyzed with ICP-OES had the lowest bias at 1.9% and also showed lower bias than the bias for MCE samples, 2.7%.

**Conclusions:** In order to accurately analyze the metals sampled with PVC membrane filters, microwave digestion and ICP-OES can be recommended.

**Key words:** accuracy, metal, precision, PVC membrane filter, recovery rate

## I. 서 론

현재 작업환경측정기관에서 대표적으로 쓰이는 공정시험법은 NIOSH 공정시험법인 NMAM(NIOSH manual of Analytical Methods) 7300(NIOSH, 2003)이며, 이 분석법을 토대로 국내에서는 mixed cellulose ester(MCE) 여과지를 이용한 금속 시료 분석에 대한

작업환경측정기관들의 정도관리(quality control)를 실행해 왔다. 도입 초기에는 분석자의 분석기기에 대한 관리부족과 이해부족, 경험부족 등에 의해(Park et al., 1994) 적합율이 40~50%정도였으나, 이후 적합율이 꾸준히 상승하여 2009년 하반기 정도관리에서는 적합율이 97%에 달하였다.

MCE 여과지는 산에 쉽게 용해, 가수분해 되기 때문에

\*Corresponding author: Sangjun Choi, Tel. 053-850-3738, E-mail: junilane@gmail.com

Department of Occupational Health, Catholic University of Daegu, 13-13, Hayang-ro, Gyeongsan-si, Gyeongbuk, 38430

Received: March 11, 2016, Revised: March 18, 2016, Accepted: March 22, 2016

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

공기 중 입자상 물질인 금속을 채취한 후 전처리가 쉬워 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectrophotometer, AAS)나 유도결합플라즈마분광기(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES)를 이용한 분석에 널리 이용되어 왔다. 그러나 polyvinyl chloride (PVC) 여과지는 산에 잘 용해되지 않고 습기의 영향을 적게 받으며 전기적인 전하를 가지고 있어 채취 시 입자를 반발하여 채취효율을 떨어뜨리는 단점을 가지고 있어 쓰이지 않았다. 하지만 2010년에 개정된 크롬(KOSHA, 2010a)과 망간(KOSHA, 2010b), 그리고 2012년에 개정된 철(KOSHA, 2012) 작업환경측정·분석 기술지침에는 시료채취매체에 PVC 여과지가 포함되어 있고 NIOSH 공정시험법 7300(NIOSH, 2003)에서는 PVC 여과지를 사용하여 금속채취 및 분석이 가능하다고 제시하고 있다. PVC 여과지는 개정 전 분석법에 포함되지 않았고 분진의 중량분석, 6가 크롬 분석 등에 사용되고 있으며 대부분의 기관에서는 과중한 업무, 분석비용, 현장상황 등을 이유로 불가피하게 MCE 여과지로 중량분석과 금속성분분석을 함께 하고 있는 실정이다(Son & Kim, 1999).

현재 우리나라에서 중금속을 포집, 정량하기 위한 전처리 방법으로는 NIOSH 7300에 따라 hot plate를 이용하여 회화하는 방법, 미국 환경보호청(Environmental Protection Agency, EPA)의 공정시험법 SW-846-3051 응용한 microwave oven을 이용한 회화법(Choi et al., 2002), 질산과 염산을 사용하여 질산 1.5 N 농도 용액과 염산 1 N 농도 용액을 제조한 후 이를 혼합하여 만든 추출액을 시료에 각각 10 ml 씩 주입, 24시간 방치하는 추출법(Son & Kim, 1999)이 주로 사용되고 있다. NIOSH 공정시험법 300에 따른 hot plate 회화법은 공정된 시험법으로 신뢰성이 인정된 방법이며 microwave oven을 이용하는 회화법은 최근 사용이 증가되고 있는 방법이지만 microwave oven 장치가 매우 고가이며, 시료의 종류에 따라 사용하는 산의 종류 및 양을 변경하여야 하고 그에 따른 고주파 전원장치도 적절히 조절하여 최적화 하여야 우수한 전처리 용액을 얻을 수 있는 단점이 있다(Lim et al., 2010). 추출법의 경우 유리섬유여과지를 이용하여 공기 중 납을 분석하기 위한 목적으로 이 방법을 이용하였고, 현재 작업환경측정기관에서는 기존 방법을 변형하여 사용하고 있다. 상기의 방법들은 MCE 여과지일 경우 전처리 후 최종용액 중 필터의

존재 유, 무에 따른 차이는 있으나 전처리 시 산을 이용하는 점과 첨가시료(spiked sample)에 대해서는 정밀성과 정확성이 우수한 방법이라는 공통점이 있다(Son & Kim, 1999). AAS 및 ICP-OES에 의해 금속 원소를 정량하기 위해서는 대부분의 경우, 시료를 분해시켜 투명용액으로 만들어야 한다. 이상적인 주입시료 조건은 주입이 용이한 수용액 상태, 입자가 완전히 제거된 상태, 유기물의 완전제거, 낮은 점도 유지 등이 있다.

PVC 여과지는 산에 용해되지 않고 첨가시료를 흡수하지 못하여 전처리 방법에 혼란을 초래할 가능성이 있고 각 기관마다 장비 및 전처리 방법이 조금씩 다르며 대부분 지금까지 해오던 MCE 여과지의 전처리 방법을 적용하여 신뢰성이 부족할 것으로 예상된다. 또한 국내에서 PVC 여과지를 이용하여 중금속을 포집 및 정량화한 연구가 없고 NIOSH 7300 분석법에는 각 원소에 대한 회수율이 있지만 기존회화법과 다르지 않아 적용성에 대해 의문점이 있었다. 이에 본 연구에서는 필터법에 의해 시료 채취 후 중량분석과 금속 성분 분석이 모두 요구되는 용접 작업에서 노출 가능한 대표적인 금속 성분(Cr, Fe, Mn)을 대상으로 PVC 여과지에 spiked sample을 만들어 세 가지 전처리 방법(산 추출법, hot plate 회화법, microwave digestion)에 따른 회수율과 정확도, 정밀도를 평가하여 적절한 전처리 방법을 제시하고자 하였다.

## II. 연구 방법

### 1. 대상 금속 성분

PVC 여과지를 이용한 시료 채취 후 중량분석과 금속성분분석을 동시에 수행할 필요성이 큰 대표적인 용접작업에서 주로 발생하는 금속 성분인 크롬(Cr), 철(Fe), 망간(Mn)(Park et al., 2001)을 대상으로 선정하였다.

### 2. 첨가시료 제조

전처리 방법에 따라 회수율, 정밀도 및 정확도를 비교하기 위해 각 금속별 표준용액(KANTO Chemical Co. Inc., JAPAN, 1000 µg/ml)을 사용하여 직경 37 mm, 공극 크기 5.0 µm인 PVC 여과지(GLA-5000, SKC Inc., USA)에 5개의 농도 수준(첨가량 : 6 - 40 µl)에 따른 반복시료 5개를 한 세트로 하여 총 3가지 전처리 방법

에 의해 처리할 수 있도록 3 세트인 75개의 시료를 제조하였다. 크롬, 철, 망간 중에서 분석이 가장 안정적이라고 판단되는 망간을 이용하여 여과지 종류에 따른 차이를 비교하기 위해 37 mm, 공극 크기 0.8  $\mu\text{m}$  MCE 여과지(SKI Inc., USA)에 5개의 농도군(첨가량 : 6 - 40  $\mu\text{g}$ )으로 나누어 5개씩 3쌍을 추가 제조하였고 표준 용액 주입 후 완전히 건조시켰다. 제조시료 및 전처리, 기기분석의 흐름은 Figure 1과 같다.

### 3. 전처리 및 기기 분석 방법

세 가지 방법으로 전처리하여 방법에 따른 차이를 비교하였다. 첫 번째 방법은 질산과 염산을 혼합하여 만든 용액을 주입 후 방치하는 산 추출법(acid extraction)이다. 두 번째 방법은 NIOSH 공정시험법 7300으로 hot plate에서 회화 시키는 방법(hot plate ashing)이다. 세 번째 방법은 미국 EPA 공정시험법 SW-846-3501 방법을 응용한 것으로 microwave oven을 이용한 회화 전처리 방법(microwave digestion)이다.

#### 3.1 Acid extraction

증류수(Merck, USA)와 특급질산(60%, SHOWA, Japan), 특급염산(36%, SHOWA, Japan)를 사용하여 1.5 N 농도 질산용액과 1 N 농도 염산용액을 제조하여 혼합하였다. 여과지를 20 ml 용량플라스크에 넣고 제조한 용액을 넣어 표선을 맞춘 후 실온에서 24시

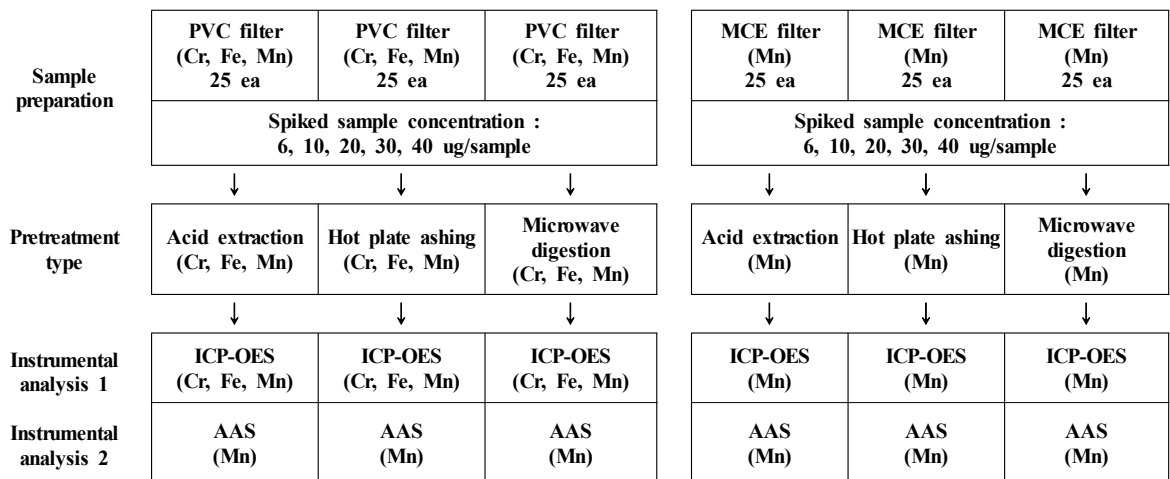
간 이상 가끔씩 흔들어주면서 방치하였다.

#### 3.2 Hot plate ashing

비이커에 여과지를 각각 넣고 특급질산과 과염소산(70%, SHOWA, Japan)을 이용하여 회화용액(부피 비로 4 : 1 혼합)을 5 ml 첨가한 후 시계접시로 덮고 상온에서 30분간 방치 한 다음 120℃ hot plate에서 가열하였다. 용액이 증발하여 0.5 ml 정도가 될 때까지 가열한 다음 다시 회화용액 2 ml 넣고 가열하는데 용액이 선명해질 때까지 이 과정을 반복하였다. 시계접시를 제거하고 증류수로 비커를 행군 후 150℃ hot plate에서 가열하여 0.5 ml 남을 때 까지 증발시켰다. 회석용액(회화용액 50 ml + 증류수 950 ml)을 가해 잔류물을 용해시키고 20 ml 용량플라스크로 옮겨 회석용액으로 표선을 맞추어 전처리를 완료하였다. MCE 여과지는 산에 녹아 없어지지만 PVC 여과지일 경우 쉽게 용해되지 않아 찌꺼기가 생기는 일이 발생하였다. 이러한 시료의 경우 최적의 분석시료를 만들기 위해 필터링 하였다.

#### 3.3 Microwave digestion

여과지를 microwave oven의 테플론 용기(teflon vessel)에 넣은 후 2 ml 특급 질산을 첨가하였다. 용기를 장착 시킨 후 800 W의 전력으로 초기 30℃에서 20분 동안 200℃까지 승온 시킨 후 30분간 유지하는 조건으



Note: PVC; polyvinyl chloride, MCE; mixed cellulose ester, ICP-OES; inductively coupled plasma optical emission spectrometer, AAS; atomic absorption spectrometer

Figure 1. Flow diagram of experiment

로 MARS(Microwave Accelerated Reaction System, CEM, USA)를 이용하여 시료를 회화시켰다. 전처리 시간은 약 두 시간 소모 되었고 회화 된 시료는 증류수를 이용하여 최종부피를 20 mL로 맞추어 전처리를 완료하였다.

모든 전처리 된 시료는 ICP-OES(710-ES, Varian, Australia)로 라디오 주파수 파워 1,200 W, coolant gas flow 15 L/min, nebulizer gas flow 0.75 L/min, auxiliary gas flow 1.5 L/min 조건으로 분석하였다. 각 금속 종류별 선택 파장은 크롬 267.71 nm, 철 258.58 nm, 망간 257.61 nm 였다. 망간의 경우 AAS(AA-6800, SHIMADZU, Japan)를 이용하여 279.5 nm 파장에서 램프 전류 10 mA 조건으로 추가 분석하였다.

#### 4. 자료분석

PVC 여과지에 대한 세 가지 전처리 방법에 따른 회수율, 정확도 및 정밀도를 다음 식 1-3의 방법으로 비교하였다(Taylor, 1987; NIOSH, 1994). 각 전처리 방법의 정확도는 회수율 및 실제 값에 대한 추정 값의 오차(|Bias|)를 이용하여 나타내었으며, |Bias| 값이 낮을수록 정확도가 높다고 평가하였다. 정밀도는 각 농도별 회수율의 평균과 표준편차를 이용하여 변이계수(Coefficient of Variation, CV)로 나타내었고, 변이계수 값이 낮을수록 정밀도가 높다고 평가하였다.

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

$$|\text{Bias}|(\%) = \left| \left\{ \frac{\text{분석량}-\text{첨가량}}{\text{첨가량}} \right\} \times 100 \right| \quad <\text{식 2}>$$

$$\text{CV(\%)} = \frac{\text{회수율 표준편차}(s)}{\text{회수율 평균}(\bar{x})} \times 100 \quad <\text{식 3}>$$

각 전처리 방법 간 여러 변수에 대하여 유의성을 비교검증하기 위해 5% 유의수준에서 분산분석(ANOVA)을 실시하였다. 망간의 경우 각각의 전처리 방법 뿐만 아니라 기기분석방법과 여과지 종류의 차이의 대해서도 비교하였다. 모든 통계분석은 microsoft office excel 2007, SPSS for windows release 18.0(SPSS Inc.)을 이용하여 수행하였다.

### III. 결 과

#### 1. PVC 여과지 첨가시료를 이용한 회수율 및 정확도, 정밀도

크롬, 철, 망간에 대해 PVC 여과지를 이용하여 제조한 첨가시료를 세 가지 방법에 의해 전처리 후 ICP-OES로 분석한 결과 각 물질별 회수율 및 정확도, 정밀도는 Table 1과 같다.

산 추출법으로 전처리 한 경우 크롬의 전체 평균 회수율은 103.5%(97.3~105.8%), 철의 평균회수율은 100.1%(95.3~104.8%), 망간의 평균회수율은 102.4%(95.0~105.7%)로 나타났다. Hot plate 회화법의 경우 크롬의 평균 회수율은 101.5%(92.7~105.1%), 철은 100.4%(82.3~110.4%), 망간은 103.5%(94.7~105.7%)이었으며, microwave oven으로 전처리 한 경우 크롬은 103.6%(96.5~108.3%), 철은 99.0%(94.5~105.7%) 그리고 망간은 98.8%(95.3~102.6%)이었다.

전처리 방법에 따른 평균 회수율 차이를 비교한 결과 크롬은 hot plate 회화법의 경우 통계적으로 유의하게 낮았고( $p < 0.05$ ), 망간의 경우 microwave digestion 한 시료에서 유의하게 낮은 회수율을 보였다( $p < 0.01$ ). 철의 경우 전체 평균 회수율 값 사이에는 통계적으로 유의한 차이가 없었으나( $p = 0.48$ ), 1.5 ug/sample 수준을 제외한 다른 농도 수준별로 전처리 방법 사이에 유의한 차이를 보였다.

전처리 방법에 따른 정확도(|Bias|)를 비교한 결과 크롬은 hot plate 회화법으로 전처리 한 경우  $3.2 \pm 1.48\%$ 로 정확도가 높았고, 철은 산 추출법( $1.7 \pm 1.31\%$ ) 그리고, 망간은 microwave digestion( $1.9 \pm 1.48\%$ )의 정확도가 가장 높았다.

세 가지 전처리 방법에 대한 정밀도 평가 결과 금속별 정밀도가 가장 높은 전처리 방법은 크롬과 철의 경우 산 추출법(크롬 CV=1.6%, 철 CV=2.2%)이었고, 망간은 microwave digestion(CV=2.09%)이었다.

#### 2. 망간에 대한 여과지 종류, 분석기기 및 전처리 방법에 따른 회수율 및 정확도, 정밀도

실험 대상 세 가지 물질 중 망간을 대상으로 하여 PVC 여과지와 비교하기 위해 기존 금속 성분분석으로 많이 사용되어 왔던 MCE 여과지 시료를 추가 제조한 후 ICP-OES 외에 AAS 분석을 추가하여 세 가

**Table 1.** Comparison of recovery rate, accuracy and precision of Cr, Fe and Mn spiked on the PVC filters by pretreatment methods

Metal	Spiked concentration, ug/sample	Acid extraction				Hot plate ashing				Microwave digestion			
		N	Recovery rate, %	Bias  <sup>†</sup> , %	CV <sup>‡</sup> , %	N	Recovery rate, %	Bias  <sup>†</sup> , %	CV <sup>‡</sup> , %	N	Recovery rate, %	Bias  <sup>†</sup> , %	CV <sup>‡</sup> , %
Cr	6**	5	101.7 ± 2.76	2.7 ± 1.32	2.7	5	96.1 ± 1.92	3.9 ± 1.92	2.0	5	107.5 ± 1.04	7.5 ± 1.04	1.0
	10**	5	104.1 ± 1.46	4.1 ± 1.46	1.4	5	101.4 ± 1.66	1.4 ± 1.58	1.6	5	104.8 ± 0.98	4.8 ± 0.98	0.9
	20	5	103.4 ± 0.45	3.4 ± 0.45	0.4	5	103.2 ± 0.55	3.2 ± 0.55	0.5	5	103.6 ± 1.64	3.6 ± 1.64	1.6
	30	4	104.4 ± 0.00	4.4 ± 0.00	0.0	5	103.9 ± 0.87	3.9 ± 0.87	0.8	5	102.0 ± 3.63	3.4 ± 1.97	3.6
	40**	5	104.3 ± 0.35	4.3 ± 0.35	0.3	4	103.4 ± 0.48	3.4 ± 0.48	0.5	5	100.3 ± 1.29	1.0 ± 0.77	1.3
	Overall*	24	103.5 ± 1.69	3.8 ± 1.07	1.6	24	101.5 ± 3.20	3.2 ± 1.48	3.2	25	103.6 ± 3.08	4.0 ± 2.48	3.0
Fe	6**	4	97.8 ± 1.93	2.2 ± 1.93	2.0	5	89.3 ± 4.60	10.7 ± 4.60	5.2	5	99.7 ± 3.61	2.6 ± 2.18	3.6
	10*	4	99.5 ± 0.79	0.8 ± 0.25	0.8	5	104.5 ± 5.00	4.8 ± 4.61	4.8	5	98.5 ± 1.22	1.5 ± 1.22	1.2
	20*	5	102.0 ± 0.84	2.0 ± 0.84	0.8	5	103.3 ± 2.45	3.3 ± 2.45	2.4	5	99.9 ± 1.44	1.2 ± 0.65	1.4
	30	5	101.9 ± 2.14	2.1 ± 1.88	2.1	5	102.2 ± 1.63	2.2 ± 1.63	1.6	5	98.8 ± 3.29	2.7 ± 1.88	3.3
	40**	5	98.9 ± 1.60	1.5 ± 1.06	1.6	5	102.7 ± 0.71	2.7 ± 0.71	0.7	5	98.2 ± 1.44	2.0 ± 1.15	1.5
	Overall	23	100.1 ± 2.21	1.7 ± 1.31	2.2	25	100.4 ± 6.49	4.7 ± 4.33	6.5	25	99.0 ± 2.32	2.0 ± 1.52	2.3
Mn	6	5	96.9 ± 1.39	3.1 ± 1.39	1.4	5	101.3 ± 3.72	3.4 ± 1.19	3.7	5	98.8 ± 1.76	1.5 ± 1.48	1.8
	10**	5	102.8 ± 2.32	2.8 ± 2.32	2.3	5	104.5 ± 0.39	4.5 ± 0.39	0.4	5	99.5 ± 0.94	0.8 ± 0.62	0.9
	20**	5	104.7 ± 0.71	4.7 ± 0.71	0.7	5	105.1 ± 0.55	5.1 ± 0.55	0.5	5	100.2 ± 1.22	1.0 ± 0.61	1.2
	30**	4	103.6 ± 0.33	3.6 ± 0.33	0.3	5	103.9 ± 0.56	3.9 ± 0.56	0.5	5	99.3 ± 2.87	2.3 ± 1.55	2.9
	40**	5	104.1 ± 0.57	4.1 ± 0.57	0.5	5	102.7 ± 1.48	2.7 ± 1.48	1.4	5	96.3 ± 0.76	3.8 ± 0.76	0.8
	Overall**	24	102.4 ± 3.18	3.7 ± 1.38	3.1	25	103.5 ± 2.18	3.9 ± 1.22	2.1	25	98.8 ± 2.07	1.9 ± 1.48	2.1

<sup>†</sup>|Bias|;  $|(detected\ concentration - spiked\ concentration) / spiked\ concentration| \times 100$ , <sup>‡</sup>CV; coefficient of variance,

\* :  $P < 0.05$ , \*\* :  $P < 0.01$  (ANOVA; dependent variable=recovery rate, factor=pretreatment methods)

Values are presented as mean±standard deviation or mean

**Table 2.** Comparison of recovery rate, accuracy and precision of Mn spiked on the PVC and MCE filters by pretreatment methods

Filter (Analyzer) <sup>†</sup>	Spiked concentration, ug/sample	Acid extraction				Hot plate ashing				Microwave digestion			
		N	Recovery rate, %	Bias  <sup>‡</sup> , %	CV <sup>§</sup> , %	N	Recovery rate, %	Bias  <sup>‡</sup> , %	CV <sup>§</sup> , %	N	Recovery rate, %	Bias  <sup>‡</sup> , %	CV <sup>§</sup> , %
PVC (ICP-OES)	6	5	96.9 ± 1.39	3.1 ± 1.39	1.4	5	101.3 ± 3.72	3.4 ± 1.19	3.7	5	98.8 ± 1.76	1.5 ± 1.48	1.8
	10**	5	102.8 ± 2.32	2.8 ± 2.32	2.3	5	104.5 ± 0.39	4.5 ± 0.39	0.4	5	99.5 ± 0.94	0.8 ± 0.62	0.9
	20**	5	104.7 ± 0.71	4.7 ± 0.71	0.7	5	105.1 ± 0.55	5.1 ± 0.55	0.5	5	100.2 ± 1.22	1.0 ± 0.61	1.2
	30**	4	103.6 ± 0.33	3.6 ± 0.33	0.3	5	103.9 ± 0.56	3.9 ± 0.56	0.5	5	99.3 ± 2.87	2.3 ± 1.55	2.9
	40**	5	104.1 ± 0.57	4.1 ± 0.57	0.5	5	102.7 ± 1.48	2.7 ± 1.48	1.4	5	96.3 ± 0.76	3.8 ± 0.76	0.8
	Overall**	24	102.4 ± 3.18	3.7 ± 1.38	3.1	25	103.5 ± 2.18	3.9 ± 1.22	2.1	25	98.8 ± 2.07	1.9 ± 1.48	2.1
MCE (ICP-OES)	6	5	102.7 ± 1.33	2.7 ± 1.33	1.3	5	101.4 ± 0.55	1.4 ± 0.55	0.5	5	101.6 ± 0.60	1.6 ± 0.60	0.6
	10*	5	104.0 ± 0.43	4.0 ± 0.43	0.4	5	102.8 ± 0.33	2.8 ± 0.33	0.3	5	101.4 ± 1.89	2.0 ± 0.94	1.9
	20	5	104.4 ± 0.89	4.4 ± 0.89	0.9	5	103.8 ± 3.46	4.4 ± 2.42	3.3	5	103.2 ± 3.65	3.2 ± 3.65	3.5
	30	5	102.9 ± 0.37	2.9 ± 0.37	0.4	5	102.1 ± 0.76	2.1 ± 0.76	0.7	5	104.1 ± 1.95	4.1 ± 1.95	1.9
	40	5	102.3 ± 0.76	2.3 ± 0.76	0.7	5	101.5 ± 1.10	1.6 ± 0.94	1.1	5	102.8 ± 1.30	2.8 ± 1.30	1.3
	Overall	25	103.3 ± 1.12	3.3 ± 1.12	1.1	25	102.3 ± 1.78	2.5 ± 1.58	1.7	25	102.6 ± 2.20	2.7 ± 2.03	2.1
PVC (AAS)	6*	5	97.3 ± 0.81	2.7 ± 0.81	0.8	5	96.5 ± 1.57	3.5 ± 1.57	1.6	5	94.9 ± 1.44	5.1 ± 1.44	1.5
	10**	5	96.8 ± 1.00	3.2 ± 1.00	1.0	5	95.2 ± 0.82	4.8 ± 0.82	0.9	5	94.6 ± 0.96	5.4 ± 0.96	1.0
	20	5	95.9 ± 0.77	4.1 ± 0.77	0.8	5	95.2 ± 0.75	4.8 ± 0.75	0.8	5	95.2 ± 0.72	4.8 ± 0.72	0.8
	30	5	95.0 ± 0.66	5.0 ± 0.66	0.7	5	94.4 ± 0.98	5.6 ± 0.98	1.0	5	95.6 ± 0.47	4.4 ± 0.47	0.5
	40**	5	94.3 ± 0.29	5.7 ± 0.29	0.3	5	93.7 ± 0.67	6.3 ± 0.67	0.7	5	95.9 ± 1.10	4.1 ± 1.10	1.1
	Overall*	25	95.9 ± 1.32	4.1 ± 1.32	1.4	25	95.0 ± 1.33	5.0 ± 1.33	1.4	25	95.2 ± 1.03	4.8 ± 1.03	1.1
MCE (AAS)	6	5	97.9 ± 1.93	2.1 ± 1.93	2.0	5	98.0 ± 1.85	2.1 ± 1.76	1.9	5	96.9 ± 1.61	3.1 ± 1.61	1.7
	10*	5	97.7 ± 0.65	2.3 ± 0.65	0.7	5	99.6 ± 2.16	1.9 ± 0.55	2.2	5	97.0 ± 0.92	3.0 ± 0.92	0.9
	20	5	96.7 ± 0.54	3.3 ± 0.54	0.6	5	96.0 ± 2.82	4.0 ± 2.82	2.9	5	98.1 ± 0.41	1.9 ± 0.41	0.4
	30*	5	95.8 ± 0.50	4.2 ± 0.50	0.5	5	96.1 ± 1.34	3.9 ± 1.34	1.4	5	98.1 ± 1.20	1.9 ± 1.20	1.2
	40*	5	95.2 ± 0.71	4.8 ± 0.71	0.7	5	97.0 ± 0.84	3.0 ± 0.84	0.9	5	96.3 ± 0.93	3.7 ± 0.93	1.0
	Overall	25	96.7 ± 1.40	3.3 ± 1.40	1.4	25	97.3 ± 2.22	3.0 ± 1.76	2.3	25	97.3 ± 1.24	2.7 ± 1.24	1.3

<sup>†</sup> : PVC; polyvinyl chloride, MCE; mixed cellulose ester, ICP-OES; inductively coupled plasma optical emission spectrometer,

AAS; atomic absorption spectrometer, <sup>‡</sup>|Bias|;  $|(detected\ concentration - spiked\ concentration) / spiked\ concentration| \times 100$ ,

<sup>§</sup>CV; coefficient of variance, \* :  $P < 0.05$ , \*\* :  $P < 0.01$  (ANOVA; dependent variable=recovery rate, factor=pretreatment methods),

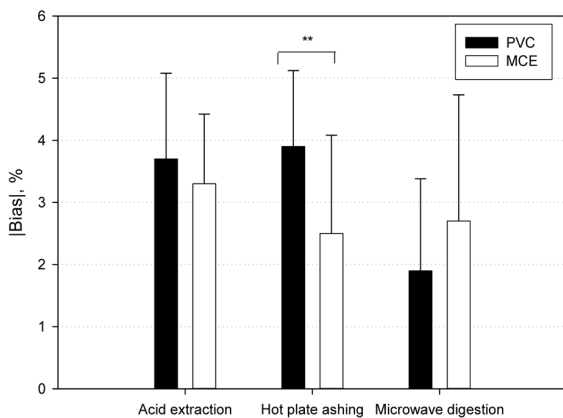
Values are presented as mean±standard deviation or mean

지 전처리 방법에 따른 제조시료 농도의 회수율, 정확도 및 정밀도를 평가한 결과 Table 2와 같았다.

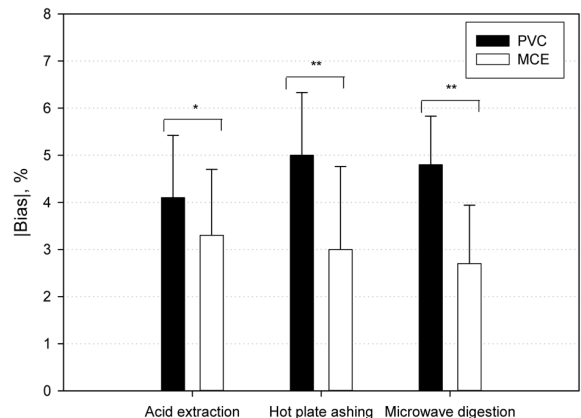
PVC 여과지 시료를 ICP-OES로 분석한 경우 전처리 방법에 따라 평균 회수율 사이에 통계적으로 유의한 차이를 보인( $p<0.01$ ) 반면에, MCE 여과지 시료의 경우 산 추출법은  $103.3\pm1.12\%$ , hot plate 회화법  $102.3\pm1.78\%$ , microwave digestion  $102.6\pm2.20\%$ 으로 유의한 차이를 나타내지 않았다( $p=0.151$ ). AAS로 분

석한 경우에도 PVC 여과지 시료는 전처리 방법에 따라 평균 회수율 사이에 유의한 차이를 보였으나( $p<0.05$ ), MCE 여과지 시료의 경우 유의한 차이가 없었다( $p=0.298$ ). PVC 여과지와 MCE 여과지 시료 모두 분석 기법에 따른 전체 평균 회수율은 ICP-OES로 분석한 결과가 AAS로 분석한 결과보다 통계적으로 유의하게 높은 값을 보였다( $p<0.01$ ).

각 분석 기법에 따라 PVC 여과지 시료와 MCE 여



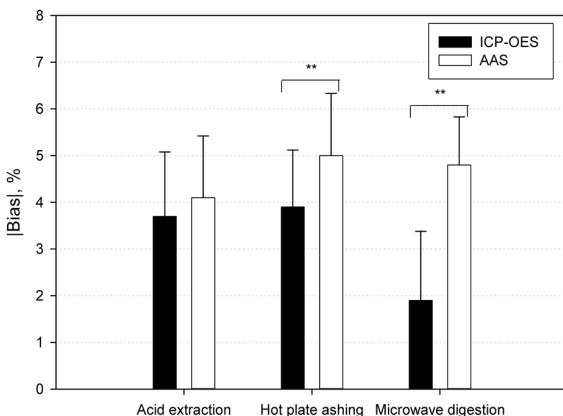
(a) Analyzed by ICP-OES



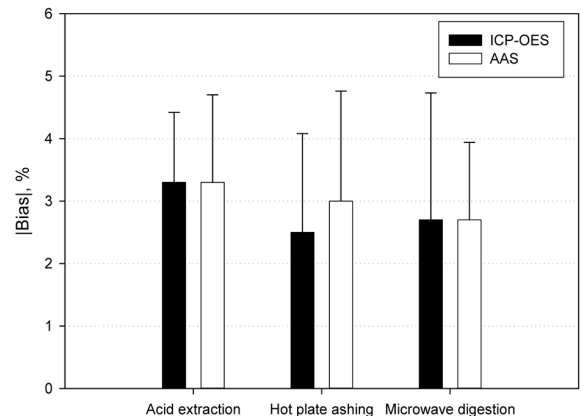
(b) Analyzed by AAS

Note: PVC; polyvinyl chloride, MCE; mixed cellulose ester, ICP-OES; inductively coupled plasma optical emission spectrometer, AAS; atomic absorption spectrometer, \* :  $P<0.05$ , \*\* :  $P<0.01$ (t-Test)

**Figure 2.** Comparison of the accuracy of manganese overall concentrations between PVC and MCE spiked samples by pretreatment methods



(a) PVC filter



(b) MCE filter

Note: PVC; polyvinyl chloride, MCE; mixed cellulose ester, ICP-OES; inductively coupled plasma optical emission spectrometer, AAS; atomic absorption spectrometer, \* :  $P<0.05$ , \*\* :  $P<0.01$ (t-Test)

**Figure 3.** Comparison of the accuracy of manganese overall concentrations between ICP-OES and AAS analytical instruments by pretreatment methods

과지 시료 사이의 평균 정확도( $|Bias|$ )를 비교한 결과 Figure 2와 같이 ICP-OES 분석결과에서는 hot plate 회화법의 경우만 MCE 여과지 시료의 정확도가 통계적으로 유의하게 높았으나( $p<0.01$ ), AAS 분석결과에서는 세 가지 전처리 방법 모두 MCE 여과지 시료의 정확도가 PVC 여과지 시료보다 유의하게 높았다(산 추출법;  $p<0.05$ , hot plate 회화법, microwave digestion;  $p<0.01$ ).

각 여과지 종류별로 분석기법에 따른 정확도 차이를 비교한 결과 Figure 3과 같이 PVC 여과지 시료에서는 hot plate 회화법과 microwave digestion의 경우 ICP-OES로 분석했을 때 정확도가 AAS로 분석했을 때 보다 통계적으로 유의하게 높은 결과를 보였다( $p<0.01$ ). 그러나 MCE 여과지 시료의 경우엔 전처리 방법에 관계없이 분석기법에 따른 정확도 사이의 유의한 차이를 보이지 않았다( $p$ -value; 0.265-0.976).

#### IV. 고 찰

작업환경 중 입자상 물질의 노출 평가는 여과지를 이용하여 채취 후 중량을 분석하는 중량분석법과 입자에 함유된 금속 성분을 분석하여 평가할 수 있다. 중량 분석에 적합한 여과지는 수분 흡습성이 낮아 중량 분석의 오차가 적은 유리섬유 여과지나 PVC 여과지를 이용한다. 금속 성분을 분석할 경우 산에 의한 회화가 용이한 MCE 여과지가 이용되어 왔다. 그러나 용접 작업과 같이 입자상 물질의 중량과 금속 성분의 평가가 모두 필요한 경우에 NIOSH에서는 PVC 여과지를 이용할 수 있음을 제시하고 있다(NIOSH, 2003).

Son & Kim(1999)은 1999년에 25개의 국내 작업환경측정 지정기관을 대상으로 작업환경측정 시료에 대한 금속 성분 전처리 방법을 조사한 결과 hot plate 회화법을 이용하는 기관은 56%였고, 산 추출법을 사용하는 기관은 28%라고 보고하였다. 본 연구 팀에서 2013년에 예비조사 차원으로 작업환경측정 지정기관 21곳의 분석자를 대상으로 중량분석과 금속 성분 분석을 동시에 해야 하는 용접작업에서 여과지의 사용 실태를 파악한 결과 19개 기관이 MCE 여과지를 사용하여 중량 분석 후 금속 성분을 분석한다고 답하였고, PVC 여과지와 MCE 여과지를 동시에 사용하

다는 기관과 PVC 여과지를 단독으로 사용한다는 기관은 각 한 개 기관이었으며, 이 경우 전처리는 microwave digestion을 이용한다고 하였다. NIOSH 7300과 크롬, 철, 망간에 대한 작업환경측정 및 분석 방법에서는 금속 노출평가에 널리 쓰이는 MCE여과지와 더불어 PVC 여과지를 시료채취매체에 추가 하였다(NIOSH, 2003; KOSHA, 2010a; KOSHA, 2010b; KOSHA, 2012). 그러나 측정기관에서는 PVC 여과지가 금속 분석법에 추가되어 있음을 잘 알지 못하거나, 적절한 전처리 방법에 대한 기존 연구자료도 국내에 보고된 바 없다.

본 연구에서는 용접 작업에서 노출 가능한 대표적인 금속 성분(Cr, Fe, Mn)을 대상으로 PVC 여과지에 spiking sample을 만들어 세 가지 전처리 방법에 따른 회수율과 정확도, 정밀도를 평가하였다. 연구 결과 크롬, 철, 망간에 대한 PVC 여과지 spiking sample의 회수율은 전처리 방법에 관계없이 모두 75% 이상이었다. NIOSH에서는 적합한 금속 분석 방법의 경우 최소한 회수율이 75% 이상이어야 하고, 이럴 경우 금속 농도를 계산 할 때 반드시 회수율 보정을 해야 한다고 권고하고 있다(NIOSH, 1994).

현재까지 PVC 여과지에 대한 금속 시료의 회수율에 대한 연구 보고는 없었으며, NIOSH에서는 7300 method(2003)에서 hot plate 회화법으로 전처리 한 경우 32종의 금속 성분에 대한 회수율과 정밀도(percent relative standard deviation)를 보고하고 있다. NIOSH에서는 저 농도( $3\times LOD$ )에서 크롬, 철, 망간에 대한 회수율을 각각 크롬( $0.31 \mu g/sample$ ; 109.4%), 철( $1.56 \mu g/sample$ ; 88.7%), 망간( $0.31 \mu g/sample$ ; 101.9%)으로 보고하고 있고, 고농도( $10\times LOD$ )에서는 크롬( $1.27 \mu g/sample$ ; 103.4%), 철( $6.4 \mu g/sample$ ; 99.1%), 망간( $1.27 \mu g/sample$ ; 99.3%)으로 보고하고 있다. 본 연구에서는 가장 낮은 실험 농도가  $6 \mu g/sample$ 이었으며, 이 농도 수준에서의 평균 회수율은 각각 크롬 96.1%, 철 89.3%, 망간 101.3%였다. 철의 경우 NIOSH 보고와 같이 가장 낮은 농도( $6 \mu g/sample$ )에서 회수율이 89.3%로 낮게 나왔으나 NIOSH에서는 저농도에서 철의 CV값이 46.82%로 높은 반면 본 연구결과에서는 5.2%로 비교적 안정된 정밀도를 보였다.

최근 2014년에 NIOSH에서는 hot plate 회화법을 기초로 한 기존 금속 분석 방법인 7300과 별도로

microwave digestion에 기초한 분석법인 7302와 7304를 발표하였다(NIOSH, 2014a; NIOSH, 2014b). NIOSH 7302는 MCE 여과지(37 mm diameter, 0.8  $\mu\text{m}$  pore size)에 대한 방법이고, 7304는 PVC 여과지(37 mm diameter, 5.0  $\mu\text{m}$  pore size)에 대한 분석법이다. 각각의 분석법에서는 microwave digestion 전처리 방법이 기존의 hot plate 회화법 보다 시간이 덜 소요되고 과열소산을 사용하지 않아 보다 안전한 점을 강조하면서 40여종의 금속 성분에 대한 회수율과 정밀도를 제시하고 있다. NIOSH 7304에서 보고하고 있는 크롬, 철, 망간의 PVC 여과지에 대한 회수율과 정밀도(CV)는 저농도( $10\times\text{LOQ}$ )에서 각각 크롬( $7.5\text{ }\mu\text{g/sample}$ ; 112.65%, CV=2.3%), 철( $30\text{ }\mu\text{g/sample}$ ; 120.58%, CV=4.05%), 망간( $1.5\text{ }\mu\text{g/sample}$ ; 110.24%, CV=1.5%) 이었고, 고농도( $100\times\text{저농도}$ )에서는 크롬( $750\text{ }\mu\text{g/sample}$ ; 118.65%, CV=1.36%), 철( $3000\text{ }\mu\text{g/sample}$ ; 112.41%, CV=0.83%), 망간( $150\text{ }\mu\text{g/sample}$ ; 115.56%, CV=0.9%)이었다. 본 연구의 microwave digestion 분석 결과에서는  $6\text{ }\mu\text{g/sample}$ 에서  $40\text{ }\mu\text{g/sample}$  수준에서의 전체 평균 회수율은 크롬 103.6%, 철 99.0%, 망간 98.8%로 NIOSH의 결과보다는 다소 낮은 회수율을 보였으나, CV는 2.1-3.0%로 양호한 수준이었다.

국내에서는 Son & Kim(1999)이 첨가시료와 용접 흙 채취 시료를 이용해 망간과 크롬에 대한 산 추출법과 microwave digestion법에 의한 회수율 및 정밀도를 비교하였고, Lee et al.(2001)은 크롬에 대해 첨가시료와 도금공정 중 채취 시료를 대상으로 hot plate 회화법과 microwave digestion법을 비교한바 있다. 그러나 이 연구들은 모두 MCE 여과지를 이용하였고, AAS로 분석한 경우였다. Son & Kim(1999)의 보고에 따르면 망간의 경우 산 추출법의 회수율은 98.6%, microwave digestion은 100.1%로 본 연구에서 MCE 여과지에 망간을 첨가하여 AAS로 분석한 결과와 유사하였다. Lee et al.(2001)은 크롬에 대한 hot plate 회화법과 microwave digestion법에 의한 첨가시료의 평균(표준편차) 회수율을 각각  $97.1\pm 9.4\%$ 와  $97.1\pm 4.4\%$ 로 보고하고 있으며, |Bias| 는 각각 7.98%와 4.28%로 microwave digestion법의 정확도가 더 높다고 보고하였다. 본 연구에서는 망간에 대해서만 MCE 여과지에 첨가시료를 제조하여 AAS로 분석하였기에 Lee et al.(2001)의 결과와 직접 비교하는데 제한점이 있으나,

망간의 경우도 hot plate 회화법은 회수율이  $97.3\pm 2.2\%$ , microwave digestion법은  $97.3\pm 1.2\%$ 로 유사한 결과를 보이고 있다. 또한 |Bias| 는 각각 3.0%와 2.7%로 microwave digestion법의 정확도가 높았다.

본 연구에서는 기존 연구에서 보고되지 않았던 여과지 차이(PVC와 MCE)와 분석 기법간의 차이(ICP-OES와 AAS)에 대해서 망간을 대상으로 비교하였다. 비교 결과 Table 2와 같이 동일한 여과지와 동일한 전처리 방법 시료의 경우 회수율 값은 ICP-OES로 분석한 결과(PVC; 산 추출법 102.4%, hot plate 회화법 103.5%, microwave digestion 98.8%, MCE; 산 추출법 103.3%, hot plate 회화법 102.3%, microwave digestion 102.6%)가 AAS로 분석한 결과(PVC; 산 추출법 95.9%, hot plate 회화법 95.0%, microwave digestion 95.2%, MCE; 산 추출법 96.7%, hot plate 회화법 97.3%, microwave digestion 97.3%)에 비해 회수율이 100%에 가깝거나 높았고, |Bias| 의 경우 Figure 3과 같이 ICP-OES 분석법에 의한 결과가 모든 전처리 방법에 있어 AAS 분석 결과보다 작거나 같게 나타나 정확도가 더 높았다. 특히 PVC 여과지의 경우(Figure 3(a)) hot plate 회화법과 microwave digestion법에서는 통계적으로 유의하게 ICP-OES 분석결과가 AAS보다 높은 정확도를 보였다. 동일한 분석법에 의한 여과지별 차이를 비교한 Figure 2에서는 AAS로 분석한 경우 PVC 여과지의 분석결과가 모든 전처리 방법에서 MCE 결과보다 통계적으로 유의하게 낮은 정확도를 보이고 있는 반면에 ICP-OES 분석법 결과에서는 hot plate 회화법에서만 PVC 여과지가 MCE 여과지보다 유의하게 낮은 정확도를 나타내었다.

벨기에의 Verpaele et., al(2015)은 용접 흙 중 망간 성분에 대한 여과지의 종류별 채취 및 분석 효율을 비교한 결과 중량법으로 채취한 경우 MCE 여과지의 분석값(X)이 PVC 여과지 채취 값(Y)보다 낮게 채취( $Y=0.88X$ )되고, 망간 성분에 대한 기기 분석 값 사이에는 유의한 차이 없이 유사한 것으로 보고하였다. 따라서 용접 흙에 대해 중량법과 기기분석에 의한 금속 성분을 동시에 평가하기 위해서는 MCE 여과지보다는 PVC 여과지를 이용하는 것이 보다 정확하다고 할 수 있다.

본 연구의 결과는 실험실에서 제조한 첨가시료를



이용해서 분석한 결과이고, 실제 용접 흠과 같은 현장시료를 채취한 분석 결과는 아니기 때문에 해석에 있어 제한점이 있을 수 있다. Son & Kim(1999)의 경우 용접 흠을 실제 채취하여 전처리할 경우 산 추출법 보다는 microwave digestion법을 이용해야 과소평가하지 않을 수 있다고 지적한 바 있다. 따라서 향후 PVC 여과지를 이용한 현장 시료에 대한 회수율 및 정확도 검정을 위한 추가 연구가 필요하다고 판단되며, 본 연구결과는 기초 비교 자료로서 활용될 것으로 기대된다.

## V. 결 론

본 연구에서는 PVC 여과지로 첨가시료를 제조하여 중량분석과 성분분석이 동시에 이루어지는 용접 작업에서 많이 발생하는 크롬, 철, 망간을 공기 중 금속 시료의 대표적인 세 가지 전처리 방법에 따라 분석하였고 회수율 및 정확도, 정밀도를 비교 평가함으로써 적절한 전처리 방법을 제시하고자 하였다.

세 가지 전처리 방법에 대한 PVC 여과지 시료의 평균 회수율은 추출법(크롬 103.5%, 철 100.1%, 망간 102.4%), hot plate 회화법(크롬 101.5%, 철 100.4%, 망간 103.5%), microwave digestion(크롬 103.6%, 99.0%, 98.8%)으로 전처리 방법 사이에 차이가 있었으나 모두 NIOSH 최소 권장기준 75% 이상을 만족하였다. 전처리 방법 사이의 평균 정확도( $|Bias|$ )의 경우 크롬은 hot plate 회화법이 3.2%로 가장 높았고, 철은 산 추출법(1.7%), 망간은 microwave digestion(1.9%)이 가장 낮았다. 금속별 정밀도가 가장 높은 전처리 방법은 크롬과 철의 경우 산 추출법(크롬 CV=1.6%, 철 CV=2.2%)이었고, 망간은 microwave digestion(CV=2.09%)이었다.

여과지 차이(PVC와 MCE)와 분석 기법간의 차이(ICP-OES와 AAS)에 대해서 망간을 대상으로 추가 비교한 결과 동일한 여과지와 동일한 전처리 방법 시료의 경우 회수율값은 ICP-OES로 분석한 결과와 AAS로 분석한 결과에 비해 회수율이 100%에 가깝거나 높았고, 특히 PVC 여과지의 경우 hot plate 회화법과 microwave digestion법에서는 ICP-OES 분석 결과가 AAS보다 통계적으로 유의하게 높은 정확도를 보였다. 동일한 분석법에 의한 여과지별 차이를 비교한 결과 AAS로 분석한 경우 PVC 여과지의 분

석결과가 모든 전처리 방법에서 MCE 결과보다 통계적으로 유의하게 낮은 정확도를 보이고 있는 반면에 ICP-OES 분석법 결과에서는 hot plate 회화법에서만 PVC 여과지가 MCE 여과지보다 유의하게 낮은 정확도를 나타내었다. 이상의 분석결과를 종합해 볼 때, PVC 여과지를 이용한 금속 시료 분석을 할 경우 NIOSH 7304(2014) 방법에 따른 microwave digestion법에 의해 전처리를 하고 ICP-OES로 분석할 경우 가장 좋은 정확도의 회수율을 얻을 수 있다고 할 수 있다.

## References

- Choi I, Yoon C, Kang T, Yang W, Park D, et al. Study on analytical method and international quality control program for environmental lead. *Analytical Science & Technology* 2002;15(4):381-387
- KOSHA. Technical guide of work environment sampling and analysis for Chromium. KOSHA guide A-16-2010, 2010a
- KOSHA. Technical guide of work environment sampling and analysis for Iron. KOSHA guide A-18-2012, 2012
- KOSHA. Technical guide of work environment sampling and analysis for manganese. KOSHA guide A-5-2010, 2010b
- Lee B, Lee J, Shin Y. Accuracy and precision of microwave oven digestion/atomic absorption spectrophotometry for analysing airborne chromium collected on MCE filter in plating operation. *J Korean Soc Occup Environ Hyg* 2001;11(1):48-55
- Lim H, Lee B, Lee S. Analysis of heavy metal in polymer materials by combustion ICP-AES method. *Analytical Science & Technology* 2010;23(6):615-618
- NIOSH. Development and evaluation of methods. In *NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAN)*, 4th Ed., (DHHS(NIOSH)pub. No. 94-113). NIOSH, Cincinnati, Ohio; p.35, 1994
- NIOSH, Manual of analytical methods(NMAM) #7300, Fourth Edition. Issue 3, 2003
- NIOSH, Manual of analytical methods(NMAM) #7302, Fifth Edition. Issue 1, 2014a
- NIOSH, Manual of analytical methods(NMAM) #7304, Fifth Edition. Issue 1, 2014b
- Park D, Shin Y, Pakr S, Lee N, Oh S. A study on the analytical errors of non-proficient laboratories participated in quality control program. *Korean Ind Hyg Assoc J* 1994;4(1):96-102

- Park S, Kim S, Yoo J, Jeong J, Jo D, et al. Study on the comparison of analytical methods for improvement of efficiency of exposure assessment to heavy metals. Occupational Safety and Health Research Institute 2001-40-150, 2001
- Son D, Kim H. A comparison of efficiency of two pretreatment methods for extracting heavy metals from welding fume samples. Korean Ind Hyg Assoc J 1999;9(2):135-144
- Taylor JK. Quality assurance of chemical measurement. chelsea, MI : Lewis Pub-lishers Inc.; p.20-24, 1987
- Verpaele S, Jouret J, Vanoirbeek J, Poels K, Godderis L et al. A comparison of samplers for inhalable welding fumes and laboratory analysis for manganese. 3th International conference on epidemiology & public health 2015