

, 가 *
† . *

- Abstract -

A Comparison of Efficiency of Two Pretreatment Methods for Extracting Heavy Metals from Welding Fume Samples

Dooyoung Son, Hyunwook Kim*

*Joongang Medical Center, Graduate School of Occupational Health, Catholic University, Seoul, Korea**

The purposes of this study were to survey types of pretreatment methods adopted by industrial hygiene laboratories in Korea for extracting heavy metals in welding fume samples and to compare performances of two pretreatment methods, the acid extraction and the microwave digestion, in extracting heavy metals contained in the real workplace samples from various welding jobs including arc, argon, and carbon dioxide. A total of 25 analytical chemists in the industrial hygiene laboratories participating the quality control program directed by the Korea Industrial Safety Corporation were interviewed by telephone. For the purpose of comparing performance of extracting heavy metals from real workplace samples, a total of 53 welders from 21 workplaces located in Anyang, Uiwang, and Kunpo areas were sampled from the period of March 22, 1999 to April 20, 1999.

It was found that the most frequently adopted method for samples from the quality control program was the acid extraction method(40%) followed by the NIOSH 7300 method(36%). The NIOSH method, however, was the dominant method(36%) for samples from workplace

followed by the acid extraction method(28%). In this study, two extraction methods, the acid extraction and the microwave digestion, were compared in terms of recovery rate, accuracy, and precision for both manganese and chromium. Both methods produced comparable results for the samples prepared for the quality control program. In contrast, concentrations of two heavy metals determined from real workplace samples pretreated with the microwave digestion method were statistically significantly higher, manganese(166%) and chromium (200%), than those of utilizing the acid extraction method. These findings were consistent regardless of types of welding techniques used.

The results of this study clearly show the importance of verifying the analytical performances of extraction methods for heavy metals not only for the samples from the quality control program but also from the real world samples collected from welding jobs.

Key Words : metal, concentration, pretreatment, extraction, digestion

† : 8 342-105

Tel) 0343- 442- 8111(386), Fax) 0343- 448- 3682

I. (2) 2 ml 8 ml (Mark, 1991), (3) 1.5 N 1 N

1994) 10 ml, 24 (多田 治, 1970), (4) 50 ml 가 3 ml 0.5 ml 가 5 가 가 50 ml Karlsen (1992, (Torok, 1978; 1994) NIOSH, 1990; , 1991b) 가 NIOSH effect) , (matrix) 가 (, 1993 가 가 ; , 1994). 가 . Karlsen (National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH) , 가 (Occupational Safety and Health Administration, OSHA) . 多田 治(1970) 100 ml 80 °C 가 30 가 250 ml , (1)NIOSH 가 (spiked sample) 7300 (HNO3 : HClO4 = 4:1) , 가 10ml NIOSH ,

가
 가 .
 가
 1)
 가
 (1)
 2)
 가
 NIOSH 0500(NIOSH, 1994)
 , (2) 가
 ()

(3) (37mm, 0.8 μ m pore size, Seoul Sciences, KOREA)
 (HFS. Gilian, U.S.A)
 (, 1994) 20 2

II.

1. 210- 420
 1.5 ℓ /min
 (calibration) ,
 (The Gilibrator, Gilian, U.S.A)

25
 25 3)
 24
 (R200D, Sartorius, Germany)

1999 3 22 4 20 , ,
 21 53 , ,

8 , 13 , CO2
 32 .

NIOSH

7300 (200, Australia) ,
 가
 NIOSH ,
 가 20-30
 . (1) (re-calibration) .
 가 , (2) Table 2 .

가 가 가
 matrix effect
 가 , (3)
 3mℓ ,
 7mℓ 가
 7mℓ 가
 가 .
 가 가

Table 1. Pretreatment condition of microwave digestion system

Program Variable	Condition
Temperature (°C)	170
Press (psig)	0
Power (%)	900
Ramp (min)	5
Hold Time (min)	25
Temperature Limit (°C)	180
Pressure Limit (psig)	170

Table 2. Analytical condition of AAS-Flame for heavy metal analysis

Condition	Mn	Cr
Wavelength (nm)	279.5	357.9
Slit width (nm)	0.2	0.2
Background correction	On	Off
Lamp current (mA)	5.0	7.0
Air flow (ℓ/min)	13.50	13.50
Acetylene flow (ℓ/min)	2.0	2.9

(Millipore, Milli-Q plus, U.S.A)
 18 MΩ
 , (Junsei, Japan) 61 %, 35 %
 1.5 N 1 N
 10
 mℓ 24
 3mℓ
 7mℓ
 (Microwave, Questron, U.S.A.)

3.
 SAS 6.12 SPSS 7.5

Table 1

. (1)
 가 , (2) 가
 3 ,
 5 가
 5 가 (3) 가
 (Varian SpectrAA paired t-test

III. 결 과

1. 측정기관별 전처리 방법 설문조사

정도관리 프로그램에 참여하고 있는 작업환경측정 기관의 시료별, 전처리 방법의 사용실태는 Fig 1과 같다.

정도관리 시료에 대해 전처리시 산과 열을 이용하여 필터를 녹이는 회화법을 사용하는 기관은 추출법과 회화법을 혼용하여 사용중인 기관을 제외할 경우 56 %이며, 추출법을 사용하는 기관은 40 %이었다. 기타 전처리기구 및 전처리 방법의 변화를 시도하여 시료를 전처리하는 기관의 수는 전체의 64 %이었다.

작업환경측정 시료의 경우에 있어 회화법을 이용하여 전처리를 실시하는 기관은 56 %이었으며, 추출

법을 사용하는 기관은 28 %이었다. 기타 전처리기구 및 전처리 방법의 변화를 시도하여 시행중인 기관의 수는 전체의 64 %이었다.

2. 공기중 용접흄 농도분포

공기중의 용접흄, 분진 등의 입자상 물질농도는 대수정규분포(lognormal distribution)를 한다는 보고 (ACGIH, 1977 ; Stern 등, 1984)와 마찬가지로 본 연구의 용접흄농도 또한 Fig 2와 같이 대수정규분포 ($P < 0.001$)를 이루고 있었으며 근로자의 노출수준을 파악하기 위하여 총 53 개의 용접흄시료를 대상으로 농도를 평가한 결과 기하평균은 0.91 mg/m^3 , 기하표준편차는 2.58, 범위는 $0.02\text{-}4.90 \text{ mg/m}^3$ 이었다.

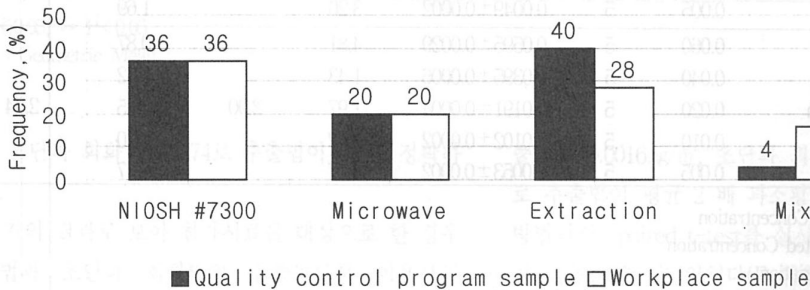


Figure 1. The distribution of pretreatment type used by analytical laboratories for analyzing heavy metals in welding fume

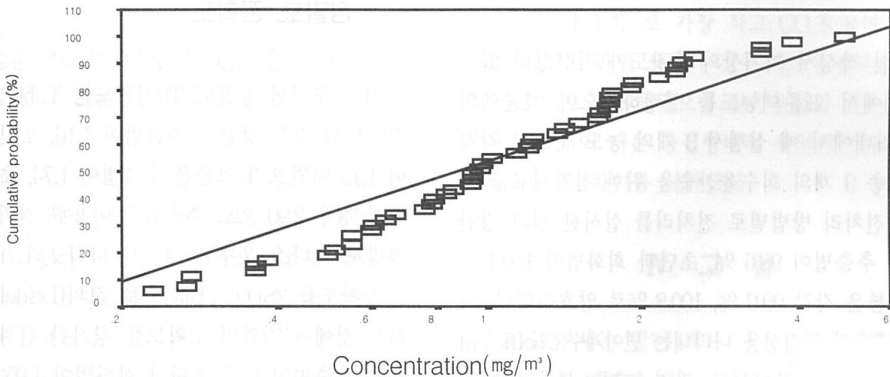


Figure 2. Cumulative Distribution of Welding Fume

Table 3. Precision, accuracy of metal concentration by type of pretreatment

Metal	Pretreatment type	Spiked Conc. (mg)	N	Detected conc. (mg, mean ±SD)	CV (%)	Mean precision CV	Bias (%)	Mean accuracy (%)
Mn	Extraction	0.005	5	0.0049 ± 0.0001	1.91	1.16	1.59	1.25
		0.010	5	0.0099 ± 0.0001	0.88		1.55	
		0.020	5	0.0203 ± 0.0003	1.51		1.32	
		0.040	5	0.0403 ± 0.0004	0.97		0.76	
		0.060	5	0.0594 ± 0.0003	0.55		1.04	
	Digestion	0.005	5	0.0052 ± 0.0003	5.09	1.75	3.39	1.05
		0.010	5	0.0101 ± 0.0009	0.91		0.98	
		0.020	5	0.0200 ± 0.0002	0.74		0.20	
		0.040	5	0.0403 ± 0.0003	0.71		0.62	
		0.060	5	0.0600 ± 0.0008	1.29		0.08	
Cr	Extraction	0.060	5	0.0581 ± 0.0010	1.73	1.74	3.07	2.58
		0.040	5	0.0381 ± 0.0003	0.87		4.82	
		0.020	5	0.0197 ± 0.0004	1.91		1.63	
		0.010	5	0.0102 ± 0.0001	1.00		1.69	
		0.005	5	0.0049 ± 0.0002	3.20		1.69	
	Digestion	0.060	5	0.0595 ± 0.0029	4.81	2.90	0.87	2.74
		0.040	5	0.0395 ± 0.0006	1.43		1.32	
		0.020	5	0.0191 ± 0.0004	1.97		4.55	
		0.010	5	0.0102 ± 0.0002	2.12		1.70	
		0.005	5	0.0053 ± 0.0002	4.17		5.27	

Spiked Conc. : Spiked Concentration

Detected Conc. : Detected Concentration

CV : Coefficient of Variation

Bias : [(Detected conc.-Spiked conc.) / Spiked conc.] × 100

3. 가 4. 가 ,
 가
 Table 3
 3 9 가 1.75 1.74,
 2.90
 98.6 %, 100.1 % 가
 99.9 %, 100.8 % 2SD ± | Bias | (Leidel , 1977)
 (Coefficient 가
 of Variation) , 0.02 - 1.25, 1.05
 0.03 .

Table 4. Comparison of metal concentration between extraction and digestion method by welding type

Welding type	N	Metal	Pretreatment type	Concentration GM(mg/m ³)
Arc welding	8	Mn	Extraction	0.0044
			Digestion	0.0078
		Cr	Extraction	0.0012
			Digestion	0.0022
CO ₂ welding	32	Mn	Extraction	0.0057
			Digestion	0.0102
		Cr	Extraction	0.0012
			Digestion	0.0022
Argon welding	13	Mn	Extraction	0.0047
			Digestion	0.0069
		Cr	Extraction	0.0030
			Digestion	0.0083
Average	53	Mn	Extraction	0.0060
			Digestion	0.0088*
		Cr	Extraction	0.0016
			Digestion	0.0032**

* P<0.05, ** P<0.05
GM : Geometric Mean

2.58, 초단파 회화법이 2.74로 추출법이 좀 더 정확하였다.

상기의 결과로 보아 첨가시료를 대상으로 한 경우 추출법과 초단파 회화법의 검출농도를 이용하여 paired t-test를 실시한 결과 유의한 차이가 없었고 정확도, 정밀도에서 두 방법 모두 우수한 방법임을 알 수 있었다.

5. 작업환경측정 시료에 대한 전처리 방법별 기중농도 비교

작업환경측정 시료를 대상으로한 경우 농도분포가 전처리 방법에 상관없이 물질별로 모두 대수정규 분포(P < 0.001)를 이루고 있어 Table 4 와 같이 시료내에 존재하는 망간과 크롬의 농도를 기하평균으로 비교, 평가하였다. 그 결과 망간량의 평균은 추출법이 0.0060mg/m³, 초단파 회화법은 0.0088mg/m³으로 추출법이 평균 1.33 배 과소평가 되었으며 크롬은 추

출법이 0.0016mg/m³, 초단파 회화법이 0.0032mg/m³으로 추출법이 평균 2 배 과소평가 되었다. 두 전처리 방법간의 paired t-test를 실시한 결과 유의한 차이가 있음을 알 수 있었다(P <0.05).

추출법과 초단파 회화법상의 용접형태별 기중금속농도의 차이를 알아보기 위해 아크, 알곤, CO₂용접으로 분류하여 비교한 결과, 망간의 경우에는 알곤용접의 차이가 1.47 로 가장 작고 CO₂용접이 1.79 로 가장 높았다. 반면 크롬의 경우 아크용접과 CO₂용접은 1.83 배로 동일하였으나 알곤용접의 경우 2.77 배 많이 검출되어 다른 용접형태의 작업과 비교하여 상대적으로 큰 차이를 나타냈다.

IV. 고 찰

NIOSH에서는 필터 또는 흡착제 등 샘플링을 위한 시료채취 매체에 대하여 분석시 탈착, 회수정도가 불완전함을 보정하기 위해 회수율이나 탈착율이 90

% (NIOSH, 1994).

가

NIOSH (, 1997)
 Karlsen (1997) 가

Karlsen(1994), 가
 (1994), (1997) 가
 가 (, 1997) 가
 가 가
 가 가 가
 가 Karlsen(1994), (1997)

가 가 가 가

가 가

가 ,
 3 ml 7 ml

가

가

(Taylor, 1989)

가

가 가 가 가

가 가

가

가
가

가

V.

가 가

25

가

REFERENCES

21 53

가

1997;7(1): 107- 126.

가

(ICP- MS)

(2)

1991b;4(2): 185- 190.

1.

25

1993;6(4): 359- 362.

: ICP- AES

56 %

Microwave

2.

. J Korean Chem Soc 1994;38(8):

98.6 %,

99.9 %

576- 584.

100.1 %,

100.8 %

가

95- 25 , 1994.

1.16,

1.74

多田 治. 有害物管理 測定法 (第1部). 無機

1.75 ,

2.90

編 (上). 學研出版部 1970: 176.

1.25 ,

1.05

2.58 , 2.74

:

3.

, CO2

1994;4(1): 96- 102.

1.47 ,

CO2

1.79

1994;4(1):

CO2

71- 79.

1.83

2.77

, 1990, 425- 435.

, 1997.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). Air Sampling Instruments, 5th, Cincinnati, OH, ACGIH, 1977.

Karlsen, JT, T Torgrimsen, S Langard: Exposure to Solid Aerosols during Regular MMA Welding and Grinding Dusts. Am Ind Hyg Asso J 1994;55(12): 1149- 1153.

Karlsen JT, G Farrants, T Torgrimsen, and A: Reith: Chemical Composition and Morphology of Welding Fume Particles and Grinding Dusts. Am Ind Hyg Asso J 1992;53 : 290- 297.

Leidel NA, KA Busch and JR Lynch: Occupational Exposure Sampling Strategy. Manual DHEW(NIOSH) Publication No. 77- 173, NIOSH Cincinnati, Ohio, 1977.

Mark ET :From Hot Plates to Microwaves. American Laboratory, 1991.

National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods, 3th ed, Method No. 0500, NIOSH, Cincinnati, OH, 1989.

National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed, Method No. 7300, NIOSH, Cincinnati, 1994.

Stern AC, RW Boubel, DR Turne, DL Flux: Fundamentals of Air Pollution, 2nd., Academic Press Inc Orlando, Florida, 1984.

Taylor, RW, American Laboratory, November, 1970.

Torok T, J Mika, E Gegus: Emission Spectrochemical Analysis, New York: Crane Russak, 1978.