

본 분석기법을 소개하고자 하는 목적은 유해인자별 작업환경측정 및 특수건강진단 시료 분석에 맞는 구체적인 분석결과를 제시함으로써 산업보건관련 유관기관에 실질적인 도움을 주고자 함입니다.

불꽃 원자흡광도계를 이용한 용접흡증 망간, 크롬, 납 분석법

대한산업보건협회 산업보건연구소
윤미연, 최호춘

1. 서론

용접은 2개 이상의 금속을 열이나 압력을 가해 서로 접합시키는 금속 가공 방법으로 이에 필요한 열원과 용접작업 중에 발생하는 분진, 유해가스, 고열 등의 위험성과 유해성 등에서 안전보건상의 문제가 나타나기도 한다(변상훈 등, 1995). 용접과정에서는 모재 금속, 용접봉, 전극 피복 등의 용접 재료에서 발생하는 흠 및 NO, NO₂, CO, CO₂, O₃, Phosgen 등의 가스와 자외선, 소음, 진동, 고음 등의 물리적 인자와 같은 유해인자가 발생한다(ACGIH, 1984; NIOSH, 1988).

특히 용접 작업시 모재와 용접봉이 가열되어 방출된 금속 증기가 공기중에서 응축됨으로써 흠으로 형성된다. 용접흡은 산화철(Fe₂O₃)이 주종을 이루고 있으며 용접 용단시 용접봉과 피용금속 재질 및 용접 물질에 피막된 도료의 성분 등에 따라 용접흡 속에 유해하고 유독한 금속성분들이 많이 포함될 수 있으며, 이러한 용접흡 및 유해가스를 작업근로자가 다량 흡입함으로써 철폐증(siderosis), 섬유폐증(fibrosis), 폐기종(emphysema), 기관지염(bronchitis) 등의 만성 폐질환을 유발시킬 수 있으며(국립노동과학 연구소, 1984), 연강재를 용접할 때 발생하는 철(Fe), 망간(Mn), 구리(Cu), 스테인레스 강철을 용접할 때 발생하는 크롬(Cr), 아연(Zn), 납(Pb) 등에 의해 각종 중금속 중독을 일으킬 수 있다(노동부, 1984).

용접 작업시 많이 발생하는 망간은 흡수되면 혈액에서 곧 조직, 특히 간으로 옮겨가서 축적한다. 주로 중추신경계를 침범하고 대개는 만성형으로 나타난다. 고농도의 발생기 산화망간을 흡입하면 유행성 감기와 비슷한 금속열을 일으킨다. 만성 망간중독증은 파킨슨씨병과 비슷하며 고농도의 산화망간에 6개월에서 3년이상 폭로된 후에 생긴다.

크롬은 스테인레스 강철 용접시 많이 발생하는 물질로서 광택이 있고 냄새가 없는 금속으로 크롬 금속과 그의 수용성 및 불용성 염류는 비교적 독성이 없다. 2가 및 3가의 염류는 피부와 점막을 통해서 잘 흡수되지 않으므로 심한 중독증을 일으키는 일이 거의 없다. 3가의 크롬염에 의해서 피부염이 생기는 수가 있다. 반면 발암성 물질로 확인된 6가의 크롬화합물은 비점막의 궤양, 비중격천공, 비염, 비출혈, 고막천공, 폐수종, 천식, 신장해, 심와부 동통, 치아산식증과 치아변색, 1차적 자극성 피부염, 감각성 피부

염 및 피부궤양을 일으킨다. 또한 피부에 오래 노출되면 피부발진이 생기고 크롬산염을 취급하는 근로자에서는 폐암발생이 많은 것으로 알려져 있다.

납은 용접봉이나 모재에 의한 노출이라기 보다는 모재에 피막된 도료성분 때문인 것으로 알려져 있으며, 무겁고 가연성인 청백색 또는 은회색의 금속으로 인체에 대한 독성은 오랫동안 흡수되면 심한 위장장애와 빈혈증이 생기며 더 심한 경우에는 신경 근육 기능 장애가 생기고 아주 중증인 경우에는 뇌증이 일어난다. 납중독의 증상은 갑자기 생기는 일이 많고 무력증, 체중감소, 권태감, 불면증 및 혈압강하 등을 호소하고 이와 함께 변비증, 식욕감퇴, 복부의 불쾌감 또는 신통이 생긴다(정규철, 1995).

납, 크롬, 망간 각각에 대한 노출 기준은 표 1과 같다.

표 1. 망간, 크롬, 납의 노출 기준

	Mn	Cr	Pb
한국 (노동부, 1998)	KPEL : 1 mg/m ³	KPEL : 0.5 mg/m ³ 0.05A ₁ mg/m ³ (6가)	KPEL : 0.05 mg/m ³
미국 (ACGIH, 1994)	TWA : 5 mg/m ³	TWA : 0.5A ₄ mg/m ³ 0.05A ₁ mg/m ³ (6가)	TWA : 0.05A ₂ mg/m ³
미국 (OSHA, 1988)	PEL : C5 mg/m ³	PEL : 1 mg/m ³ C1 mg/10m ³ (6가)	PEL : - mg/m ³

A₁ : Confirmed Human Carcinogen
 A₂ : Suspected Human Carcinogen
 A₄ : Not Classifiable as a Human Carcinogen
 C : Ceiling

본 실험에서는 용접흄 중의 중금속 가운데 망간, 크롬, 납에 대해 입자상 물질중의 중금속을 정량하는데 가장 많이 추천되고 있는 원자흡광광도계에 의한 분석방법을 소개하고자 한다. 물론 여러 가지 금속을 한꺼번에 정량할 경우 ICP(Inductively Coupled Plasma, 유도결합플라즈마)에 의한 분석방법도 있기는 하나 ICP에 비해 기기비용이나 유지비용이 저렴하고 분석시간이 적게 걸리는 원자흡광광도계에 의한 분석방법이 일반적으로 많이 이용되고 있다.

2. 실험방법

1. 시료의 전처리

- ① 시료가 포집된 여과지를 용출통에 옮긴다.
- ② 용출액(1.5N HNO₃와 1N HCl의 1:1 혼합액) 20ml를 첨가한다.
- ③ 초음파기로 1시간 용출한다
- ④ 실온에서 하루정도 방치한다.
- ⑤ 초음파기로 1시간 용출한다.
- ⑥ Filter paper로 걸러서 test tube에 옮긴 후 원자흡광광도계로 분석한다.

2. 기기 및 분석조건

본 실험에서는 불꽃 원자흡광광도계(SpectrAA-30, Varian, Australia)를 사용하여 망간, 크롬, 납에 대

하여 분석하였다. 원자화에 필요한 연료가스(fuel gas)로는 C₂H₂ gas를, 조연가스(oxidant)로는 air를 사용하였다. 크롬의 경우는 N₂O - C₂H₂ 으로 분석할 경우 간섭효과를 많이 줄일 수 있지만 감도가 낮은 단점이 있어 일반적으로 C₂H₂ gas의 양을 다른 원소에 비해 많이 주어 air - C₂H₂으로 분석하고 특히 불꽃의 아래부분에서 감도가 좋게 나타난다. 그러나 망간은 C₂H₂ gas의 양이 많으면 감도가 낮아질 수 있다.

흑연로(graphite furnace)를 전기적으로 가열하여 원자화시키는 비불꽃 방법은 원자화 효율이 좋아서 불꽃 방법에 비하여 감도도 좋고 검출한계도 훨씬 낮으며, 적은 시료로도 분석이 가능하다. 크롬과 납은 작업장에서 발생하는 농도가 낮아 비불꽃 방법으로 작업장 시료를 분석하였다. 크롬은 120~250°C에서 건조시켜 용매를 제거시키고, 700°C에서 회화한 다음 2500°C에서 원자화하여 분석하였다. 납은 80~120°C에서 건조시키고, 550°C에서 회화시킨 다음 2400°C에서 원자화하여 분석하였다.

망간, 크롬, 납 각각에 대한 기기 조건은 표 2와 같다.

표 2. 원자흡광광도계의 기기 조건

Parameter	Mn	Cr		Pb	
	Flame	Flame	Flameless	Flame	Flameless
Instruments	Varian, SpectrAA-30	Varian, SpectrAA-30	Shimadzu, AA-6710	Varian, SpectrAA-30	Hitachi, Z-8100
Wavelengths(nm)	279.6	357.9	357.9	283.3	283.3
Slit widths(nm)	0.2	0.2	0.5	1.0	1.3
Lamp currents(mA)	5	7	10	5	7.5
Background correction	D ₂	-	-	D ₂	Zeeman
Gas type	Air - C ₂ H ₂	Air - C ₂ H ₂	Ar	Air - C ₂ H ₂	Ar
LOD*(ppm)	0.028	0.033	0.00006	0.035	0.011

* LOD = 3S/b (S : Standard error , b : slope . Burkart, 1986)

3. 검출 한계

본 실험의 검출한계는 식 1에 의해 구하였다(Burkart, 1986).

$$LOD = \frac{3S}{b} \text{-----} (1)$$

(S: standard error, b:slope)

3. 결과 및 고찰

망간, 크롬, 납 모두 1000ppm의 표준 용액으로부터 각각 0.5, 1.0, 1.5ppm의 표준 시료 용액을 제조하여 검량선을 작성하였다. 망간의 회귀직선 방정식은 Y = -0.0011+0.2168X이고, 상관계수는 0.9999였다. 검출한계는 0.028ppm이었다. 크롬의 회귀직선 방정식은 Y = -0.0006+0.1042X이고, 상관계수는 0.9999, 검출한계는 0.033ppm으로 나타났다. 납의 회귀직선 방정식은 Y = -0.0002+0.0544X이고, 상관계수는 0.9999였다.

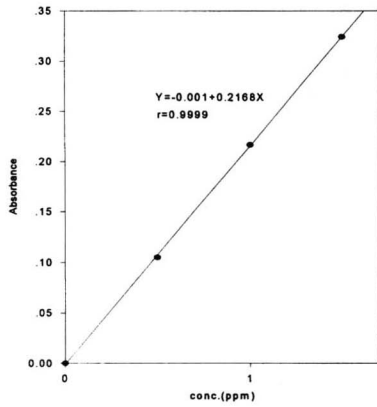


그림 1. 망간 표준 시료의 검량선

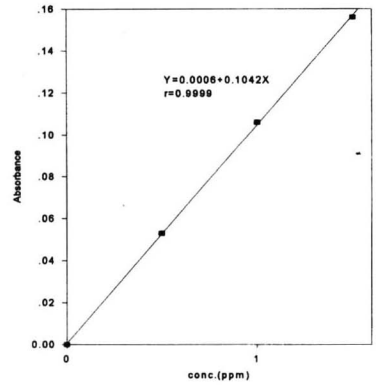


그림 2. 크롬 표준 시료의 검량선

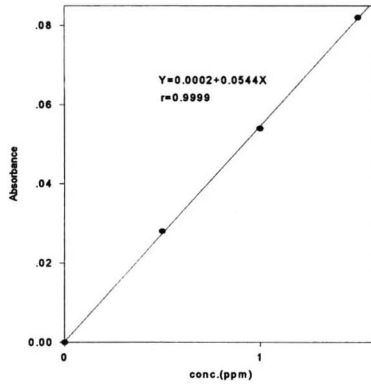


그림 3. 납 표준 시료의 검량선

으며 검출 한계는 0.035ppm이었다.

망간, 크롬, 납의 표준 시료 분석결과는 표 3에서 정리하였고, 그에 따른 검량선은 각각 그림 1, 2, 3과 같다.

각 중금속의 회수율은 표준시료용액과 같은 농도 수준에서 측정하였다. 그 결과 망간은 100.8%, 크롬은 97.4%, 납은 97.1%의 회수율을 보였다(표 4).

표 5는 A 조선소에서 CO₂ 용접 작업자 79명과 피복아크용접 작업자 15명을 대상으로 용접흡중의 망

표 3. 망간, 크롬, 납의 표준 시료 분석결과

	Mn		Cr		Pb	
	conc.(ppm)	abs.	conc.(ppm)	abs.	conc.(ppm)	abs.
	0.5	0.105	0.5	0.053	0.5	0.028
	1.0	0.217	1.0	0.106	1.0	0.054
	1.5	0.324	1.5	0.156	1.5	0.082
Standard calibration curve	Y = -0.0011 + 0.2168X r = 0.9999		Y = 0.0006 + 0.1042X r = 0.9999		Y = 0.0002 + 0.0544X r = 0.9999	

표 4. 망간, 크롬, 납의 회수율

	Recovery (%)		
	Mn	Cr	Pb
I	100.8±2.0	96.1±0.6	95.6±4.6
II	100.4±4.8	97.3±0.4	97.8±1.9
III	101.2±0.1	98.9±0.7	97.8±2.1
Total	100.8±3.0	97.4±0.7	97.1±3.3

간, 크롬, 납을 비불꽃 방법을 통하여 분석한 결과이다. 그 결과 불꽃 방법보다 검출한계가 낮아 미량 원소까지 분석할 수 있다. 용접흡중 망간의 농도가 다른 원소보다 높다는 것을 알 수 있고 특히 피복 아크 용접보다는 CO₂ 용접 작업중에 더 많은 망간에 노출됨을 알 수 있다. A 조선소의 망간, 크롬, 납의 평균 농도는 모두 노동부에서 고시한 노출 기준보다 낮았지만 CO₂ 용접 작업자중 약 24%는 망간 농도가 노출 기준보다 높았으며, 최고 6.8배까지 높은 경우도 있었다.

표 5. A 조선소의 용접흡중 망간, 크롬, 납의 농도

		Mn	Cr	Pb
CO ₂ 용접 (n=79)	GM(mg/m ³)	0.2615	0.0008	0.0020
	GSD	5.6778	5.2972	3.5192
	Range(mg/m ³)	0.0051-6.8469	0.0001-0.0338	0.0001-0.0163
피복아크용접 (n=15)	GM(mg/m ³)	0.0272	0.0001	0.0008
	GSD	3.4103	1.5882	4.5793
	Range(mg/m ³)	0.0051-0.2439	0.0001-0.0006	0.0001-0.0099
Total (n=94)	GM(mg/m ³)	0.1822	0.0006	0.0017
	GSD	6.4079	5.4216	3.7933
	Range(mg/m ³)	0.0051-6.8469	0.0001-0.0338	0.0001-0.0163

GM : Geometric Mean, 기하평균
GSD : Geometric Standard Deviation, 기하표준편차

4. 결론

1. 불꽃 원자흡광도계에 의한 망간 분석의 회귀직선 방정식은 $Y = -0.0011 + 0.2168X (r = 0.9999)$ 였고, 크롬은 $Y = -0.0006 + 0.1042X (r = 0.9999)$, 납은 $Y = -0.0002 + 0.0544X (r = 0.9999)$ 였다.
2. 망간의 회수율은 $100.8 \pm 3.0\%$ 였고, 크롬은 $97.4 \pm 3.3\%$ 였다.
3. 불꽃 원자흡광도계에 의해 분석한 망간의 검출 한계는 0.028ppm, 크롬은 0.033ppm, 납의 검출 한계는 0.035ppm이었다.
4. A 조선소의 평균 망간농도는 0.1822mg/m^3 , 크롬 0.0006mg/m^3 , 납 0.0017mg/m^3 였다.