

미스트중 6가 크롬 측정을 위한 IC/Visible Spectrophotometry 방법 (Shin & Paik's Method)의 현장 평가

신용철^{1,†}, 백남원², 김상우³, 김선자¹, 이유미¹

Field Validation of an IC/Visible Spectrophotometry Method for the Determination of Cr(VI) in Mist

Y.C. Shin¹, N.W. Paik², S.W. Kim³, S.J. Kim¹, Y.M. Lee¹

인제대학교 산업안전보건학과¹, 서울대학교 보건대학원², 인제대학교산업보건센터³

Department of Occupational Safety and Health, Inje University¹; School of Public Health,
Seoul National University²; Occupational Health Center,
Inje University³

ABSTRACT

The purpose of this study was to evaluate a new sampling and analytical method for the determination of hexavalent chromium, Cr(VI) in mist from field plating operation. The procedures of this new method (Shin & Paik's Method) are as the following: Airborne hexavalent chromium is collected on polyvinyl chloride (PVC) filter according to the National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) Method 7600, and the filter sample is placed in a screw-capped vial and soaked with 2% NaOH/3% Na₂CO₃ solution immediately after sampling. The Cr(VI) sample is analyzed by ion chromatography/visible spectrophotometry (IC/VS) according to the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) Method 218.6. The airborne Cr(VI) concentrations measured by this method were compared with those determined by three reference methods: One (NIOSH/EPA Method) consisted of sampling airborne Cr(VI) on PVC filters and storing the sample filters in screw-capped vials according to the NIOSH method, and analyzing Cr(VI) in samples using IC/VS according to the EPA method. The second method (Impinger Method/NaHCO₃) consisted of absorbing airborne Cr(VI) into 0.02 M NaHCO₃ solution in midjet impinger, and analyzing the Cr(VI) in samples using IC/VS. The third method was the OSHA Method ID-215. Using these four different methods, four replicates of air samples were collected at an electroplating process and analyzed simultaneously. Two-way ANOVA and paired t-test were used to test difference among values determined by the methods. There was no significant difference and a strong correlation ($r^2=0.99$) between Cr(VI) concentrations measured by the Shin & Paik's Method and an impinger method ($p>0.05$). However, Cr(VI) concentrations determined by Shin & Paik's Method were significantly different from those by the NIOSH/EPA Method ($p<0.05$) or the OSHA method ($p<0.05$). The Cr(VI) concentrations of Shin & Paik's Method were significantly higher than those of the NIOSH/EPA

Method or the OSHA method. We concluded that the Shin & Paik's Method could prevent Cr(VI) losses caused by reduction and give more reliable results of airborne Cr(VI) concentrations in work environments.

I. 연구배경 및 목적

일반적으로 환경 중에 크롬은 여러 가지 산화환원 상태로 존재한다. 환경조건의 변화에 의해 산화환원 반응이 일어나는데 크롬의 여러 원자가 상태 중에서도 특히 환경 중에 많이 존재하는 것은 3가 크롬(Cr(III))과 6가 크롬(Cr(VI))이다. Cr(III)의 경우 인체에 미치는 독성이 비교적 약하나 Cr(VI)은 인체에 암을 일으키는 발암물질로 알려져 있는 물질이다. 이 6가 크롬(Cr(VI))은 지금까지 여러 산화상태의 크롬중 발암성이 있어 이를 분리하여 측정하고 또한 저농도의 크롬을 측정하기 위한 방법들이 있다. 그 방법들에서는 미국 OSHA 방법과 NIOSH 방법등이 있으며 이번 연구의 목적은 시료채취여과지상에서의 Cr(VI) 환원을 지적하고 그 방지 방안을 제시한 공기중 Cr(VI) 측정방법(Shin & Paik's Method)을 현장에 적용하여 얻은 결과를 인정된 몇 가지 방법들과 비교하고 평가하는 데 있다.

II. 연구방법

(1) 연구대상 측정 방법.

본 연구에서 제안한 방법과 비교대상 방법은 표 1과 같다.

Table 1. Summaries of sampling and analytical methods for the determination of airborne Cr(VI) used in this study

Method	Sampling Media	Shipment/Storage	Sample Extraction	Instru-ment
Shin & Paik's Method	PVC filter (37 mm diameter, 5 μ m pore size)	stored at room temperature after dipping into a alkali solution(2% NaOH /3% Na ₂ CO ₃).	boiled in 2% NaOH/3% Na ₂ CO ₃ solution for about 40 minutes.	IC/VS
NIOSH/EPA Method	PVC filter (37 mm diameter, 5 μ m pore size)	stored at room temperature in screw-capped vials.	boiled in 2% NaOH/3% Na ₂ CO ₃ solution for about 40 minutes.	IC/VS
OSHA Method ID-215	PVC filter (37 mm diameter, 5 μ m pore size)	stored the filters at room temperature with filter holders.	boiling in 10% Na ₂ CO ₃ /2% NaHCO ₃ after adding phosphate buffer Mg(II) (PBM) added.	IC/VS
Impinger/NaHCO ₃ Method	0.02 M NaHCO ₃ in midget impinger	stored at room temperature in screw-capped vials.	boiled for about 40 minutes.	IC/VS

(2) 방법별 현장시료 측정결과 비교.

본 연구 대상 측정방법의 평가를 위해 도금조 바로 옆과 도금조와 조금 떨어진 위치에 5 대의 공기시료채취기(17G9 GilAir Sampler, Gilian Instrument Corp., U.S.A.)를 나란히 (side-by-side) 설치하여 PVC 여과지에 5개의 시료를 동시에 채취하였으며 시료중 Cr(VI)은 IC(Model ED-40, Dionex Corp., U.S.A.)/VS(Model SC100, Thermo Separation Products Co., U.S.A.)를 사용하여 분석하였다. 측정방법에 따른 측정값 차이의 비교를 위해 분산분석 (analysis of variance, ANOVA) 및 paired t-test를 이용하여 5% 유의수준에서 검정하였다.

III. 결과 및 고찰

본 연구에서 제안한 방법과 다른 세가지 방법에 의해 얻은 측정결과는 표 2와 같다. NIOSH/EPA Method에 대한 Shin & Paik Method 방법의 농도 비는 1.46 ± 0.34 로 나타났다. 두 방법에 의한 농도 값 사이에는 통계적으로 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$). 그리고 OSHA Method에 대한 Shin & Paik Method 방법의 농도 비는 1.41 ± 0.31 로 나타났다. 두 방법에 의한 농도 값 사이에는 통계적으로 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$).

NIOSH/EPA Method 및 OSHA Method의 경우 시료 채취 후 여과지를 바이알에 넣어 냉장 보관하나 Shin & Paik's Method에서는 시료 채취 후 여과지를 바이알에 넣고 즉시 염기성 용액 5 mL를 첨가하여 냉장 보관하는 방법이다. 그러므로 Shin & Paik's Method는 시료 채취직후 염기성 용액으로 처리함으로써 Cr(VI)의 환원이 방지되어 높은 농도를 산출한 것으로 추정된다.

PVC 여과지는 시료채취중 Cr(VI)의 환원을 방지할 수 있는 것으로 알려져 있으나, 본 연구에서 비록 미량이지만 PVC 여과지에서도 환원이 일어난다는 것을 알 수 있었다. 정확한 원인은 PVC 여과지 자체와 반응하여 환원이 일어나기보다는 접촉한 공기중 또는 여과지에 포집된 시료중에 존재하는 환원물질과의 반응에 의해 Cr(VI)의 환원이 일어난 것으로 추정된다.

Shin & Paik's Method와 임핀저 방법에 의한 측정치와 높은 상관성을 보였고($r^2 = 0.99$). 기울기가 거의 1이므로 일치함을 알 수 있다. Shin & Paik's Method에 의한 값은 OSHA Method 및 NIOSH/EPA Method에 의한 값과도 높은 상관성을 보였으나(각각 $r^2 = 0.96$, $r^2 = 0.92$), 후자의 두 방법은 전자의 방법에 비해 일정한 비율로 낮은 값을 산출하는 것으로 나타났다

Table 2. Comparison of analytical results of airborne Cr(VI) samples by sampling method

Pair #	Cr(VI) Concentration, $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
	Impinger/ NaHCO_3 Method ^a	Shin & Paik's Method	NIOSH/EPA Method	OSHA Method ID-215
1	1.45	1.48 (1.02) ^b	1.14 (0.79)	1.33 (0.92)
2	1.73	2.15 (1.24)	1.84 (1.06)	1.82 (1.05)
3	1.90	2.12 (1.12)	1.14 (0.60)	1.14 (0.60)
4	2.14	1.93 (0.90)	1.62 (0.76)	1.62 (0.76)
5	5.62	5.29 (0.94)	2.74 (0.49)	3.73 (0.66)
6	7.10	7.93 (1.12)	6.15 (0.87)	4.70 (0.66)
Mean		(1.06 \pm 0.13)	(0.76 \pm 0.20)	(0.77 \pm 0.18)

^areference method; ^bValues in parentheses are ratios of the measured value to the reference value.

IV. 결 론

본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) Shin & Paik's Method에 의한 방법과 임핀저 방법에 의해 측정된 Cr(VI) 농도 비는 1.06 ± 0.13 로 두 측정값간에는 차이가 없었으며($p > 0.05$), 두 측정값간에는 매우 높은 상관관계를 보였다($r^2 = 0.99$).
- 2) Shin & Paik's Method에 의한 Cr(VI) 측정값은 NIOSH/EPA Method 및 OSHA Method에 의한 측정값과 밀접한 상관성이 있었으나(각각 $r^2 = 0.96$ 및 $r^2 = 0.92$) 각각 1.46 ± 0.34 및 1.41 ± 0.31 배 높았다($p < 0.05$).
- 3) PVC 여과지에 채취된 Cr(VI) 시료를 공기와 접촉한 상태로 보관시 환원에 의해 손실이 발생되나, 채취 후 염기성 용액으로 처리하여 보관하는 경우 환원에 의해 초래되는 Cr(VI)의 손실을 방지할 수 있는 것으로 나타났다.
- 4) Shin & Paik's Method의 경우 정확도 및 정밀도가 우수한 것으로 알려져 있고, 또한 본 연구결과 시료채취 직후 염기성 용액 처리에 의한 Cr(VI)의 환원방지 효과가 있는 것으로 나타나 공기중 Cr(VI) 측정에 적합한 방법임을 알 수 있었다.