

공기중 6가 크롬 측정 방법 비교 - 검출한계, 정확도 및 정밀도 -

Comparison of Sampling and Analytical Methods for Determining Airborne Hexavalent Chromium - Limit of Detection, Accuracy and Precision of Analytical Procedures

신 용 철* · 이 병 규¹⁾ · 이 지 태²⁾

인제대학교 산업안전보건학과, ¹⁾한국산업안전공단 산업안전보건연구원,

²⁾국립환경연구원 환경위해성연구과 화학물질안전관리센터

(2001년 8월 24일 접수, 2001년 12월 28일 채택)

Yong Chul Shin*, Byung Kyu Lee¹⁾ and Ji Tae Lee²⁾

Dept. of Industrial Safety and Health, Inje University,

¹⁾*Occupational Safety & Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency,*

²⁾*Dept. of Environmental Risk Research, National Institute of Environmental Research*

(Received 24 August 2001; accepted 28 December 2001)

Abstract

In this study, limits of detection (LOD), accuracy and precision of four sampling/ analytical methods were evaluated and compared for the determination of airborne hexavalent chromium, Cr (VI). The methods include : (1) a combination of the National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) Method 7600/U.S. Environmental Protection Agency (EPA) Method 218.6 (NIOSH/EPA Method) proposed by Shin and Paik, 2) two impinger methods using 2% NaOH/3% Na₂CO₃, (3) same as (2) but with 0.02 N NaHCO₃ absorbing solution, and (4) the Occupational Safety and Health (OSHA) Method ID-215. An ion chromatograph/visible absorbance detector was used for the analysis of Cr (VI) in sample solution. Limit of detection (LOD), analytical accuracy, and precision were also tested using Cr (VI) spike samples. Recoveries (as index of accuracy) and coefficient of variation (CV) (as a index of precision) were determined. Two-way ANOVA and Turkey's test were performed to test the significance in differences among recoveries and CVs of the methods. In all the methods, the peaks of Cr (VI) were separated sharply on chromatograms and exhibited a strong linearity with Cr (VI) concentrations in solution. The correlation coefficients of calibration curves typically ranged from 0.9997 to 0.9999, and the analytical LODs from 0.025 to 0.1 µg/sample. All the method had good sensitivities and linearities between Cr (VI) levels and peak areas. The accuracies (% mean recoveries) of the methods ranged from 80.1 to 104.2%, while the precisions (pooled coefficient of variation) ranged from 3.16 to 4.43%. The impinger methods showed higher recoveries (> 95%) than those of the PVC filter methods (the OSHA Method and the NIOSH/EPA Method). It was

* Corresponding author

Tel : +82-(0)55-320-3676, E-mail : yeshin@ijnc.inje.ac.kr

assumed that Cr(VI) on PVC filter was exposed to air and reduced to trivalent chromium, Cr(III), whereas it was stabilized in alkali solution contained in impinger. Thus, a special treatment of Cr(VI) samples collected on PVC filters may be required.

Key words : airborne hexavalent chromium, Cr(VI), sampling and analytical methods, ion chromatograph, accuracy and precision

1. 서 론

환경 중에 크롬은 여러 가지 산화환원 상태로 존재한다. 환경조건의 변화에 의해 산화환원 반응이 일어나는데 크롬의 여러 원자가 상태 중에서도 특히 환경중에 많이 존재하는 것은 3가 크롬(Cr(III))과 6가 크롬(Cr(VI))이다. 일반적으로 Cr(III)은 안정하므로 쉽게 Cr(VI)으로 산화되지 않는다. 반면 Cr(VI)은 Cr(III)에 비해 상대적으로 불안정한 상태로서 환경중에 존재하는 다양한 유기물질 또는 환원물질에 의해 쉽게 Cr(III)으로 환원될 수 있다(Katz and Salem, 1994; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1993).

크롬에 의한 일반적인 건강장해로는 폐암, 비중격천공, 피부괴양, 피부염, 알러지성 피부염 등을 들 수 있다(Reinehart and Gad, 1986; NIOSH, 1975). Cr(III)의 경우 그 양은 미량이지만 인체에 필요한 영양소이며 독성이 비교적 약하다고 알려져 있다. 반면, Cr(VI)은 인체에 암을 일으킬 수 있는 물질로 밝혀졌으며(Reinehart and Gad, 1986; NIOSH, 1975; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1973), 현재 우리나라 노동부(1998), International Agency for Research on Cancer(IARC, 1990) 등 여러 기관들에 의해 발암성 물질로 규정되어 있다.

지금까지 Cr(VI)의 시료채취 및 분석방법에 대해 여러 연구들이 진행되어 왔다. 현재 국내에서 주로 이용되고 있는 Cr(VI) 측정 방법은 National Institute for Occupational and Health(NIOSH) Method 7600(NIOSH, 1994a) 및 Method 7604(NIOSH, 1994b)로 공기중 시료채취를 위해 모두 Polyvinyl chloride(PVC) 여과지를 사용한다. 전자는 시료 채취 후 0.5 N H₂SO₄이나 2% NaOH/3% Na₂CO₃로 Cr(VI)을 추출한 후 diphenylcarbazide(DPC)로 발색시켜 visible absorption spectrophotometer로 정량하는 방법이다.

이 방법은 검출한계가 0.05 µg/sample, 분석 정밀도가 2.9%로 감도와 정밀도는 뛰어나지만, 산성 용액(H₂SO₄)으로 Cr(VI)을 추출하는 경우 Cr(III)으로 환원될 수 있는 단점이 있다(Blomquist *et al.*, 1983; Thomsen and Stern, 1979; Blomquist, 1977). 후자는 2% NaOH/3% Na₂CO₃로 Cr(VI)을 추출한 후 방해물질(positive interference)의 영향을 제거하기 위해 ion chromatography(IC)로 Cr(VI)을 다른 물질과 분리시켜 전도도 검출기(conductivity detector)로 정량하는 방법이다. 이 방법은 방해물질에 의한 오차를 줄이는 데는 효과적이지만 검출한계가 3.5 µg/sample, 분석 정밀도가 4.3%로 전자의 방법보다는 감도 및 정밀도가 낮은 단점을 가지고 있다.

이들 방법 외에도 Occupational Safety and Health Administration(OSHA) Method ID-215(OSHA, 1998), American Society for Testing and Materials(ASM, 1992) 및 Sheehan *et al.*(1992)이 제안한 방법, U.S. Environmental Protection Agency(EPA) Method 218.6(EPA, 1991), 신용철과 백남원이 제안한 방법(Shin and Paik, 2000; 신용철과 백남원, 1999; 신용철 등, 1997) 등이 있다.

OSHA Method ID-215 방법은 작업환경중 Cr(VI)을 측정하는 NIOSH 방법과 유사하지만 추출용액과 분석방법에서 다르다. 즉 OSHA 방법은 시료를 10% Na₂CO₃/2% NaHCO₃로 추출하고 IC-Visible absorbance detector(IC-VAD)로 분석하는 방법이다. ASTM 및 Sheehan *et al.*은 주로 일반 대기환경 및 작업장 또는 실내 공기중 Cr(VI) 시료를 흡수액에 채취하여 IC-VAD로 분석하는 방법을 제시하였으나 개인시료채취에는 부적합하다는 단점이 있다. EPA Method 218.6은 산업용 폐수, 지하수, 음용수와 같은 물에 녹아 있는 Cr(VI)을 측정하기 위한 방법이다. 공기 시료를 채취하는 것이 아니기 때문에 시료채취 매체가 필요치 않으며, 단지 물 속의 큰 입자 형태의 불순물을 제거하기 위해 0.45 µm 필터로

여과하여 분석에 사용한다.

신용철과 백남원이 제안한 방법은 NIOSH Method 7600과 EPA Method 218.6을 조합한 방법으로 PVC 여과지에 Cr(VI) 시료를 채취하며, 추출용액으로 2% NaOH/3% Na₂CO₃를 사용하며 IC-VAD를 사용하여 분석한다.

이와 같이 다양한 Cr(VI)의 측정방법들이 개발되어 있으나, 대부분 실험실에서 독립적으로 평가가 이루어졌으며 이들을 동시에 비교 평가한 연구자료는 부족하다. 따라서 본 연구는 최근에 보고된 4가지 Cr(VI) 측정방법의 정확도, 정밀도 및 검출한계를 비교 평가하기 위해 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 연구방법

본 연구 대상인 4가지 측정방법은 다음과 같다.

첫째, 신용철과 백남원 (Shin and Paik, 2000; 신용철과 백남원, 1999; 신용철 등, 1997) 이 제안한 방법 (NIOSH/EPA Method)으로 PVC 여과지에 Cr(VI) 시료를 채취, 시료를 바이얼에 넣어 밀봉한 상태로 보관한다. 분석을 위해 여과지에 채취된 시료를 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 알칼리 용액으로 가열판 (hot plate)에서 가열 추출한 후 IC-VAD로 분석하는 방법이다. 이 방법은 NIOSH Method 7600의 시료 채취 및 보관방법과 EPA Method 218.6의 분석방법을 조합한 방법이다.

두번째 방법 (Impinger/2% NaOH/3% Na₂CO₃ Method)과 세번째 방법 (Impinger/0.02 N NaHCO₃ Method)은 ASTM (1992) 및 Sheehan *et al.* (1992)이 제안한 방법을 일부 수정한 방법이다. 두 방법 모두 30 mL 용량의 임핀저 (impinger) 2개를 시리즈로 연결하여 시료를 채취하며 흡수용액은 각각 2% NaOH /3% Na₂CO₃ 10 mL 및 0.02 N NaHCO₃ 10 mL이다. 시료가 채취된 흡수액은 바이얼에 넣어 냉장 보관하며 hot plate를 이용하여 시료를 추출하였다. 추출용액중 Cr(VI)은 IC-VAD를 사용하여 분석하였다.

마지막 방법은 OSHA Method ID-215 (OSHA, 1998)로 시료채취매체는 PVC 여과지이며 채취된 시료는 카세트 (cassette)에 장착된 그대로 운반하여 냉장 보관하였다. 추출용액으로는 10% Na₂CO₃/2%

NaHCO₃ 용액을 사용하였다. 이 방법에서 특이한 점은 추출용액을 넣기 전에 Cr(III)의 Cr(VI)으로의 산화를 방지하기 위해 phosphate buffer (0.5 M KH₂PO₄ /0.5 M K₂HPO₄ · 3H₂O)/Mg (II) (PBM) 용액을 첨가한다는 점이다. 시료 중 Cr(VI)을 hot plate로 가열하여 추출한 후 IC-VAD법으로 분석하였다.

2.2 첨가시료 제조

시료채취매체로 PVC 여과지 (37-mm dia., 5-μm pore size, Costar Scientific Corp.)를 사용하는 방법의 경우 회수율을 보기 위해 Cr(VI) 표준용액 (1,000 μg/mL, Aldrich Chemical Co. Inc)을 여과지 위에 3개 농도 수준으로 각각 5~6개씩 제조하였다. 이와 같이 제조한 첨가시료 (spike sample)를 실온에서 하루 동안 방치한 후 각 방법에 해당되는 전처리 방법에 따라 전처리 하였다.

임핀저를 이용한 시료채취방법에 대한 첨가시료는 실험실에서 두 가지 임핀저 용액 (0.02 N NaHCO₃ 및 2% NaOH/3% Na₂CO₃)을 비이커에 10 mL씩 첨가한 후 Cr(VI) 표준용액을 3개 수준 각 5~6개씩 직접 첨가하였다. 표준용액을 첨가한 시료를 일정시간 방치한 후 전처리를 하였다.

2.3 검출한계 및 정량한계 산출

각 측정방법별로 표준시료 (calibration standard)를 제조하여 분석한 결과들을 가지고 검량선을 작성하였다. 즉, 시료량 (농도)과 반응 (peak 면적)간의 선형 회귀식 ($Y = mX + b$), 각 시료량에 대한 반응기대값 (Y_{Ei}) 및 표준오차 (standard error of the regression, S_y)를 구한 다음 NIOSH (1995)에서 제시한 아래 식 1에 의해 검출한계 (limit of detection, LOD)를 계산하였다. 이와 같이 계산에 의해 산출된 검출한계, 표준시료의 최저 시료량, X-절편 (만일 회귀식이 음의 y절편을 갖는다면) 이 세 가지 값 중 가장 높은 값을 최종 검출한계로 선택하였다 (NIOSH, 1995).

각 측정방법별로 표준시료의 수는 5~7개로 하며 표준시료의 최종 용량은 OSHA 방법의 10 mL를 제외하고 모두 25 mL로 하였다.

$$LOD = 3 \cdot S_y / m \tag{1}$$

$$S_y = [\sum (Y_{Ei} - Y_i)^2 / (N - 2)]^{1/2}$$

$$N = \text{표준용액시료수}, m = X \text{ 계수 (slope)}$$

각 방법의 정량한계 (limit of quantitation, LOQ)는 다음 공식 2에 의해 산출하였다(NIOSH, 1995).

$$LOQ = 3.3 \times LOD \quad (2)$$

2.4 정확도 및 정밀도 평가

모든 측정방법에 대한 Cr(VI) 시료는 IC (Model ED-40, Dionex Corp.)/VAD (Model SC100, Thermo Separation Products Co.)로 분석하였다. 즉, 여과지로부터 추출한 Cr(VI)을 2 mM diphenylcarbazide (DPC)와 반응시켜 생성된 Cr(VI)-DPC 복합체를 컬럼 (IonPac AS7, Dionex Corp.)으로 분리한 후 520 nm에서 흡광도를 측정하였다.

각 측정방법별 IC/VAD법의 정확도와 정밀도는 첨가시료에 대한 회수율 (% recovery)과 변이계수 (coefficient of variation, CV) 및 통합변이계수 (overall CV, CV_{pooled})를 구하여 표현하였다. 각 공식은 아래 식 3에서 5까지 제시한 바와 같다(NIOSH, 1995; Taylor, 1987).

$$\text{회수율 (\%)} = \frac{\text{분석량}}{\text{첨가량}} \times 100 \quad (3)$$

$$CV = \frac{\text{표준편차}}{\text{평균}} \quad (4)$$

$$CV_{\text{pooled}} = \frac{\sqrt{(N_1 - 1) CV_1^2 + (N_2 - 1) CV_2^2 + \dots + (N_n - 1) CV_n^2}}{(N_1 - 1) + (N_2 - 1) + \dots + (N_n - 1)} \quad (5)$$

CV_n = n번째 세트의 변이계수
N = 시료수

2.5 현장시료 채취

도금조 바로 옆과 도금조와 조금 떨어진 위치에 서 4대의 공기시료채취기 (17G9 GilAir Sampler, Gilian Instrument Corp., U.S.A.)를 나란히 (side-by-side) 설치하여 4개의 시료를 동시에 채취하였다. 시료채취에 사용한 여과지는 모두 PVC 여과지였고 시료채취 유량은 1.0 ± 0.03 L/min이었다. 공기시료채취 펌프의 유량은 시료채취 전후에 전자식버블미터 (The UltraFlo Calibrator, SKC Inc, U.S.A.)로 보정하였다.

이와 같은 방법으로 채취된 4개의 시료를 한 세트로 구분하였으며, 다른 두 장소에서 반복하여 시

료를 채취하였다. 즉, 한 장소당 3세트의 시료를 채취하여 총 6세트의 시료를 채취하였다. 각 시료 세트의 시료채취시간은 50 ~ 110분이었다.

2.6 자료 통계분석

각 측정 방법간 비교를 위해 이원분산분석법 (two-way ANOVA), tukey 검정을 이용하여 5% 유의수준에서 차이 여부를 검정하였다. 자료의 통계처리를 위해 SigmaPlot 5.0 for Windows (Version 5.0, Jandel Corp.), SAS System, Release 6.12 (SAS Institute Inc.)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 측정방법별 Cr(VI) Peak 확인 및 검량선 작성

각 측정방법별 표준시료로부터 Cr(VI)에 대한 크로마토그램 (chromatogram)을 확인한 결과 그림 1 ~ 3과 같이 나타났다. NIOSH/EPA 방법, 임핀저/2% NaOH/3% Na₂CO₃ 방법은 추출용액이 같기 때문에 하나의 크로마토그램만 제시하였다. 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 및 0.02N NaHCO₃ 추출용액을 사용한 방법의 크로마토그램의 경우 표준시료의 농도가 0.048 µg/mL이고 10% Na₂CO₃/2% NaHCO₃ 추출용액을 사용한 OSHA 방법의 경우는 표준시료의 농도가 0.05 µg/mL이다. 본 연구에서 사용한 분석조건에서 Cr(VI) peak가 대략 3분 정도의 시점에서 나타났으

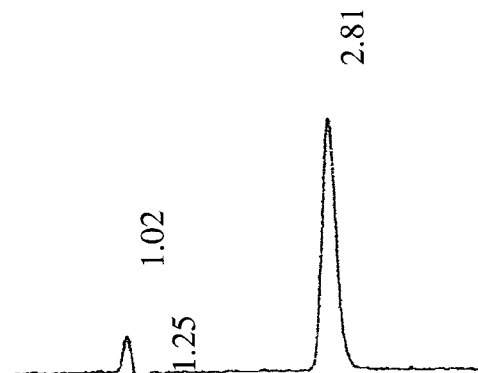


Fig. 1. IC Chromatogram for a Cr(VI) standard (0.048 µg/mL) in 2% NaOH/3% Na₂CO₃.

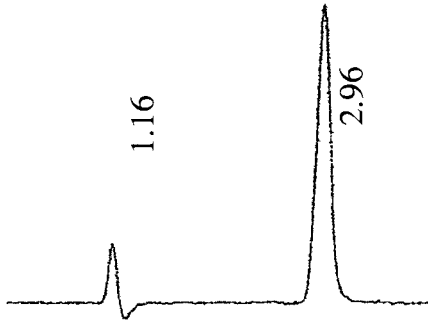


Fig. 2. IC Chromatogram for a Cr(VI) standard (0.048 µg/mL) in 0.02 N NaHCO₃.

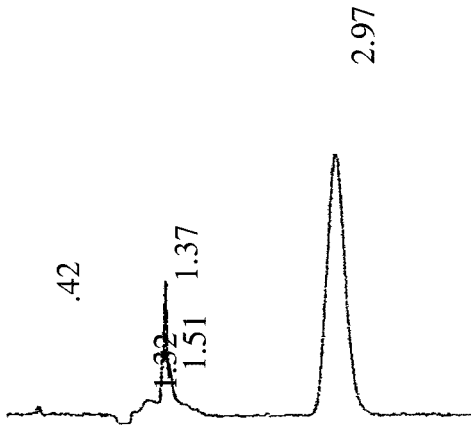


Fig. 3. IC Chromatogram for a Cr(VI) standard (0.05 µg/mL) in 10% Na₂CO₃/2% NaHCO₃.

며 각 추출용액마다 분리상태가 양호하였다.

각 방법별 Cr(VI) 농도와 peak 면적간의 관계를 나타낸 검량선은 그림 4-7과 같다. 그림에서 보듯이 모든 검량선에 대하여 선형관계를 확인할 수 있었다($r=0.9997\sim 0.9999$).

3.2 측정방법별 검출한계 비교

NIOSH에서 제시한 공식을 이용하여 계산된 검출한계를 각 측정방법별로 살펴 보면 표 1과 같다.

각 측정방법별 검량선의 선형회귀식은 모두 양의 y절편값을 나타내었으며, 공식에 의해 계산된 검출한계값이 가장 낮은 표준시료의 시료량 보다 더 낮게 나타났다. 그러므로 NIOSH (1995)가 권고하는 바대로 이 두 가지 값 중 높은 값을 가진 표준시료

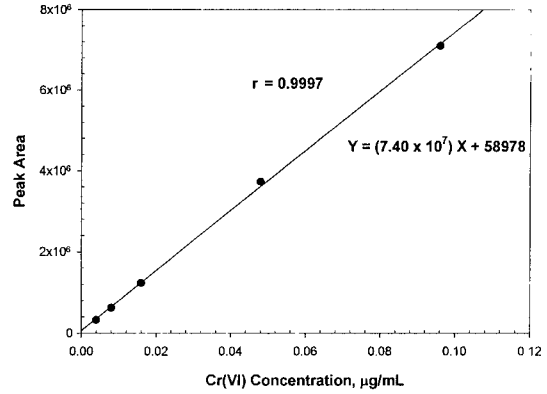


Fig. 4. Calibration curve for Cr(VI) by NIOSH 7600/EPA 218.6 Method.

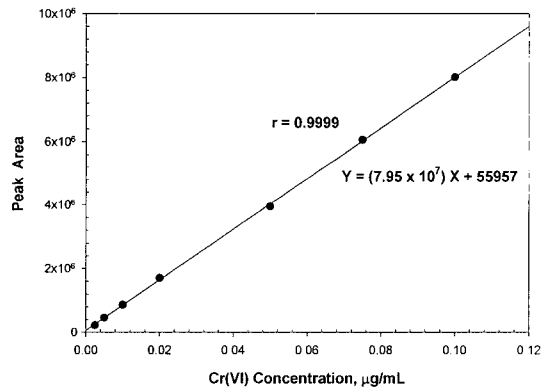


Fig. 5. Calibration curve for Cr(VI) by OSHA Method ID-215.

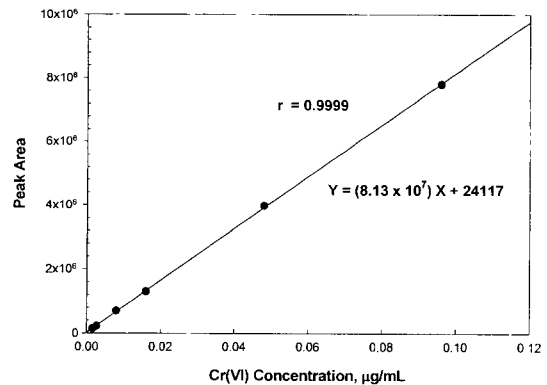


Fig. 6. Calibration curve for Cr(VI) by Impinger/2% NaOH/3% Na₂CO₃ Method.

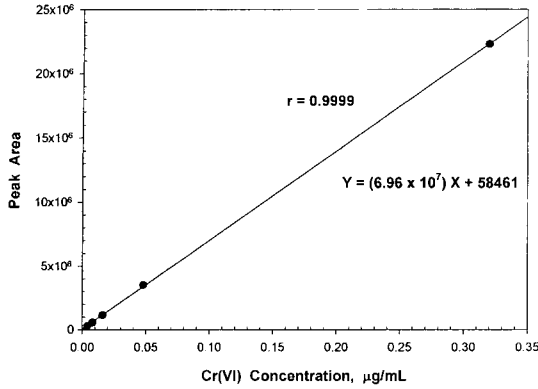


Fig. 7. Calibration curve for Cr(VI) by Impinger/0.02N NaHCO₃ Method.

의 최저 시료량을 검출한계라고 말할 수 있다.

표 1에 나타난 바와 같이 검출한계를 구하기 위한 표준시료의 최저 시료량이 낮을수록 계산에 의한 검출한계 또한 낮아짐을 알 수 있다. 즉, 표준시료의 최저 시료량이 같은 NIOSH/EPA 방법과 Impinger/0.02 N NaHCO₃ 방법은 최종 검출한계가 같으며, 표준시료의 최저 시료량이 이들 방법보다 더 낮은 다른 방법들에서는 더 낮은 검출한계를 보였다. 만약 각 측정방법별 모두 표준시료의 최저 시료량이 같다면 거의 유사한 검출한계가 산출될 것으로 예상된다.

NIOSH Method 7600과 Method 7604 (IC/ion conductivity detector)의 검출한계는 각각 0.05 µg/sample 및 3.5 µg/sample으로 제시되어 있다. 본 연구의 NIOSH/EPA 방법과 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 추출용액을 사용한 임핀저 방법 모두 NIOSH Method 7600

(insoluble)과 Method 7604의 추출용액과 동일하다. 이들 방법의 검출한계를 서로 비교한 결과, 본 연구 결과의 검출한계는 Method 7600과는 조금 높거나 거의 유사한 양상을 보였으며 Method 7604에 비해서는 훨씬 낮게 나타났다.

NIOSH Method 7600과 EPA Method 218.6 방법을 조합한 측정방법을 이용하여 Cr(VI)을 분석한 신용철 등 (1997)의 연구결과에서 NIOSH (1995)에서 제시한 공식을 이용하여 계산된 검출한계값은 0.06 µg/sample이었다. 이는 본 연구에서 계산에 의한 검출한계값 0.085 µg/sample 보다 조금 낮으나 거의 유사한 수준임을 알 수 있다.

Impinger/0.02N NaHCO₃ 방법을 사용하여 Cr(VI)을 측정된 ASTM (1992) 및 Sheehan *et al.* (1992)의 연구는 15~20 L/min 정도의 유량으로 24시간 시료를 채취한 경우로 임핀저도 대용량(500 mL)을 사용하여 시료를 채취하였다. 표준시료의 범위가 저농도 수준(0.02~5 ng/mL)으로 검출한계는 1 ng/m³ 정도로 아주 낮게 보고하였다. 이 연구에서의 검출한계는 EPA (1983)에서 제안한 방법에 의해 산출하였으며, 시료채취시간이 길고 채취유량이 높기 때문에 검출한계가 낮은 것으로 판단된다.

OSHA Method ID-215에서는 표준시료의 최종용량을 10 mL로 사용하였을 때 NIOSH (1995) 방법에 따라 산출된 검출한계를 0.001 µg/m³으로 보고하고 있다. 본 연구에서 동일한 조건아래 나타난 검출한계는 0.025 µg/sample이었다. 이와 같이 검출한계의 차이가 크게 나타난 이유는 OSHA Method에 언급된 검출한계는 현장시료 분석을 위한 표준시료의 검량선으로부터 검출한계를 구한 것이 아니라, 분석

Table 1. Limit of detections by sampling and analytical methods.

Parameter	Sampling and analytical methods			
	NIOSH/EPA method	Impinger/ 2% NaOH/3% Na ₂ CO ₃	Impinger/ 0.02 N NaHCO ₃	OSHA method ID-215
Limit of detection (calculated) ^A , µg	0.085	0.030	0.090	0.018
Limit of detection ^B , µg	0.100	0.040	0.100	0.025
Limit of quantitation, µg	0.330	0.132	0.330	0.083
Concentration range of standards, µg	0.100~2.4 (n=5) ^C	0.040~2.4 (n=6)	0.100~8.0 (n=5)	0.025~1.0 (n=7)

^A Limit of detection (LOD) calculated by equation 1

^B Limit of detection (LOD) recommended by NIOSH

^C Number of calibration standards

의 검출한계만을 구하기 위한 저농도 수준 (0.1~1.0 ng/mL)의 표준시료 검량선을 이용하여 검출한계를 산출하였기 때문이다. 물론 IC-VAD법을 사용한 점은 같으나 기기설정 조건이 조금 다르다는 것도 하나의 원인일 수 있다.

3.3 측정방법별 정확도 및 정밀도 평가

3.3.1 PVC 여과지 방법

PVC 여과지를 이용하여 Cr(VI)을 채취한 측정방법에서 첨가시료에 대한 정확도 및 정밀도를 살펴본 결과 표 2와 같다.

먼저 NIOSH/EPA 방법의 평균 회수율은 88.0% (78.2~93.1%), 통합변이계수인 CV_{pooled}는 4.39%로 나타났다. 첨가시료 수준별로 평균 회수율의 차이를 살펴본 결과 가장 낮은 수준인 Level 1의 회수율은 다른 수준과 유의한 차이가 있었다 (p<0.05). 이런 차이의 가장 큰 원인으로는 Cr(VI)을 여과지에 첨가하여 하루 동안 방치한 과정과, 전처리 후 시료 분석까지의 기간 (1일) 동안 Cr(VI)의 환원으로 인한 손실이 상대적으로 높은 비율을 차지하기 때문인 것으로 보인다. 즉, Cr(VI) 환원에 의한 손실량은 공존하는 환원물질의 양에 의해 좌우되며, 일정한 양의 환원물질에 의해 동일한 양의 Cr(VI)의 손실이 일어나더라도 저농도에서는 그 손실량 비율이 상대적으로 높기 때문에 낮은 회수율을 초래한 것으로 추정된다. 이와 같은 결과에 근거했을 때 첨가시료 제조 후 분석까지의 시간이 회수율에 영향을 미치는 중요한 요인으로 생각된다. 그러므로 시료 첨가에서 분석 과정까지 가능하다면 빠른 시간 내에 수행하는 것이 적절하리라 판단된다.

NIOSH Method 7600 및 Method 7604에 대한 CV 값은 각각 2.9% 및 4.3%로 보고되어 있다 (NIOSH,

1994a, b). 신용철 등 (1997)은 NIOSH/EPA 방법의 CV값은 1.3%라고 보고한 바 있다. 본 연구에서는 NIOSH/EPA 방법의 통합변이계수값 (CV_{pooled})은 4.39%로 이 값은 이전에 보고된 CV와 유사하거나 조금 높은 수준이었다.

OSHA Method ID-215 측정방법의 정확도와 정밀도를 살펴본 결과, 평균 회수율은 80.1% (74.7~83.1%), 통합변이계수 CV_{pooled}는 3.98%로 나타났다. 첨가량 수준별 평균 회수율을 비교한 결과, Level 1에서의 회수율은 다른 수준의 값에 비해 유의하게 낮았다 (p<0.05). 이러한 결과는 NIOSH/EPA 방법의 경우에서의 같은 원인에 기인한 것으로 생각된다. 한편, 이 방법의 회수율은 다른 측정방법들의 회수율 보다 낮게 나타났는데, 이러한 결과로 미루어 보아 추출용액 (10% Na₂CO₃/2% NaHCO₃)과 완충용액 (phosphate buffer/Mg (II))이 Cr(VI)의 환원을 방지하는 효과가 불충분한 것으로 여겨진다.

본 연구결과 나타난 OSHA Method ID-215의 CV_{pooled}는 3.98%로 OSHA에서 보고한 5.4% (soluble)에 비해 낮았다. 이와 같이 OSHA 방법은 NIOSH/EPA 방법에 비해 분석정밀도는 비슷하였지만 회수율이 비교적 낮아 정확도가 다소 떨어진다는 사실을 알 수 있었다.

최근 Boiano *et al.* (2000)의 공기중 Cr(VI) 측정을 위한 3가지 측정방법의 비교 연구에서 OSHA Method ID-215 방법이 다른 방법보다 조금 낮은 회수율을 보였다고 언급한 바 있다. 원인으로는 전처리 과정에 사용된 Mg 완충용액이 단지 Cr(III)만을 침전시키는 것이 아니라 일부 Cr(VI)도 침전시킬 수 있어 결국 과소평가 될 수 있음을 지적하고 있다. 이와 같은 불확실성과 추출용액의 염기도 차이 등으로 인한 시료 손실의 원인으로 회수율이 낮게 나

Table 2. Accuracies and precisions of NIOSH Method 7600/EPA method 218.6 and OSHA Method ID-215.

Level	Spiked* (µg)	NIOSH/EPA method			OSHA method ID-215		
		N	Recovery rate, % (Mean±SD)	CV (%)	N	Recovery rate, % (Mean±SD)	CV (%)
1	0.5	5	78.2±2.92	3.73	6	74.7±3.86	5.17
2	1	6	91.5±3.97	4.34	5	83.0±3.08	3.71
3	2	5	93.1±4.67	5.01	6	83.1±2.14	2.57
Overall	-	16	88.0±7.77	4.39	17	80.1±5.04	3.98

Note : CV : Coefficient of variation; Overall CV : Pooled coefficient of variation

*The concentration of standard Cr stock solution was 1000 µg/mL.

타났으리라 추정된다.

PVC 여과지로 측정된 위 두 가지 방법의 평균 회수율간 차이가 있는지 이원분산분석(two-way ANOVA) 실시 결과 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다($p < 0.05$). 첨가 농도 수준별도 역시 유의한 차이가 있음을 알 수 있었다($p < 0.05$).

3.3.2 임핀저 방법

두 가지 임핀저 측정방법의 첨가시료에 대한 정확도 및 정밀도는 표 3과 같다.

2% NaOH/3% Na₂CO₃ 추출용액을 사용한 임핀저 방법의 평균 회수율은 96.7% (95.2~99.1%), 통합변이계수 CV_{pooled}는 4.43%로 나타나 정확도와 정밀도가 양호하였다. 각 농도 수준별 회수율을 통계 검정 한 결과 유의한 차이가 없었다($p > 0.05$).

0.02N NaHCO₃ 추출용액을 사용한 임핀저 방법의 경우 평균 회수율은 104.2% (100.1~106.6%), 통합변이계수 CV_{pooled}는 3.16%로 다른 측정방법의 회수율 보다는 조금 높게 나타났으나 정밀도는 측정방법들 중 가장 우수하였다. 각 농도 수준별 회수율간 차이가 있는지 검정한 결과 Level 1 수준이 다른 수준과 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$).

두 가지 임핀저 추출용액간 평균 회수율 차이가 있는지 이원분산분석(two-way ANOVA) 실시 결과 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다($p < 0.05$). 농도 수준별도 역시 유의한 차이가 있음을 알 수 있었다($p < 0.05$). 그리고 두 방법에 대한 회수율의 평균 비가 0.93으로 0.02N NaHCO₃ 추출용액을 사용한 방법에서 회수율이 더 높게 나타났다. 첨가시료만을 놓고 볼 때 Cr(VI)은 0.02N NaHCO₃ 용액에서 조금 더 안정적이고 시료 손실이 적은 사실을 알 수 있었다.

이와 같은 결과는 신용철과 백남원(1999)이 보고한 연구결과와는 상반된 면을 나타내고 있다. 신용철과 백남원(1999)의 연구에서는 현장 도금용액을 PVC 여과지에 첨가한 후 각 추출용액별로 시료를 추출하여 그 회수율을 살펴본 결과 0.02N NaHCO₃ 용액에서의 회수율이 2% NaOH/ 3% Na₂CO₃ 용액보다 10% 정도 낮게 나타났다고 보고하였다. 하지만 본 연구에서는 시료를 PVC 여과지에 첨가하지 않고 직접 추출용액상에 떨어뜨려 그 회수율을 살펴 보았다는 점이 다르다.

3.3.3 전체 방법 비교

이상과 같이 4가지 측정방법간 차이 여부를 이원분산분석 및 Turkey 검정 결과, 방법간 평균 회수율과 농도수준간 회수율은 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$). 가장 낮은 농도 수준에서의 회수율이 다른 수준과 차이가 있음을 알 수 있었다($p < 0.05$). 즉, Cr(VI)의 양이 매우 낮은 경우(대략 1µg 미만) 환원에 의한 손실 비율이 상대적으로 높거나 빨리 진행되는 것으로 추정된다. 그리고 측정 방법별로 평균 회수율 차이가 나타난 이유는 시료 채취 매체의 차이(PVC 여과지와 임핀저 용액) 및 임핀저 추출용액간 차이 등으로 인한 결과라고 판단된다.

3.4 현장시료 비교결과

도금공정 공기중 Cr(VI) 시료를 4가지 측정방법에 따라 측정된 결과는 그림 8에서 보는 바와 같다. 현장시료 농도에서 4가지 측정방법간 통계적으로 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$). 임핀저를 이용한 측정방법이 여과지 채취 방법보다 유의하게 높게 나타났다($p < 0.05$). 하지만 NIOSH/EPA와 OSHA의 여과지로 측정된 두 방법간 및 두 가지 임핀저 측

Table 3. Accuracies and precisions of impinger methods.

Level	Spiked* (µg)	Impinger/2% NaOH/3% Na ₂ CO ₃			Impinger/0.02 N NaHCO ₃			Ratio (A/B)
		N	Recovery rate, % (Mean ± SD) (A)	CV (%)	N	Recovery rate, % (Mean ± SD) (B)	CV (%)	
1	0.5	6	95.2 ± 4.22	4.43	6	100.1 ± 3.07	3.06	0.95
2	1	6	96.5 ± 4.95	5.13	6	106.6 ± 3.28	3.08	0.91
3	2	4	99.1 ± 2.90	2.93	6	105.9 ± 3.52	3.32	0.94
Overall	—	16	96.7 ± 4.28	4.43	18	104.2 ± 4.30	3.16	0.93

Note : CV : Coefficient of variation; Overall CV : Pooled coefficient of variation

*The concentration of standard Cr stock solution was 1000 µg/mL.

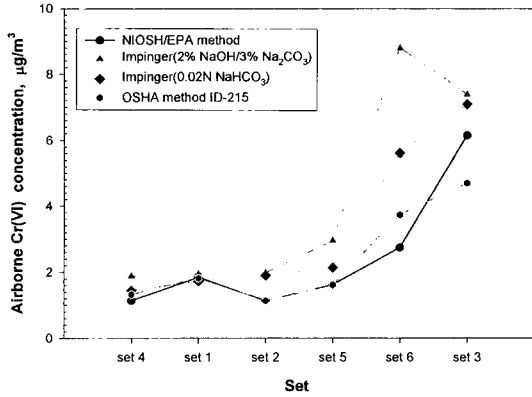


Fig. 8. Comparison of airborne Cr (VI) concentrations by four methods.

정방법간에는 유의한 차이가 없었다 ($p > 0.05$). 임핀저를 이용한 두 방법간 비록 통계적으로 유의한 차이는 없었지만 ($p > 0.05$), 두 방법에 의한 검출농도비는 평균 1.24 (1.04 ~ 1.56)로 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 추출용액을 이용한 방법이 전반적으로 높은 경향이 있었다.

본 연구의 첨가시료에 대한 결과에서 흡수액에 시료를 채취하는 방법이 여과지 방법보다 정확도가 더 뛰어나다는 사실과, 현장시료 결과에서 흡수액을 이용한 방법이 더 높은 농도를 보이는 것으로 보아 비록 미량이지만 PVC 여과지에서 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.

Cr(VI)의 경우 불안정한 특징으로 인해 주위 환경조건에 의해 쉽게 환원되기 때문에 측정시 오차를 초래할 수 있다 (Katz and Salem, 1994; Pedersen et al., 1987; Zatka, 1985). 그러므로 정확한 Cr(VI) 노출 평가를 위해서는 시료채취 및 분석시 환원에 의한 손실을 줄일 수 있는 방법이 필요하다. Shin and Paik (2000)은 시료 보관 및 저장 중 환원을 방지하기 위해 시료채취 즉시 알칼리 용액 (2% NaOH /3% Na₂CO₃)을 첨가하여 저장하도록 권고하였다.

4. 결 론

본 연구는 도금공정에서 공기중으로 발생되는 Cr(VI)을 측정하기 위해, 현재 널리 이용되고 있는 NIOSH 및 OSHA의 방법들과 최근 새로 제안된 측정방법들을 비교 평가하였다. 연구대상 방법은 NIOSH Method 7600와 EPA 218.6을 조합한 방법 (NIOSH/EPA 방법), OSHA Method ID-215, 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 또는 0.02N NaHCO₃를 흡수액으로 사용하는 임핀저 방법 (Impinger/2% NaOH/3% Na₂CO₃ 및 Impinger/0.02N NaHCO₃)이었다. NIOSH/EPA 방법과 OSHA 방법은 PVC 여과지에 시료를 채취하며 추출용액으로는 각각 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 및 10% Na₂CO₃/2% NaHCO₃를 사용한다. 주요 연구결과는 다음과 같다.

1. 연구대상 4가지 방법에 대한 검량선의 상관계수가 0.9997~0.9999로 나타나 대상 방법 모두 Cr(VI)과 피크 면적간에는 높은 선형관계가 있었다. 이들 측정방법의 검출한계는 0.025~0.100 µg/sample로 나타나 모두 저농도의 Cr(VI) 측정에 적합하였다. IC-VAD를 이용한 분석법은 추출용액의 종류에 상관없이 감도가 우수하였고 농도와 피크 면적간에 높은 선형관계를 보이므로 용액중 Cr(VI) 분석에 적합하였다.

2. 이들 측정방법의 평균 회수율은 80.1~104.2%, CV_{pooled}는 3.16~4.43%로 평균 회수율은 측정방법간에 유의한 차이가 있었으나 ($p < 0.05$), CV_{pooled}는 측정방법간에 유사한 수준이었다. 가장 높은 회수율을 보인 방법은 Impinger/0.02N NaHCO₃ 방법 (평균 회수율: 104.2%)이며 다음으로 Impinger/2% NaOH/3% Na₂CO₃ 방법 (평균 회수율: 96.7%) 이었다. OSHA 방법의 평균 회수율은 가장 낮은 80.1%이었고 NIOSH/EPA 방법의 경우 88.0%이었다.

3. Cr(VI) 측정방법들의 정확도 및 정밀도를 비교해 본 결과, 정밀도는 방법들간에 큰 차이가 없었으나 정확도의 경우 흡수액에 시료를 채취하는 임핀저 방법 (회수율 95% 이상)이 여과지 방법보다 우수하였다. 각 측정방법에 대한 현장시료 분석결과, 첨가시료의 정확도에 대한 연구결과와 마찬가지로 흡수액을 이용한 임핀저 방법이 여과지 방법보다 유의하게 높은 농도를 보여 ($p < 0.05$) 시료 손실이 적

은 우수한 방법임을 알 수 있었다.

4. 여과지 상의 Cr(VI)은 공기와 접촉한 상태이기 때문에 환원에 따른 손실이 일어나는 반면, 알칼리 용액중의 Cr(VI)은 안정화되어 환원이 방지되는 것으로 판단된다. 흡수액을 이용하는 임핀저 방법은 시료 손실을 방지하는 효과가 있으나 개인시료를 채취하기에는 시료채취기의 착용 문제점 등으로 적합하지 않은 단점이 있다. 그러므로 여과지를 이용하는 경우 손실을 줄이기 위해 시료중 Cr(VI)을 안정화시키는 조치가 필요하리라 본다.

감사의 글

본 논문은 “1999년도 인제대학교 학술연구조성비” 지원에 의해 수행되었습니다 (과제번호: 00011999243).

참 고 문 헌

노동부 (1998) 화학물질 및 물리적인자의 노출기준, 노동부 고시 제 97-65호. 노동부.

신용철, 오세민, 백남원 (1997) Ion chromatography/visible absorbance detection을 이용한 Cr(VI) 분석의 정확도 및 정밀도 평가, 한국산업위생학회지, 7(2), 223-232.

신용철, 백남원 (1999) 저장 및 분석중 도금공정 Cr(VI) 시료의 환원에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 25(2), 8-17.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (1992) *Standard Test Method for Collection and Analysis of Hexavalent Chromium in Ambient Workplace, or Indoor Atmosphere*. Designation: D 5281-92, In Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, PA.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1993) *Toxicological Profile for Chromium*. Prepared by Syacuse Research Corporation and Clement International Corporation under Contract No. 205-88-0618, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia.

Blomquist, G. (1977) *Analysis and Sampling of Hexavalent Chromium-Investigation of Diphenylcarbazine Method*, Investigation Report 32, National Board of Occupational Safety and Health, Stockholm.

Blomquist, G., C-A. Nilsson, and O. Nygren (1983) Sam-

pling and analysis of hexavalent chromium during exposure to chromic acid mist and welding fumes, Scand. J. Work Environ. Health, 9(6), 489-495.

Boiano, J.M., M.E. Wallace, W.K. Sieber, J.H. Groff, J. Wang, and K. Ashley (2000) Comparison of three sampling and analytical methods for the determination of airborne hexavalent chromium, J. Environ. Monit., 2(4), 329-333.

International Agency for Research on Cancer (IARC) (1990) Chromium, nickel and welding, in *IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemical to Humans*. Vol. 49, IARC, Lyons, France, 213-214 pp.

Katz, S.A. and H. Salem (1994) *The Biological and Environmental Chemistry of Chromium*, VCH Publishers, Inc., 13 pp.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) (1975) *Criteria for a Recommend Standard for Occupational Exposure to Chromium (VI)*, HEW (NIOSH) Pub. No. 76-129, Cincinnati, OH.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) (1994a) Chromium, hexavalent (Method 7600), in *NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM)*, 4th Ed., Edited by P.M. Eller, DHHS/NIOSH Pub. No. 94-113, NIOSH, Cincinnati, OH.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) (1994b) Chromium, hexavalent (Method 7604), in *NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM)*, 4th Ed., Edited by P.M. Eller, DHHS/NIOSH Pub. No. 94-113, NIOSH, Cincinnati, OH.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) (1995) *A NIOSH Technical Report: Guidelines for Air Sampling and Analytical Method Development and Evaluation*, DHHS (NIOSH) Pub. No. 95-117, NIOSH, Cincinnati, OH.

Occupational Safety and Health Administration (OSHA) (1998) *Hexavalent Chromium in Workplace Atmospheres (USDOL/OSHA Method ID-215)*, Salt Lake City, UT. Pedersen, B., E. Thomsen, and R.M. Stern (1987) Some problems in sampling, analysis and evaluation of welding fumes containing Cr(VI), Ann. Occup. Hyg. 31(3), 325-338.

Reinhart, W.E. and S.C. Gad. (1986) Current concepts in occupational health, metals-chromium, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 47(11), 696-699.

Sheehan, P., R. Ricks, S. Ripple, and D. Paustenbach (1992) Field evaluation of a sampling and analytical method for environmental levels of airborne hexaval-

- ent chromium, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 53(1), 57-68.
- Shin, Y.C. and N.W. Paik (2000) Reduction of hexavalent chromium collected on PVC filters, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 61(4), 563-567.
- Thomsen, E. and R.M. Stern (1979) A simple analytical technique for the determination of hexavalent chromium in welding fumes and other complex matrices, Scand. J. Work Environ. Health, 5, 386-403.
- Taylor, J.K. (1987) *Quality Assurance of Chemical Measurement*, Lewis Publishers Inc., Chelsea, MI, 20-24 pp.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (1983) USEPA *Test Method for Evaluating Solid Waste*. (SW 846). Revision 1987, EPA.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (1991) Method 218.6: *Determination of Dissolved Hexavalent Chromium in Drinking Water, Groundwater and Industrial Wastewater Effluents by Ion Chromatography*, Rev. 3, by E.J. Arar, S.E. Long and J.D. Pfaff. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.
- Zatka, V.J. (1985) Speciation of hexavalent chromium in welding fumes interference by air oxidation of chromium, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 46(6), 327-331.