



해산산업보건학술상 위생부문 수상논문

# PVC 여과지에 채취된 6가 크롬의 환원

Reduction of Hexavalent Chromium on PVC Filters

인제대학교 교수 **신용철**

※ 국내 독자의 이해를 돕기 위해 American Industrial Hygiene Association Journal (2000)에 게재된 논문<sup>#</sup>을 재작성한 논문<sup>##</sup>임.

# Yong Chul Shin and Nam Won Paik, Reduction of Hexavalent Chromium Collected on PVC Filters, AIHAJ 61:563-567, 2000.

## Review/translation : Samuel Paik(Lawrence Livermore National Laboratory), Hyeonwoo Shin(Sogang University), and Yeongwoo Shin(Soongsil University)

## ABSTRACT

Chromium exists at various valences, including elemental, trivalent, and hexavalent chromium, and undergoes reduction-oxidation reactions in the environment. Since hexavalent chromium is known as a human carcinogen, it is most important to evaluate the oxidation-reduction characteristics of the hexavalent chromium species. Although hexavalent chromium can be reduced to trivalent state, the detailed information on this in workplace environments is limited. The purpose of this study was to investigate hexavalent chromium reduction in time in various conditions. A pilot chrome plating operation was prepared and operated in a laboratory for this study.

There was evidence that the hexavalent chromium was reduced by time after mist generation. The percentage ratio (with 95% confidence intervals in parentheses) of hexavalent chromium to total chromium was almost 100% (99.1 ; 102.3) immediately after mist generation, and was reduced to 87.4% (84.8 ; 89.9) at 1 hour and 81.0% (78.3 ; 83.5) at 2 hours, respectively. Another test indicated that hexavalent chromium collected on PVC filters was also reduced by time after sampling. Hexavalent chromium was reduced to 90.8% (88.2 ; 93.3) at 2 hours after sampling. It also was found that hexavalent chromium was reduced during storage in air. It is recommended that air samples of hexavalent chromium be protected against reduction during storage.

### Key words

electroplating operation, hexavalent chromium, PVC filter, reduction of chromium

## 초 록

크롬은 환경 중에서 산화 환원 반응을 일으키며, 0가, 3가 및 6가 크롬 등 다양한 형태로 존재한다. 이 중 6가 크롬은 발암물질로 알려져 있기 때문에, 6가 크롬 중의 산화 환원 상태를 고려하는 것은 매우 중요하다. 6가 크롬은 3가 크롬 상태로 환원될 수 있지만 작업장환경 내에서 이에 대한 구체적인 정보는 미흡하다. 본 연구는 다양한 조건 하에서 시간에 따른 6가 크롬 환원양상을 파악하기 위해 전기도금 조를 설치하여 파일럿 연구를 실시하였다.

연구 결과, 6가 크롬이 미스트 형태로 방출된 이후 시간이 경과함에 따라 환원이 발생한다는 증거를 발견할 수 있었다. 미스트 방출 직후 6가 크롬 대 총 크롬의 퍼센트 비율(95% 신뢰구간)은 거의 100%(99.1~102.3%)에 달했으나, 1시간 경과 후 87.4%(84.8~89.9%)로, 2시간 경과 후엔 81%(78.3~83.5%)까지 환원됐다. PVC 여과지에 채취된 6가 크롬의 경우 시료채취 이후 시간이 경과함에 따라 환원이 진행됐다. 시료채취 후 2시간이 경과한 후 6가 크롬은 90.8%(88.2~93.3%)까지 환원되었으며, 또한 공기 중에 보관한 시료에서 6가 크롬의 환원이 가장 많이 진행되었다. 이에 따라, 6가 크롬 공기시료 보관 시 환원방지를 위한 각별한 주의가 요구된다.

## I. 서론

크롬은 환경 중에 일반적으로 크롬 원소, 3가 크롬, 6가 크롬의 3가지 형태로 존재하며, 이러한 산화환원 상태에 따라 건강위험도에 차이가 있다. 3가 크롬 중은 자연적으로 발생하며, 비교적 독성이 낮으나 6가 크롬의 경우에는 인공적으로 발생하며, 몇몇 화합물은 발암물질로 알려져 있다. 3가 크롬은 안정적이며, 환경 조건 하에서 산화 가능성이 낮으나, 6가 크롬은 비교적 불안정할 뿐만 아니라 3가 크롬의 형태로 환원될 가능성이 높다. 이와 같이 3가 크롬과 6가 크롬의 안정성 측면과 건강에 미치는 영향 측면에서의 큰 차이가 있기 때문에, 잠재적인 건강위험도를 결정함에 있어 크롬의 산화환원 상태가 고려되어야 한다.<sup>1~4)</sup>

크롬은 다양한 산업에서 폭넓게 사용되고 있기 때문에, 노동자들은 비교적 높은 수준의 크롬에 노출되어 왔다. 특히 6가 크롬은 크롬도금 산업에서 삼산화크

롬( $\text{CrO}_3$ )의 형태로 널리 사용되며,<sup>1,5)</sup> 6가 크롬의 환경 중 불안정성으로 인해 시료채취, 운송, 저장 중에 환원이 진행되는 것으로 알려져 있다. 이러한 가설은 도금 공장 내의 총 크롬 농도가 6가 크롬 농도보다 높게 측정되어 나타난 몇몇의 연구결과에 의해 뒷받침된다.<sup>3,6,7)</sup>

본 연구의 목적은 첫째, 시간의 경과에 따른 시료채취, 운송, 또는 저장 과정 중 PVC여과지 상의 6가 크롬 환원률을 밝히고, 둘째, 이러한 과정 중의 6가 크롬 환원을 최소화시킬 수 있는 최적의 방법을 찾는 것이다. 본 연구에서 6가 크롬은 크롬산 미스트 형태로 제한된다.

## II. 방법 및 재료

### 미스트의 생성 및 채취 및 스파이크시료 제조

본 연구를 위해 삼산화크롬과 황산을 함유한 모의 전기도금조( $0.8 \times 0.4 \times 0.5 \text{ m}^3$ )를 준비하였다. 도금조의 화학적 조성 및 공정 조건은 현장 크롬도금조 공정에 사용하는 것과 비슷하게 구성하였고, 도금조의  $\text{CrO}_3$  농도와 황산 도금 용액은 각각 225 g/L와 2.25 g/L로 설정했다. 이러한 조건 하에 본 연구는 전기도금조의 환경을  $45 \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서  $20 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ 의 전류 밀도로 유지한 채, 납판으로 구성된 양극에(consisted of lead plate) 직류전압( $4 \sim 7 \text{ V}$ ) 가량을 크롬 용액에 통과시켰다. 전기도금 과정 중 생성된 크롬산 미스트는 수조 위에 설치한 챔버로 유입되었다. 챔버 안의 온도와 상대습도는 각각  $18.2 \sim 24.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 와  $55.0 \sim 59.5\%$ 로 유지하였다.

크롬 공기시료는  $1 \sim 2.5 \text{ L/min}$ 의 유량에서 여과지에 채취하였으며, 스파이크 시료는 현장에서 채취한 도금용액을 사용하였다. 또한, 공기시료는 5 mL의 2% NaOH/3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액으로 처리하였고 스파이크 시료는 5 mL의 0.02M  $\text{NaHCO}_3$  용액으로 처리했다.

총 크롬과 6가 크롬은 공극크기  $0.8 \mu\text{m}$  멤브레인 셀룰로오스 에스테르(MCE) 막 여과지와 공극크기  $5 \mu\text{m}$  PVC 여과지에서 각각 채취하였다. 총 크롬에 대한 6가 크롬의 백분율 비를 계산하여 미스트 생성 이후 6가 크롬의 환원을 추정할 수 있었다. 시료 추출 이후 환원 정도를 측정하기 위해서 시간 경과에 따른 6가 크롬의 환원비율을 계산하였다.

## 분석 방법

초단파회화장치에 MCE 막 여과지 시료를 넣고 해당 시료에 1 mL 농도의 HNO<sub>3</sub> 용액을 첨가하였다. 이 시료는 온도 100 °C에서 140 °C로, 압력 80 psig에서 120 psig로 프로그래밍하여 회화했다. 그리고 시료 분석의 정확성을 높이기 위해 정도관리를 실시하였다. 회화가 완료된 후, 불꽃 원자흡수분광광도계를 사용하여 총 크롬을 분석하였고, 또한 저 농도의 총 크롬량을 분석하기 위하여 비불꽃 원자흡수분광광도계를 사용하였다.<sup>8,9)</sup>

PVC여과지의 6가 크롬은 NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액 혹은 0.02M NaHCO<sub>3</sub>를 이용하여 추출하였다. 추출용액 속의 6가 크롬은 이온크로마토그래프를 사용하여 분리 및 분석이 이루어졌다. 용출액은 0.25M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 pH 7의 0.1M NH<sub>4</sub>OH로 구성되었고, 유량은 1.5 mL/min이었다. Chromate ion은 2,4-di-phenyl carbazide와 결합하여 발색복합체를 생성되고 UV/가시광선 분광광도계에 의해 520 nm에서 정량되었다.<sup>10, 12, 13)</sup>

## Ⅲ. 결과

### 미스트 발생 후 챔버 내에서의 6가 크롬 환원

크롬 미스트를 밀폐된 챔버 내에서 약 10분간 발생시켰으며 미스트 방출 이후 시간 함수에 따라 PVC 여과지와 MCE 여과지에 동시에 시료를 채취하였다. 이 시료들은 채취 즉시 분석되었다. 총 크롬에 대한 6가 크롬의 백분율 비는 <표 1>에서 확인할 수 있다. <표 1>에 제시된 시간은 미스트 방출 이후의 시간과 시료채취에 걸린 시간을 더한 시간을 의미한다.

시료는 미스트 발생 후 수 분후 채취되었고 채취 즉시 분석하였을 때의 환원 비율(총 크롬에 대한 6가 크롬의 백분율)은 거의 100%로 확인되었다. 이후 시간이 지남에 따라 점진적으로 환원 비율이 감소하였다. 두 변수간의 실증적 회귀식에 따른 환원율은 미스

<표 1> Ratio of Airborne Hexavalent Chromium Concentration to Total Chromium Concentration as a Function of Time After Chromium Mist Generation

Time After Mist Generation (min)	Cr(VI) and Total Cr Concentrations (mg/m <sup>3</sup> )		Ratio of Cr(VI) to Total Cr (%)
	Cr(VI)	Total Cr	
5	7.14 ± 0.09	7.09 ± 0.32	100.7
15	9.42 ± 0.32	9.75 ± 0.47	96.6
30	14.8 ± 0.78	15.3 ± 0.33	96.4
33	8.96 ± 0.53	9.54 ± 1.55	93.9
45	1.65 ± 0.04	1.98 ± 0.08	83.3
50	2.79 ± 0.33	3.16 ± 0.10	88.3
61	1.80 ± 0.04	2.10 ± 0.03	85.7
88	2.83 ± 0.08	3.50 ± 0.01	80.9
143	0.62 ± 0.06	0.76 ± 0.07	81.6
180	0.20 ± 0.02	0.26 ± 0.01	76.9
190	0.0089 ± 0.0003	0.013 ± 0.002	68.5
527	0.035 ± 0.013	0.058 ± 0.013	60.3

Notes: Values presented with mean ± SD; number of samples for each test = 3; extraction solution for Cr(VI): 2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

트 발생 30분 경과 후 91.9%, 1시간 경과 후 87.4%(84.8~89.9), 2시간 경과 후 81.0%(78.3~83.5)로 추정되었다.

**PVC여과지에 채취된 6가 크롬의 환원**

〈표 2〉는 PVC 여과지에 채취된 6가 크롬의 안정성을 보여준다. 시료들을 몇 개의 그룹으로 나누고 실험실에서 보관하는 온도(20~22 ℃)와 상대습도(50~58%)에 따라 각각 배치하였다. 각 그룹은 2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 사용하여 추출하였고 시료채취 직후부터 8시간 동안 지정된 시간에 분석하였다.

〈표 2〉 Reduction of Hexavalent Chromium Collected on PVC Filters as a Function of Time During and After Sampling

Time (hrs)	Cr(VI) Concentration (mg/m <sup>3</sup> )	Ratio of Value to Initial Value (%)
0	0.374 ± 0.002	—
0.5	0.354 ± 0.010	94.7
1	0.344 ± 0.001	92.0
2	0.338 ± 0.010	90.4
4	0.316 ± 0.0004	84.5
8	0.321 ± 0.004	85.8

Notes: Data presented with mean ± SD; number of samples for each test = 3; extraction solution: 2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; samples were analyzed immediately after sampling.

지정된 시간에 분석된 초기 6가 크롬량에 대한 현재(시간경과 시점) 6가 크롬의 비율(이후 환원 비율로 표기)은 6가 크롬의 환원을 추정하는데 사용하였다. 두 변수간의 실증적 회귀식에 따른 환원율은 최초 시료채취 직후 30분이 경과 하였을 때 94.6%(91.5~97.7)이었다. 또한, 시료채취 후 1시간 경과 시의 환원 비율은 93.0%(90.3~95.7), 2시간 경과 시 90.8%(88.2~93.3), 4시간 경과 시 87.6%(84.4~90.8), 8시간 경과 시에는 83.1%(78.2~88.1)로 추정되었다. PVC 여과지의 6가 크롬이 시료기질, 타 금속들, 유기물 등에 의해 환원되는 것으로 추정된다.

**스파이크 시료를 보관할 때의 6가 크롬의 환원**

PVC 여과지에 도금주 회석액을 첨가하여 제조한 스파이크 시료들을 다섯 가지의 다른 환경에 보관하였다. 저장방법은 ① 상온 저장, ② 바이얼에 밀봉한 후

상온 저장, ③ 바이얼에 밀봉한 후 4 ℃ 저장 ④ 알카리 용액에 처리 상태에서 상온 저장, ⑤ 알카리 용액에 처리된 상태의 4 ℃ 저장으로 분류된다. 해당 실험은 여름에 진행되었기 때문에, 대기 중 온도는 25~30 ℃, 습도는 50~90%이었다.

스파이크 시료에 대한 6가 크롬 환원의 실험결과는 <표 3>에 제시되어 있다.

<표 3> Stability of Hexavalent Chromium in PVC Spiked Samples During Storage by Method and Time

Condition of Storage	Amount of Cr(VI) Found by Time (μg)		
	Day 4	Day 8	Day 17
Room air	19.9 ± 0.46 (75.7 ± 1.7)	19.0 ± 0.41 (72.2 ± 1.6)	18.6 ± 0.26 (70.7 ± 1.0)
In vial at 25~30°C	20.3 ± 0.73 (77.2 ± 2.8)	19.8 ± 0.30 (75.3 ± 1.2)	19.0 ± 0.75 (72.2 ± 2.9)
In vial at 4°C	22.8 ± 0.59 (86.7 ± 2.3)	20.9 ± 0.39 (79.5 ± 1.5)	20.2 ± 0.55 (76.0 ± 2.1)
In NaHCO <sub>3</sub> solution at 25~30°C	24.3 ± 0.31 (92.4 ± 1.2)	23.7 ± 0.45 (90.1 ± 1.7)	23.9 ± 0.55 (90.9 ± 2.1)
In NaHCO <sub>3</sub> solution at 4°C	24.5 ± 0.81 (93.2 ± 3.1)	24.0 ± 1.08 (91.3 ± 4.1)	23.9 ± 0.50 (90.9 ± 1.9)

Notes: Number of samples for each test = 6; amount of hexavalent chromium found (mean ± standard deviation); ratio (%), the amount of hexavalent chromium at days of storage to the initial amount of hexavalent chromium, is shown in parentheses.

이 또한 최초 6가 크롬의 측정치와 보관 시 시간 경과에 따른 측정치를 비교하여 환원비율을 계산하였다. 가장 최악의 조건은 상온에서 보관하는 것이었다. 상온에서의 환원 추정치는 4일 경과 시 75.7%(74.0~77.4), 8일 경과 시 72.2%(70.6~73.8), 17일 경과 시 70.7%(69.7~71.7)로 추정되었다. 그와 반대로 알카리 용액에 보관된 시료의 환원은 최소화되었다. 또한, 알카리 용액에 시료를 보관하였을 때와 25~30 ℃에서 보관한 6가 크롬의 환원과 4 ℃에서 보관 시의 환원은 큰 차이가 존재하지 않았다.

### 공기시료를 보관할 때의 6가 크롬의 환원

이 실험은 크롬산 미스트의 공기시료를 보관하는데 있어 최적의 환경을 찾자 시행하였다. 해당 실험의 결과는 <표 4>에 제시되어 있다. 6가 크롬의 공기시료는 스파이크 시료를 보관할 때와 경미하게 다른 환원 특징을 가지고 있었다. 공기시료를 상온에서 밀봉된 바이얼에 보관하였을 때, 초기 6가 크롬량에 대한 현재(시간경과 시점) 6가 크롬량의 비율은 1일 경과 시 72%이었고 3~7일 경과

시 약 54%이었다. 그러나 공기시료를 4 °C에서 바이얼에 보관하였을 때는 그 보다 높은 1일 경과 시 85%, 3~7일 경과시 72~82% 비율로 나타났다. NIOSH는 공기시료를 상온의 바이얼에 보관할 것을 권고하나 이는 재고해볼 필요가 있다.

〈표 4〉 Stability of Hexavalent Chromium Collected on PVC Filter During Electroplating Operation by Storage Method and Time

Storage Condition	Amount of Cr(VI) Found by Time (µg)		
	Day 1	Day 3	Day 7
In vials at room temperature	23.5 ± 0.96 (71.9 ± 11.0)	17.9 ± 0.86 (54.2 ± 5.49)	17.9 ± 2.70 (53.9 ± 6.08)
In vials at 4°C	53.4 ± 10.9 (84.5 ± 4.47)	44.8 ± 6.81 (71.5 ± 2.21)	50.7 ± 4.71 (81.9 ± 9.07)
In NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> at 4°C	69.2 ± 6.70 (100.1 ± 12.3)	60.9 ± 13.8 (99.2 ± 4.80)	75.8 ± 10.1 (102.6 ± 25.1)

Notes: Number of samples for each test = 3; amount of hexavalent chromium found (mean ± standard deviation); ratio (%), the amount of hexavalent chromium at days of storage to the initial amount of hexavalent chromium, is shown in parentheses; samples were extracted with 2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution.

알카리 용액(2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)에 담긴 6가 크롬산의 환원은 상온에서 바이얼에 보관한 6가 크롬산보다 훨씬 적은 환원율을 보였다. 그러므로 공기시료는 시료채취 후 알카리 용액에 처리하고 3일 이내에 분석해야 6가 크롬의 환원을 최소화할 수 있다.

#### IV. 토론

〈표 3〉과 〈표 4〉에서 확인할 수 있듯이, 공기시료와 스파이크 시료의 6가 크롬 환원은 차이를 보인다. 6가 크롬의 공기 시료는 스파이크 시료보다 더 불안정한 상태를 가진다. 전기도금 공정 중 6가 크롬을 함유한 미스트가 공기 중에 생성 혹은 분산되었을 때, 공기 중 6가 크롬은 마르기 쉽고 공기, 유기물, Fe (0), Fe (II), 바나륨 내의 환원제의 공격에 취약하다.<sup>1, 4, 12)</sup> 건조에 따른 크롬산 미스트의 크기 변화는 pH와 미스트의 6가 크롬 농도 모두에 영향을 준다.<sup>5)</sup>

공기 중 6가 크롬의 환원에 대한 몇몇의 연구결과를 통해 이를 확인할 수 있다. 백 등은 9개의 전기도금 공장에서 6가 크롬 농도와 총 크롬 농도를 조사한 바, 공기 중 총 크롬에 대한 6가 크롬의 비율의 기하 평균은 대략 1~25%로 나타났다.<sup>7)</sup> 이 연구에서 확인할 수 있는 환원은 본 연구에서보다 더 큰 환원을 보였

다. 다른 보고서에는 대기와 비슷한 환경을 가진 챔버에서 공기 중 6가 크롬 반감기를 대략적으로 13시간으로 보고하기도 했다.<sup>14)</sup>

6가 크롬의 3가 크롬으로의 전환은 유기물, 철(0), 철(II), 바나륨 등의 환원제와 산의 영향으로 발생한다는 연구결과가 꾸준히 있어왔다.<sup>1, 4, 13)</sup> 이러한 연구결과는 미스트와 공기 중에 존재하는 환원제와 산이 6가 크롬을 공격하고 환원시킨다고 추정한다. Gray의 연구결과에 따르면, 스테인리스강 불활성가스용접 중에 생성된 6가 크롬은 급속히 환원된 후 일정한 수준을 유지한다. 그리고 스테인리스강 수동금속아크 용접 중에 생성된 6가 크롬은  $\text{Na}^+$ 와  $\text{K}^+$ 의 영향으로 안정된 형태로 변형되었기 때문에 생성 후 더 높은 수준을 유지한다.<sup>15)</sup>

저장 중 6가 크롬 환원을 방지하는 방법으로 알칼리용액에 처리하는 방법이 있지만, 시료채취 시 환원 가능성은 여전히 문제가 된다. 그러므로 크롬의 산화 환원 양상에 대해서는 더 연구될 필요가 있으며, 시료채취 시 6가 크롬의 환원을 방지하기 위해 새로운 채취방법이 고안되어야 한다. 그에 대한 예로 염기성 물질로 전 처리된 필터를 사용하는 것이 하나의 방법이 될 수 있겠다.

## V. 결론

전기도금조로부터 발생한 산 미스트에서 방출된 공기 중의 6가 크롬은 PVC 필터에서 채취한 결과 미스트방출 이후 시간이 경과함에 따라 환원됨을 보여주었다. 6가 크롬 대 총 크롬의 퍼센트 비율은 미스트방출 직후 100%에 달했으나, 평균적으로 30분 경과 시 91.9%, 1시간 경과 시 87.4%, 2시간 경과 시 81.0%, 그리고 8시간 경과 시 58.8%로 각각 감소했다. 또한 PVC 필터에서 채취된 6가 크롬은 시료채취 이후에도 환원됨이 판명되었다. 시료 채취 이후 30분이 경과한 후 측정된 6가 크롬의 양은 초기 양의 94.6%에 불과했으며, 8시간 경과 후 83.1%까지 감소했다. PVC 필터 상의 6가 크롬은 기체시료가 공기와 접촉 중인 상태로 보관되었거나 상온에서 밀봉된 바이얼에 보관되었을 때, 시간이 경과함에 따라 상당량 환원되었다.

4 °C에서 바이얼 안에 보관된 시료상의 6가 크롬 환원량은 상온에 보관된 것보다 작았으며, 스파이크 시료나 공기 시료가 0.02M  $\text{NaHCO}_3$ 나 2%  $\text{NaOH}$ /3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  등의 알칼리 용액에 보관되었을 때, 6가 크롬의 환원은 최소화되었다.

바이얼에 밀봉하거나 공기에 노출시키는 두 보관방법에 따라 6가 크롬의 환원량에 명시적인 차이가 발생했으며, 바이얼에 밀봉된 경우에 환원이 적게 발생했다. 그러므로 6가 크롬의 환원을 방지하기 위해서 적어도 시료채취 직후 PVC 여과지시료를 바이얼에 넣어 냉장 보관하도록 하며, 알카리 용액에 처리하여 보관한다면 시료의 환원을 가장 적게 일어나게 할 수 있다. ☺

#### 참고문헌

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Toxicological Profile for Chromium (Prepared by Syracuse Research Corp. and Clement International Corp. under contract no. 205-88-0608). Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, 1993.
2. World Health Organization (WHO): Environmental Health Criteria 61: Chromium. Geneva: WHO, 1988.
3. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): NIOSH Technical Report—Control Technology Assessment: Metal Plating and Cleaning Operations (DHHS [NIOSH] Pub. No. 85-102). Cincinnati, OH: NIOSH, 1984.
4. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): Criteria for a Recommended Standard—Occupational Exposure to Chromic Acid (HSM 73-11021). Cincinnati, OH: NIOSH, 1973.
5. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): Criteria for a Recommended Standard—Occupational Exposure to Chromium (VI) (HEW [NIOSH] Pub. No. 76-129). Cincinnati, OH: NIOSH, 1975.
6. Cohen, S.R., and R.S. Kramkowski: Health Hazard Evaluation Determination Report, Marsh Plating Corporation, Ypsilanti, Michigan (NIOSH Pub. No. 72-118-104). Cincinnati, OH: NIOSH, 1973.
7. Paik, N.W., M.S. Zong, H.K. Lee, C.S. Yun, et al.: A study on worker exposure to chromium and degreasing solvent at electroplating operation in small industry in Korea. Korean Ind. Hyg. Assoc. J. 3:110-126 (1993).
8. Holcombe, J.A., and D.A. Bass: Atomic absorption, atomic fluorescence, and flame emission spectrometry. Anal. Chem. 60:226-252(1988).
9. Rubio, R., A. Sahuquillo, G. Rauret, L. Garcia Beltran, and Ph. Quevauviller: Systematic study of chromium determination in urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta 283:207-212 (1993).
10. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): Method 7600: Chromium, hexavalent. In NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed. (DHHS/NIOSH Pub. No. 94-113). P.M. Eller (ed.). Cincinnati, OH: NIOSH, 1994.
11. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): Method 7604: Chromium, hexavalent. In NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed. (DHHS/NIOSH Pub. No. 94-113). P.M. Eller (ed.). Cincinnati, OH: NIOSH, 1994.
12. Sheehan, P., R. Ricks, S. Ripple, and D. Paustenbach: Field evaluation of a sampling and analytical method for environmental levels of airborne hexavalent chromium. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 53:57-68(1992). AIHAJ(61) July/August.
13. U.S. Environmental Protection Agency (EPA): 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. Cincinnati, OH: EPA, 1991.
14. Research Triangle Institute: The Fate of Hexavalent Chromium in the Atmosphere (RTI/3798/00-01F, prepared for the California Air Resources Board). Research Triangle Park, NC: Research Triangle Institute, 1988.
15. Gray, C.N., A. Goldstone, P.R.M. Dare, and P.J. Hewitt: The evolution of hexavalent chromium in metallic aerosol. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 44:384-388 (1983).