

## 전처리방법에 따른 불용성 6가 크롬 분석에 관한 연구

연세대학교 의과대학 산업보건연구소

이은정 · 노재훈 · 원종욱 · 전미령 · 조명화 · 김치년

— Abstract —

### Pretreatment Effect on the Analysis of Insoluble Hexavalent Chromium

Eun Jung Lee, Jae Hoon Roh, Jong Uk Won, Mi Ryoung Chun,  
Myung Hwa Cho, Chi Nyon Kim

*Institute for Occupational Health, Yonsei University College of Medicine*

Hexavalent chromium( $\text{Cr}^{6+}$ ) compounds are considered to be particularly hazardous, primarily because of the associated risk of allergic reaction and cancer.

The analytic method of hexavalent chromium such as the s-diphenylcarbazide(DPC) method and all other previously used methods are often made uncertain due to significant interferences from organic components.

This report can provide a technique for the more rapid and simple determination of total hexavalent chromium than other currently using methods.

The s-diphenylcarbazide method proposed by the U.S. National Institute for Occupational Safety and Health has low recovery rate(15.67 - 48.20%) due to interference, iron chloride and nickel chloride. A microwave oven technique has high recovery rate(about 70%) of insoluble hexavalent chromium.

For the difference of ionic charges of  $\text{Cr}^{3+}$ -ethylenediamine tetraacetic acid(EDTA) chelate and  $\text{CrO}_4^{2-}$ , we could detect them simultaneously by ion exchanged high performance liquid chromatography. The confirmation of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$  were checked by fraction collector and flameless atomic absorption spectrometer. We observed that the small amount of hexavalent chromium is converted to trivalent chromium due to enhancement of chromium reduction by  $\text{Fe}^{3+}$  or  $\text{Ni}^{2+}$ . As a result of this study, on the analysis of insoluble hexavalent chromium with microwave oven was used for, it may be better and more precise analysis after pretreatment by 2% NaOH-3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , and then analysis UV-spectrophotometer. It should be done for various studies on insoluble hexavalent chromium on the basis work environmental monitoring so called welding, painting etc.

**Key words :** Insoluble hexavalent chromium, Microwave oven, High performance liquid chromatography, UV-spectrophotometer, Flameless atomic absorption spectrometer

\* 이 논문은 1996년도 산업보건연구소 연구비 지원에 의하여 이루어졌음.

## I. 서 론

크롬 또는 크롬화합물들은 크롬합금, 크롬도금, 스테인레스의 용접과 연삭, 도료 및 색소생산 그리고 목재보존, 제혁 등 여러 산업 분야에서 사용되고 있으며 이러한 크롬 화합물들은 분진, 흙 등과 같이 여러 형태로 확산되어 근로자들에게 접촉되거나 흡입되어 건강장해를 유발하게 된다. 크롬산염은 화학물질의 정화과정, 무기물의 산화과정, 안료생산 그리고 유기물질의 산화에 널리 사용된다. 이와 같이 여러 분야에서 크롬의 수요는 점차 증가하게 되었다 (WHO, 1986).

크롬은 산화상태와 수용성 또는 불용성여부에 따라 인체에 대한 유해작용이 크게 다르며 특히 우리나라의 노동부에서는 불용성 6가 크롬과 크롬화 아연(zinc chromate)을 발암성 물질( $A_1$ ), 중크롬산 칼슘(calcium chromate)과 중크롬산 납(lead chromate)은 발암성 추정물질( $A_2$ )로 규정하고 있으며(노동부, 1991), 미국 산업위생전문가 협의회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 이하 ACGIH)에서는 수용성 6가 크롬도 발암성 물질( $A_1$ )로 규정하고 있다 (ACGIH, 1994). 크롬화합물은 원자가에 따라 독성이 크게 다르며 동물실험을 통하여 6가의 물질이 3가의 물질보다 독성이 강하다고 알려져 있어 (Mathur 등, 1977; Suzuki 등, 1984), 3가와 6가 크롬의 허용기준을 각각 다르게  $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ 과  $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ 으로 정하고 있다(노동부, 1991). 특히 ACGIH에서는 불용성 6가 크롬의 권고기준을  $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ 으로 강화시켰으며 (ACGIH, 1994), 불용성 크롬화합물은 발암성 물질로 구별하고 있다 (National Institute for Occupational Safety and Health, 1975).

그러나 현재 우리나라의 경우 유해물질관리협회 (1994)에 의하면 삼산화 크롬( $\text{CrO}_3$ )이 102개 업체에서 1,125톤, 중크롬산 납( $\text{PbCrO}_4$ )이 21개 업체에서 208톤 그리고 크롬화 아연( $\text{ZnCrO}_4$ )은 10개 업체에서 190톤 정도 사용하고 있다고 보고하고 있다. 그러나 이에 따른 작업환경의 현황 파악이 크롬도금 작업에서만 일부 이루어지고 있고 기타 도료 및 안료생산, 도장, 용접작업 등에서 발생되고 있는

불용성 크롬을 포함한 크롬화합물들을 대상으로 상태에 따른 정확한 파악이 거의 전무한 상태라고 할 수 있다.

수용성 및 불용성 6가 크롬에 대한 작업환경측정 시료의 분석시 일반적으로 사용되고 있는 NIOSH 7600 방법(s-diphenylcarbazide)은 수용성 6가 크롬의 탈착용액으로는  $0.5\text{N H}_2\text{SO}_4$ , 불용성 6가 크롬의 탈착용액으로는  $2\% \text{NaOH} - 3\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 이용하여 탈착하고 이를 s-diphenylcarbazide로 발색하여 자외-가시광영역 분광광도계(UV-Spectrophotometer)로 측정하는 방법(NIOSH, 1984; Abell과 Carlberg, 1974)이다. 특히 불용성 6가 크롬은 hot plate로 30분에서 45분간 가열하는데 이러한 방법은 실제 용접흄 등의 시료분석시 철, 니켈, 구리 등의 영향을 받아 산화 환원 작용이 일어나 정확한 분석이 이루어지지 않는 경우가 있다 (Thomson과 Stern, 1979). Morton 등(1983)에 의하면 수용성 6가 크롬(soluble chromate)은 탈착 용액으로  $1\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ 용액을 사용하고 불용성 6가 크롬은  $2\% \text{NaOH}$ 와  $3\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ 을 사용하는 것이 탈착효율이 높다고 평가하고 있다.

본 연구에서는 불용성 6가 크롬의 전처리방법으로 s-diphenylcarbazide(NIOSH 7600) 방법에서 제시하고 있는 hot plate를 이용하는 방법(이하 hot plate 방법)과 최근 중금속 전처리에 많이 사용하고 있는 microwave oven을 이용(이하 microwave 방법)하여 6가 크롬의 최적의 탈착용액을 결정하고, 회수율을 비교 평가하며, 각 전처리 방법별로 간섭물질의 존재여부에 따른 영향을 파악하였다.

또한 Syty 등(1988)과 노재훈 등(1994)이 제안한 이온교환 고성능 액체크로마토그래피(Ionex-changed high performance liquid chromatography)와 비불꽃 원자흡광광도계(Flameless atomic absorption spectrometer)를 이용하여 3가 크롬과 6가 크롬을 정성, 정량분석하고 불용성 크롬의 전처리과정과 간섭물질에 의하여 발생하는 크롬의 산화-환원반응을 관찰하였다.

## II. 실험방법

### 1. 실험기기 및 시약

s-Diphenylcarbazide(NIOSH 7600) 방법의 6가

크롬분석은 UV-spectrophotometer를 사용하였으며 총크롬의 농도는 Spectra AA-300(spectra Flame)을 사용하였다. 또한 6가 크롬의 환원을 확인하기 위하여 시료분취기(fraction collector)가 부착된 이온 교환 액체크로마토그래피(Gilson)를 사용하였고 분리관은 음이온 교환 ICI-524A (4.6mm 10cm, Shodex) 컬럼을 사용하였다. 검출기는 UV Detector(Gilson)를 사용하였으며 시료의 전처리방법은 microwave oven과 hot plate를 이용하였다.

본 실험에서 사용된 표준 물질은 분석용 특급 시약을 그대로 사용하였다. 고성능 액체크로마토그래피의 이동상용매(mobile phase)는 질소 가스를 주입시키면서 초음파 처리를 하여 용매 내의 기포 발생을 최소화하였다.

## 2. 실험 방법

### 1) 6가 크롬의 전처리 조건과 그 방법에 따른 회수율 비교

수용성 6가 크롬의 표준 원액( $100 \text{ Cr}^{6+} \mu\text{g}/\text{ml}$ )은 potassium dichromate( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )를 증류수로 희석하여 제조하였으며 불용성 6가 크롬의 표준 원액( $100 \text{ Cr}^{6+} \mu\text{g}/\text{ml}$ )은 lead chromate( $\text{PbCrO}_4$ )를 2%  $\text{NaOH}$ ·3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 으로 희석하여 제조하였다.

최적의 탈착용매를 결정하기 위하여 0.5N 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 2%  $\text{NaOH}$  - 3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 탈이온 5차 증류수를 이용하여 회수율을 비교 평가하였다. 수용성·불용성 6가 크롬의 표준 원액을 각각의 PVC filter에 30, 50,  $100 \mu\text{l}$ 씩 취하여 떨어뜨린 후 실온에서 24시간 동안 방치하였고 hot plate로 전처리하는 방법과 microwave oven을 이용한 전처리 방법으로 전처리한 후 원자흡광광도계와 UV-spectrophotometer를 이용하여 총크롬과 6가 크롬을 각각 분석하였다.

Microwave 방법은 일정한 전력(1000W)을 공급하여 10분 동안  $110^\circ\text{C}$ 로 온도를 올려 주고 20분 동안 일정한 온도( $110^\circ\text{C}$ )를 유지시켜 안정된 조건에서 시료를 전처리하는 방법이다.

### 2) 전처리방법에 따른 6가 크롬의 환원상태 파악

시료 전처리 과정에서 6가 크롬이 3가로 환원된 양을 확인하기 위하여 시료분취기가 부착된 고성능 액체크로마토그래피를 이용하여 분석하였고 분석 조건

은 Table 1과 같다. 검출기를 통과한 시료는 분취기를 이용하여 시험관 1개당 1분 동안 분리하여 받아 비불꽃 원자흡광광도계(Flameless atomic absorption spectrometer)로 Table 2와 같은 분석 조건으로 실험하였다(NIOSH, 1989; 노재훈 등, 1994).

### 3) 간섭물질의 존재 여부에 따른 6가 크롬의 환원 상태 파악

환원제로 작용하는 간섭물질인 3가 철( $\text{Fe}^{3+}$ ), 2가 니켈( $\text{Ni}^{2+}$ ) 등의 존재에 따른 6가 크롬 화합물의 변화를 알아보기 위하여 위와 같은 조건에서 회수율을 평가하고 이온교환 액체크로마토그래피와 비불꽃 원자흡광광도계로 6가, 3가 크롬을 동시 정성 정량 분석하였다. 전처리 방법에 따른 6가 크롬의 차이는 T-test(T-검정)을 실시하여 확인하였다.

## III. 실험 결과

### 1. 최적의 탈착용매 결정

Microwave oven은 시료를 고압에 견딜 수 있는 밀폐 용기에 넣고서 초음파를 이용하여 고온, 고압 하에서 단시간 안에 전처리 할 수 있는 장치이다.

Table 1. Ion exchanged high performance liquid chromatography operating condition

Description	Condition
Column	ICI 524A(4.6mm × 10cm)
Mobile phase	3.5mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 0.25mM $\text{NaOH}$
Flow rate	0.7ml/min
Detection	UV detector, 240nm
Injection Vol.	$20 \mu\text{l}$

Table 2. Flameless atomic spectrometer operation condition

Description	Time(sec)	Condition
Lamp Wavelength(nm)		357.9nm
Slit Width(nm)		0.2nm
Lamp Current(mA)		7mA
Dry Temp	20	$120^\circ\text{C}$
Ashing Temp	7	$1000^\circ\text{C}$
Atomize Temp	5.2	$2500^\circ\text{C}$

이를 이용한 시료의 전처리 방법은 최적의 탈착용액을 결정하기 위해 시료의 전처리를 30분 정도면 전처리가 가능하였으며 탈착용액은 0.5N 황산( $H_2SO_4$ ), 질산( $HNO_3$ ), 2% NaOH-3%  $Na_2CO_3$ 을 대상으로 시료를 탈착한 결과, 수용성 6가 크롬(potassium chromate)은 0.5N 황산, 2% NaOH-3%  $Na_2CO_3$ 에 85-90%이상 탈착되고 불용성 6가 크롬(lead chromate)은 질산과 0.5N 황산에 의하여 3가 크롬으로 환원되어 회수율은 1%이하이었다. 예비 실험 결과 수용성 6가 크롬은 0.5N 황산, 불용성 6가 크롬은 2% NaOH-3%  $Na_2CO_3$ 이 가장 적합하였다.

## 2. 전처리 방법에 따른 수용성 6가 크롬의 회수율

수용성 6가 크롬을 3 $\mu g$ , 5 $\mu g$ , 10 $\mu g$ 의 용량별로 첨가한 PVC 필터를 0.5N  $H_2SO_4$ 를 이용하여 탈착하고 microwave 방법과 hot plate 방법으로 전처리를 다르게 하여 UV-spectrometer로 분석한 결과 microwave 방법에서는 각 용량별로 2.85(95.00%)

Table 3. Comparison of recovery amount of soluble  $Cr^{+6}$  by microwave method and hot plate method(N=20) unit; $\mu g$

Dosage	Microwave	Hot plate	P-value
3 $\mu g$	2.85 $\pm$ 0.14 <sup>A</sup> (95.00) <sup>B</sup>	2.76 $\pm$ 0.18 (92.00)	0.1093
5 $\mu g$	4.72 $\pm$ 0.20 (94.40)	4.65 $\pm$ 0.27 (93.00)	0.3766
10 $\mu g$	9.73 $\pm$ 0.25 (97.30)	9.85 $\pm$ 0.34 (98.51)	0.2206

A; mean  $\pm$  Standard Deviation, B; Recovery rate(%)

Table 4. Comparison of recovery amount of insoluble  $Cr^{+6}$  by microwave method and hot plate method(N=20) unit; $\mu g$

Dosage	Microwave	Hot plate	P-value
3 $\mu g$	1.90 $\pm$ 0.14 <sup>A</sup> (63.33) <sup>B</sup>	1.58 $\pm$ 0.27 (52.67)	0.0000
5 $\mu g$	3.50 $\pm$ 0.35 (70.00)	2.77 $\pm$ 0.51 (55.40)	0.0001
10 $\mu g$	7.63 $\pm$ 0.80 (76.30)	6.38 $\pm$ 0.63 (63.80)	0.0001

A; mean  $\pm$  Standard Deviation, B; Recovery rate(%)

$\mu g$ , 4.72(94.40%) $\mu g$ , 9.73 (97.30%) $\mu g$ , hot plate 방법에서는 2.76(92.00%) $\mu g$ , 4.65(93.00%) $\mu g$ , 9.85(98.51%) $\mu g$ 이었다(Table 3). 3 $\mu g$ , 5 $\mu g$ , 10 $\mu g$ 의 용량별 전처리 방법에 따른 차이를 검정한 결과 전처리 방법, 즉 microwave 방법과 hot plate 방법과의 차이는 통계학적으로 유의하지 않았다( $p>0.05$ ).

## 3. 전처리 방법에 따른 불용성 6가 크롬의 회수율

불용성 6가 크롬을 3 $\mu g$ , 5 $\mu g$ , 10 $\mu g$ 의 용량별로 취하여 2% NaOH-3%  $Na_2CO_3$ 를 탈착용액으로 사용하고 microwave 방법과 hot plate 방법으로 전처리하여 UV-spectrophotometer로 분석한 결과 microwave 방법은 1.90(63.33%) $\mu g$ , 3.50(70.00%) $\mu g$ , 7.63(76.30%) $\mu g$ 이고 hot plate 방법은 1.58(52.67%) $\mu g$ , 2.77 (55.40%) $\mu g$ , 6.38(63.80%) $\mu g$ 이었다(Table 4). 전처리 방법에 따른 차이를 검정한 결과 microwave 방법과 hot plate 방법에서 용량에 따른 차이가 통계학적으로 매우 유의하게 관찰되었다( $p<0.01$ ). 즉 microwave 방법으로 전처리한 6가 크롬의 회수율이 hot plate 방법으로 전처리한 회수율보다 높았다.

## 4. 전처리방법에 따른 간섭물질의 영향

### 1) Microwave 방법

각 용량별(3 $\mu g$ , 5 $\mu g$ , 10 $\mu g$ )로 불용성 6가 크롬과 환원제로 작용하는 간섭물질인  $FeCl_3(Fe^{+3})$ ,  $NiCl_2(Ni^{+2})$ 을 첨가하여 분석 결과에 대한 영향을 관찰하였다. 각 간섭물질별로 간섭물질의 존재 여부는 용량에 관계없이 6가 크롬의 회수율에 영향을 주지 않음을 알 수 있었으며, 또한 6가크롬 : 간섭물질의 비에 따라 관찰(1:33.3, 1:20, 1:10)한 결과 간섭물질의 비율이 작을수록 6가크롬의 회수율은 증가하는 것을 알 수 있었다(Table 5).

### 2) Hot plate 방법

각 용량별(3 $\mu g$ , 5 $\mu g$ , 10 $\mu g$ )로 불용성 6가 크롬과 환원제로 작용하는 간섭물질인  $FeCl_3(Fe^{+3})$ 와  $NiCl_2(Ni^{+2})$ 을 첨가하여 이에 대한 불용성 6가 크롬의 영향을 관찰하였다. 이를 각 간섭물질별로 간섭물질의 존재 여부에 따른 용량별 6가 크롬의 회수율을 검정한 결과 간섭물질의 존재 여부따라 6가 크롬

의 회수율에 유의한 차이를 보였으며, 6가 크롬 : 간섭물질의 비율로 관찰(1:33.3, 1:20, 1:10)한 결과 간섭물질의 비가 작을수록 6가 크롬의 회수율은 증가하는 것을 알 수 있었다(Table 6).

## 5. 6가 크롬의 환원상태 평가

불용성 6가 크롬을 원자흡광광도계로 분석한 회수율은 microwave 방법에서는 90.98-95.72%, hot plate 방법에서는 87.00-89.45%로 UV-spectrophotometer로 분석한 6가 크롬의 회수율과 많은 차이를 나타내어 이를 확인하고자 이온교환 액체 크로마토그래피를 이용하여 6가 및 3가 크롬을 분리한 후 분취기로 회수하여 비불꽃 원자흡광광도계로 이를 정량 분석하였다.

### 1) 이온교환 액체크로마토그래피를 이용한 6가 및 3가 크롬의 분리

이온교환 액체크로마토그래피를 이용하여 3가, 6가 크롬, 3가 철과 2가 니켈 이온을 Table 1과 같은 조건으로 분리한 결과 Fig. 2와 같은 크로마토그

램을 얻었다. Fig. 1의 (A)와 (B)는 3가 철 이온과 2가 니켈이온을 확인한 크로마토그램이며 각각의 머무름 시간 (retention time)은 5.4분과 10.5분이었으며, (C)는 3가 크롬과 6가 크롬을 분리한 크로마토그램으로 3가 크롬 이온은 6.5분, 6가 크롬이온은 11.2분으로 검출되었다. 탈착용매로 사용한 황산 이온은 1.8분이었다.

### 2) 전처리 방법에 따른 6가 및 환원된 3가 크롬의 분리정량

0.1 $\mu$ g의 불용성 6가 크롬(lead chromate)을 microwave 방법과 hot plate 방법으로 탈착하여 이온교환 고성능 액체크로마토그래피로 분리하고 시료분취기로 분당 0.7ml를 분취하여 비불꽃 원자흡광광도계로 정량 분석하였다.

Fig. 2에서와 같이 3가 크롬과 6가 크롬 이온은 이온교환 고성능 액체크로마토그래피에서와 같은 머무름 시간(retention time)에서 검출되었으며, 6가 크롬의 회수율은 microwave로 전처리한 시료에서는 0.065 $\mu$ g으로, hot plate 방법에서의 0.041 $\mu$ g보다 microwave 방법이 높게 검출되었다.

반면, 회수되지 않은 6가 크롬은 3가 크롬으로 환원되어 hot plate 방법에서는 3가 크롬이 0.058 $\mu$ g, microwave 방법에서는 0.041 $\mu$ g으로 hot plate 방법이 3가 크롬으로 더 많이 환원된 것을 확인할 수 있었다.

### 3) 간섭물질의 존재 여부에 따른 6가 크롬의 환원상태

Table 5와 Table 6에서와 같이 간섭물질의 존재 여부에 따른 전처리방법별 6가 크롬의 회수율이 유의한 차이를 보여 이를 확인하고자 간섭물질(Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>)을 첨가하여 각 전처

Table 5. Results of recovery amount of insoluble Cr<sup>6+</sup> analysis by microwave method after added different interferences (N=20) unit; $\mu$ g

Dosage	No addition	NiCl <sub>2</sub>	P-value	FeCl <sub>3</sub>	P-value
3 $\mu$ g	1.90 $\pm$ 0.14 <sup>A</sup> (63.33) <sup>B</sup>	1.88 $\pm$ 0.26 (62.67)	0.3341	1.88 $\pm$ 0.14 (62.67)	0.3317
5 $\mu$ g	3.50 $\pm$ 0.35 (70.00)	3.45 $\pm$ 0.49 (69.00)	0.4135	3.28 $\pm$ 0.54 (65.60)	0.5564
10 $\mu$ g	7.63 $\pm$ 0.80 (76.30)	7.60 $\pm$ 0.34 (79.80)	0.0931	7.52 $\pm$ 0.83 (75.50)	0.7545

A; mean  $\pm$  Standard Deviation, B; Recovery rate(%)

Table 6. Results of recovery amount of insoluble Cr<sup>6+</sup> analysis by hot plate method after added different interferences(N=20) unit; $\mu$ g

Dosage	No addition	NiCl <sub>2</sub>	P-value	FeCl <sub>3</sub>	P-value
3 $\mu$ g	1.58 $\pm$ 0.27A (52.67)B	0.47 $\pm$ 0.64 (15.67)	0.0000	0.93 $\pm$ 0.40 (31.00)	0.0001
5 $\mu$ g	2.77 $\pm$ 0.51 (55.40)	0.81 $\pm$ 0.76 (16.20)	0.0001	1.66 $\pm$ 0.71 (33.20)	0.0001
10 $\mu$ g	6.38 $\pm$ 0.63 (63.80)	1.94 $\pm$ 1.84 (19.40)	0.0000	4.82 $\pm$ 1.63 (48.20)	0.0003

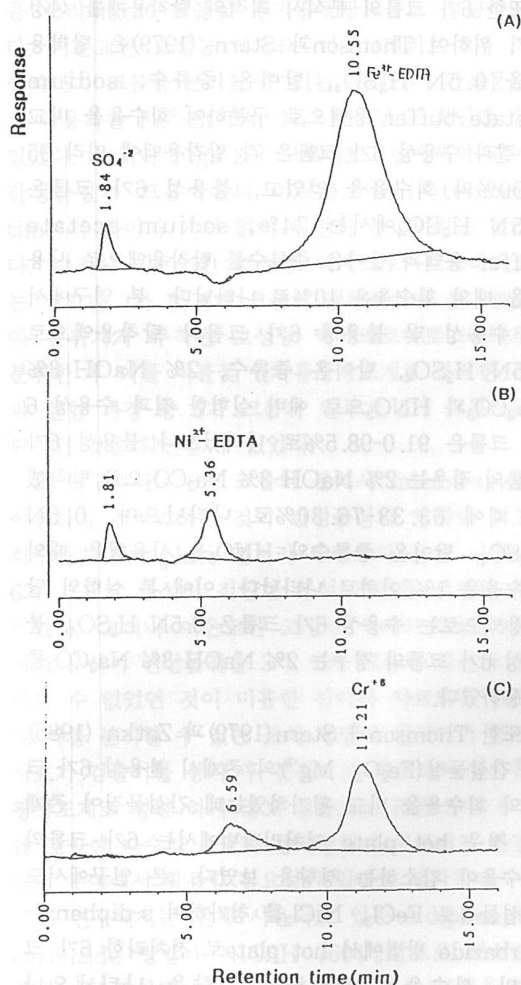
A; mean  $\pm$  Standard Deviation, B; Recovery rate(%)

리 방법별로 전처리한 후 이온교환 액체크로마토그래피로 분리하고 시료분취기로 분취하여 비불꽃 원자흡광광도계로 정량분석하였다. Fig. 3은 microwave 방법과 hot plate 방법으로 전처리한 6가 크롬의 간섭물질 존재 여부에 따른 영향을 나타낸 것으로서 간섭물질을 첨가한 6가 크롬의 양은 microwave에서 0.029-0.038 $\mu\text{g}$ , hot plate 방법에서는 0.019-0.029 $\mu\text{g}$ 으로 나타났다. 회수되지 않은 6가 크롬은 3가 크롬으로 환원되어 microwave 방법에

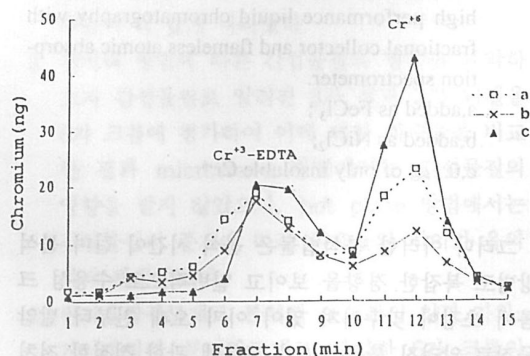
서는 0.040-0.056 $\mu\text{g}$ 으로 나타났고, hot plate 방법에서는 0.059-0.081 $\mu\text{g}$ 으로 microwave 방법보다 3가 크롬의 양이 많이 검출되었다.

#### IV. 고 찰

6가 크롬의 분석에 대한 연구에서 많은 분석 방법이 제안되었는데 현재 작업환경 측정 분야에서는 s-diphenylcarbazide 방법(NIOSH method 7600)과 전도도검출기를 이용한 이온크로마토그래피로 분석하는 방법(NIOSH method 7604)이 가장 일반적으로 사용되고 있다. 또한 3가와 6가 크롬을 동시 정량하기 위해서, (±)-trans-1,2- diaminecyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid와 6가 크롬을 착물화하거나, 2-(2- thienylazo)-5-diethylaminophenol과 3가 크롬을 착물화하여 역상 액체크로마토그래피(reversed phase liquid chromatography)로 분석을 하였으며(Shaopu 등, 1992; Valle 등, 1992)착물화시약 Sodium diethyldithiocarbamate (NaDDTC)와 Ethylene- diamine tetraacetic acid-disodium salt(EDTA)를 비교한 연구도 있었다(노재훈 등, 1994).



**Fig. 1.** Chromatogram of  $\text{Cr}^{3+}$ -EDTA,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ -EDTA and  $\text{Fe}^{3+}$ -EDTA by ion-exchanged high performance liquid chromatography separation  
A;  $\text{Fe}^{3+}$  is chelated by EDTA,  
B;  $\text{Ni}^{2+}$  is chelated by EDTA,  
C;  $\text{Cr}^{3+}$ chelated by EDTA and  $\text{Cr}^{6+}$



**Fig. 2.** Results of insoluble  $\text{Cr}^{3+}$ -EDTA and  $\text{Cr}^{6+}$  analysis by ion-exchanged high performance liquid chromatography with fractional collector and flameless atomic absorption spectrometer.  
a and b are only spiked 0.1 $\mu\text{g}$   $\text{Cr}^{6+}$  but c is spiked 0.1 $\mu\text{g}$   $\text{Cr}^{3+}$  and 0.1 $\mu\text{g}$   $\text{Cr}^{6+}$   
a, pretreatment with microwave method;  
b, pretreatment with hot plate method;  
c, Non pretreatment

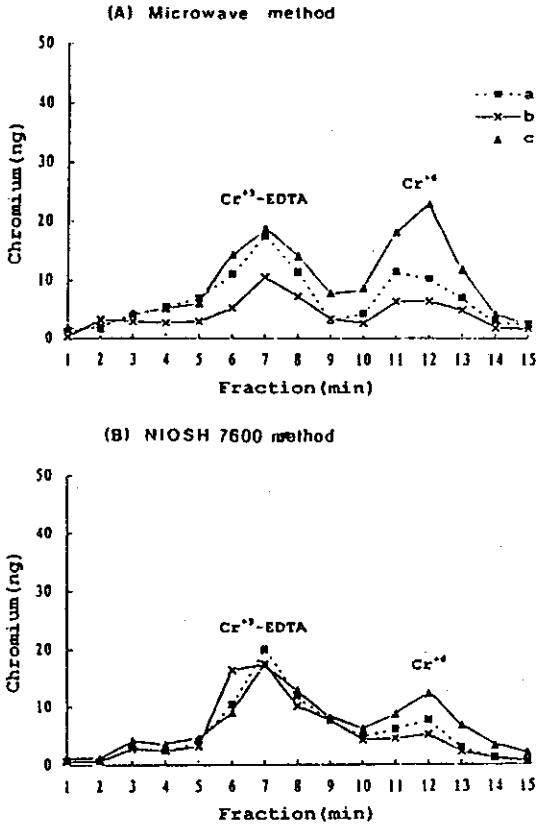


Fig. 3. Results of insoluble  $\text{Cr}^{6+}$  analysis by types of pretreatment and interference by ion-exchanged high performance liquid chromatography with fractional collector and flameless atomic absorption spectrometer.  
 a, added as  $\text{FeCl}_3$ ;  
 b, added as  $\text{NiCl}_2$ ;  
 c, 0.1  $\mu\text{g}$  of only insoluble  $\text{Cr}^{6+}$

그러나 이러한 분석법들은 분석 시간이 길며 분석 방법도 복잡한 경향을 보이고 일반적으로 수용성 크롬에 초점이 맞추어져 있어 이미 오래 전부터 발암 물질로 알려진 불용성 6가 크롬에 관한 적절한 전처리 방법을 선정하기 전에 직접 적용하기에는 어려운 실정이다. 본 연구에서는 수용성 및 불용성 6가 크롬의 간단하고 산화-환원반응이 적게 일어나는 전처리 방법을 제시하기 위하여 hot plate로 전처리하는 방법과 최근 중금속 전처리시 많이 사용되고 있는 microwave oven을 사용하여 이를 비교 분석하였다. Hot plate는 시간이 많이 걸리고 반응조건의 조절이 어렵다는 단점을 갖고 있어서 시료의 재현성

및 정확한 측정에 있어서 많은 제약조건을 갖고 있음은 주지의 사실이다. 그러나 microwave는 acid를 신속하게 가열시키는 특징을 지니고 있는데, 특히 고온고압 하에서의 추출은 추출효율을 배가시키고 정확한 조절을 가능하게 하여 재현성 및 회수율을 향상시킬 수 있다는 특징을 갖는다. microwave의 신속한 가열효과와 진보된 마이크로웨이브 조절 방식을 결합하면 안전하고 효율적으로 시료전처리를 할 수 있다.

또한 6가 크롬의 분석시 최적의 탈착용매를 선정하기 위하여 Thomson과 Stern (1979)은 탈착용액을 0.5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 탈이온 증류수, sodium acetate buffer 용액으로 구분하여 회수율을 비교한 결과 수용성 6가 크롬은 각 탈착용액에 따라 95-100%의 회수율을 얻었고, 불용성 6가 크롬은 0.5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에서는 74%, sodium acetate buffer 용액과 탈이온 증류수를 탈착용액으로 사용했을 때의 회수율은 10%로 나타났다. 본 연구에서는 수용성 및 불용성 6가 크롬의 탈착용액으로 0.5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 탈이온 증류수, 2%  $\text{NaOH}$ -3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 과  $\text{HNO}_3$ 으로 예비 실험한 결과 수용성 6가 크롬은 91.0-98.5%로 나타났으나 불용성 6가 크롬의 경우는 2%  $\text{NaOH}$ -3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 으로 탈착했을 때에 63.33-76.30%로 나타났으며, 0.5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 탈이온 증류수와  $\text{HNO}_3$ 을 사용했을 때의 회수율은 1% 이하로 나타났다. 이에 본 실험의 탈착용액으로는 수용성 6가 크롬은 0.5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 불용성 6가 크롬의 경우는 2%  $\text{NaOH}$ -3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 사용하였다.

또한 Thomson과 Stern (1979)과 Zatka (1985)는 간섭물질( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )의 존재시 불용성 6가 크롬의 회수율을 비교 평가하였는데 간섭물질이 존재할 경우 hot plate 전처리방법에서는 6가 크롬의 회수율이 감소하는 경향을 보였다. 본 연구에서도 간섭물질로  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ 를 첨가하여 s-diphenyl-carbazide 방법에서 hot plate로 전처리한 6가 크롬의 회수율은 감소하는 경향을 나타냈으나 microwave 방법으로 전처리한 6가 크롬의 회수율은 변화가 없었다. 6가 크롬은 산성액에서  $\text{HCrO}_4^-$  형태로 존재하고 강력한 산화제의 역할을 한다. 6가 크롬은 유기물이나  $\text{NO}_x$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 존재하면 3가 크롬으로 환원되며 알칼리 매개물에서의 3가 크롬은

Fe<sup>3+</sup>, MnO<sub>2</sub> 그리고 용해된 O<sub>2</sub>와 같은 산화물의 존재로 6가 크롬으로 일부가 산화되나 pH가 높을수록 3가 크롬의 산화는 감소한다(Arar와 Pfaff, 1991).

본 연구에서는 불용성 6가 크롬의 분석시 회수율이 52.67-76.30%로 비교적 낮게 나타나 실험과정 중 3가 크롬으로 환원되는 것을 확인하고자 노재훈 등(1994)에 의한 분석 방법으로 이온교환 고성능 액체크로마토그래피를 사용하여 3가 크롬과 6가 크롬을 분리하였고 비불꽃 원자흡광광도계로 정량하였다. 이온교환 고성능 액체크로마토그래피로 3가 크롬과 6가 크롬을 분리할 수 있는 조건에서 간섭물질로 작용하는 Fe<sup>3+</sup>-EDTA, Ni<sup>2+</sup>-EDTA도 확인할 수 있었다. 그러나 Fig. 2의 크로마토그램에서와 같이 간섭물질과 크롬이온의 머무름 시간(retention time)의 차이가 거의 없어 완전히 분리되지는 않았다. 따라서 이온교환 고성능 액체크로마토그래피로는 정확한 3가 및 6가 크롬의 정량분석이 불가능하여 분취기가 부착된 고성능 액체크로마토그래피로 분취한 후 이를 비불꽃 원자흡광광도계로 분석한 결과 실험 과정 중 6가 크롬의 일부가 3가 크롬으로 환원된 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 6가 크롬의 분석시 microwave를 이용하여 전처리하는 것이 간섭물질의 영향도 적고 회수율도 hot plate 전처리 방법보다 높게 나타나 6가 크롬의 분석시 적합한 분석 조건을 설정할 수 있었다. 그러나 이온교환 고성능 액체크로마토그래피로 분석시 간섭물질을 3가, 6가 크롬과 완전히 분리할 수 없었던 것이 미흡한 점이라 사료되며 앞으로 이를 분리할 수 있는 분석 방법이 연구되어 분석 시료가 검출기를 통과 후 분취기로 회수하여 원자흡광광도계로 정량 하지 않고 검출기로 크롬 3가, 6가를 포함한 다수의 중금속 동시정량이 이루어져 산업 위생 분야에서 활용할 필요성이 있다고 생각된다.

본 연구에서는 현재 사용되고 있는 s-diphenylcarbazide 방법과 NIOSH 7604방법으로 분석이 불가능한 환원된 3가 크롬을 정량, 정성 분석을 할 수 있어, 동시에 간섭물질의 존재 여부에 따른 3가 및 6가크롬의 회수율도 확인하여 이들 간섭물질의 존재시 보정계수로 환산하고 평가할 수 있는 방법을 제공할 수 있었다.

현재 우리 나라에서는 수용성 6가 크롬에 대해서

는 일반적으로 측정 및 분석을 하고 있으나 불용성 6가 크롬에 대한 측정 및 분석의 방법이 미흡한 실정이므로 본 연구에서 얻은 분석 조건을 기초로 앞으로 용접, 도장 등의 불용성 6가 크롬의 발생 가능 공정에서의 측정 시료를 분석, 평가하여 근로자의 직업병 예방을 위한 좀 더 정확한 작업환경 측정 및 분석이 수행되어야 할 것으로 사료된다.

## V. 결 론

본 연구에서는 6가 크롬 화합물의 최적의 분석 조건을 결정하고자 6가 크롬을 3 $\mu$ g, 5 $\mu$ g, 10 $\mu$ g을 첨가하여 각 전처리 방법에 따른 회수율과 간섭물질의 존재 여부에 따른 영향을 평가하였으며 이에 대한 연구 결과는 다음과 같다.

1. 탈착용액을 결정하기 위하여 0.5N 황산, 질산, 탈이온 증류수, 2% NaOH - 3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 이용하여 회수율을 비교한 결과 수용성 6가 크롬은 0.5N 황산, 불용성 6가 크롬은 2% NaOH - 3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액이 가장 높은 회수율을 보였다.
2. Hot plate 방법과 microwave 방법으로 전처리하여 6가 크롬의 회수율을 비교한 결과 microwave 방법으로 전처리한 6가 크롬의 회수율이 더 높게 나타났다.
3. 전처리 방법에 따른 간섭물질의 영향을 파악하고자 간섭물질로 알려진 3가 철과 2가 니켈을 6가 크롬에 첨가하여 이에 대한 회수율을 비교한 결과 microwave 방법에서는 간섭물질의 영향을 받지 않았으나, hot plate 방법에서는 간섭물질의 존재에 따라 회수율의 차이가 유의하게 관찰되었다.
4. 원자흡광광도계로 분석한 총크롬의 양과 자외-가시광영역 분광광도계로 분석한 6가 크롬의 양에 서로 차이가 있어 이를 확인하고자 시료 분취기가 부착된 이온교환 고성능 액체크로마토그래피와 비불꽃 원자흡광광도계로 정성, 정량 분석한 결과 회수되지 않은 6가 크롬은 3가 크롬으로 환원되었음을 확인할 수 있었다.

본 실험 결과 6가 크롬의 전처리에 microwave oven을 이용하는 것이 간섭물질의 영향도 적게 받고 높은 회수율을 보이고 있으므로 이를 이용한 불



용성 6가 크롬의 분석 방법이 더 유용할 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

- 국립노동과학연구소 : 용접·용단 작업자의 유해환경 실태조사. 1984
- 노동부 : 유해물질의 허용농도, 노동부고시 제91-21호, 1991
- 노재훈, 김치년, 김춘성, 등 : 고성능액체크로마토그래피(HPLC)를 이용한 3가, 6가 크롬의 동시정량에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1994; 4(2): 189-197
- 유해물질관리협회 : 유독물사용실적 보고, 1994
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) : Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, Cincinnati, Ohio, ACGIH. 1986; 139-140
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) : Threshold limit values and biological exposure indices for 1994-1995, Cincinnati, Ohio, ACGIH, 1994
- Abell MT, Carlberg JR : A Simple reliable method for the determination of airborne hexavalent chromium. Am Ind Hyg Assoc J 1974;35:229-233
- Arar EJ, Pfaff JD : Determination of dissolved hexavalent chromium in industrial wastewater effluents by chromatography and post-column derivatizations with diphenylcarbazide. J Chromatogr 1991;546:335-340
- Mathur AK, Chandra SV, Tandon SK : Comparative toxicity of trivalent and hexavalent chromium to rabbits-morphological change in some organ. Toxicology 1977;8:53
- Moreton J, Bettelley H, Mathers A, et al. : Investigation of techniques for the analysis of hexavalent Chromium, total chromium and total nickel in welding fume. A Co-Operative Study. Ann Occup Hyg 1983;27:137-156
- National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) : Criteria for a Recommended standard-Occupational Exposure to Chromium(VI). Washington, U.S.Department of Health Education and Welfare 1975
- NIOSH : NIOSH Manual of Analytical Methods (Method NO. 7600), 3rd ed., DHHS(NIOSH) Publication NO. 84-100, Cincinnati, Ohio, NIOSH 1984
- NIOSH : Manufacture of paint and allied coating products, DHHS(NIOSH) Publication NO. 84-115, Cincinnati, Ohio, NIOSH 1984
- NIOSH : NIOSH manual of Analytical Methods (Method NO. 7604), 3rd ed., DHHS(NIOSH) Publication NO. 84-100, Cincinnati, Ohio, NIOSH 1989
- Shaopu L, Mingqiao Z, chuanyue D : Separation and determination of trace amounts of vanadium(V) chromium(III) and iron(III) with 2-(thienylazo)-5-diethylaminophenol chelates by high performance liquid chromatography. J Chromatogr 1992;598
- Suzuki Y, Homma K, Minami M, et al. : Distribution of chromium in rats exposed to hexavalent chromium and trivalent chromium aerosols. Ind Health 1984;22: 261
- Syty A, Christensem RG, Rains TC : Determination of added Cr(III) and Cr(VI) in natural water by ion-pairing HPLC with detection by atomic absorption spectrometer. J Anal At Spectrum 1988;3(1):1932
- Thomson E, Stern RM : A simple analytical technique for the determination of hexavalent chromium in welding fumes and other complex matrices. Scand J Work Environ Health 1979;5:386-403
- Valle AI, Gonzalez MJ, Marina ML : Separation and quantitation of some metal ions by reversed phase high performance liquid chromatography using in situ complexation with (±)-trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid. J Chromatogr 1992;706:207
- World Health Organization : Environmental health criteria 61. 1988
- Zatka VJ : Speciation of hexavalent chromium in welding fumes interference by air oxidation of chromium Am Ind Hyg Assoc J 1985;46(6):327-331
- Zenz C : Occupational Medicine, 2nd, Chicago, Year Bood Medical Publishes Inc. 1988