

Ion Chromatography/Visible Absorbance Detection을 이용한 Cr(VI) 분석의 정확도 및 정밀도 평가

산업보건연구원, 서울대학교 보건대학원*

신용철 · 오세민 · 백남원*

— Abstract —

Accuracy and Precision of Ion Chromatography/Visible Absorbance Detection for Analyzing Hexavalent Chromium Collected on PVC Filter

Yong Chul Shin, Se Min Oh, and Nam Won Paik*

*Dept. of Industrial Hygiene, Industrial Health Research Institute, and
School of Public Health, Seoul National University**

The accuracy and precision of a modified method of NIOSH Method 7600 and EPA method 218.6 was determined for analyzing hexavalent chromium, Cr(VI), collected on PVC filter from workplace air. The method was designed to extract from Cr(VI) on PVC filter with a alkali solution, 2% NaOH/3% Na₂CO₃, and to analyze it using ion chromatography/visible absorbance detection (IC/VAD). The results and conclusion are as the following.

1. The peak of Cr(VI) was separated sharply on chromatogram and was linearly related with Cr(VI) concentration in sloution. The correlation coefficient was 0.9999 in a calibration curve. The limit of detection was 0.25 µg/sample.
2. The accuracy(% recovery) was 93.3% in a set of samples(9 - 50 µg) stored for a day, and 100.1%(10 - 60 µg) in another set of samples stored for 2 hours. It is assumed that the difference in recovery by storage time was due to reduction of Cr(VI) to Cr(III).
3. The precision(coefficient of variation, CV) of the method was 0.015 in spiked samples with Cr(VI) standard solution, and 0.010 in spiked samples with plating solution from a chrome electroplating factory. The overall CV in all types of samples was 0.013.
4. The Cr(VI) was stable in 2% NaOH/3% Na₂CO₃ at least for 10 hours.

In conclusion, the IC/VAD method is appropriate for determining low-level Cr(VI) in workplace air containing various interferences.

Key Words : Hexavalent chromium, Accuracy and precision of ion chromatography/visible absorbance detection, Chrome electroplating

I. 서 론

크롬(chromium, Cr)은 여러 산화환원 상태로 존재하나 일반적으로 환경 중에 존재하는 형태는 주로 3가 크롬(trivalent chromium, Cr(III))과 6가 크롬(hexavalent chromium, Cr(VI))이다. 크롬에 의한 건강장해로는 폐암, 비중격 천공, 피부괴양, 피부염, 알러지성 피부염 및 신장장해 등을 들 수 있다. Cr(III)은 인체의 필수 영양소로서 인체에 대한 독성이 비교적 약하지만 다량으로 노출되거나 과민 반응이 있는 사람에게서 건강장해가 일어날 수 있다. Cr(VI)은 독성이 강하며, 특히 폐암을 일으키는 것으로 밝혀졌다(Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1993; NIOSH, 1975; Rinehart, 1986; WHO, 1988). 지금까지 Cr(VI)의 발암성은 많은 역학 연구에 의해 증명되어 왔으며, International Agency for Research on Cancer(IARC, 1990)에서는 Cr(VI)을 인체 발암물질이라고 분류하고 있다. 미국정부산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)에서는 수용성 및 불용성 Cr(VI)의 Threshold Limit Value(TLV)를 각각 0.05 mg/m³ 및 0.01 mg/m³로 설정하고 있으며 두 형태 모두 인체 발암물질(confirmed human carcinogen)인 "A1"으로 규정하고 있다(ACGIH, 1996).

이와 같이 크롬의 산화환원 상태는 인체에 대한 독성을 결정하는 중요한 요인이므로 크롬에 의한 근로자의 건강위험을 정확히 평가하기 위해서는 크롬의 산화상태를 구별하여 측정할 수 있는 방법을 이용하여야 한다.

현재 공기중 Cr(VI)의 측정을 위해 널리 이용되고 있는 방법은 National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH, 1994)에서 개발한 NIOSH Method 7600이다. 이 방법은 polyvinyl

chloride(PVC) 여과지를 사용해서 시료를 채취하며 0.5 N H₂SO₄이나 2 % NaOH/3 % Na₂CO₃로 Cr(VI)을 추출한 후 diphenylcarbazide(DPC)로 발색시켜 정량하는 방법이다. 그러나 산성 용액을 추출액으로 사용하는 경우 Cr(VI)이 Cr(III)으로 환원될 수 있는 것으로 알려져 있다(Blomquist, 1977; Blomquist et. al., 1983, Thomsen and Stern, 1979). 또한 시료 중에 색을 띄는 물질이나 DPC와 반응하여 발색하는 물질이 존재하면 양(+)의 오차를 유발할 수 있다(Molina and Abell, 1987; NIOSH, 1994). 따라서 이 방법은 황산 추출액에 의한 Cr(VI)이 환원되거나 다른 물질의 방해작용을 받을 수 있다는 단점이 있다.

이와 같은 단점을 보완한 방법으로 NIOSH(1994)에서는 NIOSH Method 7604을 개발하였다. 이 방법은 방해물질(positive interference)의 영향을 제거하기 위해 ion chromatography(IC)로 Cr(VI)을 다른 물질과 분리시켜 전도도 검출기(conductivity detector)로 정량하기 때문에 Cr(VI)에 특이적인 방법이지만 감도(sensitivity)가 낮은 단점이 있다(Sheehan, 1992).

한편, Cr(VI)의 다른 분석법으로 미국 Environmental Protection Agency(EPA, 1991)가 제안한 방법(Method 218.6)이 있는데, 이 방법은 폐수 등 물에 존재하는 Cr(VI)을 측정하기 위해 개발된 방법이다. 이 방법에서는 용액의 pH를 9 - 9.5로 맞추어 시료를 분석하도록 권고하기 때문에 Cr(VI)의 환원을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 검출한계가 NIOSH Method 7604보다 낮다는 장점이 있다. American Society for Testing and Materials(ASTM, 1992)에서도 EPA 방법과 유사한 방법을 제안하고 있다. 그러나 이들 방법은 환경 중에 있는 Cr(VI)을 측정하기 위한 방법으로, 공기중 시료채취 매체나 방법이 다른 산업위생 분야에서 바로 적용할 수 없다.

이 두 방법은 수용액중 Cr(VI)을 분석하거나 대

기중 Cr(VI)을 0.02 M NaHCO₃ buffer가 담긴 임핀저로 채취하지만, 일반적으로 산업위생 분야에서는 공기중 Cr(VI)는 PVC 여과지에 채취하며, 여과지에 채취된 Cr(VI)을 추출한 후 분석한다. 그러므로 EPA 방법 또는 ASTM 방법을 근로자 노출 평가에 바로 적용할 수 없으며 NIOSH 방법과 혼용한다면 적용할 수 있으리라 보지만, 먼저 이 방법에 대한 정확도나 정밀도에 대한 평가를 수행하는 것이 반드시 필요하다.

따라서, 이 연구의 목적은 EPA Method 218.6 방법과 NIOSH Method 7600을 혼합한 방법, 즉 PVC에 Cr(VI) 시료를 채취하여 ion chromatograph/visible absorbance detector로 분석하는 방법(IC/VAD 방법)에 대한 정확도(accuracy) 및 정밀도(precision)를 평가함으로써 이 방법을 근로자의 Cr(VI) 노출 평가에 활용하는데 있다.

II. 재료 및 방법

1. IC 조건

Cr(VI)의 분석은 IonPac NG1 pre-column(Dionex Corp.), IonPac AS7 separator column

Table 1. Ion Chromatographic Conditions for Analyzing Hexavalent Chromium

Parameter	Analytical Condition
Sample Loop Volume	50 μ L
Guard Column	Dionex IonPac NG1
Separator Column	Dionex IonPac AS7
Eluent	250 mM (NH ₄) ₂ SO ₄ 100 mM NH ₄ OH
Flow Rate	1.5 mL/min
Postcolumn Reagent	2 mM diphenylcarbazide 10% v/v CH ₃ OH
Postcolumn Flow Rate	0.5 mL/min
Mixing Device	Membrane reactor and reaction coil
Detector	Visible absorbance detector
Detector Wavelength	520 nm

(Dionex Corp.) 및 visible absorbance detector (Model SC100, Thermo Separation Products Co.)가 부착된 IC(Model ED-40, Dionex Corp.)를 사용하여 수행하였다. Cr(VI)의 분석하기 위한 IC 조건은 Table 1과 같다. 용출액의 유량은 1.5 mL/min이고 post-column reagent의 유량은 0.5 mL/min이었다. 분석에 이용한 visible absorbance detector의 파장은 520 nm였다.

2. 재료

IC의 용출액(eluent)은 250 mM (NH₄)₂SO₄(GR reagent grade, Junsei Chemical Co. Ltd.) 및 100 mM NH₄OH(28 %, Junsei Chemical Co. Ltd.) 수용액이었다. Cr(VI)의 발색시약으로는 2 mM 1,5 diphenylcarbazide(DPC, ACS reagent, Aldrich Chemical Corp.), 1 N H₂SO₄ (GR reagent, BDH Chemical Ltd.) 및 10% CH₃OH 수용액이었다. IC를 이용하여 Cr(VI)의 분석하기 위해서 사용된 시약은 Table 1에 제시하였다.

PVC 여과지(37-mm diameter, 5.0- μ m pore size, Nuclepore Corp.)에 흡착되어 있는 Cr(VI)의 추출액으로 2% NaOH (99.5%, Hayashi, Pure Chemical Co.) 및 3% Na₂CO₃(99.5%, Hayashi Pure Chemical Co.) 수용액이었다.

K₂Cr₂O₇(99.95 - 100.05%, Aldrich Chemical Corp.)로 제조한 Cr(VI) 표준액(1,000 μ g/mL)과 모 도금공장에서 채취한 현장의 도금액(plating solution)을 100 배 희석한 용액 PVC 여과지에 첨가하여 spiked sample을 제조, 2시간 또는 1일 동안 방치한 후 실험에 이용하였다.

3. 시료분석

PVC 여과지에 있는 Cr(VI)의 추출은 NIOSH 방법에 따라 수행하였다. PVC 여과지를 넣은 비아커에 추출액 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 5 mL를 첨가하여 시계집시(watch glass)로 덮은 후 가열판에서 30 - 45 분 동안 가열하였다. Cr(III)의 산화를 방지하기 위해 용액에 질소를 가끔 불어 넣었으며, 또한 Cr(VI)의 환원을 방지하기 위해 시료 용액이 완전히 증발되지 않도록 하였다. 추출이 끝난 시료는 냉각후 증류수로 25 mL까지 희석시킨 다음, IC에 이 용액 50 μ L를 주입하여 Cr(VI)을 분석하였다.

4. 연구내용 및 방법

1) 검출한계 및 정량한계

이 방법의 검출한계(limit of detection, LOD)는 NIOSH(1995)에서 제시한 방법에 따라 산출하였다. 표준용액(10 μ g/mL)을 사용하여 시료량이 0.25 - 6 μ g인 표준시료(calibration standard) 6개를 제조하였다. 이 표준시료의 최종 용량은 25 mL였다. 이들을 분석하여 시료량(질량)과 반응(peak 면적)간의 선형회귀식($Y = mX + b$), 각 시료량에 대한 반응기대값(YE_i), 및 표준오차(standard error of regression, s_y)를 구한 다음, 식 1과 같이 검출한계를 계산하였다. 이와 같이 구한 LOD, 가장 낮은 표준용액 시료량, 및 X-절편(Y-절편이 음수인 경우)을 서로 비교하여 가장 높은 값을 최종 LOD로 제시하였다. 정량한계(limit of quantification, LOQ)를 구하는 공식은 식 2와 같다(NIOSH, 1995).

$$LOD = 3 s_y / m \quad \dots\dots\dots (1)$$

$s_y = [\sum(Y_{Ei} - Y_i)^2 / (N - 2)]^{1/2}$, N = 표준용액시료수
m = X 계수 (slope)

$$LOQ = 3.33 \times LOD \quad \dots\dots\dots (2)$$

2) 정확도 및 정밀도

IC/VAD 방법의 정확도 평가는 표준용액으로 제조한 시료를 가지고 수행하였다. 표준용액으로 제조한 시료중 Cr(VI)의 양은 허용농도 50 μ g/m³의 농도에서 유량 2 Lpm으로 4 시간 채취한 양(약 25 μ g)의 0.4 - 2.4배 수준이었다.

IC-VAS 법의 정확도는 회수율, 즉 % recovery로 나타내었고 구하는 공식은 다음 식 3과 같다(Taylor, 1987; NIOSH, 1995).

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

정밀도는 표준용액 및 현장 도금액으로 제조한 두 종류의 시료를 가지고 평가하였다. 표준용액으로 제조한 시료의 수준은 정확도의 경우와 동일하고 현장

의 도금액을 첨가한 시료량은 허용농도의 0.1 - 0.5 배 수준이었다. 정밀도는 변이계수(coefficient of variation, CV) 또는 상대표준편차(relative standard deviation)로 나타냈고, 전체 시료 세트에 대한 변이계수는 통합변이계수(overall CV, CV_{pooled})로 표현하였다. CV 및 CV_{pooled}를 구하는 공식은 각각 식 4 및 식 5와 같다(Taylor, 1987; NIOSH, 1995).

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

$$CV_{\text{pooled}} = \frac{(N_1 - 1) Sr_1^2 + (N_2 - 1) Sr_2^2 + \dots + (N_n - 1) (Sr_n)^2}{(N_1 - 1) + (N_2 - 1) + \dots + (N_n - 1)} \quad \dots\dots\dots (5)$$

Sr_{pooled} = 통합상대표준편차

N = 시료수

Sr_i = i번째 세트의 변이계수

3) 추출액중 Cr(VI) 안정성

일정량의 표준액과 도금액을 추출용액에 첨가한 후 실내(25 - 30 $^{\circ}$ C)에 방치한 시간에 따른 Cr(VI)량의 변화를 살펴보았다. Cr(VI)은 안정성은 초기량에 대한 시간별 검출량의 비로 표현하였다.

4) IC/VAD 방법 및 NIOSH 방법간 비교

도금액 시료중 양의 방해물질의 영향을 확인하기 위해 NIOSH Method 7600과 IC/VAD법으로 각각 정량한 결과를 비교하기 위해 100 배로 희석한 도금액을 PVC 여과지에 첨가하여 세 수준의 시료(허용농도의 0.2 배 - 1 배)를 제조하였다.

5. 자료분석

자료는 SigmaPlot 3.1 for Windows(Version 3.02, Jandel Corp.) 및 Sigma Stat for Windows(Version 2.0, Jandel Corp.)를 이용하여 분석하였다.

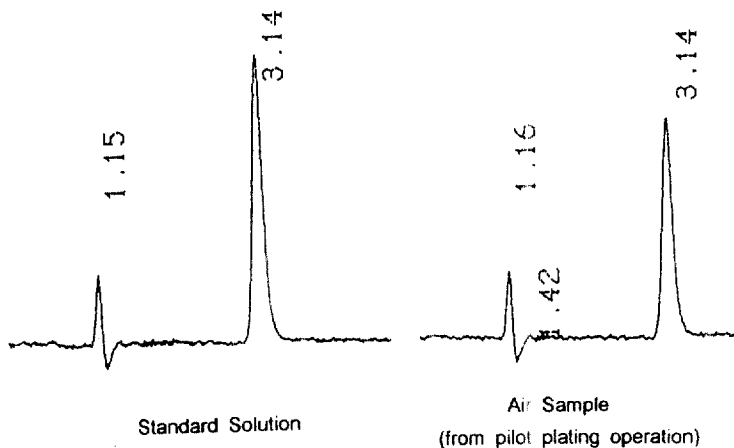


Fig. 1. IC Chromatogram for Cr(VI) in a standard solution and a air sample collected during pilot plating operation. The eluent was a aqueous solution of 250 mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and 100 mM NH_4OH , and the extraction solution for a air sample of Cr(VI) on PVC filter was 2% $\text{NaOH}/3\% \text{Na}_2\text{CO}_3$.

III. 결과 및 고찰

1. Cr(VI) Peak 확인 및 검량선 작성

Cr(VI) 표준액 ($2\mu\text{g}/\text{mL}$)과 pilot 도금조로부터 채취한 공기시료 추출한 용액 $50\mu\text{L}$ 를 IC에 주입하여 Cr(VI)의 peak를 확인한 결과, Fig. 1과 같은 chromatogram을 얻었다. 본 연구에서 사용한 분석조건에서는 Cr(VI) peak가 약 3 분 정도 경과한 후 나타났으며 분리 상태가 양호하였다. Cr(VI) 농도 ($0.01 - 0.24\mu\text{g}/\text{mL}$)와 peak 면적간의 관계를 나타낸 검량선은 Fig. 2와 같다. 이 그림에서 보는 바와 같이 Cr(VI) 농도와 peak 면적은 선형관계로 나타났다($r=0.9999$).

2. 검출한계 및 정량한계

식 1에 의해 산출된 IC/VAS 방법의 LOD는 $0.06\mu\text{g}$ 로 나타났다. Y 절편 값을 확인한 결과 음수로 나타나 X 절편을 구하였고 그 값은 $0.007\mu\text{g}$ 이었다. 그러나 본 실험에서 사용한 최저 시료량은 0.25g 으로 세 값중에서 가장 큰 값이었으므로 NIOSH (1995)가 권고하는 바 대로 $0.25\mu\text{g}$ 을 검출한계라고 말할 수 있다. 이와 같이 구한 LOD를 근거하여 구한 LOQ는 $0.83\mu\text{g}$ 이었다. 그러나 저자의 경험으로 보아 LOD를 구하기 위한 최저 시료량을 $0.25\mu\text{g}$ 보다 더 작게 잡는다면 본 실험의 LOD는 더 낮아질리라 생각된다.

NIOSH Method 7600의 LOD 및 최적 분석범

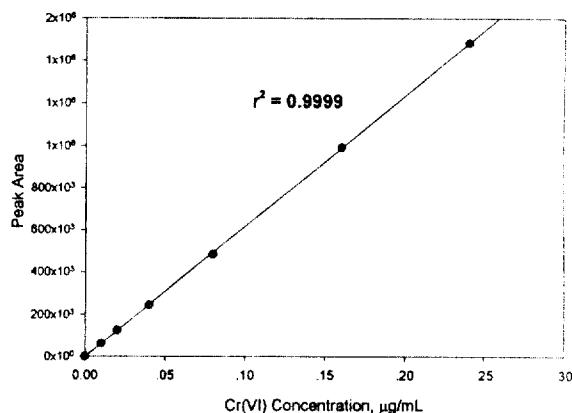


Fig. 2. Calibration curve for Cr(VI) over the concentration range $0.01-0.24\mu\text{g}/\text{mL}$. The injection volume was $50\mu\text{L}$, and the eluent was aqueous solution of $250\text{mM}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $100\text{mM} \text{NH}_4\text{OH}$.

위는 각각 $0.05\mu\text{g}$ 및 $0.2 - 7.0\mu\text{g}$ 로 보고되어 있다 (NIOSH, 1994). 본 실험에서 LOD를 산출하기 위한 최저 시료량은 NIOSH Method 7600의 LOD 보다 높았으나, 계산에 의해 산출된 LOD는 거의 동일하였다. 한편, NIOSH Method 7604의 LOD 및 최적 분석범위 각각 $3.5\mu\text{g}$ 및 $10 - 250\mu\text{g}$ 으로 (NIOSH, 1994) IC/VAD 법의 LOD 및 LOQ가 이보다 훨씬 더 낮았다.

IC/VAD 법으로 공기중에서 채취한 Cr(VI) 시료

분석에 적용하는 경우, 적어도 시료에 함유된 양이 0.8 μ g 이상만 되면 신뢰성 있는 자료를 얻을 수 있다. 작업환경에서 공기중 Cr(VI) 시료를 2 μ L/min의 유량으로 8시간 채취한다고 가정했을 때, 1 μ g/m³ 이하까지도 충분히 측정 가능하다고 볼 수 있다. 현재의 Cr(VI)의 허용농도가 50 μ g/m³이므로 이 방법을 이용한다면 적어도 허용기준의 1/50까지도 측정

이 가능함을 알 수 있다.

3. IC/VAD 법의 정확도 및 정밀도

표준용액을 PVC 여과지에 첨가한 시료의 정확도 및 정밀도는 Table 2 및 Table 3과 같다. Table 2의 결과는 시료를 제조하여 1일 동안 실온에서 방치한 후 2% NaOH/3% Na₂CO₃로 추출하여 분석한

Table 2. Accuracy and Precision of Ion Chromatography/Visible Absorbance Detection for Analyzing Cr(VI) in PVC Filter Samples, Prepared from Standard Stock Solution of K₂Cr₂O₇ and Analyzed after 24 Hours, by Chromium Level

Sample	Level 1			Level 2			Level 3		
	μ g added ^a	μ g found	Recovery ^b Rate, %	μ g added ^a	μ g found	Recovery ^b Rate, %	μ g added ^a	μ g found	Recovery ^b Rate, %
1	10	9.18	91.8	25	23.91	95.6	50	47.41	94.8
2	10	9.14	91.4	25	23.65	94.6	50	46.02	92.0
3	10	9.21	92.1	25	23.57	94.3	50	46.86	93.7
4	10	9.44	94.4	25	23.01	92.0			
Mean		9.24	92.4		23.54	94.1		46.76	93.5
SD			0.135			0.379			0.700
CV ^c			0.015			0.016			0.015

^a The concentration of standard Cr(VI) stock solution was 1,000 μ g/mL.

^b Overall recovery is 93.3 %.

^c CV : Coefficient of Variation. Overall CV is 0.015.

Table 3. Accuracy and Precision of Ion Chromatography/Visible Absorbance Detection for Analyzing Cr(VI) in PVC Filter Samples, Prepared from Standard Stock Solution of K₂Cr₂O₇ and Analyzed within 2 Hours, by Chromium Level

Level	No. of Samples	μ g added ^a	Amount of Cr(VI) found, μ g	Recovery Rate, %	CV ^b
			Mean \pm SD	Mean \pm SD	
1	3	10	9.8 \pm 0.16	98.1 \pm 1.6	0.016
2	3	10	11.0 \pm 0.71	109.5 \pm 7.1	0.065
3	3	15	14.4 \pm 1.18	96.0 \pm 7.9	0.082
4	3	20	20.7 \pm 0.41	103.4 \pm 2.0	0.020
5	3	30	29.1 \pm 0.14	97.2 \pm 0.5	0.005
6	3	30	28.7 \pm 2.17	95.7 \pm 7.2	0.076
7	2	40	39.5 \pm 0.06	98.8 \pm 0.2	0.002
8	3	50	51.7 \pm 1.21	103.3 \pm 2.4	0.023
9	3	60	59.1 \pm 1.82	98.6 \pm 3.0	0.031
Overall	26	-	-	100.1 \pm 4.5	0.047

^a The concentration of standard Cr(VI) stock solution was 1,000 μ g/mL.

^b CV : Coefficient of Variation

Table 4. Precision of Ion Chromatography/Visible Absorbance Detection for Analyzing Cr(VI) in PVC Filter Samples, Prepared from Field Plating Solution, by Chromium Level

Sample	Level 1		Level 2		Level 3	
	μL added ^A	μg found	μL added ^A	μg found	μL added ^A	μg found
1	10	4.60	25	11.54	50	22.33
2	10	4.69	25	11.58	50	21.67
3	10	4.67	25	11.39	50	22.07
4	10	4.67	25	11.56	50	22.29
Mean		4.66		11.52		22.09
SD		0.039		0.087		0.302
CV ^B		0.009		0.008		0.014

^A A specific volume of plating solution that was diluted with distilled water were added to PVC filters.

^B CV : Coefficient of Variation. Overall precision is 0.010

결과로 평균 회수율은 93.3% (92.4 - 94.1%)이고 CV는 0.015 (0.015 - 0.016)로 나타났다. Table 3은 표준액을 첨가한 후 2시간 이내에 분석한 결과이다. 이 경우 회수율은 100.1% (95.7 - 109.5%)였고 CV는 0.047로 나타났다.

Table 2의 회수율이 Table 3의 회수율보다 낮은 이유는 Cr(VI)를 여과지에 첨가한 후 1일 동안 방치하였기 때문에 이 동안에 환원에 따른 손실이 발생한 것으로 보인다. 따라서 매회 분석시 정밀도는 거의 일정하게 나타나지만, 회수율은 공기중 방치시간에 따라 환원된 정도가 다르기 때문에 매회 약간씩 차이가 있는 것으로 판단된다. 이와 같은 결과로 보아 Cr(VI) 시료제조 후 분석까지의 시간, 즉 공기 노출된 시간이 회수율에 영향을 미치는 중요한 요인으로 생각된다. Cr(VI)은 공기 노출되면 환원이 진행되는 것으로 추정된다.

Table 4는 도금액을 첨가한 시료 세트를 1일 동안 방치한 후 분석한 값들의 변이계수는 0.01(0.008 - 0.014)로 나타났다. 모든 형태의 시료에 대한 통합 변이계수는 0.013으로 나타났다.

NIOSH Method 7600으로 Cr(VI)을 분석할 때 시료중의 다른 방해물질의 영향을 받기 쉽다. NIOSH Method 7604는 이러한 방해물질의 영향을 최소화할 수 있으나 감도가 낮아 저농도의 시료 분석이 어려운 단점이 있다. 그러나 IC/VAD 방법은 이러한 단점을 보완할 수 있을 뿐만 아니라, NIOSH Method 7600 및 Method 7604의 CV는

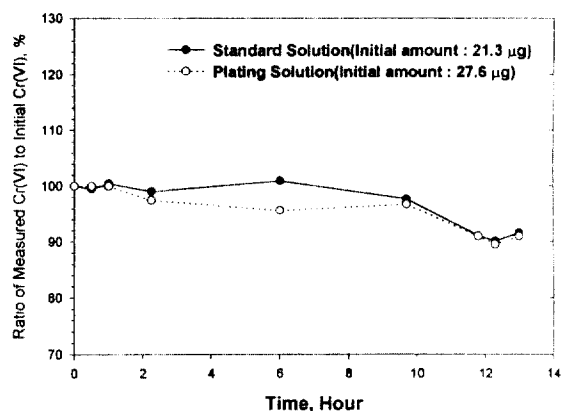


Fig. 3. Stability of Cr(VI) in extraction solution. 2% NaOH/3% Na₂CO₃, by time at room temperature.

각각 0.029 및 0.043로(NIOSH, 1994) 이들 값보다 더 작은 것으로 나타났다. 따라서 IC/VAD 방법은 PVC 여과지에 포집된 시료중의 Cr(VI)의 분석에 적용하기에 적합한 것으로 판단된다.

4. 추출액중 Cr(VI)의 안정성

시간에 따른 추출액(2% NaOH/3% Na₂CO₃)중에서의 Cr(VI) 양의 변화는 Fig. 3과 같다. 표준용액의 경우, Cr(VI)의 양은 6 시간 후에 초기량과 거의 동일하였고, 10 시간 후에도 초기량의 약 98%에 해당하여 이시간까지 거의 변화가 없는 것으로 나타

Table 5. Analytical Results of Cr(VI) by Method and Spiked Level

μL added ^a	N	NIOSH Method 7600			IC/VAD ^b			Ratio
		Mean, μg (A)	SD, μg	CV ^c , %	Mean, μg (B)	SD, μg	CV, %	(A/B) \times 100, %
10	4	15.61	0.374	0.024	12.65	0.050	0.004	123.4
20	4	30.54	0.906	0.030	25.77	0.109	0.004	118.5
30	4	45.92	1.251	0.027	39.14	0.399	0.010	117.3
Total	12			0.027			0.007	119.7

^a A specific volume of plating solution that was diluted with distilled water was added to PVC filter.

^b IC/VAD : Ion Chromatography/Visible Absorbance Detection

^c CV : Coefficient of Variation

났다. 그러나 이 시간 이후 약 2 시간 경과된 후에는 초기량에 비해 약 10% 정도 감소되었다. 도금용액의 경우, Cr(VI)의 양은 6 시간 - 10 시간 경과후 초기 양의 97 - 98% 정도였고 이후 표준용액과 같은 양 상으로 변화하였다. 10 시간 이후 Cr(VI)의 양이 약간 감소한 이유는 Cr(VI)이 용액중에서 Cr(III)로 일부 환원되었기 때문으로 추정된다.

이와 같은 결과로 미루어 보아 Cr(VI)은 알칼리 추출액중에서는 10시간까지 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 여러 연구자들이 Cr(VI)은 알칼리 용액중에서 안정하다고 주장한 바 있다(Pedersen et. al., 1989; Sheehan et. al., 1992; Zatka, 1985)

5. IC/VAD 법과 NIOSH Method 7600의 비교

도금조에서 채취한 도금액중에 양의 방해물질이 존재하는지를 확인하고 이러한 방해물질이 측정값에 미치는 영향을 알아보기 위해 NIOSH Method 7600 및 IC/VAD 방법으로 분석한 결과를 비교하였다.

Table 5에서 보듯이 세 농도 수준으로 제조한 시료를 두가지 방법에 의해 산출된 측정값의 상대 비(NIOSH Method 7600 / IC/VAD, %)가 평균 119.7% (범위 117.3 - 123.4%)로 나타났다. 이와 같은 결과는 현장 시료에는 DPC와 반응을 일으킬 수 있는 방해 물질이 존재함을 간접적으로 증명하고 있다.

NIOSH Method 7600은 Cr(VI) 시료를 산 존재하에서 diphenylcarbazide와 반응시켜 특정한 색을 띄는 착화합물을 형성시킨 후 이를 visible

spectrophotometer로 정량하는 방법이다. 이 방법의 문제점은 DPC와 반응하여 착화합물을 형성시킬 수 있는 물질이 존재하는 경우 양의 방해작용을 일으킬 수 있다(Molina and Abell, 1987). 따라서 이와 같은 방해물질이 존재하는 경우 이 방법은 분석상의 오차를 증가시키는 요인이 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 IC를 이용한 NIOSH Method 7604가 개발되었으며 IC로 분리하여 전도도 검출기(conductivity detector)로 크롬의 농도를 정량하는 방법이다. EPA(1991) 및 ASTM(1992)에서는 IC로 분리한 후 전도도검출기 대신에 visible absorption spectrophotometer를 이용하여 정량하는 방법(IC/VAD)을 채택하고 있다.

IC를 사용해서 Cr(VI)을 다른 물질과 분리한 후 정량하는 경우 이러한 양의 방해물질에 의한 영향을 제거할 수 있으므로 도금공정 시료의 경우 IC를 사용해서 분석하는 것이 바람직하다. 그러나 IC의 경우 시료당 약 5 분 정도의 시간이 소요되므로 분석 시간이 길다는 단점이 있다. 동일하게 제조된 시료의 상대표준편차 두가지 방법 모두 3% 이내로 시료 제조시 포함될 수 있는 오차를 감안한다면 매우 재현성이 양호한 것으로 나타났다.

Cr(VI)을 분석하는 방법으로 역상 고정능액체크로마토그래피(reverse phase liquid chromatography)를 이용하는 방법이 있다. 이것은 Cr(VI)이 sodium diethyldithio-carbamate 등과 반응하여 형성된 착화합물을 액체크로마토그래피로 분리하여 정량하는 방법이다(Tande et. al., 1980). 그러나 Cr(VI)을 sodium diethyldithiocarbamate로 pH 4 - 5.8 상태에서 장시간 반응시켰을 때 Cr(VI)의

환원에 의해 Cr(III)이 검출되었다는 보고가 있다(노재훈, 1994). 따라서 이 방법은 Cr(VI)의 분석에 있어 큰 제한점이 있는 것으로 판단된다. 그러나 IC 방법의 경우, Cr(VI)은 알칼리 용액상태에서 CrO_4^{2-} 형태로 column에서 분리된 후 착물반응을 하고 형성된 착물은 바로 visible absorbance detector로 검출되기 때문에 환원을 방지할 수 있는 큰 장점이 있다.

VII. 요약 및 결론

본 연구는 PVC 여과지에 채취된 Cr(VI) 분석에 있어 ion chromatograph/visible absorbance detector 방법(IC/VAD)의 정확도 및 정밀도를 평가하였다. 본 연구결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. Cr(VI) 표준액이 첨가된 spiked sample과 모의 도금조로부터 발생된 공기중 Cr(VI)이 포집된 공기시료를 2% NaOH/3% Na_2CO_3 로 추출하여 IC/VAD로 분석한 결과, Cr(VI) peak가 양호하게 분리되었고 peak area은 농도와 선형관계로 나타나 Cr(VI)의 정량이 가능하였다. 이 방법의 검출한계는 0.25 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 이하로 나타났다.

2. Cr(VI) 표준용액을 PVC 여과지에 첨가한 시료를 2시간 동안 상온에서 방치한 경우 회수율 및 CV는 각각 100.1% (95.7 - 109.5%) 및 0.047였고, 1일 동안 방치한 경우 각각 93.3% (92.4 - 94.1%) 및 0.015로 나타났다. 한편, 현장에서 채취한 도금액을 첨가한 시료의 경우 CV는 0.010로 나타났으며 모든 형태의 시료에 대한 통합 CV는 0.013이었다. 시료를 방치한 시간에 따라 회수율이 다른 이유는 Cr(VI)이 PVC 여과지에서 시간이 경과함에 따라 Cr(III)로 환원되기 때문으로 추정된다.

3. Cr(VI)은 추출액(2% NaOH/3% Na_2CO_3) 중 에서 적어도 10 시간까지는 안정한 것으로 나타났다.

4. 도금액을 첨가한 시료를 IC/VAD법 및 NIOSH Method 7600에 의한 분석값을 비교한 결과 NIOSH Method 7600에 의한 결과가 1.2 배 높았다. 이와 같은 결과는 도금액중에는 상가작용을 하는 방해물질의 영향을 받은 것으로 추정된다. 결

론적으로 Cr(VI) 분석을 위한 EPA 방법과 NIOSH 방법을 혼합한 방법에 대해 평가한 결과, 정확성, 정밀도 및 감도가 우수할 뿐만 아니라 방해 물질의 영향도 방지할 수 있는 것으로 나타났다. 따라서 이 방법은 방해물질이 공존하는 작업환경에서 낮은 농도로 존재하는 Cr(VI)을 측정하는데 적합하다고 판단된다.

REFERENCES

- 노재훈, 김치년, 김춘성, 김규상 : 고성능액체크로마토그래피를 이용한 3가, Cr(VI)의 동시 정량에 관한 연구. 한국산업위생학회지, 1994; 4(2): 189-197
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry : Toxicological Profile for Chromium. Prepared by Syracuse Research Corporation and Clement International Corporation under Contract No. 205-88-0608. Atlanta, Georgia, U.S. Department of Health and Human Services, 1993
- American Society for Testing and Materials(ASTM) : 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. Philadelphia, PA, ASTM, 1992
- Blomquist, G. : Analysis and Sampling of Hexavalent Chromium; Investigation of Diphenylcarbazide Method. Investigation Report 1977:32. Stockholm, National Board of Occupational Safety and Health, 1977
- Blomquist, G., C-A. Nilsson, and O. Nygren : Sampling and Analysis of Hexavalent Chromium during Exposure to Chromic Acid Mist and Welding Fumes. Scand. J. Work Environ. and Health 1983; 9(6):489-495
- U.S. Environmental Protection Agency : 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. U.S. Cincinnati, OH, Environmental Protection Agency, 1991
- International Agency for Research on Cancer(IARC) : Chromium, Nickel and Welding. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Lyon, World Health Organization, Vol. 49, 1990, 49-256
- Molina, D. and M.T. Abell : An Ion Chromatographic Method for Insoluble Chromates in Paint Aerosol. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1987; 48(10): 830-835

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

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

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

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

Pedersen, B., E. Thomsen, and R.M. Stern : Some Problems in Sampling, Analysis and Evaluation of Welding Fumes Containing Cr(VI). Ann. occup. Hyg. 1987; 31(3):325-338

Rinehart, W.E. and S.C. Gad : Current Concepts in Occupational Health: Metals - Chromium. Am. Ind.

Hyg. Assoc. J. 1986; 47(11): 696-699

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. 1992; 53(1): 57-68

Tande, T., J.E. Pettersen, and T. Torgersen : Simultaneous Determination of Cr(III) and Cr(VI) in Water by Reversed Phase HPLC, after Chelating with Sodium Diethyldithiocarbamate. Chromatographia 1980; 13:607

Taylor, J.K. : Quality Assurance of Chemical Measurement. Chelsea, MI, Lewis Publishers Inc., 1987, 20-24

Thomsen, E. and R.M. Stern: 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

World Health Organization (WHO) : Environmental Health Criteria 61: Chromium. Geneva, WHO, 1988

Zatka, V.J. : Speciation of Hexavalent Chromium in Welding Fumes Interference by Air Oxidation of Chromium. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1985; 46(6):327-331