

도금공정 6가 크롬 미스트의 공기중 및 시료채취 여과지상 환원속도에 관한 연구 - 시료채취중 환원속도와 손실 보정 -

신 용 철[‡] · 이 병 규¹⁾ · 김 선 자²⁾ · 김 향 순

인제대학교 보건안전공학과 · 한국산업안전공단 산업안전보건연구원¹⁾ · 인제대학교 낙동강유역환경연구센터²⁾

Reduction Rate of Hexavalent Chromium Mist in Air and on PVC Filter during Air Sampling in Field Plating Process - Reduction Rate during Sampling and Correction for the Loss -

Yong-Chul Shin[‡] · Byung-Kyu Lee¹⁾ · Sun-Ja Kim²⁾ · Hyang-Soon Kim

Dept. of Occupational Health and Safety, Inje University,
Occupational Safety & Health Research Institute, Korea Occupational Safety & Health Agency¹⁾
Center of Environmental Research, Inje University²⁾

Hexavalent chromium, Cr(VI), may reduce on polyvinyl chloride (PVC) filter during air sampling. This study was conducted to estimate the reduction rate of Cr(VI) on PVC filter during air sampling and an correction equation for the loss of Cr(VI) by reduction in an industrial plating process. The reduction of Cr(VI) was progressed rapidly in 60 minutes and slowly thereafter. The empirical reduction rate of Cr(VI) (Y) over sampling time (X, min) was the following: $Y = 0.916$

$-0.0208\sqrt{X}$ ($r^2=0.73$, $p<0.05$). The loss of Cr(VI) caused by reduction during sampling can be corrected using the following empirical equation: $S_c = S \times 1/Y$, where S_c = corrected value, S = analytical result, and Y = reduction rate of Cr(VI).

Key Words: hexavalent chromium, plating, PVC filter, reduction rate, correction

I. 서 론

다양한 산화상태로 존재하는 크롬(chromium)은 산화상태에 따라 독성 차이가 있고, 6가 크롬(hexavalent chromium, Cr(VI))은 불안정하여 3가 크롬(trivalent chromium, Cr(III))으로 쉽게 환원될 수 있

다고 알려져 있다(IARC, 1990). 이와 같은 크롬의 독특한 화학적 및 독성학적 성질은 이 물질 노출에 따른 유해성을 평가할 때 반드시 고려되어야 할 점이다.

일반적으로 대기중 Cr(VI)은 vanadium (v^{+2} , V^{+3} , VO^{+2}), Fe^{+2} , HSO_3^- 및 AS^{+3} 등의 환원 물질에 의해 빠른 속도로 환원될 수

있다고 알려져 있으며(EPA, 1987), 시료 채취시 시료채취 여과지상에서도 작업장 공기중에 존재하는 환원제(그라인딩 공정으로부터 발생하는 금속, 각종 유기성 입자들 등)를 포함하는 입자상물질과의 반응으로 인해 Cr(III)으로 환원될 수 있다고 알려져 있다(ISO, 2002).

특히 무수크롬산(chromium trioxide)인 Cr(VI)을 도금원액으로 사용하는 도금공정에서 공기중으로 발생하는 미스트 형태의 Cr(VI)은 위의 환경요인에 의해 쉽게

* 이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2001-002-F00078)

접수일: 2003년 3월 11일, 채택일: 2003년 6월 14일

‡ 교신저자: 신용철(경남 김해시 어방동 607번지 인제대학교 보건안전공학과)

Tel: 055-320-3676, E-mail: yeshin@inje.ac.kr

Cr(III)으로 환원될 수 있다고 알려져 있어 (ISO, 2002; OSHA, 2001) 정확한 노출평가를 위해서는 특별한 주의가 요구된다.

현재 이와 같은 도금공정을 대상으로 공기중 발생하는 Cr(VI)에 대하여 정확한 노출평가를 하기 위해 측정 및 분석 과정에서 발생할 수 있는 산화환원 양상과 환원으로 인한 손실을 예방하기 위한 연구들이 이루어지고 있다(신용철 등, 2002; 신용철과 백남원, 2002; Shin and Paik, 2000; 신용철, 1997).

모의 현장(pilot) 도금공정에서 발생한 크롬의 산화환원 상태에 관해 보고된 연구결과(Shin and Paik, 2000; 신용철, 1997)를 살펴보면 National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) 방법(NIOSH, 1994a; NIOSH, 1994b)에 따라 공기중 Cr(VI)을 PVC 여과지에 채취하는 과정 및 시료운반, 저장과정 중 Cr(VI)이 환원될 수 있다는 것이 확인되었다. 이들은 이러한 시료채취 과정에서의 환원문제를 해결하기 위해서는 새로운 시료채취방법 또는 매체의 개발이 필요함을 주장하였으며, 이와 같은 여러 가지 환원 요인들에 의한 손실을 예방하기 위해서는 시료의 추출은 염기성 용액(2% NaOH/3% Na₂CO₃)으로 하며 시료의 저장은 4℃ 이하의 저온에서 보관하도록 권고하고 있다. 또한 시료 보관시 환원에 의한 손실을 예방하기 위해 채취된 여과지 시료를 vial에 넣은 후 염기성 용액을 첨가하여 보관하는 것이 NIOSH에서 권고한 여과지 시료를 vial에 넣어 그대로 보관하는 것보다 환원으로 인한 시료손실 예방에 더욱 효과적으로 나타나 이 방법을 추천하고 있다. 최근 이와 같은 염기성 용액 보관방법은 현장 도금공정에서 발생한 Cr(VI)을 대상으로 한 연구(신용철 등, 2002; 신용철과 백남원, 2002)에서도 환원예방에 효과적이라고 증명되고 있다.

지금까지는 Cr(VI) 시료의 운반 및 저장, 전처리, 분석과정에서 일어날 수 있는 환원을 방지하기 위한 연구가 주로 이루어져 왔으며(신용철과 백남원, 1999; 윤충식 등, 1999; 신용철 등, 1997; 이은정 등, 1996), 최근에는 기존 측정방법들에 대한

비교연구(신용철 등, 2002; Bianco et al., 2000) 및 Cr(VI) 시료를 PVC 여과지로 채취하는 과정 중에 발생하는 환원에 관한 연구(신용철 등, 2002)가 일부 보고되고 있다. PVC 여과지를 이용한 Cr(VI) 시료 채취시 채취과정에서 발생하는 환원을 예방할 수 있는 방법이 우선적으로 고려되어야 하지만 아직까지 이에 대한 해결책이 완전히 정립되어 있지는 않은 실정이다. 최근에 이르러서 Health & Safety Executive(HSE)나 Occupational Safety and Health Administration(OSHA)와 같은 일부 기관들에서 이와 같은 시료채취시 여과지 상에서의 환원을 예방하기 위해 염기성 용액으로 전처리된 quartz fiber, polyvinylidene fluoride(PVDF) membrane 여과지 등을 대체여과지로 제시하고 있다 (OSHA, 2001; HSE, 1998).

비록 Cr(VI) 시료채취시 발생하는 환원을 예방하기 위한 대책이 완전히 확립되어 있지 않지만 만약 이 환원과정이 일정한 경향을 나타내며 이루어진다면 환원으로 인한 손실량을 보정식을 구하여 보정이 가능하다. 도금공정을 대상으로 한 모의 현장(pilot) 연구결과 Cr(VI)은 시료채취과정에서 시간에 따라 일정한 규칙성을 가지고 환원된다는 사실이 발견되었으며, 환원 손실에 의해 손실된 양은 손실 보정식을 구하여 보정할 수 있다고 제시하고 있다(신용철, 1997). 하지만 실제 도금공정 현장을 대상으로 시료채취시 여과지 상에서 채취시간에 따른 환원속도를 구하여 얻은 손실 보정식으로 환원으로 인한 손실량 보정에 관한 연구는 드문 실정이다.

현장 도금공정에서 발생하는 Cr(VI)이 시료채취시 PVC 여과지 상에서 채취시간에 따라 환원되는 정도가 일정한 규칙성을 가지고 이루어지는지 살펴보는 것이 우선적으로 필요하리라 판단된다. 실험실에서 수행한 연구와 실제 현장을 대상으로 한 연구는 분명히 채취시간에 따라 환원되는 속도가 차이가 있을 것이다. 현장에서는 환원요인들이 더 많이 존재하기에 환원속도가 더 빨리 이루어지리라 예상된다. 환원속도가 결정되면 환원으로 인한 손실량을 보정하기 위한 보정식을 구할

수 있을 것이다.

따라서 본 연구의 목적은 실제 도금공정에서 발생한 Cr(VI) 시료를 채취할 때 여과지 상에서 환원되는 속도를 구하고 환원에 의해 손실된 양을 보정하기 위한 보정식을 고안하는데 있다.

II. 연구 방법

본 연구를 수행한 장소는 소형의 금속 부품을 장식도금하는 도금공장으로 도금조의 전류와 온도는 각각 900 A 및 50℃ 이고 기온 및 상대습도는 각각 25℃ 및 35%이었다.

도금조 주위 공기중 정체시간의 영향을 배제하기 위해 동일한 시점에서 동시에 여러 대의 공기시료채취기(17G9 GilAir Sampler, Gilian Instrument Corp., U.S.A; Quiet-Flow Area Sampler, MSA, U.S.A.)를 이용하여 PVC 여과지(37mm dia., 5μm pore size, Nuclepore Corp.)에 각 시간대별로 여러 개의 시료를 채취하였다. 현장에서 여러 개의 공기시료를 동시에 채취하기 위해 아크릴로 제작된 시료채취 챔버(0.3m × 0.2m × 0.2m)를 사용하여 기류에 의한 영향을 최소화하였으며, 시료채취유량은 2.0±0.1 L/min 또는 2.5±0.1 L/min으로 하여 채취하였다. Cr(VI) 시료의 경우 채취된 모든 여과지 시료는 운반 및 보관시 환원으로 인한 손실을 예방하기 위해 채취 후 즉시 vial에 옮긴 후 염기성 용액(2% NaOH/3% Na₂CO₃) 5 mL를 첨가하여 운반 보관하였다.

각 시간대에서 채취한 시료의 환원정도는 Cr(VI)과 총크롬을 동시에 채취하여 총크롬에 대한 Cr(VI)의 농도 비로서 관찰하였다. 공기중 총크롬 시료는 NIOSH Method 7300(NIOSH, 1994c)에 따라 mixed cellulose ester(MCE) 여과지(37mm dia., 0.8μm pore size, Millipore Corp.)에 채취하였다.

시간에 대한 함수로서 총크롬에 대한 Cr(VI)농도비가 유의하게 감소하는지, 서로 두 변수간 유의한 상관관계를 나타내는지 분석하였다. 유의한 수준으로 농

도비가 감소되는 것이 관찰되면 회귀방정식을 이용하여 환원속도를 구하였다. Cr(VI)의 환원과 시간과의 관계를 파악하고 적절한 모델 또는 관계식을 구하기 위해 Table Curve 2D5.1(SYS- TAT Software Inc.) 프로그램을 사용하였다. 이 프로그램을 이용하여 시간대별로 측정된 총크롬에 대한 Cr(VI)의 비와 채취시간의 두 변수를 적절히 설명할 수 있는 관계식을 구하였으며 5% 유의수준에서 이 모델의 유의성을 검정하였다.

Cr(VI) 시료분석 과정은 다음과 같다. 염기성 추출용액에 담긴 PVC 여과지와 추출용액을 비이커에 옮긴 후 이 비이커를 135 °C의 hot plate 위에서 40분 정도 가열하고 증류수로 부피를 10 - 20 mL로 맞추었다. 여과지로부터 전처리 과정에 의해 추출된 Cr(VI) 시료는 표 1과 같은 조건하에서 ion chromatography(IC, Model ED-40, Dionex Corp., U.S.A)/visible absorption spectrophotometry(Model SC100, Thermo separation Products Co., U.S.A.)로 분석하였다. 이 분석방법은 NIOSH Method # 7600(NIOSH, 1994a) 및 EPA Method 218.6(EPA, 1991)을 조합한 실험철 등(1997)에 의해 제안된 방법으로 정확도 및 정밀도가 우수하며 저농도 시료의 분석에도 적합한 것으로 알려져 있다. 추정 시료량에 해당하는 양을 포함하도록 spiked sample을 제조한 후 시료와 동일한 방법으로 전처리하고 분석하여 구한 회수율로 모든 Cr(VI) 시료량을 보정하였다.

MCE 여과지에 채취된 총크롬 시료는 1 mL 질산 존재 하에서 microwave oven(MDS-2100, CEM Corp., U.S.A.)을 사용하

여 회화하였으며, 분석은 NIOSH Method 7300(NIOSH, 1994c)에 따라 유도결합플라스마-원자발광분석기(Inductively Coupled Argon Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES)로 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 시료채취중 PVC 여과지에서의 환원 속도

시료채취시간에 따른 Cr(VI) 농도, 총크롬 농도 및 총크롬에 대한 Cr(VI) 농도 비는 표 2와 같다. 시간에 따른 총크롬에 대한 Cr(VI) 농도 비의 변화 양상과 두 변수간의 관계식은 그림 1에서 보는 바와 같다.

결과에서 보듯이 채취시간에 따라 시료채취중 시료채취여과지에서의 환원이 채취시간에 따라 유의하게 일어남을 알 수 있었다($p < 0.05$). 처음 공기중으로 발생된 Cr(VI)이 계속 유지된다면 총크롬에 대한 Cr(VI)의 비가 같아야 하지만 실제 결과에서는 농도비가 점차 감소하는 것으로 나타나 PVC 여과지를 이용한 시료채취시간과 환원은 서로 관련성이 있다는 것을 알 수 있었다. 즉 채취시간이 지남에 따라 PVC 여과지상에 채취된 Cr(VI)은 여러 가지 환경적 요인들에 의해 환원이 일어난다고 할 수 있다. 채취시간을 길게 할수록 여과지상에서 머무르는 시간이 길어 그만큼 공기와 접촉하는 시간이 많아지고 따라서 공기중 환원요인에 더 오래 노출됨으로서 환원되는 양이 증가한다는 것을 알 수 있었다.

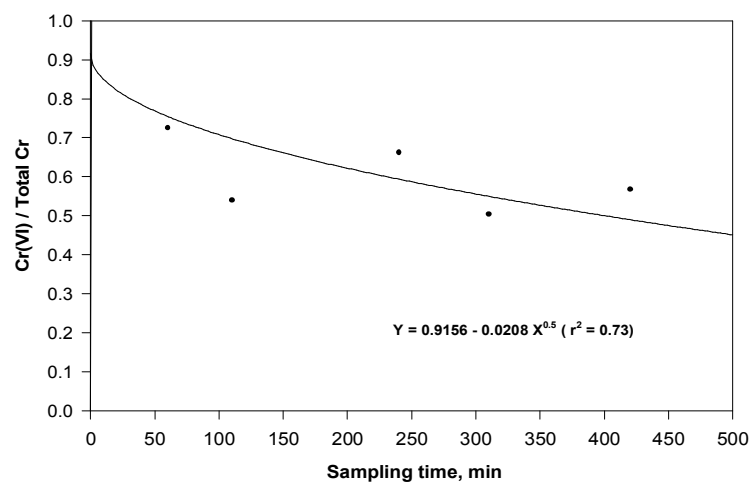


Figure 1. Reduction of Cr(VI) on PVC filter over sampling time.

Table 1. The analytical condition of ion chromatography/visible detector

Parameter	Analytical Condition
Sample loop volume	50 μ l
Guard column	Dionex IonPac NG1
Separator column	Dionex IonPac AS7
Eluent	250mm(NH ₄) ₂ SO ₄ + 100 mm NH ₄ OH
Flow rate	1.5 mL/min
Postcolumn reagent	2mm diphenylcarbohydrazide, 10% v/v CH ₃ OH, 1N H ₂ SO ₄
Postcolumn flow rate	0.5mL/min
Mixing device	Membrane reactor and reaction coil
Detector wavelength	540nm

최초 60분 동안 채취시 총크롬에 대한 Cr(VI)의 농도비가 0.73으로 나타났으며 60분 이상 채취시는 농도비가 0.51 - 0.66으로 나타났다. 즉, 60분 동안 채취시 대부분 환원이 빨리 일어나며 이후에는 느리게 환원이 발생했음을 알 수 있었다.

본 연구에서 시료채취 당시 작업장내 도금작업은 채취시간 동안 계속 이루어 지지는 않고 간헐적으로 이루어 졌으며, 일시적으로 도금조를 가동하지 않기도 하였다. 이는 공기중으로 크롬 미스트가 계속 발생되지 않은 것을 의미하며, 이와 같은 이유로 표 2의 결과에서 채취시간이 증가할수록 비례적으로 총크롬 양이 증가하지 않은 것을 설명할 수 있다. 그리고 310분에서의 총크롬 농도가 240분에서의 결과값보다 오히려 조금 낮게 나타난 원인은 시료채취챔버 내 일시적으로 불균일한 기류의 영향 때문이라고 판단된다.

그림 1에서 농도비와 채취시간의 두 변수간 관계를 설명하기 위해 나타낸 비선형 회귀모델은 결정계수(coefficient of determination, r^2)가 0.73으로 두 변수간 인과관계가 비교적 높음을 알 수 있었으며, 이 회귀모델은 통계적으로도 유의하였다 ($p < 0.05$). 즉, 채취시간이 지남에 따라 환원이 유의하게 일어난다는 사실을 알 수 있었다.

이와 같이 PVC 여과지를 이용하여 도금조에서 발생하는 Cr(VI)시료를 채취시간을 달리하여 채취한 후 분석한 결과 채취시간과 Cr(VI)의 환원은 서로 인과관계가 있음을 알 수 있었다. 대체로 채취시간 1시간 내에 비교적 환원이 빠른 속도로 진행되며, 이후 시간동안에도 환원은 진행

되지만 환원되는 속도가 서서히 진행된다 는 사실을 알 수 있었다. 공기중으로 발생된 Cr(VI)이 PVC 여과지에서 작업장내 여러 가지 환원요인에 의해 쉽게 환원되어 대략 2시간 이후에는 처음 발생된 양의 절반 가까이 환원이 이루어져 일반적인 작업환경측정에 필요한 8시간 채취시간 동안의 결과는 상당히 과소평가 될 우려가 있을 것으로 판단된다.

실험실에서 Pilot 도금조를 이용하여 채취시간에 따라 Cr(VI) 환원양상을 살펴본 신용철(1997), Shin and Paik(2000)의 연구 결과에서도 역시 채취시간과 Cr(VI) 환원은 서로 관계가 있음을 설명하고 있다. 하지만 이 연구에서 환원되는 속도는 본 연구결과에 비해 다소 느리게 진행되는 수준이었다. 이와 같이 차이가 나는 이유는 실제 현장 도금조와 실험실에서 제조한 도금조 주위의 환경적 차이 등의 원인으로 나타난 결과라 판단된다. 현장 도금 작업장내에서는 실제로 환원을 유발할 수 있는 요인들이 실험실보다는 더 다양하고 많기 때문에 환원이 더 많이 이루어질 수 있을 것으로 생각된다.

일반적으로 현장 도금공정 중 발생하는 Cr(VI)은 방해물질인 산이 존재하는 환경에서는 쉽게 환원이 발생된다고 알려진 바 있다(HSE, 1998; ISO, 2002). 본 연구의 대상 사업장 역시 도금과정의 하나로 산 세척공정이 존재하고 있었으며 니켈도금과 같은 다른 도금공정이 함께 존재하여 작업장내 산 증기가 계속 발생하고 있는 상황이었다. 따라서 본 연구결과에서 나타난 빠른 환원속도는 이러한 환원요인에 따른 것으로 판단된다.

작업장내 산 외에도 Cr(VI)의 환원에 영

향을 미치는 요인으로 여과지상에서의 미스트 시료중 수분의 증발과 관련하여 크롬 미스트가 여과지에서 건조되면서 환원 물질과의 반응을 촉진시키는 역할을 하는 것으로도 추정되고 있다(신용철, 1997). 즉, 미스트가 건조되면서 크롬은 환원유발 물질을 포함하고 있는 공기와 접촉할 수 있는 기회가 많아져 환원이 진행되는 것으로 생각된다. 이와 같은 수분과의 관계로 유추해 보건대 계절별 작업장내 온도에 따른 상대습도의 변화도 Cr(VI)의 환원과 상당히 밀접한 관련이 있을 것으로 추정되며, 이는 환원속도에도 영향을 미칠 것으로 생각된다. 하지만 단순히 계절별 상대습도만으로 환원되는 양과 환원속도를 추정하기에는 작업장내 환기상태, 기류 및 온도 등 복합적인 환경요인이 함께 간섭하기 때문에 쉽지 않을 것으로 여겨진다.

이와 같은 결과로 보아 일반 작업환경 측정에 필요한 8시간 시료채취의 경우 공기중으로 방출된 Cr(VI)은 시료채취매체에서의 공기접촉시간으로 인한 환원으로 실제 Cr(VI)의 정확한 노출량을 과소평가하기 쉽다는 것을 알 수 있다. 그러므로 정확한 노출평가를 위한 측정을 위해서는 환원으로 인한 손실을 최소한으로 줄일 수 있는 PVC 외 다른 시료채취매체를 사용하든지 또는 기 8시간으로 측정된 6가 크롬의 양에 대하여 환원으로 인한 손실량을 보정하여 농도를 산출하여야 할 것이다.

2. 환원에 따른 6가 크롬의 손실 보정

위 결과에서 보듯이 도금공정에서 발

Table 2. Ratio of airborne Cr(VI) to total Cr concentrations by sampling time

Sampling Time, Min	Total Cr Conc. Mean±SD, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Cr(VI) Conc. Mean±SD, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Cr(VI)/Total Cr
60	0.248±0.042	0.180±0.102	0.726
110	0.262±0.055	0.141±0.076	0.540
240	0.552±0.022	0.366±0.029	0.663
310	0.513±0.126	0.259±0.099	0.505
420	0.588±0.150	0.334±0.146	0.568

Note : The number of samples in each set = 3.

생된 Cr(VI)은 현재 널리 이용되고 있는 PVC 여과지를 이용한 시료채취시 여과 지상에서 채취시간이 지남에 따라 공기 중 환원요인들과의 접촉으로 인해 서서히 환원이 진행된다는 사실을 알 수 있었다. 이와 같은 환원으로 인한 손실을 보정하기 위한 식을 고안하기 위해 먼저 그림 1에 나타난 바와 같은 관계식을 산출하였다. 시료채취시간과 Cr(VI) 손실간의 관계식은 다음 식 1과 같이 나타남을 알 수 있었다.

$$Y = 0.916 - 0.021 \sqrt{X} \dots\dots\dots (1)$$

Y : 감소율, Cr(VI)/Total Cr
X : 시료채취시간, 분

이 관계식으로 실제 채취시간이 지남에 따라 각 시점에서 총크롬에 대한 Cr(VI)의 비인 감소율을 살펴보면 채취시간 1시간 후에는 실제 양의 약 25% 감소됨을 알 수 있었으며, 2시간 후에는 31%, 4시간 후에는 41%, 8시간 후에는 각각 54%로 감소됨을 알 수 있었다.

일정시간 채취한 Cr(VI) 시료의 분석값에 감소율(공식 1)을 적용하여 구한 보정식은 다음 식 2와 같다.

$$S_c = S \times 1/Y \dots\dots\dots (2)$$

S_c : 시료채취중 손실 보정 값
S : 분석값
Y : 감소율(식 1)
X : 시료채취시간, 분

이 보정식은 연구 대상 사업장의 다른 모든 사업장에서의 손실을 정확히 보정한다고 보증할 수 없다. 왜냐하면 사업장마다 도금조건이나 도금조 주위 온도, 습도, 기류, 산 농도들 환경조건이 다를 수 있기 때문이다. 특히, 산이 존재하는 환경에서는 Cr(VI)이 쉽게 환원되는 것으로 밝혀졌으므로(HSE, 1998; OSHA, 2001; ISO, 2002), 공기중 산 농도와 Cr(VI) 환원과의 정량적인 관계를 밝히는 추가적인 연구가 필요하다.

향후 제철, 도금조건, 산 농도 등 가능한 다양한 요인들을 함께 고려한 Cr(VI) 환원 보정식의 개발이 이루어져야 할 것이다.

IV. 결 론

본 연구는 도금공정을 대상으로 널리 사용되고 있는 PVC 여과지에서의 시료채취중 Cr(VI) 환원 속도를 구하고, 이에 근거한 환원 손실량을 보정하기 위한 보정식을 고안하였다. 본 연구결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. PVC 여과지를 이용하여 도금 사업장에서 발생하는 Cr(VI) 시료채취시 시간에 대한 함수로 환원이 발생함을 확인하였다. 현장 도금공정에서 1시간 동안 시료채취시 총크롬에 대한 Cr(VI) 농도비는 0.75로서 25%의 손실이 일어났다. Cr(VI)의 환원은 1시간 내에 빠르게 진행되고 이후에는 느리게 진행되었다. 연구 대상 사업장에서의 총크롬에 대한 Cr(VI) 농도비(Y)와 시료채취시간(X, 분)의 회귀방정식은 $Y = 0.916 - 0.021 \sqrt{X}$ 로 이 회귀모델은 통계적으로 유의하였다($r^2=0.73$, $p<0.05$).

2. 본 연구 대상 도금공정에서 PVC 여과지에 채취된 Cr(VI)은 시료채취시간에 따라 일정한 규칙성을 가지고 환원이 일어나므로 다음의 보정식을 이용하여 환원에 의한 손실 양을 보정할 수 있을 것이다.

$$S_c = S \times 1/Y$$

S_c = 보정값
S = 분석값
 $Y = 0.916 - 0.021 \sqrt{X}$,
X : 시료채취시간, 분

REFERENCES

신용철. 도금공정 공기중 6가 크롬의 환원 및 보정에 관한 연구. 서울대학교 보건대학원 박사학위논문, 1997, p.31-91
신용철, 오세민, 백남원. Ion Chromatography/Visible Absorbance Detection을 이용한 Cr(VI) 분석의 정확도 및 정밀도 평가. 한국산업위생학회지 1997;

7(2):223-232
신용철, 백남원. 저장 및 분석중 도금공정 Cr(VI) 시료의 환원에 관한 연구, 한국환경위생학회지 1999;25(2):8-17
신용철, 백남원, 이광용, 이병규, 이지태. 현장 도금 공정에서 PVC 여과지에 채취된 6가 크롬의 환원, 한국환경위생학회지 2002;28(1):41-50
신용철, 백남원. PVC 여과지에서의 환원방지를 위해 개발된 공기중 6가 크롬 측정방법의 현장 평가, 한국환경위생학회지 2002;28(2):109-116
신용철, 이병규, 이지태. 공기중 6가 크롬 측정 방법 비교 - 검출한계, 정확도 및 정밀도, 2002;18(1):39-49
이은정, 노재훈, 원종욱, 전미령, 조명화, 김치년. 전처리방법에 따른 불용성 6가 크롬분석에 관한 연구, 한국산업위생학회지 1996;6(2):292-300
윤충식, 백남원, 김정한, 박동욱, 최상준, 김신범, 채현병. 초음파 전처리에 의한 용접증 중 6가 크롬의 분석, 한국분석과학회지 1999;12(5):447-459
Boiano, JM, Wallace ME, Sieber WK, Groff JH, Wang J, Ashley K. Comparison of three sampling and analytical methods for the determination of airborne hexavalent chromium, J. Environ. Monit 2000;2(4): 329-333.
U.S. Environmental Protection Agency (EPA). *Extremely Hazardous Substances List and Threshold Planning Quantities, Emergency Planning and Release Notification Requirements*. Federal Register 52:13378-13410, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., 1987
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. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, 1991

- United Kingdom Health and Safety Executive (HSE). *Methods for the Determination of Hazardous Substances, MDHS 52/3 - Hexavalent chromium in chromium plating mists: Colorimetric field method using 1,5-diphenylcarbazide*, HSE Books, Sudbury, United Kingdom, 1998, p.1-13
- International Agency for Research on Cancer (IARC). 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, 1990
- ISO. ISO/DIS 16740.3: Workplace air-Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter - Method by ion chromatography and spectrophotometric measurement using diphenyl carbazide, 2002, p.32-35
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Chromium, Hexavalent (Method 7600), in *NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAM)*, 4th Ed., Edited by P.M. Eller, DHHS/NIOSH Pub. No. 94-113, NIOSH, Cincinnati, OH, 1994a
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Chromium, Hexavalent (Method 7604), in *NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAM)*, 4th Ed., Edited by P.M. Eller, DHHS/NIOSH Pub. No. 94-113, NIOSH, Cincinnati, OH, 1994b
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Elements by ICP (Method 7300). in *NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)*, 4th Ed., Edited by P.M Eller, DHHS/NIOSH Pub. No. 94-113, NIOSH, Cincinnati, OH, 1994c
- Occupational Safety and Health Administration (OSHA). *Hexavalent Chromium (USDOL/ OSHA Method W4001)*, Salt Lake City, Utah, 2001. Available from: URL:http://www.gov/dts/sltc/methods/toc_c.html.
- Shin YC, Paik NW. Reduction of Hexavalent Chromium Collected on PVC Filter, *AIHAJ*, 2000;61(4): 563-567