

## 도금공정 공기중 6가 크롬 시료채취여과지 비교에 관한 연구

이병규 · 신용철\*†

한국산업안전공단 산업안전보건연구원, \*인제대학교 보건안전공학과

### Comparison of Sampling Filters for Airborne Hexavalent Chromium in Plating Operation

Byung Kyu Lee · Yong Chul Shin\*†

Occupational Safety & Health Research Institute, Korea Occupational Safety & Health Agency

\*Dept. of Occupational Health and Safety, Inje University

(Received April 9, 2003; Accepted May 29, 2003)

#### ABSTRACT

Hexavalent chromium may reduce on polyvinyl chloride (PVC) filter during sampling and storage of samples. Recently, new or modified filters for preventing Cr(VI) from the reduction has been introduced. Thus, this study was performed to compare the reduction behaviors of Cr(VI) on several sampling filters and to find the most appropriate filter for airborne Cr(VI) sampling in plating operation. The results were as follows. 1. There were statistically significant differences among PVC, polytetrafluoroethylene (PTFE), glass fiber (GF) and polyvinylidene fluoride (PVDF) filters in recovery rates of spiked Cr(VI) samples by storage time( $p < 0.05$ ). There was no significant difference between PVC and PTFE filters( $p > 0.05$ ). The PVC and PTFE filters showed higher recoveries than GF and PVDF filters( $p < 0.05$ ). 2. The quartz fiber(QF) filter treated with an alkali solution(2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1% NaOH) showed a significantly higher recovery of Cr(VI) by storage time than other filters(GF and QF filter)( $p < 0.05$ ). There was no difference in recovery of Cr(VI) between alkali-treated and untreated GF filters( $p > 0.05$ ). But the QF filters treated with two alkali solution showed a significantly higher recovery than the untreated QF filter( $p < 0.05$ ). There was no significant difference in recovery of Cr(VI) between QF filters treated with 1% NaOH and 2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>( $p > 0.05$ ). In conclusion, treatment of QF filters with alkali solution was most effective in protecting from the reduction of Cr(VI).

**Keywords:** Hexavalent chromium, Reduction, PVC, PTFE, Glass fiber, Quartz fiber, Filter, Alkali treatment

#### I. 서 론

인간에게 암을 유발하는 발암물질로 알려진 Cr(VI)은 현재 여러 산업에 사용되고 있다. 특히 수용성의 Cr(VI)인 무수크롬산을 도금원액으로 사용하는 크롬도금 사업장에서 공기중으로 발생하는 크롬 미스트에 대하여 지금까지 많은 관심을 가지고 연구가 진행되어 왔다.

지금까지 Cr(VI) 시료의 운반 및 저장, 전처리, 분석 과정에서 일어날 수 있는 환원을 방지하기 위한 연구가 주로 이루어져 왔으며,<sup>1-5)</sup> 최근에는 기존 측정방법들

에 대한 비교연구<sup>6,7)</sup> 및 Cr(VI) 시료를 polyvinyl chloride(PVC) 여과지로 채취하는 과정 중에 발생하는 환원에 관한 연구<sup>8)</sup>가 일부 보고되고 있다. 하지만 이와 같은 PVC 여과지상에서의 환원을 예방하기 위한 방안에 관한 연구는 드문 실정이다. PVC 여과지상에서 발생할 수 있는 환원을 방지하기 위해서는 위 연구자들이 주장한 바와 같이 새로운 시료채취매체의 개발 및 기존 PVC 여과지의 보완 또는 개선이 필요하다.

현재까지 시료채취매체로 가장 널리 사용되고 있으며 Cr(VI)이 안정한 여과지로는 유리섬유(glass fiber, GF) 여과지와 PVC 여과지가 보고되고 있다.<sup>9)</sup> 하지만 GF 여과지는 전처리시 유리섬유가 용액 중에서 해체되어 분석을 어렵게 함으로 일반적으로 PVC 여과지가 많이 사용되고 있는 실정이다.<sup>10-12)</sup> 이 외에도 최근 국제표준 기구(International Organization for Standardization,

†Corresponding author : Dept. of Occupational Safety and Health, Inje University  
Tel: 82-55-320-3676, Fax: 82-55-325-2471  
E-mail : yeshin@inje.ac.kr

ISO에서 작업장 공기중 Cr(VI)의 결정방법에 대한 개정중인 문서를 보면 앞의 두 가지 여과지 외에도 polyvinylidene fluoride(PVDF) membrane 여과지, polytetrafluoroethylene(PTFE) membrane 여과지, vinyl/acrylic co-polymer membrane 여과지, quartz fiber (binderless)(QF) 여과지 또한 공기중 Cr(VI) 시료채취에 사용 가능하다고 명시하고 있다.<sup>13)</sup> 또한 영국의 보건안전부(Health & Safety Executive, HSE)에서는 크롬도금 미스트 중 Cr(VI) 측정시 사용하는 시료채취매체로 1M NaOH 용액으로 전처리한 PVDF 여과지 및 vinyl/acrylic co-polymer membrane 여과지를 권고하고 있다.<sup>14)</sup> 도금공정과 같은 환경에서는 작업장내 환원을 유발할 수 있는 다른 공정들이 주로 함께 존재하기 때문에 시료채취매체의 선택에 있어서 주의할 것을 명시하고 있다.

최근 시료채취중 환원으로 인한 손실을 예방하기 위해 Occupational Safety and Health Administration (OSHA)에서는 wipe sample에 있어서 Cr(VI) 측정 및 분석방법에 대한 방법을 개발하여 보고하였다.<sup>15)</sup> 이 방법은 비록 wipe sample에 있어서의 Cr(VI) 측정 및 분석방법이지만 시료채취에 사용되는 여과지로 PVC 여과지 외에 QF 여과지(binderless)를 소개하고 있다. 특히 도금공정에서 채취된 wipe sample의 경우는 채취에 사용된 PVC 여과지 및 QF 여과지를 시료채취 직후 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/2% NaHCO<sub>3</sub> 용액 5 ml에 담구어 저장할 것을 권하고 있다. 이것 대신 1% NaOH 알칼리 용액으로 전처리된 QF 여과지로 시료채취 한 경우는 시료채취 즉시 알칼리 용액에 담구어 저장하지 않아도 된다고 명시하고 있다. 이와 같이 도금공정에서는 시료채

취중 산(acid)이나 다른 환원유발물질들에 의해 환원이 일어나기 때문에 일반적인 공기중 시료채취에서도 적절한 조치가 필요하리라 여겨진다.

이상과 같이 여러 기관에서 보고된 결과를 보면 Cr(VI)의 시료채취시 시료채취매체의 선정은 Cr(VI)과 반응하지 않는 재질로 만든 여과지를 사용하도록 권고하고 있다. 현재까지 발표된 연구논문에서는 주로 단일의 여과지에 대해 독립적인 평가가 이루어져 왔다. 따라서 본 연구의 목적은 여러 가지 여과지상에서 Cr(VI) 환원정도를 비교·평가함으로써 공기중 Cr(VI) 채취에 적합한 여과지를 선정하는데 필요한 기초자료를 제시하고자 하는 데 있다.

## II. 연구방법

### 1. 연구대상 여과지

본 연구에서 여과지간 안정성을 비교평가하기 위해 사용한 여과지들의 종류 및 특성은 Table 1과 같다.

GF 여과지와 QF 여과지의 경우 알칼리 용액으로의 전처리는 실험실내에서 해당 알칼리 용액에 여과지를 완전히 젖게 한 후 상온(15~25°C)의 실험실내 공기중에서 하루동안 건조시켜 사용하였다.

### 2. 시료 분석

Cr(VI) 시료의 전처리 과정은 Cr(VI)이 첨가된 각 여과지들을 National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) Method 7604<sup>16)</sup> 방법에 따라 50 ml 비이커에 옮긴 후 추출용액인 알칼리 용액(2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 5 ml를 첨가하여 135°C의 가열판

Table 1. Type and characteristics of filters tested

Type of filters	Characteristics of filter				
	Treatment	Diameter(mm)	Pore size (μm)	Thickness(mm)	Manufacturer
<b>Membrane</b>					
Polyvinyl chloride(PVC) membrane	-	37	5	-	Nuclepore Corp.
Polytetrafluoroethylene(PTFE) membrane	-	37	0.45	-	SKC Inc.
Polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane	-	25	0.45	-	Pall(Gelman) Corp.
<b>Fibrous(binderless)</b>					
Glass fiber	-	37	-	1	Pall(Gelman) Corp.
Glass fiber treated with alkali	2% NaOH/3% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	37	-	1	Pall(Gelman) Corp.
Quartz fiber	-	37	-	0.45	SKC Inc.
Quartz fiber treated with alkali	2% NaOH/3% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	37	-	0.45	SKC Inc.
Quartz fiber treated with alkali	1% NaOH	37	-	0.45	SKC Inc.

**Table 2.** Analytical conditions of ion chromatography

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

(hot plate) 위에서 40분 정도의 시간 동안 가열하여 전처리 하였다. 가열이 끝나면 비이커에 남아 있는 용액을 20 ml 부피의 용량플라스크에 넣고 증류수로서 20 ml로 맞추었다. GF와 같은 일부 여과지 시료의 경우 가열로 인한 전처리 후 섬유가 분해되어 용액중에 부유하게 되는데 이와 같은 시료는 syringe filter를 이용하여 여과한 후 분석하였다.

여과지로부터 전처리 과정에 의해 추출된 Cr(VI) 시료는 ion chromatograph(IC, Model ED-40, Dionex Corp., U.S.A)/visible detector(VAD, Model SC100, Thermo separation Products Co., U.S.A.)를 이용하여 분석하였다. 이와 같은 IC/VAD 방법은 NIOSH 방법<sup>16)</sup> 및 U.S. Environmental Protection Agency(EPA) 방법<sup>17)</sup>을 조합한 신용철 등의 연구자들에 의해 제안된 방법<sup>5)</sup>으로 정확도 및 정밀도가 우수하며 저농도 시료의 분석에도 적합한 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 사용한 IC/VAD의 자세한 조건은 Table 2와 같다.

**3. 여과지간 Cr(VI) 안정성 비교**

1) 여과지별 안정성 비교

실제 도금공정에서 사용하는 무수크롬산(chromium trioxide)과 황산으로 구성된 도금원액을 미리 채취하여 이를 1/200로 희석한 후 희석한 용액에서 5  $\mu$ l를 취해 PVC, PTFE, GF 및 PVDF 여과지에 직접 첨가하였다. 이들 각각의 여과지를 실험실내 공기중에 여러 시간대별로 방치하여 시간에 따른 여과지간 환원양상을 살펴보았다. 방치시간대별 각 여과지의 수는 3~5개로 하여 서로 비교평가 하였다. 공기중 방치시 실험실내 온도는 15~25°C 내외로 유지하였다. 각 여과지간 비교평가는 여과지에 첨가한 양과 동일한 희석된 도금원액 5  $\mu$ l를 직접 용액 속에 첨가한 후 이 용액시료를 여과지시료 분석시 동시에 분석함으로써 이 희석원액 자체

의 검출 양을 기준으로 각 여과지들에서 검출된 양 즉, 회수율로서 비교평가 하였다.

2) 여과지의 알칼리 용액 전처리에 따른 Cr(VI) 환원 방지 효과 비교

먼저 여과지에서의 Cr(VI) 환원손실을 예방하기 위한 방법으로서 여과지의 알칼리 용액(2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 전처리 효과에 대한 비교평가를 수행하였다. 알칼리 용액으로 전처리가 가능한 GF 및 QF 여과지와 전처리 하지 않은 이들 여과지 및 PVC 여과지를 대상으로 실험을 수행하였다. PVC와 PTFE 여과지의 경우는 여과지 특성상 소수성의 성질로 물과 같은 용액에 잘 젖지 않기 때문에 이들 여과지는 전처리가 불가능 하였다.

최근 일부 기관들에서는 여과지상에서의 Cr(VI) 환원 예방을 위해서 위 2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액 외 1M NaOH 및 1% NaOH 알칼리 용액으로 여과지를 전처리 할 것을 권하고 있다. 이와 같이 두가지 알칼리 용액 종류에 따른 차이를 비교하기 위해 QF 여과지를 대상으로 2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 1% NaOH 용액으로 동시에 여과지를 각각 전처리 하여 비교평가 하였다. 환원방지 효과의 비교를 위해 전처리 하지 않은 QF 여과지도 연구대상 여과지에 포함시켰다.

알칼리 용액 전처리 효과 및 알칼리 용액 종류에 따른 Cr(VI) 환원방지 효과 비교를 위해 현장 도금원액을 1/333로 희석한 후 이 희석용액에서 10  $\mu$ l를 취해 각 여과지에 직접 첨가한 후 실험실내 공기중에 여러 시간대별로 방치하여 시간에 따른 각 여과지에서의 환원 양상을 살펴보았다.

**4. 자료분석**

본 연구의 자료는 SigmaPlot 5.0 for Windows (Version 5.0, Jandel Corp.) 및 SPSS for Windows Release 10.0.7(SPSS Inc.) 통계 프로그램을 이용하여 분석하였다. 분산분석(variance analysis) 및 Tukey의 다중비교법을 이용하여 5% 유의수준에서 각 여과지간 검출량 및 회수율의 차이, 공기중 방치시간에 따른 각 여과지간 차이를 검정하였다.

**III. 연구결과**

**1. PVC, PTFE, GF 및 PVDF 여과지상 Cr(VI) 안정성 비교**

현재 공기중 6가 크롬 시료채취에 많이 사용되고 있는 PVC 여과지에서도 시료채취중에 환원이 일어난다고 보고된 바 있다.<sup>10,13,14)</sup> 그러므로 PVC 여과지를 대

**Table 3.** Reduction of Cr(VI) on PVC, PTFE, GF and PVDF filters by time

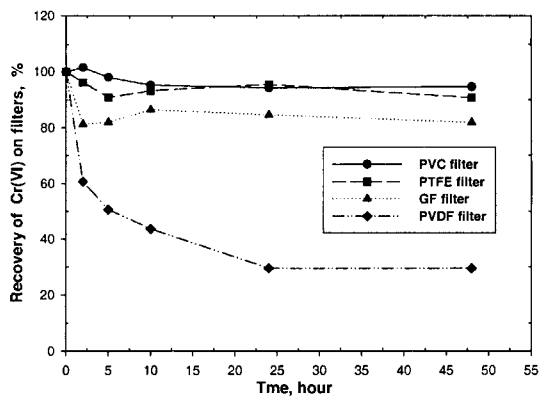
Time, hour	Amount spiked, <sup>a)</sup> µg		Amount measured, µg							
			PVC		PTFE		GF		PVDF	
	N	Mean ± SD	N	Mean ± SD	N	Mean ± SD	N	Mean ± SD	N	Mean ± SD
2	4	5.32 ± 0.16	5	5.40 ± 0.15	5	5.11 ± 0.15	3	4.32 ± 0.07	5	3.23 ± 0.19
5	4	5.56 ± 0.21	4	5.45 ± 0.22	5	5.06 ± 0.12	5	4.56 ± 0.25	4	2.82 ± 0.16
10	4	5.18 ± 0.22	5	4.93 ± 0.25	5	4.83 ± 0.12	5	4.48 ± 0.23	4	2.26 ± 0.16
24	4	5.62 ± 0.19	5	5.29 ± 0.22	5	5.36 ± 0.17	5	4.75 ± 0.38	3	1.66 ± 0.12
48	4	5.19 ± 0.08	5	4.91 ± 0.15	5	4.71 ± 0.17	4	4.25 ± 0.26	4	1.53 ± 0.14

<sup>a)</sup>The amount of Cr(VI) in the diluted plating solution.

**Table 4.** Recovery of Cr(VI) on PVC, PTFE, GF and PVDF filters by time

Time, hour	Recovery, <sup>a)</sup> %			
	PVC	PTFE	GF	PVDF
2	101.6	96.1	81.2	60.7
5	98.0	90.9	82.0	50.6
10	95.2	93.3	86.5	43.7
24	94.2	95.4	84.6	29.5
48	94.5	90.7	81.8	29.4

<sup>a)</sup>The ratio of Cr(VI) on filters to the diluted plating solution.



**Fig. 1.** Reduction of Cr(VI) on four types of filters(untreated) by time. The plating bath solution was added as Cr(VI) to filters.

체할만한 여과지를 찾기 위해 PTFE, GF, PVDF 여과지를 대상으로 실험을 수행하였다.

각 여과지마다 Cr(VI)의 변화량은 시료 제조에 사용된 희석된 도금원액중 Cr(VI) 양에 대한 여과지 시료중 Cr(VI) 양의 비인 회수율로 표현하였다. 그 결과는 Table 3, Table 4 및 Fig. 1과 같다.

위 결과에서 보듯이 4가지 여과지간에 차이가 나는

것을 알 수 있었다. 먼저 PVC 여과지의 경우 공기중 방치시간이 지남에 따라 1일 이내에 회수율이 94% 정도로 낮아졌으며, PTFE 여과지의 경우 첨가 후 1일 이내에 비교적 변동이 있지만 PVC 여과지와 비슷한 수준이었다. 하지만 2일 후에는 회수율이 90%까지 감소하는 것으로 나타났다. GF의 경우 시료첨가 후 2일이 지날 때까지 거의 80%~86% 정도의 낮은 회수율을 보여 앞의 두 가지 여과지와는 확실히 차이가 남을 알 수 있었다. 마지막으로 PVDF 여과지는 첨가 후 2시간 후에 회수율이 60%로 급격히 감소된 후 계속 환원이 일어나 2일 후에는 대략 30% 정도까지 감소되는 것으로 나타났다.

각 시간대별로 여과지들간 유의한 차이가 있는지 분산분석 및 Tukey의 다중비교법을 실시한 결과, PVC 여과지와 PTFE 여과지는 시료 첨가 후 모든 시간대에서 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다( $p > 0.05$ ). GF 여과지의 경우 첨가 후 10시간 후의 결과에서만 단지 PTFE 여과지와 유의한 차이가 없을 뿐( $p > 0.05$ ), 다른 시간대에서는 기타 여과지들 모두와 유의한 차이가 있음을 알 수 있었다( $p < 0.05$ ). 그리고 PVDF 여과지의 경우 모든 시간대에서 기타 여과지들에 비해 유의하게 낮은 수준으로 나타났다( $p < 0.05$ ). 대체적으로 시료첨가 후 이틀까지는 PVC 및 PTFE 여과지가 기타 다른 여과지들에 비해 상대적으로 안정하다는 것을 알 수 있었다.

## 2. 알칼리 용액으로 처리한 여과지의 환원방지 효과

위 실험에서 사용된 여과지 외 최근 OSHA에서는 Cr(VI) wipe sample의 시료채취시 사용되는 매체로 PVC 여과지 외 QF(binderless) 여과지 및 알칼리 용액(1% NaOH)으로 전처리한 QF(binderless) 여과지를 소개하고 있다.<sup>15)</sup> 본 연구에서도 실험실내 연구로 먼저 위 QF 여과지 및 알칼리 용액으로 전처리 한 QF 여과지의 안정성을 희석된 도금원액을 첨가하여 검정하

**Table 5.** Reduction of Cr(VI) on PVC, GF, 2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-treated GF/QF, QF and 1% NaOH-treated QF filters after spiking 6 µg Cr(VI)

Time, day	Amount spiked, <sup>a)</sup> µg		Amount measured, µg				
	Mean ± SD	PVC	GF	GF(Alkali) <sup>b)</sup>	QF	QF(Alkali) <sup>b)</sup>	QF(Alkali) <sup>c)</sup>
1	5.92 ± 0.12(n=8)	5.57 ± 0.46(n=7)	4.99 ± 0.29(n=6)	4.88 ± 0.33(n=7)	5.01 ± 0.33(n=7)	5.78 ± 0.24(n=7)	5.75 ± 0.05(n=4)
2~3	5.84 ± 0.14(n=8)	5.46 ± 0.39(n=7)	5.01 ± 0.35(n=7)	5.15 ± 0.35(n=6)	4.68 ± 0.25(n=7)	5.84 ± 0.23(n=7)	5.55 ± 0.09(n=3)
6~7	5.99 ± 0.16(n=8)	5.29 ± 0.13(n=7)	5.16 ± 0.19(n=6)	5.04 ± 0.23(n=6)	4.32 ± 0.37(n=7)	6.14 ± 0.16(n=7)	6.23 ± 0.12(n=4)
13~14	5.79 ± 0.12(n=8)	5.28 ± 0.13(n=7)	4.75 ± 0.23(n=7)	5.17 ± 0.56(n=4)	4.20 ± 0.35(n=7)	5.62 ± 0.25(n=7)	5.46 ± 0.22(n=4)

<sup>a)</sup>The amount of Cr(VI) in the diluted plating solution.

<sup>b)</sup>Filter was treated with 2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

<sup>c)</sup>Filter was treated with 1% NaOH.

**Table 6.** Recovery of Cr(VI) on PVC, GF, QF, 2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-treated GF/QF and 1% NaOH-treated QF filters by time

Time, day	Recovery, <sup>a)</sup> %					
	PVC	GF	GF (Alkali) <sup>b)</sup>	QF	QF (Alkali) <sup>b)</sup>	QF (Alkali) <sup>c)</sup>
1	94.2	84.4	82.5	84.8	97.7	97.2
2~3	93.6	85.9	88.2	80.2	100.0	95.0
6~7	88.4	86.2	84.1	72.1	102.5	104.0
13~14	91.2	82.1	89.3	72.5	97.0	94.3

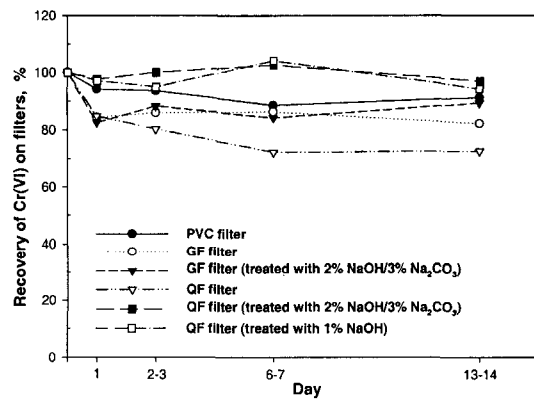
<sup>a)</sup>The ratio of Cr(VI) on filters to the diluted plating solution.

<sup>b)</sup>Filter was treated with 2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

<sup>c)</sup>Filter was treated with 1% NaOH.

었다. 여기에 GF 여과지 또한 알칼리 용액(2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)으로 전처리 하여 함께 안정성을 비교분석 하였다. QF 여과지의 경우 OSHA에서 소개하고 있는 전처리용 알칼리 용액인 1% NaOH 용액과 아울러 Cr(VI) 시료 추출에 사용되는 2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 각각 전처리 하여 안정성을 살펴보았다. 이러한 여과지의 안정성을 검증한 결과는 Table 5, Table 6 및 Fig. 2와 같다.

위 결과들을 살펴보면 회색된 도금원액을 첨가한 지 3일 후에는 PVC 여과지 및 알칼리 용액(2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1% NaOH)으로 전처리 한 QF 여과지간 검출량은 유사하였다(p>0.05). 그러나 6~7일 후 PVC 여과지에서의 검출량은 알칼리로 처리한 QF 여과지에서의 검출량보다 유의하게 낮았다(p<0.05). 13~14일 후, Cr(VI) 은 검출량은 PVC 여과지에서 보다 알칼리 용액으로 전처리한 QF 여과지에서 높은 경향을 보이고 있으나 통계적으로 유의하지 않았다(p>0.05). 이와 같은 결과는 14일 이후에는 알칼리로 처리된 QF 여과지에서도 Cr(VI) 환원 가능성을 시사해 준다. 이를 확인



**Fig. 2.** Reduction of Cr(VI) on six types of filters by time. The plating bath solution was added as Cr(VI) to filters.

하기 위한 추가적인 연구가 필요할 것이다.

GF 여과지와 전처리한 GF 여과지에서의 Cr(VI) 검출량은 전처리한 QF 여과지 등 다른 여과지들에 비해 유의하게 낮았다(p<0.05). 알칼리 용액으로 전처리 하지 않은 QF 여과지는 1일 후의 결과를 제외하고는 다른 여과지들에 비해 검출량이 적었다.

PVC 여과지의 경우 시간경과에 따라 회수율이 낮아 지고 있지만 통계적으로 유의한 차이는 없었다(p>0.05). GF 여과지 및 알칼리 용액으로 전처리한 GF 여과지 역시 방치시간에 따른 유의한 차이는 없었지만(p>0.05), 대체로 다른 여과지들에 비해 전반적으로 회수율이 낮 았다. QF 여과지는 1일 후보다 6~7일 및 13~14일 후의 검출량이 유의하게 낮았으며(p<0.05), 2~3일 이후의 검출량간에는 통계적으로는 유의한 차이가 없었다 (p>0.05). 그 외 두 가지 알칼리 용액으로 전처리 한 QF 여과지는 6~7일 후에 나타난 회수율이 일시적으로 높게 나타났지만 대체로 첨가 후부터 공기 방치 13~14

일 후까지 희석원액과 비슷하게 높은 회수율을 보여주었다. 즉, 두 가지 알칼리 용액으로 전처리 한 QF 여과지는 대상 여과지들 중에서 가장 안정적이고 높은 회수율을 보이고 있었다.

알칼리 용액으로 전처리한 여과지의 환원방지 효과 여부를 비교한 결과 QF 여과지 시료의 경우 두 가지 알칼리 용액으로 전처리한 여과지가 전처리하지 않은 여과지보다 유의하게 높은 검출량을 보여( $p < 0.05$ ) 그 효과가 있는 것으로 나타났으나, GF 여과지 시료는 알칼리 용액 전처리 유무에 따른 검출량에 있어서 유의한 차이가 없어( $p > 0.05$ ) 환원방지 효과가 없음을 알 수 있었다. 그리고 QF 여과지를 대상으로 두 가지 알칼리 용액(1% NaOH, 2% NaOH/3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )간의 차이를 살펴본 결과는 서로 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다( $p > 0.05$ ). 그러므로 두 가지 알칼리 용액으로 전처리 한 QF 여과지는 Cr(VI)의 환원을 방지하는 데 효과가 있음을 알 수 있었다.

#### IV. 고 찰

도금공정을 포함하여 기타 크롬 발생원이 있는 작업장에서 Cr(VI) 시료채취시 발생할 수 있는 환원 문제점을 해결하기 위해 최근 영국의 HSE<sup>14)</sup> 및 미국의 OSHA<sup>15)</sup> 그리고 ISO<sup>13)</sup>와 같은 기관에서 시료채취를 위해 사용되는 기존의 PVC 여과지 외 다른 여과지를 소개하거나 시료채취시 환원을 방지하기 위한 방안들을 제시하고 있다.

먼저 영국의 HSE 보고서<sup>14)</sup>를 살펴보면 도금공정에서 발생하는 미스트 형태의 Cr(VI) 시료채취시 채취여과지로 1M NaOH의 알칼리 용액으로 전처리 한 PVDF 여과지 및 vinyl/acrylic co-polymer membrane 여과지를 권하고 있다. 한편으로 QF 여과지와 PVC 여과지는 도금작업장 공기중 환원유발물질과 먼지 등이 유의한 농도 수준으로 존재하지 않고, 이들 여과지로 채취한 시료들이 채취당일 분석이 가능하다면 사용할 수도 있다고 언급하고 있다. 알칼리 용액으로의 전처리시 PVC 여과지 및 PTFE 여과지의 경우는 여과지 특성상 소수성의 성질을 가지고 있어 쉽게 용액에 젖지 않기 때문에 전처리 하는 것이 어렵다고 설명하고 있다. 이와 같이 도금공정에서 발생하는 미스트 형태의 Cr(VI) 시료채취시 작업장의 다양한 환경 등을 고려하지 않고 기존의 일반 PVC 여과지를 시료채취매체로 사용하는 것은 결코 바람직하지 않다는 것을 알 수 있다.

OSHA에서는 최근 wipe sample 형태로의 Cr(VI) 시료채취 및 분석방법에 대한 method를 발표하였다.<sup>15)</sup> 비

록 이 방법은 작업장 공기중 Cr(VI)의 시료채취에 대한 것은 아니지만 여기에 소개하고 있는 시료채취매체의 여과지들은 Cr(VI)의 환원방지 측면에서 주목할 필요가 있다. 특별히 이 method에서 크롬도금 작업장에서 wipe 시료채취시 권하고 있는 여과지는 PVC 여과지와 QF(binderless) 여과지로 단, 시료채취 직후 추출용액인 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /2%  $\text{NaHCO}_3$ 의 알칼리 용액에 여과지를 담구어 운반 보관토록 하고 있다. 그리고 1% NaOH 용액으로 전처리 한 QF 여과지로 시료를 채취할 경우는 위 알칼리 용액에 담가 운반·보관하지 않아도 된다고 언급하고 있다.

마지막으로 ISO에서는 현재 위 기관들 및 여러 연구자들이 보고한 결과들을 바탕으로 작업장 공기중 Cr(VI)의 결정에 관한 내용들을 국제적인 표준(기준) 보고서로 발행하기 위해 계속 문서(보고서) 내용을 개정 중에 있다.<sup>13)</sup> 가장 최근(2002년 5월) ISO 국제회의에서 검토를 위해 발행된 개정중인 보고서 내용을 보면 Cr(VI) 시료채취 여과지로 다음과 같은 5가지의 여과지를 언급하고 있다. PVC, PVDF, PTFE, vinyl/acrylic co-polymer, QF 여과지가 그 대상으로 소개되고 있다. 그리고 크롬산 미스트 형태의 Cr(VI) 채취시는 환원으로 인한 영향을 최소화하기 위해 영국 HSE 보고서에서 권한 1M NaOH 알칼리 용액으로 전처리 한 PVDF 및 vinyl/acrylic co-polymer 여과지를 사용할 것을 권하고 있다.

본 연구결과와 1% NaOH 용액으로 전처리 한 QF 여과지를 권하고 있는 OSHA에서 수행한 결과<sup>15)</sup>들을 고찰해보면 다음과 같은 사실을 알 수 있었다. 먼저 OSHA에서는 도금용액의 주성분인 무수크롬산(Cr(VI))과 황산을 각각 첨가한 PVC 여과지와 QF 여과지 시료를 상온에서 보관한 지 15일 후 각각 처음 양의 74.5% 및 85.4% 정도의 회수율을 보였다고 보고하였다. 또한 무수크롬산(Cr(VI))과 황산을 첨가한 PVC 여과지와 QF 여과지 시료를 알칼리 용액(10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /2%  $\text{NaHCO}_3$ ) 내에서 상온하에서 보관한 지 15일 후 회수율이 각각 98.9%, 98.3%로 나타나 알칼리용액에 보관된 Cr(VI) 시료가 더욱 안정하였다고 보고하였다. 한편, 1% NaOH 용액으로 전처리 한 QF 여과지 시료는 알칼리 용액에 보관하지 않더라도 15일 후 회수율은 94.9%이었다고 보고하였다.

본 연구에서 살펴본 PVC 및 QF 여과지에 무수크롬산과 황산으로 구성된 도금원액 자체를 희석하여 첨가한 후 상온에서 13-14일 동안 방치하여 나타난 회수율은 각각 91.2%, 72.5%로 PVC 여과지는 OSHA의 결과보다 환원되는 속도가 느리게 나타남을 알 수 있었

으며, 반대로 QF 여과지는 OSHA 연구에서<sup>15)</sup>보다 본 연구에서 환원이 더 빠르게 진행되는 결과를 보였다. 1% NaOH 용액으로 전처리 한 QF 여과지의 비교는 본 연구결과와 OSHA의 결과<sup>15)</sup>가 서로 유사한 수준으로 모두 환원예방에 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서 첨가시료 제조시 사용한 도금원액은 현장 도금공정에서 사용하는 원액을 그대로 채취하여 사용하는데 반해 OSHA에서는 도금원액 자체가 아닌 도금원액의 주성분인 무수크롬산과 황산의 두 시약을 동시에 각각 첨가하여 첨가시료를 제조하여 환원경향을 살펴본 사실은 본 연구와의 차이점이라고 들 수 있다.

OSHA의 연구<sup>15)</sup>는 비록 공기중 Cr(VI) 시료에 대한 대상은 아니나 이러한 결과는 일반적인 도금공정 공기중 Cr(VI) 시료채취시에도 어느 정도는 적합할 것으로 판단된다. 시료채취 후 즉시 알칼리 용액에 보관하는 것이 Cr(VI)의 환원예방에 효과적이라는 일부 연구자들의 연구결과와는<sup>8,18,19)</sup> 이러한 OSHA의 연구결과와도 일치하고 있다. 그러므로 시료채취 여과지의 선정에 있어서 PVC 여과지 외에도 알칼리 용액으로 전처리 한 QF 여과지 또한 공기중 Cr(VI) 시료채취에 적절할 것으로 판단된다.

## V. 결 론

일반적으로 공기중 Cr(VI) 시료채취매체로 PVC 여과지가 많이 사용되나 크롬도금 공정과 같은 작업장에서의 공기중 Cr(VI) 시료는 PVC 여과지상에서 일부 환원이 일어날 수 있는 것으로 밝혀졌다. 따라서 시료채취시 여과지상에서 환원을 방지할 수 있는 적절한 다른 여과지를 선택하거나 PVC 여과지에 대한 개선이 필요하다. 본 연구의 목적은 여러 가지 여과지의 Cr(VI) 환원방지 효과를 살펴봄으로써 공기중 Cr(VI) 채취에 적합한 여과지를 선정하는데 필요한 기초자료를 제시하는 데 있다. 연구 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. PVC, PTFE, GF, PVDF 여과지에 첨가된 Cr(VI)의 회수율은 2시간에서 2일 동안 공기중에 방치한 시간에 따라 유의한 차이가 있었다( $p < 0.05$ ). PVC와 PTFE 여과지의 경우 공기중 방치시간에 따라 나타난 회수율은 유의한 차이가 없었으나( $p > 0.05$ ), GF 및 PVDF 여과지의 회수율은 다른 여과지에 비해 유의하게 낮았다( $p < 0.05$ ). 특히 PVDF 여과지는 다른 여과지들에 비해 가장 낮은 회수율을 보였다( $p < 0.05$ ).

2. 두 가지 알칼리 용액(2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1% NaOH)으로 전처리한 QF 여과지, 2% NaOH/3%

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 전처리한 GF 여과지, 전처리 하지 않은 GF, QF 및 PVC 여과지에서의 1일, 2~3일, 6~7일, 13~14일 후 Cr(VI) 환원양상을 살펴보았다. 두 가지 알칼리 용액으로 전처리한 QF 여과지에서의 회수율이 가장 높았고, 희석된 도금원액 자체의 양과 거의 유사한 수준으로 나타나 환원으로 인한 손실이 거의 없었으며 전처리 하지 않은 QF 여과지에 비해 유의하게 높은 검출량을 나타내었다( $p < 0.05$ ). 그리고 이들 QF 여과지에 대하여 두 가지 알칼리 용액 종류에 따른 전처리 효과를 비교한 결과 유의한 차이가 없었다( $p > 0.05$ ). 반면, 알칼리 용액(2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)으로 전처리한 GF 여과지는 전처리 하지 않은 GF 여과지 결과와 유의한 차이가 없었다( $p > 0.05$ ).

결론적으로, 크롬도금 공정과 같이 환원이 쉽게 일어날 수 있는 환경에서 알칼리 용액(1% NaOH 또는 2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)으로 전처리 한 QF 여과지는 여과지상에서 환원으로 인한 Cr(VI)의 손실을 방지하는데 효과가 있어 Cr(VI) 채취매체로서 가장 적합함을 알 수 있었다.

## 감사의 글

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 수행된 연구 결과(KRF-2001-002-F00078)의 일부이며 연구비 지원에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. 신용철 : 도금공정 공기중 6가 크롬의 환원 및 보정에 관한 연구. 서울대학교 보건대학원 박사학위논문, 31-91, 1997.
2. 신용철, 백남원 : 저장 및 분석중 도금공정 Cr(VI) 시료의 환원에 관한 연구. 한국환경위생학회지, 25(2), 8-17, 1999.
3. 윤중식, 백남원, 김정환, 박동욱, 최상준, 김신범, 채현병 : 초음파 전처리에 의한 용접 흠 중 6가 크롬의 분석. 한국분석화학회지, 12(5), 447-459, 1999.
4. 이은정, 노재훈, 원종욱, 전미령, 조명화, 김치년 : 전처리방법에 따른 불용성 6가 크롬 분석에 관한 연구. 한국산업위생학회지, 6(2), 292-300, 1996.
5. 신용철, 오세민, 백남원 : Ion Chromatography/Visible Absorbance Detection을 이용한 Cr(VI) 분석의 정확도 및 정밀도 평가. 한국산업위생학회지, 7(2), 223-232, 1997.
6. Boiano, J. M., Wallace, M. E., Sieber, W. K., Groff, J. H., Wang, J. and Ashley, K. : Comparison of three sampling and analytical methods for the determination of airborne hexavalent chromium. *J. Environ. Monit.*, 2(4), 329-333, 2000.
7. 신용철, 이병규, 이지태 : 공기중 6가 크롬 측정 방법

- 비교 - 검출한계, 정확도 및 정밀도. 한국대기환경학회지, **18**(1), 39-49, 2002.
8. 신용철, 백남원, 이광용, 이병규, 이지태 : 현장 도금 공정에서 PVC 여과지에 채취된 6가 크롬의 환원. 한국환경위생학회지, **28**(1), 41-50, 2002.
  9. Blomquist, G., Nilsson, C-A. and Nygren, O. : Sampling and Analysis of Hexavalent Chromium during Exposure to Chromic Acid Mist and Welding Fumes. *Scand. J. Work Environ. Health*, **9**(6), 489-495, 1983.
  10. Abell, M. T. and Carlberg, J. R. : A Simple Reliable Method for the Determination of Airborne Hexavalent Chromium. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 229-233, 1974.
  11. Thomsen, E. and Stern, R. M. : 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, 1979.
  12. Jenkins, A., Moreton, J., Oakley, P. J. and Stevens, S. M. : Chapter 6. Chromium in welding fume in Welding Fume-Source · Characteristics · Control, The Welding Institute, Abington Hall. Abington Cambridge, U.K., 179-209, 1981.
  13. ISO/DIS 16740.3 : Workplace air - Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter - Method by ion chromatography and spectrophotometric measurement using diphenyl carbazide, 32-35, 2002.
  14. 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, 1-13, 1998.
  15. 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](http://www.gov/dts/sltc/methods/toc_c.html).
  16. 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, 1994.
  17. 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. U.S. Cincinnati, OH, Environmental Protection Agency (EPA), 1991.
  18. Shin, Y. C. and Paik, N. W. : Reduction of Hexavalent Chromium Collected on PVC Filter. *AIHAJ*, **61**(4), 563-567, 2000.
  19. 신용철, 백남원 : PVC 여과지에서의 환원방지를 위해 개발된 공기중 6가 크롬 측정방법의 현장 평가. 한국환경위생학회지, **28**(2), 109-116, 2002.