



2023년 연구보고서

가용성·불용성 니켈 화합물의 동시측정분석 방법의 적용

OSHRI

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



연구보고서

가용성·불용성 니켈 화합물의 동시측정분석 방법의 적용

한정희·한슬기·이혜진·이나루

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



요약문

- 연구기간 2023년 1월 ~ 2023년 11월
- 핵심단어 니켈, 노출기준, 가용성, 불용성, 유도결합플라즈마분광분석기(ICP-OES)
- 연구과제명 가용성·불용성 니켈 화합물의 동시측정분석 방법의 적용

1. 연구배경

우리나라의 작업환경측정 대상 유해인자 중 니켈은 발암성 물질로 니켈을 함유하는 화합물은 용해도, 노출형태, 유해성에 따라 노출기준이 다르게 설정되어 있음. 니켈의 여러 화학적 형태는 물리화학적 특성과 생물학적 영향이 다름. 국내 노출기준은 미국 ACGIH 노출기준을 준용하여 다음과 같이 다양하게 설정되어 있어 실제 작업환경측정 시 많은 혼란이 있으며 실제 작업자의 노출환경을 파악하기 어려움.

〈산안법상 니켈 및 니켈 화합물의 노출기준 및 유해성 분류〉

물질명	CAS No.	노출기준	발암성	생식세포 변이원성	생식 독성	비고
니켈 (가용성화합물)	7440-02-0	0.1 mg/m ³	1A	-	-	-
니켈 (불용성무기화합물)	7440-02-0	0.2 mg/m ³	1A	-	-	-
니켈 (금속)	7440-02-0	1 mg/m ³	2	-	-	-
아황화니켈	12035-72-2	0.1 mg/m ³	1A	2	-	흡입성
황화니켈 (흙 및 분진)	16812-54-7	1 mg/m ³	1A	2	-	-
니켈카르보닐	13463-39-3	0.001 ppm	1A	-	1B	-

니켈 및 니켈 화합물의 노출기준을 정할 때 대개 발암성 유무에 최대한 비중을 두는데 금속 이온의 독성농도가 체내에서 발생 여부 때문에 용해도가 중요함. 가용성화합물은 폐와 위에서 빠른 속도로 흡수되고 단시간에 뇨로 배출되며, 불용성화합물은 기도와 폐에 쌓여서 축적되거나 혈액으로 배출됨.

니켈 화합물은 용해도에 상관없이 동일한 채취매체로 측정하기 때문에 용해도가 상이한 니켈 화합물이 동시에 근로자에게 노출될 경우 측정분석 단계에서 가용성 화합물과 불용성 화합물을 분리하여 평가해야 함. 따라서 니켈 화합물의 용해도에 따른 적절한 분석방법을 선정하고 실험을 통해 확인하여 시료 채취 및 분석 가이드라인을 작성할 필요가 있음.

2. 주요 연구내용

1) 니켈 화합물의 분류 및 대상 화합물 선정

가용성 니켈 화합물과 불용성 니켈 화합물을 조사하여 가용성 니켈인 염화니켈, 초산니켈, 질산니켈, 황산니켈과 불용성 니켈인 산화니켈, 수산화니켈, 아황화니켈, 탄산니켈의 8종을 선정하여 니켈의 함량을 분석하였음. 그 결과 가용성 니켈은 대부분 탈이온수에 용해되었으며, 불용성 니켈은 거의 용해되지 않았음.

2) 가용성·불용성 니켈 화합물의 측정분석 방법 조사

니켈을 용해도에 따라 추출할 수 있는 방법을 외국 기관과 문헌 등을 조사하여 몇 가지 전처리 방법을 선택한 후 표준 니켈 혼합물 시료를 사용하여 분석방법의 유효성을 검증하고 분석조건을 최적화하였음. 그 결과 가용성 니켈의 추출을 위한 전처리 조건은 큰 차이가 없어 비교적 간단한 37℃ 탈이온수에서 교반 후 여과하는 전처리 방법을 선정하였음.

3) 가용성·불용성 니켈 화합물 측정분석 및 유효성 확인

가용성 니켈과 불용성 니켈을 분리한 후 작업현장에서 채취한 공기 중 측정시료를 분석한 결과 도금사업장은 가용성 니켈이 주로 검출되었으며, 미량으로 불용성 니켈이 검출되었으나 검출한계 미만이었음. 반면 스테인리스 강 구조사업장 및 용접, 사상 작업장은 불용성 니켈이 검출되었으며, 미량으로 가용성 니켈이 검출되었으나 검출한계 미만이었음. 본 연구에서 채취한 현장시료는 한 가지 종류의 니켈을 주로 사용하는 작업장으로 동시 측정하기에 적합하지 않았지만 미량이라도 가용성 니켈과 불용성 니켈이 동시에 검출될 수 있어 노출기준 적용에 영향을 줄 수도 있음을 알 수 있었음.

4) 가용성·불용성 니켈 화합물 측정분석방법의 적용방안 제시

작업환경측정 시에는 우선 니켈의 노출형태를 정확히 파악한 후 니켈의 종류에 따라 정확한 노출기준을 적용하며, 가용성 니켈과 불용성 니켈의 동시 혼합노출 가능성을 확인한 후 측정함. 분석은 노출형태에 따라 3가지 경우로 나누어 분석함. 첫째, 가용성 니켈만 분석하고자 하는 경우 가용성 니켈만 추출한 후 분석하거나 바로 질산으로 용해한 후 분석하여 가용성 니켈 노출기준과 비교함. 둘째, 불용성 니켈만 분석하고자 하는 경우 바로 질산으로 용해한 후 분석하여 불용성 니켈 노출기준과 비교함. 셋째, 가용성 니켈과 불용성 니켈이 혼합되어 노출되어 동시에 분석하고자 하는 경우 가용성 니켈을 추출한 여과액을 분석하여 가용성 니켈의 노출기준과 비교하고 잔여물을 질산으로 용해한 후 분석하여 불용성 니켈 노출기준과 비교함.

3. 연구 활용방안

가용성·불용성 니켈 화합물의 노출수준을 파악할 수 있는 측정분석 방법의 유효성을 확인함으로써 안전보건기술지침 개발에 활용할 수 있음. 또한 적절한 분석방법을 제시함으로써 측정기관의 혼란을 감소시키고 작업자의 노출환경을 보다 정확히 파악할 수 있음.

4. 연락처

- 연구책임자 : 산업안전보건연구원 산업화학연구실 연구위원 한정희
 - ☎ 042) 869.0352
 - E-mail hanjh@kosha.or.kr

목 차

I. 서론	1
1. 배경 및 필요성	2
2. 목적	7
II. 연구내용 및 방법	11
1. 니켈 화합물의 분류 및 대상 물질 선정	12
1) 가용성 및 불용성 분류 기준 및 외국 노출기준 조사	12
2) 대상 니켈 화합물 선정 및 가용성/불용성 분류	12
3) 용해도에 따른 니켈 화합물의 유해성 조사	12
2. 가용성·불용성 니켈 화합물의 측정분석 방법 조사	13
1) 국내외 문헌 검색	13
2) 전처리 조건에 따른 용해도 영향 조사	13
3) 가용성·불용성 니켈 화합물 측정분석 방법 선정	13
3. 가용성·불용성 니켈 화합물의 측정분석	14
1) 가용성 니켈 화합물과 불용성 니켈 화합물의 혼합 표준시료 제작	14
2) 니켈 화합물 측정분석 및 비교	14

목 차

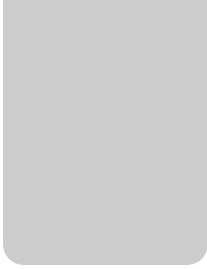
3) 분석방법의 유효성 확인	17
4) 현장 시료 채취 및 측정을 통한 검증	17
4. 가용성·불용성 니켈 화합물 분석방법의 적용방안 제시	18
1) 분석방법의 비교 및 평가	18
2) 분석방법 가이드라인의 작성 및 제안	18
Ⅲ. 결과	19
1. 니켈 화합물의 분류 및 외국	20
1) 니켈 화합물의 분류	20
2) 니켈의 용해도	22
3) 주요 외국기관의 노출기준	23
4) 대상물질 선정 및 유해성 조사	24
2. 가용성·불용성 니켈 화합물의 측정분석 방법	27
1) 측정분석방법 조사	27
2) 국외/국제 기관의 측정 및 분석방법	29
3) 가용성 니켈 화합물의 측정 및 분석 논문 사례	30

3. 니켈 화합물 측정분석 및 회수율 시험	37
1) 니켈 화합물의 측정분석 결과	37
2) 가용성 니켈 추출 조건에 따른 측정분석 결과	38
3) 현장조사 및 측정을 통한 검증	39
4. 니켈 화합물 분석방법의 유효성 확인 및 적용방안 제시	43
1) 분석방법의 유효성 확인	43
2) 측정방법의 적용방안	43
IV. 고찰	47
V. 결론	53
참고문헌	56
Abstract	71
부록	73

표 목차

〈표 I-1〉 니켈 취급 작업공정 및 발생형태	2
〈표 I-2〉 주요 니켈 화합물의 종류	3
〈표 I-3〉 산안법상 니켈 및 니켈 화합물의 법적 규제현황	4
〈표 I-4〉 산안법상 니켈 및 니켈 화합물의 노출기준 및 유해성	4
〈표 I-5〉 니켈 및 니켈 화합물의 노출기준(OSHA 홈페이지)	6
〈표 II-1〉 가용성 니켈 화합물의 추출을 위한 전처리	15
〈표 II-2〉 ICP-OES 분석조건	16
〈표 II-3〉 니켈 표준물질의 농도 및 파장 선택	17
〈표 III-1〉 니켈 및 니켈 화합물의 종류	20
〈표 III-2〉 니켈 및 니켈 화합물의 용해도(NIOSH, 2016)	22
〈표 III-3〉 주요 외국기관의 니켈 노출기준	23
〈표 III-4〉 대상 니켈 화합물(염) 및 물리화학적 특성	24
〈표 III-5〉 주요 기관의 니켈 측정 분석법(이정화, 2023)	28
〈표 III-6〉 국외/국제 기관의 가용성 니켈 화합물의 측정 및 분석 방법	29
〈표 III-7〉 가용성 니켈 화합물의 측정 및 분석 방법 조사(문헌검색)	30
〈표 III-8〉 니켈 화합물의 종류별 분리를 위한 전처리 방법(Zatka et al., 1992) ..	31
〈표 III-9〉 니켈 화합물의 종류별 분리를 위한 전처리 방법(Luk et al., 2010)	34
〈표 III-10〉 가용성 니켈과 불용성 니켈의 니켈 농도 추정	37
〈표 III-11〉 전처리 방법에 따른 니켈 농도	38

〈표 III-12〉 시료채취 사업장 목록 및 취급 니켈 화합물	39
〈표 III-13〉 시료채취 공정 및 채취 정보	40
〈표 III-14〉 현장 시료의 니켈농도	43
〈표 III-15〉 검정곡선의 유효성	43
〈표 IV-1〉 EC의 니켈의 제안된 노출기준과 현재 노출기준의 비교	49



그림목차

[그림 Ⅲ-1] 니켈 화합물의 추출 절차(Butler et al., 1995)	32
[그림 Ⅲ-2] 니켈 화합물의 추출 절차(Simona et al., 2018)	35
[그림 Ⅲ-3] 니켈 화합물의 추출(INRS, 2015)	36
[그림 Ⅲ-4] 노출형태에 따른 니켈 화합물의 측정 및 분석방법(안)	45

I. 서론



I. 서론

1. 배경 및 필요성

니켈 금속과 니켈 화합물은 스테인리스 스틸, 합금, 도금, 촉매제, 배터리와 같은 응용 분야에서 널리 사용된다. 작업장에서 니켈 노출은 니켈의 제련 및 정련시 니켈카르보닐의 발생, 주조작업에서 용해 및 주탕 공정시 금속흙의 발생, 사상, 트리밍, 절단 공정에서 금속분진 등의 발생에 의한다. 또한 니켈은 합금된 금속을 용접하거나, 니켈을 함유한 용접흙 발생 시 노출될 수 있으며, 스테인리스 및 니켈 합금 등의 금속을 연마하는 과정에서 금속분진에 들어 있는 니켈에 노출이 된다. 최근에는 친환경 자동차의 보급 증가로 이차전지 제조를 위한 니켈의 사용량이 증가함에 따라 노출 위험도 증가하고 있다. 기타 촉매용 니켈합금 및 화합물의 분말, 폐촉매 재생, 도자기 및 유리의 채색에 사용되는 안료에 의한 노출이 될 수 있다<표 I-1>.

〈표 I-1〉 니켈 취급 작업공정 및 발생형태

작업공정	세부작업공정	형태
제련·정련	원료처리, 예비환원, 전기로	분진, 미스트
주조	용해, 주탕 공정(흙), 사상, 트리밍, 절단(분진)	분진, 흙
도금	황산니켈, 염화니켈 첨가, 도금조	분진, 미스트
분말야금 및 합금제조	배합, 분사(분진)	분진
이차전지	양극재, 폐전지 재생	분진
촉매	니켈합금, 니켈 화합물, 폐촉매 재생	분진
용접	니켈 용접	분진, 흙
금속연마	니켈 합금 및 용접부 연마	분진
채색	안료	분진

이러한 니켈은 작업공정의 특성과 특정 니켈 화합물에 따라 가용성 및 불용성의 형태로 존재할 수 있다. 가용성 니켈이나 불용성 니켈을 주로 사용하고 있는 작업장에서도 가용성 니켈과 불용성 니켈이 동시에 발생하거나 부산물로 생성될 수 있다.

니켈의 여러 화학적 형태는 물리화학적 특성과 생물학적 영향이 다르다. 니켈은 용해도에 따라 크게 가용성 니켈 화합물과 불용성 니켈 화합물로 구분된다. 불용성 니켈은 니켈 제련 및 정련 등 니켈 생산 산업에서 가장 많이 노출되는 반면, 가용성 니켈은 도금, 합금 등 니켈 사용 산업에서 가장 많이 노출된다(IARC, 2012). 일반적으로 니켈은 20℃, 1 기압에서 불용성이지만 니켈 화합물은 가용성일 수 있다. 주요 가용성 니켈 화합물에는 염화니켈, 초산니켈, 황산니켈, 질산니켈 등이 있으며 불용성 니켈 화합물에는 탄산니켈, 산화니켈, 수산화니켈, 황화니켈, 아황화니켈 등이 있다<표 I-2, 부록 1>.

〈표 I-2〉 주요 니켈 화합물의 종류

물질명	CAS 번호	화학식
아세트산니켈(nickel acetate)	373-02-4	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$
니켈황산암모늄염(nickel ammonium sulfate)	15699-18-0	$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$
탄산니켈(nickel carbonate)	3333-67-3	NiCO_3
염화니켈(nickel chloride)	7718-54-9	NiCl_2
시아니화니켈(nickel cyanide)	557-19-7	$\text{Ni}(\text{CN})_2$
산화니켈(nickel oxide)	1313-99-1	NiO
질산니켈(nickel nitrate)	13138-45-9	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
아황화니켈(nickel subsulfide)	12035-72-2	NiS_2
설파민산니켈(nickel sulfamate)	13770-89-3	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$
황산니켈(nickel sulfate)	7786-81-4	NiSO_4

산업안전보건법(이하 산안법) 상 니켈 및 그 무기화합물은 작업환경측정 대상물질과 특수건강검진 대상물질, 노출기준 설정물질이다. 특히 니켈 화합물 중 불용성 무기화합물과 니켈카르보닐은 허용기준 설정물질이자 특별관리물질로 지정되어 있다<표 I-3>.

〈표 I-3〉 산안법상 니켈 및 니켈 화합물의 법적 규제현황

물질명	CAS No.	작업환경 측정	특수건 강진단	관리대상 유해물질	특별 관리물질	허용기준 설정물질
니켈 및 그 무기화합물	7440-02-0	○	○	×	×	×
니켈 화합물 (불용성 무기화합물로 한정한다)	7440-02-0	○	○	○	○	○
니켈카르보닐	13463-39-3	○	○	○	○	○

니켈의 노출기준은 발생하는 입자의 형태, 용해도, 유기 및 무기화합물, 유해성에 따라 다르다. 입자의 형태에 따라 흡 및 분진으로 분류하기도 하고, 용해도에 따라 가용성 및 불용성으로 구분하기도 한다. 또한 유기 및 무기 화합물 여부와 유해성에 따라 다음과 같이 6 종류로 노출기준이 설정되어 있다<표 I-4>.

〈표 I-4〉 산안법상 니켈 및 니켈 화합물의 노출기준 및 유해성

물질명	CAS No.	노출기준	발암성	생식세포 변이원성	생식 독성	비고
니켈 (가용성화합물)	7440-02-0	0.1 mg/m ³	1A	-	-	-
니켈 (불용성무기화합물)	7440-02-0	0.2 mg/m ³	1A	-	-	-
니켈 (금속)	7440-02-0	1 mg/m ³	2	-	-	-
아황화니켈	12035-72-2	0.1 mg/m ³	1A	2	-	흡입성
황화니켈 (흡 및 분진)	16812-54-7	1 mg/m ³	1A	2	-	-
니켈카르보닐	13463-39-3	0.001 ppm	1A	-	1B	-

니켈 및 니켈 화합물의 노출기준을 정할 때 대개 발암성 유무에 최대한 비중을 두는데 노출되는 화학적 형태도 분진, 흠, 미스트 등으로 다양하며 노출경로에 따른 인체의 체내 흡수 정도가 다르다. 일반적으로 금속화합물은 가용성 화합물의 노출기준이 불용성 화합물보다 낮는데 이는 가용성 화합물이 체내에 유입되어 독성을 유발할 수 있는 가능성이 크기 때문이다. 가용성화합물은 폐와 위에서 빠른 속도로 흡수되고 1~2일 사이에 뇨로 배출되며, 불용성화합물은 기도와 폐에 쌓여서 혈액으로 배출된다. 따라서, 불용성 화합물은 침착 부위에서 발암성이 더 높다. 노출기준에 따르면 금속니켈은 접촉성 피부염이나 호흡기 질환을 방지하기 위한 기준으로 1 mg/m^3 , 가용성 화합물은 폐 손상 및 피부염 및 발암가능성을 방지하기 위한 기준으로 0.1 mg/m^3 , 불용성 무기화합물은 비강암 및 폐암 예방을 위하여 0.2 mg/m^3 로 구분하고 있다. 흡입성 아황화니켈은 불용성이지만 발암성과 생식세포변이원성의 가능성이 있어 0.1 mg/m^3 로 별도로 설정되어 있다. 니켈카르보닐은 발암성 및 생식독성의 위험이 있어 0.001 ppm 으로 설정되어 있다. 같은 니켈의 화합물이더라도 금속니켈만 발암성 증거가 모호하여 발암성 구분 2이며 나머지 니켈 화합물은 발암성 구분 1A이다. 아황화니켈 및 황화니켈은 생식세포변이원성 구분 2, 니켈카르보닐은 생식독성 구분 1B로 분류되고 있는데 종류에 따라 유해성의 차이가 있기 때문이다.

외국의 노출기준과 비교하면 우리 나라는 미국 산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH) 노출기준을 준용하고 있으나 ACGIH는 모두 흡입성 분진을 기준으로 설정되어 있는 반면 우리나라는 아황화니켈만 흡입성 분진이 대상이다. 그리고, 미국 산업안전보건청(Occupational Safety & Health Administration, OSHA 및 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)은 노출기준은 용해도에 따라 별도로 구분하고 있지 않고 있으며 니켈카르보닐을 제외하고 노출기준이 동일하다.

〈표 I -5〉 니켈 및 니켈 화합물의 노출기준(OSHA 홈페이지)

물질명	CAS No.	단위	MoL	ACGIH	NIOSH	OSHA
니켈 (가용성화합물)	7440-02-0	mg/m ³	0.1	0.1(I)	0.015	1
니켈 (불용성무기화합물)	7440-02-0	mg/m ³	0.2	0.2(I)	0.015	1
니켈 (금속)	7440-02-0	mg/m ³	1	1.5(I)	0.015	1
아황화니켈	12035-72-2	mg/m ³	0.1(I)	0.1(I)	-	1
황화니켈 (흙 및 분진)	16812-54-7	mg/m ³	1	-	-	-
니켈카르보닐	13463-39-3	ppm	0.001	0.001 0.05(C)	0.001	0.001

I, Inhalable fraction(흡입성분진); C, Ceiling(최고노출기준)

작업장 노출을 효과적으로 모니터링하기 위하여 종류에 따른 니켈 분석 방법이 필요하다. 2012년 ISO는 체액마다 용해도 특성(예: pH, 염분, 폴리펩타이드)이 다르기 때문에 "생체이용률"에 대한 획일적인 정의는 현실적이지 않기 때문에 용해성 금속화합물에 대한 절차를 생화학적 기준이 아닌 화학적 기준으로 설명하기로 결정하고 작업환경측정에서 금속 원소에 대한 시료준비방법을 제공하여 가용성 금속화합물에 대한 추출 절차를 표준화하고자 하였다. ISO 15202-2(2012)에서는 가용성 금속 화합물의 추출 시 기본적으로 순수한 물을 이용하여 인체온도인 약 37℃에서 60분간 교반하도록 제안하였다. 니켈의 경우 구연산암모늄(ammonium citrate) 용액을 이용하여 추출하도록 권장하기도 하였다.

한편, 국내에서도 금속 및 금속화합물의 신뢰성 있는 작업환경평가를 위하여 노출기준을 적용 시 물질별 주요 건강영향, 입자특성, 평가 기준물질, 용해도

특성을 고려하여 평가하여야 한다고 제시하였다(박승현 등, 2013). 그리고 용해도에 따라 노출기준이 다른 금속화합물의 정량분석을 위하여 국외 권고 측정분석 방법을 고찰하여 가용성·불용성 금속 화합물의 동시 측정분석 방법을 제안하였다(박승현 등, 2016).

니켈 화합물은 용해도에 상관없이 동일한 채취매체로 측정하기 때문에 용해도가 상이한 니켈 화합물이 동시에 근로자에게 노출될 경우 측정분석 단계에서 가용성과 불용성 화합물을 분리하여 평가해야 한다. 따라서, 니켈 화합물의 용해도에 따른 적절한 분석방법을 선정하고 실험을 통해 확인함으로써 올바른 노출기준을 적용하기 위한 시료 채취 및 분석 가이드라인을 작성할 필요가 있다.

2. 목적

니켈은 피부, 경구, 흡입 등 다양한 경로를 통해 체내로 흡수될 수 있지만 작업장에서 호흡기 영향과 관련된 가장 일반적인 노출 경로는 흡입이다. 흡입 시 니켈이 불용성 형태일 때 비강과 폐에 침착 및 축적될 가능성이 더 높다. 불용성 니켈에 노출된 동물 연구에서 폐암 발병 위험이 가용성 니켈에 비해 더 높지만, 두 가지 모두 존재하는 경우 가용성 니켈이 세포 증식을 증가시키는 영향으로 인해 종양 촉진제로 작용할 수 있다. 따라서 작업장 노출을 효과적으로 모니터링하기 위한 종류 별 니켈 분석 방법이 필요하다(Kelvin et al., 2021).

니켈 작업장 근로자의 역학조사를 기반으로 한 규제나 지침은 일반적으로 노출한계를 설정하기 위해 특정 니켈 화합물을 대상으로 한다. 산안법상 니켈의 노출기준을 보면 금속니켈은 1 mg/m^3 , 가용성 니켈 화합물은 0.1 mg/m^3 , 불용성 무기 니켈 화합물은 0.2 mg/m^3 , 아황화니켈은 0.1 mg/m^3 로 별도로 설정되어 있는데 종류에 따라 유해성의 차이가 있기 때문이다.

그러나 실제로 노출기준의 차이가 무의미한 것은 현장에서의 작업환경측정은 KOSHA Guide나 NIOSH 측정방법을 적용하여 동일한 매체와 동일한 조건으로 포집하여 종류별로 구분하지 않고 총 니켈 농도로 분석하기 때문이다. 니켈의 종류를 구별하는 방법은 사용하는 원료 및 환경에 따라 추정하여 측정대상과 노출기준을 적용하고 있는 실정이다.

여기에서 몇 가지 문제가 될 수 있는 것은 첫째, 가용성 니켈과 불용성 니켈의 노출기준이 다르다는 것이다. 종류를 구별하지 않는다면 불용성 니켈을 가용성 니켈의 노출기준을 적용하여 노출기준 미만이라도 초과하는 결과를 얻을 수 있으며, 반대로 가용성 니켈을 불용성 니켈의 노출기준을 적용하여 초과하더라도 노출기준 미만으로 평가할 수 있다.

둘째, 가용성 니켈과 불용성 니켈이 혼합되어 있는 경우에 낮은 노출기준을 선택할 것인지 각각의 노출기준을 적용할 것인지 선택에 더욱 문제가 될 수 있다. 현실적으로 가용성 니켈과 불용성 니켈을 별도로 측정하지 않기 때문에 항상 총 니켈 농도의 개념으로 분석하고 있는 실정으로 노출기준에 따른 작업환경평가를 적용하기 어렵다.

셋째, 불용성인 금속니켈, 니켈(불용성무기화합물), 아황화니켈의 노출기준이 모두 다르다는 것이다. 실제 작업환경에 따라 구분하여 분석할 필요성이 있으나, 현재 KOSHA guide, NIOSH 등의 분석방법은 산으로 전처리한 후 유도결합 플라즈마분광분석법(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, ICP-OES) 또는 원자흡광분광광도법(Atomic absorption spectrophotometry, AAS)로 분석하는 동일한 방법을 사용하고 있다.

니켈 화합물은 용해도에 상관없이 동일한 채취매체로 측정하기 때문에 용해도가 상이한 니켈 화합물이 동시에 근로자에게 노출될 경우 측정분석 단계에서 가용성과 불용성 화합물을 분리하여 평가해야 한다. 따라서, 니켈 화합물의 용해도에 따른 적절한 분석방법을 선정하고 실험을 통해 확인하여 시료 채취 및 분석 가이드라인을 작성할 필요가 있다.

본 연구에서는 가용성 니켈 화합물과 불용성 니켈 화합물이 동시에 작업자에게 노출되는 경우 용해도에 따라 분리하여 분석할 수 있는 방법의 유효성 확인 및 적용 방안을 제안하고자 한다. 가용성·불용성 니켈 화합물의 노출수준을 파악할 수 있는 측정분석 방법의 유효성을 확인함으로써 안전보건기술지침 개발에 활용할 수 있다. 또한, 적절한 분석방법을 제시함으로써 측정기관의 혼란을 감소시키고 작업자의 노출환경을 보다 정확히 파악할 수 있을 것이다.

Ⅱ. 연구내용 및 방법



II. 연구내용 및 방법

1. 니켈 화합물의 분류 및 대상 물질 선정

1) 가용성 및 불용성 분류 기준 및 외국 노출기준 조사

니켈을 함유하고 있는 화합물의 종류를 검색하고 분류하였다. 그리고 용해도의 화학적 정의와 생물학적 영향의 개념과 니켈 화합물을 용해도에 따라 가용성, 불용성을 분류하는 기준을 조사하였다. 미국의 ACGIH, OSHA, NIOSH, 영국의 안전보건청(Health and Safety Executive, HSE) 등 외국의 주요기관의 노출기준을 조사하고 국내 노출기준과 비교하였다.

2) 대상 니켈 화합물 선정 및 가용성/불용성 분류

현재 사용되는 니켈 화합물 중 사용량 및 사용빈도가 많은 니켈 화합물을 선정하고 물 용해도 등 물리화학적 특성을 조사하여 가용성 니켈 화합물과 불용성 니켈 화합물을 선정하였다.

3) 용해도에 따른 니켈 화합물의 유해성 조사

선정된 니켈 화합물의 성상과 용도 및 유해성에 대하여 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC) 미국국립보건원의 화학 및 생물학 데이터베이스인 Pubchem, 국내 식품의약품안전평가원의 독성정보 제공시스템인 Tox-Info 등의 자료를 조사하였다.

2. 가용성·불용성 니켈 화합물의 측정분석 방법 조사

1) 국내외 문헌 검색

니켈을 용해도에 따라 분리 및 추출하는 절차와 분석하는 방법에 대하여 국내외 논문 및 관련 기관의 자료를 조사하여 시료 채취매체, 전처리 용액, 전처리 방법, 분석장비 등을 파악하였다.

2) 전처리 조건에 따른 용해도 영향 조사

조사한 측정분석방법에 대하여 전처리 조건에 따라 용해도에 미치는 영향을 조사하였다. 니켈을 종류별로 추출하기 위한 용매의 종류, 양, 온도, 처리 방법 등을 파악하였다.

3) 가용성·불용성 니켈 화합물 측정분석 방법 선정

니켈을 순차적으로 추출하는 방법 중 가용성·불용성 니켈 화합물을 측정 및 분석하기 위하여 많이 사용되고 있는 대표적인 방법들을 선정하였다.

3. 가용성·불용성 니켈 화합물의 측정분석

1) 가용성 니켈 화합물과 불용성 니켈 화합물의 혼합 표준시료 제작

(1) 니켈 화합물 조제

각 니켈 화합물 10 mg을 탈이온수 10 mL에 각각 용해 및 분산하였다. 또한, MCE(Membrane Cellulose Ester, MCE) 여과지에 떨어뜨려 하루 동안 건조하였다.

(2) 혼합 니켈 화합물 조제

가용성 니켈 화합물인 염화니켈과 불용성 니켈 화합물인 산화니켈을 동량 혼합하여 니켈 혼합물을 조제하였다. 혼합물 10 mg을 탈이온수 10 mL에 각각 용해 및 분산하였다. 또한 MCE 여과지에 떨어뜨려 하루 동안 건조하였다.

2) 니켈 화합물 측정분석 및 비교

시료의 성분을 정성·정량 분석하여 니켈의 함유여부와 함량을 확인하기 위하여 유도결합플라즈마분광분석법(ICP-OES)을 이용하여 분석하였다.

(1) 시료의 전처리

가) 가용성 니켈 화합물을 위한 전처리

가용성 니켈을 추출하기 위하여 다음과 같이 4가지 조건으로 분류하여 전처리하였다<표 II-1>.

〈표 II-1〉 가용성 니켈 화합물의 추출을 위한 전처리

단계	설명
HSE MDHS 42/2	0.1M 구연산암모늄에 넣어 60분간 방치
ISO 15202-2	탈이온수에 넣어 $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 의 항온수조에서 60분간 교반
OSHA ID-121	탈이온수에 넣어 10분간 초음파 처리
Luk et al.(2000)	탈이온수에 넣어 혼합하여 30분 방치한 후 3,000 rpm에서 10분간 원심분리

그런 다음 polycarbonate 시린지 필터(공극 $0.22\ \mu\text{m}$, 직경 22 mm, Millipore, USA)로 여과하였다. 여과된 여과액을 가용성 니켈 분석을 위한 시료로 사용하였으며 필터는 불용성 니켈 분석을 위한 시료로 사용하였다.

나) 불용성 니켈 화합물 분석을 위한 전처리

가용성 니켈 화합물을 추출한 후 남은 필터와 여과액을 여과한 후 남은 필터를 취합하여 진한 질산(70%, Merk) 1 mL를 넣어 마이크로웨이브회화장치(Mars 6, CEM, USA)에서 170°C , 20분간 회화시켰다. 그리고 증류수를 넣어 10 mL가 되게 희석하였다.

다) 사업장 측정 시료의 전처리

사업장에서 측정한 시료는 표준 니켈 화합물 시료와 동일하게 가용성 니켈을 추출하였다. 여과된 여과액을 가용성 니켈 분석용으로 사용하였으며, 남은 여과 필터와 포집필터를 합쳐 불용성 니켈 분석용으로 사용하였다.

(2) 분석장비 및 분석조건

가) ICP-OES 분석

니켈의 정성·정량 분석을 위하여 ICP-OES(7400 duo, Thermo Scientific, USA)를 이용한 도료 중 금속성분의 정량분석 방법을 조사하고 분석 가능 여부를 확인하였다. ICP-OES의 분석 조건은 플라즈마 발생 출력 1,350 W, 분석 가스는 아르곤을 사용하였으며 세부 분석조건은 <표 II-2>와 같았다. ICP 조작과 결과 해석은 Qtegra 2.1(Thermo Scientific, USA) 소프트웨어를 이용하였다<표 II-2>.

<표 II-2> ICP-OES 분석조건

Parameter	Conditions
Instrument model	Thermo Scientific ICAP-7400 Duo
RF(Reflect) Power	1,350 W
Gas	Argon($\geq 99.999\%$)
Coolant gas flow	12 L/min
Auxiliary gas flow	0.5 L/min
Nebulizer gas flow	0.5 L/min
Additional gas flow	0.5 L/min
Nebulizer gas pressure	230 kPa
Peristaltic pump speed	50 rpm
Mode	Axial/Radial

나) 표준물질 및 분석파장

정량분석을 위한 표준물질은 Inorganic Ventures(USA)에서 구입한 니켈 인증 1,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 농도의 표준물질을 희석하여 사용하였으며 231.6 nm 및 221.6 nm의 파장에서 Radial 모드로 관측하였다. ICP-OES는 0에서 100 ppm까지 표준용액을 사용하여 보정하였으며, 니켈 함량은 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 으로 표시하였다<표 II-3>.

〈표 II-3〉 니켈 표준물질의 농도 및 파장 선택

금속원소	표준물질농도	분석파장(1)	분석파장(2)	관측모드
	$\mu\text{g}/\text{mL}$	nm	nm	
Ni	1000 ± 5	231.6	221.6	Radial

3) 분석방법의 유효성 확인

분석방법의 유효성을 확인하기 위하여 직선성, 정밀도, 검출한계 등의 검증 기준을 정하고 그에 따르는지 유효성을 확인하였다. 또한, 수시로 장비 상태를 점검하기 위하여 매 10번의 측정마다 정량범위에 있는 표준용액을 측정하였다. 시료 분석 중에 오염을 확인하기 위해 동일 농도의 동일 시료 측정 후 공시료를 측정하였다. 시료의 분석은 동일한 종류, 농도의 시료로 3회 측정 후 평균을 계산하였다.

4) 현장 시료 채취 및 측정을 통한 검증

시료채취는 MCE 막여과지를 사용하여 유량을 1~3 L/min로 하여 포집량은 최대 400 L, 최소 10 L가 되게 하였다. 포집이 끝난 후 후 여과지의 시료포집 부분이 위를 향하도록 하고 마개를 닫아 밀폐된 상태에서 운반하였다. 현장 공시료(field blank)는 시료 세트 당 2개 이상으로 하였다.

4. 가용성·불용성 니켈 화합물 분석방법의 적용방안 제시

1) 분석방법의 비교 및 평가

니켈 및 니켈 혼합물 시료에서 가용성 니켈과 불용성 니켈을 추출 및 분리하여 분석한 후 결과를 비교하였다. 마찬가지로 현장에서 채취한 공기 중 포집시료에 같은 방법으로 분석한 후 결과를 비교하였다.

2) 분석방법 가이드라인의 작성 및 제안

니켈 및 니켈 혼합물 시료의 용해도에 따른 측정결과 비교를 통하여 작업 현장 및 실험실에서 적용 가능한 적절한 분석방법을 제안하고자 하였다.

Ⅲ. 결과



Ⅲ. 결과

1. 니켈 화합물의 분류 및 외국

1) 니켈 화합물의 분류

니켈 및 니켈 화합물을 금속니켈, 산화니켈, 황화니켈, 니켈염, 기타 니켈 화합물로 분류하여 <표 Ⅲ-1>에 표시하였다(IARC, 2012).

<표 Ⅲ-1> 니켈 및 니켈 화합물의 종류

분류	화학물질명	CAS No.	구조식
금속니켈	니켈	7440-02-0	Ni
	페로니켈	11133-76-9	NiFe
	니켈알루미늄 합금	61431-86-5	NiAl
산화니켈	수산화니켈	12054-48-7	Ni(OH) ₂
	일산화니켈	1313-99-1	NiO
		11099-02-8	NiO
		34492-97-2	NiO
	삼산화니켈	1314-06-3	Ni ₂ O ₃
황화니켈	이황화니켈	12035-51-7	NiS ₂
		12035-50-6	NiS ₂
	황화니켈	16812-54-7	NiS
		1314-04-1	NiS
	아황화니켈	12035-72-2	Ni ₃ S ₂
		12035-71-1	Ni ₃ S ₂
	펜틀란다이트	53809-86-2	Fe ₉ Ni ₉ S ₁₆
		12174-14-0	Fe ₉ Ni ₉ S ₁₆
니켈염	탄산니켈	3333-67-3	NiCO ₃
	염기탄산니켈	12607-70-4	NiCO ₃ ·2Ni(OH) ₂
		12122-15-5	2NiCO ₃ ·3Ni(OH) ₂

분류	화학물질명	CAS No.	구조식
	초산니켈	373-02-4	$\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2$
	초산니켈사수화물	6018-89-9	$\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	황산니켈암모늄	15-699-18-0	$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$
	황산니켈암모늄육수화물	25749-08-0	$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_3$
		7785-20-8	$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	크롬산니켈	14721-18-7	NiCrO_4
	염화니켈	7718-54-9	NiCl_2
	염화니켈육수화물	7791-20-0	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	질산니켈육수화물	13478-00-7	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	황산니켈	7786-81-4	NiSO_4
	황산니켈육수화물	10101-97-0	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	황산니켈칠수화물	10101-98-1	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
기타	니켈카르보닐	13463-39-3	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
	안티몬니켈	12035-52-8	NiSb
		12125-61-0	NiSb
	비소니켈	27016-75-7	NiAs
		1303-13-5	NiAs
		12256-33-6	$\text{Ni}_{11}\text{As}_8$
		12044-65-4	$\text{Ni}_{11}\text{As}_8$
		12255-80-0	Ni_5As_2
	셀레늄니켈	1314-05-2	NiSe
		12201-85-3	NiSe
	서브셀레늄니켈	12137-13-2	Ni_3Se_2
	서브비소니켈	12255-10-6	NiAsS
		12255-11-7	NiAsS
	텔루라이드니켈	12142-88-0	NiTe
		24270-51-7	NiTe
	티타늄니켈	12035-39-1	NiTiO_3
	크롬철니켈블랙스피넬	71631-15-7	$(\text{Ni}, \text{Fe})(\text{CrFe})_2\text{O}_4\text{NS}$
	니켈철브라운스피넬	68187-10-0	NiFe_2O_4
	니켈로센	1271-28-9	$\pi-(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$

2) 니켈의 용해도

일반적인 화학적 개념으로 용해성은 용매인 물을 기준으로 용해도가 0.001에서 0.5 mol/L, 약간 용해성은 0.0001 ~ 0.01 mol/L, 불용성은 0.0001mol/L 미만인 화합물을 말한다(Goodman et al., 2009). NIOSH에서는 화학적으로는 물(25℃)에 포화된 용액에 1%(m/v) 이상 함유된 물질은 가용성 물질로 간주하며, 1% 이하가 용해된 물질은 불용성 물질로 간주하였다. 그러나 불용성으로 분류된 물질도 체액에 용해되어 생물학적으로 해로운 상당한 조직 농도를 생성할 수 있다(NIOSH, 2016). NIOSH는 부록 9에 금속 및 금속화합물의 용해도를 다음과 같이 제공하고 있는데 니켈 및 니켈 화합물의 용해도는 <표 III-2>와 같다.

<표 III-2> 니켈 및 니켈 화합물의 용해도(NIOSH, 2016)

니켈(화합물)	CAS No.	용해도
니켈	7440-02-0	물(냉수, 온수)에 불용, 질산, 황산, 염산에 용해
산화니켈	7440-02-0	물(냉수, 온수)에 불용, 수산화암모늄과 산에 용해
수산화니켈	7440-02-0	일부 형태는 용해, 기타 물에 불용
탄산니켈	12035-72-2	냉수에 용해, 온수에 불용
아세트산니켈	16812-54-7	냉수에 용해, 알콜에 불용/용해*
황산니켈	13463-39-3	물(냉수, 온수)에 용해

* 알콜에 불용(CRC, Handbook of Chemistry and Physics, 2015) ; 알콜에 용해(O'Neil, Merk Index, 2006)

3) 주요 외국기관의 노출기준

외국의 주요 기관에서는 니켈 화합물에 대한 직업적 노출기준 (OEL)을 조사하여 <표 Ⅲ-3>에 나타내었다.

〈표 Ⅲ-3〉 주요 외국기관의 니켈 노출기준

기관	명칭		CAS No.	TWA (mg/m³)
ACGIH	Nickel and Inorganic compounds, including Nickel subsulfide	Elemental/Metal(as Ni)	7440-02-0	1.5(l)
		Soluble compounds(as Ni)	7440-02-0	0.1(l)
		Insoluble compounds(as Ni)	7440-02-0	0.2(l)
		Nickel subsulfide(as Ni)	12035-72-2	0.1(l)
	Nickel carbonyl(as Ni)		13463-39-3	C0.05(ppm)
NIOSH	Nickel, metal and insoluble compounds(as Ni)		7440-02-0	0.015
	Nickel, soluble compounds(as Ni)		7440-02-0	0.015
	Nickel carbonyl(as Ni)		13463-39-3	0.007
OSHA	Nickel, metal and insoluble compounds(as Ni)		7440-02-0	1
	Nickel, soluble compounds(as Ni)		7440-02-0	1
	Nickel carbonyl(as Ni)		13463-39-3	0.007
HSE	Nickel and its inorganic compounds (except nickel tetracarbonyl)	water-soluble nickel compounds(as Ni)	7440-02-0	0.1
		nickel and water-insoluble nickel compounds(as Ni)	7440-02-0	0.5

(l), Inhalable fraction; C, Ceiling; ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists; NIOSH, National Institute of Occupational Safety & Health; OSHA, Occupational Safety and Health Administration; HSE, Health and Safety Executive

4) 대상물질 선정 및 유해성 조사

(1) 대상물질

시판되는 니켈 화합물 중 순도가 높고 많이 사용되는 수용성 니켈 화합물 4종과 불용성 니켈 화합물 4종을 구입하여 대상물질로 하였다. 수용성 니켈 화합물로는 염화니켈, 초산니켈, 질산니켈, 황산니켈을 대상으로 하였으며 불용성 니켈 화합물은 산화니켈, 수산화니켈, 황화니켈, 탄산니켈을 선정하였다. 각 니켈 화합물의 물리화학적 특성은 제공된 분석인증서를 참조하여 <표 III-4>에 나타내었다.

<표 III-4> 대상 니켈 화합물(염) 및 물리화학적 특성

구분(염)	CAS No.	분자량	성상	순도 (%)	물 용해도 (@20℃)	니켈 함량 (%)
염화니켈 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	7791-20-0	237.71	녹색결정	99.999	642	24.20
초산니켈 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6018-89-9	248.84	녹색결정	99.999	177	22.70
질산니켈 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	13478-00-7	290.80	녹색결정	99.999	2385	19.80
황산니켈 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	10101-98-1	280.86	녹색결정	99.999	625	20.70
산화니켈 (NiO)	1313-99-1	74.71	녹색결정	99.995	0.0011	-
수산화니켈 ($\text{Ni}(\text{OH})_2$)	12054-48-7	92.7	녹색분말	98.0	0.0015	62.00
아황화니켈 (Ni_3S_2)	12035-72-2	240.19	흑색분말	99.9	0.0036	68.83
탄산니켈 (NiCO_3)	3333-67-3	118.72	녹색분말	99.9	0.033	48.60

(2) 니켈 화합물의 성상, 용도 및 유해성

니켈 화합물은 폐암 및 비강암 발병 위험 증가와 관련이 있는 물질로 IARC 발암물질 분류에서 인체에게 발암성이 확인된 물질로 분류되어 있다(Group 1). 선정된 니켈 화합물의 성상, 용도 및 유해성 등에 대하여 IARC, Pubchem, Toxinfo 등의 자료를 조사하였다.

가) 염화니켈(Nickel chloride, NiCl_2)

염화니켈은 녹색 또는 노란색의 결정성 무기화합물로 가열시 유독가스를 발생시킨다. 염화니켈은 전기도금, 촉매 및 산업용 방독면의 암모니아 흡수에 사용된다. 염화니켈에 노출되면 심각한 피부염, 피부 및 천식 알레르기가 발생할 수 있으며 폐, 신장, 위, 신경계에 영향을 미친다.

나) 초산니켈(Nickel acetate, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4$)

초산니켈은 가열 시 유독 가스를 생성하는 녹색의 결정질 무기 화합물이다. 초산니켈은 섬유 염색 공정, 전기 도금 및 촉매 중간체로 사용된다. 이 물질에 노출되면 심각한 피부염, 피부 및 천식과 유사한 알레르기를 유발하고 폐, 신장, 위장관 및 신경계에 손상을 일으킬 수 있다.

다) 질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)

질산니켈은 물에 녹는 녹색 결정성 고체이다. 불연성이지만 가연성 물질인 연소를 가속화한다. 다량의 화재가 발생하거나 가연성 물질이 미세하게 분할되면 폭발이 발생할 수 있다. 화재나 열에 장기간 노출되면 폭발이 발생할 수 있다. 이 물질과 관련된 화재에서 질소 독성 산화물이 생성된다. 니켈 도금 및 화학제조에 사용되는 니켈 촉매 제조에 사용된다.

라) 황산니켈(Nickel sulfate, $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$)

무수 황산니켈은 황록색의 결정성 고체이다. 황산니켈은 육수화물로도 얻을 수 있다. 육수화물은 청색에서 에메랄드그린, 칠수화물은 녹색이다. 샘플은 수분 또는 조건에 대한 이전의 노출에 따라 다양한 양의 물을 포함할 수 있다. 모든

형태는 약간 독성이 있고 발암성이 있다. 모두 물보다 밀도가 높다. 주된 위험은 환경에 대한 위협이다. 환경으로의 확산을 제한하기 위한 즉각적인 조치를 취해야 한다. 다른 니켈 화합물, 인쇄 및 직물염색에 사용된다. 또한, 최근 배터리 양극재의 핵심 소재로 황산니켈의 수요가 급증하고 있다.

마) 산화니켈(Nickel oxide, NiO)

산화니켈은 무취의 녹색-검정색 입방 결정 또는 녹색 분말로 나타난다(NTP, 1992). 실온에서 염화암모니아와 같은 산성용액에 용해되나, 물과 부식성 용액에는 용해되지 않는다. 산화니켈은 전기 도금이나 도자기와 유리 등의 세라믹 착색제로 사용된다.

바) 수산화니켈(Nickel hydroxide, Ni(OH)₂)

수산화니켈은 녹색의 결정질 무기 화합물로, 가열하면 유독 가스를 생성한다. 수산화니켈은 니켈-카드뮴 배터리에 사용되며 화학 반응의 촉매로 사용된다. 이 물질에 노출되면 심각한 피부염, 알레르기를 유발할 수 있으며 폐, 신장, 위장관 및 신경계에 영향을 미칠 수 있다.

사) 황화니켈(Nickel subsulfide, Ni₂S₃)

황화니켈은 짙은 녹색에서 검은색의 결정질 무기 화합물로 가열 시 유독 가스를 생성한다. 황화니켈은 리튬 배터리, 석유화학 산업에서 촉매제로 사용되며 규산염 산화물 니켈 광석 제조에 사용된다. 이 물질에 노출되면 심각한 피부염, 피부 및 천식과 유사한 알레르기를 유발할 수 있으며 폐, 신장, 위장관 및 신경계에 영향을 미칠 수 있다. 황화니켈은 발암 물질로 알려져 있으며 폐암 및 비강암 발병의 위험이 있다.

아) 탄산니켈(Nickel carbonate, NiCO₃)

탄산니켈은 연한 녹색의 결정질 무기 화합물로, 가열하면 유독 가스를 생성한다. 탄산니켈은 전기 도금, 일산화 니켈 제조, 컬러 유리 제조, 폐수 처리의 촉매제로 사용된다. 또한, 이 물질에 노출되면 심각한 피부염, 알레르기를 유발할 수 있으며 폐, 신장, 위장관 및 신경계에 영향을 미칠 수 있다.

2. 가용성·불용성 니켈 화합물의 측정분석 방법

1) 측정분석방법 조사

니켈 및 니켈 화합물의 종류는 가용성 니켈(예: 염화니켈, 황산니켈), 불용성 니켈인 금속성 니켈(예: 니켈, 니켈 합금), 황화니켈(예: 황화니켈 : 아황화니켈, 이황화니켈, 황화니켈), 그리고 산화성 니켈(예: 산화니켈, 이산화니켈, 아산화니켈, 탄산니켈, 스피넬을 포함한 복합 니켈산화물)의 네 가지 주요 범주로 나뉜다. 이 네 가지 범주의 니켈 화합물은 순차적으로 추출하여 분리할 수 있는데 점점 더 강한 침출 용액을 사용하여 점점 더 덜 녹는 형태의 니켈을 추출하는 방법이다.

니켈 화합물을 분리하기 위하여 적절한 용매를 사용하여 용해하거나 추출하여야 한다. 용매의 선택은 화합물의 용해도 특성에 따라 달라진다. 니켈 화합물에 대한 일반적인 용매에는 물, 산 또는 착화제 또는 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylen ediaminetetraacetic acid, EDTA)가 포함된다. 화합물이 용해되면 용액에서 불용성 부분을 분리하기 위하여 수용성 니켈 이온이 통과하도록 허용하면서 고체 입자를 유지하기 위해 적절한 공극 크기를 가진 필터를 사용하여 여과한다. 여과된 용액에는 가용성 니켈 이온이 포함되어 있으며 필터에는 불용성 니켈 화합물이 남아있게 된다.

니켈의 측정 분석방법은 국가 및 기관마다 비슷하였다. 주요 기관의 니켈 측정 분석방법을 <표 III-6>에 나타내었다(니켈카르보닐 제외). 채취매체는 MCE(Mixed Cellulose Ester) 또는 PVC(Poly Vinyl Chloride) 막여과지를 사용하여 약 2 L/min의 유량으로 채취한다. 시료의 전처리는 질산 등 산을 처리한 후 가열판이나 마이크로웨이브 등의 장비를 이용하여 용해하여 ICP와 AAS 등으로 분석한다<표 III-5>.

〈표 III-5〉 주요 기관의 니켈 측정 분석법(이정화, 2023)

분석법	채취매체	유량 (L/min)	전처리 용액	전처리 과정	분석장비
KOSHA A-3-2019	MCE/PVC	2	3% 질산 3~5 mL	초음파 30분	ICP/AAS
NIOSH 7300	MCE/PVC	1~4	질산:과염소산	회화 (가열판)	ICP
NIOSH 7301	MCE/PVC	1~4	질산:염산	회화 (가열판)	ICP
NIOSH 7302	MCE	1~4	질산	회화 (마이크로 웨이브)	ICP
NIOSH 7303	MCE	1~4	염산	핫블럭 추출	ICP
NIOSH 7304	PVC	1~4	질산	회화 (마이크로 웨이브)	ICP
NIOSH 7306	MCE	1~4	다양	회화	ICP
OSHA 1006 (2005)	MCE	2	질산	회화 (마이크로 웨이브)	ICP-MS
OSHA ID-121 (2002a)	MCE	2	질산 3~5 mL	회화	AAS/AES
OSHA ID-125G (2002b)	MCE	2	황산:질산	회화 (가열판)	ICP

*MCE, Mixed cellulose ester filters; PVC, Polyvinyl chloride filters; AAS, Atomic absorption spectrophotometer; ICP-AES, Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer; ICP-MS, ICP-mass spectrometer

2) 국외/국제 기관의 측정 및 분석방법

대표적인 외국기관의 가용성 니켈 화합물의 포집 및 분석 방법을 표 III-6에 나타내었다(박승현 등., 2020).

〈표 III-6〉 국외/국제 기관의 가용성 니켈 화합물의 측정 및 분석 방법

참고방법	포집매체	추출용액	전처리	분석
HSE MDHS 42/2 (1996)	MCE	Ammonium citrate, 60분	여과장치	여과액 분석 AAS
OSHA ID-121 (2002)	MCE	탈이온수, 초음파 분산, 10분	여과장치	여과액 분석 AAS 및 AES
ISO 15202-2 (2020)	MCE 등	탈이온수, $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 60분, 교반	여과장치, HNO_3 용해	여과액 분석 ICP

MCE, Mixed cellulose ester membrane filters; DI, Deionized; AAS, Atomic absorption spectrometer; AES(Atomic emission spectrophotometer); ICP, Inductively coupled plasma spectrometer

1984년 영국 안전보건청(Health and Safety Executive, HSE)은 유해물질 측정 시험법인 MDHS(Methods for the determination of hazardous substances) 42/2 ‘Nickel and Inorganic Compounds of Nickel in Air’에서 구연산암모늄으로 가용성 니켈을 60분간 추출한 후 여과한 용액을 AAS로 분석하는 방법을 제정하였으나 현재는 사용하고 있지 않고 ISO 국제 규격으로 통일하였다(HSE, 1996).

미국 산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration; OSHA)은 ID-121 “Metal & Metalloid Particulates in Workplace Atmospheres (Atomic Absorption)”에서 탈이온수에 10분간 초음파 분산한 후 여과한 용액을 AAS 또는 ICP로 분석하는 방법을 제정하였다(OSHA, 2002).

국제표준화기구(International Organization for Standardization, ISO)는 15202-2 “Workplace air-Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”에서 탈이온수에 37℃, 60분간 교반한 후 여과한 용액을 ICP-AES로 분석하는 방법을 발표하였다(ISO, 2020).

3) 가용성 니켈 화합물의 측정 및 분석 논문 사례

외국문헌을 조사한 결과 대표적인 외국기관의 가용성 니켈 화합물의 포집 및 분석 방법을 <표 III-7>에 나타내었다.

<표 III-7> 가용성 니켈 화합물의 측정 및 분석 방법 조사(문헌검색)

참고방법	가용성 니켈 추출	분석
Zatka et al. (1992)	Ammonium citrate	AAS
Wong et al. (1997)	DI water 15 mL, Sonication 10,000 rpm, 20 min	ASV, SEM-EDX
Luk et al. (2000)	DI water 15 mL, 30분 방치, 원심분리 3,000 rpm 10 min	AAS, ICP
Fernandez et al. (2002)	DI water 15 mL, 3시간 실온교반	
Füchtjohann et al. (2001)	EDTA	AAS, ICP-MS
Profumo et al. (2003)	DI water, Sonication 50Hz, 305W, 5 min	AAS
Berlinger et al. (2009)	1.7% Diammonium hydrogen citrate와 0.5% citric acid solution을 가한 후 37℃, 60분간 추출	ICP, ICP-MS
Simona et al. (2018)	Ammonium citrate 용액 10 mL를 추가하고, 37℃의 오븐에 60분	AAS

MCE: Mixed cellulose ester membrane filters, DI: Deionized, AAS: Atomic absorption spectrometer, ICP: Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer.

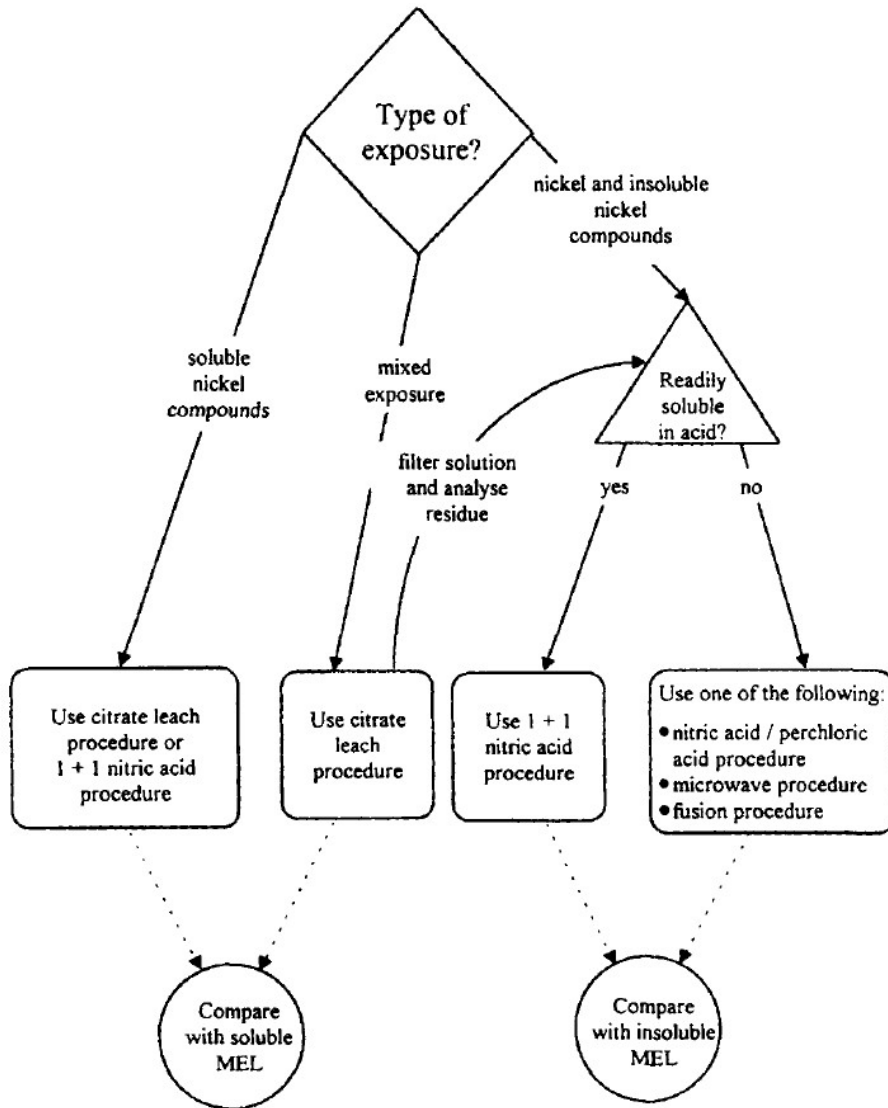
Zatka 등은 황화물 광석을 처리하는 채광, 제분, 제련 및 정련작업에서 에어로졸에 존재하는 니켈의 용해성, 황산성, 금속성 및 산화성 화합물을 분석하는 방법을 처음으로 보고하였다. Zatka는 관련 순수 니켈 화합물을 사용하여 선택한 각 용출 조건에 대한 선택성을 검증하고 최종적으로 pH 4.4의 0.1M 구연산암모늄을 사용하여 90분 동안 가용성 니켈 추출, pH 4-4.2의 과산화수소-구연산염 용출 용액을 사용하여 60분 동안 황산니켈 추출, 메탄올-브롬 용액을 사용하여 5초 동안 금속니켈 추출, 질산-과염소산(필요에 따라 불산)으로 남은 잔류물을 용해하는 순차적 단계를 선택하였다<표 III-8>(Zatka et al., 1992).

<표 III-8> 니켈 화합물의 종류별 분리를 위한 전처리 방법(Zatka et al., 1992)

단계	니켈 종	추출 용매	추출 니켈 성분(예)
I	가용성 니켈	0.1M ammonium citrate	Normal salt(sulfate, chloride)
II	황화니켈	H ₂ O ₂ -citrate	Sulfide, Arsenides, Selenide, Telluride
III	금속니켈	Bromine-methanol	Metallic(Ni, alloy, steel)
IV	산화니켈	HNO ₃ -HClO ₄ (or HF)	Complex oxides, silicates

Fairfax와 Blotzer는 가용성 및 불용성 금속화합물 추출의 추출시 용매, 온도 및 부피 조건을 일원화하여 ISO 15202 제정의 근거를 제공하였다. 가용성 니켈의 추출에는 구연산암모늄 대신 탈이온수를 사용하여 분리하며 초음파분산 처리를 하지 않는 방법을 제안하였다(Fairfax and Blotzer, 1994).

Butler 등은 영국 HSE의 MDHS 42를 검토하기에 적절한 시기라고 판단하여 새로운 시료용해절차가 개정된 MDHS에 포함되었으며, 작업 환경에서 일반적으로 발견되는 다양한 먼지를 분석하여 절차의 유효성을 테스트했다[그림 III-1](Butler et al., 1995).



[그림 III-1] 니켈 화합물의 추출 절차(Butler et al., 1995)

Wong 등은 화석 연료 발전소에서 대기 중으로 배출되는 니켈 종을 대표하는 것으로 간주되는 주변 공기 샘플 또는 플라이애시 샘플을 분별하기 위한 5단계 분리방법을 보고하였다. 가용성 니켈은 pH 5에서 아세트산나트륨을 사용하여 추출한 다음, pH 5의 구연산염-이티오네이트 용출수로 환원성 산화물 화합물에서 니켈을 추출하였다. 그리고 금속성 니켈은 전자석으로 제거 후 황산 및 유기

결합 니켈은 산성 과산화수소 용액으로 용출하고 마지막으로 불산으로 가장 내화성 산화물과 규산염을 용해시켰다(Wong et al. 1997).

Füchtjohann 등은 주변 공기 시료에 특별히 초점을 맞추어 니켈을 Zatka 방법에서 사용하는 네 가지 그룹(용해성, 황산성, 금속성, 산화성)으로 분류하는 절차를 보고하였다. 이들은 검출 한계를 개선하기 위해 폐쇄 흐름 주입 분석 시스템 내에 배치된 마이크로 필터 홀더를 사용하여 추출 매체의 양을 줄였다. 4단계 용출은 가용성 니켈을 위한 EDTA, 황산 추출을 위한 구연산 암모늄-과산화수소, 금속 추출을 위한 KCuCl_3 , 산화성 니켈을 위한 질산 분해로 이루어졌다(Füchtjohann et al., 2000).

Fernandez 등은 대기 중 니켈 분별 절차를 설명했는데 우선 1% NaCl 용액을 25°C에서 1시간 동안 사용하여 쉽게 추출할 수 있는 종을 제거한 다음, 95°C에서 1시간 동안 아세트산에 히드록실아민염산을 사용하여 탄산염과 환원 가능한 물질을 추출하였다. 그리고 85°C에서 1시간 동안 과산화수소를 사용하여 유기적으로 결합된 니켈과 산화 가능한 물질(황화물)을 추출한 다음 상대적으로 불용성 종을 포함하는 최종 잔류물을 95°C에서 질산-염산(1:3)으로 분해하였다. 이후 절차를 개선하여 쉽게 용해되고 교환 가능한 금속에 대해 3시간 동안 물 용출을 사용한 다음 25°C에서 5시간 동안 히드록실아민염산 용액으로 환원 가능한 종을 추출하였다. 그리고 과산화수소 용액으로 유기 및 산화 가능한 물질을 추출한 다음 질산, 염산, 과염소산 용액에서 분해하는 방식을 선택하였다(Fernandez et al., 2002)

Profumo 등은 간단히 5분간 초음파 추출을 사용하여 니켈의 용해성 염을 제거한 다음, 0.1M 염산으로 염화철로 추출하고 10분 동안 금속성 니켈을 제거하였다. 그리고 70% 질산 및 37% 염산으로 황화니켈 및 산화물을 제거한 다음, 48% 불산으로 잔류물을 열로 분해하여 규산염과 같은 고용해성 화합물을 분해하는 절차를 보고하였다(Profumo et al., 2003).

Conard 등은 Zatka 순차 추출 절차를 개선하여 pH 4.4에서 90분 동안 0.1M 구연산 암모늄을 사용하여 가용성 니켈을 추출하고 pH 4-4.2에서 신선한 과산화수소-구연산염 용출 용액을 사용하여 60분 동안 황산니켈을 추출하였다. 그리고, 메탄올-브롬 용액을 사용하여 5초 동안 금속 니켈 추출한 후 질산-과염소산으로 남은 잔류물을 용해하였다(Conard et al., 2008).

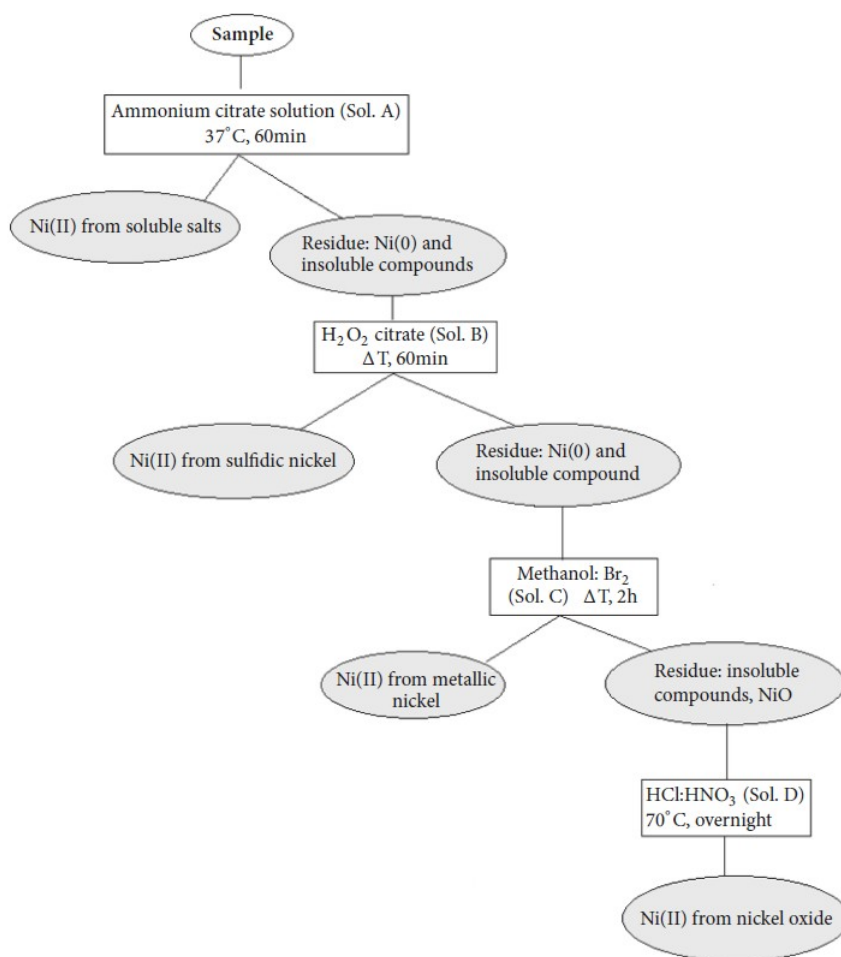
Berlinger 등은 용접흡에서 니켈을 용출하기 위하여 우선 가용성 니켈을 1.7% Diammonium hydrogen citrate와 0.5% citric acid solution을 가한 후 37℃, 60분간 추출한 다음, 금속니켈을 50:1의 Methanol-bromine solution를 가한 후 20℃, 3시간 동안 추출하고, 마지막으로 질산, 불산, 염산, 붕산 혼합용액을 가한 후 마이크로웨이브로 소화하여 산화니켈을 측정하였다(Berlinger et al. 2009).

Luk 등은 표 III-9와 같이 탈이온수를 사용하고 원심분리를 통하여 가용성 니켈을 분리하고 30% 과산화수소수와 0.1M 구연산을 이용하여 황화니켈을 분리하였다. 그리고, 메탄올-브롬 용액으로 금속니켈을 추출한 다음 불산, 질산, 염산을 넣고 마이크로웨이브 회화처리를 통하여 산화니켈을 분리하였다(Luk et al., 2010).

〈표 III-9〉 니켈 화합물의 종류별 분리를 위한 전처리 방법(Luk et al., 2010)

단계	설명	니켈 형태
I	DW 15 mL를 넣고 10초간 혼합하여 30분 방치한 후 3,000 rpm에서 10분간 원심분리	가용성 니켈
II	30% H ₂ O ₂ 와 0.1M citrate(1:1) 10 mL를 넣고 10초간 혼합하여 30분 3,000 rpm에서 10분간 원심분리	황화니켈
III	Methanol+Bromine(50:1) 10 mL를 넣고 10초간 혼합하여 20분 방치한 후 3,000 rpm에서 10분간 원심분리	금속니켈
IV	HF 0.5 mL, HNO ₃ 1mL, HCl 0.5mL을 넣고 600W, 4분간 마이크로웨이브 회화한 후 1분 방치하였다가 600W, 4분간 마이크로웨이브 회화	산화니켈

Simona 등은 소량의 용액을 사용하고 긴 증발단계 없이 간단한 순차추출절차를 통해 용해성, 황산, 금속 및 산화물 니켈을 측정할 수 있는 방법을 [그림 III-2]와 같이 설정하였다.

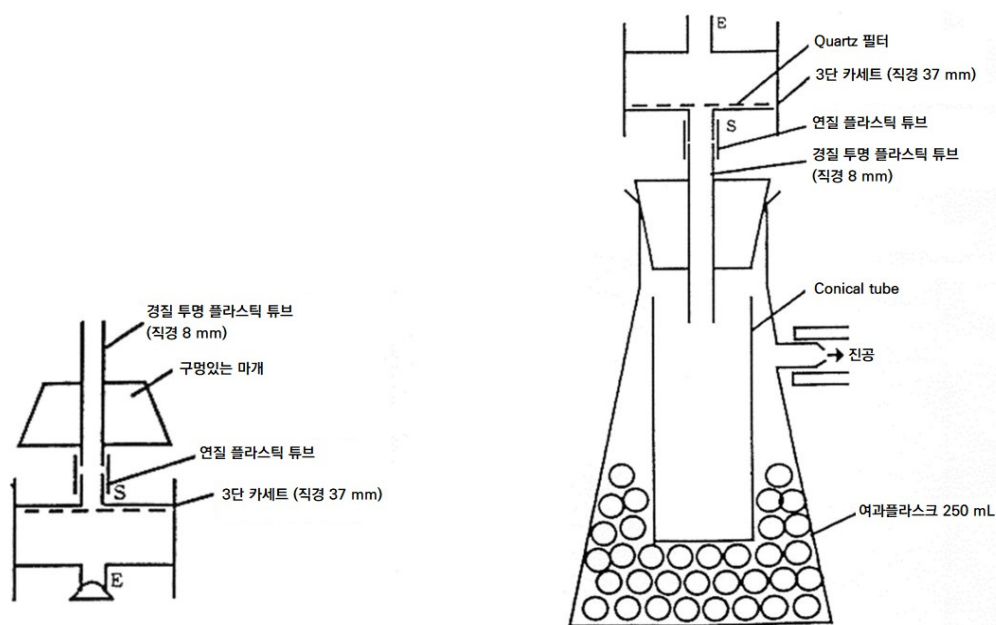


[그림 III-2] 니켈 화합물의 추출 절차(Simona et al., 2018)

가용성 니켈을 측정하기 위해 구연산암모늄 용액 10 ㎖를 추가하고, 37°C의 오븐에 60분 동안 넣은 다음 황화니켈의 측정을 위하여 필터에 구연산암모늄과 구연산 용액 10 ㎖를 추가하여 실온에서 60분간 둔 다음 측정하였다. 그리고, 다시 필터에 메탄올-브롬 용액 10 ㎖를 추가하여 2시간 동안 둔 후 금속 니켈을

측정하였다. 마지막으로 필터에 용액 염산-질산 용액 5 mL로 산화니켈을 추출하여 측정하는 방법을 제안하였다(Simona et al., 2018) .

가장 획기적인 방법은 프랑스 국립과학연구소(Institut National de la Recherche Scientifique, INRS)의 방법이다. 밀봉된 카세트의 상단 마개를 제거하고 탈이온수를 주입한 후 다시 마개를 덮고 $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 교반한다. 카세트를 거꾸로 뒤집고 마개를 제거한 다음 그림 III-3과 같이 단단한 플라스틱 튜브를 오리피스에 끼운다. 그런 다음 거꾸로 뒤집어 진공 플라스크에 넣은 튜브에 넣어 여과하는 방법이다.



[그림 III-3] 니켈 화합물의 추출(INRS, 2015)

이렇게 니켈을 종류별로 구별할 수 있는 여러 분석 기법이 개발 및 검증되었지만 각각 다른 작업장 또는 환경에 따라 시료에서 니켈을 분별하는 데 이 방법이 유효하다고 가정해서는 안된다. 결과를 올바르게 해석하려면 다른 분석 또는 알려진 공정 및 화학적 지식을 바탕으로 전문적으로 판단해야 한다.

3. 니켈 화합물 측정분석 및 회수율 시험

1) 니켈 화합물의 측정분석 결과

니켈 화합물 8종을 동일한 농도로 각각 조제하여 제작한 필터 시료를 탈이온수와 질산 회화처리한 후 분석하였다. 염화니켈, 초산니켈, 질산니켈, 황산니켈은 탈이온수에 용해되었으나 산화니켈, 수산화니켈, 아황화니켈의 경우 탈이온수에 전혀 용해되지 않았으며 탄산니켈은 약간 용해되었다. 일반적인 조건에서는 가용성 니켈을 충분히 추출할 수 없었다<표 Ⅲ-10>.

〈표 Ⅲ-10〉 가용성 니켈과 불용성 니켈의 니켈 농도 추정

(ug/mg)

구분	총 니켈 농도	탈이온수 용해 후 니켈농도 (가용성 니켈 추정)	산화화처리 후 니켈농도 (불용성 니켈 추정)
염화니켈	0.259	0.190 (73.4%)	0.069
초산니켈	0.228	0.082 (36.0%)	0.146
질산니켈	0.195	0.146 (74.9%)	0.049
황산니켈	0.202	0.111 (11.1%)	0.091
산화니켈	0.196	0	0.196
수산화니켈	0.492	0	0.492
아황화니켈	0.362	0	0.362
탄산니켈	0.520	0.012 (0.023%)	0.508

2) 가용성 니켈 추출 조건에 따른 측정분석 결과

니켈 혼합물을 동일한 농도로 조제하여 제작한 필터 시료를 여러 가지 추출조건에 따라 전처리한 다음 분석하였다. 필터 시료의 총니켈 농도가 1.641 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 이었으며, 가용성 니켈이 39.9~56.1%를 차지하였으며 불용성 니켈이 43.9~60.1%를 차지하였다. 구연산암모늄을 사용하는 HSE 방법이 가장 가용성 니켈이 많이 추출되었으며 OSHA 방법이 가장 적게 추출되었다. 니켈의 회수 비율은 82.1~99.3%로 주로 여과 과정에서 손실된 것으로 추정되었다(표 III-11).

〈표 III-11〉 전처리 방법에 따른 니켈 농도

($\mu\text{g}/\text{mg}$)

구분	총니켈 농도	니켈 회수비율	가용성 니켈 농도(%)	불용성 니켈 농도(%)
Filter	1.641	100%	—	—
HSE	1.348	82.1%	0.756(56.1%)	0.592(43.9%)
ISO	1.482	90.3%	0.682(46.1%)	0.799(53.9%)
OSHA	1.629	99.3%	0.649(39.9%)	0.980(60.1%)
Luk	1.422	86.7%	0.722(50.8%)	0.700(49.2%)

*HSE, HSE MDHS 42/2 method; ISO, ISO 15202-2 method; OSHA, OSHA ID-121 method; Luk, Luk et al. 2010 method

3) 현장조사 및 측정을 통한 검증

(1) 현장 조사 및 시료채취

가용성 니켈 사용 사업장을 위주로 선정하여 현장 방문을 통한 시료의 채취, 사용 공정 및 사용 물질을 조사하였다. A, B, C, D, E 사업장은 니켈 도금을 주로 하며 주로 가용성 니켈 화합물을 사용하고 있었다. F, G, H, I 사업장은 금속의 주조 및 용접 공정으로 주로 불용성 니켈을 취급하고 있었다. B 사업장은 불용성 니켈을 사용하고 있지만 채취 당일엔 취급하지 않았으며, C 사업장은 채취 당일에 도금 작업이 없었다. F, G, H, I 사업장은 주조 및 용접 공정에서 금속니켈이 발생하는 것으로 조사되었다. A, B, C, D 사업장은 지역시료로 포집하였으며 E, F, G, H, I 사업장은 개인시료로 포집하였다<표 III-12>.

〈표 III-12〉 시료채취 사업장 목록 및 취급 니켈 화합물

사업장	업종	발생 니켈	채취형태	시료수	취급 니켈 화합물
A	도금	니켈(가용성)	지역	3	염화니켈, 황산니켈
B	도금	니켈 (가용성, 불용성)	지역	1	염화니켈, 황산니켈, 불화니켈
C	도금	니켈(가용성)	지역	5	황산니켈, 니켈칼륨시아나화, 설파민산니켈, 염화니켈, 브롬화니켈
D	도금	니켈(가용성)	지역	4	염화니켈, 황산니켈
E	도금	니켈(가용성)	개인	2	염화니켈
F	주조	니켈(불용성)	개인	6	금속니켈
G	용접	니켈(불용성)	개인	2	금속니켈
H	용접	니켈(불용성)	개인	2	금속니켈
I	용접	니켈(불용성)	개인	1	금속니켈

시료 채취는 KOSHA Guide A-3-2019 ‘니켈에 대한 작업환경측정·분석 기술지침’을 참조하여 MCE 막여과지를 사용하여 유량을 2 L/min로 하여 100분 이상, 포집량은 최소 200 L 이상 되게 하였다. 채취가 끝난 여과지는 시료포집 부분이 위를 향하도록 하고 밀봉된 상태로 카세트를 바로 세워 운반하였다. 현장 공시료 시료 세트 당 2개 이상으로 하였다<표 III-13>.

〈표 III-13〉 시료채취 공정 및 채취 정보

사업장	시료 번호	공정	채취형태	채취유량 (L/min)	채취시간 (min)	총유량 (L)
A	S1	도금	지역	2.018	120	242.20
	S2	도금	지역	2.034	120	244.12
	S3	도금	지역	2.026	120	243.06
B	S4	도금	지역	2.018	105	211.91
D	S9	도금	지역	3.030	177	536.310
	S10	도금	지역	2.971	177	525.867
	S11	도금	지역	3.046	174	530.004
	S12	도금	지역	2.907	172	500.004
	S13	도금	지역	2.897	171	495.387
C	S5	도금	지역	1.973	276	544.48
	S6	도금	지역	1.973	182	359.04
	S7	도금	지역	1.965	276	542.41
	S8	도금	지역	1.965	182	357.68
E	S14	도금	개인	2.042	363	741.06
	S15	도금	개인	2.014	362	729.07
F	S16	용해	개인	2.016	170	342.72
	S17	용해	개인	2.016	195	393.12
	S18	선반가공	개인	1.978	170	336.26
	S19	선반가공	개인	1.978	195	385.71
	S20	선반가공	개인	1.990	170	338.30
	S21	선반가공	개인	1.990	195	388.05
G	S23	용접	개인	1.981	371	734.951
	S24	용접	개인	1.982	363	719.466
H	S25	용접	개인	1.933	372	719.076
	S26	용접	개인	1.982	369	731.358
I	S22	용접	개인	1.938	368	713.31

(2) 현장 시료 분석 결과

현장 시료의 공기 중 니켈 농도를 <표 III-14>에 나타내었다.

공정별로 비교하면 도금 공정에서는 A, B 사업장은 염화니켈과 황산니켈을 사용하고 있었으며 가용성 니켈과 불용성 니켈을 모두 미량으로 함유하고 있었으며 가용성 니켈이 불용성 니켈 보다 높게 함유되었으나 검출한계 미만이었다. C 사업장은 니켈이 검출되지 않은 설파민산니켈과 염화니켈 사용 공정 시료를 제외하고 황산니켈, 니켈칼륨시아나화, 브롬화니켈을 사용하는 공정에서 가용성 니켈과 불용성 니켈이 모두 검출되었으며, 가용성 니켈보다 불용성 니켈의 함량이 높게 함유되었다. D, E 사업장은 모든 시료에서 니켈이 검출되지 않았다.

금속의 주조 및 선반가공 사업장인 F 사업장은 가용성 니켈과 불용성 니켈을 모두 함유하고 있었으며 불용성 니켈을 많이 함유하고 있었다.

용접 공정에서는 G, H 사업장은 불용성 니켈만 검출되었으며 I 사업장은 니켈이 검출되지 않았다<표 III-14>.

〈표 Ⅲ-14〉 현장 시료의 니켈농도

(mg/m³)

사업장	시료 번호	공정	채취형태	가용성 니켈농도	불용성 니켈농도	총니켈 농도
A	S1	도금	지역	N.D.	N.D.	N.D.
	S2	도금	지역	N.D.	N.D.	N.D.
	S3	도금	지역	N.D.	N.D.	N.D.
B	S4	도금	지역	0.0764	0.0077	0.0841
D	S5	도금	지역	0.0003	0.0043	0.0046
	S6	도금	지역	0.0001	0.0064	0.0065
	S7	도금	지역	N.D.	N.D.	N.D.
	S8	도금	지역	0.0035	0.0352	0.0387
	S9	도금	지역	0.0053	0.1247	0.13
C	S10	도금	지역	N.D.	N.D.	N.D.
	S11	도금	지역	N.D.	N.D.	N.D.
	S12	도금	지역	N.D.	N.D.	N.D.
	S13	도금	지역	N.D.	N.D.	N.D.
E	S14	도금	개인	N.D.	N.D.	N.D.
	S15	도금	개인	N.D.	N.D.	N.D.
F	S16	용해	개인	0.0017	0.0032	0.0049
	S17	용해	개인	0.0015	0.0039	0.0054
	S18	선반가공	개인	0.0018	0.0061	0.0079
	S19	선반가공	개인	0.0015	0.0028	0.0043
	S20	선반가공	개인	0.0017	0.0058	0.0075
	S21	선반가공	개인	0.0016	0.0098	0.0114
H	S22	용접	개인	N.D.	0.0342	0.0342
	S23	용접	개인	N.D.	0.0324	0.0324
I	S24	용접	개인	N.D.	0.0167	0.0167
	S25	용접	개인	N.D.	0.0053	0.0053
G	S26	용접	개인	N.D.	N.D.	N.D.

N.D : None detected

4. 니켈 화합물 분석방법의 유효성 확인 및 적용방안 제시

1) 분석방법의 유효성 확인

검정곡선의 결정계수를 이용하여 측정범위 내에서 검량선을 작성하고 결정계수를 확인한 결과 모두 양호하였다(표 III-15).

〈표 III-15〉 검정곡선의 유효성

결정계수	기울기	Y 절편	표준오차	검출한계 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	정량한계 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
0.9999	26794.96	-1514.66	1463.50	0.1639	0.4916

2) 측정방법의 적용방안

(1) 시료 채취 시 주의 사항

본 연구에서 적용한 가용성 니켈과 불용성 니켈 화합물의 동시 측정 분석법은 시료의 채취시 기존과 동일한 방법을 사용 가능하다. MCE 여과지 또는 PVC 여과지(공극 0.8 μm , 직경 37 mm)를 장착한 카세트를 사용하여 2 L/min의 유량으로 최소 480 L, 최대 960 L의 공기량으로 포집하여 여과지의 시료포집 부분이 위를 향하도록 하여 마개를 닫아 밀폐된 상태에서 운반한다. 공시료는 시료 세트 당 2~10개 또는 시료수의 10%로 한다.

(2) 시료의 전처리 시 주의사항

카세트필터 홀더를 열고 시료와 공시료에 각각 질산 1 mL를 넣고 마이크로 웨이브에 넣어 회화처리한다. 용액을 튜브에 옮겨 담고 탈이온수로 정확히 10 mL가 되게 희석하여 최종 용액이 4% 질산용액이 되게 한다. 가용성 니켈을

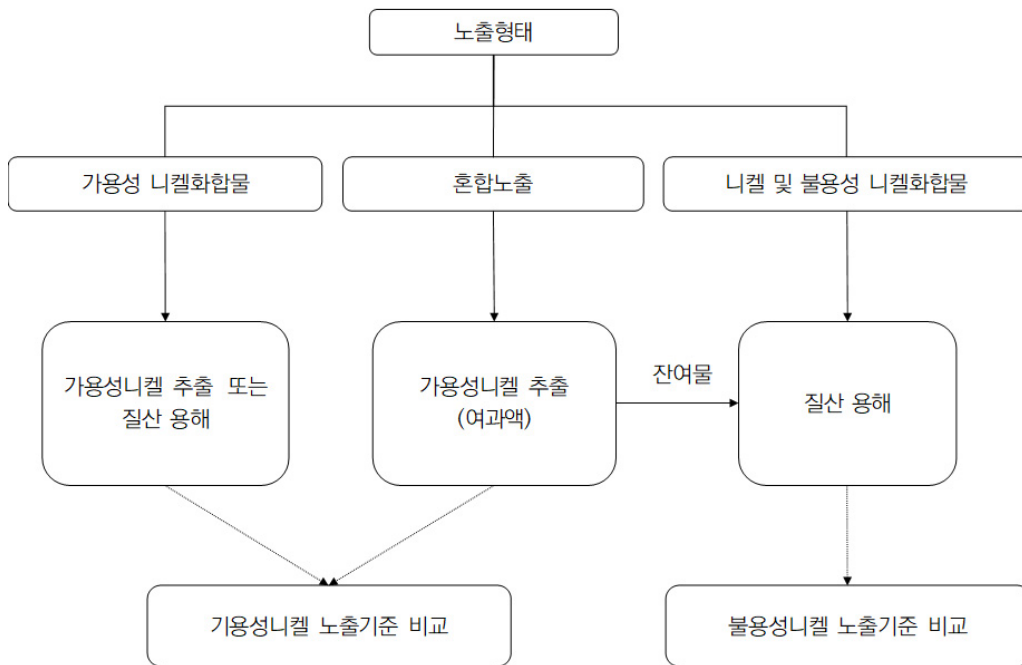
추출하기 위한 여러 가지 방법 중 ISO 방법 사용하는 것을 권장한다. 다른 전처리 방법과 비교하여 추출능에 차이가 없고 우리나라뿐만 아니라 많은 나라에서 참여하고 있는 ISO 15202-2 측정 및 분석방법을 참고하는 것을 권장하되 실험실 환경 및 조건에 맞도록 미리 최적화하는 것이 필요하다. 특히 시료의 여과 과정에서 가용성 니켈 부분과 불용성 니켈 부분을 충분히 분리하고 시료의 손실이 없게 한다.

(3) 시료 분석 시 주의사항

분석은 ICP-OES나 AAS를 사용하여 KOSHA Guide A-3-2019, NIOSH 7302 및 7304, OSHA ID-121 방법 등을 적용한다. 최소 5개의 표준 용액을 제조하여 공시료 및 시료와 함께 분석한다. 표준용액 농도($\mu\text{g}/\text{ml}$)에 따른 흡광도 결과를 바탕으로 검량선 그래프를 작성하여 유효성을 확인한 다음 시료를 분석한다. 회수율 시험을 실시하여 시료의 분석값을 보정한다.

(4) 니켈 화합물의 측정 및 분석방법 제안

니켈 화합물의 측정 및 분석방법을 노출형태에 따라 <그림 II-1>과 같이 3가지 경우로 나누어 분석한다. 첫째, 가용성 니켈만 사용하는 작업장이나 분석하고자 하는 경우 가용성 니켈만 추출한 후 분석하거나 바로 질산으로 용해한 후 분석하여 가용성 니켈 노출기준과 비교한다. 둘째, 불용성 니켈만 사용하는 작업장이나 분석하고자 하는 경우 바로 질산으로 용해한 후 분석하여 불용성 니켈 노출기준과 비교한다. 셋째, 가용성 니켈과 불용성 니켈이 혼합되어 노출되거나 동시에 분석하고자 하는 경우 가용성 니켈을 추출한 여과액을 분석하여 가용성 니켈의 노출기준과 비교하고 잔여물을 질산으로 용해한 후 분석하여 불용성 니켈 노출기준과 비교한다<그림 III-4>.



[그림 III-4] 노출형태에 따른 니켈 화합물의 측정 및 분석방법(안)

IV. 고찰



IV. 고찰

니켈은 다양한 경로(피부, 경구, 흡입)를 통해 흡수될 수 있지만, 작업장에서 호흡기 영향과 관련된 가장 일반적이고 유일한 경로는 흡입이다(Buxton 등. 2019). 흡입 시 니켈이 난용성 형태일 때 부비강과 폐에 침착 및 축적될 가능성이 더 높다(Doll 1990 Oller 등. 2014). 난용성 니켈에 노출된 동물 연구에서 폐암 발병 위험이 용해성 니켈에 비해 더 높지만, 두 가지 모두 존재하는 경우 용해성 니켈이 세포 증식을 증가시키는 영향으로 인해 종양 촉진제로 작용할 수 있다(Oller 2002, Goodman 등. 2009).

따라서 니켈의 생체이용율의 차이를 고려하여 여러 가지 노출기준이 설정되었다. NIOSH, OSHA, HSE 등 이외 기관은 주로 니켈 금속, 가용성 니켈과 불용성 니켈, 니켈카르보닐 등으로 구분하고 있었다. 모두 가용성 니켈 화합물의 노출기준이 불용성 화합물의 노출기준보다 낮다. 우리나라의 노출기준은 대부분 ACGIH TLV를 준용하고 있어(ACGIH, 2019) 니켈의 분류도 유사하게 구분하고 있으나 다른 점은 ACGIH는 흡입성 입자에만 해당되며 황화니켈에 대한 노출기준을 별도로 분류하고 있지 않는다는 점이다.

한편 유럽은 2017년 유럽화학물질청(European Chemicals Agency, ECHA)에서는 발암성 화학물질인 니켈 및 니켈 화합물의 직업적 노출기준에 대한 과학적 근거를 평가하기 위하여 위험성평가위원회(Committee for Risk Assessment, RAC)에 조언을 요청하였다. RAC는 니켈 화합물의 발암 위험 평가 결과 주요 위험성을 호흡기에서의 발암성을 기반으로 하여 노출한계를 도출한 결과 니켈 금속과 니켈 화합물 모두에 대해 호흡성 분진의 경우 0.005 mg/m³, 흡입성 분진의 경우 0.03 mg/m³로 제안하였다. 보고서에 따르면 동물 실험에서 발암성 영향은 불용성 니켈 종에 대해서만 입증되었지만 사람의 경우 가용성 니켈 화합물과 불용성 니켈 화합물에 혼합 노출될 경우 용량과 관련된 발암 가능성(폐암 및 비강암)이 있는 것으로 나타나 직업 환경에서 니켈에 노출되는

것은 거의 모든 경우에 다양한 니켈 종의 혼합물에 노출되므로 니켈 화합물의 종류에 따라 다른 노출기준을 설정하는 것은 실용적이지 않다고 하였다.

이에 유럽위원회(European Commission, EC)에서는 니켈을 발암성 1A 및 과민성 물질로 분류하고 니켈의 노출기준을 입자의 크기에 따라 호흡성 분진은 0.01 mg/m^3 , 흡입성 분진은 0.05 mg/m^3 로 적용하기로 하였다. 이 지침에 따라 기존의 유기/무기 화합물 여부, 용해성 등에 따라 구분되어 있던 노출기준은 90% 정도 감소하게 되었으며, 단기간노출기준은 삭제되었다. 이 지침은 2025년 1월 18일부터 이행하게 되며 이전까지는 0.1 mg/m^3 (흡입성)으로 노출기준이 적용되었다<표 IV-4>(EC, 2020).

〈표 IV-1〉 EC의 니켈의 제안된 노출기준과 현재 노출기준의 비교

CMD proposed Limit values	HSA Code of Practice - Current value	Implication
8-hour limit : 0.01 mg/m^3 (respirable) 0.05 mg/m^3 (inhalable) Transition period limit: 0.1 mg/m^3 (inhalable) No short term limit Classified as Carc 1A, Sensitiser	8-hour limit : Organic compounds : 1 mg/m^3 Inorganic compound: Soluble- 0.1 mg/m^3 Insoluble- 0.5 mg/m^3 Nickel- 0.5 mg/m^3 Short term limit: For organic compounds only: 3 mg/m^3	90% decrease in limit value, however a 4-year transition period is currently recommended

* CMD(Carcinogens and Mutagens Directive, 발암성 및 변이원성 지침); HSA(Health and Safety Authority, 영국안전보건청); STEL(Short Term Exposure Limit, 단시간노출기준)

우리 나라의 니켈의 종류별 노출기준은 현실적이지 않다. 노출기준은 구분이 되어 있지만 실제 현장에서 니켈 종의 측정과 분석은 동일하게 이루어져 정확한 평가를 하기에 어려움이 따른다. 니켈을 종류별로 분리하여 분석하는 방법을 적극 도입하거나 복잡한 노출기준의 통합을 고려해야 할 것이다.

니켈의 용해도는 니켈의 화학적 형태, 금속 추출에 사용되는 용매, 추출 조건에 따라 달라진다. 일반적으로 가용성 니켈 화합물을 추출할 때에 완충 및 킬레이트 특성으로 인하여 구연산암모늄 용액을 많이 권장되었다. 물보다 강력한 추출 능력을 가지고 있지만 분진 시료의 경우 수산화니켈, 황산니켈, 탄산니켈도 부분적으로 추출될 수 있다고 하였다(Zatka et al, 1992). 윤충식의 연구에서도 스테인리스강 와이어 용접흡을 물과 구연산암모늄 용액을 사용하여 비교분석한 결과 가용성 니켈은 단순히 물로 전 처리했을 때보다 구연산암모늄을 사용하는 것이 2배 이상 검출이 되었다고 보고되었다(윤충식, 2003). 이는 용접흡과 같이 불용성 니켈이 많이 발생하는 작업장 시료에서는 추출능이 뛰어나 검출에 유리하지만 가용성 니켈을 주로 사용하는 작업장은 물을 사용해도 충분하리라 판단된다. 본 연구에서도 구연산암모늄과 탈이온수를 사용한 추출 후 가용성 니켈의 농도 측정결과 충분히 회수되었음을 확인하였다.

추출 용매 뿐만 아니라 추출 조건도 중요하다. OSHA ID-121과 같이 일부 분석방법에서는 초음파를 이용하여 전처리를 하는데 초음파의 작용과 방출되는 열로 인해 용해되는 양이 크게 달라지므로 초음파를 사용해서는 안 된다고 하며(ISO, 2012; INRS, 2015), Luk 등의 방법에서 사용하는 원심분리도 너무 고속으로 오랜 시간 처리할 때에는 열의 발생으로 용해되는 양이 달라질 수 있으므로 회전수와 시간에 주의하여야 한다.

또한 시료의 채취 및 작업현장의 환경도 파악하는 것이 중요하다. 대부분 시료는 니켈의 발생형태, 니켈 농도, 입자 크기 등에 따라 니켈을 추출하는 데 필요한 시간 등에 영향을 미칠 수 있다. Conard 등은 초미세 또는 나노 크기 입자로 존재하는 경우 니켈이 추출 과정에서 적어도 부분적으로 가용성 니켈로 작용할 수 있다고 지적했다(Conard et al., 2008).

본 연구의 분석결과에서도 몇 가지 제한점이 있었다. 우선 가용성 니켈과 불용성 니켈을 동시에 사용하거나 노출되는 작업장을 선정하기가 어려워 한 사업장만 가용성 니켈과 불용성 니켈을 동시에 취급하고 있었으나 공정이 분리되어 있었으며 채취 당일에는 불용성 니켈의 취급작업이 없었다. 공정 특성상 도금공정에서는 주로 가용성 니켈을 금속 취급 및 용접공정에서는 불용성 니켈을 취급하였다. 단, 농도가 낮지만 가용성 니켈 사용 사업장 시료와 불용성 니켈 사용 사업장 시료에서 각각 불용성 니켈과 가용성 니켈 검출 가능성을 확인할 수 있었다.

공단의 작업환경측정자료 데이터베이스(Data Base, DB)를 확인하여 사업장의 니켈 사용 현황을 조사한 결과 주로 용해, 주조, 사출 성형, 용접 공점과 도금 공정을 포함하는 금속 부품이나 전자제품의 제조, 자동차 부품의 제조, 인쇄회로기판의 제조, 도금공정의 탈지 공정 등이 있었다. 추가적인 공정이나 작업장 환경 조사를 통하여 동시노출의 가능성을 더 확인할 필요가 있다.

따라서 분석기관에서는 적합한 니켈의 종류별 분석을 위한 분석방법을 도입하고 측정기관에서는 작업현장의 니켈의 종류별 발생 상황을 정확히 파악하고 분석을 의뢰하는 것이 필요하다. 본 연구에서 조사한 가용성·불용성 니켈의 전처리 방법 중 INRS는 석영(Quartz) 막여과지를 사용하여 시료를 채취한 카세트에 직접 탈이온수를 주입하여 가용성 니켈 화합물의 용해와 여과를 동시에 수행하여 전처리 과정을 간소화하였다. 마찬가지로 불용성 니켈 화합물도 산을 직접 주입하여 불용성 니켈을 용해하는 방법을 사용하였다. 일반적으로 MCE 막여과지나 PVC 막여과지를 사용하여 채취한 시료에는 적합하지 않지만 가용성 금속 화합물의 추출이 필요한 경우에 충분히 활용 가능할 것으로 판단된다. 그리고 보다 정확한 니켈의 종류 구분을 위하여 가능하다면 X선 회절법(X-ray Diffraction, XRD) 및 X선흡수근방분광법(X-ray absorption near edge structure, XANES)과 같은 중 분류 방법과 비교를 통하여 니켈 추출방법의 확인하는 것도 고려하여 볼 수 있을 것이다.

V. 결론



V. 결론

본 연구에서는 노출기준이 다른 가용성 니켈 화합물과 불용성 니켈 화합물이 동시에 작업자에게 노출되는 경우 용해도에 따라 분리하여 평가할 수 있는 방법과 실제 적용 방안을 제안하고자 하였다.

우리나라의 니켈 및 니켈 화합물의 노출기준은 가용성 니켈, 불용성 니켈, 금속 니켈, 황화니켈, 아황화니켈, 니켈카르보닐 6가지로 노출기준이 구분되어 있다. 실제로 작업환경측정 신뢰성 평가 사업으로 산업안전보건연구원으로 의뢰하는 니켈 시료의 대부분은 용접공정이나 도금공정에서 채취되었으며 기타 스테인리스 강 등과 같은 금속 제작공정 시료였다. 실제로 산업안전보건연구원에서 수행한 작업환경측정 신뢰성 평가 의뢰 시에 니켈의 종류를 구별하지 않고 니켈로 의뢰하거나 공정에 따라 용접 공정의 경우 불용성 니켈 화합물, 도금 공정의 경우 가용성 니켈 화합물로 의뢰하는 경우가 많았다.

그러나 니켈 종류를 구분하여 측정을 요청하더라도 현재 분석방법은 산의 전처리를 통하여 총 니켈을 측정하는 결과가 나오게 되므로 일부 니켈 종의 노출농도보다 과다평가하게 되어 있다. 작업환경측정 평가 시 정확한 측정대상을 선정하고 니켈의 종류를 구분하여 분석할 필요가 있다고 판단되었다.

이를 위하여 우선 가용성 니켈 화합물과 불용성 니켈 화합물을 조사하여 가용성 니켈인 염화니켈, 초산니켈, 질산니켈, 황산니켈과 불용성 니켈인 산화니켈, 수산화니켈, 아황화니켈, 탄산니켈의 8종을 선정하여 니켈의 함량을 분석하였다. 그 결과 가용성 니켈은 대부분 탈이온수에 용해되었으며, 불용성 니켈은 거의 용해되지 않았다. 여기에서 탈이온수만 사용하여 용해하는 것은 니켈의 추출에 한계가 있었다.

따라서 니켈을 용해도에 따라 추출할 수 있는 방법을 외국 기관과 문헌 등을 조사하여 몇 가지 전처리 방법을 선택한 후 표준 니켈 혼합물 시료를 사용하여

분석방법의 유효성을 검증하고 분석조건을 최적화하였다. 그 결과 가용성 니켈의 추출을 위한 전처리 조건은 큰 차이가 없었다. 여기에서는 ISO 방법을 참고하여 분석하였는데 ISO 방법은 탈이온수를 사용하여 체온과 비슷한 상태의 온도에서 교반하는 방식을 통하여 실제 체내 흡수 시 영향을 고려한 방법으로 우리나라를 포함한 많은 나라가 참고하고 있다. 중요한 것은 가용성 니켈을 정확히 추출할 수 있게 용매의 양, 추출시간, 온도, 여과매체, 여과방법, 여과시간 등 다양한 조건을 최적화하여 재현가능하게 만드는 것이 필요하다.

ISO 전처리 방법으로 가용성 니켈과 불용성 니켈을 분리한 후 작업현장에서 채취한 공기 중 측정시료를 분석한 결과 가용성 니켈 도금사업장은 가용성 니켈뿐만 아니라 불용성니켈도 검출되었으며, 일부 사업장은 오히려 불용성니켈을 더 많이 함유하고 있는 사업장도 있었다. 금속의 용해 및 선반가공 사업장은 가용성 니켈과 불용성 니켈을 모두 함유하고 있었으며 불용성 니켈을 더 많이 함유하고 있었다. 용접 공정에서는 불용성 니켈만 검출되었다. 본 연구에서 채취한 현장시료는 한 가지 종류의 니켈을 주로 사용하는 작업장으로 동시 측정하기에 적합하지 않았지만 미량이라도 가용성 니켈과 불용성 니켈이 동시에 검출될 수 있어 노출기준 적용에 영향을 줄 수도 있음을 알 수 있었다.

본 연구에서 제안하는 방법으로 작업환경측정 시 추가 작업 없이 시료를 채취하더라도 분석 시 분리하여 평가 가능하므로 작업장의 환경에 따라 가용성 니켈과 불용성 니켈을 동시에 노출되는 환경일 경우 니켈 종류를 구분하여 평가할 수 있다. 또한, 본 연구에서 언급한 니켈의 순차적 추출 방법을 이용하면 노출기준이 다른 금속니켈 및 황화니켈의 정확한 구분도 가능할 것이다.

결론적으로 본 연구는 가용성·불용성 니켈 화합물의 노출수준을 파악할 수 있는 측정분석 방법의 유효성을 확인함으로써 안전보건기술지침 개발에 활용할 수 있을 것이다. 또한, 적절한 분석방법을 제시함으로써 측정기관의 혼란을 감소시키고 작업자의 노출환경을 보다 정확히 파악할 수 있을 것이다.

참고문헌

- 고용노동부. 산업안전보건기준에 관한 규칙(고용노동부령 제367호). 2023
- 고용노동부. 산업안전보건법 시행규칙(고용노동부령 제393호). 2023
- 고용노동부. 산업안전보건법 시행령(대통령령 제33597호). 2023
- 고용노동부. 산업안전보건법(법률 제19611호). 2023
- 고용노동부. 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준(고용노동부고시 제2020-48호). 2020
- 고용노동부. 화학물질의 분류표시 및 물질안전보건자료에 관한 기준(고용노동부 고시 제2023-9호). 2023
- 박승현, 김갑배, 신정아, 박철용. 금속 및 그 화합물의 노출기준 적용에 관한 연구. 산업안전보건연구원. 2013
- 박승현, 노지원, 장미연. 용해도에 따라 노출기준이 다른 금속화합물의 정량방법 고찰. 한국산업보건학회지, 2020; 30(2):87-98
- 박형숙, 박광식. 니켈의 독성과 발암성. 환경독성보건학회지, 2004; 19(2): 119-134
- 심주현, 서형준, 서재희, 김대환. 이온교환과 전기투석을 이용한 니켈회수의 비교 연구. 대한환경공학회지, 2006; 28(6):640-647
- 안전보건공단. KOSHA GUIDE A-3-2019. 니켈에 대한 작업환경측정·분석 기술지침. 안전보건공단. 2019

- 윤충식. 새 국제표준규격에 의한 수용성 유해금속의 평가, 한국산업위생학회지, 2003; 13(3):207-216
- 최철호. 세라믹, 금속 및 플라스틱 소재의 니켈 함유량 분석에 관한 연구. 한국분석과학회지, 2011; 24(6):443-450
- 이정화. 작업환경 중 금속 및 금속화합물의 체계적 노출평가 전략개발, 순천향대학교 대학원, 2023
- A. Duda-Chodak, U. Blaszczyk. The impact of nickel on human health. J. Elementol., 2008; 13(4):685-696
- A. Profumo, G. Spini, L. Cucca, M. Pesavento. Determination of inorganic nickel compounds in the particulate matter of emissions and workplace air by selective sequential dissolutions. Talanta 61, 2003; 465-472
- Adriana R. Oller, Danielle Cappellini, Rayetta G. Henderson and Hudson K. Bates. Comparison of nickel release in solutions used for the identification of water-soluble nickel exposures and in synthetic lung fluids. Journal of Environmental Monitoring, 2009; 11:823-829
- Adriana R. Oller, Danielle Cappellini, Rayetta G. Henderson and Hudson K. Bates. Temperature effect on nickel release in ammonium citrate. Journal of Environmental Monitoring, 2009; 11:1697-1699
- AJ. Ghio, J. Stonehuerner, LA. Dailey, JD. Carter. Metals associated with both the water-soluble and insoluble fractions of an ambient air pollution particle catalyze an oxidative stress. Inhalation Toxicology, 1999; 11:37-49

Alexandra Muñoz, Max Costa. Elucidating the mechanisms of nickel compound uptake: A review of particulate and nano-nickel endocytosis and toxicity. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2012; 260:1-16

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). Documentations of the threshold limit values and biological exposure indices, 7th Ed. ACGIH, Cincinnati(OH); 2019b

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). Threshold limit values(TLVs) for chemical substances and physical agents & biological exposure indices(BEIs). ACGIH, Cincinnati(OH); 2019a

Ana Maria Tavares, Susana Viegas , Henriqueta Louro, Thomas Göen, Tiina Santonen, Mirjam Luijten, Andreas Kortenkamp and Maria João Silva. Occupational Exposure to Hexavalent Chromium, Nickel and PAHs: A Mixtures Risk Assessment Approach Based on Literature Exposure Data from European Countries. *Toxics*, 2022; 10:431

and Evert Nieboer. Toxicity, uptake, and mutagenicity of particulate and soluble nickel compounds. *Environ Health Perspect*, 1994; 102(3):69-79

Andrew J. Ghio, Jacqueline Stonehuerner, Lisa A. Dailey,

AR. Oller. Respiratory Carcinogenicity Assessment of Soluble Nickel Compounds. *Environ Health Perspect*, 2002; 110(5):841-844

Ashley K. International standard procedure for the extraction of metal compounds having soluble threshold limit values. *Appl occup environ hyg* 2001;16(9):850-853,

- B. Ajiboye, J. Warner and M. Dutton. Speciation of Nickel in Aerosols : Comparison of Synchrotron XANES and Sequential Leaching. *Earth and Environmental Science*, 2008; 74-75
- B. Berlinger, M. Náray, I. Sajó, G. Záray. Critical Evaluation of Sequential Leaching Procedures for the Determination of Ni and Mn Species in Welding Fumes. *The Annals of Occupational Hygiene*, 2009; 53(4):333-340
- B. Kendzia, B. Pesch, D. Koppisch, RV. Gelder, K. Pitzke, W. Zschiesche, T. Behrens, T. Weiss, J. Siemiatycki, J. Lavoué, KH. Jockel, R. Stamm, T. Brüning. Modelling of occupational exposure to inhalable nickel compounds. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 2017;1-7
- Bruce R. Conard, Nelson Zelding and Gary T. Bradley. Speciation/fractionation of nickel in airborne particulate matter: Improvements in the Zatka sequential leaching procedure. *Journal of Environmental Monitoring*, 2008; 10:532-540
- C Bendicho and I Lavilla. Ultrasound-Assisted Metal Extractions. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, 2013
- Canadian Environmental Protection Act. Priority substances list assessment report-Nickel and its Compounds. Canadian Environmental Protection Act. 1994
- Catalani Simona, Fostinelli Jacopo, GilbertiMaria Enrica, Orlandi Francesca, Magarini Riccardo, PaganelliMatteo, Madeo Egidio, and

- De Palma Giuseppe. Development of a New sequential extraction procedure of nickel species on workplace airborne particulate matter: assessing the occupational exposure to carcinogenic metal species. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2018; 1-9
- Concawe. Scientific basis for an air quality standard for nickel. Concawe. 1999
- D. Schaumlöffel. Nickelspezies: Analyse und toxische Effekte. *Perspectives in Medicine*, 2014; 2:125-132
- Denmark EPA. Nickel compounds – a category approach for metals in EU legislation. Denmark EPA. 2008
- Denmark EPA. Nickel, inorganic and soluble salts. Denmark EPA. 2013
- DG. Barceloux. Nickel. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 1999; 37(2):239-258
- Dirk Schaumlöffel. Nickel species: Analysis and toxic effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2012; 26:1-6
- European Commission. COM(2020) 571-Directive of the European parliament and of the council. amending Directive 2004/37/EC on the protection of workers from the risks related to exposure to carcinogens or mutagens at work. European Commission, EC. 2020
- European Commission. Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for nickel and inorganic nickel compounds. EC. 2011

- ECHA. Opinion on scientific evaluation of occupational exposure limits for Nickel and its compounds. ECHA. 2018
- EERC. Nickel speciation of urban particulate matter. EERC. 2003
- EERC. Nickel species emission inventory for oil-fired boilers. EERC. 2003
- Environmental Health Hazard Assessment. Nickel reference exposure levels. Environmental Health Hazard Assessment. 2012
- EPA. Issue paper on the bioavailability and bioaccumulation of metals. EPA. 2004
- EPA. Nickel compounds. EPA. 2000
- EPA. Toxicological review of soluble nickel salts. EPA. 1999
- Fairfax R, Blotzer M. Horizons: TLVs: Soluble and insoluble metal compounds. *Appl occup environ hyg* 1994;9(10):683-686,
- FW. Suderman Jr, A. Aitio, LG. Morgan, T. Norseth. Biological monitoring of nickel. *Toxicological and Industrial Health*, 1986; 2(1):17-78
- Glenn G. Fletcher, Franco E. Rossetto, John D. Turnbull, H. Cangul, L.. Broday, K. Salnikow, J. Sutherland, W. Peng, Q. Zhang, V. Poltaratsky, H. Yee, M.A. Zoroddu, M. Cost. Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis. *Toxicology Letters*, 2002; 127:69-75
- H. M. Bolt á C. Noldes á M. Blaszkewicz. Fractionation of nickel species from airborne aerosols: practical improvements and industrial applications. *Int Arch Occup Environ Health*, 2000; 73:156-162

Health and Safety Executive(HSE). EH40/2005 Workplace exposure limits. 2020.

Health and Safety Executive(HSE). Methods for the determination of hazardous substances(MDHS) 42/2: Nickel and inorganic compounds of nickel in air(except nickel carbonyl). HSE Books 1996a

HSE. Metals and metalloids in air by X-ray fluorescence spectrometry. HSE. 2015

HSE. Nickel and its inorganic compounds: Health hazards and precautionary measures. HSE. 2016

HygienePublicationdetails,2001;16(9):850-853

IARC. IARC Monograph - Nickel and nickel compounds. IARC. 2018

Institut National de Recherche et de Securite. Métaux et métalloïdes M-122-Cette méthode décrit le prélèvement Actif sur cassette et filtre en fibre de quartz et l'analyse par spectrométrie d'émission à plasma de la(des) substance(s) : Métaux et métalloïdes. INRS. 2015

International Organization for Standardization(ISO). ISO 15202-1:2012, Workplace air-Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-Part 1: Sampling. ISO, Geneva, Switzerland; 2012a

International Organization for Standardization(ISO). ISO 15202-2:2012, Workplace air-Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission

- spectrometry-Part 2: Sample preparation. ISO, Geneva, Switzerland; 2012b
- International Organization for Standardization(ISO). ISO 15202-3:2004, Workplace air-Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-Part 3: Analysis. ISO, Geneva, Switzerland; 2004
- ISO. Workplace air - Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry - Part 1: Sampling. ISO. 2012
- ISO. Workplace air - Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry - Part 2: Sample preparation. ISO. 2012
- ISO. Workplace air - Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry - Part 3: Analysis. ISO. 2004
- Ivar Andersen, Steinar R. Berge and Finn Resmann. Speciation of airborne dust from a nickel refinery roasting operation. Analyst, 1998; 123:687-689
- Jacqueline D.Carter. Metals associated with both the water-soluble and insoluble fractions of an ambient air pollution particle catalyze an oxidative stress. Inhalation Toxicology, 1999;11:37-49
- James A. Dyer and Noel C. Scrivner, Steven K. Dentel. A practical guide for determining the solubility of metal hydroxides and oxides in water. Environmental Progress, 1998; 17(1):1-8

- JE. Goodman, RL. Prueitt, DG. Dodge, S. Thakali. Carcinogenicity assessment of water-soluble nickel compounds. *Critical Reviews in Toxicology*, 2009; 39(5):365-417
- Joanne C. English, Robert D.R. Parker, Raghbir P. Sharma & Steven G. Oberg. Toxicokinetics of nickel in rats after intratracheal administration of a soluble and insoluble form. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1981; 42(7):486-492
- K. Ashley. International Standard Procedure for the Extraction of Metal Compounds Having Soluble Threshold Limit Values. *Applied Occupational and Environmental*
- Keith Lascelles, Lindsay G. Morgan, David Nicholl, Detmar Beyersmann. *Nickel Compounds*. . 2019
- Kevin Ashley. Electroanalytical application in occupational and environmental health. *Electroanalysis*, 1994; 6:805-820
- KK. Das, SN. Das, SA. Dhundasi. Nickel, its adverse health effects & oxidative stress. *Indian J Med Res*, 2008; 128:412-425
- Kristof Tirez, Geert Silversmit, Laszlo Vincze, Kelly Servaes, Chris Vanhoof, Myriam Mertens, Nico Bleux and Patrick Berghmans. Speciation and fractionation of nickel in airborne particulate matter: comparison between selective leaching and XASspectroscopy. *Journal of Analytical Spectrometry*, 2011; 26(3):517-527
- L. Füchtjohann, N. Jakubowski, D. Gladtko, D. Klockow & JAC. Broekaert . Speciation of nickel in airborne particulate matter by means of sequential extraction in a micro flow system and

- determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Environ. Monit.*, 2001; 3:681-687
- Lars Füchtjohann, Norbert Jakubowski, Dieter Gladtko, Carsten Barnowski, Dieter Klockow, José A. C. Broekaert. Determination of soluble and insoluble nickel compounds in airborne particulate matter by graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius J Anal Chem*, 2000; 366 :142-145
- L. T. Haber, L. Erdreich, G. L. Diamond, A. M. Maier, R. Ratney, Q. Zhao and M. L. Dourson. Hazard Identification and Dose Response of Inhaled Nickel-Soluble Salts. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2000; 31:210-230
- Lisa L. Van Loon, Cassidy Throssell and Michael D. Dutton. Comparison of nickel speciation in workplace aerosol samples using sequential extraction analysis and X-ray absorption near-edge structure spectroscopy. *Royal Society of Chemistry*, 2015; 17:922-931
- M. Cempel, G. Nikel. Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. *Polish J. of Environ. Stud.*, 2006; 15(3):375-382
- M. Kiilunen, J. Utela, T. Rantanen, H. Norppa, A. Tossavainen, M. Koponen, H. Paakkulainen and A. Aitio. Exposure to soluble nickel in electrolytic nickel refining. *Ann. Occup. Hyg.*, 1997; 41(2):167-188

- M. Manousakas, H. Papaefthymiou, K. Eleftheriadis, K. Katsanou. Determination of water-soluble and insoluble elements in PM_{2.5} by ICP-MS. Science of the Total Environment, 2014; 493:694-700
- MAK. Nickel(readily soluble nickel compounds, e.g. nickel acetate and similar soluble salts, nickel chloride, nickel hydroxide, nickel sulfate). MAK. 2010
- MAK. Nickel and its compounds(in the form of inhalable dusts/aerosols). MAK. 2006
- MAK. Nickel and its Compounds. MAK. 2016
- MAK. Nickel and sparingly soluble nickel compounds(nickel as nickel metal, nickel sulfide, sulfidic ores, nickel oxide, nickel carbonate)-Addendum for reevaluation of EKA. MAK. 2019
- Michelle Kelvin, Elizabeth Whiteman and Matthew Leybourne. Characterization of particulate matter generated at a nickel smelter using quantitative mineralogy. Frontiers in Earth Science, 2022; Volume 10. Article 817759
- Michelle Kelvina, Steven Verpaele, Matthew Leybourne, Daniel Layton-Matthews, Pieter Vermeir. Comparison of quantitative mineralogy and sequential leaching for characterization of Ni in workplace dust collected at a stainless steel operation. Journal of Occupational and Environmental hygiene, 2021; 18(12):555-569
- Mullins MJP, Norman JB. Solubility of metals in windblown dust from mine waste dump sites. Appl Occup Environ Hyg 1994;9(3):218-223

- National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH). NIOSH manual of analytical methods. 5th Ed., Chapter SM: Sampling and analysis of soluble metal compounds. NIOSH, 2016b National Institute for Occupational Safety and Health. 2016
- NFESC. Guide for Incorporating Bioavailability Adjustments into Human Health and Ecological Risk Assessments at U. S. Navy and Marine Corps Facilities - Part 1: Overview of Metals Bioavailability. NFESC. 2000
- NFESC. Guide for Incorporating Bioavailability Adjustments into Human Health and Ecological Risk Assessments at U. S. Navy and Marine Corps Facilities Part 2: Technical Background Document for Assessing Metals Bioavailability. NFESC. 2000
- NICNAS. Water soluble nickel(2+) salts: Environment tier II assessment. NICNAS. 2020
- NIOSH pocket guide to chemical hazards. 2020
- NIOSH. Sampling and Analysis of Soluble Metal Compounds. NIOSH. 2016
- Occupational Safety & Health Administration(OSHA). Permissible Exposure Limits/OSHA Annotated Table Z-1. 2020
- Occupational Safety & Health Administration(OSHA). Sampling and analytical methods, ID-121: Metal & metalloid particulates in workplace atmospheres(atomic absorption). OSHA, 2002

- Oeko.de. ROHS Annex II Dossier for Nickel sulphate and Nickel sulfamate. Restriction proposal for substances in electrical and electronic equipment under RoHS. . 2019
- OSHA. Metal & metalloid particulates in workplace atmospheres (Atomic Absorption). OSHA. 2002
- OSHA. Sampling and Analysis of Soluble Metal Compounds. OSHA. 2003
- Owen T. Butler, Stephen D. Bradley and Alan M. Howe. Development of a Method for the Sampling and Analysis of Nickel and Inorganic Compounds of Nickel in Workplace Air Using Atomic Absorption Spectrometry. Analyst, 1995; 120:2089-2095
- Public Health England. Nickel-General Information. Public Health England. 2009
- Public Health England. Nickel-Toxicological Overview. Public Health England. 2009
- R. Fairfax, M. Blotzer. Horizons:TLVs:Soluble and insoluble metal compounds. Applied Occupational and Environmental Hygiene, 1994; 9(10):683-684
- RL. Prueitt, W. Li, YC. Chang, P. Boffetta, JE. Goodman. Systematic review of the potential respiratory carcinogenicity of metallic nickel in humans. Critical Reviews in Toxicology, 2020; 50(7):605-639
- S. Buxton, E. Garman, KE. Heim, T. Lyons-Darden, CE. Schlekot, MD. Taylor, AR. Oller. Concise Review of Nickel Human Health Toxicology and Ecotoxicology. Inorganics, 2019; 7,89

- S.E. Ziemniak, M.A. Goyette. Nickel(II) Oxide Solubility and Phase Stability in High Temperature Aqueous Solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 2004; 33:1135-1159
- Safe work australia. Nickel, metal and insoluble compounds(as Ni). Safe work australia. 2020
- Sait Kurşunoglu. Extraction of nickel from a mixed nickel-cobalt-hydroxide precipitate. *Madencilik*, 2019; 58(1):45-52
- Sejal Chauhan, Taruna Patel. A review on solvent extraction of nickel. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 2014; 3(9):1315-1322
- TCEQ. Nickel and Inorganic Nickel Compounds. TCEQ. 2017
- TK. Grimsrud, A. Andersen. Evidence of carcinogenicity in humans of water-soluble nickel salts. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 2010; 5:7
- Tom K. Grimsrud, Steinar R. Berge, Tor Haldorsen, and Aage Andersen. Exposure to Different Forms of Nickel and Risk of Lung Cancer. *American Journal of Epidemiology*, 2002; 156(12):1123-1132
- V.Senft, J.Sykoba and F.Huzi. Exposure limits by soluble and insoluble nickel compound. *The Science fo the Total Environment*, 1991; 101:166
- Vladimir J. Zatka, J. Stuart Warner, and David Maskery. Chemical speciation of nickel in airborne dusts: analytical method and results of an interlaboratory test program. *Environ. Sci. Technol.*, 1992; 26(1):138-144

Weiming Ouyang, Dongyun Zhang, Jingxia Li, Udit N. Verma, Max Costa, Chuanshu Huang. Soluble and insoluble nickel compounds exert a differential inhibitory effect on cell growth through IKK α -dependent cyclin D1 down-regulation. Journal of Cellular Physiology, 2009; 218(1):205-214

WHO. Air quality guidelines-Second edition Chapter 6.10. Nickel. WHO. 2000

Zhihong Zhanga, Patsy Y.K. Chaub, H.K. Laib and C.M. Wong. A review of effects of particulate matter-associated nickel and vanadium species on cardiovascular and respiratory systems. International Journal of Environmental Health Research, 2009; 19(3):1075-185

Abstract

Application of Simultaneous Determination Method Soluble and Insoluble Nickel Compounds

Objectives: Nickel is a carcinogenic substance, and compounds containing nickel have different occupational exposure limits depending on solubility, exposure type, and hazard. Therefore it can causes a lot of confusion when measuring the work environment and it is difficult to determine the actual exposure environment of workers. Nickel compounds are measured in the same sampling medium regardless of solubility. If workers are exposed to nickel compounds of different solubilities at the same time, the soluble and insoluble nickel compounds should be evaluated separately in the analytical step of the measurement. Therefore, it is necessary to select the appropriate analytical method according to the solubility of nickel compounds and confirm it with experiments to establish sampling and analysis guidelines.

Method: We investigated the types of soluble and insoluble nickel compounds and how nickel can be extracted based on their solubility. We analyzed mixture containing soluble and insoluble nickel compounds and selected a pretreatment method of stirring in 37°C deionized water for 60 minutes to extract soluble nickel and analyzed samples collected in the workplace.

Results: This result showed that soluble nickel was mainly detected and insoluble nickel was detected trace amounts of insoluble nickel, but

below the detection limit in the metal product plating services. On the other hand, insoluble nickel was detected and soluble nickel was detected in trace amounts, but below the detection limit in the stainless steel foundry and welding and filigree operations. Although the field samples collected in this study were not suitable for simultaneous measurement in workplaces that mainly use one type of nickel, it can be seen that even trace amounts of soluble and insoluble nickel can be detected simultaneously, which may affect the application of occupational exposure limits.

Conclusion: This study can be used to develop guidelines by confirming the validity of analytical methods for determining exposure levels of soluble and insoluble nickel compounds. In addition, it can reduce the confusion of measurement organizations and more accurately identify the exposure environment of workers by suggesting appropriate analytical methods.

Key words: Nickel compound, Occupational exposure limit, Soluble nickel, Insoluble nickel, ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy)

목 차

.....

〈표 1〉 니켈 및 니켈 화합물(IARC, 2012)

Chemical name	CAS No.	Synonyms	Formula
Metallic nickel and nickel alloys	Nickel element	C.I. 77775; Nickel element	Ni
	Ferronickel	Iron alloy(base), Fe, Ni; nickel alloy(nonbase) Fe, Ni	Fe, Ni
	Nickel aluminium alloys	Raney nickel; Raney alloy	NiAl
Nickel oxides and hydroxides	Nickel hydroxide	Nickel dihydroxide; nickel(II) hydroxide; nickel(2+) hydroxide; nickel hydroxide(Ni(OH) ₂); nickelous hydroxide	Ni(OH) ₂
	Nickel hydroxide (amorphous)	Nickel dihydroxide; nickel(II) hydroxide; nickel(2+) hydroxide; nickel hydroxide(Ni(OH) ₂); nickelous hydroxide	Ni(OH) ₂
	Nickel monoxide	Black nickel oxidea; green nickel oxide; mononickel oxide; nickel monooxide; nickelous oxide; nickel oxide(NiO); nickel(II) oxide; nickel(2+) oxide	NiO
	Nickel monoxide	Bunsenite(NiO)	NiO
	Nickel trioxide	Black nickel oxidized; dinickel trioxide; nickelic oxide; nickel oxide; nickel(III) oxide; nickel oxide(Ni ₂ O ₃); nickel peroxide; nickel sesquioxide	Ni ₂ O ₃

Chemical name	CAS No.	Synonyms	Formula
Nickel disulfide	12035-51-7	Nickel sulfide(NiS ₂)	NiS ₂
Nickel disulfide	12035-50-6	Vaesite(NiS ₂)	NiS ₂
Nickel sulfide	16812-54-7	Mononickel monosulfide; nickel mono-sulfide; nickel monosulfide(NiS); nickelous sulfide; nickel(II) sulfide; nickel(2+) sulfide;	NiS
Nickel sulfide (amorphous)	11113-75-0	Mononickel monosulfide; nickel mono-sulfide; nickel monosulfide(NiS); nickelous sulfide; nickel(II) sulfide; nickel(2+) sulfide;	NiS
Nickel sulfide	1314-04-1	Nickel sulfide(NiS)	NiS
Nickel sulfide	61026-96-8	Millerite(NiS)	NiS
Nickel subsulfide	12035-72-2	Nickel sesquisulfide; nickel subsulfide(Ni ₃ S ₂); nickel sulfide(Ni ₃ S ₂); trinickel disulfide	Ni ₃ S ₂
Nickel subsulfide	12035-71-1	Heazlewoodite(Ni ₃ S ₂); Khizlevudite	Ni ₃ S ₂
Pentlandite	53809-86-2	Pentlandite(Fe ₉ Ni ₉ S ₁₆)	Fe ₉ Ni ₉ S ₁₆
Pentlandite	12174-14-0	Pentlandite	(Fe _{0.4-0.6} Ni _{0.4-0.6}) ₉ S ₈

**Nickel
sulfides**

Chemical name	CAS No.	Synonyms	Formula
Nickel carbonate	3333-67-3	Carbonic acid, nickel(2+) salt(1:1); nickel carbonate(1:1); nickel(II) carbonate; nickel(2+) carbonate; nickel carbonate(NiCO ₃); nickel(2+) carbonate(NiCO ₃); nickel monocarbonate; nickelous carbonate	NiCO ₃
Basic nickel carbonates	12607-70-4	Carbonic acid, nickel salt, basic; nickel carbonate hydroxide(Ni ₃ (CO ₃)(OH) ₄); nickel,(carbonato(2--)) tetrahydroxytri-	NiCO ₃ ·2Ni(OH) ₂
Basic nickel carbonates	12122-15-5	Nickel bis(carbonato(2--)) hexahydroxypenta-; nickel hydroxycarbonate	2NiCO ₃ ·3Ni(OH) ₂
Nickel acetate (anhydrous)	373-02-4	Acetic acid, nickel(2+) salt; nickel(II) acetate; nickel(2+) acetate; nickel diacetate; nickelous acetate	Ni(OCOCH ₃) ₂
Nickel acetate tetrahydrate	6018-89-9	Acetic acid, nickel(+2) salt, tetrahydrate	Ni(OCOCH ₃) ₂ ·4H ₂ O
Nickel ammonium sulfates	15699-18-0	Ammonium nickel sulfate((NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂); nickel ammonium sulfate(Ni(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂); sulfuric acid, ammonium nickel(2+) salt(2:2:1)	Ni(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂
Nickel ammonium sulfate hexahydrate	25749-08-0	Ammonium nickel sulfate((NH ₄) ₂ Ni ₂ (SO ₄) ₃); sulfuric acid, ammonium nickel(2+) salt(3:2:2)	Ni ₂ (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₃

Nickel salts

Chemical name	CAS No.	Synonyms	Formula
Nickel ammonium sulfate hexahydrate	7785-20-8	Ammonium nickel(2+) sulfate hexahydrate; ammonium nickel sulfate((NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂); diammonium nickel disulfate hexahydrate; diammonium nickel(2+) disulfate hexahydrate; nickel ammonium sulfate(Ni(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂); nickel ammonium disulfate hexahydrate; sulfuric acid, ammonium nickel(2+) salt(2:2:1), hexahydrate	Ni(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O
Nickel chromate	14721-18-7	Chromium nickel oxide(NiCrO ₄); nickel chromate(NiCrO ₄); nickel chromium oxide(NiCrO ₄)	NiCrO ₄
Nickel chloride	7718-54-9	Nickel(II) chloride; nickel(2+) chloride; nickel chloride(NiCl ₂); nickel dichloride; nickel dichloride(NiCl ₂); nickelous chloride	NiCl ₂
Nickel chloride hexahydrate	7791-20-0	Nickel chloride(NiCl ₂) hexahydrate	NiCl ₂ ·6H ₂ O
Nickel nitrate hexahydrate	13478-00-7	Nickel(2+) bis(nitrate)hexahydrate; nickel dinitrate hexahydrate; nickel(II) nitrate hexahydrate; nickel nitrate(Ni(NO ₃) ₂) hexahydrate; nickelous nitrate hexahydrate; nitric acid, nickel(2+) salt, hexahydrate	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Nickel sulfate	7786-81-4	Nickel monosulfate; nickelous sulfate; nickel sulfate(1:1); nickel (II) sulfate; nickel(2+) sulfate; nickel(2+) sulfate(1:1); nickel sulfate(NiSO ₄); sulfuric acid, nickel(2+) salt(1:1)	NiSO ₄
Nickel sulfate hexahydrate	10101-97-0	Sulfuric acid, nickel(2+) salt(1:1), hexahydrate	NiSO ₄ ·6H ₂ O
Nickel sulfate heptahydrate	10101-98-1	Sulfuric acid, nickel(2+) salt(1:1), heptahydrate	NiSO ₄ ·7H ₂ O

Chemical name	CAS No.	Synonyms	Formula
Nickel carbonyl	13463-39-3	Nickel carbonyl($\text{Ni}(\text{CO})_4$), (T-4)-; nickel tetracarbonyl; tetracarbonylnickel; tetracarbonylnickel(0)	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
Nickel antimonide	12035-52-8	Antimony compound with nickel(1:1); nickel antimonide (NiSb); nickel compound with antimony(1:1); nickel monoantimonide	NiSb
Nickel antimonide	12125-61-0	Breithauptite(SbNi)	NiSb
Nickel arsenides	27016-75-7	Nickel arsenide(NiAs)	NiAs
Nickel arsenides	1303-13-5	Nickeline; nickeline(NiAs); niccolite	NiAs
Nickel arsenides	12256-33-6	Nickel arsenide($\text{Ni}_{11}\text{As}_8$); nickel arsenide tetragonal	$\text{Ni}_{11}\text{As}_8$
Nickel arsenides	12044-65-4	Maucherite($\text{Ni}_{11}\text{As}_8$); Placodine; Temiskamite	$\text{Ni}_{11}\text{As}_8$
Nickel arsenides	12255-80-0	Nickel arsenide(Ni_5As_2); nickel arsenide hexagonal	Ni_5As_2
Nickel selenide	1314-05-2	Nickel monoselenide; nickel selenide(NiSe)	NiSe
Nickel selenide	12201-85-3	Maekinenite; Makinenite(NiSe)	NiSe

Other
nickel
compounds

Chemical name	CAS No.	Synonyms	Formula
Nickel subselenide	12137-13-2	Nickel selenide(Ni ₃ Se ₂)	Ni ₃ Se ₂
Nickel sulfarsenide	12255-10-6	Nickel arsenide sulfide(NiAsS)	NiAsS
Nickel sulfarsenide	12255-11-7	Gersdorffite(NiAsS)	NiAsS
Nickel telluride	12142-88-0	Nickel monotelluride; nickel telluride(NiTe)	NiTe
Nickel telluride	24270-51-7	Imgreite(NiTe)	NiTe
Nickel titanate	12035-39-1	Nickel titanate(IV); nickel titanate(Ni-TiO ₃); nickel titanium oxide(NiTiO ₃); nickel titanium trioxide	NiTiO ₃
Chrome iron nickel black spinel	71631-15-7	CI: 77 504; CI Pigment Black 30; nickel iron chromite black spinel	(Ni,Fe)(CrFe) ₂ O ₄ NS
Nickel ferrite brown spinel	68187-10-0	CI Pigment Brown 34	NiFe ₂ O ₄
Nickelocene	1271-28-9	Bis(η ⁵ -2,4-cyclopentadien-1-yl)nickel;di-π-cyclopentadienyl nickel; dicyclopentadienyl-nickel;bis(η ⁵ -2,4-cyclopentadien-1-yl)-nickel	π-(C ₅ H ₅) ₂ Ni

연구진

연구기관 : 산업안전보건연구원

연구책임자 : 한정희 (연구위원, 산업화학연구실)

연구원 : 한슬기 (대리, 산업화학연구실)

연구원 : 이혜진 (연구위원, 산업화학연구실)

연구원 : 이나루 (실장, 산업화학연구실)

연구기간

2023. 01. 01. ~ 2023. 11. 30.

본 연구보고서의 내용은 연구책임자의 개인적 견해이며,
우리 연구원의 공식견해와 다를 수도 있음을 알려드립니다.

산업안전보건연구원장

가용성·불용성 니켈 화합물의 동시측정분석 방법의 적용
(2023-산업안전보건연구원-1132)

발 행 일 : 2023년 11월 30일

발 행 인 : 산업안전보건연구원 원장 김은아

연구책임자 : 산업화학연구실 연구위원 한정희

발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원

주 소 : (44429) 울산광역시 중구 종가로 400

전 화 : 042-869-0352

팩 스 : 042-863-9001

Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>

I S B N : 979-11-93642-58-0

공공안심글꼴 : 무료글꼴, 한국출판인회의, Kopub바탕체/돋움체

가용성·불용성 니켈 화합물의 동시측정분석 방법의 적용

표지

량데뷰 226g(인쇄용지)

내지

네오스타 미색 80g(인쇄용지)

저탄소제품 708kg CO₂ eq./ton

환경보호를 위해

저탄소용지(친환경용지)를

사용하였습니다.



산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원

