

공기중 유기용제 혼합물 측정방법의 비교연구

서울대학교 보건대학원

천 미혜 · 백 남원

—Abstract—

Comparison of Sampling Methods for Determining Airborne Mixture of Organic Solvents

Mee Hye Chun and Nam Won Paik

School of Public Health,

Seoul National University, Seoul, Korea

A study on comparison of standard charcoal tube method, infrared gas analyzer, and detector tube method were conducted. Measurements were performed simultaneously at same sampling points in an air chamber containing benzene, toluene and xylene vapors. Charcoal tube samples were collected at sampling flowrates of 0.05, 0.2, 0.5, and 1.0 lpm.

Results are as follows :

1. Coefficients of variation of results with charcoal tube method for benzene, toluene and xylene mixture vapor were 14.34 % in benzene(0.28-11.12 ppm), 9.20 % in toluene (2.68-135.09 ppm) and 10.21 % in xylene (2.56-82.64 ppm), respectively.

2. Results of infrared gas analyzer in mixture air were non-specific on benzene and toluene.

Ratio of results of infrared gas analyzer to those of charcoal tube on benzene, toluene and xylene were 696.4 % , 30.3 % and 36.6 %, respectively.

3. Ratio of responses of detector tubes to those of charcoal tube were 49.4 % in benzene , 22.1 % in toluene and 223.9 % in xylene. Xylene detector tube were interfered by toluene greatly.

4. Collection efficiencies of charcoal tubes at low concentration(benzene : 1 ppm, toluene : 10 ppm, xylene : 10 ppm) were stable on various flowrate from 0.05 to 1.0 lpm, but at high concentrations the efficiency decreased at high flowrate above 0.5 lpm.

5. Within the saturation capacity of charcoal, collection efficiency decreased at 0.5-1.0 lpm. Sampling flowrates of 0.05-0.20 lpm were appropriate for sampling organic vapors

I. 서 론

산업장에서 주로 쓰이는 유기용제는 피용해물질의 성질을 변화시키지 않고 물질을 녹일수있는 액체성 유기화합물질을 말한다. 보통 유기용제는 화학적인 성질에따라 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 할로겐화 탄화수소, 알콜류, 아민류, 에스테르류로 분류한다.

각 유기용제는 특유의 휘발성이 있으며 흡입과 피부흡수 및 점막흡수에 의해 체내에 침입하여 중추신경과 여러 중요기관에 영향을 미친다.¹⁾

실제 우리나라에서도 유기용제에 의한 중독사고로 원진레이온의 이황화탄소중독사건과 트리클로로에틸렌 중독사건 등이 발생하여 유기용제의 사용과 관리에 대한 관심이 높아져 가고 있는 실정이다.

이러한 유기용제를 측정평가하는 방법에는 여러가지가 있으나 미국 노동성산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)과 미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서는 개인용 펌프를 연결한 활성탄에 시료를 채취한 후 이황화탄소(CS_2)로 탈착시켜 가스크로토마그레피로 분석하는 방법을 공정시험법으로 채택하고 있으며 이방법의 정확도는 많은 연구에서 이미 검증된바 있다²⁾.

다른 방법으로는 자외선 흡광광도 분석법, 직독식적외선 흡광 분석법, 검지관 방법등이 있다. 특히 우리나라에서는 검지관 방법에 대한 의존도가 높으며 해당물질이외에 방해물질이 측정치에 영향을 미치지 않을 때는 검지관 방식을 법적으로 인정하고 있다.³⁾ 검지관은 조작이 간단하고 측정이 빠르며 경제적인 방법이기는 하나 그 정확도가 떨어지는 것으로 평가되고 있어⁴⁾ 최근 작업환경 측정평가의 전문기간이나 전문가들에 의한 논의가 많다.

점차 작업환경 측정평가에 대한 현장 근로자들의 관심이 고조되고 있으며, 작업환경 측정 및 평가자료는 개선대책을 마련하기 위한 필수적인 기초자료가 될 뿐 아니라 직업성 질환여부를 판단

하는 데에도 귀중한 자료가 되기 때문에 정확한 작업환경 측정은 매우 중요하다.

그러나 현재 시행되고 있는 우리나라의 작업환경 측정법의 정확도나 문제점에 대한 연구보고는 거의 없으며 보다 정확한 측정법의 개발 및 도입 또는 현 측정방법에 대한 개선 및 보완이 잘 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene) 및 크실렌(Xylene)을 대상으로 현지 우리나라에서 사용되는 유기용제 측정방법인 활성탄관 포집-가스 크로마토그래피법, 적외선 흡광분석법 및 검지관법등의 정확도를 평가하고, 활성탄관 포집시 공기채취유량에 따른 포집효율을 검정하기 위한 실험적 연구를 수행하여 우리나라 작업환경 측정 공정시험법을 마련하는데 기초자료를 제공하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

본 실험의 대상으로 유기용제중 벤젠, 톨루엔 및 크실렌을 선택하였는데 이는 사업장에서 널리 쓰이는 신나(thinner)의 대부분이 톨루엔과 크실렌을 포함하고 있으며 발암물질인 벤젠이 함유된 경우가 많기 때문이다.

벤젠, 톨루엔 및 크실렌은 같은 방향족으로 화학적 구조가 유사하여 벤젠의 독성이 밝혀지기 전에는 세 물질의 독성을 유사하게 취급했을 정도였고 측정시 상호간섭효과로 인한 측정오차가 커서 측정방법별로 정확도를 비교하기에 적합하다고 판단되었다.

2. 방법

(1) 시료공기의 제조

공기중 혼합증기 상태로 제조하기 위해 32m³의 밀폐된 공간에 벤젠(G.C grade, 和米純工業), 톨루엔(HPLC grade, Fisher Scientific) 및 크실렌(A.C.S. grade, TEDIA company) 일정량을 증발시킨 후 송풍기를 사용하여 완전히 혼합하여 미국산업위생전문가협회의회(American Conference

of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)에서 권고하는 허용기준(Threshold Limit Values, TLVs)이며 우리나라 노동부에서 제시한 허용기준인 벤젠 10 ppm 톨루엔 100 ppm 이하의 농도 범위의 시료공기를 제조하였다.³⁾

(2) 측정방법

측정시간은 각 농도별로 120분으로 하였으며 미국 국립산업안전보건연구원 공정시험법(NIOSH Method, No. 1501)인 활성탄관법, 적외선(Infrared rays, IR) 흡수를 이용한 측정법 및 검지관법을 동시에 적용하였고 측정지점에 따른 오차를 줄이기 위해 측정지점 간의 간격을 반경 15 cm 이내로 하였다.

(Ⅰ) 활성탄관 포집에 의한 방법(NIOSH Method No. 1501).

활성탄관(charcoal) 공기채취용 펌프(Gilian Model HFS 또는 HFS)을 연결한 후 시료를 채취하였다. 12가지 농도별로 5가지 유량(0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 lpm)으로 각각 3회씩 반복 채취한 180개 시료중 173개를 분석하였다. 펌프의 유량은 비누거품법(Soap Bubble Method)을 이용하여 보정한 후 측정하였으며 시료 분석은 이황화탄소(CS_2) 1 ml를 활성탄에 가하여 흡착된 유기용제를 탈착(desorption) 시킨후 가스크로마토그리피(Hewlett Packard사 HP 5890A)로 미국국립산업안전보건연구원 공정시험법의 조건에 맞추어 분석하였다. 활성탄관은 Gilian사 제품으로서 유리관내 150mg의 활성탄(앞총 100 mg, 뒷총 50 mg)으로 충전되어 있다.

(Ⅱ) 적외선 흡수를 이용한 측정법

이는 가스-셀(gas cell)의 광로(optical path)와 특정 파장을 이용하여 측정하는 방법으로 내장된 공기펌프에 의해 흡입된 표준공기와 시료공기의 광흡수상의 차이를 전기적 신호로 전환하여 농도를 산출하게 된다.⁴⁾

MIRAN 1B2(Foxbro 사 제품)을 이용하여 30분마다 한 번씩 측정하였으며 검량선은 MIRAN 1B2에 내장된 것을 이용하였고 0점 조절은 cartridge 여과재(American Optial Corp. 제품 R 53A)를 사용하여 실시하였다.

(Ⅲ) 검지관 법

검지관법은 유리관 내에 충진되어있는 고체 화학물질과 펌프로 채취된 시료가스가 반응하여 색깔을 띠게되는 원리를 이용한 것이다. 이 때 화학반응은 여러가지가 있으나 벤젠, 톨루엔 및 크렌실의 경우는 황산(sulfuric acid)의 존재 하에서 I_2O_5 (iodine pentoxide)와 반응하여 요오드가 유리되어 갈색으로 변색되며 변색된 충진제의 길이로서 농도를 측정하게 된다.

우리나라에서 광범위하게 사용되는 일본 가스텍사 제품을 사용하였으며 매 30분마다 2회 반복 측정하여 평균치를 산출하였다. 각 검지관의 규격은 다음과 같다.

○ 벤젠 (일본 Gastec 사 제품 No. 121L 측정 범위 0.125-60 ppm)

○ 톨루엔(일본 Gastec 사 제품 No. 122L 측정 범위 1-50 ppm)

(일본 Gastec 사 제품 No. 122 측정 범위 5-600 ppm)

○ 크실렌(일본 Gastec 사 제품 No. 123 측정 범위 5-500 ppm)

*

III. 결과 및 고찰

1. 활성탄관법의 정확도

벤젠, 톨루엔 및 크실렌의 혼합유기용제를 포함하고 있는 상태에서 상태에서 활성탄관에 의한 측정법의 변이를 보기 위해 총 180개의 시료를 분석한 결과는 표 1, 표 2 및 3과 같으며 파과현상(break through)이 일어나지 않은 모든 결과를 산술평균으로 구하였고 파과현상이 일어난 경우는 제외시켰다.

그림 1에서 보는 바와같이 벤젠의 경우 0.28-11.12 ppm에서 평균 변이계수(Coefficient of Variation, CV)가 14.34%로 미국 국립산업안전보건연구원에서 13-51.8 ppm의 농도에서 연구한 변이계수인 5.9 % 보다⁵⁾ 높게 나왔으나 5 ppm 이상의 수준에서는 5.68 %로 비슷한 결과를 보이고 있다.

본 실험의 벤젠 농도가 저농도이었기 때문에 변이가 커진 것으로 보인다. 그러나 전체시료 중

특별히 범위를 벗어나는 값이 없어 측정오차가 크지 않은 안정된 측정법이라고 보여진다.

상대적으로 벤젠보다 높은농도에서 실험한 틀루엔과 크실렌의 경우 각각 전체변이 계수가 9.20%, 10.21%로 미국 국립산업안전보건연구원에서 실험한 6.0%(13~51.8 ppm)일때⁸⁾와 5.2%(145.5~582 ppm)일때⁹⁾보다는 약간 높았다. 틀루엔은 44.38~135.09 ppm수준에서는 4.63%, 크실렌은 32.38~82.64 ppm수준에서는 6.38%로 상당히 정확한 결과를 보이고 있다.

그림 2, 그림 3 및 그림 4는 각 물질별로 농도에 따른 변이계수 분포를 본것인데 농도가 높을수록 변이계수가 낮아졌음을 알 수 있다.

따라서 본 실험에서는 활성탄관을 이용한 측정치중 미국 국립산업안전보건연구원 공정시험법(NIOSH Method)에 의해 0.2 lpm의 유량으로 측정한 결과의 평균치를 환경중 각 유기용제의 실제농도로 보고 MIRAN 1B2 적외선 흡광분석법(Infrared gas analyzer)과 검지관법을 상대비교하였다.

Table 1. Results Measured by Standard Charcoal Tube Method for Benzene Mixed with Toluene and Xylene

No. of Samples	Benzene Concentration, ppm		C.V.
	Mean±S.D.	Range	
13	0.28±0.08	0.22~0.55	28.57
13	1.12±0.42	0.71~2.52	37.50
15	1.51±0.23	1.26~2.06	15.23
6	1.75±0.25	1.48~2.09	21.31
8	1.97±0.42	1.45~2.81	21.32
15	2.32±0.40	2.09~2.58	6.03
14	2.65±0.40	2.06~2.99	15.09
15	3.04±0.19	2.86~3.54	6.25
9	3.96±0.38	3.26~4.44	9.60
12	5.14±0.28	4.33~5.69	5.45
11	5.89±0.48	4.71~6.62	8.15
9	11.12±0.33	10.49~11.40	2.97
Average (n=140)			14.34

Table 2. Results Measured by Standard Charcoal Tube Method for Toluene Mixed with Benzene and Xylene

No. of Samples	Toluene Concentration, ppm		C.V.
	Mean±S.D.	Range	
14	2.68±0.20	2.14~2.92	7.46
15	5.70±0.41	5.09~6.68	7.19
13	7.45±1.15	4.72~8.85	15.44
15	10.49±1.02	8.56~12.14	9.72
15	12.64±1.54	9.76~14.24	12.18
8	15.93±0.26	15.53~16.31	1.63
15	16.21±1.76	11.31~18.17	10.86
14	18.08±2.16	13.63~20.78	11.95
11	26.65±3.77	19.35~31.00	14.15
12	44.38±2.17	41.30~46.34	4.89
9	51.02±1.48	48.36~53.45	2.90
9	135.09±8.12	127.3~147.67	6.02
Average (n=150)			9.20

Table 3. Results Measured by Standard Charcoal Tube Method for Xylene Mixed with Benzene and Toluene

No. of Samples	Xylene Concentration, ppm		C.V. %
	Mean \pm S.D.	Range	
15	2.56 \pm 0.33	1.84–2.88	12.89
15	6.09 \pm 0.41	5.52–6.86	6.73
13	6.13 \pm 0.96	5.14–7.49	15.66
15	7.55 \pm 0.66	6.06–8.69	8.74
15	11.10 \pm 1.24	9.31–15.40	11.17
15	12.29 \pm 1.86	8.96–14.14	15.13
8	15.49 \pm 0.33	14.87–15.89	2.13
14	17.95 \pm 2.43	14.05–21.65	13.54
9	21.53 \pm 2.29	16.36–24.51	10.64
12	32.38 \pm 2.11	29.64–36.14	6.52
9	34.66 \pm 3.21	29.03–39.41	9.26
8	82.64 \pm 2.43	79.40–85.21	2.94
Average(n=148)		±	10.21

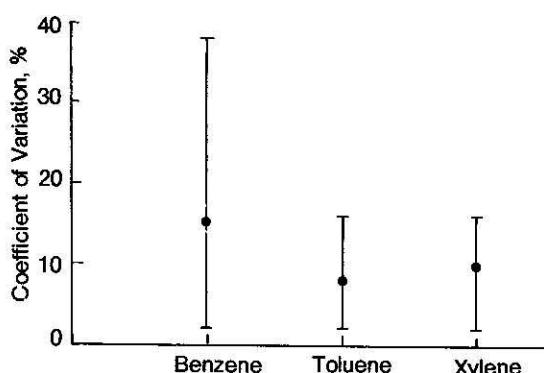


Fig. 1. Variation of Results Using Charcoal Tube Methods for Benzene, Toluene and Xylene.

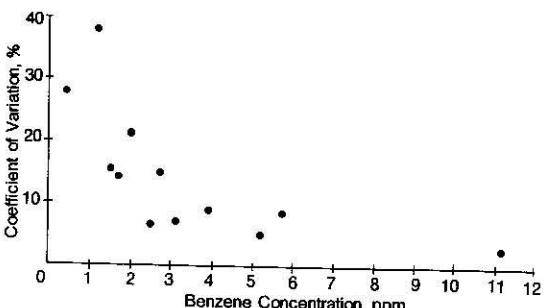


Fig. 2. Variation of Results Using Charcoal Tube Methods for Benzene Concentration.

2. 측정방법별 비교

벤젠, 톨루엔 및 크실렌이 혼합되어 있는 8개 농도에 대하여 3가지 방법으로 각각의 농도를 측

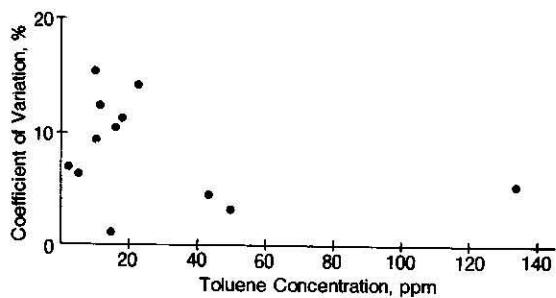


Fig. 3. Variation of Results Using Charcoal Tube Methods by Toluene Concentration.

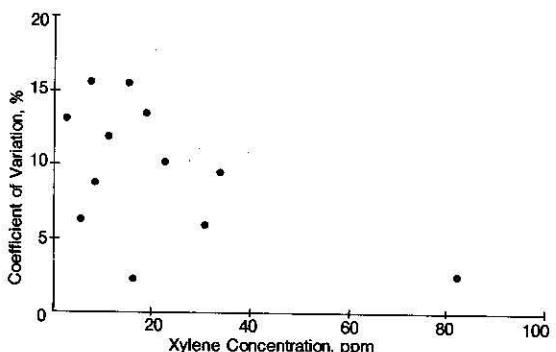


Fig. 4. Variation of Results Using Charcoal Tube Methods by Xylene Concentration.

정하였으며 활성탄관에 의한 측정시 0.2 lpm의 유량으로 측정한 결과에 대해 각 측정방법을 상대 비교한 결과는 다음과 같다.

(1) 벤젠

벤젠에 대해 각각 8개 농도수준에서 측정된 결

과는 표 4 와 같다. 적외선 흡광법에 의한 측정결과는 특히 톨루엔의 간섭효과가 큰 것으로 보이니 그 변화비율은 일정하지 않았으며 평균오차율이 694.4 %로 상당히 큰 오차를 보이고 있다. 검지관에 의한 벤젠의 측정결과도 같은 방향족인 톨루엔과 크실렌의 영향을 받아 톨루엔과 크실렌의 농도에 따라 측정결과가 다르게 나타났으나 역시 일정하지 않았다. 오차는 -38.9~123.1 %로 나타났다.

ASh 등의 연구에 의하면 95 % 신뢰수준에서 검지관법의 오차는 50 % 정도로 나와있어 본 실험결과인 49.4 %와도 일치한다.¹⁰⁾ 실제 순도가 떨어지는 유기용제를 다량 사용하는 산업현장에서 특이도와 민감도가 낮은 검지관법으로 작업환

경측정이 이루어진다면 그 오차는 더욱 커지리라 생각된다.

(2) 톨루엔

톨루엔의 측정결과는 표 5와 같다. 적외선 흡광법의 경우 벤젠 보다는 훨씬 정확한 값을 보이지만 절대오차가 평균 30.3 %로 매우 컸다. 저농도에서 오차가 커으며 50 ppm 이상의 고농도에서는 오히려 과소평가 되는 것으로 나타났다. 검지관의 경우 톨루엔은 22.1 %로 기존 연구결과^{4,11)}와 일치하나 그 오차율이 일정하지 않고 벤젠과 크실렌의 농도에 따라 달라져 역시 특이성이 떨어지는 것으로 보인다.

(3) 크실렌

표 6에서 보는 바와 같이 크실렌에서는 적외선

Table 4. Comparison of Results by MIOSH Method with Results by Direct Reading Instruments at Various Benzene and Interference Concentrations

Benzene Concentration by Methods, ppm			Interference Concentration, ppm	
Charcoal Tube ppm	Infrared ppm(error %)	Detector Tube ppm(error %)	Toluene	Xylene
0.26	ND	0.58(123.1)	2.77	2.69
1.03	ND	1.50(45.6)	8.16	5.15
1.31	ND	2.24(71.0)	5.34	5.80
2.22	19.43(775)	2.15(-32)	11.31	7.79
2.88	13.50(369)	1.76(-38.9)	13.76	11.28
4.29	39.27(815)	5.85(36.4)	52.13	38.21
5.32	44.06(728)	8.32(56.4)	44.55	30.95
11.03	98.70(795)	8.75(-20.7)	145.30)	84.16

$$\text{Relative Error} = \frac{\text{Results by Specific Method-Charcoal Tube Result}}{\text{Charcoal Tube Result}} \times 100$$

Nd : Below detection limit

Table 5. Comparison of Results by NIOSH Method with Results by Direct Reading Instruments at Various Toluene and Interference Concentrations

Toluene Concentration by Methods, ppm			Interference Concentration, ppm	
Charcoal Tube ppm	Infrared ppm(error %)	Detector Tube ppm(error %)	Benzene	Xylene
2.77	ND	3.75(35.4)	0.26	2.69
5.34	ND	7.20(34.8)	1.31	5.80
13.76	21.40(55.5)	15.67(13.9)	2.88	11.28
15.99	17.00(6.3)	13.38(-16.3)	1.60	15.68
28.69	47.99(67.3)	29.10(-1.4)	6.03	22.55
44.5	46.00(-3.3)	60.70(36.3)	5.32	30.95
51.15	38.99(-25.2)	41.76(-19.9)	4.29	38.21
145.30	109.79(-24.4)	172.50(18.7)	11.03	84.16

Table 6. Comparison of Results by NIOSH Method with Results by Direct Reading Instruments at Various Xylene and Interference Concentrations

Xylene Concentration by Methods, ppm			Interference Concentration, ppm	
Charcoal Tube ppm	Infrared ppm(error %)	Detector Tube ppm(error %)	Benzene	Toluene
2.69	7.73(187.4)	ND	0.26	2.77
5.80	5.28(-9.0)	9.59(65.3)	1.31	5.34
7.79	12.43(59.6)	30.88(296.4)	2.22	11.31
11.28	11.27(-0.1)	21.90(94.1)	2.88	13.76
16.15	15.00(-7.1)	48.00(197.2)	2.69	17.84
30.95	29.00(-6.3)	127.85(313.1)	5.32	44.55
38.21	31.73(-17.0)	90.89(137.9)	4.29	52.13
84.16	78.87(-6.3)	474.33(463.6)	11.03	145.30

흡광법의 측정결과가 검지관법의 결과에 비해 정확하게 나타났으며 농도가 낮은 2 ppm수준에선는 크게 과대평가가 되었으나 전체적으로 실제농도 보다는 오히려 작은 값을 보였다. 반면에 검지관에 의한 크릴렌의 측정은 위의 다른 검지관에 비해 방해물질의 영향이 매우 큰 것으로 나타났다. 실제로 크릴렌 검지관은 본 실험에서 정량적으로 확인하지는 못하였으나 툴루엔이나 벤젠에 모두 반응하는 것을 확인하였으며 벤젠이나 툴루엔의 존재시 크릴렌 검지관에 의한 측정은 거의 불가능하다고 보여진다.

그림 5에서는 벤젠, 툴루엔 및 크릴렌별로 본 각 측정방법에 의한 평균오차율과 범위를 보여주고 있다.

검지관법은 적독식 방법으로 간편하고 경제적이므로 사용하기가 용이하여 널리 사용되지만 측정대상물질에 대한 특이성과 민감도가 낮은 단점

이 있다.⁴⁾ 측정방법의 오차에는 단일물질 존재하에 발생하는 오차와 유사한 화학물질의 방해작용으로 과소 또는 과대측정되는 오차가 있는데 대개 적독식 측정방법에서 보고 있는 오차의 크기는 단일물질 존재시 발생하는 오차를 말하고 있다. 따라서 방해물질이 있을 경우 측정 오차는 더욱 커질수 있으며 본 실험결과에서도 확인되었다. 일반적으로 검지관의 측정오차는 $\pm 25\%$ 로 규정하고 있으나¹⁰⁾ 혼합유기용제의 성분과 비율에 따라 측정 오차가 훨씬 커질 수 있다.

미국 국립산업안전보건연구원에서는 공급자와 수요자 모두에게 편의를 제공하기 위해 일정한 농도를 만들어 실험을 통하여 검지관을 검정하여 각 제조회사별로 기준에 맞는지를 소비자에게 알려주고 있어 보다 더 정확한 측정이 이루어지도록 노력하고 있다¹¹⁾.

적외선 흡광분석법에 의한 측정은 우리나라에서 아직 보편화되어 있지 않으나 최근 산업현장에 그 사용빈도가 증가하고 있는데 유기용체측정 시 그 오차가 혼합물 존재시 보다 더욱 커짐을 본 실험결과에서도 볼 수 있다. 좀더 정확한 측정을 위해서는 외부 보정 (Closed Loop Calibration System)을 자주 실시하여 측정하도록 해야 한다¹²⁾.

현지 사용되고 있는 검지관은 정확한 보정 과정을 거친 후 폭발물질의 감지, 가스성분의 확인, 일산화탄소의 정량분석 및 지하탱크의 누설 확인등에 사용 될 수 있으며 본격적인 작업환경

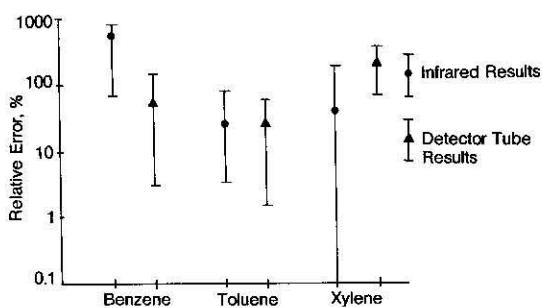


Fig. 5. Relative Error of Results by Measurement Methods in Benzene, Toluene and Xylene Mixture.

측정 예비조사에는 유용하게 사용할 수 있다.⁴⁾ 적외선 흡광분석법은 정확한 보정과정을 거친 후 공정라인의 누설감지, 저장 탱크의 모니터링 등의 용도에는 성과가 크므로 제한된 용도로 사용하는 것이 바람직할 것이다^{5,12)}.

검지관법이나 적외선 흡광분석법을 적용하는데는 측정대상 물질에 따른 검지관을 선택하거나 대상물질에 따라 적외선 파장을 선택해야 하므로 실제 산업장에서 발생되는 유기용제의 성분을 제대로 파악하지 못하는 현실에서는 이 방법들을 적용하기 어렵다. 더구나 유해성분일수록 허용기준이 낮아 저 농도를 측정할 필요가 있는 경우가 많은데 직독식 기기로는 혼합유기용제 상태에서 농도가 낮은 성분을 정확히 정량하는 것은 불가능하다.

위의 대상 유기용제중 벤젠은 혈소판 감소증(thrombocytopenia), 재생불량성 빈혈, 골수확장증, 백혈구감소증 등의 원인이 되며 백혈병등 혈액암을 일으키는 것으로 알려져 있다^{1,13,14,15)}. 특히 벤젠은 낮은농도에서도 인체에 극히 유해한 영향이 있어 미량의 정량분석이 요구되며 활성탄관에 의한 작업장에서의 환경평가가 가장 적절한 방법이다. 현 허용기준이 10ppm이나 최근 미국 산업위생전문가협회(ACGIH)에서는 허용기준을 0.1 ppm으로¹⁴⁾ 더욱 낮추고자 공고하고 있다. 0.1 ppm 정도의 농도는 활성탄관을 이용하지 않고는

정량이 불가능하며 직독식기기로는 측정이 불가능하다.

3. 활성탄관법에서 공기채취유량에 따른 포집효율

미국 국립산업안전보건연구원 (NIOSH)에서는 활성탄관 포집에 의해 시료채취시 공기유량을 대부분 0.2 lpm 이하로 할 것을 추천하고 있으며 벤젠, 툴루엔 및 크실렌도 0.2 lpm 이하의 유량으로 시료를 포집하도록 규정하고 있다^{2,7,8,9,1)}. 그러나 일본 Sibata 사에서는 0.5 lpm 의 유량으로 유기용제를 포집하도록 권고하고 있으며 일부 연구에 의하면 일정농도에서 0.5 lpm 의 고유량에서 회수 효율 (Recovery rate)이 높다는 보고도 있다¹⁶⁾.

우리나라에서는 개인용 공기채취펌프를 이용한 작업환경측정이 최근 도입 되었으나 0.2 lpm 이하를 유지할 수 있는 저유량 펌프가 널리 보급되지 않은 실정으로 0.5 lpm 이상의 고유량으로 유기용제를 포집하는 경우가 많다. 본 실험에서는 공기채취 유량에 따른 활성탄관의 포집효율에 관한 실험을 실시 하였다.

유량에 따른 포집효율을 관찰한 실험결과는 표 7, 표 8 및 표 9와 같다. 이는 0.2 lpm에 의한 포집량에 대해 유량별로 포집효율을 상대비교한 것이다. 벤젠, 툴루엔 및 크실렌 측정에 있어서 미

Table 7. Relative Collection Efficiency of Charcoal Tube by Benzene Concentration and Flowrate

Benzene Concentration ppm	Relative Collefection Efficiency by Flowrate, lpm				
	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0
0.26	1.37	0.92	1.00	0.96	1.00
1.03	1.77	0.89	1.00	1.04	0.95
1.31	1.33	1.31	1.00	0.98	1.15
1.55	1.55	1.17	1.00	0.89	0.71
2.22	0.82	0.81	1.00	0.54	0.54
2.25	1.03	1.09	1.00	1.00	1.05
2.69	0.91	0.90	1.00	0.99	1.01
2.88	1.14	1.02	1.00	1.04	1.08
4.29	0.83	0.93	1.00	1.09	0.69
5.32	1.02	0.93	1.00	0.92	0.29
6.03	1.01	0.98	1.00	0.89	1.02
11.03	1.01	1.02	1.00	0.04	0.01

Table 8. Relative Collection Efficiency of Charcoal Tube by Toluene Concentration and Flowrate

Toluene Concentration ppm	Relative Collection Efficiency by Flowrate, lpm				
	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0
2.7	0.95	0.93	1.00	0.91	1.02
5.3	1.09	1.07	1.00	0.99	1.14
8.2	0.93	0.78	1.00	1.01	0.86
11.3	0.88	0.95	1.00	0.98	0.82
13.8	1.00	0.99	1.00	0.87	0.74
16.0	1.00	0.99	1.00	0.88	0.83
16.5	0.97	1.05	1.00	1.03	0.88
17.8	1.03	1.00	1.00	1.09	0.91
28.7	0.93	0.96	1.00	0.76	0.66
44.6	1.05	0.95	1.00	0.93	0.56
52.1	0.94	0.96	1.00	1.06	0.83
145.3	0.92	0.87	1.00	0.60	0.10

Table 9. Relative Collection Efficiency of charcoal Tube by Xylene Concentration and Flowrate

Xylene Concentration ppm	Relative Collection Efficiency by flowrate,lpm				
	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0
2.7	0.91	0.97	1.00	0.81	1.03
5.2	1.29	1.08	1.00	1.30	1.27
5.8	1.05	1.06	1.00	0.99	1.15
7.8	0.87	0.96	1.00	0.97	1.04
11.3	1.07	1.00	1.00	0.93	0.93
11.6	1.04	1.12	1.00	1.00	0.93
15.7	1.00	0.98	1.00	0.85	0.84
16.2	1.18	1.06	1.00	1.24	1.05
22.6	0.99	0.94	1.00	0.85	0.93
33.9	1.00	0.89	1.00	0.91	0.51
38.2	0.83	0.87	1.00	1.02	0.83
84.16	0.97	0.98	1.00	1.04	0.78

국산업위생전문가협의회(ACGIH)에서 추천한 허용기준(TLVs)의 약 1/10 정도의 농도수준에서는 모든 유량에서 포집효율에 큰 변화가 없었으며 특히 1 lpm에서도 포집효율이 감소하지 않았다. 미국 산업위생전문가협의회(ACGIH)에서 추천한 허용기준기준(TLV)은 벤젠 10 ppm, 톨루엔 100 ppm 및 크실렌 100 ppm이다.

그러나 허용기준의 1/2 값에 해당하는 벤젠 4.29-6.03 ppm, 톨루엔 28.7-52.1 ppm, 및 크실렌 33.9-38.2 ppm 농도수준에서는 1 lpm에서는 벤젠이 33%, 톨루엔이 32% 크실렌이 33% 정도 포집효율의 감소가 나타났으며 허용기준 수준에서는 0.5 lpm의 유량에서도 감소가 일어나

벤젠의 경우는 거의 포집되지 않은 수준이었고 크실렌은 거의 감소가 일어나지 않았고 1 lpm에서는 벤젠, 톨루엔 및 크실렌에서 모두 포집효율이 유의하게 감소하였다. 그림 6, 그림 7 및 그림 8에서 보듯이 포집효율의 감소는 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 순서였다. 가지구조가 없는 벤젠이 가장 잘 빠져나가게 되고 가지구조가 있는 톨루엔과 크실렌은 흡착이 더 잘되는 것으로 보여, 이는 각 물질의 화학구조에 의한것으로 생각된다.

유기용제농도에 따라 유량에 의한 포집효율의 감소가 다르게 나타나며 고유량으로 유기용제를 포집할 경우 작업환경농도를 평가할 우려가 크다고 보여진다.

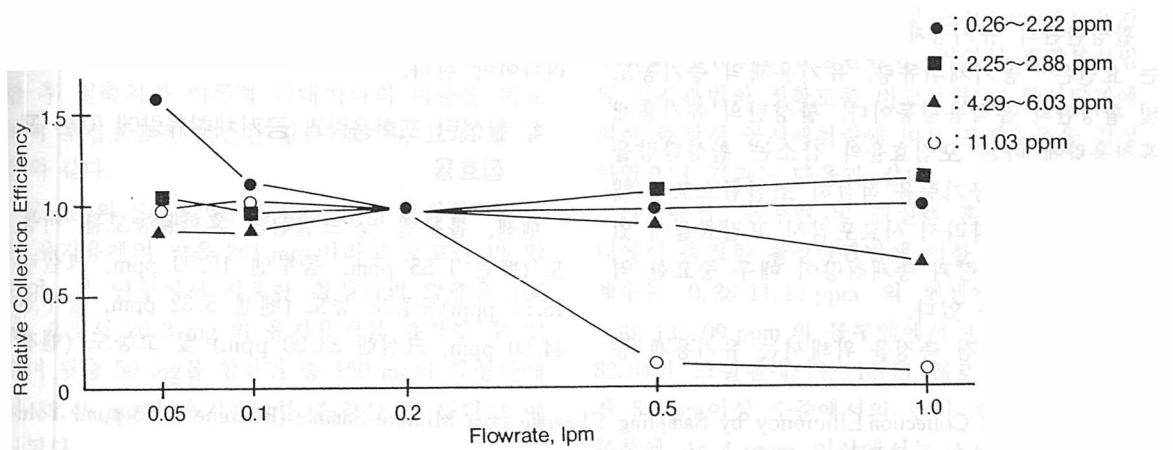


Fig. 6. Collection Efficiency for Benzene by Flowrate.

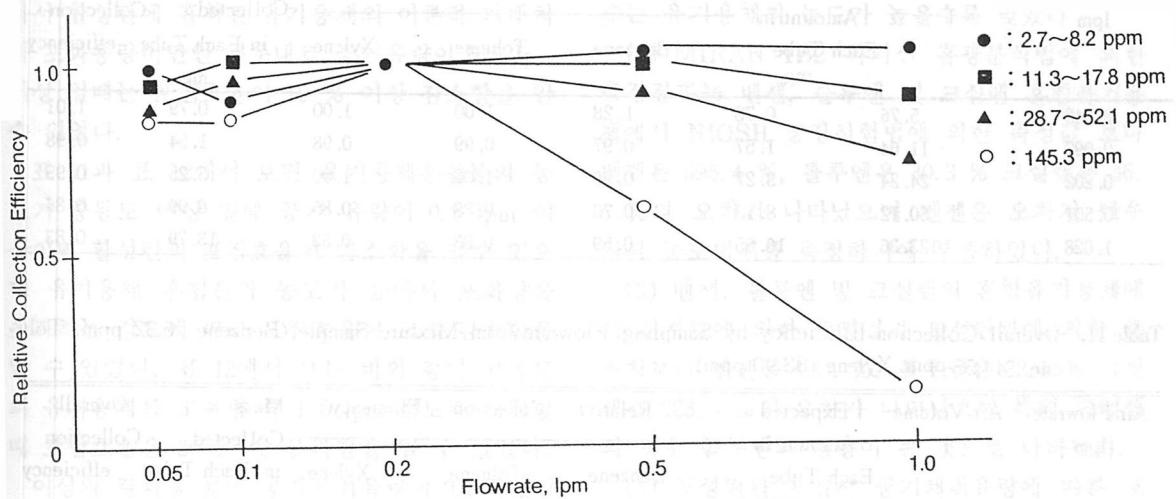


Fig. 7. Collection Efficiency for Toluene by Flowrate.

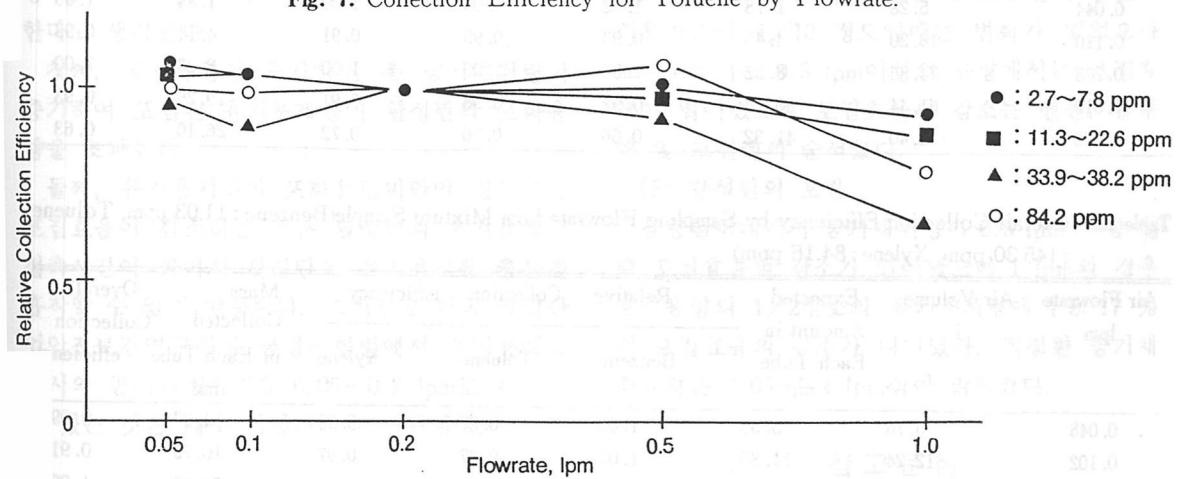


Fig. 8. Collection Efficiency for Xylene by Flowrate.

활성탄관의 유기용제 포집효율에 영향을 미치는 요인은¹⁶⁾ 공기채취유량, 유기용제의 증기농도 및 활성탄의 흡착용량등이다. 활성탄의 유기용제 흡착용량에 따른 포집효율의 감소는 활성탄량을 늘리거나 포집 공기량을 적절히 조절함으로서 해결할 수 있다. 따라서 시료포집시 포집효율에 있어서 공기채취유량과 총채취량이 매우 중요한 역할을 할 수 있다.

정확한 작업환경 측정을 위해서는 유기용제 중

기의 농도와 함께 공기채취유량과 총채취량을 고려하여야 한다.

4. 활성탄 포화용량과 공기채취유량에 따른 포집효율

벤젠, 톨루엔 및 크실렌의 혼합물농도를 저농도 (벤젠 1.55 ppm, 톨루엔 15.99 ppm, 크실렌 15.57 ppm)중등도 농도 (벤젠 5.32 ppm, 톤루엔 44.50 ppm, 크실렌 33.90 ppm) 및 고농도 (벤젠

Table 10. Overall Collection Efficiency by Sampling Flowrate from Mixture Sample (Benzene : 1.55 ppm, Toluene : 15.99 ppm, Xylene : 15.57 ppm)

Air Flowrate lpm	Air Volume l	Expected Amount in Each Tube mg	Relative Benzene	Collection Toluene	Efficiency Xylene	Mass Collected in Each Tube mg	Overall Collection efficiency
0.048	5.76	0.78	1.28	1.00	1.00	0.79	1.01
0.097	11.64	1.57	0.97	0.99	0.98	1.54	0.98
0.202	24.24	3.27	0.96	1.00	1.00	3.25	0.99
0.501	60.12	8.13	0.73	0.88	0.85	6.99	0.86
1.028	123.36	16.65	0.59	0.83	0.83	13.79	0.83

Table 11. Overall Collection Efficiency by Sampling Flowrate from Mixture Sample (Benzene : 5.32 ppm, Toluene : 44.55 ppm, Xylene : 33.90 ppm)

Air Flowrate lpm	Air Volume l	Expected Amount in Each Tube mg	Relative Benzene	Collection Toluene	Efficiency Xylene	Mass Collected in Each Tube mg	Overall Collection efficiency
0.044	5.28	1.78	1.02	1.05	1.00	1.84	1.03
0.110	13.20	4.45	0.93	0.95	0.91	4.14	0.93
0.203	24.36	8.22	1.00	1.00	1.00	8.23	1.00
0.512	61.44	20.74	0.92	0.98	0.91	19.25	0.93
1.020	122.40	41.32	0.66	0.56	0.72	26.10	0.63

Table 12. Overall Collection Efficiency by Sampling Flowrate from Mixture Sample(Benzene : 11.03 ppm, Toluene : 145.30 ppm, Xylene : 84.16 ppm)

Air Flowrate lpm	Air Volume l	Expected Amount in Each Tube mg	Relative Benzene	Collection Toluene	Efficiency Xylene	Mass Collected in Each Tube mg	Overall Collection efficiency
0.048	5.76	5.55	1.03	0.87	0.92	4.97	0.09
0.102	12.24	11.80	1.04	0.87	0.97	10.79	0.91
0.208	24.96	24.06	1.02	1.00	1.00	24.09	1.00
0.529	63.48	61.19	0.04	0.60	1.04	45.85	0.75
1.027	123.24	118.79	0.07	0.11	0.75	42.19	0.36

11.03 ppm, 톨루엔 145.30 ppm, 크실렌 84.16 ppm)로 발생시켜 공기채취유량별로 농도를 측정한 후 실측치와 이론적 기대치와의 비율을 비교하여 포집효율을 계산한 값은 표 10, 표 11 및 표 12와 같다.

Easley와 Saggs¹⁷⁾는 활성탄 1g이 흡착할 수 있는 유기용제의 양을 263 mg이라고 보고한 바 있으며, 본 연구에서 사용한 활성탄의 앞총은 100 mg으로서 26.3 mg의 유기용제를 흡착할 수 있으며 뒷총 50 mg을 합하면 총 150 mg의 활성탄에서 39.45 mg의 유기용제를 흡착할 수 있다고 예상된다.

표 10에서 보면 유기용제 혼합물의 농도가 낮아서 활성탄에 흡착된 유기용제의 이론적 기대치가 포화용량미만인 경우대로 공기유량이 0.5 lpm 이상 일때는 포집효율이 10 % 이상 감소함을 알 수 있었다.

표 11과 표 12에서 보면 유기용제혼합물의 농도가 중등도 이상 일때 공기 유량이 0.5 lpm 이상이면 활성탄의 포집효율이 감소함을 알 수 있으며 유기용제 혼합물의 농도가 높아서 포화량을 초과하는 정도에 따라 포집효율이 크게 감소함을 알 수 있었다. 표 12에서 보는 바와 같이 고농도의 유기용제를 고유량 즉 1.0 lpm 정도로 채취할 때 포집효율은 36 %에 불과함을 알 수 있었다.

이상의 결과를 보아 공기채취유량이 0.5 lpm 이상 일때는 다음과 같은 이유로 포집효율이 감소한다고 생각된다.

첫째, 공기유량이 증가하면 총 공기채취량이 증가하여 포집된 유기용제량이 활성탄의 포화용량을 초과한다

둘째, 유기용제량이 포화용량미만인 경우에도 포집효율이 감소하는 것은 활성탄과 유기용제의 접촉시간이 짧아서 활성탄이 유기용제를 충분히 흡착할 수 없기 때문이다. 그러므로 미국 국립산업안전보건연구원의 공정시험법에서 유기용제측정시의 공기채취유량을 0.05—0.2 lpm로 제한하고 있는 것은 매우 적절하다고 판단된다.

IV. 요약 및 결론

본 연구는 벤젠, 톨루엔 및 크실렌의 혼합유기용제를 대상으로 활성탄관법, 적외선 흡광분석법 및 검지관법의 정확도를 비교하였고, 활성탄관에 의한 측정시 공기채취량에 따른 포집효율을 검정하였으며 결과는 다음과 같다.

(1) 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 혼합유기용제 상태에서 측정한 활성탄관법에 의한 측정치의 변이 계수는 0.28—11.12 ppm의 벤젠에서 14.34 %, 2.68—135.09 ppm의 톨루엔에서 9.20 %, 2.56—82.64의 크실렌에서는 10.21 %로 나타났다. 벤젠 5 ppm 이상 수준에서의 변이 계수는 5.68 % 톨루엔 44.4 ppm 이상에서는 4.63 %, 크실렌 32.4 ppm 이상에서는 6.38 %로 측정치의 변이계수는 유기용제의 농도가 높을수록 낮았다

(2) MIRAN 1B2 적외선 흡광분석법에 의한 측정결과는 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 혼합유기용제에서 NIOSH 공정시험법에 의한 측정값 보다 벤젠은 696.4 %, 톨루엔은 30.3 % 크실렌은 36.6 %의 오차가 나타났으며 벤젠은 오차가 매우 커서 농도범위를 측정하기에 부족하였다.

(3) 벤젠, 톨루엔 및 크실렌의 혼합유기용제에서 검지관에 의한 측정결과 활성탄관에 의한 측정치보다 벤젠은 49.4 %, 톨루엔은 22.1 % 크실렌은 223.9 %의 오차가 나타났으며 특히 크실렌의 경우 톨루엔의 영향이 큰 것으로 나타났다.

(4) 활성탄관 포집시 공기채취유량에 따른 포집효율을 보면 벤젠, 톨루엔 및 크실렌의 농도가 허용기준의 1/10 정도일때는 변화가 없었으나 고농도에서는 0.5 lpm 이상의 유량에서는 포집효율이 떨어졌으며 포집효율의 감소는 벤젠, 톨루엔 및 크실렌의 순서였다.

(5) 활성탄의 포집

용량범위내에서 공기채취량이 0.5 lpm 이상 일 때 포집효율의 감소가 일어났으며 1 lpm의 경우 포집용량의 1/2정도의 유기용제량에서도 17 %의 포집효율의 감소가 나타났다. 적절한 공기채취유량은 0.05—0.2 lpm임이 밝혀졌다.

참 고 문 헌

1. MacFarland, H.N. : *Toxicology of Solvents Am. Ind.*

- Hyg. Assoc. J.*, 47 : 704-7, 1986
2. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). : *Method No. 1501, Hydrocarbons, Aromatic. NIOSH Manual of Analytical Methods 3rd ed., DHHS (NIOSH) Publication No. 84-100, Cincinnati, OH, 1984*
 3. 노동부. 유해물질의 허용농도 및 작업환경측정방법. 노동부 고시 88-69호 및 88-70호. 노동부, 1988
 4. Saltzman, B.E., P.E. Caplan. : *Detector Tubes, Direct-Reading Passive Badges and Dosimeter Tubes, in Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants. 7th ed., ACGIH, Cincinnati, OH, 1989*
 5. American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). : *TLVs Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1990-1991. ACGIH, Cincinnati, OH, 1990*
 6. Nader, J.S., J. F. Lauderdale, C.S. McCommon. : *Direct-Reading Instruments for Analyzing Airborne Gases and Vapors, in Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants. 7th ed., ACGIH, Cincinnati, OH, 1989*
 7. NIOSH. Method No. S311, Benzene. : *NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., DHEW (NIOSH) Publication No. 77-157-C, Cincinnati, OH, 1977*
 8. NIOSH. Method No. S343, Toluene. : *NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., DHEW (NIOSH) Publication No. 77-157-C, Cincinnati, OH, 1977*
 9. NIOSH Method No. S318, Xylene. : *NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., DHEW (NIOSH) Publication No. 77-157-C, Cincinnati, OH, 1977*
 10. Ash, R.M., J.R. Lynch. : *The Evaluation of Gas Detector Tube Systems : Benzene. Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 32 : 410, 1971
 11. Roper, C.P. : *The NIOSH Detector Tube Certification Program. Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 35 : 438, 1974
 12. Samimi, B.S. : *Calibration of Miran Gas analyzers : Extent of Vapor Loss within a Closed Loop Calibration System. Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 44 : 40, 1983
 13. Degowin, R.I. : *Benzene Exposure and Alpastic Anemia Followed by Leukemia Fifteen Years Later. JAMA*, 185 : 748, 1963
 14. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). : *Notice of Intended Changes-Benzene. Appl. Occup. Environ. Hyg.*, 5(7) July, 1990
 15. Brief, R.S., J. Lynch, T. Bernath, R. A. Scala. : *Benzene in the Work Place. Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 41 : 616, 1980
 16. Levin, M.S., M. Schneider. : *Fluoride Associated Variation in Air Sampling of Low Concentrations of Benzene in Charcoal Tubes. Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 43 : 423, 1982
 17. Easley, L.D., H.J. Suggs. : *The Effect of Low Flow-rates on the Collection Efficiency of Hexane on Charcoal. Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 46 : 150, 1985
 18. 일본 Sibata 과학기계공업주식회사. 유기용제용 활성탄관 취급설명서, 일본 Sibata 과학기계공업(주)(연대미상)