

확산 포집기로 공기중 혼합유기용제 포집시 온도와 상대습도가 포집효율에 미치는 영향

가톨릭대학교 산업보건대학원 산업위생학과

한진구 · 노영만 · 김현욱

— Abstract —

Effects of temperature and relative humidity on the sampling efficiencies of mixed organic vapors measured by diffusion monitors

Jin gu Han · Young Man Roh · Hyun Wook Kim

*Department of Occupational Hygiene, Graduate School of
Occupational Health, Catholic University, Seoul, Korea*

This study was designed to evaluate the effects of temperature and humidity on the sampling efficiency of mixed organic vapors of 1,2-DCE, benzene, and MIBK by 3 different types of diffusion monitors.

Independent variables used for the study were temperatures (25°C, 35°C), humidities (30%, 80%), and vapor concentrations (low, medium, and high). In addition, vapor concentrations measured by the traditional charcoal tube method were used as reference values and were compared with those of by diffusion monitors.

The results were as follows:

1. The desorption efficiencies(DE) of 1,2-DCE and benzene from charcoal tubes and from diffusion monitors ranged from 98% to 105%. In contrast, the DEs of MIBK from charcoal tubes and diffusion monitors except DM1 ranged from 71% to 85%. The DE of MIBK from DM1 was 98%.

2. No statistically significant differences of 1,2-DCE concentrations and the sampling efficiencies regardless of temperatures and humidities studied between charcoal tube and 3 diffusion monitors were found.

3. At 80% humidity, increasing frequencies of 1,2-DCE breakthrough at higher temperature and higher vapor concentration measured by charcoal tubes were observed.

4. No statistically significant difference of benzene concentrations were found between charcoal tube and diffusion monitors except DM3. The sampling efficiencies of DM3 were statistically significantly lower at all experimental conditions except the 35°C and 30% humidity condition.

* 본 연구는 1994년도 작업환경측정기술협의회 연구지원비에 의해 연구되었음.

5. No statistically significant difference of MIBK concentrations were found between charcoal tube and diffusion monitors except DM3. The sampling efficiencies of DM3 were statistically significant higher at higher humidity conditions regardless of temperature. Although statistically not significant, sampling efficiency of MIBK showed positive correlation with humidity while negative correlation with concentration was observed.

6. For sampling 1,2-DCE and benzene, no significant variations of concentrations among three diffusion monitors regardless of temperature and humidity conditions were found. For MIBK sampling, however, wide variations with increasing humidity among diffusion monitors were obtained.

In conclusion, this study suggests that diffusion monitors will be a reasonable substitute for the traditional charcoal tubes for sampling non-polar organic vapors at temperature and humidity conditions studied. For polar organic vapors, use of an alternative desorption solution other than CS2 is recommended because of its low desorption efficiency. In addition, since variable results among diffusion monitors for polar organic vapors particularly at higher humidity conditions were observed, further study is recommended of the effects of humidity on the performance of diffusion monitors.

서 론

작업장에서 근로자의 호흡영역에 폭로되는 유기용제의 농도를 측정하는 데에는 많은 방법이 사용된다. 그 중 활성탄관법은 유기용제의 개인폭로수준 측정시 정확성과 정밀도가 높아 현재 가장 많이 사용되고 있다. 활성탄관법은 펌프와 투브를 연결해 일정한 유량으로 공기를 빨아들여 활성탄 또는 실리카겔이나 특수한 흡착재를 이용한 관에 유기용제가 흡착되는 원리를 이용한다. 따라서 장시간 동안 유량을 일정하게 유지할 수 있는 고가의 펌프가 필요하며, 사용전 밧데리의 충전과 사용 전후에 유량보정이 필요하여 기술적으로 잘 훈련된 사람이 요구된다. 또한 작업환경측정시 단위 작업장에서 펌프의 무거움과 투브의 거주장스러움으로 인하여 작업에 지장을 주거나, 근로자들이 착용을 기피하기도 하며, 또한 측정할 수 있는 사람의 수도 제한적이다 (Feigley & Chastain, 1982).

이에비해 최근에 소개되고 있는 확산포집기는 가볍고, 펌프나 투브도 필요 없어 작업에 지장을 주지 않을 뿐만 아니라 사용이 간편하고, 측정자의 특별한 훈련이나 별도의 교육을 필요로 하지 않는다 (Feigley & Chastain, 1982).

확산포집기는 공기중 유기용제가 분자 확산에 의해 확산막이나 공기 정체층으로 된 철련 등의 확산벽을 통과하여 활성탄에 흡착하는 원리를 기본으로 하고 있으며 (Lautenberger et al., 1980; Brown et al., 1984), 확산은 Fick's Law에 따른다. 확

산은 포집기 표면의 농도와 공기중 농도간의 농도구배에 의해 일어나며, 포집률은 제조 회사별로 포집기의 단면적과 확산경로 길이에 의해 결정된다. 기류는 확산경로의 길이에 영향을 미치는데 공기의 흐름이 멈추면 starvation현상이 발생되므로 최소한 18cm/sec의 기류를 필요로 한다. 확산계수는 압력에 반비례하고 온도에 비례하는데, 압력 변화는 크지 않아 영향이 적은데 비해, 온도의 영향은 77°F 이상에서 10°F상승시 확산계수가 커져 농도가 약 1.0% 낮아진다 (Lautenberger et al., 1980).

이 확산포집기는 Palmes와 Gunnision(1973)에 의해 공기중의 SO₂ 측정에 처음으로 적용한 이래 여러 무기화합물가스와 유기화합물가스 측정에 사용되어 왔다.

확산포집기에 대한 연구는 여러가지 유기용제가 단독 혹은 혼합상태로 공기중에 존재할 때 확산포집기가 이용될 수 있는지에 대해서 연구되어 왔다. Tompkins와 Goldsmith(1977)는 작업장에서 벤젠과 에틸아세테이트, 메틸에틸케톤, 그리고 스타이렌을 확산포집기로 포집하여 양호한 결과를 얻었으며, Bamberger 등(1978)이 작업장이 아닌 실험실에서 유기용제의 여러 작용기들중 7가지 유기용제에 대한 적용성을 관찰한 것을 시발점으로 유기용제의 확산포집에 대한 각종 연구가 이루어져 왔다. 그러나 작업장에서 실제로 사용되고 있는 많은 유기용제들에 비해 확산포집기로 진행된 연구는 많지 않은 상태이다. 확산포집기의 평가 연구는 대상물질에 대한 포집에서 확산포집기가 자체로 갖고 있는 흡착물질의

양이나, 흡착부위의 면적, 반응시간과 확산속도등에 관한 연구와 대상물질의 물리 화학적 성질에 따른 포집효율과 탈착효율, 그리고 저장성과 아울러 포집시간과 농도에 따른 최소, 최대 포집범위와 여러 인자에 대한 영향정도 등에 관한 많은 연구들이 지금 까지 진행되어 왔다(Happer & Purnel, 1987).

전술한바와 같이 확산포집기를 실제 작업환경에서 이용하기 위해서는 다양한 종류의 유기용제가 사용되고 있는 작업장에서 실제로 발생될 수 있는 여러 가지 상황에서의 정확도와 정밀도를 검증하여 적용할 수 있는 범위를 알아내고, 그 범위를 넓히는 연구가 진행되어야 한다.

현재까지 우리나라에서의 확산포집기에 대한 연구는 많지 않은 초창기 상태이다. 일부 연구에서는 톨루엔의 3가지 혼합물질에 대한 탈착효율과 포집속도, 포집용량, 저장성과 역확산, 상대습도등의 영향 등을 살펴보았고(변상훈, 1993), 또한 노말헥산의 2가지 혼합물질에 대한 탈착효율과 저장의 안정성, 역확산, 8시간 포집과 기류와 상대 습도에 관해 실험한 바도 있었다(박미진, 1994).

국내에서 실현이 이루어진 연구중 온도의 영향에 관한 연구는 거의 없는 상황이다. 이에 본 연구는 할로겐화 화합물과 방향족 탄화수소, 케톤류의 혼합물로 1,2-디클로로에탄(1,2-Dichloroethane, 이하 1,2-DCE)과 벤젠, 메틸이소부틸케톤(Methyl isobutyl ketone, 이하 MIBK)의 혼합 유기용제를 상온과 고온의 온도 상태와 저습과 고습의 습도 상태로 각각을 조합한 후 활성탄판포집기와 동시에 측정하여 온도와 습도의 영향을 평가함으로서 현장에서의 적용성을 타진해 보고 더 나아가 확산포집기의 국산화에 기초 자료를 제공하고자 하였다.

자료 및 방법

1. 자료

본 연구는 할로겐화 화합물, 방향족 탄화수소와 극성인 케톤류의 혼합물로 1,2-DCE(Sigma-Aldrich Co. USA), 벤젠(Sigma-Aldrich Co. USA), MIBK (Aldrich Co. USA)를 대상 물질로 하였으며, 챔버의 조건을 온도, 습도, 농도 수준으로 각기 다르게 조합하여 활성탄판과 국내 시판되고 있는 세 종류의 확산포집기로 2시간 동안 포집한 후 확산포

집기의 포집효율을 활성탄법을 기준으로 하여 비교하였다.

확산포집기는 세종류를 사용하였는데 A사의 포집기(이하 DM1)는 투파막이 있는 포집기(permeation sampler)이며, B사 제품(이하 DM2)과 C사 제품(이하 DM3)은 투파막이 없는 형(difusive monitor)이고 특히 DM3는 흡착대(strip type)로 되어 있다.

2. 방법

1) 동적폭로 챔버계의 조건 설정과 포집

표준가스발생기(Permeater Gastec, Japan, model PD-1B)에서 혼합가스를 발생시켰으며, 회석가스로는 질소를 사용하였다.

표준가스발생기의 농도는 $C = (K \times Dr \times 10^3) / Fr$ 의 식에 의해 구하였다.

K : 가스계수 Dr : 확산계수 Fr : 유량(ml/min)

유량과 확산튜브를 바꿈으로써 농도를 조절하였으며, 표준가스발생기의 발생조 온도는 40°C로 하였다.

표준가스발생기에서의 용제농도는 챔버 안에서는 습도발생장치에서 나온 가스와 회석이 되고, 이때 챔버는 동적 상태를 유지하게 되면서 유량이 변해 정확한 농도를 구하기 어렵기 때문에 활성탄판법으로 측정한 값을 참고치로 하였다. 폭로 챔버는 실험 물질과 반응하지 않고 완전 밀폐가 가능하며 온도 및 습도를 조절할 수 있도록 설계 제작하였으며(Yao, 1993), 본 실험에서 챔버의 재질은 스테인레스스틸로 본체를 $20 \times 20 \times 30\text{cm}^3$ 크기로 제작하고 윗면은 필요할 때 여닫을 수 있도록 따로 분리해 제작하였다. 윗면에는 확산포집기 및 활성탄판을 장착할 수 있도록 하였고 온도 및 습도, 기류계(Alnor System, Model 360)를 장치하였다. 챔버 내부에는 가스가 균일하게 분포되도록 확산판을 설치했으며, 내부에 기류를 형성할 수 있도록 fan을 설치하여 각 포집기위치에서 1분간 측정한 기류가 $20 \pm 5\text{cm/sec}$ 를 유지하도록 하였다.

챔버의 온도는 챔버에 온도조절 장치를 장착하여 원하는 온도로 조절하고 습도는 습도발생장치의 유량으로 조절하였다. 온도는 25°C, 35°C로, 상대 습도는 30%, 80%로 맞추었다(그림 1).

챔버에 각기 다른 저, 중, 고농도 수준이 되도록

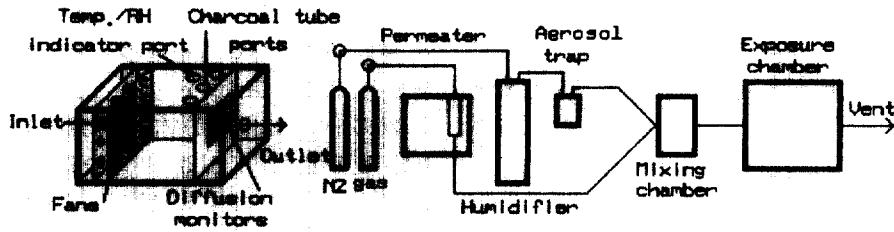


Fig. 1. Exposure chamber.

Fig. 2. Dynamic exposure chamber system.

표준가스발생기에서 혼합가스를 발생시켰다. 가습장치에서 나온 공기를 물방울 제거장치를 거쳐 물방울들을 제거한 후 표준가스발생기에서 나온 가스와 유리로 된 혼합챔버에서 만나도록 한 후 폭로챔버로 들어가게 하였다(그림 2).

챔버에 활성탄판 포집기 3개와 3종류의 확산포집기들을 걸고 2시간 동안 포집하였다. 활성탄판 포집기는 유량 0.2 l/min로 포집하였고 포집 전후로 유량 보정을 하였으며, 포집이 끝난 포집기들은 밀봉한 뒤 냉장 보관하고 48시간 안에 분석하였다.

2) 시료 분석

분석 오차를 최소화하기 위해 트리클로로에틸렌(Sigma-Aldrich Co. USA)을 내부표준물질로 사용하여 보정해 주었으며 표준농도는 모든 포집기들이 2시간 동안 최대, 최소 포집량이 표준농도 범위내에 들어가도록 10개 범위에 해당되는 농도를 설정해 주었다.

탈착효율은 활성탄판과 각각의 확산포집기의 2시간 폭로시 저, 중, 고농도 수준에서 포집되는 양이 3개 농도 범위에 들어가도록 정한 후 미량주사기로 주입한 다음 충분히 흡착하도록 24시간 후에 가스크로마토그라프(Hitachi 263-70, Japan, 이하 GC)로 분석하여 표준농도와 비교하였다. 이 탈착효율로 GC에서 검출된 양을 보정해주어 포집량으로 하였다.

시료분석시 활성탄은 NIOSH(1994)의 분석방법에 준하여 앞층 100mg과 뒷층 50mg을 각각 다른 용기에 담아 이황화탄소(Junsei chemical Co., 이하 CS)를 1ml씩 넣어 30분간 훈들여 주었으며 확산포집기는 각자의 분석방법에 준하여 DM1은 CS 1.5 ml에 30분간, DM2는 CS 2ml에 1시간, DM3(DuPont, 1981)는 CS 1.5ml에 30분간 훈들여 탈착한 후 GC로 분석하였다. 이때 GC의 조건은 아래

와 같다.

* G. C condition

Column:Neutrabond-1, 60m 0.53mm 2.0 μ m

H₂ pressure:1kgf/cm²

Air pressure:0.8kgf/cm²

He pressure:1.8kgf/cm² flow rate:30ml/min

Temperature:column:70°C isothermal

injector:200°C

detector:250°C

Range:10

Detector:Flame ionization detector(FID)

3) 자료 분석

각 조건에서 포집을 3회씩 반복하여 각 종류별로 평균값을 내고 활성탄판법으로 포집된 양과 확산포집기를 이용했을 때의 포집량과의 비교를 Van Den Hoed 등(1987)과 변상훈 등(1993)이 이용한 paired comparison linear regression analysis로 상관관계를 살펴보았다. 1차 회귀직선은 모든 농도를 로그변환 시킨 값으로(Brown et al., 1984; 1987) 오류를 최소화하고자 하였다. 활성탄판법 농도로 확산포집기의 농도를 나누어 표준화한 값으로 각 조건에서의 포집기간의 농도 차이의 유의성은 t 검정으로, 각 확산포집기별 온도와 습도 조건에 따른 포집효율의 차이는 분산분석을 실시하였다.

성 적

1. 탈착효율

탈착효율은 활성탄판의 경우, 1, 2-DCE가 99.66%, 벤젠은 98.32%이었으나 MIBK의 경우 85.01%이었다. DM1은 1, 2-DCE가 98.03%, 벤젠 98.64%, MIBK 98.25%이었다. DM2는 1, 2-DCE 100.08%, 벤젠 100.66%이었으나 MIBK는

71.45%로 NIOSH(1994)에서 규정하고 있는 75% 이상에 못 미치는 결과였다. DM3은 1,2-DCE 99.66%, 벤젠 98.87%이었고 MIBK 85.31%의 결과였다.

2. 온도와 습도의 영향

표 1은 25°C에서 활성탄관포집법과 확산포집기들의 저, 중, 고농도수준에서의 세번씩 반복 실험한 농도의 평균과 표준편차이다. 이 조건에서 활성탄관과 확산포집기의 표준편차의 변화 정도는 비슷하였다. 표 3은 기준치인 활성탄관 결과치 1.00에 대해 확산포집기결과치를 표준화한 값으로 1,2-DCE 측정시 습도 30%와 80%에서 3개의 확산포집기간에 유의한 차이가 없었다. 벤젠은 습도 30%에서 DM3가 활성탄관에 비해 유의하게 낮았다($P<0.05$). 80%에서 DM1과 DM3가 활성탄관보다 농도가 유의하게 낮았으며($P<0.01$), DM2와 DM3가 유의한 차이를 보였다. MIBK는 습도 80%에서 활성탄관에 비해 DM3가 유의하게 높게 측정되었으며, DM2와 DM3간에 유의한 차이가 있었다($P<0.01$).

표 2는 35°C에서 농도수준 별로 측정한 결과로, 이 때의 표준편차도 활성탄관과 확산포집기가 유사하였다. 표 3의 표준화된 값은 1,2-DCE의 경우 습도 30%에서 DM1과 DM3, DM2와 DM3에서 유의한 차($P<0.01$)가 있었으며, 습도 80%에서는 포집기간의 유의한 차이가 없었다. 벤젠은 습도 30%에서 활성탄관과 확산포집기들간에 유의한 차이가 없었으며, 습도 80%에서는 활성탄관과 DM3, DM2와 DM3간에 유의한 차이가 있었다($P<0.01$). MIBK는 습도 30%에서 DM2와 DM3, 습도 80%에서 활성탄관과 DM3, DM1과 DM2, DM1과 DM3, DM2와 DM3간에 유의한 차이가 있었다($P<0.01$).

각 확산포집기의 네 조건간 포집효율의 변화중 1,2-DCE의 경우, 세개의 확산포집기는 온도와 습도의 변화에 따른 포집효율의 차이는 보이지 않았다. 벤젠은 DM3가 25°C, 습도 80% 조건에서 35°C, 습도 30% 조건에서의 측정보다 유의하게 낮은 포집효율을 보였으며($P<0.05$), MIBK는 고습상태가 저습상태보다 포집효율이 높아지는 양상을 보였

Table 1. Comparison of concentrations between charcoal tube and diffusion monitors at 25°C.

(Mean \pm SD, ppm)

	RH(%)	Conc. level	N	Cncharcoal tube	Diffusion monitor		
					DM1	DM2	DM3
1, 2-DCE	30	Low	3	3.50 \pm 0.93	2.98 \pm 0.34	2.78 \pm 0.50	3.16 \pm 0.47
		Medium	3	8.32 \pm 0.43	7.31 \pm 0.42	8.59 \pm 1.90	8.07 \pm 0.57
		High	3	12.92 \pm 5.35	13.16 \pm 4.04	13.55 \pm 3.90	14.31 \pm 4.31
	80	Low	3	2.78 \pm 0.54	2.73 \pm 0.82	2.67 \pm 0.15	2.86 \pm 0.20
		Medium	3	6.83 \pm 0.97	6.60 \pm 0.38	6.84 \pm 0.32	6.74 \pm 0.24
		High	3	17.15 \pm 0.27	15.50 \pm 1.45	18.28 \pm 1.18	16.81 \pm 1.29
Benzene	30	Low	3	3.90 \pm 0.96	3.28 \pm 0.43	3.17 \pm 0.54	3.14 \pm 0.47
		Medium	3	9.32 \pm 0.56	8.43 \pm 0.52	8.62 \pm 0.90	8.06 \pm 0.52
		High	3	15.12 \pm 5.92	15.65 \pm 4.98	15.39 \pm 4.61	14.85 \pm 4.49
	80	Low	3	3.18 \pm 0.35	3.12 \pm 0.10	3.16 \pm 0.12	2.86 \pm 0.20
		Medium	3	7.92 \pm 0.68	7.75 \pm 0.47	7.92 \pm 0.25	7.90 \pm 0.32
		High	3	20.87 \pm 1.96	18.93 \pm 1.92	20.99 \pm 1.54	18.17 \pm 0.51
MIBK	30	Low	3	15.08 \pm 1.43	16.19 \pm 2.56	15.27 \pm 1.28	17.85 \pm 3.00
		Medium	3	17.46 \pm 4.01	13.24 \pm 7.47	13.83 \pm 4.69	14.42 \pm 8.73
		High	3	28.82 \pm 3.17	24.59 \pm 0.85	23.18 \pm 1.16	27.38 \pm 2.32
	80	Low	3	15.08 \pm 0.90	15.85 \pm 0.39	15.34 \pm 1.25	17.77 \pm 0.80
		Medium	3	21.82 \pm 1.34	21.75 \pm 1.44	19.58 \pm 0.96	24.72 \pm 0.87
		High	3	26.99 \pm 2.26	23.19 \pm 2.30	25.26 \pm 1.38	25.60 \pm 2.41

RH : Relative humidity

Conc. level : concentration level

Table 2. Comparison of concentrations between charcoal tube and diffusion monitors at 35°C.(Mean \pm SD, ppm)

	RH(%)	Conc. level	N	Cncharcoal tube	Diffusion monitor		
					DM1	DM2	DM3
1, 2-DCE	Low	3	2.77 \pm 0.79	2.47 \pm 0.38	2.67 \pm 0.43	2.62 \pm 0.33	
	30	Medium	3	6.37 \pm 0.59	5.50 \pm 0.38	6.29 \pm 0.59	6.05 \pm 0.40
	High	3	13.31 \pm 3.20	12.58 \pm 3.30	13.49 \pm 3.20	14.17 \pm 4.14	
	Low	3	2.14 \pm 0.59	1.98 \pm 0.54	1.90 \pm 0.43	2.20 \pm 0.61	
	80	Medium	3	4.62 \pm 1.47	4.34 \pm 1.54	4.65 \pm 1.04	4.97 \pm 1.66
	High	3	12.03 \pm 2.14	12.99 \pm 1.28	14.59 \pm 0.85	12.91 \pm 1.50	
Benzene	Low	3	3.00 \pm 0.71	2.91 \pm 0.40	3.09 \pm 0.44	2.77 \pm 0.38	
	30	Medium	3	6.84 \pm 0.31	6.61 \pm 0.39	7.22 \pm 0.59	6.42 \pm 0.30
	High	3	15.95 \pm 3.85	15.19 \pm 3.84	15.69 \pm 3.86	14.82 \pm 4.02	
	Low	3	2.27 \pm 0.68	2.23 \pm 0.74	2.39 \pm 0.58	2.22 \pm 0.64	
	80	Medium	3	5.25 \pm 1.68	5.17 \pm 1.92	5.18 \pm 1.57	5.00 \pm 1.80
	High	3	16.32 \pm 1.94	16.09 \pm 1.25	17.29 \pm 1.11	14.68 \pm 1.41	
MIBK	Low	3	14.70 \pm 1.90	15.34 \pm 1.96	15.18 \pm 1.93	17.78 \pm 2.18	
	30	Medium	3	17.81 \pm 1.83	19.46 \pm 1.37	18.24 \pm 4.34	21.78 \pm 1.44
	High	3	21.23 \pm 2.54	20.37 \pm 3.93	16.91 \pm 4.15	22.98 \pm 4.47	
	Low	3	11.87 \pm 1.72	11.72 \pm 1.60	10.70 \pm 1.04	13.16 \pm 1.71	
	80	Medium	3	15.14 \pm 1.33	17.58 \pm 1.28	15.22 \pm 1.40	19.66 \pm 1.59
	High	3	19.08 \pm 0.18	18.67 \pm 1.94	18.20 \pm 0.51	21.91 \pm 1.08	

RH : Relative humidity

Conc. level : concentration level

Table 3. Comparison of sampling efficiencies among diffusion monitors in reference to charcoal tube concentrations.(Mean \pm SD, ppm)

	T(°C)	RH(%)	DM1	DM2	DM3
1, 2-DCE	25	30	0.89 \pm 0.10	0.91 \pm 0.14	0.99 \pm 0.12
		80	0.89 \pm 0.11	0.94 \pm 0.12	0.94 \pm 0.11
	35	30	0.94 \pm 0.03	0.95 \pm 0.08	1.07 \pm 0.04
		80	0.90 \pm 0.16	0.99 \pm 0.16	0.94 \pm 0.13
Benzene	25	30	0.91 \pm 0.09	0.90 \pm 0.10	0.89 \pm 0.10*
		80	0.93 \pm 0.05**	0.96 \pm 0.07	0.87 \pm 0.04
	35	30	0.97 \pm 0.04	0.98 \pm 0.07	0.97 \pm 0.04
		80	0.94 \pm 0.07	1.00 \pm 0.08	0.89 \pm 0.06**
MIBK	25	30	0.92 \pm 0.19	0.86 \pm 0.15	1.01 \pm 0.22
		80	1.03 \pm 0.12	0.96 \pm 0.08	1.14 \pm 0.13**
	35	30	1.02 \pm 0.12	0.89 \pm 0.11	1.15 \pm 0.14
		80	1.08 \pm 0.07	0.97 \pm 0.10	1.22 \pm 0.05**

T : Temperature

* p<0.05 between charcoal tube and diffusion monitors

** p<0.01 between charcoal tube and diffusion monitors

Table 4. Regression values between diffusion monitors and charcoal tube at 25°C

	N	RH(%)	DM1	DM2	DM3	
1, 2-DCE	9	30	b a r	1.4123 ± 0.2258 -0.7138 ± 0.4564 0.9416	1.1699 ± 0.0632 -0.4021 ± 0.1277 0.9928	1.1203 ± 0.0536 -0.2184 ± 0.1083 0.9943
			b	0.9523 ± 0.0201	1.0536 ± 0.0265	0.9838 ± 0.0292
			a	0.0408 ± 0.0416	-0.0948 ± 0.0547	0.0215 ± 0.0604
	9	80	r	0.9984	0.9978	0.9969
			b	1.1112 ± 0.0578	1.1241 ± 0.0604	1.1076 ± 0.0583
			a	-0.2875 ± 0.1240	-0.3315 ± 0.1295	-0.3190 ± 0.1251
	Benzene	9	r	0.9933	0.9929	0.9931
			b	0.9578 ± 0.0138	1.0068 ± 0.0156	0.9828 ± 0.0176
			a	0.0421 ± 0.0297	-0.0150 ± 0.0347	0.0831 ± 0.0392
MIBK	9	30	r	0.9993	0.9991	0.9989
			b	0.7603 ± 0.2314	0.7047 ± 0.1591	0.7865 ± 0.2348
			a	0.5893 ± 0.6921	0.7328 ± 0.4759	0.6085 ± 0.7021
	9	80	r	0.7788	0.8584	0.7848
			b	0.6717 ± 0.0748	0.8159 ± 0.0991	0.6427 ± 0.0960
			a	0.9596 ± 0.2275	0.5051 ± 0.3012	1.1613 ± 0.2918
			r	0.9592	0.9521	0.9300

log diffusion monitor concentration = b *log* charcoal tube concentration + a

r : Correlation coefficient

Table 5. Regression values between diffusion monitors and charcoal tube at 35°C

	N	RH(%)	DM1	DM2	DM3	
1, 2-DCE	9	30	b a r	1.0141 ± 0.0098 -0.0896 ± 0.0176 0.9996	1.0670 ± 0.0232 -0.1417 ± 0.0415 0.9983	1.0185 ± 0.0124 0.0243 ± 0.0222 0.9995
			b	1.1136 ± 0.0650	1.1443 ± 0.0400	1.0755 ± 0.0365
			a	-0.2636 ± 0.1224	-0.2075 ± 0.0755	-0.1458 ± 0.0688
	9	80	r	0.9883	0.9957	0.9960
			b	0.9837 ± 0.0067	0.9642 ± 0.0146	0.9734 ± 0.0078
			a	0.0013 ± 0.0130	0.0713 ± 0.0280	-0.0012 ± 0.0151
	Benzene	9	r	0.9993	0.9992	0.9997
			b	1.0062 ± 0.0177	1.0133 ± 0.0101	0.9818 ± 0.0099
			a	-0.0372 ± 0.0363	0.0222 ± 0.0209	-0.0469 ± 0.0204
MIBK	9	30	r	0.9989	0.9996	0.9996
			b	0.7770 ± 0.1940	0.5549 ± 0.1763	0.7674 ± 0.1949
			a	0.5988 ± 0.5214	1.0609 ± 0.4738	0.7471 ± 0.5239
	9	80	r	0.8344	0.7655	0.8300
			b	0.8354 ± 0.1377	0.8046 ± 0.0858	0.8677 ± 0.0773
			a	0.5040 ± 0.3910	0.5570 ± 0.2437	0.5520 ± 0.2195
			r	0.9167	0.9624	0.9733

log diffusion monitor concentration = b *log* charcoal tube concentration + a

r : Correlation coefficient

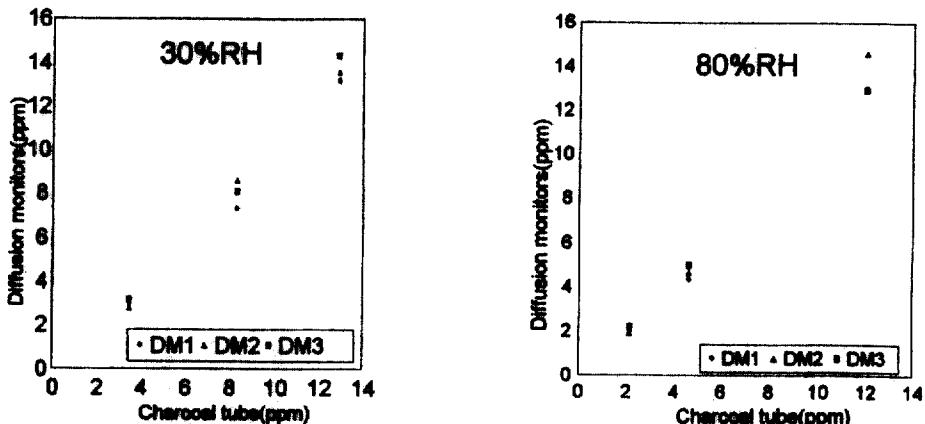


Fig. 3. Comparison of 1, 2-Dichloroethane concentrations between diffusion monitors and charcoal tube at 25°C, RH 30% and 35°C, RH 80%.

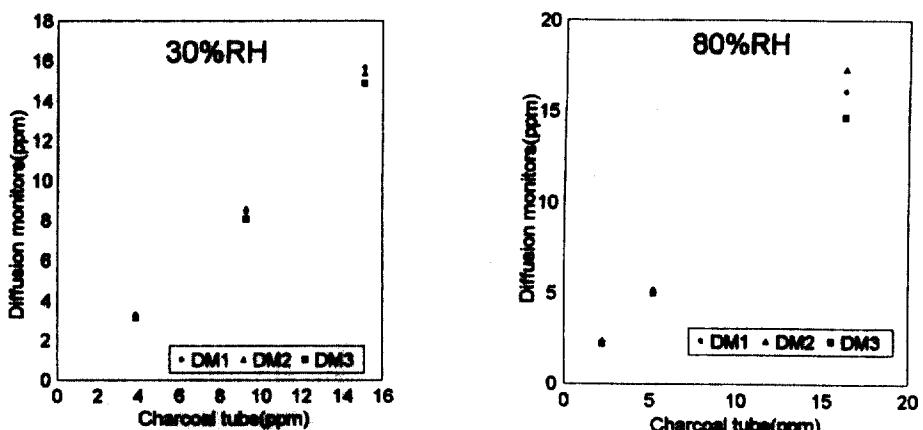


Fig. 4. Comparison of benzene concentrations between diffusion monitors and charcoal tube at 25°C, RH 30% and 35°C, RH 80%.

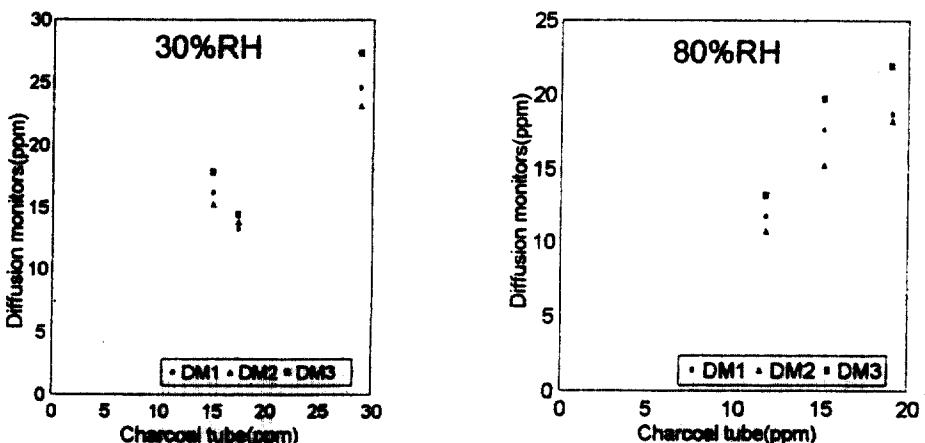


Fig. 5. Comparison of methyl isobutyl ketone concentrations between diffusion monitors and charcoal tube at 25°C, RH 30% and 35°C, RH 80%.

으며, DM3로 측정시 25°C, 습도 30%에서보다 35°C, 습도 80%에서 포집효율이 유의하게 높은 결과를 보였다($P<0.05$).

챔버의 조건이 25°C, 습도 80%일때, 1,2-DCE가 저농도(3 ppm)수준에서는 활성탄관의 뒷총에서 앞총의 2~5%가 검출되었으며, 중농도(10ppm)수준에서 7~13%가 검출되었다. 고농도(20ppm)수준에서 14~25%가 검출되어 파파의 우려가 있었다. 35°C, 습도 80%일때는 모두 뒷총에서 검출되었는데 농도 수준에 따라 저농도(5 ppm)수준에서는 2~10%, 중농도 수준에서는 6~15%, 고농도(18 ppm)수준에서는 최고 30~50%정도까지 나왔으며, 벤젠도 5~30%까지 검출되었다. 또한 고습도 상태에서는 능동포집기의 편평의 유량도 10~40% 정도 떨어졌다.

3. 확산포집기와 활성탄관의 상관관계

표 4와 표 5에서는 활성탄관법으로 포집한 농도와 확산포집기들의 농도사이의 상관관계를 살펴본 결과이다. 1,2-DCE와 벤젠의 경우, 실험한 온도, 습도 조건에서 세 개의 확산포집기들은 상관계수가 0.9416에서 0.9998정도의 높은 결과를 보였다. 기울기는 0.95에서 1.41이었으며, Y절편은 -0.71에서 0.08로 실제 농도 차이가 최고 1 ppm 이하의 차이를 보였다(그림 3, 4). MIBK는 상관계수가 0.7655에서 0.9733으로 비교적 낮은 상관관계를 보였으며, 기울기도 0.55에서 0.86으로 활성탄관 쪽으로 기우는 결과를, 또한 Y절편은 0.50에서 1.16으로 1.66ppm에서 3.20ppm의 결과를 보였다. MIBK는 습도가 증가 했을때 활성탄관법과 확산포집기의 상관관계는 더욱 커졌다(그림 5).

고 찰

흡착된 물질의 탈착 정도가 불완전함을 보정하기 위한 탈착효율은 NIOSH에서는 75% 이상의 방법을 사용하도록 권장하고 있다. 본 연구에서는 DM2가 MIBK에 탈착률이 71.45%로 DM2에서 MIBK를 포집, 분석하기 위해서는 다른 방법이 필요할 것으로 생각된다. MIBK는 DM1을 제외한 모든 포집기에서 낮은 탈착률을 보이고 있는데 이것은 MIBK가 극성을 띠고 있기 때문이라 생각된다. Beck 등

(1990)은 이런 극성유기용제인 케톤류, 알콜류, 글리콜류, 에테르류등은 CS로 탈착할때 비극성물질에 비해 회수율이 낮게 나온다고 보고하고 있다. 따라서 활성탄관에서 뿐만 아니라 확산포집기에서의 극성물질의 탈착효율도 연구되어져야 할 것으로 본다. 본 연구에서는 각각의 포집기에 현재 대부분 탈착용 매로 CS로 탈착하는 방법을 그대로 사용하여 보정해 주었다. 그러나 실제 공기중 유기용제를 포집한 포집기의 탈착/흡착과는 차이가 있을 것으로 여겨진다. 그 이유는 실제 포집은 공기중 증기 형태로 흡수하나 실험실에서는 직접 액체상태로 주입했다는 차이와 포집시 여러 환경적 요인, 즉 온도와 습도의 영향을 받아 흡착의 양상이 달라질 수 있다는 점을 감안하여(Rodrigues et al., 1982) 탈착효율을 구하는 것이 바람직 할 것으로 생각된다.

본실험에서 각각의 조건, 즉 온도조건 25°C와 35°C, 습도조건 30%와 80%의 교차 조건에서 활성탄관과 3개의 확산포집기의 95% 신뢰구간에서의 상관관계를 살펴본 결과 1,2-DCE와 벤젠의 경우, 활성탄관과 세종류의 확산포집기의 측정농도간에 높은 상관관계를 나타냈으며, 활성탄관과의 기울기도 1:1 ratio line과 거의 일치하였다. 1,2-DCE와 벤젠의 경우 활성탄관법과 확산포집기 방법간에 차이가 없는 것으로 보인다.

전체적으로 1,2-DCE의 경우, DM1은 89~94%로 포집되었고 DM2는 91~99%, DM3는 94~107%의 포집률을 보였다. 벤젠은 DM1이 91~97%, DM2가 90~100%, DM3가 87~97%로 포집되었는데 이것은 Anders 등(1991)이 DM1으로 벤젠을 측정하여 농도가 활성탄의 91%, 97%이었다는 결과와 동일하였다. 또한 DM3가 35°C, 습도 30%일 때를 제외하고는 활성탄관포집기보다 유의하게 낮은 농도를 보였다. 세종류의 확산포집기들은 1,2-DCE와 벤젠에서 저농도 수준(5ppm)에서는 확산포집기의 농도 결과가 활성탄관에 비해 떨어지나 중농도 수준에서는 거의 같고 고농도로 갈수록 활성탄관과 거의 동일해지는 경향을 볼 수 있었다. 저농도에서의 활성탄관 결과에 대한 확산포집기의 음의 차이는 Gonzalez 등(1986)이 지적한 바와 같이 확산포집기는 저농도 또는 단시간(Short term exposure limits, STEL) 폭로시 미량이 검출되므로 오차가 일어나기 쉬운 이유로 발생된 것이라 생각된다.

다. Lautenberger 등(1980)은 DM3로 실험한 결과 확산포집기의 감도는 실험실 조건의 문제로 활성탄에서 틸착된 양이 적을 때나 GC 컬럼상의 분리능력과 감지능력, blank correction 등으로 인해 DM3의 lower limit가 한개 포집기당 0.002~0.1 mg이라 하였다. 본 실험에서는 GC분석 결과가 저농도 일때 0.03~0.18mg정도의 적은 양이 검출되어 앞서 소개한 것과 유사한 결과를 보인 것으로 생각된다.

본 연구에서 MIBK는 세개의 포집기에서 1,2-DCE나 벤젠과는 다른 양상을 보였는데 기울기는 비교적 작아 활성탄판결과치에 기우는 모습을 하고 있으나 실험한 농도 수준에서 확산포집기의 포집효율이 떨어진 것은 아니었으며, Y절편도 비교적 큰 결과를 보였다. 25°C, 습도 30%에서와 80%에서 저농도범위(15ppm)에서 고농도범위(30ppm)로 높아질수록 포집효율이 낮아지는 경향을 보였다. 따라서 15ppm 이하에서 확산포집기의 농도 결과가 활성탄판에 비해 큰 양의 차이를 가지게 되는 것을 예측하거나, 30ppm 이상의 농도에서 확산포집기가 활성탄판 농도보다 낮아지는 폭이 커질 것으로 예측되어, 앞으로 MIBK의 농도수준에 따른 확산포집기의 포집효율에 대한 연구가 필요할 것으로 여겨진다. 안규동 등(1994)이 메틸에틸케톤을 지역포집한 결과, 거의 모든 확산포집기가 활성탄판에 비해 높은 농도를 보였으나 공기중 농도가 높아지면서 그 차가 감소하는 경향을 보아 공기중 농도가 높아짐에 따라 확산포집기의 포집효율이 감소한다는 가정과 비슷한 양상을 보였다. MIBK는 습도가 80%일 때, 습도 30%에서보다 상관계수 r^2 값이 10~25%가 상승되었으며, 활성탄판과의 농도를 직접 비교했을 때 DM1은 92~108%, DM2는 86~97%, DM3는 101~122%로 DM3가 25, 습도 80%에서와 35°C, 습도 80%에서 활성탄판에 비해 유의하게 높은 농도 결과를 보였다.

본 연구 결과 3가지 혼합유기용제에 대한 각 확산포집기의 활성탄판 포집기와 비교한 포집효율은 같은 온도 조건에서 습도를 다르게 했을 때 유의한 차이가 없어 변상훈 등(1993)과 박미진(1994)의 결과와 같았으며, 같은 습도 조건에서 온도를 달리했을 때도 유의한 차이를 보이지 않았다. 그러나 DM3로 벤젠 측정시 35°C, 습도 30% 조건에서만 포집효율

이 0.97로 양호한 결과를 보였을 뿐 나머지 조건에서는 0.87~0.89 정도의 비교적 낮은 포집효율을 보였다.

MIBK 폐로시에 DM3가 25°C, 습도 30%보다 35°C, 습도 80%에서 확산포집기의 MIBK 포집효율이 활성탄판에 비해 농도가 유의하게 높게 나타났다($P<0.05$). DM1과 DM2도 통계적으로 유의하지는 않으나 25°C, 습도 30%에서 35°C, 습도 80%에서보다 포집효율이 떨어지는 경향을 보여 공기중 수증기량의 영향을 받는 것으로 생각되어 진다. 온도가 상승되고 상대습도가 높아지면 공기중에 절대 수증기의 증가폭이 커지는데, 25°C, 습도 30%에서의 절대 수증기량은 6.93g/m³인데 반해 35°C, 습도 80%에서는 31.68g/m³으로 큰 차이가 있어 포집기들의 포집능력에 영향을 미친 것으로 여겨진다. 습도가 확산포집기나 활성탄판의 포집능력에 미치는 영향은 활성탄의 포집용량에 대한 문제와 극성물질 등의 포집시에 일어나는 문제로 구분해서 생각할 수 있다(Lautenberger et al., 1980). 활성탄에 흡착될 수 있는 포집용량은 한정되어 있어 최대포집한계에 도달하게 되면 이후에 흡착되는 양은 확산포집기에 폭로되는 농도와 선형을 이루지 않고, 포집속도가 더이상 유지가 안된다. 이 최대포집한계는 물질의 종류 및 성질, 상대습도, 다른 물질과의 동시포집, 온도 등의 영향을 받는다고 하였다.

습도가 높을 때 활성탄판에서의 포집용량은 파과와 밀접한 연관이 있다. 본 연구에서 1,2-DCE가 활성탄판에서 파과가 관찰되었는데 고온, 고습, 고농도에서 파과의 발생빈도가 높게 나타났다. OSHA(1979)는 공기중 10ppm농도의 1,2-DCE를 0.195/min으로 포집시 상대습도 75% 일때 15.8l, 상대습도 82%일때 14.3l, 상대습도 85%일때 11.9l에서 5% 파과가 일어났다는 결과와 본 연구에서의 25°C, 습도 80% 3ppm 수준에서 약 24l 포집시 2~5%가, 7ppm 수준에서 7~10%, 17ppm 수준에서는 14~25%의 파과가 일어난 결과가 비슷하였다. 아울러 35°C, 습도 80%에서는 3ppm 수준에서 10%, 6ppm 수준에서 15%, 17ppm에서 35~50%의 파과가 일어나 상온에서보다 높은 파과현상을 볼 수 있었다. 그러나 활성탄판에서 파과된 양을 모두 합한 농도와 확산포집기에서의 농도가 유의한 차가 없었다. 따라서 고습도에서, 특히 고온, 고습

인 환경에서의 1,2-DCE의 장시간 포집은 활성탄관법은 시료의 손실이 우려되는데 비해 위와 같은 조건에서의 확산포집기의 활용은 파과의 염려 없이 측정할 수 있을 것으로 생각된다.

35°C, 습도 80% 조건에서 활성탄관 튜브에 물방울이 맷하는 것을 볼 수 있었는데 MIBK가 파과된 것은 아니었으나, 활성탄이 모세관 용축을 일으킨 것으로 보인다. 극성유기용제의 경우 활성탄에 흡착되는 수분의 양이 증가하면, 포집용량은 비극성 물질보다 더 많은 영향을 받아, 상대 습도가 90%일 때 포집용량의 최대한계가 50%까지 감소한다는 보고가 있었다(Lautenberger et al., 1980). 흡착된 수분의 양이 증가하면 극성물질의 활성탄에의 흡착을 방해하고 수분과 반응, 결합이 되어 탈착효율을 떨어뜨리는 등의 영향을 끼칠 수가 있다(김경란과 백남원, 1995).

따라서 고온, 고습상태에서 습도의 영향은 더욱 중대될 것으로 여겨진다. 본 연구에서 습도가 증가 할수록 확산포집기의 포집효율이 높아지는 것을 볼 수 있었다. 이것은 활성탄관과 확산포집기의 습도의 영향 정도가 다르기 때문이라 여겨진다. 그러나 본 연구는 활성탄관포집법의 극성물질 포집시 습도의 영향에 대한 점증이 미비한 상태에서 활성탄관법을 기준치로 정한 후 확산포집기와의 비교라는 한계가 있다. 따라서 활성탄관포집법과 확산포집기가 고습도, 또한 고온 고습 상태에서 MIBK를 비롯한 극성 물질의 실제 농도를 얼마나 정확하게 반영하는가에 대한 연구가 필요할 것으로 여겨진다.

결 론

본 연구에서는 온도와 습도 조건을 달리하여 방향족 탄화수소인 벤젠과 할로겐화 화합물인 1,2-DCE 및 케톤류인 MIBK의 혼합물을 3가지 농도 수준으로 나누어 활성탄관포집법을 기준값으로 해서 확산포집기 DM1, DM2, DM3로 측정했을 때 온도와 습도가 포집효율에 미치는 영향을 알아 보고자 하였다.

그 결과는 다음과 같다.

1. 1,2-DCE와 벤젠의 탈착효율은 활성탄관과 세종류의 확산포집기에서 98~105%이었으며 MIBK는 DM1은 98%이었으나 활성탄관과 DM3는 85%,

DM2는 71%로 낮은 결과가 나왔다.

2. 1,2-DCE는 각 조건에서 활성탄관과 확산포집기들간의 농도가 유의한 차이가 없었으며, 조건이 변할 때도 포집효율의 차이가 없었다.

3. 1,2-DCE는 습도가 80%일 때 온도가 높을수록 그리고 농도가 높을수록 활성탄관에서의 파과량이 증가하였다. 활성탄관의 파과량을 포함한 농도와 확산포집기를 사용하였을 때의 농도는 확산포집기의 농도와 유의한 차이가 없었다.

4. 벤젠은 DM3를 제외한 확산포집기들은 각각의 조건에서 활성탄관 농도와 유의한 차이가 없었으며,

DM3는 35, 습도 30% 조건에서만 유의한 차이가 없었고 다른 조건에서는 활성탄관법의 농도에 비해 유의하게 낮은 농도를 보였다.

5. MIBK는 DM3를 제외한 확산포집기들은 본 실험조건에서 활성탄관 농도와 유의한 차이가 없었으며, DM3가 고습조건에서 활성탄관에 비해 유의하게 높은 농도를 보였다. 통계적으로 유의하지는 않으나 습도가 증가할수록 포집효율이 높아지는 양상을 보였으며, 고농도로 갈수록 포집효율이 떨어지는 경향이 있었다.

6. 1,2-DCE와 벤젠을 포집시 확산포집기들간에는 온도와 습도에 관계없이 포집효율의 차이를 볼 수 없었으나, MIBK 측정시는 습도의 증가에 따라 확산포집기간에 포집효율의 차이가 증가하였다.

이상의 결과로 보아 비극성유기용제 포집시 확산포집기는 온도와 습도에 관계없이 포집효율이 높아 활성탄관을 대신하여 사용될 수 있을 것으로 여겨진다. 반면에 극성유기용제를 확산포집기로 포집시는 높은 습도에서 포집기들 간에 포집효율의 차이가 있어 습도의 영향을 받는 것으로 보여진다. 또한 극성유기용제는 CS_n 방법으로는 탈착효율이 낮아 새로운 탈착방법이 연구되어져야 할 것이다.

참 고 문 헌

김경란, 백남원 : 활성탄관에 포집된 극성유기용제의 탈착효율에 관한 연구. 한국산업위생학회지 제5권 제1호 1995 : 104

박미진 : 확산포집기를 이용한 공기 중 유기용제 포집에 관한 연구. 서울대학교 보건대학원, 1994.

변상훈, 박승현, 오세민 : 확산포집기를 이용한 공기중 유기용제 분석방법에 관한 연구. 한국산업안전공단 산업보

- 건연구원 산업보건연구실, 1993.
안규동, 연유용, 이병국 : 확산형 포집기와 활성탄관을 이용한 공기중 혼합 유기용제측정에 관한 연구. 한국산업위생학회지 제4권 제2호 1994 : 127
- Anders LW, Hullins HE : Comparison of diffusional organic vapor monitors with charcoal tubes for sampling laboratory challenges to contaminant mixtures. Occupational health & safety products division, 3M Company. 1991.
- Bamberger RL, Esposito GG, Jacobs BW, Podolak GE, Mazur JF : A new personal sampler for organic vapors. Am Ind Hyg Assoc J 1978;39:701
- Beck SW, Stock TH, Whitehead LW : Improved efficiency of oxygenated solvents from activated charcoal using a new polar additive to carbon disulfide. Appl Occup Environ Hyg 1990;5(3):171
- Brown RH, Harrey RP, Purnell CJ, Saunders KJ : A diffusive sampler evaluation protocol. Am Ind Hyg Assoc J 1984;45(2):67
- Brown RH, Saunders KJ, Walkin KT : A personal sampling method for the determination of styrene exposure. Am Ind Hyg Assoc J 1987;48(9):760
- DuPont : Pro-Tek organic vapor air monitoring badges laboratory validation protocol for diffusion-type air monitoring badges for monitoring benzene vapors. 1981;E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, DE.
- Feigley CE, Chastain JB : An experimental comparison of three diffusion samplers exposed to concentration profiles of organic vapors. Am Ind Hyg Assoc J 1982;43(4):227
- Gonzalez J, Levine SP : The development and evaluation of a thermally-desorbable miniature passive dosimeter for the monitoring of organic vapors. Am Ind Hyg Assoc J 1986;47(6):339
- Harper M, Kimberland ML, Orr RJ, Guide LV : An evaluation of sorbents for sampling ketones in workplace air. Appl Occup Environ Hyg 1993;8(4):293
- Lautenberger WJ, Kring EV, Morello JA : A new personal badge monitor for organic vapors. Am Ind Hyg Assoc J 1980;41(10):737
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) : NIOSH manual of analytical methods 1003, 1300, 1501. 1994;4(8):1-5
- Occupational Safety and Health Administration(OSHA) : Analytical method manual, 1979; Method No. 03.
- Palmes ED, Gunnison AF : Personal monitoring devices for gas contaminants. Am Ind Hyg Assoc J 1973;34:78
- Rodriguez ST, Gosselink DW, Mullins HE : Determination of desorption efficiencies in the 3M 3500 organic vapor monitor. Am Ind Hyg Assoc J 1982;43(8):569
- Tompkins FC, Goldsmith RL : A new personal dosimeter for monitoring of industrial pollutants. Am Ind Hyg Assoc J 1977;38:371
- Van Den Hoed N, Van Asselen OLJ, Van Dongen JP-CM : Replicate side-by-side field comparison of 3M diffusive samplers versus charcoal tube samplers for styrene. Am Ind Hyg Assoc J 1987;48(3):252
- Yao C, Krueger DC : A multipurpose industrial hygiene controlled atmosphere testing chamber. Am Ind Hyg Assoc J 1993;54(6):313