

공기중 유기용제 농도 측정에 있어서 수동식 시료채취기의 성능평가 및 한국산 수동식 시료채취기의 개발에 관한 연구 제 2 부 : 한국산 수동식 시료채취기의 개발

서울대학교 보건대학원

백남원 · 공상휘 · 박정임 · 이영환

— Abstract —

Evaluation of Commercially Available Passive Samplers and Development of New Passive Samplers Part 2 : Development of New Passive Samplers

Nam Won Paik, Sang Hui Kong, Jeong Im Park and Young Hwan Lee

School of Public Health, Seoul National University, Seoul, Korea

A new type of passive samplers were designed and produced by authors. After evaluating the quality of activated carbon by measuring recovery rate of organic vapors and steadiness of sampling rate, activated carbon with 30 - 35 mesh produced by Company S in Korea was selected. In each passive sampler, an amount of 400 mg of the activated carbon was filled in 25-mm cassette and covered by fixed screen (or wire screen with 100 mesh). In addition to the fixed screen, a wind screen (or wire screen with 300 mesh) was also attached at outer face. The sampling rate of the new Korean passive samplers was estimated. Conclusions obtained in the study are as follows.

1. Sampling rates of the newly developed Korean passive samplers were affected by sampling time. For n-hexane, sampling rates of 15- and 60-minute samples were 70.92 and 37.45 ml/min, respectively. Sampling rate of both 200- and 450-minute samples was 25.96 ml/min. It is concluded that, when passive samplers are used for measuring organic vapors, samples be collected longer than 60 minutes.
2. Sampling rate of the passive samplers was also affected by airborne concentration of organic vapors. Lower sampling rates were determined at level of 1/2 threshold limit values (TLVs) recommended by the American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). It is

※ 이 논문은 1994년도 교육부 학술연구조성비에 의한 자유공모과제로 선정되어 연구되었음.

recommended that sampling rate of the passive samplers be obtained at site by measuring concentrations using both the NIOSH Method and passive samplers simultaneously.

3. When the passive samplers, which collected organic vapors, were exposed to clean air for five hours, there was no significant loss of organic vapors due to reverse diffusion.
4. When samples were stored at room temperature (21.8 ± 0.7 °C) and refrigerator (3.8 ± 0.7 °C), there was no significant difference in the accuracy of results. For trichloroethylene and n-hexane, accuracies were within 25 % at both temperatures until seven days. However, poor accuracy exceeding 25 % was indicated in toluene from the first day. It is recommended that samples be stored at freezing temperature below 0 °C.
5. Sampling efficiency was significantly affected by direction of the passive samplers. Results of samplers facing wind and down, respectively, were compared. Lower amount of organic vapors were collected when the sampler was oriented down. It is recommended that, when air velocity is low in plants, the passive samplers be oriented to the wind. However, when air velocity is high, the passive samplers be oriented down.

Key Words : diffusive sampler, activated carbon, known concentration, sampling rate, sampling capacity, overall accuracy

I. 서 론

수동식 시료채취기 또는 확산포집기는 공기포집용 펌프의 도움없이 확산(diffusion)과 투과(permeation)에 의해 공기중 오염물질을 흡착할 수 있다. 수동식 시료채취기의 흡착이론은 유해물질 농도가 균일한 정상상태(steady-state)에서 농도 기울기에 따라 물질의 분자가 이동하는 원리 즉, 확산에 관한 'Fick의 제 1 법칙(Fick's First Law)'에 의하며 식 (1)과 같이 표시된다(Palmes 등, 1986; Feigley와 Lee, 1987).

$$W = -DA \frac{dc}{dx} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 W 는 시료포집율 (mass transfer rate, ng/sec)
D 는 확산계수 (diffusion coefficient, cm²/sec)
A 는 확산경로의 단면적 (cross sectional area of diffusion path, cm²)
dc/dx 는 확산경로에 대한 농도의 변화율 (the instantaneous rate of change in

concentration over diffusion path, (ng/cm³)/cm) 이다.

식 (1)에서 확산경로의 총길이 (L)에 대한 농도의 변화 ($C_1 - C_0$)를 고려하면 다음 식 (2)와 같이 쓸 수 있다.

$$W = D \frac{A}{L} (C_1 - C_0) \dots\dots\dots (2)$$

여기서 L 은 확산경로의 길이, cm
 C_1 은 공기중 오염물질 농도, ng/cm³
 C_0 는 포집면에서의 오염물질 농도, ng/cm³.

포집기내 흡착제 표면에서의 오염물질 농도 C_0 는 '0' 이라고 가정할 수 있으므로 식 (2)에서 $C_0 = 0$ 이고 양변에 시간 (t)을 곱하면 다음과 같이 식 (3)을 얻을 수 있다.

$$M = D \frac{A}{L} (C_1) t \dots\dots\dots (3)$$

여기서 M 은 총 시료포집량, ng
t 는 시료포집시간, sec

식 (3)에서 DA/L의 단위는 cm²/sec 이며 이것은 시료 포집용 펌프를 이용할 때의 유량과 같다. 수동

식 시료채취기에서는 이것을 유량이라는 표현 대신에 포집율 (sampling rate, SR) 이라 한다. 이것은 수동식 시료채취기의 구조와 오염물질의 종류에 따라 다른 값을 나타낸다. 식 (3)을 적용하는 데는 다음과 같은 세가지 가정이 필요하다.

① 시료 포집 기간 동안 공기중 오염물질의 농도가 일정하거나 포집기내에서 오염물질의 농도가 빠른 시간 내에 정상 상태 (steady-state)에 도달한다.

② 흡착제가 오염물질을 효과적으로 포집한다. 즉 역 확산 (逆 擴散)이 일어나지 않는다.

③ 오염물질의 이동은 기류속도와 무관하다.

식 (3)을 변형하면 다음 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$C_1 = \frac{ML}{Dat} \dots\dots\dots (4)$$

위 식에 의하면 공기중 오염물질의 농도는 다섯 가지 인자에 의해 결정됨을 알 수 있다. 이 중 L과 A는 수동식 시료채취기의 모양에 따른 물리적 요인이고, M은 포집기에 포집된 오염물질의 양이고, t는 포집기가 공기중에 노출된 시간이다. 확산계수 D는 각각의 오염물질에 따른 물성으로 다음 식 (5)와 같이 온도와 압력에 따라 달라진다.

$$D \propto \frac{T^{3/2}}{P} \dots\dots\dots (5)$$

포집하고자 하는 물질이 다른 방해물질과 섞여 있거나 포집재 (collecting media)가 액체인 경우 막을 통하는 투과의 원리를 적용한 포집기가 유용하다. 이 때 막은 포집하고자 하는 물질은 잘 투과시키고 이 외의 물질, 즉 방해물질이나 포집재는 통과시키지 않아야 한다. 투과에 근거한 포집기를 사용할 때 공기중 오염물질의 농도는 다음 식 (6)으로 구할 수 있다.

$$C = wk/t \dots\dots\dots (6)$$

여기서 C는 공기중 오염물질의 농도, ppm
w는 포집된 물질의 양, μg
k는 투과상수 (permeation constant, ppm-hours/ μg)

t는 포집시간, hours

위 식에서 투과상수 (k)는 포집하고자 하는 오염물질과 투과막의 재질에 따라 달라지므로 실험에 의하여 결정되어야 한다.

본 연구에서는 실험실에서 제조한 농도하에서 한국산 수동식 시료채취기의 성능을 평가하였다. 기지 농도는 동적방법에 의하여 제조하였다.

현재 우리나라에서는 외국산 수동식 시료채취기가 판매되고 있으나 아직 공정시험법으로 채택되지 않고 있으며 고가이다. 작업환경측정에 있어서 혁명적인 방법으로 대두되고 있는 수동식 시료채취기를 우리나라에서도 제작하여 저렴한 비용으로 공급할 수 있어야 한다. 본 연구의 목적은 국내에서 수동식 시료채취기를 개발하여, 그 정확도와 정밀도 및 우리나라 사업장에서의 적용 타당성을 평가한 후 외국산에 비해 저렴한 가격으로 국내에 보급하는데 있다.

II. 재료 및 방법

1. 실험 재료

1) 수동식 시료채취기의 제작

수동식 시료채취기는 기본적으로 유기용제의 흡착을 위한 흡착제와 강한 기류를 제어하기 위한 기류 제어막, 그리고 흡착제와 기류제어막을 고정시켜주는 몸체로 구성되어 있다 (Du Pont, 1981). 공기중 유기용제의 포집을 목적으로하는 수동식 시료채취기를 구성하는 몸체와 기류제어막은 유기용제와 반응하지 않아야 하며, 근로자들의 작업에 불편을 주지 않아야 한다.

본 연구에서는, 분진측정에 많이 사용되고 있는 25 mm 카세트를 몸체로 사용하였다. 25 mm 카세트는 폴리카보네이트로 구성되어 있으며 이 물질은 반응성이 적은 중합체이다. 본 수동식 시료채취기의 길이 (L)는 5.1 ± 0.4 mm이며 단면적 (A)은 344.8 ± 10.6 mm² 이고, 포집율을 결정하는 요소인 A/L은 67.6 ± 1.5 mm이다. 기류제어막으로 300 mesh의 스테인레스 철망을 사용하였다. 입자상 황성탄을 수동식 시료채취기에 일정한 모양으로 고정시키기 위해 100 mesh의 스테인레스 철망을 이용하였다.

흡착제는 국내에서 생산되는 입자상 황성탄 (D사, S사)을 입자크기에 따라 표 1과 같이 3가지로 나누어

Table 1. Characteristics of Activated Carbon by Particle Size

Characteristics	Activated Carbon by Particle Size		
	20 - 30 mesh	30 - 35 mesh	40 -80 mesh
Raw Material	Coconut Shell	Coconut Shell	Coconut Shell
Type	Granular	Granular	Granular
Specific Surface Area (m ² /g)	Maximum 1600	Minimum 1100	Minimum 1100
Application	Liquid Phase Adsorption	Gas Phase Adsorption	Gas Phase Adsorption

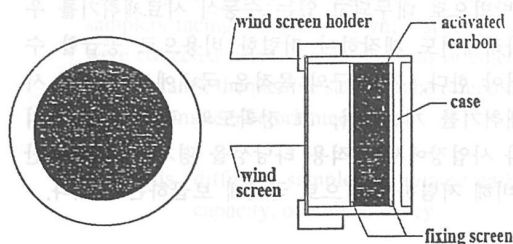


Fig. 1. Design of Diffusive Sampler.

성능을 평가한 후 적절한 활성탄을 선택하였다

2) 대상 물질

우리나라에서 측정기관에 의해 가장 많이 측정되면서, 각 유기용제의 특성을 대표할 수 있는 물질로서 방향족 탄화수소인 톨루엔 (Fisher, HPLC grade), 할로젠화 화합물인 트리클로로에틸렌 (Aldrich, HPLC grade) 및 지방족 탄화수소인 n-헥산 (Aldrich, spectrophotometric grade) 등 3가지 물질을 수동식 시료채취기의 포집 대상 물질로 사용하였다.

2. 방법

1) 기지농도 (Known Concentration) 제조

기지농도를 만드는 방법에는 정적방법 (static or batch system)과 동적 방법 (dynamic or continuous system)이 있다. 본 연구에서는 많은 양의 유기용제 증기를 지속적으로 공급해 줄 수 있는 동적방법을 사용했다. 동적 방법은 기본적으로 유기용제 발생기와 회석을 위한 공기 펌프 및 혼합장치 등으로 구성되어 있으며 각각의 요소들은 테플론 튜브로 연결하였다 (Brown 등, 1984 ; ACGIH, 1989).

유기용제 발생기는 syringe pump (Orion, Sage Pump, Model M365)와 heating band, 유리관으로 이루어져 있다. 시린지 펌프에서 일정량의 유기용제를 지속적으로 유리관에 주입하고, 유리관은 heating band에 의해 가열되어 결국 유기용제 증기가 발생하도록 하였다. 공기 펌프로는 개인용 펌프 (Gilian)를 사용하였으며 유량은 2 - 3 l/min로 하였고, 회석공기로는 실험실 공기를 이용하였다. 유기용제 증기와 회석 공기는 혼합장치에서 균일하게 혼합하도록 하였다.

위와 같이 원하는 농도의 공기를 동적방법으로 만든 후 이 공기를 exposure chamber로 공급한다. Exposure chamber는 스테인레스 스틸로 제작하였고, 크기는 30×20×20 cm³이다. 기류를 발생시킬 수 있도록 내부에 송풍기를 설치하였다. 또한 활성탄관을 이용한 시료포집과 습도, 온도, 기류 등의 측정을 위해 적당한 크기의 구멍들을 만들었다 (Rose와 Perkins, 1982 ; Yao와 Krueger, 1993). 실험 장치의 각 연결부위는 테프론 테이프로 감아 실험공기가 새지않도록 하였다.

Syringe pump에서 주입하는 유기용제의 양과 펌프에서 공급하는 회석공기의 양은 계산을 통해 결정하였다. 일반적으로 exposure chamber 안에 공급한 실험 공기의 농도를 측정하는 방법에는 gas tight syringe를 이용하는 방법, exposure chamber에서 튜브를 통해 GC에 연결시켜 분석하는 방법, 주입된 시료의 양과 펌프를 통해 공급한 공기량을 계산하여 추정하는 방법 그리고 활성탄을 이용하는 방법 등이 있다 (Rose와 Perkins, 1982 ; Brown 등, 1984 ; ACGIH, 1989). Gas tight syringe를 이용하는 방법과 GC에 직접연결하여 농

도를 측정하는 방법은 비교적 정확한 값을 얻을 수 있으나 시간에 따라 변할 수 있는 공기 중 농도를 반영하지 못하는 단점이 있다. 계산을 통해 실험 공기의 농도를 추정하는 방법은 평균 농도를 구할 수 있으나 유기용제를 처음 주입할 때 발생하는 부피 오차(volumetric error)나 또는 복합 유기용제를 발생시킬 경우에 발생하는 오차는 제거하기는 어렵다. 본 실험에서는 정확도를 널리 인정받고 있는 활성탄관법으로 구한 농도를 기준값으로 하였고, gas tight syringe를 이용한 방법과 공급된 유기용제량과 공기량을 계산하는 방법을 같이 병행하여 기준값을 추가로 검증하였다.

Exposure chamber내부는 송풍기를 이용해 0.2 m/sec의 면속도가 일정하게 발생하도록 하였으며, 습도는 $59 \pm 4.4 \%$, 온도는 $24.3 \pm 1.4^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

2) 분석방법

유기용제의 포집과 분석은 미국 NIOSH의 공정시험법에 따라 n-헥산 (Method No. 1500), 트리클로로에틸렌 (Method No. 1022), 톨루엔 (Method No. 1500, Method No. 4000)에 의해 이루어졌다. 활성탄법으로 공기 중 유기용제를 채취한 경우, 이황화탄소 (Tedia, ACS grade) 1 ml로 탈착시켜 가스 크로마토그래피 (Gas Chromatography, Model HP 5890 Hewlett Packard사, USA)로 분석하였다 (NIOSH, 1994).

수동식 시료채취기로 포집된 유기용제는 이황화탄소 2 ml로 탈착시켜 가스 크로마토그래피로 분석하였다. 이때 최소 7개 이상의 농도수준으로 표준액을 만들어 검량선을 구하여 시료의 성분을 정량 분석하였다. 내부 표준물질 (internal standard)로서 벤젠을 사용하였다.

3. 실험내용

입자크기별로 3 가지 종류의 활성탄을 대상으로 회수율, 포집율 (sampling rate)의 일정성, 포집량 (capacity), 사용의 편리성 등을 평가하여 가장 적절한 활성탄을 선택하여 수동식 시료채취기를 제작하였다. 제작된 수동식 시료채취기를 대상으로 유기용제 n-헥산, 트리클로로에틸렌 및 톨루엔에 대한 각각의 포집량과 포집율을 측정하고, 역확산, 저장

성, 기류에 대한 수동식 시료채취기의 방향 등의 요인이 수동식 시료채취기의 성능에 미치는 영향을 평가하였다 (NIOSH, 1977 ; Shotwell 등, 1979 ; Brown 등, 1984).

(1) 활성탄 종류에 대한 평가

활성탄의 성능은 회수율과 포집율의 일정성에 따라 평가하였고, 포집량과 사용의 편리성을 추가적으로 고려하였다. 본 실험에서 활성탄은 입자크기에 따라 3 종류를 사용하였으며, 사용한 양은 아래와 같다.

Table 2. Amount of Activated Carbon by Particle Size

Type of Activated Carbon by Particle Size (mesh)	Amount of Activated Carbon (mg/Sampler)
20 - 30	400
30 - 35	400
40 - 80	350

(2) 분석 회수율

톨루엔, 트리클로로에틸렌 및 n-헥산에 대해 3 가지 농도수준 ($0.5 \times \text{TLV}$, $1.0 \times \text{TLV}$, $2.0 \times \text{TLV}$)에서 90분간 시료를 포집하였을 때 예상할 수 있는 양을 혼합하여 수동식 시료채취기에 주입하였다. 수동식 시료채취기가 유기용제를 실제로 포집되는 방법과 유사하도록 하기위하여 유리섬유 여과지를 활성탄 위에 두고 그 위에 시료를 micro syringe로 주입하였다 (Ballesta 등, 1995). 또한 각 농도수준마다 3 개의 수동식 시료채취기를 이용하여 총 9 개를 사용하였다.

주입된 시료가 충분히 확산 및 흡착할 수 있도록 14시간 방치한 다음 이황화탄소 2 ml로 탈착시켜 가스 크로마토그래피로 분석하였다. 분석값과 주입량을 비교하여 분석 회수율을 구하였다.

(3) 포집율 (sampling rate)의 일정성

3 종류의 활성탄을 이용하여 동일한 조건에서 동시에 시료를 포집하였다. 3 종류의 유기물질 중 가장 불안정한 물질로 알려져있는 n-헥산을 대상으로 실험하였고, 포집율을 결정하기 위한 기준값은 활성탄관법으로 구한 값을 사용하였다.

분석한 흡착량과 기준값, 포집 시간을 이용하여 각 활성탄의 포집율을 구하고, 각 활성탄에서의 비

교표준편차 (relative standard deviation, RSD) 또는 변이 계수 (coefficient of variation, C.V.)를 구해 일정성을 평가하였다.

2) 수동식 시료채취기의 성능 평가

(1) 포집율

Exposure chamber 내의 실험공기를 $2 \times \text{TLV}$ 수준의 농도에서 1/8, 1/4, 1/2, 1, 2, 4, 6, 8, 10시간 동안 3가지 유기용제들을 각각 노출시켜 수동식 시료채취기의 포집율을 산출하였다. 대상 유기용제의 확산 계수와 확산 포집기의 A/L을 이용해 이론적인 유량을 계산하고 (Cassinelli 등, 1987), 실험에서 구한 포집율과 비교하여 포집율을 검증하였다.

① 시간-포집량의 선형성 (linearity)과 용량 (capacity)

1/8, 1/4, 1/2, 1, 2, 4, 6, 8, 10시간 동안에 각각 4개의 수동식 시료채취기를 사용하여 시료를 포집하였다.

② 포집율 (sampling rate) 결정

1/2, 1, 4, 8 시간동안 공기 중 유기용제를 포집하는 과정에서 개인용 펌프를 이용한 활성탄법을 같이 병행하였다. 활성탄법에서 얻은 값을 기준으로 사용하여 3 가지 유기용제에 대한 수동식 시료채취기의 포집율을 구하였다

(2) 정확도와 정밀도

n-헥산, 트리클로로에틸렌 및 톨루엔 등 3가지 유기용제를 $0.5 \times \text{TLV}$, $1.0 \times \text{TLV}$, $2.0 \times \text{TLV}$ 농도 수준에서 개인용 펌프를 이용한 활성탄법과 확산포집기를 각각 5 개씩 동시에 사용하여 측정하고 정확도와 정밀도를 산출하였다.

(3) 역확산

여러 개의 수동식 시료채취기를 3가지 유기용제에 대하여 $2 \times \text{TLV}$ 농도수준에 2시간 동안 노출시킨 후 그 중 4개를 농도가 zero인 공기에 5시간동안 노출시켜 역확산의 영향을 평가하였다.

(4) 저장성

3가지 유기용제에 대하여 $1.0 \times \text{TLV}$ 농도수준에 2 시간동안 수동식 시료채취기로 시료를 채취하였다. 이것을 상온과 냉장온도에서 보관하여 1일, 3일, 7일 간격으로 저장한 후 분석하여 안정성을 평가하였다.

(5) 기류에 대한 수동식 시료채취기의 방향

Exposure chamber 내부에 형성된 기류에 대해 ① 수직, ② 수평 방향으로 수동식 시료채취기를 배치하여 n-헥산, 트리클로로에틸렌, 톨루엔 등 3 가지 유기용제에 대하여 $1 \times \text{TLV}$ 의 농도수준에 2시간 동안 시료를 포집하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 활성탄의 성능 평가

1) 회수율

회수율은 흡착제의 탈착 효율과 시료의 전처리 및 분석 기기의 반응에 의한 오차를 고려하여 보정하기 위한 수단이다. 미국 NIOSH에서는 3개 이상의 농도 수준에서 75 % 이상의 회수율을 가져야한다고 권고하고 있다. 한국산 활성탄에서의 유기용제 회수율은 표 3에서 보는 바와 같다. 20 - 30 mesh의 활성탄은 92.5 - 98.8 %, 30 - 35 mesh의 활성탄은 97.1 - 106.9 % 및 40 - 80 mesh의 활성탄은 98.9 - 99.6 %를 나타내어, 크기에 따른 3 종류의 활성탄은 모두 90 %이상의 높은 회수율을 보였다.

40 - 80 mesh와 30 - 35 mesh크기의 활성탄의 경우 전반적인 회수율은 거의 100 %에 도달하였다.

2) 포집율 (sampling rate)의 일정성

포집율의 일정성은 비교표준편차 (RSD) 또는 변이계수 (CV)로 평가되는데, 그 값이 작을수록 일정성이 크다고 할 수 있다. 표 4에서 보는 바와 같이 20 - 30 mesh의 활성탄에서 포집율의 RSD는 9.5 %, 30 - 35 mesh의 활성탄의 경우 4.2 %, 40 - 80 mesh의 활성탄에서는 9.8 %로 30 - 35 mesh의 활성탄이 가장 낮은 값을 보였다. 일반적인 활성탄판의 활성탄이 40 mesh인데 그보다 훨씬 작은 40 - 80 mesh의 활성탄은 분석하는 데 있어 시료 손실의 확률이 클 것으로 추정된다.

위의 실험에서 활성탄을 선택하는 데 있어 회수율과 포집율의 일정성을 기준으로 평가하였지만 그 이외에도 포집 용량 (capacity), 사용의 편리성 등이 중요한 요인으로 고려되어야 한다. 일반적으로 포집 용량은 활성탄의 mesh가 작을수록, 즉 입자가 작을수록 비표면적이 커지므로 포집 용량이 증가한다. 사용의 편리성이란 시료를 포집한 수동식 시료채취기를

Table 3. Recovery of Organic Vapors Adsorbed in Korean-Made Activated Carbon by Particle Size of the Activated Carbon

Manufacturer	Particle Size, Mesh	Concentration Level*	Recovery**, %		
			Toluene Trichloroethylene n-Hexane		
D Company	20 - 30	Low	89.0	93.5	97.6
		Middle	94.2	96.9	100.6
		High	94.4	96.7	98.1
		Mean	92.5	95.7	98.8
		SD	3.06	1.91	1.61
S Company	30 - 35	Low	94.4	101.1	107.9
		Middle	99.7	100.4	107.9
		High	97.3	101.3	104.8
		Mean	97.1	100.9	106.9
		SD	2.65	0.47	1.79
S Company	40 - 80	Low	91.7	97.0	71.3
		Middle	102.0	99.5	110.9
		High	103.1	102.4	114.9
		Mean	98.9	99.6	99.0
		SD	6.29	2.70	24.1

* Concentration Level: Low = 10 - 20 ppm
Middle = 20 - 30 ppm
High = 30 - 65 ppm

** Recovery, % = $\frac{\text{Amount Measured, mg}}{\text{Amount Spiked (or Theoretical Value), mg}} \times 10$

Table 4. Estimated Sampling Rate of the Korean Passive Samplers for n-Hexane by Particle Size of the Activated Carbon*

Manufacturer	Particle Size, Mesh	Sampling Rate, mg/min	
		Mean	RSD
D Co.	20 - 30	24.81	0.095
S Co.	30 - 35	29.77	0.042
S Co.	40 - 80	25.80	0.098

* The n-hexane concentration in tested air was 85.6 ppm.

분석하는 과정에서 취급하기에 얼마나 편리한가를 말하는 것으로, 입자의 크기가 클수록 편리하다.

결과적으로 회수율, 유량, 포집 용량, 사용의 편리성 등 4 가지의 요인에 따라 평가해 볼 때 30 - 35 mesh의 활성탄이 확산 포집기의 사용에 가장 적절하다고 판단된다. 따라서 공기 중 유기용제에 대한 흡착제로서 30 - 35 mesh의 활성탄을 사용하

며, 기류 제어막으로 300 mesh의 스테인레스 철망을, 몸체로는 25 mm 카세트틀 이용하여 확산 포집기를 제작하였다.

2 한국산 수동식 시료채취기의 성능평가

1) 포집 용량

표 5와 그림 2 에서 보는 바와 같이 톨루엔, 트리

클로로에틸렌 및 n-헥산 등 3 가지 유기용제에서 시간에 따른 수동식 시료채취기의 흡착량이 선형성을 나타내고 있어 제작된 포집기의 포집 용량이 최소한 10시간 이상임을 알 수 있다.

2) 수동식 시료채취기의 포집율

시료포집시간과 유기용제 종류별로 본 포집율은 표 6과 같고, 농도와 물질별로 본 포집율은 표 7과 같다. 표에서 보는 바와 같이 포집율은 시료포집시간에 따라 변하고 공기중 유기용제 농도에 따라 다름을 알 수 있다. n-헥산의 경우 60분 까지는 포집율이 매우 높아서 37 - 71 ml/min 였으며 그 이후에는 감소함을 알 수 있었다. 그러므로 수동식 시료채취기를 사용할 때는 시료 포집시간을 최소한 2시간이상으로 할 것을 건의한다. 한편 공기중 유기용제농도에 따른 포집율을 보면 1/2 TLV에서의 포집율과 그 이상의 농도에서의 포집율간에는 차이가 있었다. 즉 1/2 TLV에서의 포집율은 22 - 23 ml/min로서 1 TLV와 2 TLV에서의 포집율 27 - 29 ml/min보다 낮았다. 그러므로 한국산 수동식 시료채취기를 사용할 때는 몇 개의 시료에 대하여 동시에 NIOSH방법으로 측정하여 포집율을 먼저 산출하

Table 5. Amount Adsorbed to the Korean Passive Sampler by Time and Material

Sampling Time, min	Average Amount Adsorbed, mg		
	Toluene	Trichloroethylene	n-Hexane
7.5	0.041	-	0.131
15	0.085	0.372	0.272
30	0.247	0.667	0.386
60	0.499	1.065	0.712
120	1.141	1.742	1.291
207	-	3.457	1.634
240	2.218	-	-
336	-	7.047	3.154
360	3.341	-	-
450	-	-	4.230
480	4.688	10.806	-
557	-	-	4.995
600	-	12.407	-
616	6.927	-	-

Note : Airborne concentrations in tested air:

Toluene 68 - 87 ppm

Trichloroethylene 139 - 160 ppm

Table 6. Estimated Sampling Rate of the Korean Passive Samplers by Sampling Time and Material Tested

Material	Sampling Time, min (t)	Amount Measured by Sampler mg (Q)	Concentration Measured by NIOSH Method		Calculated SR* ml/min
			mg/ m ³ (C)	ppm	
Toluene	15	0.085	257.1	68.2	22.04
	60	0.499	306.2	81.3	27.16
	240	2.218	326.1	86.5	28.34
	480	4.688	320.2	85.0	30.50
Trichloroethylene	15	0.372	859.9	160.0	28.84
	60	1.065	749.3	139.4	23.69
	210	3.457	782.4	145.6	21.04
	480	10.806	837.1	155.8	26.89
n-Hexane	15	0.272	255.7	72.6	70.92
	60	0.712	316.9	89.9	37.45
	207	1.634	304.1	86.3	25.96
	450	4.230	362.1	102.7	25.96

$$* \text{ SR = Sampling Rate} = \frac{Q}{(C)(t)} \times 1,000,000$$

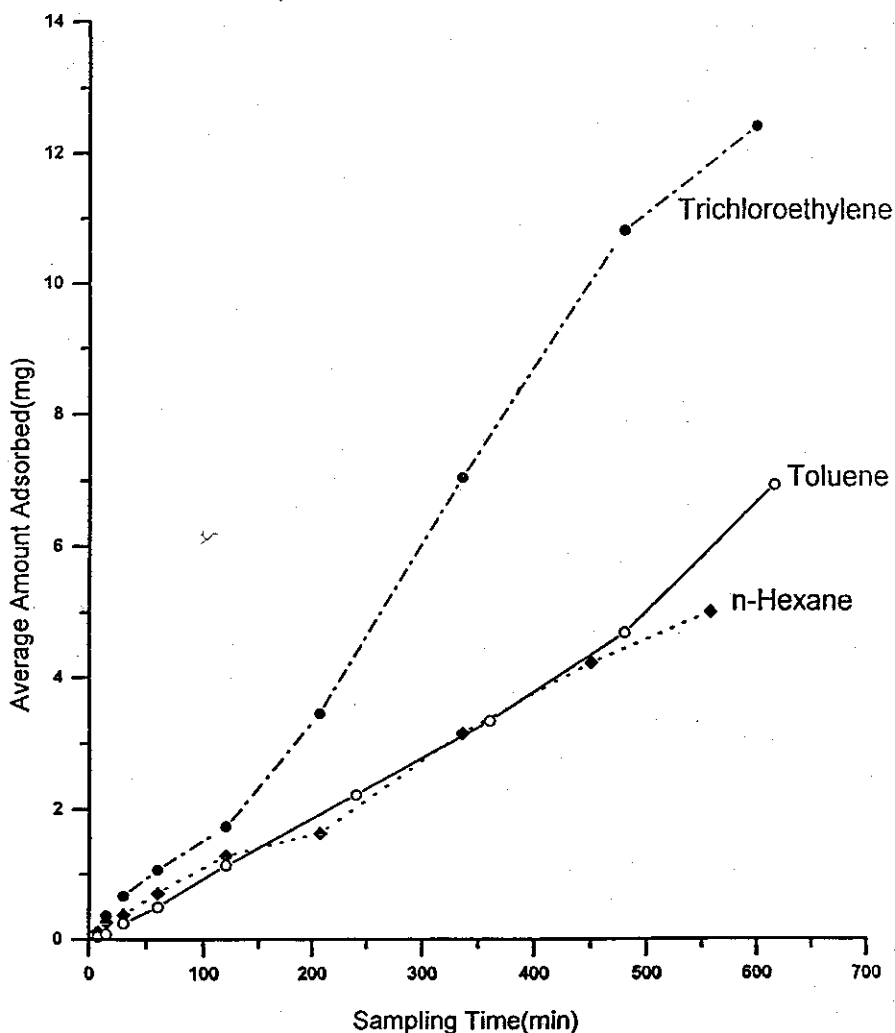


Fig. 2. Amounts of organic vapors adsorbed to passive sampler by time.

도록 건의한다. 그리고 농도에 따라 본 실험에서 나타난 포집율을 적용하도록 권장한다.

3) 역확산

표 8에서 보는 바와 같이 역확산의 의한 시료의 손실은 톨루엔의 경우 3.0 %, 트리클로로에틸렌의 경우 2.2 % 및 n-헥산의 경우 1.6 %로서 소량의 시료가 소실되었으나 그 차이가 통계적으로 유의하지 않았다.

4) 저장 안정성

1.0×TLV 농도 수준에서 2시간 동안 공기 중 유

기용제를 포집한 후 1일, 3일, 7일 동안 냉장보관 ($3.8 \pm 0.7^{\circ}\text{C}$)과 상온보관 ($21.8 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$)한 후 분석하였다. 포집한 당일의 분석치를 기준으로 1일, 3일, 7일 보관후 분석치의 정확도를 구하였다.

표 9에서 보는 바와 같이 온도에 따른 차이를 볼 수 없었으며 톨루엔의 경우 정확도가 37 - 42 %로서 다른 유기용제에서 보다 불량하였다. 본 연구결과로 미루어 볼때 수동식 시료채취기는 냉동에서 보관하는 것이 적절하였다.

5) 수동식 시료채취기의 방향

수동식 시료채취기의 면이 ① 기류와 마주칠 경우

Table 7. Sampling Rate of Korean Passive Samplers by Material and Concentration Level

Material	Concentration Level,	Amount Measured by Sampler,	Concentration Measured by NIOSH Method,		Calculated SR*, ml/min
		mg (Q)	mg/m ³ (C)	ppm	
Toluene	1/2 TLV	0.2201	84.84	22.5	21.62
	1 TLV	0.5705	167.60	44.5	28.37
	2 TLV	1.0347	315.53	83.7	27.33
Trichloroethylene	1/2 TLV	0.2927	107.51	20.0	22.69
	1 TLV	0.7420	215.58	40.1	28.68
	2 TLV	1.3489	411.02	76.5	27.35
n-Hexane	1/2 TLV	0.2226	84.52	24.0	21.95
	1 TLV	0.5603	168.09	47.7	27.78
	2 TLV	1.0192	320.03	90.8	26.54

$$* \text{ SR = Sampling Rate} = \frac{Q}{(C)(t)} \times 1,000,000$$

where sampling time t = 120 minutes

Table 8. Reverse Diffusion of Organic Vapors in the Korean Passive Samplers

Material Tested	Amount, mg		Percent Loss (A-B)/A x 100
	Without Exposure* (A)	With Exposure** (B)	
Toluene	1.058	1.026	3.0
Trichloroethylene	1.382	1.351	2.2
n-Hexane	1.043	1.026	1.6

* Without Exposure (A): Organic vapors were collected for two hours and immediately analyzed.

** With Exposure (B): Organic vapors were collected for two hours and the samplers were exposed to clean air for five hours to evaluate reverse diffusion.

와 면이 ② 하방으로 향하여 기류와 직각으로 만날 경우를 택하여 1.0×TLV농도 수준에서 2 시간 포집한 후 결과를 비교하였다. '① 방향'의 값을 기준으로 '② 방향'의 값을 상대 백분율로 나타냈다.

Table 10에서 보는 바와 같이 n-헥산의 경우 87.0 %, 트리클로로에틸렌의 경우 87.2 % 및 톨루엔의 경우 86.8 %로서 전반적으로 아래를 향한 포집기의 포집량이 적었다. 그 차이는 통계적으로 유의하였다. 기류에 대해 포집기의 위치가 달라짐에 따라 포집량이 달라지는 것은 기류에 의한 포집기의 포집율이 영향을 받기 때문이다(Feigley와 Lee, 1987).

IV. 결 론

작업장에서 자주 측정되고 있는 유기용제 중 n-헥산, 트리클로로에틸렌 및 톨루엔 등에 대해 한국산 수동식 시료채취기를 개발하였다. 몸체는 25mm 카세트틀을 이용하였으며, 활성탄은 최수율, 포집율의 일정성, 포집 용량, 사용의 편리성 등을 고려하여 국산 활성탄 중에서 30 - 35 mesh인 것을 이용하였다. 기류제어막으로는 300 mesh의 스테인레스 철망을 이용하였다. 개발된 수동식 시료채취기의 성능

Table 9. Stability of Sampled Materials in the Korean Passive Samplers by Temperature and Time

Time, Day	Items Calculated	Amount of Material, mg					
		Toluene		Trichloroethylene		n-Hexane	
		Room	Refrig.	Room	Refrig.	Room	Refrig.
Day 0 (A)*	Mean	0.9974	-	0.9974	-	0.7569	-
	RSD	0.061	-	0.061	-	0.052	-
Day 1	Mean	0.7231	0.6549	0.9365	0.8541	0.7142	0.6559
	RSD	0.067	0.040	0.066	0.035	0.066	0.047
	Bias**	0.275	0.343	0.061	0.144	0.056	0.133
	Accuracy***	40.9	42.3	19.3	21.4	18.8	22.7
Day 3	Mean	0.7063	0.7533	0.9273	0.9951	0.7114	0.7586
	RSD	0.056	0.073	0.0048	0.067	0.052	0.074
	Bias	0.292	0.245	0.070	0.002	0.060	0.002
	Accuracy	40.4	39.1	16.6	13.6	16.4	15.0
Day 7	Mean	0.7371	0.6435	0.9670	0.8473	0.7300	0.6379
	RSD	0.081	0.008	0.082	0.002	0.068	0.000
	Bias	0.261	0.355	0.030	0.150	0.036	0.157
	Accuracy	42.3	37.1	19.4	15.4	17.2	15.7

* Data on Day 1 were used as reference values (A).

$$** \text{ Bias} = \frac{|(\text{Value Measured on Each Time}) - A|}{A}$$

$$*** \text{ Accuracy} = \{ \text{Bias} + 2(\text{RSD}) \} \times 100$$

Table 10. Performance of the Korean Passive Samplers by Sampling Direction

Material Tested	Amount Sampled, mg		Percent Difference B/A x 100
	Facing Wind (A)	Facing Down (B)	
Toluene	0.5579	0.4834	86.8
Trichloroethylene	0.7275	0.6346	87.2
n-Hexane	0.5507	0.4793	87.0

을 실험실 조건에서 평가한 결과 실험대상 물질에 대해서는 기존의 평가방법에 의한 결과에 부합하는 것으로 나타났다. 수동식 시료채취기의 포집율은 포집시간과 공기중 유기용제 농도에 의하여 변할 수 있으므로 현장조사할 때 먼저 수동식 시료채취기와 NIOSH공정시험법을 동시에 적용하여 포집율을 산출한 후 해당 사업장에서 수동식 시료채취기를 전적으로 사용하기를 건의한다.

현재 수입되고 있는 외국산 수동식 시료채취기는

고가이므로 현실적으로 사용하기에 어려우므로 본 연구에서 개발된 한국산 수동식 시료채취기는 앞으로 우리나라에서 널리 사용될 수 있으리라 기대한다.

참 고 문 헌

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH) : *Air Sampling Instruments for evaluation of atmospheric contaminants*, 7th ed., Cincinnati, Ohio, ACGIH, 1989, 157-162

- Ballesta PP, Ferradas EG, Aznar AM : *Desorption Isotherms of Volatile Organic Compounds Adsorbed on Activated Charcoal*. *Am Ind Hyg Assoc J* 1995; 56(2):171
- Brown RH, Harvey RP, Purnell CJ, Saunders KJ : *A Diffusive Sampler Evaluation Protocol*. *Am Ind Hyg Assoc J* 1984; 45(2):67
- Cassinelli ME, Hull RD, Crable JV, Teass AW : *Protocol for Evaluation of Passive Monitors*. In *Diffusive Sampling: An Alternative Approach to Workplace Air Monitoring*, edited by A.Berlin, R.H.Brown, and K.J.Saunders. Royal Society of Chemistry, London, 1987, 190-202
- Du Pont : *PRO-TEK Colorimetric Air Monitoring Badge System Laboratory Validation Report, Ammonia Badge, Type C-10*. E.I.DuPont de Nemours and Company, Wilmington, 1981
- Feigley CE, Lee BM : *Determination of Sampling Rates of Passive Samplers for Organic Vapors Based on Estimated Diffusion Coefficients*. *Am Ind Hyg Assoc J* 1987; 48(10):873
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) : *Documentation of NIOSH Validation Tests*. NIOSH 77-185, Cincinnati, NIOSH, 1977
- NIOSH : *NIOSH Manual of Analytical Methods*, 3rd ed., Cincinnati, NIOSH, 1994
- Palmes ED, Burton RM, Ravishanker K, Solomon JJ : *A Simpler Mathematical Model for Diffusional Sampler Operation*. *Am Ind Hyg Assoc J* 1986; 47(7):418
- Rose VE, Perkins JL : *Passive Dosimetry - State of the Art Review*. *Am Ind Hyg Assoc J* 1982; 43:605
- Shotwell HP, Caporossi JC, McCollom RW, Mellor JF : *A Validation Procedure for Air Sampling Analysis Systems*. *Am Ind Hyg Assoc J* 1979; 40:737
- Yao C, Krueger DC : *A Multipurpose Industrial Hygiene Controlled Atmosphere Testing Chamber*. *Am Ind Hyg Assoc J* 1993; 54(6): 313