

공기중 유기용제 농도 측정에 있어서 수동식 시료채취기의 성능평가 및 한국산 수동식 시료채취기의 개발에 관한 연구 제 1 부 : 외국산 수동식 시료채취기의 성능 평가

서울대학교 보건대학원 산업보건학교실

백남원 · 박미진 · 윤충식

— Abstract —

Evaluation of Commercially Available Passive Samplers and Development of New Passive Samplers Part 1 : Evaluation of Commercially Available Passive Samplers

Nam Won Paik, Mi Jin Park and Chung Sik Yoon

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

This study was performed to evaluate the performance of three passive samplers made in U.S.A. Three passive samplers selected for this study included products made by 3M, Gilian, and SKC in U.S.A. Three organic solvents, such as toluene, trichloroethylene, and n-hexane which are used frequently in Korean industry were selected for the study. Conclusions obtained from this study are summarized as follows.

1. For toluene and trichloroethylene, the overall accuracy of the results from all of three products was within 25 %, which is the criteria recommended by the U.S. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). For n-hexane, the overall accuracy of the results from two products except 3M was exceeding 25 %. Thus 3M product showed the best accuracy among three products.
2. When passive samplers collected organic vapors were exposed to clean air for two hours, there were 12 - 16 % loss of organic vapors due to reverse diffusion in Gilian products. There was no significant loss in results from other two products.
3. Air velocity affected greatly on the performance of passive samplers which did not have permeation membrane. At high velocity, 100 cm/sec, accuracies of results from Gilian and SKC were 57 -

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

108 and 128 - 164 %, respectively. However, the results from 3M samplers, which contain permeation membrane, indicated accuracy below 25 %.

4. When passive samplers collected organic vapors for eight hours, the accuracy was reduced. Thus, it is recommended that passive samplers be used for less than four hours.

Key Words : Passive Sampler, Dynamic System, Overall Accuracy, Storage Stability, Reverse Diffusion,

I. 서 론

산업장에서 발생하는 화학적 요인 중에서 특히 유기용제는 그 사용이 광범위하고 작업과정 중에 가스나 증기의 형태로 공기중에 존재하므로, 호흡기를 통해 쉽게 인체에 흡수되어 많은 근로자들에게 건강상의 장애를 초래할 수 있다.

작업환경중 유기용제를 포집하고 분석하는 방법에는 흡착제 튜브나 수동식 시료채취기 ('passive sampler' 또는 확산 포집기, 이하 passive sampler로 표시)로 유기용제를 포집하여 가스 크로마토그래피로 분석하는 방법과 직독식 방법이 널리 사용되고 있다. 직독기는 포집과 분석이 즉시 이루어져 작업장의 순간 농도를 측정할 수는 있다는 장점이 있으나, 각 물질에 대한 특이성 (specificity)이 낮은 것이 단점이다. 흡착제 튜브를 사용하는 방법은 공기포집용 펌프를 흡착제 튜브에 연결하여 능동적 (active)으로 공기중 시료를 포집하는 것으로 이때의 흡착제로는 활성탄, 실리카 겔 등이 사용된다. 이 방법은 미국 노동성 산업안전보건청 (Occupational Safety and Health Administration, OSHA)과 미국 국립산업안전보건연구원 (National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서 권고하는 '공정시험법'으로 우리나라 노동부에서도 공식적인 방법으로 채택하고 있다. 이 방법은 정확도와 정밀도가 우수한 반면 시료포집 과정이 복잡하다는 단점이 있다.

한편 개인용 시료를 포집할 경우 근로자가 작업시간동안 계속하여 펌프를 착용하고 있어야 하고, 시료포집 전후에 펌프의 유량을 보정하고 배터리를 충전해야 하는 단점이 있다. 이에 비해 최근에 개발된 수동식 시료채취기는 펌프가 필요없으므로 착용이 편리하고 펌프의 보정이나 충전에 드는 시간과 노동

력을 절약할 수 있다는 장점이 있다. 그러므로 일부 국가에서는 일정한 기준에 적합할 경우 기존의 공정시험법을 대체할 수 있도록 허용하고 있다.

확산 (diffusion)에 근거한 시료포집방법의 시작은 1920년대 후반으로 거슬러 올라가며 당시의 시료포집기는 단지 정성적인 결과를 얻을 수 있는 것이었다. 1973년 Palmes 등이 이산화황을 포집하기 위해 개발한 tube 형태의 확산포집기가 정량적인 결과를 얻을 수 있는 최초의 수동식 시료채취기가 되었다. Palmes의 포집기 이후로 확산에 근거한 다양한 형태의 포집기들이 개발되어 상품화되었다. 이것들은 공기 (air-gap)을 통한 공기의 확산이나 막을 통과하는 투과성질을 이용하여 시료포집율을 조절하여 설계되었으며 확산과 투과 (permeation)는 'Fick의 확산에 관한 제 1법칙'으로 설명된다. 포집하고자 하는 오염물질의 공기중 농도와 수동식 시료채취기내부의 농도사이의 기울기, 시료포집 시간, 공기 중에 노출되는 포집기의 단면적 등에 관한 함수로 포집기에 포집된 시료의 총량을 알 수 있다. 이 관계식을 실제 작업환경 중에서 시료를 포집할 때 적용할 수 있도록 하기 위한 연구가 진행되었으며 영향을 미치는 요인으로서 농도가 일정하지 않을 경우 (nonsteady-state), 흡착제가 포화상태에 이르는 경우, 포집기 표면의 기류, 온도와 압력 등의 영향을 조사하였다.

현재 우리나라에서는 외국산 수동식 시료채취기가 판매되고 있으나 아직 공정시험법으로 채택되지 않고 있으며 고가이므로 여러가지 장점에도 불구하고 널리 이용되지 못하고 있는 실정이다. 작업환경측정에 있어서 혁명적인 방법으로 대두되고 있는 수동식 시료채취기를 우리나라에 도입하기 위해서는 먼저 기존의 제품들이 적절한 성능을 가지고 있는지의 여부를 평가하여 도입의 타당성 여부를 검증하여야 한다.

본 연구의 목적은 공기중 유기용제 농도의 측정에

있어서 현재 시판되고 있는 외국산 수동식 시료채취기의 성능을 평가하기 위하여 측정치의 정확도와 정밀도를 계산하고, 이 방법을 국내에 도입할 수 있는지의 타당성을 조사하는데 있다.

II. 연구대상 및 방법

1. 재료 및 방법

외국산 수동식 시료채취기의 성능과 'NIOSH 공정시험법'의 성능을 비교하여 현재 국내에서 판매되고 있는 외국산 수동식 시료채취기의 정확도를 평가하였다. 수동식 시료채취기의 성능을 평가하려면 기지농도의 유기용제와 일정한 기류와 습도를 형성할 수 있는 chamber가 있어야 한다. Chamber는 분석하고자 하는 물질과 반응하지 않아야 하며 일정한 조건의 대기를 발생할 수 있어야 한다. 또한 chamber는 수동식 시료채취기 및 별도의 포집장치 (본 실험에서는 'NIOSH 공정시험법'인 활성탄관법)를 동시에 설치할 수 있을 정도의 크기를 가져야 한다.

기준값 또는 이론치 (reference value 또는 theoretical value)로는 활성탄관을 이용한 'NIOSH 공정시험법'에 의한 값을 이용하였고 매 실험마다 3개의 시료를 포집한 후 평균값을 산출하였다.

1) 대상 수동식 시료채취기

수동식 시료채취기로는 국제적으로 널리 사용되고 있는 다음 3종을 대상으로 하였으며 각각에 대한 설명은 Table 1과 같다.

- (1) 미국 SKC회사 제품 'Passive Monitor'
- (2) 미국 Gilian회사 제품 'Trace Air, OVM-2 Badge'
- (3) 미국 3M회사 제품 '3500 Organic Vapor Monitor'

2) 실험대상 유기용제

우리나라 산업장에서 널리 사용하고 있는 물질로서 방향족 탄화수소인 톨루엔 (HPLC grade, Fischer Scientific제품), 할로젠화 탄화수소인 트리클로로에틸렌 (TCE, A.C.S. grade, Tedia 제품) 및 지방족 탄화수소인 n-헥산 (HPLC grade, Aldrich 제품) 등 3종을 사용하였다.

3) 동적 방법 (dynamic system)에 의한 기지농도 제조

기지 농도를 만드는 방법은 정적인 방법 (static system)과 동적인 방법 두 가지로 분류할 수 있다. 정적방법은 일정량의 증기나 가스를 부피를 알고 있는 용기에 넣어 일정농도로 만드는 방법으로 표면흡착에 의한 증기의 손실이 일어날 수 있고 혼합물의 부피가 제한되어 있다는 단점이 있다. 동적방법은 가스나 공기 및 증기를 계속적으로 공급해 줄 수 있는 방법으로 평형을 이룬 상태에서 벽에 의한 손실은 무시할 수 있다. 먼저 chamber를 제작하고 동적방법을 이용하여 기지농도의 유기용제를 제조하였다 (NIOSH, 1979; Levine 등, 1986; ACGIH, 1989; Brown 등, 1984).

① Chamber의 제작

포집기를 개발 평가 하는데 사용할 수 있는 다목적 chamber를 Yao등이 만든 방법과 유사하게 제작하였다 (Yao와 Krueger, 1993). 재질은 스테인레스 스틸이고 크기는 $30 \times 20 \times 20 \text{ cm}^3$ 이다. Chamber내부에 일정한 기류를 형성할 수 있도록 송풍기를 설치하였다. 또한 앞면과 측면에 출구를 설치하여 측면에서는 chamber의 온도, 습도, 기류를 측정하고 앞면에는 3개의 능동 펌프와 연결할 수 있도록 하였다. 내부에는 스테인레스 줄을 설치하여

Table 1. Characteristics of Passive Samplers by Manufacturer

Manufacturer	Mechanism	Type of Sorbent	Amount of Sorbent (mg)	Number of Layer
3M	permeation	wafer	350	single
			300	single
Gilian	diffusion	strip	600	double
			170	single
SKC	diffusion	granular	340	double

입구로부터 같은 거리에 포집기들을 장치할 수 있게 하였다. 송풍기로 인해 온도가 상승하는 것을 방지하기 위해 송풍기가 설치되어 있는 chamber 외부에 냉각시설을 설치하였다.

② 유기용제 증기의 발생 및 기지농도 제조

Permeater (PD-1B, 가스텍, Japan)의 확산 튜브에 syringe pump (Orion, Sage Pump Model M365)를 이용하여 톨루엔, 트리클로로에틸렌 및 n-헥산을 넣어 필요한 농도의 증기를 발생시키고 회석가스(N₂ 또는 압축공기)를 혼합하여 원하는 기지농도를 만들었다. 식 (1)에서 보는 바와 같이 여기에서 발생하는 증기의 농도는 증기의 확산속도에 비례하고 회석가스량에 반비례한다.

$$C = \frac{KDr10^3}{F} \dots\dots\dots (1)$$

C : 증기의 농도 (ppm)

Dr : 확산 속도 (mg/min)

F : 회석가스량 (ml/min)

K : 가스중량을 용적으로 변환하기 위한 계수

유기용제를 발생시키는 permeater와 chamber 사이에 송풍기를 두어 기지농도가 균일하게 혼합되도록 하였다. 농도가 일정하게 유지되는지를 보기 위하여 혼합장치에서 가스 시린지 (gas tight syringe 81530, Hamilton Co, USA)로 기체를 뽑아 가스 크로마토그래피를 이용하여 계속적으로 농도를 측정하였다. 회석가스로는 실험실 공기를 압축하여 이용하였고 저습의 경우 질소 가스를 이용하였다. 유기용제를 발생시켜 농도가 충분히 안정된 후 포집 하였으며 포집 전후 기 후 측정계 (Climomaster Model 6511, Kanomax, Japan)를 이용하여 chamber내의 기류, 온도, 습도를 측정하였다. 포집시간은 실험내용에서 특별히 언급되지 않은 한 1시간으로 하였다.

4) 공기중 유기용제 농도 측정방법

미국 'NIOSH 공정시험법'에 따라 톨루엔과 n-헥산은 Method No. 1500을 이용하여 측정하였고, 트리클로로에틸렌은 Method No. 1022에 의해 측정하였다. 유기용제를 탈착시키기 위해 활성탄관법의 경우 활성탄을 5 ml 유리병에 담아 이황화탄소

(CS₂, HPLC grade Sigma-Aldrich, USA) 2 ml를 넣고 30분간 흔들어 주면서 탈착하였다. 3M 포집기에는 이황화탄소 1.5 ml, SKC 포집기에는 이황화탄소 2 ml를 넣고 가끔 조심스럽게 흔들어 주면서 1시간동안 탈착하였다. Gilian 포집기는 흡착대를 5 ml 유리병에 옮기고 이황화탄소 1.5 ml를 넣은 다음 가끔 가볍게 흔들어 주면서 1시간 동안 탈착하였다.

분석은 가스 크로마토그래피 (Gas Chromatography, Model HP 5890A, Hewlett Packard 사, USA)에 시료액을 미량주사기 (Microsyringe, ITD Corporation)로 주입하고 peak의 면적을 구한 후, 표준액 주입에 의한 면적과 비교하여 농도를 산출하였다. 매 실험마다 10개 농도수준의 표준액을 만들어 분석하여 검량선을 구하였다. 주입에 의한 오차를 최소화하기 위하여 벤젠을 내부 표준물질 (internal standard)로 사용하였고, 실험에서 구한 탈착효율로 농도를 보정하였다.

2. 실험내용

1) 정확도와 정밀도

톨루엔, 트리클로로에틸렌 및 n-헥산의 농도를 3가지 수준 (Threshold Limit Values, 이하 TLVs의 0.5배, 1배 및 2배)으로 만들어 각 수준마다 각각의 수동식 시료채취기로 3개씩 시료를 채취하였다. 그리고 이때 활성탄관법으로 동시에 시료를 포집하여 분석하였다.

2) 분석 회수율

3가지 농도수준 (TLV의 0.5배, 1배 및 2배; 이하 0.5 TLV, 1 TLV, 2 TLV로 표시)에서 1시간 동안 노출될 경우에 해당하는 혼합물질 (톨루엔, 트리클로로에틸렌 및 n-헥산)의 양을 3 종류의 수동식 시료채취기에 주입하여 회수율을 구하였다.

3) 역확산 (Reverse Diffusion)

수동식 시료채취기를 이용한 유기용제의 포집은 확산에 의한 것이므로 일정 양이 포집된 후 다시 유기용제가 포함되지 않은 공기에 노출되었을 때 포집기에 흡착되었던 물질이 떨어져 나가는 역확산이 일어나는지를 알아보았다. 2 TLV 수준에서 2시간 폭로된 것을 바로 분석한 것과 2 TLV 수준에서 2시간 폭로한 다음 2시간동안 유기용매가 들어있지 않은 공기에 노출시킨 후 비교 분석하였다.

4) 8시간 포집

수동식 시료채취기의 최대 포집시간은 단일 물질 인 경우 포집기가 흡착할 수 있는 포화량의 3분의 2 를 포집할 수 있도록 추천하고 있다. Cassinelli 등 (1987)의 실험에서는 최대 추천 포집시간으로 8시간을 말하고 있다. 본 실험에서는 상온, 상승도 및 면속도 20 cm/sec 이상의 조건에서 농도 0.5 TLV 수준의 공기를 활성탄관과 3종의 수동식 시료채취기를 이용하여 8시간 포집 분석하였다.

5) 기류

면 속도를 저 기류 (10 cm/sec)와 고 기류 (100 cm/sec)로 나누어 상온에서 평가하였다.

6) 습도

상온에서 고습 (80 %)과 저습 (10 %)으로 나누어 유기용제를 포집 분석하였다. 고습실험에서는 압축공기 습도발생장치를 이용하여 고습을 유지하였으며 저습실험에는 질소(N_2)를 이용하였다.

7) 자료의 분석과 해석

3가지 농도 수준에서 정확도와 정밀도를 보았으며, 미국 NIOSH에서 제시한 방법에 따라 '포괄적 정확도'(Overall Accuracy)가 $\pm 25\%$ 이내에 드는가를 조사 하였다 (Brown 등, 1984). 정밀도를 평가하기 위하여 변이계수(coefficient of variation) 또는 비교표준편차 (relative standard deviation)를 계산하였다. 정확도 계산에 있어서는 NIOSH공정시험법에 의하여 측정된 값을 참값으로 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 수동식 시료채취기의 정확도

활성탄관법으로 측정한 값을 기준값으로 하여 수동식 시료채취기로 측정한 값의 '포괄적 정확도(overall accuracy)'를 식(2)를 이용하여 계산하였다(Lautenberger 등, 1980 ; Brown 등, 1984).

$$\text{정확도}(\%) = \pm [|\bar{b}| + 2 \overline{CV}] \times 100 \dots (2)$$

여기서 $|\bar{b}|$ 평균 bias의 절대치

$$|\bar{b}| = \frac{|\sum N_i (\bar{X}_i - X_i) / X_i|}{\sum N_i}$$

N_i : 농도에서 취해진 측정 포집기의 갯수

\bar{X} : 특정 포집기에서 취해진 확산포집기의 평균 농도

X_i : 활성탄관법에 의해 측정된 기준값

\overline{CV} : 변이계수의 평균

$$\overline{CV} = \sqrt{\frac{\sum (N_i - 1) (CV_i)^2}{\sum (N_i - 1)}}$$

CV_i : 농도에서의 변이계수 $CV_i = \frac{S_i}{X_i}$

S_i : 농도에서의 표준편차

3가지종류의 수동식 시료채취기를 이용하여 측정한 값의 포괄적 정확도를 구한 결과는 Table 2 - Table 4에 나타나 있고 이 결과를 요약하면 Table 5와 Fig. 1과 같다. 분산분석 (analysis of variance test)을 통하여 포괄적 정확도가 sampler의 종류와 대상 유기용제에 의하여 영향을 받는지의 여부를 평가하였다. 정확도는 제품별로 유의한 차이가 있었고 3M회사 제품이 가장 우수하여 3가지 물질에 대하여 모두 NIOSH에서 제시하는 기준인 25 %이 내로서 적합하였다. 다음으로 정확도가 우수한 제품은 Gilian 회사 제품이었으며 톨루엔과 트리클로로에틸렌에 대해서는 적합하였으나 n-헥산에 대해서는 정확도가 46 %로서 부적합하였다. 3가지 물질에 대해서 전반적으로 정확도가 떨어지는 제품은 SKC회사 제품이었다. 또한 포괄적 정확도를 물질별로 볼때 유기용제의 종류에 따라 유의한 차이가 있어서 톨루엔과 트리클로로에틸렌에 대해서는 모두 적합하였으나 n-헥산에 대해서는 정확도가 떨어졌다.

2. 분석회수율

Table 6에서 보는 바와 같이 분석회수율은 활성탄관법이 99-100 %인데 비해 3M 포집기는 99-102 %, Gilian 포집기는 96-108 % 및 SKC 포집기는 97-104 %였다. 수동식 시료채취기의 회수율은 흡착부분에 이황화탄소가 미량 존재하여 표준용

Table 2. Accuracy of Passive Samplers in Toluene Determination

Concentration Level	Item Calculated	Data by Sampling Method			
		NIOSH	3M	Gilian	SKC
1/2 TLV	Mean, ppm	29.7	30.6	31.2	31.4
	SD, ppm	0.66	0.50	0.82	0.85
	RSD	0.02	0.02	0.03	0.03
	Bias*		0.03	0.05	0.06
	Accuracy**, %		7.0	11.0	12.0
1 TLV	Mean, ppm	33.0	34.0	37.1	36.7
	SD, ppm	0.36	1.15	1.63	1.11
	RSD	0.01	0.03	0.04	0.03
	Bias		0.03	0.12	0.11
	Accuracy, %		9.0	20.0	17.0
2 TLV	Mean, ppm	80.9	89.6	81.6	80.7
	SD, ppm	2.47	2.03	2.88	11.82
	RSD	0.03	0.02	0.04	0.15
	Bias		0.11	0.01	0.00
	Accuracy, %		15.0	9.0	30.0
	Overall RSD	0.02	0.02	0.04	0.09
	Bias		0.06	0.06	0.06
	Accuracy, %		10.0	14.0	24.0

$$* \text{ Bias} = \frac{(\text{Value Measured by Specific Method}) - \text{A}}{\text{A}}$$

where A = Value measured by NIOSH method

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

액에 비해 이황화탄소의 유효부피가 작아져 탈착효율이 100 %를 넘을 수도 있다 (SKC, 1994).

미국 NIOSH에서 제시한 기준은 0.5 TLV 이상의 농도수준에서 탈착을 75 % 이상이다(Cassinelli 등, 1987). 분석회수율은 활성탄의 양, 유기용제의 양, 탈착용액의 양, 다른 용제들의 공흡착, 온도, 오염물의 화학 반응 및 포집기의 포집율에 따라 달라질 수 있다 (Lautenberger 등, 1980).

3. 역확산 (Reverse Diffusion)

역확산은 (1) 흡착된 유기용제가 물을 포함한 다른 종류의 물질과 흡착부위에서 경쟁할때 (2) 고 농도의 유기용제에 폭로 된 후 상당기간 동안 매우 낮은 농도에 폭로되는 경우 및 (3) 유기용제 폭로이후

오랜시간 저장할 때 중요한 문제로 대두될 수 있다 (Cassinelli 등, 1987).

Table 7과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 2시간 동안 2 TLV 농도에 폭로 시킨 후 다시 2시간 동안 오염되지 않은 공기에 폭로시켰을때 2시간 동안 2 TLV 농도에만 폭로시키고 바로 분석한 값과 제품에 따라 많은 차이가 있었다. 3M제품에서는 손실이 없었고 SKC에서는 1 - 3 %의 적은 손실이 있었으나 Gilian제품에서는 12 - 16 %의 손실을 보였다.

4. 기류에 의한 영향

기류에 따른 수동식 시료채취기의 성능은 Table 8-9 및 Fig. 3과 같다. 작업장의 공기 속도는 확산포집기의 포집효율에 영향을 줄 수 있다. 실제 확산력 차

Table 3. Accuracy of Passive Samplers in Trichloroethylene Determination

Concentration Level	Item Calculated	Data by Sampling Method			
		NIOSH	3M	Gilian	SKC
1/2 TLV	Mean, ppm	27.6	27.8	27.9	27.9
	SD, ppm	0.51	1.10	0.87	0.75
	RSD	0.02	0.04	0.03	0.03
	Bias*	0.00	0.01	0.01	0.01
	Accuracy**, %	0.01	9.0	7.0	7.0
1 TLV	Mean, ppm	47.3	48.2	51.8	51.8
	SD, ppm	0.50	1.61	2.20	2.03
	RSD	0.01	0.03	0.04	0.04
	Bias	0.04	0.02	0.10	0.10
	Accuracy, %	0.00	8.0	18.0	18.0
2 TLV	Mean, ppm	91.7	99.2	92.0	90.3
	SD, ppm	2.88	2.59	3.25	12.2
	RSD	0.03	0.03	0.04	0.14
	Bias	0.08	0.08	0.00	0.02
	Accuracy, %	0.02	14.0	8.0	30.0
	Overall RSD	0.02	0.03	0.04	0.09
	Bias	0.04	0.04	0.04	0.04
	Accuracy, %	0.02	10.0	12.0	22.0

$$* \text{ Bias} = \frac{I(\text{Value Measured by Specific Method}) - A}{A}$$

where A = Value measured by NIOSH method

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

체는 공기의 흐름과 무관하지만 움직이는 공기가 확산 경로 즉 확산 길이를 변화시켜 포집에 영향을 줄 수 있다. 정체공기와 같이 기류가 작은 경우는 확산 경로의 길이가 증가하고 고 기류의 경우는 확산 경로의 길이가 짧아지는 효과를 예상할 수 있다.

고 기류 (100 cm/sec)에서 포집한 값과 저 기류 (10 cm/sec)에서 포집한 값사이에는 정확도에 있어서 유의한 차이가 있었고 고 기류는 측정치의 정확도를 크게 악화시켰다. 또한 제품간에도 유의한 차이가 있어서 3M 제품이 가장 좋은 정확도를 보였다. 고 기류에서는 3M 제품외에는 전반적으로 NIOSH의 기준인 25 %를 초과하여 부적합하였다. 3M포집기는 과대 평가를 보이지 않았는데 이것은 확산 영역이 통로 (tube, pore or channel)로 되어있는 Gilian제

품과 SKC제품과는 달리 3M 제품은 투과막 (permeable membrane)으로 되어있기 때문이다. 투과막으로 되어있는 포집기는 흡착대와 바깥 공기와의 농도 경사에 의한 포집에서 일차적으로 투과막 부분에서 공기의 속도가 완화 되어 확산경로의 길이에 영향을 주지않기 때문인 것으로 생각된다.

저 기류에서는 포집기 속으로 들어간 공기가 정체 되어 확산 길이가 연장된 것과 같은 효과, 즉 과소 평가는 관찰되지 않았다. n-헥산은 저 기류에서도 정확도가 적절하였으며, 이는 수동식 시료채취기의 포집능력자체에 기인한 것으로 생각된다.

5. 습도에 의한 영향

고 습도는 흡착부위에서 유기용제와 수분의 경쟁

Table 4. Accuracy of Passive Samplers in n-Hexane Determination

Concentration Level	Item Calculated	Data by Sampling Method			
		NIOSH	3M	Gilian	SKC
1/2 TLV	Mean, ppm	36.9	36.8	48.7	41.1
	SD, ppm	0.88	3.07	2.78	0.84
	RSD	0.02	0.08	0.06	0.02
	Bias*		0.00	0.32	0.11
	Accuracy**, %		16.0	44.0	15.0
1 TLV	Mean, ppm	42.9	44.5	61.5	50.5
	SD, ppm	0.55	1.31	2.70	2.43
	RSD	0.01	0.03	0.04	0.05
	Bias		0.04	0.43	0.18
	Accuracy, %		10.0	51.0	28.0
2 TLV	Mean, ppm	92.4	102.2	122.7	100.1
	SD, ppm	2.77	3.55	4.85	11.85
	RSD	0.03	0.03	0.04	0.12
	Bias		0.11	0.33	0.08
	Accuracy, %		17.0	41.0	32.0
	Overall RSD	0.02	0.05	0.05	0.08
	Bias		0.05	0.36	0.12
	Accuracy, %		15.0	46.0	28.0

$$* \text{ Bias} = \frac{|(\text{Value Measured by Specific Method}) - \text{A}|}{\text{A}}$$

where A = Value measured by NIOSH method

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

을 일으켜 유기용제의 흡착력을 떨어뜨릴 수 있다. 고습 (80%) 조건에서 1시간동안 측정 한 측정치의 정확도는 Table 10과 Fig. 4에서 보는 바와 같다. 3M제품의 정확도가 떨어졌으며 ANOVA test를 실시한 바 제품이나 물질에 따른 차이는 볼 수 없었다.

6. 8시간 시료포집

시료포집에 있어서 최대 포집시간은 단일 물질인 경우 포화 흡착량의 3분의 2에 달하는 시간으로 알려져 있는데 Cassinelli등은 최대 포집시간으로 8시간을 추천하고 있다(Cassinelli 등, 1987).

본 실험에서는 톨루엔, 트리클로로에틸렌 및 n-헥산의 혼합물질이 각각 1/2 TLV 수준으로 존재할 때 활성탄관과 3종의 수동식 시료채취기를 이용하여

8시간 동안 시료를 포집하였다. 실험결과는 Table 11과 Figure 5와 같다. ANOVA test결과 제품과 유기용제의 종류에 따른 차이는 유의하지 않았다. 3M제품의 정확도는 29-48 %, Gilian제품의 정확도는 16-47 %, 및 SKC제품의 정확도는 24-66 % 였다. 따라서 8시간동안 시료를 채취하는데는 많은 오차가 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 4시간미만의 시료를 채취하는 것이 적절하리라 판단된다.

7. 저장성

3종류의 수동식 시료채취기를 이용하여 채취한 시료를 상온 (27.2±1.6 °C)과 냉장온도 (3.8±0.7 °C)에 2주, 3주 및 4주동안 보관하면서 분석한 결과를 포집 당일에 분석한 값과 비교하여 상대백분율을 구하였다. 3M 포집기의 경우 상온과 저온에서 포집

Table 5. Accuracy of Passive Samplers by Material, Concentration and Manufacturer

Material	Concentration Level	Accuracy		
		3M	Gilian	SKC
Toluene	1/2 TLV	9.0	11.0	12.0
	1 TLV	9.0	20.0	17.0
	2 TLV	15.0	9.0	30.0
	Overall	10.0	14.0	24.0
Trichloroethylene	1/2 TLV	9.0	7.0	7.0
	1 TLV	8.0	18.0	18.0
	2 TLV	14.0	8.0	30.0
	Overall	10.0	12.0	22.0
n-Hexane	1/2 TLV	16.0	44.0	15.0
	1 TLV	10.0	51.0	28.0
	2 TLV	17.0	41.0	32.0
	Overall	15.0	46.0	28.0

Note 1: Sampling time = 60 minutes

Note 2: ANOVA tests indicated that

- (1) there was a significant difference among data by materials tested ($p < 0.01$),
- (2) there was a significant difference among data by manufacturers of samplers ($p < 0.01$), and
- (3) there was no significant difference by concentration.

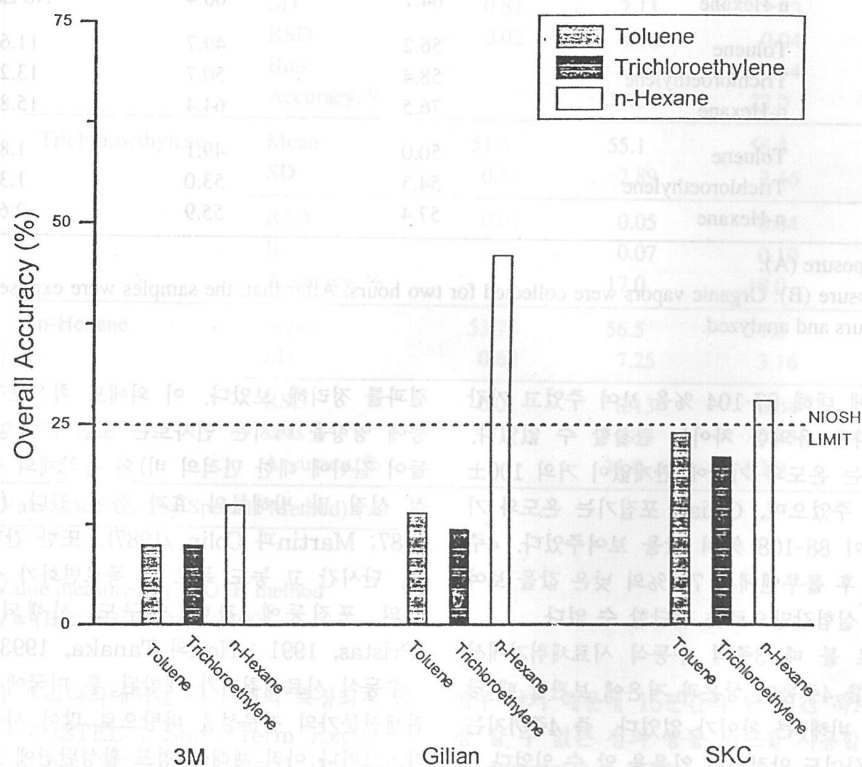
**Fig. 1. Overall accuracy of passive samplers by material and manufacturer.**

Table 6. Desorption Efficiency of Passive Samplers by Material and Manufacturer

Material		Desorption Efficiency*, %			
		NIOSH	3M	Gilian	SKC
Toluene	Mean	98.5	101.7	107.5	97.5
	SD	0.41	2.95	4.12	1.12
Trichloroethylene	Mean	100.1	98.9	102.8	96.6
	SD	0.58	2.70	2.96	1.90
n-Hexane	Mean	100.5	101.2	96.3	104.4
	SD	0.46	2.58	4.18	3.37

$$* \text{ Desorption Efficiency (\%)} = \frac{(\text{Value Measured, mg})}{(\text{Amount Spiked, mg})} \times 100$$

Table 7. Reverse Diffusion in Passive Samplers by Material and Manufacturer

Passive Sampler	Material	Concentration, pp		Percent Loss (A-B)/A × 100
		Without Exposure* (A)	With Exposure** (B)	
3M	Toluene	48.3	51.8	No Loss
	Trichloroethylene	55.6	57.9	No Loss
	n-Hexane	64.7	66.4	No Loss
Gilian	Toluene	56.2	49.7	11.6
	Trichloroethylene	58.4	50.7	13.2
	n-Hexane	76.5	64.4	15.8
SKC	Toluene	50.0	49.1	1.8
	Trichloroethylene	54.3	53.0	1.3
	n-Hexane	57.4	55.9	2.6

* Without Exposure (A):

** With Exposure (B): Organic vapors were collected for two hours. After that, the samples were exposed to clean air for two hours and analyzed.

당일 분석치에 대해 87-104 %을 보여 주었고 기간과 온도에 따른 유의한 차이는 관찰할 수 없었다. SKC 포집기는 온도와 기간에 관계없이 거의 100±5 %를 보여 주었으며, Gilian 포집기는 온도와 기간에 관계없이 88-108 %의 값을 보여주었다. 4주간이 경과된 후 톨루엔에서 78 %의 낮은 값을 보여주었으나 이 실험값만으로는 판단할 수 없다.

전체적으로 볼 때 3종의 수동식 시료채취기에서 채취한 시료를 4주동안 상온과 저온에 보관할 때 당일 분석치에 비해 큰 차이가 없었다. 즉 4주까지는 상온에 저장하여도 안정성이 있음을 알 수 있었다.

이상에서 확산포집기의 성능과 성질에 대한 실험

결과를 정리해 보았다. 이 외에도 확산포집기의 성능에 영향을 미치는 인자로는 포집기의 형태 (예를 들어 길이에 대한 면적의 비)와 흡착제의 물리 화학적 성질 및 방해물의 효과 등이 있다 (Bartley, 1987; Martin과 Colin, 1987). 또한 간헐적인 폭로, 단시간 고 농도 폭로 및 폭로변화가 심한 곳에서의 포집등에 관한 연구도 시행되고 있다 (Pristas, 1991 ; Hori와 Tanaka, 1993).

수동식 시료채취기가 개발된 후 미국에서는 산업 위생전문가의 전문성을 바탕으로 많이 사용되고 있다. 그러나 아직 재래식 펌프-활성탄관에 비해서 완전히 받아들여지지 않은 부분이 존재한다. 그 대표

Table 8. Effect of Air Velocity on Accuracy of Passive Samplers by Material

Air Velocity	Material	Item	Accuracy			
		Calculated	NIOSH	3M	Gilian	SKC
High	Toluene	Mean, ppm	46.5	49.6	70.4	75.3
		SD, ppm	0.66	0.56	3.94	29.09
		RSD	0.01	0.01	0.06	0.39
		Bias*		0.07	0.51	0.62
		Accuracy**, %		9.0	63.0	140.0
	Trichloroethylene	Mean	55.5	55.7	81.4	86.8
		SD	0.53	2.90	4.02	31.47
		RSD	0.01	0.05	0.05	0.36
		Bias		0.00	0.47	0.56
		Accuracy, %		10.0	57.0	128.0
	n-Hexane	Mean	56.3	64.3	111.5	110.1
		SD	0.84	3.30	5.24	37.08
		RSD	0.01	0.05	0.05	0.34
		Bias		0.14	0.98	0.96
		Accuracy, %		24.0	108.0	164.0
Low	Toluene	Mean, ppm	46.3	50.6	52.7	52.0
		SD	0.87	2.11	2.13	2.11
		RSD	0.02	0.04	0.04	0.04
		Bias		0.09	0.14	0.12
		Accuracy, %		17.0	22.0	20.0
	Trichloroethylene	Mean	51.3	55.1	56.3	56.2
		SD	0.34	2.89	2.46	2.59
		RSD	0.01	0.05	0.04	0.05
		Bias		0.07	0.10	0.10
		Accuracy, %		17.0	18.0	20.0
	n-Hexane	Mean	53.7	56.5	77.8	69.9
		SD	0.62	7.25	3.16	5.28
		RSD	0.01	0.13	0.04	0.08
		Bias		0.05	0.45	0.30
		Accuracy, %		31.0	53.0	46.0

$$* \text{ Bias} = \frac{(\text{Value Measured by Specific Method}) - A}{A}$$

where A = Value measured by NIOSH method

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

적인 경우가 우리나라에서는 아직 거의 측정되지 않았으나 단 시간(STEL ; Short-Term Exposure Limits) 고 폭로를 들 수 있다. 수동식 시료채취기의 경우는 포집속도가 펌프를 이용한 방법에 비해

매우 낮기 때문에 15분간의 단 시간 폭로농도를 측정할 수 없는 점과 능동 펌프를 사용할 때에는 달리 확산포집기의 경우는 포집율이 안정화되는데 30분 정도의 시간이 소요되는 제한점이 있다(Cas-

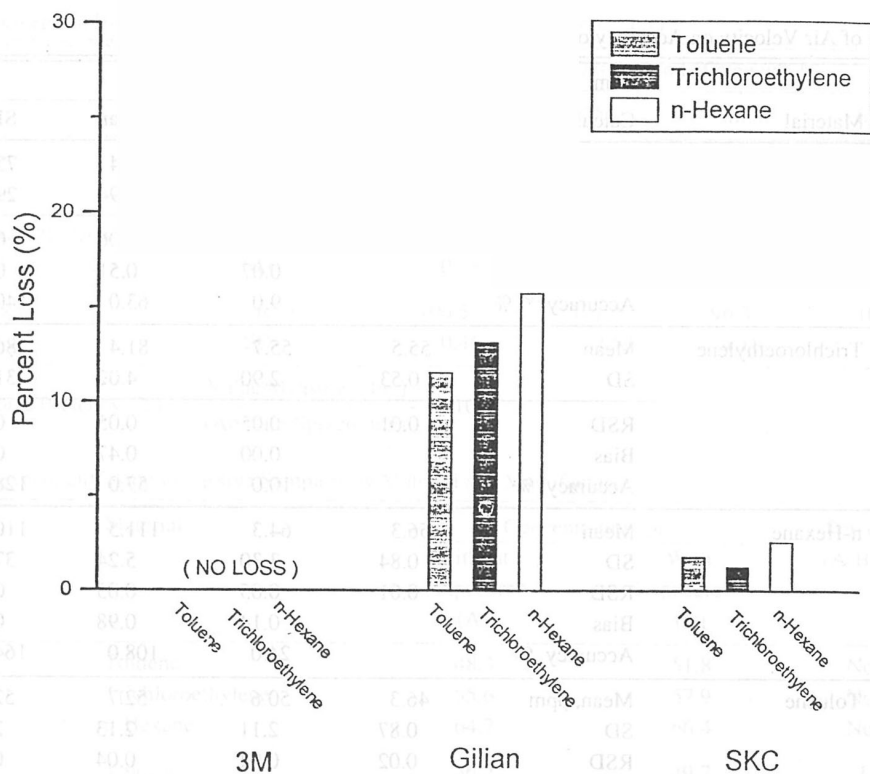


Fig. 2. Percent loss due to reverse diffusion by material and manufacturer.

Table 9. Summarized Accuracy of Passive Samplers by Air Velocity, Material, and Manufacturer

Air Velocity	Material	Accuracy*, %		
		3M	Gilian	SKC
High	Toluene	9.0	63.0	140.0
	Trichloroethylene	10.0	57.0	128.0
	n-Hexane	24.0	108.0	164.0
Low	Toluene	17.0	22.0	20.0
	Trichloroethylene	17.0	18.0	20.0
	n-Hexane	31.0	53.0	46.0

* Accuracy = {Bias + 2(RSD)} x 100

Note: ANOVA tests indicated that

(1) there was a significant difference between data by velocity ($p < 0.01$).

(2) there was also a significant difference among data by manufacturer.

sinelli 등, 1987). 본 실험에서 사용한 펌프의 경우 유량이 0.1 l/min (Liter per minute)임에 비해 수동식 시료채취기의 포집속도는 14.3-34.7 ml/min 이다. 반면에 이러한 이유로 수동식 시료채취기는 활성탄에 비해 장시간 포집 할 수 있는 장점이

있다.

또한 정량적인 흡착에 문제가 될 수 있는 저 분자량 화학물질 (예. methylene chloride)의 경우 혼합물이 존재할 때 오차가 일어날 수 있다. 그러나 이러한 어려움은 활성탄관법에서도 있는 것이며 이를 보정하

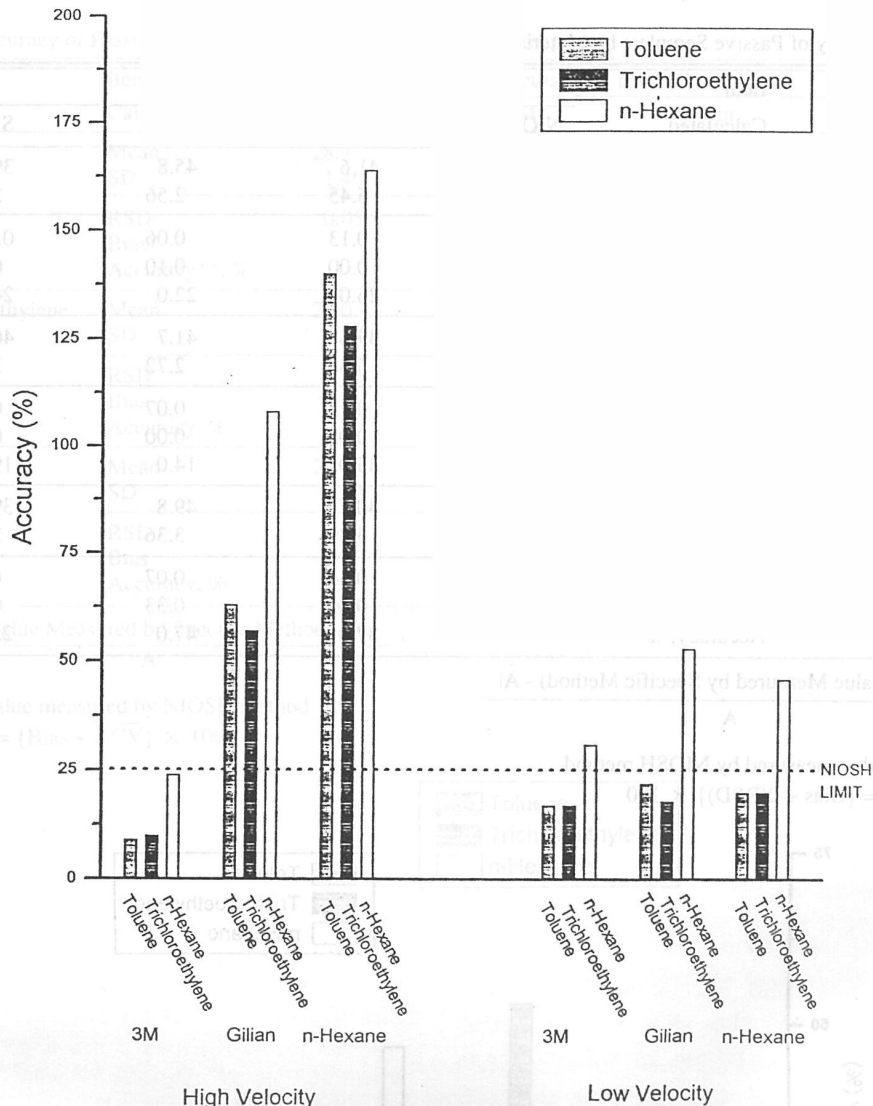


Fig. 3. Effect of air velocity on accuracy by material and manufacturer.

기 위해 미국 OSHA와 NIOSH는 활성탄 층의 갯수를 늘릴 것을 권고하고 있다 (Guild 등, 1991).

IV. 요약 및 결론

본 연구에서는 현재 국제적으로 널리 사용되고 있는 3종의 수동식 시료채취기를 선택하여 유기용제 3종을 대상으로 시료포집의 성능을 평가하였으며 포괄적인 정확도, 회수율, 저장성, 8시간 포집 가능성 등을 실험하였고 수동식 시료채취기의 성질에 의

한 영향을 평가하기 위하여 역확산의 유무, 기류와 습도에 의한 영향을 실험적으로 관찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 3가지 수동식 시료채취기로 측정한 값의 포괄적 정확도를 구한 결과 3M 포집기는 3가지 물질에서 모두 미국 NIOSH에서 제시한 기준인 $\pm 25\%$ 안에 드는 것을 알 수 있었다. Gilian 포집기는 톨루엔과 트리클로로에틸렌에서 14.0 %와 12 %로 양호한 결과를 보였으나 n-헥산에서는 46.0

Table 10. Accuracy of Passive Samplers by Material at High Air Humidity

Material	Item	Accuracy by Method			
	Calculated	NIOSH	3M	Gilian	SKC
Toluene	Mean, ppm	41.5	41.6	45.8	39.7
	SD	0.71	5.45	2.56	3.97
	RSD	0.02	0.13	0.06	0.10
	Bias*		0.00	0.10	0.04
	Accuracy**, %		26.0	22.0	24.0
Trichloroethylene	Mean	41.6	39.6	41.7	40.4
	SD	0.75	5.88	2.72	3.40
	RSD	0.02	0.15	0.07	0.08
	Bias		0.05	0.00	0.03
	Accuracy, %		35.0	14.0	19.0
n-Hexane	Mean	37.4	40.7	49.8	39.9
	SD	0.76	5.89	3.36	3.43
	RSD	0.02	0.14	0.07	0.09
	Bias		0.09	0.33	0.07
	Accuracy, %		37.0	47.0	25.0

$$* \text{ Bias} = \frac{I(\text{Value Measured by Specific Method}) - A}{A}$$

where A = Value measured by NIOSH method

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

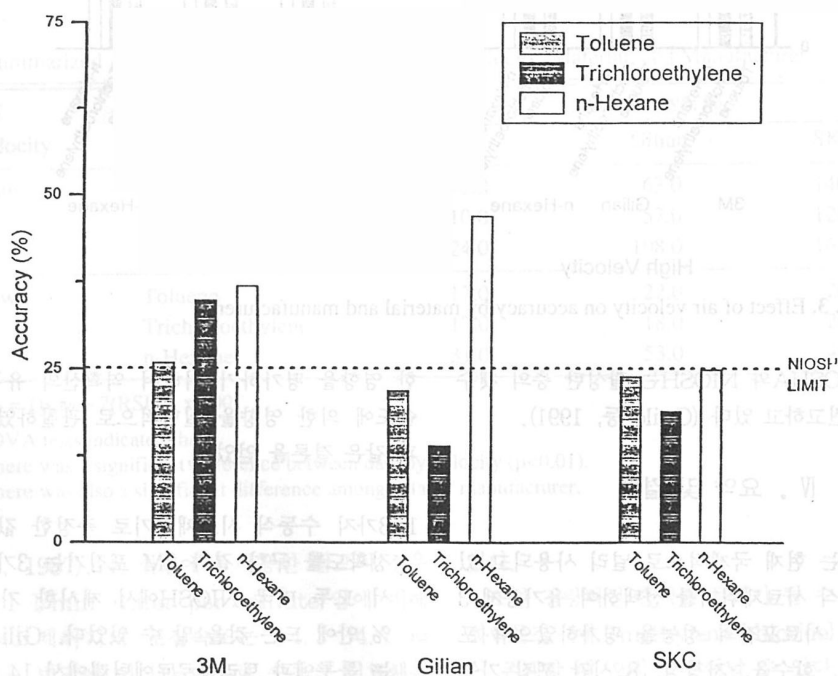
**Fig. 4.** Accuracy of passive samplers by material at high air humidity.

Table 11. Accuracy of Passive Samplers by Material during 8-Hour Sampling

Material	Item	Accuracy by Method			
	Calculated	NIOSH	3M	Gilian	SKC
Toluene	Mean	28.3	37.0	31.9	41.3
	SD	1.46	1.35	1.33	4.27
	RSD	0.05	0.04	0.04	0.10
	Bias*		0.31	0.13	0.46
	Accuracy**, %		39.0	21.0	66.0
Trichloroethylene	Mean	27.0	31.5	28.1	34.9
	SD	1.35	1.81	1.69	2.44
	RSD	0.05	0.06	0.06	0.07
	Bias		0.17	0.04	0.29
	Accuracy, %		29.0	16.0	43.0
n-Hexane	Mean	22.8	29.2	31.3	26.4
	SD	0.92	3.02	1.66	1.10
	RSD	0.04	0.10	0.05	0.04
	Bias		0.28	0.37	0.16
	Accuracy, %		48.0	47.0	24.0

* Bias =
$$\frac{(\text{Value Measured by Specific Method}) - \text{AI}}{\text{A}}$$

where A = Value measured by NIOSH method

** Accuracy =
$$\{ \text{Bias} + 2 \text{ CV} \} \times 100$$

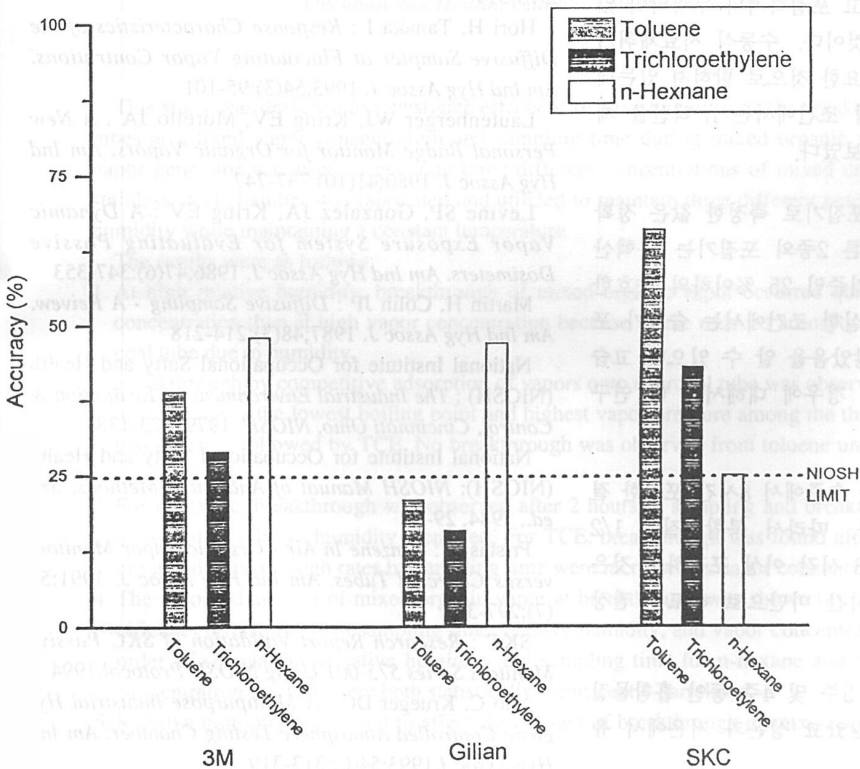


Fig. 5. Accuracy of passive samplers during 8-hours sampling.

%로 매우 불량하였다. n-헥산에서 오차가 많은 것은 세 물질 중 n-헥산의 증기압이 가장 크고 분자량이 작기 때문인 것으로 추정된다.

2. 수동식 시료채취기의 분석회수율은 96-108 %로 양호하였다.
3. 2 TLV농도에서 유기용제를 2시간 동안 포집한 후 2시간 동안 유기용제가 포함되지 않은 공기에 수동식 시료채취기를 폭로시켰을 때 Gilian제품에서는 12-16 %의 역확산이 일어났다.
4. 고 기류(100 cm/sec)에서는 정확도가 크게 저하되었으며 정확도는 제품과 유기용제의 종류에 따라 유의한 차이를 보였다. 그러나 고 기류에서도 3M 포집기는 양호한 결과를 보였고 이는 일차적으로 투과막에서 속도를 완하시켜주기 때문이라 추정된다. 따라서 고기류에서는 투과막을 이용하지 않은 포집기를 사용할 수 없음을 알 수 있었다. 고 기류에서 수동식 시료채취기로 시료를 채취할 때 기류가 강제 기류 (예를 들어 선풍기등) 일 경우 그것을 제거하고 포집하거나 투과막이 있는 것을 이용해야 할 것이다. 수동식 시료채취기는 최소한의 기류가 필요한 것으로 밝혀져 있는데 저 기류인 10 cm/sec의 조건에서는 n-헥산을 제외하고 양호한 결과를 보였다.
5. 습도 80 %에서 3M 포집기로 측정한 값은 정확도가 불량하였으나 다른 2종의 포집기는 n-헥산을 제외하고 NIOSH기준인 25 %이하의 양호한 정확도를 보였다. 본 실험 조건에서는 습도가 포집에 영향을 미치지 않았음을 알 수 있으며 고습에서 장시간 포집하는 경우에 대해서는 더 연구되어야 할 것이다.
6. 복합물질을 TLV 절반 수준에서 8시간 포집한 결과 정확도가 떨어졌다. 따라서 복합물질을 1/2 TLV 수준 이상에서 8 시간 이상 포집하는 것은 피하고 시료포집은 4시간 미만으로 하도록 권장한다.
7. 저장성 실험에서 2주, 3주 및 4주 동안 흡착물질의 손실은 관찰되지 않았고 상온과 저온에서 유의한 차이가 없었다.

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
- Bartley DL : *Diffusive Samplers Using Longitudinal Sorbent Strips*. *Am Ind Hyg Assoc J*. 1987;48(3):214-218
- Brown RH, Harvey RP, Purnell CJ, Saunders KJ : *A Diffusive Sampler Evaluation Protocol*. *Am Ind Hyg Assoc J* 1984 ;45(2):67-75
- Cassinelli ME, Hull RD, Crable JV, Teass AW : *An Alternative Approach to Workplace Air Monitoring*, Cincinnati Ohio, National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH), 1987, 190-207
- Guild LV, Dietrich DF and Moore DF : *Assessment of the Reliability of Backup Systems in Diffusive Sorbent Samplers*. *Am Ind Hyg Assoc J*.1991;52(5) :198-202
- Guild LV, Myrmel KH, Myers G, Dietrich DF : *Bi-Level Passive Monitor Validation - A Reliable Way of Assuring Sampling Accuracy for a Larger Number of Related Hazards*. *Appl Occup Environ Hyg* 1992;7(5) :310-317
- Hori H, Tanaka I : *Response Characteristics of the Diffusive Sampler at Fluctuating Vapor Contractions*. *Am Ind Hyg Assoc J*. 1993;54(3):95-101
- Lautenberger WJ, Kring EV, Morello JA : *A New Personal Badge Monitor for Organic Vapors*. *Am Ind Hyg Assoc J*. 1980;41(10):737-747
- Levine SP, Gonzalez JA, Kring EV : *A Dynamic Vapor Exposure System for Evaluating Passive Dosimeters*. *Am Ind Hyg Assoc J*. 1986;47(6):347-353
- Martin H, Colin JP : *Diffusive Sampling - A Reivew*. *Am Ind Hyg Assoc J*. 1987;48(3):214-218
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) : *The Industrial Environment-its Evaluation & Control*, Cincinnati Ohio, NIOSH, 1979, 123-138
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): *NIOSH Manual of Analytical Methods*, 3rd ed., 1984, 29-35
- Pristas R : *Benzene In Air - Organic Vapor Monitors versus Charcoal Tubes*. *Am Ind Hyg Assoc J*. 1991;52 (7):297-304
- SKC : *Research Report Validation of SKC Passive Monitors Series 575-001 Using NIOSH Protocol*.1994
- Yao C, Krueger DC : *A Multipurpose Industrial Hygiene Controlled Atmosphere Testing Chamber*. *Am Ind Hyg Assoc J*.1993;54(6):313-319