

혼합 유기용제 포집시 습도가 활성탄관의 파과에 미치는 영향

가톨릭대학교 산업보건대학원 산업위생학과

양 혁승 · 김 현욱

— Abstract —

Effect of Relative Humidity on the Breakthrough of Charcoal Tubes during Mixed Organic Vapor Sampling

Hyeok Syng Yang and Hyunwook Kim

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

This study was designed to investigate effects of relative humidity on the breakthrough of charcoal tubes at a fixed vapor concentration and sampling time during mixed organic vapor sampling. A vapor generator was used to generate three different concentrations of mixed organic vapor and a stainless steel chamber was fabricated and utilized to maintain three different percentages of relative humidity while maintaining a constant temperature.

The results were as follows;

1. At high relative humidity, breakthrough of mixed organic vapor occurred quickly at low vapor concentration than at high vapor concentration because of the reduced adsorption volume of charcoal tube due to humidity.
2. Breakthrough by competitive adsorption of vapors onto charcoal tube was observed at first from n-hexane having the lowest boiling point and highest vapor pressure among the three organic vapors investigated, followed by TCE. No breakthrough was observed from toluene under all experimental conditions.
3. For n-hexane, breakthrough was observed after 2 hours of sampling and breakthrough rates were increased as relative humidity increased. For TCE, breakthrough was found after 3 hours of sampling and breakthrough rates by sampling time were increased as vapor concentration increased.
4. The adsorbed amount of mixed organic vapor at breakthrough was shown to have statistically significant correlations with sampling time, relative humidity, and vapor concentration in descending order of correlation. Relative humidity and sampling time for n-hexane and sampling time and concentration for TCE were both statistically significantly correlated.
5. Relative humidity was found to affect the amount of breakthrough of mixed organic vapor and n-

hexane. Among three percentages of relative humidity investigated, the amount of breakthrough at 85 % relative humidity was significantly larger than those of at lower percentages of relative humidity. No statistically significant difference was found between 25 % and 55 % relative humidity.

6. The results of multiple regression analysis between breakthrough and relative humidity, vapor concentrations showed that the coefficient of determination of mixed organic vapor was 0.263 and those of n-hexane and TCE were 0.275 and 0.189, respectively.
7. Flow rates of sampling pumps used were found to be affected by relative humidity present. At 25 %, 55 %, and 85 % relative humidity, the relative errors of sampling pump were 1.4 %, 13.4 %, and 18.6 %, respectively.

In conclusion, the results of this study showed that high relative humidity could reduce the adsorption volume of charcoal tubes and subsequently increase breakthrough rates. Therefore, to prevent breakthrough when sampling mixed organic vapors, it is suggested that either sampling volume be reduced or the flow rate be lowered so as to minimize breakthrough of the most volatile organic vapor in the mixture. In addition, since the flow rates of a sampling pump can be adversely affected by high relative humidity, it is recommended to use a constant flow mode pump when sampling in the highly humid environment.

머리말

활성탄은 흡착제로 사용되는 가장 보편적인 매질 중의 하나로서 유기 가스와 증기의 여러 종류 시료 채취에 대해 효과적이고 다방면에 적용된다.

초기 활성탄의 사용은 화학전 방어로서 1차 세계 대전 기간과 그 후에 가스 마스크의 정화통안에 사용되기 시작하였고(Ness, 1991), 1930, 40년대 동안에는 용제 증기의 포집체로서 이용되었으나, 분석의 특이도와 정확도, 민감도가 부족하여 사용이 중단되었다가 1960년대 Otterson과 Guy가 활성탄을 사용하여 흡착한 후 이황화탄소를 이용해 탈착시키는 방법을 소개함으로써 각광 받게 되었고(White et al, 1970; McCammon et al, 1975), White 등(1970)에 의해 유기용체의 포집과 분석에 대한 간편한 방법이 개발되면서부터 폭넓게 사용되었다.

이와 함께 현재 연구되고 있는 수동 포집기는 사용상 간편하고, 가벼우며, 펌프 작용으로 인한 부담을 주지 않고, 충전이나 유량 조정 등이 필요없이 더 많은 사람들에게 시료 채취가 가능하다는 장점을 가지고 있어 효과적이긴 하지만, 아직 제한적으로 사용되고 있으며, 많은 부분에서 여전히 승인 받지 못하고 있다(Pristas, 1991; 박미진 등, 1994). 따라서 Pristas(1991)는 산업위생사의 전문적 판단을 기초로 수동 포집기의 사용을 선택해야 한다고 권고하고 있다.

현재 우리나라로 수동 포집기를 이용한 연구가 점차 확대되고 있으나 여전히 활성탄을 이용한 포집 방법이 널리 이용되고 있는 실정이다.

활성탄관을 이용한 물질의 포집에서 가장 고려할 사항은 파과 현상으로서 뒷층에서 포집된 양이 앞층에서 포집된 양의 10 % 이상 되는 것을 말하며, 시료채취가 이 과과점을 지나서도 계속적으로 이루어 진다면 시료의 부분적인 손실이 일어나 작업 환경중 농도를 과소 평가할 가능성이 있다(Melcher et al, 1978; 이나루와 백남원, 1993).

파과 현상에 영향을 미치는 인자로는 오염물질의 증기농도, 온도, 습도, 간섭, 유량, 흡착제의 형상 등을 포함한다(Saalwaechter et al, 1977; Severs et al, 1978; Mueller & Miller, 1979; Ness, 1991). 특히 습도는 파과 현상을 일으키는 중요한 인자로서 활성탄에 포집된 혼합물의 파과 용적에 영향을 미치므로 신뢰성 있는 시료 채취를 위해서는 반드시 고려되어야 한다.

NIOSH의 분석 방법에서는 각 물질별로 활성탄의 흡착 용량을 기재하고 있으며, 기증 시료 채취시 이를 근거로 파과가 일어나지 않는 안전한 시료채취 용량을 권고하고 있으나, 활성탄의 흡착용량 자료가 습도 영향을 고려하지 않는 상태에서 얻은 자료(NIOSH, 1984)이므로 습도가 파과에 미치는 영향을 안다는 것은 중요하다.

본 연구는 산업현장에서 주로 사용되는 혼합 유기 용체를 대상으로 농도 및 시료채취 시간별로 구분하

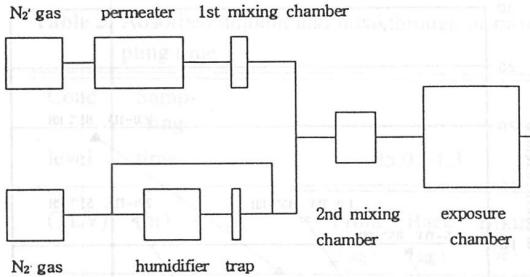


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system.

여 습도가 활성탄관의 과과에 미치는 영향을 알아보고, 활성탄 흡착 동안에 혼합 유기용제와 습도 사이의 상호작용을 조사하기 위해 본 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 연구의 대상으로 사용한 유기용제는 사업장에서 유기안료, 잉크, 접착제 제조 및 세척제의 용도로 널리 쓰이고 있는 n-hexane(HPLC grade, Sigma-Aldrich, USA), trichloroethylene (A.C.S. grade, Aldrich, USA), toluene (Scintillation grade, Merck, Germany)를 이용하였으며, 활성탄관은 NIOSH에서 권고한 20/40 mesh의 활성탄으로 앞층(100 mg)과 뒷층(50 mg)으로 구분된 활성탄관(SKC-226-1, SKC, USA)을 이용하였다.

공기 시료 채취기(Gilian model LFS 113DC, USA)에 활성탄관을 연결하여 0.1 l/min의 유량으로 포집하였고, 농도는 미국정부 산업위생전문가협의회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)의 TLV(threshold limit value) 기준(ACGIH, 1993-1994)인 0.1, 0.5, 1.0 및 2.0-TLV로, 상대습도는 25 %, 55 %, 85 %로, 그리고 시료채취 시간은 1, 2, 3 및 4시간으로 하였고, 각각의 실험마다 3개씩의 활성탄관을 이용하였다.

2. 방법

1) 혼합 유기용제의 발생

표준가스 발생장치(Permeater, PD-1B, Gas-

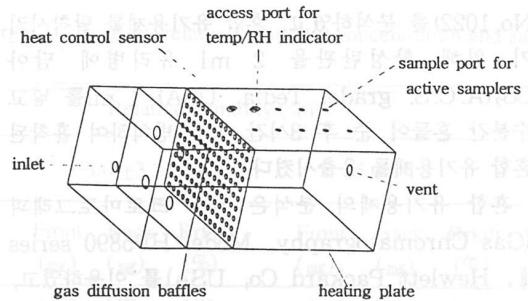


Fig. 2. Exposure chamber system for determining breakthrough.

tec, Japan)의 확산관에 n-hexane, TCE, toluene를 넣어 원하는 농도의 용제를 발생시켰다. 표준가스 발생장치를 이용한 용제의 농도는 확산관의 유효 길이와 항온 수조의 온도에 비례하고 회석 가스량에 반비례함을 이용하여 조제하였다.

항온 수조의 온도는 발생 용제의 농도를 고려하여 40 °C 와 50 °C를 각각 사용하였으며, 유량과 확산관을 변화시켜 원하는 농도를 조절하였다.

그림 1은 표준가스 발생장치로부터 챔버까지의 과정을 간략하게 나타내었다.

2) 챔버의 제작

챔버는 Yao와 Krueger(1993)가 만든 방법을 참고하여 제작하였다. 재질은 stainless steels이고, 크기는 $40 \times 25 \times 20$ cm³으로 챔버의 상부에서 시료 채취기와 연결하여 시료를 채취하였고, 챔버내의 온도 조절은 측면의 열판을 이용하여 25 ± 1.45 °C로 자동 조절되게 하였으며, 습도는 챔버내에 습도계(LCD digital Hygrometer model 3309-50, ColeParmer Co, USA)의 센서를 삽입하여 두 유선을 통해 습도 발생기로 들어가는 총 회석 가스량을 조절함으로써 실험 조건에 따라 습도는 25 ± 1.3 %, 55 ± 3.2 %, 85 ± 4.3 %로 조절하였다.

습도 발생기를 통과한 수분입자의 챔버내의 유입을 최소화하기 위해 중간에 트랩을 설치하였고, 폭로 챔버내에서의 용제는 95 % 신뢰구간에서 농도가 충분히 평형에 유지될 수 있도록 하였다. 폭로 챔버의 구조는 그림 2와 같다.

3) 분석 방법

NIOSH(1984)의 공정시험법에 따라 n-hexane, toluene(Method No. 1500), TCE(Method

No. 1022)를 분석하였고, 혼합 유기용제를 흡착시키기 위해 활성탄관을 2 ml 유리병에 담아 CS₂(A.C.S. grade, Tedia, USA) 1 ml를 넣고 수분간 혼들어 준 후 3시간 이상 방치하여 흡착된 혼합 유기용제를 용출시켰다.

혼합 유기용제의 분석은 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography, Model HP5890 series I, Hewlett Packard Co, USA)를 이용하였고, 가스 크로마토그래피의 분석조건은 표 1과 같다. 주입에 의한 오차를 최소화하기 위하여 benzene을 내부표준 물질(internal standard)로서 사용하였고, 실험에서 구한 탈착효율로 농도를 보정하였다.

Table 1. Operating conditions of gas chromatography

Variance	Conditions
Column	HP-5 (50 m × 0.2 mm × 0.33 μm)
Detector	FID(Flame Ionization Detector)
Nitrogen carrier gas flow rate	30 ml/min
Hydrogen gas flow rate	30 ml/min
Air flow rate	300 ml/min
Injector temperature	210 °C
Detector temperature	250 °C

4) 통계 분석 방법

실험에서 얻은 각 물질의 농도는 SAS 통계 프로그램을 이용하여 평균과 표준편차를 구하였고, 파괴된 시료에 대해서는 파괴에 영향을 미치는 정도를 알아보기 위해 습도와 농도 및 시료채취 시간에 대한 변수간 상관분석과 다중 회귀분석을 실시하였으며, 습도 수준별로 파괴에 대한 영향은 Duncan의 분산분석을 실시하였다.

성 적

1. 혼합 유기용제의 흡착량에 따른 파괴

표 2와 그림 3은 농도 및 습도별 흡착량과 파괴율의 변화를 나타낸 것으로, 0.1-TLV에서는 25 %, 55 %, 85 %의 수준에서 1, 2, 3 및 4시간 동안 시료를 채취했을 경우 뒷층에서 파괴가 일어나지 않았으나, 0.5-TLV에서는 85 % 수준에서 2시간 동안 3.31 mg 시료를 채취했을 때에는 1.9 %가 뒷

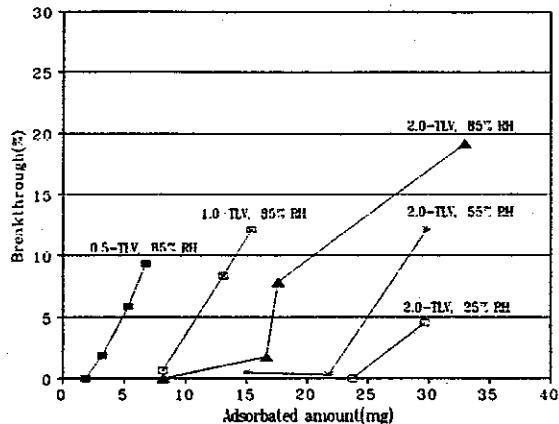


Fig. 3. Breakthrough curves of mixed organic vapors by relative humidity, concentration and sampling time.

층에서 파괴되기 시작하였고, 4시간 동안 7.37 mg 채취했을 경우 9.4 %가 파괴되어 파괴율이 증대하는 양상을 보였으나, NIOSH의 시료 손실 가능성이 있다고 명시한 10 %는 넘지 않았다.

1.0-TLV에서는 25 % 와 55 %의 습도에서 파괴가 일어나지 않았으나, 85 % 습도에서 2시간 시료를 채취했을 경우 파괴가 일어나기 시작하여, 4시간 동안 17.24 mg 시료를 채취시 12.1 %가 파괴되어 10 %의 범위를 초과하였다.

2.0-TLV에서는 25 % 습도 수준에서 4시간 동안 31.07 mg 시료를 채취했을 경우 4.5 %의 시료의 파괴가 나타났고, 55 % 습도 수준에서는 2시간 시료 채취시부터 파괴가 나타나기 시작하여, 33.48 mg 시료 채취시에는 12.2 %로 파괴가 나타났다. 85 % 습도 수준에서는 2시간 채취시 1.7 %였으며, 3시간 채취시에는 7.8 %, 4시간 동안 39.27 mg 시료 채취시에는 19.2 %의 파괴가 나타났다.

습도가 파괴에 영향을 미치는가에 대한 검정에서 F값이 4.94로 유의하였고($P < 0.05$), 습도별 파괴 영향은 25 %와 55 %간에는 차이가 없었으나, 85 %와는 유의한 차이가 있었다.

2. 경쟁적 흡착 영향

표 3 및 그림 4는 경쟁적 흡착에 의한 n-hexane의 흡착량에 따른 파괴를 나타낸 것으로, 0.1-TLV 농도 수준에서 습도 25 %, 55 %, 85 % 수준별로 4시간 동안 시료 채취시 파괴는 관찰되지 않았으나,

Table 2. Adsorbed amount and breakthrough of mixed organic vapors by relative humidity, concentration and sampling time

Conc level	Samp- ling time	N	Relative humidity (%)								
			25.0 ± 1.3			55.0 ± 3.2			85.0 ± 4.3		
			(TLV)	(hr)	Front (mg)	Back (mg)	Brkth (%)	Front (mg)	Back (mg)	Brkth (%)	Front (mg)
0.1	1	3	0.56	ND	ND	0.53	ND	ND	0.47	ND	ND
	2	3	1.02	ND	ND	0.87	ND	ND	0.81	ND	ND
	3	3	1.50	ND	ND	1.02	ND	ND	1.25	ND	ND
	4	3	2.02	ND	ND	1.74	ND	ND	1.49	ND	ND
0.5	1	3	2.15	ND	ND	2.05	ND	ND	1.88	ND	ND
	2	3	4.35	ND	ND	3.70	ND	ND	3.25	0.06	1.9
	3	3	6.43	ND	ND	6.32	ND	ND	5.30	0.31	5.9
	4	3	8.95	ND	ND	7.94	ND	ND	6.74	0.63	9.4
1.0	1	3	4.81	ND	ND	4.54	ND	ND	4.35	ND	ND
	2	3	9.20	ND	ND	8.61	ND	ND	8.12	0.05	0.6
	3	3	13.47	ND	ND	11.60	ND	ND	13.06	1.09	8.4
	4	3	18.24	ND	ND	17.02	ND	ND	15.38	1.86	12.1
2.0	1	3	7.81	ND	ND	7.61	ND	ND	8.15	ND	ND
	2	3	15.59	ND	ND	15.00	0.07	0.5	16.68	0.29	1.7
	3	3	23.78	ND	ND	21.79	0.06	0.3	17.62	1.38	7.8
	4	3	29.72	1.35	4.5	29.85	3.63	12.2	32.95	6.32	19.2

F : 4.94

P<0.05

Conc. : concentration Brkth : breakthrough ND : not detected

0.5-TLV 농도에서는 85 % 습도에서 1.03 mg 시료 채취시 6.2 %의 파과가 나타났고, 흡착량이 1.57 mg과 1.90 mg으로 증가할 수록 파과율은 18.9 %, 29.3 %로 증가하여 10 %를 초과하였다.

1.0-TLV 수준에서는 0.5-TLV 농도 수준과 같은 경향으로 25 %와 55 % 습도 수준에서는 파과가 관찰되지 않았다. 85 % 습도 수준에서 파과율은 1시간 동안 1.36 mg 시료 채취시 파과는 발생하지 않았으나, 2, 3, 4시간 동안 각각 2.49 mg, 3.83 mg, 4.27 mg 시료 채취시 2.1 %, 26.0 %, 36.0 %로 흡착량이 증가할 수록 파과는 급격히 증가하는 경향을 보였다.

2.0-TLV 농도 수준에서는 0.1, 0.5, 1.0-TLV 와 달리 25 % 습도 수준에서 4시간 동안 8.68 mg 시료 채취시 6.0 %의 파과가 관찰되었고, 55 % 습

도 수준에서는 6.22 mg 시료 채취시 0.8 %의 파과가 관찰되어 파과량은 미비하였으나, 8.34 mg 채취시에는 25.2 %로 시료 손실 가능성이 있다고 명시한 10 % 범위를 초과하였다. 85 % 습도 수준에서는 4.71 mg 시료 채취시 파과율은 10 % 이내인 6.6 %였으나, 시료 채취량이 5.65 mg일 때 21.2 %의 파과가 관찰되었고, 8.06 mg 시료 채취시에는 앞총 포집량의 절반 수준인 2.68 mg이 뒷총에서 관찰되어 파과율은 49.8 %로 급격히 증가하였다.

습도가 파과에 영향을 미치는가에 대한 검정에서 n-hexane의 파과는 F값이 6.86으로 유의하였고 ($P < 0.01$), 파과의 영향은 25 %와 55 %간에는 차이가 없었으나, 85 %와는 유의한 차이가 있었다.

표 4 및 그림 5는 경쟁적 흡착에 의한 TCE의 흡착량에 따른 파과를 나타낸 것으로 n-hexane과 같

Table 3. Adsorbed amount of n-hexane by competitive adsorption of trichloroethylene and toluene

Conc. level	Samp- ling time	(TLV)	(hr)	N	Relative humidity (%)				(Mean \pm SD, mg)	
					Front	Back	Front	Back	Front	Back
0.1	1	3	0.15 \pm 0.00	ND	0.14 \pm 0.00	ND	0.13 \pm 0.01	ND		
	2	3	0.26 \pm 0.00	ND	0.23 \pm 0.01	ND	0.22 \pm 0.02	ND		
	3	3	0.37 \pm 0.01	ND	0.38 \pm 0.01	ND	0.33 \pm 0.02	ND		
	4	3	0.51 \pm 0.04	ND	0.45 \pm 0.02	ND	0.39 \pm 0.05	ND		
0.5	1	3	0.63 \pm 0.01	ND	0.59 \pm 0.07	ND	0.56 \pm 0.00	ND		
	2	3	1.26 \pm 0.03	ND	1.09 \pm 0.06	ND	0.97 \pm 0.04	0.06 \pm 0.04		
	3	3	1.88 \pm 0.05	ND	1.84 \pm 0.07	ND	1.32 \pm 0.05	0.25 \pm 0.05		
	4	3	2.61 \pm 0.06	ND	2.31 \pm 0.31	ND	1.47 \pm 0.11	0.43 \pm 0.10		
1.0	1	3	1.45 \pm 0.04	ND	1.39 \pm 0.04	ND	1.36 \pm 0.08	ND		
	2	3	2.79 \pm 0.23	ND	2.59 \pm 0.15	ND	2.44 \pm 0.11	0.05 \pm 0.04		
	3	3	4.05 \pm 0.20	ND	3.52 \pm 0.27	ND	3.04 \pm 0.03	0.79 \pm 0.24		
	4	3	5.48 \pm 0.27	ND	5.17 \pm 0.55	ND	3.14 \pm 0.20	1.13 \pm 0.22		
2.0	1	3	2.32 \pm 0.08	ND	2.30 \pm 0.14	ND	2.25 \pm 0.40	ND		
	2	3	4.52 \pm 0.73	ND	4.35 \pm 0.07	0.03 \pm 0.04	4.42 \pm 0.41	0.29 \pm 0.39		
	3	3	6.86 \pm 0.15	ND	6.17 \pm 0.04	0.05 \pm 0.09	4.66 \pm 0.31	0.99 \pm 0.10		
	4	3	8.19 \pm 0.66	0.49 \pm 0.59	6.66 \pm 0.61	1.68 \pm 1.09	5.38 \pm 0.62	2.68 \pm 0.49		

F : 6.86

P < 0.01

Conc. : concentration ND : not detected

은 양상의 파과율을 보이고 있으나, n-hexane 보다 시료채취량이 증가하여도 파과되기 시작하는 시

간이 늦고 파과율도 낮은 분포를 보이고 있다.

0.5-TLV, 85 % 상대습도에서 2.63 mg 시료 채취시 파과가 나타났으나, 10 % 이하였고, 1.0-TLV, 85 % 습도에서는 5.11 mg 시료 채취시 파과율은 10 % 이하였으나, 6.13 mg 시료 채취시에는 13.5 %로 시료 손실 가능성이 있는 10 %를 초과하였다.

2.0-TLV 수준에서는 25 %, 55 %, 85 % 상대습도 수준에서 각각 13.19 mg, 12.81 mg, 14.46 mg 시료 채취시 파과율은 7.0 %, 18.0 %, 33.6 %로 습도가 높을 수록 파과율은 급격히 증가하는 양상을 보이고 있다.

습도가 파과에 영향을 미치는가에 대한 검정에서 TCE의 파과는 F값이 1.91로 유의하지 않게 나타났다($P > 0.05$).

toluene은 0.1, 0.5, 1.0 및 2.0-TLV 농도와

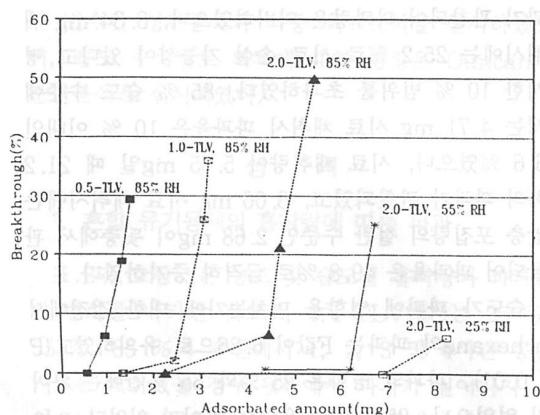


Fig. 4. Breakthrough curves of n-hexane by competitive adsorption of trichloroethylene and toluene.

상대습도 25 %, 55 %, 85 %에서 4시간 동안 10.43 mg을 채취하여도 파과는 관찰되지 않았다(표 5).

3. 시료채취 시간에 따른 파과

시료채취 시간에 따른 농도 및 습도별 n-hexane과 TCE의 결과는 그림 6 및 7과 같다. n-hexane은 1시간 동안 시료를 채취했을 때 파과가 관찰되지 않았고, 2시간 경과후 파과가 관찰되기 시작하였으며, 파과의 정도는 10 %를 넘지 않았으나, 2.0-TLV, 85 % 수준에서 6.0 %의 파과가 관찰되었고, 0.5-TLV, 85 % 수준은 6.4 %, 1.0-TLV, 85 % 수준은 1.8 %의 파과가 나타났다.

3시간 경과 후 파과의 정도는 더욱 커졌으며, 2.0-TLV, 85 %, 1.0-TLV, 85 %, 0.5-TLV, 85 %

에서 각각 21.3 %, 25.8 %, 19.0 %의 파과가 관찰되었다.

시료채취 시간이 4시간을 경과했을 경우 농도 및 습도가 높을 수록 파과의 정도는 커졌으며, 2.0-TLV, 85 %에서는 앞총 포집량의 절반 수준인 48.3 %가 파과되었다. 1.0-TLV, 85 %, 0.5-TLV, 85 % 및 2.0-TLV, 55 %에서는 각각 36.0 %, 29.3 %, 25.2 %의 파과가 관찰되었으며, 습도의 영향이 적은 2.0-TLV, 25 % 수준에서는 5.9 %의 파과가 나타났다.

4. 파과에 영향을 미치는 인자

파과에 영향을 미치는 습도와 농도 및 시료채취 시간의 여러 인자들에 대한 상관관계는 표 6과 같다.

파과된 혼합 유기용제의 흡착량은 시료채취 시간

Table 4. Adsorbed amount of trichloroethylene by competitive adsorption of n-hexane and toluene

(Mean \pm SD, mg)

Conc. level (TLV)	Samp- ling time (hr)	N	Relative humidity (%)					
			25.0 \pm 1.3		55.0 \pm 3.2		85.0 \pm 4.3	
0.1	Front	Back	Front	Back	Front	Back	Front	Back
	1	3	0.24 \pm 0.01	ND	0.23 \pm 0.01	ND	0.20 \pm 0.01	ND
	2	3	0.44 \pm 0.02	ND	0.37 \pm 0.01	ND	0.35 \pm 0.03	ND
	3	3	0.66 \pm 0.03	ND	0.63 \pm 0.02	ND	0.55 \pm 0.04	ND
0.5	4	3	0.88 \pm 0.06	ND	0.76 \pm 0.02	ND	0.65 \pm 0.08	ND
	1	3	0.84 \pm 0.02	ND	0.78 \pm 0.19	ND	0.73 \pm 0.12	ND
	2	3	1.70 \pm 0.02	ND	1.45 \pm 0.08	ND	1.19 \pm 0.11	ND
	3	3	2.50 \pm 0.07	ND	2.47 \pm 0.09	ND	2.00 \pm 0.07	0.06 \pm 0.10
1.0	4	3	3.49 \pm 0.070	ND	3.10 \pm 0.20	ND	2.43 \pm 0.03	0.20 \pm 0.21
	1	3	1.86 \pm 0.06	ND	1.74 \pm 0.05	ND	1.60 \pm 0.17	ND
	2	3	3.55 \pm 0.28	ND	3.32 \pm 0.20	ND	3.15 \pm 0.09	ND
	3	3	5.22 \pm 0.23	ND	4.47 \pm 0.33	ND	4.81 \pm 0.30	0.30 \pm 0.53
2.0	4	3	7.07 \pm 0.31	ND	6.52 \pm 0.68	ND	5.40 \pm 0.14	0.73 \pm 0.41
	1	3	3.39 \pm 0.02	ND	3.25 \pm 0.22	ND	3.55 \pm 0.45	ND
	2	3	6.68 \pm 1.10	ND	6.39 \pm 0.07	0.04 \pm 0.08	7.19 \pm 1.18	ND
	3	3	10.17 \pm 0.18	ND	9.35 \pm 0.34	0.01 \pm 0.01	8.93 \pm 0.66	0.39 \pm 0.16
	4	3	12.33 \pm 0.70	0.86 \pm 0.91	10.86 \pm 1.01	1.95 \pm 0.67	10.82 \pm 1.12	3.64 \pm 1.96

F : 1.91

P > 0.05

Conc. : concentration ND : not detected

$r=0.434$ ($P < 0.01$)이고, 습도는 $r=0.391$ ($P < 0.01$), 그리고 농도는 $r=0.332$ ($P < 0.05$)로 유의한 상관을 나타내었다.

파과된 n-hexane의 흡착량은 습도 $r=0.441$ ($P < 0.01$), 시료채취 시간은 $r=0.416$ ($P < 0.01$)로 유의한 상관성을 보였으나, 농도는 유의하지 않았다.

TCE는 시료채취 시간 $r=0.406$ ($P < 0.01$), 농도 $r=0.343$ ($P < 0.05$)로 유의한 상관성을 보였으나, 습도는 유의하지 않게 나타났다.

TCE에 대한 시료채취 시간에 따른 파과의 정도는 시료채취 시간이 3시간일 때 농도 및 습도가 높은 경우에 파과가 관찰되었으나, NIOSH의 시료 손실 가능성에 있다고 명시한 10 %를 초과한 경우는 없었으며, 4시간이 경과한 경우에는 2.0-TLV, 85 %, 2.0-TLV, 55 %, 1.0-TLV, 85 %에서 각각 33.0 %, 19.0 %, 13.2 %로 10 %를 초과하였다.

파과된 흡착량을 이용한 파과에 영향을 미치는 습도와 농도의 변수간 다중회귀분석에서 혼합 유기용제의 파과는 결정계수(R^2)가 0.263이었고 ($P < 0.001$), n-hexane은 결정계수(R^2)가 0.275이었으며 ($P < 0.001$), TCE는 결정계수(R^2)가 0.189로 낮게 나타났다 ($P < 0.01$).

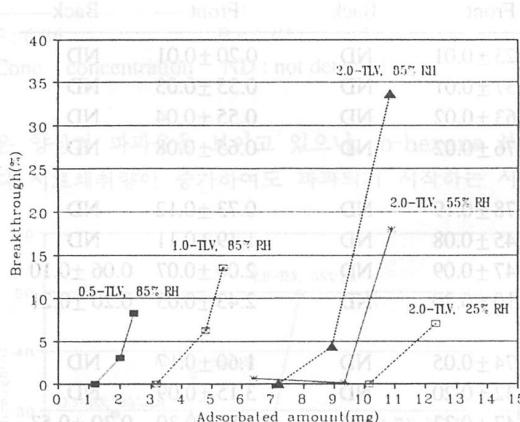


Fig. 5. Breakthrough curves of trichloroethylene by competitive adsorption of n-hexane and toluene.

5. 펌프의 정확도

본 실험은 0.1 l/min으로 유량 조정된 펌프(constant pressure/multi-flow mode)를 시료채취 전후의 유량 보정을 통해 얻은 자료를 이용하였다.

표 8은 습도 수준별 시료채취 펌프에 대한 유량의 정확도를 나타낸 것으로 상대습도의 영향이 적은 25 % 습도 수준의 정확도는 $\pm 1.4 \%$ 로 기준에 적합하였으나, 55 %의 습도 수준은 정확도가 $\pm 13.4 \%$, 85 % 습도 수준은 $\pm 18.6 \%$ 로 기준에 부적합하게 나타났다.

고찰

파과 현상은 시료 채취시 활성탄판 앞층이 포화되어 용제가 뒷층으로 넘어가 흡착되는 경우와 유량이 너무 빨라 용제가 앞층의 활성탄과 흡착할 충분한 시간을 갖지 못하고 뒷층으로 넘어가는 경우에 나타나며 이러한 파과 현상에 영향을 미치는 인자로서 시료채취 시간, 유량, 유기용제 농도, 온도, 압력, 습도 및 활성탄 특성 등이 보고되고 있다(Saalwaechter et al, 1977; 이나루와 백남원, 1993).

본 실험에서는 0.1 l/min의 유량으로 파과의 정도를 농도는 ACGIH의 TLV 기준인 0.1, 0.5, 1.0 및 2.0-TLV로, 습도는 25 %, 55 %, 85 %로, 그리고 시료채취 시간은 1, 2, 3 및 4시간으로 구분하여, 파과된 시료를 이용 이들 요인간에 파과에 영향을 미치는 인자에 대한 정도를 알아보았다.

Melcher 등(1978)은 공기 시료 채취의 적절한 방법에 대한 기준에서 상대습도에 따른 파과 용적의 측정은 상대습도가 50 % 이하와 85 % 이상에 대하여 측정 농도 0.1, 0.5, 1.0 및 2.0-TLV 수준에서 시료 채취를 권장하였고, NIOSH와 OSHA는 포집된 샘플 튜브에 대한 파과 용적 측정에 대하여 80 % 상대습도에서 PEL(permissible exposure level) 농도 2배의 표준 대기를 사용하였다(Harper, 1993).

Melcher 등(1978)은 20 %와 80 % 습도에서 습도가 증가하면 파과도 증가하며 활성탄에 포집된 혼합물의 파과 용적에 영향을 미쳐, 비록 소량의 수분일지라도 혼합물의 물 분자가 높은비로 활성탄에 포집될 경우 흡착 및 탈착 평형에 중대한 영향을 미치므로 파과를 50 % 만큼 증가시킬 가능성이 있다고 보고하였다.

그러나, 몇몇 연구자는 활성탄을 이용한 포집 효율에서 활성탄이 비극성 물질이기 때문에 상대습도에 의해 영향을 받지 않는다고 보고하였지만 (Otterson & Guy, 1964; Reid & Halpin,

Table 5. Adsorbed amount of toluene by competitive adsorption of n-hexane and trichloroethylene

(Mean \pm SD, mg)

Conc level	Samp- ling time	N	Relative humidity (%)					
			25.0 \pm 1.3		55.0 \pm 3.2		85.0 \pm 4.3	
(TLV)	(hr)	Front	Back	Front	Back	Front	Back	
0.1	1	3	0.17 \pm 0.01	ND	0.16 \pm 0.01	ND	0.14 \pm 0.01	ND
	2	3	0.32 \pm 0.01	ND	0.27 \pm 0.01	ND	0.24 \pm 0.01	ND
	3	3	0.47 \pm 0.04	ND	0.44 \pm 0.07	ND	0.37 \pm 0.03	ND
	4	3	0.63 \pm 0.13	ND	0.53 \pm 0.01	ND	0.45 \pm 0.05	ND
0.5	1	3	0.68 \pm 0.02	ND	0.68 \pm 0.09	ND	0.59 \pm 0.10	ND
	2	3	1.39 \pm 0.02	ND	1.16 \pm 0.05	ND	1.03 \pm 0.03	ND
	3	3	2.05 \pm 0.07	ND	2.01 \pm 0.06	ND	1.67 \pm 0.04	ND
	4	3	2.85 \pm 0.05	ND	2.53 \pm 0.35	ND	2.21 \pm 0.17	ND
1.0	1	3	1.50 \pm 0.05	ND	1.41 \pm 0.03	ND	1.39 \pm 0.04	ND
	2	3	2.86 \pm 0.21	ND	2.70 \pm 0.15	ND	2.48 \pm 0.13	ND
	3	3	4.20 \pm 0.17	ND	3.61 \pm 0.25	ND	4.12 \pm 0.36	ND
	4	3	5.69 \pm 0.24	ND	5.33 \pm 0.42	ND	4.98 \pm 0.50	ND
2.0	1	3	2.10 \pm 0.04	ND	2.06 \pm 0.17	ND	2.35 \pm 0.31	ND
	2	3	4.39 \pm 0.76	ND	4.19 \pm 0.00	ND	4.78 \pm 0.86	ND
	3	3	6.75 \pm 0.14	ND	6.21 \pm 0.23	ND	6.59 \pm 0.66	ND
	4	3	7.85 \pm 1.44	ND	8.67 \pm 0.55	ND	10.43 \pm 1.37	ND

Conc : Concentration

ND : not detected

1968), Werner(1985)는 TCE를 이용한 상대습도 영향에서 농도가 높을 경우 습도에 의한 영향은 무시될 수 있으며, 농도가 낮을수록 습도에 의한 영향이 커서 파과는 증대한다고 하였다.

본 자료에서도 혼합 유기용제의 흡착량에 의한 파과는 0.5-TLV, 85 % 수준에서 가장 먼저 나타나기 시작하여, 1.0-TLV, 85 %, 2.0-TLV, 85 % 습도 순으로 농도가 낮음에도 습도가 높을 경우 수분이 활성탄의 흡착 용적을 감소시켜 파과는 높은 농도에서 보다 낮은 농도에서 빨리 일어났고, 높은 농도에서는 파과가 일어나는 시간은 지연되었다. 이는 농도가 낮을수록 습도에 의한 영향이 커서 파과는 증대한다는 Werner(1985)의 결과와 일치하였다.

경쟁적 흡착은 두 가지나 그 이상의 혼합물을 포집했을 때 나타나는 것으로 활성탄에 선택적으로 포집되는 비극성 혼합물이 극성 혼합물을 치환시켜 활

성탄과의 접촉을 제한함으로써 초래되고(Ness, 1991), 이상적인 조건하에서 높은 분자량과 높은 비등점의 흡착질은 낮은 분자량 물질 보다 보통 더 강하게 흡착되며(Grubner & Burgess, 1979), 용제의 비등점이 증가함에 따라 파과에 도달하는 시간은 실질적으로 지연되는 경향을 보인다(Nelson & Harder, 1974; Goller, 1985)고 하였다.

Fraust와 Hermann(1966)은 그에 대한 인자로서 수소 결합능, 분자량, 휘발성, 이중결합을 포함하여 활성탄에 대한 분자의 친화력이 영향을 미친다고 하였고, Saalwaechter 등(1977)은 활성탄은 물보다 toluene에 대해 더 친화성을 가지고 있어서 물이 toluene을 치환시킴으로 인해 건조 공기에서보다는 빨리 파과가 발생된다고 하였다.

본 연구에서 n-hexane은 TCE와 toluene 보다 증기압이 높고 비등점이 낮으므로 인해 파과에 도달

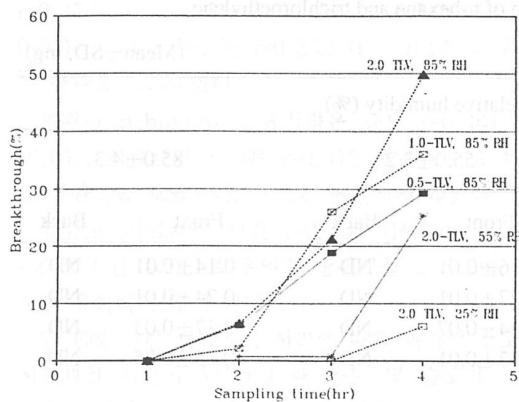


Fig. 6. Breakthrough curves of n-hexane by sampling time, concentration and humidity.

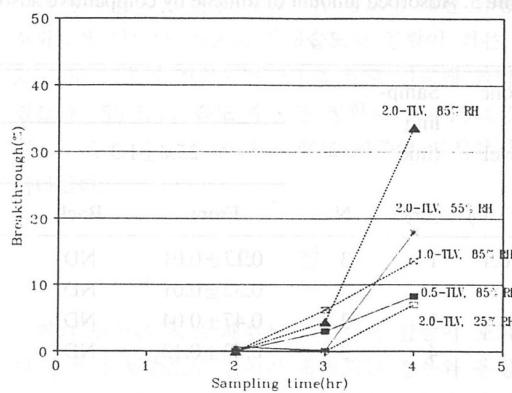


Fig. 7. Breakthrough curves of trichloroethylene by sampling time, concentration and humidity.

Table 6. Correlation coefficients between breakthrough and humidity, threshold limit value and sampling time

Adsorbed amount	Humidity	TLV	Sampling time
Mixed organic vapor	0.391**	0.332*	0.434**
n-hexane	0.441**	0.282	0.416**
TCE	0.266	0.343*	0.406**

* P < 0.05 ** P < 0.01

Table 7. Multiple regression analysis for breakthrough

Adsorbed amount	Variables	Parameter estimated	Standard error	F	P-value	R ²
Mixed organic vapor	Intercept	- 3.530*	1.442	8.024	0.001	0.263
	Humidity	0.065**	0.021			
	TLV	1.900*	0.734			
n-hexane	Intercept	- 10.059*	3.852	8.547	0.001	0.257
	Humidity	0.198**	0.057			
	TLV	4.372*	1.960			
TCE	Intercept	- 4.084	2.165	5.234	0.01	0.189
	Humidity	0.064*	0.032			
	TLV	2.787*	1.102			

* P < 0.05 ** P < 0.01

하는 시간은 상대적으로 짧았고, 파과율은 큰 경향을 보였다.

TCE는 toluene 보다 증기압이 높고 비등점이 낮은 관계로 먼저 파과에 도달하였고, 이들 용제 사이에는 영향 인자 외에 활성탄에 대한 분자의 친화력의 차이와 수증기의 휘발성 용제에 대한 정상 흡착

방해 작용의 영향이 크게 작용한 것으로 여겨진다.

White 등(1970)과 Crisp(1980)는 이상적 시료채취 조건하에서 가능한 10 L 시료채취 용량을 추천하고 있는바 본 실험에 적용시 파과는 시료의 손실 가능성이 있는 10 % 이하로 관찰되었다.

각 물질별 시료채취 시간의 경과에 따른 파과의

Table 8. Relative errors of flow rate in personal air sampling pump

Concentration (TLV)	N	Relative humidity (%)		
		25.0 ± 1.3	55.0 ± 3.2	85.0 ± 4.3
0.1	3	± 0.9 [†]	± 18.8	± 19.4
0.5	3	± 1.6	± 1.49	± 12.7
1.0	3	± 1.4	± 12.5	± 17.9
2.0	3	± 1.6	± 7.3	± 24.4
Total average		± 1.4	± 13.4	± 18.6

† : Relative error (%) = { (X - x) / x } 100

X = flow rate before sampling

x = flow rate after sampling

정도는 n-hexane이 2시간 시료 채취시 파과가 관찰되기 시작하여, 시간이 경과할수록 활성탄의 흡착 용적의 감소 및 경쟁적 흡착의 영향으로 파과량은 급격히 증가하는 양상을 보이고 있으며, 습도가 높을수록 그 영향은 더욱 커졌다.

TCE는 시료채취 시간이 3시간 경과한 후에 파과가 관찰되기 시작하였으나 그 양은 미비하였고, 4시간이 경과한 후에는 파과가 급격히 증가하였다.

toluene은 n-hexane과 TCE 보다 비등점이 높고, 증기압이 낮은 관계로 시료채취 시간이 4시간을 경과하여도 모든 수준에서 파과가 나타나지 않았다.

Nelson과 Harder(1974)는 각 용제의 분류에서 비등점의 증가와 증기압의 감소 사이에는 상호 관계가 있다고 언급하였으며 본 연구에서도 일치된 결과를 얻었다.

혼합 유기용제의 흡착량에 의한 파과는 시료채취 시간과 습도 및 농도에 따라 유의한 상관성을 나타내어 이들 인자가 파과에 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 습도가 파과에 영향을 미치는가에 대한 검정에서 습도별 파과 영향은 25 %와 55 %간에 차이가 없었으나, 85 %와는 유의한 차이가 있었다.

이는 Saalwaechter 등(1977)의 toluene을 이용한 습도에 의한 파과 영향에서 낮거나 중간 정도의 습도보다는 높은 수준의 습도가 파과에 더 영향을 미친다는 결과와 일치하였다.

n-hexane의 파과는 습도와 시료채취 시간에 따라 유의한 상관성을 보였으나, 농도는 유의하지 않게 나타나 습도와 시료채취 시간이 파과에 더 영향을 미치는 것으로 나타났고, 습도별 파과 영향은 혼

합 유기용제와 같은 결과를 얻었다.

TCE의 파과는 시료채취 시간과 농도에 따라 유의한 상관성을 보였으나, 습도는 유의하지 않게 나타나므로서 습도에 의한 영향보다는 시료채취 시간과 농도에 의한 영향이 커졌으며 혼합 유기용제와 n-hexane과는 다른 양상을 보였다.

파과에 영향을 미치는 습도와 농도의 변수간 다중 회귀분석에서 혼합 유기용제의 파과는 낮은 설명력을 보였고, 변수간 파과의 기여도는 습도가 농도 보다 더 영향을 미치나 이들 인자간에 상호 영향이 적게 나타났다.

n-hexane의 파과도 낮은 설명력을 보였고, 변수간 파과에 기여하는 정도도 습도가 농도 보다 더 영향을 미치는 것으로 나타났으나 이들 인자간에 상호 영향은 적게 나타났다.

TCE의 파과는 혼합 유기용제와 n-hexane 보다 낮았고, 변수간 파과에 기여하는 정도도 농도와 습도간에 영향이 없는 것으로 나타났다.

NIOSH의 분석 방법에서는 유량 조정된 개인 시료 포집 장치를 이용한 시료 채취시 시료채취 펌프의 유량은 5 %의 정확도를 가져야 한다고 기술하고 있고(Melcher et al., 1978; NIOSH, 1984), 시료 채취시 부정확한 펌프의 유량은 농도를 과소, 과대 평가할 수 있으며 정확한 농도를 평가하는데 오차의 요인이 될 수 있다.

펌프의 정확도는 시료 채취전 유량과 시료 채취후 유량 차를 이용하였다. 습도의 영향이 적은 25 % 수준에서는 적합한 범위였으나, 55 %와 85 %에서는 5 %의 범위를 벗어나 습도가 증가할수록 샘플

튜브의 압력 강하에 영향을 미쳐 부정확한 공기 채취량을 초래하였을 것으로 여겨지며, 본 실험에서도 높은 습도 수준에서 시료 채취시 정확한 농도를 평가하는데 영향을 주었을 것으로 판단된다.

실험에 사용한 펌프는 dual mode # 2(constant pressure/multi-flow mode)로서 여러 개의 홀더를 연결하여 사용할 수 있는 장점이 있지만 일정한 유량을 제공하지 못하므로 습도와 같이 샘플링 튜브의 압력 강하에 영향을 미칠 수 있는 경우에는 constant flow mode를 이용하는 것이 바람직할 것으로 여겨진다.

맺음말

본 연구는 혼합 유기용제를 대상으로 농도 및 시료채취 시간별로 구분하여 습도가 활성탄관의 파과에 영향을 미치는지 알아보았고, 활성탄 흡착 동안에 혼합 유기 용제와 습도 사이의 상호 작용을 조사하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 높은 상대습도에서 혼합 유기용제의 파과는 수분이 활성탄관의 흡착 용적을 감소시켜 높은 농도에서 보다 낮은 농도에서 빨리 발생하였다.
2. 경쟁적 흡착에 의한 파과는 비등점이 낮고 증기 압이 높은 n-hexane이 먼저 파과되었고, 이후에 TCE가 파과되었으며, toluene은 실험 조건 하에서 파과가 관찰되지 않았다.
3. 시료채취 시간에 따른 물질별 파과에서 n-hexane은 2시간 시료 채취시 파과가 관찰되기 시작하였고, 파과율은 습도가 높을수록 영향이 커졌으며, TCE는 3시간 경과 후 파과가 나타나기 시작하였고, 시간의 경과에 따른 파과율은 농도에 의한 영향이 커졌다.
4. 파과가 일어난 혼합 유기용제의 흡착량은 시료채취 시간, 습도 및 농도 순으로 유의한 상관성을 나타내었고, n-hexane은 습도와 시료채취 시간에 따라 유의한 상관성을 보였으며, TCE는 시료채취 시간과 농도에 따라 유의한 상관성을 보였다.
5. 혼합 유기용제와 n-hexane의 흡착량에 의한 파과는 습도가 파과에 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 습도는 25 %와 55 %간에는 차이가 없었으나, 85 %와는 유의한 차이가 있었다.
6. 파과에 영향을 미치는 습도와 농도의 변수간 다

중 회귀분석에서 파과된 혼합 유기용제 및 n-hexane의 흡착량은 결정계수(R^2)가 각각 0.263 및 0.275이었고, TCE는 결정계수(R^2)가 0.189로 나타났다.

7. 펌프의 상대오차는 습도의 영향이 적은 25 % 수준에서 1.4 %였고, 55 %와 85 %에서는 각각 ±13.4 %와 ±18.6 %로서 습도가 높을수록 펌프의 정확도는 떨어졌다.

이상의 결과를 요약하면, 활성탄관법을 이용한 유기용제 포집에서 높은 습도는 활성탄의 흡착 용적을 감소시켜 파과를 증가시키는 요인으로 작용할 수 있으므로 혼합 유기용제를 포집할 때 파과를 방지하기 위하여 가장 휘발성이 큰 유기용제의 파과를 최소화하도록 시료채취 용량을 줄이거나 유량을 낮추고, 또한 시료채취 펌프의 유량은 높은 상대습도에 의해 영향을 받을 수 있으므로 높은 상대습도 환경에서 시료채취를 할 경우 constant flow mode 펌프의 이용이 권고된다.

참고문헌

- 박미진, 윤충식, 백남원: 혼합 유기용제를 이용한 공기 중 유기용제 포집에 관한 연구. 한국 산업 위생 학회지 1994;4(2):208-223
이나루, 백남원: 활성탄관법을 이용한 공기 중 이황화탄소 농도 측정법에 관한 연구. 한국 산업 위생 학회지 1993;3(1):22-36
American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH): Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1993-1994. Ohio, ACGIH, 1993:12-35
Crisp S: Solid sorbent gas samplers. Ann Occup Hyg 1980;23:47-76
Fraust CL, Hermann ER: Charcoal sampling tubes for organic vapor analysis by gas chromatography. Am Ind Hyg Assoc J 1966;27:68-74
Goller JW: Displacement of polar by non-polar organic vapors in sampling systems. Am Ind Hyg Assoc J 1985;46(3):170-173
Grubner O, Burgess WA: Simplified description of adsorption breakthrough curves in air cleaning and sampling devices. Am Ind Hyg Assoc J 1979;40(3):169-179
Harper M: Evaluation of solid sorbents sampling methods by breakthrough volume studies. Ann Occup Hyg 1993;37(1):65-88
McCammon CS, Quinn PM, Kupel RE: A charcoal

- sampling method and a gas chromatographic analytical procedure for carbon disulfide. *Am Ind Hyg Assoc J* 1975;36:618-625
- Melcher RG, Langner RR, Kagel RO: Criteria for the evaluation of methods for the collection of organic pollutants in air using solid sorbents. *Am Ind Hyg Assoc J* 1978;39(5):349-361
- Mueller FX, Miller JA: Determination of airborne organic vapor mixtures using charcoal tubes. *Am Ind Hyg Assoc J* 1979;40:380-386
- National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): NIOSH Manual of Analytical Methods, 3rd ed, 1984;1-3
- Nelson GO, Harder CA: Respirator cartridge efficiency studies: V. Effect of solvent vapor. *Am Ind Hyg Assoc J* 1974;35:391-410
- Ness SA: Air Monitoring for Toxic Exposures. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991:51-92
- Otterson EJ, Guy CU: A Method of Atmospheric Solvent Vapor Sampling on Activated Charcoal in Concentration with Gas Chromatography. Transactions of the 26th Annual Meeting of the American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Philadelphia, ACCIH Cincinnati, Ohio, 1964:37-43
- Pristas R: Benzene in air-organic vapor monitors versus charcoal tubes. *Am Ind Hyg J* 1991;52(7):297-304
- Reid FH, Halpin WR: Determination of halogenated and aromatic hydrocarbons in air by charcoal tube and gas chromatography. *Am Ind Hyg Assoc J* 1968;29:390-396
- Saalwaechter AT, McCammon CS, Roper CP, Carlberg KS: Performance testing of the NIOSH charcoal tube technique for the determination of air concentrations of organic vapors. *Am Ind Hyg Assoc J* 1977;38:476-486
- Severs LW, Melcher RG, Kocsis MJ: Dynamic U-tube system for solid sorbent air sampling method development. *Am Ind Hyg Assoc J* 1978;39(4):321-326
- Werner MD: The effects of relative humidity on the vapor phase adsorption of trichloroethylene by activated carbon. *Am Ind Hyg Assoc J* 1985;46(10):585-590
- White LD, Taylor DG, Mauer PA, Kupel RE: A convenient optimized method for the analysis of selected solvent vapors in the industrial atmosphere. *Am Ind Hyg Assoc J* 1970;31:225-232
- Yao C, Krueger D: A multipurpose industrial hygiene controlled atmosphere testing chamber. *Am Ind Hyg Assoc J* 1993;54(6):313-319