

활성탄섬유를 이용한 확산포집기의 공기 중 유기용제 포집효율에 관한 연구

한국산업안전공단 산업보건연구원, 연세대학교 화학공학과*

변상훈 · 박천재 · 오세민 · 이창하*

— Abstract —

The Sampling Efficiencies of Volatile Organic Compounds (VOCs) to the Diffusive Monitor with Activated Carbon Fiber

Sang-Hoon Byeon, Cheon-Jae Park, Se-Min Oh, Chang-Ha Lee*

*Industrial Health Research Institute, Korea Industrial Safety Corporation,
Department of Chemical Engineering, Yonsei University**

This study was to evaluate the efficiency of diffusive monitor using activated carbon fiber(ACF, KF-1500) in measuring airborne organic solvents. The following characteristics were identified and studied as critical to the performance of diffusive monitor; recovery, sampling rate, face velocity, reverse diffusion and storage stability. For the evaluation of the performance of this monitor, MIBK, PCE, toluene were used as organic solvents. In the sampling rate experiments, eight kinds of solvents (n-hexane, MEK, DIBK, MCF, TCE, CB, xylene, cumene) as well as the above solvents were used.

The results were as follows:

1. The desorption efficiencies(DE's) of ACF diffusive monitor ranged from 83 % to 101 %. In contrast, those of coconut shell charcoal ranged from 78 % to 102 %. Especially, the DE's of ACF for the polar solvents such as MEK were superior to those of charcoal.

2. Experimental sampling rates on ACF were average 42 ml/min(37-46 ml/min) for 11 organic solvents at 24 ± 2 °C, 50 ± 5 %RH. However ideal sampling rates(DA/L) were 33 % higher than experimental sampling rates.

3. The initial response(15~16 min) of the testing monitor was 2 times higher than the actual concentration determined by the reference methods at 24 ± 2 °C, 8 ± 5 %RH and 80 ± 5 %RH. Within 1 hours, the curve reached a linear horizontal line at low humidity condition. But sampling efficiencies decreased with respect to time at high humidity condition. And sampling efficiencies were higher at high humidity condition than low humidity condition for MIBK.

4. At very low velocity (less than 0.02 m/sec), the concentration of ACF diffusive monitor were poorly estimated. But ACF diffusive monitor were not affected at higher velocity(0.2 m/sec-0.6 m/sec).

5. There was no significant reverse diffusion when the ACF monitors were exposed to clean air for 2 hours after being exposed for 2 hours at the level of 1 TLV.

6. There was no significant sample loss during 3 weeks of storage at room temperature and 5 weeks of storage at refrigeration.

Key Words : Activated Carbon Fiber, Diffusive Monitor, Desorption Efficiency, Sampling Rate, Sampling Efficiency, Reverse Diffusion, Storage Stability, Face Velocity

I. 서 론

유기용제는 잉크, 페인트, 접착제, 표면코팅제의 희석용제 및 열매나 씨로부터 오일이나 지방, 의약품 등의 추출용으로도 쓰이며 세척제, 화학반응제 등 산업현장에 광범위하게 사용되고 있다 (Luigi Parmeggiani, 1983). 유기용제에 의하여 보통 나타나는 독성은 중추신경계 (Central Nervous System)의 활성저해이다. 유기용제는 친유성 화학물질이며 이 친유성화학물질은 지질 (lipids)에 대한 친화력이 높으며 따라서 몸과 피부의 지방 혹은 지질 부분에 축적되게 된다. 이들은 신경세포의 지질막 (lipid membrane) 속에 축적될 수 있으므로, 신경조직의 정상적인 흥분성을 파괴할 수 있으며, 신경 자극의 전달작용을 억제한다. 유기용제에 대하여 두번째 고려해야 할 독성은 생체막과 조직에 대한 자극성이다. 피부의 탈 지방화는 자극을 일으키며, 심하면 피부나 폐의 손상이나 광범위하게는 눈을 상하게 할 수 있다 (James RC, 1985).

작업장에서 근로자의 호흡영역에 노출되는 유기용제의 농도를 측정함에 있어 여러 가지 방법이 사용된다. 그 중에서 활성탄관법은 유기용제의 개인노출수준 측정시 정확성과 정밀도가 높아 현재 가장 많이 사용되고 있다. 활성탄관법은 펌프와 튜브를 연결해 일정한 유량으로 공기를 빨아들여 활성탄등을 이용한 흡착관에 유기용제가 흡착되는 원리를 이용한 것이다. 따라서 장시간동안 유량을 일정하게 유지할 수 있는 고가의 펌프가 필요하며 배터리의 충전과 사용 전·후의 유량보정이 필요하며 기술적으로 잘 훈련된 사람이 필요하다. 또한 작업환경측정시 단위 작업장에서 펌프의 중량과 튜브의 거주장스러움으로 인하여 작업에 지장을 주거나, 근로자들이 착용을 기피하기도 하며, 측정할 수 있는 사람의 수도 제한적이다.

이에 비해 확산포집기는 펌프와 튜브가 필요 없어 작업에 지장을 주지 않을 뿐만 아니라 사용이 간편하고, 측정자의 특별한 훈련이나 별도의 교육을 필요로 하지 않기 때문에 작업환경 측정분야에서 주목을 받고 있다 (Feigley와 Chastain, 1982).

확산포집기는 공기 중 유해증기 분자가 정상상태에서 농도구배에 의해 확산되어 흡착제에 흡착되는 것을 이용한 것으로 Fick's의 확산 제1법칙에 따른다 (N. van den Hoed 등, 1991).

$$J = -AD \frac{dC}{dx} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 J 는 화학성분의 물질전달속도이다. A 는 포집기의 단면적이고 D 는 확산계수이며 dC/dx 는 공기층을 가로지르는 성분의 농도구배이다. 만일 시료포집동안 흡착제가 매우 유효한 흡착을 행한다고 가정하였을 경우 흡착제 표면에서의 농도 C_0 은 영이 되며 (1)식은 아래식과 같이 된다.

$$M = ktC_1 \dots\dots\dots (2)$$

여기서 M 은 포집기에 포집된 질량이며 t 는 노출 시간, C_1 은 작업장의 공기중 오염물질 농도이며, k 는 시료포집속도로서 아래와 같이 정의된다.

$$k = AD/L \dots\dots\dots (3)$$

여기서 L 은 확산길이이다. k 는 실험적 혹은 이론적으로 구할 수 있으며 노출시간 t , 그리고 포집된 질량 M 으로부터 공기중 유기용제 농도 C_1 을 구할 수 있다.

1973년 Palmes 등이 여러 가지 크기의 구멍 (orifice)을 통한 수증기와 SO_2 의 확산에 대한 확산포집 기법을 연구한 이래로 Tompkins와 Goldsmith

(1977)는 활성탄을 흡착제로 한 Walden GAS-BADGE™이라는 확산포집기를 이용하여 벤젠, 스티렌 등의 유기용제 및 NO₂와 2가지 무기화합물 가스에 대하여 실험을 하여 양호한 결과를 얻었다고 보고하였다. Lautenberger 등(1980)은 아세톤 벤젠 등의 유기용제를 PRO-TEK G-AA Badge로 실험하여 본 결과 상대습도가 높아짐에 따라 최대폭로한계는 떨어졌으며 톨루엔보다 아세톤의 경우 더 심하게 영향을 받았다고 보고하였다. 그러나 미국 산업안전보건청 (OSHA)이나 국립산업안전보건연구원 (NISOH)의 기준농도에서 총괄정확도범위안에 시간가중평균농도(TWA)가 들어갔으며 총괄정밀도에 있어 사염화탄소 포집시 9.2 %로서 활성탄관법의 24.9% 보다 더 우수하게 나타난 것으로 보고하였다. 또한 Hirayama와 Ikeda(1979)는 Beslon™등의 활성탄섬유를 이용하여 n-헥산, 에칠아세테이트 그리고 톨루엔 등의 혼합유기용제에 대해 흡착실험을 하여 본 결과 활성탄섬유 KF-1500과 KF-1600이 n-헥산에 대해 습도변화에 따른 영향을 받지 않았다고 보고하였다.

한편 국내에서는 확산포집기를 이용한 톨루엔 등의 유기용제에 대해 저장안정성, 역확산, 기류영향, 상대습도등에 관해 연구하였다(변상훈, 1993; 박미진, 1994). 안규동 등(1994)은 메칠에칠케톤, 톨루엔의 2종의 유기용제에 대하여 확산포집기를 이용한 작업장 실험을 하여본 결과 저 농도에서 극성 유기용제인 메칠에칠케톤의 농도가 활성탄관에 비해서 약 2배정도 높게 측정되었다고 보고하였다. 또한 확산포집기를 이용하여 온도와 상대습도를 달리 하였을 때 포집효율에 미치는 영향을 조사하여 본 결과 비극성 유기용제 포집시 확산포집기는 온도와 습도에 관계없이 포집효율이 높아 활성탄관을 대신해서 사용될 수 있으나, 극성유기용제를 확산포집기로 포집시 높은 습도에서 포집기들 간에 포집효율의 차이가 있었으며 습도의 영향에 대해 좀 더 연구가 필요할 것으로 보고하였다(한진구 등, 1995).

지금까지 확산포집기 연구는 국내외를 막론하고 이미 상용화된 확산포집기를 가지고 여러 가지 조건에서 활성탄관법과 비슷한 결과를 산출하는가를 연구하여 왔다. 본 연구에서는 활성탄소섬유(KF-1500)를 이용하여 산업계에서 많이 사용하고 있는 유기용제에 대한 공기 중 시료포집속도, 시간에 따

른 농도변화 등의 기본적인 성능에 대한 연구를 통하여 확산포집기의 유기용제에 대한 포집효율 및 적용 타당성을 알아보고자 하였다.

II. 연구방법

1. 실험 재료 및 방법

1) 재료

본 연구에 사용한 활성탄섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)는 일본 Toyobo사의 제품(KF-1500)으로 셀룰로오스계이며 비표면적이 1400-1450 m²/gr인 섬유상흡착제로 기본적인 특성은 표 1과 같다. 일반적인 입상활성탄과 활성탄소섬유(KF-1500)의 기공분포를 그림 1에 나타내었다.

활성탄섬유로 만든 펠트를 직경이 32 mm인 원형(중량 약 86 mg)으로 만든 다음 사용하기 전 진공 오븐에서 150℃, 12시간 정도 열처리 한 후 그림 2와 같은 분진 시료포집용으로 널리 사용하는 카세트를 개량하여 만든 기구에 넣어서 시험용 시료포집기를 제작하였다. 확산에 의한 유기용제의 포집에 있어 작업장의 기류에 의한 영향을 제거하기 위하여 약 0.5μm의 직경의 기공을 가진 테프론 재질의 막을 사용하였다. 시험용으로 사용한 유기용제는 방향족 탄화수소인 톨루엔(Aldrich, HPLC grade), 케톤계인 methyl isobutyl ketone(Junsei, Extra Pure, 이하 MIBK), 할로젠화 화합물인 perchloroethylene(ALDRICH, HPLC grade, 이하 PCE)을 사용하였다. 이밖에 여러 가지 화학물질의 시료포집속도를 구하기 위하여 methyl ethyl ketone(TEDIA, Reagent Grade, 이하 MEK), diisobutyl ketone(BDH, Analytical Reagent), n-헥산(Sigma-Aldrich, HPLC Grade), xylene(Sigma-Aldrich, HPLC Grade), cumene

Table 1. Characteristics of activated carbon fiber

단섬유직경(μ)	17-18
단섬유강도(kg/mm ²)	7
비표면적(m ² /g)	1400-1450
외표면적(m ² /g)	0.3-0.7
중량(g/m ³)	180-220
충진밀도(g/m ³)	0.045
세공용적(m ³ /g)	0.3-0.7
pH	7.9

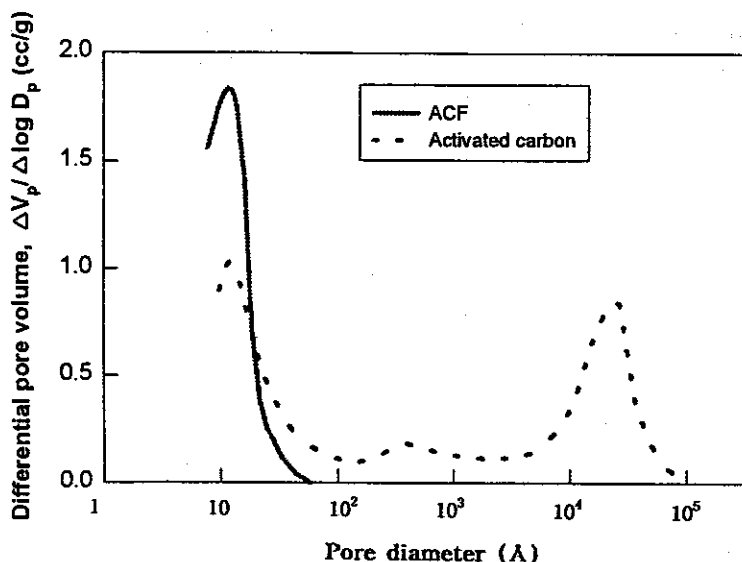


Fig. 1. Pore size distribution of activated carbon fiber (ACF, KF-1500).

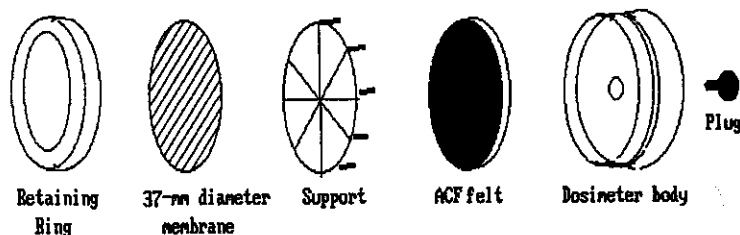


Fig. 2. Basic design of diffusive dosimeter using activated carbon fiber.

(Tokyo Kasei Kogyo Co.), methyl chloroform (Aldrich 99+%), trichloroethylene (Aldrich, 99.5+%), chlorobenzene (analytical reagent) 등을 실험대상물질로 하였다.

2) 방법

그림 3에서와 같은 실험장치로, 표준가스발생기 (Permeator PD-1B, Gastec, Japan)를 이용하여 일정한 농도의 유기용제 가스를 발생시켜 혼합챔버를 통해 노출챔버로 보낸 다음 배기구를 통하여 나가도록 하였다. 노출챔버는 스테인레스 재질로 본체는 30cm x 30cm x 40cm 크기로 제작하였으며 뒷면은 유리재질로 필요할 때 여단을 수 있도록 하였다. 챔버내부는 일정한 기류를 형성할 수 있도록 팬을 설치하였다. 챔버의 앞면에서는 온도, 습도, 기류계 (KANOMAX, CLIMOMASTER MODEL 6521, JAPAN)를 이용하여 측정할 수 있도록 여단은 구형

을 만들었다.

기준농도(reference concentration)를 알기 위하여 사용한 활성탄관은 SKC사 제품 (U.S.A)으로 앞부분은 100 mg으로 채워져 있고 뒷부분은 50 mg으로 채워져 있으며 여기에 펌프 (Gilian, DUAL, MODE Model LFS 113DC, U.S.A)를 연결하여 사용하였다.

3) 시료분석

흡착된 유기용제의 양을 분석하기 위하여 NIOSH (1994)의 공정시험법에 따라 활성탄관을 분석하였다. 활성탄관의 앞층 (100 mg)과 뒷층 (50 mg)을 각각 다른 바이알에 담아 이황화탄소 (CS_2) 1 ml씩 넣어 약 30분간 놓아둔 다음 분석하였다. 시험용 확산포집기의 경우 흡착된 유기용제를 탈착시키기 위하여 흡착제를 10 ml의 유리병에 담아 이황화탄소 (CS_2 , HPLC Grade, Sigma-Aldrich, USA) 5

Fig. 3. Vapor generator and dynamic exposure system

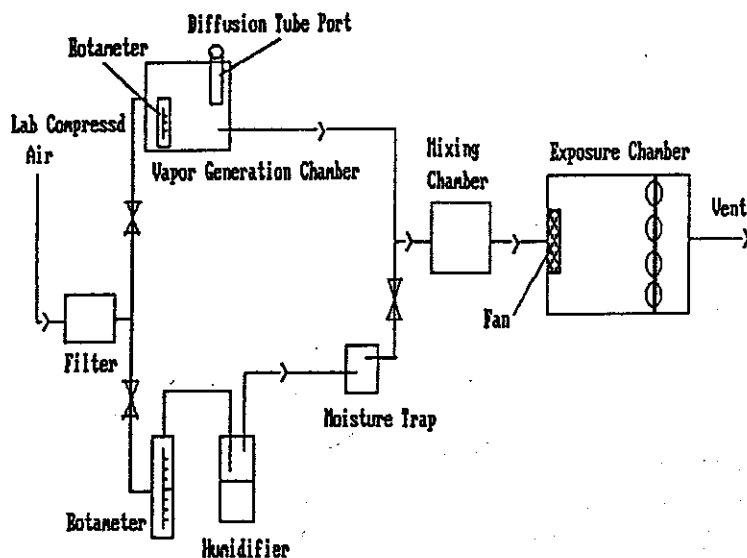


Table 2. Analytical condition of gas chromatography

Variance	Condition
Column	HP-1(Crosslinked methyl-silicone, 25m x 0.32mm x 0.52 μ m)
Detector	FID
Oven Temperature	50 $^{\circ}$ C(isothermal)
Injector Temperature	200 $^{\circ}$ C
Detector Temperature	225 $^{\circ}$ C
Hydrogen gas flow rate	33 ml/min
Nitrogen carrier gas flow rate	28 ml/min
Air flow rate	300 ml/min
Split ratio	50:1

ml를 넣고 약 1시간 동안 놓아 두면서 가끔 흔들어 주었다. 약 1시간 후 자동 시료 주입기용 바이알에 약 1 ml정도 옮긴 다음 가스크로마토그래프(HP-5890A, U.S.A)로 분석하였다. 분석오차를 최소화하기 위하여 벤젠을 내부표준물질로 사용하여 보정하였다. 가스크로마토그래프의 분석조건은 표 2와 같았다.

2. 조사내용

1) 탈착효율

활성탄관 및 확산포집기에 대한 탈착효율은 3가지 농도수준 즉 각 물질 TLV의 0.5, 0.1, 2.0배의 혼합물질을 약 1시간 동안 포집한 양을 미량 주사기로 주입한 다음 마개로 막았다. 그후 실온에서 하루정

도 방치시킨 다음 이황화탄소(CS_2)로 탈착하여 분석하였다.

2) 시료포집속도 측정

실험실 온도는 24 ± 2 $^{\circ}$ C, 상대습도는 50 ± 5 %의 조건에서 표준가스 발생기를 이용하여 일정 농도의 유기용제 가스를 발생시켰다. 그후 시험용 확산포집기를 일정시간 동안 노출챔버안에 넣어서 노출시킨 다음 흡착된 유기용제의 양을 분석하였다. 챔버의 농도는 활성탄관법을 이용하여 채취하여 가스크로마토그래프로 분석하였다. 또한 참고로 가스포집용 주사기로 챔버안의 공기를 채취하여 가스크로마토그래프로 분석하여 챔버안의 농도를 확인하였다. 시료포집속도는 일정시간 확산포집기를 챔버속에서 노출시킨 후 꺼내어 분석하여 활성탄섬유안에 흡착된 유기용제 양을 결정한 후 전에 보고된 자료(변상훈 등, 1993)의 식을 이용하여 시료포집속도를 구하였다.

3) 시간에 따른 흡착농도의 변화

MIBK, 톨루엔, PCE의 발생가스를 온도 24 ± 2 $^{\circ}$ C, 상대습도 8 ± 5 % 및 80 ± 5 %의 조건에서 16분부터 8시간까지 확산포집기에 노출시킨 다음, 시간에 따른 흡착량을 분석하여 농도변화 및 시료포집속도의 변화를 보았으며 활성탄관법을 이용하여 챔버의 농도를 측정하였다.

4) 기류의 영향

작업장이 폐쇄되고 외진곳 등에서는 기류가 거의 흐르지 않는 경우를 가정해볼 수 있다. 이러한 경우를 가정하여 챔버 속의 기류를 거의 흐르지 않게 하고 실험하였으며, 반대로 작업장의 기류가 강할 때를 가정하여 실험실 챔버 속의 기류를 높여서 실험하였다.

실험챔버 속의 기류를 0.01 m/sec이하, 0.02 m/sec, 0.2 m/sec, 0.6 m/sec로 변화시켜 가면서 시험용 확산포집기를 일정시간 폭로시킨 후 흡착된 유기용제의 양을 분석하였다.

5) 역확산

작업장중 유기용제 농도가 고농도로 폭로된 후 상당기간 동안 매우 낮은 농도로 계속될 경우에 만일 흡착된 유기용제가 역으로 확산되어 시료의 손실이 일어난다면 상당한 문제가 될 수 있다. 역확산의 발생여부를 알기 위하여 6개의 시험용 확산포집기를 2 시간동안 1 TLV의 농도수준으로 폭로시키고 그 중 3개를 꺼내어 바로 분석하고 나머지 포집기는 깨끗한 공기 분위기에서 0.2 - 0.4 m/sec의 기류에서 2 시간동안 방치후 분석하였다.

6) 저장안정성

시료를 포집한 후 분석할 때까지 상온 혹은 냉장

온도 조건에서 보관될 경우가 있다. 시간의 경과에 따라 유기용제의 흡착제와의 반응 및 상호간의 복합적인 반응으로 인한 손실 등의 영향을 평가하기 위하여 총 12개를 1 TLV 농도수준에서 2시간동안 실험실 노출 챔버에서 노출시키고 첫 번째 세트는 상온(24±2℃)에서 바로 분석하고 두 번째 세트는 상온에서 3주 보관 후 분석하였으며 세 번째 세트는 2℃의 냉장고에 5주동안 보관한 후 분석하여, 노출시킨 후 바로 분석한 것과 비교하여 보았다.

Ⅲ. 실험결과

1. 탈착효율

표 3에서와 같이 시험용 확산포집기가 83-101 % 인데 비해 활성탄관은 78-102 % 이었다. 임상활성탄으로 제조된 흡착제관에서는 MEK와 같은 극성유기용제의 경우 탈착효율이 78 % 혹은 그 이하로 나타나는데 활성탄소섬유로 제조한 확산포집기는 탈착효율이 활성탄관보다 5 % 이상 높게 나타났다.

2. 시료포집속도결정

표 4에서와 같이 시료포집속도는 평균 약 42 ml/min의 시료포집속도를 보여 주고 있으며, 그림 4는 실험적으로 구한 시료포집속도를 유기용제의 확

Table 3. The desorption efficiency of charcoal tube and testing diffusive sampler

Components	N	Charcoal Tube		Testing Diffusive Sampler	
		Mean±SD(%)	CV	Mean±SD(%)	CV
n-Hx	9	102±2.9	0.03	93±1.8	0.02
MEK	9	78±4.4	0.06	83±1.0	0.01
MIBK	9	93±2.5	0.03	91±1.9	0.02
DIBK	9	94±3.2	0.04	92±2.4	0.03
MCF	9	101±1.7	0.01	96±1.3	0.01
TCE	9	100±1.6	0.02	97±1.1	0.01
PCE	9	99±1.4	0.01	97±0.9	<0.01
CB	9	96±1.3	0.01	96±0.7	<0.01
Toluene	9	101±1.2	0.02	101±2.6	0.03
Xylene	9	98±1.3	0.01	97±2.1	0.02
Cumene	9	101±1.5	0.02	98±2.0	0.02
Mean		97±2.1	0.02	95±1.6	0.02

MEK :Methyl Ethyl Ketone, MIBK: Methyl Isobutyl Ketone

DIBK: Diisobutyl Ketone, MCF : Methyl Chloform, TCE: Trichloroethylene

PCE :Perchloroethylene, CB: Chlorobenzene

산계수의 함수로 나타낸 것이다. 그림 4에서 볼 수 있는 것과 같이 확산계수가 증가함에 따라 약간씩 시료포집속도가 증가하는 형태로 나타났으나, 그 기울기는 낮았다. 위의 실험에서 구한 시료포집속도의

평균은 41.9 ml/min이었고 표준편차는 2.6 ml/min 그리고 변이계수(CV)는 0.06으로 나타나 각각의 시료포집속도와 비교적 큰 차이를 보이지 않았다.

Table 4. Sampling rate for diffusive sampler

(24±2℃, 50±5 RH%)

Components	N	Experimented sampling rate (ml/min)		Calculated sampling rate (ml/min)
		mean±STD	CV	
n-Hexane	18	40.58±1.91	0.05	56.24
MEK	18	45.94±3.45	0.08	66.62
MIBK	18	41.29±2.85	0.07	53.76
DIBK	18	39.50±2.33	0.06	42.81
MCF	18	41.24±1.21	0.03	59.06
TCE	18	41.29±1.18	0.03	61.75
PCE	18	41.80±6.22	0.15	55.53
CB	18	46.90±1.38	0.03	57.37
Toluene	18	43.73±2.09	0.05	58.43
Xylene	18	37.26±3.36	0.09	52.85
Cumene	18	41.74±2.50	0.06	48.75
Mean	18	41.93±2.61	0.06	55.74

MEK : Methyl Ethyl Ketone,
DIBK : Deisobutyl Ketone,
PCE : Perchloroethylene,

MIBK : Methyl Isobutyl Ketone
MCF : Methyl Chloroform,
CB : Chlorobenzene

TCE : Trichloroethylene

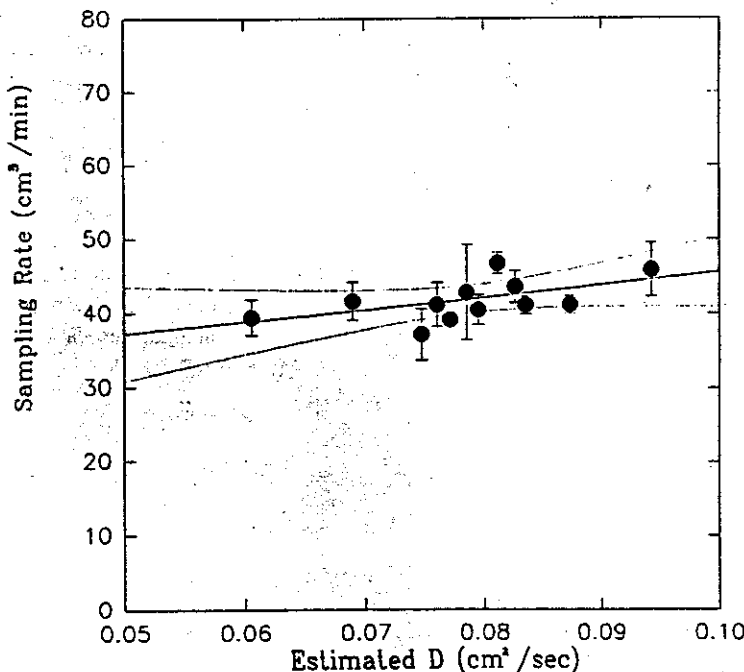


Fig. 4. Correlation between experimental sampling rates and estimated diffusion coefficients.

3. 시간에 따른 흡착농도 변화

그림 5와 6은 각각 저습과 고습에서 시간의 경과

에 따른 흡착량의 변화를 나타내었다. 그림 7, 8, 9는 각각 MIBK, 톨루엔, PCE에 대해 활성탄관의 농도를 기준으로 하였을 때 확산포집기의 시간에 따

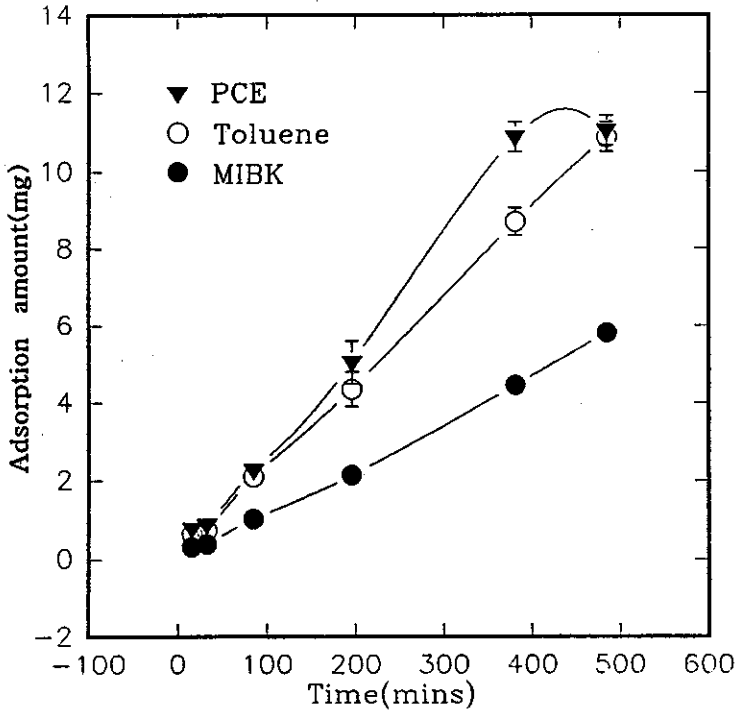


Fig. 5. Correlation between adsorption amounts of passive monitor and sampling time (at $24 \pm 2^\circ\text{C}$, $8 \pm 5\%$ RH).

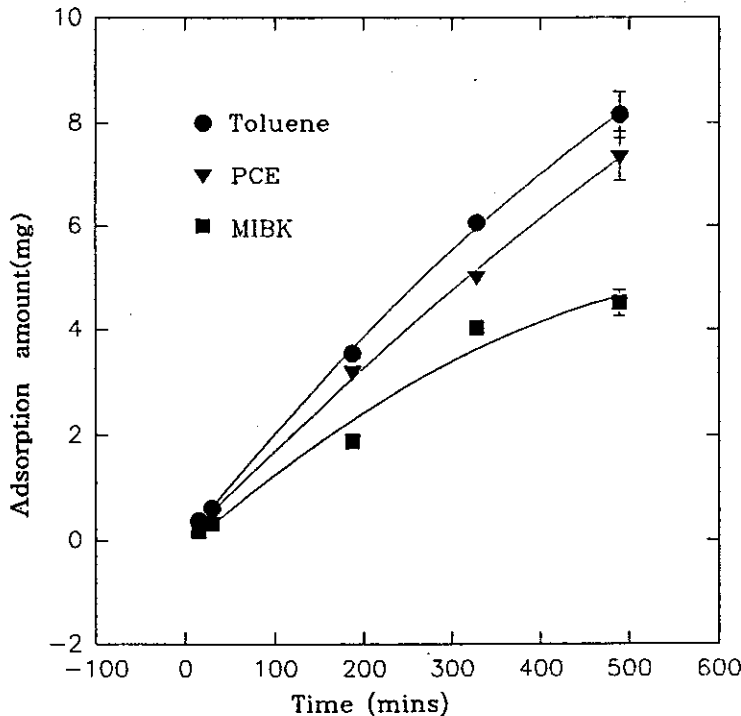


Fig. 6. Correlation between adsorption amounts of passive monitor and sampling time (at $24 \pm 2^\circ\text{C}$, $80 \pm 5\%$ RH).

른 농도 변화이다. 그림에서와 같이 상대습도를 고습($80 \pm 5\% \text{RH}$)과 저습($8 \pm 5\% \text{RH}$)으로 나누어 실험하여 본 결과 저습, 고습 모두 노출초기에는 활

성탄관법에 비해 높게 나타났으며 시간이 경과하면 서 활성탄관법으로 측정된 농도에 접근하였다. 특히 MIBK의 경우에는 저습($8 \pm 5\% \text{RH}$)에서보다 고습

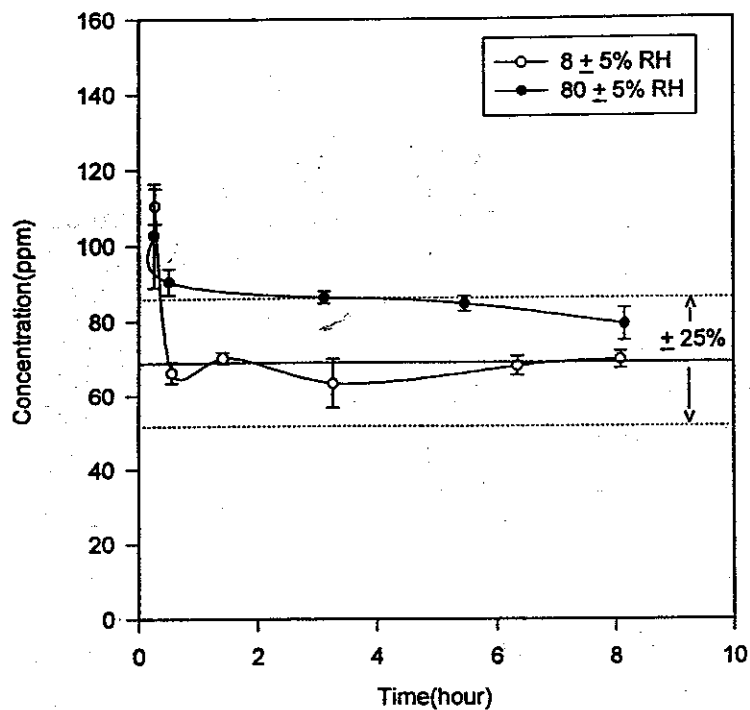


Fig. 7. Diffusive monitor response with respect to time for MIBK at 24 ± 2 , $8 \pm 5\% \text{RH}$ and $80 \pm 5\% \text{RH}$

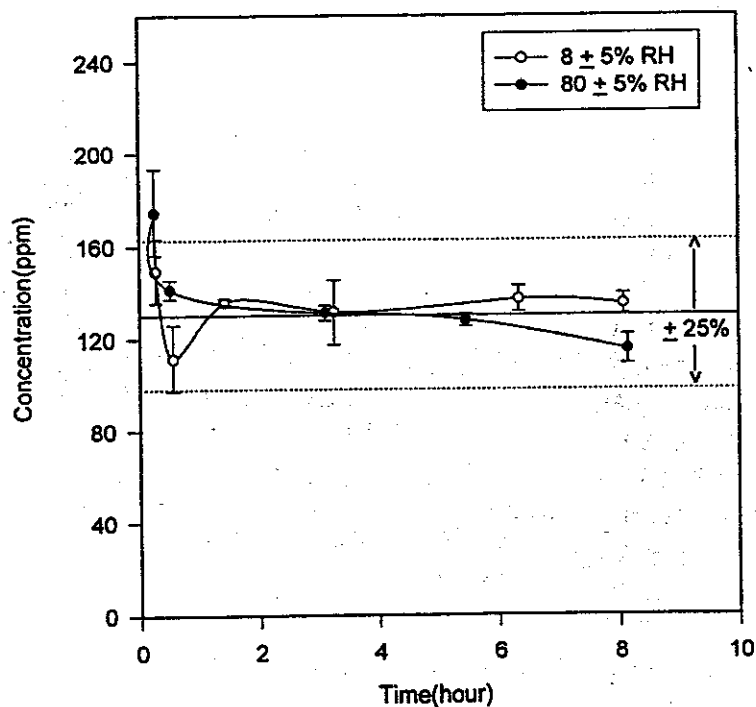


Fig. 8. Diffusive monitor response with respect to time for toluene at 24 ± 2 , $8 \pm 5\% \text{RH}$ and $80 \pm 5\% \text{RH}$

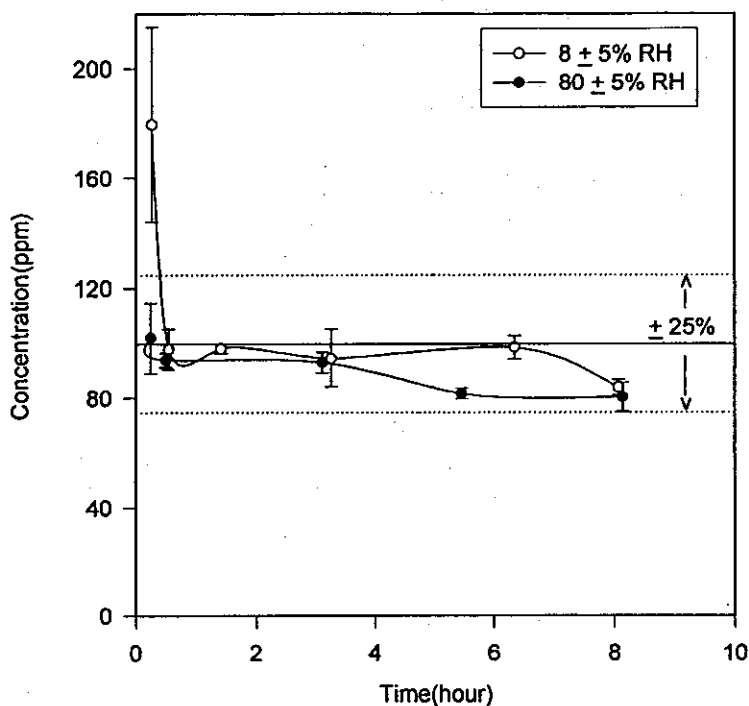


Fig. 9. Diffusive monitor response with respect to time for PCE at 24 ± 2 , 8 ± 5 % RH and 80 ± 5 % RH

(80 ± 5 %RH)에서 활성탄관법으로 측정 한 농도보다 높게 나왔다. 또한 고습에서는 MIBK, 톨루엔, PCE 모두 시간의 경과에 따라 포집효율이 점차 낮아지는 경향을 보여주었다.

4. 기류의 영향

본 연구에서 챔버속의 기류를 0.01 m/sec이하로 하였을 경우에서 활성탄관으로 측정 한 챔버의 농도를 기준으로 하였을 때 표 5에서와 같이 MIBK는 54.19 %, 톨루엔은 60.43 %, PCE는 59.30 %로 낮게 나타났다. 챔버속의 기류를 0.02 m/sec로 하였을 경우는 MIBK는 66.63 %, 톨루엔은 72.62 % 그리고 PCE는 72.18 %로 시료포집속도가 기류를 0.01 m/sec이하로 하였을 경우에 비해 약간 증가하였으나 활성탄관법으로 측정 한 농도보다 낮게 나왔다. 그러나 기류를 0.2 m/sec로 하였을 경우는 MIBK, 톨루엔, PCE가 각각 102.48 %, 112.09 %, 109.93 %로 시료가 제대로 포집됨을 알 수 있었으며, 챔버 속의 기류를 0.6 m/sec로 하였을 경우 활성탄관 농도에 비해 MIBK는 99.53 %, 톨루엔은 105.98 %, PCE는 105.27 %로 활성탄관법으로 측정 한 농도와 비슷하게 나타났다. 이것을 그

Table 5. The concentration of organic solvents in diffusive monitor at various face velocity

Face velocity (m/sec)	N		MIBK	Toluene	PCE
<0.01	3	Mean(ppm)	23.04	32.06	18.37
		SD	2.40	4.69	1.99
		CV	0.10	0.14	0.11
0.02	3	Mean(ppm)	28.33	38.55	22.36
		SD	1.29	2.79	1.10
		CV	0.05	0.07	0.05
0.2	3	Mean(ppm)	43.56	59.48	34.06
		SD	1.69	2.44	1.26
		CV	0.04	0.04	0.04
0.6	3	Mean(ppm)	42.31	56.23	32.61
		SD	0.66	1.53	0.38
		CV	0.02	0.03	0.01
Concentration by charcoal tube (reference)	12	Mean(ppm)	42.51	53.06	30.98
		STD	5.29	5.15	1.98
		CV	0.12	0.10	1.98

림으로 나타내어 본 결과 그림 10과 같이 기류속도가 낮아짐에 따라 시료포집농도가 기준농도보다 떨

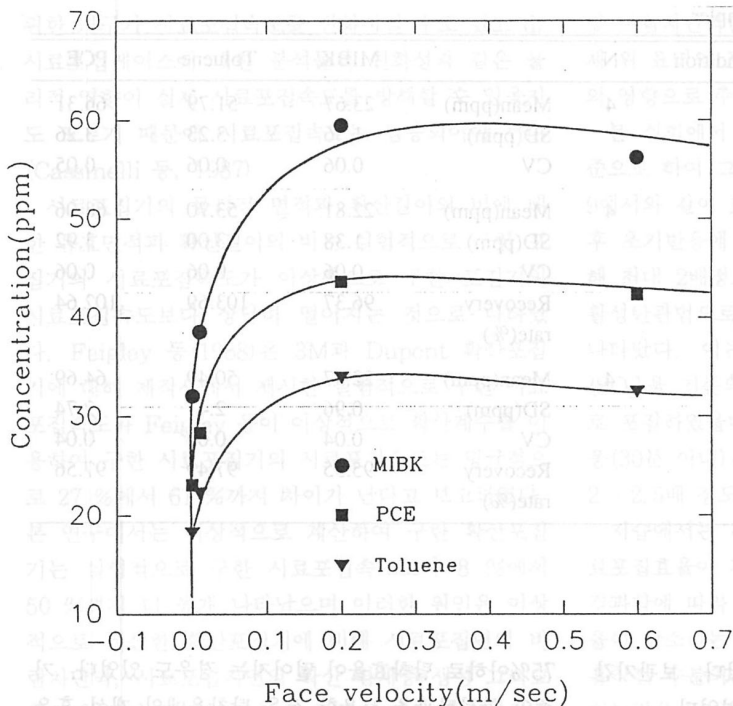


Fig. 10. The changes of concentration measured of various face velocity.

어지며 기류가 0.01 m/sec 이하일 때는 실제 챔버 농도의 54-60 %, 0.01-0.02 m/sec 일 때는 67-73 %로 유기용제 종류에 상관없이 비슷하게 낮은 시료 포집이 되었고 기류가 흐르지 않을수록 시료의 포집량은 적었다.

5. 역확산

역확산의 발생여부를 알기 위하여 시험용 확산포집기를 2 시간동안 1 TLV의 농도 수준으로 노출시키고 그중 일부를 꺼내어 바로 분석하고 나머지 포집기는 깨끗한 공기에서 0.2-0.4 m/sec의 기류에서 2시간 동안 방치 후 분석하였으며 이 결과를 표 6에 나타내었다. 표 6에서와 같이 MIBK는 기준이 47 ± 1.5 ppm일 때 49 ± 1.4 ppm으로 104.3 % 톨루엔은 56 ± 1.6 ppm에서 58 ± 1.6 ppm으로 103.6 % 그리고 PCE는 38 ± 1.1 ppm에서 39 ± 1.1 ppm으로 102.6 %로 별 차이를 보이지 않아 역확산이 일어나지 않았음을 보여 주었다.

6. 저장 안정성

시험용 확산포집기를 이용하여 채취한 시료를 상

Table 6. Comparison of reverse diffusion by test sampler

Type of exposure		MIBK	Toluene	PCE
A*	n	3	3	3
	Mean(ppm)	47	56	38
	SD(ppm)	1.5	1.6	1.1
	CV	0.03	0.03	0.03
B**	n	3	3	3
	Mean(ppm)	49	58	39
	SD(ppm)	1.4	1.6	1.1
	CV	0.03	0.03	0.03
B/A(%)		104.3	103.6	102.6

A* : Only exposure to 1 TLV for 2 hours

B** : Sampling for 2 hours(1 TLV) and exposure to clean air for 2 hours

온($24 \pm 2^\circ\text{C}$)과 냉장온도(2°C)에 3주 및 5주 동안 보관한 후 분석한 결과는 표 7과 같았다. 시료를 포집하여 바로 분석한 결과치와 비교하면 상온에서 3주 보관 후는 95-104 %로 나타났으며 5주동안 냉

Table 7. Storage stability of diffusive sampler

Duration of storage	Storage condition	N		MIBK	Toluene	PCE
Day 1	RT	4	Mean(ppm)	23.67	51.79	66.31
			SD(ppm)	1.36	3.23	3.26
			CV	0.06	0.06	0.05
Week 3	RT*	4	Mean(ppm)	22.81	53.70	68.06
			SD(ppm)	1.38	3.00	3.92
			CV	0.06	0.06	0.06
			Recovery rate(%)	96.37	103.69	102.64
Week 5	RF**	4	Mean(ppm)	22.57	50.49	64.69
			SD(ppm)	0.96	2.47	2.74
			CV	0.04	0.05	0.04
			Recovery rate(%)	95.35	97.49	97.56

* RT : Room Temperature

** RF : Refrigeration

장보관 후에는 95-98% 정도로 나타났다. 보관기간과 온도에 따른 큰 변이는 관찰할 수 없었다.

IV. 고 찰

탈착효율은 활성탄에 대한 오염물질의 양, 활성탄의 양, 탈착용제의 양과 종류, 다른 극성용매의 공흡착, 탈착시의 온도조건, 분석전 오염물질의 화학적 반응성 그리고 포집기의 포집효율에 따라 달라질 수 있다(Lautenberger 등, 1980). 이러한 영향 때문에 실제 탈착효율은 분석하기 전에 항상 결정하여야 한다.

활성탄의 경우 극성유기용제의 탈착효율이 떨어지는 것은 활성탄 표면에 케톤계와 같은 극성 유기용제의 비가역적 흡착(화학적흡착)이 낮은 회수율의 원인이 된다(Rudling 등, 1986).

활성탄섬유에 대한 유기용제의 탈착효율은 극성유기용제인 MEK가 $83 \pm 1.0\%$ 로 나타나 활성탄의 $78 \pm 4.4\%$ 에 비해 비교적 높게 나타났다. 극성유기용제에 대한 활성탄의 탈착효율은 안규동 등(1994)이 MEK의 경우 $63.1 \pm 5.7\%$, 한진구 등(1995)은 71.45% 로 NIOSH에서 추천하고 있는 75% 이상에 못미치는 것으로 나타나고 있으며 본 연구에서도 CS_2 단독으로 탈착하였을 경우 73.6 - 82.4 %로서

75%이하로 탈착효율이 떨어지는 경우도 있었다. 기존의 활성탄관을 사용할 경우 탈착용매의 개선 혹은 흡착제의 변경등이 필요하나 활성탄섬유의 경우 $83 \pm 1.0\%$ 로 탈착효율이 만족할 만하다고 볼 수는 없으나 NIOSH에서 추천하고 있는 75% 이상은 넘는 것으로 나타났다.

특정 유기용제에 대한 확산포집기의 시료포집속도는 포집기를 사용하기전에 알아야한다. 시료포집속도를 알기위해서는 해당 유기용제 가스의 알고 있는 농도에 포집기를 노출시켜서 실험적으로 아는 방법과 시료의 확산계수(D)를 근거로 시료포집속도를 계산하는 방법등(Feigley, C.E. 등, 1988)이 있으나 실험실적 방법으로 결정하는 것을 추천하고 있다. 본 연구에서는 공기중 유기용제에 대한 시료포집속도는 표준가스발생기를 이용하여 발생시킨 유기용제의 농도를 활성탄섬유를 이용한 포집기로 포집하여 실험실적으로 결정하였다. 비록 근사적인 시료포집속도를 Fick's의 확산 제 1법칙을 이용하여 정상상태 형태로 계산할 수 있을지라도 실제 포집속도는 여러가지 이유로 실험실적으로 검증하여야 하는데 a) 계산된 시료포집속도는 약간의 오차를 포함할 수 있는데, 특히 확산계수에서 일어날 수 있으며 b) Fick's식을 사용하여 만든 가정이 항상 참값이 아닐 수 있으며 c) 바람막이 혹은 기류의 영향을 없애기

위한 기구가 시료포집속도를 변화시킬 수도 있고 d) 시료포집케이스에 대한 분석물의 친화성과 같은 물리적 영향이 실제 시료포집속도를 방해할 수 있을지도 모르기 때문에 시료포집속도는 검증되어야 한다 (Cassinelli 등, 1987).

시료포집기의 물리적 면적과 확산길이의 비에 대한 유효면적과 확산길이의 비는 실험적으로 구한 포집기의 시료포집속도가 이상적으로 구한 포집기의 시료포집속도보다 상당히 떨어지는 것으로 나타났다. Feigley 등(1988)은 3M과 Dupont 확산포집기에 대해 제작사에서 제시한 실험적으로 구한 시료포집속도와 Feigley 등이 이상적으로 확산계수를 이용하여 구한 시료포집속도는 평균적으로 27 %에서 61 %까지 차이가 난다고 보고하였다. 본 연구에서는 이상적으로 계산하여 구한 확산포집기는 실험적으로 구한 시료포집속도보다 8 %에서 50 %까지 더 높게 나타났으며 이러한 원인은 이상적으로 계산한 확산포집기에 비해 시료포집면의 바람차단막, 시료포집기면의 확산 경계층 생성 그리고 흡착제 위의 표면으로 부터 포화에 따른 확산경로증가 및 면적의 감소에 따른 것으로 추정된다.

임상활성탄으로 제조한 외국의 A사 제품의 시료포집속도는 위에서 실험한 것과 같은 유기용제와 비교하면 평균이 29.6 ml/min, 표준편차 3.2 ml/min, 변이계수(CV)가 0.10으로 시험용 포집기보다 약 11 ml/min 정도 시료포집속도가 낮게 나타나고 있다.

이론적으로 포집기의 시료포집속도는 ml/min 단위의 $D(A/L)$ 로 표현된다. A/L 이 일정하다면 포집속도는 유기용제의 분자크기와 역비례관계를 가지고 확산계수와 함수관계가 된다. 분자크기가 증가함에 따라 확산계수는 감소하고 따라서 시료포집속도는 감소하게 된다. 만일 시료포집속도를 계산하고자 하면 $A/L = 11.78 \text{ cm}$ ($A=7.07 \text{ cm}^2$, $L=0.6 \text{ cm}$)이므로 이것을 각 유기용제의 Hirschfelder (Perry, 1984) 확산계수(D)와 연관시켜 시료포집속도를 구하여 표 4의 오른쪽에 나타내었으며 평균이 55.74 ml/min, 표준편차 7.06 ml/min 그리고 변이계수(CV)가 0.11이었다. 이는 실험적으로 구한 시료포집속도에 비해 계산에 의한 시료 포집속도는 약 33 % 정도 높게 나왔으며 이것은 공기 흐름속에서 시료 포집기면에 확산 경계층의 생성 (L을 증가시킴)

및 바람차단막(A를 감소 시킴)의 영향 그리고 흡착제 위 표면의 포화(L을 증가시키고 A를 감소 시킴)의 영향으로 추정된다.

본 실험에서 노출챔버의 농도를 활성탄관법을 기준으로 하여 그림으로 나타내어 본 결과 그림 7, 8, 9에서와 같이 MIBK, 톨루엔, PCE 모두 노출시킨 후 초기반응에 있어 확산포집법이 활성탄관법에 비해 최대 2배정도 높게 나타났으며 30분 이후부터는 활성탄관법으로 측정된 농도에 접근하는 경향으로 나타났다. 이는 Cassinelli 등(1985)이 이산화황(SO_2)을 기존의 상용화된 5가지 종류의 확산포집기로 포집하였을때, 모든 확산포집기에 대해서 초기반응(30분 이내)은 기준방법으로 측정된 실제농도보다 2 - 2.5배 정도 높게 나온 것과 일치하였다.

저습에서는 시간의 경과에 따라 확산포집기의 시료포집효율이 저하되지 않았지만 고습에서는 시간이 경과함에 따라 활성탄섬유 확산포집기의 시료포집효율이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 활성탄섬유에 흡착된 수분의 양이 증가함에 따라 확산포집기의 흡착능력을 떨어뜨리는 것으로 보인다.

또한 본 연구에서 MIBK의 경우 습도가 높았을 때 습도가 낮았을 때 보다 포집효율이 높아지는 것을 볼 수 있었으며 이 결과는 한진구등(1995)의 실험결과와도 일치하는 것으로 나타났으며 시간이 경과할수록 포집효율이 낮아져 활성탄관법에 의한 농도에 접근해감을 알 수 있었다. 한편 PCE는 약 2 TLV의 농도에서 6시간까지는 포집효율이 일정하게 유지되었으나 8시간 노출 시에는 시료포집효율이 떨어지는 것으로 나타났다. PCE가 톨루엔이나 MIBK보다 더 빨리 흡착용량에 다다른 것은 PCE가 톨루엔이나 MIBK보다 분자량이 크며 분자구조의 기하학적 영향 때문으로 생각된다.

GASBADGE™로 실험한 Tompkin 등(1977)은 면속도가 0.075 m/sec 이상이라면 확산포집기에 대한 기류의 영향은 거의 없을 것이라는 것을 실험적으로 결정하였다고 했으나 이러한 결론을 뒷받침할 만한 실험결과를 제시하지는 않았다. 대부분의 작업장에서 일어나는 면속도(face velocity)는 최소한 0.15 - 0.23 m/sec(50 - 75 ft/min)이기 때문에 확산포집기의 작업장에서의 실제 적용에 있어 외부 경계층 저항의 영향은 거의 무시할 수 있을 정도이다. 그러나 작업장의 공기가 거의 흐르지 않는 외진 곳

에서 지역시료포집과 같은 방법은 오차가 날 수 있으므로 피하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 활성탄섬유(KF-1500)를 확산포집기의 흡착제로 적용하였을 때의 유기용제 포집시 기본성능에 관해 연구하였으며 활성탄관법을 기준으로 하여 비교하였기 때문에 앞으로 좀더 정확한 참농도를 측정하여 활성탄관법과 확산포집기법의 유기용제 포집시 정밀도 및 정확도 등을 검증할 필요가 있다고 본다.

V. 결 론

활성탄섬유를 이용하여 제조한 확산포집기를 실험실 챔버에서 유기용제(톨루엔, MIBK, PCE) 증기에 노출시킨 다음 시료포집속도, 시간에 따른 측정농도 변화, 기류속도에 변화에 따른 영향을 평가하여 본 결과 아래와 같은 실험결과를 얻었다.

1. 활성탄섬유의 경우 탈착효율이 MIBK, 톨루엔 등 유기용제에 대하여 83-101 %로서 활성탄관은 78-102 % 이었으며 MEK는 활성탄섬유의 경우 83 %이었으나 활성탄관은 78 % 로서 활성탄관에 비해 탈착효율이 약간 높게 나타났다.

2. 농도를 변화시켜 가면서 케톤계, 방향족 탄화수소계, 할로젠계 화합물등 11종의 유기용제에 대하여 시료포집속도를 측정하여 본 결과 평균적으로 42 ml/min (37-46 ml/min)으로 나타났으며 확산계수(D)를 이용하여 계산한 이론적인 시료포집속도는 실험적으로 구한 시료포집속도보다 약 33 % 정도 높게 나타났다.

3. 시간에 따른 농도 변화를 실험하여 본 결과 노출 초기에는 확산포집법이 활성탄관법으로 측정한 농도에 비해 최대 2배정도 높게 나타났으며 30분 이상 시간이 경과함에 따라 활성탄관법에 의한 농도에 접근하였다. 고습도(80 ± 5 %RH)에서는 시료포집효율이 시간의 경과에 따라 감소하는 경향을 보였으나 저습(8 ± 5 %RH)에서는 노출 초기를 제외하고는 시간의 경과에 따라 일정하게 유지되었다.

4. 챔버 속의 기류를 0.01 m/sec 이하로 하였을 경우에는 기준 농도에 비해 40-46 % 정도 낮게 나타났으며 0.02 m/sec일 경우에는 27-34 % 정도 낮게 나왔으나 0.2 m/sec 이상에서는 기준농도와 비슷하게 나왔다.

5. 확산포집기의 시료포집후 역확산 여부를 측정하여 본 결과 역확산은 일어나지 않았음을 알 수 있었다.

6. 시료를 포집한 후 저장 온도 및 기간에 따른 시료의 손실은 일어나지 않았다.

참고문헌

박미진, 윤충식, 백남원 : 확산포집기를 이용한 공기중 유기용제 포집에 관한 연구, 한국산업위생학회지, 1994;4(2):208

변상훈, 박승현, 오세민 : 확산포집기를 이용한 공기중 유기용제 분석방법에 관한 연구, 한국산업안전공단, 산업보건연구원, 1993

안규동, 연유용, 이병국 : 확산형 포집기와 활성탄관을 이용한 공기중 혼합 유기용제 측정에 관한 연구, 한국산업위생학회지, 1994;4(2):127

한진구, 노영만, 김현옥 : 확산포집기로 공기중 혼합유기용제 포집시 온도와 상대습도가 포집효율에 미치는 영향, 한국산업위생학회지, 1995; 5(2):200

Bamberger RL, Esposito BW, Jacobs BW, Podolak GE, Mazur JF : A New Personal Sampler for Organic Vapors. Am Ind Hyg Assoc J 1978;39:701

Cassinelli ME, Hull DR, Crable JV, Teass AW : An alternative approach to workplace air monitoring, National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH), 1987, 190

Cassinelli ME, Hull RD, Cuendet PA : Performance of sulfur dioxide passive monitor Am. Ind Hyg Assoc J 1985;46(10):599

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

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(10);48:873

Hirayama T, Ikeda M : Applicability of activated carbon felt to the dosimetry of solvent vapor mixture. Am Ind Hyg Assoc J 1979;40:1091

James RC : The Toxic Effects of Organic Solvents, Industrial Toxicology, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1985.

Lautenberger WJ, Kring EV, Morello JA : A new personal badge monitor for organic vapors. Am Ind Hyg Assoc J 1980;41(10):737

Luigi Parmeggiani : Solvents, industrial,

Encyclopaedia of occupational health and safety. 1983, 2085

N.van den Hoed and O.L.J. van Asselen : A computer model for calculating effective uptake rates of tube-type diffusive air samplers. Am Ind Hyg Assoc J 1991, 273

National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) : NIOSH manual of analytical methods 1003, 1300, 1501, 1994;4(8)

Palms ED, Gunnison AF : Personal monitoring devices for gas contaminants, Am Ind Hyg Assoc J,

1973;34:78

Perry, RH, Green DW and Maloney Jo : Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6 th New York McGraw Hill Book Co., 1984

Tompkins FC, Goldsmith RL : A new personal dosimeter for monitoring of industrial pollutants. Am Ind Hyg Assoc J 1977;38:371

Rudling J and Bjorkholm E: Ann Occup Hyg, 1986;30,319