

공기중 유기용제 측정을 위한 활성탄섬유 확산포집기와 3M 확산포집기의 시료포집효율에 대한 연구

고려대학교 보건전문대학, 한국산업안전공단 산업보건연구원*, 연세대학교 화학공학과**

변상훈 · 오세민* · 이창하**

-Abstract-

Sampling efficiencies of the activated carbon fiber and 3M diffusive samplers for organic vapors

Sang-Hoon Byeon · Se-Min Oh* · Chang-Ha Lee**

Dept. of Environmental Sanitation College of Allied Health Sciences, Korea University,

**Industrial Health Research Institute, Korea Industrial Safety Corporation,*

***Department of Chemical Engineering, Yonsei University*

Toluene, n-hexane, and methyl ethyl ketone(MEK) were exposed to the activated carbon fiber(ACF) and 3M(Model 3500) diffusive samplers under low and high humidity levels. In order to evaluate these two samplers, the sampling capacity, sampling rate, reverse diffusion, and storage stability were obtained.

At low humidity level($8 \pm 3\%RH$), the adsorption amount of all three organic vapors to the ACF diffusive sampler showed a positive linear relationship up to 8 hours. However, at high humidity level($90 \pm 5\%RH$), n-hexane and MEK maintained a positive linear relationship up to 1.5 hrs, but decreased in their adsorption amounts afterwards. On the other hand, the adsorption amount of n-hexane, MEK, and toluene to 3M diffusive sampler showed almost a positive linear relationship up to 8 hours at both humidity levels. At low humidity level, there was almost no reverse diffusion for both 3M and ACF diffusive samplers. However, when the ACF diffusive sampler was used at high humidity level, there was about 52.63% of MEK sample loss and about 92.59% of n-hexane sample loss. The storage stabilities of the ACF and 3M diffusive samplers were both relative stable except for MEK. In the case of MEK, the difference between the analysis of the organic vapor right after the sampling and that of 3 weeks later at room temperature was 45% for the ACF diffusive sampler and 18% for the 3M diffusive sampler. Since the storage stability of the samples stored in a refrigerator was relatively stable, they need to be refrigerated until the analysis is done.

Key Words : diffusive sampler, capacity, reverse diffusion, storage stability.

I. 서 론

확산포집기는 1973년 Palmes등이 여러 가지 크기의 구멍(orifice)을 통한 수증기와 이산화황(SO_2)의 확산에 관해 연구한 이래 많은 연구자에 의해 연구되어 왔다. 이러한 확산포집기는 적용 가능성이 상당히 높은 것으로 평가되어왔으며 일부 나라에서는 작업환경 측정분야에서 공식적으로 사용을 인정하고 있다(Pristas, 1994). 지금까지 수은, 질소산화물, 포름알데하이드 및 에틸렌옥사이드 등을 위한 확산포집기가 이용되고 있으며, 여러 가지 유기용제에 대하여 성능을 인정받고 있다(백남원, 1996).

확산포집기가 작업환경 측정분야에서 주목을 끄는 것은 기존의 활성탄관법을 이용한 측정방법과는 다른 방식으로 여러 가지 장점들이 있기 때문이다. 즉 가볍고 배터리가 필요 없고 사용하기 간편하며 펌프가 필요 없기 때문에 오히려 경제적인 수도 있다. 또한 많은 근로자들에게 짧은 시간 내에 부착과 탈착이 가능하기 때문에 유해물질 노출에 대한 스크린 조사에 유리하다. 확산포집기는 유해물질이 농도구배에 의해서 흡착제에 흡착되는 원리로 Fick's의 확산 제 1법칙에 기초하고 있다. 확산포집기 고유의 유해물질에 대한 시료포집속도를 알고 측정시간과 흡착된 양을 알면 공기중의 유해물질의 농도를 계산하여 알 수 있다.

확산포집기는 유해물질의 농도구배에 의한 자연적인 흡착 원리에 기초하고 있기 때문에 개발하거나 사용하고자 할 때는 흡착에 방해가 될 수 있는 여러 요인들에 대한 검증작업이 필요하다.

Lautenberger 등(1980)은 기류가 0.18m/sec (35 ft/min)이하일 경우 물질전달에 대한 내부확산 저항이 상당분율이 되고, 따라서 포집되는 오염물질량은 고갈(starvation)현상으로 예상치 보다 적어질 것이라고 하였다. 그러나 대부분의 작업장내의 기류는 최소한 0.25-0.38m/sec 이상이므로 현장에 적용하는데 별 무리가 없을 것이라고 하였다.

Bamberger등(1978)은 시료를 포집한 후 마개를

막고 상온에서 2주동안 보관한 후에 분석하였을 때 메칠클로로포름, n-부탄올 그리고 메칠이소부틸케톤의 경우 바로 분석한 것과 비교하여 각각 62%, 15% 그리고 11%의 손실이 있었음을 보고하였다. 따라서 시료의 손실이 일어나지 않도록 확산포집기 흡착제의 운반 및 보관 방법의 개선을 제시하였다.

공기중 유기용제 포집에 있어 확산포집기가 활성탄관법보다 많은 장점을 가졌으면서도 국내에서 널리 사용되지 못하고있다. 그 이유는 아직까지 유해물질에 대한 측정성능 평가에 대한 검증차원의 연구가 미흡하며 또한 측정기관등에서 다양으로 사용하는 경우 외제 확산포집기의 가격이 활성탄관에 비해 고가이기 때문에 부담이 가기 때문이다. 따라서 여러 가지 유해물질에 대한 다양한 환경 조건에서 확산포집기에 대한 연구에 대한 검증적 차원의 연구와 더 나아가 보다 저렴하면서도 신뢰성 있는 작업환경 측정기구 및 방법을 개발하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 산업장에서 많이 사용하고 있는 톨루엔, n-헥산 그리고 MEK에 대하여 활성탄섬유(KF-1500)로 제작한 확산포집기와 기존에 상용화된 3M 확산포집기(Model 3500)의 흡착용량, 역확산, 저장성 등의 시험을 행하므로써 활성탄섬유(ACF) 확산포집기의 적용성을 알아보고자 하였으며 확산포집기의 국산화를 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1) 실험재료

본 연구에 사용한 활성탄섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)는 일본 Toyobo사의 제품(KF-1500)으로 셀룰로우스계이며 비표면적(surface area)이 1400-1450 m^2/g 이다.

활성탄섬유로 제조된 펠트를 직경이 32mm인 원형(중량 약 $86.2 \pm 5.0\text{mg}$)으로 만든 다음 사용하기 전 진공오븐에서 150 $^{\circ}\text{C}$, 12시간정도 열처리하였다. 본 연구에서는 37mm 필터 카세트(Millipore)를 개량하여 몸체로 사용하였다. 본 확산포집기의 확산길이(L)는 0.7cm이며 단면적(A)은 7.54 cm^2 이고 포집

Table 1. Properties of Test Compounds

Compound	MW [†]	Density [†] (g/ml)	Boiling Point [†]	Hirschfelder
				Diffusion Coefficient (cm ² /sec @25°C)
Toluene	92.14	0.867	110	0.0827
n-hexane	86.18	0.660	68.7	0.0796
Methyl ethyl ketone	72.11	0.805	79.6	0.0943
Perchloroethylene	165.85	1.631	121	0.0786
Methyl isobutyl ketone	100.16	0.801	117	0.0761

†: Lange's Handbook of Chemistry, Dean, McGRAW-HILL BOOK CO.(1979)

율을 결정하는 요소인 A/L은 10.77cm이다. 확산에 의한 유기용제의 포집에 있어 기류에 의한 영향을 제거하기 위하여 약 0.5μm 직경의 기공을 가진 테프론 재질(Millipore, U.S.A)의 막을 사용하였다.

2) 대상물질

시험용으로 사용한 유기용제는 방향족 탄화수소계인 톨루엔(Aldrich, HPLC grade), 지방족 탄화수소계인 n-헥산(Sigma-Aldrich, HPLC Grade) 그리고 케톤계인 methyl ethyl ketone(TEDIA, Reagent Grade, 이하 MEK)을 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 실험한 유기용제의 물리적 성질은 Table 1에 나타내었다.

3) 방법

a. 동적노출시스템과 시료포집 방법

본 연구에서는 많은 양의 유기용제 증기를 지속적으로 공급해 줄 수 있는 동적방법(dynamic system)을 사용했다. 실험장치는 기본적으로 표준가스발생기와 회석을 위한 공기펌프 및 혼합장치들로 구성되어 있으며 변상훈등(1993)이 만든 장치를 이용하였다. 이 장치는 표준가스발생기(Permeator PD-1B, Gas-tec, Japan)를 이용하여 일정한 농도의 유기용제 가스를 발생시킨 다음 혼합챔버를 통해 노출챔버로 보내고 배기구를 통하여 나가게 되도록 하였다. 노출챔버는 스테인레스 재질(W30cm×H30cm×L40cm)로 제작하였

으며 윗면은 유리재질로 필요할 때 여단을 수 있도록 하였다. 챔버 내부는 기류를 변화시킬 수 있도록 내부에 팬을 설치하였다. 활성탄관을 이용한 시료포집과 온도, 습도 그리고 기류를 측정할 수 있도록 적당한 크기의 구멍들을 만들었다. 온도, 습도, 기류는 Climomaster Model 6521 (Kanomax Co., Japan)을 이용하여 측정하였다. 본 실험에서는 정확도를 널리 인정받고 있는 활성탄관법으로 구한 농도를 기준값으로 하였다. 기준농도를 알기 위하여 사용한 활성탄관은 SKC사 제품(U.S.A)으로 앞부분은 100mg으로 채워져 있고 뒷부분은 50mg으로 채워져 있으며, 여기에 펌프(Gilian, Model LFS 113DC, U.S.A)를 연결하여 사용하였다. 가스포집용 실린지를 이용하는 방법과 공급된 유기용제량과 공기량으로 계산하는 방법을 병행하여 기준값을 검증하였다

b. 포집용량 및 시료포집율

톨루엔, n-헥산, MEK의 발생가스를 온도 24 ± 2°C, 상대습도 8±5%RH와 90±5%RH의 조건에서 16분부터 8시간까지 확산포집기에 노출시킨 다음, 습도변화에 따른 흡착량을 분석하여 시료포집율의 변화를 보았다.

c. 역확산

작업장중 유기용제 농도가 고농도로 노출된 후 상당기간동안 매우 낮은 농도로 계속될 경우에 만일 흡착된 유기용제가 역으로 확산되어 시료의 손실이 일

어난다면 상당한 문제가 될 수 있다. 역확산의 발생 여부를 알기 위하여 6개의 시험용 확산포집기를 2 시간동안 저습($8 \pm 3\%RH$)과 고습($90 \pm 5\%RH$)상태에서 노출시켰다. 그 중 3개를 꺼내어 바로 분석하고 나머지 포집기는 깨끗한 공기 분위기의 고습($90 \pm 5\%RH$) 과 저습($8 \pm 3\%RH$) 조건에서 각각 약 3 시간동안 방치 후 분석한 뒤 역확산 여부를 관찰하였다.

d. 저장 안정성

시료를 포집한 후 분석할 때까지 상온 혹은 냉장 온도 조건에서 보관될 경우가 있다. 시간의 경과에 따라 흡착제에서 유기용제의 탈착 및 상호간의 복합적인 반응으로 인한 손실등의 영향을 평가하기 위하여 총 12 개를 1 TLV 농도수준에서 2시간동안 실험실 노출 챔버에서 노출시키고 첫 번째 세트는 상온($24 \pm 2^\circ C$)에서 바로 분석하고 두 번째 세트는 상온에서 3주 보관 후 분석하였으며 세 번째 세트는 $2^\circ C$ 의 냉장고에 5주동안 보관한 후 분석하여 비교하였다.

4) 분석

흡착된 유기용제의 양을 분석하기 위하여 NIOSH (1994)의 공정시험법에 따라 활성탄관을 분석하였다. 활성탄관의 앞층(100mg)활성탄과 뒷층(50mg) 활성탄을 각각 별도의 바이알에 담아 이황화탄소(CS_2) 1ml씩 넣어 약 30분간 놓아둔 다음 분석하였다. ACF 확산포집기의 경우 흡착된 유기용제를 탈착시키기 위하여 활성탄섬유 흡착제를 10ml의 유리병에 담아 이황화탄소(CS_2 , HPLC Grade, Sigma-Aldrich, USA) 5ml를 넣고 약 1시간 동안 놓아 두면서 가끔 흔들어 주었다. 약 1시간 후 자동 시료 주입기용 바이알에 약 1 ml정도 옮긴 다음 불꽃이온화검출기(FID)를 장착한 가스크로마토그래프(HP-5890A, USA)를 이용하여 분석하였다. 분석오차를 최소화하기 위하여 벤젠을 내부표준물질로 사용하여 보정하였다.

5) 확산 및 단시간 포집이론

확산포집기는 공기 중 유해증기 분자가 정상상태에서 농도구배에 의해 확산되어 흡착제에 흡착되는 것을 이용한 것으로 Fick's의 확산 제1법칙에 따른다.

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

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

$$M = ktC_0 \dots\dots\dots (2)$$

여기서 M 은 포집기에 포집된 질량이며 t 는 노출 시간, C_0 는 작업장의 공기중 오염물질 농도이며, k 는 시료포집율로서 아래와 같이 정의된다.

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

여기서 L 은 확산길이이다. k 는 실험적 혹은 이론적으로 구할 수 있으며, 노출시간 t 와 포집된 질량 M 으로부터 공기중 유기용제 농도 C_0 를 구할 수 있다.

위에서 Fick's의 확산 제1법칙은 정상상태 물질 전달 조건에서 확산이동을 적용한 것이다. 일정농도에서 상대적으로 오랜시간의 노출조건하에서 확산포집기법은 활성탄관법과 잘 일치하는 것으로 보고되고 있다(Nito 등, 1983). 그러나 공기중 농도의 급격한 변화조건에서는 잘 일치하지 않는다. 위식에서 t 는 정상상태하에서 확산길이에 대한 오염물질의 평균 잔유시간을 나타낸다. 이것은 비정상상태 즉 단기간 노출 혹은 오염물질의 빠른 변동에서는 적용할 수 없다 (Jonai, 1988).

포집기의 확산영역에서 오염물질의 농도구배에 대한 식은 아래와 같다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \dots\dots\dots (4)$$

여기서 C는 오염물질의 농도, t는 시간 그리고 X는 직각좌표이다. 이식은 Fick's의 확산 제2법칙으로 알려져있다.

초기와 경계조건은 아래와 같다.

(I.C.) $t=0, C=0$ (for all X)

(B.C. 1) $X=0, C=0$ (for all t>0)

(B.C. 2) $X=L, C=C_0$ (constant)(for all t>0)

식 (4)를 참고문헌(Bird등, 1960)에서 설명된 대로 풀면 그해는 아래와 같다.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{X}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi X}{L} e^{-(n\pi)^2 \tau} \quad (5)$$

시간이 0에서부터 t까지 $X=L$ 에서 확산영역으로 들어가는 오염물질의 총량은 아래와 같이 얻을 수 있다.

$$N = DA \int_0^L \left(-\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{X=L} dt$$

$$= \frac{C_0 ADt}{L} \left(1 + \frac{2L^2}{Dt} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n\pi)^2} (1 - e^{-(n\pi)^2 Dt/L^2}) \right) \quad (6)$$

여기서 무차원시간 $\tau = Dt/L^2$ 을 정의하고 물질전달비 $\phi = \left(\frac{NL}{C_0 ADt} \right)$ 을 정의하면 식 (5)

과 (6)은 각각 (7)과 (8)로 변형된다.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{X}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi X}{L} e^{-(n\pi)^2 \tau} \quad (7)$$

$$\phi = \left(\frac{NL}{C_0 ADt} \right)$$

$$= \left(1 + \frac{2}{\tau} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n\pi)^2} (1 - e^{-(n\pi)^2 \tau}) \right) \quad (8)$$

III. 실험결과 및 고찰

1) 포집용량 및 시료포집율

그림 1에서 보는 바와 같이 저습($8 \pm 3\%RH$)에서 ACF 확산포집기의 경우에 톨루엔의 시간에 따른 확산포집기의 흡착량이 8시간까지 선형성을 나타내고 있어 포집용량이 8시간 이상임을 알 수 있다. 그러나 MEK와 n-헥산은 그림 1에서 보는 바와 같이 흡착량의 증가가 선형성을 나타내고 있지 않았다. n-헥산은 6시간까지는 선형성을 나타내고 있었으나 그 이후에는 흡착속도가 둔화되고 있는 것으로 나타났다. MEK도 또한 흡착속도가 시간의 경과에 따라 점차적으로 둔화되는 경향이 있었다.

고습($90 \pm 5\%RH$)에서는 ACF 확산포집기는 톨루엔의 경우 그림 2에서와 같이 8시간까지 선형성을 유지하였다. 그러나 n-헥산, MEK의 경우에 약 100분까지는 선형성을 유지하였으나 그 이후에는 더 이상 흡착량이 증가하지 않았으며 시간이 갈수록 흡착량이 오히려 감소하는 것으로 나타났다.

한진구등(1995)은 벤젠, 1,2-디클로로에탄 그리고 메칠이소부틸케톤의 혼합유기용제를 몇 가지 확산포집기를 이용하여 습도의 변화에 따라 실험하여 본 결과 일부 확산포집기는 MIBK에 대해서 습도가 높아짐에 따라 확산포집기의 포집효율에 영향을 주는 것으로 보고하였다.

3M 확산포집기의 경우 저습조건($8 \pm 3\%RH$)과 고습조건($90 \pm 5\%RH$)에서 MEK, n-헥산, 톨루엔 등 3가지 유기용제에 대하여 시간에 따른 확산포집기의 흡착량은 그림 3과 4에서 보는 바와 같이 선형성을 나타내어 주고 있었으며 포집용량이 8시간이상임을 알 수 있었다.

한편 Hirayama등(1979)은 여러 가지 활성탄섬유를 이용하여 확산포집기를 제작하여 저습(40%RH)과 고습(93%RH)에서 흡착실험을 하였다. 그 결과 대부분의 활성탄섬유에 있어, n-헥산의 경우 86 % 와 93 %의 상대습도조건에서는 건조상태(40%RH)조건에 비하여 포집량이 각각 45%와 21% 정도로 줄어들어 정량적인 흡착을 하지 못하였다. 그러

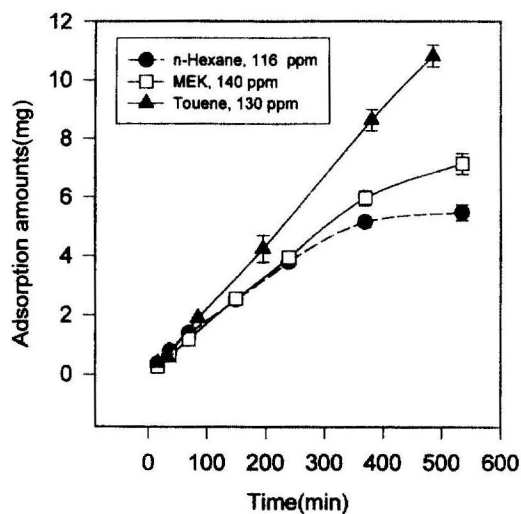


Fig. 1. Adsorption amounts of ACF diffusive sampler with time at low humidity ($24\pm 2^{\circ}\text{C}$, $8\pm 3\%$ RH)

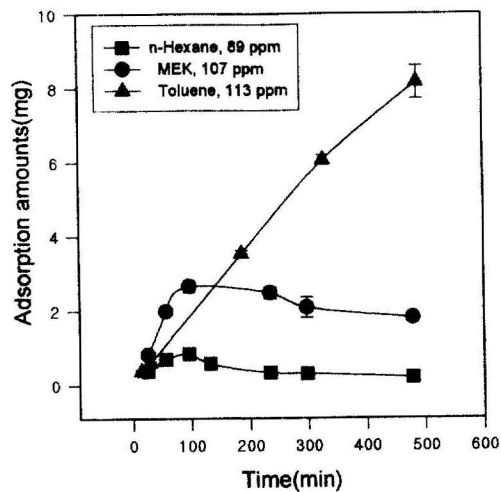


Fig. 2. Adsorption amounts of ACF diffusive sampler with time at high humidity ($24\pm 2^{\circ}\text{C}$, $90\pm 5\%$ RH).

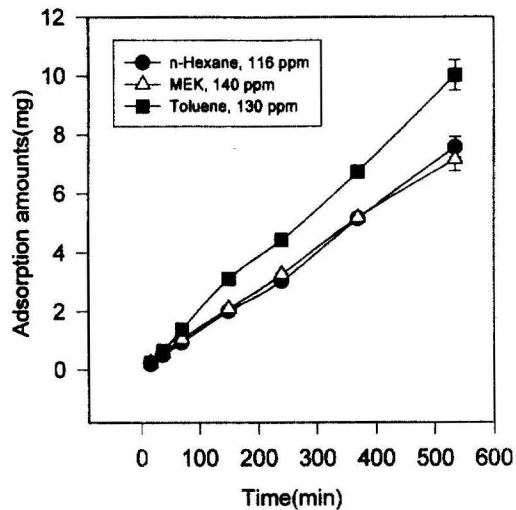


Fig. 3. Adsorption amounts of 3M diffusive sampler with time at low humidity ($24\pm 2^{\circ}\text{C}$, $8\pm 3\%$ RH)

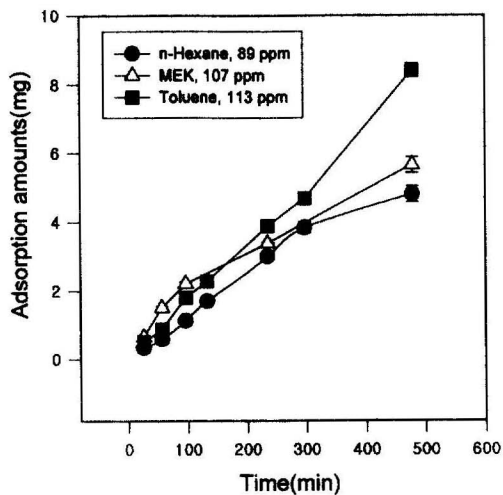


Fig. 4. Adsorption amounts of 3M diffusive sampler with time at high humidity ($24\pm 2^{\circ}\text{C}$, $90\pm 5\%$ RH)

나 활성탄섬유 KF-1500과 KF-1600 흡착제는 95 %RH에서도 거의 영향을 안 받았다고 보고하였다. 하지만 본 연구에서도 활성탄섬유 KF-1500도 고습도에서 n-헥산뿐만 아니라 MEK도 정량적인 흡착을 하지 못하는 것으로 나타나 Hirayama등(1979)의 결과와 일치하지 않았다.

Gregory 등(1983)은 Gasbadger 확산포집기(Abcor Corp.)와 Pro-Tek G-AA(DuPont)확산포집기에 대해 메칠클로로포름, 메칠클로라이드와 이소프로판올을 흡착시켜서 70%RH에 노출시켰을때 상당한 시료손실이 발생함을 보고하였다. 시료손실은 깨끗한 공기에 노출한 시간과 상대습도가 높을수록 증가하였다. 그러나 톨루엔과 MIBK에 대해서는 습도에 상관없이 시료손실도 발생하지 않았다. 또한 습도가 낮은 경우(10%RH)는 어떠한 시료손실도 없었음을 보고하여 본 연구결과와 비슷한 연구결과를 보여주었다.

또한 ACF확산포집기의 경우 저습도($8 \pm 3\%$ RH)에서 시료포집율의 경우 그림 5에서 보는 바와 같이 노출시간이 초기일 경우 시료포집율이 높게 나타났으며 기준농도보다 공기중 유기용제의 농도가 높게 측정되었다. 노출시간이 약 30분 이후 부터 안정화되었다. 식 (8)에서 $N/(C_0 \times t)$ 는 실험적으로 구한 시

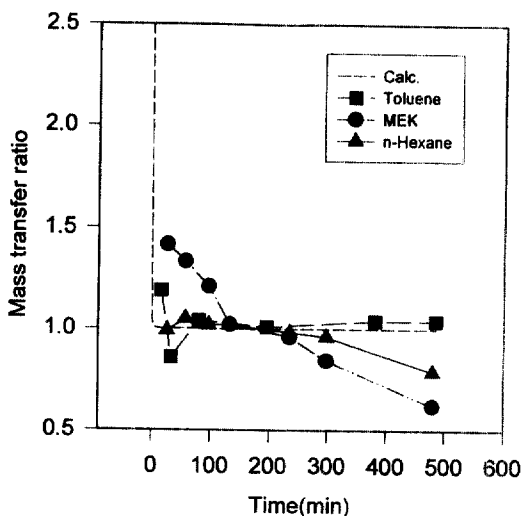


Fig. 5. The effect of exposure period on mass transfer for ACF diffusive sampler at $8 \pm 3\%$ RH.

료포집율에 해당하고 $(AD/L)^{-1}$ 은 이론적인 시료포집율의 역수이다. 결국 식 (8)의 ϕ 는 실험적인 시료포집율에 대한 이론적인 시료포집율의 비이고, 물질전달비에 해당한다. 오염물질의 빠른 변동조건하에서 물질전달비 ϕ 를 이론적으로 계산한 것과 ACF 확산포집기에 대해 실험적으로 측정된 것을 비교하여 보면 그림 5와 같이 나타낼 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 이론적인 계산치는 노출초기에 시료포집율이 높게 나타나는 결과를 보여주었다. 그러나 이론적인 계산치에서는 실험결과에 비해 매우 빠른 시간 이내에 안정화되는 것으로 나타났는데, 이는 수분의 영향이 고려되지 않았기 때문으로 짐작된다. 노출시간이 초기일 경우 시료포집율이 높게 나타나는 것은 Cas-sinelli등(1985)이 이산화황(SO_2)에 대해 입상활성탄을 이용한 기존의 상용화된 5가지 종류의 확산포집기로 포집하였을때, 모든 확산포집기에 대해서 초기반응은 기준방법으로 측정된 실제농도의 2-2.5배 정도 높게 나온 것과 일치하였다. 또한 백남원등(1996)은 입상활성탄을 이용한 확산포집기를 n-헥산등 3가지 유기용제 노출시켰을 때에 n-헥산의 경우 노출초기에 시료포집율이 높게 나온 것으로 보고하였으며 이 결과는 본 연구 결과와 일치하였다. 그러나 3M 확산포집기의 경우 그림 6에서와 같이 노출초기에 시료포집율이 높게 나타나지는 않았다. 이는 확산포집기의 흡착제 종류에 따라 흡착특성이 다르게 나타나는 것으로 생각된다. 활성탄섬유 흡착제는 입상활성탄에 비해 더 높은 흡착용량과 더 빠른 흡착속도(kinetics)를 보이는 것(Nita등, 1991)이 초기 시료포집율이 높게 나타나는 원인중의 하나라고 생각된다.

2) 역확산

표 2에서 볼 수 있는 바와 같이 저습($8 \pm 3\%$ RH)에서는 유기용제 종류에 상관없이 3M과 ACF 확산포집기 모두 10% 미만으로 역확산이 일어나지 않았다고 볼 수 있었다. 그러나 본 연구에서 사용한 유기용제중 끓는점(boiling point)이 낮은 n-헥산(b.p.: 68.7°C)과 MEK(b.p.: 79.6°C)의 경우 고습조건에

Table 2. Comparison of reverse diffusion by the ACF and 3M passive sampler at 8 ± 3 %RH

(unit: mg)

Material tested		MEK	n-hexane	toluene	MIBK	PCE
	n	3	3	3	3	3
A	Mean	1.56(1.14)	1.21(0.93)	1.29(0.43)	1.12	1.44
	SD	0.09(0.01)	0.07(0.02)	0.05(0.01)	0.05	0.05
	CV	0.06(0.01)	0.06(0.03)	0.04(0.02)	0.04	0.04
	n	3	3	3	3	3
B	Mean	1.48(1.06)	1.11(0.90)	1.33(0.42)	1.17	1.50
	SD	0.07(0.05)	0.05(0.03)	0.05(0.00)	0.04	0.05
	CV	0.05(0.05)	0.05(0.03)	0.03(0.01)	0.03	0.03
Percent Loss	$(A-B / A) \times 100$	5.13(7.02)	8.26(3.23)	3.10(2.33)	4.46	4.17

*A: organic vapors were collected for two hours and immediately analyzed.

**B: organic vapors were collected for two hours and the samplers were exposed to clean air for three hours to evaluate reverse diffusion.

***Parenthesis value represents 3M results.

Table 3. Comparison of reverse diffusion by the ACF and 3M passive sampler at 90 ± 5 %RH humidity

(unit: mg)

Material tested		MEK	n-Hexane	Toluene
	n	3	3	3
A	Mean	0.57(0.31)	0.27(0.46)	0.52(0.47)
	SD	0.01(0.01)	0.01(0.02)	0.00(0.02)
	CV	0.02(0.03)	0.04(0.04)	0.01(0.03)
	n	3	3	3
B	Mean	0.27(0.30)	0.02(0.48)	0.51(0.45)
	SD	0.05(0.01)	0.01(0.01)	0.02(0.02)
	CV	0.17(0.04)	0.55(0.03)	0.05(0.04)
Percent Loss	$(A-B / A) \times 100$	52.63(3.23)	92.59(4.35)	1.92(4.26)

*A: organic vapors were collected for two hours and immediately analyzed.

**B: organic vapors were collected for two hours and the samplers were exposed to clean air for three hours to evaluate reverse diffusion.

***Parenthesis value represents 3M results.

서는 시료손실이 있었다. 고습($90 \pm 5\%RH$)에서 확산포집기를 노출챔버내에서 2시간 정도 유기용제 증기에 노출시킨 후 유기용제가 없는 고습($90 \pm 5\%RH$)의 공기에서 3시간정도 노출시켰다. 이 경우 표 3에서와 같이 ACF 확산포집기에 있어서 MEK의 경우 거의 52.63 %정도 역확산이 일어났으며, n-헥산의 경우는 약 92.56 %정도의 시료손실이 있는 것으로 나타났다. 즉 끓는점이 더 낮은 n-헥산의 경우에 시료손실이 더 컸다. 그러나 톨루엔은 고습($90 \pm 5\%RH$)에서도 역확산이 일어나지 않았다. 따라서 n-헥산이나 MEK의 경우 활성탄섬유와 약하게 흡착이 되며 이때 수분이 경쟁적으로 흡착함에 따라 수분에 의해 오히려 흡착되었던 것이 탈착되는 것으로 생각된다. 그러나 톨루엔의 경우는 역확산에 의한 시료의 손실이 거의 없었는데 이런 이유는 톨루엔이 수분보다 활성탄에 더 강하게 흡착되기 때문에 수분에 의해 탈착되지 않는 것으로 생각된다. 그러나 3M 확산포집기의 경우 고습조건에서도 역확산이 10%미만으로 나타나 흡착제의 종류에 따라 역확산에 의한 시료손실이 다르게 나타났다.

3) 저장안정성

ACF와 3M 확산포집기를 이용하여 포집한 시료를 상온($24 \pm 2^\circ C$)과 냉장온도($2^\circ C$)에 각각 3주 및 5주동안 보관한 후 분석한 결과는 표 4와 같았다. 시료를 포집하여 바로 분석한 결과와 비교하여보면 ACF 확산포집기의 경우 바로 분석한 결과치에 비해 상온에서 보관한 시료포집기는 MEK의 경우 45%의 시료손실이 있는 것으로 나타나 NIOSH에서 추천하고 있는 95%신뢰수준에서 $\pm 10\%$ 이내의 기준에서 벗어났다. 그러나 다른 유기용제의 경우 저장안정성은 비교적 양호한 것으로 나타났다. 또한 3M 확산포집기의 경우도 바로 분석한 것과 비교하여 보면 MEK의 경우 약 18 % 정도 시료손실이 있었다. 따라서 상온에서 오래 보관하면 탈착, 화학흡착 혹은 반응등의 결과로 시료의 손실이 있는 것으로 나타났다. 그러나 냉장고에서 5주동안 보관한 것의 저장안정성은 비교적 안정적이었다. 따라서 시료포집 후 분석시까지 냉장고에 보관할 필요가 있다.

Table 4. Stability of Sampled Materials in the ACF and 3M Diffusive Sampler by Temperature and Time
(unit: mg)

Materials	Items Calculated	1 Day (A)*	3 Week at Room Temp.	5 Week at Refrg.
Toluene	Mean	1.12(0.81)***	1.07(0.81)	1.14(0.80)
	RSD	0.05(0.06)	0.04(0.01)	0.02(0.01)
	Bias(%)**	-	4(0)	2(1)
n-Hexane	Mean	2.19(1.66)	2.06(1.75)	2.23(1.79)
	RSD	0.04(0.06)	0.02(0.06)	0.03(0.02)
	Bias(%)	-	6(5)	2(8)
MEK	Mean	2.37(1.84)	1.31(1.51)	2.21(1.84)
	RSD	0.04(0.07)	0.02(0.03)	0.05(0.02)
	Bias(%)	-	45(18)	7(0)

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

** Bias(%) = $(| \text{Value measured on each time} - A | / A) \times 100$

*** Parenthesis value represent 3M results

활성탄섬유로 제작한 확산포집기를 이용하여 여러 가지 조건에서 시료포집효율을 평가하여 보았다. 저습에서는 ACF 확산포집기의 경우 포집용량은 8시간 이상임을 알 수 있었다. 그러나 고습도에서 n-헥산과 MEK의 경우 포집용량은 급격히 감소하였다. ACF 확산포집기를 챔버내에 노출시켰을 때 노출초기에 시료포집율이 높게 나타났으며 30분 이상 경과 뒤 안정화되었다. ACF 확산포집기의 경우 고습($90 \pm 5\%RH$)조건에서 역확산이 일어나 시료의 손실이 MEK의 경우 52.63%로 나타났으며 n-헥산의 경우는 92.59%정도의 시료손실이 있는 것으로 나타났다. 그러나 톨루엔의 경우는 고습조건에서 시료의 손실이 일어나지 않는 것으로 나타났다. 3M 확산포집기는 저습($8 \pm 3\%RH$)과 고습($90 \pm 5\%RH$)조건에서 n-헥산이나 MEK등 유기용제에 대해서 시료의 손실이 일어나지 않았다.

저장안정성을 시험하여 본 결과 ACF와 3M 확산포집기 모두 MEK를 제외하고는 비교적 안정한 것으로 나타났다. MEK의 경우 바로 분석한 것에 비해 상온에서 3주 보관한 후 분석한 것과의 정확도는 ACF 확산포집기의 경우 45% 차이가 났으며, 3M 확산포집기의 경우는 18%의 차이가 났다. 냉장고에 보관한 것은 저장안정성이 비교적 안정하였다. 따라서 시료포집 후 분석 시까지 냉장고에 보관하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

활성탄섬유 확산포집기를 이용하여 공기중 유기용제를 포집할 경우 유기용제의 끓는 점이 $100^{\circ}C$ 이상인 유기용제(톨루엔)에 대해서만 정량적인 흡착량을 기대할 수 있었다. 그러나 끓는 점이 $100^{\circ}C$ 이하의 유기용제(n-헥산, MEK)를 시료포집 할 경우 고습도($90 \pm 5\%RH$)에서 역확산이 일어나는 것을 확인할 수 있었으며, 정량적인 흡착을 위해서는 시료포집기 앞부분에 수분을 제거하는 물질을 입히거나 수분의 영향을 덜 받는 흡착제에 대한 연구가 앞으로 필요할 것이다.

백남원: 산업위생학 개론, 서울, 신광출판사, 1995, 102

백남원, 공상휘, 박정임, 이영환: 공기중 유기용제 농도 측정에 있어서 수동식 시료채취기의 성능평가 및 한국산 수동식 시료채취기의 개발, 한국산업위생학회지, 1996; 6(1): 97

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

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

Bamberger RL, Esposito GG, Jacobs BW, Podolak GE, Mazur JF : A New Personal Sampler for Organic Vapors. Am Ind Hyg Assoc J 1978; 39:701-708.

Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN: *Transport Phenomena*. 1st ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1960, 558

Cassinelli ME, Hull RD and Cuendet PA: Performance of sulfur dioxide passive monitor Am Ind Hyg Assoc J 1985; 46(10): 599-608

Gregory ED, Elia VJ : Sample Retentivity Properties of Passive Organic Vapor Samplers and Charcoal Tubes Under Various Conditions of Sample Loading, Relative Humidity, Zero Exposure Level Periods and a Competitive Solvent. Am Ind Hyg Assoc J 1983; 44(2): 88-96

Hirayama T, Ikeda M: Applicability of activated carbon felt to the dosimetry of solvent vapor mixture. Am Ind Hyg Assoc J 1979; 40:1091-1096

Jonai H: Response Time of a Diffusion Sampler under Unsteady-State. Industrial Health 1988; 26: 35-42

Lautenberger WJ, Kring EV, Morello JA: A new personal badge monnitor for organic vapors. Am Ind Hyg Assoc J 1980; 41 (10):737-747

Nito K. Problems in usage of diffusive samplers. J Ind Hyg Japan 1983; 23: 46-56

Palms ED, Gunnison AF : Personal monitoring devices for gas contaminants. Am Ind Hyg Assoc J 1973; 34: 78

Pristas R: Passive Badges for Compliance Monitoring Internationally. Am Ind Hyg Assoc J 1994; 55(9): 841-844