

활성탄관에 포집된 1,3-부타디엔의 탈착효율 개선에 관한 연구

최호춘 · 김강윤[†] · 정규철

대한산업보건협회 산업보건연구소

Improvement of Desorption Efficiency Rates for 1,3-Butadiene on Activated Charcoal Tubes

Ho-Chun Choi · Kangyoon Kim[†] · Kyou-Chull Chung

Institute of Occupational Health, Korean Industrial Health Association, Seoul, Korea

This study was performed to improve the desorption efficiency and to measure storage stability for 1,3-butadiene collected on two activated charcoal tubes. This result will be used for measurement and evaluation of airborne 1,3-butadiene concentration for 1,3-butadiene exposed workers.

The results were as follows:

1. Using carbon disulfide(CS₂) and methylene chloride(MC) as desorbing solvents, the desorption efficiencies of 1,3-butadiene spiked on untreated activated charcoal tube(100mg/50mg) were 8.99±2.57% and 53.86±10.55%, respectively.

2. Using MC, chloroform, 1 % butanol in CS₂, 1 % methanol(MeOH)in MC and 3 % MeOH in MC, the desorption efficiencies of 1,3-butadiene spiked on untreated activated charcoal tube(400mg, 200mg, separately) were 66.50±8.65%, 40.07±2.46%, 47.97±3.91%, 85.91±11.64%, and 89.33±3.87%, respectively.

3. Using CS₂, MC, MeOH/MC(1/99), MeOH/MC(3/97), and Butanol/CS₂(1/99), the desorption efficiencies of 1,3-butadiene spiked on 4-tert-butylcatechol(TBC) treated activated charcoal tube(100mg/50mg) were 79.91±7.24%, 81.73±10.07%, 85.89±5.07%, 80.37±2.49% and 97.24±4.98%, respectively.

4. On untreated activated charcoal tube(400mg and 200mg,

separately) in freezer(-20°C), the recovery rates of storage stability were 79.53% after 1 week, 79.49% after 2 weeks, and 78.71% after 3 weeks. In refrigerator(≤4°C), the recovery rates of storage stability were 79.80 % after 1 week, 73.23% after 2 weeks and 74.31% after 3 weeks.

5. Coefficient of variation of 1,3-butadiene was 5.9, 1.03 and 5.12 using MeOH/MC(1/99), MeOH/MC(3/97), and Butanol/CS₂(1/99) on TBC treated activated charcoal tube(100mg/50mg).

6. On TBC treated activated charcoal tube(100mg/50mg) in freezer(-20°C), the recovery rates of storage stability were 90.07% after 1 week, 81.42% after 2 weeks, and 80.37% after 3 weeks. In refrigerator(≤4°C), the recovery rates of storage stability were 73.29% after 1 week, 63.56% after 2 weeks, and 58.88% after 3 weeks.

This study suggested that an optimum adsorbent and a desorbing solvent for 1,3-butadiene samples were TBC treated activated charcoal tube(100mg/50mg) and 1 % butanol in CS₂. For the storage stability, the samples should be stored in freezer(-20°C) and be analyzed within 1 week.

Key Words : 1,3-butadiene, desorption efficiency, desorbing solvent, storage stability

이 논문은 1999년 작업환경측정기관협의회 연구비에 의하여 연구되었음
접수일 : 2001년 8월 8일, 채택일 : 2002년 4월 3일

[†] 교신저자 : 김강윤(서울 금천구 가산동 60-4 대한산업보건협회 산업보건연구소

Tel : 02-863-9322, Fax : 02-863-9320, E-mail : kykim91@freechal.com)

I. 서 론

1,3-부타디엔은 무색의 방향성 냄새나 가솔린 같은 냄새를 지닌 분자량이 작은 물질로써, 실온에서 기체 상태이며 물에 대한 용해성이 0.1g/100ml 이하이다. 인화성이 강해 강한 산화제, 동, 동 합금, 공기 및 철과 접촉할 때 폭발 위험이 크다(NIOSH, 1993).

근로자들에게 고농도로 급성 노출되었을 때 중추신경계 장애, 두통, 메스꺼움, 시야 흐림 등을 일으키며, 눈·코·목에도 염증을 일으킨다. 액화상태에서는 피부 접촉시 염증이나 동상을 일으키며, 만성 노출시 백혈병과 그 외 임파 혈액암을 보이기도 하며, 생식계에 영향을 미칠 수도 있다(OSHA, 1997).

미국산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, 이하 OSHA)은 1968년 미국 산업위생전문가 협의회(American Conference of governmental Industrial Hygienist, 이하 ACGIH)의 TLV를 채택하여, 8시간가중평균농도(time-weighted average, 이하 TWA)로 1,000ppm을 규정하였으나(1971년), 1990년 TWA 3ppm, 단시간 노출농도(short-term exposure limit, 이하 STEL) 10ppm을, 1996년에는 TWA 1ppm, STEL 10ppm, 감시농도(action level, AL) 0.5ppm으로 개정하였다(OSHA, 1997). 한편, 미국정부산업위생전문가협의회(ACGIH)에서는 1994년 이후 동물 시험을 근거로 TLV-TWA가 2ppm인 발암성(A2) 물질로 규정하였으며(ACGIH, 1996), 현재 우리나라 노동부 노출기준은 10ppm으로 발암성 A2로 규정하고 있다(노동부, 1998).

1991년 미국의 1,3-부타디엔 생산량은 30억 파운드(1,362,000톤)로 주로 에틸렌 부산물에서 생산된다. 주 사용처는 고무 제조업으로써 전체 사용량의 약 60%를 차지하며, 그 외 나일론 전구체, 윤활유 오일첨가제, 제초제, 라텍스, 산업 용제 등에 사용된다. 미국에서는 7,600명 정도의 근로자가 10ppm 정도의 심각한 농도에 노출되고 있으며, 새로운 기준(1ppm)은 근무 연한이 45년 이상인 59명에 대하

여 암으로 인한 사망을 예방하기 위함이라고 하였다(OSHA, 1997).

우리나라에서는 타이어제조 사업장을 비롯하여 페인트제조 사업장, 석유화학 등 정밀화학관련 분야에서 사용되고 있으며, 국내에서는 1,3-부타디엔 단량체(monomer)를 비롯, 1,3-부타디엔 단일중합체(homopolymer), 1,3-부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체(copolymer), 1,3-부타디엔-스티렌 공중합체(copolymer) 등이 있다. 1997년 현재 국내에서 생산되는 1,3-부타디엔은 655,493톤, 수입되는 양은 1,452톤이고, 실제 국내수요량은 479,445톤이다(내외정보센터, 1999). 화학물질정보센터(1999)에 의하면 잠재적인 노출위험이 있는 국내 근로자는 37,218명으로 파악되고 있다.

정유업, 화학산업 및 자동차 관련산업이 발달된 우리나라 산업구조상 앞으로 1,3-부타디엔에 대한 잠재적인 노출 가능성은 점점 커질 수 있으며, 이에 대한 유해성 등을 고려할 때 근로자들에 대한 노출을 평가할 자료가 필요하지만, 현재 국내에서는 작업 환경 중 1,3-부타디엔에 대한 측정이 이루어지지 못하고 있는 실정이다.

1,3-부타디엔의 분석방법은 NIOSH와 OSHA에서 권고하고 있는데, NIOSH S91 방법(1977)은 활성탄관(100mg/50mg)을 이용하여 CS₂로 탈착하여 가스크로마토그래피/flame ionization detector, 이하 GC/FID)로 분석하는 방법이다. 이 방법은 저농도 시료에 대한 측정·분석방법이 평가되지 않았고, 또 탈착율이나 회수율이 낮아 실제 노출농도보다 과소평가될 가능성이 있다고 하였다. 또 저장안정성에 대한 평가가 포함되지 않았기 때문에 저장하는 동안의 손실로 인한 과소평가 우려가 있고, 작업장에서 발생하는 다른 물질에 의한 방해작용으로 분석에서 같은 머무름 시간을 가진 물질로 인한 과대평가 가능성이 있다고 하였다(Lunsford 등, 1990). 1,3-부타디엔은 공기와 접촉하여 중합반응을 일으키므로 Tedlar[®] bag과 같은 플라스틱 백을 이용하여 원 표준용액

(stock solution)을 만들 때 가스타이트 주사기 벽면에 물방울이 형성되어 원하는 정확한 용량을 취할 수 없는 단점이 있다. NIOSH(1994a)에서는 400mg과 200mg이 분리된 활성탄을 사용하여 methylene chloride(이하 MC)로 탈착하는 방법을 권고하였다. 원 표준용액을 만들기 위하여 1,3-부타디엔을 물과 수상 치환할 수 있는 장치인 건조관을 만들어 사용하도록 권고하였다. 그러나 Lunsford(1990)의 결과에 의하면 탈착율이 70.5-86.2%로 20µg/sample이하의 낮은 농도에서는 NIOSH에서 권고한 75%이상의 탈착율을 만족시키지 못하였다.

OSHA(1990)는 1,3-부타디엔이 공기 중에서 불안정한 점을 감안하여 1,3-부타디엔의 활성억제제로 알려진 4-tert-butylcatechol(이하 TBC) 처리된 활성탄을 이용하여 1,3-부타디엔을 측정·분석하도록 권고하였다.

본 연구에서는 1,3-부타디엔의 분석방법 향상을 위해 기존의 분석방법(NIOSH, OSHA)을 토대로 좀더 효율성이 높은 공기중 시료포집에 대한 적정 흡착제의 사용 및 탈착용매를 선정하고자 하였다. 또한 시료 포집 후 분석시까지의 저장에 따른 시료 손실에 따른 문제점을 파악하고자, 냉장·냉동 보관한 시료에 대하여 3주까지의 시료 손실율을 분석하여 실제 작업장에서 산업위생전문가들에 의한 1,3-부타디엔의 측정 및 분석의 효율적인 방법을 모색하고자 하였다.

II. 연구대상 및 방법

1. 흡착관 및 탈착 용매 선정

1,3-부타디엔의 탈착효율 및 저장안정성 측정을 위한 흡착제는 NIOSH #1024 방법에 의한 활성탄(400mg/200mg, 앞·뒷층이 분리된 것, SKC #226-37, U.S.A.)과 OSHA #56 방법에 의한 TBC 처리된 활성탄(100mg/50mg, SKC #226-73, U.S.A.)을 이용하였다. 또 국내에서 가장 많이 사용되고 있는 활성탄(100mg/50mg, SKC #226-01,

U.S.A.)을 이용하여 1,3-부타디엔의 측정 및 분석가능성을 알아보았다.

탈착 용매는 NIOSH #1024 및 OSHA #56 방법에서 제안한 MC 및 이황화탄소(carbon disulfide, 이하 CS₂) 외에 NIOSH나 OSHA의 다른 물질에 대한 분석방법으로 권고한 탈착용매를 참고로 수정·보완하여 chloroform, 1-butanol/CS₂(1/99, 이하 1% butanol), methanol/MC (1/99, 이하 1% methanol), methanol/MC(3/97, 이하 3% methanol)을 이용하여 실험하였다.

2. 1,3-부타디엔의 원 표준용액 제조용 건조관

상온에서 기체로 존재하는 대부분의 표준용액은 손쉽게 GC에 주입하기 위하여 표준용액 제조시 주로 Tedlar[®] 백과 같은 플라스틱 백을 주로 이용한다. 그러나 1,3-부타디엔은 공기나 철과 반응하여 중합반응이나 과산화물을 형성하기 때문에 테드라 백에 포집할 경우 벽면에 물방울을 형성하게 된다. 이 때문에 정확한 용량을 취할 수 없는 단점이 있다(NIOSH 1994a). 그래서 NIOSH #1024 방법에서 권고한 방법을 이용하여 물과 물 사이에 1,3-부타디엔(99+%, Aldrich, U.S.A.)을 갇히도록 수상 치환한 후(그림 1), 그 기체를 가스타이트 주사기를 이용, CS₂ 또는 MC에 일정량 주입하여 용액에 녹아 있는

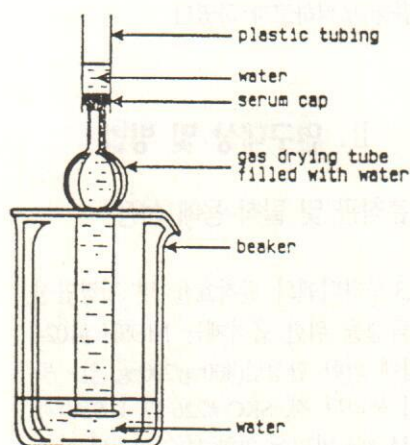


Fig. 1. Diagram of drying tube to prepare stock solution of 1,3-butadiene.

1,3-부타디엔을 1차 표준용액으로 사용하였다.

원 표준용액의 농도계산(NIOSH, 1994a)은 먼저 압축성 인자(Z)를 식 1과 같은 방법으로 구하였고, 질량(M)을 식 2와 같이 계산하였다.

$$Z = a + bP + cPT + dPT^2 \quad \text{----- 식 (1)}$$

(a: 1.00095, b: -4.84089×10^{-5} ,
c: 4.44816×10^{-7} , d: -1.15744×10^{-9} ,
Z: 압축성 인자, P(mmHg): 기압 420-1050 mmHg, T(°C): 온도, 10-75 °C)

$$M = \frac{(P - P_v) \cdot V \cdot 54.09}{Z \cdot 62.36 \cdot (T + 273.2)} \cdot \mu\text{g} \quad \text{----- 식 (2)}$$

Pv: 물증기압, V: 1,3-부타디엔의 부피(μl),
54.09: 1,3-부타디엔의 분자량(g/mol),
62.36: 기체상수(mmHg·L/mol·K)
273.2: 0°C의 절대온도(K)

3. 1,3-부타디엔의 표준용액 농도범위 및 탈착효율 검정용 주입농도

1,3-부타디엔 분석시 표준용액의 농도범

위 및 탈착효율 검정용 주입농도 범위는 1,3-부타디엔의 허용기준 2ppm(ACGIH, 1999)을 기준으로 0.1-2.0 TLV 수준으로 하였으며(표 1), 각 농도당 3-6 세트의 시료를 탈착효율 검정에 이용하였다.

활성탄 400mg에 1,3-부타디엔을 주입한 농도는 시료 25 l 포집했을 때를 기준으로 하여 11.32-226.31 μg 이었고, 탈착 용액 4ml로 탈착하였다.

활성탄관(100mg/50mg) 또는 TBC 처리된 활성탄관(100mg/50mg)관을 이용한 경우 시료를 3 l 포집했을 때를 기준으로 1,3-부타디엔의 농도범위는 1.36-27.16 μg 이었고, 탈착용액 1ml로 탈착하였다.

4. 1,3-부타디엔 분석조건

1,3-부타디엔 분석은 FID가 장착된 GC(GC-17A, Shimadzu, Japan)를 이용하였다. 시료 분리를 위한 컬럼은 저분자 물질 특히 1,3-부타디엔 분석에 주로 이용되는 Al₂O₃/KCl PLOT(50m×0.32mm ID, Chromapak, U.S.A.)을 이용하였고, 주입기, 검출기 및 컬럼 온도는 각각 250°C, 300°C, 160°C이었다.

Table 1. Concentration and spiking ranges of 1,3-butadiene on activated charcoal tube
Unit: $\mu\text{g}/\text{sample}(\mu\text{g}/\text{ml})$

| Sampling tube | 0.1 TLV | 0.5 TLV | 1.0 TLV | 2.0 TLV |
|-------------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Untreated charcoal (400mg/200mg) | 11.32 (2.83) | 56.58 (14.14) | 113.15 (28.29) | 226.31 (56.58) |
| Treated charcoal (100mg/50mg) | 1.36 (1.36) | 6.79 (6.79) | 13.58 (13.58) | 27.16 (27.16) |

Table 2. Operating condition of gas chromatograph for 1,3-butadiene

| Variance | Conditions |
|--------------------------|--|
| Detector | FID |
| Column | Al ₂ O ₃ /KCl PLOT(50m×0.32 mm ID) |
| Injector temperature(°C) | 250 |
| Detector temperature(°C) | 300 |
| Column temperature(°C) | 160 |
| Flow rate | He(kPa) 100 |
| | H ₂ (kPa) 65 |
| | Air(kPa) 60 |
| | Column flow(ml/min) 1.17 |
| Split ratio | 80:1 |

5. 저장안정성 검정

활성탄관(400mg, 200mg)과 TBC 처리된 활성탄관(100mg/50mg)에 1.0 TLV 농도수준의 1,3-부타디엔을 주입한 1 일 후를 기준으로 일주일단위로 1, 2, 3 주 후에 그 농도를 측정하여 시료 손실량을 측정하여 저장안정성을 보고자 하였다.

6. 통계 검정

SAS 통계분석 프로그램을 이용하여, 측정된 탈착효율의 흡착제별, 농도별 평균, 표준편차를 구하고, 흡착제별로 탈착용매 종류에 따른 차이를 알아보기 위하여 분산분석(ANOVA)을 실시하였다. 다중비교 결과를 알아보기 위하여 scheffe를 실시하였다.

III. 결 과

1. 100mg/50mg 활성탄관에 주입한 1,3-부타디엔의 탈착효율

활성탄관(100mg/50mg)은 국내 일반 유기용제에 대한 작업환경 측정에 가장 많이 사용되고 있으며, NIOSH 2판에서 1,3-부타디엔 포집을 위해 권고된 흡착제이다(NIOSH, 1977). 이 흡착제에 1,3-부타디엔을 0.1 TLV에서 2.0 TLV 수준까지 주입하여 탈착율을 구한 결과 표 3과 같았다. 탈착 용매로 CS₂를 사용하여 탈착했을 때(NIOSH, 1977)는 0.1 TLV와 0.5 TLV수준에서는 검출되지 않았으며, 1.0 TLV와 2.0 TLV수준에서 6.94±1.27%와 11.04±1.55%로

Table 3. Desorption efficiencies on activated charcoal tube(100mg/50mg) by desorbing solvents

| Level | (Unit : %) | |
|---------|------------------|------------------|
| | CS ₂ | MC ¹⁾ |
| 0.1 TLV | ND ²⁾ | 40.47± 5.37 |
| 0.5 TLV | ND | 52.70± 2.42 |
| 1.0 TLV | 6.94±1.27 | 56.32± 1.22 |
| 2.0 TLV | 11.04±1.55 | 65.94± 8.78 |
| Total* | 8.99±2.57 | 53.86±10.55 |

* Significance difference among desorbing solvent(P<0.05)

1) MC: methylene chloride

2) ND: not detected

거의 대부분이 탈착되지 않았다. MC를 사용했을 때 탈착율은 평균 53.86±10.55%(40.47-65.94%)였다. CS₂와 MC 탈착용매간 통계적인 유의한 차이를 보였다(P<0.05).

2. 활성탄관(400mg과 200mg, 분리된 것)에 주입한 1,3-부타디엔의 탈착효율

NIOSH #1024 방법에서 권고한 활성탄관(400mg, 200mg, 분리된 것)을 이용하여 탈착 용매를 달리하여 탈착율을 구한 결과는 표 4와 같다. NIOSH #1024 방법에서 권고한 MC를 이용한 결과 탈착율은 평균 66.50±8.65%(53.63-69.48%)였다. chloroform을 탈착 용매로 사용하였을 때 탈착율은 40.07±2.46%(38.52-42.80%)로 MC를 사용했을 때보다 감소하였고, 통계적으로도 두 탈착용매간 유의한 차를 보였다. 1% butanol을 탈착 용매로 사용했을 때 탈착율은 47.97±3.91%(46.50-50.39%)로 MC보다 탈착율이 떨어져 통계적인 유의

한 차를 보였다(P<0.05). 1% methanol을 탈착 용매로 사용한 결과 83.22±12.26%(76.87-87.29%) 였고, 3% methanol을 탈착 용매를 사용한 결과 87.78±9.38%(79.14-94.67%) 였고, 탈착용매간 탈착율은 통계적으로 유의한 차이를 보였다(P<0.05). 다중비교결과 3% methanol과 1% methanol간에는 탈착용매간 통계적인 유의한 차가 없었으며, 나머지 MC, Chloroform, 1% Butanol과 3% methanol간에는 통계적인 유의한 차이를 보였다(P<0.05).

3. 4-tert-butylcatechol(TBC) 처리된 활성탄관(100mg/50mg)에 주입한 1,3-부타디엔의 탈착효율

TBC처리된 활성탄관에 주입한 1,3-부타디엔을 OSHA #56방법에서 권고한 CS₂를 이용하여 탈착했을 때 탈착율은 79.91±7.24%(77.48-82.34%)였으며, MC를 이용했을 경우 81.73±10.07%(79.33-84.55%)로 CS₂를 탈착용매로 이용했을 때와

Table 4. Desorption efficiencies on activated charcoal tube(400mg and 200mg, separated) by desorbing solvents

| Level | (Unit : %) | | | | |
|---------|-------------|------------------|--------------------------------|---------------|---------------|
| | MC | Chloroform | Butanol/CS ₂ (1/99) | MeOH/MC(1/99) | MeOH/MC(3/97) |
| 0.1 TLV | 53.63±12.31 | ND ¹⁾ | 47.14±4.28 | 76.87±16.61 | 79.14±13.56 |
| 0.5 TLV | 61.58± 6.35 | 38.90±1.83 | 46.50±4.55 | 82.06±11.61 | 88.05± 1.76 |
| 1.0 TLV | 68.66± 8.67 | 38.52±1.48 | 47.84±2.94 | 86.68±11.45 | 94.67± 5.11 |
| 2.0 TLV | 69.48± 5.92 | 42.80±1.37 | 50.39±4.81 | 87.29± 8.10 | 90.43± 5.79 |
| Total* | 66.50± 8.65 | 40.07±2.46 | 47.97±3.91 | 83.22±12.26 | 87.78± 9.38 |

* Significance difference among desorbing solvent(P<0.05)

1) ND: not detected

Table 5. Desorption efficiencies on 4-tert-butylcatechol treated activated charcoal tube(100mg/50mg) by desorbing solvents

(Unit : %)

| Level | CS ₂ | MC | MeOH/MC(1/99) | MeOH/MC(3/97) | Butanol/CS ₂ (1/99) |
|---------|-----------------|-------------|---------------|---------------|--------------------------------|
| 0.1 TLV | 82.34±17.24 | 79.33± 9.28 | 90.70±2.39 | 79.42±1.64 | 101.92±5.27 |
| 0.5 TLV | 80.79± 4.45 | 79.99± 9.92 | 85.39±1.73 | 81.16±1.89 | 92.85±2.55 |
| 1.0 TLV | 79.47± 3.94 | 84.55±10.64 | 87.80±3.81 | 83.27±0.98 | 95.09±5.18 |
| 2.0 TLV | 77.48± 4.23 | 82.94±11.30 | 79.68±4.46 | 77.61±0.80 | 94.27±0.46 |
| Total* | 79.91± 7.24 | 81.73±10.07 | 85.89±5.07 | 80.37±2.49 | 97.24±4.98 |

* Significance difference among desorbing solvent(P<0.05)

통계적인 차는 없었다(P<0.05).

3% methanol을 사용했을 때는 1% methanol 사용 때보다 감소하여 80.37±2.49%(77.61-83.27%)를 보였으나 통계적인 차는 없었다(P<0.05). 반면 1% 1-butanol 이 함유된 CS₂를 탈착용매로 사용했을 때 97.24±4.98%(92.85-101.92%)로 본 연구 결과 중 가장 높은 탈착효율을 나타냈다(표 5). 각 탈착용매간 통계적인 유의한 차이를 보였고(P<0.05), 다중비교결과 1% butanol과 1% methanol은 통계적인 유의한 차이를 보이지 않았고, 나머지 CS₂, MC, 3% methanol과 1% butanol은 통계적으로 유의한 차이를 나타냈다(P<0.05).

4. 흡착제와 탈착용매별 변이계수

표 6, 7, 8은 흡착제별(활성탄관(100mg/50mg), 활성탄관(400mg와 200mg이 분리된

것), TBC 처리된 활성탄관(100mg/50mg)), 탈착용매별(CS₂, MC, chloroform, MeOH/MC(1/99), MeOH/MC(3/97), Butanol/CS₂(1/99)) 변이계수(coefficient of variation, 이하 CV)를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 표 6의 활성탄관(100mg/50mg)에 주입된 1,3-부타디엔은 CS₂로 탈착했을 때 0.1 TLV와 0.5 TLV에서는 검출되지 않았고, 1.0 TLV, 2.0 TLV에서는 CV가 28.59%였으며, MC로 탈착했을 때 CV는 19.59%로 매우 큰 변이를 보였다.

활성탄관(400mg와 200mg이 분리된 것)에 MC, chloroform, butanol/CS₂(1/99), MeOH/MC(1/99), MeOH/MC(3/97)로 탈착했을 때 변이계수는 각각 13.01, 6.14, 8.15, 14.73, 10.69로 100mg/50mg 활성탄관을 이용한 경우보다는 낮았으나, 안정적인 재현성을 나타내지 못했다(표 7).

TBC 처리된 활성탄관(100mg/50mg)에

Table 6. Coefficient of variation(C.V.) on activated charcoal tube(100mg/50mg) by desorbing solvents (Unit : %)

| Level | CS ₂ | MC |
|---------|------------------|-------|
| 0.1 TLV | ND ¹⁾ | 13.27 |
| 0.5 TLV | ND | 4.59 |
| 1.0 TLV | 18.30 | 2.17 |
| 2.0 TLV | 14.04 | 13.32 |
| Total* | 28.59 | 19.59 |

1) ND: not detected

CS₂, MC, MeOH/MC(1/99), MeOH/MC(3/97), butanol/CS₂(1/99)로 탈착했을 때 변이계수는 각각 9.06, 12.32, 5.90, 1.03, 5.12로 비교적 안정된 재현성을 보였으며, MeOH/MC(1/99), MeOH/MC(3/97)와 butanol/CS₂(1/99)가 재현성 면에서 적절한 것으로 평가되었다(표 8).

Table 7. Coefficient of variation(C.V.) on activated charcoal tube(400mg and 200mg, separated) by desorbing solvents

(Unit : %)

| Level | MC | Chloroform | Butanol/CS ₂ (1/99) | MeOH/MC(1/99) | MeOH/MC(3/97) |
|---------|-------|------------|--------------------------------|---------------|---------------|
| 0.1 TLV | 22.95 | - | 9.08 | 21.61 | 17.13 |
| 0.5 TLV | 10.31 | 4.70 | 9.78 | 14.15 | 2.00 |
| 1.0 TLV | 12.63 | 3.84 | 6.15 | 13.21 | 5.40 |
| 2.0 TLV | 8.52 | 3.20 | 9.55 | 9.28 | 6.40 |
| Total* | 13.01 | 6.14 | 8.15 | 14.73 | 10.69 |

Table 8. Coefficient of variation(C.V.) on 4-tert-butylcatechol treated activated charcoal tube(100mg/50mg) by desorbing solvents

(Unit : %)

| Level | CS ₂ | MC | MeOH/MC(1/99) | MeOH/MC(3/97) | Butanol/CS ₂ (1/99) |
|---------|-----------------|-------|---------------|---------------|--------------------------------|
| 0.1 TLV | 20.94 | 11.70 | 2.64 | 2.06 | 5.17 |
| 0.5 TLV | 5.51 | 12.40 | 2.03 | 2.33 | 2.75 |
| 1.0 TLV | 4.96 | 12.58 | 4.34 | 1.18 | 5.45 |
| 2.0 TLV | 5.46 | 13.62 | 5.60 | 1.03 | 0.49 |
| Total* | 9.06 | 12.32 | 5.90 | 1.03 | 5.12 |

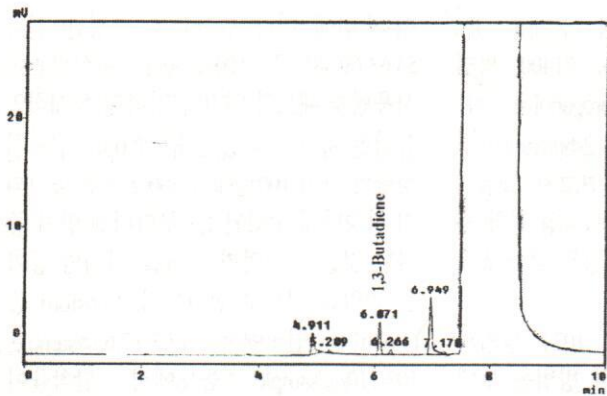


Fig. 2. Chromatogram of 1,3-butadiene spiked($28.29\mu\text{g}/\text{mL}$) on activated charcoal(400mg, 200mg, separately) in 3% methanol in MC. LOD = $1.26\mu\text{g}/\text{mL}$.

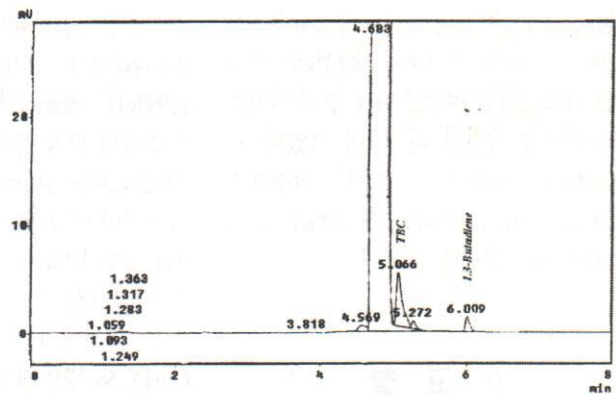


Fig. 3. Chromatogram of 1,3-butadiene spiking($13.58\mu\text{g}/\text{mL}$) on TBC treated activated charcoal(100mg/50mg) by 1% 1-butanol in CS_2 . LOD = $0.15\mu\text{g}/\text{mL}$.

5. 탈착 용매 별 크로마토그램

탈착효율이 높은 3% methanol과 1% butanol을 이용하여 각각 400mg과 200mg의 활성탄관과 TBC 처리된 활성탄(100mg/50mg)에 주입된 1,3-부타디엔을 탈착했을 때의 크로마토그램은 그림 2, 3과 같다.

400mg과 200mg의 활성탄관에 1,3-부타디엔 $28.29\mu\text{g}/\text{mL}$ 를 주입하여 3% methanol로 탈착했을 때(그림 2) 1,3-부타디엔의 머무름 시간은 6.073 ± 0.004 분이었고, 검출한계는 $1.26\mu\text{g}/\text{mL}$ 였다.

100mg/50mg 활성탄관에 1,3-부타디엔 $13.58\mu\text{g}/\text{mL}$ 를 주입하여 1% 1-butanol로 탈

착했을 때, 1,3-부타디엔의 머무름 시간은 6.009 ± 0.003 분이었고, 검출한계는 $0.15\mu\text{g}/\text{mL}$ 였다. TBC의 머무름 시간은 5.066 ± 0.005 분이었다.

6. 저장안정성

저장 안정성은 400mg과 200mg이 분리된 활성탄관과 TBC 처리된 활성탄관을 흡착체로 사용하고, 탈착용매로는 본 연구에서 탈착 효율이 높았던 3% methanol이 첨가된 MC와 1%-butanol이 첨가된 CS_2 를 각각 이용하였다.

400mg과 200mg 활성탄관에 0.5TLV와 1.0 TLV 농도수준의 1,3-부타디엔을 액체 주입한 후 냉동(-20°C), 냉장($\leq 4^\circ\text{C}$) 저장한 시료의 저장안정성을 측정하였다(그림 4). 탈착 용매로는 활성탄관(400mg, 200mg)에 가장 적합했던 3% methanol을 사용하였다. 주입 1일 후, 1주 후, 2주 후, 3주 후 냉동(-20°C) 저장된 시료의 회수율은 87.78%, 69.62%, 69.35%, 68.68%로 1주 후 급격히 감소한 후 안정되는 경향을 보였고, 냉장($\leq 4^\circ\text{C}$) 저장된 시료의 회수율은 98.32%, 71.97%, 62.47%, 57.82%로 지속적인 감소경향을 보였다.

TBC 처리된 활성탄관(100mg/50mg)에 0.5TLV와 1.0TLV 농도수준의 1,3-부타디엔을 액체 주입한 후 냉동 혹은 냉장 저장한 시료의 저장안정성을 측정하였다(그림 5). 탈착 용매로는 1% 1-butanol을 사용하였다. 주입 1일 후, 1주 후, 2주 후, 3주 후

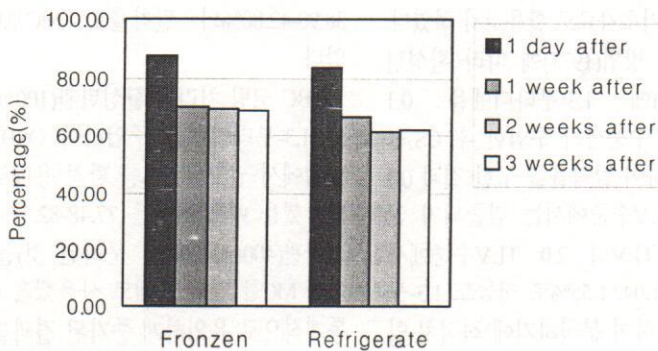


Fig. 4. The storage stability of 1,3-butadiene on untreated activated charcoal tube(400mg and 200mg).

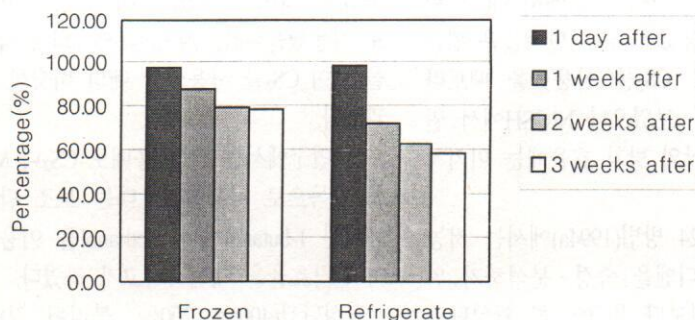


Fig. 5. The storage stability of 1,3-butadiene on TBC treated activated charcoal tube(100mg/50mg).

냉동(-20℃) 저장된 시료의 회수율은 97.24%, 87.46%, 79.16%, 78.13%로 점차적인 감소경향을 보였으나 1 주 후까지는 90% 이상의 안정된 회수율을 보였다. 냉장($\leq 4^\circ\text{C}$) 저장된 시료의 회수율은 98.32%, 71.97%, 62.47%, 57.82%로 급격히 감소하는 경향을 보였다.

IV. 고 찰

작업장에서 근로자에게 노출되는 가스나 증기 상태의 물질을 포집할 때 일반적으로 사용되는 흡착제는 활성탄관과 실리카겔관이 있다. 근로자의 개인노출을 측정하고자 할 때 유기용제 포집용으로 사용되는 활성탄관은 100mg/50mg(20/40 mesh)이지만, 유기용제의 특성에 따라 활성탄의 용량이 큰 흡착제를 사용하기도 하고, 시료 이동과정 및 분석 전까지의 시료의 저장안정성과 측정·분석상의 편리성 등을 고려하여 흡착제에 특정물질을 코팅 또는 특수 처리하여 사용하기도 한다. 흡착제를 액체 용매로 탈착하고자 할 때 탈착 용매의 작용은 두 가지로 요약할 수 있다. 첫째는 표면에 포집된 화합물을 치환하는 것이고, 둘째는 용액에 있는 분석 물질과의 상호 작용으로 흡수된 곳에서의 친화력을 감소시키는 것이다(Rudling, 1986).

활성탄관에 포집된 유기용제의 측정을 위해 NIOSH에서는 많은 측정·분석방법을 보고하였다(NIOSH, 1994a, 1994b, 1994c, 1994d, 1994e). 이 방법들의 주된 다른 점은 탈착용매인데, 대부분은 CS_2 와 같은 탈착 용매를 단독으로 사용하기도 하지만, 한가지 탈착 용매를 단독으로 사용하는 것으로는 분석하고자 하는 물질의 종류에 따라 만족할 만한 탈착율을 얻지 못하는 경우가 있다. 특히 케톤류, 알콜류, 에테르류 등이 그 예인데, NIOSH #1301 방법(1994b)은 케톤류의 탈착 용매로 1% methanol이 첨가된 CS_2 를 사용하도록 권고했고, #1403 방법(1994e)에서는 글리콜 에테르의 탈착 용매로 5% methanol이 첨가된 MC, #1401 방법(1994d)은 n-butanol

과 같은 알콜류의 탈착 용매로 1% 2-propanol이 첨가된 CS_2 , #1400 방법(1994c)은 ethanol이나 isopropanol과 같은 알콜류의 탈착 용매로 1% 2-butanol이 첨가된 CS_2 를 권고하였다. 권고된 물질은 대부분이 극성 유기 용제로 극성 탈착 용매를 CS_2 나 MC에 첨가할 경우 탈착 효율을 향상시킬 수 있다.

본 연구에서는 NIOSH 1024 방법과 OSHA 56 방법에서 권고한 방법을 토대로 하여 실제로 시료 분석에 따른 두 방법의 탈착 효율을 비교측정하고, NIOSH에서 권고한 75%이상의 탈착율을 얻기 위하여 NIOSH에서 권고한 다른 탈착용매를 수정·보완하여 탈착효율을 향상시키고자 하였다. 또 저장에 따른 1,3-부타디엔의 불안정성을 보완할 수 있는 방법을 찾기 위하여 활성탄관(400mg, 200mg, 분리된 것)과 TBC 코팅처리된 활성탄관(100mg/50mg)을 이용하여 저장 안정성을 측정하였다. 이 결과를 토대로 실제 작업장에서 산업위생전문가들이 1,3-부타디엔을 측정, 평가하고자 할 때 효율적으로 시행될 수 있도록 기초자료로 활용코자 하였다.

NIOSH S91 방법(1977)에 따라 활성탄관(100mg/50mg)에 1,3-부타디엔을 0.1 TLV-2.0 TLV 수준까지 주입한 후 CS_2 를 탈착 용매로 하여 탈착율을 구한 결과 0.1 TLV와 0.5 TLV수준에서는 검출되지 않았으며, 1.0 TLV와 2.0 TLV수준에서 $6.94 \pm 1.27\%$, $11.04 \pm 1.55\%$ 로 저농도 1,3-부타디엔을 포집하여 분석하기에 적절치 않은 방법으로 판단된다. 그러나 OSHA #56 방법(1985)에서 같은 방법으로 구한 평균 탈착율은 60.4%로 본 연구보다 높은 결과를 보였다. 같은 농도 수준에서 MC를 탈착 용매로 사용했을 경우 탈착율은 평균 40.47-65.94%로 CS_2 를 사용했을 때보다 향상된 결과를 보였으나 NIOSH에서 권고한 75% 이상의 탈착 효율에는 미치지 못했다.

NIOSH #1024 방법(1994a)에서는 저농도의 1,3-부타디엔을 측정·분석하기 위하여 S91 방법보다 용량이 큰 활성탄관(400mg, 200mg, 분리된 것)을 이용하고, 탈착 용매는 MC를 사용하도록 권고하였다.

이 방법에 따라 탈착율을 측정한 결과 53.63-69.48%로 100mg/50mg 활성탄관을 사용했을 때보다 약간 증가하여 통계적인 유의한 차이를 보였으나($P < 0.05$), 이는 활성탄의 양이 100mg에서 400mg으로 증가되어 활성탄에 주입된 1,3-부타디엔 양이 증가된 것을 고려하면 탈착율 자체의 증가는 없었던 것으로 판단된다. Lunsford 등(1990)의 연구에서 17.3-17.6 $\mu\text{g}/\text{sample}$, 108-110 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 농도에서 탈착율이 $70.5 \pm 1.8\%$, $86.2 \pm 1.9\%$ 로 본 연구보다 약간 높은 탈착율을 보였고, NIOSH(1994a)도 18 $\mu\text{g}/\text{sample}$, 125 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 에서 탈착율이 각각 75%, 102%로 본 연구보다 높은 결과를 보였다. 이는 MC내에 포함되어 있는 cyclohexene이 탈착율을 증가시키는 것 같다고 하였으나(Lunsford 등, 1990), 본 연구에서 사용된 MC에는 cyclohexene이 포함되어 있지 않았고, chloroform 등이 불순물로 포함되어 있는데 오히려 이런 불순물의 영향으로 탈착율이 크게 향상되지 않은 것으로 생각된다. 실제로 chloroform을 탈착 용매로 사용했을 때 38.90-42.80%의 탈착율로 MC보다 낮았다.

TBC 코팅 처리된 활성탄관(100mg/50mg)에 1,3-부타디엔을 주입하여 OSHA #56 방법에서 권고한 CS_2 를 탈착 용매로 하여 탈착했을 때 탈착율은 77.48-82.34%로 활성탄관(400mg, 200mg, 분리된 것)을 이용하여 MC를 탈착 용매로 사용했을 때보다 통계적으로 유의하게 증가된 결과를 보였다($P < 0.05$). 그러나 OSHA #56 방법에 나타난 탈착율은 0.6, 1, 2배 TLV 농도수준에서 95.8%, 98.0%, 95.3%로 나타나 본 연구와 큰 차이를 보였다. MC를 탈착 용매로 이용했을 때는 79.33-84.55%의 탈착율을 보여 CS_2 를 사용했을 때와 비슷한 결과였다.

본 연구에서는 탈착 용매로 CS_2 나 MC를 단독으로 사용하기보다는 보조 탈착 용매인 1-butanol이나 methanol을 이용하여 탈착효율을 개선시키고자 하였다.

활성탄관(400mg, 200mg, 분리된 것)에 주입된 1,3-부타디엔을 탈착할 때, 1% methanol을 탈착 용매로 이용했을 때는

76.87-87.29%로 MC 단독으로 탈착했을 때보다 통계적으로 유의하게 향상되었다 ($P<0.05$). 그러나 실험자에 따라 낮은 농도에서는 NIOSH에서 제시한 75%이상의 탈착율을 얻는데 어려움이 있을 수 있으므로, 3% methanol로 다시 탈착율을 구하였다. 그 결과 79.14-94.67%의 탈착율을 얻었으며, 1% methanol을 이용했을 때보다 향상된 결과를 얻었으나, 낮은 농도에서는 크게 향상되지 않아 통계적으로 유의한 차를 보이지는 않았다. 400mg, 200mg이 분리된 활성탄관을 흡착제로 사용하였을 때 가장 좋은 탈착효율을 보인 탈착 용매는 3% methanol이었다.

TBC 처리된 활성탄관을 흡착제로 이용했을 경우 1% methanol을 탈착 용매로 했을 때 79.68-90.70%의 탈착율을 보였으나, 3% methanol을 사용했을 때는 1% methanol보다 감소하여 77.61-83.27%를 보였으나 통계적으로 유의한 차는 없었다 ($P<0.05$). 반면 1% 1-butanol을 사용했을 경우 97.2%(92.85-101.92%)로 매우 만족할만한 결과를 얻었다. 본 연구결과 가장 적합한 탈착 용매로 나타난 것은 TBC 처리된 활성탄관을 흡착제로 이용했을 때 1% 1-butanol이었다.

활성탄은 크게 흑연성 표면(graphite like surface)과 표면산화물(surface oxide)의 둘로 나누어지는데, 비극성 유기용제는 주로 흑연성 표면에 흡착되고, 비극성 탈착 용매로 탈착하는 것이 일반적이며, 극성 유기용제의 경우는 흑연성 표면과 표면산화물 양쪽에 흡착되어 극성과 비극성 유기용제가 혼합된 탈착 용매를 이용하여 탈착한다(Rudling, 1986; Beck et al., 1990). 1,3-부타디엔은 비극성 유기용제임에도 불구하고 전자수용체(electron acceptor)를 가지고 있어 공기 중에서 불안정한 물질이다. 불안정한 성질 때문에 공기나 철과 반응하여 중합반응이나 과산화물을 형성하기도 한다. 이런 점이 1,3-부타디엔이 활성탄에 흡착될 때 흑연성 표면과 표면산화물 양쪽에 흡착되게 하는 것으로 생각된다. 이런 이유로 본 연구에서 사용된 탈착 용매중 비극성 탈착 용매보다는 극성 용매를 보조 탈착 용매로 이용했을

때 탈착효율이 향상되는 결과를 가져왔던 것으로 생각된다.

3% methanol을 이용하여 표준 검량곡선을 작성하고, 이를 토대로 산출된 검출한계는 $1.26\mu\text{g}/\text{mL}$ ($5.04\mu\text{g}/\text{sample}$)이었으나, NIOSH #1024 방법(1991)에서의 검출한계는 $0.20\mu\text{g}/\text{sample}$ 로 본 연구결과가 더 높은 결과를 보였다. 또 1% 1-butanol을 이용했을 경우 검출한계는 $0.15\mu\text{g}/\text{mL}$ 로 OSHA(1990) #56 방법의 $0.38\mu\text{g}/\text{sample}$ 보다 향상된 결과를 보였다. 검출한계가 NIOSH나 OSHA 방법과 차이를 보이는 것은 기기, 컬럼, 시약 등 분석환경의 차이에서 오는 것으로 판단된다.

표 6, 7, 8의 흡착제별(활성탄관(100mg/50mg), 활성탄관(400mg와 200mg이 분리된 것), TBC 처리된 활성탄관(100mg/50mg)), 탈착용매별(CS_2 , MC, chloroform, MeOH/MC(1/99), MeOH/MC(3/97), Butanol/ CS_2 (1/99)) 변이계수(coefficient of variation, 이하 CV)를 측정한 결과 TBC 처리된 활성탄관(100mg/50mg)에 MeOH/MC(1/99), MeOH/MC(3/97), butanol/ CS_2 (1/99)로 탈착했을 때 변이계수가 5.90, 1.03, 5.12로 비교적 안정된 재현성을 보였다.

3% methanol을 탈착용매로 사용했을 때는 그림 2의 용매 피크(MC)가 GC/FID에서 반응성이 커서 다른 물질이 사업장에서 사용될 경우 간섭현상을 일으킬 수 있고, MC의 불순물로 인한 간섭현상이 분석시 문제가 될 수 있다. 반면 1% butanol을 용매로 사용했을 경우 MC에 비해 CS_2 가 상대적으로 GC/FID에서의 반응성이 작고, 비교적 빨리 검출되기 때문에 다른 물질로 인한 간섭현상을 최소화할 수 있는 장점이 있다.

저장안정성은 400mg 활성탄관과 TBC 처리된 활성탄관을 이용하고, 본 연구에서 가장 좋은 탈착결과를 보였던 3% methanol과 1% 1-butanol을 이용하여 각각 실시하였다.

400mg과 200mg 활성탄관(분리된 것)에 1,3-부타디엔을 주입한 후 냉동 혹은 냉장 저장한 시료의 저장안정성은 주입 1일 후, 1주 후, 2주 후, 3주 후 냉동 저장(-20°C)된 시료의 회수율은 87.78%, 69.62%, 69.35%,

68.68%로 1 주 후에 감소한 후 안정되는 경향을 보였고, 냉장 저장($\leq 4^\circ\text{C}$)된 시료의 회수율은 83.92%, 66.99%, 61.45%, 62.41%로 감소되는 경향을 보였다. 반면 NIOSH(1994a) #1024 방법에서는 $26\mu\text{g}/\text{sample}$ 농도에서 -4°C 이하 냉동저장일 때 94%(7일), 93%(14일), 98%(21일), 상온저장일 때 95%(1일), 76%(7일), 61%(14일), 65%(21일)로 본 연구결과와 냉동저장보다 높은 저장안정성을 보였다. 반면 OSHA(1990)에서 측정한 NIOSH S91 방법의 저장안정성은 상온에서 34.4%(0일), 30.1%(3일), 15.2%(6일), 24.7%(10일), 23.0%(13일), 18.5%(17일)로 NIOSH #1024 방법의 측정값보다 매우 낮았다.

TBC 처리된 활성탄관(100mg/50mg)에 1,3-부타디엔을 주입한 후 냉동 혹은 냉장 저장한 시료의 저장안정성은 주입 1일 후, 1주 후, 2주 후, 3주 후 냉동 저장(-20°C)된 시료의 회수율은 97.24%, 87.46%, 79.16%, 78.13%로 감소경향을 보였으나, 아무처리도 되지 않은 활성탄관(400mg, 200mg)을 사용했을 때보다 향상된 결과였다. 냉장 저장($\leq 4^\circ\text{C}$)된 시료의 회수율은 98.32%, 71.97%, 62.47%, 57.82%로 급격히 감소하는 경향을 보였다. OSHA (1990)에서 측정한 저장안정성은 상온에서 101.2%(0일), 94.8%(3일), 100.2%(6일), 88.4%(10일), 83.9%(13일), 78.1%(17일), 냉동저장(-25°C)에서 98.9%(0일), 98.4%(4일), 100.1%(7일), 95.3%(11일), 99.7%(14일), 91.8%(18일)로 본 연구결과보다 좋은 저장안정성을 보였다.

본 연구결과 TBC 코팅 처리된 활성탄관을 이용하였을 때 1% butanol을 탈착 용매로 사용했을 경우 탈착율이 OSHA #56 방법의 79.91%에서 97.2%로 향상되었으며, 저장 안정성 면에서는 냉동 저장했을 때 1주 후까지는 90.07%로 안정하여 1,3-부타디엔을 분석하고자 할 때는 TBC처리된 활성탄관(100mg/50mg)을 사용하여 1% butanol로 탈착한 후 가능한 한 즉시 분석하도록 하고, 보관이 필요할 경우 냉동 보관하고 늦어도 1주안에는 분석하는 것이 좋을 것으로 생각된다.

V. 결 론

본 연구에서는 1,3-부타디엔에 노출된 근로자의 노출정도를 측정·평가하기 위해 개발된 NIOSH, OSHA 분석방법을 보완하여 활성탄관에 포집된 1,3-부타디엔의 탈착용매를 선정하고, 시료 저장에 따른 안정성을 평가하여 1,3-부타디엔에 노출된 근로자의 노출정도 측정을 효율적으로 시행할 수 있는 기초자료로 활용하고자 하였다.

그 결과는 다음과 같다.

1. 활성탄관(100mg/50mg)에 주입된 1,3-부타디엔의 탈착효율은 CS₂와 MC로 탈착했을 때 각각 8.99±2.57%, 53.86±10.55%였다.
2. 활성탄관(400mg과 200mg)에 주입된 1,3-부타디엔의 탈착효율은 MC, Chloroform, Butanol/CS₂(1/99), MeOH/MC(1/99), MeOH/MC(3/97)를 탈착 용매로 사용했을 때 각각 66.50±8.65%, 40.07±2.46%, 47.97±3.91%, 85.91±11.64%, 89.33±3.87%였다.
3. 4-tert-butylcatechol(TBC) 처리된 활성탄관(100mg/50mg)에 주입된 1,3-부타디엔의 탈착효율은 탈착 용매로 CS₂, MC, MeOH/MC(1/99), MeOH/MC(3/97), Butanol/CS₂(1/99)를 사용했을 때 각각 79.91±7.24%, 81.73±10.07%, 85.89±5.07%, 80.37±2.49%, 97.24±4.98%였다.
4. 시료의 재현성은 TBC 처리된 활성탄관(100mg/50mg)에 MeOH/MC(1/99), MeOH/MC(3/97), butanol/CS₂(1/99)로 탈착했을 때 변이계수가 5.90, 1.03, 5.12로 안정적이었다.
5. 활성탄관(400mg, 200mg)에 주입된 1,3-부타디엔을 냉동 보관했을 때 회수율은 1일, 1주, 2주, 3주 후 각각 87.78%, 69.62%, 69.35%, 68.68%였고, 냉장 보관했을 때는

83.92%, 66.99%, 61.45%, 62.41%였다.

6. TBC 처리된 활성탄관(100mg/50mg)에 주입된 1,3-부타디엔을 냉동 보관했을 때 회수율은 1일, 1주, 2주, 3주 후 97.24%, 87.46%, 79.16%, 78.13%였고, 냉장 보관했을 때는 98.32%, 71.97%, 62.47%, 57.82%였다.

그러므로 작업환경중 1,3-부타디엔을 측정·평가하고자 할 때는 TBC처리된 활성탄관(100mg/50mg)에 포집하여 1% butanol로 탈착한 후(탈착율 97.24%) 가능한 즉시 분석하여야 하며, 보관시 냉동 보관하여 늦어도 1 주 이내에는 분석하는 것이 좋을 것으로 생각된다.

REFERENCES

- 내외정보센터. '99 화학시장정보총람. 1999. 내외정보센터, 서울. p. 182
- 노동부. 화학물질 및 물리적 인자의 노출 기준(고시 제 97-65호). 1998. 노동부.
- 화학물질정보센터. 화학물질 유통량, 1999 Available from: URL: <http://krptc.nier.go.kr>
- ACGIH, Documentation of the TLVs and BEIs, Suppl. 1996
- Beck SW, Stock TH, Whitehead LW. Improved efficiency of desorption of oxygenated solvents from activated charcoal using a new polar additive to carbon disulfide. Appl Occup Environ Hyg 1990; 5(3): 171-177
- Cowles SR, Tsai SP, Snyder PJ, Ross CE. Mortality, morbidity, and haematological results from a cohort of long term workers involved in 1,3-butadiene monomer production. Occup Environ Med 1994; 51: 323-329
- Lunsford RA, Gagnon YT, Palassls J, Fajen JM, Roberts DR, Elter PM. Determination of 1,3-butadiene down to sub-part-per-million levels in air by collection on charcoal and high-resolution gas chromatography. Appl Occup Environ Hyg 1990; 5(6): 310-320
- NIOSH, International Chemical Safety Cards #0017, 1993 Available from: URL: <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/>
- NIOSH, NIOSH Manual of Analytical Method #1024, 4th ed. DHHS(NIOSH), NIOSH, Cincinnati, Ohio 1994a
- NIOSH NIOSH Manual of Analytical Method #1301, 4th ed. DHHS(NIOSH), NIOSH, Cincinnati, Ohio 1994b
- NIOSH NIOSH Manual of Analytical Method #1400, 4th ed. DHHS(NIOSH), NIOSH, Cincinnati, Ohio 1994c
- NIOSH NIOSH Manual of Analytical Method #1401, 4th ed. DHHS(NIOSH), NIOSH, Cincinnati, Ohio 1994d
- NIOSH NIOSH Manual of Analytical Method #1403, 4th ed. DHHS(NIOSH), NIOSH, Cincinnati, Ohio 1994e
- NIOSH, NIOSH Manual of Analytical Method S91, 2th ed. U.S. Department of Health Education and Welfare, publ. (NIOSH). 77-157-B, Ohio 1977
- OSHA, 28 CFR 1910.1051, 1997.
- OSHA, OSHA Analytical Methods Manual #56, 2nd ed. OSHA, Utha, 1990
- Rudling J. Simple model based on solubility parameters for liquid desorption of organic solvents adsorbed on activated carbon. J Chromtogr. 1986; 362: 175-185