

유기용제용 시료채취기 개발을 위한 활성탄 성능검정에 관한 연구

배야성[‡] · 박두용 · 임대성 · 박병무

한성대 안전보건경영대학원 안전과학기술연구소

Development of an Sampling Tube for Organic Solvents and Study on the Adsorption Capacity of the Activated Charcoal

Ya Soung Bai[‡] · Doo Young Park · Dai Soung Lim · Byung Moo Park

Division of Industrial Hygiene Engineering Graduate School of Occupational Safety and Health Hansung University

Adsorption capacity for the charcoal were tasted in this study to verify the performance of them for the use of the sampling media in industrial hygiene field.

Two set of experiments were conducted. The first experiment was to test performance of the tested charcoal tube that were assembled in the laboratory with the use of the GR grade charcoal. The other tests were investigate the adsorption capacity of the charcoal tested in this study and charcoals embedded in the commercial charcoal tubes. Known air concentration samples for benzene, toluene, and o-xylene were prepared by the dynamic chamber.

1. At low air concentration levels ($0.1 \times \text{TLV}$), there was no significant differences between the tested charcoal tubes and the SKC charcoal tubes. This implies that there is no defect with the adsorption capacity of the charcoal.

2. At high concentration with 60 minutes sampling, the breakthrough were found only in the tested charcoal while

no breakthrough were shown in the SKC charcoal.

3. From the breakthrough tests for the charcoal, the micropore volume(W_0) were calculated by the curve fitting with the use of Dubinin/Radushkevich(D/R) adsorption isotherm equation. The calculated values were 0.687cc/g for SKC, 0.504cc/g for Sensidyne, and 0.419cc/g for the tested charcoal(Aldrich).

4. Adsorption capacities were obtained from the isotherm curves shown adsorption capacities at several levels of the challenge concentration. All range of the air concentration concerned in industrial hygiene, the SKC charcoal showed approximately two times of adsorption capacity compared to the tested charcoal.

Key Words : breakthrough, micropore volume(W_0), Dubinin/Radushkevich(D/R) adsorption isotherm equation, adsorption capacities

I. 서 론

공기 중 유기용제를 측정하는 방법에는 직독식기기를 이용하는 방법, 확산식 시료채취기를 이용하는 방법 및 펌프를 이용한 흡착관 방법 등이 있다. 직독식기기 방법은 적외선, 자외선, 불꽃 및 광이온화, 전기화학반응 및 화학발광 등을 이용해서 수초이내에 순간농도를 측정할 수 있는 장점을 가지고 있으나 정확도와 정밀도가 낮은 단점을 가지고 있다. 반면 확산포집법은 펌프가 필요 없기 때문에 준비과정이 간단하고 시료채취기가 가볍고 편리하여 많은 작업자들이 불편감 없이 착용할 수 있다는 장점이 있다(Haper & Pumell, 1987). 이러한 포집기의 장점 때문에 세계 여러나라에서는 확산포집기를 이용한 방법이 많이 연구 개발되고 있으며, 몇몇 나라에서는 일정한 기준 안에 들어올 경우 확산포집방법을 흡착관을 이용한 시료포집방법의 대체 방법으로 인정하고 있다(Pristas, 1994). 현재 우리나라도 확산포집기를 이용한 연구가 점차 확대되고 있으나 여전히 활성탄을 이용한 포집방법이 널리 이용되고 있는 실정이다. 흡착관을 사용한 능동포집법은 필요한 기기가 많고 준비과정이 복잡하고 시간이 많이 걸리며 작업자는 무거운 펌프를 오랫동안 착용해야 하는 부담감과 때로는 작업에 방해가 되는 단점을 가지고 있으나, 정확도와 정밀도가 우수하여 보편적인 측정법으로 인정되어 세계적으로 널리 사용되고 있다(백남원, 1995).

활성탄은 흡착제로 사용되고 있는 가장 보편적인 매질중의 하나로서 유기가스와 증기의 여러 종류 시료 채취에 대해 효과적이고 다방면에 적용된다. 초기 활성탄의 사용은 화학전 방어로써 1차 세계대전 기간과 그후에 가스 마스크의 정화통안에 사용되기 시작하였고(Ness, 1991), 1930년, 1940년대 동안에는 유기용제 증기의 포집체로서 이용되었으나, 분석의 특이도와 정확도, 민감도가 부족하여 사용이 중단되었다가 1960년 Otterson과 Guy가 활성탄을 사용하여 흡착한 후 이황화탄소를 이용해 탈착시키는 방법을

소개함으로써 각광받게 되었고(White et al., 1970; McCammon et al., 1975), White 등(1970)에 의해 유기용제의 포집과 분석에 대한 간편한 방법이 개발되면서부터 폭 넓게 사용되었다. 유기용제용 시료채취기구의 핵심은 충전재인 활성탄이다. 활성탄관이나 확산식 시료채취기의 제조에 있어서 가장 중요한 점은 바로 적절한 특성을 가진 활성탄을 사용해야 한다.

우리나라 산업보건분야에서 사용되는 시약은 물론 대부분의 기구나 장비는 모두 외국산이다. 작업환경측정과 분석분야도 거의 모든 기구와 장비는 외국산으로 국내 산업보건비용의 상당부분이 외화로 지출되고 있는 실정이다. 물론 작업환경 측정에서 가장 널리 사용되는 시료채취기구인 여과지나 흡착관도 모두 외국산이다. 특히 일반적인 유기용제 시료채취용으로 널리 사용되는 표준 활성탄관은 앞층과 뒷층에 활성탄을 각각 100mg과 50mg을 충전하고 압면으로 분리 및 고정해 놓은 매우 간단한 구조를 가지고 있기 때문에 국산화가 충분히 이루어질 수 있지만 그러한 시도가 이루어진 적은 별로 없다. 다만 국내 일부에서 확산식 시료채취기의 제작은 몇 차례 시도된 적은 있으나 아직까지 상품화가 된 적은 없다. 그간 우리나라에서는 국산 확산식 시료채취기를 개발하기 위하여 사전에 외국의 대표적인 확산식 시료채취기를 평가하였고, 국산 확산식 시료채취기를 최근에 개발하여 실험실내에서 평가를 수행하였다(백남원, 1996). 그러나 지금까지 활성탄이나 확산식 시료채취기용 활성탄의 성능에 대해서는 검증해 본 적이 없다.

따라서 본 연구에서는 1) 보관시간과 온도에 따른 자체 제작한 시료의 저장안정성과, 2) 저농도 및 고농도 수준에서 활성탄별 포집용량 및 시료포집율과, 3) 시료채취시 활성탄별로 농도에 따른 파과정을 살펴보았다.

본 연구의 목적은 향후 활성탄관을 개발하고자 할 때 필요한 기초적인 정보를 파악하여 제공하고, 기존의 상용화된 표준 활성탄관 제품의 흡착특성을 파악해

보고, 시약용으로 판매되는 활성탄의 흡착특성을 비교하기 위한 목적으로 실시되었다.

II. 연구방법

1. 실험재료

1) 대상물질

연구의 주요 대상물질로는 사업장에서 널리 사용되고, 유해성이 높아 사용에 있어 매우 민감한 물질을 대상으로 하였다. 시험 화학물질로는 비교실험에서는 benzene, toluene, o-xylene을 일정비율로 혼합한 후 사용하였고, 파과 실험에서는 toluene을 사용하였다.

2) 시료의 제조

활성탄은 기본적으로 유기용제의 흡착에 적합한 것으로 평가되어 널리 사용되고 있다. 본 연구의 실험용으로 사용된 활성탄관은 작업환경측정에서 유기용제 측정의 표준 흡착관으로 널리 사용되고 있는 제품 중 20-40 mesh의 활성탄으로 앞층(100mg)과 뒷층(50mg)으로 구분된 활성탄관 두 가지 #226-01GWS, SKC Corp. U.S.A 및 #801935, SENSIDYNE Corp. U.S.A를 사용하였다. 시약용 활성탄은 표준 활성탄관에 사용된 활성탄의 입자크기와 같은 크기를 가진 제품인 Aldrich사의 Activated Carbon (Darco®, 20-40 mesh, catalog No. 24,224-1)을 이용하여 앞층(100mg)과 뒷층(50mg)으로 구분하여 자체 제작한 활성탄관을 사용하였다.

활성탄의 흡착능력을 시험하기 위하여 기존의 상용화된 제품과 자체 제작한 시험용 활성탄관을 사용하였다. 시험용 활성탄관은 600mg용 대용량 활성탄관에 시약용 활성탄을 충전하는 방법으로 제조하였다.

2. 실험방법

1) 알고 있는 농도시료 제조

실험실에서 활성탄의 시료채취 효율 및

활성탄의 흡착능력을 평가하기 위해서는 유기용제 농도 및 기류가 일정하게 유지되어야만 한다. 이러한 실험을 위하여 알고있는 농도의 공기시료를 연속적으로 제조하는 표준가스 발생장치를 Figure 1과 같이 제작하였다. 표준가스 발생장치에서 일정한 공기 중 농도를 만드는 방법은 다음과 같은 과정을 통해서 이루어진다.

(1) 공기공급장치

공기정화장치와 건조기가 부착된 air compressure에서 만들어진 시험용 공기(dry air)는 유량조절기(0-50 l/min, Dwyer RMC-104)에서 약 37 l/min의 유량으로 공급되며, 이 시험용 공기에 습도를 $50 \pm 2\%$ 가 유지되도록 조절하기 위해서 수욕조가 설치되어 있는 습도조절 장치를 통과하여 유기용제와 공기가 혼합되는 혼합조로 이동하게 된다.

(2) 습도조절장치

혼합조의 습도는 General Eastern사의 습도계(model 850)를 이용하여 측정하고, 이 신호를 받아 습도조절 장치의 수욕조의 온도가 조절됨으로써 일정한 습도가 유지되도록 한다.

(3) 유기용제 공급 및 공기 중 기지농도 제조

유기용제는 미량주사기 펌프(SegeTM Pump model M365, Orion)에서 일정 유량으로 mixing chamber 상부에 있는 알루미늄 가열판(flash evaporator, Aldrich #Z11737-4) 위로 공급된다. 유기용제 농도가 일정하게 유지되기 위해서는 가열판의 온도가 일정하게 유지되어야 하며 온도를 조절하기 위해서 전압조절기(Slide darts, Dealim Electric Ltd, Korea)를 사용하였다. 가열판에서 기화된 유기용제는 공기압축기로부터 공급된 시험용 공기 함께 mixing chamber (30cm×40cm×40cm)에서 골고루 혼합되며, 이 혼합된 공기는 test chamber (60cm×60cm×70cm)로 이동하여 유기용제 농도가 일정하게 유지되도록 설계되었다.

(4) 시료채취

시료채취는 test chamber에서 이루어지며, 기류에 의한 시료채취 효율을 알아보기 위해 팬(WSES, A2V12C38TST-1, Taiwan)을 달아 전압조절기로 기류를 0.3m/sec(0.17-0.51m/sec)로 조절하였다. test chamber의 기류와 습도측정은 열선풍속계(Kanomax 24-6111, Kanomax, Japan)로 평가하였다.

(5) 유기용제 농도 확인

Test chamber에서 유기용제 농도는 실시간 모니터링 장비인 Photoacoustic Multigas Monitor(Model 1312, Annova, Denmark)에 장착된 UA0987 필터(중심파장 3.4 μ m, LOD : 0.04ppm)를 이용해서 실시간으로 확인하였다. 실험에 필요한 유기용제 농도 Multigas Monitor에서 실시간으로 검출된 결과를 확인한 후 시험용 공기와 가열판의 온도 그리고 유기용제 주입량을 조절하여 일정한 농도로 만들었다.

2 측정

(1) 포집용량 및 시료포집율

실험실에서 공기 중 유기용제 농도 및 기류가 일정하게 유지되어야 하기에 test chamber 내의 benzene, toluene, o-xylene 농도는 실시간 모니터링 장비인 Multigas Monitor(Annova, Model 1312, Denmark)에

장착된 UA0987 필터(중심파장 3.4 μ m, LOD : 0.04ppm)를 이용해서 실시간으로 확인하였다. 실험에 필요한 유기용제 농도는 Multigas Monitor에서 실시간으로 검출된 결과를 확인한 후 시험용 공기와 가열판의 온도 그리고 유기용제 주입량을 조절하여 일정한 농도(benzene 1ppm, toluene 10ppm, o-xylene 10ppm)로 만들어 시간대별(15min, 30min, 60min, 120min) 포집하였다. 시료 포집은 benzene, toluene, o-xylene을 개인시료 채취기(GilAir sampler, Gilian Instrument Corp., U.S.A)에 국내에서 가장 많이 사용되고 있는 활성탄관(SKC Corp. U.S.A)과 Aldrich사의 Activated Carbon(Darco®, 20-40mesh, catalog No. 24,224-1)을 이용하여 앞층(100mg)과 뒷층(50mg)으로 구분하여 제조한 활성탄관을 연결하여 0.19~0.21 lpm의 유량으로 포집하였다.

(2) 시료채취시 파파 현상

활성탄의 종류에 따라 파파농도를 알아보기 위하여 본 실험에서는 대상물질을 toluene으로 하였으며, test chamber내의 toluene 농도는 실시간 모니터링 장비인 Photoacoustic Multigas Monitor(Annova, Model 1312, Denmark)에 장착된 UA0987 필터(중심파장 3.4 μ m, LOD : 0.04ppm)를 이용해서 실시간으로 확인하였다. 실험에 필요한 유기용제 농도는 Multigas Monitor에서 실시간으로 검출된 결과를 확인한

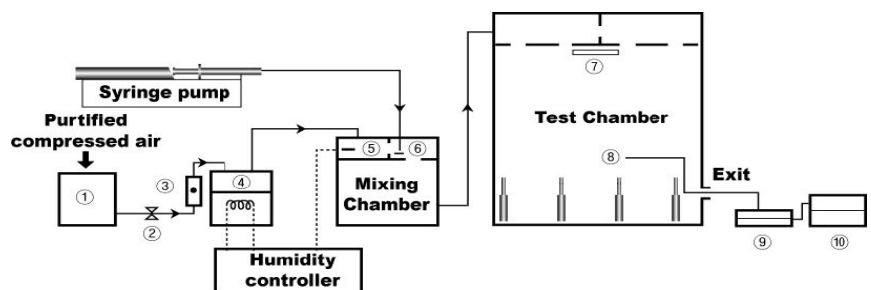


Fig 1. Schematic of the experimental apparatus and system.

- ① Compressed air filter and regulator panel ② Air flow regulator ③ Air flow meter ④ Humidity generator ⑤ Humidity sensor ⑥ Flash evaporator ⑦ Device to circulate air and control of air velocity ⑧ Air sampling pumps and charcoal tubes ⑨ Multigas monitor ⑩ Computer

후 시험용 공기와 가열관의 온도 그리고 유기용제 주입량을 조절하여 농도를 20ppm, 50ppm, 100ppm, 200ppm, 400ppm 으로 만들어 포집하였다. 시료 포집은 toluene을 개인시료 채취기(GilAir sampler, Gilian Instrument Corp., U.S.A)에 #226-01GWS, SKC Corp. U.S.A 및 #801935, SENSIDYNE Corp. U.S.A과 Aldrich사의 Activated Carbon(Darco®, 20-40 mesh, catalog No. 24,224-1)을 앞층과 뒷층의 구분없이 유리관에 600mg을 주입하여 각각의 활성탄관을 제조하여 개인시료 채취기(GilAir sampler, Gilian Instrument Corp., U.S.A)에 연결하여 0.98~1.2 lpm의 유량으로 포집하면서 활성탄별로 농도에 따른 파과정도를 살펴보았다. 이 결과는 물질 평형방정식을 이용하여 흡착능력을 평가하였다.

① 파과곡선식과 활성탄의 흡착용량의 계산

일반적으로 파과현상을 설명하기 위해서는 다음과 같이 물질이동평형방정식(mass transfer balance equation)으로부터 유도된 Reaction Kinetic(RK) equation이 적합하다고 알려져 있다(Wood 1994; Verm-eulen et al., 1984).

$$t_b = \left[\frac{W_e W}{C_o Q} \right] - \left[\frac{W_e \rho_b}{k_b C_o} \right] \ln \left[\frac{C_o - C_x}{C_x} \right] \quad \text{식 1}$$

t_b : 파과시간(breakthrough time, min)

W_e : 활성탄 1g당 흡착용량(equilibrium adsorption capacity, g/g carbon)

W : 활성탄량(weight of carbon adsorbent, g)

C_o : 시험농도(challenge concentration, g/cc)

Q : 유량(air rate, ml/min)

ρ_b : 활성탄의 밀도(bulk density of the charcoal tube, g/cc)

k_b : 흡착율계수(adsorption rate coefficient, min-1)

C_x : 파과농도(exit concentration, g/cc)

식 1을 파과농도 C_x 대하여 정리하면 식 2와 같다.

$$C_x = \frac{C_o}{1 + e^{\left[\frac{\left(\frac{W_e W}{C_o Q} \right) - T_b}{\left(\frac{W_e \rho_b}{k_b C_o} \right)} \right]}} \quad \text{식 2}$$

m_1 과 m_2 를 다음과 같이 정리하면 식 2는 식 3과 같이 2개의 미지변수로 된 함수식이 된다.

$$\left[\frac{W_e W}{C_o Q} \right] = m_1, \quad \left[\frac{W_e \rho_b}{k_b C_o} \right] = m_2$$

$$C_x = \frac{C_o}{1 + e^{\left[\frac{m_1 - T_b}{m_2} \right]}} \quad \text{식 3}$$

여기에서 미지변수 m_1 과 m_2 는 실험에서 얻은 파과곡선도로부터 curve fitting program(jandel Scientific 사의 SigmaPlot)을 이용하여 파과시간(t_b)별 파과농도(C_x)에 대하여 위의 방정식을 만족시키는 흡착용량(W_e)과 흡착율계수(k_b)값을 구할 수 있으며, 각 농도에서의 흡착용량을 산출하면 흡착등온곡선식을 이용하여 활성탄의 농도별 흡착용량을 파악할 수 있다.

② 흡착등온곡선식

활성탄의 흡착용량은 시험농도의 함수이며, 농도별 흡착용량의 수식적 모델은 여러 가지가 개발되어 있다. 본 연구에서는 파과실험의 결과로 파과농도가 시험농도의 100%에 이를 때까지의 전체 파과곡선도를 얻었으므로 이러한 자료에 적합한 Dubinin/Radushkevich(D/R) 흡착등온곡선식(adsorption isotherm equation)을 적용하였다(Dubinin, 1975).

$$W_e = W_o d_L \exp \left[-b W_o P_e^{-1.8} R^2 T^2 \left(\ln \frac{P}{P_{sat}} \right)^2 \right] \quad \text{식 4}$$

W_e : 흡착용량(equilibrium adsorption capacity, g/g carbon)

W_o : carbon micropore volume, cc/g

d_L : Liquid density of absorbate, g/cc

b : empiricl coefficient, t

P : partial pressure at C_x

P_{sat} : saturation vapor pressure at T(°K)

P_e : molar polarization

R : ideal gas constant

T_s : absolute temperature

(3) 저장안정성

시료보관중에 활성탄관 앞층에 흡착되었던 용제가 뒷층으로 이동하는 경우 파과 현상과 구분이 안되므로 이런 이동현상을 파악하는 것은 중요하다. 일단 흡착되었던 용제가 탈착되어 활성탄관 뒷층으로 이동할 때 영향을 주는 인자가 활성탄에 흡착된 용제의 양, 보관시간과 온도 등이다(Rose 등, 1982). 온도가 중요한 요인으로 고려되는 것은 온도에 따라 유기용제 증기압이 달라지기 때문이다. 활성탄관 시료의 시간과 보관방법에 따른 안정성을 검증하기 위한 실험은 Aldrich사의 Activated Carbon(Darco®, 20-40 mesh, catalog No. 24,224-1)을 이용하여 앞층(100 mg)과 뒷층(50mg)으로 구분하여 활성탄관을 제조하여 benzene, toluene, o-xylene을 1:20:20의 비율로 배합한 후 활성탄관의 앞층에 미량주사기(Exmire microsyringe, ITP Corporation, Japan)를 이용하여 4 μ l와 8 μ l씩 주입한 후 시료를 상온, 냉장실, 냉동실에 각각 보관하면서 시료를 제조한 날에서 1일, 1주, 2주, 3주째 되는 날 보관 장소별로 무작위로 6개씩 추출하여 활성탄관의 앞층과 뒷층을 각각 분석하였으며 보관장소의 온도는 Table 1과 같다.

3) 분석

활성탄관을 이용한 방향족 탄화수소류의 측정 및 분석은 NIOSH Method 1500의 방법에 준하여 시료를 채취하고 분석하였다(NIOSH, 1994). 시료의 탈착은 앞층과 뒷층을 분리한 후, 이화화탄소(Crown guaranteed reagents, Yakuri Pure Chemicals

Table 1. Conditions by Storage Method

Category	Temperature(°C)
Room Temperature	20.0 ± 0.5
Refrigeration	3.5 ± 0.8
Freezing	-14.8 ± 1.0

Table 2. Operating Conditions of Gas Chromatograph

Variance	Conditions
Instrument	Agilent 6890N Gas Chromatograph USA
Detector	FID(Flame Ionization Detector)
Injector	Capillary Split Mode
Column	DB-VRX(60m×0.25mm×1.4 μ m)
Carrier Gas	Nitrogen
Flow Rate	1.2 mL/min and 2.0 mL/min
Split Ratio	25 : 1
Injector Volume	1 μ l
Detector Temperature	220 $^{\circ}$ C
Injector Temperature	250 $^{\circ}$ C
Oven Temperature	100 $^{\circ}$ C

Co., LTD, Japan) 1mL로 탈착하였다. 탈착한 시료는 불꽃이온화 검출기가 부착된 가스크로마토그래프(Gas chromatograph-Flame Ionization Detector(GC/FID), Model Agilent 6890N, Agilent Technologies, USA)로 분석하였으며 가스크로마토그래프의 분석조건은 Table 2와 같다.

III. 연구결과 및 고찰

1. 저농도 수준에서 SKC 활성탄관과 시험 활성탄으로 제조한 활성탄관의 비교시험

Benzene, toluene, o-xylene의 혼합유기 용제 조건에서 농도수준을 노출기준의 약 1/10 수준에서 SKC 활성탄관과 시험 활성탄으로 제조한 활성탄관을 동시에 시료를 채취하여 분석한 결과는 Table 3과 같이 나타났다. 시험 활성탄으로 제조한 활성탄관의 결과가 SKC 활성탄관과 비교하여 약간 과소 평가되는 경향을 보였지만 특이하게 다른 결과가 나타나지는 않았으며, 통계적으로 두 활성탄관간에는 차이가 없는 것으로 나타났다.

Table 3과 같이 SKC 활성탄은 물론 시험 활성탄의 뒷층(back section)에서는 benzene, toluene, o-xylene이 검출되지 않았다. 이것은 SKC 활성탄관은 물론 시험 활성탄으로 제조한 활성탄으로 시료를 채취하는 동안 앞층(front section)에서 공기

중 benzene, toluene, o-xylene은 모두 흡착되었다는 것을 보여 준다. 따라서 시험 활성탄으로 제조한 활성탄관이 약간 과소평가된 것은 탈착효율과 같은 계통적 오차에 의한 것으로 추정되며, 이는 충분히 보정 가능한 오차로 활성탄이나 활성탄관 자체에는 문제가 없는 것으로 평가된다.

2. 고농도에서의 SKC 활성탄관과 시험 활성탄으로 제조한 활성탄관과의 비교시험

Table 4는 benzene, toluene, o-xylene이 각각 약 8ppm, 90ppm 및 70ppm이 혼합된 수준에서 15분, 30분, 60분 동안 시료를 채취한 결과이다. SKC charcoal tube에서는 back section에서 benzene, toluene, o-xylene이 검출되지 않아 파과현상이 일어나지 않았음을 알 수 있지만 test charcoal(TC)로 제조한 활성탄관에서는 30분 동안 시료를 채취한 경우 back section에서 benzene과 toluene이 검출되기 시작하여 파과가 일어난다는 것을 확인할 수 있다. 60분 동안 채취한 시료에서는 benzene의 경우 front section에는 거의 남아있지 않고 대부분 back section으로 이동(migration)하였거나 완전히 파과되어 나갔음을 알 수 있으며, toluene의 경우도 50%정도가 back section으로 파과되어 나갔음을 알 수 있다.

반면에 o-xylene은 파과가 전혀 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 이것은 o-

xylene이 상대적으로 분자량이 크고 메틸기(-CH₃)의 가지 수가 많아 활성탄의 미세기공에 흡착이 잘 일어나고 흡착력이 커서 benzene이나 toluene과 치환되기 때 문인 것으로 보인다. 이러한 현상은 test charcoal(TC)이 상대적으로 적은 흡착용량을 가지기 때문에 나타나는 것으로 보이며, 흡착용량을 초과하기 전까지는 SKC charcoal tube와 차이가 없으나 흡착용량을 초과하는 범위에서는 분자량이 작거나 화학구조가 단순하고 간단한 물질이 먼저 파과되고 있음을 보여주는 것이다.

이러한 결과는 일반적인 활성탄의 흡착 용량을 제대로 파악하지 않고 시험용 활성탄관이나 확산식 시료채취기를 제조하였을 경우 오차를 유발할 수도 있음을 암시한다. 특히 휘발성이 크거나 분자량이 작은 화학물질과 화학적 구조가 단순한 화학물질의 경우 파과가 먼저 일어나기 때문에 과소평가될 위험이 크다는 점에서 상당한 주의를 요한다고 보여진다. 예를 들어, 보통 농도가 낮은 benzene이 toluene과 o-xylene과 혼합되어 있다면 흡착용량이 충분하지 않다면 benzene이 가장 과소 평가될 위험이 크다는 것을 의미한다. 그러나 benzene, toluene, o-xylene의 혼합유기 용제의 경우, 실제 건강상 위험은 benzene이 가장 크다는 점에서 유기용제용 시료채취기의 제조시 활성탄의 흡착용량에 특히 주의해야 할 것이다.

Table 3. Comparison between the SKC charcoal tubes and the tubes packed with the test charcoal tubes(TCT) at lower concentration level

		15 min-sampling		30 min-sampling		60 min-sampling		120 min-sampling	
		front section	back section	front section	back section	front section	back section	front section	back section
Benzene									
SKC	Mean	0.9009	N.D	0.6342	N.D	0.4800	N.D	0.3511	N.D
	SD	0.0307	-	0.0478	-	0.0307	-	0.0104	-
	CV(%)	3.4025	-	7.5299	-	6.3895	-	2.9695	-
TCT	Mean	0.8663	N.D	0.5923	N.D	0.5219	N.D	0.3353	N.D
	SD	0.0101	-	0.0150	-	0.0449	-	0.0143	-
	CV(%)	1.1691	-	2.5392	-	8.6067	-	4.2683	-
Toluene									
SKC	Mean	6.7249	N.D	7.5842	N.D	8.8852	N.D	3.8237	N.D
	SD	0.1800	-	0.1865	-	0.1895	-	0.0829	-
	CV(%)	2.6766	-	2.4592	-	2.1328	-	2.1685	-
TCT	Mean	6.7690	N.D	7.3711	N.D	8.7108	N.D	3.7342	N.D
	SD	0.0725	-	0.0587	-	0.1904	-	0.1881	-
	CV(%)	1.0710	-	0.7957	-	2.1855	-	5.0361	-
o-Xylene									
SKC	Mean	5.9881	N.D	6.8314	N.D	8.3088	N.D	3.8382	N.D
	SD	0.0814	-	0.2369	-	0.2429	-	0.2152	-
	CV(%)	1.3595	-	3.4680	-	2.9231	-	5.6075	-
TCT	Mean	5.8471	N.D	6.7779	N.D	8.0654	N.D	3.8792	N.D
	SD	0.1120	-	0.0860	-	0.2135	-	0.2334	-
	CV(%)	1.9150	-	1.2694	-	2.6471	-	6.0178	-

Table 4. Comparison between the SKC charcoal tubes and the tubes packed with the test charcoal tube(TCT) at higher concentration level

		15 min-sampling		30 min-sampling		60 min-sampling	
		front section	back section	front section	back section	front section	back section
Benzene							
SKC	Mean	8.3	N.D	8.3	N.D	8.6	N.D
	SD	0.5	-	0.3	-	0.2	-
	CV(%)	6.5	-	3.8	-	2.7	-
TCT	Mean	8.2	N.D	8.0	2.0	1.0	5.5
	SD	0.4	-	0.8	0.9	0.1	1.2
	CV(%)	5.1	-	10.1	45.0	14.7	21.5
Toluene							
SKC	Mean	88.0	N.D	88.0	N.D	89.5	N.D
	SD	6.3	-	2.8	-	3.7	-
	CV(%)	7.2	-	3.2	-	4.1	-
TCT	Mean	90.3	N.D	90.3	2.4	47.7	42.9
	SD	4.4	-	2.6	2.3	5.4	9.0
	CV(%)	4.9	-	2.8	98.7	11.3	21.0
o-Xylene							
SKC	Mean	70.9	N.D	70.9	N.D	69.4	N.D
	SD	5.1	-	2.3	-	3.4	-
	CV(%)	7.2	-	3.3	-	4.9	-
TCT	Mean	73.3	N.D	73.3	N.D	71.3	N.D
	SD	3.5	-	3.0	-	4.2	-
	CV(%)	4.7	-	4.1	-	5.9	-

3. 각 시험농도에서의 흡착용량 및 흡착율계수

활성탄의 흡착용량을 파악하기 위하여 toluene 20, 50, 100, 200 및 400ppm 수준에서 세 가지 제품의 활성탄을 가지고 앞층과 뒷층의 구분없이 600mg의 활성탄관을 제조한 다음 약 1 lpm의 유량으로 동시에 파과실험을 실시하였다. Figure 2, Figure 3, Figure 4, Figure 5, Figure 6 에서 보는 바와 같이 파과가 일어나는 지점을 살펴보면 20ppm 수준에서는 SKC charcoal은 약 1,500분 이후, Sensidyne charcoal은 약 1,300분 이후, test charcoal(TC)에서는 600분 이후에 파과가 일어나고 있다. 50ppm 수준에서는 SKC charcoal은 약 700분 이후, Sensidyne charcoal은 약 630분 이후,

test charcoal(TC)에서는 300분 이후에 파과가 일어나고 있다. 100ppm 수준에서는 SKC charcoal은 약 400분 이후, Sensidyne

charcoal은 약 310분 이후, test charcoal (TC)에서는 180분 이후에 파과가 일어나고 있다. 200ppm 수준에서는 SKC

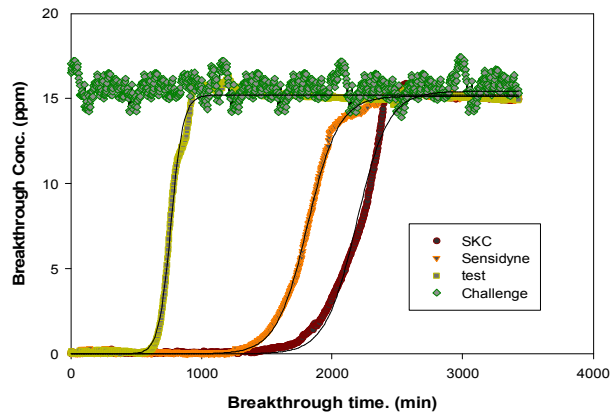


Fig 2. Breakthrough curve through each charcoal tubes against toluene at 20ppm level

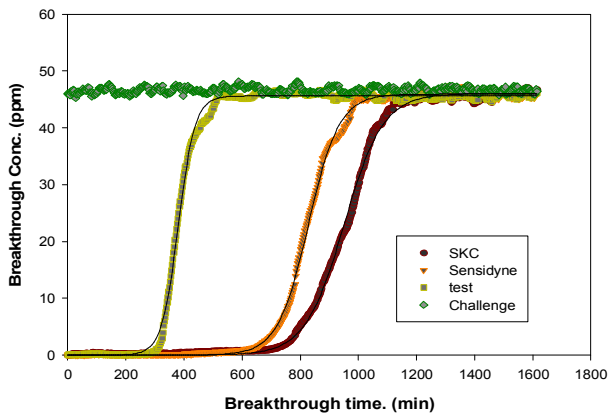


Fig 3. Breakthrough curve through each charcoal tubes against toluene at 50ppm level

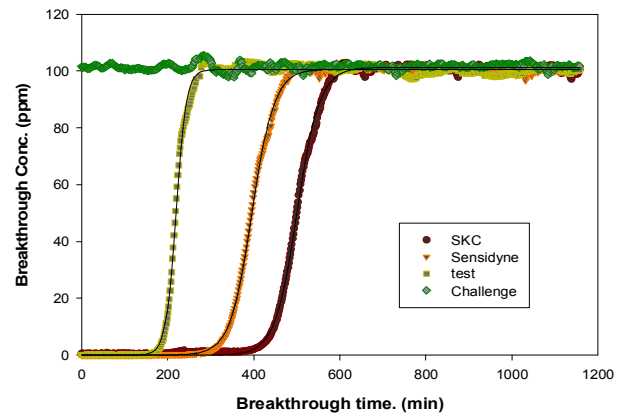


Fig 4. Breakthrough curve through each charcoal tubes against toluene at 100 ppm level

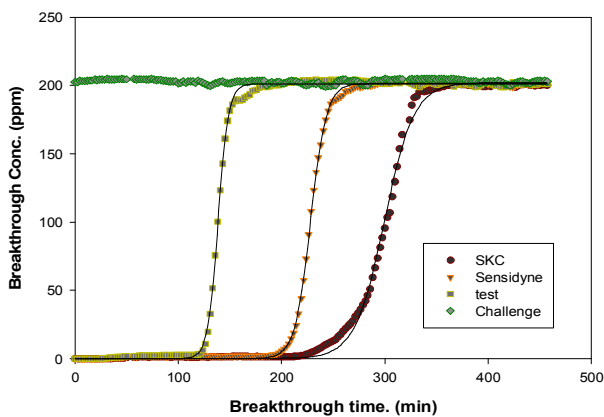


Fig 5. Breakthrough curve through each charcoal tubes against toluene at 200 ppm level

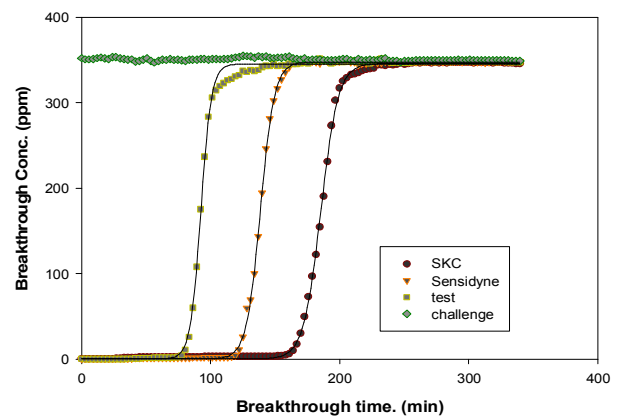


Fig 6. Breakthrough curve through each charcoal tubes against toluene at 400 ppm level

charcoal은 약 250분 이후, Sensidyne charcoal은 약 190분 이후, test charcoal (TC)에서는 120분 이후에 파과가 일어나고 있다. 400ppm 수준에서는 SKC charcoal은 약 160분 이후, Sensidyne charcoal은 약 120분 이후, test charcoal(TC)에서는 80분 이후에 이미 파과가 일어나기 시작하고 있다.

따라서 이 결과로 보면 Sensidyne의 활성탄은 SKC 활성탄보다는 약간 흡착용량이 떨어지는 것으로 나타났지만 큰 차이는 없었다. test 활성탄은 SKC 활성탄관에 충전된 charcoal보다 흡착용량이 약 절반 밖에 되지 않는다는 것을 알 수 있다.

활성탄 파과실험으로부터 얻은 결과는 Figure 2, Figure 3, Figure 4, Figure 5, Figure 6에서와 같이 가스가 증기가 흡착제를 통과할 때의 전형적인 파과현상이 나타났다. 이러한 결과는 물질이동평형방정식의 적용에 매우 적합하였으며 실제로 실험결과로부터 유도된 파과곡선(Figure 2, Figure 3, Figure 4, Figure 5, Figure 6의 실선부분)은 실험에서 측정된 값과 거의 일치하였다. 파과가 일어나기 시작한 직

후와 활성탄이 거의 포화상태에 이른 지점에서 이론적인 파과곡선 방정식과 실험을 통한 파과곡선은 완벽하게 일치하지 않고 미세한 차이가 나타났는데, 이러한 차이는 주로 활성탄관의 물리적인 구조나 불균일한 활성탄의 충전으로 인하여 시험공기가 활성탄을 통과할 때 활성탄의 앞층부터 완벽하게 포화되지 않기 때문인 것으로 추정된다(McBain, 1932).

전체적인 파과농도의 측정치는 이론식과 유사하였으므로 측정점을 연결하는 식 1을 만족하는 곡선을 산출하여 식 1의 미지의 두 변수인 흡착용량(W_e)과 흡착률계수(K_v)를 계산하였다. 세 종류의 활성탄에 대하여 각각의 시험농도별로 산출된 흡착용량과 흡착률계수는 Table 5와 같다.

4. 흡착등온곡선식과 시험농도별 흡착용량

Table 5에서 보는 바와 같이 실제 활성탄의 흡착용량은 시험농도에 따라 달라진다. 이와 같이 흡착농도가 시험농도의 함수이므로 시험농도별 흡착용량을 예측하

기 위한 여러 가지 수학적 모델들이 제시되어 왔다. 본 연구에서는 실험을 통하여 100 %의 완전한 파과곡선도(full breakthrough curve)를 얻었으므로 파과곡선도 적용에 가장 적합한 Dubinin/Radushkevich(D/R) 흡착등온곡선 모델을 적용하였다(식 4참고).

Figure 7은 SKC, Sensidyne, test charcoal에 대하여 Table 5에서 본 바와 같은 실험 결과에 대하여 Dubinin/Radushkevich(D/R) 흡착등온곡선식을 적용하여 얻은 등온흡착모델이다. SKC, Sensidyne, test charcoal(TC)에 대하여 D/R 흡착등온곡선식으로 부터 산출된 미세기공의 부피(W_0)는 SKC charcoal 0.687 cc/g, Sensidyne charcoal 0.504 cc/g, test charcoal(TC) 0.419 cc/g으로 SKC > Sensidyne > test 순으로 나타났다. 활성탄의 미세기공성 상수(b)는 SKC Charcoal 1.0485×10^{-4} , Sensidyne charcoal 1.2574×10^{-4} , test charcoal(TC) 2.6696×10^{-4} 이었다. 이 상수로부터 시험농도가 낮아짐에 따른 흡착용량 감소율이 test charcoal(TC) < Sensidyne charcoal < SKC charcoal 순으로 나타났다(Figure 7).

Table 5. The equilibrium adsorption capacity(w_e) and adsorption rate coefficient(k_v) values for toluene

Challenge Concentration		Flow rate (Lpm)	Adsorption capacity, (w_e) (g/gC)	Adsorption rate coefficient, (k_v) (min-1)
Level(ppm)	Actual(ppm)			
charcoal tube	SKC			
20	15.43	1.017	0.2153	18078344145
50	46.03	1.002	0.2734	2646552597
100	101.22	1.020	0.3246	429421837
200	202.16	1.007	0.3790	92335994
400	346.03	1.020	0.4105	23997816
charcoal tube	Sensidyne			
20	15.15	1.017	0.1746	22979457641
50	45.94	1.003	0.2393	2447861150
100	100.61	1.010	0.2526	572788299
200	201.55	1.019	0.2939	66148294
400	347.69	1.030	0.3112	26926863
charcoal tube	test			
20	15.21	1.017	0.0747	27076489630
50	45.61	0.99	0.1078	3792042275
100	100.47	1.02	0.1409	593417793
200	201.18	1.028	0.1797	89309076
400	345.44	1.02	0.2044	39224104

Figure 7에서 시험농도 수준별 활성탄의 흡착용량의 변화를 살펴보면 높은 농도수준에서는 활성탄의 흡착용량이 비교적 높은 수준에서 유지되지만 이보다 낮은 농도수준에서는 흡착용량이 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 특성은 모든 활성탄의 흡착에서 나타나는 전형적인 특성이다. 왜냐하면 활성탄에 증기가 흡착되는 원리는 단순확산에 의한 것이므로 시험농도가 낮은 수준, 즉, 활성탄의 미세기공과 외부의 농도 구배가 작은 경우에는 확산속도가 낮고, 확산량이 적으며 미세기공으로 확산된 증기분자의 밀도가 일정수준이상으로 높지 않으면 응축이 일어나지 않아 다시 외부로 빠져 나올 수 있기 때문이다. 그러므로 농도가 낮거나 분자량이 작아 활성탄의 미세기공으로 확산된 증기가 잘 응축되지 않거나 재확산되어 파과가 일어나기 쉬운 물질에 대해서는 흡착하는 데에는 미세기공의 크기가 작은 특성을 가진 활성탄이 효과적이다(박두용, 1998).

본 연구에서는 향후 유기용제용 시료채취기의 국산화를 위해서는 여러 가지 활성탄에 대한 농도별 흡착용량에 대한 정확한 연구가 더 필요하다는 점을 보여 주었다.

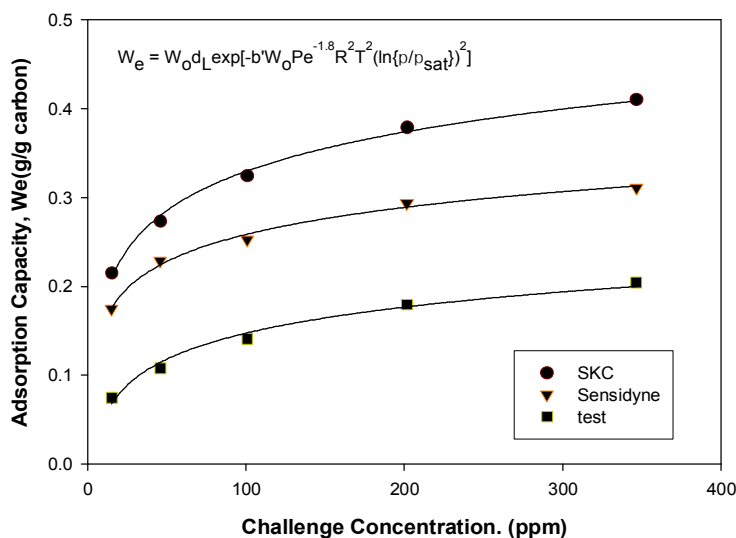


Fig 7. Toluene adsorption isotherm of the SKC, Sensidyne, test Charcoal. Black circles, triangles, squares indicate the adsorption capacities calculated from the experimental breakthrough curve. The isotherm curve was obtained from curve fitting to the D/R isotherm equation.

5. 저장안정성

공기중의 유기용제 농도를 정확하게 측정하기 위하여 시료보관시 시간과 보관 온도에 따른 안정성을 평가하기 위해 상온(20.0 ± 0.5), 냉장(3.5 ± 0.8), 냉동(-14.8 ± 1.0)실에 시료를 보관하면서 1일, 7일, 14일, 21일 보관한 후 실시한 저장안정성 결과는 Table 6과 같다.

매 분석시 각각의 보관장소에서 $4\mu\text{l}/\text{sample}$ 3개, $8\mu\text{l}/\text{sample}$ 3개의 시료를 무작위로 추출한 다음, 활성탄관의 앞층과 뒷층을 각각 분석 하였다. 시료를 포집하여 1일 동안의 보관 후의 결과는 상온 94~101%, 냉장 96~100%, 냉동 94~101% 정도로 나타났고, 7일 동안의 보관 후의 결과는 상온 93~99%, 냉장 95~103%, 냉동 92~99% 정도로 나타났고, 14일 동안의 보관 후의 결과는 상온 92~99%, 냉장 94~100%, 냉동 93~99% 정도로 나타났으며, 21일 동안의 보관 후의 결과는 상온 92~102%, 냉장 95~101%, 냉동 91~105% 정도로 나타났다. 본 실험결과에서는 보관시간과 온도에 따른 큰 변이는 나타나지 않았다.

IV. 결 론

유기용제용 시료채취기구의 핵심은 충전재인 활성탄이다. 활성탄관이나 확산식 시료채취기의 제조에 있어서 가장 중요한 점은 바로 적절한 특성을 가진 활성탄을 사용해야 한다. 일반적인 유기용제 시료채취용으로 널리 사용되는 표준 활성탄관은 앞층과 뒷층에 활성탄을 각각 100mg과 50mg을 충전하고 압면으로 분리 및 고정해 놓은 매우 간단한 구조를 가지고 있기 때문에 국산화가 충분히 이루어질 수 있지만, 그러한 시도가 이루어진 적은 별로 없다. 다만 국내일부에서 확산식 시료채취기의 제작은 몇 차례 시도된 적은 있으나, 지금까지 활성탄이나 확산식 시료채취기용 활성탄의 성능에 대해서는 검증해 본 적이 없다. 따라서 본 연구에서는 상용화된 표준 활성탄관(SKC, Sensidyne)의 흡착특성을 파악해 보고, 시약용으로 판매되는 활성탄의 흡착특성을 비교하여 다음과 같은 연구결과를 얻었다.

1. Benzene, toluene, o-xylene의 혼합유기용제 조건에서 농도 수준을 노출기준의 약 1/10 수준에서 SKC 활성탄관과 시험 활성탄관을 동시에 시료를 채취하여 분석한 결과, 시험 활성탄관의 결과가 SKC 활성탄관과 비교하여 약간 과소 평가되는 경향을 보였지만, 통계적으로 두 활성탄관의 정확도에는 차이가 없는 것으로 나타났다.

2. Benzene, toluene, o-xylene의 혼합유기용제 조건에서 농도 수준을 노출기준 수준에서 SKC 활성탄관과 시험 활성탄관을 동시에 시료를 채취하여 분석한 결과, 흡착용량을 초과하는 범위에서는 파과로 인하여 과소 평가되었다. 이러한 현상은 시험 활성탄관이 상대적으로 적은 흡착용량을 가지기 때문에 나타나는 것으로 보이며, 흡착용량을 초과하기 전까지는 SKC 활성탄관과 차이가 없으나 흡착용량을 초과하는 범위에서는 분자량이 작거나 화학구조가 단순하고 간단한 물질이 먼저 파과되는 것을 확인하였다.

3. 유기용제용 시료채취기의 제조를 위하여 활성탄을 사용하고자 할 경우 활성

Table 6. Stability by storage Method and Duration

Category	Duration (days)	No		Spiked Amount(μg)					
				Benzene		Toluene		o-Xylene	
				85.3(μg)/ sample	170.5(μg)/ sample	1687.8(μg)/ sample	3375.6(μg)/ sample	1697.6(μg)/ sample	3395.1(μg)/ sample
Room Temperature	1	3	Mean \pm SD	86.4 \pm 1.5	165.1 \pm 1.2	1693.8 \pm 25.8	3323.2 \pm 29.4	1588.0 \pm 25.1	3264.2 \pm 45.5
			CV	0.017	0.007	0.015	0.009	0.016	0.014
			Recovery rate(%)	101.3	96.8	100.4	98.4	93.5	96.1
	7	3	Mean \pm SD	82.1 \pm 0.5	158.1 \pm 0.4	1674.4 \pm 35.7	3282.5 \pm 12.1	1573.9 \pm 11.9	3061.5 \pm 15.2
			CV	0.007	0.003	0.021	0.004	0.008	0.005
			Recovery rate(%)	96.2	92.7	99.2	97.2	92.7	90.2
	14	3	Mean \pm SD	83.9 \pm 0.5	167.7 \pm 1.5	1667.7 \pm 13.7	3310.5 \pm 16.2	1567.1 \pm 3.1	3200.9 \pm 8.0
			CV	0.006	0.009	0.008	0.005	0.002	0.003
			Recovery rate(%)	98.3	98.4	98.8	98.1	92.3	94.3
	21	3	Mean \pm SD	86.8 \pm 0.7	159.0 \pm 10.6	1637.7 \pm 2.1	3282.5 \pm 25.0	1555.6 \pm 6.8	3206.2 \pm 57.4
			CV	0.008	0.067	0.001	0.008	0.004	0.018
			Recovery rate(%)	101.7	93.3	97.0	97.2	91.6	94.4
Refrigeration	1	3	Mean \pm SD	84.2 \pm 0.7	167.9 \pm 3.9	1687.0 \pm 58.2	3361.5 \pm 78.7	1624.8 \pm 8.9	3309.0 \pm 75.1
			CV	0.008	0.023	0.034	0.023	0.005	0.023
			Recovery rate(%)	98.7	98.5	100.0	99.6	95.7	97.5
	7	3	Mean \pm SD	85.4 \pm 0.4	167.6 \pm 0.6	1681.5 \pm 31.6	3474.4 \pm 10.8	1618.9 \pm 17.4	3267.2 \pm 10.0
			CV	0.004	0.004	0.019	0.003	0.011	0.003
			Recovery rate(%)	100.1	98.3	99.6	102.9	95.4	96.2
	14	3	Mean \pm SD	85.1 \pm 1.5	167.7 \pm 1.0	1667.9 \pm 31.8	1667.7 \pm 13.7	1612.8 \pm 15.7	3180.9 \pm 11.0
			CV	0.017	0.006	0.019	0.008	0.010	0.003
			Recovery rate(%)	99.7	98.4	98.8	98.3	95.0	93.7
	21	3	Mean \pm SD	82.1 \pm 1.6	163.6 \pm 1.7	1668.6 \pm 52.4	3399.7 \pm 94.2	1614.7 \pm 39.0	3258.9 \pm 91.3
			CV	0.020	0.010	0.031	0.028	0.024	0.028
			Recovery rate(%)	96.3	96.0	98.9	100.7	95.1	96.0
Freezing	1	3	Mean \pm SD	85.9 \pm 1.9	168.6 \pm 2.9	1679.6 \pm 39.7	3373.6 \pm 48.6	1592.3 \pm 40.2	3342.9 \pm 47.7
			CV	0.022	0.017	0.024	0.014	0.025	0.014
			Recovery rate(%)	100.7	98.9	99.5	99.9	93.8	98.5
	7	3	Mean \pm SD	82.2 \pm 1.2	161.8 \pm 8.8	1666.9 \pm 20.0	3346.0 \pm 178.1	1562.1 \pm 29.4	3288.9 \pm 23.8
			CV	0.015	0.055	0.012	0.053	0.019	0.007
			Recovery rate(%)	96.4	94.9	98.8	99.1	92.0	96.9
	14	3	Mean \pm SD	84.0 \pm 0.5	169.1 \pm 0.6	1654.7 \pm 12.6	3330.5 \pm 10.5	1572.0 \pm 15.8	3295.9 \pm 15.8
			CV	0.006	0.0036	0.008	0.003	0.010	0.005
			Recoveryrate(%)	98.4	99.2	98.0	98.7	92.6	97.1
	21	3	Mean \pm SD	89.2 \pm 1.5	175.1 \pm 1.8	1653.1 \pm 27.0	3325.1 \pm 23.0	1552.3 \pm 15.0	3207.1 \pm 32.6
			CV	0.017	0.010	0.016	0.007	0.010	0.010
			Recoveryrate(%)	104.6	102.7	97.9	98.5	91.4	94.5

화 처리가 되지 않은 시약용/공업용 활성탄의 용량은 상용제품(SKC, Sensidyne)의 활성탄 보다 50% 정도 낮게 나타났고, 실험결과 활성탄의 정확도는 충전된 활

성탄의 흡착용량이 중요한 요인임을 확인하였다.

4. 따라서 국산 Sampler 개발시에는 Reactivation Process (600℃)를 거쳐 고도

로 재활성화를 시키거나, charcoal 충전량을 증가시키거나, 반드시 Back Section을 보강하여야 할 것으로 판단된다.

REFERENCES

- 박두용. 직결식 소형 방독마스크의 유기용제용 정화통에 대한 우리나라 성능검정기준 시험농도의 문제점과 개선방안, 한성대학교 논문집, 1998;22(3): 347-363
- 백남원. 산업위생학개론, 신광출판사, 1995. (53, 98쪽)
- 백남원, 공상휘, 박정임, 이영환. 공기중 유기용제 측정에 있어서 수동식 시료채취기의 성능평가 및 한국산 수동식 시료채취기의 개발에 관한 연구 제2부 : 한국산 수동식 시료채취기의 개발, 한국산업위생학회지, 1996;6(1):
- 백남원, 박미진, 윤충식. 공기중 유기용제 측정에 있어서 수동식 시료채취기의 성능평가 및 한국산 수동식 시료채취기의 개발에 관한 연구 제1부 : 외국산 수동식 시료채취기의 성능평가, 한국산업위생학회지, 1996;6(1):109- 24
- Dubinin, MM. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores. Prog Surf Membr Sci, 1975;9:1-70
- Haper M and Pumell CJ. Diiffusive Sampling-A Review. Am Ind Hyg Assoc J, 1987;48(3):214-218
- McBain, JW. The Sorption of Gases and Vapors by Solids. London: Routledge, 1932
- 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
- National Institute of Occupational Safety and Health(NIOSH). NIOSH Manual of Analytical Method. 4th ed., 1994
- Ness SA. Air Monitoring for Toxic Exposure. New York : Van Nostraned Reinhold, 1991;51-92
- Pristas R. Passive Badges for Compliance Monitoring Internationally. Am Ind Hyg Assoc J, 1994;55(9):841-844
- Rose VE, Perkins JL. Passive Dosimetry-Stata of the Art Review, Am Ind Hyg J, 1982;43:605-621
- Vermeulen T, MD LeVan, NK Hiester, and G klein. Adsorption and Ion Exchange. In Perry's Chemical Engineers Handbook, New York, edited by RH Perry, DW Green and JO Maloney. 6th ed., Mcgraw-Hill Bool Company, 1984. Section 16
- 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
- Wood GO. Estimating Service Lives of Organic Vapor Cartridges, Am Ind Hyg Assoc J,1994;55(1):11-15