

국내 시판 중인 활성탄을 이용한 벤젠, 톨루엔, 아세톤 및 노말 헥산의 탈착 및 저장성 평가 연구

이나루* · 이광용

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

Research on desorption and stability of benzene, toluene, acetone and n-hexane of activated carbon acquired from domestic market

Naroo Lee* · Gwangyong Yi

Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency

ABSTRACT

Purpose: This study was conducted to evaluate desorption efficiency and storage stability on activated carbon acquired from domestic market.

Materials: Mixture of acetone, benzene, normal hexane and toluene was injected on four types of charcoal 100 mg. After overnight, charcoal was desorbed by carbon disulfide 1 mL and analyzed by gas chromatography with flame ionization detector.

Results: Desorption efficiency of benzene, normal hexane and toluene in charcoal tubes were 95% ~ 105%. But desorption efficiency of acetone in charcoal tubes was below 75% and different from types of charcoal. The more injected amount of acetone on charcoal showed higher desorption efficiency. Acetone injected on charcoal tubes migrated from front section into back section after 10 days storage at room temperature.

Conclusions: Desorption efficiency and storage stability of activated carbon acquired from domestic market was good for benzene, normal hexane and toluene. The activated carbon acquired from domestic market has ability to be used as sampling media.

Key words : acetone, charcoal tube, desorption, migration

I. 서 론

공기 중 유해물질의 종류와 농도를 파악하는 작업 환경측정 과정에서 가장 중요한 일은 측정 대상에 적합한 매체를 선택하는 일이다. 유기용제를 측정할 때는 대상 물질에 대한 흡착효율, 탈착효율 및 저장 기간 동안의 안정성이 확인된 흡착제를 사용해야 한다. 상용화된 흡착제 중 일부는 대상 물질에 대한 흡착효율 및 탈착효율이 제시되기도 한다. 미국 국립산

업안전보건연구원(National Institute for Occupational Health and Safety, NIOSH)에서 제시하는 분석방법 매뉴얼에서는 측정 대상 물질에 대해 흡착제 종류를 제시하고, 흡착제를 이용한 흡착효율, 탈착효율 및 안정성에 대한 시험 결과를 명시하고 있다(NIOSH, 1994). 그러나 영국의 유해물질 측정 방법에서는 휘발성 유기용제에 대해 활성탄을 사용하도록 하며, 사용하는 활성탄에 대해 파과 곡선과 탈착 효율에 대해 검증하도록 권고하고 있다(HSE, 2014).

*Corresponding author: Naroo Lee, Tel: 042-869-0343, E mail: naroolee@kosha.or.kr

Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency, #339-30 Expo Yuseong-Gu, Daejeon, 305-380, Republic of Korea

Received: September 2, 2014, Revised: September 24, 2014, Accepted: September 26, 2014

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial

License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

유기용제 흡착용으로 활성탄이 널리 사용되지만, 코코넛 껍질로 만든 활성탄일지라도 가공 방법에 따라 다른 흡착능력을 갖는다. 활성탄에 따라 흡착능력 뿐만 아니라 탈착 효율도 다르다. 또한 탈착효율은 대상물질, 탈착용매에 따라서도 달라진다. 활성탄의 흡착용량이 충분하더라도 작업환경측정 방법에서 사용하는 탈착용매에 대해서 탈착효율 및 저장 안정성이 확보되어야 작업환경 매체로 사용할 수 있다.

본 연구는 국내에서 유통되는 활성탄을 이용한 벤젠, 톨루엔, 아세톤 및 노말 헥산의 흡착능력을 평가한 연구(Lee et al., 2014)의 후속 연구로 연구 대상 활성탄에 대해 탈착효율과 저장 안정성을 평가한 것이다.

II. 재료 및 방법

1. 활성탄

본 연구에서는 국내에 유통 중인 3종류의 입자상 활성탄(J, K, S 활성탄)과 현재 작업환경측정 활성탄관으로 사용되고 있는 활성탄(SK Cat. No. 226-16-02 GWS, 20 ~ 40 mesh)을 사용하였다. SKC 활성탄과 S 활성탄은 이미 20-40 mesh 크기로 판매되어 그대로 사용하였고, K 활성탄(10 ~ 20 mesh)과 J 활성탄(8 ~ 30 mesh)은 가정용 핸드블랜더(MR4050MCA, Braun)로 활성탄을 파쇄한 후 10 mesh에서 60mesh 사이의 시험용 체(Fisher, USA)로 분리한 후 20 ~ 35 mesh의 활성탄을 선별하여 사용하였다.

활성탄관의 규격을 동일하게 하기 위해 직경 4 mm, 길이 7 cm의 유리관에 제작하여, 4 종류의 활성탄 각 100±0.5 mg씩 유리관에 넣고 유리섬유로 앞, 뒤로 밀봉하여 활성탄관을 제조하였다. 또한 저장 안정성을 평가하기 위해서 뒷 층에 활성탄 50 mg을 충전하여 두 층을 가진 활성탄관을 만들었다.

2. 물질 및 시료 제조

실험 대상물질은 노출기준, 분자량, 증기압, 비중 등을 고려하여 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 노말헥산을 선정하였다. 4 종류의 활성탄에 주사기로 작업장의 공기 중 농도에 해당하는 유기용제를 직접 주입하여 탈착효율 검증용 시료를 만들었다. 농도는 3 수준으로 하였으며, 1 수준 당 3개의 반복시료를 만들었다. 상온에

서 하루 밤을 보낸 후 다음 날 이황화탄소 1 mL로 탈착시켰다. 탈착시킨 용액을 가스크로마토그래피(Agilent, 6890N, USA)로 분석을 하였다.

주사기로 활성탄관 앞 층에 유기용제를 주입하여 저장 안정성 평가용 시료를 만들었다. 만든 시료는 하루 밤이 지난 후와 상온에서 보관 후 10일이 지난 후에 분석을 하였다. 활성탄을 바이엘에 넣은 후 이황화탄소 1 mL로 탈착시키고, 탈착시킨 용액을 가스크로마토그래피 이온불꽃화 검출기(Agilent, 6890N, USA)로 분석을 하였다.

III. 연구결과 및 고찰

1. 탈착효율 평가

연구대상 물질의 탈착효율 결과는 Table 1과 같다. 벤젠의 탈착효율은 SKCTM 활성탄이 99.7%, S 활성탄이 95.6%, K 활성탄이 100.2% 그리고 J 활성탄이 98.4%로, 모든 활성탄에서 탈착효율이 75% 이상으로 나타났다. 톨루엔의 탈착효율 역시 SKCTM 활성탄이 99.7%, S 활성탄이 95.6%, K 활성탄이 100.2% 그리고 J 활성탄이 98.4%로, 모든 활성탄에서 75% 이상으로 나타났다. 노말헥산의 탈착효율은 SKCTM 활성탄이 104.0%, S 활성탄이 100.6%, K 활성탄이 104.8% 그리고 J 활성탄 103.1%로 탈착효율이 75% 이상으로 나타났다. 벤젠, 톨루엔, 노말헥산의 탈착효율이 95 ~ 105%로 나타났으며, 탈착효율의 표준편차가 4% 이내로 매우 변이가 낮게 나타났다.

그러나 아세톤의 탈착효율은 낮게 나타났으며, 활성탄마다 매우 다르게 나타났다. 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 노말헥산 혼합용액으로 탈착효율을 평가했을 때 아세톤의 탈착효율이 SKCTM 활성탄에서 67.9%, S 활성탄에서 78.8%, K 활성탄에서 54. % 그리고 J 활성탄에서 82.4%로 나타났다. S 활성탄과 J 활성탄에서는 탈착효율이 75%가 넘었으나 SKCTM 활성탄과 K 활성탄에서는 탈착효율이 75% 미만으로 나타났다. 또한 탈착효율의 표준편차도 4% 이상으로 나타났다.

활성탄에 주입한 아세톤의 양에 따라서도 탈착효율이 달라졌다. 활성탄에 주입한 아세톤 양이 증가하면 탈착효율이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 J, K, S, SKCTM 모든 활성탄에서 나타났다. McCurry et al (1989)등의 연구에서도 활성탄에 주입한 아세톤의 양

Table 1. Desorption efficiency for 4 types of charcoal

Solvent	Injected amount (mg/sample)	No. of sample	Desorption efficiency(%)			
			J	K	S	SKC™
Acetone	0.717	3	79.4	47.9	75.7	63.5
	1.194	3	83.7	53.6	78.9	68.0
	2.388	3	84.0	62.7	81.7	72.3
	Mean(SD)	9	82.4(2.6)	54.7(7.5)	78.8(3.0)	67.9(4.4)
Benzene	0.018	6	97.5	99.7	96.5	99.6
	0.030	6	99.1	100.2	96.7	100.1
	0.061	6	98.5	100.7	93.7	99.3
	Mean(SD)	18	98.4(0.8)	100.2(0.5)	95.6(1.7)	99.7(0.4)
n-Hexane	0.598	3	103.2	105.8	102.6	106.6
	0.639	3	102.2	103.6	99.5	102.0
	0.996	3	105.8	105.9	102.0	107.0
	1.065	3	101.7	103.6	100.4	101.8
	1.992	3	103.4	106.2	100.9	104.8
	2.131	3	102.1	103.9	98.0	102.0
	Mean(SD)	18	103.1(1.5)	104.8(1.3)	100.6(1.7)	104.0(2.4)
Toluene	0.844	6	96.7	99.1	96.9	99.4
	1.406	6	98.5	99.1	96.3	99.3
	2.813	6	98.0	100.6	96.4	99.1
	Mean(SD)	18	97.8(0.9)	99.6(0.9)	96.5(0.3)	99.3(0.2)

SD : Standard deviation

이 증가할수록 회수되는 양이 높게 나타났다. 특히 첨가된 아세톤의 양이 1 mg 이하인 경우 변이가 매우 크고, 탈착 효율이 낮았다. 특이한 사항은 아세톤의 탈착 효율이 항상 낮게 나타나는 것이 아니고, 때로는 탈착 효율이 높게 나타나는 경우도 있으며 변이가 크게 나

타나는 점이다. 또한 McCurry et al (1989)은 주입한 양과 회수량에 대한 회귀방정식 모델을 구한 결과 회귀방정식이 0점을 지나지 않는다고 밝혔다. 이는 아주 적은 양을 주입할 경우 아세톤이 검출되지 않는다는 것을 의미하며, 아세톤이 활성탄을 비가역적으로 흡착시

Table 2. Storage stability of benzene adsorbed on 4 types of charcoal

Type of charcoal	Injected amount (mg/sample)	No. of sample	Recovery(%) after 1 day			Recovery(%) after 10 days		
			Front section	Back section	Total	Front section	Back section	Total
J	0.018	3	110.6	-	110.6	96.7	-	96.7
	0.03	3	105.3	-	105.3	99.3	-	99.3
	0.061	3	95.6	-	95.6	97.9	-	97.9
K	0.018	3	117.8	-	117.8	100.0	-	100.0
	0.03	3	108.0	-	108.0	100.0	-	100.0
	0.061	3	89.8	-	89.8	100.2	-	100.2
S	0.018	3	113.3	-	113.3	97.2	-	97.2
	0.03	3	96.7	-	96.7	119.0	-	119.0
	0.061	3	91.8	-	91.8	91.0	-	91.0
SKC™	0.018	3	111.7	-	111.7	101.1	-	101.1
	0.03	3	97.0	-	97.0	101.3	-	101.3
	0.061	3	91.0	-	91.0	98.9	-	98.9

킬 가능성을 있다는 것을 의미한다.

SKC™ 활성탄에서 아세톤의 회수율은 습도의 영향을 많이 받는다(Rudling et al., 1986). SKC™ 활성탄에

수분이 흡착된 경우 아세톤을 비롯한 모든 케톤류의 회수량이 감소하였는데, 특히 아세톤의 경우 탄소га 건조한 상태일 경우와 습도가 높을 경우 그 차이가

Table 3. Storage stability of toluene adsorbed on 4 types of charcoal

Type of charcoal	Injected amount (mg/sample)	No. of sample	Recovery(%) after 1 day			Recovery(%) after 10 days		
			Front section	Back section	Total	Front section	Back section	Total
J	0.910	3	102.5	-	102.5	105.2	-	105.2
	1.517	3	100.3	-	100.3	102.1	-	102.1
	3.035	3	95.1	-	95.1	101.2	-	101.2
K	0.910	3	105.7	-	105.7	100.6	-	100.6
	1.517	3	101.6	-	101.6	100.7	-	100.7
	3.035	3	91.5	-	91.5	98.4	-	98.4
S	0.910	3	105.4	-	105.4	101.8	-	101.8
	1.517	3	93.8	-	93.8	104.3	-	104.3
	3.035	3	92.5	-	92.5	103.8	-	103.8
SKC™	0.910	3	101.2	-	101.2	99.0	-	99.0
	1.517	3	92.4	-	92.4	99.3	-	99.3
	3.035	3	90.6	-	90.6	100.3	-	100.3

Table 4. Storage stability of n-hexane adsorbed on 4 types of charcoal

	Injected amount (mg/sample)	No. of sample	Recovery(%) after 1 day			Recovery(%) after 10 days		
			Front section	Back section	Total	Front section	Back section	Total
J	0.598	3	105.3	-	105.3	102.4	-	102.4
	0.996	3	105.9	-	105.9	105.3	-	105.3
	1.992	3	102.8	-	102.8	104.4	-	104.4
K	0.598	3	110.7	-	110.7	105.8	-	105.8
	0.996	3	107.0	-	107.0	105.9	-	105.9
	1.992	3	99.4	-	99.4	106.2	-	106.2
S	0.598	3	108.5	-	108.5	102.6	-	102.6
	0.996	3	83.4	-	83.4	102.0	-	102.0
	1.992	3	98.5	-	98.5	79.0	21.9	100.9
SKC™	0.598	3	104.1	-	104.1	106.6	-	106.6
	0.996	3	99.1	-	99.1	107.0	-	107.0
	1.992	3	97.5	-	97.5	104.8	-	104.8

Table 5. Storage stability of acetone adsorbed on 4 types of charcoal

Type of charcoal	Injected amount (mg/sample)	No. of sample	Recovery(%) after 1 day			Recovery(%) after 10 days		
			Front section	Back section	Total	Front section	Back section	Total
J	0.717	3	84.2	-	84.2	76.5	1.4	77.8
	1.194	3	88.9	-	88.9	78.5	4.1	82.6
	2.388	3	92.6	-	92.6	67.3	17.3	84.6
K	0.717	3	66.0	-	66.0	44.6	3.3	47.9
	1.194	3	69.1	-	69.1	44.4	9.2	53.6
	2.388	3	74.8	-	74.8	38.6	24.1	62.7
S	0.717	3	84.4	-	84.4	69.6	6.2	75.7
	1.194	3	85.8	-	85.8	57.2	21.8	78.9
	2.388	3	77.3	9.5	86.8	39.1	42.6	81.7
SKC™	0.717	3	87.3	-	87.3	62.2	1.3	63.5
	1.194	3	88.7	-	88.7	65.5	2.5	68.0
	2.388	3	92.1	-	92.1	62.6	9.6	72.3

더욱 두드러졌다.

2. 저장 안정성 평가

4종류의 활성탄에 흡착된 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 노말헥산의 안정성을 평가하였다. 상온에서 10일이 경과한 후 분석한 결과 벤젠, 톨루엔, 노말헥산은 활성탄의 앞 층에서 뒤 층으로 이동이 일어나지 않았다(Table 2, Table 3, Table 4). 그러나 아세톤은 앞 층에서 뒤 층으로 이동(Migration)이 일어났다(Table 5). 이는 앞 층에서 흡착되었던 아세톤이 시간이 지남에 따라 자연적으로 탈착되어 뒤 층에 다시 흡착이 된 것을 의미한다. 전체 주입량의 42.6%가 뒤 층에서 발견되기도 하였다. 이를 파과율(뒤 층에서 발견된 양/앞 층에서 발견된 양*100)로 나타내면 100%가 넘기도 하였다(Figure 1). 즉 앞 층보다 뒤 층에서 더 많이 아세톤이 발견되기도 하였다. 뒤 층으로의 이동 현상은 활성탄에 주입된 양이 많을수록 더 높게 나타났다으며, S과 K활성탄에서 더 높게 나타났다.

또한 저장 안정성 평가 시료는 탈착 효율로 농도를 보정하지 않았지만 주입한 양에 비해 앞 층과 뒤 층을 합하여 회수된 양이 적었다. 흡착된 아세톤이 다시 휘발되어 손실되었거나, 제대로 탈착이 되지 않아 낮게 나올 수 있는 두 가지 가능성이 있는데 어디에 해당되는지 밝히기 어렵다.

저장 기간 동안 케톤류의 시료 손실을 보고한 다른 연구들이 있다. 작업환경측정 후 분석을 위해 대기하는 동안 톨루엔, 염화메틸렌은 시료 손실이 없었지만 2-부타논은 시료 손실이 보고되었다(Elskamp & Schultz, 1983). 케톤류의 시료를 보관하는 동안에 시

료 손실이 확인되었다(Rudling et al., 1986). Rudling et al.(1986)은 케톤류의 손실에 대해 촉매산화 반응 뿐 아니라 화학흡착(비가역적 흡착)이 원인 일 것으로 추정하였다. 그러나 이 실험은 활성탄이 탈착되어 이동하거나 손실되는 현상을 관찰하지 못하였다는 한계가 있다. 또한, 저장성 실험을 바이알에 활성탄을 넣고 한 것이라 뒤 층으로 이동하는 현상을 관찰할 수 없었다. 본 연구에서는 활성탄 관에 뒤 층이 있었기 때문에 앞 층에서 탈착되어 뒤 층에 흡착되거나 손실되는 사실을 확인할 수 있었다.

Levin & Carleborg(1987)도 습도가 높을 때 아세톤의 회수율이 감소하고, 상온에서 10일 보관 후에 회수율이 급격히 감소하였음을 보고하였다. 또한, 습도가 85%일 때 감소가 더 급격히 발생됨을 확인하였다.

3. 고찰

공기 중 아세톤을 측정하기 위한 매체로 Carbonsieve S-III(OSHA Sampling and Analytical Method Acetone) 및 Anasorb CMS(NIOSH Manual of Analytical Method 2555)가 추천되기도 한다. 하지만 활성탄 역시 작업환경측정 매체로 추천되고 있다(NIOSH Manual of Analytical Method 1300). 일반적으로 작업환경 중 아세톤은 단일 물질로 존재하는 경우 보다 다른 유기용제와 같이 존재하기 때문에 활성탄이 작업환경측정 매체로 일반적으로 사용되고 있다.

본 연구 결과 작업환경측정 매체로서 유용성을 평가할 때 아세톤을 대상으로 하는 것은 적절하지 못한 것으로 판단된다. 아세톤의 탈착 및 저장 안정성이 습도에 민감하게 영향을 받을 뿐 아니라 비가역적 흡착이 존재할 가능성도 있어 새로 개발하는 흡착제 평가에는 적절하지 않은 것으로 사료된다. 작업환경 중 아세톤을 정확하게 평가하기 위해서는 기존에 널리 사용되고 있는 SKC™ 활성탄도 경우에 따라 적합하지 않은 것으로 나타났다.

IV. 결 론

시중에서 유통되고 있는 활성탄을 작업환경측정 매체로 활용하기 위해 벤젠, 톨루엔, 아세톤 및 노말헥산에 대해 탈착효율과 시료의 저장 안정성을 평가한 결과, 벤젠, 톨루엔, 노말헥산의 탈착효율과 저장

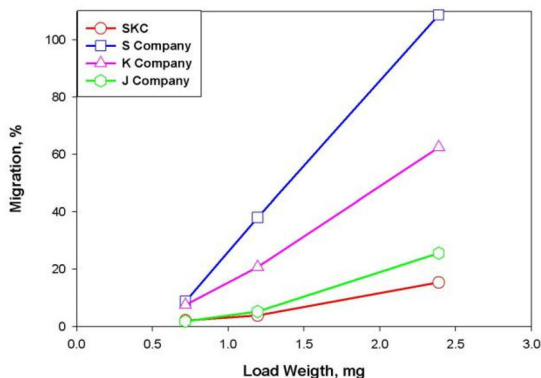


Figure 1. Migration of acetone after 10 days in charcoal tubes

안정성은 우수하였다. 아세톤의 탈착효율은 K 활성탄과 SKC™ 활성탄에서 변이가 4% 이상이고, 탈착효율이 75% 미만으로 나타났다. S 활성탄과 K 활성탄은 아세톤의 탈착효율 변이가 4% 미만이고, 탈착효율도 75% 이상으로 나타났다. 저장안정성에 대한 평가에서는 상온에서 10일 보관 후 활성탄 뒤 층에서 1.3% ~ 42.6% 아세톤이 나타났다. 특히 활성탄에 흡착된 양이 많아질수록 뒤 층으로 이동하는 비율이 높아졌다. 본 연구 결과 아세톤 시료는 상온에서 보관되어서는 안 되며, K 활성탄과 SKC™ 활성탄 탈착효율은 낮은 것으로 나타났다.

본 연구의 원래 목적은 J 활성탄, K 활성탄 및 S 활성탄의 작업환경측정 매체로서 활용성을 평가하기 위해 수행된 것으로 벤젠, 톨루엔, 노말 헥산의 경우 탈착효율과 저장 안정성이 우수하여 각 활성탄을 작업환경측정 매체로 사용 할 수 있음을 보여 주었다. 다만 아세톤은 현재 작업환경측정 매체로 사용되고 있는 SKC™ 활성탄을 비롯한 연구 대상 활성탄 모두에서 탈착효율과 저장 안정성이 좋지 못하였고, 이 점은 다른 연구결과들과도 일치한다.

아세톤에 대해 작업환경측정을 하는 경우 활성탄관 이외의 다른 흡착제 사용이 고려되어야 하며, 특히 습도가 높을 경우 탈착효율이 주의 깊게 보정되어야 할 것이다.

결론적으로 시중에서 유통되고 있는 활성탄들은 아세톤을 제외한 벤젠, 톨루엔, 노말 헥산에 대해 작업환경측정 매체로서 사용하기에 적합한 탈착효율과 저장 안정성을 가지고 있었다.

References

- Elskamp CJ, Schultz GR : An alternate sampling and analytical method for 2-butanone Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1983;44(3):201-204
- Health and Safety Executive(HSE) : Methods for the determination of hazardous substances (MDHS) guidance. Retrieved Aug, 31, 2014 from <http://www.hse.gov.uk/pbns/mdhs/index.htm>
- McCurry JD, Stoll I, Mitchell KM, Zwick RD : Evaluation of desorption efficiency determination methods for acetone Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1989;50(10):520-525
- National Institute for Occupational and Safety(NIOSH) : NIOSH manual of analytical methods, 4th ed. Retrieved Aug, 31, 2014 from <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/>
- Lee N, Yi G, Park D : Research on the adsorption capacity for benzene, toluene, acetone and n-hexane of activated carbon acquired from the domestic market J Kor Soc Occup Environ Hyg 2014;24(2):193-200
- Levin JO, Carleborg L : Evaluation of solid sorbents for sampling ketones in work-room air Ann. Occup. Hyg. 1987;31(1):31-38
- Rudling J, Björkholm E, Lundmark B-O : Storage stability of organic solvents adsorbed on activated carbon Ann. Occup. Hyg. 1986;30(3):319-327