

산업현장에 활용되는 PID 직독식장비의 특성 고찰

김성호* · 박해동 · 황은송

안전보건공단 산업안전보건연구원 직업환경연구실

Review Paper for Characterization of Photoionization Detector-Direct Reading Monitors

Sungho Kim* · Hae Dong Park · Eunsong Hwang

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

ABSTRACT

Objectives: With the evolution of direct reading sensors, it is possible to monitor several substances through telecommunication. However, there are some limitations on the use of direct reading technologies in the Occupational Safety and Health Act in South Korea, which only applies to detector tubes, noise, heat, and carbon monoxides. The number of chemicals and their amount of use have been continuously increasing in South Korea. The Ministry of Employment and Labor (MoEL) has concerns about worker's health because exposure is only covered for about 1.2% of all distributed chemicals. Using a direct reading monitor with photoionization detectors (PID-DRMs), gases and vapors chemicals can be measured. Based on the data, business owners are able to create corrective strategies, provide better working routines, and select correct respiratory equipment. PID-DRMs are less expensive and easier to handle for an owner voluntarily controlling chemicals emitted in the workplace. However, there are several limitations on using these PID-DRMs to the degree that the MoEL has not been able to select a legal monitor. The aim of this study was to review previous studies related to PID-DRMs and identify the characterization and limitation on PID-DRMs.

Methods: To search for related studies on PID-DRMs, key words were used including direct reading monitors/instruments and/or photoionization detectors. Through that, four domestic and 15 international studies were reviewed.

Results: Studies on PID-DRMs were conducted by chamber (enclosed, dynamic, walk-in) and in the field (experimental environment, actual environment). The concentration of PID-DRMs and charcoal tubes were compared for a single substance or mixture, or within the PID-DRMs. There was a high correlation between the two concentrations, but it did not meet the accuracy criteria (95% confidence interval, within 25%) of the NIOSH technical report (2012). In addition, differences in measured values occurred according to environmental factors (temperature, humidity) and high concentration, and concentration values tended to be underestimated due to contamination of the sensor. As a way to improve the accuracy of PID concentration, it was proposed to use correction factors, charcoal tube-based correction factors, or to calibrate the PID-DRMs in the same environment as the workplace.

Conclusions: PID-DRMs can likely be used by business owners for the purpose of voluntarily managing the workplace environment, and it is expected that it will be possible to use them as legal equipment if a PID sensor can be upgraded and the limitations of the sensor (temperature, humidity, high concentration evaluation, sensor pollution) can be overcome in the near future.

Key words: direct reading monitors, gases, photoionization detector, vapors

*Corresponding author: Sungho Kim, Tel: 052-703-0982, E-mail: sungho.kim@kosha.or.kr
Work Environment Research Bureau, Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency, 400 Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44429

Received: February 1, 2023, Revised: April 5, 2023, Accepted: May 15, 2023

 [Sungho Kim](https://orcid.org/0000-0002-0158-1244) <https://orcid.org/0000-0002-0158-1244>

 [Hae Dong Park](https://orcid.org/0000-0002-3497-0369) <https://orcid.org/0000-0002-3497-0369>

 [Eunsong Hwang](https://orcid.org/0000-0003-3487-2096) <https://orcid.org/0000-0003-3487-2096>

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.

I. 서 론

직독식 센서 기술의 발달로 인해 국내에서는 PM10, PM2.5, 이산화탄소, 휘발성유기화합물(VOCs), 소음, 온도 및 습도를 실시간으로 모니터링하고 있다(Ha et al., 2020). 국내 산업안전보건법상 직독식 측정법으로 검지관 방법을 허용하고 있으며, 예비조사, 검지관방식 외에 다른 측정방법이 없는 경우, 발생하는 가스상 물질이 단일물질인 경우(다만, 자격자가 측정하는 사업장에 한정)에만 한정해서 사용하고 있었다. 또한 물리적인자인 소음(누적소음 노출량 측정기, 적분형소음계 등), 고열(습구흑구온도지수, WBGT) 정도만 직독식 센서를 활용하는 측정법이었다(MoEL, 2020). 최근 산업안전보건공단에서는 일산화탄소에 대한 작업환경측정 및 분석에 관한 기술지침을 개발하였고, 비분산적외선 방식 센서 또는 전기화학식 센서를 활용하는 분석법을 소개하기도 하였다(KOSHA, 2021).

공단 스마트안전보건기술원에서는 센서 기술을 전자 산업에 도입하기 위해서 센서와 사물인터넷(IoT) 기술을 접목하여 작업장의 유해 물질의 누출을 상시 감시(surveillance)하여 근로자의 건강장해를 예방하기 위한 방안을 모색하고 있다. 2020년도에는 전자산업에서 주로 사용하는 화학물질 4종인 총휘발성화합물(TVOCs), 염산(Cl_2), 시안화수소(HCN), 불화수소(HF)를 측정할 수 있는 직독식장비를 개발하여, 1시간 노출기준, 8시간 노출기준, 단시간노출평가(STEL), 천정값(Ceiling)을 평가하여 통제센터에서 관련 농도수준을 확인할 수 있는 방식을 활용하여 일부 중소기업 전자제품 제조 산업현장에 시범적용 하였다(Ham et al., 2020; Kim et al., 2022b). 이후에는 모듈형 스마트 센서 세트를 개발하여 고위험 작업 공정으로부터 근로자를 보호하기 위한 노력을 하였다(Han et al., 2021). 직독식 센서 기술의 발달로 국내 다양한 분야에서 관련 기술을 활용하여, 작업장을 관리하고 근로자의 건강을 보호하기 위한 노력들이 계속되고 있다.

2023년 보도된 국내 화학물질 유통량조사에 따르면 국내 화학물질 수는 31,600종(2020년)으로 조사되었으며, 그 수는 계속해서 증가하는 추세이다(MoE, 2023). 그 수에 비해 산업안전보건법상의 작업환경측정 대상 유해물질은 192종으로 국내 유통되는 화학물질 수의 0.6%에 불과하다고 볼 수 있으며, 근로자의 건강장해 예방을 위해서는 새로운 접근이 필요한 실정이다. 최근

작업환경측정제도를 개선하기 위해서 산업안전보건연구원에서는 2020년부터 3차년 연구과제로 포괄적 작업환경평가 제도 도입에 관련 연구가 진행하였으며, 2021년도 연구에서 위험성평가 개념을 적용할 것을 제안하고 있었다(Lee et al., 2020; Lee et al., 2021). 또한 최근 센서 기술의 발달로 인한 작업장에서 자발적인 유해인자 노출 관리가 가능해지고 있으며, 중독사고 예방 등 앞으로의 장비의 활용이 증가할 것으로 전망하고 있었다(Ha et al., 2020).

직독식장비는 공기 중에 부유하고 있는 가스, 증기, 에어로졸 및 미세먼지 등으로 측정하여 작업장 및 근로자의 노출수준을 평가할 수 있는 중요한 장비이며, 공정에서 누출되는 유해물질을 확인하거나, 감시하는 장비로도 활용된다. Yang et al.(2016) 연구에서는 조선소 블록 도장시설에서 직독식장비를 활용하여 작업장에서 발생하는 물질의 동향을 파악하였다. 이와 같이 직독식장비는 데이터를 실시간으로 확인하고 저장할 수 있는 장점이 있기 때문에 기존의 작업환경측정에서 분석, 평가 및 보고까지의 시간을 단축시킬 수 있으며, 센서의 특성상 화학물질에 대한 반응속도가 즉각적이기 때문에 화학물질 누출에 대한 위기대응 전략을 신속하게 수립할 수 있다. 기존의 펌프방식 시료채취식으로 단시간노출평가 또는 최대노출농도 평가에 한계점이 있으나, 직독식장비로는 실시간 데이터를 바탕으로 해당 평가가 가능해졌다. 그리고 근로자의 잘못된 작업 자세, 작업 형태 및 습관을 직독식장비로 즉각 확인한 후 개선대책을 마련할 수 있고, 호흡보호구 선정에도 도움을 줄 수 있다(LeBouf & Coffey, 2015).

직독식장비는 형태에 따라 여섯 가지로 분류하고 있으며, 전기화학식(electrochemical monitors), 이온화

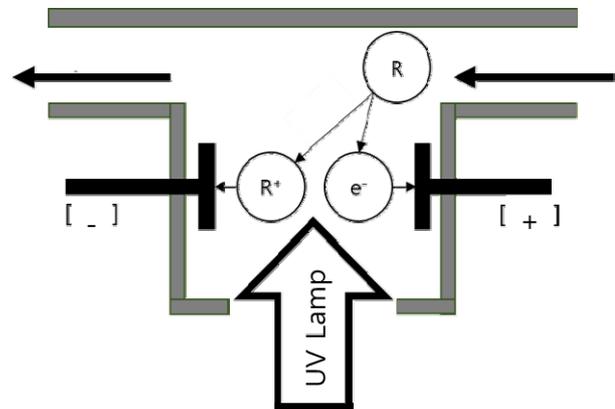


Figure 1. The basic principle of PID sensor

방식(ionization), 분광화학식(spectrochemical monitors), 열화학식(thermochemical monitors), 가스 크로마토그래프(gas chromatographs), 질량분석기(mass spectrometers)로 구분하고 있었다(NIOSH, 2012). PID(photoionization detector)는 이온화방식 직독식 장비 중 하나이며, 불꽃 없이 이온화되는 방식으로 해당 가스 및 증기상의 물질이 이온화 챔버 내로 들어오면 입사광보다 적은 에너지에도 이온화 될 수 있는 물질은 안정된 자외선에 의해 이온화되어 분자는 전자를 잃을 수 있는 충분한 에너지의 광자를 흡수할 때 이온화되는 비파괴적인 기술을 말한다(Figure 1).



여기서, R은 대상 물질, $h\nu$ 는 광자, R^+ 는 이온화된 물질을 말한다.

PID 직독식장비는 저렴하고, 사용이 간편하며, 특히 휘발성유기화합물에 대한 작업환경측정 전 예비조사의 목적 또는 오염원을 확인하는 목적으로 사용되고 있었고(LeBouf et al, 2013), 반도체 산업(Choi et al., 2012; Yeo & Choi, 2016), 도장 작업장 평가에서 활용할 수 있다고 보았다(Coy et al., 2000; Poirot et al., 2004). 이에 반해 일부 문헌에서는 PID 직독식장비에 대한 한계점을 지적하였다. 가장 큰 한계점은 PID 장비의 측정값이 환경적인 요인(온도, 습도)에 영향을 쉽게 받는다는 것이고(Chelton et al., 1983; Amir et al., 1985; LeBouf & Coffey, 2015), 화학물질의 농도가 높아질수록 측정값이 실제값보다 과소평가되는 경향을 보였다(Barsky et al., 1986). 따라서 본 연구의

목적은 지금까지 연구된 PID 직독식장비에 관련된 문헌을 고찰하여 PID 직독식장비의 특성을 파악하고자 하였다.

II. 대상 및 방법

국내 문헌은 RISS, KCI, KISS 사이트에서 관련 검색어 “직독식”, “photoionization detector”로 검색한 후, PID 직독식장비를 활용한 노출평가연구를 검색하였다. 그 결과, 지금까지 PID 직독식장비 관련 국내 연구는 4종으로 조사되었다.

국외 문헌은 PubMed, Google Scholar 사이트에서 “direct reading monitor/instrument”. “photoionization detector”을 검색하여 관련 문헌은 각각 964종, 236종으로 조사되었으며, 이 중 PID 직독식장비를 활용한 챔버 실험 또는 현장 연구를 중심으로 한 연구 문헌을 검색한 결과 15종의 연구가 선택되었다(Table 1).

III. 결과 및 고찰

1. PID 직독식장비의 연구 개요

PID 직독식장비에 대한 연구는 챔버(밀폐챔버, 유동 챔버, 워크인(walk-in)챔버)연구와 현장(실험환경, 실제 환경)연구로 이루어졌으며, 대부분 챔버 연구로 수행되었다. 연구에 사용된 직독식장비의 센서로는 PID (photoionization detector), FID(flame ionization detector), IR(infrared)로 장비의 정확도를 비교하기 위해 펌프 시료채취 트레인(train)에 흡착 매체(활성탄)

Table 1. The number of papers on PID-DRMs found through research paper search sites

	Research paper search sites (URL)	Related papers*	Selected papers for PID
Domestic	Research Information Sharing Service, RISS (www.riss.kr)		
	Korea Citation Index (KCI) research paper search (www.kci.go.kr)	DRMs: 14 PID: 5	4
	Koreanstudies Information Service System, KISS (mkiss.kstudy.com)		
Abroad	PubMed (www.ncbi.nlm.nih.gov)	DRMs: 964 PID: 236	15
	Google Scholar (https://scholar.google.com)		

* key world: direct reading monitor/instrument (DRMs), photoionization detector (PID)

Table 2. The summary of PID-DRMs research papers from 1981 to 2022

No.	DRMs (sensor type)	Media	Study type	Chemical (S/M/S+M)*	Temp(°C)	RH(%)	Concentration (ppm)	Reference
1	OVA-108 (FID) TLV Sniffer (PID)	-	Chamber (dynamic)	Acetic acid, acetone, chloroform, cyclohexane, benzene, methanol, and methyl ethyl ketone plus one ternary combination (M)	-	-	-	DuBose et al., 1981
2	TLV Sniffer (PID) PI-101 (PID)	-	Field (laboratory)	Hydrocarbon solvent (M)	-	Various	-	Chelton et al., 1983
3	OVA-128 (FID) PI-101 (PID) AID-580 (PID)	-	Chamber	Benzene, toluene, 1,1-dichloroethane, chloroform, trichloroethylene, perchloroethylene, hexane (M)	-	0/90	0-2TLV	Barsky et al., 1985
4	OVA (FID) H-Nu (PID)	Tenax, charcoal	Field (sewerage manhole)	Aromatics (M)	-	-	-	Barsky et al., 1986
5	Sunnyvale (PID)	Charcoal	Chamber	Benzene (S)	-	-	-	Drummond, 1997
6	MiniRAE Plus (PID) OVM (PID) PI-101 (PID) TVA-1000B (FID) TVA-1000B (PID)	-	Chamber + feild	Chemical warfare	20	-	-	Longworth et al., 1999
7	Professional PID (PID)	Charcoal	Field (painting)	Hydrocarbons	-	-	-	Coy et al., 2000
8	2020 PE Photovac (PID)	Charcoal	Chamber + field (laboratory, painting workplace)	n-hexane included more 20 chemicals (M)	-	-	-	Poirot et al., 2004
9	IAQRAE (PID) ppbRAE (PID) MultiRAE Plus (PID) MIRAN (IR) TVA-1000B (FID) TVA-1000B (PID)	Charcoal	Chamber (walk-in)	Hexane (S)	4/21/38	30/60/90	5/100	Coffey et al., 2008
10	Ion Science PhoCheck (PID)	Charcoal	Chamber (dynamic)	Xylene(o-, p-, m-) (S)	25	0/20/80	10-20/ 50-60/ 105-135/ 200-260	Rismanchian et al., 2012
11	ppb RAE3000 (PID)	Tedlar back	Chamber (dynamic)	Toluene, ethyl acetate (S)	21.6-24.2	61.2-75.1	5/25/ 50/100	Choi et al., 2012
12	MIRAN (IR) TVA-1000B (FID) TVA-1000B (PID)	Charcoal	Chamber (walk-in)	Cyclohexane (S)	4/21/38	30/60/90	5/100	Coffey et al., 2012
13	MIRAN (IR) TVA-1000B (FID) TVA-1000B (PID)	Charcoal	Chamber (walk-in)	Cyclohexane (S)	-	-	30/150/ 300/475	Ryan & LeBouf, 2013
14	MIRAN (IR) TVA-1000B (FID) TVA-1000B (PID)	Charcoal	Chamber (walk-in)	Cyclohexane (S)	21	90	30/150/ 300/475	LeBouf & Coffey, 2015
15	ppb RAE3000 (PID)	Charcoal	Chamber (enclosed)	Acetone, ethanol (S)	24-26	40-46	0.01- 0.2TLV	Yeo & Choi, 2016
16	Frog-4000 (GC/PID)	Solid sorbent tubes	Chamber (walk-in)	Acetone, ethylbenzene, methy isobutyl ketone, toluene, m-, p-, o-xylene (M)	25/30/35	25/50/75	1-8TLV	Soo et al., 2018
17	MinPID sensor	-	Chamber (dynamic)	Isobutyelene (S)	-	-	0/30/50/ 100/300 (ppb)	Han et al., 2019
18	MultiRAE Lite (PID)	Charcoal	Chamber (dynamic)	TOluene	21/30/40	30/ 50/80	20/100/ 200/400	Amir et al., 2021
19	MultiRAE Plus (PID)	Charcoal	Chamber (dynamic)	Acetone, IPA, toluene, m-xylene (M)	26	67	0.1-2TLV	Kim et al., 2022A

* S: single chemical, M: mixed chemical, S+M: single & mixed chemical

를 연결하여 동일한 공간에서 함께 측정하여 평가하였다. Coffey et al.(2008) 연구에서는 직독식장비 간 및 직독식 센서 종류 간의 변이를 연구하기도 하였다. Barsky et al.(1985) 연구에서는 PID 센서의 전압(10.2 eV, 11.8 eV)의 차이에 따른 측정 농도값의 변이에 대해서 연구도 수행되었다. 대상 화학물질은 단일 물질로는 아세톤, 에탄올, 시클로헥산, 헥산, 톨루엔을 평가하였고, 혼합물질로는 탄화수소계 물질을 2종, 3종, 4종으로 혼합하여 연구하거나, 페인트 작업에서 발생하는 탄화수소계 계열의 혼합물도 평가하였다(Coy et al., 2000). PID 센서에 대한 환경적인 영향을 연구하기 위해서 다양한 온도, 습도 수준에서 연구를 진행하였고, 농도 수준은 PID 센서의 측정 가능 농도범위 내에서 연구를 진행하였으며, 대부분 실험 농도범위는 노출기준의 0.1배에서 2배 수준을 포함하였다.

연구의 방향은 PID 직독식장비를 작업장에서 활용 가능성이 있는지, 정확도 수준은 허용 가능한 수준인지, 정확도를 향상시킬 수 있는 방법은 없는지에 대한 연구가 지속되어왔다. PID 센서는 전기적으로 이온화 에너지를 계산하여 전기적 신호를 농도로 변환하는 방식이다. 그렇기 때문에 온도와 습도에 민감할 수밖에 없고, 여러 연구자들이 온도와 습도에 따른 PID 직독식장비의 농도의 정확도가 어떻게 반응하는지에 대해서 연구해 왔다. 일부 연구자들은 수학적 모델링을 통해서 PID 장비의 농도 수준을 보정하여 정확도를 높이는 연구를 수행하였고, 보정계수를 활용하는 방법도 함께 고려되었다. 또한 PID 직독식장비의 초기 보정하는 방법을 개선하여 정확도를 높이기 위한 연구도 있었다. 이처럼 PID 직독식장비에서 정확도는 중요한 부분을 차지하고 있으며, 환경적 요인(온도, 습도 등)과 작업장에서 사용하는 화학물질 간의 간섭 및 각 물질 간의 이온화 에너지의 차이 등에 따라 PID 장비의 정확도에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단하였다.

2. PID 직독식장비와 활성화탄 농도와의 상관관계 비교

PID 직독식장비와 활성화탄 매체를 연결한 펌프 시료 채취법과의 상관관계를 비교한 연구를 검토하였다. Yeo & Choi(2016) 챔버 연구는 단일물질(아세톤, 에탄올)을 PID 직독식장비의 농도와 기준 농도 인 활성화탄 매체의 농도를 비교하였다. 농도 수준은 노출기준의 0.01-0.2배이며, 15분, 60분, 360분으로 나눠서 각각 측정하였다. 이 연구의 핵심은 PID 농도와 활성화탄 매체

농도 간의 상관관계 통계 분석 결과 15분 평가 농도만 높은 상관관계(아세톤: $r=0.984$, 에탄올: $r=0.919$)을 보였고, 나머지 시간 때는 상관관계를 보이지 않았다. 이 연구의 한계점은 밀폐 챔버(enclosed chamber)에서 연구가 진행되었기 때문에 유동 챔버(dynamic chamber)에 비해 균일한 농도 수준을 형성할 수 없는 단점이 있으며, 환경요인(온도, 습도)을 통제하지 않았기 때문에 다른 환경요인에서 농도의 변이를 설명할 수 없었다. Amir et al.(2021) 챔버 연구에서는 톨루엔을 PID 직독식장비와 활성화탄 매체를 활용하여 평가하였으며, 두 농도의 상관관계는 통계적으로 유의한 상관관계($r^2=0.93$)를 보였다. Poirot et al.(2004) 연구에서도 다양한 물질(석유계, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 에틸벤젠, 톨루엔+메틸에틸케톤+에틸벤젠1:1:1 혼합물, 폴리우레탄 페인트, 에폭시 페인트)을 평가하였고, 높은 상관관계($r^2= 0.97\sim 1.00$)를 보였다. Rismanchian et al. (2012) 연구에서는 3종의 자일렌 물질에 대해서 PID 장비와 활성화탄 농도를 비교한 결과 높은 상관관계($r^2=0.98$)를 보였다. Soo et al.(2018)연구에서는 페인트 제조에 사용되는 7종의 화학물질의 혼합물을 평가하였고, 톨루엔($r^2=0.97$)을 제외한 나머지 물질은 높은 상관관계($r^2 > 0.99$)를 보였다. Coffey et al.(2012)의 연구에서는 시클로헥사논에 대해서 PID 직독식장비로 평가한 결과 90% 습도 수준을 제외하고 높은 상관관계($r^2=0.94$)를 보였다. Barsky et al.(1985)의 연구에서는 헥산 등 8종의 물질에 대한 두 직독식장비(FID, PID방식)의 높은 상관관계($r^2: 0.903\sim 0.999$)를 보였으며, Han et al.(2019) 연구에서는 이소부틸렌에 대한 PID 센서를 실험한 결과 $r^2=0.98$ 이상으로 높은 상관관계를 보였다. Yang et al.(2016) 연구 결과에서는 PID 농도와 톨루엔 농도와의 상관관계를 비교한 결과 높은 상관관계($r^2: 0.98\sim 0.99$)를 보였다. 하지만 이 세 가지 연구는 활성화탄 농도와 비교하지 않았기 때문에 정확도는 알 수 없었다. 이처럼 PID 직독식장비의 농도와 기준이 되는 활성화탄 매체 농도와 비교한 결과 두 측정값 간의 높은 상관관계를 보이고 있었다.

3. PID 직독식장비의 정확도(accuracy) 연구 결과 비교

DuBose et al.(1981) 연구에 따르면 단일물질(아세톤, 아세톤, 클로로포름, 시클로헥산, 벤젠, 메탄올, 메틸 에틸케톤)을 2종 또는 3종을 혼합하여 혼합물에 대한 PID 직독식장비의 정확도를 평가하였고, 정확도를 향상시킬

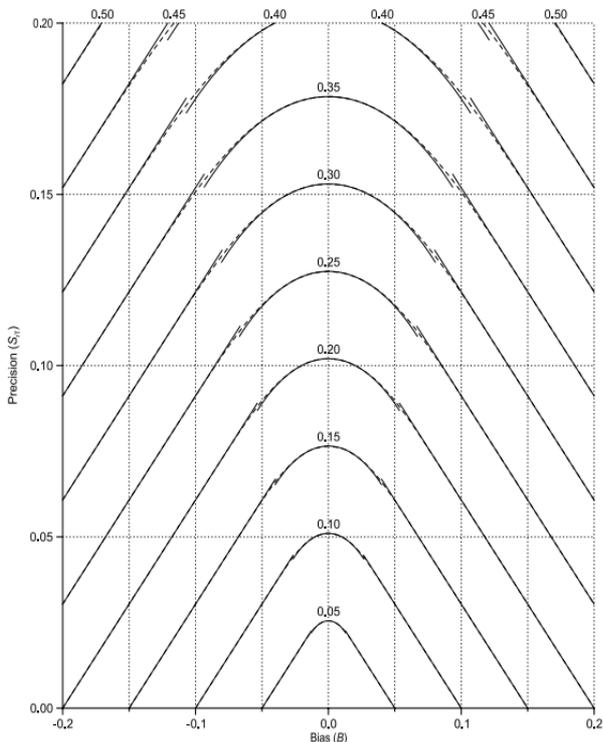


Figure 2. Accuracy (A) as function of bias (B) and precision (S_{rT}) (citation: NIOSH, 2012)

수 있는 수학적 모델링 기법을 적용하였으며, 그 결과 정확도 수준은 30% 미만으로 수용 가능한 수준으로 보고 있었다. 하지만, NIOSH 기술 보고서(2012)에서는 정확도 기준을 95% 신뢰구간에서 25% 이내로 제시하고 있으며, 대부분의 정확도 관련 연구는 이 기준과 비교하고 있었다. 정확도는 정밀도(precision)과 편향(bias)을 수식으로 계산한 후 정확도를 판정할 수 있다(Figure 2). 정밀도(S_r)는 측정값에 대한 분포도를 나타내는 것으로 측정값의 편차와 평균으로 계산된다(1). 여기서, S_r 은 정밀도, σ 는 기준값의 표준편차, μ 는 측정값의 평균을 의미한다.

$$S_r = \sigma / \mu \tag{1}$$

다음으로 편향(B)는 측정값과 기준값 사이를 편향(B)이라고 하고, 측정값의 평균(μ)과 기준값(C_T)을 활용하여 계산할 수 있다(2).

$$B = \mu / C_T - 1 \tag{2}$$

정밀도(S_{rT})를 다른 방법으로 구할 수 있는데, 이 때

정밀도를 Precision (S_{rT}) 라고 하며, 측정값의 표준편차를 기준값의 평균으로 나눠 준 값을 의미한다(3).

$$S_{rT} = \sigma / C_T \text{ 또는 } S_{rT} = S_r \times (1 + B) \tag{3}$$

따라서 위의 식 (1), (2), (3)의 값으로 최종적으로 정확도(A)를 계산할 수 있다(4).

$$A(B, S_{rT}) = \begin{cases} 1.96 \times \sqrt{B^2 + S_{rT}^2} & \text{if } |B| < \frac{S_{rT}}{1.645} \\ |B| + 1.645 \times S_{rT} & \text{otherwise} \end{cases} \tag{4}$$

NIOSH 기술 보고서(2012)에서 제시한 정확도 기준(95% 신뢰수준에서 25% 이내)에 대해서 환경요인(온도, 습도)에 따른 PID 농도와 기준 농도(활성탄) 간의 비교한 연구가 있었다(LeBouf & Coffey(2015)). 연구에서는 단일물질(사이클로hexan)을 평가하기 위해서 워크인(walk-in) 챔버를 사용하였고, 습도 조건(90%)을 악조건으로 설정하여 연구를 진행하였다. 그 결과, 높은 습도조건에서PID 직독식장비의 농도의 정확도가 낮아지는 경향을 보였다. Barsky et al.(1985) 연구에서는 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 1,1-디클로로에탄, 클로로포름, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, hexan이며, 습도 조건은 건조 공기, 90% 환경에서 PID(10.2 eV, 11.0 eV), FID 센서가 장착된 직독식장비를 평가하였다. 그 결과, 두 직독식장비는 높은 상관관계를 보였고, 높은 습도 환경(90%)에서 10% 정도 농도 수준이 감소하는 경향을 보였다. 또한 이 연구에서는 각 물질에 대한 보정계수를 적용한 농도값이 보정계수를 적용하지 않은 농도값에 비해 정확도 수준이 좋지 않았다. 이 연구를 통해서 PID 직독식장비의 정확도를 향상시키기 위해서 합리적인 보정계수가 필요하다고 제안하고 있었다. Coffey et al.(2008) 연구에서는 단일물질(hexan)의 농도수준별(5 ppm, 100 ppm)로 평가하였고, LeBouf & Coffey(2015) 연구와 동일한 챔버를 사용하였고, 특이점은 다양한 환경조건(온도:4 ℃, 21 ℃, 38 ℃, 습도: 30%, 60%, 90%)에서 5개 사의 직독식장비를 평가한 연구라는 것이었다. 연구 결과, 5개 사의 정확도 기준을 대부분의 실험에서 충족하지 못하였고, 환경요인(온도, 습도)에 PID 직독식장비의 농도는 쉽게 영향을 받았다. 또한 동종 회사의 직독식장비라도 장비 간의 편차가 발생하는 결과를 보였다. 이 결과를 바탕으로

PID 직독식장비를 법적 장비로 활용하는데 한계가 있다고 보았지만, 오염원 감시의 목적으로는 활용 할 수 있을 것으로 제안하였다. 그리고 신뢰도 높은 결과값을 도출하기 위해서는 주기적인 검교정이 필요하다고 제안하고 있었다. Coffey et al.(2012) 연구에서는 시클로헥사논을 대상으로 비슷한 연구를 수행하였는데, 이 연구에서도 높은 습도(90%)에 대한 영향으로 상관관계($r^2=0.58$)가 낮아졌다고 보고하였고, Barsky et al. (1986) 연구에도 90% 이상의 습도환경에서 농도값이 감소되는 경향을 보였다고 보고하였다. 2종류의 PID 직독식장비에 대한 탄화수소계 화합물을 측정할 결과 습도에 영향을 받을 수 있다고 하였다(Chelton et al., 1983). Amir et al.(2021)의 챔버 연구는 단일물질(톨루엔)의 농도수준별(20 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 400 ppm)로 온도(21°C, 30°C, 40°C)와 습도(30%, 50%, 80%)조건에 따른 농도를 평가하였고 시료채취는 30분으로 동일하게 설정하였다. 연구 결과, 온도와 습도가 증가할수록, 농도수준이 증가 할수록 정확도(95% 신뢰구간에서 25% 이내) 수준이 나빠지는 경향을 보였다. Soo et al.(2018) 연구에서는 GC-PID 장비를 평가하였다. GC-PID 장비의 장점은 화학물질을 정정할 수 있는 장점이 있어서, PID 직독식장비와 결합하여 PID의 활용도를 높이기 위해 고안되었다. 또한 기존의 GC-PID는 무거워 개인노출평가에 적합하지 않았지만, 본 연구에서 사용한 GC-PID(Frog-4000)는 가벼워 개인노출평가에 적합하다고 소개하고 있었다. 이 연구에서는 7종의 화학물질(아세톤, 에틸벤젠, 메틸이소부틸 케톤, 톨루엔, m-자일렌, p-자일렌, o-자일렌)로 페인트 제조산업에 일반적으로 사용하는 물질이다. 다양한 환경요인(온도: 25°C, 30°C, 35°C, 습도: 25%, 50%, 75%)을 통제된 상태에서 GC-PID 장비의 성능을 평가하였다. 이 연구에서는 고체 흡착튜브(Anasorb 747)로 채취한 기준값과 GC-PID의 농도값과 비교하였는데, 높은 상관관계는 보이고 있으나, NIOSH 기술보고서(2012)에서 제안하는 정확도 기준에는 만족하지 못하였다. Choi et al.(2012) 챔버 연구는 PID 장비의 정확도를 제조사 동일 모델에 대해서 단일 물질인 톨루엔과 에틸아세테이트를 농도수준별(5 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm) 평가하였는데 NIOSH(2012) 정확도 기준을 초과하는 결과를 보였다.

반면 Coy et al.(2000) 연구는 현장 연구이며, PID 직독식장비와 펌프식(활성탄 매체) 시료채취를 동시에

실시하였다. 26곳의 페인트 작업장에서 탄화수소(hydrocarbons) 혼합물질을 평가하였으며, 10일 동안 연구를 진행하였다. 연구 결과, 혼합 유기용제를 평가하기 위해서는 PID 직독식장비가 적합하다는 결론에 도달하였고, 향후 저렴한 비용으로 혼합 유기용제를 사용하는 근로자에 대한 개인노출평가로 활용할 수 있을 것으로 판단하였다. 본 연구의 회귀 선형 모델에서 PID 직독식장비의 농도와 활성탄 매체의 농도 간의 통계적으로 유의한 상관관계를 보이고 있었으며, PID 직독식장비는 탄화수소계 물질에 대한 노출평가(TWA, STEL, peak exposure)를 할 수 있는 좋은 도구로 제안하였다. Poirrot et al.(2004) 연구는 현장연구(실험실, 작업장)이며, 실험실에서는 2가지 석유계(p-자일렌, m-자일렌, 스티렌 과 에틸벤젠) 물질을 환경이 통제된 상황에서 실험하였고, 가정 및 산업 현장의 페인팅 작업도 평가하였다. 페인트 작업 평가 시에는 실험실에서 활성탄 농도로 보정계수를 산출하였는데, 그 결과 두 농도의 수준은 큰 차이를 보이지 않았기 때문에 유기용제류 평가시 PID 직독식장비의 활용이 가능할 것으로 보았고, 두 측정기기(PID 장비, 펌프시료채취)를 동시에 측정하여 단시간노출 평가도 할 수 있을 것으로 보았다. 그리고 일반적으로 STEL 기준이 없는 물질의 경우에 ACGIH에서는 단기간 한계치(excursion limit)를 3TLV(근무 중 30분 이상 TLV-TWA의 3배를 초과하면 안되는 농도 수준) 적용하고 있으나, 본 연구에서는 1.5TLV로 단시간노출을 관리할 것을 제안하였다. PID 직독식장비를 적용할 수 있는 분야는 페인팅 작업(Coy et al., 2000; Poirrot et al., 2004), 반도체 제조 작업 중 유지보수작업과 같은 비정형 작업(Yeo & Choi, 2016), 전자산업(Kim et al., 2022b) 등에 활용 할 수 있지만, 군사 화학작용제 측정(Longworth et al., 1999) 하수 맨홀(Barsky et al., 1986)은 습도 등의 이유로 PID 측정의 제한점이 있을 것으로 사료된다.

4. PID 직독식장비의 정확도 개선 연구

PID 직독식장비의 정확도의 신뢰 수준을 향상하기 위해서 다양한 방법의 접근이 있었다. 그 첫 번째 방법이 제조사의 보정계수를 적용하는 것이다. PID 장비의 경우 해당 센서에 대한 화학물질별 보정계수를 사용자에게 제공하고 있다. 보통 이소부틸렌 가스로 검교정할 것을 제안하고 있으며, 이 때 각각의 물질에 대한 보정계수를 제공하고 있다(RAE, 2005; Alphasense, 2017).

또한 측정하는 사업장의 화학물질을 알고 있는 경우에는 해당 물질로 검교정 할 수도 있다. 혼합물 평가도 수식을 활용하여 혼합물에 대한 보정계수를 구할 수 있으며, 이 때 각 구성물질의 혼합비율과 보정계수를 이용하여 구하며, 대략적으로 혼합의 구성성분의 개별 농도를 수식으로 예측할 수 있다. Coy et al.(2000) 연구에서는 혼합물질에 대해서 제조사에서 제공하는 보정계수 수식을 활용하였고, 수식에 들어가는 화학물질의 비율은 물질안전보건자료(MSDS)에서 조사하였다. 보정한 PID 장비의 농도와 기준값(활성탄) 간의 통계적으로 유의한 관계를 보였다. Rismanchian et al.(2012) 연구 결과에서는 제조사의 보정 계수와 차이가 있었다(제조사: 0.39-0.44, 연구: 1.21~1.42). Kim et al.(2022a) 연구에 따르면, 혼합물질 4종(톨루엔, 아세톤, m-자일렌, 이소프로필알콜)에 대한 챔버 실험을 실시하였는데, 제조사 보정계수를 보정한 결과, 보정하기 전 보다 오히려 정확도 수준이 낮아졌다. 하지만 활성탄 매체의 농도를 기준으로 한 보정계수를 적용한 결과 정확도 수준은 크게 향상되었다. Drummond (1997) 연구에서도 혼합 유기용제 평가 시에는 PID 직독식장비와 활성탄 매체를 상호보완적으로 사용할 것을 제안하였고, 활성탄 매체를 활용하여 보정할 것을 또한 제안하였다. Amir et al.(2021)연구에서도 PID 농도의 신뢰도를 향상시키기 위해서는 장비에 대한 검교정이 필요하다고 언급하였다. LeBouf et al.(2013) 연구는 다양한 방식(IR, FID, PID)의 직독식장비의 정확도를 향상시키기 위한 검교정 방법에 대한 연구였다. 워크인(walk-in) 챔버에서 시클로hex산의 4가지 농도수준(30 ppm, 150 ppm, 300 ppm, 475 ppm)을 평가하였고, 2가지의 검교정 방법을 비교하였는데, 첫 번째 방법은 장비 검교정을 실제 실험하는 환경과 동일한 환경(온도: 5℃ & 습도: 30% vs 온도: 38℃ & 습도: 90%)에서 실시한 후 평가하였고, 두 번째 방법은 장비 검교정을 일반 환경(온도: 21℃ 및 습도: 50%)에서 검교정한 후 평가하였다. 그 결과, PID 농도는 온도 5℃ & 습도 30% 환경에서 가장 정확도가 높은 결과를 보였고, 검교정은 일반 환경에서 하는 것보다는 실제 작업장 환경 조건을 고려할 경우, 정확도가 높아지는 결과를 보였다. PID 직독식장비의 농도를 보다 정확하게 평가하기 위해서는 직독식장비와 펌프방식의 시료채취를 동시에 실시하는 것이 적합해 보이며, 장비에 대한 검교정은 주기적으로 실시할 것을 제안하고, 실시할 때는 작업장과 유사한

환경에서 검교정 할 것을 제안하였다.

5. PID 직독식장비의 한계점

첫 번째로 PID 센서는 수분에 취약한 한계가 있으며, 높은 습도 환경에서 PID 장비의 농도 수준이 과소평가 되는 경향을 보인다고 언급하였다(Barsky et al., 1985; Drummond, 1997; Coffey & Pearce, 2010; LeBouf et al., 2013; LeBouf & Coffey, 2015; Amir et al., 2021). 두 번째로 고농도 평가 시 정확도가 낮아지는 경향을 보이고 있는데, PID 직독식장비의 장정은 농도 수준별 상관관계(기기반응값 vs 농도)가 좋다는 것이지만 고농도로 갈수록 직선이 아래로 꺾이는 경향을 보였다(Barsky et al., 1985; RAE, 2013). 세 번째로는 측정 후 PID 센서의 오염이 있다는 것이다. PID 측정 후 램프 주변에 먼지, 티끌 등에 의해 오염되었고(Longworth et al., 1999), 고농도 평가 후 램프 주변에 검댕, 끈적이는 잔여물이 쌓여 있는 경우도 있었다(LeBouf & Coffey, 2015). 최근에는 장비 제조사에서 램프 세척을 위한 키트를 판매 및 교육하고 있었다. 마지막으로 화학물질 간의 상호영향(cross-sensitivity)이 있다. 전기화학방식 황화수소 센서의 경우, 일부 가스류(이황화탄소, 염화수소, 시안화수소, 수소 등)를 검출할 수 없다. 게다가 고농도의 유기화합물(알콜류, 케톤류, 아미드류)에 대해서 실제 농도보다 낮은 농도 수준을 나타낸다. 시안화수소 센서의 경우, 황화수소의 농도를 과대평가하는 결과를 보였다. 따라서 작업장 평가 시, 센서를 선택할 때는 전문가의 조언이 필수적이다(RAE, 2015; Siegel et al., 2019). AIHA (American Industrial Hygiene Association)에서는 가스·증기상 물질을 측정하는 직독식장비 현장 적용이라는 BoK(Body of Knowledge)를 제시하였고, 사용자의 등급(일반 사용자, 중급 사용자, 고급 사용자, 초고급 사용자)을 분류하여 각각의 역할(직독식장비의 기능 이해, 적절한 사용의 설명, 장비 표시/알람의 대응 및 인지, 고장수리, 장비 관리, 장비 선택, 데이터 해석)을 구분하고 있었다(AIHA, 2019).

IV. 결 론

PID 직독식장비는 산업현장에서 다양한 종류의 가스 및 증기상 화학물질을 측정·평가 할 수 있는 활용 가능성이 높은 장비이다. 또한 직독식장비의 실시간 데이

터를 기반으로 하여 작업장의 노출 수준을 사업주가 자발적으로 관리할 수 있다. PID 직독식장비는 기준농도(활성탄)와 상당한 연관성을 보였으나, 대부분 정확도 수준을 만족하지 못하였다. PID 장비의 정확도를 향상시킬 수 있는 방법에 대한 연구가 지속되고 있으나, 향후 연구가 더 필요해 보인다. 또한 PID 장비는 외부 요인(온도, 습도, 고농도 환경에서 사용, 센서의 오염, 화학물질 간의 상호작용)에 따라 측정 농도의 값의 편차가 발생하고, 정확도 수준이 떨어지는 한계점을 보이고 있었다. 따라서 PID 직독식장비는 법적장비 보다는 오염원 감시 목적으로 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 향후 PID 센서 기술의 발달 및 PID 농도의 정확도를 향상시킬 수 있는 측정방법(검교정, 보정계수 활용 등)에 대하여 연구가 지속 된다면 PID 직독식장비를 법적 장비로도 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

References

- Alphasense. VOC Correction factor. Alphasense application note AAN 305-06. 2017
- American Industrial Hygiene Association (AIHA). Technical framework, guidance on use of direct-reading instruments. AIHA. 2019
- Amir HK, Farideh G, Mojtaba B, Francisco CM, Seyed JS. Evaluation of direct reading photoionization detector performance under various operational parameters. *HEMJ*. 2021;8(2):123-128 <https://doi.org/10.34172/EHEM>
- Barsky JB, Hee SS, Clark CS. An Evaluation of the Response of Some Portable, Direct-Reading 10.2 eV and 11.8 eV photoionization Detectors, and a Flame Ionization Gas Chromatograph for Organic Vapors in High Humidity Atmospheres. *J Am Ind Hyg Assoc*. 1985;46(1):9-14 <https://doi.org/10.1080/15298668591394293>
- Barsky JB, Hee SS, Clark CS, Trapp JH. Simultaneous multi-instrumental monitoring of vapors in sewer headspaces by several direct-reading instruments. *Environ Res*. 1986;39:307-320 [https://doi.org/10.1016/S0013-9351\(86\)80057-3](https://doi.org/10.1016/S0013-9351(86)80057-3)
- Chelton CF, Zakraysek N, Lautner GM, Confer RG. Evaluation of the performance and response of the bacharach TLV sniffer and H-Nu photoionization gas analyzer to common hydrocarbon solvents. *J Am Ind Hyg Assoc*. 1983;44(10):710-715 <https://doi.org/10.1080/15298668391405616>
- Choi DM, Choi YE, Yoon CS, Lee KW, Lee YE et al. Laboratory evaluation of the accuracy, precision, and inter-instrumental variance of a portable photoionization detector. *J Korean Soc Occup Environ Hyg*. 2012;22(3):200-208
- Coffey CC, LeBouf R, Lee L, Slaven J, Martin S. Effect of calibration and environmental condition on the performance of direct-reading organic vapor monitors. *J Occup Environ Hyg*. 2012;9(11):670-680 <https://doi.org/10.1080/15459624.2012.725015>
- Coffey CC, Pearce TA, Lawrence RB, Hudnall JB, Slaven JE et al. Measurement capability of field portable organic vapor monitoring instruments under different experimental conditions. *J Occup Environ Hyg*. 2008;6:1-8 <https://doi.org/10.1080/1545962082514728>
- Coffey CC, Pearce TA. Direct-reading methods for workplace air monitoring. *J Chem Health Saf*. 2010
- Coy JD, Bigelow PL, Buchan RM, Tessari JD, Parnell JO. Field Evaluation of a Portable Photoionization Detector for Assessing Exposure to Solvent Mixtures. *J Am Ind Hyg Assoc*. 2000;61:268-274 <https://doi.org/10.1080/15298660008984536>
- Drummond I. On-the-Fly Calibration of Direct Reading Photoionization Detectors. *J Am Ind Hyg Assoc*. 1997;58:820-822 <https://doi.org/10.1080/15428119791012333>
- DuBose DA, Brown GE, Harris GE. Response of portable VOC analyzers to chemical mixtures. *EPA Research and Development*. 1981. EPA-600/S2-81-110
- Ha KC, Kim SW, Pee YK. Direct reading monitors and sensor technology for workplace monitoring. Occupational Safety and Health Research Institute (OSHRI). 2020
- Ham SH, Kim DH, Jang SK, Choi WJ, Lee WH. Electronics industry chemical detection sensor set development. Future Institute of Technology. 2020 (2020-Future Institute of Technology-1030)
- Han MI, Lee DY, Park CK, Kung JK, Yang HJ. Research on the development of modular sensor sets for workplace chemical detection. Future Institute of Technology. 2021 (document number: 2021-Future Institute of Technology-866)
- Han SW, Lee CS, Joo HS, Kim SY, Ryu HJ et al. Performance assessment of H₂S, NH₃, and VOCs sensors for field application. *J Odor Indoor Environ*. 2019;18(3):261-271
- Kim SH, Park HD, Hwang EY. Strategies for Working Environment Management by The Direct Reading

- Photoionization Monitor. Occupational Safety and Health Research Institute (OSHRI). 2022a
- Kim W, Kim YK, You YS, Jung KH, Choi WJ et al. Development of an IoT smart sensor for detecting gaseous materials. *J Korean Soc Occup Environ Hyg.* 2022b;32(1):78–88 <https://doi.org/10.115269/JKSOEH.2022.32.1.78>
- Korea Occupational Safety and Health Agency (KOSHA). Working environment measurement and analysis method for carbon monoxide. KOSHA GUIDE. 2021. A-189-2021
- LeBouf RF, Coffey CC. Effect of interferences on the performance of direct-reading organic vapor monitors. *J Air Waste Manag Assoc.* 2015;65(3):261–269 <https://doi.org/10.1080/10962247.986308>
- LeBouf RF, Slaven JE, Coffey CC. Effect of calibration environment on the performance of direct-reading organic vapor monitors. *J Air Waste Manag Assoc.* 2013;63(5):528–533 <https://doi.org/10.1080/10962247.2013.772926>
- Lee YK, Park JI, Lee JH, Jung TJ, Choi YE et al. A pilot project for the integrated assessment and monitoring for workplace environment. Occupational Safety and Health Research Institute (OSHRI). 2020
- Lee YK, Park JI, Lee JH, Jung TJ, Kim W. Integrated assessment and monitoring for better workplace environment management, Iam WEM – a preliminary study and stake holders' perception. Occupational Safety and Health Research Institute (OSHRI). 2021
- Longworth TL, Cajigas JC, Barnhouse JL, Ong KY, Procell SA. Testing of commercially available detectors against chemical warfare agents: summary report. Soldier and biological chemical command. 1999
- Ministry of Environment (MoE). Press release for chemical substance distribution survey in 2020. Ministry of environment. 2023.
- Ministry of Employment and Labor (MoEL). Occupational Safety and Health Act. MoEL. 2021
- Ministry of Employment and Labor (MoEL). Notice on work environment measurement and quality control. MoEL. 2020. 2020-44
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Components for evaluation of direct-reading monitors for gases and vapors. NIOSH technical report. 2012
- Poirot DI, Entreprise SE, Sante DP. Determination of Short-term Exposure with a Direct Reading Photoionization Detector. *Ann Occup Hyg.* 2004;1:75–84 <https://doi.org/10.1093/annhyg/meg079>
- RAE. A guideline for PID instrument response. Technical Note TN-106. 2005
- RAE. The PID handbook—theory and applications of direct-reading photoionization detectors. 3rd ed. RAE. 2013
- RAE. Sensor specifications and cross-sensitivities. Technical Note TN-114. 2015
- Rismanchian M, Golbabaie F, Mortazzavi Y, Pourtaghi G, Fproushani AR. Evaluation of photoionization detector performance in photocatalytic studies for removing volatile organic compounds. *Int J Env Health Eng.* 2012;1(5):1–7 <https://doi.org/10.4103/2277-9183.102383>
- Siegel D, Abrams D, Hii J, Jahn S, Smith P et al. A practical guide for use of real time detection systems for worker protection and compliance with occupational exposure limits. WHITE PAPER. 2019.
- Soo JC, Lee EG, LeBouf RF, Kashon ML, Chisholm W et al. Evaluation of a portable gas chromatograph with photoionization detector under variations of VOC concentration, temperature, and relative humidity. *J Occup Environ Hyg.* 2018;15(4):351–360 <https://doi.org/10.1080/15459624.2018.1426860>
- Yang SB, Yu MS, Woo KB. A case study on the measurement volatile organic compounds and total hydrocarbon concentrations in block paint-shops at a shipyard. *J of Environ Sci International.* 2016;25(8):1177–1189 <https://doi.org/10.5322/JESI.2016.25.8.1177>
- Yeo JH, Choi KM. Comparative analysis between direct-reading meter of PID and GC-FID using the active type air sampler for VOCs measurement. *J Korean Soc Occup Environ Hyg.* 2016;26(3):301–306 <https://doi.org/10.15269/JKSOEH.2016.26.3.301>

<저자정보>

김성호(차장), 박해동(연구위원), 황은송(과장)