

연구자료

위생95-5-7

공기 중 유기용제 측정을 위한 흡착제 성능 평가에 관한 연구

1995



한국산업안전공단
산업보건연구원

제 출 문

한국산업안전공단 이 사 장 귀하

본 연구결과를 1995년도 산업보건연구원의 연구사업 중 “공기중 유기용제 측정을 위한 흡착제 성능평가에 관한 연구”에 대한 최종 결과보고서로 제출합니다.

이 연구보고서에 수록된 내용은 연구자 개인의 의견
이며 본 연구원의 공식견해가 아님을 밝혀 드립니다.

1995년 12월 31일

제출자 : 산업보건연구원장

문영한

연구책임자: 선임연구원

변상훈

공동연구자: 수석연구원

오세민

기술직4급

박승현

박천재

목 차

I. 서 론	1
II. 이론적 배경	5
III. 연구방법	7
1. 실험 재료 및 방법	7
2. 조사내용	14
ㄱ. 탈착효율	14
ㄴ. 시료포집속도 측정	14
ㄷ. 시간에 따른 흡착농도의 변화	14
ㄹ. 기류의 영향	14
ㅁ. 역확산	15
ㅂ. 저장안정성	15
IV. 실험결과	16
1. 탈착효율	16
2. 시료포집속도결정	18
3. 시간에 따른 흡착농도 변화	22
4. 기류의 영향	29
5. 역확산	32
6. 저장 안정성	33
V. 고 찰	34
VI. 결론	37
참고문헌	39

그림 차례

Fig. 1. Pore size distribution of ACF(KF-1500)	9
Fig. 2. Basic design of diffusive dosimeter using ACF	10
Fig. 3. Vapor generator and exposure chamber system	11
Fig. 4. Experimental sampling rates vs estimated diffusion coefficients ...	21
Fig. 5. Uptake to ACF monitor with time	25
Fig. 6. Testing monitor response with respect to time for MIBK	26
Fig. 7. Testing monitor response with respect to time for toluene	27
Fig. 8. Testing monitor response with respect to time for PCE	28
Fig. 9. Concentration measured of different face velocity	31

표 차 례

Table 1. Characteristics of ACF	8
Table 2. Gas Chromatography Conditions	13
Table 3. Desorption efficiency of charcoal tube and testing passive sampler	17
Table 4. Sampling rate for ACF sampler	20
Table 5. Sampling rate variance with time	23
Table 6. Concentration Variation with Time	24
Table 7. Concentration measured at different face velocity	27
Table 8. Comparison of Reverse Diffusion by Test Sampler	32
Table 9. Storage stability of testing sampler	33

A study on the sampling efficiencies of mixed organic compounds(VOCs) by diffusive monitor using activated carbon fiber

Sang Hoon Byeon

Industrial Hygiene Research Institute

Korea Industrial Safety Corporation

34-4, Kusan-Dong, Bupyeong-Ku, Inchon-Si, 403-120, Korea

-Abstract-

This study was to evaluate the efficiency of diffusive monitor using activated carbon fiber(ACF,KF-1500) in measuring airborne organic solvents. The following characteristics are identified and studied as critical to the performance diffusive monitors: recovery, sampling rate, face velocity, reverse diffusion and storage stability. Organic solvents used were MIBK, PCE and Toluene.

The results of the study were as follows:

1. The desorption efficiencies(DE's) of ACF diffusive monitor ranged from 83 % to 101 %. In contrast, those of coconut shell charcoal ranged from 78 % to 102 %. The DE's of activated carbon fiber were slightly superior to those

33 % higher than experimental sampling rates.

3. The initial response(16 min) for the testing monitors was 2 times the actual concentration as determined by the reference methods at 24 ± 2 °C, 10 ± 5 %RH. Within 0.5 to 1 hours, the curve reached a linear horizontal line at the actual concentration. But sampling rate for PCE decrease with time after 6 hours exposure.

4. At very low velocity (0.00-0.02 m/sec) ACF diffusive monitor poorly estimated. But ACF diffusive monitor were not affected at higher velocity(0.2 m/sec-0.6 m/sec).

5. There was no significant reverse diffusion when the ACF monitors were exposure to clean air for 2 hours after for 2 hours at the level of $2 \times \text{STD}$.

6. There was no significant sample loss during 3 weeks of storage at room temperature and 5 weeks of storage at refrigeration.

Key Words: Activated Carbon Fiber, Diffusive Monitor, Desorption Efficiency, Sampling Rate, Reverse Diffusion, Storage Stability, Face Velocity

공기 중 유기용제 측정을 위한 흡착제 성능평가에 관한 연구

- 활성탄소섬유를 이용한 확산포집기의 공기 중 유기용제
농도측정에 관한 연구 -

변상훈

한국산업안전공단 산업보건연구원

산업위생연구실

인천광역시 부평구 구산동 34-4, 403-120

I. 서 론

유기용제는 잉크, 페인트, 접착제, 표면코팅제의 희석용제 및 열매나 씨로부터 오일이나 지방, 의약품 등의 추출용으로도 쓰이며 세척제, 화학반응제등 산업현장에 광범위하게 사용되고 있다(Luigi Parmeggiani, 1983). 유기용제에 의하여 보통 나타나는 독성은 중추신경계(Central Nervous System)의 활성저하이다. 중추신경계 억제제는 일반적인 마취제처럼 작용하며 뇌와 척수의 활동을 억제시키고, 폭로된 작업자의 중추신경기능을 저하시키며 폭로작업자를 자극에 대하여 무감각하게 하여 결국에는 의식이 없게 하거나 혼수상태로 되게 한다. 유기용제는 친유성 화학물질이며 이 친유성화학물질은 지질(lipids)에 대한 친화력이 높으며 따라서 몸과 피부의 지방 혹은 지질 부분에 축적되게 된다. 이들은 신경세포의 지질 막(lipid membrane)속에 축적될 수 있으므로, 신경조직의 정상적인 흥분성을 파괴할 수 있으

며, 신경자극의 전달작용을 억제한다. 유기용제에 대하여 두 번째 고려해야 할 독성은 생체 막과 조직에 대한 자극성이다. 모든 유기화학 물질은 자극적인 특징을 가지고 있다. 세포막은 하나의 단백질-지질 체(protein-lipid matrix)이므로 이러한 막으로부터 지방 혹은 지질 부분을 추출하는 데에는 유기용제가 이상적인 용매이다. 피부의 탈 지방화는 자극을 일으키며, 심하면 피부나 폐의 손상이나 광범위하게는 눈을 상하게 할 수 있다(James, R.C., 1985).

작업장에서 근로자의 호흡영역에 폭로되는 유기용제의 농도를 측정함에 있어 여러 가지 방법이 사용된다. 그 중에서 활성탄관법은 유기용제의 개인폭로수준 측정시 정확성과 정밀도가 높아 현재 가장 많이 사용되고 있다. 활성탄관법은 펌프와 튜브를 연결해 일정한 유량으로 공기를 빨아들여 활성탄등을 이용한 흡착관에 유기용제가 흡착되는 원리를 이용한 것이다. 따라서 장시간동안 유량을 일정하게 유지할 수 있는 고가의 펌프가 필요하며 배터리의 충전과 사용전·후의 유량보정이 필요하며 기술적으로 잘 훈련된 사람이 필요하다. 또한 작업환경측정시 단위 작업장에서 펌프의 중량과 튜브의 거주장스러움으로 인하여 작업에 지장을 주거나, 근로자들이 착용을 기피하기도 하며, 측정할 수 있는 사람의 수도 제한적이다. 이에 비해 최근에 소개되고 있는 확산포집기는 펌프와 튜브가 필요 없어 작업에 지장을 주지 않을 뿐만 아니라 사용이 간편하고, 측정자의 특별한 훈련이나 별도의 교육을 필요로 하지 않기 때문에 작업환경 측정분야에서 주목을 받고 있다(Feigley & Chastain, 1982).

확산포집기법은 1973년 Palmes등이 여러 가지 크기의 구멍(Orifice)을 통한 수증기와 SO₂의 확산에 대해서 연구하였다. Tompkins와 Goldsmith(1977)는 활성탄을 흡착제로 한 Walden GASBADGE™이라는 확산포집기를 이용하여 벤젠, 스티렌 등의 유기용제 및 NO₂의 2가지 무기화합물 가스에 대하여 실험을 하여 양호한 결과를 얻었다고 보고하였다. 또한 Lutenberger등(1980)은 아세톤 벤젠 등의 유기용제를 PRO-TEK

G-AA Badge로 실험하여 본 결과 상대습도가 높아짐에 따라 최대폭로한계는 떨어졌으며 톨루엔보다 아세톤의 경우 더 심하게 영향을 받았다고 보고하였다. 그러나 미국 산업안전보건청(OSHA)이나 국립산업안전보건연구원(NIOSH)의 기준농도 범위에서는 시간가중 평균농도(TWA)는 잘 맞아들어 갔으며 총괄 정밀도에 있어서는 Carbon Tetrachloride 포집시 9.2 %로서 활성탄관법의 24.9 % 보다 더 우수하게 나타난 것으로 보고되었다. Rando등(1989)은 Toluene Diisocyanate(TDI) 폭로수준에 대한 개인시료포집을, 확산포집기를 이용하여 실험실 및 작업장 비교실험을 하여 본 결과 10 ppb에서 적어도 300 ppb까지는 포집되는 양이 선형적으로 증가하였고 반응은 2,4-와 2,6-TDI를 대표하였다고 보고하였으며, 포집속도는 습도와 보통의 압력변화에 영향을 받지 않았으나 온도가 1도씩 내려 감에 따라 1.0 %의 감소효과가 나타났으며 이산화질소(NO_2)에 대한 음의 영향은 Sulfamic acid(HSO_3NH_2)를 첨가함으로 제거할 수 있었으며 N-ethylmorpholine은 양의 간섭현상을 보였다고 하였다. 그리고 Noble등(1993)은 공기중 포름알데히드의 개인시료포집을 위한 적합한 방법을 알기 위해 6개의 확산포집기와 5가지 방법의 능동 포집방법을 이용하여 단시간 포집방법과 장시간 포집방법을 비교하여 본 결과 2,4-dinitrophenylhydrazine을 재료로 한 확산포집기가 참고농도에 제일 잘 맞는 것으로 보고하였다. 또한 Hirayama와 Ikeda(1979)는 BeslonTM등의 활성탄소섬유를 이용하여 노말헥산, 에틸아세테이트 그리고 톨루엔 등의 혼합유기용제에 대해 흡착실험을 해본 결과 활성탄소섬유 KF-1500과 KF-1600이 노말헥산에 대해 습도변화에 따른 영향을 받지 않았다고 보고하였다. 한편 국내에서는 변상훈등(1993)이 톨루엔과 에틸아세테이트에 대해서 확산포집기를 이용한 역확산, 기류영향등에 관해 연구하였으며 박미진등(1994)은 노말헥산의 2가지 혼합 유기용제에 대해서 저장안정성, 8시간포집과 상대습도등에 관해서 실험한 바 있다. 안규동등(1994)은 메칠에칠케톤, 톨루엔의 2종의 유기용제에 대하여 확산포집기를 이용한 작업장 실험을 하여본 결과 저 농도에서 극성 유기용제인 메칠에칠

케톤의 농도가 활성탄관에 비해서 약 2배정도 높게 측정되었다고 보고하였다. 또한 한진구등(1995)은 확산포집기를 이용하여 온도와 상대습도를 달리 하였을 때 포집 효율에 미치는 영향을 조사하여 본 결과 비극성 유기용제 포집시 확산포집기는 온도와 습도에 관계없이 포집효율이 높아 활성탄관을 대신해서 사용될 수 있으나, 극성유기용제를 확산포집기로 포집시는 높은 습도에서 포집기들 간에 포집효율의 차이가 있었으며 습도의 영향에 대해 좀 더 연구가 필요할 것으로 보고하였다.

지금까지 확산포집기 연구는 국내외를 막론하고 이미 상용화된 확산포집기를 가지고 여러 가지 조건에서 활성탄관법에 대해 얼마나 근접하게 맞아 들어가는가를 연구하여 왔으나, 확산포집기를 위한 흡착제를 선택하여 직접 제작한 다음 시료포집속도를 재고 작업환경조건에서 확산포집기의 작업환경 측정기구로서의 가능성 및 제한점 등에 관해 연구한 논문은 거의 없는 형편이며 이는 새로운 작업환경 측정기구의 적용가능성 및 제한점을 파악하는데 도움이 될 뿐만 아니라 장래에 국산화를 위한 기초자료로도 제공될 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 활성탄소섬유(KF-1500)를 이용하여 산업계에서 많이 사용하고 있는 유기용제에 대한 공기 중 시료포집속도, 시간에 따른 농도변화 등의 기본적인 성능에 대한 연구를 통하여 확산포집기의 유기용제 포집기에 대한 적용 타당성을 알아보고자 하였다.

II. 이론적 배경

확산포집기는 공기중 유해증기분자가 정상상태에서 농도구배에 의해 확산되는 것을 이용한 것인데 이것을 Fick's의 확산 제1법칙이라 한다.

X 방향으로의 성분의 확산만을 고려할 경우 Fick's의 속도 식은 다음과 같이 표현된다.

$$J = -D A \frac{dC}{dX} \text{-----}(1)$$

여기서

J = 물질전달속도

D = 성분 a의 확산계수

A = 확산경로 중에서의 단면적

dC/dX = X방향으로의 농도구배

총 확산경로길이($X_1 - X_0 = -L$)에서의 농도변화($C_1 - C_0$)를 고려하면 식(1)은 아래와 같다.

$$J = \frac{D A}{L} (C_1 - C_0) \text{-----}(2)$$

L = 확산경로길이

C_1 = 오염원의 기중농도

C_0 = 포집체 표면에서의 오염원농도

만일 효과적인 흡착제를 적용한다면 흡착제 표면에서의 오염원 농도(C_0)는 영으로 가정할 수 있고 (2)식의 양변을 시간 t로 곱해주면 아래와 같이 된다.

$$M = \frac{D A}{L} C_1 t \text{-----}(3)$$

여기서 M = 총확산된 물질

t = 포집기가 오염된 공기에 폭로된 시간

위의 식에 의하면 공기중 오염물질의 농도 측정(C_1)은 위의 5가지 요소를 측정함으로써 얻어진다. 이중 두 가지 요소(L, A)는 확산포집기 자체구조에서 측정할 수 있으며, M 은 포집기에 의해 포집된 오염물질의 총량을 분석 기기로 측정함으로써 구할 수 있으며, t 는 확산포집기를 오염된 기중농도에 폭로시킨 시간이며 확산계수는 각 기체의 개별적 성질이다.

III. 연구방법

1. 실험 재료 및 방법

ㄱ. 재료

본 연구에 사용한 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)는 일본 Toyobo사의 제품(KF-1500)으로 셀룰로오스계이며 비표면적이 $1400-1450 \text{ m}^2/\text{gr}$ 인 섬유상흡착제로 기본적인 특성은 표 1과 같다. 일반적인 입상활성탄과 활성탄소섬유(KF-1500)의 기공분포를 그림 1에 나타내었다. 활성탄소섬유로 만든 펠트를 직경이 32 mm인 원형으로 만든 다음 사용하기 전 진공오븐에서 150°C , 12시간 정도 열처리 한 후 그림 2와 같은 분진 시료포집용으로 널리 사용하는 카세트를 개량하여 만든 기구에 넣어서 시험용 시료포집기를 제작하였다. 확산에 의한 유기용제의 포집에 있어 작업장 공기의 대류현상에 의한 영향을 제거하기 위하여 약 $0.5 \mu\text{m}$ 의 직경의 기공을 가진 테프론 재질의 막을 사용하였다. 시험용으로 사용한 유기용제는 방향족 탄화수소인 톨루엔(Aldrich, HPLC grade), 케톤계인 Methyl isobutyl ketone(Junsei, Extra Pure, 이하 MIBK), 할로젠화 화합물인 Perchloroethylene(ALDRICH, HPLC grade, 이하 PCE)을 사용하였다. 이밖에 시료포집속도를 구하기 위하여 Methyl ethyl ketone(TEDIA, Reagent Grade, 이하 MEK), Diisobutyl ketone(BDH, Analytical Reagent), 노말헥산(Sigma-Aldrich, HPLC Grade), Xylene(Sigma-Aldrich, HPLC Grade), Cumene(Tokyo Kasei Kogyo Co.)등을 대상물질로 하였다.

Table 1. Characteristics of ACF

단섬유직경(μ)	17-18
단섬유강도(kg/mm^2)	7
비표면적(m^2/g)	1400-1450
외표면적(m^2/g)	0.3-0.7
중량(g/m^3)	180-220
충진밀도(g/m^3)	0.045
세공용적(m^3/g)	0.3-0.7
pH	7.9

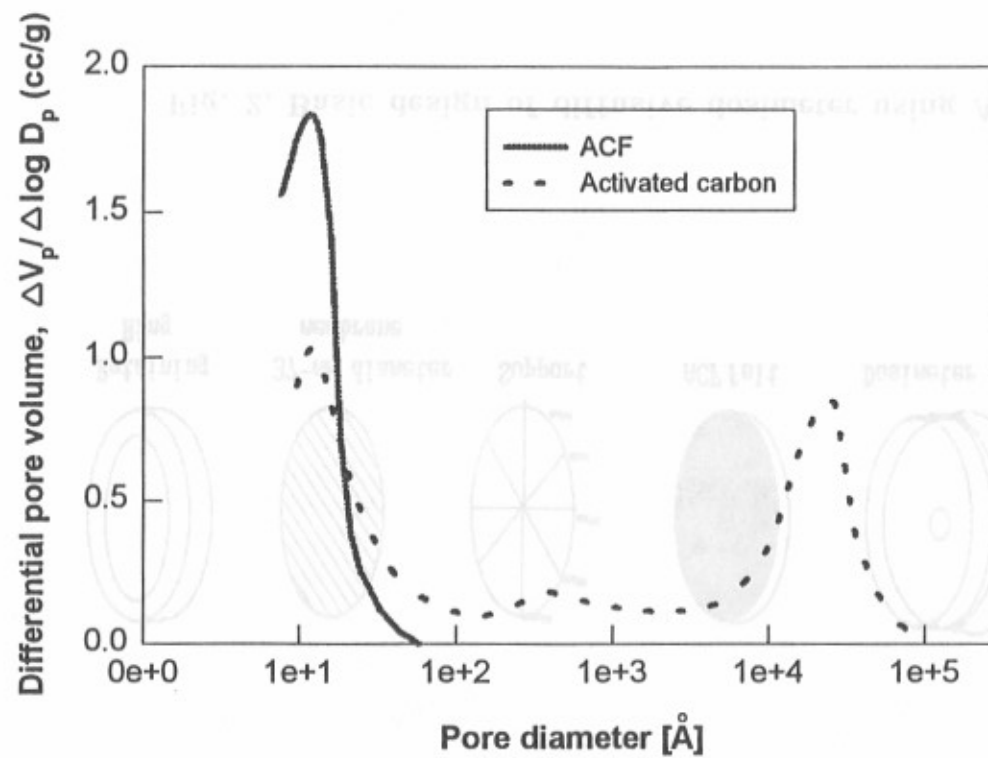


Fig. 1. Pore size distribution of ACF(KF-1500)

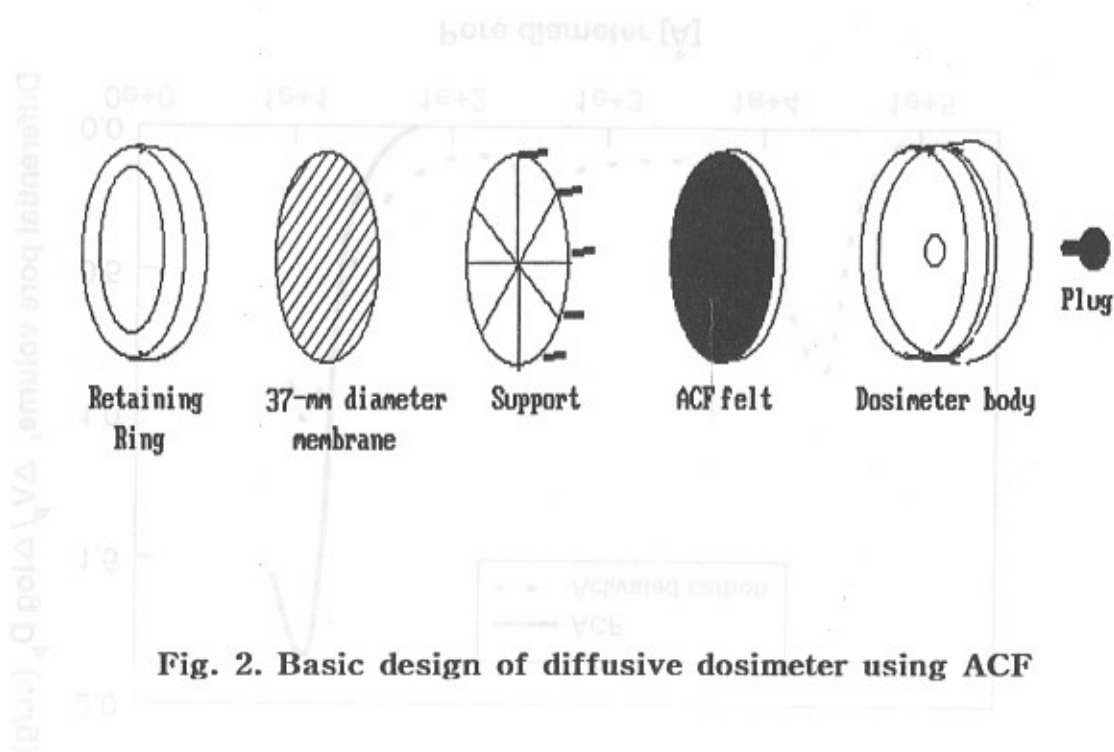
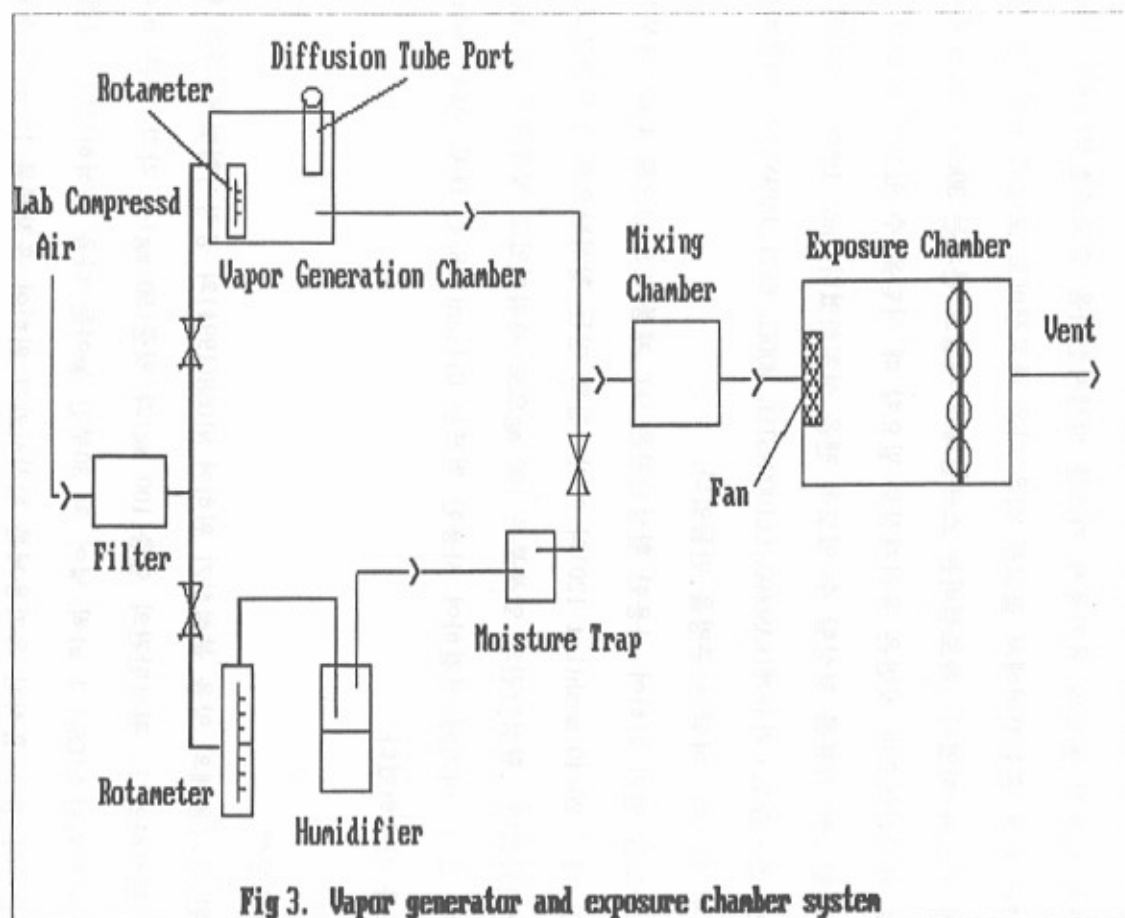


Fig. 2. Basic design of diffusive dosimeter using ACF



ㄴ. 방법

실험실에서 그림 3에서와 같이 표준가스발생기(Permeator PD-1B, Gastec, Japan)를 이용하여 일정한 농도의 유기용제 가스를 발생시킨다음 습도조절장치에서 나온 공기와 희석하여 혼합챔버에서 골고루 섞은 다음 폭로챔버로 보내고 배기구를 통하여 나가게 되도록 하였다. 폭로챔버는 스테인레스 재질로 본체는 30cm x 30cm x 40 cm 크기로 제작하였으며 윗면은 유리재질로 필요할 때 여닫을 수 있도록 하였다. 챔버 내부에 일정한 기류를 형성할 수 있도록 팬을 설치하였다(Yao, 1993). 챔버의 앞면에서는 온·습도·기류계(KANOMAX, CLIMOMASTER MODEL 6521, JAPAN))를 이용하여 측정할 수 있도록, 여닫는 구멍을 만들었다.

참고농도를 알기 위하여 사용한 활성탄관은 SKC 제품(U.S.A)으로 4 mm 내부직경의 유리관 내에 20/40 mesh(Lot 120)의 아자겍질로 만든 활성탄으로 두부분으로 나누어 충전되었다. 활성탄관의 앞부분은 100 mg으로 채워져있고 뒷부분은 50 mg 으로 채워져 있다. 여기에 연결하여 사용한 펌프는 Gilian(U.S.A) DUAL MODE Model LFS 113DC를 사용하였다.

ㄷ. 시료분석

흡착된 유기용제의 양을 분석하기 위하여 NIOSH(1994)의 공정시험법에 따라 활성탄관을 분석하였다. 활성탄관의 앞층(100 mg)과 뒷층(50 mg)을 각각 다른 바이알에 담아 이황화탄소(CS_2) 1 ml씩 넣어 약 30분간 놓아둔 다음 분석하였다. 시험용 확산포집기의 경우 흡착된 유기용제를 탈착시키기 위하여 흡착제를 10 ml의 유리병에 담아 이황화탄소(CS_2 , HPLC Grade, Sigma-Aldrich, USA) 5 ml를 넣고 약 1시간 동안 놓아 두면서 가끔 흔들어 주었다. 약 1시간 후 자동시료주입기용 바이알에 약 1 ml 정도 옮긴 다음 가스크로마토그래프(HP-5890A, USA)로 분석하였다. 분석오차를 최소화하기 위하여 벤젠을 내부표준물질로 사용하여 보정하였다.

활성탄관 및 시험용 확산포집기에 대한 탈착효율은 저, 중, 고의 3가지 농도 수준 (TLV의 0.5배, TLV의 1배, TLV의 2배)의 혼합물질을 미량 주사기를 이용하여 주입 한다음 흡착이 완전히 이루어 지도록 약 24시간 정도 상온에서 방치시킨 다음 이황 화탄소(CS_2)로 탈착하여 분석하였다. 가스크로마토그래프(HP-5890A, USA)의 분석조 건은 표 2와 같았다.

Table 2. Gas Chromatography Conditions

Variance	Condition
Column	HP-1(Crosslinked methyl-silicone, 25m x 0.32 mm x 0.52 μ m)
Detector	FID (Flame Ionization Detector)
Oven Temperature	50 $^{\circ}C$ (isothermal)
Injector Temperature	200 $^{\circ}C$
Detector Temperature	225 $^{\circ}C$
Hydrogen gas flow rate	33 ml/min
Nitrogen carrier gas flow rate	28 ml/min
Air flow rate	300 ml/min
Split ratio	50:1

2. 조사내용

ㄱ. 탈착효율

활성탄관 및 확산포집기에 대한 탈착효율은 적절한 표준폭로수준(Standard Concentration, 이하 STD)의 농도로 알고 있는 양의 분석하고자 하는 유기용제를 $0.1 \times \text{STD}$, $0.5 \times \text{STD}$, $1 \times \text{STD}$, $2 \times \text{STD}$ 의 농도로 미량 주사기를 이용하여 주입한 다음 마개로 막은 후, 실온에서 하루정도 방치시킨 후 이황화탄소(CS_2)로 탈착하여 분석하였다.

ㄴ. 시료포집속도 측정

실험실 온도 $24 \pm 2^\circ\text{C}$, 상대습도 $50 \pm 5\%$ 의 조건에서 표준가스 발생기를 이용하여 알고자하는 유기용제농도를 변화시켜 가면서 일정 농도의 유기용제 가스를 발생시킨다음 시험용 확산포집기를 일정시간 동안 폭로챔버안에 넣어서 폭로시킨 다음 흡착된 유기용제의 양을 분석하였다. 챔버의 농도는 활성탄관법을 이용하여 채취하여 가스크로마토그래프로 분석하였다. 또한 참고로 가스포집용 실린지로 챔버안의 공기를 채취하여 가스크로마토그래피로 분석하여 챔버안의 농도를 확인하였다. 챔버안의 농도를 확인하면서 일정시간 확산포집기를 챔버속에서 폭로시킨 후 꺼내어 분석하여 활성탄소섬유안에 흡착된 유기용제 양을 결정한 후 전에 보고된 자료(변상훈 등, 1993)의 식을 이용하여 시료포집속도를 구하였다.

ㄷ. 시간에 따른 흡착농도의 변화

MIBK, 톨루엔, PCE의 발생농도를 $2 \times \text{STD}$ 의 농도, 온도는 $24 \pm 2^\circ\text{C}$, 습도 $10 \pm 5\%$ 에서 15분에서 8시간까지 폭로시킨 후 시간에 따른 흡착량을 분석하여 농도변화 및 시료포집속도의 변화를 보았다.

ㄹ. 기류의 영향

작업장이 폐쇄되고 외진곳 등에서는 기류가 거의 흐르지 않는 경우를 가정해볼

수 있다. 이러한 경우를 가정하여 챔버 속의 기류를 거의 흐르지 않게 하고 실험하였으며, 반대로 작업장의 기류가 강할 때를 가정하여 실험실 챔버 속의 기류를 높여서 실험하였다.

실험챔버 속의 기류를 0.00 m/sec, 0.01-0.02 m/sec, 0.3 m/sec, 0.6 m/sec로 변화시켜 가면서 시험용 확산포집기를 일정시간 폭로시킨 후 흡착된 유기용제의 양을 분석하였다.

ㄱ. 역확산

작업장중 유기용제 농도가 고농도로 폭로된 후 상당기간 동안 매우 낮은 농도로 계속될 경우에 만일 흡착된 유기용제가 역으로 확산되어 시료의 손실이 일어난다면 상당한 문제가 될 수 있다. 역확산의 발생여부를 알기 위하여 6개의 시험용 확산포집기를 2시간동안 2 x STD의 농도로 폭로시키고 그 중 3개를 꺼내어 바로 분석하고 나머지 포집기는 깨끗한 공기 분위기에서 0.2 - 0.4 m/sec의 기류에서 2시간동안 방치후 분석하였다.

ㄴ. 저장안정성

시료를 포집한 후 분석시간까지 상온 혹은 냉장온도 조건에서 시간이 걸릴 경우가 있다. 시간의 경과에 따라 유기용제의 흡착제와의 반응 및 상호간의 복합적인 반응으로 인한 손실 등의 영향을 평가하기 위하여 총 12 개를 1 x STD 의 농도에서 2시간 실험실 폭로 챔버에서 폭로시키고 첫 번째 세트는 바로 분석하고 두 번째 세트는 상온에서 3주 보관 후 분석하였으며 세 번째 세트는 2 °C 의 냉장고 속에 보관한 후 분석하여, 폭로시킨 후 바로 분석한 것과 비교하여 보았다.

IV. 실험결과

1. 탈착효율

탈착효율은 활성탄에 대한 오염물질의 양, 활성탄의 양, 탈착용제의 양과 종류, 다른 극성용매의 공흡착, 탈착시의 온도조건, 분석전의 오염물의 화학적 반응성 그리고 포집기의 포집효율에 따라 달라질 수 있다(Lautenberger 등, 1980). 이러한 영향 때문에 실제 탈착효율은 분석하기 전에 항상 결정하여야 한다. 표 3 에서와 같이 시험용 확산포집기가 83-101 % 인데 비해 활성탄관은 78-102 % 이었다. 흡착된 물질의 탈착정도를 보정하기 위한 탈착효율은 미국 국립산업안전보건연구원(NIOSH)에서는 75 % 이상 일때 사용하도록 권장하고 있다. 입상활성탄으로 제조된 흡착제 관에서는 메칠에칠케톤과 같은 극성유기용제의 경우 탈착효율이 78 % 혹은 그 이하로 나타나는데 활성탄소섬유로 제조한 확산포집기는 탈착효율이 5 % 이상 높게 나타났다. 활성탄의 경우 극성유기용제의 탈착효율이 떨어지는 것은 활성탄 표면에 케톤계와 같은 극성 유기용제의 비가역적 흡착(화학적흡착)이 낮은 회수율의 원인인 것으로 추정된다(Rudling 등, 1986). 현재 미국 국립산업안전보건연구원(NIOSH)에서는 메칠에칠케톤을 시료포집할 경우 야자껍질로 만든 활성탄대신에 탄소분자체(carbon molecular sieve)를 추천하고 있으며 미국 산업안전보건청(OSHA)에서는 실리카겔을 이용한 시료포집을 추천하고 있다.

Table 3. Desorption efficiency of charcoal tube and testing passive sampler

Components	Charcoal Tube		Testing Passive Sampler	
	Mean $\pm$ SD	CV	Mean $\pm$ SD	CV
n-Hexane	102 $\pm$ 2.9	0.03	93 $\pm$ 1.8	0.02
MEK	78 $\pm$ 4.4	0.06	83 $\pm$ 1.0	0.01
MIBK	93 $\pm$ 2.5	0.03	91 $\pm$ 1.9	0.02
DIBK	94 $\pm$ 3.2	0.04	92 $\pm$ 2.4	0.03
MCF	101 $\pm$ 1.7	0.01	96 $\pm$ 1.3	0.01
TCE	100 $\pm$ 1.6	0.02	97 $\pm$ 1.1	0.01
PCE	99 $\pm$ 1.4	0.01	97 $\pm$ 0.9	< 0.01
CB	96 $\pm$ 1.3	0.01	96 $\pm$ 0.7	< 0.01
Toluene	101 $\pm$ 1.2	0.02	101 $\pm$ 2.6	0.03
Xylene	98 $\pm$ 1.3	0.01	97 $\pm$ 2.1	0.02
Cumene	101 $\pm$ 1.5	0.02	98 $\pm$ 2.0	0.02

n=9

MEK :Methyl Ethyl Ketone, MIBK: Methyl Isobutyl Ketone

DIBK: Diisobutyl Ketone, MCF : Methyl Chloform, TCE: Trichloroethylene

PCE :Perchloroethylene, CB: Chlorobenzene

2. 시료포집속도결정

특정 유기용제에 대한 확산포집기의 시료포집속도는 포집기를 사용하기전에 알아야 한다. 시료포집속도를 알기위해서는 해당 유기용제 가스의 알고 있는 농도에 포집기를 폭로시켜서 실험적으로 아는 방법과 시료의 확산계수(D)를 근거로 시료포집속도를 계산하는 방법(Feigley, C.E. 등, 1988)이 있으나 실험실적 방법으로결정하는 것을 추천하고 있다. 본 연구에서는 공기중 유기용제에 대한 시료포집속도는 표준 가스 발생기에 의해 알고 있는 유기용제의 농도를 활성탄소섬유를 이용한 포집기로 포집하여 결정하였다.

농도에 따른 시료포집속도는 농도의 변화에 상관없이 거의 일정한 경향을 보여주었다. 비록 근사적인 시료포집속도를 Fick's의 확산 제 1법칙을 이용하여 정상상태 형태로 계산할 수 있을지라도 실제 포집속도는 여러가지 이유로 실험실적으로 검증하여야 하는데 a) 계산된 시료포집속도는 약간의 오차를 포함할 수 있는데, 특히 확산계수에서 일어날 수 있으며 b) Fick's식을 사용하여 만든 가정이 항상 참값이 아닐 수 있으며 c) 바람막이 혹은 기류의 영향을 없애기 위한 기구가 시료포집속도를 변화시킬 수도 있고 d) 시료포집케이스에 대한 분석물의 친화성과 같은 물리적 영향이 실제 시료포집속도를 방해할 수 있을지도 모르기 때문에 시료포집속도는 검증되어야 한다(Cassinelli 등, 1987).

표 4 에서와 같이 시료포집속도는 약 42 ml/min의 시료포집속도를 보여 주고 있으며, 활성탄을 분쇄하여 불활성 고분자에 흡착시켜서 제조한 T사 제품의 경우 시료포집속도는 20 - 40 ml/min이었으며 20 - 40 mesh 크기의 입상활성탄을 사용한 S사의 확산포집기의 경우는 10 - 16 ml/min로, 활성탄소섬유를 사용한 확산포집기의 시

료포집속도가 T사와 S사 보다도 높게 나타나고 있으며 그 원인은 시험용확산포집기의 확산길이가 짧으며, 흡착제의 흡착속도가 빠르기 때문인 것으로 추정된다.

그림 4 는 실험적으로 구한 시료포집속도를 유기용제의 확산계수의 함수로써 나타낸 것이다. 그림 4에서 볼수있는 것과 같이 확산계수가 증가함에 따라 약간씩 시료포집속도가 증가하는 형태로 나타났으나, 그 기울기는 낮았다. 위의 실험에서 구한 시료포집속도의 평균은 41.9 ml/min이었고 표준편차는 2.6 ml/min 그리고 변이계수(CV)는 0.06으로 나타나 각각의 시료포집속도와 비교적 큰 차이를 보이지 않았다. 참고로 입상활성탄으로 제조한 T사 제품의 시료포집속도는 위에서 실험한 것과 같은 유기용제와 비교하면 평균이 29.6 ml/min, 표준편차 3.2 ml/min, 변이계수(CV)가 0.10으로 시험용 포집기보다 약 11 ml/min 정도 시료포집속도가 낮게 나타나고 있다.

이론적으로 포집기의 시료포집속도는 ml/min 단위의 $D(A/L)$ 로 표현된다. A/L 이 일정하다면 포집속도는 유기용제의 분자크기와 역비례관계를 가지고 확산계수와 함수관계가 된다. 분자크기가 증가함에 따라 확산계수는 감소하고 따라서 시료포집속도는 감소하게된다. 만일 시료포집속도를 계산하고자 하면 $A/L = 11.78 \text{ cm}$ ($A=7.07\text{cm}^2$, $L=0.6\text{cm}$)이므로 이것을 각 유기용제의 Hirschfelder(Perry, 1984) 확산계수(D)와 연관시켜 시료포집속도를 구하여 표 4의 오른쪽에 나타내었으며 평균이 55.74 ml/min, 표준편차 7.06 ml/min 그리고 변이계수(CV)가 0.11로 실험적으로 구한 시료포집속도에 비해 계산에 의한 시료 포집속도는 약 33 % 정도 높게 나왔으며 이것은 공기 흐름속에서 시료 포집기면에 확산 경계층의 생성 (L을 증가시킴) 및 바람차단막(A를 감소 시킴)의 영향 그리고 흡착제 위 표면의 포화(L을 증가시키고 A를 감소 시킴)의 영향으로 추정된다.

Table 4. Sampling rate for ACF sampler

(24±2 °C, 50±5 %)

Components	Experimented sampling rate (ml/min)		Calculated sampling rate (ml/min)
	mean ± STD	CV	
n-Hexane	40.58 ± 1.91	0.05	56.24
MEK	45.94 ± 3.45	0.08	66.62
MIBK	41.29 ± 2.85	0.07	53.76
DIBK	39.50 ± 2.33	0.06	42.81
MCF	41.24 ± 1.21	0.03	59.06
TCE	41.29 ± 1.18	0.03	61.75
PCE	41.80 ± 6.22	0.15	55.53
CB	46.90 ± 1.38	0.03	57.37
Toluene	43.73 ± 2.09	0.05	58.43
Xylene	37.26 ± 3.36	0.09	52.85
Cumene	41.74 ± 2.50	0.06	48.75
Mean	41.93 ± 2.61	0.06	55.74

n=18

MEK : Methyl Ethyl Ketone, MIBK: Methyl Isobutyl Ketone
 DIBK: Deisobutyl Ketone, MCF : Methyl Chloroform, TCE: Trichloroethylene
 PCE : Perchloroethylene, CB : Chlorobenzene

실험 측정값과 이론 계산값의 비교

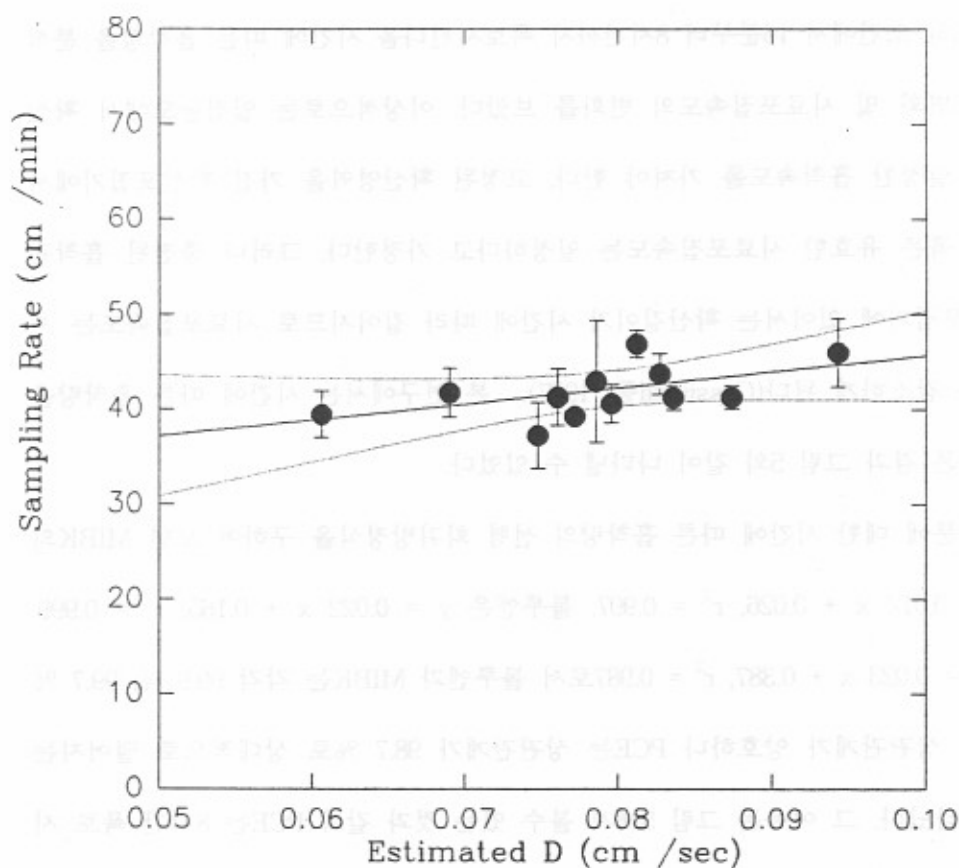


Fig. 4. Experimental sampling rates vs. estimated diffusion coefficients

3. 시간에 따른 흡착농도 변화

본 연구에서는 유기용제인 MIBK, 톨루엔, PCE의 발생가스를 온도 $24 \pm 2^\circ\text{C}$, 습도 $10 \pm 5\%$ 의 조건에서 16분부터 8시간까지 폭로시킨다음 시간에 따른 흡착량을 분석하여 농도변화 및 시료포집속도의 변화를 보았다. 이상적으로는 일정농도에서 확산포집기는 일정한 흡착속도를 가져야 한다. 고정된 확산영역을 가진 확산포집기에서 흡착속도 혹은 유효한 시료포집속도는 일정하다고 가정한다. 그러나 충전된 흡착관을 가진 포집기에 있어서는 확산길이 시간에 따라 길어지므로 시료포집속도는 시간에 따라 감소하게 된다(Cassinelli 등, 1987). 본 연구에서는 시간에 따른 흡착량을 분석하여 본 결과 그림 5와 같이 나타낼 수 있었다.

각각의 성분에 대한 시간에 따른 흡착량의 선형 회귀방정식을 구하여 보면 MIBK의 경우 $y = 0.012x + 0.026$, $r^2 = 0.997$, 톨루엔은 $y = 0.022x + 0.165$, $r^2 = 0.999$, PCE는 $y = 0.023x + 0.387$, $r^2 = 0.987$ 로서 톨루엔과 MIBK는 각각 99.9%, 99.7%로 비교적 상관관계가 양호하나 PCE는 상관관계가 98.7%로 상대적으로 떨어지는 것으로 나타났다. 그 이유는 그림 5에서 볼수 있는 것과 같이 PCE는 8시간 폭로시킨 후에 흡착량이 선형적으로 증가하지 않고 활성탄관법에 비해 낮게 나타났다.

이것을 미국 국립산업안전보건연구원(NIOSH)의 제안에 따른 참고농도의 $\pm 25\%$ 안에 측정농도가 들어가는가를 확인하기위해 본 실험에서 챔버의 농도를 활성탄관법을 기준으로 하여, 그림으로 나타내어보면 폭로시킨후 초기반응에 있어 확산포집기가 활성탄관법에 비해 약 2 배정도 높은 값을 보여 주었으며 30분 이후부터는 선형적인 시료포집속도를 유지하였다. 그러나 PCE의 경우 $2 \times \text{STD}$ 의 농도로 폭로시킨후 6시간까지는 선형적으로 증가하였으나 그이후 8시간 폭로하였을 경우는 시료포집속도

가 감소하는 것으로 나타났으나 활성탄관법을 기준으로 하였을 때 $\pm 25\%$ 범위안에 들어감을 나타내었다. 톨루엔과 PCE도 16분 폭로시 활성탄관법에 비해 약 2배정도 높은 값을 나타내었으나 30분 이후부터는 시료포집속도가 일정하게 유지되었으며 이는 Cassinelli 등(1985)이 이산화황(SO_2)을 입상활성탄을 이용한 기존의 상용화된 5가지 종류의 확산포집기로 포집하였을때, 모든 확산포집기에 대해서 초기반응(30분 이내)은 기준방법으로 측정한 실제농도보다 2 - 2.5배 정도 높게 나온 것과 일치하였다.

Table 5. Sampling rate variance with time

Time (min)	n	Sampling rate($\text{m}\ell/\text{min}$)		
		MIBK	Toluene	PCE
16	4	68.81	84.10	73.03
33	4	40.90	45.72	39.44
85	4	43.04	48.69	39.50
196	4	38.60	45.25	38.03
381	4	41.48	46.61	39.64
485	4	42.47	45.78	33.70

Table 6. Concentration Variation with Time

Time (min)	n	Concentration(ppm)		
		MIBK	Toluene	PCE
16	4	112.30	250.31	181.68
33	4	66.74	136.07	98.12
85	4	70.24	144.92	98.26
196	4	62.99	134.67	94.62
381	4	67.31	138.72	98.60
485	4	69.31	136.25	83.83
Concentration by active sampling	38	68.73	130.15	99.67

***: Sample loss

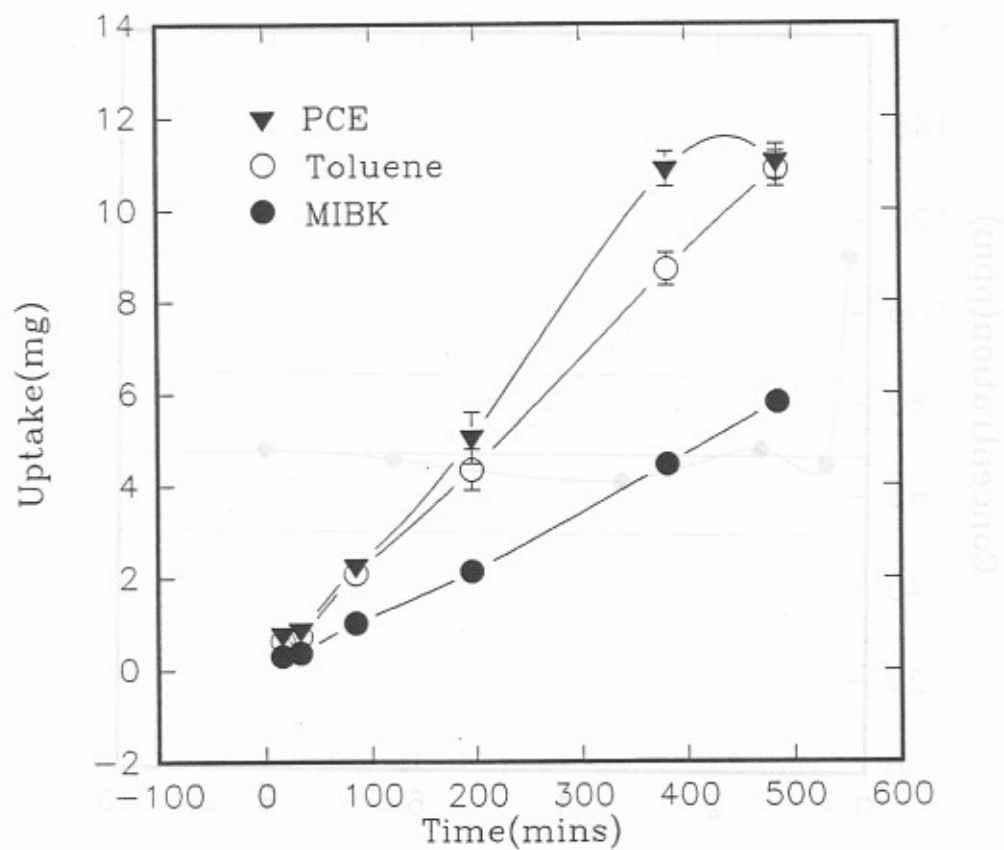


Fig 5. Uptake to ACF monitor with time

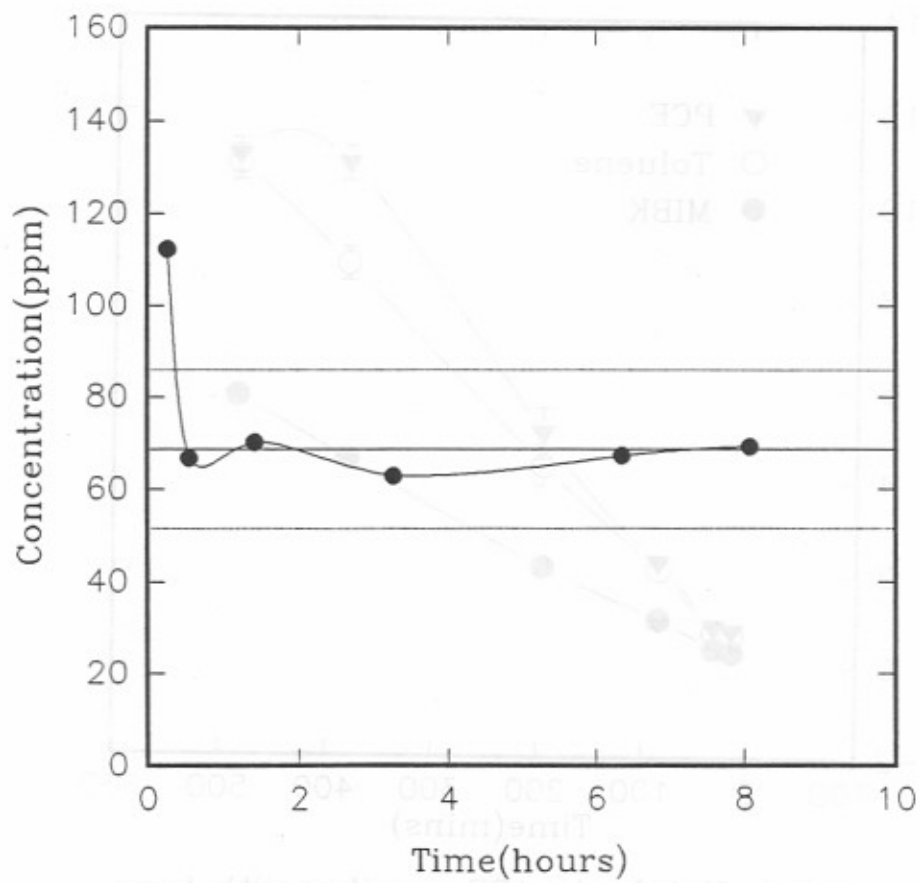


Fig. 6. Testing monitor response with respect to time for MIBK

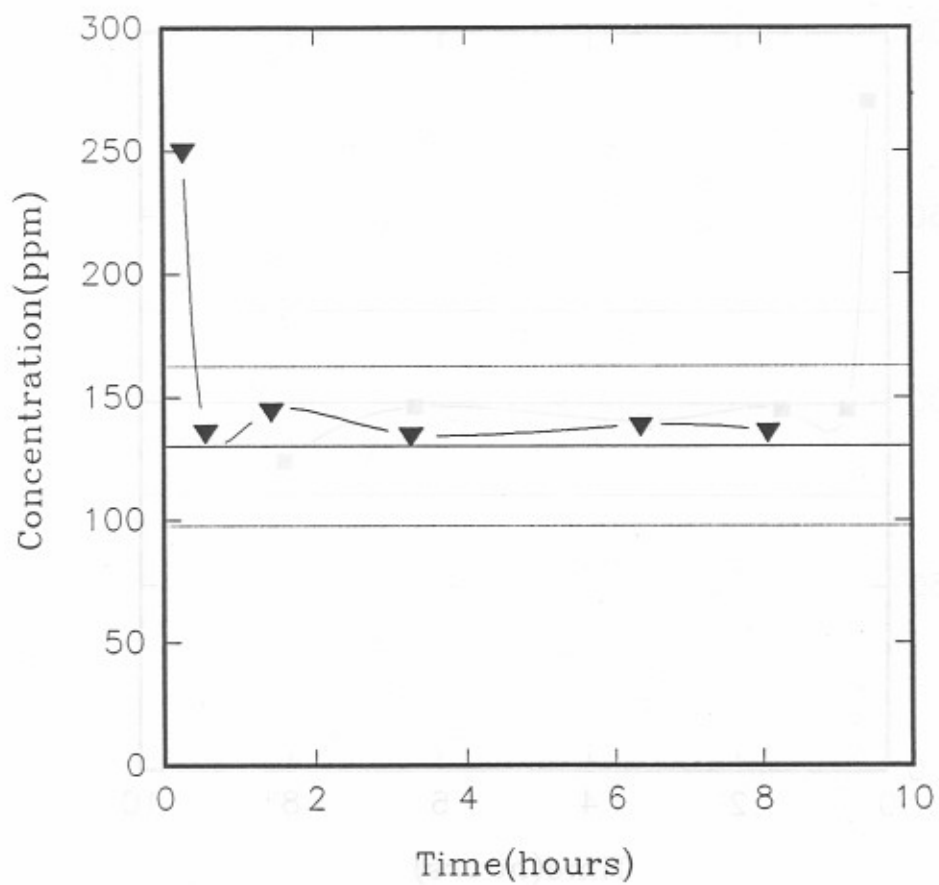


Fig. 7. Testing monitor response with respect to time for toluene

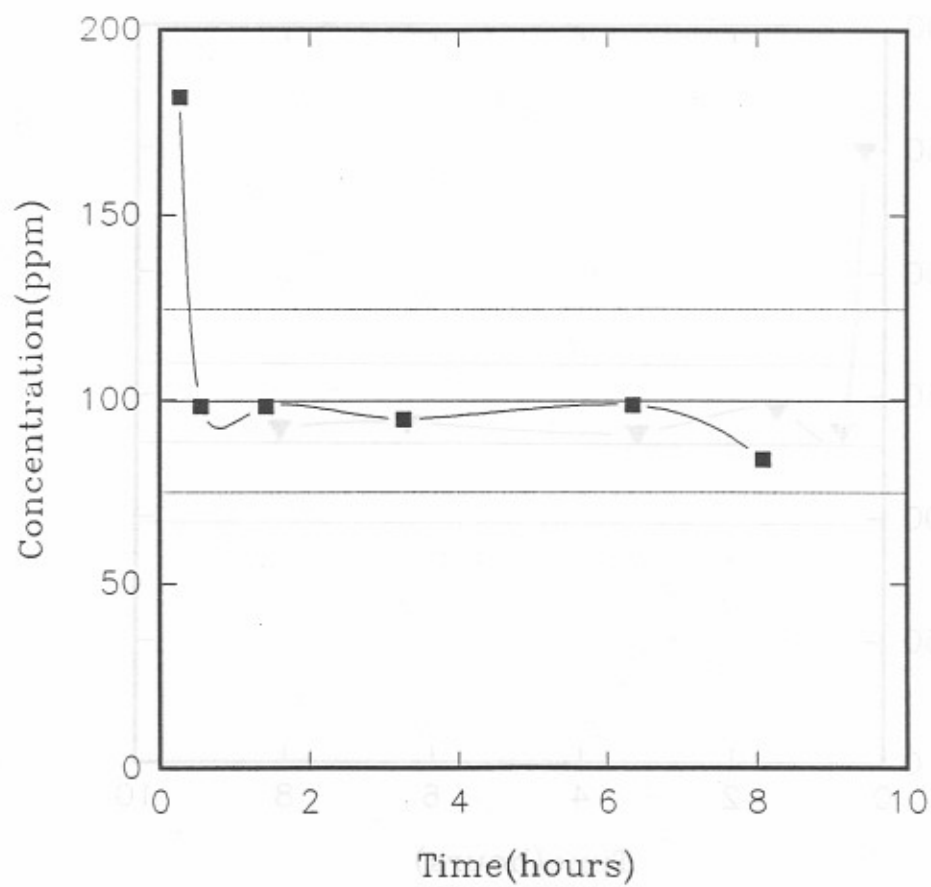


Fig. 8. Testing monitor response with respect to time for PCE

4. 기류의 영향

본 연구에서 챔버속의 기류를 0.00 m/sec로 하였을 경우에 활성탄관으로 측정한 챔버의 농도를 기준으로 하였을때 MIBK는 표 7에서 볼 수 있는것과 같이 54.19 %, 톨루엔은 60.43 %, PCE는 59.30 %로 낮게 나타났으며 챔버속의 기류를 0.02 m/sec로 하였을 경우는 MIBK는 66.63 %, 톨루엔은 72.62 % 그리고 PCE는 72.18 %로 시료포집속도가 기류를 0.00 m/sec로 하였을 경우에 비해 약간 증가하였으나 아직도 활성탄관법으로 측정한 농도보다 낮게 나왔으며 기류를 0.2 m/sec로 하였을 경우는 MIBK, 톨루엔, PCE가 각각 102.48 %, 112.09 %, 109.93 %로 시료가 제대로 포집됨을 알 수 있었으며, 챔버 속의 기류를 0.6 m/sec로 하였을 경우 활성탄관 농도에 비해 MIBK는 99.53 %, 톨루엔은 105.98 %, PCE는 105.27 %로 활성탄관법으로 측정한 농도와 비슷하게 나타났다. 이것을 그림으로 나타내어 본 결과 그림 9와 같이 기류속도가 낮아짐에 따라 시료포집농도가 참고농도보다 떨어지며 기류가 0.00 m/sec일 때는 실제 챔버 농도의 54-60 %, 0.01 m/sec일 때는 67-73 %로 유기용제 종류에 상관없이 비슷하게 낮은 시료포집이 되었고 기류가 흐르지 않을수록 시료의 포집량은 적었으며, 이러한 현상은 고갈(starvation)현상이 일어나는 것으로 기류가 거의 흐르지 않을때 시료포집기 표면위에 대류(convection)와 관련한 외부저항의 증가에 기인한 것으로 여겨진다.

Table 7. Concentration measured at different face velocity

Face velocity (m/sec)	n		MIBK	Toluene	PCE
0.00	3	Mean(ppm)	23.04	32.06	18.37
		STD	2.40	4.69	1.99
		CV	0.10	0.14	0.11
0.01	3	Mean(ppm)	28.33	38.55	22.36
		STD	1.29	2.79	1.10
		CV	0.05	0.07	0.05
0.2	3	Mean(ppm)	43.56	59.48	34.06
		STD	1.69	2.44	1.26
		CV	0.04	0.04	0.04
0.6	3	Mean(ppm)	42.31	56.23	32.61
		STD	0.66	1.53	0.38
		CV	0.02	0.03	0.01
Concentration by charcoal (active)	12	Mean(ppm)	42.51	53.06	30.98
		STD	5.29	5.15	1.98
		CV	0.12	0.10	1.98

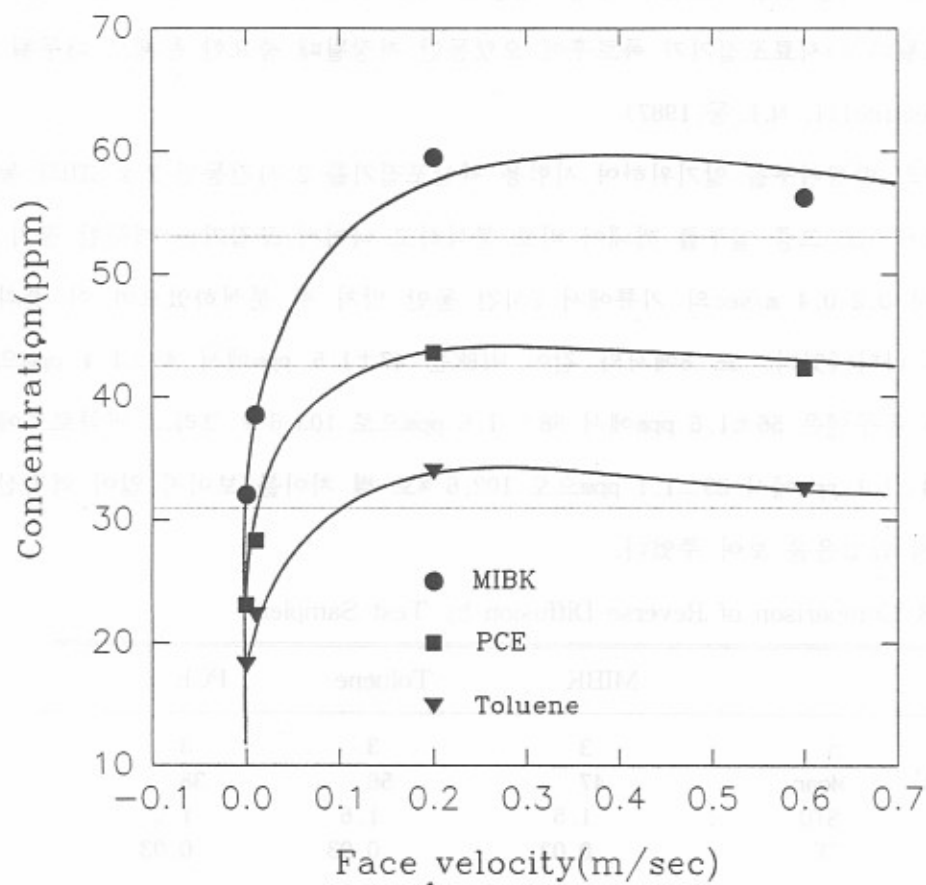


Fig. 9. Concentration measured of different face velocity

5. 역확산

역확산은 흡착제에 약하게 흡착되는 유기용제에 대해서 영향을 줄 수 있으며 a) 흡착된 유기용제가 수증기를 포함한 다른 물질과 흡착부위에 경쟁적으로 흡착할때 b) 고농도의 유기용제에 폭로된후 상당기간동안 매우 낮거나 거의 오염이 없는 분위기에 폭로될때 c) 시료포집기가 폭로후에 오랫동안 저장될때 중요한 문제로 대두될 수 있다(Cassinelli, M.E. 등, 1987).

역확산의 발생여부를 알기위하여 시험용 확산포집기를 2 시간동안 2 x STD의 농도로 폭로시키고 그중 일부를 꺼내어 바로 분석하고 나머지 포집기는 깨끗한 공기 분위기에서 0.2-0.4 m/sec의 기류에서 2시간 동안 방치 후 분석하였으며 이 결과를 표 8에 나타내었다. 표 8에서와 같이 MIBK는 47±1.5 ppm에서 49±1.4 ppm으로 104.3 % 톨루엔은 56±1.6 ppm에서 58±1.6 ppm으로 103.6 % 그리고 퍼클로로에틸렌은 38±1.1 ppm에서 39±1.1 ppm으로 102.6 %로 별 차이를 보이지 않아 역확산이 일어나지 않았음을 보여 주었다.

Table 8. Comparison of Reverse Diffusion by Test Sampler

		MIBK	Toluene	PCE
A*	n	3	3	3
	Mean	47	56	38
	STD	1.5	1.6	1.1
	CV	0.03	0.03	0.03
B**	n	3	3	3
	Mean ± SD	49	58	39
	STD	1.4	1.6	1.1
	CV	0.03	0.03	0.03
B/A(%)		104.3	103.6	102.6

A* : Only exposure to 2 x STD for 2 hours

B** : Sampling for 2 hours(2 x STD) and exposure to clean air for 2 hours

6. 저장 안정성

시험용 확산포집기를 이용하여 채취한 시료를 상온($24 \pm 2^\circ\text{C}$)와 냉장온도(2°C)에 3주 및 5주 동안 보관한 후 분석한 결과는 표 9와 같았다. 시료를 포집하여 바로 분석한 결과치와 비교하면 상온에서 3주 보관후는 95-104 %로 나타났으며 5주동안 냉장보관후는 95-98% 정도로 나타났다. 보관기간과 온도에 따른 큰 변이는 관찰할 수 없었다.

Table 9. Storage stability of testing sampler

Date of Analysis	Storage Condition		MIBK	Toluene	PCE
Day 1	RT	Mean(ppm)	23.67	51.79	66.31
		STD	1.36	3.23	3.26
		CV	0.06	0.06	0.05
Week 3	RT*	Mean(ppm)	22.81	53.70	68.06
		STD	1.38	3.00	3.92
		CV	0.06	0.06	0.06
		Recovery	96.37	103.69	102.64
Week 4	RF**	Mean(ppm)	22.57	50.49	64.69
		STD	0.96	2.47	2.74
		CV	0.04	0.05	0.04
		Recovery	95.35	97.49	97.56

n = 4

* RT : Room Temperature

** RF : Refrigeration

V. 고 찰

활성탄소섬유는 섬유상 흡착제로 미세공(micropore)으로 이루어져 있을 뿐만 아니라 형태가 섬유상이기 때문에 현재 활성탄이 할수 없는 다양한 성형품이 개발되고 있고 흡착능력이 우수하여 주목을 받고 있다.

활성탄소 섬유에 대한 유기용제의 탈착효율은 극성유기용제인 MEK가 83 ± 1.0 %로 나타나 활성탄의 78 ± 4.4 %에 비해 비교적 높게 나타났다. 극성유기용제에 대한 활성탄의 탈착효율은 안규동등(1994)이 MEK의 경우 63.1 ± 5.7 %, 한진구등(1995)은 71.45 %로 NIOSH에서 추천하고 있는 75 %이상에 못미치는 것으로 나타나고 있으며 본 연구에서도 CS_2 단독으로 탈착하였을 경우 73.6 - 82.4 %로서 75 %이하로 탈착효율이 떨어지는 경우도 있었다. 기존 활성탄을 사용할 경우 탈착용매의 개선 혹은 흡착제의 변경등이 필요하나 활성탄소섬유의 경우 83 ± 1.0 %로 탈착효율이 만족할 만하다고 볼 수는 없으나 NIOSH에서 추천하고 있는 75 % 이상은 넘는 것으로 나타났다.

시료포집속도는 실험실적으로 결정하는 것이 가장 바람직하다. 그러나 이러한 방법은 실험 포집기가 폭로된 실제 농도를 알기 위하여 정교한 실험장치와 다중 검증장치가 필요하다. 만일 결과를 바르게 얻기 위해서 혹은 대략적인 결정을 하기 위해서는 이러한 장치로 시료포집속도를 측정하는 것이 실제적이 아닐 수 있다. 시료포집속도를 계산하여 평가하는 방법은 실험적으로 결정된 확산계수 혹은 추정된 확산계수를 이용한 식에 근거를 둔다. 실험적인 확산계수가 단지 제한된 수의 성분들에 대해서 응용될 수 있는 반면에 식은 특정 물리적 성능 데이터를 이용하면 어떤 성분에 대해서도 응용할 수 있다. 확산포집기가 이상적으로 작용하지 않을 수도 있고 확산계수의 추정이 정확하지 않을 수도 있기 때문에 계산된 시료포집속도의 사용을 불확실하게 한다(Feigley 등, 1988).

시료포집기의 물리적 면적과 확산길이의 비에 대한 유효면적과 확산길이의 비는 실험적으로 구한 포집기의 시료포집속도가 이상적으로 구한 포집기의 시료포집속도보다 상당히 떨어지는 것으로 나타난다. Feigley 등(1988)은 3M과 Dupont 확산포집기

에 대해 제작사에서 제시한 실험적으로 구한 시료포집속도와 Feigley 등이 이상적으로 확산계수를 이용하여 구한 시료포집기의 시료포집속도는 평균적으로 27 %에서 61 %까지 차이가 난다고 보고하였다. 본 연구에서는 이상적으로 계산하여 구한 확산포집기는 실험적으로 구한 시료포집속도보다 8 %에서 50 %까지 더 높게 나타났으며 이러한 원인은 이상적으로 계산한 확산포집기에 비해 시료포집면의 바람차단막, 시료포집기면의 확산, 경계층 생성 그리고 흡착제 위의 표면으로 부터 포화에 따른 확산경로증가 및 면적의 감소에 따른 것으로 추정된다.

GASBADGE™로 실험한 Tompkin등(1977)은 면속도가 7.5 cm/sec 이상이라면 확산포집기에 대한 기류의 영향은 거의 없을 것이라는 것을 실험적으로 결정하였다고 했으나 이러한 결론을 뒷받침할 만한 실험결과를 제시하지는 않았다.

대부분의 작업장에서 일어나는 면속도는 최소한 0.15 - 0.23 m/sec(50 - 75 ft/min)이기 때문에 확산포집기의 작업장에서의 실제 적용에 있어 외부 경계층 저항의 영향은 거의 무시할 수 있을 정도이다. 그러나 작업장의 공기가 거의 흐르지 않는 외진곳에서 지역시료포집과 같은 방법은 오차가 날 수 있으므로 피하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

Fick's의 확산 제 1법칙에 따르면 활성탄에 흡착된 양, M(mg)은 시료포집속도 DA/L(cm³/min), 시간가중농도 C(mg/m³) 그리고 시료포집시간 t(min)의 함수이다 (Lantenberger 등, 1980).

$$M(mg) = DA/L(cm^3/min) \times C(mg/m^3) \times t(min)$$
포집기의 시료포집속도는 흡착되는 유기용제 가스의 확산계수(D)와 포집기의 횡단면면적(A)에 직접 비례하고 확산길이(L)에 반비례한다.

$$\text{Sampling rate}(cm^3/min) = D(A/L)$$

여기서, D(cm²/min) = Diffusion coefficient at 25 °C, 760 mmHg

$$A(cm^2) = \text{Cross-sectional area of the cavity}, \pi r^2$$

$$L(cm) = \text{Length of cavity}$$

만일 A/L이 일정하다고 가정하면 시료포집속도는 유기용제의 분자크기에 역으로 관계하는 가스의 확산계수의 함수이다. 분자의 크기가 증가함에 따라, 확산계수는 감소하고 따라서 시료포집속도도 감소한다. 이러한 확산계수는 또한 온도와 압력의

함수이다. 만일 포집된 량을 M , 확산계수를 D , 공기중 오염물질의 농도를 C_{∞} 이라 하면 $M \propto D \times C_{\infty}$ 이고 온도에 관해서는 $D \propto T^{3/2}$, $C_{\infty} \propto T^{-1}$ 이므로 $M \propto T^{1/2}$ 이며 압력을 고려하면 $D \propto P^{-1}$, $C_{\infty} \propto P^1$ 따라서 $M \propto P^0$ 그러므로 $M \propto T^{1/2} \times P^0$ 가 되므로 포집된량 M 은 압력에 무관하게 된다 (Tompkins, 1977).

시험용 확산포집기를 이용하여 $24 \pm 2^{\circ}\text{C}$ $10 \pm 5\%$ RH의 조건에서 16분에서 8시간까지의 시간에 따른 농도변화를 본 결과 톨루엔, MIBK, PCE모두 초기시간(16분) 반응에서 기준방법으로 정한 활성탄관법에 의해 측정한 농도보다 약 2배정도 높게 나타났으며 이는 Cassinelli 등(1985)이 이산화황(SO_2)을 입상활성탄을 이용한 기존의 상용화된 5가지 종류의 확산포집기로 포집하였을때, 모든 확산포집기에 대해서 초기반응은 참고방법으로 측정한 실제농도의 2 - 2.5배 정도 높게 나온 것과 일치하였다. 그러나 30분 이후부터 8시간까지 거의 일정한 시료포집속도를 유지하였으나 PCE는 6시간 까지는 일정하게 유지되었으며 8시간 폭로시에는 시료포집속도가 떨어지고 있는 것으로 나타났다. PCE가 톨루엔이나 MIBK보다 더 빨리 흡착용량에 다달은 것은 PCE가 톨루엔이나 MIBK보다 분자량이 크며 분자구조의 기하학적 영향 때문인것으로 생각된다. 그러나 톨루엔, MIBK, PCE 모두 8시간까지 활성탄관법을 기준으로 하였을 경우 NIOSH에서 추천하고 있는 25 % 밖으로 벗어나지 않았다.

본 연구에서는 활성탄소섬유(KF-1500)를 확산포집기의 흡착제로 적용하였을때의 유기용제 포집시 기본성능에 관해 연구하였으며 활성탄관법을 기준으로하여 비교하였기 때문에 앞으로 정밀한 참농도를 측정하여 활성탄관법과 확산포집기법의 유기용제 포집시 정밀도 및 정확도 등을 검증할 필요가 있다. 또한 상용 확산포집기와 유기용제에 대한 습도영향 비교평가 및 작업장 비교실험등 좀 더 심도 있는 연구가 진행되어야 할 것이다.

VI. 결론

활성탄소섬유를 이용하여 제조한 확산포집기를 실험실 폭로챔버에서 폭로시킨 다음 시료포집속도, 시간에 따른 측정농도변화, 기류속도에 따른 농도변화 등의 영향을 평가하여 본 결과 아래와 같은 실험결과를 얻었다.

1. 활성탄소섬유 흡착제의 경우 탈착효율이 MIBK, 톨루엔등 유기용제에 대하여 83-101 %로서 야자 껍질로 만든 활성탄에 비해 탈착효율이 떨어지지 않았으며 MEK등 극성 유기용제에 대해서는 탈착효율이 활성탄에 비해 다소 우수하게 나타났다.

2. 실험실 챔버 온도 24 ± 2 °C, 상대습도 55 ± 5 % 조건에서 농도를 변화시켜 가면서 케톤계, 방향족 탄화수소계, 할로젠계 화합물등 11종의 유기용제에 대하여 시료포집속도를 측정하여 본 결과 평균적으로 42 ml/min (37-46 ml/min)으로 나타났으며 확산계수(D)를 이용하여 계산한 시료포집속도는 실험적으로 구한 시료포집속도보다 약 33 % 정도 높게 나타났다.

3. 시험용 확산포집기를 이용하여 24 ± 2 °C, 상대습도 10 ± 5 % 조건에서 15분에서 8시간까지의 시간에 따른 농도 변화를 실험하여 본 결과 처음에는 시료포집속도가 활성탄관법에 비해 높게 나타났으며 30분이상 시간이 경과함에 따라 포집효율이 점 일정하게 유지되는 것으로 나타났으나 6시간이후에는 PCE의 경우 시료포집속도가 감소하는 것으로 나타났다.

4. 기류를 변화시켜 가면서 챔버속의 농도를 측정하여 본 결과 기류를 0.00 m/sec로 하였을 경우에는 기준 농도에 비해 40-46 % 정도 낮게 나타났으며 0.02 m/sec일 경우에는 27-34 %정도 낮게 나왔으나 0.2 m/sec 이상에서는 기준농도와 비슷하게 나왔다.

5. 활성탄소 섬유로 포집기를 만들어 2 x STD의 농도로 폭로한 후, 깨끗한 공기중에 폭로하여 역확산 여부를 측정하여 본 결과 바로 측정한 것과 별차이를 보이지 않았으며 따라서 역확산은 일어나지 않았음을 알 수 있었다.

6. 시료를 포집하여 상온에서 3 주 및 냉장 온도에서 5주 동안 보관한 다음 바로 분석한 것과 비교하여 본 결과 별 차이를 발견하지 못하였다. 따라서 저장 온도 및 기간에 따른 시료의 손실은 일어나지 않았다.

참고문헌

- 노동부 : 유해물질의 허용농도, 노동부고시 제 91-21호, 1991
- 박미진, 윤충식, 백남원 : 확산포집기를 이용한 공기중 유기용제 포집에 관한 연구, 한국산업위생학회지, 제4권 2호, 1994
- 변상훈, 박승현, 오세민: 확산포집기를 이용한 공기중 유기용제 분석방법에 관한 연구, 한국산업안전공단, 산업보건연구원, 1993
- 안규동, 연유용, 이병국: 확산형 포집기와 활성탄관을 이용한 공기중 혼합 유기용제 측정에 관한 연구, 한국산업위생학회지, 제 4권 2호, 1994
- 한진구, 노영만, 김현옥: 확산포집기로 공기중 혼합유기용제 포집시 온도와 상대습도가 포집효율에 미치는 영향, 한국산업위생학회지, 제 5권 2호, 1995
- Bamberger, R.L., G.G.Esposito, B.W.Jacobs, G.E.Podolak and J.F.Mazur: *A New Personal Sampler for Organic Vapors. Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 39: 701-708(1978).
- Cassinelli ME, Hull DR, Crable JV, Teass AW: *An alternative approach to workplace air monitoring, National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH)*, 1987, 190-202
- Cassinelli ME, Hull RD and Cuendet PA: *Performance of sulfur dioxide passive monitor Am. Ind Hyg Assoc J* 1985: 46(10):599-608
- Feigley, C.E. and Chastain, J.B.: *An experimental comparison of three diffusion samplers exposed to concentration profiles of organic vapors. Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 43: 227-234(1982).
- Feigley, C.E. and Lee, B.M.: *Determination of Sampling Rates of Passive Samplers for Organic Vapors Based on Estimated Diffusion Coefficients. Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 48: 873-876 (1987)
- Hirayama T and Ikeda M: *Applicability of activated carbon felt to the*

- dosimetry of solvent vapor mixture. Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 40:1091-1096(1979)
- James, R.C.: *The Toxic Effects of Organic Solvents, Industrial Toxicology*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1985.
- Luigi Parmeggiani : *Solvents, industrial, Encyclopaedia of occupational health and safety*, 1983: 2085-2088
- Lautenberger W.J., Kring EV, Morello JA: *A new personal badge monitor for organic vapors. Am Ind Hyg Assoc J* 1980: 41(10): 737-747
- Noble Js, Strang CR and Michael PR: *A comparison of active and passive sampling devices for full-shift and short-term monitoring of formaldehyde, Am Ind Hyg Assoc J* 1993: 54(12): 723-732
- Palms ED, Gunnison AF : *Personal monitoring devices for gas contaminants, Am Ind Hyg Assoc J*, 1973:34:78
- Perry, RH, Green DW and Maloney Jo : *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th New York McGraw Hill Book Co., 1984
- Rando RJ, Hammad YY, Chang SN: *A diffusive sampler for personal monitoring of toluene diisocyanate(TDI) exposure, Am Ind Hyg Assoc J* 1989: 50(1): 8-14
- Rudling J and Bjorkholm E: *Ann. Occup. Hyg.*, 1986, 30, 319-327
- Yao C, Krueger D.C.: *A multipurpose industrial hygiene controlled atmosphere testing chamber. Am Ind Hyg Assoc J* 1993: 54(6):313

Appendix 1.

Hirschfelder Equation

$$D_g = \frac{BT^{3/2} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}}{\rho \gamma_{12}^2 I_D}$$

여기서

D_g = gas diffusivity (cm^2/sec)

$$B = [10.7 - 2.46 \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}] \times 10^4$$

T = absolute temperature($^{\circ}\text{K}$)

M_1, M_2 = molecule weights of components 1 and 2

P = absolute pressure (atm)

γ_{12} = collision diameter $\text{\AA}$

$$= (\gamma_1 + \gamma_2)/2$$

I_d = collision integral for diffusion function of kT/ϵ_{12}

$$\frac{\epsilon_{12}}{k} = \sqrt{\left(\frac{\epsilon_1}{k}\right) \left(\frac{\epsilon_2}{k}\right)}$$

k = Boltzmann constant

$$= 1.38 \times 10^{-6} \text{ erg/}^{\circ}\text{K}$$

ϵ_{12} = energy of molecular interaction(ergs)

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_1}{k} &= 1.15 T_b \\ &= 1.92 T_m \end{aligned}$$

T_b = temperature of component boiling point($^{\circ}\text{K}$)

T_m = temperature of component melting point($^{\circ}\text{K}$)

여기서 위의 표현들을 합하여 간단히 하면,

$$\frac{\epsilon_1}{k} = \text{air value}(97^\circ\text{K})$$

$$\frac{\epsilon_{12}}{K} = \sqrt{(97^\circ\text{K})(1.15T_b)}$$

$$\frac{kT}{\epsilon_{12}} = \frac{298.15}{\sqrt{(97^\circ\text{K})(1.15T_b)}} = \frac{28.2}{\sqrt{T_b}}$$

$$\gamma_2 = 1.18(V_2)^{1/3}$$

$$\gamma_1 = 3.62$$

$$\gamma_{12}^2 = [(3.62 + 1.18V_2^{1/3})12]^2$$

위의 표현과 값을 모두 합하면, 처음식은 아래와 같이 표현될 수 있다.

$$D_g = \frac{[22.03 - 5.07\sqrt{0.0345 + 1/M_2}][\sqrt{0.0345 + 1/M_2}]}{I_d(3.62 + 1118V_2^{1/3})^2}$$