

AC 및 ACF에 포집된 혼합 유기용제의 열탈착 방법에 따른 분석 및 평가

원정일 · 김기환* · 신창섭*

충북과학대학 환경생명과학과, 충북대학교 안전공학과*

Analysis and Assessment by Thermal Desorption Method of Mixed Organic Solvents Collected on Activated Carbon(AC) and Activated Carbon Fiber(ACF)

Jung Il Won · Ki Hwan Kim* · Chang Sub Shin*

Department of Environment Engineering, Chungbuk Science College

*Department of Safety Engineering, Chungbuk National University**

Abstract

This study was conducted to evaluate desorption efficiencies accuracy and precision by CS₂ and thermal desorption method for polar and non-polar organic solvents collected on activated carbon(AC), activated carbon fiber(ACF), carbosieve SIII, materials tested were Methyl alcohol, n-Hexane, Benzene, Trichloroethylene, Methyl isobutyl ketone and methyl cellosolve acetate and six different concentration levels of samples were made.

The results were as follows ;

1. Accuracy on kind adsorbent and desorption method was low. In case of CS₂ desorption solvent, Overall B and Overall CV on AC and ACF were 43% and 6.63%, respectively. In case of thermal desorption method, accuracy of thermal desorption method appeared higher than solvent desorption method by AC 18.0%, 3.54%, ACF 2.6%, 2.57%, Carbosieve SIII 13.7% and 1.97%, respectively.
2. In the concentration level III, accuracy of thermal desorption method on adsorbent was in order as follow ; ACF > Carbosieve SIII > AC in the methyl alcohol and Carbosieve SIII > ACF > AC in the rest of them all subject material and Concentration levels showed good precision at EPA recommend standard ($\leq 30\%$)
3. DEs by type of organic solvent adsorbent and desorption method are as follows ; In the case that desorption solvent is CS₂, DE of Methyl alcohol is AC 47.5%, DE of all materials is ACF about 50%. In the case of thermal desorption method, DE of Methyl alcohol is AC 82.0%, ACF 97.4%, Carbosieve SIII 86.3%. DE of the later case is prominently improved more than one of the former. In particular, Except that DE of EGMEA is ACF 88.5%, DE of the rest of it is more than 95% which is recommend standard MDHS 72.

With the result of this study, in order to measure various organic solvent occurring from the working environment, in the case of thermal desorption method, we can get the accurate exposure assessment, reduce the cost, and use ACF as thermal desorption sorbent which is available with easy.

I. 서 론

급속한 경제 성장에 따른 산업구조의 고도화 및 다양화로 인하여 유기용제는 많은 사업장에서 널리 사용되는 물질중의 하나로, 종류도 매우 다양해져 400여종 이상이 되고 사용량도 매년 10%이상 증가하고 있다¹⁾. 사업장에서 사용되고 있는 유기용제는 지방족, 방향족 또는 할로젠화 탄화수소 등의 비극성 유기용제와 알콜류, 케톤류, 에스테르류 등의 극성 유기용제가 혼재되어 사용되고 있으며 휘발성이 매우 크고 유지류를 녹이고 스며드는 성질이 있어 이를 취급하는 근로자의 호흡기를 통해 흡입되거나, 피부로 흡수되어 건강장해를 일으키기 쉽다²⁾.

유기용제에 의한 건강장해를 예방하기 위해서는 유기용제의 사용 실태파악과 정확한 작업환경측정 및 평가를 통한 작업환경관리가 산업위생학적 견지에서 매우 중요하다고 생각할 수 있다³⁾. 산업안전보건법에서는 유기용제 취급 근로자의 건강보호를 위해 정기적으로 작업환경측정을 해야 할 12개의 유기용제 업무 및 54종의 유기용제 종류를 정하고 있으며, 이러한 법적 규정에 의해 대부분의 사업장은 6개월에 1회이상 측정을 하고 있다⁴⁾. 유기용제 폭로 평가를 위한 작업환경 측정에는 유기용제 특성에 적합한 고체흡착관/용매탈착법을 사용하고 있으나 특정 유기용제를 제외한 대부분의 유기용제에 대해서는 활성탄관/이황화탄소법을 가장 많이 사용하고 있다. 그러나, 활성탄관/이황화탄소법은 작업환경중 비극성 유기용제의 경우에는 매우 정확한 측정값을 제시할 수 있어 전세계적으로 널리 사용되고 있으나 알콜류, 케톤류 등의 극성유기용제는 증기압이 낮고 반응성이 있는 아민류, 페놀류, 알데하이드류에는 탈착효율이 매우 낮으며, 강한 흡착력과 흡착상에서의 반응으로 인한 손실로 ppb수준의 낮은 농도 범위에서 탈착효율이

낮은 단점이 있다⁵⁾. 또한 유기용제를 탈착시키는 전처리 과정에서 인체에 유해한 고가의 용매를 사용하고, 노동 집약적이며 수동적인 시료 전처리 업무로 인한 측정 오차가 발생하며, 측정시료를 용매로 회석시킴에 따른 감도(검출한계)저하^{6, 7)}에 따라 벤젠 등 노출기준이 낮아지고 있는 물질의 저농도 검출에 영향을 미치고 있다.

이와 같이 활성탄관/이황화탄소법의 많은 단점으로 인해 혼합유기용제에 대한 근로자 폭로 평가를 정확히 측정하는데는 제한점이 많다.

활성탄관/이황화탄소법의 일부 문제점을 해결하기 위해 N,N-Dimethyl formamide(DMF), 2-Butoxyethoxy ethanol, Methanol 등을 혼합한 보조용매를 사용하여 유기용제의 탈착효율을 향상시키기 위한 연구가 행하여지고 있으나 대부분의 극성유기용제에 대해서는 미국국립산업안전보건연구원(NIOSH)에서 권장하는 작업환경중 유기용제의 탈착효율 75%이상에는 미치지 못하고 있을 뿐만 아니라 사업장에서 사용하고 있는 유기용제는 극성, 비극성 유기용제가 혼재하고 있어 그 성분을 정확히 파악할 수 없는 경우 보조 탈착용매에 의한 유기용제가 근로자에게 노출되고 있는 것으로 평가하는 문제가 있음이 제시되고 있다⁸⁾. 최근 식품의향, 토양오염 및 대기중 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)분석에 널리 응용되고 있는 열탈착법(thermal desorption method)은 열과 이동상가스를 이용하여 고체흡착체에 흡착된 유기용제를 탈착시켜 가스크로마토 그래프(GC)로 직접 전송하는 방법으로 용매를 사용하지 않는다^{9, 10)}. 열탈착법은 열탈착장치내에서 탈착된 분석대상물질을 필요시 100%까지 GC로 전송이 가능하기 때문에 우수한 감도와 전처리 업무의 자동화가 가능하고 99%이상의 탈착효율을 얻을수 있으며 옥외 작업장에 존재하는 ppb-ppt 범위의 유기용제 측정이 가능하다. 또한, 수작업이 없고

인체에 유해한 용매를 사용하지 않으며 시료의 보관기간이 길고 시료채취 흡착관을 100회 정도 반복 사용할 수 있는 장점이 있다^{11,12}. 그러나 탈착된 시료는 단지 1회 주입으로 종결되며 열탈착 장치와 상용화된 열탈착용 고체 흡착관의 가격이 매우 고가이고, 유지 관리가 쉽지 않으며 단일 시료당 분석에 걸리는 시간이 긴 단점이 있다¹².

최초의 고체 흡착관/열탈착법은 1979년 Richard. H. Brown에 의해 weak sorbent(약한 흡착제)를 사용하여 열탈착/GC분석을 통한 대기중 휘발성 유기용제의 PPb 농도 수준까지 측정을 하기 위해 개발되었으며 이 방법이 영국보건안전청(health and safety executive, HSE)의 MDHS 2(method for the determination of hazardors substances)에 채택¹³된 것을 시작으로 선진국은 열탈착 관련 공정시험법을 많이 개발해 오고 있으며 지금까지 개발된 주요 국가의 측정분석법을 보면 영국MDHS 시리즈(MDHS 2에서 80), 미국EPA(TO-1에서 18), 미국NIOSH (Method 2549), 미국 ASTM(The american society for testing and materials), 네덜란드 표준법(NVN 2968에서 2796), 유럽 표준법(EN 484에서 1232)⁹이 있으며, 또한 국제 표준화기구(international organization for standardization, ISO)는 VOCs, C3~C10 탄화수소류, 아크릴로니트릴(acrylonitrile)등을 대상으로 국제 규격화 작업을 추진하고 있는 등 혼합유기용제 측정의 정확성을 높이고 종래의 유기용제 분석에 사용되는 용매탈착법의 대체방법으로 열탈착용 다공성 흡착제의 개발과 활용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

그러나 국내 산업위생분야에서는 오세민등이¹² 열탈착/GC/FID를 이용한 저농도 B.T.X 분석의 정확도 및 정밀도 평가에 대한 연구가 수행되었으나 열탈착용으로 상용화되어 있는 흡착제인 Tenax TA, Chromosorb 106을 이용하여 활성탄관/이황화탄소법으로도 비교적 탈착효율이 우수한 벤젠, 톨루엔, 크실렌을 대상으로한 실험으로 인해 작업환경 중에서 발생하는 다양한 유기용제의 정확한 측정을 위한 연구로는 미약하다고 사료되며, 연구에 사용된 흡착제가 매우 고가로 경제성이 낮으며, 흡착제의 종류에 따라 선택적으로 유기용제를 흡착하여 미지의 혼합유기용제가 발생하는 작업환경에서

의 유기용제 포집에는 문제점으로 제기 되고 있다. 따라서 본연구의 목적은 열탈착용 고체 흡착제로 상용화는 되지 않았으나 가격이 매우 저렴하고 흡착제로 널리 이용되고 있는 활성탄(activated carbon, AC)과 활성탄보다 비표면적이 커 흡착능력이 우수하면서 안정성과 재생성이 좋으며, 표면기공 분포의 특성에 따라 탈착이 쉽게 이루어지는 장점을 갖고 있는 활성탄 섬유(activated carbon fiber, ACF)의 탈착특성을 평가함으로써 작업환경에서 발생하는 유기용제 측정용 열탈착 흡착관을 개발하고자 하였다.

II. 실험 장치 및 방법

1. 실험재료

1.1 열탈착용 흡착관 제작

본 연구에 사용한 흡착제는 비표면적과 벤젠의 흡착능력등이 우수한 셀룰로오스계 활성탄 섬유를 사용하였으며, 활성탄 섬유와 비교하기 위해 유기용제 측정에 일반적으로 이용되는 20/40meah의 상활성탄을 사용하였다.

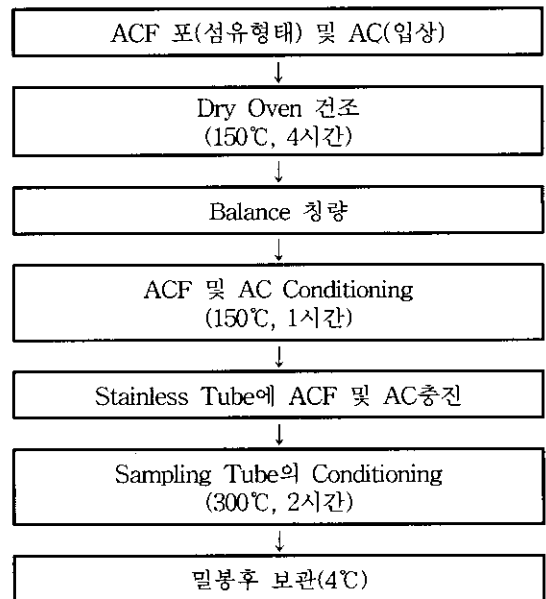


Fig. 1. Preparation of sampling tube using ACF and AC.

흡착관은 길이 90mm, 외경 6.3mm, 내경 5.0mm 인 Stainless steel(Perkin-Elmer, UK)관을 사용하였고, 사용전에 150℃의 진공오븐에서 4시간 열처리하였으며 활성탄 및 활성탄 함유 150mg을 충전한 흡착관은 Fig. 1과 같은 절차로 제작하였다.

제작된 흡착관은 열탈착분석기의 자동시료주입구에 장착한 후 300℃에서 2시간 조건화(conditioning)를 실시하여 흡착제내의 불순물을 제거하였다.

1.2 대상물질

열탈착용 흡착제로 AC 및 ACF를 적용하기 위해 사용한 유기용제의 선정은 전국에 소재하고 있는 작업환경 측정기관 75개소에서 '98년도에 실시한 유기용제 취급사업장의 작업환경측정결과 공기중 혼합유기용제의 검출빈도가 높고, 인체에 유해성이 크며, 고전적 측정방법인 활성탄관/이황화탄소법으로 비교적 탈착효율이 낮은 유기용제등을 고려하여 알콜류인 메틸알콜(Aldrich, USA), 케톤류인 메틸이소부틸케톤(Aldrich, USA, MIBK), 지방족탄화수소인 n-헥산(Aldrich, USA), 방향족탄화수소인 벤젠(Aldrich, USA) 할로젠 화합물인 트리클로로 에틸렌(Aldrich, USA, TCE), 글리콜에테르류인 메틸셀로솔브아세테이트(Aldrich, USA, EGMEA)를 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 실험 대상으로 사용한 6종류 유기용제의 물리적 성질은 Table 1에 한국, 미국, 일본 등 일부 선진국의 허용기준은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Physical properties of the subject Substance

Solvents	MF ¹⁾	MW ²⁾	Purity (%)	Density (g/ml)	Boiling Point
n-Hexane	C ₆ H ₁₄	86.17	99	0.66	68.9
Trichoroethylene(TCE)	C ₂ HCl ₃	131.38	99	1.46	113.7
Benzene	C ₆ H ₆	78.1	100	0.88	80.1
Methyl Isobutyl ketone (MIBK)	C ₈ H ₁₆ O	100.18	100	0.8	118.0
Methyl alcohol	CH ₄ O	32.1	100	0.79	64.7
Methyl cellosolve acetate (EGMEA)	C ₈ H ₁₆ O ₂	118.1	99	1.01	145

1) MF : Molecular Formula
2) MW : Molecular Weight

Table 2. Occupational exposure values by type of the national

Solvents	Korea	Japan	USA	
	PPM (mg/m ³)	PPM (mg/m ³)	OSHA-PEL PPM(mg/m ³)	ACGIH-TLVs PPM(mg/m ³)
n-Hexane	50(176)	50(176)	500(1,800)	50(176)
Trichoroethylene(TCE)	50(269)	50(269)	100(538)	50(269)
Benzene	10(30)	10(30)	1(3)	0.5(1.5)
Methyl Isobutyl ketone (MIBK)	50(205)	50(205)	50(205)	50(205)
Methyl alcohol	200(260)	200(260)	200(260)	200(260)
Methyl cellosolve acetate (EGMEA)	5(24)	5(24)	25(120)	5(24)

2. 실험방법

2.1 시료조제

시료조제 양은 흡착관에 포함된 총포집공기량 10ℓ를 기준으로 하였으며¹⁴⁾ 시료의 농도 수준은 유기용제 취급작업장에서 근로자의 노출수준 범위를 고려하였으며 우리나라 노출기준(KPEL)의 0.01 TLV에서 2.5TLV까지 6개 농도수준으로 Table 3과 같이 계산하였다. 모든 시료는 10μℓ용량의 미량 주사기(Hewlett Packard, Australia)를 이용하여 GC의 Packed Column injector에 장착된 흡착관에 carrier gas(N₂)를 0.1ℓ/min로 흘러가게 하면서 조제된 액상 시료를 주입하고 10분동안 기화시켜 흡착하였으며 매번 흡착시 마다 흡착관을 300℃에서 10분간 조건화 시켜 공시료 시험(blank test)을 거친 다음 사용하였다^{15, 16)}.

2.2 시료분석

본 연구에서의 시료분석은 작업환경분야에서 열탈착법을 이용한 측정분석공정시험법으로 가장 널리 이용되고 있는 영국보건안전청(HES)의 MDHS72 방법에 따라¹⁷⁾ 자동열탈착 장치와 연결된 ATD 400/Autosystem GC/FID(Perkin-Elmer, UK)를 이용하였으며, 용매탈착법의 경우 미국국립산업안전보건연구원(NIOSH)의 분석방법에 따라 실시했다¹⁸⁾. 사용된 ATD 400/GC system의 구성 및 분석조건은 Table 4와 같다.

Table 3. Korean Permissible Exposure Limits(KPEL) for selected solvents and spiked amount of analysis.

Solvents	KPEL		S.G*	Spiked amount(mg/sample)					
	ppm	mg/m'		Level I	Level II	Level III	Level IV	Level V	Level VI
MeOH	200	260	0.791	0.0198	0.1976	0.9878	1.9755	3.9510	4.9388
n-Hexane	50	180	0.659	0.0163	0.1631	0.8155	1.6310	3.2621	4.0776
Benzene	10	30	0.874	0.0044	0.0437	0.2183	0.4366	0.8731	1.0914
TCE	50	270	1.463	0.0217	0.2173	1.0863	2.1726	4.3451	5.4314
MIBK	50	205	0.801	0.0199	0.1992	0.9962	1.9925	3.9850	4.9812
EGMEA	5	16	1.009	0.0050	0.0499	0.2497	0.4995	0.9989	1.2486

* S.G : Specific gravity(@25°C)

Table 4. ATD 400 and GC System Conditions for analysis

System	Parameters	Conditions
Thermal Desorption Apparatus (ATD)	Tarp Desorb Temp	300°C
	Tarp Desorb Time	5min
	Valve Temp	180°C
	Cold Trap Temp	
	Low	-15°C
	High	320°C
	Trap Hold	3min
	Line Temp	200°C
	Pressure	26psi
	Desorb Flow	40ml/min
	Sample Baking	300°C, 10min
	Inlet Split	25ml/min
	Outlet Split	50ml/min
	Injection Vol	1μl
Split ratio	20 : 1	
Carrier Gas	N ₂	
Gas Chromatography (GC)	Detector	FID
	Injection Volume	1μl
	Oven 1st Temp.	50°C
	Oven 2nd Temp	70°C
	Oven 3rd Temp	130°C
	Injector Temp	200°C
	Detector Temp	250°C
	Column	HP-1 (25m×0.32mm×0.52μm)
Split ratio	86 : 1	

2.3 자료분석

2.3.1 정확도와 정밀도

대상물질의 표준용액을 이용하여 조제된 시료로 평가하였으며 탈착효율(desorption efficiency, DE)은 MDHS 72 방법에 따라 표준용액의 주입량과 검출량을 이용하여 식 (1)과 같이 산출했다¹⁷⁾. 편차(trueness 또는 bias, B)는 100%를 기준값으로 탈착효율의 평균(mean)을 이용하여 식 (2)와 같이 산출했다^{15, 19)}.

$$DE(\%) = \frac{\text{검출량}}{\text{주입량}} \times 100 \quad (1)$$

$$B(\%) = \text{mean} - 100 \quad (2)$$

변이계수(coefficient of variation, CV)는 탈착효율의 평균과 표준편차(standard deviation, SD)를 이용하여 식 (3)과 같이 구했다^{18, 19)}.

$$CV(\%) = \frac{SD}{\text{mean}} \times 100 \quad (3)$$

본 연구에서는 분석과정에 한하여 정확도(accuracy) 및 정밀도(precision)를 평가했으며 정확도는 탈착효율의 편차와 정밀도로, 정밀도는 탈착효율의 변이계수로 평가했다¹⁹⁾.

III. 결과 및 고찰

1. 흡착제 종류 및 탈착방법에 따른 정확도

본 연구는 활성탄(AC), 활성탄섬유(ACF)와 열탈착용 흡착제로 상용화 되어있는 Carbon molecular sieves류인 Carbosieve SIII 3종류의 흡착제에 6개 농도수준의 대상물질을 흡착시켜 이황화탄소(CS₂)를 사용한 용매탈착과 열탈착법으로 분석하였을 때 각 대상물질의 농도수준별 정확도를 평가하기 위해 탈착효율의 변이계수를 산출하여 분석정확도(analytical precision)를 평가하였고 100%를 기준으로 탈착효율의 분석편차(analytical bias)를 산출하여 분석정밀도와 함께 분석정확도를

평가했으며 그 결과를 Table 5에서부터 Table 9까지 나타내었다.

Table 5에 나타낸 바와 같이 AC/CS₂방법을 이용한 경우 대상물질과 농도수준별 정확도를 보면 메틸알콜의 통합편차 및 통합변위계수가 절대치로서 각각 43%와 6.63%로 정확도가 가장 낮았고, 다음순으로 메틸셀로솔브아세테이트가 14%와 1.28이었으며 이외의 물질은 3.6~11.8%와 0.72~1.06%로 비교적 높은 정확도를 나타내고 있었다. 농도수준별로 보면 메틸알콜은 모든 농도수준에서 편차와 변이계수가 크게 나타나 정확도가 낮았으며 나머지 물질은 Level I의 저농도 수준에서만 편차와 변위계수가 크게 나타났으며 농도수준이 높아질수록 낮아지는 경향을 보이고 있었다. Table 6의 ACF/CS₂방법을 이용한 경우에는 모든 대상물질과 농도수준에서 편차와 변위계수가 커 정확도와 정밀도가 매우 낮은 것을 알 수 있었다.

Table 7, 8의 AC 및 ACF의 열탈착방법을 이용한 경우에는 이황화탄소로 탈착하였을 때 메틸알콜에서 크게 나타났던 통합편차와 변위계수가 AC는 절대치로서 각각 18.0%와 3.54%, ACF는 2.6%와 2.57%로 비교적 높은 정확도를 나타내었으며 농도수준별은 대부분 대상물질의 Level I에서 편차와 변이계수가 크게 나타났으나 용매탈착법보다는 정확도와 정밀도가 높은 것을 알 수 있었다.

Table 9의 Carbosieve SIII/TDS 방법을 이용한 경우에는 메틸알콜의 통합편차가 13.7%로 가장 컸으며 나머지 물질은 0.8~6.0%로 비교적 작게 나타났다. 또한 통합변위계수는 메틸셀로솔브아세테이트가 2.87%로 가장 컸으며 나머지 물질은 1.22~2.48%로 비교적 높은 정확도를 보이고 있었다. 정확도는 분석결과와 채택된 기준값과의 일치정도라고 정의되며 편차와 정밀도(precision)양쪽에 적용된다.

채택된 기준값은 분석결과와 비교를 위한 기준값으로 과학적인 원칙에 근거한 이론 값 또는 설정된 값으로부터 산출되며 정밀도는 구해진 각각의 분석결과들의 일치정도라고 정의되며 편차는 채택된 기준값을 기준으로 하여 분석결과와 평균값과의 일치정도 또는 분석결과와 기대치와의 차이라고 할 수 있다¹⁹⁾.

Table 5. Accuracy of AC/CS₂ for methods of mixed organic solvents by concentration level

Solvents ¹⁾	Conc. Level	Mass spiked(mg)	Mass found./mg (mean ± SD)	DE, % ²⁾ (mean ± SD)	CV % ³⁾	B % ⁴⁾
MeOH	I	0.0198	ND	ND	ND	ND
	II	0.1976	0.1133±0.0012	57.3±0.6	1.05	-42.7
	III	0.9878	0.5086±0.0214	51.5±0.4	0.78	-48.5
	IV	1.9755	1.1130±0.0081	56.3±0.4	0.71	-43.7
	V	3.9510	2.2820±0.0429	57.8±16.5	28.55	-42.2
	VI	4.9388	3.0671±0.0500	62.1±1.0	1.61	-37.9
Overall				47.5±3.2	6.63	-43.0
n-Hexane	I	0.0163	0.0216±0.0001	132.5±0.6	1.21	32.5
	II	0.1631	0.1844±0.0020	113.1±1.3	1.15	13.1
	III	0.8155	0.8916±0.0020	109.3±0.3	0.27	9.3
	IV	1.6310	1.7438±0.0132	106.9±0.9	0.84	6.9
	V	3.2621	3.4090±0.0213	104.5±0.7	0.67	4.5
	VI	4.0776	4.2651±0.0398	104.6±1.0	0.96	4.6
Overall				111.8±0.8	0.72	11.8
Benzene	I	0.0044	0.0063±0.0001	143.1±1.3	0.96	43.1
	II	0.0437	0.0467±0.0006	106.8±1.5	1.40	6.8
	III	0.2183	0.2241±0.0007	102.6±0.3	0.29	2.6
	IV	0.4366	0.4383±0.0036	100.4±0.9	0.90	0.4
	V	0.8731	0.8688±0.0049	99.5±0.6	0.60	-0.5
	VI	1.0914	1.0737±0.0101	98.4±1.0	1.02	-1.6
Overall				108.5±0.9	0.83	8.5
TCE	I	0.0217	0.0245±0.0002	112.6±1.2	1.07	12.6
	II	0.2173	0.2327±0.0026	107.1±1.2	1.12	7.1
	III	1.0863	1.1434±0.0033	105.3±0.3	0.29	5.3
	IV	2.1726	2.2460±0.0181	103.4±0.9	0.87	3.4
	V	4.3451	4.4862±0.0207	103.2±0.5	0.49	3.2
	VI	5.4314	5.5285±0.0702	101.8±1.3	1.28	1.8
Overall				105.6±0.9	0.85	5.6
MIBK	I	0.0199	0.0245±0.0005	122.9±2.5	2.03	22.9
	II	0.1992	0.1946±0.0020	97.7±1.1	1.13	-2.3
	III	0.9962	1.0006±0.0040	100.4±0.4	0.40	0.4
	IV	1.9925	1.9896±0.0189	99.9±1.0	1.00	-0.1
	V	3.9850	4.0341±0.0258	101.2±0.6	0.59	1.2
	VI	4.9812	4.9598±0.0502	99.6±1.0	1.00	-0.4
Overall				103.6±1.1	1.06	3.6
EGMEA	I	0.0050	0.0038±0.0002	75.3±2.3	3.05	-24.7
	II	0.0499	0.0351±0.0004	70.4±0.8	1.14	-29.6
	III	0.2497	0.2207±0.0012	88.4±0.5	0.57	11.6
	IV	0.4995	0.4610±0.0044	92.3±0.9	0.98	-7.7
	V	0.9989	0.9619±0.0046	96.3±0.5	0.52	-3.7
	VI	1.2486	1.1678±0.0173	93.5±1.4	1.50	-6.5
Overall				86.0±1.1	1.28	-14.0

1) Number of samples by each concentration level : 3

2) DE : Desorption Efficiency

3) CV : Coefficient of variation, Overall CV : mean of CV on all concentration level.

4) B : bias, Overall B : mean of bias on all concentration level.

Table 6. Accuracy of ACF/CS₂ for methods of mixed organic solvents by concentration level

Solvents ¹⁾	Conc. Level	Mass spiked(mg)	Mass found./mg (mean ± SD)	DE, % ²⁾ (mean ± SD)	CV % ³⁾	B % ⁴⁾
MeOH	I	0.0198	0.0234 ± 0.0052	118.3 ± 26.4	22.32	18.3
	II	0.1976	0.2305 ± 0.0553	116.6 ± 27.8	23.84	16.6
	III	0.9878	0.3431 ± 0.0621	34.7 ± 6.3	18.16	-65.3
	IV	1.9755	0.4222 ± 0.0397	21.4 ± 2.0	9.35	-78.6
	V	3.9510	0.6556 ± 0.0306	16.6 ± 0.8	4.82	-83.4
	VI	4.9388	0.7520 ± 0.0548	15.2 ± 1.1	7.24	-84.8
Overall				53.8 ± 10.7	19.89	-46.2
n-Hexane	I	0.0163	0.0124 ± 0.0011	76.3 ± 6.9	9.04	-23.7
	II	0.1631	0.0871 ± 0.0180	53.4 ± 11.1	20.79	-46.6
	III	0.8155	0.4277 ± 0.0022	52.4 ± 0.3	0.57	-47.6
	IV	1.6310	0.8413 ± 0.0686	51.6 ± 4.2	8.14	-48.4
	V	3.2621	1.6581 ± 0.0288	50.8 ± 6.2	12.21	-49.2
	VI	4.0776	2.1487 ± 0.1089	52.7 ± 2.7	5.12	-47.3
Overall				56.2 ± 5.2	9.25	-43.8
Benzene	I	0.0044	0.0044 ± 0.0005	100.6 ± 12.0	11.96	0.6
	II	0.0437	0.0291 ± 0.0057	66.5 ± 13.1	19.7	-33.5
	III	0.2183	0.1206 ± 0.0004	55.3 ± 0.2	0.36	-44.7
	IV	0.4366	0.2314 ± 0.0182	53.0 ± 4.2	7.93	-47.0
	V	0.8731	0.4465 ± 0.0095	51.1 ± 1.1	2.15	-48.9
	VI	1.0914	0.5794 ± 0.0266	53.1 ± 2.4	4.52	-46.9
Overall				63.3 ± 5.5	8.69	-36.7
	I	0.0217	0.0230 ± 0.0049	105.7 ± 22.4	21.19	5.7
	II	0.2173	0.1217 ± 0.0328	56.0 ± 15.1	26.96	-44.0
	III	1.0863	0.6957 ± 0.0585	64.0 ± 5.4	8.44	-36.0
	IV	2.1726	1.3785 ± 0.1354	63.4 ± 6.2	9.98	-36.6
	V	4.3451	2.4324 ± 0.0655	56.0 ± 1.5	2.68	-44.0
	VI	5.4314	2.9491 ± 0.2476	54.3 ± 4.6	8.47	-45.7
Overall				66.6 ± 9.2	13.81	-33.4
MIBK	I	0.0199	0.0148 ± 0.0025	74.1 ± 12.5	16.89	-25.9
	II	0.1992	0.1059 ± 0.0148	53.1 ± 7.5	14.12	-46.9
	III	0.9962	0.5117 ± 0.0089	51.4 ± 0.9	1.75	-48.6
	IV	1.9925	1.0248 ± 0.0481	51.4 ± 2.4	4.67	-48.6
	V	3.985	2.0032 ± 0.0564	50.3 ± 2.2	4.37	-49.7
	VI	4.9812	2.6270 ± 0.1011	52.7 ± 2.0	3.8	-47.3
Overall				55.5 ± 4.6	8.29	-44.5
EGMEA	I	0.0050	0.0039 ± 0.0007	77.2 ± 13.3	17.23	-22.8
	II	0.0499	0.0282 ± 0.0048	56.5 ± 11.9	21.06	-43.5
	III	0.2497	0.1257 ± 0.0092	50.3 ± 3.6	7.16	-49.7
	IV	0.4995	0.2434 ± 0.0047	48.7 ± 1.0	2.05	-51.3
	V	0.9989	0.4824 ± 0.0160	48.3 ± 1.2	2.48	-51.7
	VI	1.2486	0.6230 ± 0.0297	49.9 ± 2.4	4.81	-50.1
Overall				55.2 ± 5.6	10.15	-44.9

1) Number of samples by each concentration level : 3

2) DE : Desorption Efficiency

3) CV : Coefficient of variation. Overall CV : mean of CV on all concentration level.

4) B : bias, Overall B : mean of bias on all concentration level.

Table 7. Accuracy of AC/TDS for methods of mixed organic solvents by concentration level

Solvents ¹⁾	Conc. Level	Mass spiked(mg)	Mass found./mg (mean \pm SD)	DE, % ²⁾ (mean \pm SD)	CV % ³⁾	B % ⁴⁾
MeOH	I	0.0198	0.0147 \pm 0.0004	74.4 \pm 2.0	2.69	-25.6
	II	0.1976	0.1516 \pm 0.0214	76.7 \pm 3.6	4.69	-23.3
	III	0.9878	0.7330 \pm 0.0456	74.2 \pm 4.6	6.20	-25.8
	IV	1.9755	1.6845 \pm 0.0160	85.3 \pm 0.8	0.94	-14.7
	V	3.9510	3.6159 \pm 0.0285	91.5 \pm 0.8	0.87	-8.5
	VI	4.9388	4.4428 \pm 0.2637	90.0 \pm 5.4	6.00	-10.0
Overall				82.0 \pm 2.9	3.54	-18.0
n-Hexane	I	0.0163	0.0160 \pm 0.0018	98.2 \pm 10.8	10.99	-1.8
	II	0.1631	0.1548 \pm 0.0310	94.9 \pm 3.1	3.27	-5.1
	III	0.8155	0.7521 \pm 0.0139	92.2 \pm 1.7	1.84	-7.8
	IV	1.6310	1.5144 \pm 0.0274	92.9 \pm 1.8	1.94	-7.1
	V	3.2621	3.1344 \pm 0.2077	96.1 \pm 6.4	6.66	-3.9
	VI	4.0776	4.0131 \pm 0.0659	98.4 \pm 1.6	1.63	-1.6
Overall				95.5 \pm 4.2	4.40	-4.6
Benzene	I	0.0044	0.0043 \pm 0.0005	97.7 \pm 10.7	10.95	-2.3
	II	0.0437	0.0411 \pm 0.0099	94.1 \pm 2.6	2.76	-5.9
	III	0.2183	0.2042 \pm 0.0046	93.5 \pm 2.1	2.25	-6.5
	IV	0.4366	0.4332 \pm 0.0117	99.2 \pm 2.7	2.72	-0.8
	V	0.8731	0.8543 \pm 0.0141	97.9 \pm 1.6	1.63	-2.1
	VI	1.0914	1.0813 \pm 0.0091	99.1 \pm 0.8	0.81	-0.9
Overall				96.9 \pm 3.4	3.51	-3.1
TCE	I	0.0217	0.0207 \pm 0.0030	95.5 \pm 13.9	14.55	-4.5
	II	0.2173	0.2030 \pm 0.0204	93.4 \pm 2.1	2.25	-6.6
	III	1.0863	1.0712 \pm 0.0246	98.6 \pm 2.3	2.33	-1.4
	IV	2.1726	2.1376 \pm 0.0412	98.4 \pm 1.9	1.93	-1.6
	V	4.3451	4.0894 \pm 0.0831	94.1 \pm 1.9	2.02	-5.9
	VI	5.4314	5.0477 \pm 0.0372	92.9 \pm 0.7	0.75	-7.1
Overall				95.5 \pm 3.8	3.98	-4.5
MIBK	I	0.0199	0.0185 \pm 0.0025	92.8 \pm 12.3	13.25	-7.2
	II	0.1992	0.1795 \pm 0.0309	90.1 \pm 4.8	5.33	-9.9
	III	0.9962	0.9120 \pm 0.0213	91.6 \pm 2.2	2.40	-8.4
	IV	1.9925	1.8896 \pm 0.0327	94.8 \pm 1.7	1.79	-5.2
	V	3.985	3.8872 \pm 0.0818	97.5 \pm 2.0	2.05	-2.5
	VI	4.9812	4.9647 \pm 0.0295	99.7 \pm 0.6	0.60	-0.3
Overall				94.4 \pm 3.9	4.13	-5.6
EGMEA	I	0.0050	0.0039 \pm 0.0005	78.0 \pm 9.0	11.54	-22.0
	II	0.0499	0.0378 \pm 0.0235	75.8 \pm 6.5	8.60	-24.2
	III	0.2497	0.2084 \pm 0.0112	83.5 \pm 4.5	5.39	-16.5
	IV	0.4995	0.4205 \pm 0.0161	84.2 \pm 3.3	3.92	-15.8
	V	0.9989	0.8478 \pm 0.0601	85.7 \pm 6.0	7.00	-14.3
	VI	1.2486	1.0958 \pm 0.0347	87.8 \pm 2.1	2.39	-12.2
Overall				82.5 \pm 5.2	6.30	-17.5

1) Number of samples by each concentration level : 3

2) DE : Desorption Efficiency

3) CV : Coefficient of variation, Overall CV : mean of CV on all concentration level.

4) B : bias, Overall B : mean of bias on all concentration level.

Table 8. Accuracy of ACF/TDS for methods of mixed organic solvents by concentration level

Solvents ¹⁾	Conc. Level	Mass spiked(mg)	Mass found./mg (mean±SD)	DE, % ²⁾ (mean ±SD)	CV % ³⁾	B % ⁴⁾
MeOH	I	0.0198	0.0181±0.0006	91.6±3.2	3.49	-8.4
	II	0.1976	0.1925±0.0013	97.4±2.0	2.05	-2.6
	III	0.9878	1.0107±0.0404	102.3±4.1	4.01	2.3
	IV	1.9755	1.9255±0.0414	97.5±2.1	2.15	-2.5
	V	3.9510	3.9665±0.1051	100.4±2.7	2.69	0.4
	VI	4.9388	4.6976±0.0114	95.1±0.3	0.32	-4.9
Overall				97.4±2.5	2.57	-2.6
n-Hexane	I	0.0163	0.0159±0.0002	97.5±1.0	1.03	-2.5
	II	0.1631	0.1633±0.0010	100.1±1.2	1.20	0.1
	III	0.8155	0.8001±0.0150	98.1±1.9	1.94	-1.9
	IV	1.6310	1.6407±0.0391	100.6±2.4	2.39	0.6
	V	3.2621	3.2287±0.1133	99.0±3.5	3.54	-1.0
	VI	4.0776	4.0451±0.0738	99.2±1.8	1.81	-0.8
Overall				99.1±2.0	2.02	-0.9
Benzene	I	0.0044	0.0045±0.0006	103.0±14.6	14.17	3.0
	II	0.0437	0.0443±0.0096	101.3±5.4	5.30	1.3
	III	0.2183	0.2173±0.0045	99.6±2.0	2.01	-0.4
	IV	0.4366	0.4202±0.0181	96.3±4.2	4.36	-3.7
	V	0.8731	0.8731±0.0084	100.0±1.0	1.00	0.0
	VI	1.0914	1.0579±0.0361	96.9±2.9	2.99	-3.1
Overall				99.2±4.9	4.92	-0.5
TCE	I	0.0217	0.0209±0.0013	96.3±6.1	6.33	-3.7
	II	0.2173	0.2121±0.0139	97.6±3.0	3.07	-2.4
	III	1.0863	1.0703±0.0387	98.5±3.6	3.65	-1.5
	IV	2.1726	2.1794±0.0247	100.3±1.2	1.19	0.3
	V	4.3451	4.2899±0.0731	98.7±1.7	1.72	-1.3
	VI	5.4314	5.3963±0.0853	99.3±1.6	1.61	-0.7
Overall				98.5±2.9	2.94	-1.6
MIBK	I	0.0199	0.0187±0.0025	93.8±12.5	13.40	-6.7
	II	0.1992	0.1821±0.0301	91.4±5.2	5.69	-8.6
	III	0.9962	0.8987±0.0139	90.2±1.4	1.55	-9.8
	IV	1.9925	1.8530±0.0472	93.0±2.4	2.58	-7.0
	V	3.985	3.8044±0.0365	95.5±0.9	0.94	-4.5
	VI	4.9812	4.8515±0.0224	97.4±0.5	0.51	-2.6
Overall				93.6±3.8	4.06	-6.5
EGMEA	I	0.0050	0.0043±0.0004	86.0±8.5	9.88	-14.0
	II	0.0499	0.0434±0.0093	86.9±5.8	6.67	-13.1
	III	0.2497	0.2198±0.0089	88.0±3.5	3.98	-12.0
	IV	0.4995	0.4503±0.0009	90.1±0.2	0.22	-9.9
	V	0.9989	0.8918±0.0147	90.2±1.5	1.66	-9.8
	VI	1.2486	1.1232±0.0124	90.0±1.4	1.56	-10.0
Overall				88.5±3.5	3.97	-11.5

1) Number of samples by each concentration level : 3

2) DE : Desorption Efficiency

3) CV : Coefficient of variation, Overall CV : mean of CV on all concentration level.

4) B : bias, Overall B : mean of bias on all concentration level.

Table 9. Accuracy of Carbosieve SIII/TDS for methods of mixed organic solvents by concentration level

Solvents ¹⁾	Conc. Level	Mass spiked(mg)	Mass found/mg (mean±SD)	DE, % ²⁾ (mean ±SD)	CV % ³⁾	B % ⁴⁾
MeOH	I	0.0198	0.0170±0.0004	85.9±2.3	2.68	-14.1
	II	0.1976	0.1648±0.0137	83.4±1.4	1.68	-16.6
	III	0.9878	0.8185±0.0156	82.9±1.6	1.93	-17.1
	IV	1.9755	1.7212±0.0373	87.1±1.9	2.18	-12.9
	V	3.9510	3.5036±0.0243	88.7±0.6	0.68	-11.3
	VI	4.9388	4.4390±0.1263	89.9±2.5	2.78	-10.1
Overall				86.3±1.7	1.97	-13.7
n-Hexane	I	0.0163	0.0160±0.0002	98.2±1.2	1.22	-1.8
	II	0.1631	0.1652±0.0149	101.3±1.6	1.58	1.3
	III	0.8155	0.8115±0.0143	99.5±1.8	1.81	-0.5
	IV	1.6310	1.6385±0.0088	100.5±0.6	0.60	0.5
	V	3.2621	2.9814±0.0446	91.4±1.4	1.53	-8.6
	VI	4.0776	3.7848±0.1570	92.8±3.9	4.20	-7.2
Overall				96.5±1.8	1.87	-2.7
Benzene	I	0.0044	0.0044±0.0001	100.1±2.3	2.30	0.1
	II	0.0437	0.0453±0.0084	103.6±1.2	1.16	3.6
	III	0.2183	0.2143±0.0010	98.2±0.5	0.51	-1.8
	IV	0.4366	0.4333±0.0057	99.2±1.3	1.31	-0.8
	V	0.8731	0.8717±0.0138	99.8±1.6	1.60	-0.2
	VI	1.0914	1.0326±0.0096	94.6±0.9	0.95	-5.4
Overall				99.3±1.3	1.31	-0.8
TCE	I	0.0217	0.0215±0.0006	98.9±2.8	2.83	-1.1
	II	0.2173	0.2219±0.0131	102.1±1.5	1.47	2.1
	III	1.0863	1.0784±0.0140	99.3±1.3	1.31	-0.7
	IV	2.1726	2.0859±0.0289	96.0±1.3	1.35	-4.0
	V	4.3451	4.0892±0.0943	94.1±2.2	2.34	-5.9
	VI	5.4314	5.1346±0.2334	94.5±4.3	4.55	-5.5
Overall				96.6±2.4	2.48	-2.5
MIBK	I	0.0199	0.0201±0.0003	101.0±1.5	1.49	1.0
	II	0.1992	0.2076±0.0136	104.2±1.3	1.25	4.2
	III	0.9962	0.9765±0.0121	98.0±1.2	1.22	-2.0
	IV	1.9925	1.9771±0.0074	99.2±0.4	0.40	-0.8
	V	3.985	3.7432±0.0519	93.9±1.3	1.38	-6.1
	VI	4.9812	4.6434±0.0579	93.2±1.2	1.29	-6.8
Overall				98.3±1.2	1.22	-1.8
EGMEA	I	0.0050	0.0046±0.0002	91.3±3.1	3.39	-8.7
	II	0.0499	0.0467±0.0076	93.5±2.0	2.14	-6.5
	III	0.2497	0.2322±0.0060	93.0±2.4	2.58	-7.0
	IV	0.4995	0.4677±0.0159	93.7±3.2	3.42	-6.3
	V	0.9989	0.9485±0.0422	95.9±4.2	4.38	-4.1
	VI	1.2486	1.2047±0.0078	96.5±1.2	1.24	-3.5
Overall				94.0±2.7	2.87	-6.0

1) Number of samples by each concentration level : 3

2) DE : Desorption Efficiency

3) CV : Coefficient of variation, Overall CV : mean of CV on all concentration level.

4) B : bias, Overall B : mean of bias on all concentration level.

미국 환경보호청(EPA)의 표준분석법 TO-17에서는 환경대기중 휘발성유기화합물의 시료채취와 모든 측정분석의 정밀도는 30%이내를 유지하도록 기준으로 정하고 있다²⁰⁾. 이 기준과 비교한 경우 AC/CS₂방법에서는 메틸알콜의 모든 농도수준과 노말헥산, 벤젠의 Level I 농도수준에서 30%를 초과하고 있었다. 이는 극성 및 비극성유기용제의 농도가 낮을수록 활성탄표면에 약간의 분석물질이 비가역적으로 항상 결합되어 있어 이황화탄소로는 탈착되지 않고 흡착제내에 존재하고 있는 결과라고 할 수 있다²¹⁾.

ACF/CS₂방법에서는 모든 대상물질의 Level I 농도수준에서는 30%이내 였으나 나머지 농도수준에서는 초과하고 있었다. 이러한 결과에 대해서는 변위계수가 매우 큰 것으로 보아 정확한 결과로 단정하기에는 부족하다고 사료된다. 3가지 흡착제의 열탈착방법을 이용한 경우에는 모든 대상물질과 농도수준에서 정밀도가 30%이내의 결과를 나타내고 있었다.

이는 Rainer A. Hallama등⁷⁾이 작업장에서 발생되는 에스테르류, 알콜류, 케톤류 및 알데히드류의 극성유기용제를 Carbosieve SIII, Carboxen 569, Carbopack B와 Tenax TA의 고체흡착제를 이용한 열탈착방법을 적용한 경우 모든 농도수준에서 5~25%의 정밀도를 나타낸 것과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

이상의 결과로 보아 용매탈착법보다 열탈착법의 정확도가 높은 것을 알 수 있었으며, 작업환경중에서 발생하는 혼합유기용제와 다양한 농도수준을 측정하기 위해서는 AC 및 ACF를 이용한 열탈착 방법으로 정확한 측정분석이 가능할 것으로 생각된다.

2. 흡착제 종류별 열탈착법의 정확도

본 연구에서 정확도 평가는 Table 3의 Level III로 6개의 시료를 조제하여 실시했다. 시료조제시 투입된양은 AC, ACF 및 Carbosieve SIII의 3개 흡착관에 채워진 총 공기량 10ℓ를 기준으로 할 경우 메틸알콜 75.0ppm, 노말헥산 23.0ppm, 벤젠 7.0ppm, 트리클로로에틸렌 20.0ppm, 메틸이소부틸케톤 24.5ppm, 메틸셀로솔브아세테이트 5.18ppm의

농도수준으로 노동부 노출기준의 0.5TLV에서 1.0TLV 수준에 해당되며 결과는 Table 10에 나타낸 바와 같다.

AC를 이용할 경우 메틸알콜의 편차와 변이계수가 각각 27.4%, 6.75%로 정확도가 가장 낮았으며 다음 순으로 메틸셀로솔브아세테이트가 15.8%, 5.46%이었으며 나머지 물질은 1.3~6.5%, 1.82~2.67%로 비교적 정확도가 높게 나타났다.

ACF를 이용할 경우에는 메틸이소부틸케톤의 편차와 변이계수가 각각 9.9% 1.67%로 정확도가 낮았으며 다음 순으로 메틸셀로솔브아세테이트가 6.1%, 5.11% 이었으며 나머지 물질은 0.3~2.7%, 1.67~3.02%로 비교적 정확도가 높게 나타났다. Carbosieve SIII를 이용할 경우에는 메틸알콜의 편차와 변이계수가 각각 14.0%, 2.09%로 정확도가 가장 낮았으며 다음순으로 메틸셀로솔브아세테이트가 3.6%, 3.01% 이었으며 나머지 물질은 0.1~1.9%, 0.61~1.59%로 비교적 정확도가 높게 나타났다. AC/TDS법에 대한 vincenzo cocheo⁸⁾의 보고에 의하면 메틸알콜의 편차와 변이계수가 각각 11.9%, 5.48%, 메틸셀로솔브아세테이트가 12.7%, 1.49%, 메틸이소부틸케톤 7.7%, 2.71%, 벤젠 1.0%, 2.38%, 트리클로로에틸렌 1.0%, 2.32%, 노말헥산 0.1%, 0.6%의 정확도를 나타낸 것과는 다소 차이가 있으나 이는 활성탄의 내열성을 고려하여 최적 분석온도 조건인 200℃의 탈착온도에 약 4분간 열탈착한 결과로 본 연구의 300℃ 탈착온도와 5분간의 탈착시간등 분석 조건에 따라 발생한 정확도의 차이로 생각된다. 활성탄을 열탈착용 흡착제로 사용할 경우 정확도를 높이기 위해서는 탈착온도와 시간을 조절할 필요가 있다. 그러나 작업장에 존재하는 고비점화합물의 경우에는 탈착온도 증가에 따른 활성탄 자체 또는 함유하는 금속산화물이나 알칼리류에 의한 촉매작용을 할 수 있어 할로젠화나 탈할로젠, 산화나 탈수소화 반응을 일으킬 수가 있어 이를 고려해야 한다²²⁾. 지금까지 열탈착용 흡착제로 개발된 종류는 Tenax TA등 20여종 이상으로 보고되고 있으며 제조회사마다 흡착제의 종류 및 흡착관의 크기가 다르고 동일 흡착제라 하더라도 충전량등이 다르게 시판되고 있다^{15, 22)}. 일반적으로 사용되고 있는 흡착제로 합성수지계인 Tenax TA,

Chromosorb, 그라파이트 카본블랙류인 Carbotrap 등이 유기용제 측정에 권장되고 있다²³⁾. 그러나 이런 흡착제들은 비다공성 재질로 인해 비표면적이 비교적 작거나(35m²/g 이하), 내열성이 낮아(250°C 이하) 넓은 범위에서 많은양의 유기용제 측정에는 한계로 작용하고 있다²⁴⁾. 영국보건안전청(HSE)의 표준분석방법인 MDHS72에서는 Tenax TA를 중심으로 흡착제 종류에 따라 다양한 유기용제의 머무름부피(retention volume, RV), 안전시료채취부피(safe sampling volume, SSV), 탈착온도 등에 대한 값들을 제시하고 있다. 그러나 Tenax TA 이외의 흡착제에 대해서는 정밀도와 탈착효율에 관한 평가 결과가 제시되지 않았다¹⁷⁾.

본 연구에서는 다공성으로 비표면적이 매우 크고(820m²/g 이상), 열적특성이 우수하여 400°C 이상까지 사용이 가능하기 때문에 최근 유기용제 측정에 널리 사용되고 있는 Carbon molecular sieve계인 Carbosieve SIII를 기준값으로 하여 본 연구를

통해 열탈착용 흡착제로 개발하기 위한 ACF와의 대상물질분석의 정확도를 비교평가 하고자 하였다. 3가지 흡착제에 대한 열탈착법의 정확도를 비교한 결과 메틸알콜은 ACF > Carbosieve SIII > AC 순으로 정확도가 높았으며, 나머지 물질은 Carbosieve SIII > ACF > AC 순으로 정확도가 높게 나타났다. 이러한 결과는 각 흡착제의 비표면적 차이와 세공분포 그리고 열을 가했을 때 견딜수 있는 내열성의 차이와 관련된 것으로 생각되며 열탈착용 흡착제로 ACF를 사용한 경우 정확도가 우수한 것을 알 수 있었다.

3. 유기용제 종류별 흡착제 및 탈착 방법에 따른 탈착효율 비교

AC, ACF, Carbosieve SIII 3종류의 흡착제에 6개 농도수준의 혼합유기용제를 포집한 후 용매탈착법(CS₂)과 열탈착법(TDS)으로 분석한 경우 대

Table 10. Accuracy of TDS for analyzing by Sorbent

Solvents ¹⁾	Sorbent ²⁾	Mass spiked(mg)	Mass found/mg (mean±SD)	DE, % (mean ±SD)	CV %	B %
MeOH	AC	0.9878	0.7170±0.0438	72.6±4.9	6.75	-27.4
	ACF	0.9878	1.0148±0.0316	102.7±3.1	3.02	2.7
	C-SIII	0.9878	0.8492±0.0201	86.0±1.8	2.09	-14.0
n-Hexane	AC	0.8155	0.7631±0.0141	93.6±1.7	1.82	-6.4
	ACF	0.8155	0.8048±0.0149	98.7±1.8	1.82	-1.3
	C-SIII	0.8155	0.8162±0.0162	100.1±1.4	1.40	0.1
Benzene	AC	0.2183	0.2093±0.0046	95.9±2.0	2.09	-4.1
	ACF	0.2183	0.2190±0.0067	100.3±1.9	1.89	0.3
	C-SIII	0.2183	0.2152±0.0010	98.6±0.6	0.61	-1.4
TCE	AC	1.0863	1.0720±0.0254	98.7±2.2	2.23	-1.3
	ACF	1.0863	1.0792±0.0243	99.3±2.7	2.72	-0.7
	C-SIII	1.0863	1.0887±0.0157	100.2±1.6	1.59	0.2
MIBK	AC	0.9962	0.9312±0.0241	93.5±2.5	2.67	-6.5
	ACF	0.9962	0.8974±0.0134	90.1±1.5	1.67	-9.9
	C-SIII	0.9962	0.9774±0.0193	98.1±1.0	1.02	-1.9
EGMEA	AC	0.2497	0.2103±0.0142	84.2±4.6	5.46	-15.8
	ACF	0.2497	0.2344±0.0274	93.9±4.8	5.11	-6.1
	C-SIII	0.2497	0.2406±0.0101	96.4±2.9	3.01	-3.6

1) Number of each sample by sorbent : 6

2) AC : Activated carbon, ACF : Activated Carbon Fiber, C-SIII : Carbosieve SIII

상물질의 농도수준별 탈착효율을 구한 결과를 Table 5에서부터 Table 9까지 나타내었으며, 탈착 효율 비교는 Fig. 2에 나타내었다.

AC/CS₂방법을 사용하여 구한 탈착효율은 메틸알콜의 경우 ND~62.1%, 노말헥산 104.5~132.5%, 벤젠 98.4~143.1%, 트리클로로에틸렌(TCE) 101.8~112.6%, 메틸이소부틸케톤(MIBK) 97.7~122.9%, 메틸셀로솔브아세테이트(EGMEA) 70.4~96.3%였다. 본 실험에서 주요 대상으로 한 메틸알콜과 0.01TLV의 저농도 수준에서는 NIOSH에서 제시한 100±25% 범위를 벗어나는 탈착결과를 보였으며 메틸알콜을 제외한 모든 유기용제에서 농도가 높아질수록 탈착효율이 증가하여 약 100% 가까운 탈착효율을 보였다. ACF/CS₂방법을 사용하여 구한 탈착효율은 모든 유기용제의 농도수준에서 약 50%의 매우 낮은 탈착률을 나타내었다.

AC/TDS방법을 사용하여 구한 탈착효율은 메틸알콜의 경우 74.2~91.5%, 노말헥산 92.2~98.4%, 벤젠 93.5~99.2%, TCE 92.9~98.6%, MIBK 90.1~99.7%, EGMEA 75.8~87.8%로 나타나 CS₂로 탈착한 경우보다 메틸알콜과 0.01TLV의 저농도 수준에서 탈착률이 현저히 증가하는 현상을 보이기도 하였으나 EGMEA의 경우에는 낮은 탈착률을 보였으며 전체적으로 MDHS72에서 제시한 열탈착법을 사용한 경우의 탈착효율 권장기준인 95%에는 미치지 못하는 탈착결과를 보였다.

ACF/TDS방법을 사용하여 구한 탈착효율은 메틸알콜의 경우 91.6~102.3%, 노말헥산 97.5~100.6%, 벤젠 96.3~101.3%, TCE 96.3~100.3%, MIBK 91.4~97.4%, EGMEA 86.0~90.2%로 나타나 AC/CS₂, AC/TDS방법으로 탈착했을 경우보다 탈착률이 매우 증가했다. 또한 EGMEA를 제외한 모든 유기용제의 탈착률이 95%이상의 우수한 탈착효율을 보였다. Carbosieve SIII를 사용한 경우의 탈착효율은 메틸알콜 82.9~89.9%, 노말헥산 91.4~101.3%, 벤젠 94.6~103.6%, TCE 94.1~102.1%, MIBK 93.2~104.2%, EGMEA 91.3~96.5%로 나타나 ACF/TDS방법으로 탈착했을 때보다 메틸알콜의 탈착률이 감소했으며, 농도가 높아질수록 탈착률이 낮아지는 경향을 보이고 있었으나 EGMEA의 탈착률은 오히려 증가하였으며 메틸알콜을 제외한 모든 유기용제에서 95%이상의

우수한 탈착효율을 보였다. 탈착률은 흡착제의 탈착효율과 시료의 전처리 및 분석기기의 반응에 의한 오차를 고려하여 보정하기 위한 수단으로 미국 NIOSH에서는 3개이상의 농도수준에서 75%이상의 탈착효율을 가져야 한다고 권고하고 있다. 탈착효율이란 흡착제에 흡착된 분석물질이 탈착용매에 불완전하게 옮겨지는 것을 보정하기 위한 것으로 보통 실험실에서 단일 분석물질을 여러농도 수준으로 주입하여 구한다. 활성탄에 대한 탈착효율은 활성탄의 양과 흡착된 오염물질의 양, 탈착용매의 양과 종류, 다른 극성용매의 공흡착, 탈착시의 온도조건, 분석 전 오염물질의 화학적인 반응 그리고 포집기의 포집효율에 따라 달라질수 있다²⁵. 이러한 영향 때문에 실제 탈착효율은 분석하기 전에 반드시 결정하여야 한다.

활성탄관/이황화탄소 방법에 있어 극성유기용제인 메틸알콜과 저농도 수준인 0.01TLV의 탈착효율이 낮은 것은 활성탄의 표면구성이 흑연성표면(graphite like surface)과 표면 산화물(surface oxide)로 되어 있어 알콜류 및 케톤류와 같은 전자교환이 가능한 물질은 흑연성 표면과 표면산화물 양쪽에 흡착되며 흡착된 유기용제는 이황화탄소(CS₂)와 같은 탈착용매에 의해 흡착표면으로부터 떨어져 나오게 되는데 CS₂는 표면산화물과는 반응하지 않기 때문에 이 부분에 흡착된 극성 유기용제는 그대로 남아 있게되어 탈착효율이 낮아진다고 할 수 있다^{26, 27}.

특히 극성유기용제인 경우 적은양의 유기용제가 활성탄에 부하되었을 때 탈착률이 저하된다는 Posner와 Okenfuss²⁸, Rudling과 Bjorkholm²⁹, Bbullesta et. al²⁹의 결과와 동일한 결과를 보여주었으며 Saalwaechter et. al²¹은 극성유기용제의 농도가 낮을수록 활성탄표면에 약간의 분석물질은 비가역적으로 항상 결합되어 있어 CS₂로는 탈착되지 않기 때문에 낮은 탈착효율을 나타낸다고 할 수 있다.

또한 정량한계(limit of quantity, LOQ)수준에 근접된 저농도에 대한 용매탈착법을 사용한 경우 농도변화에 따라 탈착효율이 다르며 농도가 낮을수록 탈착효율이 낮아진다고 보고되는 것과 관련될 것이다^{30, 31}. 비극성유기용제인 노말헥산, 벤젠, TCE에서 탈착율이 100%를 초과하는 것은 활성탄

의 기공구조는 직접물질 흡착에 관여하는 Micropore(직경 20Å 이하)와 흡착과 물질이동에 관여하는 Mesopore(직경 20~500Å), 활성탄 입자내부의 물질이동에 관여하는 Macropore(직경 500Å 이상)가 혼재되어 있으며²²⁾, Micropore부분에 이황화탄소가 미량 존재하여 표준용액에 비해 이황화탄소의 유효부피가 작아져 탈착효율이 100%를 넘을 수도 있다³²⁾.

ACF/CS₂법에 의한 유기용제의 탈착효율에 대해 변상훈³³⁾등 MIBK 탈착율이 83~101%를 보고하였고, 박미진³⁴⁾등은 노말헥산 탈착율이 96~101%, TCE 탈착율이 97~107%의 결과를 제시한 반면 본 연구에서는 동연구자들의 결과에 비해 50% 수준의 낮은 탈착효율을 보이고 있었다. 이는 열탈착용 Stainless steel 관에 ACF를 작은 섬유형태로 충전하고 용매탈착을 위한 전처리과정에서 유기용제가 흡착된 ACF 미세섬유의 손실에 따른 것으로 사료되며 용매탈착용으로는 적합하지 않은 방법으로 생각된다. AC/TDS법에 의한 유기용제의 탈착효율에 대해 vincenzo cocheo³⁾등은 34개의 유기용제를 TLV 0.3~1.5배의 농도수준의 혼합 유기용제 형태로 10개 그룹을 만들어 탈착률을 측정된 결과 메틸알콜 70~88%, 노말헥산 99.9~102.8%, 벤젠 100.9~101.4%, TCE 99.0~102.2%, MIBK 92.3~97.7%, EGMEA 80.1~87.3%의 탈착률을 나타내고 있으며 본 연구결과 보다는 다소 높은 탈착률을 보이고 있다. 이러한 결과는 탈착온도를 활성탄의 내열성을 고려하여 200°C로 탈착한 결과로 본 연구의 300°C탈착온도와는 다른 분석 조건을 유지하였다.

保利³⁵⁾등은 높은 탈착율을 얻기 위해서는 높은 온도를 유지하는 것이 바람직하나 용제나 활성탄관의 반응, 용제의 열분해등으로 인해 정확한 정량을 어렵게 할 가능성이 있기 때문에 용제의 비점을 알고 있는 경우 가능한 탈착온도를 낮게 하도록 권고하고 있다. 따라서 활성탄을 이용한 열탈착법으로 분석할 경우에는 낮은 탈착온도를 유지할 필요가 있다고 생각된다. 본 연구에서 열탈착용 흡착제로 개발하고자 하는 ACF와 세공구조 및 열적안정성, 비표면적등의 유사한 성질을 갖고 있으며 열탈착용 흡착제로 상용화되어 있는 Carbosieve SIII/TDS법에 의한 유기용제의 탈착효율에 대해

Rainer A. Hallama⁷⁾등은 Carbosieve SIII 및 Tenax TA 고체흡착제에 21종의 유기용제를 TLV 0.1~2배 농도수준의 시험가스를 흡착한 후 열탈착 방법을 이용하여 탈착효율을 측정된 결과 에스테르류는 91.2~95.3%, 알콜류는 99.4~145.5%, 케톤류는 93.4~100.8%, 알데하이드류는 90.8~104.0%의 탈착률과 농도가 높아질수록 탈착률이 감소하는 결과를 나타냈다.

본 연구 결과와 직접적인 비교는 어려우나 메틸알콜을 제외한 나머지 물질의 탈착률은 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. Carbosieve SIII가 포집할 수 있는 대상물질이 탄소가 2개 이상인 탄화수소류 및 휘발성 화합물질로 인해 메틸알콜에서 낮은 탈착률을 보이는 것으로 생각된다. Fig. 2.에 나타난 것과 같이 대상물질별 측정방법에 따른 탈착률의 변화를 비교해 보면 메틸알콜인 경우 AC와 ACF의 용매탈착에서는 낮은 효율을 보이고 있으며, 열탈착법에서는 ACF > C-SIII > AC 순으로 탈착율이 증가하는 경향을 나타냈다. 노말헥산, 벤젠, TCE, MIBK의 경우에는 ACF/CS₂는 모든 농도 수준에서 탈착률이 매우 낮았으며 AC/CS₂는 저농도 수준에서 100%이상의 높은 탈착률을 나타냈으며 농도가 높아질수록 탈착률 100%에 근접하는 결과를 보였다. 또한 열탈착법에서는 3가지 흡착제 모두 90%이상의 양호한 탈착률을 나타냈다. EGMEA의 경우에는 C-III/TDS법을 제외한 4가지 방법 모두 저농도에서 80%정도의 낮은 탈착률을 보였으며 농도가 높아질수록 탈착률이 약 90%로 증가하였다. 이는 EGMEA의 TLV가 24µg/m³로 낮아 저농도 수준인 Level I이 다른 물질에 비해 상대적으로 적은양을 주입하여 감도가 낮아진 것으로 생각된다.

MDHS72방법에서는 열탈착법을 이용할 경우 탈착효율이 95%이상 되도록 권장하고 있으며, 95% 미만 일때는 분석조건은 변경하도록 하고 있다.

따라서 본 연구에서 ACF/TDS방법을 이용한 경우 메틸알콜의 Level I과 EGMEA의 탈착률이 MDHS72의 탈착효율 권장기준 미만으로 나타났으므로 본 연구에서 사용된 Table 7의 분석조건중 탈착온도 및 split ratio(20:1)을 조절하여 감도를 증가 시킬 경우 만족한 탈착효율을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

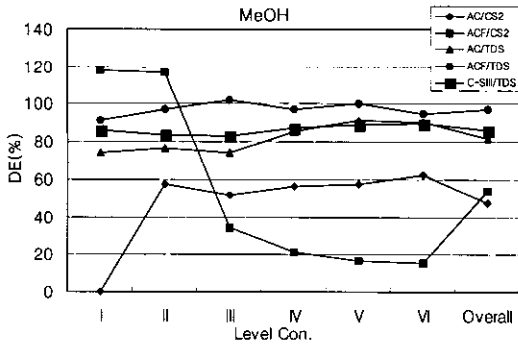


Fig. 2-1.

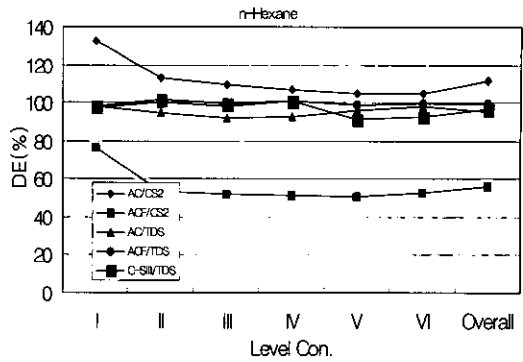


Fig. 2-2.

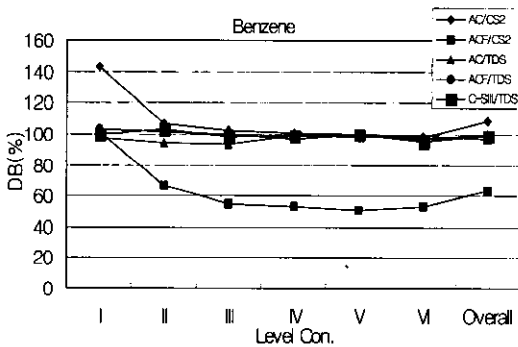


Fig. 2-3.

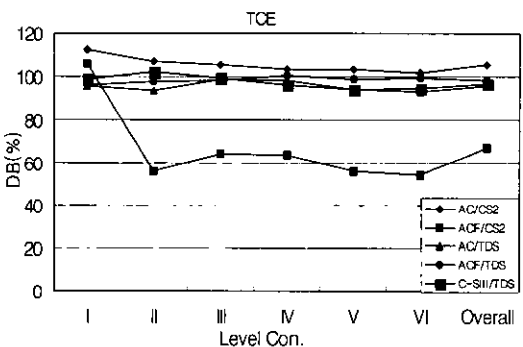


Fig. 2-4.

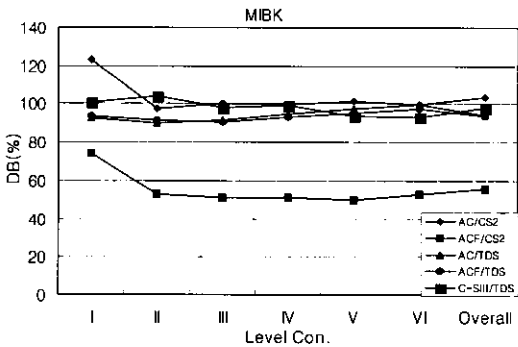


Fig. 2-5.

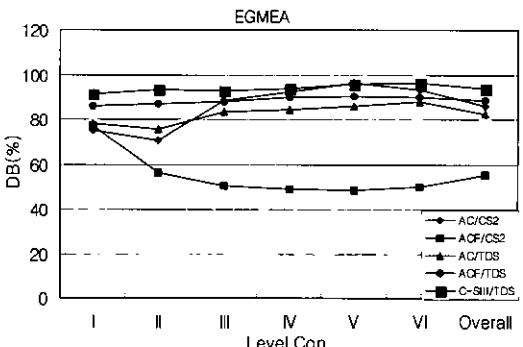


Fig. 2-6.

Fig. 2. Desorption efficiency of desorption methods and Sorbent by type of orhanic solvents

IV. 결 론

본 연구에서는 AC, ACF 및 열탈착용으로 상용화되어 있는 Carbosieve SIII 흡착제에 포집된 극

성 및 비극성 유기용제를 이황화탄소법과 열탈착법을 이용하였을 때 분석의 정확도, 정밀도 및 탈착효율에 대해 비교평가 했다. 대상물질로는 메틸알콜, 노말헥산, 벤젠, 트리클로로에틸렌, 메틸이소

부틸케톤, 메틸셀로솔브아세테이트를 사용하였으며 제조된 시료의 농도수준은 6가지 다른 농도로 하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. 흡착제종류 및 탈착방법에 따른 정확도는 AC 및 ACF에 이황화탄소를 탈착용매로 사용한 경우 메틸알콜의 통합편차 및 통합변위계수가 절대치로서 각각 43%와 6.63%로 정확도가 낮았으나 열탈착법에서는 AC가 18.0%와 3.54%, ACF가 2.6%와 2.57%, Carbosieve SIII가 13.7%와 1.97%로 용매탈착법보다 열탈착법의 정확도가 높은 것으로 나타났다.
2. 흡착제종류별 열탈착법의 정확도는 Level III 농도수준에서 정확도를 비교한 결과 메틸알콜은 ACF > Carbosieve SIII > AC 순으로, 나머지 물질은 Carbosieve SIII > ACF > AC 순으로 높은 정확도를 나타냈으며 모든 대상물질과 농도수준에서 EPA 권장기준인 30%이하의 양호한 정밀도를 나타냈다.
3. 유기용제종류별 흡착제 및 탈착방법에 따른 탈착효율비교는 이황화탄소를 탈착용매로 사용한 경우 AC는 메틸알콜의 탈착률이 47.5%, ACF는 모든 대상물질에서 약 50%의 탈착률을 나타낸 반면, 열탈착법을 이용한 경우에는 메틸알콜의 탈착률이 AC 82.0%, ACF 97.4%, Carbo-sieve SIII 86.3%로 현저히 증가시킬 수 있었으며 특히 ACF는 EGMEA의 탈착률이 88.5%인 것을 제외한 모든 유기용제의 탈착률이 MDHS 72 권장기준인 95%이상의 결과를 나타냈다.

본 연구의 결과로 보아 작업환경중에서 발생하는 다양한 유기용제 측정을 위해 열탈착법을 이용할 경우 정확한 노출평가를 할 수 있으며, 가격이 저렴하고, 쉽게 구입할 수 있는 활성탄섬유(ACF)를 열탈착용 흡착제로 사용이 가능할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Euro riview research in Health and Safety at work, Organic Solvent, pp. 17, 1996.
2. 이세훈 : 유기용제 중독, 산업보건학, 수문사, pp. 273, 1991.
3. 백남원, 윤충식, 정희명 : 우리나라에서 사용되는 일부 신나의 구성 성분에 관한 연구, 한국 산업위생학회지, Vo 18, pp. 105-114, 1998.
4. 노동부 : 산업안전보건법, 1998.
5. Rothweiler H., P. A. Wager and C. Schlatter : Comparison of Tenax and Carbotrap for sampling and anaylsis of volatile organic compounds in air, Atmos. Environ, 25B, pp. 231-235, 1991.
6. 박정근 : 열탈착법을 이용한 유기용제 측정분석의 고찰, 안전보건, pp. 69-71, 1998.
7. Rainer A. Hallama, Erwin Rosenberg, Manfred Grasserbaner : Development and application of a thermal desorption method for the analysis of polar volatile organic compounds in workplace air, Journal of chromatography A, Vol 809, pp. 47-63, 1998.
8. Vincenzo cocheo G., Giorgio Bombi, Roccosh, vesire : An apparatus for the thermal desorption of solvents sampled by Activated charcoal, Am. Ind. Hyg Assoc. J. AN(3), pp.189-197, 1987.
9. 주도원 : 대기중 VOC의 분석시스템운용, 한국 대기보전학회지, 제14권, 제5호, pp.11-13, 1998.
10. Woolfenden E. A : Monitoring VOCs in air using pumped sampling onto sorbent tubes followed by thermal Desorption-capillary GC analysis, summary of Reported Data and practical Guidelines for Successful Application, J. Air Waste Mana, Assoc, 47, pp. 20-36, 1997.
11. Woolfenden E. A : Quality Assurance in Environmental Monitoring, Instrumental Methods, The Parkin-Elmer corporation GC-418, pp. 136, 1995.
12. 오세민, 박정근 : 작업환경측정 분석방법의 국제 수준화 연구 - 열탈착/GC/FID를 이용한 저농도 BTX분석의 정확도 및 정밀도 평가 -, 한

- 국산업안전공단 연구자료, pp.1-2, 1999.
13. Richard H. Brown : Measurement methods for organic volatiles, Health and Safety Laboratory, HSE, News, 1996.
 14. 한국산업안전공단 산업보건 연구원 : 산업위생 실험실의 자체 정도관리 지침서, pp. 15-25, 61-66, 1995.
 15. Environmental Protection Agency(EPA) : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Woolfenden, E.A, and McLenny, W.A, Method T0-17, 2nd edition, U.S, 1997.
 16. 주도원 : 환경 대기중 휘발성 유기화합물(VOC)의 시험방법, VOC분석기술 Workshop 자료집, Perkin-Elmer, pp. 138, 1999.
 17. Health and Safety Executive(HSE), MDHS 72(Volatile Organic Compounds in Air) : Laboratory Method using Pumped Solid sorbent Tubes, Thermal Desorption and Gas chromatography, Method for the Determination of Hazardous Substances (MDHS), UK, 1992.
 18. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) : Guidelines for sampling and Analytical Methods Development and Evaluation, Kennedy, E. R., T.J. Fischbach, R. Song, P.M.Eller and S.A. Shulman DHHS/NIOSH pub. No.95-117, Cincinnati, OH. Government Printing Office, 1995.
 19. International Organization for Standardization(ISO) : Accuracy (Trueness and precision) of Measurement Methods and Results, ISO 5725-1, PartI, General Principles and Definitions, 1994.
 20. 백성옥 : 대기중 VOC측정에 있어서 QC/QA의 중요성, 한국대기 보건 학회지, 제 14권, 제5호, pp. 62, 1998.
 21. Saalwaechter AT, McCammon CS, Roper CP, Carlberg KS : Performance testing of the NIOSH charcoal tube technique for the determination of air concentrations of organic vapors, Am Ind Hyg Assoc J, Vol 38, pp. 476-486, 1977.
 22. 有害大氣 汚染物質 測定の 實際, (財)日本 環境衛生 センター, pp. 120-123, 1997.
 23. 허귀석 : 환경대기중 VOC의 포집과 분석, 한국대기 보건학회, 측정분석분과회 워크샵, pp. 29-41, 1997.
 24. 김만구 : Determination of VOC using Active Sampling onto Sorbent Tubes, 한국대기 보건학회지, 제14권, 제5호, pp. 41-42, 1998.
 25. Lautenberger W. J. Kring E. V., Morello J. A. : A newpersonal badge monitor for organic vapors, Am Ind Hyg Assoc J, Vol 41(10), pp. 737-747, 1980.
 26. Rudling J., Bjorkhlm E. : Effect of adsorbed water on solvent desorption of organic vapors collected on activated carbon, Am Ind Hyg Assoc J, Vol 47, pp. 615-620, 1986.
 27. Beck S. W., Stock T. H., Whitehead L. W. : Improved efficiency of desorption of oxygenated solvents from activated charcoal using a new polar additive to carbon disulfide, Appl Occup Environ Hyg, Vol 5(3), pp. 171-177, 1990.
 28. Posner J. C., Okenfuss J. R. : Desorption of organic analytes from activated carbon, I. Factors affecting the process, Am Ind Hyg Assoc J, Vol 42(9), pp. 643-646, 1981.
 29. Ballesta P.P., Ferradas E. G., Aznar AM : Desorption isotherms of volatile organic compounds adsorbed on activated charcoal, Am Ind Hyg Assoc J, Vol 56, pp. 171-177, 1995.
 30. 손현주, 김현옥 : 활성탄관에 포집된 극성 및 비극성 유기용제 분석시 탈착용매 종류에 따른 탈착효율비교, 한국산업위생 학회지, 7(1), pp.3-18, 1997.
 31. 김경란, 백남원 : 활성탄관에 포집된 극성유기용제의 탈착효율에 관한연구, 한국 산업위생 학회지, 5(1), pp. 104-118, 1995.
 32. SKC : Research Report Validation of SKC

- Passive Monitors Series, 575-001 Using NIOSH Protocol.
33. 변상훈, 박천재, 오세민, 이창하 : 활성탄섬유를 이용한 확산포집기의 공기중 유기용제 포집효율에 관한 연구, 한국산업위생 학회지, 제6권, 제2호, pp. 187-201, 1996.
 34. 박미진, 윤충식, 백남원 : 확산포집기를 이용한 공기중 유기용제 포집에 관한연구, 한국산업 위생학회지, 제4권, 제2호, pp. 208-223, 1994.
 - 35.保利一, 田中勇武, 秋山高 : 活性炭からの有機溶劑の加熱脱着特性, 日本化學 會誌 Vol 9, pp.1241-1245, 1986.