

연 구 자 료

위생96-10-32

# 복합유기용제의 포집효율 특성 연구

- 활성탄섬유 수동형포집기의 성능특성을 중심으로 -

1996



한국산업안전공단  
산업보건연구원

# 제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 연구결과를 1996년도 산업보건연구원의 연구사업중 “복합유기  
용제의 포집효율 특성연구”에 대한 최종결과보고서로 제출합니다.

1996년 12월 31일

제 출 자 : 산업보건연구원장 문영한  
연구책임자 : 선임연구원 변상훈  
공동연구자 : 수석연구원 오세민

이 연구보고서에 수록된 내용에 대하여 연구자 개인의 의견과  
본 연구원의 공식 견해가 다를 수 있음을 밝혀 드립니다.

# 목 차

I. 서 론 .....	1
I -1. 연구배경 .....	1
I -2. 연구목적 .....	5
II. 이론적 배경 .....	7
II-1. Fick의 제 1법칙 .....	7
II-2. Fick의 제 2법칙 .....	9
III. 실험장치 및 방법 .....	12
III-1. 실험재료 .....	12
III-1-1. 수동형 포집기 제작 및 대상물질 .....	12
III-1-2. 기지농도제조 .....	15
III-1-3. 시료분석 .....	18
III-2. 실험내용 .....	20
III-2-1. 회수율 결정 .....	20
III-2-2. 기류의 영향 .....	20
III-2-3. 저장안정성 .....	21
III-2-4. 포집속도 .....	22
III-2-5. 습도변화의 따른 포집속도의 변화 .....	23
III-2-6. 역학산 및 수분흡착 .....	24

IV. 실험결과 및 고찰	26
IV-1. 회수율	26
IV-2. 기류의 영향	29
IV-3. 저장안정성	34
IV-4. 포집용량	39
IV-5. 농도변화에 따른 포집속도	45
IV-6. 습도변화에 따른 포집속도의 영향	47
IV-7. 역학산 및 수분흡착	52
IV-8. 시간경과에 따른 포집속도의 변화	61
V. 결 론	65
참고문헌	67
Abstract	73

# 복합유기용제의 포집효율 특성 연구

-활성탄섬유 수동형포집기의 성능특성을 중심으로-

변상훈

한국산업안전공단 산업보건연구원 산업위생연구실

인천광역시 부평구 구산동 34-4, 403-120

## I. 서 론

### I-1 연구배경

유기용제는 잉크, 페인트, 접착제, 표면코팅제의 희석용제 및 열매나 씨로부터 오일이나 지방, 의약품등의 추출용으로도 쓰이며 세척제, 화학반응제등 산업현장에 광범위하게 사용되고 있다. 이 유기용제는 작업공정중에 가스나 증기의 형태로 공기중에 존재하여, 호흡기를 통해 쉽게 인체에 흡수되어 많은 근로자들에게 건강상의 장애를 초래할 수 있다[1]. 유기용제에 의한 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 친유성 화학물질은 지질(lipids)에 대한 친화력이 높으며 따라서 몸과 피부의 지방 혹은 지질 부분에 축적되게 된다. 이들은 신경세포의 지질막(lipid membrane)속에 축적될 수 있으므로, 신경조직의 정상적인 흥분성을 파괴할 수 있으며, 신경자극의 전달작용을 억제한다. 유기용제에 대하여 두 번째 고려해야 할 독성은 생

체막과 조직에 대한 자극성이다. 모든 유기화학 물질은 자극적인 특징을 가지고 있다. 세포막은 하나의 단백질-지질체(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[2]. 이외에도 유기용제는 간 독성, 신 독성, 생식독성 등을 일으킬 수 있다. 우리나라에서는 원진레이온에서 유기용제인 이황화탄소( $CS_2$ )에 의한 직업병이 발생되어 사회문제로 대두되었고 원진레이온은 후에 국내 최초로 직업병이 원인이 되어 도산한 회사로 기록되었다[3]. 또한 최근에는 모전자회사 부품조립근로자의 생식기능 장해와 골수기능장해는 유기용제에의 노출과 관련되어 발생하였다[4]. 작업환경관리는 유해물질을 측정평가하고 제어하는 것을 내용으로 하며, 작업환경 관리를 통한 예방이 중요하다.

작업장에서 근로자의 호흡영역에 노출되는 유기용제의 농도를 측정함에 있어 여러 가지 방법이 사용된다. 그 중에서 활성탄관법은 유기용제의 개인노출수준 측정시 정확성과 정밀도가 높아 현재 가장 많이 사용되고 있으며 미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서도 이 방법을 추천하고 있다[5]. 활성탄관법은 펌프와 튜브를 연결해 일정한 유량으로 공기를 빨아들여 활성탄 등을 이용한 흡착관에 유기용제가 흡착되는 원리를 이용한 것이다. 따라서 장시간동안 유량을 일정하게 유지할 수 있는 고가의 펌프가 필요하며 밧데리의 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 수동형 포집기는 펌프와 튜브가 필요 없어 사용이 간편하고 작업에 지장을

주지 않을 뿐만 아니라, 측정자의 특별한 훈련이나 별도의 교육을 필요로 하지 않다[6]. 이러한 점 때문에 수동형 포집기는 스크린조사와 같은 많은 수의 측정이 필요한 곳에 적합하다[7].

가스의 분자화산을 적용한 최초의 확산포집법은 1973년 Palms와 Gunison[8]에 의해 소개되었다. 그들은 여러 가지 크기의 구멍(orifice)을 통하여 수증기와 SO<sub>2</sub>의 확산을 연구하였다. 그들은 아는 크기의 구멍을 통하여 확산에 의해 이동된 가스의 양이 포집기의 노출시간동안 공기중 유기용제의 평균 농도를 계산하는데 이용될 수 있음을 발견하였다.

최초의 유기용제용 수동형 포집기는 1976년 Abcor사의 Walden Division에 의해 소개되었다. Gasbadge라 불렸으며 크기는 W5.1 cm x L6.5 cm x H1.6 cm이고 무게는 43 그램이었다. 오염물질은 확산총을 통한 증기의 확산에 의해 포집되었으며 활성탄포집체로 증기의 포집이 일어나도록 하였다. 포집체는 밀봉된 채로 주머니 속에 들어 있으며 시료포집전에 꺼내어 플라스틱 몸체의 뒤쪽에 장착된다. 수동형 포집기는 시료포집면을 위쪽으로 한 채로 근로자에게 장착이 된다. 시료포집 후에 활성탄 포집체를 꺼내어 유리바이알에 넣은 다음 이황화탄소(CS<sub>2</sub>)를 이용하여 탈착시켰다. 탈착 후에는 불꽃이온화 검출기(FID)를 장착한 가스크로마토그래프를 이용하여 분석하였다. 1977년에 Bailey와 Hollingdale-Smith는 Porton 수동형 포집기를 소개하였으며 이것도 역시 유기용제 증기의 수동형 포집기이다. 이것은 직경이 30 mm인 원형의 형태를 이루고 있으며 얇은 실리콘 막 혹은 기공성있는 폴리프로필렌 필름을 기류제어막으로 사용하였으며 포집체는 활성탄 천(cloth)을 이용하였다[9]. Dupont사는 1979년에 유기용제용 수동형 포집기 를 개발하였으며 Pro-Tek라고 하였다. 이 포집기는 앞에서 설명한 포집기와 모양이 상당히 달랐다. 이것은 크기가 L7.1 cm x W0.8 cm x H1.3 cm인 직각 사각형의 형태로 무게는 14.2 그램 이

하였다[10]. 이것은 양쪽으로 똑같은 확산길이를 가지고 양쪽으로 노출된 흡착체를 가지고 있다. 앞에 언급한 수동형 포집기는 한쪽방향으로만 포집되는데 비해 이 수동형 포집기는 양쪽 면으로 두 개의 포집면을 가지고 있다. 또한 유리섬유 혹은 기공성 필름 재질의 기공성 기류제어막 대신에 Pro-Tek는 딱딱하고 구멍이 난 플라스틱 뚜껑을 가지고 있다. 유기용제 증기 포집용 수동형 포집기에 사용하는 시료흡착제의 재질은 특허화되어 독점적으로 사용되고 있으나 일반적으로 불활성 고분자 물질에 활성탄을 합침시킨 것으로 알려져 있다.

Cassinelli등[11]은 수동형 포집기를 제작하여 사용하기 위해서는 영향을 줄 수 있는 여러 가지 환경조건에서 검증실험을 하여 타당성을 검토하여야 한다고 하였으며 수동형 포집기에 대한 정밀도와 정확도, 역확산 및 저장성 등의 기준을 제시하였다.

Kavanagh등[12]은 활성탄섬유를 이용한 수동형 포집기를 이용하여 halothane에 대한 시료포집 실험을 하여 본 결과 공기중 halothane농도와 노출시간에 따라 흡착된 halothane의 증가가 선형적인 관계가 있었으나 기류흐름에 따른 수동형 포집기의 배향과 기류의 속도에 현저히 의존하고 있음을 보고하였다. 변상훈등[13]은 톨루엔과 에칠아세테이트를 3M과 SKC 수동형 포집기를 이용하여 실험실 및 그라비아 인쇄업 작업장에 대한 실험을 행한 결과 활성탄관법과 유의한 상관관계를 보여 주었다. 또한 박미진등 [14]은 3M과 Gillian등의 수동형 포집기에 대하여 n-헥산외 2가지 혼합물질에 대한 회수율과 저장안정성, 역확산, 8시간 시료포집, 기류와 상대습도에 관해 실험한 바 있다.

공기중 유기용제 포집에 있어 수동형 포집기가 활성탄관법보다 많은 장점을 가졌으면서도 국내에서 널리 사용되지 못하고 있다. 그 이유는 아직까지 유해물질의 수동형 포집기대한 연구가 미흡하며, 또한 외제 수동형 포집

기의 가격이 활성탄관에 비해 고가이기 때문에 측정기관등에서 다양으로 사용하는 경우 측정비용에 부담 때문이다. 따라서 여러 가지 유해물질에 대한 다양한 조작조건에서 수동형 포집기에 대한 연구와 더 나아가 보다 저렴하면서도 신뢰성 있는 작업환경 측정기구 및 방법을 개발하는 것이 필요하다.

（이전에는）

（이전에는）

（이전에는）

## I-2. 연구목적

여러형태의 수동형 포집기는 많은 연구자에 의해 연구되어 적용가능성이 상당히 높은 것으로 평가되어 왔으며 일부 나라에서는 작업환경 측정 분야에서 공식적으로 사용을 인정하고 있다[15].

작업장에서 특정 유기용제 증기의 농도측정을 위하여 수동형 포집기를 사용하고자 할 경우 제일 먼저 해당 유기용제에 대한 포집속도와 포집속도에 영향을 미치는 조작조건을 아는 것이 가장 중요하다. 그러나 아직까지 포집속도에 대한 연구는 미비한 상태이다. 포집속도를 알기위해서는 해당 유기용제 가스의 알고 있는 농도에 포집기를 노출시켜서 실험적으로 아는 방법과 시료의 확산계수( $D_{AB}$ )를 근거로 포집속도를 이론적으로 계산하는 방법이 있으나 실험적 방법으로 결정하는 방법이 추천되고 있다.

이러한 수동형 포집기의 유기용제 포집에 있어 활성탄섬유(ACF)가 뛰어난 흡착특성으로 인해 응용될 수 있다. 최근 많은 흡착용용에 있어서 활성탄섬유는 입상활성탄(granular activated carbon, GAC)보다 사용이 더 쉬운 것으로 알려져 있으며 그 이유는 활성탄섬유(ACF)는 천의 형태로 제작될 수 있으며 다양한 형태의 성형품으로 제작될 수 있기 때문이다[16].

활성탄소섬유의 기공구조는 가느다란 구멍구조(slit-like) 이다. 이 작은 구멍의 직경은 약 ~1.0 nm로 추정되고 반면에 더 큰 구멍은 ~4.6 nm이

다. IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) 분류에 따르면 미세기공(micropore)은 2 nm이하의 직경을 가지며 mesopore는 직경이 2에서 50 nm이며 macropore는 50 nm를 초과하는 직경이다. 이러한 분류에서 보면 활성탄섬유는 대부분의 micropore와 작은 부분의 mesopore 구조이다[17]. 활성탄섬유는 입상활성탄에 비해 더 많은 미세기공을 가지고 있기 때문에 더 높은 흡착용량과 더 빠른 흡착속도(kinetics)를 보여 준다[16,18,19].

여기에서는 활성탄섬유를 이용한 수동형 포집기에서 유기용제의 포집속도에 관하여 연구하였다.

활성탄섬유에 수분이 유기용제증기와 경쟁적으로 흡착할 경우 습도변화가 유기용제 증기의 포집속도에 미치는 영향을 고찰하였다. 그리고 또한 유기용제의 농도 차이에 따른 포집속도의 변화를 연구하였으며, 허용농도 범위에서의 고농도와 저농도일때의 포집속도를 통계적 방법으로 해석하여 유의성을 검토하였다. 또한 활성탄섬유를 이용한 수동형 포집기의 각 실험 조건에서 시간경과에 따라 포집속도의 변화를 연구하였으며, 포집속도 해석에서는 Fick의 확산속도식과 대류현상에 관한 이론에 기초하여 해석하였다.

## (E) II. 이론적 배경

### II-1. Fick의 제 1 법칙

수동형 포집기는 공기 중 유해증기 분자가 농도구배에 의해 확산되어 흡착제에 흡착되는 것을 이용한 것이다. 만일 정상상태에서 물질전달이 일어난다면 Fick의 확산 제1법칙을 적용할 수 있다[20,21,22].

$$J = - D_{AB} A \frac{dx_A}{dz} \quad \text{---(1)}$$

여기서  $J$ 는 화학성분의 물질전달속도이다.  $A$ 는 포집기의 유효단면적이고  $D_{AB}$ 는 확산계수이며  $dx_A/dz$ 는 공기층을 가로지르는 성분의 농도구배이다. 오염물질의 포집속도를 알기위해 확산층에 대해 적분하면 식(1)은 아래와 같다.

$$J = D_{AB} \frac{A}{L} (x_{A0} - x_0) \quad \text{---(2)}$$

$L$  = 확산경로길이

$x_{A0}$  = 오염물질의 기중농도

$x_0$  = 흡착체 표면에서의 오염원농도

만일 시료가 포집되는 동안 흡착제가 매우 유효한 흡착을 행한다고 가정할 경우 흡착제 표면에서의 농도  $x_0$ 는 영이 되며 시간  $t$ 를 양쪽 항에 곱하면 (2)식은 아래 식과 같이 된다.

$$M = k \cdot t \cdot x_{A0} \quad (3)$$

여기서  $M$ 은 포집기에 흡착된 질량이며  $t$ 는 노출시간,  $x_{A0}$ 은 작업장의 공기중 오염물질 농도이며,  $k$ 는 포집속도(sampling rate)로서 아래와 같이 정의된다.

$$k = AD_{AB}/L \quad (4)$$

$k$ 는 실험적 혹은 이론적으로 구할 수 있으며 노출시간  $t$ , 그리고 포집된 질량  $M$ 으로부터 공기중 유기용제 농도  $x_{A0}$ 을 구할 수 있다.

여기서 확산계수,  $D_{AB}$ 는 온도와 압력의 함수이다. 만일 포집된 량을  $M$ , 확산계수를  $D_{AB}$ , 공기중 오염물질의 농도를  $x_{A0}$ 라 하면  $M \propto D_{AB} \times x_{A0} \circ]$  고 온도에 관해서는  $D_{AB} \propto T^{3/2}$ ,  $x_{A0} \propto T^{-1}$ 이므로  $M \propto T^{1/2}$ 이며 압력을 고려하면  $D_{AB} \propto P^{-1}$ ,  $x_{A0} \propto P^1$  따라서  $M \propto P^0$  가 되고 그러므로  $M \propto T^{1/2} \times P^0$ 가 되므로 포집된량  $M$ 은 압력에 무관하게 된다. 여기서 온도의 영향은 기준온도 25 °C 이상에서는 매 10 °C 상승시 확산계수가 커져 농도가 높게 나오므로 1 % 낮게 보정하며, 기준온도보다 매 10 °C정도 하락할 때는 1 %정도 높게 평가한다[23,24].

위에서 Fick의 확산 제1법칙은 정상상태 물질전달 조건에서 확산이동을 적용한 것이다. 수동형 포집기의 시간가중 평균농도는 Fick의 확산제 1법칙에 따라 계산될 수 있다[25,26]. 이것은 암시적으로 두가지 제한된 가정을 사용하였다. 1) 수동형 포집기 내의 정상상태 농도가 전체시료포집시간에 대하여 빠르게 이루어진다. 그리고 2)시료포집동안 수동형 포집기가 노출되는 동안에 농도가 일정하게 유지된다는 것이다. 이러한 가정은 실험적으로 이산화질소에 대해 5시간 시료포집을 행한 결과 증명되었다[27]. 이산화질소와 같은 독성가스의 포집에 있어 제시되는 직업적노출한계는 천정치(ceiling value)로서 주어지는데 이것은 15분동안의 시료포집시간에

걸친 시간가중평균으로 정의 된다[28].

## II-2. Fick의 제 2 법칙

수동형 포집기의 순간반응분석은 단시간 천정치를 얻는데 필요하며 작업현장에서 있을 수 있는 작업환경 농도의 변화에 반응하는 정도를 예측할 수 있다. 일정농도에서 상대적으로 오랜 시간의 노출조건하에서 수동형 포집기 결과는 활성탄관법과 잘 일치하는 것으로 보고되고 있다 [23,24,30,31]. 그러나 공기중 농도의 급격한 변화조건에서는 잘 일치하지 않는데 예를들어 농도의 순간적인 변화등의 경우이다[33,34,35].

포집기의 확산영역에서 오염물질의 농도구배에 대한 식은 아래와 같다 [32].

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 x_A}{\partial z^2} \quad (5)$$

여기서  $x_A$ 는 오염물질의 농도,  $t$ 는 시간 그리고  $z$ 는 흡착제로부터의 거리이다. 이식은 Fick의 확산 제2법칙으로 알려져 있다.  
초기와 경계조건은 아래와 같다.

$$(I.C.) \quad t=0, \quad x_A=0 \text{ (for all } X\text{)}$$

$$(B.C. 1) \quad z=0, \quad x_A=0 \text{ (for all } t>0\text{)}$$

$$(B.C. 2) \quad z=L, \quad x_A=x_{A0} \text{ (constant) (for all } t>0\text{)}$$

여기서 노출농도는 일정하며 포집력은 확산속도관점에서 빠르다. 일반적으로 다루기 쉽게 하기위해 다음과 같은 무차원변수를 적용하면,

$$X = x_A/x_{A0}$$

$$\tau = D_{AB}t/L^2$$

$$\xi = z/L$$

따라서, 편미분식과 경계조건은 아래와 같이 된다.

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 X}{\partial \xi^2} \quad (6)$$

$$\tau = 0, \quad X = 0 \quad \text{for all } \xi$$

$$\xi = 0, \quad X = 0 \quad \text{for all } \tau$$

$$\xi = 1, \quad X = 1 \quad \text{for all } \tau > 0$$

식 (6)를 문헌[32]을 참고하여 풀면 그해는 아래와 같다.

$$X(\xi, \tau) = \xi + \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin(n\pi\xi) e^{-\frac{(n\pi)^2 \tau}{L^2}} \quad (7)$$

수동형 포집기를 다루자면 포집기의 규격과 노출시간을 알아야한다. 포집기의 흡착제에 포집되는 오염물질의 양, M은 정량적으로 결정된다. 공기 중 농도는 플럭스(flux),  $J'$ 를 시료포집시간에 걸쳐 적분하면 얻어진다. Fick의 제 1법칙을 적용하면

$$J' = D_{AB} \frac{\partial X_A}{\partial z} = \frac{D_{AB} X_{A0}}{L} \frac{\partial X}{\partial \xi} \quad (8)$$

위식을 시간에 따라 적분하면 전달된 오염물질의 양을 구할수 있다[33].

$$M = \frac{D_{AB} A x_{A0}}{L} \int_0^t \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{\xi=1} dt$$

$$= \left( \frac{D_{AB} A x_{A0}}{L} \right) \left( \frac{L^2}{D_{AB}} \right) \int_0^t \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{\xi=1} d\tau \quad (9)$$

(9)식의 도함수는 (7)식의 미분에 의해 구할 수 있다. (9)식을 적분하고 재정렬하면,

$$M = \frac{x_{A0}AD_{AB}t}{L} \left( 1 + \frac{2}{\tau} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n\pi)^2} (1 - e^{-(n\pi)^2 \tau}) \right) \quad \text{---(10)}$$

여기서 물질전달비  $\phi = \left( \frac{ML}{x_{A0}AD_{AB}t} \right)$ 을 정의하면 식 (10)은 (11)로 변형된다.

$$\phi = \left( \frac{ML}{x_{A0}AD_{AB}t} \right) = \left( 1 + \frac{2}{\tau} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n\pi)^2} (1 - e^{-(n\pi)^2 \tau}) \right) \quad \text{---(11)}$$

$n=100$ 이상이고  $\tau \geq 1.0$ 일 경우 농도구배는 거의 직선이 된다. 따라서  $\tau \geq 1.0$ 일 때 비정상상태하에서의 농도구배는 정상상태하에서의 농도구배와 마찬

가지가 된다는 것을 뜻한다[22]. 여기서 물질전달비  $\phi = \left( \frac{ML}{x_{A0}tAD} \right)$ 는 유기

용제 중기에 노출되는 동안의 정상상태에 대한 비정상상태의 물질전달비이다.

### III. 실험장치 및 방법

#### III-1. 실험재료

##### III-1-1. 수동형 포집기 제작 및 대상물질

수동형 포집기는 기본적으로 유기용제의 흡착을 위한 흡착제와 강한 기류를 제어하기 위한 기류제어막, 그리고 흡착제와 기류제어막을 고정시켜주는 몸체로 되어있다[36]. 공기중 유기용제의 포집을 목적으로하는 수동형 포집기를 구성하는 몸체와 기류제어막은 유기용제와 반응하지 않아야 하며, 근로자의 작업에 불편을 주지 말아야한다.

본 연구에 사용한 활성탄섬유는 일본 Toyobo사의 제품(KF-1500)으로 셀루로우즈계이며 비표면적이  $1400\text{--}1450\text{ m}^2/\text{g}$ 인 섬유상흡착제로 기본적인 특성은 표 1과 같다.

활성탄섬유로 만든 펠트를 직경이 32 mm인 원형(중량 약  $86.2\pm5.0\text{ mg}$ )으로 만든 다음 사용하기 전 진공오븐에서  $150^\circ\text{C}$ , 12시간정도 열처리하였다. 본 연구에서는 분진측정에 많이 사용되고 있는 37mm 카세트(Millipore)를 개량하여 몸체로 사용하였으며 그림 1과 같은 형태로 제작하였다. 본 수동형 포집기의 확산길이(L)은 0.7 cm이며 단면적(A)는  $7.54\text{ cm}^2$ 이고 포집속도를 결정하는 요소인 A/L은 10.77 cm이다. 확산에 의한 유기용제의 포집에 있어 작업장의 기류에 의한 영향을 제거하기 위하여 약 0.5  $\mu\text{m}$  직경의 기공을 가진 Millipore제품(FH)의 테프론 재질 막을 사용하였다. 본 연구에서 활성탄섬유 수동형 포집기의 포집속도를 측정하기 위해 사용한 유기용제는 방향족 탄화수소인 톨루엔(Aldrich, HPLC grade), 지방족탄화수소인 n-헥산(Sigma-Aldrich, HPLC Grade), 케톤계인 methyl isobutyl ketone(Junsei, Extra Pure, 이하 MIBK), methyl ethyl ketone(TEDIA, Reagent Grade, 이하 MEK), 할로겐화 화합물인

Table 1. Characteristics of activated carbon fiber

property	value
fiber diameter( $\mu\text{m}$ )	17-18
tensile strength(kg/mm <sup>2</sup> )	7
specific surface area(m <sup>2</sup> /g)	1440-1450
weight (g/m <sup>3</sup> )	180-220
apparent density(g/cm <sup>3</sup> )	0.045
pore volume(ml/g)	0.3-0.7
pH	7.9

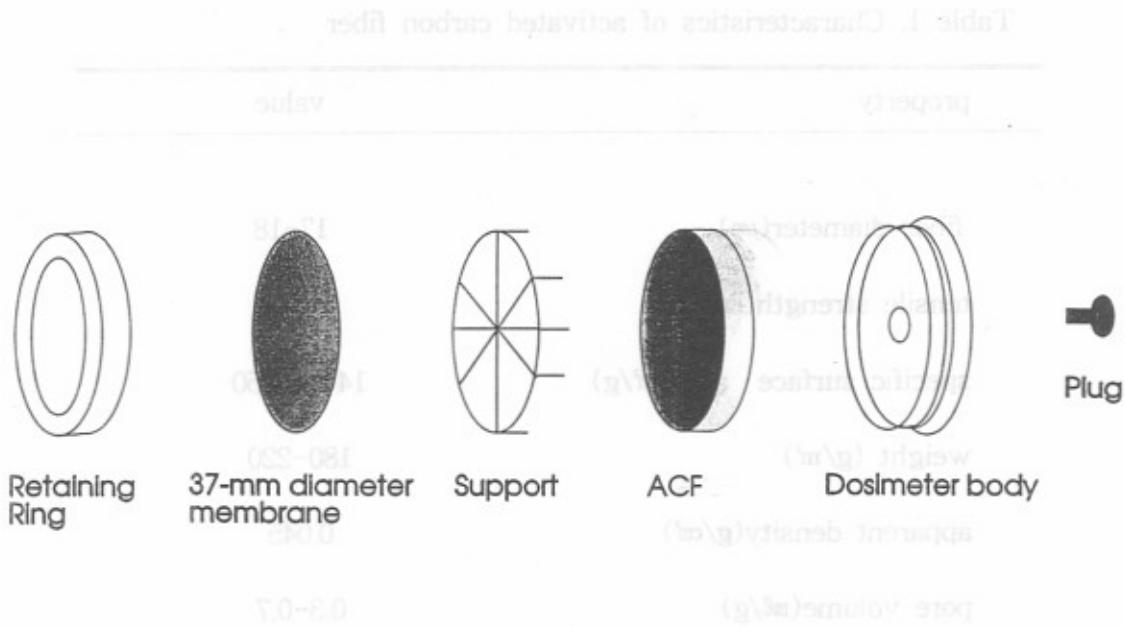


Fig. 1. Basic design of passive sampler using activated carbon felt.

perchloroethylene(ALDRICH,HPLC grade, 이하 PCE)을 더 이상 정제하지 않고 사용하였다.

### III-1-2. 기지농도(Known concentration)제조

본 연구에서는 많은 양의 유기용제 증기를 지속적으로 공급해 줄 수 있는 동적방법(dynamic system)을 사용했다. 실험장치는 그림 2에서와 같이 기본적으로 유기용제 발생기(Permeator)와 희석을 위한 공기펌프 및 혼합장치들로 구성되어 있으며 Yao등(1993)이 만든 방법과 유사하게 제작하였다[37]. 표준가스발생기(Permeator PD-1B, Gastec, Japan)를 이용하여 일정한 농도의 유기용제 가스를 발생시킨 다음 혼합챔버를 통해 노출챔버로 보내고 배기구를 통하여 나가게 되도록 하였다. 노출챔버는 스테인레스 재질(W30cm x H30cm x L40cm)로 제작하였으며 윗면은 유리재질로 필요할 때 여닫을 수 있도록 하였다. 챔버 내부는 기류를 변화시킬 수 있도록 내부에 팬을 설치하였다. 활성탄관을 이용한 시료포집과 온도, 습도, 기류를 측정할 수 있도록 적당한 크기의 구멍들을 만들었다. 온도, 습도, 기류는 Climomaster Model 6521(Kanomax Co., Japan)을 이용하여 측정하였다. 본 실험에서는 정확도를 널리 인정받고 있는 활성탄관법으로 구한 농도를 기준값으로 하였다. 기준농도를 알기 위하여 사용한 활성탄관은 SKC 사 제품(U.S.A)으로 앞부분은 100 mg으로 채워져 있고 뒷부분은 50 mg으로 채워져 있으며 여기에 펌프(Gilian, Dual mode, Model LFS 113DC, U.S.A)를 연결하여 사용하였다.

가스포집용 실린지를 이용하는 방법과 공급된 유기용제량과 공기량으로 계산하는 방법을 같이 병행하여 기준값을 검증하였다. 수동형 포집기에 흡착된 오염물질의 농도를 계산하기 위해서 아래와 같은 식을 이용하였다.

W = Corrected weight, mg

$$\text{mg/m}^3 = \frac{W}{r \cdot K_0 \cdot t} \quad \text{(38)}$$

W = Corrected weight, mg

r = Desorption efficiency

K<sub>0</sub> = Sampling rate, cm<sup>3</sup>/min

t = Sampling time, min

298 °K와 760 mmHg 조건에서 ppm농도로 계산 할 경우 아래 식을 이용 한다.

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times \frac{24.45}{\text{MW}} \quad \text{(39)}$$

위의 식은 시료포집동안의 온도가 298 °K(25 °C 혹은 77 °)일 경우에 적용한다. 만일 시료포집온도가 298 °K 보다 상당히 다른 경우 보정은 아래식을 이용한다. 온도보정 농도를 C<sub>T</sub> 라고 하면

$$C_T = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times \left( \frac{298^\circ\text{K}}{T_s} \right)^{1/2} \quad \text{(40)}$$

$$C_T = \text{ppm} \times \left( \frac{298^\circ\text{K}}{T_s} \right)^{1/2} \quad \text{(41)}$$

여기서 T<sub>s</sub> = 시료포집시의 온도(°K) 이다.

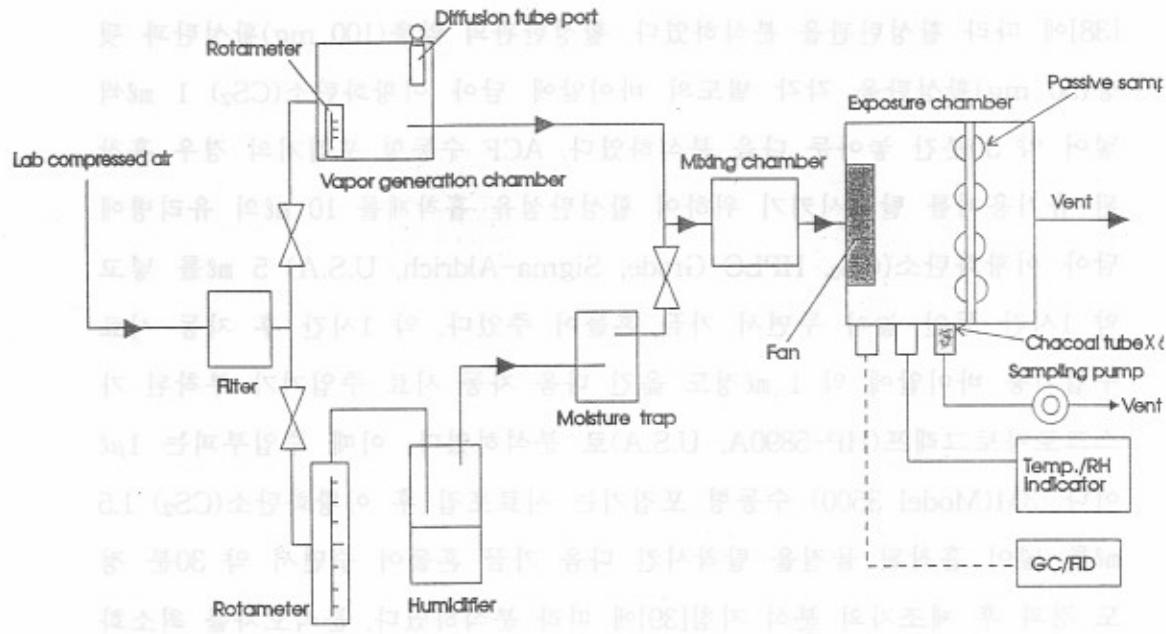


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

### III-1-3. 시료분석

흡착된 유기용제의 양을 분석하기 위하여 NIOSH(1994)의 공정시험법 [38]에 따라 활성탄관을 분석하였다. 활성탄관의 앞총(100 mg)활성탄과 뒷총(50 mg)활성탄을 각각 별도의 바이알에 담아 이황화탄소( $CS_2$ ) 1 mL씩 넣어 약 30분간 놓아둔 다음 분석하였다. ACF 수동형 포집기의 경우 흡착된 유기용제를 탈착시키기 위하여 활성탄섬유 흡착제를 10 mL의 유리병에 담아 이황화탄소( $CS_2$ , HPLC Grade, Sigma-Aldrich, U.S.A) 5 mL를 넣고 약 1시간 동안 놓아 두면서 가끔 흔들어 주었다. 약 1시간 후 자동 시료주입기용 바이알에 약 1 mL정도 옮긴 다음 자동 시료 주입기가 부착된 가스크로마토그래프(HP-5890A, U.S.A)로 분석하였다. 이때 주입부피는  $1\mu l$ 이다. 3M(Model 3500) 수동형 포집기는 시료포집 후 이황화탄소( $CS_2$ ) 1.5 mL를 넣어 흡착된 물질을 탈착시킨 다음 가끔 흔들어 주면서 약 30분 정도 경과 후 제조자의 분석 지침[39]에 따라 분석하였다. 분석오차를 최소화하기 위하여 벤젠을 내부표준물질로 사용하여 보정하였다. 가스크로마토그래피의 분석조건은 표 3과 같았다.

### 8-1-2-3-III

Table 2. Analytical conditions of gas chromatography

Condition	Condition
Column	HP-1(crosslinked methylsilicone, 25m × 0.32mm × 0.52μm)
Detector	FID
Oven temperature	50°C(isothermal)
Injector temperature	200°C
Detector temperature	225°C
Hydrogen gas flow rate (ml/min)	33ml/min
Nitrogen carrier gas flow rate	28ml/min
Air flow rate	500ml/min
Split ratio	50:1

### 8-1-2-3-IV

本研究では、ガスクロマトグラフの操作条件を以下のように設定した。  
 検出器：熱伝導度検出器  
 試料注入部：自動注入器  
 検出部：FID  
 溫度：柱温：50°C(isothermal)  
 注入部温度：200°C  
 検出部温度：225°C  
 ガス流量：ヘリウム流量：33ml/min  
 ニオイガス流量：28ml/min  
 空気流量：500ml/min  
 分離比：50:1

## III-2. 실험 내용

### III-2-1. 회수율 결정

활성탄관 및 수동형 포집기에 대한 회수율은 허용농도를 기준으로 하여 적절한 노출 표준(standard, 이하 STD)의 0.5, 1.0, 2.0배의 혼합물질을 미량 주사기로 주입한 다음 마개로 막았다. 실온에서 하루정도 방치시킨 다음 이황화탄소( $CS_2$ )로 탈착하여 가스크로마토그래프(HP 5890A)로 분석하였다. 유기용제 종류마다 농도수준별로 3개씩 총 9개를 분석하여 평균을 구하였다.

회수율(recovery)은 포집기로부터 회수된 평균량(mg)을 포집기에 주입한 량(mg)으로 나눈 값으로 시료의 분석 후 평가할 때 적용하여 보정한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{\text{Average weight recovered(mg)}}{\text{Weight added(mg)}} \times 100 \quad (16)$$

### III-2-2. 기류의 영향

수동형 포집기의 확산총 길이에 따라 기류에 의한 영향 정도가 달라지기 때문에 어느정도 이상의 기류에서 사용을 해야 하는지 결정해야 한다. 또한 기류제어막이 기류에 의한 영향을 충분히 제거하는가를 실험으로 결정하여야 한다. 그리고 작업장이 폐쇄되고 외진 곳등에서는 기류가 거의 흐르지 않는 경우를 가정해 볼 수 있다. 이러한 경우를 가정하여 챔버속의 기류를 거의 흐르지 않게 하고 실험하였으며, 반대로 작업장의 기류가 강할 때를 가정하여 실험챔버속의 기류를 높여서 실험하였다.

실험챔버속의 기류는 챔버내의 소형팬을 이용하여 조절하였다. 기류는

0.01 m/sec이하, 0.02 m/sec, 0.1 m/sec, 0.2 m/sec, 0.5 m/sec등으로 팬을 이용하여 변화시켰다. 기류는 Climomaster Model 6521(Kanomax Co., Japan)을 이용하여 실험챔버의 구멍마개를 열고 기류측정계의 검침봉을 밀어넣은 뒤 약 5분정도 기다린 뒤 안정화된 수치를 기록하였다. 온도는  $24 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , 상대습도는  $50 \pm 5\%$ 의 조건이었으며 압력은 대기압 상태였다.

시험용 활성탄섬유 수동형 포집기와 3M 수동형 포집기를 각 기류조건 당 4개씩을 시험하여 평균을 내었다. 수동형 포집기는 기류방향에 수직으로 혹은 반대방향으로 향하게 하였다. 실험챔버안에서 수동형 포집기를 약 2시간정도 유기용제 증기에 노출시켰다. 이와 동시에 활성탄관법을 이용하여 능동적으로 챔버 속의 농도를 포집하였다.

### III-2-3. 저장안정성

시료를 포집한 후 분석할 때까지 상온 혹은 냉장온도 조건에서 보관할 경우가 있다. 시간의 경과에 따라 유기용제의 흡착제와의 반응 및 상호간의 복합적인 반응으로 인한 손실 등의 영향을 평가하기 위하여 각각 12 개씩의 ACF 수동형 포집기와 3M 수동형 포집기를  $1 \times \text{STD}$ 의 유기용제 증기 농도수준에서 2시간동안 실험실 챔버에서 노출시켰다. 챔버내의 온도와 상대습도는 각각  $24 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 와  $50 \pm 5\%$  이었다. 첫 번째 세트 8개는 실험챔버에서 꺼낸 다음 마개를 막고 상온( $24 \pm 2^{\circ}\text{C}$ )에서 놓아둔 다음 24시간 내에 시료를 분석하여 평균을 구하였다. 두 번째 세트 8개는 상온에서 3주 보관 후 이황화탄소( $\text{CS}_2$ )를 이용하여 탈착시킨 다음 가스크로마토그래프를 이용하여 시료의 흡착량을 분석하였다. 세 번째 세트 8개는 실험챔버에서 꺼낸 후 마개를 막고 파라핀 필름으로 잘 감은 다음  $2^{\circ}\text{C}$ 의 냉장고에 5주 동안 보관한 다음 위와 마찬가지로 가스크로마토그래프를 이용하여 분석하여 평균을 구하였다. 노출시킨 후 24시간이내에 분석한 첫 번째 세트의

평균값과 비교하였다.

Chambers Model 6251(Knauer Co.)를 사용하여 포집을 실시하였다.

### III-2-4. 포집속도

수동형 포집기는 펌프가 필요없이 수동적인 방식으로 오염물질을 포집하므로, 수동형 포집기로 공기중 오염물질의 농도를 구하기 위해서는 해당 오염물질에 대한 포집속도를 결정하여야 한다. 본 연구에서는 상대습도 50±5 %, 온도 24±2 °C 조건을 기준으로 하여 포집속도를 구하였다.

실험챔버내의 농도를 고농도( $2 \times \text{STD}$ )와 저농도( $1 \times \text{STD}$ )로 맞춘 다음 각각의 농도 수준에서 9개씩의 시료를 시험한 후 시험대상 물질당 총 18개의 실험치에 대한 평균을 내어 포집속도를 구하였다. 노출시간은 약 1시간 30분에서 2시간정도로 하였다. 이때 기준농도는 활성탄관 6개를 펌프로 연결하여 챔버내의 유기용제증기를 포집하였으며, 6개에 대한 평균을 내어 기준농도로 하였다. 또한 가스포집용 실린지를 이용하여 실험챔버내의 유기용제 증기농도를 확인하였다. 활성탄법에서 얻은 값을 기준값으로 사용한 유기용제에 대한 수동형 포집기의 포집속도는 아래식을 이용하여 구하였다.

$$\text{Sampling rate}(\text{ml}/\text{min}) = \frac{\text{ng of compound}}{\text{Y(ppm)} \times \text{exposure time(min)}} \times \frac{24.45}{\text{MW}} \quad \dots(17)$$

ng of compound : GC로 분석한 흡착량(ng)

Y(ppm) : 활성탄관법을 기준으로 하였을 경우의 농도

MW : 분자량, g/mole

본 연구에서 농도변화에 따른 포집속도의 영향은 위의 온도  $24 \pm 2$  °C, 상대습도는  $50 \pm 5$  %의 조건에서 실험값을 이용하였다. 저농도( $1 \times \text{STD}$ )와 고농도( $2 \times \text{STD}$ )에서 구한 포집속도간의 유의한 차이가 있는지를 알기위하여 SAS(Statistical Analytical System)을 이용한 독립표본 t 검정(paired sample t-test)을 행하였다.

포집속도는 확산계수를 이용하여 이론적으로 쉽게 구할수 있다. 그러나 이럴 경우 시료포집기의 기류제어막 등의 영향으로 이론적인 포집속도가 잘 맞지 않을 경우가 있다. 따라서 실험적으로 포집속도를 구하는 방법이 추천되고 있다. 수동형 포집기 고유의 포집속도를 실험적으로 구한것과 이론적으로 구한 포집속도의 차이를 알고 있으면, 여러 가지 다양한 유기 용제 증기에 대한 포집속도를 반드시 실험을 통하지 않고 이론적으로 확산계수를 이용하여 포집속도를 구한다음 실험적인 포집속도를 예측할 수 있다. 본 연구에서는 확산계수를 이용하여 이론적으로 포집속도를 계산한 것과 실제 실험적으로 포집속도를 구한 것과 비교하여 상호간에 어느정도의 차이가 있는지를 구하였다. 여기서 이용한 확산계수는 Hirschfelder식 [41]에 대한 Wilke와 Lee[39]의 수정식을 이용하여 이론적인 포집속도를 구하였다.

### III-2-5. 습도변화에 따른 포집속도의 변화

저습도( $8 \pm 3$  %RH)와 고습도( $90 \pm 5$  %RH)에 있어서 포집속도의 변화를 보았다. 활성탄에 수분이 유기용제 증기와 경쟁적으로 흡착할 경우 수분의 많고 적음에 따라 유기용제 증기의 수동형 포집기에 대한 포집속도의 변화 정도를 관찰하였다. 일반적으로 활성탄관의 경우 수분이 증가함에 따라 10% 파파시간이 단축되는 것으로 알려져 있다. 그러나 수동형 포집기의 경우에는 수분에 의한 영향이 제대로 정립되어 있지 않다.

본 연구에서는 n-헥산, MEK, MIBK, PCE, 톨루엔의 증기를 표준가스발생기의 확산튜브를 통하여 발생시킨 다음 온도  $24 \pm 2$  °C, 저습도( $8 \pm 3$  %RH)와 고습도( $90 \pm 5$  %RH)의 조건에서 16분부터 8시간까지 수동형 포집기에 노출시켰다. 저습조건은 압축질소를 이용하여 맞추었으며, 고습조건은 그림 2에서 보는 것과 같이 물이 들어 있는 유리관위로 압축공기가 통과하도록 하여 맞추었다. 이때 유리관은 온도가 일정하게 유지되는 항온조에 담아 수분의 증발속도를 일정하게 유지시켰다. 일정시간이 경과하여 물이 점차 줄어들면 주사기를 이용하여 물을 보충하였다. 습도는 기류습도계(Climomaster Model 6521)를 이용하여 수동형 포집기를 실험챔버내에 집어넣기 전과 꺼낸 후에 습도를 측정하여 평균을 내었다. 습도측정은 챔버의 구멍마개를 열고 약 10분정도 경과 후 습도의 수치가 안정화된 다음 기록하였다.

수동형 포집기는 시간의 변화에 따라 각각 4개를 실험챔버내의 유기용제증기에 노출시켜 흡착량의 평균을 구하였다. 또한 활성탄관을 이용하여 시간의 경과에 따라 4개의 시료를 채취하여 분석한 다음 평균하여 챔버내의 기준농도로 하였다. 습도변화에 따른 포집속도를 구하여 기준농도에 의한 포집속도의 비를 구하였다.

### III-2-6. 역확산 및 수분흡착

작업장중 유기용제 증기가 고농도로 노출된 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  $1 \times STD$ 의 유기용제 증기 농도에서 약 2시간동안 6개의 시험용 수동형 포집기를 저습( $8 \pm 3$  %RH)과 고습( $90 \pm 5$  %RH)상태에서 노출시켰다. 그 중 3개를 꺼내어 마개를 막고 파라핀 필름으로 감은 다음 냉장

고에 보관한 후 24시간내에 분석하였다. 나머지 포집기는 표준가스 발생기의 밸브를 잠가 발생되는 유기용제 증기를 차단한 다음, 실험챔버의 공기를 깨끗한 공기로 1시간이상 충분히 순환시켜 잔유 유기용제 증기를 제거하였다. 가스포집용 실린지를 이용하여 실험챔버내부의 공기를 채취하여 가스크로마토그래프로 분석하여 유기용제증기가 더 이상 실험챔버내에 없음을 확인하였다. 실험챔버의 유기용제 증기가 없는 깨끗한 공기 분위기의 고습( $90 \pm 5\text{ %RH}$ )과 저습( $8 \pm 3\text{ %RH}$ ) 상태에서 수동형 포집기를 약 3시간 동안 방치한 다음 마개를 막고 파라핀 필름으로 감아 냉장고에 보관하였다. 이때 실험챔버와 실내의 기류속도는  $0.3\text{--}0.4\text{ m/sec}$ , 그리고 온도는  $24 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  이었다. 시료들은 이황화탄소로 탈착한 다음 자동시료주입기가 부착된 가스크로마토그래프로 흡착량을 분석하였다. 깨끗한 공기중에 처리하지 않고 바로 분석한 시료와 비교하여 역학산 여부를 조사하였다.

본 실험은 유기용제 증기없이 수분 단독으로 존재할 때 흡착량이 얼마나 되는가를 알아봄으로써, 유기용제 증기의 활성탄 흡착에 수분이 영향을 미칠 수 있을 것인가를 파악하기 위해 수분흡착 실험을 실시하였다.

그림 2에서 표준가스 발생기쪽의 밸브를 잠그고 수분공급장치 쪽으로 압축공기가 지나가도록 하였다. 공기조절계는 약  $2\text{ L/min}$ 로 하였으며 수분공급장치를 담은 항온조의 온도는  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 맞추었다. 챔버내의 습도는 기류습도계(Climomaster Model 6521)로  $90 \pm 5\text{ %RH}$ 가 맞추어지는지 확인하였다. 각각 3개씩의 ACF 수동형 포집기와 3M 수동형 포집기에 대해 시간경과에 따른 수분 흡착량을 약 20분부터 8시간까지 측정하여 평균값을 구하였다.

## IV. 실험결과 및 고찰

### IV-1. 회수율

회수율은 활성탄에 대한 오염물질의 양, 활성탄의 양, 탈착용제의 양과 종류, 다른 극성용매의 상호흡착, 탈착시의 온도조건, 분석전의 오염물의 화학적 반응성 그리고 포집기의 포집속도에 따라 달라질 수 있다[23]. 이러한 영향 때문에 실제 회수율은 분석하기 전에 항상 결정하여야 한다.

표 4에서는 본 연구에서 사용된 11가지 종류의 유기용제에 대한 활성탄 섬유와 활성탄에 대한 회수율 실험결과를 나타내었다. 표 4에서와 같이 ACF 수동형 포집기가 83-101 %인데 비해 SKC 활성탄의 경우 77-102 % 이었다. 흡착된 물질의 탈착정도를 보정하기 위한 회수율은 미국 NIOSH에서는 75 %이상일때 사용하도록 제시하고 있다. 입상활성탄으로 제조한 활성탄관에서 MEK와 같은 극성유기용제의 경우 회수율이 77 %로 나타났으며 활성탄섬유의 경우에는 활성탄관보다 회수율이 6 %이상 높게 나타났다. 본 실험에서 극성유기용제인 MEK의 경우 회수율이 비극성 유기용제에 비하여 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 Beck등[40]이 활성탄에 대해 실험한 바와 같이 이황화탄소( $CS_2$ )를 탈착용제로 사용하였을 경우 알코올계, 케톤계, 글리콜계, 에스테르계와 같은 극성유기물질의 회수율은 비극성 물질에 비하여 낮다는 결과와 일치한다. 또한 김경란등[41]은 활성탄을 이황화탄소로 탈착하였을 경우 비극성 유기용제인 톨루엔은 93.3%의 회수율을 보이는 반면 극성유기용제인 MEK와 MIBK, 시크로헥사논은 각각 75.4%, 87.36%, 62.9%의 회수율을 보였다고 하였으며 MEK의 경우는 본 연구에서의 결과와 일치하였다. MEK를 제외한 톨루엔 등의 유기용제에 대한 회수율은 ACF 수동형 포집기의 경우 91-101 %로 나타났으며 SKC 활성탄관의 경우 93-102 %로 나타났다. 수동형 포집기의 회수율은 흡착부

분에 이황화탄소가 미량 존재하여 표준용액에 비해 이황화탄소의 유효부피가 작아져 회수율이 100 %를 넘을 수 있다[42]. 활성탄의 경우 극성유기용제의 회수율이 떨어지는 것은 입상활상탄 표면의 불순물과 케톤계와 같은 극성 유기용제의 화학적인 반응으로 인한 다른 화학물질의 생성 및 비가역적 흡착(화학적흡착)이 낮은 회수율의 원인인 것으로 추정된다[43].

활성탄을 이황화탄소로 탈착 할 경우 회수율이 낮을 경우와, 특히 작업장내 오염물질의 농도가 낮을 때 극성물질의 포집을 실리카겔 흡착제를 이용하고 탈착은 메탄올을 이용하는 것을 고려해 볼 수 있다. 활성탄과 실리카겔의 특성을 비교하여 보면 활성탄은 실리카겔보다 비표면적이 매우 커 높은 흡착력을 가지고 있으나, 극성물질의 포집과 저장은 실리카겔쪽이 유리하다. 작업장 공기중의 상대습도가 높고 오염물질이 극히 낮은 농도로 존재할 때는 실리카겔을 흡착제로 사용할 수 있다. 그러나 실리카겔은 흡착용량이 작으므로 과과되기 쉽기 때문에 유량의 조절에 유의해야 한다 [41].

Table 3. Recovery of charcoal tube and passive sampler

Components	Charcoal tube	ACF	3M
	Mean±SD(n=9)	Mean±SD(n=9)	Mean±SD(n=9)
Cumene	101±1.5	98±2.0	-
CB	96±1.3	96±0.7	-
DIBK	94±3.2	92±2.4	-
n-Hexane	102±2.9	93±1.8	104±3.1
MEK	78±4.4	83±1.0	78±1.5
MIBK	93±2.5	91±1.9	-
MCF	101±1.7	96±1.3	-
PCE	99±1.4	97±0.9	-
TCE	100±1.6	97±1.1	-
Toluene	101±1.2	101±2.6	97±2.4
Xylene	98±1.3	97±2.1	-

MEK :Methyl Ethyl Ketone, MIBK: Methyl Isobutyl Ketone

DIBK: Diisobutyl Ketone, MCF : Methyl Chloform, TCE: Trichloroethylene PCE :Perchloroethylene, CB: Chlorobenzene

## IV-2. 기류의 영향

Gasbadge<sup>TM</sup>로 실험한 Tompkin등[24]은 기류속도(face velocity)가 0.075 m/sec 이상이라면 수동형 포집기에 대한 기류의 영향은 거의 없을 것이라는 것을 실험적으로 결정하였다고 하였으나 이러한 결론을 뒷받침 할 만한 실험결과를 제시하지는 않았다. Lautenberger등[23]은 기류가 0.18 m/sec이하로 떨어지지 않으면 수동형 포집기의 최대 포집속도에는 영향을 받지 않을 것이라고 하였다. 만일 0.18 m/sec이하일 경우 물질전달에 대한 막의 외부저항이 내부확산저항에 대하여 상당분율이 되고 따라서 포집되는 오염물질량은 고갈(starvation)현상으로 예상치보다 적어질 것이라고 하였다. 따라서 기류에 의한 영향은 확산 포집기의 구조에 따라서 영향을 받는다.

Kavanagh 등[12]은 흡착제 바로 위에 가스투과성 폴리프로필렌을 사용하여, 흡착제와 막사이에 공기층이 없었으며 낮은 기류에서 실험을 하였기 때문에 고갈(starvation)현상에 의해 수동형 포집기의 흡착량이 낮게 나타남을 보고하였다. 백남원등[44]이 이용한 기류제어막은 300 mesh의 스테인레스 철망을 사용하였다. 300 mesh정도의 철망일 경우 기류에 의한 영향을 적절히 제어하지 못하며, 따라서 기류의 세기에 의한 영향을 받는 것이라고 생각된다. 따라서 시험하고자 하는 수동형 포집기에 대한 기류의 영향을 정확히 파악하기 위해서는 실험을 행하여 파악하는 것이 좋은 방법이다[6].

본 실험에서 사용된 수동형 포집기에 대한 기류영향의 실험결과는 그림 3, 4에 나타내었다. 본 실험에서 0.1 m/sec 이상에서는 수동형 포집기의 포집속도의 감소없이 일정하였으나, 0.1 m/sec이하에서는 포집속도의 감소가 나타났다. 그림 3, 4에서 보는 것과 같이, 기류가 0.01 m/sec이하의 거의 흐르지 않는 상태에서는 ACF수동형 포집기에 MEK와 n-헥산이 포집되는

양은 0.1 m/sec 이상의 기류조건에서 보다 각각 27%와 29%정도 적게 포집되었다. 그러나 3M 수동형 포집기의 경우에는 n-헥산과 MEK에 대하여 각각 18 %정도 적게 포집되었다. 반면에, 톨루엔의 경우에는 ACF수동형 포집기는 17 % 적게 포집되었으나 3M 수동형 포집기의 경우는 거의 기류의 영향을 받지 않았다. 따라서 흡착제와 오염물질의 종류에 따라 기류에 대한 영향에 차이가 있었다.

Lautenberger등[23]은 기류가 0.51 m/sec일 때, 수동형 포집기의 기류에 대한 방향에 따라 포집속도의 변화는 관찰되지 않았다고 하였다. 그러나 Kavanagih등[12]은 활성탄섬유를 이용한 수동형 포집기를 이용하여 halothane에 대한 시료포집을 한 결과 0.001 ~0.135 m/sec의 범위에서 포집량은 기류 속도에 현저히 의존하고 있음을 보고하였다. 반면에 Tompkins등[24]이 실현한 수동형 포집기의 경우 흡착제와 막사이의 거리가 1.3 cm이었으며, 이 경우에는 기류속도가 0.075 m/sec이상일 경우 기류속도의 변화에 따른 시료포집량의 변화는 없었다고 하였다.

3M 수동형 포집기가 ACF 수동형 포집기에 비해 기류의 영향을 덜 받는 것으로 나타났다. 일반적으로 수동형 포집기 내의 확산길이가 길면 기류의 영향을 덜 받으나 포집속도는 적어진다[56]. 반대로 확산길이가 짧으면 포집속도는 커지지만 기류의 영향을 크게 받는다. 3M 수동형 포집기는 확산길이 L이 0.9 cm이고 ACF 수동형 포집기는 0.7 cm로 확산길이가 더 짧다. 따라서 ACF수동형 포집기의 경우에 포집속도가 크지만 기류의 영향에는 더 민감하다. 따라서 수동형 포집기의 기류에 의한 영향을 줄이기 위해서는 흡착제와 막사이에 적절한 공기층의 존재가 필요하며 포집기 외부의 기류가 어느정도 이상이 되어야 한다.

대부분의 작업장에서 일어나는 면속도는 최소한 0.25 - 0.38 m/sec이기 때문에 수동형 포집기의 작업장에의 실제 적용에 있어 외부 경계층 저항의

영향은 거의 무시할 수 있을 정도이다[23]. 그러나 작업장의 공기가 거의 흐르지 않는 외진곳에서의 지역시료포집과 같은 방법은 오차가 날 수 있으므로 피해야 할 것이다. 따라서 본 실험에서는 0.2 m/sec 이상의 기류에서 실험을 행하여, 수동형 포집기에 대한 기류의 영향이 없는 조건에서 연구를 수행하였다.

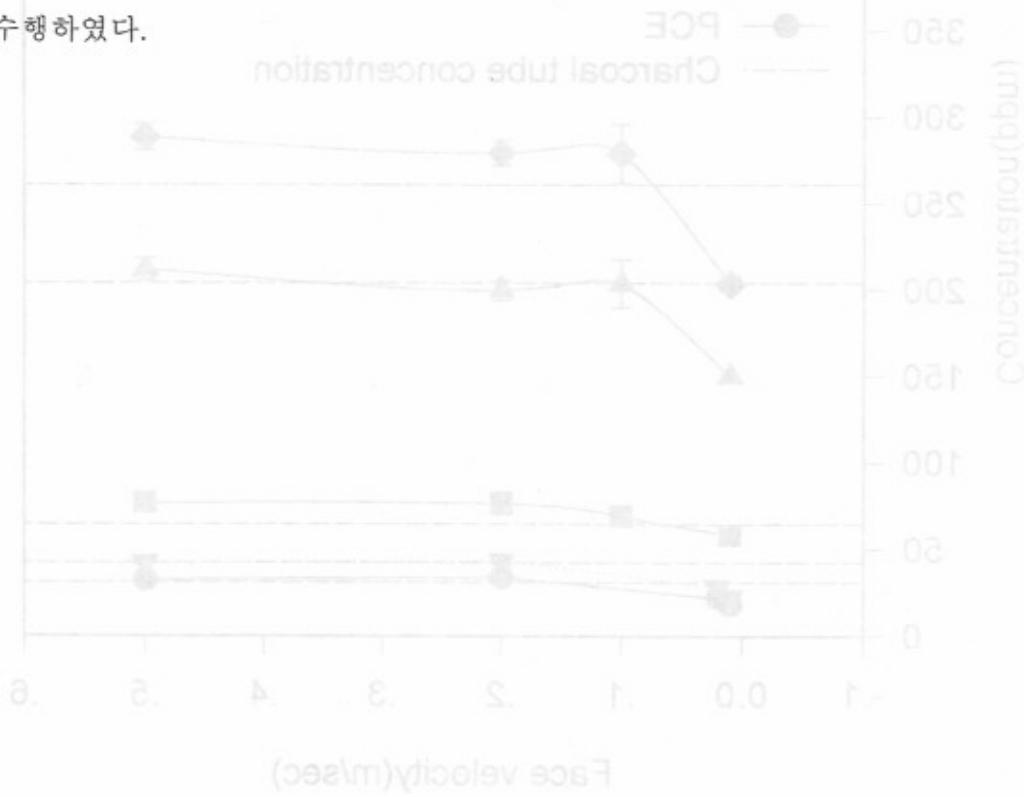


Fig. 3. Effects of face velocity on ACF baseline samples.

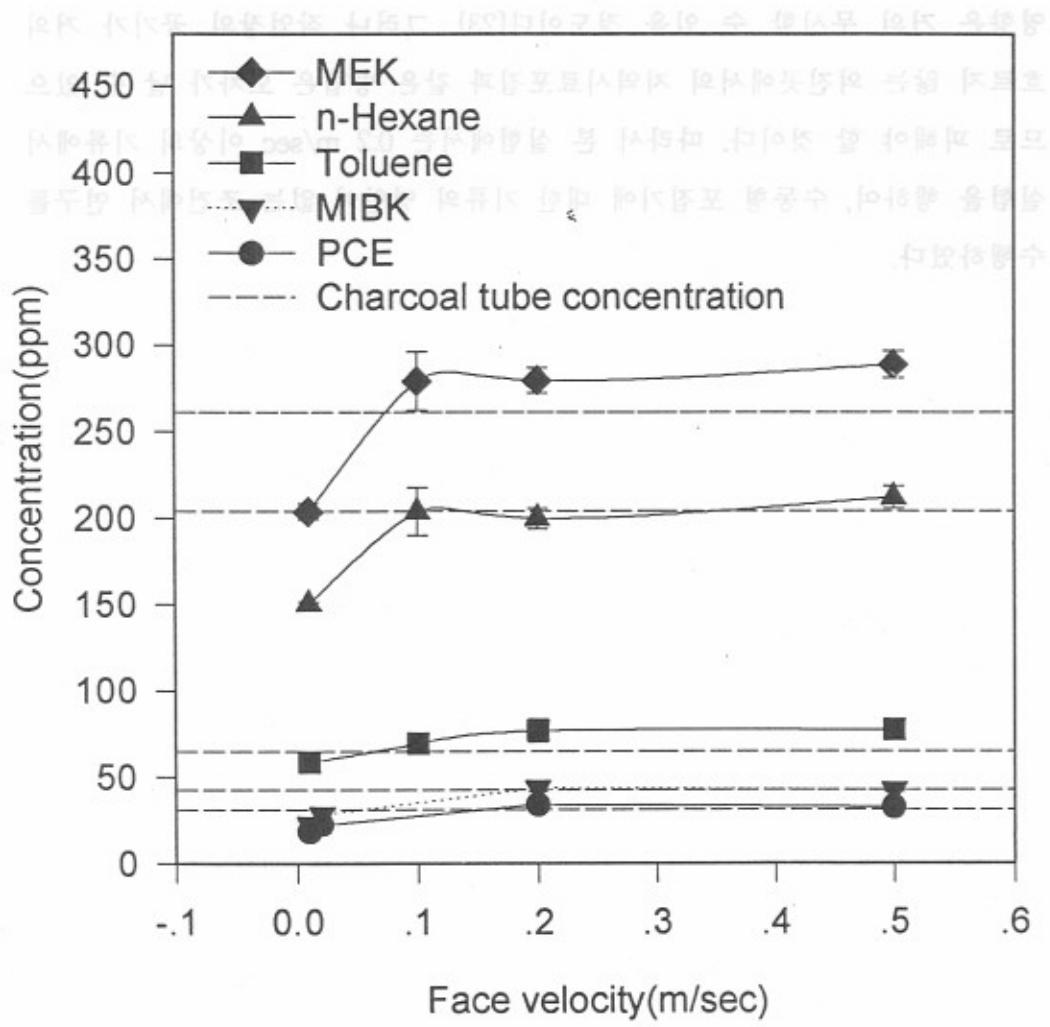
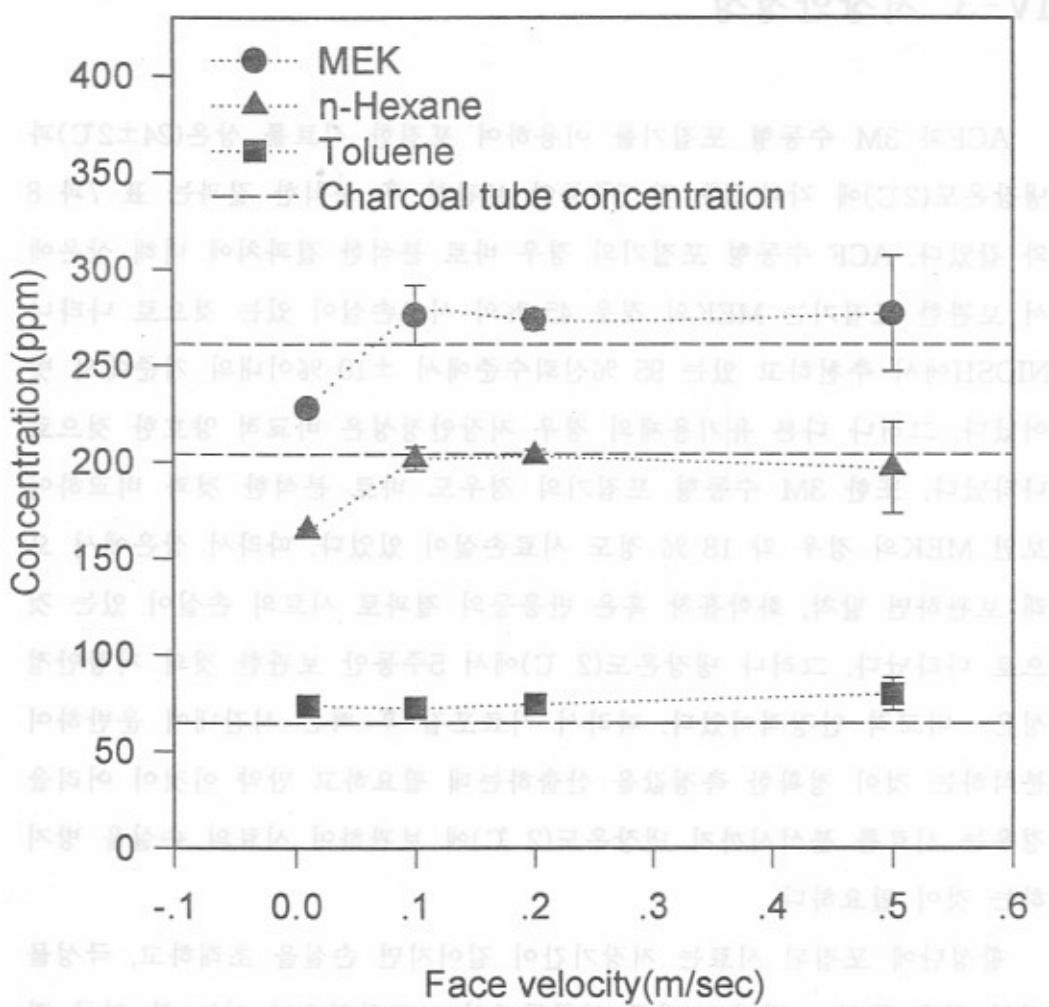


Fig. 3. Effects of face velocity on ACF passive sampler.



**Fig. 4. Effects of face velocity on 3M passive sampler.**

### IV-3. 저장안정성

ACF와 3M 수동형 포집기를 이용하여 포집한 시료를 상온( $24 \pm 2^{\circ}\text{C}$ )과 냉장온도( $2^{\circ}\text{C}$ )에 각각 3주 및 5주동안 보관한 후 분석한 결과는 표 7과 8과 같았다. ACF 수동형 포집기의 경우 바로 분석한 결과치에 비해 상온에서 보관한 포집기는 MEK의 경우 45 %의 시료손실이 있는 것으로 나타나 NIOSH에서 추천하고 있는 95 %신뢰수준에서  $\pm 10\%$ 이내의 기준에서 벗어났다. 그러나 다른 유기용제의 경우 저장안정성은 비교적 양호한 것으로 나타났다. 또한 3M 수동형 포집기의 경우도 바로 분석한 것과 비교하여 보면 MEK의 경우 약 18 % 정도 시료손실이 있었다. 따라서 상온에서 오래 보관하면 탈착, 화학흡착 혹은 반응등의 결과로 시료의 손실이 있는 것으로 나타났다. 그러나 냉장온도( $2^{\circ}\text{C}$ )에서 5주동안 보관한 것의 저장안정성은 비교적 안정적이었다. 따라서 시료포집 후 빠른 시간내에 운반하여 분석하는 것이 정확한 측정값을 산출하는데 필요하고 만약 이것이 어려울 경우는 시료를 분석시까지 냉장온도( $2^{\circ}\text{C}$ )에 보관하여 시료의 손실을 방지하는 것이 필요하다.

활성탄에 포집된 시료는 저장기간이 길어지면 손실을 초래하고, 극성을 질의 경우 특히 그렇다고 다른 연구들에서 보고하였으며 이는 본 연구 결과에서도 일치하는 결과를 보였다. 김경란등[41]은 MEK의 경우 저장기간이 길어짐에 따라 상당한 시료의 손실을 보이는데 반해 MIBK는 저장기간동안 시료의 손실이 비극성 물질인 톨루엔과 비슷한 양상으로 한달동안의 저장에서 안정적이었다고 보고하였다. 이 결과는 본 연구 결과에서 활성탄관법을 사용할 경우 비슷한 결과를 나타내었고, 활성탄섬유 수동형 포집기의 경우도 마찬가지로 나타났다. Bamberger등은 Gasbadge 수동형 포집기의 저장안정성 시험에 있어 시료포집기를 2주동안 보관하였을 때 상

당한 시료손실이 있었음을 보여주었다. 메칠클로로포름, n-부탄을 그리고 메칠이소부틸케톤의 경우 각각 62 %, 15 % 그리고 11 %의 손실이 관찰되었다[49].

수동형 포집기와 활성탄관의 유기용제 보유능력은 수동형 포집기와 활성탄관이 제로수준의 유기용제 노출수준과 경쟁적인 유기용제가 존재할 때 포집된 유기용제가 제대로 보존되는 가에 관한 것이다. 이러한 성질에 대한 제한된 증거만이 보고되었다[45]. 활성탄으로부터의 포집된 유기용제의 탈착과 확산은 유기용제 농도가 제로수준에서 노출이 오래 계속됨에 따라 시료손실로 이어질 수 있다. 활성탄관에서 저장기간동안에 포집된 유기용제의 이동은 Saalwaechter 등[46]과 Teass 등[47]이 보고하였으며 Hill 등[48]과 Saalwaechter 등[46]은 메칠크로라이드, 메칠클로로케톤 및 트리클로로에칠렌이 저장기간동안에 활성탄관에서 이동된 것을 발견하였다. 그들은 이러한 이동이 용제의 휘발성과 관계가 있음을 발견하였는데 용제의 끓는점이 높을수록 이동은 덜 일어났다. 그들은 톨루엔과 스티렌에 대해서는 활성탄관에서 5주동안 보관한 후에도 이동이 일어나지 않았음을 보고하였다. Teass 등[47]은 활성탄관에서 메틸 에틸 케톤을 80일 동안 보관한 결과 활성탄관의 뒤쪽부분으로의 이동이 일어나 30 %의 손실이 있었음을 보고하였다. 7일 저장 후에 활성탄관을 통한 비닐크로라이드의 이동은 Hill 등[48]에 의해 보고되었다.

활성탄에 포집된 시료를 저장할 때 일어나는 시료손실의 두가지 주요 원인은 활성탄에 의한 시료의 가수분해나 화학적 흡착이다. MIBK가 다른 극성물질인 MEK에 비해 저장기간동안 안정한 이유는 구조적으로 반응성 그룹인 카르보닐기가 탄화수소들 사이에 위치하여 활성탄의 반응성 그룹과 반응할 가능성이 작아 가수분해나 화학적흡착이 작게 일어나기 때문이다[43]. 극성분석물질, 특히 MEK의 경우는 저장기간 뿐만 아니라 저장온

도에 따라서도 회수율에 큰차이를 보이고 있는데, 이유는 온도가 높아 질 수록 흡착표면과 흡착된 물질들 사이의 반응 혹은 흡착된 물질들 자체의 반응속도가 증가하기 때문에 높은 온도에서 회수율이 낮아진다[41]. 본 연구에서는 실험후 분석시까지 냉장온도( $2^{\circ}\text{C}$ )에 보관하여 시료의 손실을 최소화하였다.

【Figure 15(a)】은 100회 흡착시마다 회수율과 흡착온도에 따른 흡착량과 회수율을 나타낸 것이다. 그 결과 100회 흡착시마다 흡착온도가 증가함에 따라 회수율은 감소하는 경향을 보였다. 특히 100회 흡착시마다 회수율은 25~30°C에서 35~40°C로 올라가는 단계에서 회수율이 대폭 감소하는 경향을 보였다. 그 결과 흡착온도가 35~40°C인 경우 회수율이 30%정도 감소하는 경향을 보였지만, 그 외의 경우 회수율은 90%정도로 회수되는 경향을 보였다. 특히 100회 흡착시마다 회수율은 25~30°C에서 35~40°C로 올라가는 단계에서 회수율이 대폭 감소하는 경향을 보였다. 그 결과 흡착온도가 35~40°C인 경우 회수율이 30%정도 감소하는 경향을 보였지만, 그 외의 경우 회수율은 90%정도로 회수되는 경향을 보였다. 특히 100회 흡착시마다 회수율은 25~30°C에서 35~40°C로 올라가는 단계에서 회수율이 대폭 감소하는 경향을 보였다. 그 결과 흡착온도가 35~40°C인 경우 회수율이 30%정도 감소하는 경향을 보였지만, 그 외의 경우 회수율은 90%정도로 회수되는 경향을 보였다. 특히 100회 흡착시마다 회수율은 25~30°C에서 35~40°C로 올라가는 단계에서 회수율이 대폭 감소하는 경향을 보였다. 그 결과 흡착온도가 35~40°C인 경우 회수율이 30%정도 감소하는 경향을 보였지만, 그 외의 경우 회수율은 90%정도로 회수되는 경향을 보였다. 특히 100회 흡착시마다 회수율은 25~30°C에서 35~40°C로 올라가는 단계에서 회수율이 대폭 감소하는 경향을 보였다. 그 결과 흡착온도가 35~40°C인 경우 회수율이 30%정도 감소하는 경향을 보였지만, 그 외의 경우 회수율은 90%정도로 회수되는 경향을 보았다.

#### 中規範回収率(%)

【Figure 15(b)】은 100회 흡착시마다 회수율과 흡착온도에 따른 회수율과 회수율과 회수율을 나타낸 것이다. 그 결과 100회 흡착시마다 회수율은 흡착온도가 증가함에 따라 회수율은 감소하는 경향을 보였다. 특히 100회 흡착시마다 회수율은 25~30°C에서 35~40°C로 올라가는 단계에서 회수율이 대폭 감소하는 경향을 보였다. 그 결과 흡착온도가 35~40°C인 경우 회수율이 30%정도 감소하는 경향을 보였지만, 그 외의 경우 회수율은 90%정도로 회수되는 경향을 보았다. 특히 100회 흡착시마다 회수율은 25~30°C에서 35~40°C로 올라가는 단계에서 회수율이 대폭 감소하는 경향을 보였다. 그 결과 흡착온도가 35~40°C인 경우 회수율이 30%정도 감소하는 경향을 보였지만, 그 외의 경우 회수율은 90%정도로 회수되는 경향을 보았다. 특히 100회 흡착시마다 회수율은 25~30°C에서 35~40°C로 올라가는 단계에서 회수율이 대폭 감소하는 경향을 보였다. 그 결과 흡착온도가 35~40°C인 경우 회수율이 30%정도 감소하는 경향을 보였지만, 그 외의 경우 회수율은 90%정도로 회수되는 경향을 보았다. 특히 100회 흡착시마다 회수율은 25~30°C에서 35~40°C로 올라가는 단계에서 회수율이 대폭 감소하는 경향을 보였다. 그 결과 흡착온도가 35~40°C인 경우 회수율이 30%정도 감소하는 경향을 보였지만, 그 외의 경우 회수율은 90%정도로 회수되는 경향을 보았다. 특히 100회 흡착시마다 회수율은 25~30°C에서 35~40°C로 올라가는 단계에서 회수율이 대폭 감소하는 경향을 보였다. 그 결과 흡착온도가 35~40°C인 경우 회수율이 30%정도 감소하는 경향을 보였지만, 그 외의 경우 회수율은 90%정도로 회수되는 경향을 보았다.

Table 4. Stability of sampled materials in the ACF passive sampler

Materials	Items, unit	Day 1 (A)*	Week 3 at Room Temp.	Week 5 at Refrg.
Toluene	Mean, mg	1.12	1.07	1.14
	RSD	0.05	0.04	0.02
	Bias**, %	-	4	2
	Accuracy***, %	-	11.94	5.29
n-Hexane	Mean, mg	2.19	2.06	2.23
	RSD	0.04	0.02	0.03
	Bias, %	-	6	2
	Accuracy, %	-	9.82	7.21
MEK	Mean, mg	2.37	1.31	2.21
	RSD	0.04	0.02	0.05
	Bias, %	-	45	7
	Accuracy, %	-	47.78	15.8
MIBK	Mean, mg	0.49	0.47	0.47
	RSD	0.06	0.06	0.06
	Bias, %	-	4	2
	Accuracy, %	-	16.85	12.59
PCE	Mean, mg	2.16	2.22	2.11
	RSD	0.06	0.07	0.05
	Bias, %	-	3	2
	Accuracy, %	-	16.29	11.79

\* Data on day 1 were used as reference values(A)

$$** \text{ Bias}(\%) = \frac{|(\text{Value measured on each time}) - A|}{A} \times 100$$

$$*** \text{ Accuracy}(\%) = \{\text{Bias} + 2(\text{RSD})\} \times 100$$

Table 5. Stability of sampled materials in the 3M passive sampler

Materials	Items, unit	Day 1 (A)*	Week 3 at Room Temp.	Week 5 at Refrg.
Toluene	Mean, mg	0.81	0.81	0.80
	RSD	0.06	0.01	0.01
	Bias**, %	-	0	1
	Accuracy***, %	-	2.47	3.73
n-Hexane	Mean, mg	1.66	1.75	1.79
	RSD	0.06	0.06	0.02
	Bias, %	-	5	8
	Accuracy, %	-	17.99	11.18
MEK	Mean, mg	1.84	1.51	1.84
	RSD	0.07	0.03	0.02
	Bias, %	-	18	0
	Accuracy, %	-	23.23	3.26

\* Data on day 1 were used as reference values(A)

$$** \text{ Bias}(\%) = \frac{|(\text{Value measured on each time}) - A|}{A} \times 100$$

$$*** \text{ Accuracy}(\%) = \{(\text{Bias} + 2(\text{RSD})) \times 100\}$$

#### IV-4. 포집용량

유기용제 포집에 있어서 최대와 최소 검출 가능한 노출수준은 작업범위와 관계가 있다. 공기중 예측농도는 ppm과 노출시간으로 ppm-hours의 형태로 표시할 수 있다.

그림 5에서 보는 바와 같이 저습( $8\pm3\text{ %RH}$ )에서 ACF수동형 포집기의 경우에 톨루엔을 비롯한 5가지 유기용제가  $2 \times \text{STD}$ 의 농도수준에서 시간에 따른 수동형 포집기의 흡착량이 8시간이상 선형성을 나타내고 있어 포집용량이 8시간 이상임을 알 수 있다. 그러나 n-헥산과 MEK는 그림 5에서 보는 바와 같이  $2 \times \text{STD}$ 의 농도수준에서 약 8시간 경과 후 선형성을 나타내고 있지 않았다. 흡착량이 시간의 경과에 따라 점차적으로 감소하는 경향이 있었다. 3M 수동형 포집기의 경우 저습조건( $8\pm3\text{ %RH}$ )에서 n-헥산, MEK, n-헥산, 톨루엔등 3가지 유기용제에 대하여 시간에 따른 수동형 포집기의 흡착량이 그림 7에서 보는바와 같이  $2 \times \text{STD}$ 의 농도수준에서 선형성을 나타내어 주고있어 포집용량이 8시간이상 임을 알 수 있었다.

고습( $90\pm5\text{ %RH}$ )에서는 ACF 수동형 포집기는 그림 6에서 보는 바와 같이 톨루엔, MIBK, PCE의 경우  $2 \times \text{STD}$ 의 농도수준에서 8시간까지 선형성을 유지하였다. 그러나 n-헥산, MEK의 경우에 약 1시간 30분(100분) 까지는 선형성을 유지하였으나 그 이후에는 더 이상 흡착량이 증가하지 않았으며 시간이 갈수록 흡착량이 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 3M 수동형 포집기는 그림 8에서와 같이 고습( $90\pm5\text{ %RH}$ )조건에서 톨루엔, n-헥산, MEK등 3가지 유기용제에 대해 8시간까지 선형성을 유지하였다.

실험결과에서 볼 수 있듯이 활성탄섬유의 흡착용량이 MIBK, PCE, toluene에 대해서는 8시간 이상임을 알 수 있다. 그러나 이들 용제에 대해서도 수분의 농도가 증가함에 따라 수분과의 경쟁흡착으로 인하여 고습조

건에서 흡착량이 저습조건에 비해 적음을 알 수 있다. n-hexane과 MEK의 경우는 비록 저습조건에서도 수분의 영향을 받아 약 6시간 경과 후 흡착량이 감소하고 있으나, 활성탄섬유의 최대흡착량에는 8시간 경과후에도 도달하지 않았음을 보여주고 있다. 그러나 고습조건에서는 수분의 흡착에 의해 미량농도인 이들 용제는 흡착되지 못하고 있으며, 시간 경과에 따라 경쟁흡착과 기공에서 수분의 응축으로 인해 오히려 탈착되고 있음을 나타내고 있다. 그러나 활성탄에 고분자 처리한 3M 수동형 포집기의 경우 고습에서 흡착량의 감소 경향은 같았으나, 기공에서의 수분 응축을 방지하여 탈착되는 경향은 보이지 않았다.

3M 수동포집기의 흡착량은 활성탄을 대체하는 대용량 흡착剂로 사용되는 흡착량과 유사한 경향을 보이고 있다. 특히 HEDTA와 MEK은 저습에서의 흡착량은 활성탄에 비해 3~5배정도 더 많았지만 고습에서는 활성탄과 유사한 흡착량을 보였다. 특히 HEDTA는 저습에서 활성탄에 비해 흡착량이 1000%정도 더 많았지만 고습에서는 활성탄과 유사한 흡착량을 보였다. HEDTA는 활성탄에 비해 흡착량이 1000%정도 더 많았지만 고습에서는 활성탄과 유사한 흡착량을 보였다. 특히 HEDTA는 저습에서 활성탄에 비해 흡착량이 1000%정도 더 많았지만 고습에서는 활성탄과 유사한 흡착량을 보였다. 특히 HEDTA는 저습에서 활성탄에 비해 흡착량이 1000%정도 더 많았지만 고습에서는 활성탄과 유사한 흡착량을 보였다. 특히 HEDTA는 저습에서 활성탄에 비해 흡착량이 1000%정도 더 많았지만 고습에서는 활성탄과 유사한 흡착량을 보였다. 특히 HEDTA는 저습에서 활성탄에 비해 흡착량이 1000%정도 더 많았지만 고습에서는 활성탄과 유사한 흡착량을 보였다. 특히 HEDTA는 저습에서 활성탄에 비해 흡착량이 1000%정도 더 많았지만 고습에서는 활성탄과 유사한 흡착량을 보였다. 특히 HEDTA는 저습에서 활성탄에 비해 흡착량이 1000%정도 더 많았지만 고습에서는 활성탄과 유사한 흡착량을 보였다. 특히 HEDTA는 저습에서 활성탄에 비해 흡착량이 1000%정도 더 많았지만 고습에서는 활성탄과 유사한 흡착량을 보였다. 특히 HEDTA는 저습에서 활성탄에 비해 흡착량이 1000%정도 더 많았지만 고습에서는 활성탄과 유사한 흡착량을 보였다. 특히 HEDTA는 저습에서 활성탄에 비해 흡착량이 1000%정도 더 많았지만 고습에서는 활성탄과 유사한 흡착량을 보였다. 특히 HEDTA는 저습에서 활성탄에 비해 흡착량이 1000%정도 더 많았지만 고습에서는 활성탄과 유사한 흡착량을 보았다.

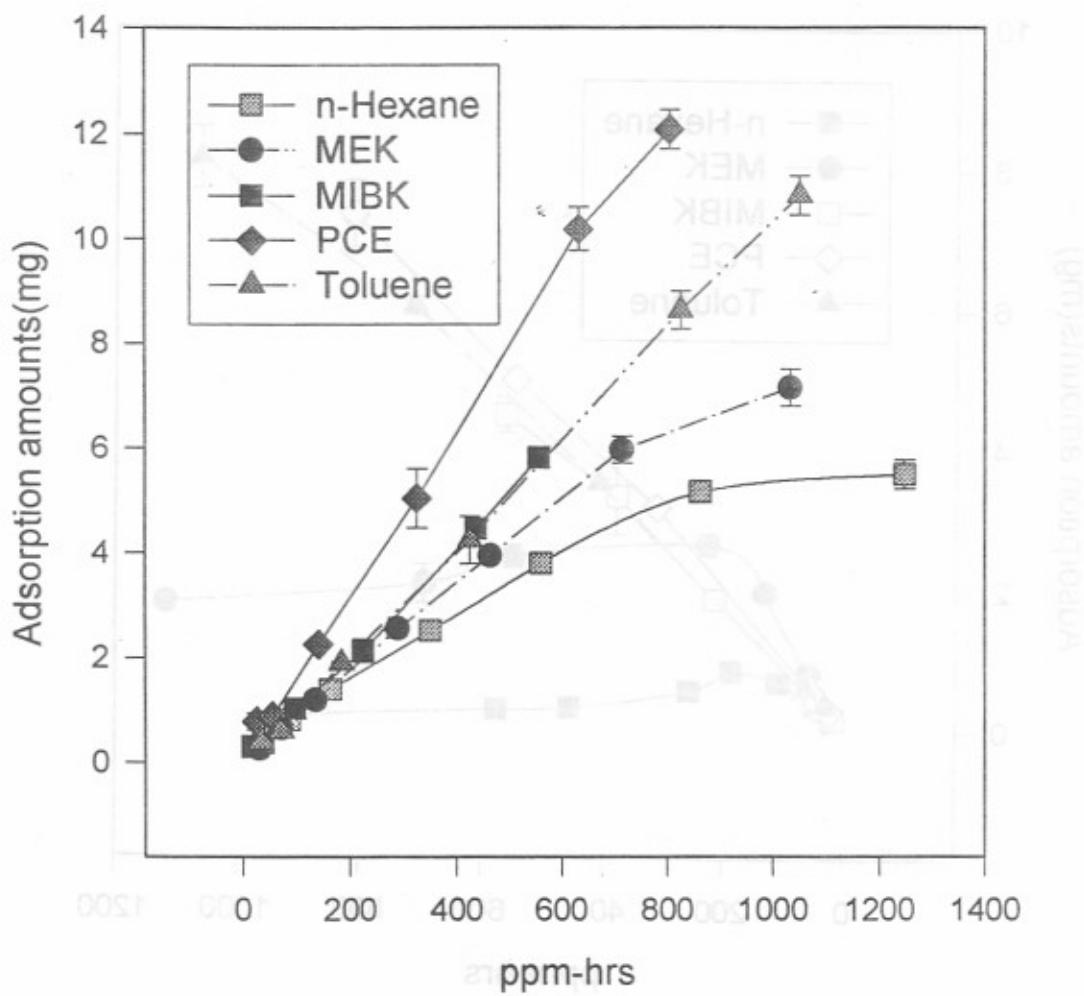
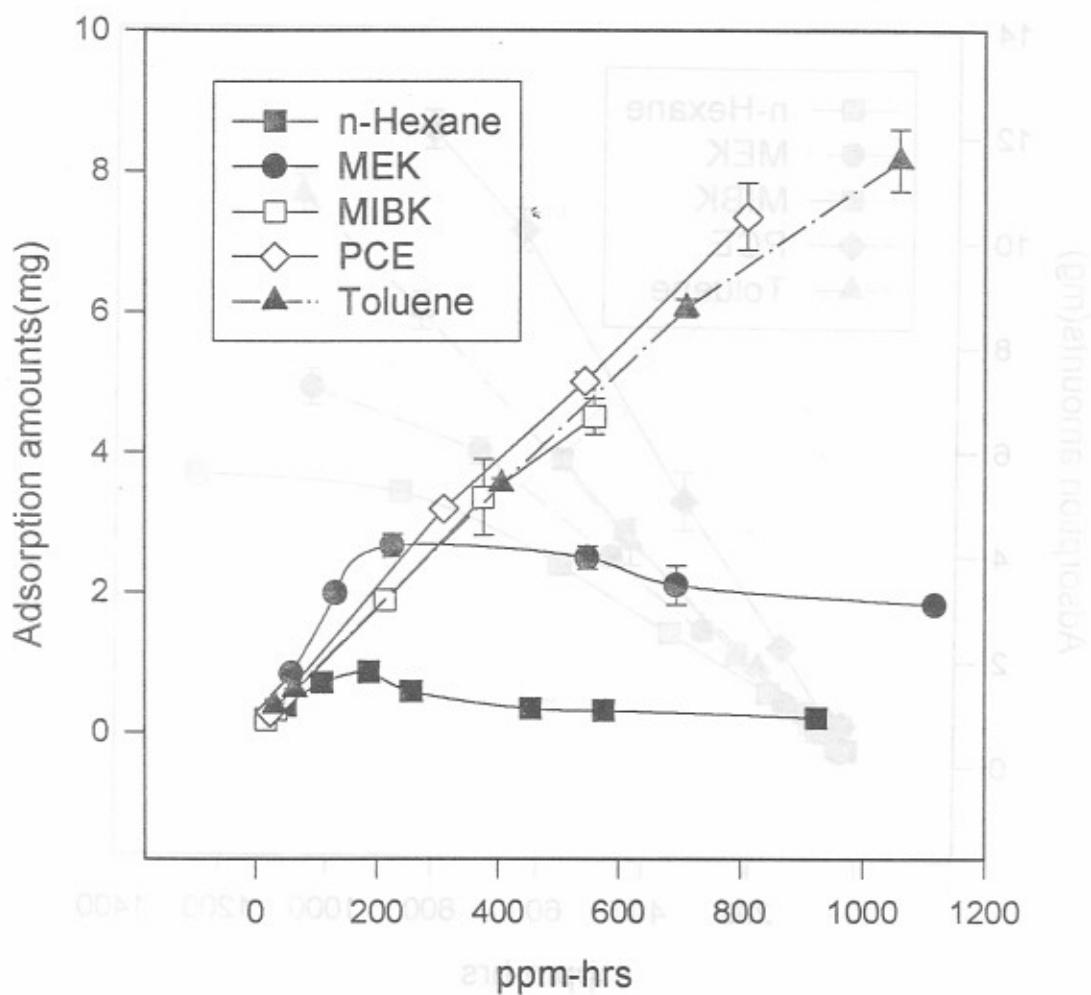


Fig. 5. Adsorption amounts of ACF passive sampler with time at 8±3 % RH.



**Fig. 6. Adsorption amounts of ACF passive sampler with time at 90±5 % RH.**

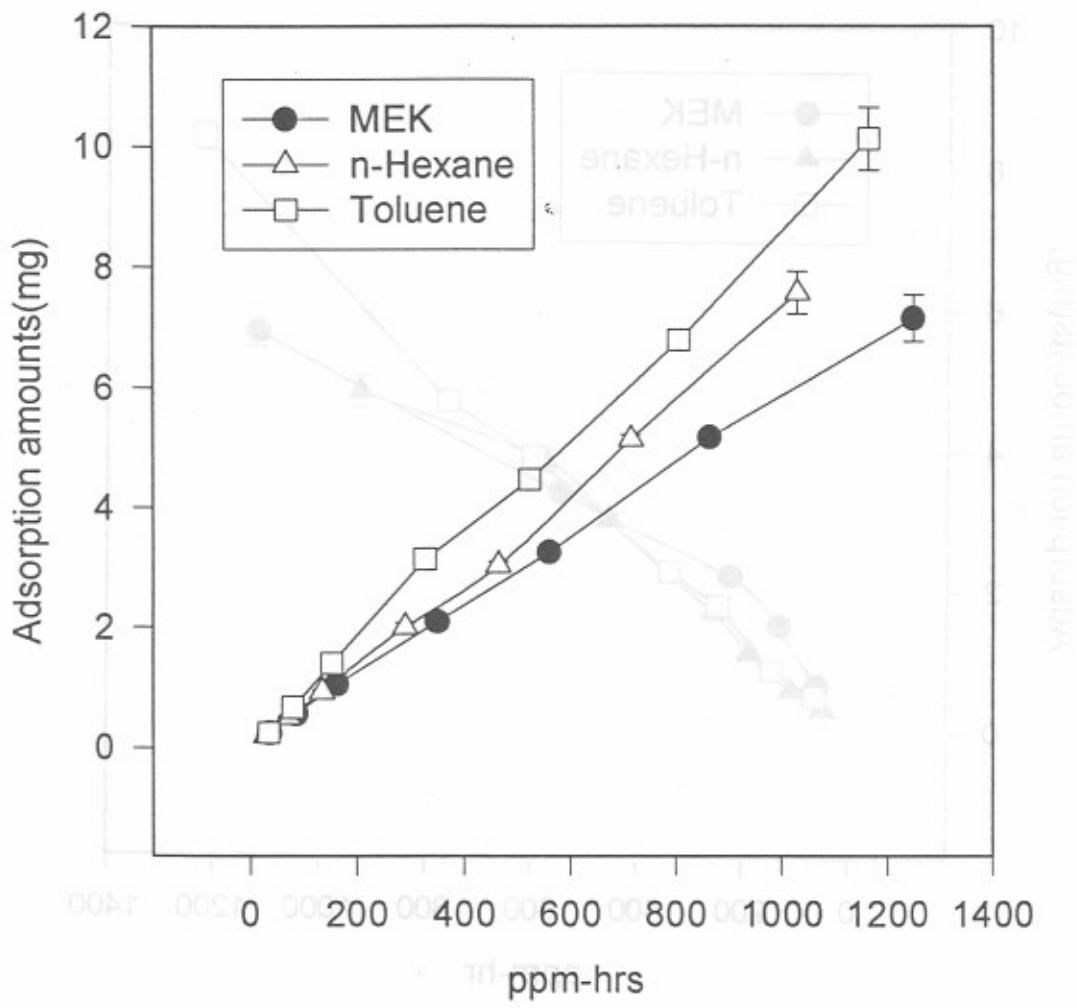


Fig. 7. Adsorption amounts of 3M passive sampler with time at low humidity at  $8\pm 3\text{ %RH}$ .

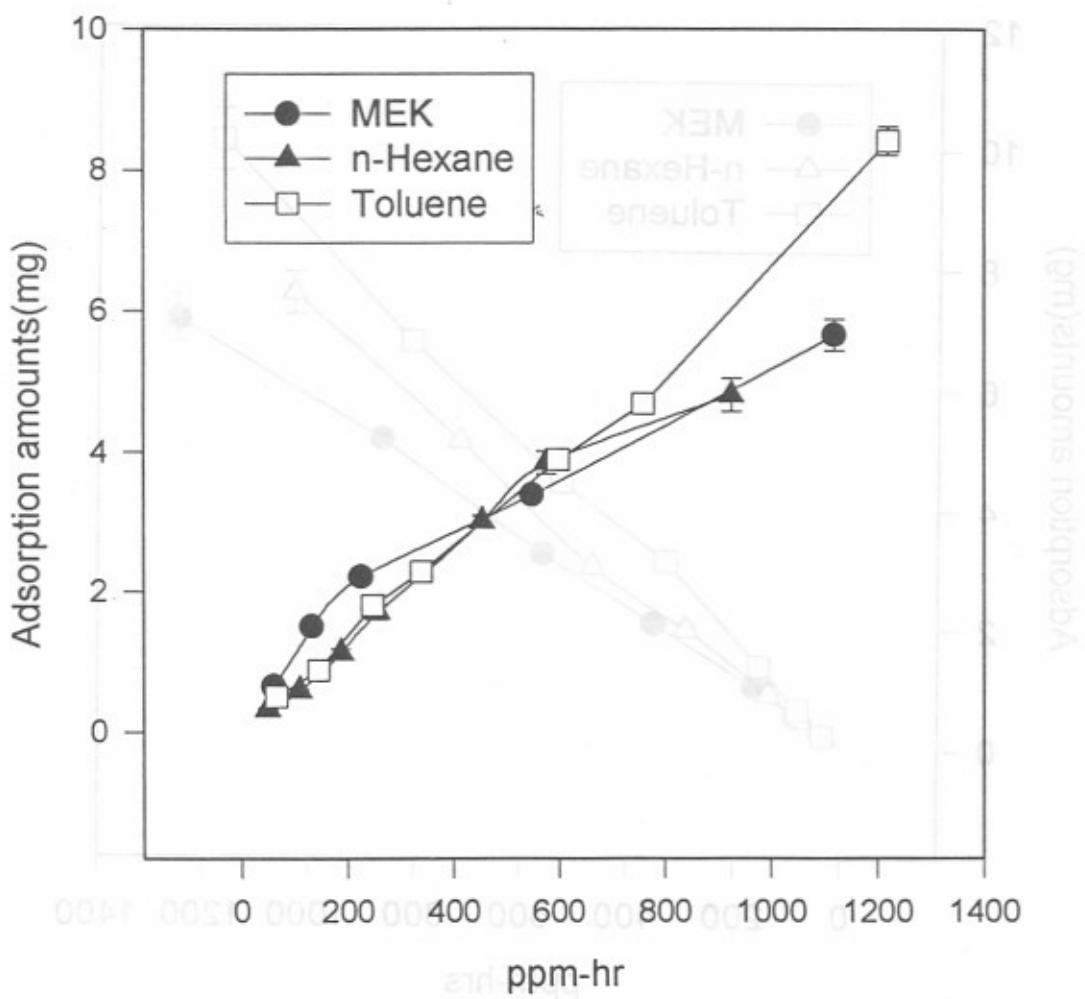


Fig. 8. Adsorption amounts of 3M passive sampler with time at  $90\pm 5\%$  RH.

#### IV-5. 농도변화에 따른 포집속도

활성탄섬유에 대한 농도영향은 표 9에 나타내었다. 본 연구에서 실제 작업장에서 발생될 수 있는 농도범위(20 ~ 230 ppm)에서 고농도( $2 \times$  STD)와 저농도( $1 \times$  STD)로 나누어 포집속도를 측정하여 보았다. 그 결과 MIBK를 제외하고는 톨루エン을 비롯한 5가지 유기용제에 대해 고농도( $2 \times$  STD)에서 포집속도는 42.35-45.19 ml/min이고 저농도에서는 43.27-53.26 ml/min으로 저농도에서의 포집속도가 다소 높게 나왔다. 그러나 MIBK에 대한 포집속도를 포함하여 5가지 유기용제에 대하여 SAS(Statistical Analytical System)을 이용한 독립표본 t 검정(unpaired sample t-test)을 행하여 본 결과 95 % 신뢰수준에서 고농도( $2 \times$  STD)와 저농도( $1 \times$  STD)에서 포집속도간에 유의한 차이는 없는 것( $p>0.05$ )으로 나타났다.

N. Vanden Hoed와 van Asselen[20]은 상용제품인 Tenex-TA 등의 흡착제를 사용하여 여러 가지 유기용제에 대하여 포집속도를 모델을 통하여 예측하여 본 결과 공기중 유기용제의 농도가 높을수록 포집속도가 떨어진다고 하였으며 흡착제와 흡착질간에 이상적 조합(ideal combination) 보다는 흡착제/흡착질간에 비이상적 조합(nonideal combination)의 경우에 포집 속도의 감소율이 심할 것으로 예측하였다[50]. 백남원등[44]은 입상활성탄을 흡착제로 사용하여 톨루엔, 트리클로로에칠렌, n-헥산에 대한 포집속도를 측정한 결과 n-헥산의 경우 1 TLV와 2 TLV에서의 포집속도보다 1/2 TLV에서의 포집속도가 낮은 것으로 보고되어 농도변화에 따른 포집속도는 사용되는 흡착제에 따라 다소간의 차이가 있는 것으로 나타났다[44].

Table 6. Effects of the concentration on the sampling rate of the ACF passive sampler

Components	n	Concentration measured by charcoal tube	Experimental mean sampling rate from Eq.(3)	Sampling time
		ppm	ml min <sup>-1</sup>	min
n-Hexane	8	151.24	41.11	85
	4	76.88	43.27	90
MEK	8	227.74	46.71	85
	4	30.82	53.26	90
MIBK	4	78.76	43.04	85
	4	24.52	38.75	90
PCE	6	214.77	40.45	114
	12	43.37	41.03	81
Toluene	12	99.57	42.70	121
	6	42.63	45.77	115

n: Number of experimental

#### IV-6. 습도변화에 따른 포집속도의 영향

본 연구에서는 톨루엔을 포함한 3가지 유기용제의 발생증기를  $24 \pm 2$  °C의 온도조건에서,  $8 \pm 3$  %RH와  $90 \pm 5$  %RH의 조건에서 포집속도의 영향을 살펴 보았다. 실험결과는 그림 9-10에 나타내었다. 그림에서 나타낸 직선과  $\pm 25\%$ 의 점선은 본 연구에서 기준값으로 쓰인 활성탄관법의 결과에 따른 수동형포집기의 포집속도 예측치를 나타내고 있다.

저습( $8 \pm 3$  %RH)에서는 ACF 수동형 포집기의 경우 그림 9에서 보는 바와 같이 MEK를 제외하고는 포집속도는 실험초기를 제외하고는 선형을 유지하고 있었으며 NIOSH에서 제시하고 있는  $\pm 25$  %이내에 들어 갔다. MEK의 경우는 그림 20에서 보는 바와 같이 포집속도가 실험초기에는 높았다가 시간의 경과에 따라 점차적으로 감소하는 것으로 나타났다.

실험초기에는 깨끗한 활성탄 섬유가 용제에 대해 빠른 흡착을 보이고 있어 포집속도가 높게 나오고 있으며, 시간이 지남에 따라 흡착속도는 일정 농도에 대해 일정한 값을 보인다. 그러나 MEK의 경우 저습조건에서도 같은 극성인 수분의 경쟁흡착으로 인해 점진적으로 감소함을 보이고 있으며, 이는 시간에 따른 포집속도 감소의 결과와 일치하였다.

고습( $90 \pm 5$  %RH)에서는 ACF수동형 포집기의 경우 그림 9에서 보는 바와 같이 n-헥산과 MEK의 경우 노출초기에는 기준농도에 비해 2배정도 높았다가 시간이 경과함에 따라 포집속도가 급격히 감소하는 것으로 나타났다. 반면에 톨루엔과 MIBK, PCE의 경우 포집속도는 시간의 경과에 따라 점차적으로 감소하고 있었지만 NIOSH에서 제시하는  $\pm 25$  %이내에 들어갔다. 이와같이 수분의 흡착 및 기공옹축에 의한 포집속도의 영향은 MEK에 비하여 n-헥산이 더욱 컷으며, 8시간 경과 후 n-헥산은 거의 흡착되지 못하는 결과를 나타내었다.

한편 Hirayama등[51]은 여러가지 활성탄섬유를 이용하여 수동형 포집기

를 제작하여 저습과 고습에서 흡착실험을 하여 본 결과 고습도에서 n-헥산에 대하여 대부분의 활성탄섬유가 정량적인 흡착을 하지 못하였으나 활성탄섬유 흡착제 KF-1500 과 KF-1600 흡착제는 95 %RH에서도 영향을 거의 받지 않았다고 보고하였다. 그러나 본 연구에서 KF-1500도 고습도에서 n-헥산뿐만 아니라 MEK도 정량적인 흡착을 하지 못하는 것으로 나타나 Hirayama 등[51]의 결과와 일치하지 않았다.

그러나 Gregory 등[52]은 Gasbadge 유기증기 수동형 포집기(Abcor Corp.)와 Pro-Tek G-AA(DuPont) 수동형 포집기에 대해 methyl chloroform을 흡착시켜서 70 %RH에 방치하였을 때 상당한 시료손실이 발생함을 발견하였다. 시료손실은 깨끗한 공기에 노출한 시간과 상대습도가 높을수록 증가하였다. 그러나 톨루엔과 MIBK에 대해서는 습도에 상관없이 시료손실도 발생하지 않았다. 또한 습도가 낮을(10 %RH) 경우는 어떠한 시료손실도 없었음을 보고하여, 본 실험과 비슷한 경향을 보고하였다. 또한 한진구 등[53]은 벤젠, 1,2-디클로로에탄 그리고 메칠이소부칠케톤의 혼합유기용제를 몇 가지 수동형 포집기를 이용하여 온도와 습도의 변화에 따라 실험하여 본 결과 비극성유기용제 포집시 수동형 포집기는 온도와 습도에 상관없이 포집속도이 높아 활성탄관을 대신하여 사용될 수 있을 것으로 여겨지나 극성유기용제를 수동형 포집기로 포집시는 높은 습도에서 포집기들간에 포집속도의 차이가 있어 습도의 영향을 받는 것으로 보고하였다. 안규동 등[54]은 MEK, 톨루엔 등 4종류의 유기용제에 대하여 수동형 포집기를 이용한 작업장 실험을 실시한 결과 MEK의 경우 허용농도 이하의 저농도에서 활성탄관법에 비해 수동형 포집기법을 이용하였을 경우에 약 2배정도 높게 측정되었다고 보고하여 본 연구결과와 일치하였다.

3M 수동형 포집기의 경우 그림 10에서 보는 바와 같이 저습( $8 \pm 3$  %RH)과 고습( $90 \pm 5$  %RH)에서 비교적 포집속도가 선형적으로 나타났다.

그러나 고습( $90 \pm 5\%$  RH)에서 극성 유기용제인 MEK에 노출시켰을 때 그림 25에서 보는 바와 같이 노출초기에는 활성탄관법보다 상당히 높은 값을 나타내었으며 100분이 경과한 후에 안정화되는 것으로 나타났다. 또한 n-헥산은 300분이 경과한 후 포집속도가 감소되기 시작하였다. 불활성고분자 물질에 활성탄을 첨가한 상용 3M수동형 포집기의 경우 수분에 의한 포집 속도의 영향이 상대적으로 적어 여기서 사용된 고분자 물질이 수분의 흡착을 방해하는 것으로 사료된다. 그러나 고습에서는 3M 수동형 포집기의 경우 활성탄에 수분이 다량으로 흡착되어 n-헥산과 경쟁적 흡착으로 인해 정상적인 흡착을 방해하는 것으로 생각된다.

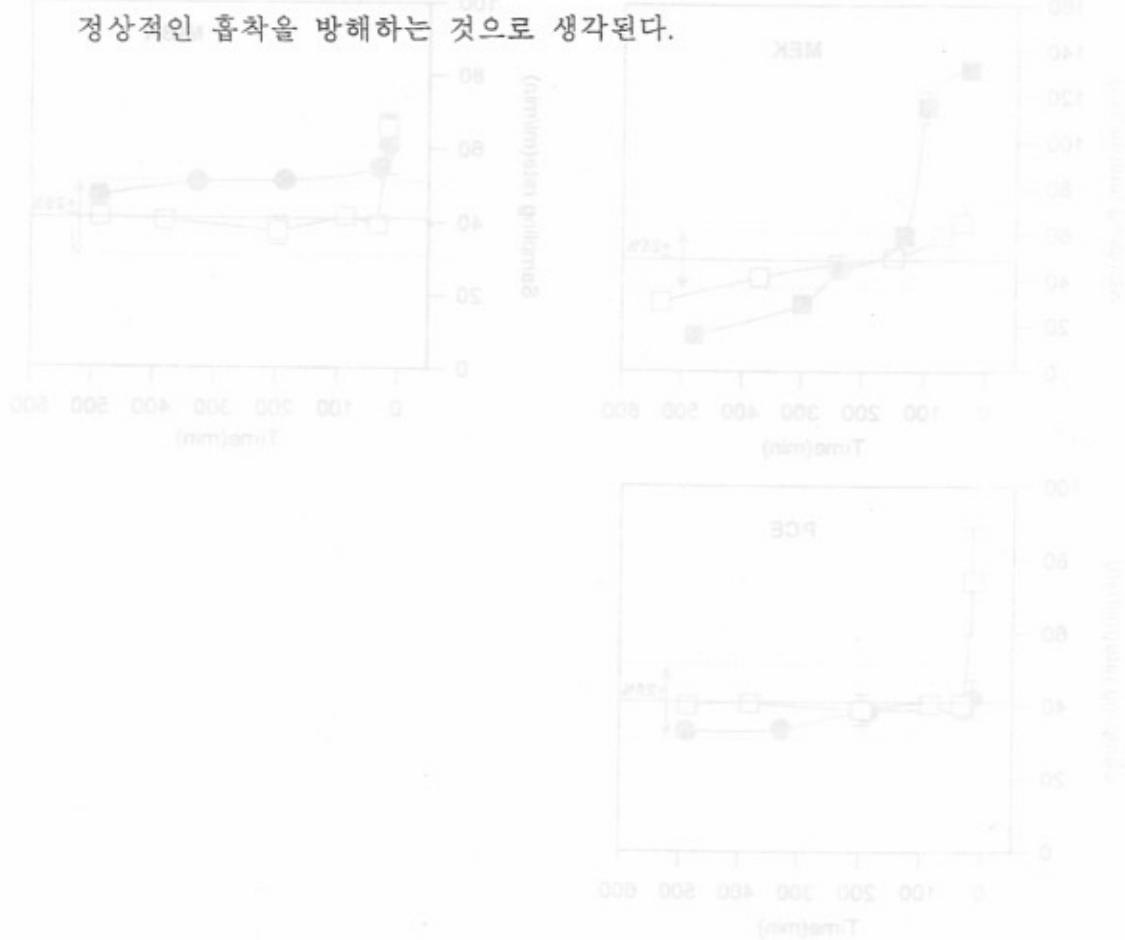


Fig. 8 Average sampling time vs. time in a 3M baseline sampler at  $24 \pm 5^\circ\text{C}$ .  
 ●—●  $83^\circ\text{ RH}$  —□—□  $82 \pm 8^\circ\text{ RH}$  —■—■  $82 \pm 8^\circ\text{ RH}$  and  $83^\circ\text{ RH}$  —○—○  $83^\circ\text{ RH}$  and  $82 \pm 8^\circ\text{ RH}$

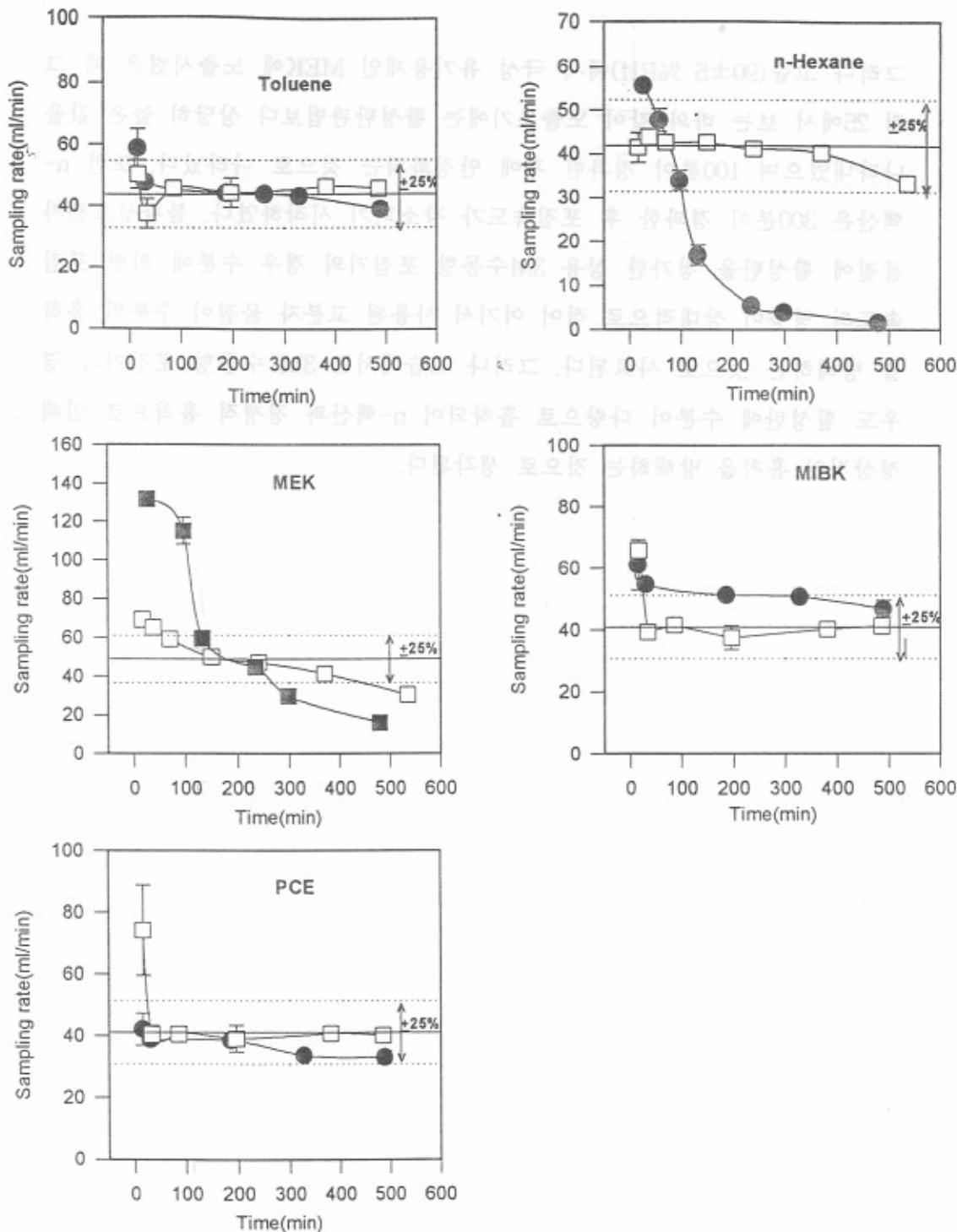


Fig. 9. Average sampling rate vs. time in a ACF passive sampler at  $24\pm 2$  °C,  
 $8\pm 3\%$  RH and  $90\pm 5\%$  RH. —□—  $8\pm 3\%$  RH —●—  $90\pm 5\%$  RH.

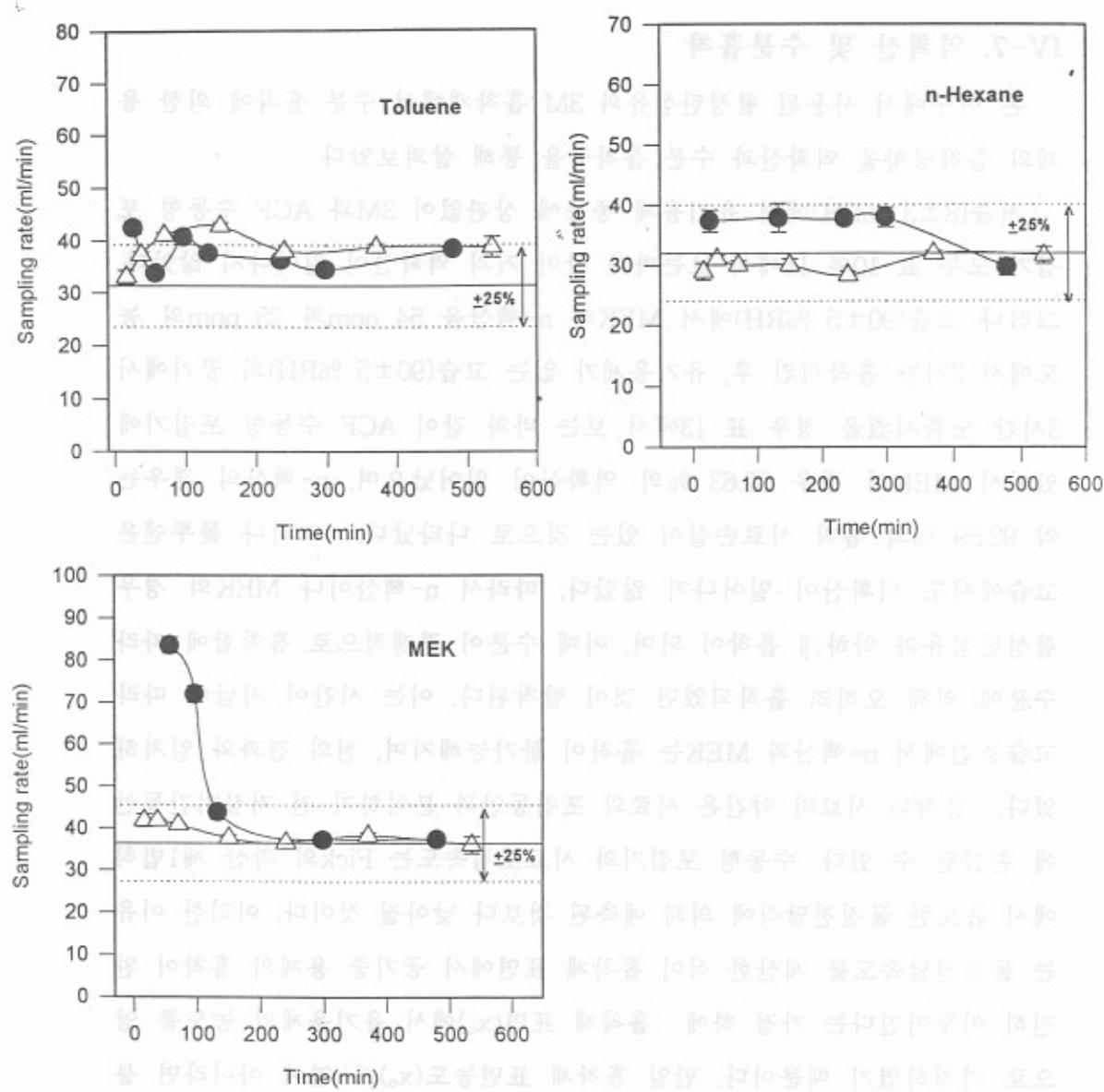


Fig. 10. Average sampling rate vs. time in a 3M passive sampler at  $24\pm 2^{\circ}\text{C}$ ,  $8\pm 3\%$  RH and  $90\pm 5\%$  RH: —△—  $8\pm 3\%$  RH —●—  $90\pm 5\%$  RH.

#### IV-7. 역학산 및 수분흡착

본 연구에서 사용된 활성탄섬유와 3M 흡착제에서 수분 흡착에 의한 용제의 흡착영향을 역학산과 수분 흡착능을 통해 살펴보았다.

저습( $8 \pm 3\text{ %RH}$ )에서 유기용제 종류에 상관없이 3M과 ACF 수동형 포집기 모두 표 10와 11에서 보는바와 같이 거의 역학산이 일어나지 않았다. 그러나 고습( $90 \pm 5\text{ %RH}$ )에서 MEK와 n-헥산을 54 ppm과 25 ppm의 농도에서 2시간 흡착시킨 후, 유기용제가 없는 고습( $90 \pm 5\text{ %RH}$ )의 공기에서 3시간 노출시켰을 경우 표 13에서 보는 바와 같이 ACF 수동형 포집기에 있어서 MEK의 경우 52.63 %의 역학산이 일어났으며, n-헥산의 경우는 약 92.59 %의 흡착 시료손실이 있는 것으로 나타났다. 그러나 톨루エン은 고습에서도 역학산이 일어나지 않았다. 따라서 n-헥산이나 MEK의 경우 활성탄섬유와 약하게 흡착이 되며, 이때 수분이 경쟁적으로 흡착함에 따라 수분에 의해 오히려 흡착되었던 것이 탈착된다. 이는 시간이 지남에 따라 고습조건에서 n-헥산과 MEK는 흡착이 불가능해지며, 전의 결과와 일치하였다. 흡착된 시료의 약간은 시료의 포집동안과 분석하기 전 저장기간동안에 손실될 수 있다. 수동형 포집기의 시료포집속도는 Fick의 확산 제1법칙에서 유도한 물질전달식에 의해 예측된 것보다 낮아질 것이다. 이러한 이유는 물질전달속도를 계산한 식이 흡착제 표면에서 공기중 용제의 흡착이 완전히 이루어진다는 가정 하에 흡착제 표면( $x_0$ )에서 유기용제의 농도를 영으로 가정하였기 때문이다. 만일 흡착제 표면농도( $x_0$ )가 영이 아니라면 불완전한 흡착 혹은 역학산이 흡착제 표면에서 일어날 수 있고 이럴 경우 Fick의 제1법칙에서 예상한 흡착량보다 적어질 것이다. 시료포집시의 포집기 표면에서의 농도( $x_{A0}$ )가 0이고 흡착제 속의 표면농도( $x_0$ )가 0 이상일 경우 유기용제의 탈착이 일어나게 된다. ( $x_{A0}-x_0$ ) 항은 음으로 되어 시료포집체로부터의 물질이 떨어져 나가게 된다[45].

Bamberger 등[49]은 6개의 Gasbadge 유기용제용 수동형 포집기 를 한 시간 동안 700 ppm의 메칠 클로로포름 공기에 노출시켰다. 그중 3개의 수동형 포집기는 바로 분석하고 나머지 3개는 0 ppm에 5시간동안 노출시킨 다음 분석을 행하였다. 그들은 바로 분석한 것에 비해 5시간동안 깨끗한 공기 중에 노출시킨 포집기의 경우 17 %의 시료손실이 있었음을 발견하였다. 이것은 메칠 클로로포름이 제로농도 노출수준에 노출될때 탈착된다는 것을 나타낸다. Lautenberger등[23]은 활성탄을 이용한 4개의 Dupont 포집기를 50 %상대습도에서 1시간동안 1200 ppm의 아세톤에 노출시켰다. 그 중 2개의 포집기는 바로 분석하였고 나머지 두개의 포집기는 3시간동안 50 % 상대습도의 공기 중에 노출시켰다. 4시간 실험동안의 평균 흡착량이 한 시간 동안 흡착한 것의 평균 흡착량과 같았다. 그러나 50 % 상대습도에서 3538 ppm의 아세톤을 4시간 동안의 평균흡착량은 한 시간 실험동안의 평균 흡착량보다 35 % 낮게 나타났다. 포집기의 최대 노출한계는 2300 ppm-hours 였으며 만일 포집기가 작업장에서 단시간 동안에 최대노출한계 이상으로 노출된다면, 어떤 종류의 유기용제는 흡착제가 분석되기 전에 손실될 수 있는 것으로 보고하였다.

수동형 포집기에서 시료포집속도의 변화점은 여러 연구자에 의해 포화 점과 관련이 있는 것으로 알려져왔다[9,23]. 실제로 이것은 포화가 아니라 흡착제 표면에서의 용제의 농도( $x_0$ )가 시간이 경과함에 따라 증가하여 흡착제 표면의 농도( $x_{A0}$ )에 접근한다는 것이다[45]. Bamberger등은 메칠클로로포름과 n-부틸아세테이트에 대해서 Gasbadge 포집기의 회수율이 노출농도가 증가함에 따라 감소하였다. Lautenberger등[23]은 이점을 포화점으로 정의하였으며 포집기의 시료포집속도가 더 이상 일정하지 않고 10 % 이상 감소하는 점이라고 정의하였다.  $x_0$ 의 농도가  $x_{A0}$ 의 농도에 접근할수록 포집기의 농도가 더 이상 일정하지 않고 따라서 시간에 따른 포집량은

더 이상 선형이 아니라고 하였다.

활성탄관에 있어서 유기용제증기의 시료포집동안에 높은 습도의 존재는 활성탄관의 파과부피를 상당히 감소시키는 것으로 나타났다. Saalwaecher 등[57]은 94 % 상대습도에서 톨루엔의 파과부피가 50 % 정도 감소하였으며 Teass등[47]와 Melcher등[55]은 또한 톨루엔과 다른 성분들에 대해 비슷한 결과를 보여주었다. 상대습도가 증가함에 따라 Nelson등[18]은 벤젠, 메칠클로로포름, 아세톤, 그리고 메칠 아세테이트에 대한 활성탄관의 10 % 파과시간이 감소한다는 것을 발견하였다. 그들은 상대습도가 50에서 80 %로 증가함에 따라 커다란 변화가 일어남을 발견하였다. 이러한 파과시간은 습도가 높을수록 더 낮은 농도에서 활성탄관의 10 %파과시간이 감소하였다. 이것은 흡착점에 대한 수증기와 용제의 경쟁적 흡착에 기인하는데 왜냐하면 낮은 유기용제 농도에서 활성탄에 용제증기보다는 수증기를 선택적으로 흡착하려는 수증기의 존재가 더 많이 존재하기 때문인 것으로 생각하였다.

그림 11에서 볼 수 있는 것과 같이 고습( $90\pm5\%$ RH)에서 ACF와 3M 수동형 포집기는 시간에 따라 수분의 흡착량을 측정하여 본 결과 처음에는 급격하게 그 다음에는 비교적 선형적으로 증가하고 있음을 보여 주었다. 따라서 초기에 흡착되는 수분이 유기용제 증기 흡착초기에 영향을 주어 고습조건에서 포집속도에 급격한 영향을 줄 수 있으며, 저습조건에 비해 유기용제 증기의 흡착량이 적게 나타나고 있다. 활성탄섬유(ACF)의 경우 8시간 만에 흡착제 무게의 약 55 %정도 수분에 의한 무게증가가 있는 것을 알 수 있었다. 3M 수동형 포집기의 활성탄 흡착제의 경우 같은 시간 동안 23 % 정도 수분에 의한 무게 증가가 이루어 졌다. 활성탄섬유의 경우 상당한 양의 수분을 흡착함을 알 수 있으며 3M 흡착제에 비해 수분에 대해 보다 높은 선택도를 보이므로, 포집속도에 대한 습도의 영향이 보다 높

게 나타나고 있다. 유기용제 증기가 활성탄에 흡착할때의 포집속도는 고습도에서 수분의 영향에 의해 시간의 경과에 따라 감소하게 될 수 있으며, 또한 활성탄과 약하게 결합하는 유기용제 증기분자는 수분에 의해 탈착될 수 있다.

	2000	3000	4000	5000	6000	7000
%	C	E	S	E	E	H
10.0	51.1	65.1	75.1	86.1	96.1	99.1
20.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
30.0	50.0	60.0	60.0	60.0	60.0	70.0
	C	E	S	E	E	H
0.0	51.1	58.1	71.1	85.1	96.1	99.1
20.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
30.0	50.0	60.0	60.0	60.0	60.0	70.0
	C	E	S	E	E	H
5.0	50.0	61.6	70.8	81.6	93.4	99.9
10.0	40.0	51.6	60.8	71.6	82.4	98.9
20.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
30.0	50.0	60.0	60.0	60.0	60.0	70.0

Table 7. Comparison of reverse diffusion by the ACF passive sampler  
at 8±3 %RH (unit: mg)

Material tested		MEK	n-hexane	toluene	MIBK	PCE
	n	3	3	3	3	3
A*	Mean	1.56	1.21	1.29	1.12	1.44
	SD	0.09	0.07	0.05	0.05	0.05
	CV	0.06	0.06	0.04	0.04	0.04
	n	3	3	3	3	3
B**	Mean	1.48	1.11	1.33	1.17	1.50
	SD	0.07	0.05	0.05	0.04	0.05
	CV	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03
Percent Loss	(  A-B   /A) x 100	5.13	8.26	3.10	4.46	4.17

\*A: organic vapors were collected for two hours and immediately analyzed.

\*\*B: organic vapors were collected for two hours and the samplers were exposed to clean air for three hours to evaluate reverse diffusion.

Table 8. Comparison of reverse diffusion by 3M passive sampler at 8±3 %RH

	Material tested	MEK	n-hexane	toluene	(unit: mg)
	n	3	3	3	
A*	Mean	1.14	0.93	0.43	
	SD	0.01	0.02	0.01	
	CV	0.01	0.03	0.02	
	n	3	3	3	
B**	Mean	1.06	0.90	0.42	
	SD	0.05	0.03	0.00	
	CV	0.05	0.03	0.01	
Percent Loss x 100	(  A-B   /A)	7.02	3.23	2.33	

\*A: organic vapors were collected for two hours and immediately analyzed.

\*\*B: organic vapors were collected for two hours and the samplers were exposed to clean air for three hours to evaluate reverse diffusion.

Table 9. Comparison of reverse diffusion by the ACF passive sampler<sup>17</sup>  
 at 90±5 %RH    (unit: mg)

	Material tested	MEK	n-Hexane	Toluene
	n	3	3	3
A*	Mean	0.57	0.27	0.52
	SD	0.01	0.01	0.00
	CV	0.02	0.04	0.01
	n	3	3	3
B**	Mean	0.27	0.02	0.51
	SD	0.05	0.01	0.02
	CV	0.17	0.55	0.05
Percent Loss x 100	(  A-B   /A)	52.63	92.59	1.92

\*A: organic vapors were collected for two hours and immediately analyzed.

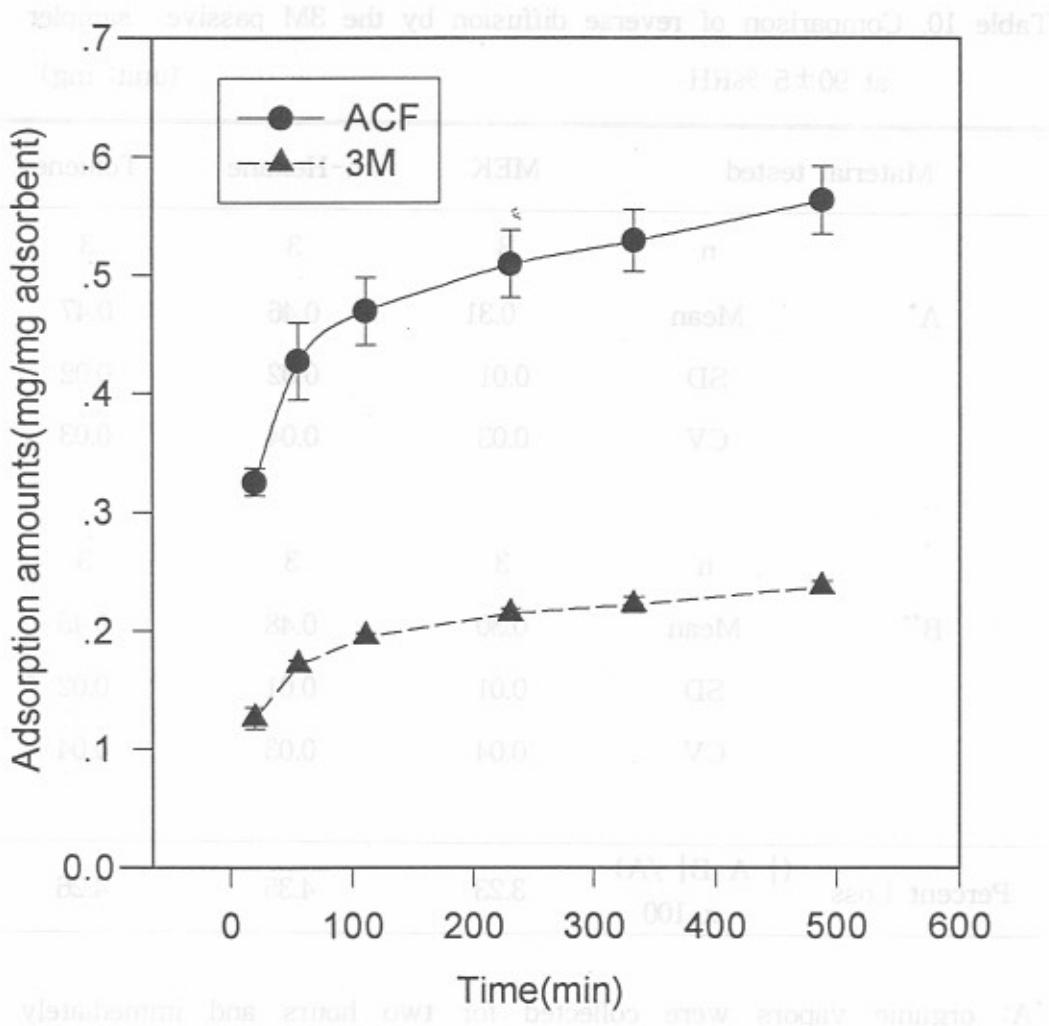
\*\*B: organic vapors were collected for two hours and the samplers were exposed to clean air for three hours to evaluate reverse diffusion.

Table 10. Comparison of reverse diffusion by the 3M passive sampler  
at 90±5 %RH (unit: mg)

Material tested		MEK	n-Hexane	Toluene
A*	n	3	3	3
	Mean	0.31	0.46	0.47
	SD	0.01	0.02	0.02
B**	CV	0.03	0.04	0.03
	n	3	3	3
	Mean	0.30	0.48	0.45
	SD	0.01	0.01	0.02
	CV	0.04	0.03	0.04
	Percent Loss $(  A-B   /A) \times 100$	3.23	4.35	4.26

\*A: organic vapors were collected for two hours and immediately analyzed.

\*\*B: organic vapors were collected for two hours and the samplers were exposed to clean air for three hours to evaluate reverse diffusion.



**Fig. 11. Water vapor adsorption amounts of passive sampler with time at  $90\pm 5\%$  RH.**

#### IV-8. 시간경과에 따른 포집속도의 변화

활성탄섬유(ACF) 수동형 포집기의 경우 그림 12에서 점선으로 나타낸 것과 같이 이론적으로 계산하였을 때 실험초기에 물질전달비가 높게 나타났다. 실험적으로 노출시간이 초기일 경우 포집속도가 높게 나타났으며 기준농도보다 공기중 유기용제의 농도가 높게 측정되었다. 노출시간이 약 30분 이후부터 안정화되었다. 공기중 오염물질 농도의 급격한 변화조건에서는 수동형 포집기로 측정한 농도는 기준농도와 잘 일치하지 않을 수도 있다 [58,59]. 비정상상태 즉 단기간 노출 혹은 오염물질의 빠른 변동에서는 적용할 수 없다. 식 (11)의 물질전달비  $\phi$ 는 유기용제 증기에 노출되는 동안 정상상태에 대한 비정상상태의 물질전달비이다.

즉,  $\phi = \left( \frac{ML}{x_{A0}tAD_{AB}} \right)$ 에서  $\frac{M}{x_{A0}t}$ 는 실험적으로 구한 포집속도이고,

$\left( \frac{D_{AB}A}{L} \right)^{-1}$ 은 이론적인 포집속도의 역수이며 실험적인 포집속도를 이론적인 포집속도로 나눈 값이 된다. 즉, 물질전달비  $\phi$ 는 오염물질의 빠른 변동조건하에서 ACF와 3M 수동형 포집기에 대해 실험적으로 측정한 포집속도를 이론적으로 계산한 포집속도로 나눈 것으로 그림 12-13과 같이 나타낼 수 있다. ACF 수동형 포집기의 경우 그림에서 보는 바와 같이 노출초기에 포집속도가 높게 나타나는 결과를 보여주었다. 본 연구에서 사용된 활성탄섬유 흡착제의 경우 입상활성탄에 비해 더 빠른 흡착속도(kinetics)를 보이는 것(Nita 등, 1991)이 초기 포집속도가 높게 나타나는 원인중의 하나이다[16]. 이는 Cassinelli 등[29]이 이산화황(SO<sub>2</sub>)을 입상활성탄을 이용한 기존의 상용화된 5가지 종류의 수동형 포집기로 포집하였을 때, 모든 수동형 포집기에 대해서 초기반응은 기준방법으로 측정한 실제농도의 2 - 2.5배

정도 높게 나온 것과 일치하였다. 또한 백남원 등[44]은 입상활성탄을 이용한 수동형 포집기를 n-헥산 등 3가지 유기용제 노출시켰을 때에 노출초기에 포집속도가 높게 나온 것으로 보고하였으며 이 결과는 본 연구 결과와 일치하였다. 그러나 3M 수동형 포집기의 경우 노출초기에 포집속도가 높게 나타나지는 않았다. 이는 수동형 포집기의 흡착제 종류에 따라 흡착특성이 다르게 나타나는 것으로 생각된다.

3M 수동형 포집기의 흡착제는 폴리에틸렌 대비 폴리아세트알데히드(PAA)로 고온에서 폴리아세트알데히드(PAA)는 폴리에틸렌 대비 폴리아세트알데히드(PAA)로 평균 1.5배 더 빠른 흡착 속도를 보이고 있다. 폴리아세트알데히드(PAA)는 폴리에틸렌 대비 폴리아세트알데히드(PAA)로 평균 1.5배 더 빠른 흡착 속도를 보이고 있다.

$$dV_{\text{AD}} = \frac{W}{\rho A} \ln \left( \frac{W}{\rho A} \right) = 0$$

$$\frac{dV_{\text{AD}}}{t} = \frac{A_{\text{AD}}}{t}$$

3M 수동형 포집기는 폴리아세트알데히드(PAA)로 평균 1.5배 더 빠른 흡착 속도를 보이고 있다. 폴리아세트알데히드(PAA)는 폴리에틸렌 대비 폴리아세트알데히드(PAA)로 평균 1.5배 더 빠른 흡착 속도를 보이고 있다. 폴리아세트알데히드(PAA)는 폴리에틸렌 대비 폴리아세트알데히드(PAA)로 평균 1.5배 더 빠른 흡착 속도를 보이고 있다. 폴리아세트알데히드(PAA)는 폴리에틸렌 대비 폴리아세트알데히드(PAA)로 평균 1.5배 더 빠른 흡착 속도를 보이고 있다. 폴리아세트알데히드(PAA)는 폴리에틸렌 대비 폴리아세트알데히드(PAA)로 평균 1.5배 더 빠른 흡착 속도를 보이고 있다. 폴리아세트알데히드(PAA)는 폴리에틸렌 대비 폴리아세트알데히드(PAA)로 평균 1.5배 더 빠른 흡착 속도를 보이고 있다. 폴리아세트알데히드(PAA)는 폴리에틸렌 대비 폴리아세트알데히드(PAA)로 평균 1.5배 더 빠른 흡착 속도를 보이고 있다.

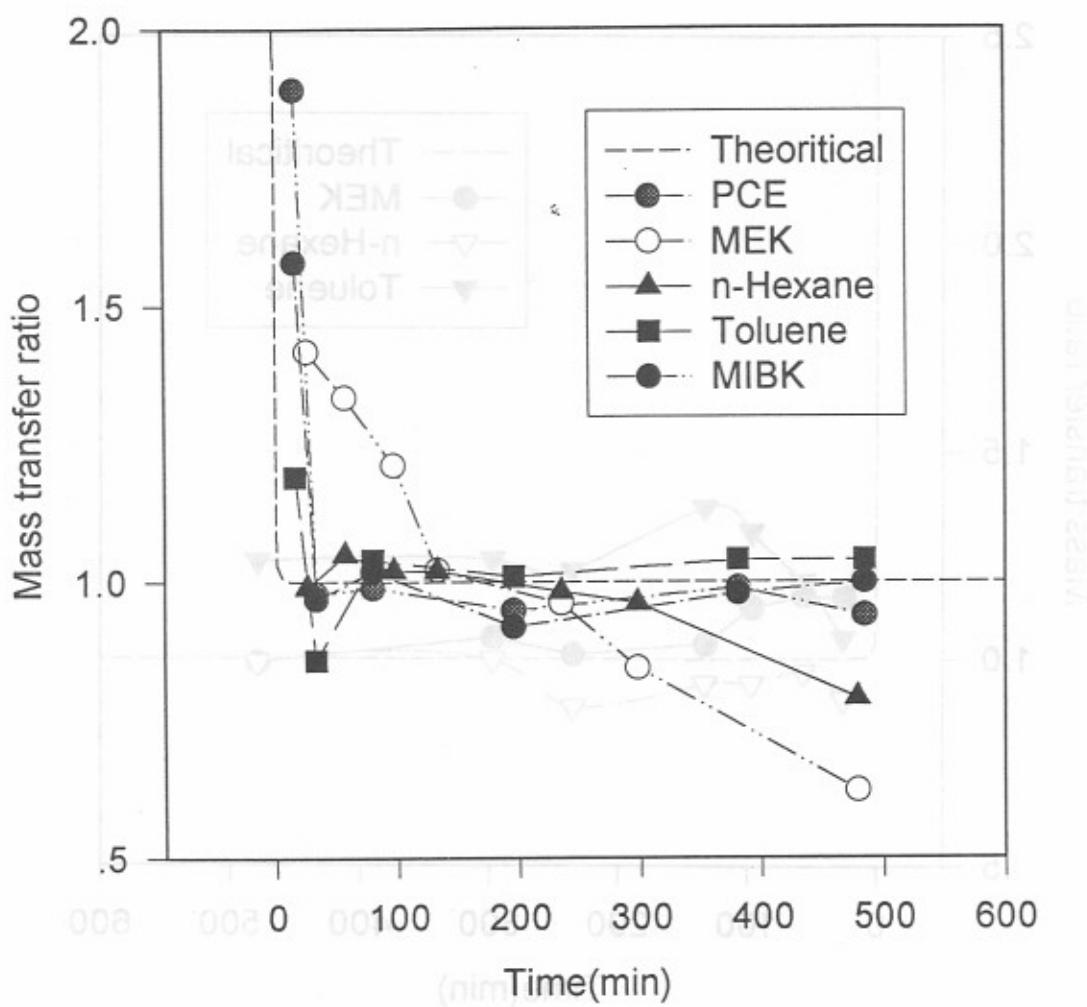


Fig. 12. The effect of exposure period on mass transfer for ACF passive sampler at 8±3 %RH.

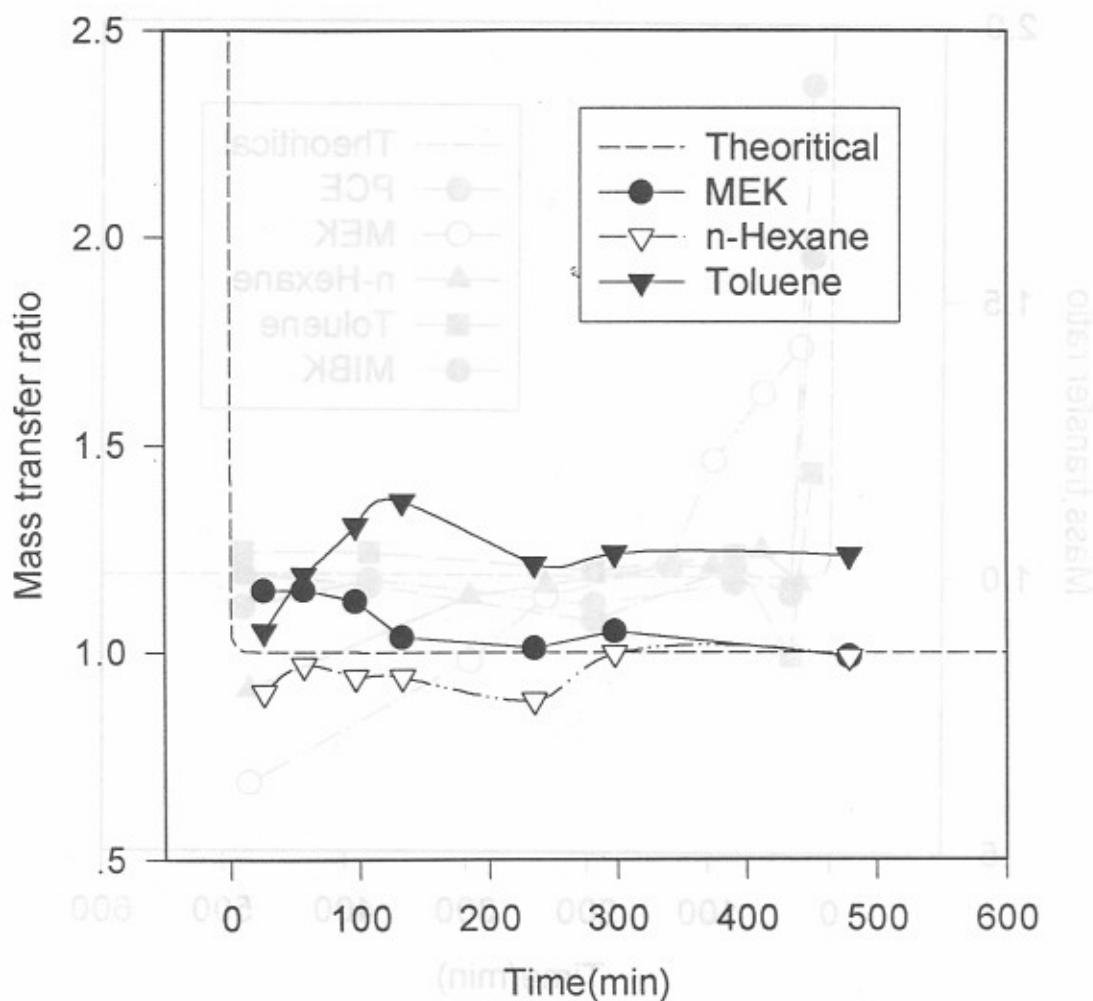


Fig. 13. The effect of exposure period on mass transfer for 3M #3500.

## V. 결 론

활성탄섬유(ACF)를 흡착제로 사용한 수동형 포집기를 제작하고, 24±2°C의 온도 조건 하에서 각 용매 기체(톨루엔, n-헥산, MEK, MIBK, PCE)의 포집속도에 대하여 습도(8±3 %RH와 90±5 %RH), 용매기체의 농도(20~230 ppm), 포집시간(0~8 시간)이 미치는 영향을 연구하였다.

1. 습도의 영향을 실험하여 본 결과 저습(8±3 %RH)조건에서는 MEK를 제외한 톨루엔, n-헥산, MIBK, PCE의 포집속도는 습도의 영향이 적었으며, 고습(90±5 %RH)조건에서는 n-헥산과 MEK의 포집속도가 습도의 영향을 상당히 받는 것으로 나타났다. 이는 고습(90±5 %RH) 조건에서 ACF에 흡착된 MEK와 n-헥산이 52.63 %와 92.59 %로 역확산이 일어남으로 습도의 영향이 확인되었다. 그러나 톨루엔과 MIBK 그리고 PCE는 고습(90±5 %RH)조건에서 포집속도가 시간의 경과에 따라 약간씩 감소하였으나 상대적으로 습도의 영향을 별로 받지 않았다.

2. 20~230 ppm 범위의 고농도( $2 \times \text{STD}$ )와 저농도( $1 \times \text{STD}$ )수준에서, 포집속도간에 95 % 신뢰수준으로 독립 표본 t 검정을 한 결과 유의한 차이가 없는 것( $p > 0.05$ )으로 나타났다. 따라서 용매기체의 농도는 포집속도에 유의한 영향을 미치지 않았다.

3. 시간 경과에 따른 포집속도변화를 Fick의 제 2법칙을 이용하여 예측한 결과, 실험초기에 포집속도가 높게 나타났다. 이는 활성탄섬유 수동형

포집기를 이용한 실험결과와 대부분 일치하였다.

4. 활성탄섬유(ACF) 수동형 포집기를 이용하여 공기중 유기용제를 포집할 경우 유기용제의 끓는점(b.p.)이 100 °C 이상인 틀루엔, MIBK, PCE등에 대해서 포집속도가 일정하게 유지되어 정량적인 흡착량을 기대할 수 있었다. 그러나 끓는점(b.p.)이 100 °C 이하의 유기용제인 n-헥산 그리고 MEK에 시료포집 할 경우 고습도( $90 \pm 5$  %RH)에서 포집속도가 급격히 감소하여 정량적인 흡착량을 기대할 수 없어, 활성탄섬유를 이용한 수동형 포집기는 이에 적절하지 않았다.

4. 활성탄섬유(ACF) 수동형 포집기의 특성은 MIBK, 틀루엔, PCE등에 대해서 포집속도가 일정하게 유지되어 정량적인 흡착량을 기대할 수 있었고, 고습도( $90 \pm 5$  %RH)에서 포집속도가 급격히 감소하여 정량적인 흡착량을 기대할 수 없어, 활성탄섬유를 이용한 수동형 포집기는 이에 적절하지 않았다.

5. 활성탄섬유(ACF) 수동형 포집기의 특성은 MIBK, 틀루엔, PCE등에 대해서 포집속도가 일정하게 유지되어 정량적인 흡착량을 기대할 수 있었고, 고습도( $90 \pm 5$  %RH)에서 포집속도가 급격히 감소하여 정량적인 흡착량을 기대할 수 없어, 활성탄섬유를 이용한 수동형 포집기는 이에 적절하지 않았다.

6. 활성탄섬유(ACF) 수동형 포집기의 특성은 MIBK, 틀루엔, PCE등에 대해서 포집속도가 일정하게 유지되어 정량적인 흡착량을 기대할 수 있었고, 고습도( $90 \pm 5$  %RH)에서 포집속도가 급격히 감소하여 정량적인 흡착량을 기대할 수 없어, 활성탄섬유를 이용한 수동형 포집기는 이에 적절하지 않았다.

## 참고문헌

1. Luigi Parmeggiani : Solvents, industrial, Encyclopaedia of occupational health and safety, 2085(1983)
2. James, R.C.: The toxic effects of organic solvents, Industrial toxicology, Van Nostrand Reinhold company, New York, (1985)
3. 백남원: 산업위생학 개론, 서울, 신광출판사, 102(1995)
4. 김양호: 유기용제와 생식독성, 제 4회 작업환경측정기관 정도관리 보수 교육 자료집, 157(1996)
5. NIOSH Manual of sampling data sheet, DHEW(NIOSH) Publication No. 77-159, p.6, March, (1977)
6. 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(1987)
7. Erik Nordstand, Jan Kristensson : A computer program for simulating the performance of thick bed passive samplers. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 55, 935(1994)
8. Palms, E.D., Gunnison A.F.: Personal monitoring devices for gas contaminants. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 34: 78(1973)
9. Bailey, P., and Hollingdale-Smith, P.A.: A personal diffusion sampler for evaluating time weighted exposure to organic gases and vapors. Ann. Occup. Hyg. 20, 345(1977)
10. DuPont "Pro-Tek" Organic vapor G-AA Air monitoring badge, general instructions, Dupont de Nemours and Co. Wilmington, Delaware, 198(1979)

11. Cassinelli, M.E., Hull, D.R., Crable, J.V., Teass, A.W.: An alternative approach to workplace air monitoring, National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH), 190(1987)
12. Kavanagh, S., Miller, S.L., Seal, J., Stevens, A.J., Swale, J. and Reaveley, D.A.: An evaluation of the porton diffusion sampler for long-term monitoring of halothane vapour concentrations. Ann. Occup. Hyg. 23:133(1980)
13. 변상훈, 박승현, 오세민: 확산포집기를 이용한 공기 중 유기용제 분석 방법에 관한 연구, 한국산업안전공단, 산업보건연구원, (1993)
14. 박미진, 윤충식, 백남원 :수동식 시료채취기를 이용한 공기중 유기용제 포집에 관한 연구, 한국산업위생학회지, 4:208(1994)
15. Pristas R: Passive Badges for Compliance Monitoring Internationally. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 55(9), 841(1994)
16. Nitta, T., Suzuki, T., Katayama, T.: Gas-phase adsorption equilibria for acetone, diethyl ether, methanol, and water on activated carbon fiber, Journal of Chemical Engineering of Japan, 24:160(1991)
17. Jaroniec, M., Gilpin, R.K., Kaneko, K., Choma, J.: Evaluation of energetic heterogeneity and microporosity of activated carbon fibers on the basis of gas adsorption isotherms. Langmuir ,7, 2719 (1991)
18. Hayes, J.S.: Novoloid Nonwovens, Nonwoven Symposium, 257(1985)
19. Cal, M.P., Larson, S.M. and Rood, M.J.: Experimental and Modeled results describing the adsorption of acetone and benzene onto activated carbon fibers. Environmental Progress 13:26(1994).
20. N.van den Hoed and van Asselen, O.L.J.: A computer model for calculating effective uptake rates of tube-type diffusive air samplers.

- Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 273(1991)
21. Gonzalez, J. and Levine, S.P.: The development and evaluation of a thermally-desorbale miniature passive dosimeter for the monitoring of organic vapors. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 47:339(1986).
22. Jonai, H.: Response time of a diffusion sampler under unsteady-state. Industrial Health 26, 35(1988).
23. Lautenberger W.J., Kring EV, Morello JA.: A new personal badge monnitor for organic vapors. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 41(10): 737(1973).
24. Tompkins, P.C., Goldsmith, R.L.: A new personal dosimeter for the monitoring in the industrial pollutants. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 38:371(1977).
25. J.C. Slattery and R.B. Bird, AIChE J. 4,137(1958).
26. Hearl, F.J. and Manning, M.P.: Transient response of diffusion dosimeters. Am. Ind. Assoc. J. 41:778(1980).
27. Schnakenberg, G.J.: A passive personal sampler for Nitrogen Dioxide. U.S. Bureau of Mines Technical Progress Report 95. Pittsburgh Mining and Safty Research Center, Pittsburgh, PA(1976).
28. National Institute for Occupational Safety and Health: Criteria for a recommended standard, Occupautional exposure to oxides of Nitrogen(Nitrogen Dioxide and Nitric Oxide). HEW Publication No.(NIOSH) 76-149, 2(1976).
29. Cassinelli, M.E., Hull, R.D. and Cuendet, P.A.: Performance of sulfur dioxide passive monitor. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 46:599(1985).
30. Pannwitz, K.H.: Sampling and analysis of organic solvent vapors in

- atmosphere. Drager Review 52:19(1984)
31. Nito, K.: Problems in usage of passive samplers. J. Ind. Hyg. Japan 23:46(1983)(In Japanese)
  32. Bird, R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N.: Transport phenomena. 1st ed. New York: John Wiley & Sons Inc. :558(1960)
  33. Takizawa, A., Yamada, K., Eino, Y. et al: Investigation of passive gas samplers. Journal of working Environment 1: 46(1980).
  34. Takata, T., Kadomaki, T., Takahasi, H., Suzuki, K., Konishi, Y., Yoshikawa, M.: Investation of practical use of organic gas monitors. Journal of Working Environment 1(No. 2): 47(1980)(In Japanese)
  35. Mazur, J.F., Rainhart, D.S., Esposito G.G. Podolak G.E.: Evaluation of passive monitor for assessing vapor degreaser emissions. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 42:752(1981)
  36. Dupont: PRO-TEK Colorimetric Air Monitoring Badge System Laboratory Validation Report, Ammonia Badge, TypeC-10. E.I.Dupont de Nemours and Company, Willington(1981)
  37. Yao, C., Krueger, D.C.: A multipurpose industrial hygiene controlled atmosprere testing chamber. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 54(6):313(1993)
  38. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): NIOSH manual of analytical methods 1003,1300,1501, (1994)
  39. 3M Organic Vapor Monitors #3500/3510 Instructions for use. 3M
  40. Beck, S.W., Stock, T.H., and 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., 5:171(1990)

41. 김경란, 백남원: 활성탄관에 포집된 극성유기용제의 회수율에 관한 연구, 한국산업위생학회지, 5:104(1995)
42. SKC : Research report validation of SKC passive monitors series 575-001 using NIOSH protocol (1989)
43. Rudling, J., Bjorkholm, E and Lundmark, B.O.: Storage stability of organic solvents adsorbed on activated carbon. Ann. Occup. Hyg., 30:319(1986)
44. 백남원, 공상희, 박정임, 이영환: 공기중 유기용제 농도 측정에 있어서 수동식 시료채취기의 성능평가 및 한국산 수동형 시료채취기의 개발에 관한 연구, 한국산업위생학회지, 6:97(1996)
45. Gregory, E.D.: An investigation into factors affecting the performance of passive samplers and charcoal tubes for some organic vapors. Ph.D. thesis, Department of Environmental Health, University of Cincinnati, Ohio(1981)
46. Saalwaecher, A.T., et al.: Performance testing of the NIOSH charcoal tube technique for the determination of air concentrations of organic vapors. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 38, 476(1977)
47. Teass, A.W. et al.: The sampling of organic vapors using activated charcoal. Second NIOSH solid sorbents roundtable, DHEW (NIOSH), Publication No. 76, 193(1976)
48. Hill, R.H., Jr. et.al.: Gas Chromatographic determination of VC in air samples collected on charcoal. Anal. Chem. 48, 1395(1976)
49. 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(1978)

50. van den Hoed, N. and van Asselen, O.L.J.: A computer model for calculating effective uptake rates of tube-type diffusive air samplers. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 35:273(1991)
51. Hirayama, T. and Ikeda, M.: Applicability of activated carbon felt to the dosimetry of solvent vapor mixture. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 40:1091(1979)
52. Gregory, E.D. and Elia, V.J.: Sample retentivity properties of passive organic vapor samplers and charcoal tubes under various conditions of sample loading, relative humidity, zero exposure level periods and a competitive solvent. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 44:88(1983)
53. 한진구,노영만,김현욱: 확산포집기로 공기 중 혼합유기용제 포집시 온도와 상대습도가 포집효율에 미치는 영향, 한국산업위생학회지, 5:200 (1995)
54. 안규동,연유용,이병국:확산형 포집기와 활성탄관을 이용한 공기중 혼합유기용제 측정에 관한 연구,한국산업위생학회지, 4:127(1994)
55. Melcher, R.C.: Criteria for the evaluation of methods for the collection of organic pollutants in air using solid sorbents. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 39, 349(1978)
56. Williams, C.E., Pintauro, P.N., Rando, R.J.: A Transient model of mass transfer and kinetics in a passive vapor sampler. Am. Ind. Hyg. Assoc.J. 40:1074(1995)
57. Saalwaechter, A.T.: Performance testing of the NIOSH charcoal tube technique for the determination of air concentrations of organic vapors. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 38, 481(1977)

# Sampling rates of the activated carbon fiber samplers for organic solvent vapors

Byeon, S. H., Oh, S. M.  
Industrial Hygiene Research Institute  
Korea Industrial Safety Corporation  
34-4, Kusan-Dong, Buk-Ku, Inchon-Si, 403-120, Korea

## -Abstract-

The adsorbent of passive sampler was used with activated carbon fiber(ACF). And this study was investigated how the humidity( $8 \pm 3$  %RH and  $90 \pm 5$  %RH), solvent vapor concentration( $20 \sim 230$  ppm) and sampling time( $0 \sim 8$  hours) could be effect to the change of sampling rates of solvent vapor(toluene, n-hexane, MEK, PCE) at room temperature( $24 \pm 2$  °C). Sampling rates of solvent vapors were based with Fick's diffusion law and investigated with Hirschfelder diffusion coefficient and convection effect within passive sampler was investigated.

At low humidity level( $8 \pm 3$  %RH), sampling rate of MEK was effected and at high humidity level( $90 \pm 5$  %RH), sampling rates of MEK and n-hexane was significantly effected. Sampling rates of toluene, MIBK, PCE which boiling point is above 100 °C was significantly less effected by humidity than those of n-hexane and MEK which is below

100 °C. The sampling rate of n-hexane was effected at high humidity, and MEK was effected at low and high humidity.

Solvent vapor concentration had not statistically changed the sampling rates of ACF passive sampler at 20 ~ 230 ppm.

Convection effect in passive sampler could be ignored at experimental concentration range. According to Fick's second law at unsteady state, sampling rates at initial sampling time were high. Those were agreed with the experimental results of ACF passive sampler.

**Key Words :** passive sampler, activated carbon fiber, humidity effect, concentration effect, time effect, convection effect, diffusion coefficient,