

# 작업환경측정 시료 포집의 원리

- 고체흡착법에 의한 시료포집을 중심으로 -

## 1. 서론

오늘날, 공기 중 가스상 오염물질을 제거하기 위해 고체상 매질(solid media)을 사용하는 기술은 가장 중요하고 광범위하게 사용되고 있다. 1965년까지 공기 중 가스 및 증기상 물질을 측정하는 것은 매우 힘들고, 시간이 많이 소요되며, 정확도도 낮았었다. 그러나 가스크로마토그래피가 발달하게 되고, 1965년 즈음에 산업위생 분야에 가스크로마토그래피를 활용하기 시작하면서 고체상 매질을 이용한 시료 채취 방법이 개발되고 사용되기 시작했다. 1970년대 중반까지 대부분의 휘발성 유기물질에 대한 측정 및 분석방법으로 고체상 매질이 활용되었고, 오늘날에는 무기 가스 뿐만 아니라 준휘발성 유기물질(semivolatile organics)에 대해서도 활용되고 있다.

가스 및 증기상 물질의 분석 방법으로 가스크로마토그래피를 활용한 기술이 개발됨에 따라 어떻게 현장의 가스 및 증기를 채취하여 실험실까지 운반할 것인가가 가장 중요한 문제로 대두되었다. 초기에는 흡수법과 흡착법<sup>1)</sup> 모두 활용되었다. 흡수법의 대표적인 방법은 임핀저(impinger)를 이용하여 가스와 증기상 물질을 흡수액에 통과시켜 채취한 후 분석하는 것이었다. 이러한 임핀저 방법은 1965년 전까지 많은 가스 및 증기상 물질에 활용되었고, 채취 후 적정(titration)과 visible spectroscopy를 이용하여 분석하였다. 현재까지도 임핀저 방법은 반응성 가스와 같이 특정 물질에 대해 산업위생 분야에서 활용되고 있지만, 대부분 고체상 매질로 대체되어왔다. 이는 임핀저가 부피가 크고, 다루기 불편하며, 시료 준비에 시간이 많이 소요되고, 유해한 흡수액을 사용해야 하는 경우 등의 단점이 있기 때문이다. 임핀저 방법외에도 백(bags)이나 견고한 용기를 활용하여 가스 및 증기상 물질을 채취하는 방법이

---

1) 흡수법과 흡착법은 분자 상호간에 작용하는 힘의 정도에 따라 구분할 수 있다. 흡수는 혼합되어 있는 액체 혹은 기체 사이의 분자들이 결합하여 새로운 용액(solution)을 만드는 현상이고, 흡착은 주로 표면에서 일어나는 반응으로 한 분자가 고체의 표면에 물리적으로 부착되는 현상이다. 예를 들어, 공기 중 톨루엔은 액체 헵탄에 흡수되지만, 고체 활성탄에는 흡착된다. 어떤 경우에는 흡수와 흡착을 구분하기가 쉽지 않은 경우도 있다. 우리가 종종 화학물질이 피부에 흡수된다고 표현하지만, 반응이 일어나는 위치는 피부 각질층으로 이는 지질과 케라틴으로 구성된 건조한 세포의 고체 매질로 이루어져 있어 사실 흡착이 더욱 맞는 표현이라고 할 수 있다.

있지만, 이 또한 고체상 매질에 대한 2차적 방법으로 고려되고 있다.

## 2. 고체상 매질의 사용 역사

1936년 전까지는, 산업 현장 공기 중 에어로졸에 대한 노출 평가를 위해 여과법(filtration techniques)이 활용되었다. 이는 그 당시 주요한 유해물질이 실리카, 납, 석면, 석탄먼지 등의 에어로졸이었기 때문이다. 그러나 휘발성 유기용제에 의한 직업성 질병이 알려지기 시작<sup>2)</sup>하였고, 독일, 프랑스 영국 및 미국에서는 유기용제 산업이 확장되었다<sup>3)</sup>. 그러나 휘발성 증기상 물질은 필터에 채취할 수 없었고, 직독식 방법(direct-reading methods)이 있었지만, 특정 물질에 대해 특이적이지 못했고, 긴 시간(8시간) 동안 누적하여 측정하기가 힘들었으며, 무엇보다도 경제적이지 못했다.

1930년대 중반에 활성탄(charcoal), 실리카겔(silica gel), 알루미나(alumina) 등의 흡착 성질에 대해 보고되었다. Cook 과 Coleman (1936)은 휘발성 유기물질에 대해 중량분석법으로서 활성탄을 사용할 것을 제안하였다<sup>4)</sup>. 이 때 제안한 분석방법은 특정 물질에 대해 특이적이지 못했지만 경제적인 장점이 있었다.

활성탄을 활용하고자 했던 초기 시도<sup>5)</sup>에는 활성탄이 물을 흡수하는 성질 때문에 중량분석법으로는 분석대상 화학물질의 양을 공기 중의 수분과 분리하여 정량하는데 불가능한 어려움이 있었다.

Cook 과 Coleman은 흡착관 앞에 물을 제거하는 흡착제(preadsorber)를 사용하였다. 그러나 유리관을 손으로 잡으면서 생기는 사람의 지문과 응축된 물방울, 기타 오염물질들은 중량법으로 분석할 경우 방해가 되었다. 그래서 시료를 다룰 때 조심스럽게 깨끗한 천을 이용하여 흡착관을 닦아내려고 했으나, 유리관에 전하가 발생하여 칭량값의 변화가 크게 하는 요인이 되었다.

Moskowitz와 Burke (1938)<sup>6)</sup>는 실리카겔을 채운 흡착관을 이용하면 칭량했을 때 무게의 변화가 없다는 것을 발견하였다. 실리카겔은 수분을 흡수하는 성질이 커서,

---

2) Hamilton, A.: Exploring the dangerous trades. Northeastern University Press Boston, MA (1943)

3) Aftalion, F.: A history of the international chemical industry. University of Pennsylvania Press, Philadelphia (1991)

4) Cook, W.A. and Coleman, A.L. J. Ind. Hyg. Tox. 18:194-210 (1936)

5) Fieldner et al., J. Ind. Eng. Chem. 11:519 (1919); Greenburg, L. U.S. Pub. Hlth. Rep. 41:1 (1926); Elkins et al., J. Ind. Hyg. 19, 474-485 (1937); Verma and Tombe, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 60:38-47 (1999)

6) Moskowitz and Burke: Determination of organic vapors using the method of adsorption. New York State Department of Labor Industrial Bull. 17:168-169 (1938)

비극성 유기물질 흡착에는 비효과적이었다. 그러나 이 문제는 실리카겔 관을 여러 개 연결하여 공기 중 수분을 충분히 제거하고 채취하는 방법으로 해결되었다. 이러한 측정분석 방법은 직독식 측정기로 측정한 평균값과 일치도가 높았고, 1950년대 까지도 이와 유사한 기술이 사용되었다.

1940년대까지 활성탄과 실리카겔은 증기상 물질을 흡착하여 실험실에서 정성적인 분석에 이용되어 왔다<sup>7)</sup>. 할로겐족 유기물질들은 상대적으로 복잡한 적정 기술을 이용하여 분석이 가능했으며, 할로겐족 물질의 종류별 분석은 불가능했지만 전체 총량을 분석했다.

특정 물질에 대한 분석 방법을 개발하기 위해서는 각 물질별로 분리할 수 있는 기술이 필요했다. 이러한 분리 기술로 1952년부터 알려진 가스크로마토그래피가 1958년에 최초로 산업위생 분야에 활용되었다<sup>8)</sup>. Rushing은 가스크로마토그래피를 활용하는데 있어 가장 큰 문제는 어떻게 채취한 오염물질을 농축할 것인가라고 기술하고 있다. 그 당시 시료를 직접 GC에 주입하는 방법을 이용했는데, 검출 가능한 최저 농도는 100 ppm 수준이었다고 한다<sup>9)</sup>. Rushing은 활성탄과 실리카겔 모두 오염물질을 채취하고 농축할 수 있다고 했으며, GC에 주입하기 위해 탈착하는 복잡한 기술에 대해 정리하고 있다. 그 후 몇 년동안 열을 이용하여 탈착하는 방법이 흔하게 이용되었다.

실리카겔이 활성탄보다 열에 의해 쉽게 탈착되는 성질 때문에 선호 되었다. 그러나 실리카겔은 수분의 흡착력이 커서 극성 물질에 대한 채취 용량이 적은 단점이 있었다. 또한 열 탈착 방법은 시료를 한 번 밖에는 분석할 수 없는 단점이 있었다. 따라서 이 당시에 시료를 반복하여 분석할 수 있는 방법을 개발하는 것은 매우 중요한 문제였다.

매우 많은 탈착 용매들이 시도되었으나, 모두 분석대상 물질에 대한 방해 물질로 작용하였다. 1964년에 Otterson과 Guy에 의해 이황화탄소( $CS_2$ )가 활성탄에 흡착된 증기상 물질을 탈착하는데 사용되었다는 유일한 보고가 있었다<sup>10)</sup>.  $CS_2$ 로 탈착한 용액은 가스크로마토그래피로 분석하였다.  $CS_2$ 는 분석대상 물질에 대해 방해물질로 작용하지 않고, GC로 분석할 경우 용매로 주입되기 때문에 분석대상 물질보다 많은

---

7) Cralley et al., J. Ind. Hyg. Tox. 25:172-174 (1943); Danner and Goldenson, J. Ind. Hyg. Tox. 29:218-224 (1947)

8) Rushing, D.E. Gas chromatography in industrial hygiene and air pollution problems. Ind. Hyg. J. 19:238-245 (1958)

9) 현재는 기술이 발전하여 공기를 직접 GC에 주입할 경우 검출한계는 1 ppm 수준이다.

10) Otterson and Guy, A method of atmospheric solvent vapor sampling on activated charcoal in connection with gas chromatography. Transactions of the 26th annual meeting of the ACGIH, Philadelphia, PA, p. 37. (1964)

양이 주입되지만, GC 반응 크기가 크지 않아 분석대상 물질을 검출하는데 방해되지 않는 장점이 있다. 오늘날 CS<sub>2</sub>는 많은 화학물질을 분석하는데 탈착 용매로 사용되고 있으며, 대부분의 정부에서 공인하는 분석방법에 사용되고 있다.

탈착용매로서 CS<sub>2</sub>를 사용하는 분석법이 개발된 이후 사업장의 공기 중 화학물질을 측정 분석하고자 하는 다양한 시도들이 이어졌다. 이 당시 산업위생전문가들에게 사업장 공기 중 어떠한 유해물질이 있는지를 알 수 있는 정보가 많지 않았기 때문에, 이를 밝혀낸 산업위생전문가는 개척자로서 간주되었다.

1960년대에는 활성탄관 외에 실리카겔과 molecular sieves, GC 컬럼 충전재로 사용된 물질 등을 활용한 새로운 흡착관을 개발하고자 하는 노력이 있었다. 1970년에 미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)이 설립되었고, 활성탄을 이용한 많은 연구가 진행되면서 활성탄을 이용하여 채취하고 GC로 분석하는 많은 분석방법이 개발되기 시작하였다. 1971년에는 NIOSH에서 표준 활성탄관에 대해 발표하였다. 1974년까지 NIOSH는 분석 방법(NIOSH manual of analytical method)을 개발하였고, 이후 많은 산업위생전문가들이 활용하게 되었다.

### 3. 활성탄(Charcoal)

#### 3.1. 활성탄의 종류

증기상 물질을 채취하는데 사용하는 흡착관은 다양한 종류가 있지만, 활성탄이 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 활성탄도 설탕, 코코넛, 석유, 면, 더글라스 진나무(Douglas fir), 파라핀, 올리브(olive pits, 스페인에서 사용됨), 아몬드(almond stones) 등 다양한 종류가 있다. 활성탄의 중요한 두 가지 특징은 주 성분이 탄소이며, 자연적으로 다공성(natural porosity)을 갖는 것이다. 석유로 제조된 합성 활성탄은 원료를 유기용제와 계면활성제(surfactant)를 섞어서 다공성을 만들어낸다고 한다<sup>11)</sup>. 산업위생 분야에서는 두 가지 종류의 활성탄이 가장 많이 사용되고 있는데, 그 중 하나는 코코넛으로 만든 활성탄(coconut-based charcoal)으로 NIOSH 방법에서 주로 채택하고 있다. 다른 하나는 석유로부터 제조된 활성탄이다.

---

11) Personal communication, M. Harper, NIOSH (2006)

### 3.2. 활성탄의 제조

산업위생 분야에서 사용되며 활성탄으로 불리워지는 물질은 거의 대부분 탄소로 구성된 부정형(noncrystalline) 물질이다. 불순물이 일부 존재하지만, 활성탄의 제조 과정에서 대부분 휘발된다. 활성탄의 제조는 코코넛 껍데기와 같은 탄소 원료를 산소가 없는 고열환경에 놓아두는데 이를 열분해(pyrolysis or destructive distillation)라고 하며, 이러한 제조법은 수 천년동안 이어져 오고 있다. 그러나 열분해 과정만으로는 흡착력을 높일 수 없으며, 이를 위해서는 활성화(activation) 과정이 필요하다.

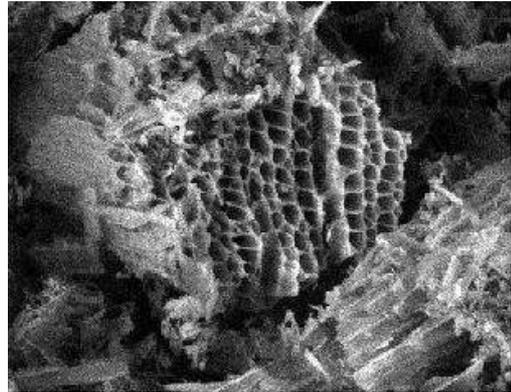
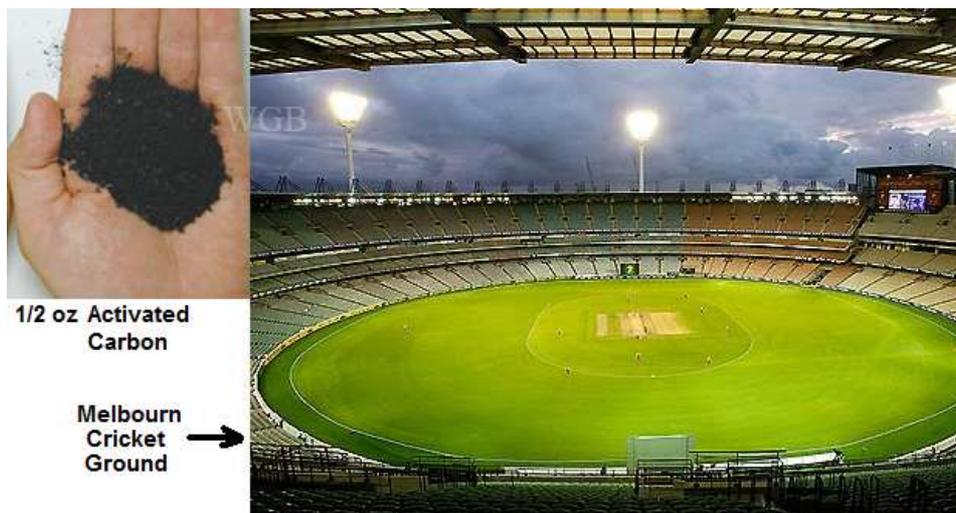


그림 1. 활성탄의 표면 구조.

활성화 과정에서는 탄소를 스팀이나 이산화탄소와 함께 800-900 °C까지 가열하는데, 이런 과정을 거친 후 벌집 모양의 많은 흡착공(pore)이 형성된다. 흡착공은 표면적을 증대시키는 역할을 하며, 보통 1 g의 활성탄의 표면적은 약 1,000 m<sup>2</sup>(테니스 복식 코트 면적; 23.77 m\*10.97 m = 260.76 m<sup>2</sup>)라고 보고하고 있다<sup>12)</sup>.

활성화 과정을 거쳐서 생성된 물질을 활성탄(activated carbon)이라고 하는데 산업위생 분야에서는 탄소 제조원료에 상관없이 활성탄을 'charcoal'로 부르고 있다.



\* 1/2 oz = 14.2 g,

그림 2. 활성탄의 중량단위 표면적 비교.

12) Lewis, R.J., Sr: Hawley's condensed chemical dictionary, 12th ed. New York (1996)

### 3.3. 활성탄의 구조와 극성(polarity)

활성탄은 활성화 과정을 통해 전체적으로는 부정형(amorphous)이지만, 세부적으로는 결정형의 많은 구멍(micro-crystalline regions)을 갖게 된다.

흔히 활성탄은 비극성(nonpolar) 물질로 알려져 있다<sup>13)</sup>. 물론 이는 실리카겔과 비교할 때 상대적으로는 비극성이라고 할 수 있다. 활성탄의 활성화 과정 중에 물 또는 이산화탄소가 산화제로 작용하여 산화반응이 일어나는데, 이 결과 carboxyl group, phenolic groups, carbonyl groups, lactones, carboxylic acid anhydrides, cyclic peroxides 등이 형성된다<sup>14)</sup>. 이렇게 생성된 그룹들은 모두 극성 그룹이며 반응성이 있다. 따라서 활성탄을 비극성이라고 단정적으로 이야기 하긴 힘들다. 그러나 실리카겔과 비교할 때 이질적인 구조(heterogeneous)로 구성되어 있는데 비극성인 곳이 극성인 부위보다 훨씬 많다. 상대습도가 50% 미만인 곳에서 활성탄은 소수성(hydrophobic)을 나타내지만, 상대습도가 높은 곳에서는 친수성(hydrophilic)을 나타낸다. 그러나 습도가 높은 경우 평형상태에 이르기까지는 시간이 많이 소요되며, 상대적으로 물에 대한 흡착력이 좋지 않다. 활성탄의 극성에 대한 성질을 간단히 말하자면, 극성이 다양한 공기 중 오염물질을 흡착하는데 활용가능하다고 할 수 있다. 또한 오염물질이 갖고 있는 극성의 정도에 따라 활성탄의 활용성도 다양하다고 할 수 있다. 물은 매우 극성이 크고, 강한 수소결합을 형성하기 때문에 활성탄의 극성 부위와 작용하게 되면 상대적으로 극성 정도가 낮은 다른 화학물질의 흡착은 방해 받게 된다.

### 3.4. 기타 활성탄의 특성

활성탄은 제조과정의 다양한 변수로 인해 제조사 마다 동일한 활성탄을 공급하지는 않는다. 동일한 제조사에서 동일한 제조 공정을 통해 제조되었다고 해도 탄소의 원료는 다양하게 사용될 수 있다. 산업위생 분야에서 가장 많이 사용되는 탄소 원료는 코코넛 껍데기이다. 그러나 모든 코코넛 껍데기들이 동일하지는 않다. 말레이시아와 같이 좁은 지역에서 공급된 코코넛 껍데기들로 제조된 활성탄도 시간에 따라 동일한 성질을 가질 것으로 기대하기 힘들다. 활성탄의 제조사와 공급사들도 이

13) Rushing, Ind. Hyg. J. 19:238-245 (1958)

14) Cookson, J.T. : Adsorption mechanisms: The chemistry of organic adsorption on activated carbon, In Carbon Adsorption Handbook, P.N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch(eds.). Ann Arbor, MI (1978)

러한 사실을 알기 때문에 판매하는 활성탄 마다 롯트(lot) 번호를 부여하고 있다<sup>15)</sup>. 하나의 Lot 제품은 특정 조건에서 제조된 동일한 배치의 활성탄을 의미한다. 활성탄관들은 모두 롯트 번호를 부여 받는다. 동일한 롯트 단위에 대한 실험실 테스트를 통해 동일한 성질을 갖고 있는지 평가하게 된다. 평가에 있어 가장 중요한 성질 중 하나는 탈착효율(desorption efficiency, DE)이다.

초기에 NIOSH에서는 활성탄의 여러 가지 특성을 평가하여 인증해주는 프로그램을 계획하기도 했다고 한다. 그러나 인증 프로그램을 만들기 보다는 제조되는 활성탄의 규격을 표준화하는 것이 효과적이라는 판단하에 표준화된 규격을 제시하였다. 표준화의 내용에는 활성탄 입자의 크기, 관의 모양이 포함되어 있다. 활성탄은 매우 다양한 입자 크기를 갖고 있는데, NIOSH에서 개발한<sup>16)</sup> 활성탄관은 미국의 표준 mesh 40(약 0.84 mm)을 통과하고 20(약 0.42 mm)은 통과하지 못하는 20/40 mesh에 해당하는 입자를 이용하도록 하고 있다. 활성탄의 입자크기도 흡착력에 영향을 미치는데, Fraust와 Hermann (1969)은 20/40 mesh가 더욱 미세한 mesh 크기 보다 흡착력이 좋다고 하였다.

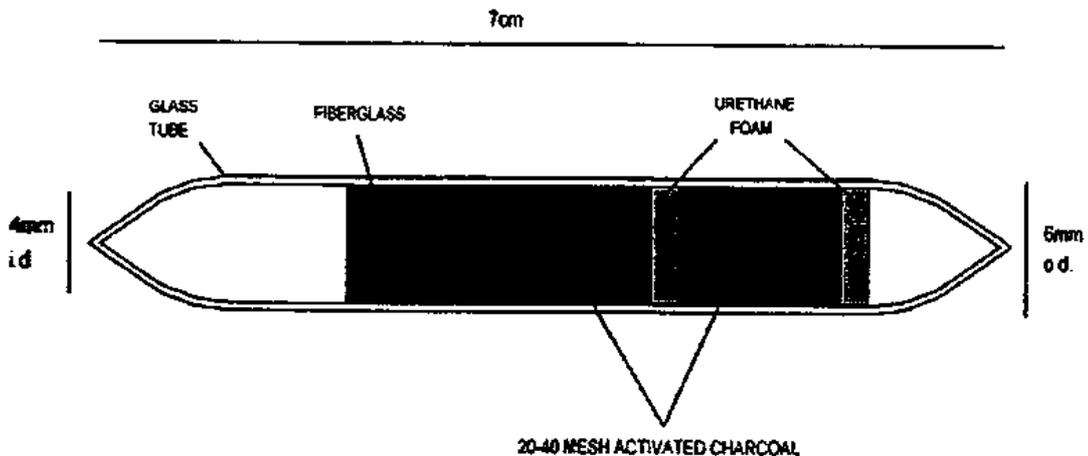


그림 3. NIOSH 표준 활성탄관 규격.

NIOSH에서 제시하고 있는 활성탄관의 크기와 모양은 그림과 같다. 활성탄관은 폴리우레탄폼에 의해 두 가지 부위로 나누어져 있고 유리섬유와 클립 등으로 고정하고 있다. 어떤 물질의 경우 폴리우레탄폼에 흡착될 수 있기 때문에 모두 유리섬유로 된 재질을 쓰기도 한다<sup>17)</sup>.

15) 예를 들어, SKC에서 제조된 활성탄관의 Lot 120은 1996년 Anasorb CSC Lot 2000으로 대체되기 전까지 약 15년동안 사용되어 왔다. Lot 2000도 Lot 120과 동일한 기간동안 사용이 가능할 것으로 예측하고 있다. Lot 2000에 대한 실험실 테스트 결과 Lot 120과 동등한 흡착력을 갖고 있다고 한다.

16) Kupel and White, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 32:456 (1971)

표준화된 활성탄관은 150 mg의 활성탄이 들어있는 앞층(front section)과 100 mg이 들어있는 뒷층(back section)으로 구성되며, 이렇게 두 층으로 나누어 놓은 이유는 파과(breakthrough)를 검사하기 위함이다. 활성탄관의 시료 채취 방향이 중요한데, 항상 앞층에서 뒷층으로 기류가 흐르도록 채취해야 한다. 활성탄관 중에는 용량이 큰 것도 있는데, 앞층이 400 mg, 뒷층이 200 mg 이다. NIOSH의 표준 활성탄관은 미국내에서 널리 이용되었으며, 이후 유럽을 비롯해 전 세계적으로 사용되었다. 활성탄관을 제조, 공급하는 회사 중 SKC Corporation은 가장 큰 공급업체 중 하나라고 할 수 있다. 표 1은 SKC에서 주로 공급하고 있는 활성탄관의 주요 특징을 요약한 것이다.

**표 1. SKC 활성탄 제품의 특성**

명칭	주 재료	장점	단점
Coconut	Coconut	NIOSH 표준 제품 널리 연구됨 넓은 표면적	대부분 친수성 반응성
Petroleum	Petroleum	친수성이 크지 않음 반응성이 적음 염소계 탄화수소에 적절함	미세공간이 적고, 파과 부피(breakthrough volume)가 적음 좁은 표면적
JXC, Carbide	Petroleum Jelly Sludge	대부분 친수성이 큼 ash와의 반응성이 가장 적음 넓은 표면적	비용이 큼

### 3.5. 탈착(desorption)

활성탄의 탈착은 산업위생 분야에서 흡착 만큼이나 중요하다. 공기 중 오염물질을 흡착한 후 탈착이 얼마나 효과적으로 되었는가를 나타내는 지표가 탈착효율(desorption efficiency)인데, 이는 흡착 양에 대한 탈착 양의 비로 계산할 수 있다.

탈착 방법에는 크게 열 탈착(thermal desorption)법과 용매 탈착법(solvent desorption)으로 나눌 수 있다. 1970년 이전에는 열 탈착법이 많이 사용되었다. 그러나 탈착 용매의 발견으로 현재는 용매 탈착이 일반적이라고 할 수 있다.

가장 일반적으로 많이 사용되고 있는 탈착 용매는 CS<sub>2</sub>이다. 보통 작업환경 채취 시료에 대해 NIOSH 표준 활성탄관의 앞, 혹은 뒷층을 바이알에 담고 1 ml의 CS<sub>2</sub>

17) OSHA methods for methylene chloride and ethylene dichloride

로 30분간 주기적으로 흔들어주면서 탈착하는 방법을 이용하고 있다.

탈착 용매가 갖어야 할 중요한 성질은 첫째, 분석대상 물질을 흡착관으로부터 탈착 능력이 좋아야 하고, 둘째, 분석대상 물질을 GC로 분석해 내는데 방해 물질로 작용하지 않아야 하고, 셋째, 활성탄의 미세한 공간에도 침투가 가능할 정도로 분자량이 충분히 작아야 하며, 넷째, 탈착시킨 분석대상 물질에 대해 좋은 용매로서 작용해야 한다. CS<sub>2</sub>는 이러한 조건에 가장 잘 맞는 용매이며, 특히 GC에 대한 반응성이 낮기 때문에 분석대상 물질을 분석하는데 방해하지 않는 장점을 갖고 있다.

일반적으로 극성 물질에 대해 CS<sub>2</sub>를 이용할 경우 탈착효율이 낮게 나타는데, 이를 개선하기 위해 극성 물질을 소량(대개 10% 미만) 섞어준다. 주로 혼합하는데 이용되는 극성물질은 물, amyl or hexyl alcohol, 2-(2-butoxyethoxy) ethanol, methanol, propanol, butanol, acetone 등이 사용되었다. 또는 CS<sub>2</sub>를 사용하지 않고 dimethylformamide와 methylene chloride와 같은 물질을 단독으로 사용하기도 한다.

### 3.5.1. 탈착효율 실험

흡착에 의한 채취원리로 채취된 가스 및 증기상 물질의 농도를 정확히 평가하는 데 가장 중요한 변수가 탈착효율이라고 할 수 있다. 탈착효율을 평가하는 실험 방법에 대해서는 몇 가지 논란이 있다. 탈착효율을 평가하기 위해서는 필수적으로 필요한 단계가 분석자가 알고 있는 농도를 제조하여 흡착 시키는 것인데, 어떻게 알고 있는 농도를 제조하고 흡착시킬 것인가가 중요하다. 시료 채취 과정(흡착 과정)을 보면 대개 기류는 난류인 상황에서 증기상태로 흡착이 이루어진다. 따라서 가장 이상적인 탈착실험 방법도 시료 채취 상황과 동일한 조건을 갖춘 공간에 농도를 알고 있는 분석 대상 물질을 흡착 시키는 방법이다. 그러나 이러한 방법은 실제 적용되고 있지 못하다.

대신 가장 널리 사용되는 방법은 실제 현장에서 채취될 것으로 예상되는 양을 microsyringe를 이용하여 액체상태로 활성탄에 주입(spiking)하는 것이다. 주입 후 일정 시간이 지난 후에 충분히 흡착된 물질을 탈착하여 탈착효율을 계산한다. 이 방법은 기체 상태의 기지 농도를 제조하여 현장과 동일한 조건을 만들고 흡착시키는 방법보다 훨씬 간편한 장점이 있다. 액체 주입법에도 분석대상 물질만 액체로 직접 주입하는 direct spike 방법과 탈착용매에 희석하여 주입하는 solution spike 방법으로 구분할 수 있다. Direct spike 방법을 사용할 경우 microsyringe로 매우 작은 양(대개 < 1 ul)을 주입하게 되는데 이때 microsyringe의 주입량에 오차가 발생할 경우 매우 큰 오차로 작용하게 된다. 따라서 solution spike 방법을 이용하면 상대적으로 탈착용매에 농도를 희석하여 주입하기 때문에 direct spike 보다 많은

양을 주입할 수 있게 되고 microsyringe의 오차도 줄일 수 있는 장점이 있다.

Thomas와 Cohen (1995)은 현장과 동일한 조건을 갖춘 실험 챔버가 필요 없으면서 현장의 기류 조건을 반영하여 기체로 흡착시키는 방법을 제안 한 바 있다. 그들은 시료 채취 펌프에 활성탄관을 연결하고 활성탄관 앞에 필터를 연결한 후 분석대상 물질을 액체상태로 필터에 spike 한 후 펌프를 가동시켰다. 필터에 spike 한 액체상태 물질은 증기화 되어 필터에 연결된 활성탄관에 흡착되게 된다. 다양한 극성을 갖고 있는 7가지 물질에 대해 실험한 결과 거의 100% 증기화 됨을 확인하였고, 탈착효율도 거의 100%에 가깝게 나왔으며, solution spike 방법에 의한 탈착효율값과 차이가 없었다고 보고하고 있다(2-ethoxyethanol은 제외)<sup>18)</sup>.

Rodriguez 등 (1982)<sup>19)</sup>은 수동식 시료채취기 (passive dosimeter)에 유사한 방법을 적용한 바 있다. 3M사의 유기용제 측정기(organic vapor monitor, OVM)에는 직경이 2.5 cm 정도 되는 원형의 활성탄 판이 들어있는데, 이 판 위에 Whatman #5 필터를 동일한 크기로 올려놓은 후 필터 위에 분석대상 물질을 주입한 후 뚜껑을 닫아놓아서 증발되어 흡착도록 하였다. 실험 결과를 phase equilibrium 방법과 비교한 결과 일치도가 높았다고 하며, 3M에서도 이 방법(vapor spike)을 OVM에 대한 탈착효율 실험법으로 추천하고 있다.

### 3.5.2. 혼합물질에 대한 탈착효율

사업장에서는 대개 다양한 화학물질을 취급하기 때문에 단일물질을 채취하기 보다는 복합물질을 채취하는 경우가 더욱 많다고 할 수 있다. 이런 경우 탈착용매는 CS<sub>2</sub> 단일 물질을 사용하지 않는다. 페인트 용매를 취급하는 사업장에서는 CS<sub>2</sub>에 2-(2-butoxyethoxy) ethanol을 5% 섞어서 사용하며 약 42종의 다양한 극성을 갖는 물질에 적용한 바 있다<sup>20)</sup>. Lopes (1997)는 CS<sub>2</sub>에 4% dimethyl sulfoxide를 섞어서 자동차 사업장에서 사용되고 있는 다양한 페인트 취급시 발생하는 혼합물을 동시에 탈착하는데 성공적이었다고 보고하고 있다<sup>21)</sup>.

혼합물질을 채취한 시료에 대해 각 성분들이 유사한 극성을 갖고 있지 않는 경우 각 성분별로 적절한 탈착효율을 구하는 것은 간단한 문제가 아니다. 각 물질의 극성이 다양할 경우 혼합물질의 탈착효율에 영향을 준다는 연구 결과가 제시되어 왔다. 초기 연구에서는 물질의 극성이 탈착효율에 영향을 주지 않는다고 하였으나, 그 후 극성에 따라 단일물질인 경우와 혼합물질인 경우 탈착효율이 다르다는 많은 연

18) Thomas and Cohen, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 56(1):70-73 (1995)

19) Rodriguez et al. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 43:569-574 (1982)

20) Beck et al., App. Occ. Env. Hyg. 5:171-177 (1990)

21) Lopes Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 58:603-607 (1997)

구결과가 발표되었다<sup>22)</sup>.

표 2. 단일 물질일 경우와 혼합물질일 경우 DE의 비교(Fracchia et al., 1977)

Component	uL added to tube	DE from mixture	DE as individual compound
Toluene	8.7	0.94	1.02
M-Butanol	5.5	0.49	0.34
Cellosolve Acetate	3.7	0.73	0.47
N-Butyl Cellosolve	2.7	0.24	0.07

가장 대표적인 결과로 Fracchia 등이 보고한 내용도 표 2에 제시하였다. 표를 보면 비극성 물질인 톨루엔의 경우 단일물질일 경우와 혼합물질일 경우 모두 탈착효율이 비슷하게 나타난 반면에, 기타 극성 물질들은 혼합물질일 때가 단일 물질일 경우보다 탈착효율이 높은 결과를 나타냈다. 따라서 만약에 혼합물질을 가지고 탈착효율을 계산하지 않고, 단일 물질로 탈착효율 실험을 해서 얻은 값으로 혼합물질을 채취한 농도 계산에 적용한다면 과대평가하게 된다.

수증기도 탈착효율에 영향을 준다. 만약 표 2에 있는 물질들이 상대습도 80%인 조건에서 채취되었다면, 톨루엔에 대한 탈착효율은 변화가 없겠지만, 다른 극성 물질에 대한 탈착효율은 감소해야만 한다.

Rudling 과 Bjorkholm (1986)은 흡착된 물(최대 20 ul까지 흡착시켰으며, 이는 상대습도 80%인 상황에서 채취하는 조건과 동일함)이 SKC사에서 제조한 활성탄과 다른 제조사의 활성탄에 대한 탈착효율에 어떻게 영향을 주는지 그림 4와 같이 보고하고 있다. 그림 4는 활성탄에 수분이 0 ul, 2 ul, 20 ul를 주입한 후 각 물질별로 CS<sub>2</sub>로 탈착시켰을 때 탈착효율이 어떻게 달라지는지를 나타낸다. 셀루솔브와 같은 물질은 수분의 영향이 가장 크게 나타나고 있는데 다음과 같은 예를 통해 실제 농도 평가에 어떠한 영향을 줄 수 있는지 알아보자.

예제 1-1) Ethyl Cellosolve를 SKC사의 활성탄관으로 채취 한 후 분석한 결과 10 mg (10 uL)이 검출되었다. 만약 수분의 영향을 고려하지 않을 경우 탈착효율을 보정한 농도는 얼마인가?

답 ;  $10 / DE(0.75 ; \text{그림 4 b 참조}) = 13.3 \text{ mg}$

22) Fracchia et al., Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 38:144-146 (1977); Mueller and Miller, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 40:380-387 (1979); Krajewski et al., Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 41:531-534 (1980)

예제 1-2) 만약 시료를 채취한 조건이 상대습도가 80%였다면 탈착효율을 보정한 농도는 얼마인가?

답 ;  $10 / DE(0.4 ; \text{그림 4 b 참조}) = 25 \text{ mg}$

예제 1-2) 상황에서 수분의 영향을 고려하지 않고 계산된 탈착효율(0.75)를 이용해서 농도를 계산했다면 실제 농도의 절반 정도로 과소평가하게 되는 것이다.

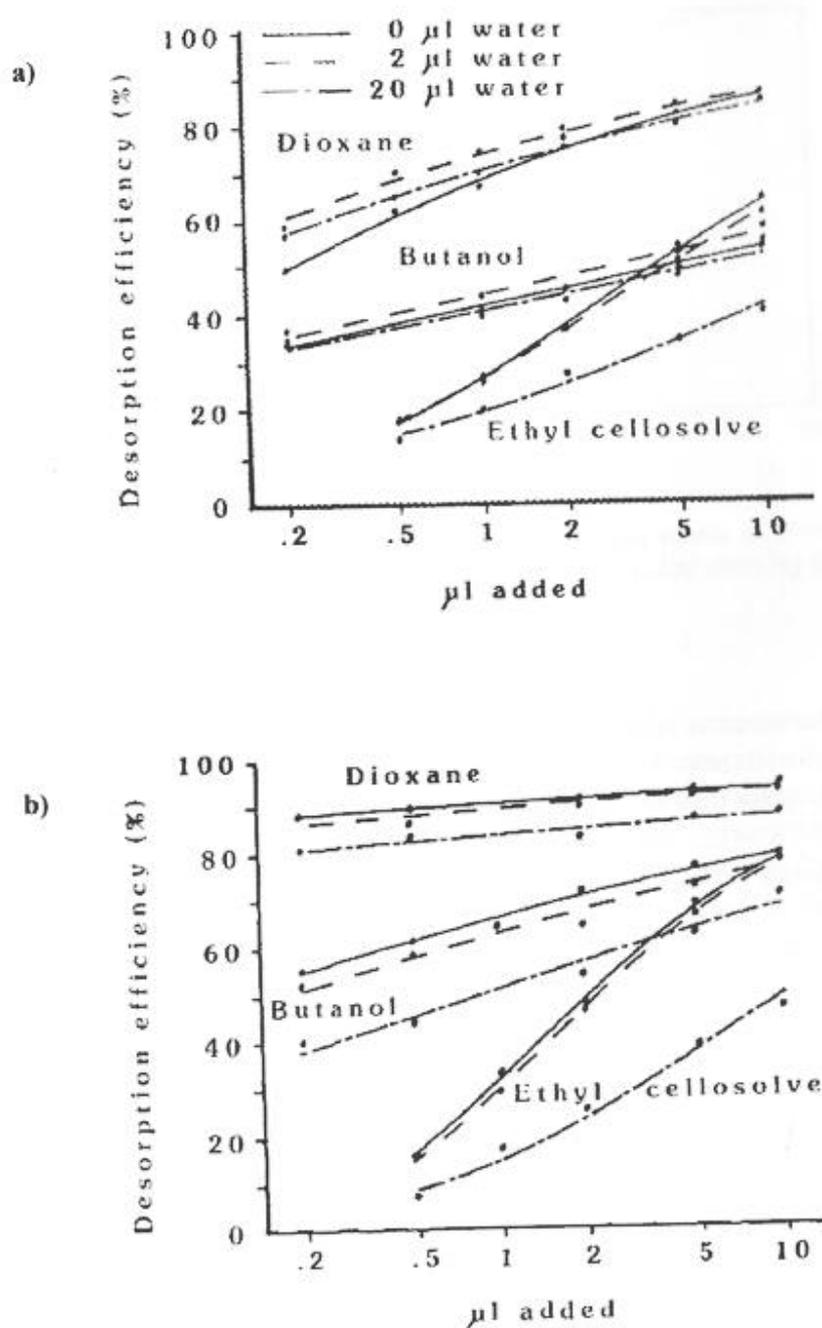


그림 4. 제조사(a;Merck, b;SKC)별 각 물질에 대한 활성탄관의 수분 함량에 따른 탈착효율 비교(Rudling and Bjorkholm, 1986).

따라서 혼합물질에 대한 시료 채취 후 농도를 평가할 경우엔 다음과 같은 사항을 고려하여 체크해야 한다.

- 탈착 용매는 무엇을 사용했는가?
- 혼합물질에 대한 탈착효율 실험을 했는가?
- 혼합물질의 특성에 따른 잠재적 오차 요인은 없는가?

### 3.5.3. 활성탄과의 반응성

극성 화학물질 중 활성탄과 비가역적인 반응을 하는 물질들이 있다. 예를 들어, 대부분의 케톤류는 활성탄과 반응하지 않지만, 케톤류 중에서 2-butanone, cyclohexanone, mesityl oxide 등은 시간이 지남에 따라 활성탄과 반응하여 시료의 손실이 발생하기도 한다. 이들 물질에 대한 탈착효율 테스트 결과 대개 90% 이상으로 양호하게 나타나지만, 장시간 보관할 경우 탈착효율이 낮아진다는 보고가 있다<sup>23)</sup>.

따라서 산업위생전문가들은 케톤류 중 활성탄과 반응성이 있는 물질은 시료 채취 시에 활성탄이 아닌 다른 흡착관을 활용하도록 해야 하고, 만약 활성탄으로 채취했다면 가능한 즉시 분석하도록 해야한다.

## 4. 활성탄 시료 채취시 주의해야 할 변수들

### 4.1. 유량의 결정

활성탄을 이용하여 시료를 채취할 때 가장 중요한 변수는 공기를 얼마나 채취해야 하는가의 문제다. 이는 활성탄이 갖고 있는 제한적인 흡착 용량과 관계된다. 그림 5와 같이 활성탄은 최대 흡착용량에 도달하는 형태가 유량, 공기 중 오염물질의 농도, 상대습도 등의 변수에 따라 다르게 나타난다.

---

23) Saalwaechter et al., Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 38:476-485 (1977); Elskamp and Schultz, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 44:201-204 (1983)

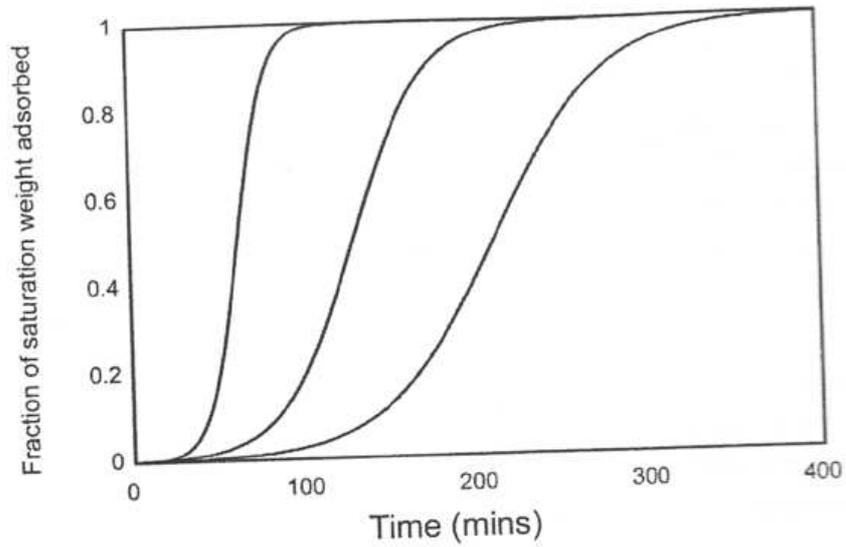


그림 5. 오염물질 농도, 유량, 상대습도 등의 조건에 따라 나타날 수 있는 다양한 활성탄관의 포화 무게 변화.

그림 6은 전형적인 파과 곡선을 보여주고 있다. 활성탄관을 통과하여 검출된 농도 ( $C_o$ )가 초기 농도( $C_i$ )와 동일하게 될 경우 포화(saturation)되었다고 할 수 있다.

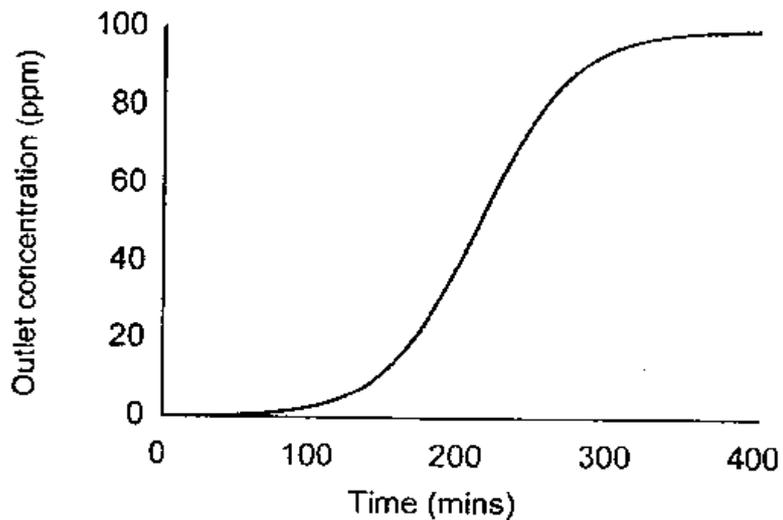


그림 6. 초기 오염물질 농도( $C_i=100$  ppm)에 대한 활성탄관을 통과 후 검출된 농도의 시간별 분포 곡선(파과곡선).

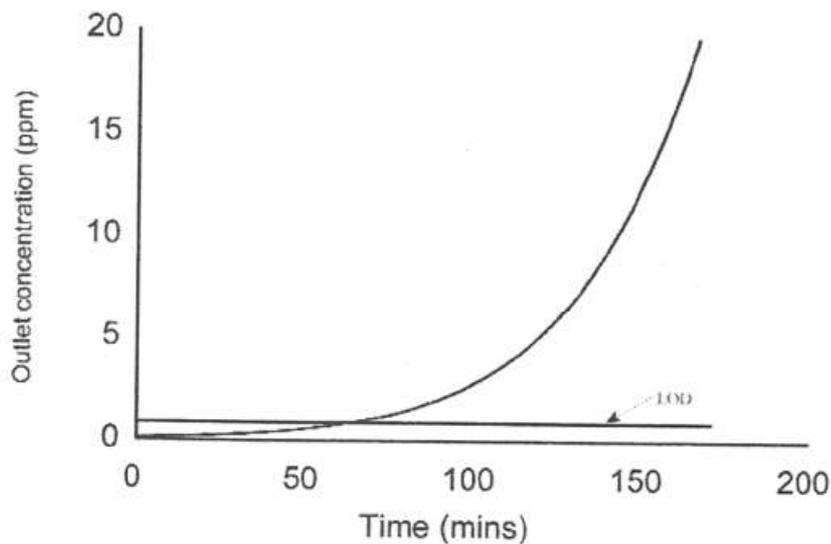


그림 7. 그림 6에서  $C_o$  농도가 초기 농도  $C_i$ 의 20%에 해당하는 시점의 파과곡선.

포화되었을 때 활성탄에 채취된 양을 포화 용량( $W_s$ )이라고 하고, 포화용량에 도달하는 시간을 포화시간( $T_s$ )이라고 한다. 산업위생 분야에서 시료채취의 관점에서 본다면 포화시간까지 시료를 채취할 경우 시료의 손실이 발생할 수 있기 때문에 주의해야 한다. 가장 이상적인 시료 채취 시간은 포화되기 직전까지 채취하는 것이지만, 이를 정확히 알기는 쉽지 않다. 그림 7에서와 같이 처음에는  $C_o$ 가 매우 적은 양 검출되지만 이때는 검출한계(LOD) 미만으로 나타나는 경우가 많아 확인하기 힘들다. 문제는 검출이 가능한 시점으로부터 언제 시료의 손실이 발생할 것인가 하는 것이다.

실험실 연구에서는 이러한 우려할 만한 시료의 손실이 발생하는 수준의 농도를 파과농도라고 정의하고 있는데,  $C_o$ 가  $C_i$ 의 5%에 해당하는 수준을 말한다. 그러나 실제 현장에서는 초기 농도의 5% 수준을 감지해 내는게 쉽지 않기 때문에 잘 적용되지 못하고 있다.

이런 이유 때문에 흡착관을 두 부분으로 나누어 놓은 것이며, 뒷층에서 의미있는 수준의 농도가 검출될 경우 앞층으로부터 파과가 일어났다고 판단할 수 있도록 하고 있다. 뒷층에서 무조건 오염물질의 농도가 검출되었다고 해서 이 시료를 신뢰할 수 없는 파과된 시료라고 판단할 수는 없다. 그렇다면 뒷 층에서 어느 수준까지 검출될 때 우리는 뒷층을 통과하여 시료가 손실되었을 것으로 판단할 수 있을까?

현재 NIOSH의 표준 흡착관의 규격에서는 앞층이 100 mg, 뒷층이 50 mg이므로, 앞층의 50%(Wb/Wf=0.5) 수준으로 뒷층에서 검출될 때 포화되었다고 할 수 있다. 즉, 뒷층에서 검출될 수 있는 최대 수준은 앞층 농도의 50% 수준인 것이다.

과과 농도에 대해 NIOSH(1984)에서는 Wb/Wf=10%를 권고하고 있고, Melcher 등(1978)은 Wb/Wf<10%일 경우 의미있는 시료의 손실은 없을 것으로 판단하고 Wb/Wf>25% 일 때 시료 손실이 발생했을 것으로 보았다. Saalwaechter 등(1977)은 Wb/Wf가 20% 미만이어야 신뢰할만 하다고 하였다.

활성탄이 든 호흡보호구 카트리지를 가지고 과과실험을 한 결과를 보면 물질의 종류에 따라 과과의 패턴이 다를 수 있다. 페인트 스프레이 공정에서 비극성 물질인 톨루엔과 크실렌, 그리고 극성 물질인 MEK와 2propanol에 대해 카트리지에 있는 활성탄관의 깊이에 따른 물질 농도를 비교한 결과는 그림 8과 같다. 그림에서 X축의 왼쪽에서 오른쪽으로 갈수록 카트리지의 깊이가 깊어지는 것인데, 과과의 패턴을 보면 두 가지 극성물질은 과과가 가장 먼저 일어나고 있다. 또한 상대적인 농도에서도 극성 물질은 비극성 물질에 비해 낮아, 활성탄과의 친화력도 낮음을 알 수 있다.

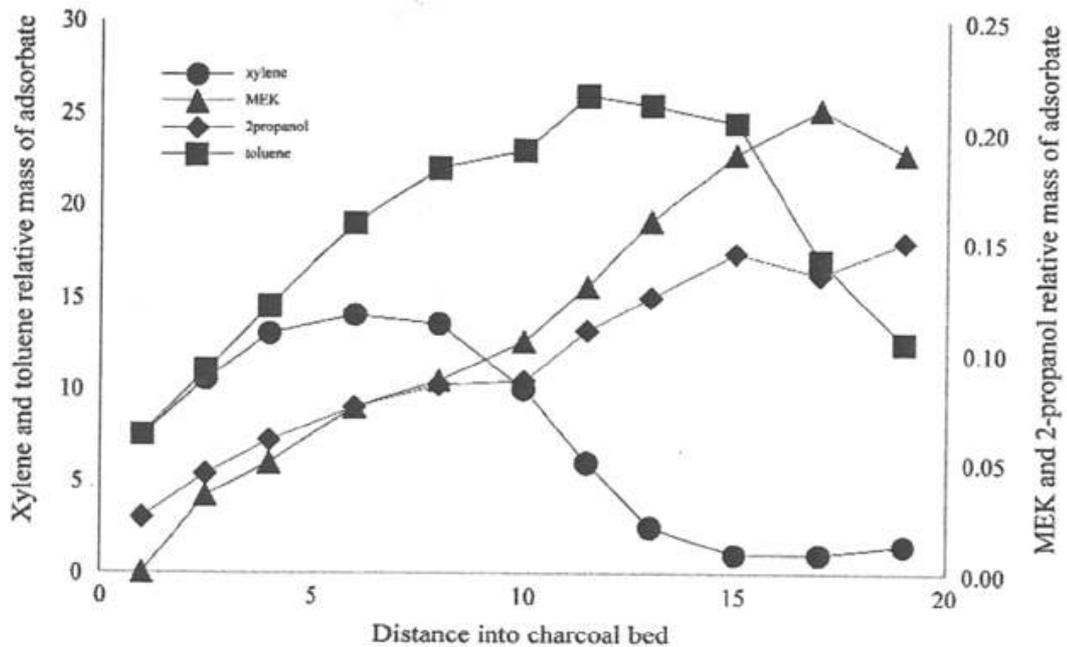


그림 8. 페인트 스프레이 공정에서 사용된 호흡보호구 카트리지의 활성탄 깊이에 따른 농도 분포(Brown, 2001).

현재 NIOSH의 권고기준에 따라 분석할 경우 흡착관의 앞층과 뒷층의 농도를 각각 계산하고  $W_b/W_f < 10\%$  일 때, 두 농도를 합해서 시료의 농도로 계산하게 된다.

표 3. 방향족 탄화수소류에 대한 NIOSH method 1501에서 제시한 유량, 파과부피

Substance	Sampling		Breakthrough		Range at VOL-MIN (mg/m <sup>3</sup> )	Overall			
	Flowrate (L/min)	Volume <sup>b</sup> (L)	Volume @ Concentration (L)	(mg/m <sup>3</sup> )		Bias (%)	Precision (S <sub>r</sub> )	Accuracy (±%)	
benzene	≤0.20	5	30	>45	149	42 - 165	-0.4	0.059	11.4
p-tert-butyltoluene	≤0.20	1	29	44	112	29 - 119	-10.3	0.071 <sup>c</sup>	20.7
cumene	≤0.20	1	30	>45	480	120 - 480	5.6	0.059	15.2
ethylbenzene	≤0.20	1	24	35	917	222 - 884	-7.6	0.089 <sup>c</sup>	17.1
α-methylstyrene	≤0.20	1	30	>45	940	236 - 943	-7.6	0.061 <sup>c</sup>	16.9
β-methylstyrene	≤0.20	1	30	>45	940	236 - 943	-7.6	0.061	16.9
toluene	≤0.20	1	8	12	2294	548 - 2190	1.6	0.052	10.9
xylene (o-,m-,p-)	≤0.20	2	23	35	870	218 - 870	-1.2	0.060	12.2
styrene	<1.00	1	14	21	1710	426 - 1710	-7.9	0.058 <sup>c</sup>	16.7

<sup>a</sup> Minimum recommended flow is 0.01 L/min.

<sup>b</sup> V<sub>min</sub> = minimum sample volume @ OSHA TWA;

V<sub>max</sub> = maximum sample volume @ OSHA TWA

<sup>c</sup> Corrected value, calculated from data in Reference 5.

그렇다면, 산업위생전문가가 시료를 채취할 때, 어떻게 하면 파과부피(Vb)를 예측하고 유량과 측정시간을 결정할 것인가가 중요하다. NIOSH 공정시험법에서는 표 3과 같이 노출기준 수준에서의 파과농도와 정량한계에 기초하여 최소, 최대 공기채취량과 적정유량을 권고하고 있다. 이를 근거로 하여 적정 유량을 계산해 보자.

#### 적정 펌프 유량과 sampling time 결정 예

- NIOSH 1501 : Hydrocarbons, Aromatic(Benzene)

- Sampler : SOLID SORBENT TUBE(coconut shell charcoal, 100/50 mg)

- Flow rate : 0.01-0.2 LPM

- Vol-MIN : 5 L @1 ppm(3.19 mg/m<sup>3</sup>), Vol-MAX : 30L @46.7 ppm(149 mg/m<sup>3</sup>)

- Breakthrough Vol : >45 L @149 mg/m<sup>3</sup>

☞ 최소 채취 공기량은 가스크로마토그래피의 정량한계(LOQ)를 고려하여 결정된 값이며, 최대 채취 공기량은 sample media의 breakthrough test 결과값의 2/3 수준으로 결정된다. 벤젠 149 mg/m<sup>3</sup> 농도에서 45 L 이상 sampling 하게 되면 약

6.705 mg이 sample에 채취되는데 이 양이 파과량이 된다. 따라서 파과가 일어나지 않는 최대 sample volume은  $149 \text{ mg/m}^3$  농도에서 30 L라고 권고하고 있는 것이다.

☞ 그렇다면 만약에 과거 측정결과를 통해 공기 중 8시간 평균 벤젠 농도가 0.1 ppm으로 예상되는 곳에서 8시간동안 sampling 하려고 한다면 펌프의 유량은 최소한 얼마 이상으로 해야 하는지 결정해 보자.

<풀이>

## 4.2. 오염물질의 농도

유량이 일정하다고 할 때, 공기 중 오염물질 농도가 높을 경우 파과부피( $V_b$ )는 더욱 작아지게 된다. 파과부피는 유량( $Q$ )\*파과시간( $T_b$ )으로 결정되는데, 유량이 일정하게 되면 오염물질의 농도가 높을 경우 파과시간이 단축되게 되고 따라서 파과부피도 작아지는 것이다.

## 4.3. 온도

공기 중 온도는 활성탄의 흡착 원리에 열역학적 변수로 작용하게 된다. 온도가 올라가게 되면 분자 운동이 빠르고 활발하게 이루어져서 흡착되었다가 빠르게 탈출할 수 있는 가능성이 커진다. 물질의 극성과 흡착력에 따라 영향은 다르겠지만, Nelson 등(1976)은 온도가  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  오를 때 마다 파과시간이 1%-10% 감소한다고 하였다. 대부분의 분석법에서는 온도조건을  $20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 맞추어 파과 실험을 하게 된다. 따라서 온도가  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  보다 높은 조건에서 측정할 경우엔 파과시간이 공정시험법에 제시된 내용보다 짧아질 것을 고려하여야 한다.

#### 4.4. 흡착 부위별 경쟁(극성/비극성, 습도)

활성탄은 앞서도 언급했듯이 극성과 비극성 부위를 모두 갖고 있다. 따라서 극성과 비극성 물질이 혼재되었을 경우 각 흡착부위별 경쟁에 따른 흡착력에 영향을 주게 된다.

가장 흔하게 발견되는 극성 물질은 수분이다. 상대습도가 80%이고 25 °C 조건이라면 수증기의 농도는 약 30,000 mg/m<sup>3</sup>가 된다. 이는 일반적인 작업환경 중 오염물질 농도가 1,000 mg/m<sup>3</sup>을 넘는 경우가 거의 없다는 것을 생각하면 매우 높은 수준이다. Nelson 등은 습도가 80%를 넘는 곳에서는 비극성 물질에 대한 파과시간이 단축됨을 보고하고 있다. 이는 습도가 낮은 곳에서는 비극성 물질들이 흡착되는 부위에 수분이 경쟁상대가 되지 않지만 습도가 높을 경우엔 수소결합에 의해 비극성 물질의 흡착 부위를 방해함으로써 흡착력을 떨어뜨리기 때문이다.

작업장에서는 수증기 말고도 극성 화학물질들을 흔하게 발견할 수 있다. Goller(1985)<sup>24</sup>)는 흥미로운 연구결과를 제시한 바 있다. 아세톤, 이소프로판올, 에탄올, 톨루엔, 크실렌이 혼합되어 발생하는 곳에서 두 개의 활성탄관을 연결하여 50-150 cc/min 의 유량으로 측정된 결과 극성 물질과 비극성 물질 모두 시료가 손실됨을 실험으로 증명하였다. 표 4에서 보는바와 같이 각 시료에 극성 및 비극성 물질의 주입 조건을 달리한 결과 극성 물질의 주입량이 많은 경우엔 극성 물질 시료의 손실이 커지고, 비극성 물질의 주입량이 많은 경우엔 비극성 물질의 시료 손실도 커짐을 알 수 있다.

또한 더욱 흥미로운 결과는 표 5인데, NIOSH의 파과 규정인 뒷층의 농도가 앞층의 10%를 초과한 시료에 대해 실제로 파과가 일어났는지를 검사한 결과 전체 시료의 62%가 NIOSH의 10% 규정에 의해 파과라고 판단되었지만 실제 파과가 일어난 시료는 총 시료의 42% 였다. 또한 총 시료의 38%가 NIOSH 규정에 의해 파과가 일어나지 않았다고 판단되었으나, 실제로는 총 시료의 4%는 파과가 일어난 것으로 나타났다. 즉, 총 시료의 76%만이 참값을 나타낸 것이다. 따라서 극성 및 비극성 물질이 혼재되어 있을 경우엔 NIOSH의 10% 파과 규정을 100% 신뢰할 수 없음을 알 수 있으며, 이에 대한 해결 방법으로는 극성 물질의 총 농도가 50 ppm을 초과하는 수준일 경우 활성탄 용량이 큰 400/200 mg 활성탄관을 사용할 것을 권고하기도 한다.

24) Goller, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 46:170-173 (1985)

표 4. 극성 및 비극성 물질을 혼합하여 다양한 실험조건에 따른 시료 손실 결과 (Goller, 1985)

Condition	% Collected	Sample Size
Total load < 8 mg	Polar, 88-100	6
Polar load > 6 mg	Polar, 62-82	10
Non-polar > 6 mg Polar < 4 mg	Non-polar, 80-100	4
Polar > 7 mg Non-polar > 7 mg	Polar, 58-72	5

표 5. NIOSH 10% 파과 규정에 대한 타당성 (Goller, 1985)

Compound(s) detected in second tube?		> 10% in back section of first tube?	
		Yes	No
Yes	Yes	42	4
	No	20	34

#### 4.5. 저장

현장에서 채취한 증기상 물질에 대한 시료는 일반적으로 실험실로 옮겨져서 바로 분석되는 경우는 드물다. 모두 일정 정도 보관을 한 후 분석하게 된다. 보관 기간은 최소한 하루에서 장기적인 연구 프로젝트의 경우엔 수개월동안 보관되었다가 보관 정도가 서로 다른 시료들을 한 번에 분석하게 되는 경우도 있다. 이러한 저장기간 동안 흡착된 시료는 어떤 영향을 받게 될까? 앞서 이미 언급했듯이 일부 케톤류는 저장시간에 따라 활성탄과 반응 생성물을 만들면서 시료의 손실이 발생한다고 한 바 있다. 이외에도 다른 문제가 발생할 수 있다.

초기에 제조된 활성탄관은 양 끝이 열로 봉합된 상태이다. 시료를 채취할 경우 양 끝을 깨고 채취 후 폴리에틸렌 캡으로 단아서 보관하는데, 이때 양 끝의 캡으로부터 시료 손실이 발생할 수 있다. Teass 등(1976)은 dichloromethane에 대해 채취 후 상온에서 60일간 보관 실험한 결과 총 흡착량의 약 3%가 양쪽 캡 부분으로 손실된다고 하였다.

또 다른 실험에서는 일반 대기 중 톨루엔이 채취해 온 다른 시료의 양쪽 끝 cap 으로 들어가서 톨루엔 농도가 증가된다는 보고가 있다(Dharmarajan and Smith,

1981). 이는 공기 중 톨루엔이 존재하는 곳에서 하나의 시료는 양쪽 끝을 깨서 개봉 후 캡을 덮고, 다른 시료는 그대로 보관한 뒤 톨루엔 농도를 분석한 결과 전자의 시료에서 농도가 높게 검출되었다는 것이다. 이는 시료 채취 후 밀봉한 캡 부분에서 시료가 손실 혹은 추가적인 오염이 가능함을 시사한다.

활성탄관의 앞, 뒷 층의 농도를 분석한 결과  $W_b/W_f=50\%$ 로 나타난다면 파과가 일어났다고 할 수 있겠으나, 다른 한편으로는 시료의 이동(migration)을 의심해 볼 필요가 있다. 함께 채취한 총 시료 중 상당부분이  $W_b/W_f$ 가 0.5를 나타낸다면 이는 보관 중 시료의 이동이 일어났다고 할 수 있고, 몇 개의 시료만 0.5를 나타냈다면 해당 시료만 파과가 일어났다고 판단할 수 있다.

시료의 이동이 확인된 물질은 dichloromethane이 대표적인데, 상온에서 20일간 보관시 시료 이동이 관찰되었고<sup>25)</sup>, 냉장보관 중에도 시료 이동이 관찰되었다<sup>26)</sup>. 이외에도 시료 이동이 관찰된 물질들은 acetone, diethyl ether 등이다.

시료 보관에 있어 일반적으로 다음과 같은 사항을 주의해야 한다.

- 실험실에는 냉장 보관할 수 있는 시료 냉장고가 준비되어야 한다.
- 휘발성이 높은 물질일수록 채취 후 수 일 내에 분석이 이루어져야 한다.
- 휘발성이 극히 높은 물질(증기압>200 mmHg)은 실험실로 운반시 드라이 아이스를 이용해야 한다.
- 시료 채취 과정에서 현장 공시료(field blank ; broken tubes with capped ends)는 현장에서 오염되지 않은 곳에 보관해야 하고, 시료 채취 후에는 시료와 함께 운반 및 보관해야 한다.

## 5. 기타 고체 흡착관

### 5.1. 실리카겔

GC를 산업위생 분야에서 분석법으로 활용하기 전까지는 실리카겔이 활성탄관과 동일하게 유기용제를 중량법으로 총량을 평가하는 방법으로 활용되었다. 이후 실리카겔 채취 시료도 GC 분석법을 적용하였는데, 실리카겔은 활성탄에 비해 반응성이 적고 열에 의해 쉽게 탈착되는 장점을 갖고 있다.

실리카겔은 부정형의 sodium silicate와 황산 용액을 건조하여 제조된 silicate라고

25) Teass et al., The sampling of organic vapors using activated charcoal. Second NIOSH Solid Sorbents Roundtable, E.V. Ballou (ed.), pp. 55-73. NIOSH (1976); Harper et al., Appl. Occup. Environ. Hyg. 9:198-205 (1994)

26) Saalwaechter et al., Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 38:476-485 (1977)

할 수 있다. 주성분은 95% 이상이 silicon이며, 기타 산소와 수소가 존재할 수 있다. 실리카겔의 표면은 silanols (Si-O-H)이라는 구조를 가지며, 이러한 구조로 인해 실리카겔이 극성을 갖도록 한다고 설명하고 있다.

실리카겔에 대해서는 흡착력, 탈착, 탈착효율, 저장, 흡착부위별 경쟁 등의 변수들에 대한 체계적인 연구는 진행되지 못했다. 그러나 실리카겔은 물과 친화력이 매우 좋기 때문에 상대습도가 50%를 초과하는 곳에서 채취할 경우엔 분석방법에서 권고하는 시료 채취 시간보다 길게 채취하지 않도록 주의해야 한다.

표 6은 실리카겔을 이용한 분석대상 물질과 분석법의 예를 제시하였다.

## 5.2. 기타 고체 흡착관

실리카겔 외의 고체흡착관은 크게 두 그룹으로 나눌 수 있는데 하나는 무기물 그룹이고, 다른 하나는 유기 폴리머 그룹이다. 무기물 그룹의 흡착관은 그 용도가 매우 제한적이며, 많이 사용되지 않는 반면 유기 폴리머 그룹은 그 사용 용도가 점차 확장되고 있다.

무기물과 유기폴리머 그룹의 고체 흡착관의 종류와 용도는 표 7과 8에 제시하였다.

표 6. 실리카겔을 이용한 분석법 예

Chemical Name	Method
n,n-dimethylacetamide, 1,1,2,2-tetrabromomethane, o-toluidine, n,n-dimethylaniline, nitrobenzene, diethylamine	MDHS <sup>1</sup> 96
aromatic amines	NIOSH <sup>2</sup> 2002
1,1,2,2-tetrabromoethane, acetylene tetrabromide	NIOSH 2003
n,n-dimethylformamide (dmf), dimethyl acetamide	NIOSH 2004
nitroaromatic compounds	NIOSH 2005
aliphatic amines	NIOSH 2010
phenyl ether – biphenyl mix	NIOSH 2013
p-chlorophenol	NIOSH 2014
2-butanone (methyl ethyl ketone)	OSHA <sup>3</sup> 16
n-methyl dicyclohexylamine, 2-(2,4-dinitrophenoxy) ethanol, n-ethylmorpholine, mercaptoethanol, p-nitrochlorobenzene, o-chlorophenol, nitrotoluene (m-isomer), diethyl sulfate, dimethylaminobenzene, dimethyl acetamide, formamide, o-chloroaniline, 2-amino-2-methylpropanol, xylidine	OSHA CSI <sup>4</sup>
2,2-dichloropropionic acid, trichloroacetic acid	OSHA <sup>3</sup> PV2017
acetamide	OSHA <sup>3</sup> PV2084
p-chloroaniline	OSHA <sup>3</sup> PV2109

<sup>1</sup> <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/index.htm>

<sup>2</sup> <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/>

<sup>3</sup> <http://www.skinc.com/nioshdbts/oshameth/oshameth.htm>

<sup>4</sup> [http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/toc/toc\\_chemsamp.html](http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/toc/toc_chemsamp.html)

표 7. 무기 흡착관의 종류와 적용 화학물질

Inorganic sorbent	Chemical(s)
Alumina	Amines
Florisil	PCBs
Firebrick	Hydrazine
Hopcalite	Mercury
Lime	Hydrogen cyanide
Treated Molecular Sieve	Nitrogen dioxide

표 8. 유기 고체 흡착관의 종류(ASTM, 2003)

Type	Composition	Example	Manufacturer
B	carbon molecular sieve	Carboxen 569	Supelco Inc., USA
I	carbon molecular sieve	Unicarb, formerly Sphero carb	supplied by Markes International, UK
L	carbon molecular sieve	Carbosieve S-III	Supelco Inc., USA
M	carbon molecular sieve	Carboxen 1000	Supelco Inc., USA
R	carbon molecular sieve	Anasorb CMS	SKC Inc., USA
E	ethylvinylbenzene/ divinyl benzene	Porapak Q	Waters Associates Inc., USA
C	graphitized poly(diphenyl-p-phenylene oxide)	Tenax GR	Enka Research Institute NV, NL
F	graphitized carbon	Carbopack B	Supelco Inc., USA
G	graphitized carbon	Carbotrap	Supelco Inc., USA
J	graphitized carbon	Carbotrap C	Supelco Inc., USA
K	graphitized carbon	Carbopack C	Supelco Inc., USA
P	graphitized carbon	Anasorb GCB1	SKC Inc., USA
Q	graphitized carbon	Anasorb GCB2	SKC Inc., USA
S	graphitized carbon	Carbograph 1	Carbochimica Romana, I
T	graphitized carbon	Carbograph 4	Carbochimica Romana, I
U	intermediate composition between graphitized carbon and carbon molecular sieve	Carbopack X	Supelco Inc., USA
D	poly(diphenyl-p-phenylene oxide)	Tenax TA	Enka Research Institute NV, NL
A	polystyrene	Chromosorb 106	Manville Corp., USA
O	styrene/divinylbenzene	Chromosorb 102	Manville Corp., USA
H	vinylpyrrolidone	Porapak N	Waters Associates Inc., USA