한국산업위생학회지 제 4 권 제 2 호
Korean Ind. Hyg. Assoc. J
Vol. 4, No. 2, November 1994

확산포집기를 이용한 공기 중 유기용제 포집에 관한 연구

서울대학교 보건대학원

박미진 · 윤충식 · 백남원

— Abstract —

A Study on Organic Solvent Measurement Using Diffusive Sampler

Mi Jin Park, Chung Sik Yoon, Nam Won Paik

Division of Industrsal Health, School of Public Health, Seoul National University, Seoul, Korea

The purpose of this study was to evaluate the efficiency of diffusive(or passive) sampler in measuring airbone organic solvents. Diffusive samplers are generally simple in construction and do not require power for operation. The efficiency of the diffusive samplers has not sufficiently been investigated in Korea. Three types of samplers were studied in this study. The sampling and analytical results by passive samplers were compared with results by charcoal tube method recommended by NIOSH(National Institute for Occupational Safty and Health).

The following characteristics are identified and studied as critical to the performance passive monitors; recovery, reverse diffusion, storage stability, accuracy and precision, face velocity and humidity. n-Hexane, TCE(trichloroethylene) and toluene were used as test vapors. A dynamic vapor exposure system consisting of organic vapor generator and sampling chamber for evaluating diffusive samplers are made.

The results of the study are summarized as follows.

1. NIOSH recommands that the overall accuracy of a sampling method in the range of 0.5 to 2.0 times the occupational health standard should be ±25 percent for 95 percent confidence level. Among three types of diffusive samplers, sampler A has permeation membrane and samplers B and C have diffusive areas, samplers A and B met the criterion that overall accuracy for 95% confidence level of the samplers were within ±25 percent of the reference value. Sampler C had overall accuracy ±9.6% and ±11.8% in hexane and TCE, respectively. The concentration of toluene was overestimated in sampler C with overall accuracy of ± 43.9%.

2. The desorption efficiencies of diffusive samplers were 96-107%.

3. There was no significant sampe loss during four weeks of storage both with and without

refrigeration.

4. There was no significant reverse diffusion, when the samplers were exposure to clean air for 2 hours after sampling for 2 hours at the level of 2 TLV.

5. In case of 8 hours sampling, relative differences(RD) of concentrations between charcoal tube method and diffusive method were 15-39%, 13-46%, and 4-35% for sampler A, B and C, respectively. The performance was poor in 8 hours sampling for multiple substance monitors.

6. At high velocity(100 cm/sec), samplers B and C overestimated the concentrations of organic vapors, and sampler A with permeation membrance gave better results.

7. At 80% relative humidity, samplers showed no siginificant effect. Low humidity also did not affect the diffusive samplers.

Key Words : Diffusive(Passive) Sampler, Dynamic System, Overall Accuracy, Desorption Efficiency, Storage Stability, Reverse Diffusion, 8 Hours Sampling, Face Velocity, Humidity.

Ⅰ. 서 론

유기용제는 화학공업제품 제조업을 비롯하여 접착제 제조, 세척, 고무 및 가죽가공 등에 널리 사용되고 있으며 물질을 녹이는 것과 실온에서 액체이며 휘발하기 쉬운 성질을 가지고 있다. 이것은 휘발성 때문에 증기형태로 흡입된다. 또한 지용성이 커서 피부에 스며들기 쉽고 체내에 흡수된 후에는 중추신경과 여러 중요기관에 영향을 미친다(조규상, 1991).

이러한 유기용제에 대한 폭로결과는 두통, 현기증, 진전, 구토, 졸음등의 일반적 증상을 나타내고 만성폭로로 인하여 질병으로 나타났을 때는 다른 직업병에서와 같이 치료 불가능한 경우가 대부분이므로 작업환경관리를 통한 예방이 중요하다고 이야기할 수 있다. 작업환경관리는 유해물질을 측정 평가하고 제어하는 것을 내용으로 한다.

공기중 유기용제를 측정하는 방법은 검지관법, 펌프를 이용한 활성탄관법, 확산포집기를 이용한 방법 및 최근에 개발 중인 RS-FTIR(Remote Sensing-Fourier Transform Infrared System)에 이르기까지 다양하다. 작업환경측정방법은 우수한 정확도와 정밀도를 가져야하고 측정자와 작업자에게 불편을 주지 않으며 경제적이어야 한다. 검지관법은 간편하다는 장점은 있지만 정확도와 정밀도가 떨어지고 활성탄관법은 정확도와 정밀도는 우수하나 펌프를 작업자가 측정시간 내내 착용해야 하며 측정 전후 측정자가 보정과 충전을 해야하는 불편이 있다. 이에 비해 최근에 개발된 확산포집기(또는 수동포집기)는 작업자가 착용하기 편리하고 펌프를 사용하지 않으므로 펌프의 충전이나 보정에 드는 노동력과 시간이 절약된다. 이러한 확산포집기를 우리나라에 도입하기 위해서는 먼저 정확도와 정밀도를 검증해야 할 것이다. 따라서 본 논문에서는 확산 포집기의 정확도와 정밀도를 검증하고자 한다.

확산포집기를 이용한 유기용제 포장방법에는 투과막을 사용하는 방법(Permeation Sampler)과 투과막을 사용하지 않는 방법(Diffusive Sampler)이 있다. 본 연구에는 확산을 기초로 한 두가지 확산포집방법을 모두 포함하였다.

본 연구에서는 지방족 탄화수소인 n-Hexane, 할로겐화 화합물인 Trichloroethylene(이하 TCE), 방향족 탄화수소인 Toluene을 대상으로 현재 우리나라에서 사용되는 유기용제 측정방법인 활성탄관법과 비교하여 확산포집기법의 정확도와 정밀도를 평가하고 확산포집기에 영향을 미치는 여러요인들의 영향을 조사하였다(Cassinelli, 1987). 구체적인 내용으로는 1)포괄적인 정확도 2)분석 회수율 3)상온과 저온에서의 저장성 4)역확산의 여부 5)8시간 포집 능력등에 대하여 조사하였다(NIOSH, 1984; Gonzalez와 Levine, 1986; McKEE와 McCONNAUGHEY, 1986; Cassinelli 등, 1986; Guild LV, 1992). 포집기에 영향을 미치는 요인인 1)기류 2)습도에 관해서도 연구하였다.

Ⅱ. 실험재료 및 방법

확산 포집지의 성능을 평가하려면 일정한 농도의 유기용제와 일정한 기류와 습도를 형성할 수 있는 chamber가 있어야 한다(Brown 등, 1984) chamber는 분석하고자 하는 물질과 반응하지 않아야 하며 일정한 조건의 대기를 발생할 수 있어야 한다. 또한 chamber 크기가 확산 포집기와 그와 별도의 포집방법(본 실험에서는 활성탄관법)의 포집기가 필요한 만큼 설치될 수 있을 정도의 크기를 가져야할 것이다.

실험실에서 확산포집기의 타당성 평가가 이루어지는 동안 본 실험자는 포집공기가 조절된 공기라는 것을 제외하고 작업현장에서 확산포집기를 다룰 때와 같은 방법으로 작업하였다. 그리고 확산 포집기의 저장과 취급방법은 포집기를 만든 회사의 지시사항을 따랐다.

기준값으로 활성탄관을 이용한 포집방법을 이용하였는데 이 방법은 정확도와 정밀도가 확인되어 국제적인 공정 시험법으로 널리 사용되고 있다. 각 실험마다 3개씩의 활성탄관으로 포집하였으며 그 평균을 내어 기준값으로 사용하였다. 각 확산포집기도 특별한 언급이 없는 한 3개씩을 포집한 후 평균값을 내어 기준값과 비교하였다.

1. 재 료

활성탄관과 우리나라에 들어와 있는 A, B 및 C의 확산포집기를 사용하였다. 포집기에 대한 설명을 표 1과 같다.

실험실의 조건은 온도 27±2°C, 습도 55±10%였다. 활성탄관은 저 유량 공기 채취용 펌프(Gilian Model LFS, USA)와 연결하여 0.1 Lpm 유량으로 각 실험조건마다 3개씩 채취하였다. 저 유량 펌프는 실험시 마다 전후의 보정을 하였다. 사용한 유기용매는 n-Hexane(HPLC grade, ALDRICH, USA), TCE(A.C.S grade, TEDIA Co, USA)와 Toluene(HPLC grade, Fisher Scientific, USA)이었다.

Table 1. Characteristics of Passive Samplers by Manufacturer

Manufacturer	Mechanism	Type of Sorbent	Amount of Sorbent(mg)	No. of Layer
A	permeation	wafer	350	single
B	diffusion	granular	170	single
			340	double
C	diffusion	strip	300	single
			600	double

2. 방 법

1) 동적방법에 의한 실험 농도 제조(dynamic system)

알고 있는 농도를 만드는 방법은 정적인 방법(static system)과 동적인 방법 두가지로 분류할 수 있다. 정적방법은 일정량의 증기나 가스를 부피를 알고 있는 용기에 넣어 일정농도를 만드는 방법으로 표면흡착에 의한 증기의 손실이 일어날 수 있고 혼합물의 부피가 제한 되어있다는 단점이 있다. 동적방법은 가스나 공기 및 증기를 계속적으로 공급해 줄 수 있는 방법으로 평형을 이룬 상태에서 벽에 의한 손실은 무시할 수 있다. 확산포집기에 일정농도의 유기용제를 일정시간 포집하기 위해서 동적 방법을 이용한 일정농도의 계(system)를 만들었다. 먼저 포집기를 넣어 포집할 수 있는 Chamber를 제작하고 일정농도의 유기용제가 들어있는 공기를 제조 하였다(NIOSH, 1979; Levine 등 1986; ACGIH, 1989).

(1) Chamber의 제작

포집기를 개발 평가 하는데 사용할 수 있는 다목적 Chamber를 Yao등이 만든 방법과 유사하게 제작하였다(Yao와 Krueger, 1993). Chamber의 전체적인 모양은 Fig. 1과 같다.

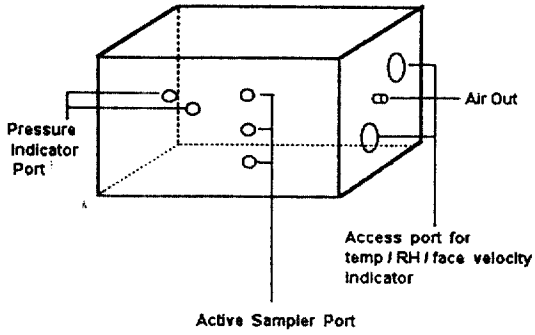

Fig. 1. A Drawing of the Controlled Atmosphere Exposure Chamber.

재질은 스테인레스 스틸이고 크기는 30×20×20 cm^3이다. Chamber내부에 일정한 기류를 형성할 수

있도록 송풍기를 설치하였다. 또한 앞면과 측면에 출구를 설치하여 측면에서는 chamber의 온도, 습도, 기류를 측정하고 앞면에는 3개의 능동 펌프와 연결할 수 있도록 하였다. 내부에는 스테인레스 줄을 설치하여 입구로부터 같은 거리에 포집기들을 장치할 수 있게 하였다. 송풍기로 인해 온도가 상승하는 것을 방지하기 위해 송풍기가 설치되어 있는 chamber외부에 냉각시설을 설치하였다.

(2) 유기용제 증기의 발생

Permeater(PD-1B, 가스텍, Japan)의 확산 튜브에 n-Hexane, TCE와 Toluene를 넣어 필요한 농도의 증기를 발생시켰다. 이것은 일정 온도에서 발생하여 확산관을 통해 나온 유기용제증기와 희석가스(N_2 또는 압축공기)를 혼합하여 원하는 농도를 만들어 주는 장치이다. 여기에서 발생하는 증기의 농도는 확산관의 유효길이와 항온수조의 유지온도에 비례하고 희석가스량에 반비례한다. 항온수조의 온도는 50°C를 유지하였으며 유량과 확산관을 교체하여 농도를 조절하였다.

$$C = \frac{K \cdot Dr \cdot 10^3}{F}$$

C : 증기의 농도(ppm)

Dr : 확산 속도(mg/min)

F : 희석가스량(ml/min)

K : 가스중량을 용적으로 변환하기 위한 계수

본 실험에서는 위의 공식에 의한 값의 재현성과 정확도를 자체실험에서 검증 받지 못해 기준값으로 사용하지 않았다.

비례관계를 이용하여 시료를 만들고 Chamber와 유기용제 발생기 사이에 있는 혼합장치에서 기중시료의 농도를 모니터링함으로 일정농도의 유지여부를 검증하였다. 실험장치는 Fig. 2와 같다.

유기용제를 발생시키는 Permeater와 Chamber 사이에 혼합 장치를 두어 만들어진 농도가 균일하게 혼합되도록 하였으며 각 기구 사이는 용제가 흡착되지 않도록 테플론 튜브로 연결하고 테플론 테이프로 감쌌다. 농도가 일정하게 유지되는지를 보기 위하여 혼합장치에서 가스 시린지(gas tight syringe 81530, Hamilton Co, USA)로 기체를 뽑아 가스크로마토그래피에 주입하여 일정농도가 유지되는지를 모니터링하였다. 농도 발생에 쓰이는 희석가스는 실험실 공기를 압축하여 이용하였고 저습의 경우 질소 가스를 이용하였다. 유기용제를 발생시켜 농도가 충분히 안정된 후 포집하였으며 포집 전후 기기(Climomaster Model 6511, Kanomax Japen)를 이용하여 chamber의 기류, 온도, 습도를 측정

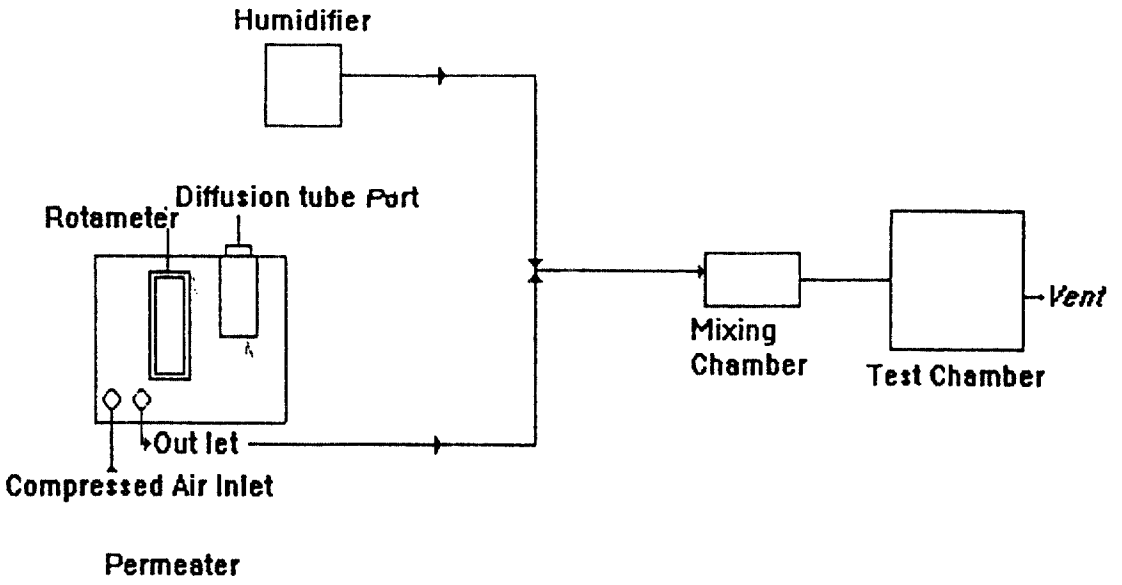

Fig. 2. The Schematic of the Chamber as used in a Test Environment.

하였다. 포집시간은 실험내용에서 특별히 언급되지 않은 경우 1시간으로 하였다.

2) 시료 분석 방법

미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safty and Health, NIOSH)의 공정시험법에 따라 TCE(Method No. 1022), n-Hexane과 Toluene(Method No. 1500)에 의해 활성탄관 및 A, B, C의 확산포집기로 유기용제를 포집 및 분석하였다. 유기용제를 탈착시키기 위해 활성탄관법의 경우 활성탄관의 활성탄을 5ml 유리병에 담아 이황화탄소(CS_2 HPLC grade, Sigma-Aldrich, USA) 2ml를 넣고 30분간 흔들어 주면서 탈착하였다. A 포집기에 이황화탄소 1.5ml, B 포집기에는 이황화탄소 2ml를 넣고 가끔씩 조심스럽게 흔들어 주면서 1시간동안 탈착하였다. 탈착 후에는 포집기의 시료를 3ml 유리병에 넣었다. C 포집기는 흡착대를 5ml 유리병에 옮기고 이황화탄소 1.5ml를 넣은 다음 가끔씩 가볍게 흔들어 주면서 1시간 동안 탈착하였다. 분석은 분석조건(표 2)에 맞도록 조정된 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography, Model HP 5890A, Hewlett Packard사, USA)에 시료액을 미량주사기(Microsyringe, ITD Corporation)를 이용하여 주입하고 peak의 면적을 구한 후, 표준액 주입에 의한 면적과 비교하여 농도를 산출하였다. 매 실험시마다 10개 농도수준의 표준액을 만들어 분석한 후 검량선을 구하여 시료의 성분물질들을 정량하였다.

주입에 의한 오차를 최소화하기 위하여 벤젠을 내부 표준물질(Internal Standard)로서 사용하였다. 실험에서 구한 탈착효율로 농도를 보정하였다.

3. 내 용

1) 정확도와 정밀도

Hexane, TCE, Toluene의 농도를 3가지 수준(Threshold Limit Values(이하 TLV)의 0.5배, 1배 및 2배)으로 나누어 각 수준마다 활성탄관법과 A, B, C의 확산포집기시료 3개씩을 동시에 포집 분석하였다.

2) 분석 회수율

A 포집기는 포집기의 원형 플라스틱을 제거한 후 여과지를 놓은 다음 중앙을 통해 3가지 농도수준(TLV의 0.5배, TLV의 1배, TLV의 2배(이하 0.5 TLV, 1 TLV, 2 TLV))의 혼합물질(Hexane, TCE, Toluene)을 1시간 동안 포집한 양를 주입하였다. 충분히 흡착되도록 18시간 방치시킨 다음 CS_2로 탈착 분석하였다. B 포집기는 3가지 농도수준(0.5 TLV, 1 TLV, 2 TLV)의 1시간에 해당하는 량(Spiked sample)을 흡착제에 주입하고 CS_2로 탈착한 후 분석하였으며 같은 량의 시료를 순수 CS_2에 넣어 만든 표준용액을 동시에 분석하여 회수율을 구하였다. C 포집기는 2개의 바이알에 CS_2와 3가지 농도수준(0.5 TLV, 1 TLV, 2 TLV) 1시간에 해당하는 시료를 주입한 후 하나의 바이알에는 C 포집기의 활성탄 대(Charcoal Pad)를 넣고 다른 하나는 넣지않은 상태로 분석하여 두 값을 비교, 회수율을 구하였다.

3) 저장의 안정성

유기용제가 흡착된 시료의 보관기간과 보관방법에 따른 안정성을 검증하기 위한 실험을 하였다. 각 회

Table 2. Gas Chromatography Condition

Variance	Condition
Column	Packed, 183cm 10% OV-101 Whp on 100/120 mesh Hewlett Packard, U.S.A.
Detector	FID(flame ionization detector)
Nitrogen carrier gas flow rate	30 ml/min
Hydrogen gas flow rate	30 ml/min
Air flow rate	500 ml/min
Injector temperature	200 °C
Detector temperature	220 °C
Oven temperature program	50° C for 3 min then 10° C/min to 80° C, 3 min final hold
Injection amount	4 μl

사의 제품을 일정 농도의 수준에서 14개씩 포집한 다음 시료를 상온, 냉장실에 각각 보관하면서 시료를 제조한 날에서 2주, 3주 및 4주째에 각 묶음에서 2개씩 분석하였다. 보관장소의 온도는 표 3과 같다.

Table 3. Storage Method and Temperature

Method	Temperature, °C
Room temperature	27.2 ± 0.6
Refrigeration	3.8 ± 0.7

4) 역확산(Reverse Diffusion)

확산포집기를 이용한 유기용제의 포집은 확산에 의한 것이므로 일정 농도가 포집된 후 다시 유기용제가 포함되지 않은 공기에 노출 되었을 때 포집기에서 외부로의 확산이 일어나는지를 알아보는 것이 필요하다. 2 TLV 수준에서 2시간 폭로 된 것을 바로 분석한 것과 2 TLV 수준에서 2시간 폭로 된 다음 2시간은 유기용매가 들어있지 않은 공기에 폭로된 것을 비교 분석하였다.

5) 8시간 포집

확산포집기의 최대 포집시간은 단일 물질일 경우 포집기의 포화량의 3분의 2를 추천하고 있다. Cassinelli등의 실험에서는 최대 추천 포집시간으로 8시간을 말하고 있다. 본 실험에서는 상온 상습도 및 면속도 20cm/sec 이상의 조건에서 농도 0.5 TLV 수준의 공기를 활성탄관과 A, B및 C 확산포집기를 이용하여 8시간 포집 분석하였다.

6) 기류의 영향

면 속도를 저 기류(10cm/sec)과 고 기류(100cm/sec)로 나누어 상온에서 일정 농도를 포집 분석하였다.

7) 상대습도의 효과

상온의 일정농도에서 고습(80%)과 저습(10%)으로 나누어 유기용제를 포집 분석 하였다. 고습실험에서는 압축공기의 습도에 습도발생장치를 더하여 고습을 유지하였다. 저습의 측정에는 질소(N_2)를 이용하였다.

4. 지료의 분석과 해석

3가지 농도 수준에서 정확도와 정밀도의 분석은 미국 국립산업안전보건연구원에서 제시한 방법으로 포괄적인 정확도(Overall Accuracy)를 구하여 95% 신뢰구간에서 ±25% 이내에 드는가를 조사하였다(Brown 등, 1984). 그 이외의 실험의 결과는 활성탄관 측정값과의 차이의 상대 백분율과 변이계수의 합동추정치를 구하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

1. 이론적 고찰

확산포집기에 의한 유기용제포집 Fick의 확산 법칙에 따라 이루어진다. 포집기에 흡착하는 힘은 유기용제 농도가 '0'인 포집기의 흡착부분 바로 앞과 공기중 유기용제 농도사이의 농도 구배에 의한다. 유기용제가 흡착부분에 이르면 포집되고 농도 구배는 계속 유지된다. 포집은 뚜껑이 덮어질 때까지 계속된다(Palmes 등, 1984; Feigley와 Lee, 1986). 확산포집기는 포집기안 정체층에서의 확산이나 막을 통한 투과의 물리적 과정에 의하여 일정속도로 대기중의 가스나 증기를 포집한다.

확산포집기의 기본원리는 다음과 같다.

Fick's Law :

$$J = \frac{D}{L}(Co - Ce)$$

$$Q = \frac{DA}{L}(Co - Ca) \times t$$

J = diffusive flux ($g/cm^2/sec$)

D = coefficient of diffusion (cm^2/sec)

A = cross - sectional area of diffusion path (cm^2)

L = length of diffusion path (cm)

Co = external concentration being sampled (g/cm^3)

Ce = concentration at the interface of the sorbent

Q = mass uptake (g)

t = sampling time (sec)

이 식에서 DA/L은 포집기 회사별로 나와있는 포집율이다. 포집율은 포집기의 물리적인 성질(단면적, 확산경로의 길이 등)에 의해 결정되는 것으로 실험식이나 반실험식(semi empirical) 또는 실험적

으로 측정될 수 있다. 흡착제 표면의 농도 Ce는 '0'이다. 각 회사 제품마다 물질별로 포집율이 나와 있으므로 측정시간 t와 포집기에 포집된 량 Q을 알면 농도 Co를 구할 수 있다.

2. 실험결과

1) 정확도와 정밀도의 검정

활성탄관법으로 측정한 값을 기준으로 하여 확산포집기로 측정한 값의 포괄적인 정확도를 구하였다. 포괄적인 정확도를 내는 공식은 Lautenberger등이 사용한 식을 이용하였다(Lautenberger 등, 1980: Brown 등, 1984).

$$\text{포괄적인 정확도}(\%) = \pm[|\overline{b}| + 2\,CV] \times 100$$

$|\overline{b}|$: 평균 bias의 절대치

$$|\overline{b}| = \frac{[\Sigma\ N_i\ (\overline{X_i} - X_i)/X_i]}{\Sigma N_i}$$

N_i : 농도에서 취해진 측정 포집기의 갯수
$\overline{X}$: 특정 포집기에서 취해진 확산포집기의 평균 농도
X_i : 활성탄관법에 의해 측정된 농도

$\overline{CV}$: 변이계수이 평균

$$\overline{CV} = \sqrt{\frac{\Sigma\,(N_i - 1)\ (CV_i)^2}{\Sigma\,(N_i - 1)}}$$

CV_i : 농도에서의 변이계수 $CV_i = \dfrac{S_i}{X_i}$

S_i : 농도에서의 표준편차

포괄적인 정확도를 구한 결과, Hexane의 경우 A, B 및 C 포집기가 ±13.48%, ±24.42% 및 ±43.67% 이었으며 TCE는 A, B 및 C 포집기에서 ±9.06%, ±16.26% 및 ±9.56% 이었다. Toluene은 A, B 및 C 포집기에서 포괄적인 정확도가 ±9.59%, ±19.71% 및 ±11.80% 이었다.

평균 변이계수를 보면 활성탄관법이 0.01 - 0.03, C 포집기가 0.03 - 0.04, A 포집기는 0.02 - 0.04, B 포집기는 0.06 - 0.07이었다. 절대 평균 bias는 A 포집기가 0.04 - 0.06, B 포집기는 0.06 - 0.07 이었다. 절대 평균 bias는 A 포집기가 0.04 - 0.06, B 포집기는 0.03 - 0.12, C 포집기는 0.06 - 0.36 이었다. bias는 Hexane에 대해 A 포집기가 toluene에 대해, B 포집기가 음의 오차를 나타내었으며 그외에는 양의 오차를 나타내었다.

2) 분석회수율

분석회수율은 활성탄관법이 99-100%인데 비해 A 포집기는 98-101%, B 포집기는 97-100%, C

Table 4. Results of Sampling and Analysis for Hexane by Method (ni=3)

	Charcoal Tube (Reference Value)	Result by Method		
		Sampler A	Sampler B	Sampler C
Measurement				
Mean(ppm)	38±0.5	37±2.5	41±0.7	48±2.3
CV_i	0.01	0.07	0.02	0.05
b_i		-0.01	0.11	0.32
Mean(ppm)	42±0.5	44±1.1	50±2.0	61±2.2
CV_i	0.01	0.02	0.04	0.04
b_i		0.04	0.18	0.43
Mean(ppm)	92±2.3	102±2.9	100±9.7	122±4.0
CV_i	0.02	0.03	0.10	0.03
b_i		0.11	0.08	0.33
Calculations				
$\overline{CV}$		0.04	0.06	0.04
$\lvert\overline{b}\rvert$		0.05	0.12	0.36
Overall Accuracy(%)		±13.48	±24.42	±43.67

Table 5. Results of Sampling and Analysis for TCE by Method (ni=3)

	Charcoal Tube (Reference Value)	Result by Method		
		Sampler A	Sampler B	Sampler C
Measurement				
Mean(ppm)	27±0.4	27±0.9	27±0.6	27±0.7
CV_i	0.02	0.02	0.02	0.03
b_i		<0.01	0.01	0.01
Mean(ppm)	47±0.4	48±1.3	51±1.7	51±1.8
CV_i	<0.01	0.03	0.03	0.03
b_i		0.02	0.10	0.10
Mean(ppm)	91±2.3	99±2.1	90±10	91±2.7
CV_i	0.03	0.02	0.11	0.03
b_i		0.08	0.08	0.01
Calculations				
$\overline{CV}$		0.03	0.07	0.03
$\lvert\overline{b}\rvert$		0.04	0.03	0.06
Overall Accuracy(%)		±9.06	±16.26	±9.56

Table 6. Results of Sampling and Analysis for Toluene by Method (ni=3)

	Charcoal Tube (Reference Value)	Result by Method		
		Sampler A	Sampler B	Sampler C
Measurement				
Mean(ppm)	29±0.5	31±0.4	31±0.7	31±0.7
CV_i	0.02	0.01	0.02	0.02
b_i		0.03	0.06	0.05
Mean(ppm)	33±0.3	34±0.9	37±1.1	37±1.3
CV_i	0.01	0.03	0.03	0.04
b_i		0.03	0.11	0.12
Mean(ppm)	81±2.0	90±1.7	81±9.7	82±2.4
CV_i	0.02	0.02	0.12	0.03
b_i		0.11	-0.002	<0.01
Calculations				
$\overline{CV}$		0.02	0.07	0.03
$\lvert\overline{b}\rvert$		0.06	0.06	0.06
Overall Accuracy(%)		±9.59	±19.71	±11.80

포집기는 96-107%이었다. 확산포집기의 회수율은 흡착부분에 이황화탄소가 미량 존재하여 표준용액에 비해 이황화탄소의 유효부피가 작아져 탈착효율이 100%을 넘을 수도 있다(SKC). 미국 국립산업안전보건연구원(NIOSH)에서 제시한 0.5 TLV와 그 이상의 농도수준에서 탈착율 75% 이상에 적합한 것이다(Cassinelli 등, 1987). 분석회수율은 활성탄에 대한 물질의 양, 활성탄관의 양, 탈착용액의 양과 형태, 다른 용제들의 공흡착, 탈착시의 온도 조건, 분석전의 오염물의 화학적 반응성, 포집기의 포집율에 따라 달라질 수 있다(Lautenberger 등, 1980).

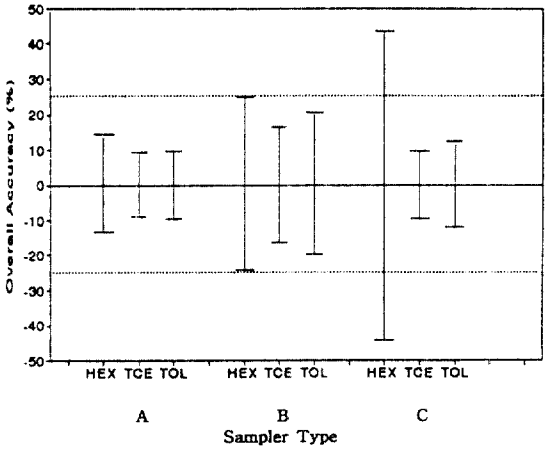

Fig. 3. Overall Accuracy of Results by Passive Sampler and Type of Material.

3) 저장성

A, B 및 C 확산포집기를 이용하여 채취한 시료를 상온(27.2±1.6°C)과 냉장온도(3.8±0.7°C)에 2주, 3주 및 4주동안 보관하면서 분석한 결과는 표 8, 9, 10과 같다. 포집한 당일의 분석치를 기준으로 2주, 3주 및 4주 분석치의 상대백분율을 구하였다.

분석결과 A 포집기의 경우 상온과 저온에서 포집 당일 분석치에 대해 87-104%을 보여 주고 있다. 또한 기간과 온도에 따라 큰 변이는 관찰할 수 없었다.

B 포집기는 보관온도와 기간에 관계없이 거의가 100±5%를 보여주었다.

C 포집기는 보관온도가 기간에 관계없이 88-108%의 값을 보여주고 있었다. 4주 경과 후 톨루엔의 경우 78%의 낮은 값을 보여주지만 이 값만으로 4주의 저장성이 급격히 떨어졌다고 이야기 할 수는 없다.

전체적으로 볼 때 A, B 및 C 확산 포집기의 4주 동안 상온과 저온 보관에서 당일 분석치에 비해 큰 차이가 없었다. 즉 4주까지는 상온에서도 저장의 안정성이 있음을 알 수 있었다.

4) 역확산(Reverse Diffusion)

역 확산은 1)흡착된 유기용제가 물을 포함한 다른 종류의 물질과 흡착부위에서 경쟁할때 2)고 농도의 유기용제에 폭로 된 후 상당기간 동안 매우 낮은 농도에 폭로되는 경우 3)유기용제 폭로이후 오랜시간 저장할 때 중요한 문제로 대두될 수 있다(Cassinelli 등, 1987).

2시간 동안 2 TLV 농도에 폭로 시킨 후 2시간 동안 오염되지 않은 공기에 폭로시켰을때 2시간 동안 2 TLV 농도에만 폭로시키고 바로 분석한 값에 대한 회수율이 A와 B 포집기에서는 100±7%로 차이가 없었다.

그러나 C 포집기에서는 84-88%를 나타냈으며 이는 오염되지 않은 공기에 폭로될 때 역확산이 일어났을 것으로 추정된다.

5) 8시간 포집의 결과

최대 포집 가능 시간은 단일 물질 흡착량이 확산 포집기 포화 흡착량의 3분의 2에 달하는 시간으로 알려져 있는데 Cassinelli등은 최대 포집시간으로 8시간을 추천하고 있다(Cassinelli 등, 1987).

본 실험에서는 Hexane, TCE 및 Toluene 혼합물질이 각각 2분의 1 TLV 수준으로 존재할 때 활성탄관과 A, B 및 C 확산포집기를 이용하여 8시간 동안 포집하였다. A 포집기는 활성탄관으로 포집한 결과와의 차이가 15-39%, B 포집기는 13-46% 및 C 포집기는 4-35% 였다.

Table 7. Desorption Efficiency(%) by Method

(n=3)

	Charcoal Tube (Reference Value)		Result by Method					
			Sampler A		Sampler B		Sampler C	
	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV
Hexane	100±0.4	<0.01	101±2.1	0.02	100±2.4	0.02	96±3.4	0.04
TCE	100±0.5	< 0.01	99±2.2	0.02	97±1.3	0.01	103±2.4	0.02
Toluene	99±0.3	< 0.01	102±2.4	0.02	97±0.8	< 0.01	107±3.4	0.03
Pooled CV		< 0.01		0.02		0.02		0.03

Table 8. Storage Stability of Passive Sampler A by Temperature

Date of Analysis		Room Temperature (27.2° C)			Refrigeration (3.8° C)		
		Hexane	TCE	Toluene	Hexane	TCE	Toluene
Day 1	Mean(ppm)	49.11	54.17	40.70			
	STD	1.13	1.67	1.30			
	CV	0.02	0.03	0.03			
	Pooled CV			0.02			
Week 2	Mean(ppm)	51.53	50.65	35.60	51.51	50.45	35.70
	STD	0.52	0.28	0.02	0.76	0.61	0.37
	CV	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01
	Recovery	104.96	93.51	87.49	104.90	93.13	87.72
	Pooled CV			<0.01			0.01
Week 3	Mean(ppm)	49.42	53.15	40.88	49.16	52.94	40.64
	STD	0.75	1.00	0.88	0.85	0.35	0.22
	CV	0.02	0.02	0.02	0.02	<0.01	<0.01
	Recovery(%)	100.66	98.12	100.45	100.13	97.74	99.85
	Pooled CV			0.02			<0.01
Week 4	Mean(ppm)	50.68	49.25	35.07	55.00	52.86	37.38
	STD	0.25	0.30	0.11	2.61	3.11	2.46
	CV	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	0.06	0.07
	Recovery(%)	103.23	90.91	86.19	112.03	97.58	91.85
	Pooled CV			<0.01			0.06

Note : Recovery was calculated as the relative percent of Day 1 result.

Table 9. Storage Stability of Passive Sampler B by Temperature

Date of Analysis		Room Temperature (27.2° C)			Refrigeration (3.8° C)		
		Hexane	TCE	Toluene	Hexane	TCE	Toluene
Day 1	Mean(ppm)	54.49	59.00	41.68			
	STD	1.38	1.80	1.52			
	CV	0.03	0.03	0.04			
	Pooled CV			0.03			
Week 2	Mean(ppm)	57.80	57.54	35.40	54.27	56.15	34.41
	STD	0.72	0.48	0.73	**	**	**
	CV	0.01	<0.01	0.02			
	Recovery	106.06	97.53	100.00	99.59	95.18	97.21
	Pooled CV			0.01			**
Week 3	Mean(ppm)	52.35	56.91	36.97	53.94	58.85	40.72
	STD	0.41	0.38	1.79	3.45	3.22	2.79
	CV	<0.01	<0.01	0.05	0.07	0.06	0.07
	Recovery(%)	96.06	96.45	104.43	98.99	99.74	115.03
	Pooled CV			0.03			0.07
Week 4	Mean(ppm)	58.12	58.40	35.22	55.41	55.16	34.04
	STD	**	**	**	2.86	2.56	1.75
	CV	**	**	**	0.05	0.05	0.05
	Recovery(%)	106.65	98.98	99.50	101.69	93.51	96.17
	Pooled CV			**			0.05

Note : Recovery was calculated as the relative percent of Day 1 result.
** : Sampler Loss

Table 10. Storage Stability of Passive Sampler C by Temperature

Date of Analysis		Room Temperature (27.2° C)			Refrigeration (3.8° C)		
		Hexane	TCE	Toluene	Hexane	TCE	Toluene
Day 1	Mean(ppm)	57.06	61.84	54.33			
	STD	1.20	1.54	1.38			
	CV	0.02	0.03	0.03			
	Pooled CV			0.02			
Week 2	Mean(ppm)	61.85	62.05	47.92	61.08	63.98	46.23
	STD	0.42	0.06	0.15	2.89	6.37	0.19
	CV	<0.01	<0.06	<0.01	0.05	0.10	<0.01
	Recovery	108.39	100.3	88.21	107.04	103.47	85.10
	Pooled CV			<0.01			0.06
Week 3	Mean(ppm)	56.14	60.18	52.79	54.45	58.93	53.06
	STD	0.31	0.32	1.29	3.34	2.91	3.38
	CV	<0.01	<0.01	0.02	0.06	0.05	0.06
	Recovery(%)	98.38	97.31	97.17	95.42	95.29	97.66
	Pooled CV			0.01			0.06
Week 4	Mean(ppm)	60.63	59.83	48.09	56.26	58.76	42.47
	STD	0.76	0.69	0.36	4.41	6.08	0.10
	CV	0.01	0.01	<0.01	0.08	0.10	<0.01
	Recovery(%)	106.25	96.75	88.51	98.60	95.02	78.12
	Pooled CV			0.01			0.07

Note : Recovery was calculated as the relative percent of Day 1 result.

Table 11. Comparison of Reverse Diffusion Effect by Passive Sampler

		Type of Passive Sampler					
		A		B		C	
		Mean±SD	CV	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV
Hexane	a*	65±0.5	0.01	57±0.3	<0.01	77±5.8	0.08
	b**	67		56±1.9	0.03	64±1.8	0.03
	b/A(%)	102.5		97.4		84.1	
TCE	a	56±0.9	0.02	54±0.4	0.01	58±4.6	0.08
	b	58		53±0.3	0.01	51±2.7	0.05
	b/a(%)	104		97.5		86.9	
Toluene	a	46±0.2	<0.01	50±0.4	0.01	56±5.0	0.09
	B	52		49±0.7	0.01	50±2.7	0.05
	b/a(%)	107		98.3		88.4	

* a : Only exposure to 2 TLV for 2 hours
** b : Sampling for 2 hours(2 TLV) and exposure to clean air for 2 hours

6) 기류에 의한 영향

작업장의 공기 속도는 확산포집기의 포집효율에 영향을 줄 수 있다. 실제 확산력자체는 공기의 흐름과 무관하지만 움직이는 공기가 확산 경로 즉 확산 길이를 변화시켜 포집에 영향을 줄 수 있다. 정체공기와 같이 기류가 작은 경우는 확산 경로의 길이가 증가하고 고 기류의 경우는 확산 경로의 길이가 짧아지는 효과를 예상할 수 있다.

고 기류(100 cm/sec)포집에서 B와 C 포집기는 활성탄관법과의 차이가 43-98%로 현저한 과대평가

를 보였다. 이에 비해 A포집기는 과대 평가를 보이지 않았는데 이것은 확산 영역이 통로(tube, pore or channel)로 되어있는 B와 C와는 달리 A는 투과막(permeable membrane)으로 되어있기 때문이다. 투과막으로 되어있는 포집기는 흡착대와 바깥 공기와의 농도 경사에 의한 포집에서 일차적으로 투과막 부분에서 공기의 속도가 완화 되어 확산경로의 길이에 영향을 주지않기 때문인 것으로 생각된다.

저 기류에서의 실험은 각 포집기의 추천하는 기류를 고려하여 10 cm/sec으로 하였다. 이 조건에서는 포집기 속으로 들어간 공기가 정체되어 확산 길이가 연장된 것과 같은 효과, 즉 과소 평가는 관찰되지 않았다. C 포집기의 Hexane의 농도가 과다로 나온 것은 기류에 의한 영향이라기 보다 Hexane에 대한 C 포집기의 포집능력자체에 기인한 것이다.

7) 습도에 의한 영향

고 습도는 흡착부위에서 유기용제와 수분의 경쟁을 일으켜 유기용제의 흡착력을 떨어뜨릴 수 있다. 고습조건의 실험에서는 80% 조건에서 1시간 포집하였는데 아직 포화량에 도달하지 않아서인지 중저습의 조건에서와 다른 양상은 보이지 않았다.

이상에서 확산포집기의 성능과 성질에 대한 실험의 결과를 정리해 보았다. 이외에도 확산포집기에 영향을 미치는 인자로는 포집기의 형태(예를 들어 길이에 대한 면적의 비등)와 흡착제의 물리 화학적 성질 및 방해물의 효과등이 있다(Bartley, 1987; Martin와 Colin, 1987).

Table 12. Concentration Measured for 8 Hours by Sampling Method (unit; ppm)

	Charcoal (reference Value)		Result by Method					
			Sampler A		Sampler B		Sampler C	
	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV
Hexane Difference(%)*	23±0.8	0.03	29±2.5 26	0.08	26±0.9 13	0.03	31±1.4 35	0.04
TCE Difference(%)*	27±1.1	0.04	31±1.5 15	0.05	35±2.0 30	0.06	28±1.4 4	0.05
Toluene Difference(%)*	28±1.2	0.04	37±1.1 39	0.03	41±3.5 46	0.08	32±1.1 14	0.03
Pooled CV		0.04		0.04		0.06		0.04

Table 13. Comparison of Concentration Measured at High Velocity by Method. (unit; ppm)

	Charcoal (reference Value)		Result by Method					
			Sampler A		Sampler B		Sampler C	
	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV
Hexane Difference(%)*	56±0.7	0.01	64±2.7 14	0.04	110±30 96	0.28	112±4.3 100	0.04
TCE Difference(%)*	55±0.4	0.01	55±2.4 0	0.04	87±26 58	0.30	75±3.3 36	0.32
Toluene Difference(%)*	46±0.5	0.01	49±0.5 7	0.01	75±24 63	0.32	70±3.2 52	0.03
Pooled CV		0.01		0.03		0.30		0.04

* : Relative difference of concentration between charcoal tube-method and diffusive method.

Table 14. Comparison of Concentrations Measured at Low Velocity by Method (unit; ppm)

	Charcoal (reference Value)		Result by Method					
			Sampler A		Sampler B		Sampler C	
	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV
Hexane	54±0.5	0.01	57±5.9	0.10	70±4.3	0.06	78±2.6	0.03
Difference(%)*			6		30		44	
TCE	51±0.4	0.01	55±2.4	0.04	56±2.1	0.04	56±2.0	0.04
Difference(%)*			8		10		10	
Toluene	46±0.5	0.01	51±1.7	0.03	52±1.7	0.03	53±1.7	0.03
Difference(%)*			11		13		15	
Pooled CV		0.01		0.07		0.05		0.03

* : Relative difference of concentration between charcoal tube-method and diffusive method.

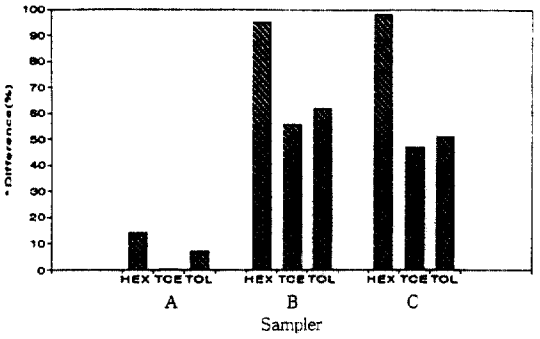

Fig. 4. Percentage of Relative Difference at High Velocity by Sampler.
(* : Relative difference of concentration between charcoal tube method and diffusive method)

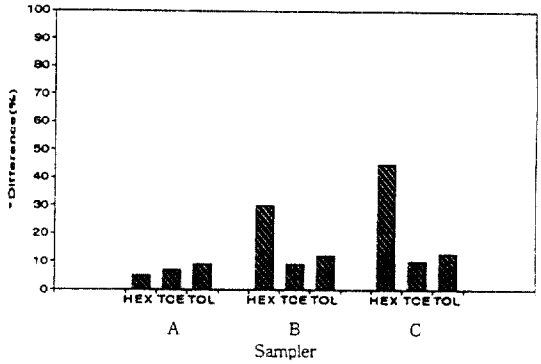

Fig. 5. Percentage of Relative Difference at Low Velocity by Sampler.
(* : Relative difference of concentration between charcoal tube method and diffusive method)

또한 간헐적인 폭로, 단시간 고 농도 폭로 및 폭로변화가 심한 곳에서의 포집등에 관한 연구도 되고 있다(Rovert, 1991; Hori와 Tanaka, 1993).

확산포집기가 개발된 후 미국에서는 산업위생전문가의 의견을 바탕으로 많이 사용되고 있다. 그러나 아직 재래식 펌프-활성탄관에 비해서는 완전히 받아들여지지 않은 부분이 존재한다. 그 대표적인 경우가 우리나라에서는 아직 거의 측정되지 않지만 단시간(STEL:Short-Term Exposure Limits) 고폭로를 들 수 있다. 확산포집기의 경우는 포집속도가 펌프를 이용한 방법에 비해 매우 낮기 때문에 15분간의 단 시간폭로가 감지 할 수 있는 양이 될 것인가의 문제와 능동 펌프를 사용할 때와는 달리 확산포집기의 경우는 포집율이 안정화되는데에 30분 정도의 시간이 소요되는 제한점이 있다(Cassinelli 등, 1987). 본 실험에서 사용한 펌프의 경우 유량이 0.1 Lpm(Liter per minute)임에 비해 확산포집기의 포집속도는 14.3-34.7 ml per minute이었다. 반면에 이러한 이유로 확산 포집기는 활성탄에 비해 장시간 포집 할 수 있는 장점이 있다.

또한 정량적인 흡착에 문제가 될 수 있는 저 분자량 화학물질(예 Methylene Chloride)의 경우 혼합물이 존재할 때 오차가 일어날 수 있다. 그러나 이러한 어려움은 활성탄관법에서도 있는 것이며 이를 보정하기 위해 미국 산업안전보건청(Occupational Safty and Health Administration, OSHA)과 미국 산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safty and Health, NIOSH)은 활성탄 층의 갯수를

Table 15. Concentration Measured at High Humidity by Sampling Method (unit; ppm)

	Charcoal (reference Value)		Result by Method					
			Sampler A		Sampler B		Sampler C	
	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV
Hexane	37±0.5	0.01	41±4.8	0.12	40±2.8	0.07	46±2.7	0.06
Difference(%)*			11		8		24	
TCE	41±0.5	0.01	40±4.8	12	40±2.8	0.07	42±2.2	0.05
Difference(%)*			2		2		2	
Toluene	41±0.5	0.01	42±4.5	0.11	40±3.3	0.08	46±2.1	0.05
Difference(%)*			2		2		12	
Pooled CV		0.01		0.02		0.02		0.03

* : Relative difference of concentration between charcoal tube-method and diffusive method.

Table 16. Concentration Measured at Low Humidity by Sampling Method (unit; ppm)

	Charcoal (reference Value)		Result by Method					
			Sampler A		Sampler B		Sampler C	
	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV	Mean±SD	CV
Hexane	37+0.5	0.01	37+2.5	0.07	41+0.7	0.02	48+2.3	0.05
Difference(%)*			0		11		30	
TCE	28+0.4	0.02	28+0.9	0.03	28+0.6	0.02	28+0.7	0.03
Difference(%)*			0		0		0	
Toluene	30+0.5	0.02	31+0.4	0.01	31+0.7	0.02	31+0.7	0.02
Difference(%)*			3		3		3	
Pooled CV		0.01		0.02		0.02		0.03

* : Relative difference of concentration between charcoal tube-method and diffusive method.

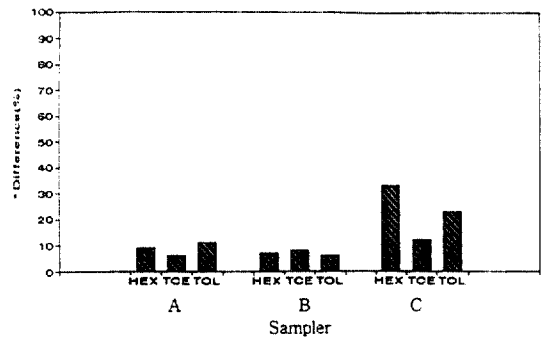

Fig. 6. Percentage of Relative Difference at High Humidity by Sampler.
(* : Relative difference of concentration between charcoal tube method and diffusive method)

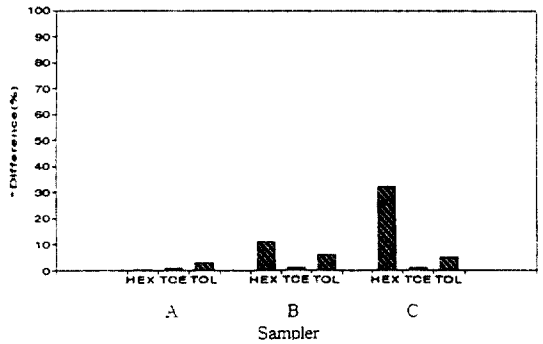

Fig. 7. Percentage of Relative Difference at Low Humidity by Sampler.
(* : Relative difference of concentration between charcoal tube method and diffusive method)

늘릴것을 권고하고 있다(Guild, 1991).

본 실험에서는 확산포집기가 유기용제 포집기로 타당한가에 대한 기본 성능을 평가하였다. 이를 바탕으로 하여 단 시간 폭로 또는 장시간 폭로에 관한 연구와 작업장의 조건에 따른 포집기의 선택, 증기압이 높은 물질, 혼합물의 영향등 보다 많은 연구가 진행 되어야 할 것이다. 또한 경제적인 측면을 고려할 때 확산포집기 자체가 우리나라에서 개발되는 것은 매우 고무적일 것이다.

Ⅳ. 요약 및 결론

본 연구에서는 확산포집기의 성능을 평가하기 위하여 포괄적인 정확도, 회수율, 저장성, 8 시간 포집을 실험하였고 확산포집기의 성질에 의한 영향을 보기 위하여 역확산의 유무, 기류와 습도에 의한 영향을 연구하였다.

1. 3가지 포집기를 이용하여 3가지 물질에 대하여 포괄적인 정확도를 구한 결과 A와 B 포집기는 3가지 물질 모두 미국 산업안전보건연구원에서 제시한 95% 신뢰구간에서 ±25% 안에 드는 것을 알 수 있었다. C 포집기는 TCE와 Toluene에서 9,56%와 11.8%로 양호한 결과를 보였으나 Hexane에서는 43.7%로 현저한 과대평가를 나타냈다.

Hexane이 과대평가 된 것은 세 물질 중 Hexane이 증기압이 크고 분자량이 작기 때문인 것으로 보인다.

2. 확산포집기의 분석회수율은 96-107%로 양호하였다.

3. 저장성 실험에서 2주, 3주 및 4주 동안 시료 손실은 관찰되지 않았고 상온과 저온에서의 차이도 없었다.

4. 2 TLV농도에서 Hexane, TCE 및 Toluene를 2시간 동안 포집한 후 2시간 동안 유기용제가 포함되지 않은 공기에 확사포집기를 폭로시켰을 때 역확산은 일어나지 않았다.

5. 복합물질을 TLV 절반 수준에서 8시간 포집한 결과 A 포집기는 활성탄관의 차이가 15-39%, B 포집기는 13-30 및 46%, C 포집기는 4-35%를 나타냈다. 따라서 복합물질을 2분의 1 TLV 수준 이상에서 8시간 이상 포집하는데는 문제가 있음을 알 수 있었다.

6. 기류에 의한 영향

고 기류(100cm/sec)에서 B와 C 포집기는 활성탄관 결과와의 차이가 36-100%로 현저한 과대 평가를 나타냈다. A 포집기는 일차적으로 투과막에서 속도를 완화 시켜주므로 0-14%로 양호한 결과를 보였다. 고 기류에서는 투과막을 이용하지 않은 포집기를 사용할 수 없음을 알 수 있었다. 그러므로 고 기류에서 확산포집기로 시료를 채취할 때 고 기류가 강제 기류(예를 들어 선풍기등)일 경우 그것을 제거하고 포집하거나 투과막이 있는 것을 이용해야 할 것이다. 확산포집기는 최소한의 기류가 필요한 것으로 밝혀져 있는데 저 기류인 10 cm/sec의 조건에서는 과소평가가 나타나지 않았다.

7. 습도에 의한 영향

습도 80%에서 C 포집기로 측정한 Hexane(활성탄과의 차이 24%)을 제외하고는 활성탄과의 차이가 2-12%이었다. 본 실험 조건에서는 습도가 포집에 영향을 미치지 않았음으로 알 수 있으며 고습에서 장시간 포집하는 경우에 대해서는 더 연구되어야 할 것이다. 저습은 확산포집기의 포집에 별다른 영향을 주지 않았다.

참 고 문 헌

조규상 : 산업보건학, 수문사, 1991, 283-284

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH) : *Air Sampling Instruments for evaluation of atmospheric contaminants, 7th ed., Cincinnati Ohio, ACGIH, 1989, 157-162*

Bartley DL : *Diffusive Samplers Using Longitidinal Sorbent Strips. Am Ind Hyg Assoc J 1987 ; 48(3) : 214-218*

Brown RH, Harvey RP, Purnell CJ, Saunders KJ : *A Diffusive Sampler Evaluation Protocol. Am Ind Hyg Assoc J 1984 ; 45(2) : 67-75*

Cassinelli ME, Hull DR, Crable JV and Teass AW : *An Alternative Approach to Workplace Air Monitoring, Cincinnati Ohio, National Institute for Occupational Safty and Health(NIOSH), 1987, 190-202*

Feigley CE, Lee BM : *Determination of Sampling Rates of Passive Samplers for Organic Vapors Based on Estimated Diffusion Coefficients. Am Ind*

Hyg Assoc J 1987 ; 48(10) : 873-876

Guild LV, Dietrich DF and Moore DF : *Assessment of the Reliability of Backup Systems in Diffusive Sorbent Samplers. Am Ind Hyg Assoc J 1991 ; 52(5) : 198-202*

Gonzalez J, Levine SP : *The Development and Evaluation of a Thermally-Desprbable Miniature Passive Dosimeter for the Monitoring of Organic Vapors. Am Ind Hyg Assoc J 1986 ; 47(6) : 339-346*

Guild LV, Myrmel KH, Myers G, Dietrich DF : *Bi-Level Passive Monitor Validation - A Reliable Way of Assuring Sampling Accuracy for a Larger Number Of Related Hazards. Appl Occup Environ Hyg 1992 ; 7(5) : 310-317*

Hori H, Tanaka I : *Response Characteristics of the Diffusive Sampler at Fluctuating Vapor Concentrations. Am Ind Hyg Assoc J 1993 ; 54(3) : 95-101*

Lautenberger WJ, Kring EV, Morello JA : *A new personal badge monitor for organic vapors. Am Ind Hyg Assoc J 1980 ; 41(10) : 737-747*

Levine SP, Gonzalez JA, Kring EV : *A Dynamic Vapor Exposure System for Evaluating Passive Dosimeters. AM Ind Hyg Assoc J 1986 ; 47(6) : 347-353*

Martin H, Colin JP : *Diffusive Sampling - A Reivew. Am Ind Hyg Assoc J 1987 ; 48(3) : 214-218*

McKEE ES, McCONNAUGHEY PW : *Laboratory Validation of a Passive Length-of-Stain Dosimeter for Hydrogen Sulfide. Am Ind Hyg Assoc J 1986 ; 41(10) : 475-481*

National Institute for Occupational Safty and Health(NIOSH) : *NIOSH Manual of Analytical Methods, 3rd ed., 1984, 29-35*

National Institute for Occupational Safty and Health(NIOSH) : *The Industrial Environment-its Evaluation & Control, Cincinnati Ohio, NIOSH, 1979, 123-138*

Palmes ED, Burton RM JR, Ravishankar K, Solomon JJ : *A Simpler Mathematical Model for Diffusional Sampler Operation. Am Ind Hyg Assoc J 1986 : 47(7) : 418-420*

Robert Pristas : *Benzene In Air - Organic Vapor Monitors versus Charcoal Tubes. Am Ind Hyg Assoc J 1991 ; 52(7) : 297-304*

SKC : *Research Report Validation of SKC Passive Monitors Series 575-001 Using NIOSH Protocol.*

Yao C, Krueger DC : *A Multipurpose Industrial Hygiene Controlled Atmosphere Testing Chamber. Am Ind Hyg Assoc J 1993 ; 54(6) : 313-319*