한국산업위생학회지 제5권 제1호
Korean Ind. Hyg. Assoc, J
Vol. 5, No. 1, April, 1995

활성탄관에 포집된 극성유기용제의 탈착효율에 관한 연구

서울대학교 보건대학원

김 경 란 · 백 남 원

— Abstract —

A Study on Desorption Efficiency for Polar Solvents Collected on Charcoal Tube

Kyeong-Ran Kim, Nam-Won Paik

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

This study was performed to evaluate factors affecting desorption of organic solvents collected on charcoal tube and to find out the optimum condition. Desorption efficiency for polar analytes was improved when several polar desorption solvents such as methanol, dimethylformamide(DMF), 2-(2-butoxyethoxy)ethanol were added to carbon disulfide(CS_2). The best improvement was achieved when 10% dimethylformamide(DMF) in CS_2 was used as desorption solvent. During storage of polar analytes, recovery was greatly reduced. Especially, the recovery of cyclohexanone was decreased to 18.1% after a month storage at 34℃. After two weeks storage, recovery of polar analytes was sharply decreased. Water adsorbed on charcoal interfered the recovery of polar analytes but didn't interfere that one of nonpolar solvent, toluene. When 10% DMF in CS_2 was used as desorption solvent, the effect of water on recovery was decreased, comparing with CS_2. Desorption efficiency increased when analyte loading increased, and usage of 10% DMF in CS_2 decreased the loading effect. Increasing volume of desorption solvent was not effective to improve desorption efficiency of analytes when 10% DMF was used. Continuous shaking and sonication is not helpful to increase the desorption efficiency of analytes except cyclohexanone using 10% DMF. When silica gel used as adsorbent, methanol was better desorbent than dimethylsulfoxide. Analytes adsorbed on silica gel showed high recovery in low concentration and less affected by humidity. On the basis of this study, the following conclusions have been drawn. To improve the recovery of polar organic materials in air samples, it is necessary to analyze samples as soon as possible after they were collected. Otherwise, samples must be stored at low temperature. Using two components of desorption solvents, such as 10% DMF in CS_2, the effects of loading and humidity decreased for polar analytes such as methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone. When work place has high humidity with low concentration of polar organic solvents, silica gel can be used as adsorbent, because it produces quantitative recovery for polar analytes at this condition. But it should be noted that high humidity makes breakthrough easy in silica gel samples.

Key Words : Desorption Efficiency, Storage, Humidity, Loading, Polar Solvents, Methy ethyl ketone(MEK), Methyl isobutyl ketone(MIBK), Cyclohexanone, Silica gel, Dimethylformamide.

I 서 론

미국국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서는 장기간의 실험을 거쳐 물질별로 공정시험법을 제시하고 있고, 현재 우리나라의 작업환경측정과 분석도 대부분 이 NIOSH 공정시험법을 따르고 있다. 측정값의 정확도를 높이기 위해 NIOSH 공정시험법에서는 공시료와 탈착효율로 측정값을 보정할 것을 명시하고 있다. 탈착효율이란 흡착제에 흡착된 분석물질이 탈착용매에 불완전하게 옮겨지는 것을 보정하기 위한 것으로 보통 실험실에서 단일분석 물질을 여러 농도 수준으로 주입하여 구한다. 실험실에서 결정된 탈착효율 값을 현장시료에 적용하기 위해서는 탈착효율이 부하량(흡착제의 단위 무게당 포집된 분석물질의 양)수준이나 다른 물질의 존재등, 현장에서 제어할 수 없는 요소에 영향을 받지 않아야 한다(Posner, 1981).

NIOSH에서는 자체적으로 물질별 탈착효율을 제시하고 있는데, 이때 탈착효율을 알아보기 위해 허용농도의 0.5배, 1배, 2배 수준농도의 단일물질을 사용했다(Tayler, 1977). 그러나 이 실험은 미국산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)의 허용농도를 기준으로 실시하였는데 그 농도는 현재 우리나라의 허용기준과 같지 않다. 또한 실제 유기용제를 취급하는 사업장은 단일 유기용제만을 사용하기 보다는 유기용제를 복합적으로 사용하고 있어 공기중에 유기용제들이 혼합되어 존재해 혼합물의 허용기준을 고려하면 NIOSH Documentation에서 보다 낮은 농도 수준에서 탈착효율을 연구하는 것이 필요하다. 특히 극성물질의 경우는 농도에 따라 탈착효율이 크게 변화하고(Posner, 1981), 작업장 공기중에 함께 존재하는 다른 물질의 구성에 의해서도 탈착효율이 달라진다고(Fracchia, 1977) 알려져 있어 정확한 작업환경 측정값을 산출하기 위해서는 매번의 작업환경 측정시마다 포집된 분석물질과 같은 농도 수준에서 탈착효율을 구하고 이 값으로 측정값을 보정하는 것이 필수적이다. NIOSH에서는 탈착효율이 75% 이상인 분석방법을 사용하여야 한다고 기준을 정하였는데 작업환경 측정과 분석시 가장 보편적으로 사용하고 있는 활성탄(CS_2) 방법을 사용할 경우 alcohols, ketones, glycols, ethers와 같은 많은 극성유기물질의 탈착효율은 비극성물질에 비해 낮고, 이들의 탈착효율은 농도에 따라 민감하게 변한다(Beck, 1990). 최근 지방족, 방향족 및 염소계 탄화수소의 독성이 밝혀짐에 따라, 사업장에서 사용하는 많은 이들 용제가 독성이 약하고 극성이 큰 alcohol이나 ketone 등으로 대치되고 있다(Harper, 1993). 따라서 극성유기용제가 작업환경측정 대상물질로서 점차 큰 비중을 차지하게 된다. 외국의 경우는 이미 여러해 전부터 작업환경측정에서 탈착효율이 갖는 중요성을 인식하여 여러 물질, 특히 극성유기물질의 탈착에 관한 연구들이 꾸준히 진행되어 오고 있다. 우리나라에는 지금까지 극성물질에 대한 탈착효율에 관한 연구가 없을 뿐만 아니라, 현재까지 우리나라 작업환경 측정기관에서는 탈착효율의 중요성을 인식하고 있지 못하여 탈착효율로 보정한 측정결과를 산출하는 곳도 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 극성유기용제중 여러가지 solvent로 쓰임은 물론, 표면코팅, 레진합성, 나일론 제조, nitrocellulose제조 등 산업장에서 광범위하게 사용되며(ACGIH, 1986), 높은 농도에서는 마취작용을 일으키고 그 증기는 눈과 목에 심한 자극을 일으키는 ketone류(Amdur, 1992)의 탈착효율에 대해 알아보았다. 분석 대상 물질로 여러 사업장에서 다양한 목적으로 많이 사용되는 ketones인 methyl ethyl ketone(MEK, $CH_3CH_2COCH_3$), methyl iso-butyl ketone(MIBK, $CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$), cyclohexanone($C_6H_{10}O$) 등을 사용하였다.

본 연구의 목적은 극성물질인 MEK, MIBK, cyclohexanone 등의 ketone류에 대해 작업환경 농

도수준에서의 탈착효율을 평가하고, 탈착효율에 영향을 미치는 여러 요인을 조사하여 최적조건을 구하는데 있다.

Ⅱ. 재료 및 방법

1. 재료

가장 보편적으로 많이 사용하고 있는 ketones인 methyl ethyl ketone(MEK, $CH_3CH_2COCH_3$)과 methyl isobutyl ketone(MIBK, $CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$), 고리 형태의 분자모양을 가지고 있는 cyclohexanone($C_6H_{10}O$) 등을 분석물질로 선정하여 여러 조건에서 탈착효율을 실험했고, 이러한 조건들에서 비극성물질의 탈착효율은 어떻게 변화하는지 파악하기 위해 toluene을 비극성물질의 참고물질로 사용했다. 분석물질의 허용농도는 〈Table 1〉과 같다(ACGIH, 1992).

Table 1. Threshold limit value(TLV) for analytes

	MEK	MIBK	Cyclohexanone	Toluene
TLV, ppm	200	50	25	50

2. 연구 방법

1) 대상물질을 포함한 활성탄 시료(spiked sample)의 제조 : 활성탄관의 뒷층을 제거하고 앞층(100mg)에 표준원액(stock solution)을 주입하여 분석물질을 흡착하였다. 표준원액은 MEK(Reagent grade, Tedia, USA)와 MIBK(A.C.S. grade, Tedia, USA), cyclohexanone(시약일급, Hayashi Pure Chemical Industries, Japan), Toluene(HPLC grade, Fisher Scientific, USA)을 3 : 2 : 2 : 2의 부피비로 혼합하여 만들었다. 미량주사기(Hamilton, Hamilton Company, USA)를 이용하여 활성탄관(SKC, P.N. 226-01GWS, SKC Inc, USA)에 표준원액을 직접 주입하고, 실온에서 하루동안(20시간 이상) 보관하여 활성탄에 시료가 충분히 흡착되도록 하였다. 주입하는 시료의 양은 각 시료에 대해 0.1 lpm으로 1-2시간 포집했을 때를 가정하여 결정하였고, 허용기준(1 TLV) 수준의 시료라면 표준용액 9㎕를 주입하여 만들었다. 이것은 이들 분석물질이 혼합물형태로 1 TLV 수준으로 존재할 경우에는 0.15 lpm으로 4시간 포집량에 해당한다.

2) 탈착효율에 영향을 미치는 요소

① 탈착용매의 종류

탈착제의 선택에 따라 극성물질의 탈착효율이 변하는 것을 관찰하기 위해 CS_2(ACS grade, Tedia, USA)에 methanol(ACS grade, Hayman, U.K.), N,N-Dimethylformamide(ACS grade, Tedia, USA) 및 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol(KC특급, Katayama Chemical, Japan)과 같은 극성물질 1%, 5% 및 10%를 첨가한 용매를 만들어 CS_2 단독용매일 때와 비교하였다. 이후의 분석조건들에 대한 실험은 NIOSH 공정시험법인 CS_2를 사용한 탈착방법과 탈착용매중 가장 좋은 탈착효율을 산출한 10% DMF를 사용하여 실험하였다.

② 저장온도와 기간

저장온도와 저장기간에 따라 탈착효율이 변화하는 양상을 살펴보기 위해 15개씩의 시료를 각각 4℃, 20℃, 34℃에 저장하였다. 이때 활성탄관 시료는 하루동안 상온에 두지 않고 시료를 만든 직후에 각각의 온도로 옮겨 보관하였다. 1일, 1주, 2주, 3주, 4주 후에 각 저장장소에서 시료를 3개씩 뽑아 ①에서 실험한 여러가지 용매중 탈착효율이 가장 좋은 10% DMF를 탈착용매로 사용하여 분석하였다.

③ 수분의 영향

습도가 극성물질의 탈착효율에 미치는 영향을 평가하기 위하여 분석물질이 흡착되기 전에 수분을 활성탄에 흡착시켜 결과를 비교하였다. 증류수를 미량주사기를 사용하여 활성탄관에 0㎕, 2㎕, 10㎕, 20㎕를 주입하고 평형에 도달하도록 두시간 정도 세워둔 다음 표준용액 9㎕를 활성탄에 주입하였다. 시료는 각 경우에 대해 3개씩 만들고, CS_2 와 10% DMF 1㎖로 탈착시켰다.

④ 흡착물질의 양

활성탄에 포집된 시료의 양이 탈착효율에 어떤 영향을 미치는가를 보기 위해 분석물질이 0.1 TLV, 0.5 TLV, 1 TLV, 2 TLV로 존재하는 공기를 가정하여 표준용액을 1㎕, 4.6㎕, 9㎕, 18㎕를 활성탄관에 주입했다. 각 경우에 대해 3개씩의 활성탄관시료를 만들고, CS_2와 10% DMF로 탈착시켰다.

⑤ 탈착용매의 양

탈착용매의 부피를 0.5㎖, 1㎖, 2㎖ 및 5㎖로 증가시키면서 탈착효율을 측정하였다. 이때 CS_2와 10% DMF를 탈착용매로 사용하였다.

⑥ 진탕이나 초음파의 영향

극성물질의 탈착효율이 탈착용매 주입후 진탕이나 초음파로 향상되는지를 알아보기 위해 CS_2와 10% DMF로 탈착시키는 시료를 shaker(Dong Yang Science Co., Model No.: 1740, Korea)에서 1시간동안 진탕하거나, sonicator(nissei, Model No.: NS-300, japan)에서 output ADJ 8로 1시간동안 sonication시켰다.

⑦ Silica gel

극성물질이 활성탄과 silica gel(SKC, P.N.: 226-10, SKC Inc., USA)에 포집되었을 때 탈착효율을 비교하기 위한 실험은, 활성탄에 주입된 시료는 CS_2를 사용하여 탈착하고 silica gel에 주입된 시료는 탈착용매로 dimethylsulfoxide(ACS grade, TEDIA, USA)와 methanol로 탈착시켰다. 습도의 영향이 두 흡착제 사이에서 어떻게 달라지는지를 보기 위해 활성탄과 silica gel에 0㎕, 10㎕, 20㎕의 증류수를 미리 흡착시킨 후 두시간 경과 후 표준용액 9㎕를 주입시켜 실험했고, 또한 포집된 시료의 양이 탈착효율에 미치는 영향을 보기 위해 두 흡착제에 각각 1㎕, 4.6㎕, 9㎕, 18㎕의 표준용액을 흡착시켜 실험하였다.

3) 분석방법

Table 2. Operating Condition of Gas Chromatography

Variable	Condition
Injection volume	4㎕
Column	stainless steel, 6 ft x 1/8 inch OD, 10 % OV-101 WHP, 100/120 mesh, P.N.:1900 a-d 12, Hewlett Packard, USA
Carrier gas	N_2
Flow rate	30 ml/min.
Injector temperature	230 ℃
Detector temperature	250 ℃
Oven temperature	50 ℃
Rate	10 deg/min.
Final temperature	110 ℃

모든 실험은 미국 국립산업안전보건연구원의 공정시험법 'Method No. 1300'을 적용하여 실시하였다(NIOSH, 1984) . 분석물질을 탈착시키기 위해 활성탄관의 앞층(100mg)을 3㎖ 유리병에 담아 탈착용매를 첨가하여 실온에서 1시간동안 방치하였다. 가스 크로마토그래피(Gas HP 5890A, Hewlett Packard, USA)의 불꽃이온화 검출기(FID)로 분석물질들을 분석하였고 이때의 분석조건은 〈Table 2〉와 같다. Standard solution으로부터 구한 희귀식을 사용하여 피크면적으로부터 분석물질의 농도를 구하고, 분석결과 얻어진 물질의 양을 주입한 물질의 양으로 나누어 탈착효율을 구했다. 내부표준물질(internal standard)로 benzene을 사용하여 분석시의 오차를 보정하였고, 매번 분석시 가스 크로마토그래피로 시료를 분석하기 전에 시료의 탈착에 사용한 탈착용매를 분석하여 탈착용매의 오염여부를 확인하였다. 분석결과 나온 탈착효율이 서로 다른 실험조건에 따라 달라지는지를 검증하기 위해, 비교그룹이 2개일 때는 통계적 방법으로 t-test를 사용하고 비교그룹이 여러 개일 때는 Tukey의 HSD test를 사용하였다.

Ⅲ 결 과

1. 탈착용매에 따른 탈착효율

CS_2를 사용하여 분석물질을 탈착시켰을 때 극성물질은 탈착효율이 낮았고 특히, MEK와 cyclohexanone은 NIOSH에서 제안한 탈착효율의 하한값인 75%보다 낮았다. CS_2에 몇 가지 극성용매를 첨가한 용매를 사용하여 극성물질의 탈착효율을 보았다. 극성물질의 경우 두가지 요소로 구성된 용매 모두에서 〈Table 3〉과 같이 CS_2 단독용매를 사용했을 때보다 탈착효율이 증가되는 경향을 보였고, CS_2에 Dimethylformamide(DMF)를 10% 첨가한 용매가 가장 좋은 효율을 보였다. 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol(BEE)은 본 연구의 분석조건에서 Cyclohexanone과 머무름 시간이 비슷하고 불꽃이온화 검출기에서의 반응이 커 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol의 농도가 10 %로 높아지면 Toluene,

Table 3. Desorption Efficiency by Type of Solvents

Solvents for Desorption	Desorption Efficiency by Organics			
	MEK (Mean±SD)	MIBK (Mean±SD)	Cyclohexanone (Mean±SD)	Toluene (Mean±SD)
CS_2 only	0.724±0.003	0.856±0.003	0.664±0.007	0.945±0.004
CS_2 with				
1% DMF	0.806±0.010	0.879±0.011	0.724±0.021	0.929±0.011
5% DMF	0.844±0.003	0.909±0.002	0.769±0.012	0.956±0.003
10% DMF	0.909±0.003	0.943±0.008	0.812±0.003	0.948±0.017
CS_2 with				
1% MeOH[a]	0.788±0.021	0.877±0.018	0.684±0.006	0.918±0.010
5% MeOH	0.835±0.014	0.893±0.003	0.702±0.030	0.927±0.012
10% MeOH	0.898±0.018	0.920±0.023	0.719±0.024	0.928±0.023
CS_2 with				
1% BEE[b]	0.790±0.021	0.900±0.007	**	0.925±0.021
5% BEE	0.849±0.022	0.903±0.022	**	0.921±0.015

☞Each cell has 3 samples.

** : missing data

a : methanol

b : 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol

Table 4. Desorption Efficiency by Storage Time and Temperature

Temp. (℃)	Storage time (days)	Desorption Efficiency			
		MEK (Mean±SD)	MIBK (Mean±SD)	Cyclohexanone (Mean±SD)	Toluene (Mean±SD)
4℃					
	1	0.929±0.020	0.965±0.021	0.841±0.022	0.933±0.022
	8	0.908±0.022	0.968±0.008	0.811±0.016	0.924±0.005
	15	0.871±0.008	0.980±0.008	0.795±0.009	0.939±0.009
	22	0.839±0.005	0.965±0.007	0.709±0.014	0.924±0.017
	29	0.806±0.006	0.953±0.007	0.664±0.011	0.953±0.005
20℃					
	1	0.918±0.007	0.984±0.005	0.811±0.005	0.955±0.004
	8	0.871±0.008	0.963±0.016	0.752±0.011	0.922±0.016
	15	0.840±0.003	0.971±0.011	0.731±0.030	0.935±0.008
	22	0.739±0.016	0.956±0.011	0.592±0.021	0.867±0.018
	29	0.666±0.013	0.935±0.012	0.425±0.025	0.934±0.023
34℃					
	1	0.873±0.012	0.981±0.010	0.750±0.025	0.957±0.009
	8	0.810±0.019	0.943±0.010	0.674±0.018	0.913±0.010
	15	0.742±0.015	0.958±0.013	0.598±0.023	0.913±0.010
	22	0.586±0.011	0.926±0.006	0.392±0.004	0.855±0.005
	29	0.400±0.027	0.870±0.010	0.181±0.020	0.911±0.003

MIBK의 피크와도 부분적으로 겹쳐 이들 물질의 정량을 불가능하게 했다.

2. 저장온도와 저장기간이 탈착효율에 미치는 영향

저장기간과 저장온도에 따른 탈착효율의 변화는 〈Table 4〉와 같다. 비극성물질인 toluene은 모든 온도조건에서 저장기간에 상관없이 일정한 탈착효율을 보였으나($p>0.05$), 극성물질들은 저장에 따라 탈착효율이 감소하는 경향을 보였다($p<0.05$). 저장기간에 따른 극성물질의 탈착효율을 살펴보기 위해 저장온도를 20℃로 하여 살펴보면, MEK와 cyclohexanone은 저장기간이 길수록 탈착효율이 감소하는 경향을 보였는데 하루 보관시 탈착효율과 한달 보관후의 탈착효율이 MEK는 91.8%에서 66.6%로 나타나 한달 보관동안 25.2%의 탈착효율 감소를 보였고, cyclohexanone은 81.1%에서 42.5%로 39.3%의 탈착효율 감소가 발생했다. MIBK는 보관 2주까지는 탈착효율에 변화가 없었으나, 2주 후부터 탈착효율이 감소하는 양상을 띠었지만 탈착효율 감소정도는 MEK와 cyclohexanone과 비교하면 매우 작다. 3가지 극성물질의 탈착효율이 보관 2주를 기준으로 크게 떨어지는데 이것은 보관 2주가 지나면 저장기간에 따른 손실이 더욱 커짐을 나타낸다.

저장온도에 따른 탈착효율의 변화를 보기위해 저장기간을 2주로 고정시켜 저장온도가 4℃, 20℃, 34℃일 때 극성물질에 대한 탈착효율을 살펴보면, MEK는 4℃, 20℃, 34℃에서 탈착효율이 각각 87.1%, 84.0%, 74.2%로 나타나 저장온도가 높을수록 감소된 탈착효율을 보였고($p<0.05$), MIBK는 4℃, 20℃, 34℃에서 98%, 97.1%, 95.8%의 탈착효율을 보여 4℃와 20℃에서는 차이가 없지만($p>0.05$), 34℃에서는 탈착효율이 감소한 것으로 나타났다($p<0.05$). Cyclohexanone은 4℃, 20℃, 34℃의 저장온도에 따라 탈착효율이 79.5%, 73.1%, 59.8%로 감소했다. 3가지 극성물질의 저장온도에 따른 탈착효율은 4℃와 20℃의 차이보다 20℃와 34℃의 차가 더 큼을 알 수 있다.

결과적으로 극성물질의 탈착효율은 저장기간이 길수록, 보관온도가 높을수록 더욱 크게 감소했는데, 34℃에서 4주 보관 후에 MEK와 cyclohexanone은 주입한 양의 40%와 18.1%만이 탈착되었고, MIBK는 87%가 탈착되어 분석을 위해 바로 제조된 시료와 51.7%, 66%, 9.5%의 탈착효율의 차가 생겼다.

3. 활성탄에 흡착된 수분의 영향

활성탄에 흡착된 수분이 분석물질의 탈착에 미치는 영향을 보기 위해 활성탄에 분석물질이 흡착되기 전에 수분을 흡착시켜 실험했을 때 〈Table 5〉와 같은 결과가 나왔다. CS_2를 탈착용매로 사용했을 때 활성탄에 흡착된 수분은 MEK, MIBK와 cyclohexanone의 탈착효율을 감소시켰고($p<0.05$), toluene의 탈착효율에는 영향을 미치지 않았다($p>0.05$). CS_2로 탈착했을 때 흡착된 수분은 상대습도가 80% 일때 MEK는 13%, MIBK 2.5%, cyclohexanone는 5.7% 정도 탈착효율을 감소시켰고, 10% DMF를 탈착용매로 사용하였을 때에는 MEK만이 수분에 의해 탈착효율이 감소했고($p<0.05$), MIBK와 cyclohexanone은 toluene과 함께 수분이 탈착효율에 영향을 미치지 않았다($p>0.05$).

4. 분석물질의 부하량이 탈착효율에 미치는 영향

〈Table 6〉은 활성탄의 부하량에 따른 분석물질의 탈착효율을 보여준다. CS_2를 탈착용매로 사용했을 때 4가지 분석물질 모두가 본 연구의 부하량 범위에서는 활성탄 부하가 증가할수록, 즉 활성탄에 포집된 분석물질의 양이 증가할수록 탈착효율이 증가했다($p<0.05$). 분석물질별로 살펴보면 cyclohexanone이 0.1 TLV 수준에서 2 TLV 수준으로 부하량이 증가할 때 탈착효율이 41% 증가하여 가장 큰 탈착효율 증가를 보였고, 다음으로 MIBK(38%), MEK(16%), toluene(14%) 순으로 탈착효율이 증가되었다. 10% DMF를 탈착용매로 사용했을 때에는 부하량이 0.1 TLV에서 2 TLV로 증가할 때 MEK는 16.2%, MIBK 11.4%, cyclohexanone 12.9%의 탈착효율 증가를 보였지만($p<0.05$), CS_2로 탈착했을 때보다 증가폭이 작았다. 또한 극성물질의 농도가 0.1 TLV에서 0.5 TLV로 증가했을 때 탈착효율이 가장 크게 증가했다.

5. 탈착용매의 양

탈착용매의 양을 0.5㎖, 1㎖, 2㎖, 5㎖로 증가시키면서 분석물질의 탈착효율을 실험한 결과는

Table 5. Effect of Humidity on Desorption Efficiency for Analytes

Solvent	Relative Humidity	Desorption Efficiency MEK (Mean±SD)	MIBK (Mean±SD)	Cyclohexanone (Mean±SD)	Toluene (Mean±SD)
CS_2 only	0%	0.761±0.009	0.891±0.007	0.619±0.010	0.940±0.012
	20%	0.701±0.019	0.890±0.003	0.557±0.014	0.935±0.003
	60%	0.654±0.004	0.882±0.008	0.563±0.001	0.940±0.010
	80%	0.631±0.006	0.866±0.002	0.562±0.004	0.932±0.004
10% DMF	0%	0.918±0.005	0.965±0.013	0.787±0.012	0.924 ±0.004
	20%	0.845±0.008	0.939±0.004	0.770±0.009	0.910±0.007
	60%	0.768±0.014	0.947±0.013	0.752±0.017	0.927±0.014
	80%	0.772±0.014	0.947±0.012	0.765±0.024	0.931±0.013

Table 6. Effect of Loading of Analytes on Charcoal

Solvent	Loading (TLV)	Desorption Efficiency MEK (Mean±SD)	MIBK (Mean±SD)	Cyclohexanone (Mean±SD)	Toluene (Mean±SD)
CS_2	0.1	0.691±0.025	0.532±0.024	0.291±0.009	0.820±0.006
	0.5	0.718±0.009	0.825±0.008	0.519±0.007	0.919±0.002
	1	0.775±0.014	0.876±0.007	0.609±0.007	0.926±0.009
	2	0.853±0.008	0.913±0.009	0.700±0.963	0.963±0.011
	p value	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
10% DMF	0.1	0.758±0.040	0.851±0.005	0.657±0.010	0.926±0.015
	0.5	0.836±0.007	0.957±0.009	0.725±0.020	0.938±0.008
	1	0.875±0.011	0.959±0.012	0.746±0.014	0.933±0.011
	2	0.920±0.007	0.965±0.003	0.786±0.004	0.946±0.005
	p value	<0.05	<0.05	<0.05	>0.05

Table 7. Desorption Efficiency by Volume of Desorption Solvent

Solvent volume(ml)	Desorption Efficiency MEK (Mean±SD)	MIBK (Mean±SD)	Cyclohexanone (Mean±SD)	Toluene (Mean±SD)
10% DMF				
0.5	0.865±0.007	0.918±0.005	0.757±0.004	0.899±0.003
1	0.893±0.010	0.938±0.010	0.774±0.007	0.919±0.010
2	0.877±0.005	0.929±0.003	0.776±0.005	0.927±0.003
5	0.846±0.004	0.895±0.002	0.743±0.002	0.904±0.003

〈Table 7〉에 제시되어 있다. 10% DMF를 탈착용매로 사용했을 때 본 연구의 부하량 범위에서는 모든 분석물질에서 탈착용매 양의 증가가 탈착효율의 향상을 가져오지 않는 것으로 나타났다($p > 0.05$).

6. 탈착시키는 동안 진탕이나 초음파의 영향

탈착시키는 1시간 동안 shaker를 이용한 진탕이나 초음파가 극성물질의 탈착효율을 증가시키는지에 대한 실험 결과는 〈Table 8〉과 같다. CS_2를 탈착용매로 사용하였을 때는 4가지 분석물질 모두에서 진탕이나 초음파가 탈착효율에 별 영향을 미치지 않았다($p > 0.05$). 10% DMF를 탈착용매로 사용하였을 때는 cyclohexanone이 초음파에 의해 탈착효율이 3.3% 증가하였다($p < 0.05$).

7. 흡착제로 silica gel을 사용하였을 때의 효과

극성유기용제의 흡착제로 활성탄과 silica gel을 사용한 실험결과를 〈Table 9〉에 제시하였다. Silica gel에 흡착시킨 분석물질을 DMSO와 methanol로 탈착시켰을 때의 탈착효율을 charcoal에 분석물질을 흡착시킨후 CS_2로 탈착시키는 NIOSH 탈착법과 비교하여 보면, 모든 분석물질에서 silica gel-DMSO

Table 8. Effect of Shaking and Sonication during Desorption

Desorption method	Desorption Efficiency			
	MEK (Mean±SD)	MIBK (Mean±SD)	Cyclohexanone (Mean±SD)	Toluene (Mean±SD)
10% DMF				
Standing	0.931±0.020	0.977±0.014	0.821±0.006	0.946±0.016
Shaking	0.942±0.013	0.974±0011	0.824±0.008	0.940±0.016
Sonication	0.935±0.015	0.993±0.008	0.854±0.012	0.957±0.009
p value	>0.05	>0.05	<0.05	>0.05

Table 9. Desorption Efficiency by Three Adsorbent-Solvent Systems

Systems	Desorption Efficiency			
	MEK (Mean±SD)	MIBK (Mean±SD)	Cyclohexanone (Mean±SD)	Toluene (Mean±SD)
Charcoal-CS_2	0.761±0.019	0.930±0.020	0.837±0.032	0.951±0.021
Silica gel-DMSO	0.503±0.010	0.613±0.008	**	0.750±0.058
Silica gel-MeOH	0.873±0.034	0.889±0.013	0.714±0.023	0.928±0.008

☞ ** missing data

Table 10. Desorption Efficiency by Loading in Two Adsorbents

Loading	Desorption Efficiency			
	MEK (Mean±SD)	MIBK (Mean±SD)	Cyclohexanone (Mean±SD)	Toluene (Mean±SD)
Silica gel-Methanol				
0.1 TLV	0.983±0.058	0.968±0.048	1.106±0.221	0.994±0.015
0.5 TLV	0.879±0.058	0.915±0.028	0.746±0.056	0.975±0.036
1 TLV	0.873±0.034	0.889±0.013	0.714±0.023	0.930±0.008
2 TLV	0.872±0.002	0.901±0.005	0.670±0.024	0.964±0.010

system은 charcoal-CS_2 system보다 낮은 탈착효율을 나타내었고, 감소한 탈착효율의 정도는 MIBK, MEK, toluene의 순서로 31.7%, 25.8%, 20.1%였다. 또한, DMSO는 불꽃이온화 검출기에서 반응이 커 머무름시간이 DMSO보다 약간 긴 cyclohexanone의 피크 분리를 방해하였다. Silica gel-Methanol system을 사용하였을 경우는 MEK는 charcoal-CS_2 system 보다 11.2% 증가한 탈착효율을 나타낸 반면, MIBK는 4.1%, cyclohexanone은 12.3%, toluene은 2.3% 탈착효율이 감소하였다. Silica gel에 흡착된 분석물질을 DMSO로 탈착하였을 때보다 methanol로 탈착했을 때 탈착효율이 MEK 37%, MIBK 27.6%, toluene 17.8%가 높아져, 본 연구에 사용한 분석물질에 대해서는 silica gel에 포집된 분석물질의 탈착제로 Elskamp등이 사용한 DMSO 보다 methanol이 더 좋다는 결과를 얻었다.

Silica gel에 포집된 분석물질의 부하량에 따른 탈착효율이 〈Table 10〉에 나타나 있는데, 분석물질의 포집양에 따라 탈착효율이 달라짐을 보여준다 ($p<0.05$). 그러나 탈착효율의 변화 경향은 charcoal-CS_2 system에서와 반대로 포집된 분석물질의 양이 작을수록 증가했다. 분석물질이 낮은 농도 수준으로 존재할 때에는 silica gel-methanol system의 탈착효율이 charcoal-CS_2 system의 탈착효율 보다 높은데, MEK는 포집된 양이 약 2.2 TLV 수준 이하의 농도에서, MIBK는 약 1.5 TLV 수준 이하의 농도에서, 그리고 cyclohexanone은 약 1.7 TLV 이하의 농도수준에서 silica gel-methanol system의 탈착효율이 charcoal-CS_2 system의 탈착효율 보다 높다. 특히 charcoal-CS_2 system에서 25%의 낮은 탈착효율을 보인 0.1 TLV 수준의 cyclohexanone은 silicagel-methanol system에서 거의 100%에 가까운 탈착효율을 나타냈다.

수분에 의한 영향을 보여주는 〈Table 11〉은 silica gel-methanol system에서는 toluene과 마찬가지로 3가지 극성물질에서 상대습도가 0%에서 80 %로 증가함에도 불구하고 charcoal-CS_2 system에서 보였던 탈착효율의 감소를 보이지 않고 거의 일정한 탈착효율을 보여 silica gel-methanol system이 본 연구의 농도수준에서는 수분의 영향을 거의 받지 않음을 보여준다($p>0.05$).

Ⅳ 고 찰

NIOSH Documentation과 본 연구의 탈착효율

Table 11. Desorption Efficiency by Humidity in Two Adsorbents

Relative Humidity	Desorption Efficiency			
	MEK (Mean±SD)	MIBK (Mean±SD)	Cyclohexanone (Mean±SD)	Toluene (Mean±SD)
Silicagel-Methanol				
0%	0.873±0.034	0.889±0.013	0.714±0.023	0.930±0.008
60%	0.843±0.075	0.893±0.035	0.736±0.031	0.891±0.077
80%	0.881±0.024	0.894±0.012	0.744±0.006	0.899±0.005

Table 12. Comparison of Two Study Designs

Analytes	Desorption Efficiency at 1 TLV Concentration		
	NIOSH documentation (1)	This study (2)	Ratio (1)/(2)
MEK	0.846	0.724	1.169
MIBK	0.900	0.856	1.051
Cyclohexanone	0.811	0.664	1.221
Toluene	0.995	0.945	1.053

을 결과를 비교하여 〈Table 12〉에 제시하였는데, 4가지 분석물질의 탈착효율은 두 연구에서 서로 다르게 나타났다($p<0.05$). NIOSH documentation of validation test에 나와있는 MIBK, cyclohexanone, toluene의 탈착효율은 OSHA 허용농도를 기준으로 실험하였는데 이 기준은 4가지 분석물질에 대해 현재 우리나라 허용농도보다 2배 높다. 또한 NIOSH 연구와 본 연구의 포집공기량도 다른데, 본 연구에서는 대부분의 작업장이 복합유기용제로 오염되어 있는 현실을 고려하여 포집공기량을 결정하였다. 본 연구에서는 각각의 분석물질이 6-12 l 공기에 허용기준농도로 존재한다고 가정하여 분석물질의 양을 결정하였는데 이 농도는 이들이 혼합되어 존재할 경우 공기를 0.15 lpm으로 4시간 포집하면 허용기준을 약간 초과(허용농도의 1.114배)하게 되는 농도이다. 하루 8시간 작업과 연속적인 시료채취(consecutive sampling)를 고려하면 본 실험에서 선택한 농도는 타당한 수준이라 할 수 있다.

극성유기용제의 탈착효율을 증가시키기 위해 탈착제의 개선을 몇몇 연구자들이 연구하였는데, Beck 등은 활성탄에 포집된 oxygenated solvent의 탈착효율을 증가시키기 위한 연구에서 CS_2에 2-(2-butoxyethoxy) ethanol을 5% 첨가하였을 때 가장 효율이 높음을 알았고(Beck, 1990), Inger Johansen 등은 탈착제로서 단점을 가진 CS_2(증기압이 높으며 극성물질에 대한 탈착효율이 낮은 점) 대신 dimethylformamide(DMF)를 사용하여 탈착시켰을 때 극성물질에 대한 탈착효율이 100%에 가까웠다고 보고하고 있다(Johansen, 1981). 본 연구에서 이들 두 용매와 methanol을 CS_2에 여러 농도로 첨가하여 실험하였을 때 가장 좋은 탈착효율을 나타낸 것은 DMF 10%를 CS_2에 첨가했을 경우였다. 10% DMF와 CS_2 사용을 비교하여 분석물질의 탈착효율을 보기 위해 〈Fig. 1〉에 실험 전반에 걸친 1 TLV 수준의 분석물질의 탈착효율의 분포를 나타내었다.

일반적인 탈착방법인 CS_2를 탈착용매로 사용했을 때에는 비극성 유기물질인 toluene은 93.3%의 탈착효율을 보이는 반면 극성유기물질인 MEK와 MIBK, cyclohexanone은 각각 75.4%, 87.36%, 62.9%의 탈착효율을 보였다. 10% DMF를 탈착용매로 사용했을 때에는 비극성 유기물질인 toluene은 93.4%의 탈착효율을 보여 CS_2와 차이가 없었지만 극성유기물질인 MEK와 MIBK, cyclohexanone은 각각 90.5%, 95.64%, 78.8%의 탈착효율을 보여 CS_2를 사용했을 때 보다 MEK

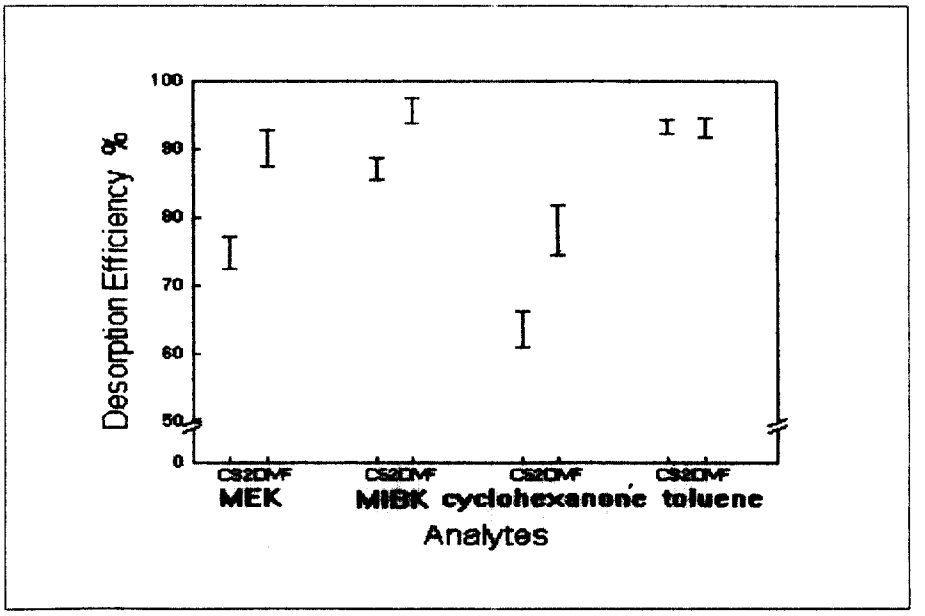

Fig. 1. Desorption Efficiency by Organic Material and Solvents Using CS_2 and 10% DMF.

15.08%, MIBK 8.28%, cyclohexanone 15.88%의 탈착효율이 증가하였다.

활성탄은 비극성 부분인 흑연성 표면(graphite-like surface)과 반응성 있는 표면 산화물(surface oxide) 부분으로 구성되어 있는데, 전자공여체(electron donor)와 전자수용체(electron acceptor)가 없는 지방족 탄화수소는 흑연성 표면에 포집되고, ketone이나 alcohol처럼 전자교환 능력이 있는 물질은 혐수성 부분인 흑연성 표면과 표면 산화물 양쪽에 흡착된다(Beck, 1990).

탈착은 흡착 표면으로부터 분자들을 떼어내는 것인데 CS_2는 표면 산화물과 반응하지 않기 때문에 이 부분에 흡착된 ketone과 같은 극성물질은 그대로 흡착위치에 남아있게 된다. 따라서 toluene과 같은 비극성 유기용제에 비해 MEK, MIBK, cyclohexanone등의 극성유기물질은 CS_2로 탈착시에 낮은 탈착효율을 갖게 되는 것이다. DMF를 CS_2에 첨가하여 만든 탈착용매는 DMF가 활성탄의 surface oxide와 반응하여 이 부분에 결합되어 있는 극성물질을 떼어낼 수 있기 때문에 탈착효율이 증가하게 되고, 증가되는 정도는 CS_2에 첨가하는 극성물질의 양이 증가할수록 커지는 것이다. 그러나 DMF등의 극성첨가물질은 CS_2와 달리 가스 크로마토그래피의 불꽃이온화 검출기에서 반응이 커 분석물질들의 머무름 시간을 고려하여 첨가하는 극성용매의 종류와 첨가하는 양을 결정해야 한다.

시료의 저장시 안정성을 평가하는 기준으로 NIOSH에서는 방금 제조한 시료와 저장시료의 탈착효율의 차를 사용하며, 그 차가 10% 이내인 것을 'stable'로, 10% 이상인 것을 'unstable'로 규정한다(NIOSH, 1984) . 모든 흡착반응은 발열반응이고 그래서 높은 온도에서는 흡착자체가 감소 하기 때문에 방금제조한 시료간에도 실험온도 조건에 따라 탈착효율이 달라질 수 있다. 시료를 활성탄에 주입 후 4℃와 34℃에서 하루동안 보관하여 시료가 활성탄에 흡착되도록 하였을 때 cyclohexanone은 두 온도간에 12%(CS_2로 탈착하였을 때)와 9%(10% DMF로 탈착하였을 때)의 탈착효율의 차를 낳았다. 온도에 따라 흡착정도가 달라지는 양상은 물질에 따라 다름을 〈Table 4〉에서 알 수 있다. 기온이 높은 여름철이나, 온도가 높은 작업장에서 작업환경측정을 할 때에는 유기용제가 활성탄에 흡착되는 정도가 감소해 작업장에 존재하는 실제농도 보다 감소평가될 수 있어 유기용제를 채취할 때 온도를 반드시 체크해야 하고, 고온일 때는 냉각장치를 사용할 수도 있다. 특히 유기용제를 포집한 시료를 자동차로 운반시에 모터나 직사광선에 의한 고온조건에 시료가 놓이지 않도록 해야한다.

활성탄에 포집된 시료는 저장기간이 길어지면 손실을 초래하고, 극성물질의 경우 특히 이점이 우려됨을 이전의 다른 연구들에서 보고하였는데, 본 연구에서도 일치하는 결과를 보였다. MEK와 cyclohexanone은 저장기간이 길어짐에 따라 심각한 시료의 손실을 보이는데 반해 MIBK는 저장기간동안 탈착효율이 감소하지만 감소의 정도는 다른 두 극성물질인 MEK와 cyclohexanone의 손실정도 보다 훨씬 약해 비극성 물질인 toluene과 비슷한 양상으로 한달 동안의 저장에서 안정적이었다. 활성탄에 포집된 시료를 저장할 때 일어나는 시료손실의 2가지 주요 원인은 활성탄에 의한 시료의 가수분해나 화학적 흡착(chemisorption)이다. MIBK가 다른 두 극성분석물질인 MEK와 cyclohexanone에 비해 저장기간동안 안정한 이유는 구조적으로 반응성 그룹인 carbonyl기가 탄화수소들 사이에 위치하여 활성탄의 반응성 그룹과 반응할 가능성이 작아 가수분해나 화학적 흡착이 작게 일어나기 때문이다(Rudling, 1986). 극성분석물질, 특히 MEK와 cyclhexanone의 경우는 저장기간 뿐만 아니라 저장온도에 따라서도 탈착효율에 큰 차이를 보이고 있는데, 이유는 온도가 높아질수록 흡착표면과 흡착된 물질 들 사이의 반응 혹은 흡착된 물질들 자체의 반응속도가 증가하기 때문에 높은 온도에서 탈착효율이 낮아지는 것이다(NIOSH, 1984). 또한 높은 온도에서는 유기용제들의 증기압이 높아져 분석물질들이 활성탄에서 활성탄관내의 공기로 이동하여 반복적인 재흡착과정을 거치거나 외기로 빠져나가게 되어 손실이 일어날 수 있을 것이다.

저장온도와 저장기간에 따른 손실이 cyclohexanone에서 가장 컸는데 이는 활성탄에서 ketone류, 특히 cyclic ketones의 심각한 손실이 일어난다는 이전의 보고들과 일치하는 결과이다. Jan Rudling(1986)등은 cyclohexanone의 3㎕ sample에서 보관 2주 후에 10%정도의 산화물(2-hydroxycyclone, 1,2-cyclohexanedione)이 생성

됨을 보고하고 있어 활성탄 표면에서의 가수분해가 cyclohexanone 저장시 시료손실의 주요 원인임을 시사한다. 가수분해에 의한 산화는 ketone이 enol 형태로 존재할 때 enol의 이중결합을 공격하여 일어나는데 정상상태에서 MEK는 0.12%, cyclohexanone은 1.2%가 enol형태로 존재해 cyclohexanone의 저장시 손실이 MEK보다 더욱 큰 것을 이것으로 설명할 수 있다(Rudlin-g, 1986). 시료포집 후 빠른 시간 내에 운반하여 분석하는 것이 정확한 작업환경측정값을 산출하는데 필요하고 만약, 이것이 불가능할 경우는 시료를 냉장보관하는 것이 시료 손실방지를 위해 필수적이다.

Jan Rudling등은 공기중 상대습도가 20%, 60%, 80%일때 활성탄에 각각 2㎕, 10㎕, 20㎕ 정도의 수분이 흡착된다고 했다(Rudling, 1986). 본 연구의 수분에 의한 탈착효율의 영향에 관한 연구는 Jan Rudling의 수분의 등온흡착 곡선에 기초하여 실험하였다. 활성탄에 흡착된 수분은 비극성물질인 toluene의 탈착효율에는 영향을 미치지 않았는데 반해 MEK와 MIBK, cyclohexanone은 습도가 높아지면서 점차 탈착효율이 감소하였고 그 정도는 MEK에서 더욱 두드러졌다. 10% DMF를 탈착용매로 사용하였을 때는 MEK를 제외한 나머지 분석물질들이 흡착된 수분에 의해 영향받지 않았다. 활성탄에 흡착되는 수분의 양이 증가하면 수분은 활성탄의 micropores에 모세관응축(capillary condensation)현상을 일으키고 이것은 시료포집시에 'pore-blocking' 효과를 나타낸다. CS_2를 사용하여 탈착할 때 활성탄에 흡착된 수분은 유리병 벽과 활성탄에 미세한 물방울을 형성하며 CS_2와 융합되지 않고 분리되어 존재하게 된다. 분석물질은 Cw/Co분배율(Cw:물에 존재하는 농도, Co:CS_2에 존재하는 농도)에 따라 물방울과 CS_2에 분포하게 되고 (Anderson, 1984) 물방울에 존재하는 농도 Cw는 물질의 수용성 정도에 비례하여 커진다.

본 연구의 분석물질의 물에 대한 용해도를 살펴보면 MEK는 27.5%, cyclohexanone은 약 9.2%, MIBK는 1.91%이며 toluene은 물에 거의 용해되지 않는다. CS_2와 섞이지 않는 물방울에 녹아있는 분석물질의 양은 탈착효율을 감소시키는 원인이 되며 수용성이 가장 큰 MEK가 수분에 의한 영향을 가장 많이 받는 것을 설명할 수 있다. CS_2에 첨가되어 있는 극성을 띤 용매는 극성인 물방울을 어느 정도 용해시킬 수 있기 때문에 수분에 의한 탈착효율의 영향이 약해진다(Rudling, 1986). 수분은 또한 ketone류의 keto-enol equilibrium을 enol이 더 많이 생기는 방향으로 이동시켜 활성탄의 화학적 흡착과 가수분해 속도를 증가시키기 때문에 탈착효율을 감소시킬 수 있다.

탈착효율은 일반적으로 활성탄에 포집된 시료의 양에 따라 달라지는데 극성물질의 경우는 그 변화정도가 심할뿐 아니라 물질에 따른 변이가 커 탈착효율 변화정도는 예측이 불가능하다. 극성물질의 loading이 감소하면 탈착효율 또한 감소하는데 이것은 활성탄표면에 어느 정도의 분석물질은 항상 비가역적으로 결합되어 있고 탈착되지 않기 때문이다 (Saalwaechter, 1977). 이러한 결과는 정확한 작업환경측정을 위해서는 측정값과 비슷한 수준의 농도로 실험하여 구한 탈착효율로 측정값을 보정하여야 함을 시사한다.

NIOSH 공정시험법에는 분석물질의 탈착동안 가끔 흔들어 주게 되어 있다. 진탕이나 초음파가 활성탄에 흡착된 분석물질의 탈착용매로의 탈착을 향상시키는지 알아본 실험에서 10% DMF를 탈착용매로 사용했을 때 cyclohexanone이 탈착시간인 1시간 동안 초음파에 노출시킴으로써 탈착효율이 증가되었다. 그러나 증가된 크기가 약 3%에 불과해 탈착효율에 크게 기여하지는 않는다.

극성유기용제의 낮은 탈착효율을 극복하기 위해 흡착제의 개선을 시도한 연구들이 있었고, 이중의 하나가 활성탄관의 성능향상을 위해 활성탄을 methylene chloride에 녹아있는 benzyl chloride 혼합액으로 처리하거나 열처리한 후 극성물질에 대한 탈착효율에 미치는 영향을 살펴본 것인데, 결과는 20% benzyl chloride로 처리한 경우에서 증가된 탈착효율을 얻을 수 있었다 (Rudling, 1990). 본 연구에서는 극성유기용제의 흡착제로 silica gel을 시도하여 보았다. 활성탄과 silica gel의 특성을 비교하여 보면 활성탄은 silica gel 보다 면적대 무게비가 매우 커 높은 흡착력을 가지고 있고, 표면의 반응성은 silica gel이 활성탄에 비해 작다(NIOSH, 1984) . 이러한 특성때문에 silica gel의 파과용량은 같은 물질에 대해 활성탄 보다 작아 파과가 잘 일어나지만, 극성물질과의 반응성이 작아 극성물질의 포

집과 저장에 활성탄과 비교하여 유리할 수 있다. 〈Table 9〉에서 활성탄은 흡착된 물질의 양이 어느 수준까지는 증가할수록 탈착효율이 커지는 반면, silica gel은 낮은 농도수준에서 높은 탈착효율을 보이고 농도가 높아질수록 오히려 탈착효율이 낮아진다. 이유는 silica gel의 흡착능력이 활성탄보다 작아 농도가 0.5 TLV(4.6μ) 이상이 되면 흡착제가 포화되거나 파과되기 때문인 것 같다. 파과나 포화현상에 의한 낮은 탈착효율을 보정하기 위해서는 크기가 큰 silica gel tube를 사용하거나 두개의 silica gel 흡착제를 연결하여 사용할 수 있을 것이다. Charcoal-CS_2 system이 가지고 있는 낮은 농도 수준에서 탈착효율이 낮은 것을 보완하기 위해 작업장내 오염물질의 농도가 낮을 때 극성물질의 포집과 분석에 silica gel-methanol을 적용하는 것을 고려할 수 있고 이를 위한 더 자세한 연구가 필요하다. 활성탄에 흡착된 수분은 OH-기를 형성하여 ketone류가 enol형태로 더 많이 존재하게 하고 활성탄의 반응성 그룹에 의한 가수분해나 화학적 흡착 속도를 증가시켜 탈착효율을 감소시킨다. 또한 비극성유기용제로 활성탄에 흡착된 분석물질을 탈착시킬 때 이 탈착제와 수분이 섞이지 않아 물방울에 존재할 수 있는 극성분석물질의 탈착효율이 떨어진다. 반면에 〈Table 11〉은 silica gel-methanol방법으로 실험했을 때 수분에 의해 분석물질의 탈착효율이 감소되지 않았음을 보여주는데 그 이유는 silica gel은 활성탄 보다 표면의 반응성이 작아 가수분해와 화학적 흡착이 큰 문제가 되지 않고, 탈착용매로 사용되는 극성유기용제(예;methanol)는 물과 혼합성이 좋아 CS_2를 탈착제로 사용했을 때 나타나는 탈착제와 수분의 격리 현상이 나타나지 않기 때문에 수분에 흡착되어 있는 극성분석물질의 양이 탈착효율을 떨어뜨리지 못하는 것으로 보인다.

그러나, 흡착된 수분은 silica gel의 파과용량을 크게 떨어뜨리므로 만약, silica gel로 현장시료를 채취할 때는 습도가 높은 곳이라면 silica gel의 파과용량이 작은 것을 고려하여 sampling time을 조절하거나 수분을 제거하기 위해 무수황산나트륨(Sodium Sulfate Anhydrous)관등의 흡습제관을 silica gel관 앞부분에 연결해 수분에 의한 파과용량 감소에 대한 대책을 세워야 할 것이다.

본 연구에 사용한 시료는 모든 경우 3배수로 행해졌기 때문에 한 cell의 시료수가 적어 통계처리와 일반화에 무리가 있지만 몇몇 시료를 제외하고는 시료들간의 표준편차가 적어 이점이 조금은 보완될 수 있으리라 생각된다. 수분의 영향을 보는 실험은 Jan Rudling(1986) 등이 행한 실험에서처럼 활성탄에 증류수를 직접 주입하였는 데 활성탄 전체에 수분이 고루 흡착되었는지는 확신할 수 없고, 만약 고른 분포를 이루며 흡착되지 않았다면 이러한 현상이 실제로 공기중에 존재하는 수분의 영향과는 다른 결과를 유도 했을 수 있다.

이상과 같이 여러 요소들이 극성유기용제의 탈착효율에 미치는 영향들을 종합적으로 볼 때 작업환경 측정시 극성유기용제를 정확히 측정하기 위해서는 다음과 같은 점들을 고려해야 한다. 작업환경 측정시료는 채취후 가능한 한 빠른 시간내에 운반하여 분석하고 시료채취나 운반, 분석시에 고온 조건에 노출되지 않도록 해야 하며, 분석 후의 측정값은 같은 혼합물 구성으로된 같은 농도수준으로 구한 탈착효율로 반드시 보정해야 한다. 극성유기물질을 측정할 때, 특히 공기중에 이들 물질의 양이 작거나 수분 때문에 탈착효율이 낮을 때는 DMF와 같은 극성유기용매를 CS_2에 첨가하여 사용할 수 있다. 이때에 주의할 점은 가스 크로마토그래피상에서 분석물질들을 잘 분리할 수 있는 극성유기용매를 선택해야 한다는 것이다. 작업장 공기중의 상대습도가 높고 오염물질이 극히 낮은 농도로 존재할 때는 silica gel을 흡착제로 사용할 수 있다. 그러나 이때 높은 습도에서는 silica gel이 잘 파과된다는 사실을 염두에 두어야 하고, 수분에 의한 파과 방지를 위해서는 무수황산나트륨관 등의 수분제거제를 silica gel 앞쪽에 연결할 수 있다.

V 요약 및 결론

본 연구에서는 공기중 극성유기용제의 측정시 탈착효율에 영향을 미치는 여러 요소들을 평가하여 최적조건을 도출하였다. 분석에 사용한 물질은 Methyl ethyl ketone(MEK), Methyl isobuthyl ketone(MIBK), cyclohexanone, toluene이며 분석방법은 'NIOSH method 1300'을 기초로 실험하였다.

1. Dimethylformamide, methanol, 2-(2-

butoxyethoxy)ethanol을 각각 1 %, 5 % 및 10 %를 CS_2에 첨가한 탈착용매를 사용하였을 때 CS_2만을 사용하였을 때보다 극성물질인 MEK, MIBK, cyclohexanone의 탈착효율은 증가하였고 비극성물질인 toluene의 탈착효율은 변화가 없었다. 극성물질의 탈착효율이 가장 높은 용매는 10% DMF로서 CS_2만을 탈착용매로 사용하였을 때보다 MEK는 15.08%, MIBK는 8.28% 및 cyclohexanone은 15.88% 증가되었다.

2. 비극성물질인 toluene의 탈착효율에 대해서는 저장기간과 저장온도가 영향을 미치지 않았으나 극성물질에 대해서는 저장기간이 길수록, 저장온도가 높을수록 탈착효율이 낮았다($p<0.05$).

3. 활성탄에 흡착된 수분이 극성유기물질의 탈착효율에 미치는 영향을 살펴본 결과에서, 10% DMF를 탈착용매로 사용하였을 때 CS_2를 단독으로 사용하였을 때보다 탈착효율이 높았다.

4. 활성탄에 포집된 분석물질의 양이 탈착효율에 미치는 영향을 살펴본 결과 10% DMF를 탈착용매로 사용하였을 때 CS_2를 사용할 경우보다 부하량의 영향이 적었다.

5. 10% DMF로 탈착했을 때 탈착용매 양의 증가가 분석물질의 탈착효율을 증가시키지 못했다.

6. CS_2로 탈착하였을 때는 탈착시키는 동안 진탕이나 초음파가 극성유기물질의 탈착을 증가시키지 않았으나, 10% DMF를 탈착용매로 사용하였을 때는 초음파가 cyclohexanone의 탈착을 약간 증가시켰다.

7. 흡착제로 silica gel을 사용하고 탈착용매로는 methanol을 사용했을 때, 분석물질의 농도가 낮을 경우 우수한 탈착효율을 보였고, silica gel에 흡착된 수분은 탈착효율을 감소시키지 않았다.

REFERENCES

Amdur OM, Doul J, Klaassen CD : *Casarett & Doull's Toxicology, The Basic Science of Poisons,4 ed., McGraw-Hill International Editions,* 693, 700, 710, 1992.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH) : *Documentation of the threshold limit values and Biological exposure indices, 5 ed., ACGIH, Cincinnati, Ohio,* 159, 395, 402, 1986.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH) : *1992-1993 Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices,ACGIH,* 16, 27, 35, 1992.

Anderson K, Levin JO, Lindahl R, Nilsson CA : *Influence of Air Humidity on Sampling Efficiency of Some Solid Adsorbents Used for Sampling Organics from Work-Room Air, Chemosphere,* 13: 437-444, 1984.

Beck SW, Stock TH, Whitehead LW : *Improved Efficiency of Desorption of Oxygenated Solvents from Activated Charcoal Using a New Polar Additive to Carbon Disulfide, Appl. Occup. Environ. Hyg.,* 5(3): 171-177, 1990.

Elskamp CJ, Schultz GR : *An Alternate Sampling and Analytical Method for 2-Butanone, Am. Ind. Hyg. Assoc. J.,* 44: 201-204, 1983.

Fracchia M, Pierce L, Graul R, Stanley R : *Desorption of Organic Solvents from Charcoal Collection Tubes, Am. Ind. Hyg. Assoc. J.,* 38: 144-146, 1977.

Harper M, Kimberland ML, Orr RJ, Guild LV : *An Evaluation of Sorbents for Sampling Ketones in Workplace Air, Appl. Occup. Environ. Hyg.,* 8(4): 293-304, 1993.

Johansen I, Wendelboe JF : *Dimethylformamide and Carbon Disulfide Desorption Efficiencies for Organic Vapours on Gas-Sampling Charcoal Tube Analysis with a Gas Chromatographic Backflush Technique, J.Chromatography,* 217: 317-326, 1981.

National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) : *NIOSH Mannual of Analytical Methods, 3ed, 16, 17, 32, 1300, 2500, U.S. Department of Health and Human Services,* 1984.

Posner JC, Okenfuss JR : *Desorption of Organic Analytes from Activated Carbon I: Factors Affecting the Process. Am. Ind. Hyg. Assoc. J.,* 2(7): 643-646, 1981.

Rudling J : *Improvement of Activated Carbon for Air Sampling, J. Chromatography,* 503: 33-40, 1990.

Rudling J, Bj rkholm E : *Effect of Adsorbed Water on Solvent Desorption of Organic Vapors Collected on Activated Carbon, Am. Ind. Hyg. Assoc. J.,* 47: 615-620, 1986.

Rudling J, Bjrkholm E, Lundmark BO : *Storage of Organic Solvents Adsorbed on Activated Carbon, Ann. Occup. Hyg.,* 30: 319-327, 1986.

Saalwaechter AT, McCammon CS, Roper CP, Carlberg KS : *Performance Testing of the NIOSH Charcoal*

Tube Technique for the Determination of Air Concentrations of Organic Vapors, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 38: 476-486, 1977.

Taylor DG, Kupel RE, Bryant JM : *Document-ation of the NIOSH Validation Tests, DHEW(NIOSH), Cincinnati, Ohio*, S3,S18,S19, 1977.