

열탈착/GC/FID를 이용한 B, T, X 분석의 정확도 및 정밀도 평가

A Study on Evaluation of Accuracy and Precision on B, T, X Analysis Using Thermal Desorption/Gas Chromatograph/ Flame Ionization Detector

박 정 근 · 유 기 호

한국산업안전공단 산업안전보건연구원
(1999년 11월 25일 접수, 2000년 4월 10일 채택)

Jung Keun Park and Ki Ho You
Occupational Safety and Health Research Institute,
Korea Occupational Safety and Health Agency
(Received 25 November 1999; accepted 10 April 2000)

Abstract

By using thermal desorption/gas chromatograph/flame ionization detector (TD/GC/FID), this study was carried out to evaluate an accuracy and a precision on Benzene (B), Toluene (T), o-Xylene (X) analysis in an industrial hygiene laboratory.

Limits of detection of TD/GC/FID on B, T, X were showed 13.75ng/sample or less. For the accuracy of the method by concentration levels, overall bias was showed 7.7% as an absolute value, and the pooled coefficient of variation showed 3.51%. For the precision on repeatability of peak area and retention time between within-run and between-run of analytical system, it is showed the results of within-run gave better than those of between-run. Also the accuracy by sorbents (Tenax TA and Chromosorb 106) was evaluated, and the precision on reproducibility between MDHS72 and this study was compared. It is showed it is possible for TD/GC/FID to evaluate accurately B, T, X concentration levels of less than 1 ppm at indoor or outdoor of workplaces in Korea.

Key words : thermal desorption, accuracy, precision, bias

1. 서 론

유기용제는 상온·상압하에서 휘발성이 있는 액체이며, 용질의 성질을 변화시키지 않고 용해시킬 수 있는 유기화합물로서 사용 목적에 따라 단독 혹은 혼합되어 산업현장에서 널리 사용되고 있다(Hori *et*

al., 1989).

일반적으로 유기용제는 활성탄 같은 흡착제로 채취한 후 용매탈착하여 가스크로마토그래프 및 불꽃이온화검출기 (Gas Chromatograph/Flame Ionization Detector, GC/FID)로 분석한다. 그러나 이와같이 용매탈착법 (solvent extraction)으로 분석할 경우에 사용되는 용매 어느 것이나 인체에 유해한 물질이기

때문에 대체방법으로써 열탈착법(thermal desorption)이 점차 많이 사용되고 있다(백남원 등, 1997; Woolfenden, 1995; Perkin Elmer, 1991; Hori *et al.*, 1989).

열탈착법은 열과 이동상가스를 이용하여 고체매질(solid matrix)로부터 유기용제를 탈착시켜 GC의 분리관으로 전송하는 방법으로써 용매를 사용하지 않으며(Woolfenden, 1997), 주로 작업환경, 실내공기 및 대기중 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs) 평가, 식품의 향 분석 등에 이용된다(Perkin Elmer, 1991). 이 방법은 열탈착장치에서 탈착된 대상 분석물질을 필요시 100%까지 GC에 전송할 수 있기 때문에 우수한 감도와 전처리업무의 자동화가 가능한 장점이 있다. 또한 수작업이 없고 시료 보관기간이 길며, 시료채취기를 최소 100회 이상 재사용할 수 있는 장점도 있다. 그러나 탈착된 시료는 단지 1회 주입으로 종결되는 단점이 있다(Woolfenden, 1995; Perkin Elmer, 1991).

영국 등 선진국에서는 열탈착법을 이용한 연구활동이 활발하게 이루어지고 있으며, 공정시험법을 개발하여 널리 이용하고 있다(EPA, 1997; NIOSH, 1996; HSE, 1992). 또한 국제표준화기구(International Organization for Standardization, ISO)는 VOCs, C₃~C₁₀ 탄화수소류, 아크릴로니트릴(acrylonitrile) 등을 대상으로 국제규격화 작업을 추진하고 있다(박정근, 1998). 국내에서는 대기환경분야에서 열탈착법을 이용한 연구가 이루어지고 있으나 산업보건분야에서는 지금까지 열탈착 관련 연구가 보고되지 않았으며, 열탈착법에 관한 인식이 미흡한 실정이다.

우리나라에서는 복합유기용제를 측정분석할 경우 극성과 비극성 구분없이 활성탄-CS₂의 방법에만 의존하고 있다(손연주와 김현옥, 1997). 그러나 용매 탈착법은 감도가 낮고 저농도 수준에서 낮은 탈착 효율을 나타내기 때문에(김경란과 백남원, 1995; Woolfenden, 1995) 저농도 유기용제 노출평가에 이 방법을 사용할 경우 측정분석의 정확도에 논란이 발생될 수 있다.

MDHS(Methods for the Determination of Hazardous Substances)72의 적용범위는 작업환경중에서 흡착관에 채취되는 총 공기 2.5l를 기준으로 0.2~100 mg/m³이며(HSE, 1992), TO-17(Compendium Method TO-17)은 대기중에서 흡착관에 채취되는 총 공기

5l를 기준으로 0.5~25 ppb이다(EPA, 1997). 이 방법들은 열탈착법을 이용하며, 저농도 유기용제의 측정분석에 적합하므로 저농도로 존재하는 유기용제에 대한 노출평가지 이 방법들을 활용할 경우 측정분석의 정확도를 향상시킬 수 있을 것이다.

한편 여러 연구자들이 석유화학공장 옥외작업장에 대해 작업환경 평가가 필요함을 주장했으며(김광중 등, 1997; 노재훈 등, 1997; 문영한, 1997; 오세민과 박정근, 1997), 석유화학공장 옥외작업장을 대상으로 실시한 작업환경 측정결과 Benzene(B), Toluene(T), Xylene(X)의 경우 근로자의 평균 노출수준이 각각 0.315 ppm, 0.454 ppm, 1.231 ppm 이하로 나타났다(김광중 등, 1997; 문영한, 1997).

열탈착법은 국내 산업보건분야에서 연구가 이루어지지 않았으나 '97년부터 옥외작업장까지 작업환경을 측정할 수 있는 법적 근거가 마련되어 향후에 저농도 유기용제에 노출되는 근로자에 대한 연구가 증가되면서 동 방법도 많이 이용되리라 예상된다. 그러므로 우리나라에서 열탈착법이 점차 이용되기 전에 동 방법을 이용한 측정분석법의 주요 특성 및 적용성 등에 관한 충분한 연구·검토가 필요하다.

따라서 본 연구의 목적은 열탈착/GC/FID(TD/GC/FID)를 이용하여 B, T, X 분석의 정확도 및 정밀도를 평가함으로써 향후에 우리나라 옥내·외 작업환경중 저농도로 존재하는 유기용제에 대한 노출평가지 기초자료로 활용코자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

2.1.1 대상물질

본 연구에서는 대상물질로써 Benzene(Sigma-Aldrich, USA), Toluene(Sigma-Aldrich, USA), o-Xylene(Sigma-Aldrich, USA)을 사용했다. 한편 탈착효율 검정을 위하여 n-Heptane(Sigma-Aldrich, USA)을 사용했으며(HSE, 1992), 시료 조제시 용매는 Methanol(J.T. Baker, USA)을 사용했다. 대상물질의 선정은 분석시 분리정도, 국내 사용량 등을 고려했는데 '96년 우리나라 화학물질 유통실태조사 결과 Benzene, Toluene, o-Xylene은 화학물질 사용량 순위에서 각각 14위(975,181.5 ton), 41위(296,779.2

Table 1. Sample tube sorbents used in this study.

Sample tube sorbent (strength)	Approx. analyte volatility range (b.p., °C)	Max. temp. (°C)	Specific surface area (m ² /g)	Example analytes
Tenax TA (weak)	100~400	350	35	Aromatics except benzene, apolar components (b.p. > 100°C) and less volatile polar components (b.p. > 150°C), n-C ₇ to n-C ₂₆
Chromosorb 106 (medium)	50~200	250	750	Wide range of VOCs including hydrocarbons from n-C ₅ to n-C ₁₂ and volatile oxygenated compounds

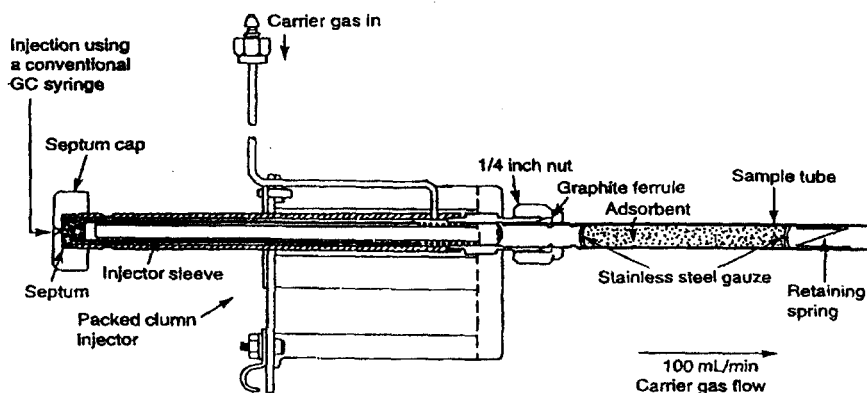


Fig. 1. Introduction of liquid standard onto a sample tube via a conventional GC injector (Woolfenden, 1995).

ton) 및 27위 (454,422.6 ton)로 나타났다(이 은, 1997).

2. 1. 2 흡착제

열탈착용 흡착제 (sorbent)는 시판되고 있는 200 mg의 Tenax TA (60/80 mesh, Supelco, USA)를 충전한 스테인레스 스틸 흡착관 (6.3 mm OD, 5 mm ID, 90 mm long, Perkin-Elmer, UK)을 사용했다. 또한 흡착제 종류에 따른 정확도 평가를 위해 375 mg의 Chromosorb 106 (60/80 mesh, Supelco, USA)을 충전한 스테인레스 스틸 흡착관 (6.3 mm OD, 5 mm ID, 90 mm long, Perkin-Elmer, UK)을 사용했다. 흡착제는 연구목적에 맞으며, 가장 널리 사용되는 것을 중심으로 표 1과 같이 선정했다 (Woolfenden, 1997).

2. 2 방법

2. 2. 1 시료조제 및 분석

시료조제 및 분석은 현재 작업환경분야에서 열탈착법을 이용한 측정분석 공정시험법으로 가장 널리

이용되는 영국 보건안전청 (Health and Safety Executive, HSE)의 MDHS72방법에 따라 실시했다 (HSE, 1992).

시료는 흡착관에 채취된 총 공기량 2.5 l를 기준으로 BTX 표준용액 (B: 1.7186 mg/ml, T: 1.7010 mg/ml, X: 1.7108 mg/ml)을 조제하여 사용했으며, 검량선 (calibration graph) 작성시 시판되고 있는 기준물질 (EPA TO-1 Toxic Organic Mix 1A, 2 mg/ml, Cat. No. 4-8896, Supelco, USA)을 이용하여 BTX 표준용액으로 조제한 시료에 대해 점정했다.

검출한계 및 정량한계 평가를 위한 시료는 BTX 표준용액을 Methanol로 희석하여 조제했는데 주입된 B, T, X는 각각 13.75~41.25 ng, 13.61~40.82 ng, 13.69~41.06 ng이었으며, 농도수준별 정확도를 위한 시료는 표 2의 Level I~Level IV로 조제했다. 또한 흡착제 종류에 따른 정확도, 분석시스템의 작동 중 및 작동간 정밀도 평가를 위한 시료는 표 2의 Level III로 조제했다.

모든 시료는 10 µl 용량의 미량주사기 (Hewlett

Table 2. Korea exposure limits of samples selected and spiked mass for analysis.

Samples	KEL ¹⁾		SG ²⁾	Spiked mass, µg/sample (ppm) ³⁾			
	ppm	mg/m ³		Level I	Level II	Level III	Level IV
Benzene	10	31.9	0.8593	0.0687 (0.0086)	0.3437 (0.0430)	3.4372 (0.4304)	6.8744 (0.8607)
Toluene	100	376.9	0.8505	0.0680 (0.0072)	0.3402 (0.0361)	3.4020 (0.3611)	6.8040 (0.7222)
o-Xylene	100	434.2	0.8554	0.0684 (0.0063)	0.3422 (0.0315)	3.4216 (0.3152)	6.8432 (0.6304)

¹⁾ KEL: Korea exposure limits (Ministry of Labor, 1998)

²⁾ SG: Specific gravity (@ 25°C)

³⁾ ppm: The concentration of B, T, X on the basis of the assumed sampling air of 2.5 l

Table 3. ATD400 and GC system conditions for analysis.

Systems	Parameters	Conditions	Remarks
Thermal desorption apparatus	Oven temp.	250°C	- Injection
	Desorb time	5 min	vol.; 1~4 µl
	Valve temp.	180°C	(Split ratio, 100:1)
	Trap low	-30°C	
	Trap high	300°C	- Carrier gas:
	Line temp.	150°C	N ₂
	Trap hold	5 min	
	Pressure	8 psi	
	Desorb flow	25 ml/min	
	Inlet split	25 ml/min	
	Outlet split	89.6 ml/min	
	Column flow	1.83 ml/min	
	Cold trap	Air monitoring trap	
Gas chromatograph	Detector	FID (230°C)	
	Oven initial temp.	70°C for 1min	
	Ramp rate	12°C/min	
	Oven final temp.	150°C for 1min	
	Column	HP-1 (Hewlett Packard, USA: 25 m × 0.32 mm × 0.52 µm)	

Packard, Australia)를 이용하여 그림 1과 같은 방법으로 GC-Injector (50°C)에서 BTX 표준용액을 증기화시켜 5분 동안 흡착시켰으며, 매번 흡착시마다 흡착관을 조건화시켜 공시험 (blank test)을 거친 다음 사용되었다 (EPA, 1997; HSE, 1992).

분석은 자동열탈착장치 (ATD400, Perkin-Elmer, UK)와 연결된 GC (Hewlett Packard 5890 Series II, USA)를 이용하였으며, 본 연구에서 사용된 ATD 400과 GC 시스템의 구성 및 분석조건은 표 3과 같다.

2. 2. 2 검출한계 및 정량한계

분석방법의 검출한계 (Limit of Detection, LOD)와 정량한계 (Limit of Quantity, LOQ)는 NIOSH의 지침에 따라 평가했다 (NIOSH, 1995). 시료는 BTX 표준용액을 희석하여 6개 조제했다. LOD는 6개를 분석하여 선형회귀식 ($Y = mX + b$)을 구한 후 식 1과 같이 산출한 다음 LOD 계산값, 가장 낮은 표준용액의 시료 주입량 및 선형회귀식의 기울기 (Y 절편이 음수인 경우)중 가장 높은 값을 이 분석방법의 LOD로 나타냈다. LOQ는 분석방법의 LOD를 이용하여 식 2와 같이 산출했다.

$$\text{LOD (ng/sample)} = 3 \times s_y / m \quad (1)$$

s_y : 표준오차 (standard error of regression)

m : 선형회귀식의 기울기

$$\text{LOQ (ng/sample)} = 3.33 \times \text{LOD} \quad (2)$$

2. 2. 3 정확도 및 정밀도

정확도와 정밀도는 BTX 표준용액을 이용하여 조제된 시료로 평가했다. MDHS72는 탈착효율이 95% 이상되도록 권장하고 있다. 또한 열탈착장치 (thermal desorber)에 직접주입장치 (direct liquid injection facility)가 없을 경우 분석 대상물질과 n-Heptane이 혼합된 시료를 분석한 다음 n-Heptane의 검량선에 대해 분석 대상물질의 검량선을 비교하여 탈착효율을 검정토록 권장하고 있다 (HSE, 1992). 즉, n-Heptane 검량선 기울기에 대한 대상물질 검량선의 기울기의 비 (ratio)는 대상물질의 상대반응인자 (relative response factor)와 비교한 후 그 차이가 10% 이내일 경우에 얻어진 검량선을 이용하여 대상물질의 탈착

효율을 구하도록 하고 있다.

본 연구에서 탈착효율 (Desorption Efficiency, DE)은 MDHS72 방법에 따라 검정을 실시했으며, BTX 표준용액의 주입량과 검출량을 이용하여 식 3과 같이 산출했다(NIOSH, 1995). 편차(trueness 또는 bias, B)는 100%를 기준값(accepted reference value)으로 탈착효율의 평균(mean)을 이용하여 식 4와 같이 산출했다(ISO, 1994; ISO, 1993).

$$DE(\%) = \frac{\text{검출량}}{\text{주입량}} \times 100 \quad (3)$$

$$B(\%) = \text{mean} - 100 \quad (4)$$

변이계수(Coefficient of Variation, CV) 또는 상대 표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)는 탈착효율의 평균과 표준편차(Standard Deviation, SD)를 이용하여 식 5와 같이 산출했다(NIOSH, 1995; ISO, 1994). 또한 농도수준별 정확도 평가시 전체시료에 대한 통합변이계수는(pooled coefficient of variation, CVpooled 또는 overall CV)는 식 6과 같이 산출했다(OSHA, 1990; Taylor *et al.*, 1977).

$$CV(\%) = \frac{SD}{\text{mean}} \times 100 \quad (5)$$

$$CV_{\text{pooled}}(\%) = \left[\frac{\sum (N_i - 1) CV_i^2}{\sum (N_i - 1)} \right]^{1/2} \quad (6)$$

N: 시료수

i: 농도수준

CV_i: i 번째 수준의 CV

본 연구에서는 분석과정에 한하여 정확도(accuracy) 및 정밀도(precision)를 평가했다. 정확도는 탈착효율의 편차와 정밀도로 평가했으며, 정밀도는 탈착효율의 변이계수 또는 통합변이계수로 평가했다(ISO, 1994; ISO, 1993).

3. 결과 및 고찰

3.1 검출한계 및 정량한계

BTX 표준용액을 사용하여 산출된 TD/GC/FID 방법의 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)는 표 4와 같다. B, T, X 각각의 LOD는 13.75 ng/sample, 13.61 ng/sample, 13.69 ng/sample으로 나타났으며, LOQ는 45.79 ng/sample, 45.32 ng/sample, 45.59 ng/sample으

Table 4. LOD and LOQ of TD/GC/FID for analyzing B, T, X spiked on sample tube. (unit: ng/sample)

Samples	Calculated LOD	LOD	LOQ (ppm)*
Benzene	4.09	13.75	45.79(0.0057)
Toluene	4.56	13.61	45.32(0.0048)
o-Xylene	4.52	13.69	45.59(0.0042)

* ppm: The concentration of B,T,X on the basis of the assumed sampling air of 2.5 l

Table 5. Spiked mass range, regression equation and r² of B, T, X spiked on sample tube for obtaining LOD and LOQ.

Samples	Spiked mass range, ng	Regression equation	r ²
Benzene	13.75 ~ 41.25	Y = 26.4X + 34.2	0.9919
Toluene	13.61 ~ 40.82	Y = 28.4X + 54.6	0.9897
o-Xylene	13.69 ~ 41.06	Y = 25.1X + 28.1	0.9900

로 나타났다.

또한 LOD 및 LOQ 산출을 위한 검량선용 BTX 표준용액 주입량 범위, 회귀방정식 및 결정계수(coefficient of determination, r²)는 표 5와 같다. 표 5에서 검량선의 결정계수(r²)는 B, T, X 각각 0.9919, 0.9897, 0.9900로 나타나 각 물질과 반응간에는 양호한 선형관계를 나타냈다.

표 4에 나타난 바와 같이 본 연구에서 식 1을 이용하여 산출된 TD/GC/FID 방법의 Calculated LOD는 B, T, X 각각 4.09 ng/sample, 4.56 ng/sample, 4.52 ng/sample으로 나타났다. 검출한계 및 정량한계 평가를 위한 시료 조제시 가장 낮은 표준용액의 시료 주입량은 B, T, X 각각 13.75 ng/sample, 13.61 ng/sample, 13.69 ng/sample이었다. 또한 표 5에 나타난 바와 같이 선형회귀식에서 Y절편은 양수로 나타났다. 그러므로 NIOSH에서 권장하는 방법을 적용할 경우에 LOD는 B, T, X 각각 13.75 ng/sample, 13.61 ng/sample, 13.69 ng/sample이라 할 수 있다. LOQ는 LOD를 식 2에 적용하여 계산한 결과 B, T, X 각각 45.79 ng/sample, 45.32 ng/sample, 45.59 ng/sample으로 나타났다.

NIOSH Method 1501은 B, T, X를 포함한 방향족 탄화수소를 용매탈착 및 GC/FID 방법으로 측정분석하는 방법인데 검출한계 추정치(Estimated LOD)는 0.001 ~ 0.01 mg/sample로 보고되어 있다(NIOSH, 1994). 이 검출한계 추정치를 본 연구와 비교할 경

우 본 연구에서 나타난 B, T, X의 LOD는 각각 1/72.7~1/727.3, 1/73.5~1/734.8, 1/73.0~1/730.5배 낮은 것으로 나타나 TD/GC/FID 방법의 감도가 매우 우수한 것으로 판단된다.

LOQ는 B, T, X 각각 45.79 ng/sample, 45.32 ng/sample, 45.59 ng/sample로 나타나 이들을 흡착관에 채취되는 총 공기 2.5l를 기준으로 계산할 경우 B, T, X 각 농도는 0.0057 ppm, 0.0048 ppm, 0.0042 ppm인데 이 농도는 MDHS72의 하한 적용범위 (0.06 ppm)보다 낮고 TO-17의 하한 적용범위 (0.5 ppb)보다 높은 수준이다.

3. 2 농도수준별 정확도

농도수준별 분석방법의 정확도는 표 6과 같다. 표 6에서 나타난 바와 같이 Level I에서 편차가 절대치로써 31.4% 이하이고 변이계수가 7.21% 이하로 나타났으며, Level II, Level III 및 Level IV에서 B, T, X의 편차와 변이계수는 각각 1.6% 이하, 2.09% 이하로 나타났다. 또한 전체적으로 살펴보면 Benzene의 통합편차 (overall bias)와 통합변이계수는 각각 -6.0%와 0.63%이고, Toluene의 경우는 -4.4%와 2.69%, o-Xylene의 경우는 -7.7%와 3.51%로 나타났다.

농도수준별 정확도 평가를 위해 주입된 시료의 농도범위는 Tenax TA 흡착관에 채취된 총 공기량

2.5l를 기준으로 할 경우에 B, T, X 각각 0.0086~0.8607 ppm, 0.0072~0.7222 ppm, 0.0063~0.6304 ppm이었는데 그것은 우리나라 옥외작업장의 B, T, X 농도수준을 고려하여 분석방법의 LOQ 수준부터 1 ppm 이하 수준까지 비례적으로 나누어 농도수준별 정확도를 평가하기 위한 것이었다(문영환, 1997; 김광중 등, 1997).

정확도는 분석결과 (test result)와 채택기준값 (accepted reference value)과의 일치정도라고 정의되며, 편차 (trueness 또는 bias)와 정밀도 (precision) 양쪽에 적용된다. 채택기준값은 비교를 위한 기준값인데 과학적인 원칙에 근거한 이론값 또는 설정값으로부터 산출되며, 국내 및 국제적인 기관이나 과학기술단체에서 실시한 연구결과에 근거한 검정값으로부터 산출된다. 정밀도는 얻어진 각각 분석결과들의 일치정도라고 정의되며, 편차는 채택기준값을 기준으로 하여 분석결과의 평균값과의 일치정도 또는 분석결과의 기대치와의 차이라고 정의되고 있다 (ISO, 1994; ISO, 1993).

표 6의 결과를 살펴보면 통합편차는 절대치로써 7.7% 이하로 나타났고 통합변이계수는 3.51% 이하로 나타났다. 편차는 Benzene과 o-Xylene의 경우 Level II가 가장 낮았지만 Toluene의 경우 Level III가 가장 낮았으며, 변이계수는 모든 물질에서 Level

Table 6. Accuracy of TD/GC/FID for analyzing B, T, X by concentration level.

Samples ¹⁾	Conc. Level	Mass spiked, µg	Mass found, µg (Mean ± SD)	DE, % (Mean ± SD)	CV ²⁾ , %	B ³⁾ , %
Benzene	I	0.0687	0.0515 ± 0.0006	74.9 ± 0.8	1.08	-25.1
	II	0.3437	0.3443 ± 0.0014	100.2 ± 0.4	0.40	0.2
	III	3.4372	3.4929 ± 0.0072	101.6 ± 0.2	0.21	1.6
	IV	6.8744	6.8339 ± 0.0396	99.4 ± 0.6	0.58	-0.6
Overall				94.0 ± 0.5	0.63	-6.0
Toluene	I	0.0680	0.0550 ± 0.0034	81.0 ± 5.0	6.15	-19.0
	II	0.3402	0.3427 ± 0.0032	100.7 ± 1.0	0.95	0.7
	III	3.4020	3.4435 ± 0.0052	101.2 ± 0.2	0.15	1.2
	IV	6.8040	6.7784 ± 0.0450	99.6 ± 0.7	0.66	-0.4
Overall				95.6 ± 1.7	2.69	-4.4
o-Xylene	I	0.0684	0.0469 ± 0.0034	68.6 ± 4.9	7.21	-31.4
	II	0.3422	0.3435 ± 0.0072	100.4 ± 2.1	2.08	0.4
	III	3.4216	3.4604 ± 0.0239	101.1 ± 0.7	0.69	1.1
	IV	6.8432	6.7848 ± 0.1417	99.1 ± 2.1	2.09	-0.9
Overall				92.3 ± 2.5	3.51	-7.7

¹⁾ Number of samples by each concentration level : I~III: 3, IV: 6

²⁾ CV: Coefficient of variation. Overall CV: Pooled coefficient of variation (CV_{pooled})

³⁾ B: bias. Overall B: Mean of bias on all concentration level

Table 7. Accuracy of TD/GC/FID for analyzing B, T, X by sorbent.

Samples ¹⁾	Sorbent ²⁾	Mass spiked, µg	Mass found, µg (Mean ± SD)	DE, % (Mean ± SD)	CV, %	B, %
Benzene	T	3.4372	3.4655 ± 0.0424	100.8 ± 1.2	1.22	0.8
	C	3.4372	3.4775 ± 0.0890	101.2 ± 2.6	2.56	1.2
Toluene	T	3.4020	3.4085 ± 0.0781	100.2 ± 2.3	2.29	0.2
	C	3.4020	3.4560 ± 0.1135	101.6 ± 3.3	3.28	1.6
o-Xylene	T	3.4216	3.3863 ± 0.1394	99.0 ± 4.1	4.12	-1.0
	C	3.4216	3.4867 ± 0.1498	101.9 ± 4.4	4.30	1.9

¹⁾ Number of each sample by sorbent: 6

²⁾ T: Tenax TA, C: Chromosorb 106

III가 가장 낮게 나타났다. 전체적으로 보면 Level I의 정확도가 가장 저조한 것으로 나타났는데 그것은 Level I의 표준용액 농도수준을 분석방법의 LOQ 수준에 근접되도록 희석하는 과정과 상대적으로 낮은 농도의 표준용액으로 시료를 조제할 때 흡착과정에서 발생된 오차와 관련될 것으로 추정된다.

MDHS72의 탈착효율 권장기준은 95% 이상이며, 95% 미만으로 나타날 경우에는 분석조건을 변경토록 하고 있다(HSE, 1992). 표 6의 Level I에 해당되는 B, T, X의 탈착효율은 MDHS72의 탈착효율 권장기준 미만으로 나타났으므로 실제 작업환경측정시 노출평가의 주요 대상이 Level I 수준일 경우에는 본 연구에서 사용된 분석조건을 변경할 필요가 있다. 즉 표 3에 나타난 split ratio(100:1)를 감소시켜 감도를 증가시키는 것과 같은 방법이 있을 것이다.

한편 Level II, Level III 및 Level IV에 해당되는 B, T, X의 탈착효율은 MDHS72의 탈착효율 권장기준을 만족시키며, 편차와 변이계수가 절대치로서 각각 1.6% 이하와 2.09% 이하로 나타나 본 연구에서 사용된 분석조건에서 표 2의 Level II~Level IV에 해당되는 농도수준의 정확도는 양호한 것으로 판단된다. 그러나 본 연구는 분석과정에 한하여 정확도를 평가한 제한점이 있고 분석조건, 흡착제, 분석 대상물질 등에 따라 정확도가 다를 수 있으므로 이에 관한 연구가 더 이루어져야 할 것이다.

3.3 흡착제 종류에 따른 정확도

흡착제 종류에 따른 정확도 평가는 Tenax TA와 Chromosorb 106을 이용하여 비교했으며, 결과는 표 7과 같다. 표 7에서 나타난 바와 같이 Tenax TA를 이용할 경우 B, T, X의 편차는 각각 0.8%, 0.2%,

-1.0%로 나타났고 변이계수는 1.22%, 2.29%, 4.12%로 나타났다. Chromosorb 106의 경우에 B, T, X의 편차는 각각 1.2%, 1.6%, 1.9%로 나타났고 변이계수는 2.56%, 3.28%, 4.30%로 나타났다.

지금까지 흡착제의 종류는 Tenax TA 등 20종 이상으로 보고되었으며, 제조업체마다 흡착제의 종류 및 흡착관의 크기가 다르고 동일 크기라도 단일층(single bed) 또는 복합층(multi-bed)으로 충전된 흡착관이 있다(EPA, 1997; Woolfenden, 1995; HSE, 1992). 일반적으로 Tenax TA, Tenax GR, Carbosieve가 많이 사용되고 있으나 Chromosorb 102 및 Chromosorb 106, Carbotrap 및 Carbopack B 그리고 Porapak Q가 넓은 범위의 유기용제를 대상으로 사용되도록 권장되고 있다(허귀석, 1997; EPA, 1997).

MDHS72에는 Tenax TA를 중심으로 흡착제 종류에 따라 다양한 유기용제의 머무름부피(Retention Volume, RV), SSV, 탈착온도 등에 관한 값들을 제시하고 있다. 그러나 Tenax TA 이외에는 흡착제별 정밀도와 탈착효율에 관한 평가 결과가 제시되지 않았다(HSE, 1992). 본 연구에서는 MDHS72에서 RV, SSV 및 탈착온도 등에 관한 권장치는 제시되었으나 정밀도와 탈착효율에 관한 평가 결과가 제시되지 않은 흡착제중 VOCs 노출평가에 적합한 Chromosorb 106을 대상으로 저농도 B, T, X 분석의 정확도를 산출하여 Tenax TA와 비교 평가코자 했다.

표 7에서 각 물질에 대한 흡착제별 편차와 변이계수를 살펴보면 B, T, X 모두에서 Tenax TA의 편차와 변이계수가 Chromosorb 106의 편차와 변이계수보다 더 낮게 나타났다. 그것은 Tenax TA와 Chromosorb 106의 표면적 차이, 즉 흡착제와 대상물질들 간의 친화도(affinity) 차이와 관련될 것이다(EPA,

1997). 본 연구에서는 Chromosorb 106보다 Tenax TA에서 정확도가 더 양호하게 나타났지만 두 흡착제에 대한 편차는 절대치로써 1.9% 이하이고 변이계수는 4.3% 이하로 나타나 Tenax TA 및 Chromosorb 106 모두 정확도가 양호하다고 판단된다.

3.4 분석시스템 작동중 및 작동간 정밀도 비교

분석시스템의 작동중 (within-run) 및 작동간 (between-run) 피크면적과 머무름시간에 대해 분석방법의 정밀도를 평가한 결과는 표 8과 같다. 표 8을 살펴보면 피크면적에 대한 B, T, X의 변이계수는 작동중의 경우 각각 1.43%, 1.79%, 3.43%로 나타났고, 작동간의 경우 각각 2.51%, 1.93%, 2.09%로 나타났다. 머무름시간에 대한 B, T, X의 변이계수는 작동중의 경우 각각 0.17%, 0.14%, 0.09%로 나타났고, 작동간의 경우 각각 0.72%, 0.62%, 0.47%로 나타났다.

분석시스템의 작동중 및 작동간 피크면적과 머무름시간에 대한 정밀도 평가는 표 2의 Level III로 9개를 조제하여 분석한 결과와 표 6의 Level III에 해당하는 3개의 분석결과를 사용했다. 9개 시료를 분석한 후 무작위로 6개 선정하여 작동중 그룹으로 정했고 나머지 3개와 표 6의 Level III에 해당하는 3개의 분석결과를 합하여 작동간 그룹으로 정했다. 본 연구에서 작동간 그룹중 각각 3개에 대해 분석을 할 경우 분석시간 간격이 7일이었을 뿐 분석조건은 동일했다. 여기에서 정밀도는 재현성 (repeatability)을 의미하며, 실험실, 분석자 및 분석장비가 동일한 상태에서 동일한 분석방법으로 변이계수를 산출했다 (ISO, 1994; ISO, 1993).

일반적으로 서로 다른 분석자나 분석장비로 실험한 결과의 변이 (variability)는 동일한 분석자나 분석장비로 짧은 시간 간격에서 실험한 결과의 변이보다 크다 (ISO, 1994). GC/FID의 경우 동일 분석장비일지라도 분리관의 길이 및 온도, 이동상 가스의 유속 그리고 시료성분과 고정상간의 친화력 등에 따라 머무름시간이 다를 수 있으며, 연료가스와 이동상가스의 비율, 시료의 농도에 따른 전류 및 온도의 변화 등에 따라 검출기의 반응이 다를 수 있다 (최재성, 1998).

표 8에 나타난 결과를 살펴보면 o-Xylene의 경우 피크면적에 관한 작동중 변이계수가 작동간 변이계수보다 더 크게 나타났다. 그 이유는 머무름시간에서 작동간보다 작동중 변이계수가 더 낮게 나타난 것을 감안하면 이동상가스의 유속이나 온도변화보다 오히려 검출기 자체의 물리적 원인이 있었거나 시료조제시 주입량 및 흡착의 변이 때문일 것으로 추정된다. 표 8을 전체적으로 살펴볼 경우 분석시스템의 작동중 및 작동간 분석방법의 정밀도는 피크면적과 머무름시간에 대해 작동중 정밀도가 더 양호한 것으로 나타났다. 그러므로 작업환경 측정시료 등 시료를 분석할 때 작동간 분석보다 작동중 분석을 실시함으로써 분석결과의 정밀도가 더 향상된다고 판단되며, 이로써 분석결과의 정확도가 더 향상될 것이다.

한편 동일 분석방법으로 하루중 (within-run)과 일간 (between-run)으로 나누어 재현성이 평가되었는데 피크면적의 경우 하루중 및 일간 재현성이 각각 5% 이내, 10% 이하였으며, 머무름시간의 경우 각각 0.5% 이내, 1% 이하인 것으로 보고 되었다 (백성

Table 8. Comparison of precision on peak area and retention time of TD/GC/FID for analyzing B, T, X by within-run and between-run.

Samples ^{1),2)}	Peak area (Mean ± SD)		Retention time, min (Mean ± SD)	
	Within-run	Between-run	Within-run	Between-run
Benzene	93413 ± 1339.7	94567 ± 2375.0	3.5790 ± 0.0061	3.6010 ± 0.0258
CV (%)	1.43	2.51	0.17	0.72
Toluene	92281 ± 1651.0	92613 ± 1788.4	4.4140 ± 0.0061	4.4370 ± 0.0274
CV (%)	1.79	1.93	0.14	0.62
o-Xylene	89406 ± 3067.8	89961 ± 1878.5	5.8410 ± 0.0053	5.8660 ± 0.0278
CV (%)	3.43	2.09	0.09	0.47

¹⁾ Number of each sample : 6

²⁾ Mass of sample spiked (µg); Benzene: 3.4372, Toluene: 3.4020, o-Xylene: 3.4216

Table 9. Comparison of precision of TD/GC/FID for analyzing B, T, X between MDHS72 and this study.

Samples	No. of samples	This study			MDHS 72		
		Mass spiked, μg	DE, % (Mean)	CV, %	Mass spiked, μg	DE, % (Mean)	CV, %
Benzene	6	6.8744	99.4	0.58	11.0	98.7	2.5
Toluene	6	6.8040	99.6	0.66	10.9	100.0	2.6
o-Xylene	6	6.8432	99.2	2.09	11.0	100.0	2.4

욱, 1998). 이 결과와 본 연구결과는 사용된 대상시료, 분석 간격시간 및 분석조건 등이 서로 달라 직접 비교할 수 없으나 전체적인 정밀도 경향은 유사한 것으로 나타났다.

3.5 MDHS72와 정밀도 비교

본 연구에서 나타난 정밀도와 MDHS72의 정밀도를 비교한 결과는 표 9와 같다. 표 9에 나타난 바와 같이 본 연구의 변이계수는 B, T, X 각각 0.58%, 0.66%, 2.09%로 나타났고 MDHS72에 제시된 변이계수는 B, T, X 각각 2.5%, 2.6%, 2.4%이었다.

본 연구는 시료의 조제 및 분석을 MDHS72에 따라 실시했으므로 본 연구에서 나타난 분석방법의 정밀도를 MDHS72의 정밀도와 비교하고자 했다. 비교는 MDHS72의 B, T, X 시료량과 가장 근접한 수준인 표 2의 Level IV로 시료를 조제, 분석하여 나타난 표 6 Level IV의 결과를 사용하여 실시했다. 흡착제는 MDHS72와 동일 종류인 Tenax TA를 사용했다. 여기서 정밀도는 재현성(reproducibility)을 의미하며, 실험실, 분석자 및 분석장비가 다른 상태에서 동일한 분석방법으로 변이계수를 산출했다(ISO, 1994; ISO, 1993).

표 9의 결과를 살펴보면 본 연구와 MDHS72에 해당되는 변이계수는 2.6% 이하로 나타났지만 본 연구에서 나타난 B, T, X 각각의 변이계수는 MDHS72에 제시된 변이계수보다 더 낮게 나타났다. 그러므로 TD/GC/FID를 이용하여 본 연구에서 사용된 분석조건으로 측정분석을 할 경우 MDHS72의 정밀도 요건을 만족시킬 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구는 Benzene (B), Toluene (T) 및 o-Xylene (X)을 대상으로 Thermal Desorption/Gas Chromatograph/Flame Ionization Detector (TD/GC/FID)를 이용

하여 B, T, X 분석의 정확도 및 정밀도를 평가했다. 시료는 Tenax TA 흡착관에 채취된 총 공기량 2.5l를 기준으로 BTX 표준용액을 이용하여 조제되었으며, 평가는 검출한계 및 정량한계, 정확도 그리고 정밀도로 나누어 실시했다. 정확도는 편차와 정밀도로 평가했고 정밀도는 변이계수 또는 통합변이계수로 평가했다. 본 연구의 결과는 다음과 같다.

1. 분석방법의 검출한계(LOD)는 B, T, X, 각각 13.75 ng/sample, 13.61 ng/sample, 13.69 ng/sample으로 나타났으며, 정량한계(LOQ)는 각각 45.79 ng/sample, 45.32 ng/sample, 45.59 ng/sample으로 나타났다. LOD는 NIOSH Method 1501과 비교한 결과 TD/GC/FID 방법의 감도가 매우 우수한 것으로 나타났다.

2. 농도수준별 정확도는 Level I(0.0086 ppm 이하)에서 B, T, X의 편차가 절대치로써 31.4% 이하이고 변이계수가 7.21% 이하로 나타났으며, Level II(0.0430 ppm 이하), Level III(0.4304 ppm 이하) 및 Level IV(0.8607 ppm 이하)에서 B, T, X의 편차와 변이계수는 각각 1.6% 이하, 2.09% 이하로 나타났다. 또한 전체적으로 살펴보면 Benzene의 통합편차와 통합변이계수가 각각 -6.0%과 0.63%이고, Toluene의 경우는 -4.4%와 2.69%, o-Xylene의 경우는 -7.7%와 3.51%로 나타났다.

3. 흡착제 종류에 따른 정확도는 Tenax TA를 이용할 경우 B, T, X의 편차가 각각 0.8%, 0.2%, -1.0%로 나타났고 변이계수는 1.22%, 2.29%, 4.12%로 나타났다. Chromosorb 106의 경우 B, T, X의 편차가 각각 1.2%, 1.6%, 1.9%로 나타났고 변이계수는 2.56%, 3.28%, 4.30%로 나타났다. 여기에서 Chromosorb 106보다 Tenax TA를 이용할 경우 정확도가 더 양호한 것으로 나타났다.

4. 분석시스템의 작동중(within-run) 및 작동간(between-run) 피크면적과 머무름시간에 대해 분석방법의 정밀도 평가를 실시했다. 피크면적에 대한

B, T, X의 변이계수는 작동중의 경우 각각 1.43%, 1.79%, 3.43%로 나타났고, 작동간의 경우 각각 2.51%, 1.93%, 2.09%로 나타났다. 머무름시간에 대한 B, T, X의 변이계수는 작동중의 경우 각각 0.17%, 0.14%, 0.09%로 나타났고, 작동간의 경우 각각 0.72%, 0.62%, 0.47%로 나타났다. 여기에서 피크 면적과 머무름시간에 대한 분석시스템의 작동중 정밀도는 작동간 정밀도보다 더 양호하게 나타났다.

5. MDHS72와 정밀도 비교에서 본 연구의 B, T, X 변이계수는 각각 0.58%, 0.66%, 2.09%로 나타나 MDHS72에 제시된 B, T, X의 변이계수 각각 2.5%, 2.6%, 2.4%보다 더 낮게 나타났다.

결론적으로 본 연구에서 TD/GC/FID 방법을 이용한 B, T, X 분석의 정확도 및 정밀도를 평가한 결과 감도가 매우 우수할 뿐 아니라 정확도 및 정밀도가 양호한 것으로 나타났다. 그러므로 우리나라 육내·외 작업환경중에 1 ppm 이하의 농도수준으로 존재하는 B, T, X에 대한 노출평가를 하고자 할 때 TD/GC/FID 방법을 이용할 경우 정확한 평가가 가능할 것이다.

참 고 문 헌

김경관, 백남원 (1995) 활성탄관에 포집된 극성유기용제의 탈착효율에 관한 연구, 한국산업위생학회지, 5(1), 104-118.

김광중, 김정철, 오인성 (1997) 석유화학사업장의 옥외환경에 대한 노출평가, 여천공단 작업환경 특별조사 용역 최종보고서.

노동부 (1998) 화학물질 및 물리적인자의 노출기준, 고시 제97-65호.

노재훈, 원종욱, 김치년, 송재석, 전미령, 박윤정, 황철, 왕승준, 이상희, 김용래 (1997) 공단지역 작업환경 평가에 관한 연구, 연세대 의대 산업보건연구소.

문영환 (1997) 여천공단 근로자 건강관리 및 작업환경 실태조사, 종합보고서, 한국산업안전공단 산업보건연구원, 67-192.

박정근 (1998) 열탈착법을 이용한 유기용제 측정분석의 고찰, 한국산업안전공단, 안전보건, 10(10), 68-74.

백남원, 박동욱, 윤충식 (1997) 작업환경측정 및 평가, 1판, 신광출판사.

백성욱 (1998) 대기중 VOC 측정에 있어서 QC/QA의 중요성, 한국대기보전학회, 측정분과회 기술강습회, 58-68.

손연주, 김현옥 (1997) 활성탄관에 포집된 극성 및 비극성 유기용제 분석시 탈착용매 종류에 따른 탈착효율 비교, 한국산업위생학회지, 7(1), 3-18.

오세민, 박정근 (1997) 작업환경 측정방법의 적정화 연구 - 측정대상 확대 및 측정횟수 방법의 개선을 중심으로, 산업보건연구원 연구보고 총람, 6, 3-46.

이은 (1997) '96 화학물질 유통실태조사, 환경부 연구용역과제, 대한화학회 정보화사업위원회, 34-37.

최재성 (1998) 기기분석개론, 서울, 신광문화사, 347-378.

허귀석 (1997) 환경 대기중 VOC의 포집과 분석, 한국대기보전학회, 측정분석분과회 워크샵, 29-41.

Environmental Protection Agency (1997) Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air by Woolfenden, E.A. and McClenny, W.A., Method TO-17, 2nd edition, U.S.

Health and Safety Executive (1992) MDHS 72 (Volatile Organic Compounds in Air), Laboratory Method Using Pumped Solid Sorbent Tubes, Thermal Desorption and Gas Chromatography, Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS), UK.

Hori, H., I. Tanaka, and T. Akiyama (1989) Thermal Desorption Efficiencies of Two-Component Organic Solvents from Activated Carbon, Am. Ind. Hyg. J., 50(1), 24-29.

International Organization for Standardization (1994) Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results, ISO 5725-1, Part 1: General Principles and Definitions, ISO.

International Organization for Standardization (1993) Statistics - Vocabulary and Symbols, ISO 3534-1, Part 1: Probability and General Statistical Terms, ISO, 32-36.

National Institute for Occupational Safety and Health (1995) Guidelines for Sampling and Analytical Methods Development and Evaluation, by Kennedy, E.R., T. J. Fischbach, R. Song, P.M. Eller, and S.A. Shulman (DHHS/NIOSH pub. No. 95-117) Cincinnati, OH. Government Printing Office.

National Institute for Occupational Safety and Health (1994) NIOSH Manual of Analytical Methods, Method No. 1501, 4th ed.

National Institute for Occupational Safety and Health (1996) NIOSH Manual of Analytical Methods, Method No. 2549, 4th ed.

Occupational Safety and Health Administration (1990) Me-

thod Evaluation Guidelines of the Organic Methods Evaluation Branch, OSHA Analytical Methods Manual, 2nd ed., Salt Lake City Analytical Laboratory, OSHA, US.

Perkin Elmer (1991) ATD400 User's Manual.

Taylor, D.G., R.E. Kupel, and J.M. Bryant (1977) Documentation of the NIOSH Validation Tests, National Institute for Occupational Safety and Health, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Publication No. 77-185, 1-12.

Woolfenden, E.A. (1997) Monitoring VOCs in Air Using Pumped Sampling onto Sorbent Tubes Followed by Thermal Desorption-capillary GC Analysis: Summary of Reported Data and Practical Guidelines for Successful Application, J. Air Waste Mana. Assoc., 47, 20-36.

Woolfenden, E.A. (1995) Quality Assurance in Environmental Monitoring, Instrumental Methods, The Perkin-Elmer Corporation GC-418, Germany.