

## 2,4-DNPH와 가스크로마토그래프를 이용한 포름알데히드 분석방법

한국산업안전공단 산업안전보건연구원<sup>1)</sup>

정지연<sup>1)†</sup> · 박승현<sup>1)</sup> · 이광용<sup>1)</sup> · 오세민<sup>1)</sup>

### -Abstract-

#### Analytical method for analyzing formaldehyde using 2, 4-DNPH and gas chromatography/FID, NPD

Jee Yeon Jeong<sup>1)†</sup> · Seung Hyun Park<sup>1)</sup> · Gwang Yong Yi<sup>1)</sup> · Se Min Oh<sup>1)</sup>

Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency<sup>1)</sup>

To develop and evaluate formaldehyde measurement method using 2,4-dinitro-phenylhydrazine (2,4-DNPH) coated sampler and gas chromatography, laboratory test and field test were conducted. Results of this study are as follows. Limit of detection(LOD) of measurement methods, HPLC-UVD, GC-NPD and GC-FID, is 0.008 $\mu\text{g}/\text{ml}$ , 0.060 $\mu\text{g}/\text{ml}$ , 0.472 $\mu\text{g}/\text{ml}$  respectively. Coefficiency of measurement methods, HPLC-UVD, GC-NPD and GC-FID, is 0.008, 0.009, 0.020 respectively. Desorption efficiency of sep-pak exposure aldehyde sampler and sorbent sample tube is 1.05(range : 0.99 - 1.12), 1.02(range : 0.99 - 1.06) respectively. Samples of sorbent sample tube and sep-pak exposure aldehyde sampler turned out to be stored at refrigerator, according to storage test results. Measurement methods of HPLC-UVD, GC-NPD, GC-FID, according to results of precision for the combined sampling and analytical procedure,

became acceptable to OSHA evaluation standard. Field test using exposure chamber met the NIOSH overall uncertainty recommendation(less than 25%). Overall uncertainty of Sepak-HPLC(UVD), Tube - GC(NPD), Tube-GC(FID) is 11.0% - 17.0%.

Consequently gas chromatography(GC-NPD, GC-FID) and high performance liquid chromatography(EPA TO-11) using 2,4-DNPH coated sampler for formaldehyde measurement turned out to be suitable to measure personal formaldehyde exposure at workplaces.

**Key Words :** 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH), Gas chromatography, High performance liquid chromatography, Laboratory test and field test, Limit of detection(LOD), Coefficiency of measurement methods, Precision for the combined sampling and analytical procedure, Overall uncertainty

접수일 : 2000년 1월 15일, 채택일 : 2000년 4월 18일

† 교신저자 : 인천직할시 부평구 구산동 34-6 한국산업안전공단 산업안전보건연구원

Tel) 032-5100-902, Fax) 032-518-0864, E-mail) eong@kosha.net

## I. 서 론

포름알데히드는 무색의 친수성 가스로서 물과 반응하여 포름알린을 쉽게 만들게 되는데, 이러한 포름알린은 플라스틱, 염료, 고무, 접착제제조, 목제품제조, 비료, 농약, 수용성 페인트, 방직업 등 매우 다양한 분야에 사용되는 물질이다. 포름알린의 생산량은 미국의 경우 모든 산업화학물질 생산량 순위 중 23위를 차지하고 있으며 그 생산량은 약 250만톤 정도이고(1988년 기준), 일본의 경우 약 150만톤 정도(1996년 기준)이며 우리나라의 경우 산업화학물질 제조량 순위 35위로 그 생산량은 약 27만톤(1997년 기준)에 달하고 있다(ACGIH, 1995; CIS, 1998; KISCO, 1998; 대한화학회, 1997). 포름알데히드는 상기도, 눈 등의 점막과 피부에 자극을 일으키는 물질이며, 미국산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygiene Association, ACGIH)에서는 포름알데히드를 발암성 추정물질로 분류하여 A2그룹으로 그리고 미국국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서는 발암성물질(Ca)로 분류하고 있다(ACGIH, 1999; NIOSH, 1997). 포름알데히드의 노출기준(TLV)을 살펴보면 우리나라가 8시간 시간가중평균노출기준(TLV-TWA)으로 1 ppm, 단시간노출기준(TLV-STEL) 2 ppm으로 규정하고 있다. 그러나 NIOSH의 경우 8시간 시간가중평균 권고기준(Recommended Exposure Limit, REL)의 경우 0.016 ppm, 그리고 최고노출권고기준으로 0.1 ppm을 제안하고 있다. ACGIH에서 권고하고 있는 기준을 보면 8시간 시간가중평균허용기준이나 단시간 허용기준은 없고 최고노출기준(TLV-C)으로 0.3 ppm으로 규정하여 우리나라 보다는 엄격한 기준을 권고하고 있는 상태이다(노동부, 1998; ACGIH, 1999; NIOSH, 1997). 현재 국내·외적으로 사용되고 있는 포름알데히드 측정방법을 살펴보면 표 1과 같다(NIOSH, 1994; OSHA, 1990; EPA, 1988; APHA, 1977).

Table 1. Measurement method of formaldehyde in air

Method	Sampler	Instrument
NMAM 3500	Impinger	UV-VIS
NMAM 2541	Tube	GC-FID
OSHA 52	Tube	GC-NPD
EPA TC5	Impinger	HPLC-UV
EPA TO11	cartridge	HPLC-UV
APHA 115	Impinger	UV-VIS or GC-FID
APHA 116	Impinger	UV-VIS
APHA 117	Impinger	UV-VIS

공기중 포름알데히드 측정방법 중 시료채취기로서 임핀저를 사용하는 액체포집 방법의 경우 지역시료 채취는 용이하나 개인노출량을 측정하기에는 매우 어려운 단점이 있다. 따라서 개인노출정도를 측정하기에 편리한 방법은 미국국립산업안전보건연구원(National Institute of Occupational Safety and Health, NIOSH)에서 개발한 NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAM) 2541 과 Occupational Safety and Health Administration (OSHA)에서 개발한 52번 방법이 있다. 이 방법들은 XAD-2에 10% 2-Hydroxymethyl -piperidine(10% 2-HMP)를 코팅시켜 튜브에 충전시킨 후, 흡착관 형태로 만든 것이다. 포름알데히드의 경우 가스상 물질로 분자량이 너무 적기 때문에 자체로는 가스크로마토그래프(gas chromatograph)를 이용하여 분석할 경우 감도가 매우 낮다. 따라서 다른 물질과의 유도체를 만들어 분석하게 되는데, NMAM 2541과 OSHA 52번 분석방법이 이에 해당하는 방법들이다. 즉 공기중의 포름알데히드를 포집하여 포름알데히드의 옥사졸리딘 유도체를 형성시킨 후, 이를 가스크로마토그래프를 이용하여 분석하는 방법이다. 그러나 이 방법의 단점은 비록 유도체를 분석한다고는 하지만 감도가 낮아 분석이 쉽지 않다는 것이다. 따라서 저 농도의 포름알데히드를 분석하기 위해 2-HMP 대신에 2, 4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH)를 이용한 방법이 개발되었다. 포름알데히드와 2,4-DNPH간의 반

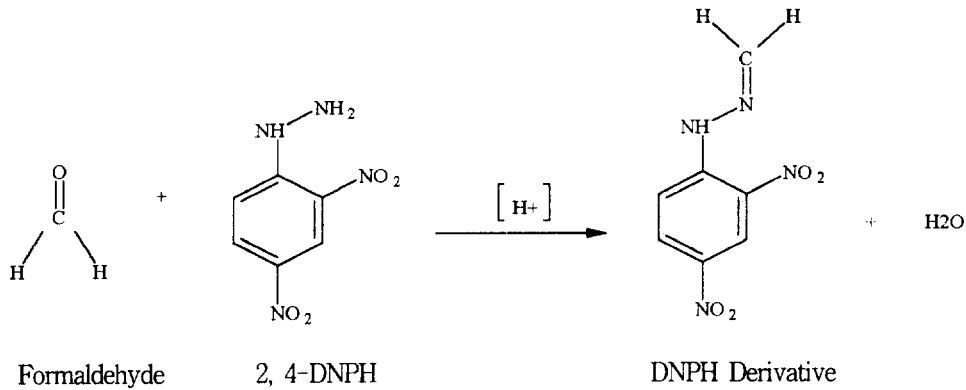


Fig. 1. Derivatization of formaldehyde with 2,4-DNPH.

응은 그림 1과 같이 매우 특이적이고 안정한 상태의 2,4-DNPH-포름알데히드 유도체를 생성하는 것으로 알려져 있다(Beasley et al., 1980). 2,4-DNPH와 포름알데히드간의 유도체화합물을 분석하는 방법으로 지금까지 보고된 방법으로는 전자포획검출기(electron capture detector, ECD)를 이용한 가스크로마토그래프분석법, 자외선검출기(ultraviolet detector)를 이용한 고성능액체크로마토그래프법이 보고 되어 있다(Anderson, 1979; Beasley et al. 1980). 이 중 자외선검출기를 이용한 고성능액체크로마토그래프를 채택한 것이 미국 환경보호청(Environmental Protection Agency, EPA)의 최근 포름알데히드 측정방법인 TO5 과 TO11 방법이다.

그러나 개인시료채취가 용이할 것으로 보이는 EPA TO11방법의 경우, 분석방법 자체가 대기분야 측정을 목적으로 개발된 것이기 때문에 주 측정대상이 주로 산업장의 작업환경인 산업위생분야에 곧바로 사용하기에는 무리가 있다. 따라서 본 연구에서는 1) EPA TO11 방법이 작업환경분야의 분석방법으로 적합하지 여부 평가와, 2) 2,4-DNPH가 코팅된 실리카겔관을 이용하여 시료를 채취한 후, 가스크로마토그래프를 이용하여 포름알데히드를 분석하는 방법을 개발함으로써, 포름알데히드에 노출되고 있는 근로자에 대한 신뢰성 있는 개인노출평가 수단을 제공하고자 한다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재료 및 분석기기 조건

EPA TO11 방법을 평가하기 위해 사용한 시료채취기구는 미국 Waters사 제품(Waters Sep-pak xposure aldehyde sampler, part No. WAT047205)으로 실리카에 2, 4-DNPH가 코팅된 것이며, 흡착제의 양은 300 mg 한 층으로 구성되어 있다. 시료채취기의 단면구조는 그림 2와 같다.

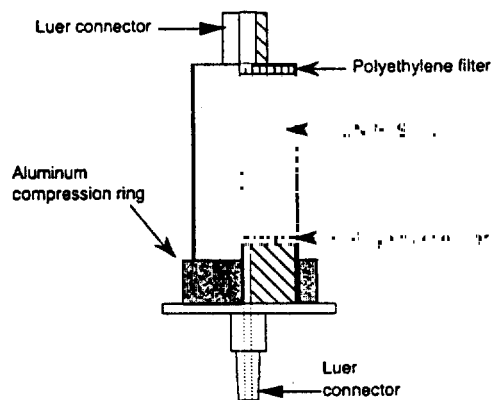


Fig. 2. Sampler cutaway view.

가스크로마토그래프 분석방법 개발에 사용한 시료 채취 기구는 미국 SKC사 제품으로(Sorbent sample tube, Cat. No. 226-119), Waters사 제품과 같이 실리카에 2, 4-DNPH가 코팅되어 있으나 흡착튜브가 앞 층과 뒤 층으로 구분되어 300/150 mg으로 구성되어 있는 점이 다르다. Sep-pak xposure aldehyde sampler의 경우 한 층으로 구성되어 있기 때문에 시료 파과 여부를 판단하기가 곤란한 점이 있지만 sorbent sample tube의 경우 앞 층과 뒤 층으로 구분되어 있기 때문에 시료 채취시 시료가 파과 되었는지 여부를 판단하기가 용이하다. 검량선 작성을 위해 사용한 포름알데히드-2,4 -DNPH 유도체는 합성하여 사용하였으며(Appendix), 합성된 유도체의 순도는 HPLC 와 미국 Supelco사 제품의 표준용액(103 µg/ml, Formaldehyde - DNPH Cat. No. 47177)을 이용하여 보정하였다. 탈착용매로는 acetonitrile(EM

Science, HPLC grade)을 사용하여 Sep-pak xposure aldehyde sampler의 경우 EPA TO11 방법에 따라 시료채취기로부터 양쪽 마개를 제거한 후 주사기에 탈착용매인 acetonitrile 10 ml를 취해 시료채취시의 공기 흡입방향과 반대방향으로 결합시킨 후, 10 ml 마개가 있는 용량 플라스크에 서서히 주사기 피스톤을 밀어 넣으면서 탈착시켰다. 용량 플라스크의 눈금을 이용하여 정확히 10 ml가 되게 한 후 용량플라스크의 막개를 막고 흔들어 완전히 혼합시킨 후 시료로 사용하였다. Sorbent sample tube의 경우 앞 층과 뒤 층을 분리하여 각각 4 ml 바이얼에 넣은 후 2 ml 탈착용매를 넣고 30분 정도 교반 시키면서 탈착시켰다. 분석에 사용한 HPLC(waters 2690, Alliance, USA)의 분석조건은 표 2와 같다.

2,4-DNPH와 포름알데히드 유도체를 분석하기 위해 개발한 가스크로마토그래프의 분석조건은 표 3과 같다.

Table 2. HPLC analytical conditions for formaldehyde-2,4-DNPH derivative

Parameter	Analytical condition
Column	Nova-pak C <sub>18</sub> 3.9×150 mm
Mobile phase	45 : 55 acetonitrile/water
Flow rate	1.3 ml/min
Injection volume	20 µl
Detection	UV-VIS absorbance detector
Detection λ	360 nm

Table 3. GC analytical conditions for formaldehyde-2,4-DNPH derivative

Instrument	Parameter	Analytical condition
GC-FID*	Column	HP-1(5 m ×0.83 mm ×2.65 µm)
	Column temp.	140 °C
	Injetcor temp.	220 °C
	Carrier gas and flow rate	He, 18 ml/min
	Detector temp.	220 °C
	Split ratio	3 : 1
	Injection volume	2 µl
GC-NPD**	Column	HP-1(5 m ×0.83 mm ×2.65 µm)
	Column temp.	140 °C
	Injetcor temp.	220 °C
	Carrier gas and flow rate	He, 18 ml/min
	Detector temp.	220 °C
	Split ratio	10 : 1
	Injection volume	1 µl

\* GC-FID : Gas chromatograph-flame ionization detector

\*\* GC-NPD : Gas chromatograph-nitrogen phosphorus detector.

유도체에 대한 가스크로마토그래프 분석감도가 낮기 때문에 일반적인 유기용제 분석에 사용하는 split ratio인 100 : 1 대신에 GC-FID의 경우 3 : 1, GC-NPD의 경우는 10 : 1를 사용하였다. 칼럼의 경우 캐필러리 칼럼을 사용하였는데, 일반적으로 사용되는 칼럼 길이 보다는 훨씬 짧고(5 m), 내경이 큰 것(0.83 mm)을 사용하였다. 이는 포름알데히드 자체는 분자량이 30정도로 적지만 2,4-DNPH와 유도체를 형

성하면 분자량이 200을 넘어 머무름시간(retention time)이 너무 길어지고 분리가 잘되지 않기 때문이다. 또한 칼럼을 흐르는 운반가스의 속도도 일반적인 물질 분석시에 사용하는 것보다는 훨씬 높은 18 ml/min을 사용하였다. HPLC, GC-FID, GC-NPD로 얻은 포름알데히드 유도체에 대한 크로마토그램은 그림 3과 같다.

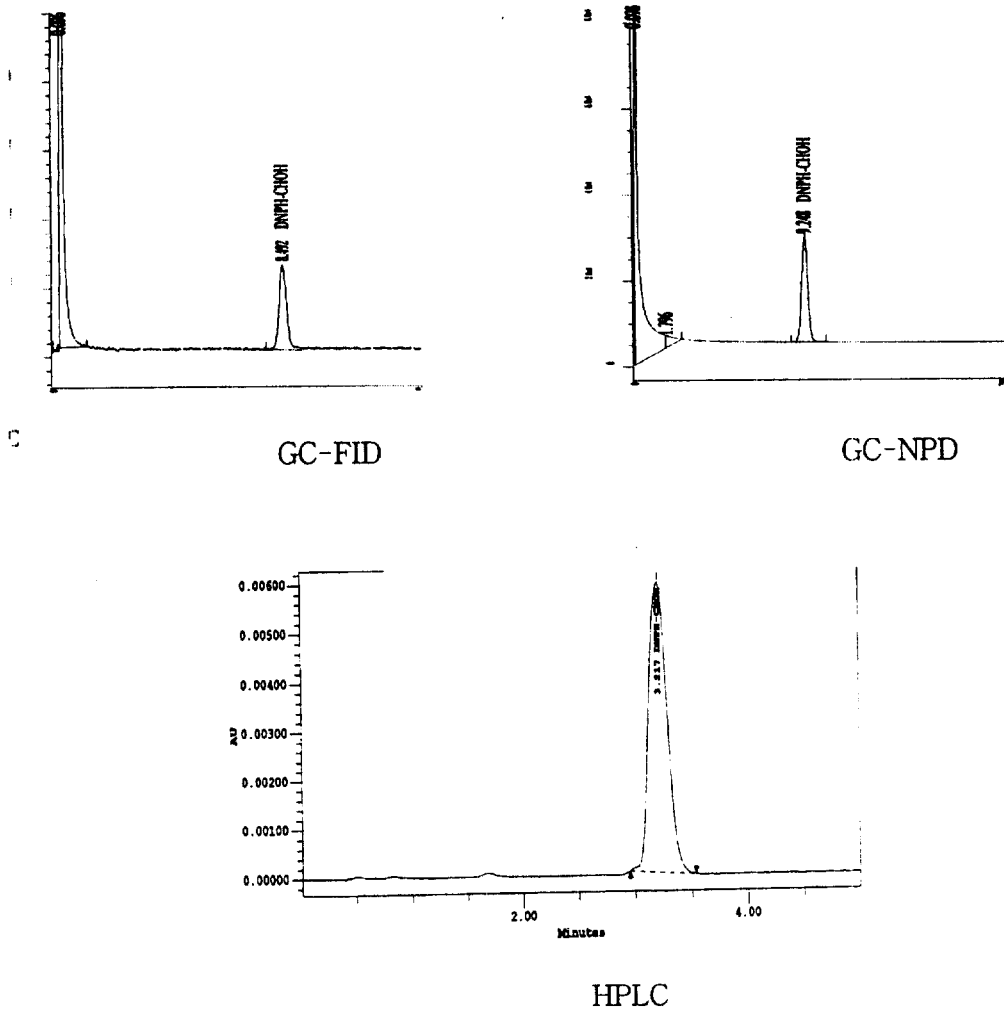


Fig. 3. Typical Chromatogram of formaldehyde derivative.

## 2. 방법 및 연구내용

신뢰성 있는 측정 및 분석방법을 개발 또는 평가하기 위해서는 일반적인 평가기준이 있어야 한다. 이러한 평가방법들은 크게 두 부분으로 나뉘는데 실험실 평가(laboratory test)와 현장평가(field test)가 있다. 구체적인 연구내용은 다음과 같다.

### 1) 실험실 평가(laboratory test)

#### (1) 검출한계 및 정량한계

본 연구에서 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 NIOSH에서 제시한 방법에 따라 산출하였다(NIOSH, 1995). 표준용액(103 µg/ml)을 사용하여 가능한 낮은 농도로 공시료를 포함하여 6개의 시료를 제조하여 분석하였다. 이들시료를 분석하여 시료량과 이에 대한 반응(면적)간의 선형회기식(linear regression equation,  $Y = bX + a$ )과 이 회기방정식의 표준오차(standard error, SE)를 구한 후 식 1과 같이 검출한계 즉 LOD를 계산한 다음 이 값과, 가장 낮은 표준용액의 시료량, X-절편(Y-절편이 음수인 경우)중 가장 높은 값을 최종 LOD로 제시하였다. 최종 LOD값이 구해지면 식 (2)에 따라 정량한계 즉 LOQ값을 구하여 제시하였다.

$$LOD = 3 \cdot S_y / b \quad \text{..... (1)}$$

$$LOQ = 3.33 \cdot LOD \quad \text{..... (2)}$$

$$S_y = [\sum(Y_{ci} - Y_i)^2 / (N-2)]^{1/2}$$

$Y_{ci}$  : 회기방정식에 의해 구한 각 시료량에 대한 반응값

$Y_i$  : 각 시료량에 대한 반응값

N : 표준용액 시료수

b : 회기방정식의 X 계수

#### (2) 분석과정의 정밀도(precision of analytical procedure)

분석과정의 정밀도는 표준용액의 반복분석으로 얻어진 분석값의 통합변이계수(pooled coefficient of

variation)로 결정하였다. 포름알데히드의 노출기준 1 ppm에서 24 ℓ 정도 시료채취시 농도(약 36 µg)의 0.5 - 2배 사이에서 실시하였다. 3개 농도수준에서 각각 6회 반복 측정하였으며 다음 식에 따라 정밀도를 평가하였다.

$$CV = \sqrt{(\sum f_i(CV_i)^2) / \sum f_i} \quad \text{..... (3)}$$

CV = 통합변이계수(pooled coefficient of variation)

CV = 표준편차/평균, 변이계수

$f_i$  = 자유도(시료수-1)

$i$  = 농도수준

#### (3) 정확도

정확도 평가는 탈착효율(desorption efficiency)을 가지고 평가하였으며 그 기준은 OSHA에서 제시하는 방법에 따라 수행하였다(OSHA, 1989). 포름알데히드의 노출기준 1 ppm에서 24 ℓ 정도 시료채취시 농도(약 36 µg)의 0.5 - 2배 사이에서 실시하였다. 각 분석방법별로 3개의 농도수준에서 각 농도별로 6개의 첨가시료(spiked sample)를 만들었으며, 이를 하룻밤 정도 실온에서 방치한 후 분석하였다. GC-FID, NPD 분석방법에 사용한 Sorbent sample tube의 경우 뒤 층을 제거하고, 앞 층에 시료를 첨가하였으며, HPLC-UVD 분석방법에 사용한 Sep-pak xposure aldehyde sampler의 경우 한 층으로 구성되어 있기 때문에 공기흡입방향에서 시료를 첨가하였다. 탈착효율을 구하는 공식은 식 (4)와 같다.

탈착효율(desorption efficiency, %)

$$= (\text{분석량} / \text{첨가량}) \times 100 \quad \text{..... (4)}$$

#### (4) 저장효과(effect of storage)

시료채취기에 약 36 µg의 포름알데히드를 마이크로시린지를 이용, 주입하여 첨가시료를 만들었다. Sorbent sample tube의 경우 앞 층에 시료를 첨가하

여 총 96개를 만들었으며 이 중 48개는 GC-FID 분석방법에 사용하였고, 나머지 48개는 GC-NPD 분석방법에 사용하였다. Sep-pak xposure aldehyde sampler의 경우 300 mg 한 층으로만 되어있기 때문에 공기 흡입방향에서 시료를 주입하여 48개의 시료를 만들어 HPLC-UVD 분석방법에 사용하였다. 각 분석방법에 따른 시료 중 6개의 시료는 당일 분석하였고, 나머지 시료는 21개씩 2개 묶음으로 나누어 실온(24 - 30℃) 과 냉장고(4℃)에 보관하면서 분석하였다. 분석기간은 시료 조제일로부터 3, 6, 9, 12, 15, 26 일 간격으로 각 묶음에서 무작위로 3개의 시료를 꺼내 탈착효율을 평가하였다. 저장효과의 경우 시료가 흡착된 흡착제의 시간 경과와 보관방법에 따른 안정성을 검증하기 위해 실시하는 실험이다. 그러나 이 저장효과의 자료를 시료채취 및 분석과정 전체정밀도 평가에 이용하기 위해서는 GC-FID 분석방법이나 GC-NPD 분석방법 둘 다 동일한 흡착튜브관을 사용하는 방법임에도 불구하고 따로 따로 저장효과 평가를 실시하였다.

(5) 시료채취 및 분석과정의 전체정밀도 평가 (precision for the combined sampling and analytical procedure)

시료채취 및 분석과정의 전체 정밀도(overall precision)는 OSHA에서 제시하는 평가방법에 따라 평가하였다(OSHA, 1989). 전체적인 과정을 설명하면 다음과 같다.

- 저장효과 평가를 위해 사용한 자료를 이용하였다.
- 실온과 냉장보관시의 경과시간(날짜)을 X축으로, 이에 따른 탈착효율을 Y 값으로 하여 시간과 탈착효율 간의 관계를 그래프를 각각 그린다.
- X값과 Y값에 대한 회기방정식을 실온보관 및 냉장보관 경우를 각각 구한다.
- 이 회기방정식을 이용하여 시간경과에 따른 실제 탈착효율(Yobs)에 해당하는 추정 탈착효율(Yest)을 구한다.
- 다음 식에 의해 추정표준편차(standard error of

estimate, SEE)를 구한다.

$$SEE = [(\sum(Yobs - Yest)^2 / (n - k))]^{1/2} \text{-----} (5)$$

n = 자료수,

k = 2(일차회기방정식의 경우) 또는 3(이차회기방정식의 경우)

- 시료채취 및 분석과정의 전체정밀도 즉 전체표준오차(total standard error)를 다음 식에 따라 계산한다.

$$SEE = [(SEE)^2 + (SP)^2]^{1/2} \text{-----} (6)$$

SP = 시료채취용 펌프의 변이, 일반적으로 5%를 사용함.

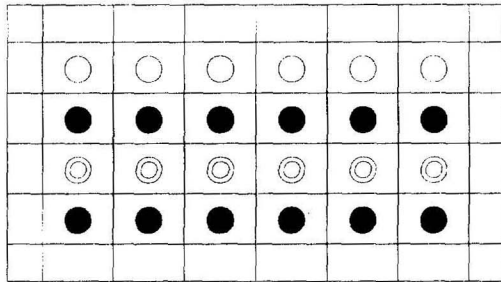
- 95% 신뢰구간 즉  $\pm 1.96 \times SEE$  구한다 ---(7)
- 회기방정식에 의한 추정 탈착효율과 전체표준오차의 95% 신뢰구간을 가지고 분석방법의 채택여부를 평가한다.

## 2) 현장평가(field test)

### (1) 노출챔버(exposure chamber)

현장평가의 경우 실험실내에서만 이루어진 평가와는 달리, 다른 많은 정보를 제공한다. 왜냐하면 실험실적으로는 실제현장과 같은 조건을 인위적으로 만들기가 거의 불가능하기 때문이다. 현장평가의 경우 개인시료 또는 지역시료를 채취하여 평가한다. 지역시료의 경우 현장정밀도(field precision)와 편차(bias)추정에 대한 정보를 제공하고, 개인시료의 경우 현장정밀도나 편차뿐만 아니라 개인시료채취의 용이성에 대한 평가도 가능하다. 지역시료를 이용한 현장평가의 경우 시료채취시 공기가 동일한 성질의 공기(homogeneous atmosphere)이어야 하기 때문에 일반적으로 노출챔버(exposure chamber)를 제작하여 사용한다. 따라서 본 연구에서도 노출챔버를 제작하여 사용하였다. 지역시료에 의한 현장 평가시 최소한 6개 이상의 시료를 채취하도록 NIOSH에서는 제안하고 있다(NIOSH, 1995). 현장평가에 사용한 폭로챔버는 가로, 세로, 높이가 각각 40 cm x 30 cm x 25 cm로 상부를 제외한 나머지 부분은 모두 밀폐하

였으며, 챔버내에 24개의 시료채취기를 일정한 간격으로 배치할 수 있도록 제작하였다(그림 4). 시료채취용 노출챔버는 1.2 m 높이의 시료채취대 위에 놓고 시료를 채취하였다.



- : Impinger, ● : Sorbent sample tube,
- ⊙ : Sep-Pak Xposure aldehyde sampler

Fig. 4. Top view of sampler placement in the exposure chamber.

### (2) 대상사업장

현장평가 대상사업장은 3개 사업장이었다. A사의 경우 포름알데히드 제조사업장으로 포름알데히드 수지 저장탱크 상부인 투시창 입구 근처에서 측정하였고, B사의 경우 종이에 메라민수지 및 페놀수지등을 함침시킨후 건조→성형→절단 등의 공정을 거쳐 메라민 화장판을 만드는 회사로서, 함침조 위치에서 지역시료를 채취하였다. C사의 경우 포름알데히드가 포함된 수지접착제를 분쇄된 목재입자에 도포 한 후 열압프레스를 가하여 집착시켜 MDF를 생산하는 공

정으로, 열압프레스 부근 측면위치에서 시료를 채취하였다. 시료채취 대상사업장의 작업장내 온도 및 습도는 각각  $27 \pm 6^\circ\text{C}$ ,  $60 \pm 15\%$  이었다.

### (3) 측정 및 분석

시료채취용 펌프는 저유량 펌프로서 개인시료채취기(Gilian Low Flow Sampler, Gilian Instrument Corp., USA)을 사용하였다. 모든 펌프는 시료채취 전, 후에 유량보정을 실시하였고 유량은 약 0.2 l/min을 유지하였다. 시료채취시간은 약 6시간 정도 시료를 채취하였으며 시료채취시의 시료채취기 방향은 모두 같은 높이에서 상부를 향하도록 하였다. 미국국립산업안전보건연구원 공정시험방법인 임핀저를 이용한 포름알데히드 측정법, NMAM 3500번을 기준 측정법으로 선정하여 다른 3가지 측정법과의 비교평가를 실시하였다. 한번 측정평가 하는데 필요한 시료채취기의 수는 표 4에 제시된 바와 같이 자외선-가시광선 분광광도계법로 분석하기 위한 임핀저 6개, 가스크로마토그래프의 경우 불꽃이온화검출기(FID)로 분석하기위한 Sorbent sample tube 6개와 질소, 인검출기(NPD)로 분석하기위한 Sorbent sample tube 6개, 그리고 고성능액체크로마토그래프법 분석용 Sep-pak xposure aldehyde sampler 6개 등 총 24개였다. 채취된 시료는 냉장 보관하였으며 1주일 이내에 분석하였다.

분석자료는 SAS(version 6.12, SAS institute inc.)를 이용하여 분석하였다.

Table 4. Sampler type and number according to analytical methods

Sampler type	No of sampler	Analytical method
Impinger	6	UV-VIS spectrometer
Sorbent sample tube	6	GC-FID
Sorbent sample tube	6	GC-NPD
Sep-pak sampler	6	HPLC-UVVD
Total	24	



### III. 결과 및 고찰

#### 1. 검출한계 및 정량한계

표준용액(103  $\mu\text{g}/\text{ml}$ )을 사용하여 각 분석방법별로 작성한 검량선의 표준용액 농도범위 및 표준용액 농도와 분석기기 반응면적간 선형관계를 나타내는 상관계수( $r^2$  value)는 표 5와 같다.

표 5의 상관계수를 보면 GC-FID의 경우가 0.9995으로 GC-NPD의 0.9998, HPLC-UV의 0.9999에 비해 약간 낮으나 전체적으로 포름알데히드 유도체와 분석기기 반응간에는 양호한 선형관계를 나타내고 있음을 알 수 있다. 분석방법으로 산출한 검출한계 및 정량한계는 표 6과 같다.

분석방법별로 본 검출한계는 HPLC-UVD가 0.008  $\mu\text{g}$ 으로 가장 낮았고, GC-FID의 경우가 0.472 $\mu\text{g}$ 으로 분석방법간의 검출한계는 많은 차이가 있었다. NMAM 2539번과 OSHA 52번의 포름알데히드 분석방법은 본 연구에서 사용하는 2, 4-DNPH대신에 2-HMP(2-hydroxymethylpiperidine)을 사용하여 포름알데히드와의 유도체 반응을 일으켜 분석하는 것으로, NMAM 분석방법의 분석기기는 GC-FID이고

OSHA의 경우는 GC-NPD이다. NMAM 2539 분석방법의 경우 포름알데히드 검출한계는 2  $\mu\text{g}/\text{sample}$ 이다. 본 연구 분석방법중의 하나인 GC-FID 분석방법 검출한계인 0.472  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 를 NIOSH와 같은 단위인 시료당 검출량으로 변환하면, 시료를 2 ml로 acetonitrile로 탈착시키는 방법이므로 0.944  $\mu\text{g}/\text{sample}$ 이 된다. 이 검출한계는 NMAM 2539번보다는 낮은 값을 알 수 있다. OSHA 52번의 경우는 0.39  $\mu\text{g}/\text{injection}$ 으로 보고되어 있으며, 본 연구에서 결과는 GC-NPD 경우 검출한계는 0.060  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 였다. OSHA의 경우 1회 시료주입량은 0.8  $\mu\text{l}$ 였고 본 연구에서는 1  $\mu\text{l}$ 의 시료를 주입하였기 때문에 시료 주입량에 있어서 약간의 차이는 나지만 이를 고려하더라도 본 연구방법의 검출한계가 낮음을 알 수 있었다. 따라서 유도체시약으로 2-HMP를 사용하는 기존의 NMAM 2539, OSHA 52 분석방법보다는 2,4-DNPH를 사용하여 포름알데히드를 분석하는 방법의 검출한계가 낮은 것으로 판단된다. 시료채취유량 0.2 l/min으로 4시간 측정한다고 가정하고, 분석방법에 따른 탈착용매의 양(GC-FID, NPD : 2 ml, HPLC : 10 ml)과 각 분석방법간의 정량한계를 이용하여 측정 가능한 작업환경 공기 중 포름알데히드농도를 추정해보면, GC-FID 분석방법이 66  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , GC-NPD가

Table 5. Standard concentration range and  $r^2$  value of formaldehyde according to analytical methods

Analytical method	Concentration range( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	$r^2$ value
GC-FID	0 ~ 3.76	0.9995
GC-NPD	0 ~ 3.76	0.9998
HPLC-UVD	0 ~ .470	0.9999

Table 6. LOD and LOQ of formaldehyde according to analytical methods

Analytical method	LOD( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	LOQ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )
GC-FID	0.472	1.572
GC-NPD	0.060	0.198
HPLC-UVD	0.008	0.026

8.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 그리고 HPLC-UVD분석방법이 5.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이 된다. 현재 우리나라의 포름알데히드 노출기준이 1.5  $\text{mg}/\text{m}^3$ 이므로 이 방법들을 이용한다면 노출기준의 0.1배 이하 수준에서도 포름알데히드를 측정 가능함을 알 수 있다.

## 2. 분석방법에 따른 정밀도 평가

포름알데히드의 노출기준 1 ppm에서 24  $\ell$  시료채취시 농도(약 36  $\mu\text{g}$ )의 0.3 - 2.1배 사이에서 실시한 분석방법에 따른 정밀도 평가결과는 표 7, 8, 9와 같

다. 정밀도 평가결과에 이용한 통합변이계수는 식(3)에 의해 계산하였다. 분석방법간의 정밀도 평가결과인 통합변이계수를 살펴보면 GC-FID방법이 0.020, GC-NPD방법이 0.009, HPLC-UVD방법은 0.008로 나타났다. GC-FID의 정밀도는 다른 두 방법보다는 약 2배정도 변이가 크게 나타났고, GC-NPD방법과 HPLC-UVD방법간에는 별 차이가 없었다. 이는 정밀도 평가자료의 면적값에서 알 수 있는 것처럼 2, 4-DNPH와 포름알데히드와의 유도체화합물이 GC-FID에서 그 감도가 상대적으로 낮기 때문인 것으로 판단된다.

Table 7. Precision data of GC-FID method on analyzing formaldehyde-DNPH derivatives

X target conc. 36 $\mu\text{g}/\text{sample}$	0.36X 12.92 $\mu\text{g}/\text{sample}$	0.72X 25.83 $\mu\text{g}/\text{sample}$	1.43X 51.65 $\mu\text{g}/\text{sample}$
	6012	12560	26502
	6003	12770	26055
	5698	12168	25365
	5739	12215	26196
	5874	12181	26107
	5743	12396	26682
Mean	5844.83	12381.67	26151.17
SD	139.24	243.52	455.22
CV	0.024	0.020	0.017
Pooled CV	0.020		

Table 8. Precision data of GC-NPD method on analyzing formaldehyde-DNPH derivatives

X target conc. 36 $\mu\text{g}/\text{sample}$	0.36X 12.92 $\mu\text{g}/\text{sample}$	0.72X 25.83 $\mu\text{g}/\text{sample}$	1.43X 51.65 $\mu\text{g}/\text{sample}$
	305158	656116	1377135
	307485	639129	1378246
	310243	642065	1379412
	304587	651587	1374582
	304798	637020	1376591
	312078	651272	1378452
Mean	307391.50	646198.20	1377403
SD	3152.24	7803.10	1705.07
CV	0.010	0.012	0.001
Pooled CV	0.009		

Table 9. Precision data of HPLC-UVD method on analyzing formaldehyde-DNPH derivative

X target conc. 36 $\mu\text{g}/\text{sample}$	0.52X 18.8 $\mu\text{g}/\text{sample}$	1.04X 37.6 $\mu\text{g}/\text{sample}$	2.10X 75.14 $\mu\text{g}/\text{sample}$
	1040048	2150683	4132412
	1048792	2146633	4158792
	1058743	2139892	4174123
	1043742	2149659	4164783
	1074578	2136086	4124768
	1064785	2153775	4111458
Mean	1055115	2146121	4144389
SD	13280.21	6807.01	24981.41
CV	0.013	0.003	0.006
Pooled CV	0.008		

### 3. 탈착효율

정확도 평가를 위해 실시한 탈착효율검정은 포름알데히드의 노출기준 1 ppm에서 24 l 정도 시료채취시 농도(약 36  $\mu\text{g}$ )의 0.5 - 2배 사이에서 실시하였다. 3개 농도수준에서 각 농도별로 6개의 첨가시료(spiked sample)를 만들었으며 이를 하룻밤정도 실온에서 방치한 후 분석하였다. 탈착효율은 식(4)에 의해 계산하였으며 시료채취기 종류에 따른 탈착효율은 표 10, 11과 같다.

3가지 농도수준에서 시료채취기에 따른 탈착효율 결과를 살펴보면 Sorbent sample tube의 경우 102%(범위 : 99.4% ~ 106%, 통합표준편차 : 0.031), Sep-pak xposure aldehyde sampler의 경우 105%(범위 : 99% ~ 112%, 통합 표준편차 : 0.026)로 나타났다. 시료채취기 종류에 따른 탈착효율의 차이는 별로 없었다. 2,4-DNPH 대신에 2-HMP를 이용하여 포름알데히드 유도체를 형성시켜 분석하는 방법인 OSHA 52 번의 경우 평균탈착효율은 0.962, 통합변이계수의 값은 0.0038로 보고되어 있다(OSHA, 1990).

Table 10. Desorption efficiency data of spiked sorbent sample tube

X target conc. 36 $\mu\text{g}/\text{sample}$	0.44X 15.98 $\mu\text{g}/\text{sample}$	0.89X 31.96 $\mu\text{g}/\text{sample}$	1.78X 63.94 $\mu\text{g}/\text{sample}$
	110	95.0	103
Desorption efficiency, %	108	105	101
	100	99.5	99.5
	106	96.5	104.5
	105	103	101.5
	107	98.0	98.0
Average	106	99.4	101.3
Overall average	102		
Pooled CV	0.031		

Table 11. Desorption efficiency data of spiked sep-pak xposure aldehyde sampler

X target conc. 36 µg/sample	0.44X 15.98µg/sample	0.89X 31.96µg/sample	1.78X 63.94µg/sample
	115	103	95.0
Desorption	117	104	100
efficiency,	111	105	100
%	113	104	99.0
	110	102	97.0
	107	101	101
Average	112	103	99.0
Overall average	105		
Pooled CV	0.026		

이 값은 본 연구에서의 결과와 비교해 보면 별 차 2-HMP나, 2,4-DNPH 모두가 안정한 유도체화합물  
 이가 없는 것을 알 수 있다. 이는 유도체화 시약인 을 생성시키기 때문인 것으로 보인다.

Table 12. Storage test data of spiked sorbent sample tube

Storage time (days)	% Recovery							
	refrigerated			average	ambient			average
0	102.5	100.2	103.6	101.2	102.5	100.2	102.3	101.2
0	98.4	104.0	98.6		98.4	104.0	98.6	
3	99.1	103.1	98.9	100.3	99.7	96.0	96.0	97.2
6	96.0	94.4	97.9	96.1	103.6	97.6	102.5	101.2
9	98.1	100.9	99.2	99.4	89.7	94.4	91.0	91.7
12	96.9	99.1	100.5	98.8	88.5	83.2	85.9	85.8
15	105.4	105.8	100.9	104.0	79.0	82.4	82.1	81.2
26	96.8	95.8	94.3	95.6	65.9	65.8	66.1	65.9

Table 13. Storage test data of spiked sep-pak xposure aldehyde sampler

Storage time (days)	% Recovery							
	refrigerated			average	ambient			average
0	99.7	98.4	101.2	99.6	99.7	98.4	101.2	99.6
0	100.3	99.4	98.7		100.3	99.4	98.7	
3	98.7	96.2	97.8	97.6	97.8	98.3	95.9	97.3
6	98.2	97.8	95.4	97.1	96.7	97.1	93.8	95.9
9	94.2	99.8	96.4	96.8	94.3	91.2	93.7	93.1
12	94.7	95.2	93.9	94.6	92.4	89.7	88.7	90.3
15	90.3	89.7	91.5	90.5	70.4	75.4	73.8	73.2
26	82.1	80.5	84.3	82.3	61.2	60.5	65.4	62.4

#### 4. 저장효과(storage effect)

시료채취기구의 시간과 보관장소에 따른 시료의 안정성을 평가하기 위해 실시한 저장효과 평가결과는 표 12, 13과 같다.

Sorbent sample tube의 경우 시료를 냉장 보관했을 경우, 약 한달 정도 평가한 탈착효율에 있어 차이가 별로 없었다. 그러나 실온에 저장한 경우 약 2주 정도는 약 19% 정도의 시료손실이 발생했으며, 26일 정도에서는 그 손실이 약 34%가 발생했다. Sep-pak xposure aldehyde sampler의 경우 한 달 정도 냉장 보관시 17.3% 정도의 시료손실이 일어났으며, 실온 보관한 경우 37.2% 시료손실이 일어났다. Sorbent sample tube 와 Sep-pak xposure aldehyde sampler의 경우 실온 보관시 발생한 시료손실 차이는 별로 없었으나, 냉장보관시는 Sep-pak xposure aldehyde sampler에서 많은 시료손실이 일어났다. Sorbent sample tube 나 Sep-pak xposure aldehyde sampler의 경우 둘 다 실리카겔에 2,4-DNPH가 코팅되어있는 시료채취기이다. 그러나 두 채취기의 구조차이 즉 Sorbent sample tube의 경우 일반 활성탄관과 같은 구조로 되어있으며 시료채취 후에는 양 끝단을 플라스틱 마개로 막게 되는데 밀폐성이 양호한 구조였다. 그러나 Sep-pak xposure aldehyde sampler의 경우 플라스틱 마개로 양 끝단을 막는다는 점에서는 동일하나 밀폐성이 좋지 않은 구조였다. 따라서 이 차이가 시료손실 정도에 크게 영향을 미친 것으로 판단된다. NIOSH의 경우 한달 정도 저장한 후에 실시한 시료의 탈착효율과 최초로 실시한 시료의 탈착효율 간의 차이가 10% 이상일 경우 이 시료는 불안정한 시료라고 평가한다(NIOSH, 1995). Sorbent sample tube나 Sep-pak xposure aldehyde sampler 모두 실온 보관시는 탈착효율의 차이가 10% 이상임을 볼 때 이들 시료는 냉장 보관하여야 할 것으로 판단된다.

#### 5. 시료채취 및 분석과정의 전체정밀도 평가 (precision for the combined sampling and analytical procedure)

저장효과 평가를 위해 실시한 실험결과를 사용하여 시료채취 및 분석과정 전체의 정밀도를 평가하였다. 식 (5)에 따라 추정표준편차를 구했으며, 식(6), (7)에 따라 측정 및 분석과정의 전체 정밀도인 전체 추정오차와 이 전체추정오차의 95% 신뢰구간을 계산하였다. 그림 5, 6, 7, 8, 9, 10은 이를 그래프로 나타낸 것이다. OSHA에서 제시하는 평가기준에 따르면 시간경과에 따른 회기방정식에 의해 추정된 탈착효율이 75% 이상이어야 하고, 전체추정표준오차의 신뢰구간 값이  $\pm 25\%$ 이하이어야 측정·분석방법으로 채택할 수 있다고 제시하고 있으며, 만약 실온에서 시료를 보관하면서 실시한 추정 탈착효율 값이 75% 이하로 떨어지면 시료를 냉장보관하면서 평가하도록 하고 있다(OSHA, 1989). 그림 5, 7, 9에서 알 수 있는 것처럼 실온에서는 시간이 경과하면서 3가지 분석방법 모두 75% 이하로 탈착효율이 떨어지는 것을 알 수 있다. 따라서 냉장 보관하면서 평가한 탈착효율 자료를 가지고 측정 및 분석과정의 정밀도를 평가하였다. 그 결과를 보면 GC-FID 분석방법이 0.065, GC-NPD 분석방법이 0.061, HPLC-UVD 분석방법이 0.052로 나타나 그 차이가 별로 크지 않았으나 HPLC-UVD 분석방법이 정밀도가 가장 좋은 것으로 나타났다. 또한 냉장 보관시 분석방법에 따른 전체추정 표준오차의 95% 신뢰구간 값도  $\pm 10.19 \sim \pm 12.72\%$ 로 나타나 세 방법 모두 OSHA의 평가기준에 적합하였다(OSHA, 1989). 만약 시료채취 후 냉장보관하지 않고 실온에 보관할 경우는 Sorbent sample tube 의 경우 19일 이내에 분석해야하며, Sep-pak xposure aldehyde sampler는 18일 이내에 분석해야 하는 것으로 나타났다.

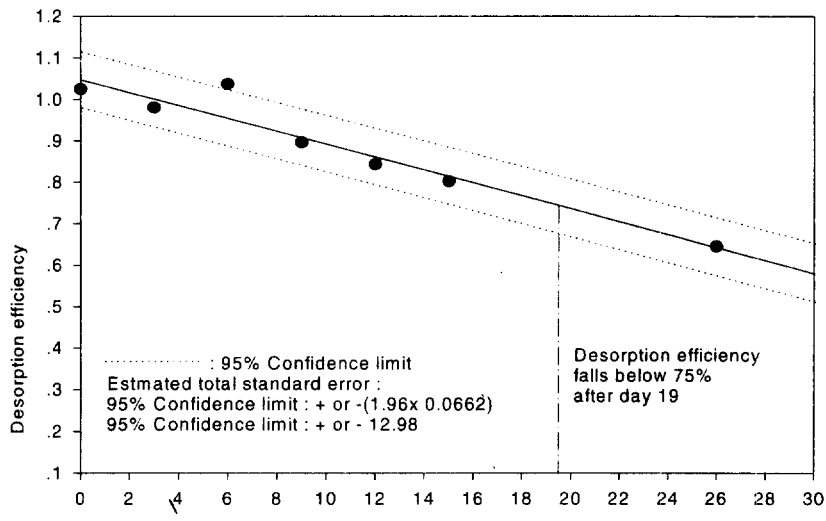


Fig. 5. Graphical representation of ambient storage test data(GC-FID).

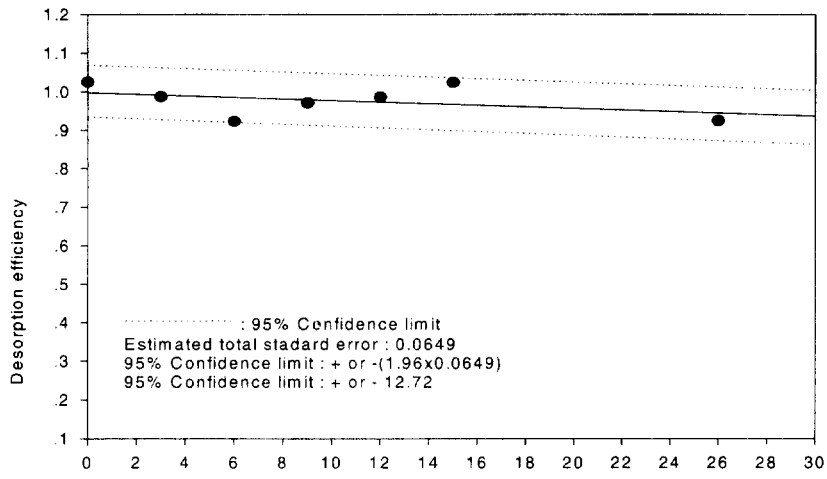


Fig. 6. Graphical representation of refrigerated storage test data(GC-FID).

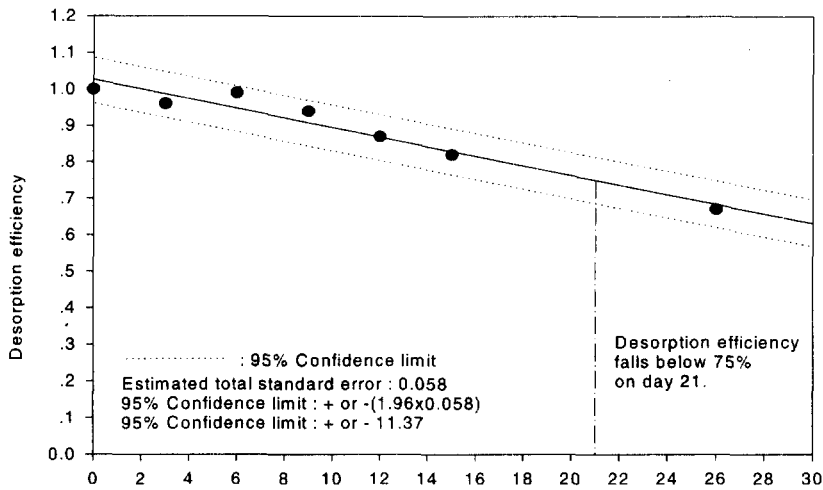


Fig. 7. Graphical representation of ambient storage test data(GC-NPD)

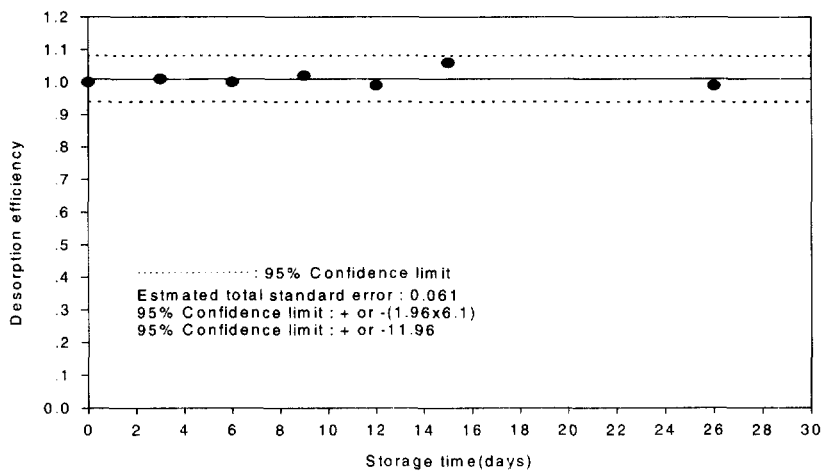


Fig. 8. Graphical representation of refrigerated storage test data(GC-NPD)

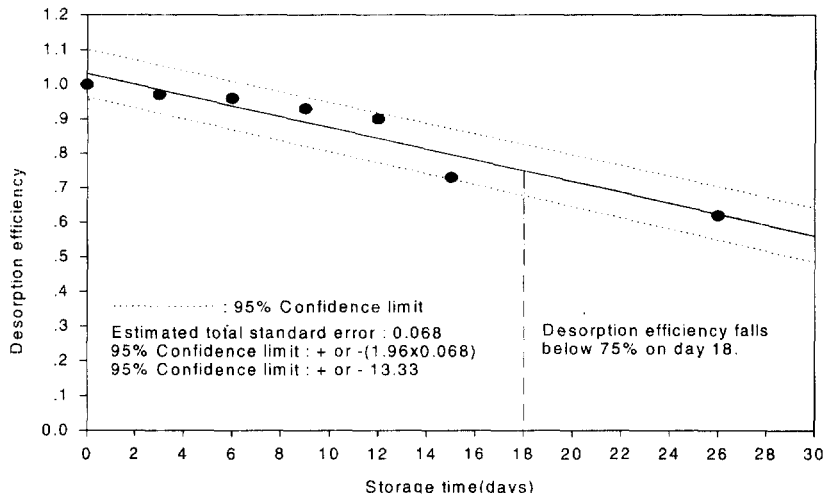


Fig. 9. Graphical representation of ambient storage test data(HPLG)

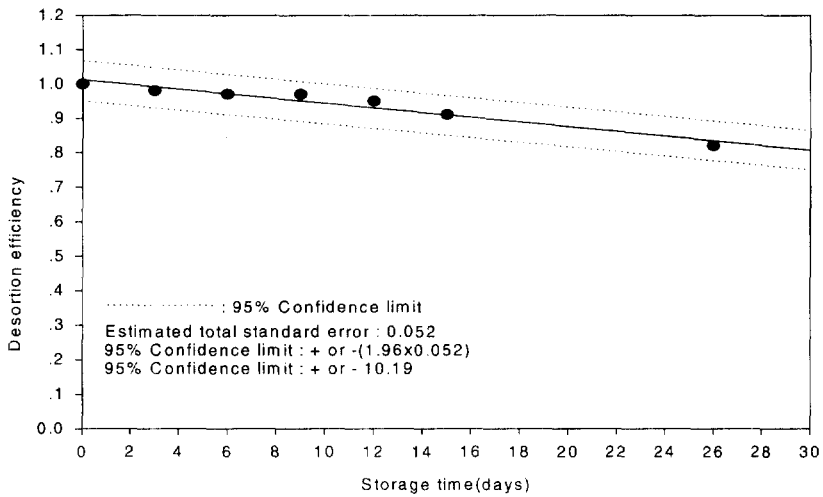


Fig. 10. Graphical representation of refrigerated storage test data(HPLG)



6. 현장평가(field test)결과

노출챔버를 이용한 현장평가 대상사업장 3개소에 대한 측정 및 분석방법에 따른 평가결과는 표 14와 같다.

$$e : \text{Bias} = \frac{\text{Amount Found in test method} - \text{Amount Known in reference method}}{\text{Amount Known in reference method}}$$

$$f : \text{Overall uncertainty} = [ 2(\text{CV}_i) + |\text{BI}| ] \times 100$$

g : Sample size.

NIOSH의 제안에 따르면 노출챔버를 이용한 측정 방법의 현장평가 경우 농도가 가장 낮은 장소에서 가장 높은 장소까지 최소한 3곳 이상을 선택하여 평가 하도록 하고 있다(NIOSH, 1995). 사업장간 포름알데히드의 농도를 살펴보면 C 사업장이 1.738 ppm ~ 1.825 ppm 이었고 A 사업장의 경우 0.608 ~ 0.676 ppm, B 사업장의 경우 0.428 ppm~0.484 ppm으로 나타났다. 노출챔버를 측정방법의 현장 적용성 평가를 위해 사용하는 이유는 시료채취시 각 시료채취기에 유입되는 공기의 질이 일정하게 하도록 하기 위함이다. 왜냐하면 기준이 되는 측정방법과의 차이를 검증하기 위해서는 일단 유입되는 유해물질의 농도가

일정해야 하기 때문이다. 시료채취시의 공기의 질이 일정한지(homogeneous)여부 판단은 반복측정치간의 변이계수로부터 추정할 수 있는데, 그 값이 12.5% 미만이면 시료채취시의 공기질은 일정하다고 추정할 수 있다(Charron et al., 1998). 변이계수(CV)를 살펴보면 2.3% ~ 9.0%로 모두 12.5% 미만으로 나타난 것으로 보아 평가 당시 각 시료채취기로 유입되는 포름알데히드의 농도는 일정 하였던 것으로 판단된다. 편차(bias)의 경우 기준측정방법(Impinger-UV-VIS, NMAM 3500)과 본 연구에서 평가중인 측정방법간의 차이를 나타내는 값으로 아래 식에 의하여 구한 값이다.

$$\text{Bias} = \frac{\text{Amount Found}^a - \text{Amount Known}^b}{\text{Amount Known}}$$

a : 평가대상 측정방법의 평균값,

b : 기준 측정방법의 평균값

편차를 살펴보면, Sep-pak xposure aldehyde sampler-HPLC(UV) 방법이 2.2% ~ 13.1%, Sorbent sample tube-GC(NPD) 방법이 0.5% ~ 5.3%, Sorbent sample tube-GC(FID)가 -2.7% ~ 1.8%로 나타났다. 전체 불확실도(overall uncertainty)는 편차와 변이계수로부터 추정되는 값으로 계산식은 다

Table 14. Results of field test for four formaldehyde sampling and analytical methods

Method	Company														Pooled U (%)	
	A					B					C					
N <sup>g</sup>	Mean (ppm)	CV (%)	Bias <sup>e</sup> (%)	U <sup>f</sup> (%)	N	Mean (ppm)	CV (%)	Bias (%)	U <sup>f</sup> (%)	N	Mean (ppm)	CV (%)	Bias (%)	U <sup>f</sup> (%)		
HP <sup>a</sup>	6	0.676	2.8	11.2	16.8	6	0.484	2.8	13.1	18.7	5	1.825	6.7	2.2	15.6	17.0
GF <sup>b</sup>	6	0.619	6.6	1.8	15.0	6	0.434	5.5	1.4	12.4	5	1.738	9.0	-2.7	20.7	16.0
GN <sup>c</sup>	6	0.640	2.3	5.3	9.9	6	0.442	3.2	3.3	9.7	6	1.795	6.5	0.5	13.5	11.0
IU <sup>d</sup>	5	0.608	8.0			5	0.428	7.1			6	1.786	7.4			

a : Sep-pak xposure aldehyde sampler-HPLC(UVD)

b : Sorbent sample tube-GC(FID)

c : Sorbent sample tube-GC(NPD)

d : Impinger-UV-VIS

음과 같다. NIOSH 평가기준에 따르면 이 값이 25% 미만이어야 측정방법으로 인정하고 있다(NIOSH, 1995).

$$\text{Overall uncertainty} = [ 2(CV_1) + |B_1| ] \times 100$$

각 측정방법간의 전체 불확실도 값을 보면 9.9% ~ 20.7%로 이 값들은 모두 25% 미만으로 나타나 평가대상이 3가지 분석방법 모두 NIOSH 평가기준을 만족하는 것으로 나타났다. 표 15는 기준측정방법과 평가대상 방법들간에 측정농도 차이가 있는지를 알아보기 위한 분산분석 결과이며 그림 11은 측정방법에 따른 포름알데히드농도 값을 그림으로 나타낸 것이다.

분산분석결과 역시 표 21에서 보는 바와 같이, 분석방법에 대한 F 값이 0.03이고, Pr>F(유의확율)이 0.9912로 나타나 유의성이 없는 것으로 나타났다. 즉 측정방법간에 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 평가대상 방법들에 대한 실험실적 평가와 현장평가의 결과를 종합하여 볼 때 Sep-pak xposure aldehyde sampler를 이용한 HPLC분석방법인 EPA TO-11 분석방법의 경우 대기분야 뿐만 아니라 산업위생분야 특히 작업환경측정분야에서도 사용 가능한 방법으로 판단되며, 본 연구에서 제시한 Sorbent sample tube를 이용하여 시료를 채취 한 후 GC-FID 나 NPD를 이용하는 가스크로마토그래프 분석방법 역시 포름알데히드에 노출되는 근로자에 대한 개인시료채취가 용이한 측정·분석방법으로 판단된다.

Table 15. The analysis of variance procedure

Source	DF	Sum of square	Mean square	F value	Pr>F
Method	3	0.1073	0.0358	0.10	0.9617
Error	64	23.7290	0.3708		
Corrected total	67	23.8363			

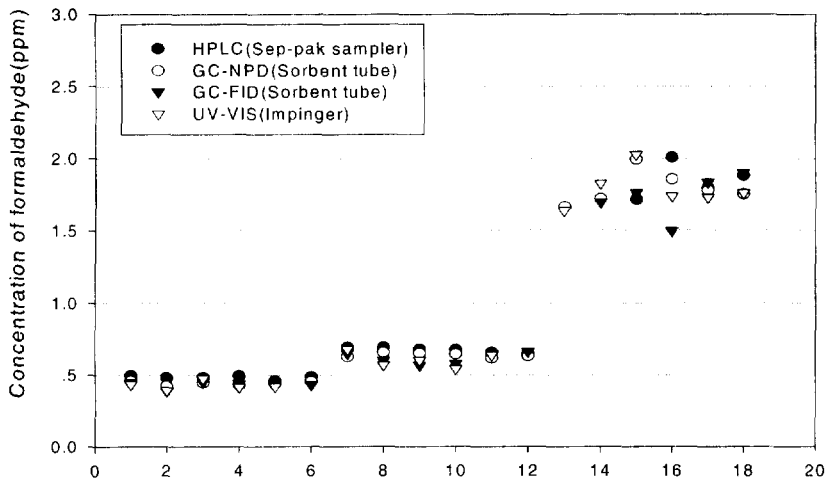


Fig. 11. Distribution of formaldehyde concentration in field test

#### IV. 요약 및 결론

본 연구는 포름알데히드 분석방법에 있어 현재 대기 중 포름알데히드의 측정분석방법으로 사용중인 EPA TO-11 방법(HPLC-UVD)이 산업위생분야에 적용할 수 있는지 여부와, 2,4-DNPH가 코팅된 실리카겔관으로 시료를 채취 한 후 가스크로마토그래프를 이용하여 분석하는 방법(GC-FID, GC-NPD)을 개발하여, 포름알데히드 측정방법으로서의 적합성 여부를 평가하기 위해 실험실 과 현장평가를 동시에 실시하였다. 본 연구결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 2,4-DNPH를 이용한 포름알데히드 유도체 분석방법의 검출한계는 HPLC-UVD가  $0.008 \mu\text{g}/\text{ml}$ , GC-NPD가  $0.060 \mu\text{g}/\text{ml}$ 였으며, GC-FID의 경우가  $0.472 \mu\text{g}/\text{ml}$ 로 나타나 분석방법간의 검출한계는 많은 차이가 있었다. 그러나 이들의 검출한계는 2-HMP를 이용한 포름알데히드 유도체 분석방법인 기존의 분석방법 즉 NIOSH 2539, OSHA 52 분석방법 보다도 검출한계가 낮은 것으로 나타났다.

2. 분석방법간의 정밀도 평가결과인 통합변이계수를 살펴보면 GC-FID방법이 0.020, GC-NPD방법이 0.009, HPLC-UVD방법은 0.008로 나타났다. GC-FID의 정밀도는 다른 두 방법보다는 약 2배정도 변이가 크게 나타났고, GC-NPD방법과 HPLC-UVD 방법간에는 별 차이가 없었다. 이는 2,4-DNPH와 포름알데히드와의 유도체화합물이 GC-FID에서 그 감도가 상대적으로 낮기 때문인 것으로 판단된다.

3. 3가지 농도수준에서 시료채취기에 따른 탈착효율 결과를 살펴보면 Sorbent sample tube의 경우 102%(범위 : 99.4% ~ 106%, 통합표준편차 : 0.031), Sep-pak xposure aldehyde sampler의 경우 105%(범위 : 99% ~ 112%, 통합 표준편차 : 0.026)로 나타났다. 따라서 시료 채취기 종류에 따른 탈착효율 차이

는 별로 없었다.

4. 한달 정도 실온과 냉장 보관하면서 실시한 저장 효과 평가결과 Sorbent sample tube의 경우 냉장 보관시는 탈착효율에 있어 차이가 별로 없었다. 그러나 실온에 보관할 경우 약 2주정도 경과시 약 19%, 26일 정도 경과시는 약 34% 정도 시료 손실이 발생했다. Sep-pak xposure aldehyde sampler의 경우 한 달 정도 냉장 보관시 17.7% 정도의 시료손실이 일어났으며, 실온 보관시는 37.6% 시료손실이 일어났다. 시료 채취기 종류에 따른 이와 같은 차이는 채취기의 구조 차이 즉 Sorbent sample tube가 밀폐성을 유지하기 쉬운 구조이기 때문으로 판단된다. 따라서 Sorbent sample tube나 Sep-pak xposure aldehyde sampler 모두 냉장 보관하여야 할 것으로 판단된다.

5. 시료채취 및 분석과정 전체의 정밀도 평가결과, GC-FID 분석방법이 0.065, GC-NPD 분석방법이 0.061, HPLC-UVD분석방법이 0.052로 나타나 그 차이가 별로 크지는 않았으나 HPLC-UVD 분석방법이 정밀도가 가장 좋은 것으로 나타났다.

또한 냉장 보관시 분석방법에 따른 전체추정표준오차의 신뢰구간 값도  $\pm 10.19\% \sim \pm 12.72\%$ 로 나타나 세 가지 방법 모두 OSHA의 평가기준에 적합한 것으로 나타나 이들 분석방법은 포름알데히드 측정방법으로 적합함을 알 수 있었다.

6. 노출챔버를 이용한 측정방법의 현장평가 결과는 다음과 같다.

기준측정방법(Impinger-UV-VIS, NMAM 3500)과 본 연구에서 평가중인 측정방법간의 차이를 나타내는 편차(bias)의 경우 Sep-pak xposure aldehyde sampler -HPLC(UV) 방법이 2.2%~13.1%, Sorbent sample tube-GC(NPD) 방법이 0.5%~5.3%, Sorbent sample tube-GC(FID)가 -2.7%~1.8%로 나타났다. 또한 전체 불확실도(overall uncertainty)의 경우 9.9%~20.7%로 측정분석방법으로 인정할 수 있는

NIOSH의 평가기준인 25%미만으로 나타났다. 기준 측정방법간과 평가대상방법간의 측정농도 차이를 검증하기 위한 분산분석결과 역시 기준측정방법과 평가대상 방법들간에는 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 평가대상 방법들에 대한 실험실적 평가와 현장평가 결과를 종합하여 불 때 포름알데히드 측정 방법인 EPA TO-11 분석방법의 경우 대기분야 뿐만 아니라 산업위생분야 특히 작업환경분야에서도 사용 가능한 방법으로 판단되며, 본 연구에서 제시한 Sorbent sample tube를 이용하여 시료를 채취 한 후 GC-FID 나 NPD를 이용하는 가스크로마토그래프 분석방법 역시 포름알데히드에 노출되는 근로자에 대한 개인시료채취가 용이한 측정·분석방법으로 판단된다.

## REFERENCES

노동부. 화학물질 및 물리적인자의 노출기준(고시 제 97-65호). 노동부; 1998.

대한화학회. '96 화학물질 유통 실태조사. 대한화학회; 1997.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, sixth ed., Cincinnati, OH: ACGIH; 1995.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists. 1999 TLVs and BEIs: threshold limit values for chemical substances and physical agents, Cincinnati, OH: ACGIH; 1999.

American Public Health Association. Methods of air sampling and analysis 2nd ed., Washington, D.C.: APHA; 1977, pp 300-312.

Anderson, G., K. Anderson. Chemosorption of formaldehyde on amberlite XAD-2 coated with 2,4-dinitrophenylhydrazine. Chemosphere 1979;10:

823-827.

Beasley, Ronald K., Catherine E. Hoffman, Melvin L. Ruppel, Jimmy W. Worley. Sampling of formaldehyde in air with coated solid sorbent and determination by high performance liquid chromatography. Analytical Chemistry 1980;52(7): 1110-1114.

Charron, Kem A. Mark A. Puskar, Steven P. Levin. Field validation of passive monitors for the determination of employee exposure to methylene chloride in pharmaceutical production facility, Am Ind. Hyg. Assoc. J. 1998;59:353 -359.

Chemical Information Service. 한국정밀화학총람. CIS; 1998(312-318쪽).

Environmental Protection Agency: Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, TO5, TO11, NC: EPA; 1988.

Korea Industrial Safety Corporation. Proceeding of the 14th annual conference of APOSHO, KISCO; 1998.

National Institute of Occupational Safety and Health. NMAM, 4th Ed, E-N, method 2541, 3500, Cincinnati, OH: NIOSH; 1994.

National Institute of Occupational Safety and Health. NMAM, 4th Ed, A-D, Cincinnati, OH: NIOSH; 1995. pp 32 -38.

National Institute of Occupational Safety and Health. A NIOSH technical report: guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation, NIOSH Pub. No. 95-117, Cincinnati, OH: NIOSH; 1995.

National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH pocket guide to chemical hazards, DHHS(NIOSH) Pub. No. 97-140, Cincinnati, OH: NIOSH; 1997.

Occupational Safety and Health Administration.

OSHA analytical methods manual: evaluation guidelines of organic methods evaluation branch, Salt Lake City, Utah: OSHA; 1989.

Occupational Safety and Health Administration. Analytical methods manual, 2nd ed., method 52, Salt lake, Utah: OSHA; 1990.

## Appendix

- 1 2 M HCl 용액 1 ℓ 를 조제한다: 진한 염산 172 ml 에 증류수를 서서히 가하여 1 ℓ 의 용액을 제조한다(발열반응이므로 주의가 필요함).
- 2 2, 4-DNPH(97%) 8 g을 정확히 달아 1.에서 조제한 2 M HCl 1 ℓ 용액에 첨가한 후 20 ~ 25 °C에서 한시간 정도 저의면서 포화시킨다.
- 3 0.45 μm, 친수성 여과지를 사용하여 여과한다.
- 4 3.에서 여과된 용액에 2.에서 첨가한 2, 4-DNPH 양보다 2 molar 이상의 포름알데히드 양을 첨가한 후 20~25 °C에서 저으면서 30분에서 1시간 정도 방치한다(2, 4-DNPH를 8g 사용한 경우 37% 포름알데히드 용액은 약 40.4 ml가 필요함).
- 5 진한 노란색의 hydrazone이 침전된 용액을 다시 여과한다. 이 때 2 M HCl 용액 50ml씩 3회 반복하여 hydrazone을 세척하고 난 후 다시 증류수 50 ml씩 사용하여 3회 반복하여 세척한다.
- 6 50 ~ 60 °C에서 필터를 건조시킨다.
- 7 포름알데히드 농도를 표정 한다.  
hydrazone 1μg은 포름알데히드 농도로 약 0.143 μg에 해당하며, 정확한 농도를 HPLC나 다른 표준용액을 사용하여 표정한 후 사용한다.