

흡착관과 탈착용매에 따른 나프탈렌의 탈착효율에 관한 연구

최진희[†] · 조지훈 · 최성봉 · 이권섭 · 신현화 · 양정선

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

Study on desorption efficiency of naphthalene by adsorbing media and desorbing solvent

Jin Hee Choi[†] · Jihoon Jo · Seong Bong Choi · Kwon Seob Lee · Hyun Hwa Shin · Jeong Sun Yang

Occupational Safety & Health Research Institute, Korea Occupational Safety & Health Agency

This study was performed to propose appropriate conditions suited to the analysis of naphthalene by comparing desorption efficiencies under various conditions.

1. As to influence by adsorbing media and desorbing solvent on desorption efficiency of naphthalene, when adsorbed by CCT, o-xylene gave the highest desorption efficiency of $73.96 \pm 0.53\%$ while the lowest of $1.14 \pm 0.03\%$ desorbed by ether. Both XAD-2 and Chromosorb 106 showed around 90% of desorption efficiencies for each solvent, especially desorption efficiencies more than 95% were achieved when adsorbed by Chromosorb 106 and desorbed by CS₂ or o-xylene.

2. Desorption efficiencies descended over the storage period in any condition ($p < 0.05$). For all three adsorbing media, while desorption efficiencies showed no significant difference ($p > 0.05$) between room temperature and refrigeration a day of loading, samples kept in room temperature had higher desorption efficiencies than refrigerated ones in 7 and 14 days with significant difference ($p < 0.05$). Also, desorption efficiencies dropped drastically in 7 days, from that point the decreasing tendency went mild.

3. When respective 1 TLV and 0.1 TLV of naphthalene were spiked on CCT and desorbed by CS₂ ($46.45 \pm 0.59\%$ vs. $30.15 \pm 0.81\%$), o-xylene ($73.96 \pm 0.53\%$ vs. $67.51 \pm 1.34\%$), and ether ($1.14 \pm 0.03\%$ vs. N.D.) desorption efficiencies increased as the amount of loading increased ($p < 0.05$). On the other hand, naphthalene spiked on XAD-2 and Chromosorb 106 indicated no significant difference ($p > 0.05$) in desorption efficiencies between 1 TLV and 0.1 TLV.

In conclusion, in order for favorable desorption efficiencies of naphthalene it is important to select appropriate adsorbing media and desorbing solvent accordingly. The result revealed that adsorbing media of XAD-2 and Chromosorb 106 outperformed CCT and desorbing solvents of CS₂ and o-xylene achieved over 90% of desorption efficiencies when adsorbed on XAD-2 and Chromosorb 106. Also, considering the tendency that desorption efficiencies of naphthalene decrease with time, the samples should be analyzed as soon as possible.

Key Words: Naphthalene, desorption efficiency, storage stability

접수일: 2009년 8월 11일, 채택일: 2009년 11월 30일

† 교신저자: 최진희(대전광역시 유성구 문지동 104-8번지),

Tel: 042-869-0318, Fax: 042-863-8361, Email: bi7942@hanmail.net)

I. 서론

탄소와 수소를 포함하는 화합물 중에서 단일결합으로만 이루어진 화합물을 포화탄화수소라 하고 그 결합 내에 이중결합이나 삼중결합을 가지고 있으면 불포화탄화수소라 한다. 특히 육각형 고리 안에 불포화탄화수소 구조를 가지는 화합물을 방향족탄화수소라 하며 이름에서도 알 수 있듯이 특유의 향이 나는 화합물이 대부분이다. 나프탈렌은 방향족탄화수소 중 육각형 고리 두 개가 이어져 있는 형태의 물질로, 좁이나 해충으로부터 옷이나 물건 등을 보호하는 방충제로 쓰인다. 나프탈렌은 물과 같은 무기용매에는 녹지 않으며 알코올, 벤젠, 에테르와 같은 유기용매에는 잘 녹는다고 알려져 있다.

미국국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH, 이하 NIOSH라 함)에서는 장기간의 실험을 거쳐 물질별로 공정시험법을 제시하고 있으며, 우리나라의 작업환경측정과 분석도 대부분이 NIOSH 공정시험법을 따르고 있다(NIOSH, 1994, 산업안전보건연구원, 2004).

NIOSH 공정시험법에서는 측정값의 정확도를 높이기 위해 공시료와 탈착효율로 측정값을 보정할 것을 명시하고 있다. 탈착효율은 고체흡착관에 채취한 유기용제의 정량시 보정하는데 사용하는 실험값으로 채취에 사용하지 않은 동일한 흡착관에 첨가된 양과 분석량의 비로 표현되어지며, 흡착관의 오염, 시약의 오염, 탈착효율을 보정하기 위한 방법으로 사용되고 있다(백남원 등, 1997). 이러한 탈착효율 실험을 위한 첨가량은 작업장 예상농도 일정범위(0.5~2배)에서 결정된다.

NIOSH에서는 탈착효율이 $100 \pm 25\%$ 범위인 분석방법을 사용하여야 한다고 권고하고 있는데, 특히 극성물질의 경우는 농도에 따라 탈착효율이 크게 변화하고(Posner, 1981), 작업장 공기 중에 함께 존재하는 다른 물질의 구성에 의해서도 탈착효율이 달라진다(Fracchia, 1977)고 알려져 있어 정확한 작업환경 측정값을 산출하기 위해서는 매 작업환경 측정시마다 포집된 분석물질과 같은 농도 수준에서 탈착효율을 구하고, 이 값으로 분석값을 보정하는 것이 작업환경측정에 있어 필수적이다.

나프탈렌의 분석방법은 NIOSH와 미국산업안전청(Occupational Safety & Health Agency, 이하 OSHA라 함)에서 제시하고 있는데, NIOSH의 나프탈렌 분석법을 보면 일반적으로 방향족탄화수소 분석에 많이 사용되는 활성탄으로 포집하여 CS₂에 탈착하는 방법을 제시하고 있다. 그러나 이 방법은 흡착관에 포집된 나프탈렌의 양에 따라 탈착율에 많은 차이를 보이는데, 흡착관에 포집된 나프탈렌의 양이 10 mg

일 때 76.2%의 탈착효율을, 흡착관에 포집된 나프탈렌의 양이 0.5 mg인 경우 61%의 탈착효율로 포집량이 줄어들어 따라 탈착율이 감소함을 보여, 나프탈렌의 포집양과 탈착율이 어느 정도 비례관계에 있음을 보여준다.

OSHA에서는 나프탈렌 분석시 CS₂로 탈착하는 것이 적당하나 활성탄으로 포집한 경우는 탈착율이 떨어져, OSHA Method No.35에서는 흡착매체로 XAD-2와 Chromosorb 106을 사용하였다고 되어 있다. 또한 Chromosorb 106을 사용하여 CS₂로 탈착한 결과 나프탈렌 양 0.004 mg에서 1.02 mg까지의 범위에서 100% 탈착율을 보이며 17일간의 저장기간 동안 시료의 탈착효율은 안정하다고 하였지만 XAD-2를 사용한 결과에 대해서는 자세한 내용이 없었다.

나프탈렌 분석에서 이러한 긍정적인 탈착효율 실험결과에도 불구하고, 실제 본 연구자가 활성탄에 포집된 나프탈렌을 CS₂로 탈착한 작업환경측정시료를 분석 시 30% 이하의 저조한 탈착율을 얻었다. 이 결과는 기존에 NIOSH와 OSHA에서 제시한 탈착효율과는 상당한 차이가 있어 나프탈렌의 탈착율을 확인하고 나아가 나프탈렌 정량에 있어 바람직한 탈착율을 얻을 수 있는 조건을 찾아내기 위해 본 연구를 실시하였다.

그러므로 본 연구에서는 CS₂를 비롯한 다양한 탈착용매와 활성탄, XAD-2, Chromosorb 106 등의 흡착제를 사용하여 어떤 흡착제와 탈착용매가 나프탈렌의 분석에 적합한지 확인하고, 저장 온도와 기간 등 여러 조건들이 변화함에 따라 탈착효율이 어떻게 변화되는지를 알아보려고 한다.

II. 연구대상 및 방법

1. 흡착관 및 탈착용매 선정

나프탈렌의 탈착효율 및 저장안정성 평가를 위한 흡착제는 일반적으로 많이 사용되며, NIOSH S292 방법에서 제시한 charcoal tube(SK, cat. no. 226-01, 이하 CCT라 함)와 OSHA Method No.35 방법에서 제시한 XAD-2(SK, cat. no. 226-23), Chromosorb 106(SK, cat. no. 226-110)을 사용하였다.

탈착용매를 선정하기 위해 1차적으로 탈착용매로 많이 사용되는 CS₂, methanol, DMF와 나프탈렌의 용해도와 관련된 문헌을 참고하여 o-xylene, ether 등 5가지 물질을 선정하여 예비실험을 한 결과, 가장 탈착효율이 떨어지는 methanol과 DMF를 제외하고 CS₂, o-xylene, ether를 탈착용매로 선정하여 본 실험에 적용하였다.

2. 실험방법

1) 대상물질을 포함한 흡착관 시료의 제조

나프탈렌이 고체이므로 표준원액은 나프탈렌 일정량을 CS₂에 용해하여 만들었으며, 흡착관의 뒷층을 제거하고 미량주사기를 이용하여 앞층(100 mg)에 표준원액(stock solution)을 주입하여 나프탈렌을 흡착하였다. 주입하는 시료의 양은 흡착관에 포집된 공기량 10L를 기준으로 하여 표 1과 같이 0.1TLV 수준과 1TLV 수준으로 각 조건별로 3set씩 제조하였다.

2) 탈착용매의 제조

탈착용매는 CS₂(ACS grade, Sigma-Aldrich), o-xylene(MPCC grade, Sigma-Aldrich), ether(ACS grade, TEDIA)에 분석오차를 최소화하기 위하여 내부 표준물질로 octane을 1%(v/v)의 농도로 첨가하여 보정해 주었다.

3) 저장온도와 기간

저장온도와 저장기간에 따른 탈착효율을 알아보기 위하여 상온(23℃) 및 냉장(4℃) 상태로 저장하였다. 이때 시료는 하루 동안 상온에 두지 않고 시료를 만든 직후에 각각의 온도로 옮겨 보관하였다. 1일, 7일, 14일 후에 저장된 시료에 탈착용매를 넣어 탈착하여 분석하였다.

4) 시료분석

미리 제조하여 상온 및 냉장 보관한 흡착관을 깨뜨린 후, 바이알에 담아 미리 제조해 두었던 탈착용매를 1ml씩 넣어 30분간 초음파 처리를 하여 탈착하였으며 탈착 후 가스크로

마토그래피(이하 GC라 함)를 이용하여 분석하였다. GC의 분석조건은 표 2와 같다.

시료 분석 전 탈착용매와 공시료 등을 분석하여 오염여부를 확인하였고, 또한 시료제조 시 사용한 표준원액과 각각의 탈착용매를 이용하여 표준용액을 만들고 분석하여 표준회귀방정식을 구하였으며, 이렇게 구한 회귀방정식을 사용하여 피크면적으로부터 얻은 분석물질의 양을 주입한 물질의 양으로 나누어 탈착효율을 구했다.

5) 통계분석

실험결과에 따른 통계처리는 SPSS 17.0 통계프로그램을 이용하였고, 각 요인에 따른 탈착율을 비교하기 위하여 분산분석(ANOVA)을 실시하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 흡착매체와 탈착용매에 따른 탈착효율

흡착매체와 탈착용매에 따른 나프탈렌의 탈착효율을 확인하고 적합한 흡착매체 및 탈착용매를 알아보기 위해 1.0 TLV 수준을 CCT, XAD-2, Chromosorb 106에 주입하여 상온에서 하루 방치한 후 CS₂, o-xylene, ether로 각각 탈착하였다. 탈착효율을 비교한 결과는 표 3에 제시하였다.

CCT에 흡착하여 각 용매로 탈착하였을 때 o-xylene이 용매인 경우 73.96±0.53% 로 가장 높은 탈착효율을 보였으나, 모

Table 1. Threshold limit value(TLV) and loading amount for naphthalene

TLV(ppm)	Loading(mg)	
	0.1 TLV	1TLV
10	0.0658	0.5267

Table 2. Operating conditions for gas chromatography

Parameter	Analytical condition
Instrument	Gas Chromatograph (Hewlett packard 6890 plus)
Detector	FID (Flame Ionization Detector)
Injection volume	1 μ l Split (20:1)
Carrier Gas	Nitrogen
Temperature	Injection 230 $^{\circ}$ C
	Detector 280 $^{\circ}$ C
	Oven 100 to 150 $^{\circ}$ C
Column	HP-1 (0.25 mm \times 0.25 μ m \times 30 m)

Table 3. Desorption efficiencies of naphthalene by adsorbing media and desorbing solvents a day after loading

Desorbing solvent	Adsorbing media		
	CCT	XAD-2	Chromosorb 106
CS ₂	46.45 ± 0.59 ^{ax}	92.79 ± 2.23 ^{bx}	97.13 ± 1.06 ^{cx}
o-xylene	73.96 ± 0.53 ^{ay}	91.39 ± 2.59 ^{by}	95.90 ± 1.11 ^{cy}
ether	1.14 ± 0.03 ^{az}	88.03 ± 0.60 ^{by}	86.51 ± 0.88 ^{cy}

Mean ± S.D.(%)
 a, b, c: P < 0.05, within each row
 x, y, z: P < 0.05, within each column
 n=3

든 용매에서 NIOSH에서 탈착효율의 하한값으로 제안한 75% 미만이었으며, 특히 ether는 나프탈렌에 대한 용해도가 높음에도 불구하고 탈착율이 1.14 ± 0.03% 로 현저히 낮았다.

XAD-2와 Chromosorb 106을 흡착관으로 이용한 경우에는 각 용매에 대하여 모두 90% 전후의 양호한 탈착효율을 보였으며, CS₂, o-xylene으로 탈착하였을 때 90% 이상의 탈착율을 나타내었다. 또한 Chromosorb 106으로 흡착하여 CS₂, o-xylene으로 탈착한 경우는 탈착효율이 95% 이상이였다.

CS₂, o-xylene 용매에 대하여 세 종류의 흡착관 중 Chromosorb 106에 흡착한 경우 가장 높은 탈착율을 보였으며, XAD-2, CCT 순으로 낮아졌다(P < 0.05). XAD-2, Chromosorb 106으로 흡착한 경우 CS₂, o-xylene, ether 순으로 감소하는 경향을 보였으며, CS₂와 ether 사이에는 통계적으로 유의한 차이가 있었다(P < 0.05).

XAD-2와 Chromosorb 106을 흡착관으로 하는 경우 용매에 관계없이 75% 이상의 탈착효율을 보였으나 CCT의 경우에는 73.96 ± 0.53% 의 탈착율을 최고값으로 하여 모든 용매에 대해 75% 미만의 탈착효율을 보였다.

적절한 탈착효율을 위해서는 흡착관과 탈착용매 모두 중요한 요소이며, 특히 나프탈렌 분석에 있어서는 적합한 탈착관의 선택이 보다 중요하다 할 수 있겠다.

NIOSH에서 0.5mg을 주입한 경우 61%의 탈착효율을 보인 반면 본 실험에서 같은 조건으로 0.5mg(1 TLV수준)을 주입한 후 1일 후 분석했을 때 46.45 ± 0.59%로 나타나 NIOSH에서 제시한 값과 차이가 있으나 실험조건에 따른 자세한 기술이 없어 통계적으로 유의한 차이가 있는지는 검정하기 어렵다. 다만, 포집양이 줄어들며 따라 감소하는 양상은 동일한 결과를 보였으며 이 결과는 NIOSH에서 권고하는 탈착효율인 75% 미만으로 나타났다.

또한 흡착매체로 CCT를 사용할 경우 CS₂ 보다 o-xylene을 탈착용매로 사용했을 때 탈착효율이 더 높게 나타났으므로 일반적으로 방향족 탄화수소 분석에 많이 사용하는 CCT와

CS₂의 탈착매체와 탈착용매 조합은 나프탈렌의 측정 및 분석에는 부적합한 것으로 판단되며 CCT에 나프탈렌을 흡착한 경우는 o-xylene을 탈착용매로 사용하여 탈착효율을 75% 이상으로 향상시킬 수 있는 방안을 모색하여야 한다.

2. 저장온도와 저장기간에 따른 탈착효율

CS₂로 탈착한 경우 흡착매체별 저장기간과 저장온도에 따른 탈착효율의 변화는 표 4과 같다. 세 가지 흡착매체를 CS₂로 탈착한 경우 상온, 냉장 보관 모두 저장기간에 따라 탈착효율이 감소하는 경향을 보였다(p < 0.05). 저장기간에 따른 나프탈렌의 탈착효율을 살펴보기 위해 상온에서의 결과만을 살펴보면, CCT와 XAD-2, Chromosorb 106 모든 매체에서 저장기간이 길수록 탈착효율이 감소하는 경향을 보였는데 하루 보관 시의 탈착효율과 14일 후의 탈착효율이 CCT는 46.5% 에서 33.5% 로 나타나 14일 보관동안 13% 감소를 보였고, XAD-2는 92.8% 에서 59.9% 로 32.9% 감소하였으며, Chromosorb 106은 97.1% 에서 59.61% 로 37.5% 의 탈착효율 감소가 발생했다.

저장온도에 따른 탈착효율의 변화를 보기위해 저장기간을 14일 후로 고정시켜 저장온도가 상온, 냉장일 때 탈착효율을 살펴보면 상온과 냉장에서 각각 CCT는 33.5%, 24.7% 로 나타나 저장온도가 낮을수록 감소하는 경향을 보였고, XAD-2는 59.9%, 54.5% 로, Chromosorb 106은 59.6%, 48.4% 로 모든 매체에서 저장온도가 낮을수록 감소하는 경향을 보였다.

세 가지 흡착매체 모두 CS₂로 탈착한 경우 저장온도에 따른 탈착효율은 1일차에서는 유의한 차이는 없었으나(p > 0.05) 7일 후부터는 통계적으로 유의한 차이를 보이며(p < 0.05) 냉장보다 상온이 더 높게 나타났다.

결과적으로 세 가지 흡착매체를 CS₂로 탈착한 경우는 저장기간이 길수록 저장온도가 낮을수록 탈착효율이 감소함을 알 수 있었다.

세 가지 흡착매체를 o-xylene으로 탈착한 경우는 표 5과 같

이 CS₂로 탈착했을 때와 마찬가지로 저장기간이 길수록 감소하는 경향을 보였다(p<0.05). 저장온도를 상온으로 하여 하루 보관 시 탈착효율과 14일 후의 탈착효율을 살펴보면 CCT는 74.0%에서 50.7%로 나타나 14일 보관동안 23.3% 감소를 보였고 XAD-2는 91.4%에서 62.6%로 28.8% 감소하였으며

Chromosorb 106은 95.9%에서 61.0%로 34.9% 감소하는 경향을 보였다. Chromosorb 106의 감소폭이 가장 크게 나타났으며 저장기간이 길수록 감소하였다.

저장온도에 따른 탈착효율의 변화를 보기위해 저장기간을 14일후로 고정시켜 저장온도가 상온, 냉장일 때 탈착효율

Table 4. Desorption efficiencies of naphthalene by storage temperature over storage period (CS₂)

Storage temp.	Storage period (days)	Adsorbing media		
		CCT	XAD-2	Chromosorb 106
room temp. (23°C)	1	46.45 ± 0.59 ^x	92.79 ± 2.23 ^x	97.13 ± 1.06 ^x
	7	36.74 ± 0.62 ^y	63.46 ± 0.35 ^y	63.14 ± 0.65 ^y
	14	33.50 ± 0.16 ^z	59.90 ± 0.30 ^z	59.61 ± 0.22 ^z
refrigerated (4°C)	1	46.47 ± 0.46 ^x	96.42 ± 0.93 ^x	98.90 ± 0.93 ^x
	7	26.37 ± 0.42 ^y	58.78 ± 0.04 ^y	51.73 ± 0.62 ^y
	14	24.73 ± 0.33 ^z	54.47 ± 0.50 ^z	48.36 ± 0.25 ^z

Mean ± S.D.(%)
x, y, z: P<0.05, within each column
n=3

Table 5. Desorption efficiencies of naphthalene by storage temperature over storage period (o-xylene)

Storage temp.	Storage period (days)	Adsorbing media		
		CCT	XAD-2	Chromosorb 106
room temp. (23°C)	1	73.96 ± 0.53 ^x	91.39 ± 2.59 ^x	95.90 ± 1.11 ^x
	7	56.72 ± 0.37 ^y	69.17 ± 0.20 ^y	70.37 ± 0.63 ^y
	14	50.71 ± 0.61 ^z	62.58 ± 0.92 ^z	60.99 ± 0.11 ^z
refrigerated (4°C)	1	73.96 ± 0.33 ^x	93.65 ± 0.55 ^x	98.37 ± 4.10 ^x
	7	39.61 ± 0.90 ^y	56.09 ± 0.45 ^y	49.16 ± 0.30 ^y
	14	35.53 ± 0.66 ^z	50.86 ± 0.31 ^z	44.80 ± 0.34 ^z

x, y, z: P<0.05, within each column
n=3

Table 6. Desorption efficiencies of naphthalene by storage temperature over storage period (ether)

Storage temp.	Storage period (days)	Adsorbing media		
		CCT	XAD-2	Chromosorb 106
room temp. (23°C)	1	1.14 ± 0.03 ^x	88.03 ± 0.60 ^x	86.51 ± 0.88 ^x
	7	1.90 ± 0.03 ^y	76.87 ± 1.14 ^y	74.23 ± 0.98 ^x
	14	3.22 ± 0.02 ^z	70.91 ± 2.22 ^z	73.13 ± 6.44 ^z
refrigerated (4°C)	1	1.21 ± 0.05 ^x	88.19 ± 0.29 ^x	87.75 ± 0.37 ^x
	7	0.80 ± 0.03 ^y	54.63 ± 0.61 ^y	49.86 ± 0.44 ^y
	14	0.21 ± 0.07 ^z	51.55 ± 0.54 ^z	46.00 ± 0.24 ^z

Mean ± S.D.(%)
x, y, z: P<0.05, within each column
n=3

을 살펴보면 CCT는 상온과 냉장에서 각각 50.7%, 35.5% 로 나타나 저장온도가 낮을수록 감소하는 경향을 보였고, XAD-2는 62.6%, 50.8% 로 감소하였으며, Chromosorb 106 또한 61.0% 에서 44.8% 로 감소하는 경향을 보였다.

또한 각 일자별로 비교를 하였을 때 세 가지 흡착매체 모두 o-xylene로 탈착한 경우 저장온도에 따른 탈착효율은 1일차에서는 통계적으로 유의한 차이는 없었으나(p>0.05) 7일 후부터는 냉장보다 상온이 더 높았으며 통계적으로 유의한 차이를 보였다(p<0.05).

o-xylene으로 탈착한 경우도 CS₂로 탈착한 경우와 마찬가지로 저장기간이 길수록 저장온도가 낮을수록 탈착효율이 감소함을 알 수 있었다.

표 6에서와 같이 ether를 탈착용매로 사용한 경우, 상온에서 XAD-2와 Chromosorb 106은 나머지 두 용매의 경우와 마찬가지로 1일 및 14일 후의 탈착효율이 각각 88.0% 에서 70.9% 로 86.5% 에서 73.1% 로 감소하는 경향을 보인 반면 CCT는 1일 후는 1.1%, 14일 후는 3.2% 로 탈착효율이 증가하였다.

14일후의 상온과 냉장의 탈착효율을 살펴보면 CCT는 상온과 냉장에서 각각 3.2%, 0.2%로 나타나 저장온도가 낮을수록 감소하는 경향을 보였고, XAD-2는 상온과 냉장에서 각각 70.9%, 51.6% 로 감소했고, Chromosorb 106은 상온과 냉장에서 각각 73.1%, 46.0% 로 CCT와 XAD-2와 마찬가지로 감소하는 경향을 보였으나 일자별로 비교해 본 결과 1일차에서는 유의한 차이가 없었으며 7일, 14일 후에는 온도에 따라 통계적으로 유의한 차이를 보였다(p<0.05).

저장안정성을 살펴보기위해 나프탈렌을 각 흡착제에 주입한 후 상온과 냉장에 보관하여 1일 후 탈착한 결과를 100%

로 보고 7일 후, 14일후의 회수율은 1일 후의 값과의 상대량을 산출하는 방법으로 계산하여 그림 1과 그림 2에 나타내었다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 상온에서 보관한 나프탈렌의 탈착효율은 1일에서 7일 사이에 급격하게 감소하였으며 냉장에 보관한 시료는 상온에 보관한 시료보다 감소폭이 더 크음을 알 수 있었다. 이에 대해서는 기간을 좀 더 세분화하여 나프탈렌을 흡착시킨 후 얼마 기간동안 안정한 결과를 얻을 수 있는지 추가적인 연구가 필요하다.

14일 보관동안 13% 의 탈착효율이 감소한 CCT가 각각 32.9%, 37.5% 감소한 XAD-2와 Chromosorb 106에 비해 상대적인 저장안정성에 있어서는 우수하다 할 수 있으나 CCT에 주입하여 저장한 시료는 1일차부터 탈착효율이 상온, 냉장 각각 46.45%와 46.47% 로 낮은 값을 보였으므로 저장안정성이 좋다고 하여 나프탈렌 분석에 적합한 흡착제라고 판단하기에는 제한점이 있었다. 반면에 XAD-2와 Chromosorb 106을 사용하였을 때 14일 후 실제 탈착효율은 상온의 경우 각각 59.90% 와 59.61%, 냉장의 경우 각각 54.47% 와 48.36% 로 CCT의 1일 후 탈착효율보다 높았다.

나프탈렌이 특히 낮은 저장안정성을 보이는 것은 친전자성으로 반응성이 좋아 저장기간 동안 분해나 비가역적인 화학적 흡착(chemisorption)이 일어난 것이 그 이유라 생각된다. 그 때문에 XAD-2나 Chromosorb 106보다는 표면의 반응성이 높다고 판단되는 활성탄에 포집시 낮은 탈착율을 보인 것으로 보인다. 본 실험 결과를 볼 때 나프탈렌의 탈착에 있어서 흡착매체와 탈착용매 선정도 중요하지만 저장안정성 또한 고려해야 할 중요한 요소임을 알 수 있다.

김강윤 등(2006)의 연구에서는 케톤류와 비극성 유기용제

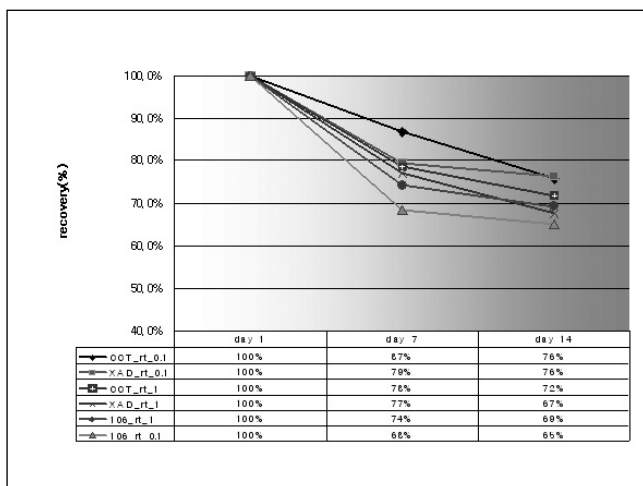


Fig. 1. Storage stability of naphthalene by adsorbing medium, storage temperature, and loading amount over storage period (23°C)

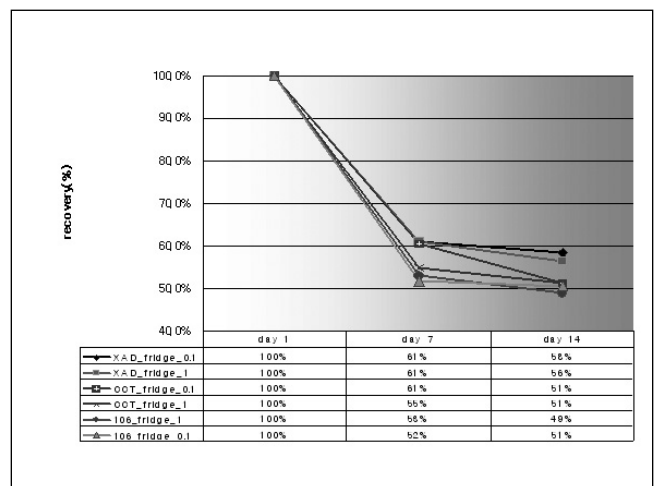


Fig. 2. Storage stability of naphthalene by adsorbing medium, storage temperature, and loading amount over storage period (4°C)

의 회수율을 살펴보았을 때 상온에서는 cyclohexanone과 MEK의 회수율이 현저하게 저하되어 4주 후에는 30.9%, 50.9% 이었으나 냉장보관 된 시료에서는 모두 80% 이상의 회수율을 보였으며, 냉동보관 된 시료는 4주후까지 80% 이상의 회수율을 유지하였다.

또 김경란 등(1995)의 연구에서는 극성물질의 경우 탈착효율은 저장기간이 길수록, 보관온도가 높을수록 크게 감소하였다.

본 실험에서는 유사 연구에서의 결과와는 달리 흡착반응이 발열반응임에도 냉장 보관보다 상온에서 높은 탈착효율을 보였다. 흡착제에 포집된 시료가 손실되는 주요 원인으로 저장기간동안 해당물질의 분해나 비가역적인 화학적 흡착(chemisorption)을 들 수 있다(김경란 등, 1995). 나프탈렌은 전형적인 친전자성 방향족 치환반응을 하는 화합물로서 반응성이 좋아 상대적으로 온화한 조건에서 반응함(Morrison 등, 1993)을 고려하면 나프탈렌 시료의 손실의 주원인은 반응에 의한 분해라 생각할 수 있다. 화학적 흡착은 물리적 흡착과는 달리 높은 활성화에너지가 요구되는데 냉장보다 상온에서의 탈착효율이 높게 나타난 것은 상대적으로 높은 온도가 화학흡착 또는 그보다는 약하지만 적당히 강한 흡착을 가능케 하여 저장기간동안 분해 등의 손실을 견디게 하고 탈착용매의 용해력에 의한 탈착이 이루어졌기 때문이다. 또한 고체인 나프탈렌을 흡착하기 위하여 CS₂에 용해하여 흡착매체에 주입하였는데, 휘발성이 상대적으로 높은 CS₂의 증기의 압력 및 냉장에서의 낮은 온도가 나프탈렌의 승화 및 확산을 저해하여 흡착을 방해했을 가능성도 있다. (증기압 : CS₂ 48kPa, 나프탈렌 11Pa @ 25°C, 분자량 : CS₂ 76.1, 나프탈렌 128.18. Merck index, 1996)

3. 나프탈렌의 부하량에 따른 탈착효율

표 7, 8, 9는 나프탈렌의 부하량에 따른 탈착효율을 보여준다. 앞서 논의한 대로 저장기간에 따라 탈착효율이 급격한 변화를 보이므로 상온에서의 탈착효율을 저장기간별로 세분화하여 비교하였다.

CCT에 나프탈렌을 1TLV, 0.1TLV 수준으로 주입하여 1일 후 CS₂로 탈착했을 때 46.45±0.59%, 30.15±0.81%의 탈착효율을 보였으며 o-xylene으로 탈착한 경우는 73.96±0.53%, 67.51±1.34%, ether는 1TLV는 1.14±0.03%, 0.1TLV는 불검출로 부하량이 적을수록 탈착효율이 감소했다(p<0.05).

반면, XAD-2와 Chromosorb 106은 0.1TLV, 1TLV로 주입했을 때 탈착효율은 비슷한 결과를 나타내 통계적으로 유의한 차이는 없었다(p>0.05).

7일, 14일 후 CCT에 나프탈렌을 1TLV, 0.1TLV 수준으로 주입하여 세 가지 용매로 탈착했을 때는 1일 후와 마찬가지로 대체적으로 고농도의 탈착효율이 통계적으로 유의한 차이를 보이며(p<0.05) 높게 나타났고, XAD-2, Chromosorb 106에서도 XAD-2와 ether의 조합을 제외하고는 대체적으로 고농도에서 더 높은 탈착효율을 얻을 수 있었으나 통계적으로 유의한 차이는 없었다(P>0.05).

NIOSH method S292에서는 CCT에 10 mg의 나프탈렌을 주입하여 CS₂로 탈착하였을 때 76.2%의 탈착율을 보였고, 0.5 mg의 나프탈렌을 주입하였을 때는 61%의 탈착율을 보인다고 하였다. 본 결과 또한 CCT는 부하량이 감소함에 따라 탈착효율이 떨어지는 결과를 보였으며 XAD-2와 Chromosorb 106은 농도 간에는 유의한 차이가 없어 저농도의 시료를 포집하여 분석시에는 CCT보다는 XAD-2 또는 Chromosorb 106의 사용을 권장한다.

Table 7. Desorption efficiencies of naphthalene by loading amount in a day

Desorbing solvent	Loading amount (TLV)	Adsorbing media		
		CCT	XAD-2	Chromosorb 106
CS ₂	1	46.45±0.59 ^{ax}	92.79±2.23 ^b	97.13±1.06 ^c
	0.1	30.15±0.81 ^{ay}	97.59±2.32 ^b	93.39±2.54 ^c
o-xylene	1	73.96±0.53 ^{ax}	91.39±2.59 ^b	95.90±1.11 ^c
	0.1	67.51±1.34 ^{ay}	97.70±3.77 ^b	102.95±13.93 ^b
ether	1	1.14±0.03 ^{ax}	88.03±0.60 ^b	86.51±0.88 ^c
	0.1	N.D. ^{ay}	89.58±3.03 ^b	84.06±1.49 ^c

Mean±S.D.(%)

a, b, c: P<0.05, within each row

x, y, z: P<0.05, within each column

n=3

Table 8. Desorption efficiencies of naphthalene by loading amount in 7 days

Desorbing solvent	Loading amount (TLV)	Adsorbing media		
		CCT	XAD-2	Chromosorb 106
CS ₂	1	36.74 ± 0.62 ^{ax}	63.46 ± 0.35 ^b	63.14 ± 0.65 ^{bx}
	0.1	26.25 ± 0.56 ^{ay}	63.53 ± 2.26 ^b	59.11 ± 0.54 ^{ay}
o-xylene	1	56.72 ± 0.37 ^a	69.17 ± 0.20 ^b	70.37 ± 0.63 ^c
	0.1	58.54 ± 1.43 ^a	69.87 ± 0.46 ^b	69.17 ± 1.18 ^b
ether	1	1.90 ± 0.03 ^{ax}	76.87 ± 1.14 ^{bx}	74.23 ± 0.98 ^{ax}
	0.1	N.D. ^{ay}	69.76 ± 2.47 ^{by}	63.73 ± 3.65 ^{ay}

Mean ± S.D.(%)
 a, b, c: P<0.05, within each row
 x, y, z: P<0.05, within each column
 n=3

Table 9. Desorption efficiencies of naphthalene by loading amount in 14 days

Desorbing solvent	Loading amount (TLV)	Adsorbing media		
		CCT	XAD-2	Chromosorb 106
CS ₂	1	33.50 ± 0.16 ^{ax}	59.90 ± 0.30 ^b	59.61 ± 0.22 ^{bx}
	0.1	24.08 ± 0.77 ^{ay}	58.80 ± 2.76 ^b	54.15 ± 2.30 ^{ay}
o-xylene	1	50.71 ± 0.61 ^a	62.58 ± 0.92 ^b	60.99 ± 0.11 ^c
	0.1	49.91 ± 0.78 ^a	60.93 ± 2.27 ^b	58.49 ± 1.72 ^b
ether	1	3.22 ± 0.02 ^{ax}	70.91 ± 2.21 ^{bx}	73.13 ± 6.44 ^b
	0.1	N.D. ^{ay}	75.74 ± 0.91 ^{by}	69.65 ± 1.55 ^c

Mean ± S.D.(%)
 a, b, c: P<0.05, within each row
 x, y, z: P<0.05, within each column
 n=3

IV. 결론

본 연구에서는 흡착매체와 탈착용매에 따른 나프탈렌의 탈착효율을 비교하여 나프탈렌 측정 및 분석에 적합한 흡착매체와 탈착용매를 제시하고자 하였다.

1. 흡착매체와 탈착용매에 따른 나프탈렌의 탈착효율을 살펴보면 CCT에 흡착하여 CS₂, o-xylene, ether로 탈착하였을 때 o-xylene이 용매인 경우 73.96 ± 0.53% 로 가장 높은 탈착효율을 보였고 특히 ether로 탈착하는 경우 탈착효율이 1.14 ± 0.03% 로 가장 낮았다.XAD-2와 Chromosorb 106을 흡착관으로 이용한 경우는 각 용매에 대하여 모두 90% 전후의 탈착효율을 보였으며 특히 Chromosorb 106에 흡착하여 CS₂, o-xylene으로 탈착한 경우는 95% 이상의 탈착효율을 보였다.

2. 저장기간과 저장온도에 따른 탈착효율의 변화는 세 가

지 흡착매체를 각 용매로 탈착한 경우 상온, 냉장 보관 모두 저장기간에 따라 탈착효율이 감소하는 경향을 보였다 (p<0.05).또한 세 흡착매체 모두 1일차에서는 상온과 냉장의 탈착효율이 유의한 차이를 보이지 않았으나 7일차와 14일차에서는 상온에서 보관한 시료가 냉장에 보관한 시료보다 더 높은 탈착효율을 보였으며 통계적으로 유의한 차이를 보였다(p<0.05).또한 나프탈렌의 탈착효율은 1일과 7일 사이에 급격하게 감소하다가 7일에서 14일 사이에는 완만한 감소양상을 보였다.

3. 부하량에 따른 나프탈렌의 탈착효율을 살펴보면 CCT에 나프탈렌을 1TLV, 0.1TLV 수준으로 주입하여 1일 후 CS₂로 탈착했을 때 46.45 ± 0.59%, 30.15 ± 0.81% 의 탈착효율을 보였으며 o-xylene 으로 탈착한 경우는 73.96 ± 0.53%, 67.51 ± 1.34%, ether는 1TLV는 1.14 ± 0.03%, 0.1TLV는 불검출로 부하량이 적을수록 탈착효율이 감소했다(p<0.05).

반면, XAD-2와 Chromosorb 106은 0.1TLV, 1 TLV로 주입했

을 때 탈착효율은 비슷한 결과를 나타내 통계적으로 유의한 차이는 없었다($p>0.05$).

이상의 결과를 종합해 볼 때, 나프탈렌 분석 시 높은 탈착효율을 얻기 위해서는 적합한 흡착관과 그에 맞는 탈착용매를 선정하는 것이 중요하다고 여겨진다. 본 실험의 결과로 나프탈렌 분석에 있어서 흡착매체는 CCT보다는 XAD-2나 Chromosorb 106이 적합하며 XAD-2나 Chromosorb 106을 사용하였을 때는 CS₂ 와 o-xylene을 탈착용매로 사용하면 90% 이상의 탈착효율을 얻을 수 있음을 볼 수 있다.

또한 나프탈렌의 탈착효율은 저장기간이 길수록 감소하는 경향을 보여 저장기간에 따른 탈착효율과 저장안정성을 고려해 볼 때 시료 포집 후 가능한 한 빠른 시일 내에 분석하여야 한다.

REFERENCES

1. 백남원, 박동욱, 윤충식. 작업환경측정 및 평가. 2002
2. 김경란, 백남원. 활성탄관에 포집된 극성유기용제의 탈착효율에 관한 연구. 한국산업위생학회 1995;5(1): 104-118
3. 김강운, 노인봉, 김현욱. 활성탄관에 포집된 혼합 유기용제의 보조탈착용매 변화에 따른 탈착율 비교. 한국산업위생학회 1996;6(2):209-221
4. 손연주, 김현욱. 활성탄관에 포집된 극성 및 비극성 유기용제 분석시 탈착용매 종류에 따른 탈착효율 비교. 한국산업위생학회 1997;7(1):3-20
5. 김강운, 최성필, 하철주, 최호춘. 작업장에서 발생하는 케톤류 유기화합물의 탈착효율 및 저장안정성. 한국산업위생학회 2006;16(3):211-221
6. 산업안전보건연구원. 유해물질 작업환경 측정·분석 방법. 2004
6. Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd. Organic Chemistry. New York University. 1992.
7. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) : NIOSH Manual of Analytical Methods, S292, 1501, 5515. 2003
8. Occupational Safety and Health Administration(OSHA) : OSHA Sampling and Analytical Method 35. 1982
9. Fracchia M, Pierce L, Graul R, Stanley R : Desorption of Organic Solvents from Chacoal Collextion Tubes, Am. Ind. Hyg. Assoc.J., 1997;38:144-146
10. Posner JC, Okenfuss JR : Desorption of Organic Analytes from Activated Carbon I : Factors Affecting the Process. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1981;2(7):643-646
11. Susan Budavari : The Merck index, twelfth edition, 1996.