

확산길이에 따른 수동식 유기용제 시료채취기의 시료채취성능에 관한 연구

이병규*,*** · 장재길** · 정지연***†

*한국산업안전보건공단 부산지역본부, **한국산업안전보건공단 산업안전보건교육원,
***용인대학교 환경보건학과
(2009. 10. 20. 접수/2009. 11. 25. 수정/2009. 12. 10. 채택)

Sampling Efficiency of Organic Vapor Passive Samplers by Diffusive Length

Byung-Kyu Lee*,*** · Jae-Kil Jang** · Jee-Yeon Jeong***†

*Busan Regional Office, Korea Occupational Safety & Health Agency
**Occupational Safety & Health Training Institute, Korea Occupational Safety & Health Agency
***Department of Occupational & Environmental Health, Yongin University
(Received October 20, 2009/Revised November 25, 2009/Accepted December 10, 2009)

ABSTRACT

Passive samplers have been used for many years for the sampling of organic vapors in work environment atmospheres. Currently, all passive samplers used in domestic occupational monitoring are foreign products. This study was performed to evaluate variable parameters for the development of passive organic samplers, which include the geometry of the device and diffusive length for the sampler design. Four prototype diffusive lengths; A-1(4.5 mm), A-2(7.0 mm), A-3(9.5 mm), A-4(12.0 mm) were tested for adsorption performances to a chemical mixture (benzene, toluene, trichloroethylene, and n-hexane) according to the US-OSHA's evaluation protocol. A dynamic vapor exposure chamber developed and verified by related research was used for this study. The results of study are as follows. The results in terms of sampling rate and recommended sampling time test indicate that the most suitable model was A-3 (9.5 mm diffusive lengths on both sides) for passive sampler design in time weighted average (TWA) assessment. Sampling rates of this A-3 model were 45.8, 41.5, 41.4, and 40.3 ml/min for benzene, toluene, trichloroethylene, and n-hexane, respectively. The A-3 models were tested on reverse diffusion and conditions of low humidity air (35% RH) and low concentrations (0.2 times of TLV). These conditions had no effect on the diffusion capacity of samplers. In conclusion, the most suitable design parameters of passive sampler are: 1) Geometry and structure - 25 mm diameter and 490 mm² cross sectional area of diffusion face with cylindrical form of two-sided opposite diffusion direction; 2) Diffusive length - 9.5 mm in both faces; 3) Amount of adsorbent - 300 mg of coconut shell charcoal; 4) Wind screen - using nylon net filters (11 µm pore size).

Keywords: passive sampler, sampling rate, diffusive length, evaluation protocol

I. 서 론

최근 작업환경 중 증기상 물질을 채취할 때 보편적으로 사용하는 펌프와 흡착관을 이용한 능동식 시료채취 방법 대신 작업장에 존재하는 자연적인 기류를 이용하

여 확산과 투과라는 물리적인 과정에 의해서만 시료를 채취하는 수동식 시료채취방법의 사용이 증가하고 있다. 수동식 시료채취기는 흡착원리를 이용한다는 점에서 능동식 시료채취방법과 동일하지만 흡착하기까지의 과정이 강제적으로 흡입된 기류에 의한 것이 아니라 자연적인 기류에 의한 확산과 투과에 그 원리를 두고 있다.

확산의 경우 'Fick의 확산에 대한 제1법칙'으로 주로 설명되는데,¹⁾ 채취하고자 하는 오염물질의 농도, 확산

†Corresponding author : Department of Occupational & Environmental Health, Yongin University
Tel: 82-31-8020-3208, Fax: 82-31-8020-2886
E-mail : jyjung@yongin.ac.kr

경로의 길이, 시료채취시간, 공기에 노출되는 시료채취기의 단면적 등이 이 법칙에 적용되는 변수이며, 이들의 조합에 의해 최종적으로 시료채취기에 채취되는 총 시료채취량이 결정된다. 하지만 이와 같은 법칙을 적용하려면 시료채취기간 동안 공기중 오염물질의 농도가 일정하거나 채취기내에서 오염물질의 농도가 빠른 시간 내에 정상상태에 도달하고, 흡착제에서 역확산이 일어나지 않으며, 오염물질의 채취기 내 이동은 기류속도와 무관하다는 가정이 필요하다. 투과와 투과막의 두께와 오염물질에 대한 친화력, 막의 부품이나 찌그러짐, 부식성 물질에 의한 막의 손상이 시료채취에 영향을 주는 인자로서 오염물질의 채취는 막과 오염물질의 물리·화학적 성질에 의해 주로 영향을 받는다.

이러한 수동식 시료채취기를 이용한 방법의 최대 장점으로는 능동식 시료채취방법에 단점으로 지적되는 사용 및 시료채취 과정 측면이 아주 간편하고 편리해 졌다는 것이다. 즉, 시료채취기가 배지(badge) 형태로 가볍고 크지 않아서 근로자들이 착용하는데 불편함이 거의 없다는 것이다. 하지만 수동식 시료채취기의 경우 시료채취 및 분석의 오차, 정확도 등의 성능에서 기존의 능동식 시료채취방법보다 미흡하다는 단점이 있다.

현재 수동식 시료채취기를 이용한 공정시험법으로는 미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH) 및 영국 안전보건청(Health and Safety Executive, HSE)의 측정 및 분석방법에서 일부 소개하고 있으며,^{2,3)} 미국 산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)을 비롯한 일부 국가들에서는 일정한 성능평가 protocol을 거쳐 검증된 수동식 시료채취기의 경우 사용을 허가하고 있는 실정이다.⁴⁾ 우리나라의 경우 수동식 시료채취기의 도입 초기에는 시료채취 및 분석에 관한 공정시험법으로 인정받지 못하였지만, 추후 작업환경측정시 사용에 대한 노동부 공개질의를 통해 법적인 작업환경측정에도 사용할 수 있게 되었다.⁵⁾

수동식 시료채취기의 종류 및 사용현황을 살펴보면 현재 국내에서 자체 개발하여 시판되고 있는 시료채취기는 주로 일반대기 및 실내공기에 존재하는 포름알데히드, 암모니아, 이산화질소 등의 물질에 대한 측정용은 일부 있으나,⁶⁻⁹⁾ 작업환경 중의 일반 유기용제 측정용은 드물어 대부분 3M사 및 SKC사 제품 등의 외국산 시료채취기가 주로 시판되어 사용되고 있다. 수동식 시료채취기의 사용량은 최근 사용의 편리성 등의 이유로 많이 늘어나고 있는 추세이긴 하지만 활성탄관에 비해 5-6배 고가여서 기존 능동식 시료채취방법의 활성탄관 사용량에 비해서는 활용도가 아직 낮은 실정이다.

국내에서 작업환경 중 유기용제 측정용의 수동식 시료채취기의 국산화 개발과 관련된 연구는 일부 연구자들에 의해 진행된 바 있지만¹⁰⁻¹⁴⁾ 연구목적으로 만든 형태의 시료채취기가 상용화되어 시판된 사례는 거의 드문 실정이다. 따라서 외국산에 전적으로 의존하고 있는 수동식 시료채취기를 점차 국산화 및 상용화하여 그 활용도를 높일 필요가 있다. 하지만 국산화하여 제품으로 시판하기까지는 상당한 시일이 소요되며, 국산화하기까지의 기술적인 문제해결 역시 쉽지 않다. 국산화를 위해 먼저 외국에서 개발되어 응용되고 있는 관련 기초 기술에 대한 연구가 선행되어야 향후 특허 등의 분쟁에 휘말리지 않고 순수 우리기술에 의한 개발로 인정받을 수 있으므로 국산 시료채취기 개발을 위한 기반적 기초연구가 선행되어야 한다.

본 연구의 목적은 이러한 수동식 시료채취기의 국산화를 위한 최적의 설계조건을 확립하는데 있다. 이를 위해 수동식 시료채취기의 채취성능에 영향을 미치는 변수들 중 확산길이를 제외한 변수(확산면적, 흡착제, 기류제어막)는 그동안의 연구 및 관련문헌의 결과를 참고하여 최적의 조건을 찾아 고정시킨 후 확산길이 변수에 대한 최적조건을 구명하여 이를 조합하는 방법으로 수동식 시료채취기의 최적설계조건을 확립하였다.

II. 연구대상 및 방법

1. 실험재료

본 연구의 수동식 시료채취기 설계조건 평가를 위한 대상물질은 방향족 탄화수소인 벤젠과 톨루엔, 할로겐화 화합물인 트리클로로에틸렌, 지방족 탄화수소인 n-헥산 총 4가지 물질을 선정하였으며, 선정된 대상물질을 연구목적에 맞게 일정비율로 혼합한 후 사용하였다. 실험을 위한 각 물질의 노출기준은 우리나라 노동부 고시의 노출기준을 따랐다.¹⁵⁾

본 연구실험을 위해 제작한 수동식 시료채취기에 들어가는 흡착제로는 국내에서 가장 많이 사용되고 있는 SKC사 제품의 활성탄(SKC Cat. No. 226-16-02, 20-40 mesh)관을 구매한 후 직접 관(튜브)을 절단하여 안에 든 활성탄(granule 형태)을 별도로 분리하여 모은 후 이를 사용하였다. 이와 같이 이미 성능검증이 된 활성탄을 사용함으로써 수동식 시료채취기 개발을 위한 성능 평가시 흡착제 고유의 흡착 성능으로 인한 영향은 배제하여 실험하였다.

2. 실험용 수동식 시료채취기의 제작

수동식 시료채취기 개발을 위한 최적 조건의 실험 자

료를 얻기 위하여 총 4가지의 수동식 시료채취기를 다음과 같이 제작하였다. 먼저 시료채취기의 모양은 기류와의 접촉 등을 고려하여 가장 흔히 사용되는 원형의 모양으로 정하였으며, 크기는 활성탄의 사용량, 개인 부착 및 제작의 용이성 등을 고려하여 직경을 25 mm(단면적 490 mm²)로 정하였다. 그리고 확산길이 즉 활성탄과 기류제어막(wind screen) 사이의 거리를 양쪽 두 방향으로 공기가 들어오고 나갈 수 있게 각각 4.5 mm(총 높이 10 mm), 7 mm(총 높이 15 mm), 9.5 mm(총 높이 20 mm), 12 mm(총 높이 25 mm)로 되게 4가지 종류로 제작하였다. 이때 시료채취기의 가운데 부분에 들어가는 활성탄 층의 높이는 1 mm, 양은 약 300 mg으로 양쪽으로 기류가 통과할 수 있는 모양으로 제작하였다. 마지막으로 외부기류를 제어하기 위한 기류제어막은 이광용 등¹⁶⁾의 연구결과 공극크기(pore size)에 따른 시료채취를 변이가 가장 작고 안정적이라고 제시한 11 µm와 20 µm 공극크기 중 11 µm의 나일론 필터(Nylon net filter, Millipore, U.S.A)를 사용하였다.

본 실험에서 제작한 시료채취기는 여러 번 사용해야 하고 가운데 활성탄을 지지하는 철망과 시료채취기의 결합 고정성이 비교적 튼튼해야 하기 때문에 시료채취기 재질을 비교적 무겁지만 동으로 된 금속을 사용하여 각



Fig. 1. Passive sampler models of four type.

모형 종류마다 6~7개 정도를 제작하였다.

이로서 수동식 시료채취기의 시료채취율에 영향을 주는 변수들 중 채취기 제작에 가장 적합할 것으로 예상되는 확산면적의 크기, 기류제어막의 사용 및 공극크기, 흡착제 종류 및 양은 한가지로 정하였으며, 주로 확산길이에 변화를 줌으로서 각 대상물질에 따른 시료채취율이 높고 가장 안정적인 조건의 시료채취기를 찾고자 하였다. Fig. 1은 본 연구에서 제작한 시료채취기의 각 모형을 나타낸 것이다.

3. 실험방법 및 내용

1) 기지농도 제조 및 기준농도 측정방법

실험실에서 수동식 시료채취기의 성능평가를 하기 위해서는 알고 있는 공기 중 유기용제 농도의 제조, 온도 조절, 강제적 기류발생 등이 이루어져야 한다. 이러한 실험을 위하여 기존에 개발되어 성능이 검증된 표준증기발생챔버를 이용하였다.¹⁷⁾

수동식 시료채취기로 공기시료를 채취하고 그 성능을 평가하기 위해서는 수동식 시료채취기를 매달 수 있는 장치와 기류발생 장치가 요구된다. 본 연구 실험에서는 이를 위해 사각형 시험챔버에 장착되어 있는 기류발생 장치 즉, 가지모양의 회전체를 이용하여 이 회전체의 가지부분에 수동식 시료채취기를 매달고 기류는 회전체의 회전속도에 변화를 줌으로서 적절한 기류를 발생시켰다. OSHA의 평가 protocol²¹⁾에서 요구하는 0.4 m/s의 기류를 만족하기 위해 아래 식에 따라 20 rpm의 회전체 속도와 회전체 중심으로부터 반경 20 cm 위치에 시료채취기를 설치하여 실험을 수행하였다.

$$\text{접선속도(m/sec)} = \text{회전속도(rpm)} \times 1/60 \times \text{회전지름(m)} \times \pi \times \text{원주율}(3.14)$$

챔버내 4가지 혼합물질의 일정한 농도환경의 구축은

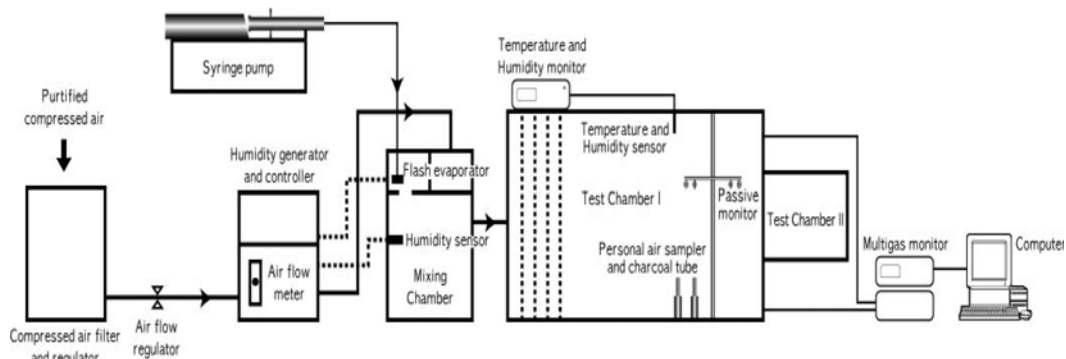


Fig. 2. Schematic of dynamic vapor exposure chamber.

시료의 혼합비율과 시료주입기의 주입속도 조절을 통해 이루어졌으며, 실시간으로 챔버내 시험공기 농도 모니터 링은 Multi-gas monitoring 장비(Annova, model 1312, Denmark)를 이용하여 농도평형이 이루어졌는지 확인하고 농도평형 기간 동안 시험공기를 채취하여 평가하였다. 또한 시험공기 채취시 챔버내 온·습도는 역시 실시간 모니터링 장비인 Portable Aerosol spectrometer(Grimm, Model 1.108, Germany)의 온·습도센서를 사용하여 확인하였다. 수동식 시료채취기 성능평가 실험시 챔버내 온도는 약 25~29°C 정도였다.

챔버내 기준농도 설정 확인은 기존의 공인시험법으로 인정받고 있는 펌프 활성탄관 방법을 이용하여 수동식 시료채취기의 측정 평가시 매번 동시에 측정을 하여 활성탄관으로 채취 분석된 농도를 챔버내 기준값으로 간주하여 수동식 시료채취기를 평가하였다.

2) 수동식 시료채취기 성능평가

수동식 시료채취기 개발을 위해서는 채취기의 성능평가가 필수적으로 요구된다. 이러한 성능평가를 위해 여러 기관들에서 평가를 위한 다양한 protocol를 제시하고 있다.¹⁸⁻²²⁾ 여러 가지 평가 protocol들 중에서 본 연구의 수동식 시료채취기 성능평가는 미국 OSHA에서 제시한 평가 protocol²¹⁾에 따라 각 대상물질에 대한 시료채취기 종류별 시료채취율, 권고 채취시간, 시료채취용량의 변화를 살펴보았으며, 이후 시료채취율이 좋고 가장 안정적이라 판단되는 시료채취기를 대상으로 역 확산, 저습도, 저농도, 평가를 수행하였다. 시료채취율의 경우 기존 상용화되어 널리 사용되고 있는 3M사 3500모델 제품을 본 연구에서 제작한 시료채취기와 동시에 실험에 사용하여 그 결과를 비교 평가하였다. 수동식 시료채취기의 시료채취율의 계산은 활성탄관으로 채취된 기준농도를 바탕으로 아래 식과 같이 계산하였다.

$$\text{Sampling Rate (SR, ml/min)} = \frac{Q}{(C)(t)(DE)} \times 10^6$$

Q: 수동식 시료채취기에 채취된 양(mg), C: 활성탄관에 채취된 물질의 농도(mg/m³), t: 시간(min), DE: 탈착효율

OSHA의 평가 protocol²¹⁾에서 제시하고 있는 시료채취기의 저장안정성, 방해물질 영향, 탈착효율 평가의 경우는 주로 흡착제의 흡착성능에 대한 평가이다. 본 연구의 경우 새로운 형태의 흡착제를 개발하여 사용한 것이 아니라 기존에 이미 상용화되어 사용되고 있는 입

Table 1. Analytical conditions of gas chromatography

Parameter	Analytical conditions
Column	HP-FFAP (25 m×0.32 mm×0.25 μm)
Column temp.	60°C
Injector temp.	230°C
Carrier gas and flow rate	N ₂ , 0.9 ml/min
Detector temp.	250°C
Split ratio	50:1
Injector volume	1 μl

자상의 활성탄을 그대로 사용하였기 때문에 별도로 평가를 실시하지는 않았다.

4. 시료분석

본 연구에서 채취된 모든 시료의 전처리는 활성탄관의 경우 NIOSH Method No. 1501 방법²³⁾에 따라 CS₂(ACS reagent, Sigma-Aldrich Inc.) 1 ml로 탈착하였으며, 수동식 시료채취기는 CS₂ 2 ml를 넣고 가끔 조심스럽게 흔들어 주면서 약 1시간 동안 방치하여 탈착하였다. 그리고 시료의 분석은 가스크로마토그래피-불꽃이온화검출기(Agilent 6890N, U.S.A., GC-FID)를 이용하여 분석하였다. 기기의 분석조건은 Table 1과 같다.

III. 연구결과 및 고찰

1. 시료채취기 종류별 시료채취율 및 채취용량 평가

1) 각 대상물질에 대한 시료채취기 종류별 채취시간에 따른 시료채취율

OSHA 평가 protocol²¹⁾에 따라 4종류의 수동식 시료채취기를 이용한 각 대상물질에 대한 시료채취기 종류별 채취시간에 따른 시료채취율 평가 결과는 아래 Table 2, 3과 같다.

연구목적을 위해 제작한 4종류의 시료채취기와 더불어 기존 상용화된 제품인 3M사의 3500모델 제품을 동시에 비교평가 하였다. 4종류 시료채취기 모두 기류방향과 평행하게 설치하여 평가한 결과로 결과표의 수치는 물질별 채취시간에 따른 각 수동식 시료채취기 채취율의 평균값과 표준편차를 나타낸 것이다.

결과에서 보듯이 모든 물질들에서 확산길이가 짧을수록 높은 시료채취율을 보였으며 확산길이가 길어지면 시료채취율은 낮아짐을 알 수 있었다. 그리고 확산길이가 짧을 모형일수록 채취시간에 따른 시료채취율의 변이가 상당히 큼을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 변

Table 2. Sampling rate of passive samplers according to sampling time(benzene, toluene)

Sampling time (h)	Sampling rate (ml/min) (Mean±SD) (Benzene)					Sampling rate (ml/min) (Mean±SD) (Toluene)				
	3M (n=2)	A-1 (n=3)	A-2 (n=5)	A-3 (n=3)	A-4 (n=5)	3M (n=2)	A-1 (n=3)	A-2 (n=5)	A-3 (n=3)	A-4 (n=5)
10min	36.8±0.05	82.5±0.93	58.8±1.46	48.5±0.72	37.8±1.10	33.2±0.10	74.1±0.87	51.8±1.26	43.0±0.63	34.6±1.26
15min	37.1±0.02	84.2±2.06	58.1±2.29	48.6±1.44	40.0±1.15	33.3±0.02	76.6±2.07	51.6±1.57	43.2±1.34	35.2±1.72
0.5	34.6±0.73	80.3±1.25	59.7±1.64	46.6±1.20	39.7±0.49	31.3±0.44	72.5±0.99	53.1±1.73	41.3±1.45	35.5±0.51
1	35.8±0.19	76.5±1.36	59.5±0.84	44.6±0.76	39.2±0.32	32.0±0.18	69.3±1.13	54.2±0.83	39.6±0.95	36.0±0.26
2	34.6±0.08	74.4±1.10	60.7±0.66	45.4±0.52	40.6±0.45	31.6±0.01	68.4±1.08	55.4±0.52	40.8±0.83	36.8±0.36
3	33.4±0.08	74.7±1.81	57.2±1.05	45.8±0.30	39.1±0.64	30.8±0.08	71.4±1.82	53.4±1.02	41.7±0.25	35.8±0.53
4	33.1±0.07	72.3±1.40	55.4±1.05	45.4±0.20	39.0±0.46	30.8±0.08	70.6±1.47	53.7±1.51	41.9±0.23	36.1±0.61
6	33.0±0.16	66.4±0.83	52.2±0.56	43.8±0.57	37.5±0.46	31.6±0.23	68.1±0.76	51.7±0.79	41.6±0.60	35.2±0.44
8	31.0±0.26	63.9±0.86	49.4±0.79	43.7±0.30	36.0±0.12	30.1±0.27	70.2±1.29	50.8±0.60	42.4±0.38	34.8±0.26
10	30.7±1.14	57.6±1.49	46.7±0.87	40.9±0.79	35.0±0.28	30.3±0.66	66.7±2.58	50.8±1.06	39.9±0.65	34.2±0.22

A-1 : 4.5 mm diffusive length in both face. A-2 : 7 mm diffusive length in both face.

A-3 : 9.5 mm diffusive length in both face. A-4 : 12 mm diffusive length in both face.

Table 3. Sampling rate of passive samplers according to sampling time (TCE, n-hexane)

Sampling time (h)	Sampling rate (ml/min) (Mean±SD) (Trichloroethylene)					Sampling rate (ml/min) (Mean±SD) (n-Hexane)				
	3M (n=2)	A-1 (n=3)	A-2 (n=5)	A-3 (n=3)	A-4 (n=5)	3M (n=2)	A-1 (n=3)	A-2 (n=5)	A-3 (n=3)	A-4 (n=5)
10min	31.7±0.11	74.3±0.67	52.7±1.29	43.6±0.91	34.6±0.39	30.8±0.11	72.6±0.39	50.9±1.11	42.7±0.84	33.9±0.42
15min	31.9±0.06	76.5±1.86	52.9±2.07	43.7±1.29	36.3±0.84	30.9±0.01	74.1±1.87	51.0±2.05	42.2±1.08	35.1±0.82
0.5	30.5±0.43	73.0±1.05	53.8±1.57	42.6±0.95	35.8±0.35	29.7±0.30	70.1±0.87	51.2±1.04	41.0±0.83	33.8±0.39
1	31.4±0.25	71.0±1.24	54.0±0.79	41.1±0.72	35.9±0.24	30.4±0.16	71.1±1.17	51.7±0.75	41.1±0.87	34.1±0.26
2	30.5±0.08	68.0±0.97	54.4±0.54	41.3±0.58	36.6±0.35	29.2±0.08	66.3±0.64	51.6±0.51	40.1±0.56	34.7±0.30
3	29.3±0.16	67.6±1.59	51.0±0.87	41.4±0.28	35.1±0.52	27.7±0.21	63.8±1.56	47.9±0.65	39.8±0.33	33.3±0.55
4	28.9±0.09	65.3±1.20	50.1±1.06	40.8±0.17	35.0±0.42	27.5±0.10	61.4±1.15	46.3±0.68	39.0±0.15	32.9±0.25
6	29.0±0.13	59.6±0.70	46.7±0.53	39.4±0.45	33.5±0.38	27.5±0.08	54.6±0.67	41.9±0.38	37.0±0.39	30.8±0.32
8	27.1±0.20	57.9±0.73	43.9±0.67	39.1±0.25	32.2±0.11	25.5±0.27	52.2±0.77	39.4±0.64	36.5±0.28	29.5±0.23
10	26.9±0.89	52.3±1.38	41.8±0.75	36.5±0.67	31.1±0.22	25.4±1.00	46.5±1.17	37.7±0.58	33.6±0.67	28.9±0.27

A-1 : 4.5 mm diffusive length in both face. A-2 : 7 mm diffusive length in both face.

A-3 : 9.5 mm diffusive length in both face. A-4 : 12 mm diffusive length in both face.

상훈 등²⁴⁾의 연구결과와도 유사함을 알 수 있었다. 이들 연구자들은 3M사의 제품을 가지고 확산길이를 3.8~20.0 mm까지 6종류로 제작하여 6가지 유기용제를 대상으로 24시간 동안 챔버내에서 다양한 기류 하에서 평가하였는데 역시 확산길이가 짧을수록 시료채취율은 높게 나타났다고 언급하였다.

시료채취기의 모양과 확산길이에 따른 시료채취율과의 관계는 시료채취기의 확산면적이 커지고 확산길이가 작아지면 시료채취율이 높아지고 반대로 확산면적이 작아지고 확산길이가 길어지면 시료채취율은 낮아

지는 Fick의 제1법칙에 의해서도 잘 설명된다. 즉, 확산의 원리를 이용한 수동식 시료채취기에서의 시료채취량은 물리적 요인인 길이 및 직경과 오염물질의 물리·화학적 성질에 주로 영향을 받는다고 알려져 있다.²⁵⁾

본 연구의 수동식 시료채취기 종류별로 살펴보면 확산길이가 가장 짧은 A-1 제품이 10분에서 10시간까지 각 채취시간대의 평균 시료채취율 간 변이가 가장 크게 나타났고, 다음으로 A-2, A-3, A-4순으로 나타남을 알 수 있었다. 각 채취시간에 따른 시료채취율의 변이

는 톨루엔을 제외한 나머지 물질들의 경우 확산길이가 긴 제품모형일수록 작고 안정적임을 알 수 있었다. 3M 사 제품의 경우 확산면적의 직경이 약 30 mm의 한쪽 면으로만 채취하는 방식으로 시료채취율은 각 물질별로 가장 낮지만 채취시간 동안 변이는 아주 작고 안정함을 알 수 있었다.

2) 시료채취기 종류별 최종 시료채취율, 권고 채취시간 및 시료 채취용량 계산

각 시료채취기별 최종 시료채취율 등을 결정하기 위한 실험조건은 OSHA의 평가 protocol²¹⁾ 기준에서 제시하는 바대로 챔버 내 각 대상물질 기준농도는 노출기준의 2배 수준(실제 농도는 벤젠 1.9~2.4 ppm, 톨루엔 90~120 ppm, 트리클로로에틸렌 93~123 ppm, n-헥산 84~110 ppm), 상대습도 80%, 면속도 0.4 m/s인 상태에서 실험을 수행하였다.

시료채취율의 계산방법은 OSHA의 평가기준²¹⁾에 따라 우선 각 물질별 및 시료채취기별로 우선 채취시간대 중 30분, 1시간, 2시간의 3개 시간대의 시료채취율 평균값을 구한 후 이 값의 각 10% 상한값과 하한값을 계산하여 범위 안에 포함되는 시료채취율 data 전체의 평균값을 다시 계산하였다. 최종 시료채취율의 결정은 상·하한 범위 값 사이에 총 10개의 시간대 시료채취

율 값들 중 최소 4개의 시간대 시료채취율 값들이 포함되고, 범위 안에 포함되는 모든 시료채취율 data의 전체 평균값과 표준편차를 이용한 상대표준편차(RSD)가 5%보다 크지 않을 경우 이 때의 평균값을 최종 시료채취율로 결정하였다.

권고 채취시간 및 최종 시료 채취용량 계산의 경우 역시 OSHA의 평가기준²¹⁾에 따라 먼저 위 최종 시료채취율 계산에 사용한 채취시간대 중 가장 긴 시간지점을 찾아 이 시간에 0.8(안전계수)을 곱한 시간을 최대 시료채취시간으로 결정하였으며, 만약 이 시간이 4시간을 넘는다면 최종 권고 시료채취시간은 4시간으로 결정되었다. 그리고 권고 채취시간동안 노출기준의 2배 수준에서 시료채취기로 채취한 분석물질의 시료포집량이 최종 시료채취용량으로 계산되었다.

이러한 계산기준으로 인해서 각 물질별 및 시료채취기별로 시료채취율과 권고채취시간이 각기 다르게 나타났다. 또한 이 두 변수에 의해 계산되는 시료채취용량도 다르게 나타나는 결과를 보였다. 기준에 따라 계산한 각 물질별 및 시료채취기별 최종 결과는 아래 Table 4와 같다.

위 결과에서 보듯이 벤젠, 트리클로로에틸렌, n-헥산의 경우 모두 확산길이가 가장 짧은 A-1 모형의 시료채취기가 가장 높은 시료채취율을 보이고 있으나 각 채

Table 4. Final sampling rate, recommended sampling time and sample capacity of four type passive sampler on four chemicals

Material	Passive sampler	Sampling rate (ml/min)	RSD (%)	Recommended Sampling time (hour)	Sample capacity ^{b)} (mg)
Benzene	A-1	79.6	4.96	1.6	0.061 ^{c)}
	A-2	58.5	3.59	3.2	0.078
	A-3	45.8	4.04	6.4(4) ^{a)}	0.072
	A-4	38.8	3.70	6.4(4)	0.064
Toluene	A-1	70.8	4.44	8(4) ^{a)}	6.349
	A-2	52.6	3.44	8(4)	5.265
	A-3	41.5	3.27	8(4)	3.764
	A-4	35.4	2.90	8(4)	3.537
Trichloro ethylene	A-1	71.7	4.89	2.4	4.509 ^{c)}
	A-2	52.7	3.60	3.2	5.997
	A-3	41.4	4.08	6.4(4) ^{a)}	5.313
	A-4	35.4	2.94	4.8(4)	5.034
n-Hexane	A-1	70.8	4.10	1.6	2.491 ^{c)}
	A-2	50.7	3.35	2.4	2.395 ^{c)}
	A-3	40.3	4.56	4.8(4) ^{a)}	2.879
	A-4	33.6	3.94	4.8(4)	2.782

^{a)}If calculated sampling time is over 4 hour, recommended sampling time is 4 hour.

^{b)}As mass of sample collected in 2 times of TLVs for the recommended sampling time.

^{c)}As sample capacity for the recommended sampling time of 2 hour.

취시간대의 평균 시료채취율 간 높은 변이 때문에 권고 채취시간은 1.6시간과 2.4시간으로 가장 짧게 나타남을 알 수 있었다. 반면 확산길이가 길어지는 제품모형일수록 시료채취율은 낮은 반면 권고 채취시간은 길어져 안정적임을 알 수 있었다. 시료채취율은 되도록이면 높으면서 각 채취시간대의 시료채취율 간 변이는 적어 권고 채취시간이 긴 제품 모형을 검토해보면 A-2와 A-3 제품을 들 수 있다. A-2 제품이 A-3보다 시료채취율은 높지만 권고 채취시간이 짧은 편이다. 시료채취율 변이가 적어 더 안정적인 A-3 제품이 장시간 시료채취에 더 적합하다고 판단된다.

톨루엔의 경우 각 시료채취시간대별 시료채취율 간의 변이가 대상 물질들 중 가장 작아 4종류 모두 권고채취시간이 4시간으로 같고 안정적임을 알 수 있었다. 따라서 같은 권고 채취시간이면 시료채취율이 가장 높은 A-1 모형의 시료채취기가 가장 적합한 것으로 보인다. 하지만 이는 톨루엔 단일물질일 경우에만 적합한 것으로 만약 다른 물질과 혼합된 상태에서 시료를 채취할 경우에는 다른 물질들의 시료채취율과 권고 채취시간을 고려해서 적절한 모형의 시료채취기를 선정해야 할 것이다.

이상 4가지 물질에 대해 수동식 시료채취기의 시료채취율과 권고 채취시간 등을 살펴본 결과 A-3 모형의 시료채취기 즉, 양쪽 확산길이가 9.5 mm인 조건이 4종류의 확산길이 중 1일 작업시간 동안의 시간가중평균(TWA) 평가를 위한 시료채취에 가장 적절한 조건이라 판단된다. A-1 모형의 경우 각 채취시간대별 시료채취율 간 변이가 커 시간가중평균 평가용에는 부적절하지만, 아주 높은 시료채취율을 가지는 장점 때문에 단 시간노출기준(STEL) 평가를 위한 시료채취에 유용할 것으로 생각된다.

본 연구결과에서 A-3 모형의 각 물질별 최종 시료채취율과 이미 상용화되어 널리 사용되는 외국산 시료채취기 제품의 시료채취율을 비교해 보면 다음 Table 5와 같았다.

Table 5. Comparison of sampling rate of four type passive sampler

Material	Sampling rate (ml/min)			
	A-3	3M 3500	SKC 575-001	Drager ORSA-5
Benzene	45.8	35.5	16.0	6.44
Toluene	41.5	31.4	14.5	5.72
Trichloroethylene	41.4	31.1	14.9	6.56
n-Hexane	40.3	32.0	14.3	5.49

결과에서 보듯이 본 연구에서 제작 실험하여 최종적으로 선택한 모형이 가장 높은 시료채취율을 보여주고 있음을 알 수 있었다. 이는 각 제품마다 모양, 확산길이, 기류제어막 장착 여부 등이 다르기 때문에 나타난 결과이다. 위 Table에서 언급된 제품들 외 외국산 제품들 중에는 본 연구에서 결정된 시료채취율보다 높은 제품들도 일부 개발되어 시판되고 있지만, 본 연구결과에서 얻은 4가지 물질에 대한 최종적인 시료채취율 역시 외국산 제품들에 비해 결코 뒤지지 않는다고 판단된다.

2. 역확산 평가

본 연구의 4가지 수동식 시료채취기 중 가장 안정적이고 우수하다고 판단되는 A-3 모형의 시제품을 대상으로 역확산 평가를 OSHA의 평가 protocol²¹⁾에 따라 각 대상물질 노출기준의 2배 수준, 80% 상대습도의 조건하에서 수행하였다. 평가결과는 아래 Table 6과 같다.

여러 개의 수동식 시료채취기를 기류방향과 평행하게 설치하여 권고 채취시간의 1/4시간인 1시간 동안 오염물질을 채취하여 평가한 결과, 시료채취 후 일정시간(3시간) 동안 시료채취기와 같은 습도환경에서 방치한 후 분석한 시료채취기의 평균 채취량이 일정시간 방치하지 않고 바로 분석한 시료채취기에 비해 3~4% 정도 높게 나타남을 알 수 있었다.

역확산이 발생한다면 오히려 일정시간 방치한 시료채취기에서 채취한 양이 방치하지 않은 시료채취기의 채취량보다 작아야 한다. OSHA의 평가기준에서도 일정시간 방치한 채취기 채취량이 방치하지 않은 채취기 채취량의 90% 이상으로 나와야 역확산이 일어나지 않는다고 말하고 있다. 본 연구결과 3시간 방치한 후의 농도가 방치하지 않고 바로 분석한 농도보다 약간 높게 나온 이유는 여러 이유에 의한 오차이고, 이 오차는 OSHA의 평가 기준 즉 일정시간 방치한 것과 방치하지

Table 6. Results of reverse diffusion evaluation on A-3 passive sampler

Material	A (mg) (n=3) (Mean±SD)	B (mg) (n=3) (Mean±SD)	B/A (%)
Benzene	0.0181±0.0003	0.0186±0.0005	102.8
Toluene	0.9004±0.0154	0.9383±0.0212	104.2
Trichloroethylene	1.3263±0.0182	1.3632±0.0292	102.8
n-Hexane	0.7374±0.0089	0.7625±0.0127	103.4

A : As average mass of sample by 1 hour sampling (instant analysis).

B : As average mass of sample by 1 hour sampling and elapsing 3 hour.

많은 시료채취기 사이의 채취량이 10% 이상 차이가 나지 않아야 한다는 조건에 부합된다. 따라서 A-3 제품을 이용한 수동식 시료채취기는 역확산이 일어나지 않음을 알 수 있었다.

3. 저습도 및 저농도 평가

저습도 및 저농도 환경에서도 과연 시료채취가 정확하고 채취량의 변이가 없는지 살펴보기 위해 OSHA의 평가 protocol²¹⁾에 따라 평가를 수행하였다. 저습도 평가기준은 각 물질의 노출기준 2배 수준에서 20%의 상대습도로 정하고 있지만 본 실험의 경우 계절적인 영향 등으로 인해 챔버내의 상대습도를 20%로 유지하기가 어려워 약 33~35% 정도의 습도환경을 조성하여 실험평가를 수행하였다. 그리고 저농도 환경에 대한 평가기준은 각 대상물질별 노출기준의 0.1배 정도의 수준, 상대습도 80% 수준의 조건에서 시료를 채취하여 평가하도록 하고 있지만, 본 실험의 경우 상대습도는 조건대로 설정하였지만 농도수준은 4가지 물질을 혼합하여 사용하는 관계로 각 물질별 노출기준의 약 0.2배 정도의 농도수준에서 평가를 수행하였다. 저습도 및 저농도 영향에 대한 평가결과는 아래 Table 7과 같다.

위 결과에서 이론적인 채취량이란 A-3 제품의 시료채취율을 근거로 채취시간을 곱하여 채취 공기량(L)을 계산한 후 활성탄관으로 채취한 챔버내 기준농도(mg/m³)를 근거로 시료채취기에 채취될 양(mg)을 계산한 결과이다.

A-3 시료채취기로 권고 채취시간인 4시간 동안 저습도 및 저농도 영향평가 조건에서 각각 시료를 채취하여 평가한 결과 OSHA의 평가 기준인 이론적인 채취량의 90% 이상으로 모두 나타나 저습도와 저농도 환경이 시료채취 및 채취에 영향을 거의 미치지 않음을

알 수 있었다.

성능평가 변수 중 습도변화에 따른 차이는 본 연구결과와 마찬가지로 일반적으로 일부 물질을 제외하고 활성탄관과 비교해서 크지 않다고 여러 문헌들에서 말하고 있다.^{12,26,27)} 하지만 이들 연구들의 경우 대상물질을 몇 가지로 한정하여 실험한 결과이기 때문에 모든 유기용제류에 대해서 습도에 대한 영향이 없다고는 말할 수 없다. 또한 이들 연구자들은 고습도 환경에서 장시간 동안 시료를 채취할 경우에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다고 언급하고 있다. 외국의 사례에서도 마찬가지로 대상 유기용제 물질에 따라 습도영향을 받거나 받지 아니하는 등 차이가 있는 것으로 나타난 바 있다.²⁸⁾ 일반적으로 습도에 따른 수동식 시료채취기의 채취효율 즉, 성능에 대한 영향은 유기용제 대상물질의 증기압, 화학적 특성 등에 따라 조금씩 다를 것이라 판단된다.

V. 결 론

4종류의 혼합물질(벤젠, 톨루엔, 트리클로로에틸렌, n-헥산)을 대상으로 수동식 시료채취기의 채취성능에 영향을 미치는 변수들 중 확산길이를 제외한 변수(확산면적, 흡착제, 기류제어막)를 고정하고 확산길이 변수에 대한 최적조건을 구명하여 이를 조합하는 방법으로 수동식 시료채취기의 최적설계조건을 확립한 실험결과는 다음과 같다.

1. 4개의 대상물질별과 수동식 시료채취기별로 채취시간에 따른 시료채취를 평가한 결과 대부분의 물질에서 양쪽 확산길이 가장 짧은 모형은 시료채취율이 가장 높지만 각 채취시간대별 평균 시료채취율 간 변이가 커서 권고 채취시간이 가장 짧게 나타났으며, 양쪽

Table 7. Results of low humidity and low concentration evaluation on A-3 passive sampler

Evaluation index	Material	Mass of sample collected(A) (mg) (n=5) (Mean±SD)	Theoretical mass(B) (mg)	A/B (%)
Low humidity	Benzene	0.0813±0.0013	0.0779	104.4
	Toluene	4.2582±0.0535	4.1305	103.1
	Trichloroethylene	6.2038±0.0851	5.9946	103.6
	n-Hexane	3.4266±0.0520	3.3578	102.0
Low conc.	Benzene	0.0067±0.0002	0.0074	90.5
	Toluene	0.4079±0.0094	0.4214	96.8
	Trichloroethylene	0.5551±0.0161	0.5848	94.9
	n-Hexane	0.3324±0.0070	0.3529	94.2

B : Calculated based on sampling rate and time of passive sampler, standard concentration of chamber.

확산길이 가장 긴 모형의 경우 각 채취시간대별 시료채취율 간 변이가 작아 권고 채취시간은 길지만 시료채취율이 가장 낮게 나타났다. 적절한 시료채취율을 보이면서 권고 채취시간이 길어 시간가중평균(TWA) 평가에도 적당한 모형은 A-3(양쪽 확산길이 각각 9.5 mm) 수동식 시료채취기였다. 이 모형에 대한 벤젠, 톨루엔, 트리클로로에틸렌, n-헥산 각 대상물질별 시료채취율은 각각 45.8, 41.5, 41.4, 40.3 ml/min으로 기존 상용화된 외국제품들의 각 물질별 시료채취율과 견주어도 결코 뒤떨어지지 않고 아주 우수하였다.

2. 가장 바람직한 확산길이를 가진 것으로 선정된 A-3 모형의 수동식 시료채취기를 대상으로 역확산 여부, 저습도 및 저농도 환경에 따른 영향을 평가한 결과 모두 OSHA의 평가기준에 적합한 것으로 나타나 역확산이 일어나지 않았으며 저습도 및 저농도가 시료채취에도 영향을 거의 미치지 않음을 알 수 있었다.

이상의 연구결과들을 종합한 본 연구에서 제시하는 수동식 시료채취기 개발을 위한 최적 설계조건은 다음과 같다. 시료채취기 모양 및 구조는 직경 25 mm, 단면적이 490 mm²인 원통형 모양으로 양방향으로 공기가 들어오는(확산이 이루어지는) 구조, 확산길이는 양쪽 동일하게 각 9.5 mm, 흡착제는 성능이 검증된 활성탄 300 mg, 기류제어막은 공극이 11 µm인 나일론 필터를 사용하여 조합한 조건이 가장 적합한 설계조건으로 판단된다.

참고문헌

1. Palmes, E. D., Burton Jr, R. M., Ravishankar, K., Solomon, J. J. : A simple mathematical model for diffusional sampler operation. *American Industrial Hygiene Association Journal*, **47**(7), 418-420, 1986.
2. National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) : Toluene (diffusive sampler) (Method 4000) in NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM). 1994.
3. United Kingdom Health and Safety Executive (HSE) : Volatile organic compounds in air in methods for the determination of hazardous substances. 1997.
4. Pristas, R. : Passive badges for compliance monitoring internationally. *American Industrial Hygiene Association Journal*, **55**(9), 841-844, 1994.
5. Ministry of Labor (MOL) : Usability of passive sampler for working environment measurement in question and answer in industrial health and safety law. 2001.
6. Kim, S. K., Yim, B., Jung, E. S., Kim, S. T. : Development and evaluation of a badge-type passive sampler for the measurement of short-term nitrogen dioxide in ambient air. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **22**(1), 117-126, 2006.
7. Yim, B., Kim, S. T. : Evaluation of an ammonia passive sampler using chamber system. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **22**(E1), 1-8, 2006.
8. Yim, B., Jung, E. : Badge-type diffusive sampler using 3-Methyl-2-benzothiazolinone hydrazone for measuring formaldehyde in indoor air. *Analytical Science*, **22**(7), 993-997, 2006.
9. Kim, S. T., Yim, B., Jung, J. : Development of a passive air sampler for the measurement of indoor formaldehyde. *Analytical Science*, **23**(4), 497-500, 2007.
10. Byeon, S. H., Park, C. J., Oh, S. M., Lee, C. H. : The sampling efficiencies of volatile organic compounds (VOCs) to the diffusive monitor with activated carbon fiber. *Korean Industrial Hygiene Association Journal*, **6**(2), 187-201, 1996.
11. Paik, N. W., Park, M. J., Yoon, C. S. : Evaluation of commercially available passive samplers and development of new passive samplers. Part 1: Evaluation of commercially available passive samplers. *Korean Industrial Hygiene Association Journal*, **6**(1), 109-124, 1996.
12. Paik, N. W., Kong, S. H., Park, J. I., Lee, Y. H. : Evaluation of commercially available passive samplers and development of new passive samplers. Part 2: Development of new passive samplers. *Korean Industrial Hygiene Association Journal*, **6**(1), 97-108, 1996.
13. Cho, S. J., Paik, N. W. : Field comparison of korean diffusive sampler and charcoal tube methods for determination of organic vapors. *Korean Industrial Hygiene Association Journal*, **7**(1), 33-48, 1997.
14. Paik, N. W., Yoon, C. S. : Field evaluation korean passive sampler for organic vapor. *Korean Industrial Hygiene Association Journal*, **8**(1), 124-132, 1998.
15. Ministry of Labor (MOL) : Occupational Safety and Health Law. Threshold limit Values for chemical Substances and Physical Agents exposure indices. Notice No. 2007-25, 2007.
16. Yi, G. Y., Park, D. Y., Jeong, J. Y. : Effects of the pore size of the passive sampler's windscreen to the sampling rates. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, **14**(2), 125-133, 2004.
17. Lee, B. K., Jeong, J. Y., Yi, G. Y., Kim, B. Y. : Development of standard vapor generation system. 2006 Winter conference of Korean society of occupational and environmental hygiene. *Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, 102-104, 2006.
18. United Kingdom Health and Safety Executive (HSE) : Protocol for assessing the performance of a diffusive sampler in methods for the determination of hazardous substances. 1994.
19. Cassinelli, M. E., Hull, R. D., Crable, J. V., Teass, A. W. : Protocol for the evaluation of passive monitors.

- In diffusive sampling: An alternative approach to workplace air monitoring, A. Berlin, R.H. Brown, and K.J. Saunders (Royal Society of Chemistry, London)(eds.), NIOSH Protocol for the evaluation of passive monitors, 190-202, 1987.
20. Comité Européen de Normalisation (CEN) : Workplace atmospheres-diffusive samplers for the determination of gases and vapours-Requirements and test methods. (EN 838) Comité Européen de Normalisation, Brussels, Belgium, 1995.
 21. Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Evaluation guidelines for air sampling methods utilizing chromatographic analysis. Available from:URL:<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/chromguide/chromguide.html>. 1999.
 22. International Organization for Standardization (ISO) : Workplace atmospheres-Protocol for evaluating the performance of diffusive samplers. ISO/TC146/SC2 DIS 16107, 2006.
 23. National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) : Hydrocarbons, Aromatic (Method 1501) in NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM). 1994.
 24. Byeon, S. H., Thomas, H. S., Maria, T. M., Afshar, M., Jay, C. : The effects of face velocity and path length on the uptake rates of volatile organic compounds measured by diffusive samplers. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, **11**(1), 34-41, 2001.
 25. Paik, N. W., Park, D. W., Yoon, C. S. : Measurement and evaluation for occupational environment. Singwang press, 1999.
 26. Park, M. J., Yoon, C. S., Paik, N. W. : A study on organic solvent measurement using diffusive sampler. *Korean Industrial Hygiene Association Journal*, **4**(2), 208-223, 1994.
 27. Han, J. G., Roh, Y. M., Kim, H. W. : Effects of temperature and relative humidity on the sampling efficiencies of mixed organic vapors measured by diffusion monitors. *Korean Industrial Hygiene Association Journal*, **5**(2), 200-211, 1995.
 28. Gregory, E. D., Elia, V. J. : Sample retention properties of passive organic vapor samplers and charcoal tubes under various conditions of sample loading, relative humidity, zero exposure level periods and a competitive solvent. *American Industrial Hygiene Association Journal*, **44**(2), 88-96, 1983.