

GC/FID를 이용한 사슬형 카보네이트 3종의 측정 · 분석방법

장미연^{1,2} · 이광용^{1*}

¹한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원, ²서울대학교 보건대학원

Sampling and Analytical Method for Linear Carbonates using GC/FID

Miyeon Jang^{1,2} · Gwangyong Yi^{1*}

¹Occupational Safety and Health Research Institute(OSHRI),
Korea Occupational Safety and Health Agency(KOSHA)

²Graduate School of Public Health, Seoul National University

ABSTRACT

Objectives: The aim of this study was to develop an air sampling and analytical method for estimating worker exposure to linear carbonate solvents and to evaluate the method.

Methods: The target substances were three linear carbonates: DMC, DEC, EMC. GC/FID was used for sample analysis. Laboratory experiments were conducted to determine desorption solvents and sample capacity, and to evaluate storage stability, accuracy, and precision.

Results: Coconut Shell Charcoal (CSC, 100/50 mg) was used as the air sampling media, and a desorption solvent of 5% methanol/95% dichloromethane was selected. Recommended sampling capacities were 1~11 μ l for DMC, 1~18 μ l for DEC, and 1~24 μ l for EMC. The stability of three linear carbonates was demonstrated over 30 days in a refrigerator (4°C). Detection limits were determined as follows: DMC 0.26 μ g/sample, DEC 0.24 μ g/sample, and EMC 0.25 μ g/sample. The total coefficient of variation was calculated as DMC 0.064, DEC 0.079, and EMC 0.07.

Conclusions: This sampling and analysis method is suitable for estimating personal exposure to linear carbonates in the workplace.

Key words: linear carbonates, DMC, DEC, EMC, air sampling method

I. 서 론

카보네이트 용매(carbonates solvent)는 독성이 낮고 친환경적인 용매로 “녹색용매(green solvents)”로 취급되며 다양한 분야에서 N-메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF), 디메틸아세트아미드(N,N'-dimethylacetamide, DMAc)등의 극성 비양자성 용매 및 유기용매의 대체 물질로 사용되고 있다(Huang et al., 2015).

카보네이트 용매는 크게 사슬형(linear)과 고리형(cyclic)으로 구분할 수 있다. 사슬형 카보네이트에는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 에틸메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC)가 대표적이며, 고리형 카보네이트의 대표적인 용매는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 부틸 카보네이트(buthyl carbonate, BC)가 있다(Schäffner et al., 2010).

*Corresponding author: Gwangyong Yi, Tel: 052-703-0882, E-mail: withyou@kosha.or.kr
Occupational Safety and Health Research Institute, 400, Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44429
Received: October 30, 2023, Revised: November 25, 2023, Accepted: December 2, 2023

 Miyeon Jang <http://orcid.org/0000-0002-3534-3279>

 Gwangyong Yi <http://orcid.org/0000-0002-3141-0024>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

최근 전기자동차 산업의 발달로 리튬이온전지의 생산량이 증가함에 따라 전지의 전해액 용매로 사용되는 카보네이트 용매의 사용량이 증가하는 추세이며, 특히 DMC는 EPA의 청정대기법(Clean Air Act)에 따라 2009년 휘발성 유기화합물(VOCs) 목록에서 제외되었고, 국내에서는 세척제로 사용되는 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TCE)과 디클로로메탄(dichloromethane, DCM)등을 대체하는 친환경 세척제로 그 활용도가 높아지고 있다.

카보네이트 용매는 일반 유기용제에 비해 독성이 낮으나 취급 시 눈, 피부 및 호흡기에 손상, 자극 등의 건강 영향을 초래할 수 있으며 최근 사용량이 증가하는 추세이므로 사용 시 관리 대책이 필요하다(Zackrisson & Schellenberger, 2020; Sobianowska-Tuerk et al., 2021). 하지만 현재 국내·외에서 공기 중 카보네이트 용매의 농도를 평가하는 방법은 정립되어 있지 않아 작업환경 관리가 불가능한 상황이다.

예비 실험 결과, 고리형 카보네이트 중 에틸렌 카보네이트(EC)는 상온에서 고체(녹는점 34~37°C) 상태로 존재하여 연구진이 보유한 표준증기챔버 시스템에서 단일물질로 증기화가 불가능하였고, 프로필렌 카보네이트(PC)는 시판되고 있는 매체로 재현성 있게 포집이 불가능하여 연구대상에서 제외하였다.

따라서 본 연구에서는 가스크로마토그래프를 이용하여 공기 중 사슬형 카보네이트를 측정·분석하는 방법을 개발하여 신뢰성 있는 노출 평가 방법을 제공하고자 한다.

II. 대상 및 방법

1. 연구 대상 물질

본 연구에서는 카보네이트 용매 중 비교적 휘발성이 높은 사슬형 카보네이트인 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 에틸메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC)를 대상으로 하였다(Table 1).

2. 측정·분석방법

(1) 시료 채취 용량

시료 채취 용량을 산정하기 위하여 표준증기발생챔버를 사용하여 실험을 진행하였고 Figure 1은 사용된 표준증기발생챔버의 모식도이다(Jang et al., 2022).

실린지펌프(syringe pump)와 기화장치를 사용하여 각 물질을 일정한 농도로 발생시킨 후 혼합 챔버(mixing chamber)에서 공기와 혼합한 후 시험 챔버(test chamber)에서 개인시료채취기(GSA SG350ex, GSA Messgerätebu, Germany)에 활성탄관을 연결하고 5분~20분간 시료를 채취하여 포집된 농도를 평가하여 최소 용량을 산정하였다.

최대 용량은 유리관에 활성탄 100 mg을 충전시킨 후 개인시료채취기로 파과 실험을 진행하였다. 챔버 내의 대상 물질 농도와 파과 농도는 다채널 가스 모니터(photoacoustic multi-gas monitor 1312, Innova, Denmark)를 사용하여 실시간으로 측정하였다.

Table 1. The basic information of target compounds

| Compounds | CAS number | Molecular weight | Density (g/mL) | Melting point (°C) | Boiling point (°C) |
|------------------------|------------|------------------|----------------|--------------------|--------------------|
| Dimethyl carbonate | 616-38-6 | 90.08 | 1.069 | 3 | 90 |
| Diethyl carbonate | 105-58-8 | 118.13 | 0.975 | -43 | 126 |
| Ethyl methyl carbonate | 623-53-0 | 104.10 | 1.006 | -14 | 101 |

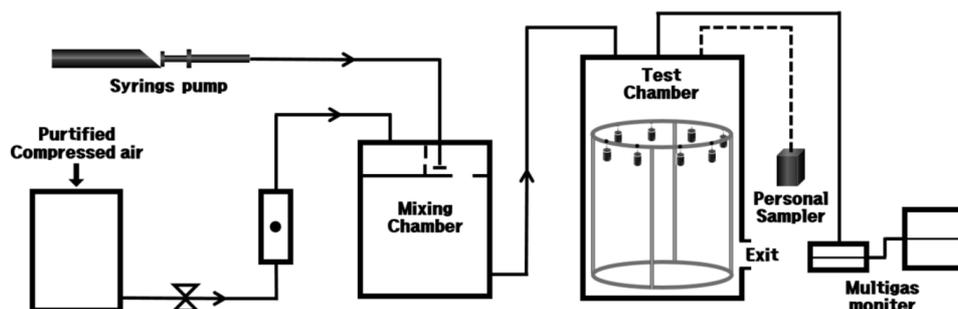


Figure 1. The schematic diagram of test chamber

(2) 분석 장비 조건

분석 장비는 GC/FID(Gas Chromatograph/Flame Ionization Detector, Agilent 7890N, USA)를 사용하였으며 분석 조건은 Table 2와 같다.

Table 2. The analytical conditions of GC/FID

| Variables | Condition |
|----------------------|---|
| Instrument | Gas chromatography - Flame ionization detector (7890N, Agilent Technology, USA) |
| Inlet temperature | 210°C |
| Injector volume | 1 ul (split 10:1) |
| Column | DB-624 (30 m x 0.25 mm x 1.4 μm, Agilent, USA) |
| Carrier gas | N2 (99.99% purity), 1 mL/min |
| Column temperature | 40°C → 10°C/min, 200°C |
| Detector temperature | 230°C |

(3) 탈착 용매 선정

탈착 용매 선정을 위해 활성탄 관(100/50 mg)을 대상으로 2개의 시료 농도와 3종류의 탈착 용매를 고려하여 실험하였다. 시료 농도는 각 대상 물질별로 저농도(약 0.03 mg)와 고농도(약 0.3 mg)를 비교하였고 탈착 용매는 기존 작업환경측정 대상 물질의 탈착 용매로 주로 사용되는 용매와 문헌 고찰을 통해 보조탈착 용매를 추가한 것을 사용하였다(Kim et al., 1996; Son & Kim 1997).

본 연구에서는 탈착 용매로 이황화탄소(carbon disulfide, CS₂), 1% 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)/99% CS₂(v/v), 5% 메탄올(methanol)/95% 디클로로메탄(dichloromethane, DCM)(v/v)를 사용하였다.

탈착 효율을 비교하여 탈착 용매를 선정하기 위해 마이크로실린지를 사용하여 각 대상 물질을 활성탄 관에 주입하고 하루 동안 방치한 후 분석하였다.

(4) 검출한계 및 정량한계

분석의 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 NIOSH에서 제시한 방법에 따라 평가하였다(Kennedy et al., 1995). 해당 분석 장비 조건에서 분석 가능한 낮은 농도를 활성탄 관에 주입한 후 탈착하여 분석하여 다음 3가지 방법으로 산출한 후 가장 높은 값을 사용하였다; ① 분석 시료에 대한 선형회귀식(linear regression equation,

$Y=mX+b$)과 표준오차(standard error, SE)를 산출한 후 식(1)을 사용하여 계산된 값, ② 검량선의 가장 낮은 시료 농도, ③ X-절편(Y-절편이 음수인 경우). LOQ는 다음 2가지 방법으로 산출 한 후 높은 값을 사용하였다; ① 최종 LOD 값을 사용하여 아래 식(2)에 따라 계산된 값, ② 탈착 효율 75%이상의 가장 낮은 농도.

$$LOD = 3 \times S_y / m \dots\dots\dots (1)$$

S_y : 검량선의 표준오차(standard error, SE)

m : 회귀방정식의 기울기(slope)

$$LOQ = 3.33 \times LOD \dots\dots\dots (2)$$

(5) 저장안정성 평가

저장안정성 평가는 3종의 물질을 각각 나누어 평가하였다. 각 대상 물질을 마이크로실린지를 사용하여 활성탄 관에 주입한 후 냉장(4°C) 및 상온(21°C)에서 보관하며 분석하였다. 시료는 무작위로 각 5개를 선정하여 시료 주입 후 1일, 3일, 7일, 14일, 21일, 30일에 분석하여 보관 기간에 따른 탈착 효율을 비교하였다.

(6) 시료 채취 및 분석 과정의 정확도 및 정밀도 평가

시료 측정·분석 방법의 정확도는 탈착 효율(%)을 사용하였고, 정밀도는 저장안정성 평가 시료와 챔버 실험의 시료를 사용하여 평가하였다. 챔버 실험은 각 물질을 동일 비율로 혼합하여 발생시킨 후 다채널 가스 모니터를 사용하여 실시간으로 농도가 일정하게 유지되는 것을 확인하고 4~5개의 시료를 포집하여 분석하였으며 실험은 4회씩 반복하였다.

NIOSH의 가이드라인에 따라 아래 식(3)으로 통합 변이계수(pooled coefficient of variation, CV_p)를 산출하고 아래 식(4)에 따라 전체 정밀도(overall precision, CV_T)를 산출하였다(Kennedy et al., 1995).

$$CV_p = \sqrt{\frac{\sum f_i (CV_i)^2}{\sum f_i}} \dots\dots\dots (3)$$

CV_p : 통합변이계수(pooled coefficient of variation)

CV_i : 각 실험의 변이계수(coefficient of variation, 표준편차/평균)

f_i : 자유도(시료수-1)

$$CV_T = \sqrt{(CV_1)^2 + 1.0954 \times (CV_2)^2 + (S_{r,p})^2} \dots\dots (4)$$

CV_T : 전체 정밀도(overall precision)
 CV₁ : 저장안정성 평가 시료의 통합변이계수
 (pooled coefficient of variation)
 CV₂ : 챔버 실험 시료의 통합변이계수
 (pooled coefficient of variation)
 S_{r,p} : 펌프의 유량변이(0.05)

III. 결과 및 고찰

1. 최소 및 최대 포집 용량 산정

대상 물질의 최소 및 최대 공기 포집 용량을 산정하기 위하여 표준증기발생챔버에서 파과 실험을 진행하였다.

최소 용량을 산정하기 위해 챔버에 각 물질을 고르게 발생시키고 약 0.05 l/min의 유속으로 10, 20, 30분 동안 각각 4개의 시료를 채취하여 농도를 분석하였으며 (Table 3) 최대 용량은 각각의 물질을 챔버 내에 고르게 발생 시킨 후 다채널 가스 모니터를 사용하여 파과 정도를 확인하였다(Figure 2~4). NIOSH와 OSHA에서는 5% 파과 시점을 시료 채취 최대 용량으로 권고하며 본 연구에서도 해당 가이드라인을 참조하였다(Kennedy et al.; 1995, OSHA. 2023).

DMC의 최소 용량 산정 결과 0.05 l/min으로 10분 (포집 용량 0.5 l)간 포집한 농도의 통합 변이계수가 0.030으로 안정적으로 시료가 포집되었다(Table 3). 최대 용량 산정을 위해 약 250 ppm의 농도에서 0.1 l/min의 유속으로 실험하였으며 약 9 l에서 파과가

Table 3. Comparison of precision according to sampling capacity

| Compounds | Air volume (l) | Concentration (ppm) | CV* | Pooled CV* | |
|-----------|----------------|---------------------|----------|------------|-------|
| DMC | 0.5 | 39.9±1.5 | 0.038 | 0.030 | |
| | | 56.1±0.4 | 0.007 | | |
| | | 63.9±2.2 | 0.035 | | |
| | 1 | 60.3±1.3 | 0.021 | 0.015 | |
| | | 60.5±0.5 | 0.009 | | |
| | | 61.6±0.8 | 0.012 | | |
| | 1.5 | 58.5±1.3 | 0.023 | 0.031 | |
| | | 60.1±2.4 | 0.040 | | |
| | | 64.3±1.8 | 0.028 | | |
| | DEC | 0.5 | 19.2±0.9 | 0.049 | 0.074 |
| | | | 40.7±4.7 | 0.115 | |
| | | | 38.3±1.1 | 0.028 | |
| 1 | | 28.9±1.4 | 0.048 | 0.039 | |
| | | 35.2±1.5 | 0.042 | | |
| | | 37.8±1.0 | 0.027 | | |
| 1.5 | | 40.1±1.0 | 0.026 | 0.023 | |
| | | 34.4±0.8 | 0.023 | | |
| | | 37.7±0.8 | 0.022 | | |
| EMC | 0.5 | 44.0±2.0 | 0.046 | 0.059 | |
| | | 50.4±5.5 | 0.109 | | |
| | | 47.2±0.8 | 0.017 | | |
| | 1 | 26.9±1.6 | 0.059 | 0.039 | |
| | | 45.1±1.6 | 0.035 | | |
| | | 50.8±0.9 | 0.018 | | |
| | 1.5 | 34.2±0.3 | 0.007 | 0.024 | |
| | | 46.4±1.2 | 0.026 | | |
| | | 51.4±1.5 | 0.030 | | |

*CV : Coefficient of variation

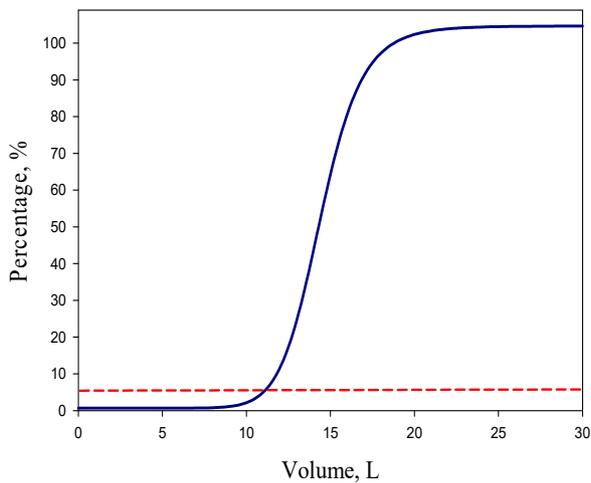


Figure 2. The result of breakthrough test of DMC

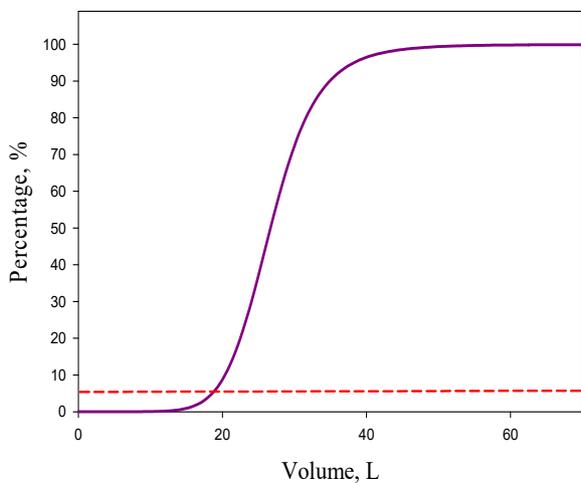


Figure 3. The result of breakthrough test of DEC

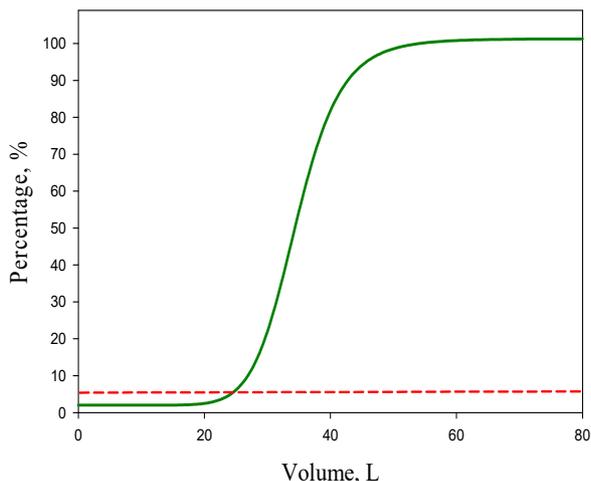


Figure 4. The result of breakthrough test of EMC

시작되었으며 11 l에서 5% 이상이 파과되었고, 파과 농도가 10%를 초과하는 용량은 약 12 l로 파과 시간이 다른 2종보다 짧은 편이었다(Figure 2).

DEC는 0.5 l 포집 시 통합변이가 0.074로 상대적으로 채취 농도에 변이가 있었으며, 포집 용량 1 l에서 통합 변이계수 0.039로 안정적으로 시료가 포집되었다(Table 3). 최대 용량 산정 실험은 약 145 ppm의 농도에서 0.2 l/min의 유속으로 실험을 진행하였다. 포집 용량 약 13 l에서 파과가 시작 되었으며, 18 l에서 5% 이상이 파과되었고 20 l에서 파과 용량이 10%를 초과함을 알 수 있었다(Figure 3).

EMC의 최소 용량 실험에서는 포집 용량 1 l에서 통합 변이계수 0.039로 안정적으로 시료가 포집되었다(Table 3). 최대 용량 실험은 약 170 ppm의 농도에서 0.2 l/min의 유속으로 실험하였고 파과가 시작되는 시점은 약 17 l 지점이었다. 실험 농도의 5%를 초과하는 파과 지점은 약 24 l이고 10%를 초과하는 지점은 약 27 l로 다른 물질들에 비해 포집량이 높은 편이었다(Figure 4).

따라서 본 연구에서는 DMC는 1~11 l, DEC는 1~18 l 그리고 EMC는 1~24 l가 적합한 시료채취 용량으로 나타났다.

2. 탈착 용매 선정

사슬형 카보네이트의 탈착 용매 선정을 위해 3종의 탈착 용매를 사용하여 탈착 효율 실험을 하였으며 결과는 Table 4와 같다. DMC의 경우 5% 메탄올이 함유된 DCM을 사용했을 때 101.0%로 가장 높은 탈착 효율을 나타내었으며 CS₂ 사용 시 67.8%와 1% DMF를 함유한 CS₂를 사용했을 경우 87.9%의 탈착 효율을 나타내었다. DEC는 5% 메탄올이 함유된 DCM에서 101.2%의 탈착 효율을 보였고 CS₂는 76.6%, 1% DMF를 함유한 CS₂에서는 92.9%의 탈착 효율을 나타내었다. EMC도 5% 메탄올이 함유된 DCM을 탈착 용매로 사용했을 경우 101.0%로 가장 높은 탈착 효율을 나타내었고 CS₂에서 83.7%와 1% DMF를 함유한 CS₂에서 97.2%의 탈착 효율을 나타내었다.

분석 결과에 따라 본 연구에서는 활성탄 관을 시료 매체로 하여 5% 메탄올이 함유된 DCM을 탈착 용매로 선정하고 실험을 진행하였다.

3. 검출한계 및 정량한계

대상 물질의 검출한계를 산정하기 위하여 DMC

Table 4. Desorption efficiency of linear carbonates by desorption solvents

| Desorption solvents | Loading level* (mg) | Desorption efficiency (Mean±SD [†] , %) | | |
|---------------------------|---------------------|--|-----------|-----------|
| | | DMC | DEC | EMC |
| CS ₂ | 0.03 | 65.9±7.0 | 74.2±6.4 | 82.1±6.3 |
| | 0.3 | 69.6±3.6 | 79.0±2.8 | 85.2±2.1 |
| | Total | 67.8±5.4 | 76.6±5.1 | 83.7± 4.5 |
| 1% DMF in CS ₂ | 0.03 | 89.8±0.8 | 94.2±1.1 | 99.4±1.2 |
| | 0.3 | 86.1±0.8 | 91.6± 0.8 | 95.0±0.9 |
| | Total | 87.9±2.2 | 92.9±1.7 | 97.2±2.6 |
| 5% MeOH in DCM | 0.03 | 101.8±1.1 | 102.5±1.8 | 101.1±1.5 |
| | 0.3 | 100.1±0.7 | 99.9±0.7 | 100.9±0.8 |
| | Total | 101.0±1.2 | 101.2±1.9 | 101.0±1.1 |

*Number of samples at each level=3

[†]Mean±SD : Arithmetic mean±standard deviation

(0.26~2.36 μg), DEC(0.24~2.16 μg), EMC(0.25~2.20 μg)의 5개 농도 수준을 활성탄 관에 주입한 후 탈착하여 선형회귀식($r^2=0.999$)과 표준오차를 사용하여 계산하였다.

식(1)로 계산된 검출한계는 DMC 0.11 μg, DEC 0.07 μg, EMC 0.06 μg으로 나타났다. 하지만 가장 낮은 검량선의 농도가 계산된 검출한계보다 높은 농도로 평가되어 본 연구에서는 가장 낮은 검량선의 농도를 검출한계로 제시하고자 한다.

각 물질의 정량한계는 검출한계에서 계산된 농도가 탈착 효율 75% 이상의 가장 낮은 농도(DMC 0.53 μg, DEC 0.48 μg, EMC 0.49 μg)보다 높은 수준으로 나타나 계산된 농도를 정량한계로 제시하였다.

따라서 본 연구 결과에 따른 각 물질의 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)는 DMC LOD 0.26 μg/LOQ 0.87 μg, DEC LOD 0.24 μg/LOQ 0.80 μg, EMC LOD 0.25 μg/LOQ 0.81 μg으로 나타났다.

4. 저장안정성 평가

각 대상 물질 별 저장 기간 및 보관 온도에 따라 저장안정성을 평가하였으며 그 결과는 Figure 5, 6, 7과 같다.

DMC는 실온에서 보관 할 경우 7일까지 96%의 탈착 효율을 보였으나 약 2주 후부터 시료 손실이 발생하였다. 회귀방정식으로 계산한 결과 48일 이후 탈착 효율이 75% 미만으로 내려가는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 냉장 보관했을 경우 한달 정도 평가한 결과 94%의

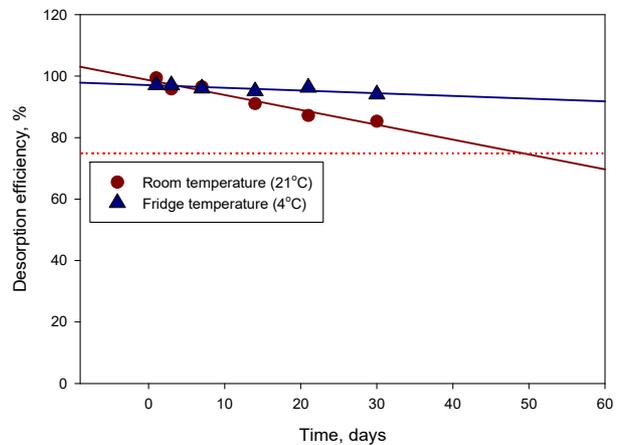


Figure 5. Graphical representation of storage test data for DMC

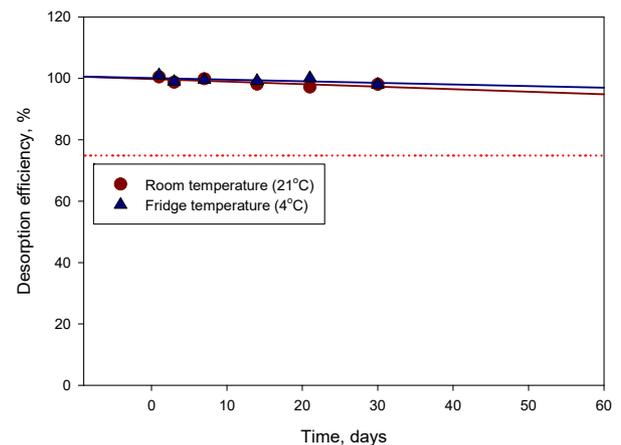


Figure 6. Graphical representation of storage test data for DEC

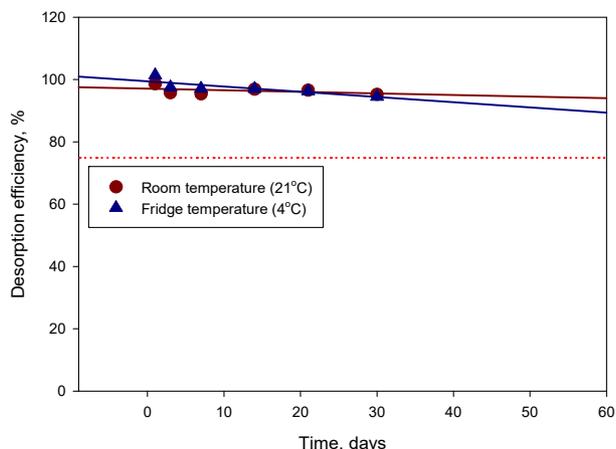


Figure 7. Graphical representation of storage test data for EMC

우수한 저장안정성을 보여 DMC 시료는 냉장 보관할 것을 권고한다(Figure 5). DEC는 보관 온도에 관계없이 30일 동안 실온과 냉장보관 모두에서 98% 이상의 우수한 시료 안정성을 보였다(Figure 6). EMC도 실온 및 냉장 보관에서 30일 동안 각각 95%와 94%의 우수한 탈착 효율을 보여 보관 온도에 관계없이 우수한 저장안정성을 보였다(Figure 7).

또한 사슬형 카보네이트 3종은 실온 및 냉장 보관에서 30일 동안 보관하여도 앞 층의 시료가 뒷 층으로 넘어가는 이동 현상은 발생하지 않았다.

5. 시료 채취 및 분석 과정의 정확도 및 정밀도 평가

NIOSH 가이드(Kennedy et al., 1995)에 따르면 시료 채취 및 분석 과정의 정확도 평가는 공기 포집 시료를 대상으로 하여 평가하도록 되어 있으나 본 연구에서는 공기 중 발생하는 시료의 농도를 정확하게 산출하는 것이 불가능하여 주입 시료의 오차로 대체하여 평가하였다(Jeong et al., 2000; Shin et al., 2002).

정확도 평가는 총 16개 시료의 탈착 효율과 첨가량

에 대한 분석량의 오차(Bias)를 사용하여 평가하였다(Table 5). NIOSH에서는 탈착 효율 75% 이상 그리고 오차는 10% 이하로 권고하고 있으며 본 연구의 대상 물질의 탈착 효율과 오차는 DMC 99.4%(bias 1.6%), DEC 100.8%(bias 1.1%), EMC 100.4%(bias 2.2%)로 NIOSH 기준에 적합한 결과를 나타내었다.

저장안정성 평가 시료를 사용한 분석 과정의 정밀도 평가 결과는 Table 6과 같다. 냉장 보관 시료의 분석결과를 사용하였으며 보관 기간별 변이계수를 산정한 후 총 29개의 시료를 대상으로 통합 변이계수를 산정하였다. DMC의 통합 변이계수는 0.016, DEC는 0.017, EMC는 0.026 이었다.

시료 채취 및 분석 과정의 정밀도 평가 결과는 챔버 실험 시료를 사용하였다(Table 7). DMC는 약 44 ppm, DEC 약 25 ppm, EMC 약 34 ppm에서 실험을 진행하였으며 0.05 l/min의 유속으로 포집량을 달리하며 4~5회 반복 측정하였다. DMC의 통합 변이계수는 0.036, DEC의 통합 변이계수는 0.059, EMC의 통합 변이계수는 0.041로 나타났다.

시료 채취 및 분석 과정의 총 정밀도(overall precision, CV_T)는 저장안정성 평가의 통합 변이계수(CV_1)와 챔버 실험의 통합 변이계수(CV_2)를 사용하여 계산하였고, 각 물질의 총 정밀도는 DMC 0.064, DEC 0.079 그리고 EMC는 0.07로 나타났다.

IV. 결 론

본 연구에서는 사슬형 카보네이트 3종(DMC, DEC, EMC)에 대한 공기 중 시료 채취 및 분석 방법을 개발하였다.

시료 채취 매체로는 활성탄 관(100/50 mg)이 적합하였으며, 5% 메탄올이 함유된 디클로로메탄(DCM)을 사용하여 GC/FID로 분석하였다.

Table 5. Accuracy of analytical procedure using desorption efficiency samples

| Compounds | n* | Desorption efficiency (Mean±SD [†] , %) | Range (%) | Bias (%) |
|-----------|----|--|------------|----------|
| DMC | 16 | 99.4±1.9 | 96.7~102.5 | 1.6±1.2 |
| DEC | 16 | 100.8±1.0 | 99.4~102.8 | 1.1±0.7 |
| EMC | 16 | 100.4±1.9 | 96.9~103.8 | 2.2±1.6 |

* n : Number of samples

[†] Mean±SD : Arithmetic mean±standard deviation

Table 6. Precision of analytical procedures using storage stability samples

| Compounds | n* | Desorption efficiency (Mean±SD [†] , %) | CV [‡] | Pooled CV [‡] |
|-----------|----|--|-----------------|------------------------|
| DMC | 5 | 97.1±0.4 | 0.004 | 0.016 |
| | 5 | 97.1±1.5 | 0.016 | |
| | 5 | 97.7±1.2 | 0.012 | |
| | 5 | 96.8±2.0 | 0.021 | |
| | 4 | 98.6±0.6 | 0.006 | |
| DEC | 5 | 95.7±2.2 | 0.023 | 0.017 |
| | 5 | 92.1±1.0 | 0.011 | |
| | 5 | 90.2±0.4 | 0.005 | |
| | 5 | 94.2±2.1 | 0.022 | |
| | 5 | 93.9±1.6 | 0.017 | |
| EMC | 4 | 94.1±1.0 | 0.011 | 0.026 |
| | 5 | 92.1±2.2 | 0.023 | |
| | 5 | 94.5±1.3 | 0.014 | |
| | 5 | 90.8±1.2 | 0.013 | |
| | 5 | 93.7±0.6 | 0.007 | |
| | 5 | 93.7±0.9 | 0.010 | |
| | 4 | 92.9±2.5 | 0.027 | |
| | 5 | 91.2±4.8 | 0.053 | |

*n : Number of samples

[†]Mean±SD : Arithmetic mean±standard deviation[‡]CV : Coefficient of variation**Table 7.** Precision of the sampling and analytical method

| Compounds | n* | Concentration (Mean±SD [†] , ppm) | CV [‡] | Pooled CV [‡] |
|-----------|----|--|-----------------|------------------------|
| DMC | 4 | 42.8±1.4 | 0.03 | 0.036 |
| | 5 | 45.6±2.2 | 0.05 | |
| | 4 | 40.9±1.4 | 0.03 | |
| | 4 | 44.5±0.9 | 0.02 | |
| DEC | 4 | 22.1±1.0 | 0.05 | 0.059 |
| | 5 | 28.5±2.5 | 0.09 | |
| | 4 | 21.2±0.8 | 0.04 | |
| | 4 | 27.3±0.6 | 0.02 | |
| EMC | 4 | 32.3±1.2 | 0.04 | 0.041 |
| | 5 | 36.9±2.0 | 0.05 | |
| | 4 | 31.0±1.1 | 0.04 | |
| | 4 | 35.7±0.8 | 0.02 | |

*n : Number of samples

[†]Mean±SD : Arithmetic mean±standard deviation[‡]CV : Coefficient of variation

DMC의 권고 시료 채취 유량은 1~11 l이며 시료는 실온 보관 시 2주 후부터 시료 손실이 발생하며 냉장 보관 시 30일까지 우수한 탈착 효율(94%)을 나타냈다. 시료의 검출한계는 0.26 µg이며 정량한계는 0.87 µg으로 나타났으며 탈착 효율과 오차는 99.4%(bias 1.6%)로 NIOSH 정확도 기준에 적합한 결과를 보였으며 시료 채취 및 분석 과정의 총 정밀도(overall precision, CV_T)는 0.064로 평가되었다.

DEC의 시료 채취 유량은 1~18 l로 권고되며 시료는 보관 온도에 관계없이 30일 동안 우수한 저장안정성(>98%)을 보였다. 시료의 검출한계 및 정량한계는 각각 0.24 µg, 0.80 µg으로 나타났으며 탈착 효율과 오차는 100.8%(bias 1.1%)이며 총 정밀도는 0.079로 평가되어 NIOSH 기준에 적합한 결과를 나타냈다.

EMC의 경우 권고되는 시료 채취 유량은 1~24 l이며 시료는 30일 보관 후 실온에서 95%와 냉장에서 94% 이상의 탈착 효율로 우수한 시료 안정성을 보였다. 시료의 검출한계와 정량한계는 각각 0.25 µg과 0.81 µg으로 평가되었다. 시료의 탈착 효율과 오차는 100.4%(bias 2.2%)로 NIOSH의 정확도 기준에 적합한 결과를 보였으며, 총 정밀도는 0.07로 나타났다.

본 연구에서 제시한 방법으로 공기 중 사슬형 카보네이트 3종(DMC, DEC, EMC)에 대한 신뢰성 있는 측정·분석이 가능하다.

References

- Huang S, Yan B, Wang S, Ma X. Recent advances in dialkyl carbonates synthesis and applications. *Chemical Society Reviews* 2015;44(1):379-3116
- Jeong JY, Park SH, Yi GY, Oh SM. Analytical method for analyzing formaldehyde using 2,4-DNPH and gas chromatography/FID, NPD. *Korean Ind Hyg Assoc J* 2000;10(1):126-146
- Jang MY, Yi GY, Jeon HJ. Development of passive samplers for volatile organic compounds. *J Korean Soc Occup Environ Hyg* 2022;32(4):359-370
- Kennedy ER, Fischbach TJ, Song R, Eller PM, Shulman SA. Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation. NIOSH 1995
- Kim KY, Ro IB, Kim HW. Desorption efficiency of various cosolvents for organic solvent mixtures collected on activated charcoal tube, *Korean Ind Hyg Assoc J* 1996;6(2):209-221

- Occupational Safety and Health Administration(OSHA).
Guideline for developing sampling and analytical
methods with validation requirements. OSHA 2023
- Schäffner B, Schäffner F, Verevkin S, Börner A. Organic
carbonates as solvents in synthesis and catalysis.
Chemical Reviews 2010;110(8):4554–4581
- Shin YC, Lee BK, Lee JT. Comparison of sampling and
analytical methods for determining airborne
hexavalent chromium—Limit of Detection, Accuracy
and Precision of Analytical Procedures, J KOSAE
2002;18(1):39–49
- Sobianowska-Turek A, Urbańska W, Janicka A, Zawislak
M, Matla J. The necessity of recycling of waste Li-ion
batteries used in electric vehicles as objects posing
a threat to human health and the environment.
Recycling(Basel) 2021;6(2):35
- Son YJ, Kim HW. A comparison of desorption efficiency
by type of solvent for polar and non-polar organic
compounds collected on activated charcoal tube,
Korean Ind Hyg Assoc J 1997;7(1):3–18
- Zackrisson M, Schellenberger S. Toxicity of lithium ion
battery chemicals – overview with focus on recycling.
2020

<저자정보>

장미연(연구원), 이광용(연구위원)