

총휘발성유기화합물 측정 직독식장비 정확도 향상을 위한 현장보정계수 활용 연구

김성호 · 이광용 · 김수진 · 박해동*

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

Preliminary Study on Effect of the Field Correlation Factor for Increasing of the Accuracy in a Direct Reading Instruments on Photoionization Detector for Total Volatile Organic Compounds

Sungho Kim · Gwangyong Yi · Sujin Kim · Hae Dong Park*

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

ABSTRACT

Objectives: Direct reading instruments (DRIs) are widely used by industrial hygienists and other experts for preliminary survey and identifying source locations in many industrial fields. Photoionization detectors (PIDs), which are a form of hand-held portable DRIs, have been used for a variety of airborne vaporized chemicals, especially evaporated hydrocarbon solvents. The benefits of PIDs are high sensitivity between each chemical, competitive price, and portability. With the goal of increasing the accuracy of logged PID concentrations, previous studies have performed tests for the assessment of single chemical compounds, not mixtures. The purpose of this preliminary study was to measure mixtures with a PID and charcoal tube at the same time and compare the accuracy between them.


Methods: A chamber test was implemented with different mixtures of hydrocarbon chemicals (acetone, isopropyl alcohol, toluene, m-xylene) and levels in the range of 14 to 864 ppm. Three PIDs and charcoal tubes were connected to the chamber and measured the chemical mixtures simultaneously. A comparison of accuracy and the PID group of concentrations with manufacture correction factor (M_CF) and field correction factor (F_CF) applied was performed.

Results: The accuracy of the PID concentrations data-logged from the PID did not meet the accuracy criteria except for the mixture level B and C logged from PID No. 2, which was 18% of all tests for meeting accuracy criteria. The mean and standard deviation (SD) of concentration (ppm) of the charcoal tube followed by each mixtures' level were 10.37 ± 0.26 , 155.33 ± 5.28 , 300.80 ± 11.65 , and 774.93 ± 22.65 , respectively. When applying F_CF into the PID concentrations, the accuracy increased by nearly 82%. However, in the case of M_CF, none met the accuracy criterion. Between the PID there were differences of logged concentrations.


Conclusions: In this preliminary study, the concentration of a logged PID with F_CF applied was a better way to increase accuracy compared to applying M_CF. We suggest that additional research is necessary to consider environmental factors such as temperature and humidity.


Key words: accuracy, correlation factor, direct reading instrument, photoionization detector

*Corresponding author: Hae Dong Park, Tel: 052-703-0883, E-mail: workenv@kosha.or.kr
Work Environment Research Bureau, Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency, 400 Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44429
Received: February 13, 2024, Revised: March 15, 2024, Accepted: March 27, 2024

 Sungho Kim <https://orcid.org/0000-0002-0158-1244>

 Gwangyong Yi <https://orcid.org/0000-0002-3141-000243279>

 Sujin Kim <https://orcid.org/0009-0007-1941-5141>

 Hae Dong Park <https://orcid.org/0000-0002-3497-0369>

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.

I. 서 론

다양한 유해인자로부터 근로자의 건강을 보호하기 위해서는 산업현장에서 발생하는 화학물질을 예측, 인지, 평가 및 관리하는 것이 중요해지고 있다. 최근 사물인터넷 기술을 접목시킨 photoionization detector (PID) 직독식 측정 장비(Direct Reading Instruments, DRIs)를 개발하였고, 총휘발성유기화합물, 염소, 불화수소, 시안화수소를 취급하는 중소규모 사업장의 우선적인 관리를 위해 PID-DRIs를 활용하였다(Kim et al., 2022). PID 센서를 개발하는 Ion Science사에서 PID 기술로 200여개 이상의 화학물질을 측정 할 수 있다고 보고되었다(Ion Science, 2020). 직독식 측정 장비의 장점으로는 측정에서 결과보고까지의 시간을 단축시킬 수 있으며, 실시간 모니터링이 가능하여 문제점을 바로 파악할 수 있고, 피크 노출을 확인하여 화학물질 누출에 대한 초기 대응이 가능하고, 공학적 대응 및 호흡보호구의 지급 등 관리적 대응도 가능하다(LeBouf & Coffey, 2015).

PID-DRIs는 하수 맨홀(Barsky et al., 1986), 건설업(Coy et al., 2000), 조선소(Yang et al., 2016), 반도체 공장(Yeo & Choi, 2016) 등 다양한 산업 현장에서 활용되고 있으며, 장비의 무게가 가볍고, 사용이 간편하며, 측정 가능한 화학물질 농도 수준에 따라 높은 직선성과 재현성을 보인다. 그리고 화학물질별로 PID 센서의 민감도가 우수(Xu et al., 2021)하여 사업장에서 급성중독 물질을 대응하기 위한 목적으로 활용 될 수 있을 것으로 전망한다.

PID 기술은 높은 전압을 이용하여 유입된 가스를 이온화하면서 발생하는 양만큼 전기적 신호로 생성하며, 시중에 유통되는 에너지원인 램프는 9.8 eV, 10.6 eV, 11.7 eV가 있다. 대부분의 연구에서 10.6 eV 램프가 장착된 PID-DRIs를 사용하였고, 보정계수가 1.0인 이소부틸렌(CAS No. 75-28-5)으로 보정하고 있었다(Coffey et al., 2012; Yeo & Choi, 2016). LeBouf et al.(2013) 연구에서는 PID-DRIs의 보정을 작업장과 측정하고자 하는 곳과 동일한 환경조건에서 하도록 제안하고 있다. Drummond.(2010) 연구에서는 현장보정계수(field correction factor, F_{CF})를 사용하였는데, 단일 물질인 벤젠을 고체채취방법(활성탄 시료 채취)과 PID-DRIs 방법을 동일한 장소에서 측정한 후 보정계수를 별도로 구하여 적용하자고 하였고, 이 연구에서 제안

한 벤젠의 F_{CF}는 0.2로 제조사의 CF인 0.55와 차이를 보였다(REA, 2005). Rismanchian(2012) 연구에서는 단일 물질인 크실렌을 Drummond(2010)과 동일한 방법으로 F_{CF}를 구하였고, 농도 수준(10-260 ppm)별 F_{CF}는 1.15-1.38이었고, 제조사의 CF인 0.39-0.46와 차이를 보였다(REA, 2005). Khoshakhlagh(2021) 연구에서는 단일 물질인 톨루엔의 F_{CF}는 0.5이었고, 제조사의 CF인 1.09와 차이를 보였다(REA, 2005). 지금까지 연구는 단일 물질에 대한 현장보정계수 적용 연구가 주로 수행되었고, 혼합물에 대한 현장보정계수 적용연구는 미비해 보인다.

본 연구에서는 산업현장에서 세척 유기용제로 주로 사용하는 탄화수소계 화학물질 4종(아세톤, 이소프로필알콜, 톨루엔, m-크실렌)을 혼합하여 4가지 농도수준으로 만들어 동일한 모델 PID-DRIs 3대와 활성탄 시료 채취를 동시에 실시하였다. 공식을 이용하여 RAE사 혼합물 보정계수(RAE, 2005)와 현장보정계수(Drummond, 2010)를 구하여 보정계수를 PID-DRIs의 농도값을 보정하였을 때의 농도 수준을 비교하였고, 공식을 이용하여 정확도 NIOSH(2012)를 구하여 활성탄 시료 농도에 대한 PID-DRIs의 농도값의 정확도를 비교하였다. 그리고 제조사가 동일한 모델 PID-DRIs 3대를 동시에 측정하여 동일한 장비간의 농도 차이를 비교하였다.

II. 대상 및 방법

1. 실험 대상물질

탄화수소계 화학물질은 Sigma Chemical Company의 HPLC grade 제품을 사용하였고, 아세톤(99.9%), 이소프로필알콜(99.5%), 톨루엔(99.9%), m-크실렌(99.0%) 4종을 1:1:1:1의 비율로 혼합하였다(Table 1).

2. 챔버 구성 및 실험절차

휘발성 유기화합물용 수동식 시료채취기 개발에 사용한 챔버를 사용하여 실험을 진행하였으며, 챔버는 혼합 챔버와 실험챔버로 구성되어 있다(Jang et al., 2022). 실린지 펌프를 통해서 혼합물을 지속적으로 가열판에 주입하여 혼합물을 증기화하였으며, 이 때 가열판의 온도는 혼합물이 충분히 기화될 수 있도록 끓는점을 고려하여 150°C로 하였다. 공기압축기를 사용하여 챔버 내의 유량을 조절하였으며, 발생시킨 증기와 혼합하여 챔

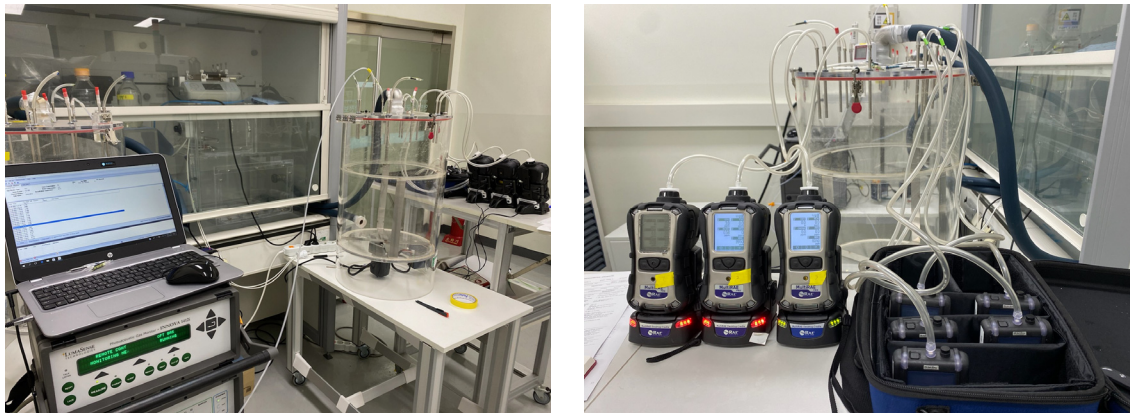


Figure 1. The picture of an evaluation chamber on a hydrocarbon chemical mixtures.

Table 1. The concentration of mixtures (ppm) according to the flow rate by syringe and compressor air

Condition (Concentration, ppm)	Level A (14)	Level B (162)	Level C (323)	Level D (862)
Syringe flow rate (mL/min)	0.001	0.015	0.030	0.080
Compressor flow rate (L/min)	20	25	25	25
Pump air volume (L)*	6.0	6.0	3.0	1.2
Appropriate flow rate (L/min at 30 minutes)*	0.20 [†]	0.20	0.10	0.04 [‡]
Temperature of hot plate (°C)	150	150	150	150

*reference of NIOSH.(2003)

[†]the maximum flow rate without breakthrough

[‡]the minimum flow rate without breakthrough

버 내의 혼합물의 총휘발성유기화합물(TVOC) 농도 수준을 4가지 수준으로 만들었고, 그 농도 수준은 각각 Level A(14 ppm), Level B(162 ppm), Level C(323 ppm), Level D(862 ppm)이며, 챔버 내의 온도와 습도는 각각 26 °C, 67%였으며, 본 연구에서는 온도와 습도는 통제하지 않았다(Figure 1).

멀티가스 모니터 측정 장비(Photoacoustic multigas monitor 1312, Innova, Denmark)를 활용하여 챔버 내의 혼합물 농도 수준을 35초 간격으로 모니터링하고, 농도의 안정화 여부를 확인 후 배경 농도 및 혼합물의 각 농도 수준을 측정하였다. 활성탄 시료 채취와 PID-DRI를 측정을 동시에 진행하였으며, 활성탄 시료 채취는 활성탄 시료매체(226-01, SKC, USA)에 저유량 펌프(pocket pump touch, SKC, USA)를 연결한 후, 0.2 L/min의 유량으로 30분 동안 배경농도를 측정하였고, 각 농도 수준별로 5개의 활성탄 시료 매체를 2회 반복하여 측정하였다. 이 때 파과를 고려하여 농도 수준별로 펌프 유량을 조절하였으며, 활성탄 시료의 채취

시간은 모두 30분으로 하였다. 활성탄 분석 방법은 NIOSH 1501 방법을 준용하였고, 챔버 실험에서 필요한 파과 범위는 톨루엔 파과량 4.51 mg을 기준으로 적정 유량을 계산하였다(Table 1). 채취된 시료는 1 mL 이황화탄소(99.9%, Sigma Chemical Company, Korea)를 탈착용매로 사용하여 가스크로마토그래피-불꽃이온화검출기(GC-FID 7890B, Agilent Technologies, USA)로 분석하였다. PID-DRI(MultiRAE PRO, RAE System, USA) 3대는 모두 10.6 eV 램프가 장착되었고, 측정 가능 농도 범위는 0.01-2,000 ppm이었다. PID-DRI 펌프 유량은 0.25 L/min로 설정하여, 데이터 수집은 1분 간격으로 초 30분간 실시하였다. 모든 PID-DRI는 이소부틸렌(isobutylene) 100 ppm 표준 가스를 사용하여 PID-DRI를 보정하였다. 각 농도별 실험 전과 후에 활성탄이 포함된 제로 필터를 활용하여 영점 조절을 실시하였다.

측정이 완료되면 실린지 펌프를 닫고 공기압축기로 챔버 내의 공기를 충분히 순환하였으며, 멀티가스 모니

터로 챔버 내의 농도가 배경 농도까지 떨어졌는지를 확인한 후 다음 농도 레벨 실험을 준비하였다. 4가지 농도 수준의 실험은 모두 동일한 절차를 따랐다.

3. 보정계수 및 정확도 산정공식

보정계수(correction factor, CF)를 PID-DRI의 농도 수준을 보정하여 정확도를 향상시키고자 하는 연구이다. 보정계수는 화학물질 성분 비율(%)을 적용하는 방법(식 1)과 현장 시료 보정 방법(식 2)으로 하였다.

$$M/CF = \frac{1}{\frac{f_a}{CF_a} + \frac{f_b}{CF_b} + \frac{f_c}{CF_c} + \dots + \frac{f_n}{CF_n}} \quad (1)$$

where, f : percentage of vapor phase mixture;
 CF : each correction factor of chemicals

$$F/CF = \frac{\text{Concentration of charcoal tube}}{\text{Concentration of PID}} \quad (2)$$

활성탄 농도를 기준 농도로 정하고 PID-DRI 농도의 정확도를 다음 식으로 계산하였다. PID-DRI 측정값에 대한 정밀도 분포를 알기 위해서 편차(σ)와 평균(μ)을 활용하여 정밀도(precision, S_r)를 먼저 구한다(식 3).

$$S_r = \sigma/\mu \quad (3)$$

그 다음 측정값 평균(μ)와 활성탄 시료값의 평균(C_T) 사이의 편향을 계산한다(식 4).

$$B = \mu/C_T - 1 \quad (4)$$

정밀도(S_r)와 편향(B)로 활성탄 시료값의 평균(C_T) 간의 정밀도(S_{rT})를 구한다(식 5).

$$S_{rT} = S_r \times (1 + B) \quad (5)$$

최종적으로 수식 6을 사용하여 정확도(accuracy, A)를 구하여, 보정 계수들의 적용 여부에 따른 정확도 차이를 비교하였다. 수식으로 구해진 정확도는 95% 신뢰구간에서 계산된 값이 25% 이내 일 때를 직독식장비 측정의 정확도 기준으로 하였다(NIOSH, 2012).

$$A(B, S_{rT}) = \begin{cases} 1.96 \times \sqrt{B^2 + S_{rT}^2} & \text{if } |B| < \frac{S_{rT}}{1.645} \\ |B| + 1.645 \times S_{rT} & \text{otherwise} \end{cases} \quad (6)$$

4. 데이터 처리

SPSS(ver 18.0, IBM Corp, USA)을 사용하여 측정값 간의 비교를 위해서 Pearson 상관분석 및 ANOVA 분석을 실시하였고, SigmaPlot(ver 14.0, Systat Software, USA)을 사용하여 박스플롯 및 선도표로 결과값을 나타냈다.

III. 결 과

본 연구는 세척 유기용제로 사용되고 있는 탄화수소계 화학물질 4종(아세톤, 이소프로필알콜, 톨루엔, m-크실렌) 혼합물을 챔버 내에서 4가지 농도 수준(14 ppm, 162 ppm, 323 ppm, 862 ppm)으로 발생시켜 활성탄 시료 채취와 PID-DRI 3대를 측정하였고, PID-DRI 측정 농도에 보정계수(CF)를 적용하여 정확도 수준을 평가하였다. 정확도는 챔버 내의 혼합물 농도 수준별로 활성탄 시

Table 2. The characteristics of selected hydrocarbon chemicals

Chemical	VP	MW	BP	TLV TWA/STEL [†]	PID CF [‡]	IP (eV)
Acetone	245.3	58.1	56.5	500/750	1.10	10.6
Isopropyl alcohol	43	60.1	82.6	200/400	6.00	10.6
Toluene	30.9	92.1	111	50/150	0.50	10.6
m-Xylene	13.78	106.2	138	100/150	0.44	10.6

*abbreviation: VP(hPa), vapor pressure; MW, molecular weight; BP(°C), boiling point; TLV(ppm), threshold limit value; TWA, time weighted average; STEL, short-term exposure limit; PID, photoionization detector; CF, correction factor; IP, ionization potential.

[†]reference of MoEL.(2020)

[‡]reference of RAE.(2005)

료 농도와 보정계수를 적용한 PID-DRI의 측정 농도를 각각 비교했으며 그 차이가 25% 보다 작을 경우 정확도 기준을 충족한다고 판단하였다(NIOSH, 2012). Table 2에서는 개별 화학물질의 증기압, 분자량, 끓는점, 노출기준, 보정계수, 이온화 전위, 각 화학물질의 보정계수(CF)를 나타냈다. 혼합물의 보정계수(manufacture correction factor, M_CF)는 (식 1)의 공식을 사용하여 계산하였고, 그 값은 0.75였다.

Table 3에서는 활성탄 시료를 GC-FID로 분석한 결과를 농도 수준별 평균, 표준편차, 중위수, 범위를 나타냈으며, 이론 농도 보다 4가지 수준의 농도가 모두 낮게 평가되었다. F_CF는 각 농도 수준 별로 활성탄 시료 농도를 PID-DRI의 측정 농도로 나눠서 구한 값이며 3대의

PID-DRI의 평균 F_CF는 각각 2.11(1.83-2.29), 1.25(0.94-1.63), 1.99(1.87-2.13)이었다(Table 4). 배경 농도에서 채취한 활성탄 시료는 모두 불검출로 나타났다.

보정하기 전 PID-DRI의 측정 농도는 대부분이 정확도 기준을 만족하지 못하였으나 Level. B, Level. C에서 PID#2의 측정값이 정확도 기준을 만족하였다. M_CF를 적용한 경우 모든 측정값이 정확도 기준을 만족하지 못하였으며, 그에 반해 F_CF 적용 시, 저농도 수준(Level. A)을 제외하고 모든 농도 수준에서 정확도 기준을 만족하였다(Table 5).

활성탄 시료 농도와 보정하기 전의 PID-DRI의 측정 농도를 비교한 결과, Level. A에 대한 PID#2의 측정 농도만 제외하고 나머지 PID-DRI의 측정 농도 값은

Table 3. The each concentration of mixtures (ppm) sampled by a charcoal tube

Condition	N	Concentrations [†]	Mean±SD*	Median	Range
Level A	7 [†]	14	10.37±0.26	10.22	10.11-10.73
Level B	10	162	155.33±5.28	155.30	148.65-162.38
Level C	10	323	300.80±11.65	304.94	284.66-314.88
Level D	10	862	774.93±22.65	777.99	735.24-811.04

*abbreviation: SD, standard deviation

[†]3 charcoal tubes were disconnected during sampling

[‡]predicted value based on the syringe flow rate and compressor flow rate (L/min)

Table 4. The calculation of field correction factors based on the concentration of charcoal tube

DRI	Accuracy of hydrocarbon solvents' mixture					
	Level A	Level B	Level C	Level D	Mean±SD	Range
PID#1	1.83	2.19	2.13	2.29	2.11±0.20	1.83-2.29
PID#2	0.94	1.20	1.22	1.63	1.25±0.29	0.94-1.63
PID#3	- [†]	1.96	1.87	2.13	1.99±0.13	1.87-2.13

*abbreviation: DRI, direct reading instruments; PID, photoionization detector; Lv, level; SD, standard deviation

[†]missing data

Table 5. The comparison of accuracy correlated by a correction factor for mixtures between manufacture and field one

DRI	Solvent mixtures											
	Level A			Level B			Level C			Level D		
	P/o	M_CF	F_CF	P/o	M_CF	F_CF	P/o	M_CF	F_CF	P/o	M_CF	F_CF
PID#1	0.56	1.16	0.37 [†]	0.54	0.66	0.05[‡]	0.53	0.65	0.03[‡]	0.57	0.68	0.10[‡]
PID#2	0.33	0.45	0.58	0.17[‡]	0.38	0.02[‡]	0.18[‡]	0.39	0.02[‡]	0.39	0.54	0.26 [†]
PID#3	- [†]			0.50	0.62	0.02[‡]	0.47	0.60	0.07[‡]	0.53	0.53	0.08[‡]

*abbreviation: CF, correction factor; DRI, direct reading instruments; PID, photoionization detector; P/o, accuracy without correlation factor; M_CF, accuracy with manufacture correlation factor; F_CF, accuracy with field correlation factor

[†]missing data

[‡]**bold:** meet the accuracy criteria (less than 25%), *tilt:* increase the accuracy rather than that without correlation factor

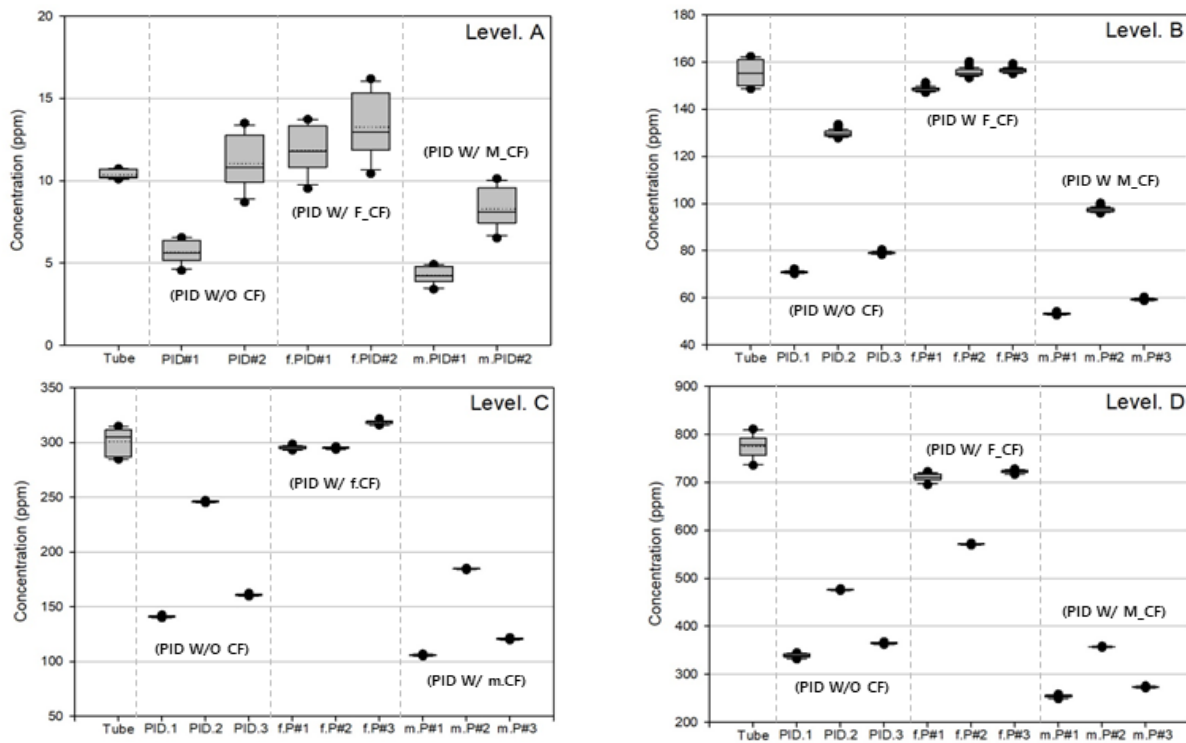


Figure 2. The concentration of ppm in box plot chart. Tube = charcoal tube; PID = PID with no response correction factor applied; f.PID or f.P: PID with field correction factor applied; m.PID or m.P = PID with manufacture correction factor applied; w/o, without; w/, with.

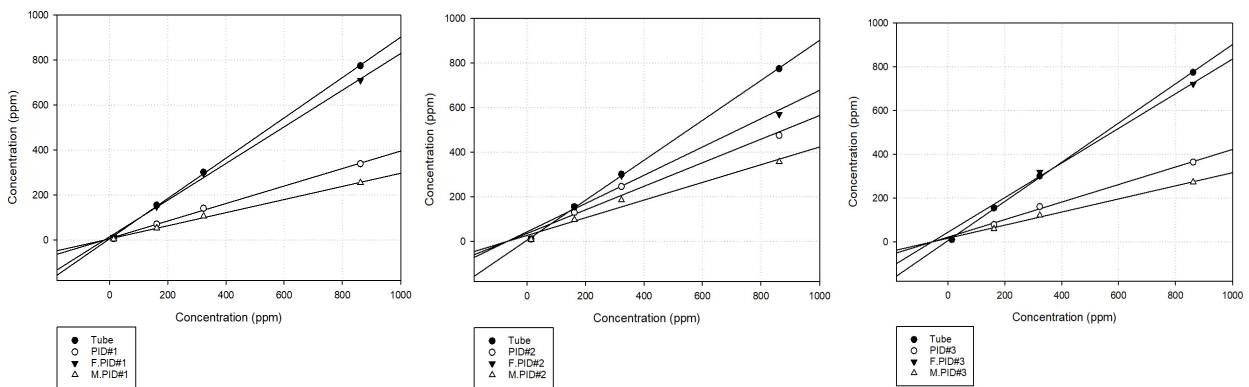


Figure 3. The correlation of ppm in plot chart followed by a direct reading instrument. Tube = charcoal tube; PID = PID with no response correction factor applied; F.PID = PID with field correction factor applied; M.PID = PID with manufacture correction factor applied.

활성탄 시료 농도 값보다 낮게 평가되었다. 3대의 PID-DRIs 측정 농도 값 간에는 편차가 있었고, 모든 농도 수준에서 2대의 PID-DRIs(PID#1, PID#3) 측정 농도 값이 PID#2 농도 값보다 과소평가되는 결과를 보였다(Figure 2). 동일한 모델 PID-DRIs 3대 간의 Pearson 상관관계를 분석한 결과 상관계수(R^2)가

0.999 이상으로 양의 상관관계를 보였고, 농도 수준에 따른 강한 선형성을 보였지만 동일한 모델 임에도 불구하고 측정값에는 차이를 보였다.

Figure 3에서는 각 농도 수준에 따른 활성탄 시료 농도, PID-DRIs 측정 농도, F_CF를 적용한 PID-DRIs 측정 농도, M_CF를 적용한 PID-DRIs 측정 농도를 나

타낸 직선 그래프이다. PID-DRIs 측정 농도 값에 F_CF로 보정한 값이 활성화탄 시료 농도 값과 유사한 결과를 보였으며, M_CF로 보정한 결과 값은 활성화탄 시료 농도 값과 차이를 보였다.

IV. 고 찰

현장보정계수(F_CF) 또는 제조사 혼합물 보정계수(M_CP)를 PID-DRIs의 농도 값을 보정한 문헌을 검토하였다. Drummond(2010) 연구에서는 단일물질인 벤젠을 평가하였고, 활성화탄 시료 채취와 PID-DRIs 측정을 동시에 실시하여 보정계수를 구한 후 PID-DRIs 측정 농도 값을 보정하도록 권장하고 있는데 이것은 F_CF와 유사한 개념이다. Rismanchian et al.(2012) 연구에서는 단일물질 크실렌을 3가지 농도 수준별로 활성화탄 시료 채취와 PID-DRIs 측정을 실시한 결과 환경 조건에 따라 PID-DRIs의 측정 농도 값이 차이를 보여 F_CF의 범위(1.21-1.42)를 제안하였다. 그리고 PID 램프 특성상 농도 수준에 따라 반응 농도는 직선성을 보이기 때문에 PID-DRIs를 현장에 적용할 수 있다고 보았다. Khoshakhlagh et al.(2021) 연구에서는 단일 물질인 톨루엔을 3가지 농도 수준별로 PID-DRIs 측정 농도를 평가했는데, 대부분이 정확도 기준을 만족하지 못했다. PID-DRIs의 정확한 측정을 위해서는 별도의 동일 장비를 활용하여 보정하는 방법을 제시하였다. Coy et al.(2010) 연구에서는 본 연구와 동일한 10.6 eV 램프를 사용하여 건설업 도장 작업 26개소에서 탄화수소계 혼합유기용제 19종에 대해 평가하였다. 이 연구에서는 활성화탄 시료 농도 값과 PID-DRIs 측정 농도 값을 비교하기 위해서 선형 회기 모형(linear regression models)을 만들어 비교해 보았다. M_CF를 적용한 PID-DRIs 측정 농도 값과 활성화탄 시료 농도 값은 높은 상관관계($R^2 = 0.94, 0.95$)를 보였다. 하지만 본 연구에서는 M_CF를 적용했을 때, 활성화탄 시료 농도와 차이가 나는 결과를 보였다. Poirrot et al.(2003) 연구에서는 단일물질에 대한 M_CF를 적용하였고, 활성화탄 시료 농도와 비교하여 높은 양의 상관관계($R^2 = 0.99$)를 보였다. 기존 연구 결과를 고찰한 결과, 본 연구와 유사하게 현장보정계수를 적용할 때, PID-DRIs의 농도 값이 향상되는 결과를 보이고 있었다.

동일한 모델의 PID-DRIs 간 또는 제조사가 다른 PID-DRIs 간의 농도 값을 비교한 문헌을 검토하였다.

Choi et al.(2012) 연구는 본연구와 유사한 결과를 보이고 있었다. ppb-RAE3000(model PGM-7340, RAE System, USA) 동일한 모델 3대를 사용하였고, 실험 전에 램프의 세척 상태 및 고장 유무를 확인한 결과 특이한 사항이 없었고, 단일 물질인 톨루엔과 에틸아세테이트를 PID-DRIs로 측정하여 기기 간의 차이를 실험실에서 평가하였다. 연구 결과, 저농도(5 ppm) 수준에서는 정확도가 낮았고, 고농도(25, 50, 100 ppm) 수준으로 갈수록 정확도는 향상되었다고 보고하고 있고, 장비의 결함은 보이지 않았지만, 동일 모델 장비 1대의 농도 수준이 다른 장비와 농도 값의 차이가 있었다고 하였다. Kim et al.(2023)의 연구에서 PID-DRIs의 한계점을 설명하고 있는데, 습한 환경, 센서의 오염, 화학물질의 상호영향 등으로 인해서 결과값의 차이가 있을 수 있다고 보고하고 있다.

Coffey et al.(2009) 연구에서는 5개 제조사의 PID-DRIs를 평가하였으며, 동종 회사별로 2개 또는 4개의 PID-DRIs를 실험하였다. 실험 결과, 5개 사의 PID-DRIs 간 그리고 동종 회사의 PID-DRIs 내에서도 편차가 있었고, 온습도에 따라 농도의 차이를 보였다. 대부분의 PID-DRIs 농도는 정확도 기준인 25%을 충족하지 못하였으므로 법적 장비로는 고려될 수 없다고 언급하였다. 본 연구와 유사한 결과를 보이고 있다. Coffey et al.(2012) 연구에서는 4가지 농도 수준의 시클로헥사논에 대해서 평가하였으며, 3개 제조사의 PID-DRIs를 동종 회사별로 각 3대씩 실시하였다. 동종 회사별 PID-DRIs 측정 농도를 활성화탄 시료 농도와 비교하고, 온도와 습도 조건에 따른 농도를 평가하였다. 활성화탄 시료 농도를 표준 농도로 하여 PID-DRIs 측정 농도와 비교한 결과, Coffey et al.(2009) 연구와 동일하게 제조사 간 동일 모델 내에서 편차가 있었고, 본 연구와 유사한 결과를 보이고 있었다. LeBouf & Coffey(2015) 연구에서는 PID-DRIs 측정 농도를 활성화탄 시료 농도와 비교하였다. 여기에서는 활성화탄 시료 농도와 PID-DRIs 측정 농도, PID-DRIs 농도에 M_CF 보정계수를 적용한 PID-DRIs 농도, 시클로노헥사논의 보정계수만 적용한 PID-DRIs 농도로 비교해 보았는데, M_CF로 보정한 PID-DRIs 측정 농도가 활성화탄 시료 농도 값과 차이가 가장 컸다. 이는 본 연구와 유사한 결과를 보이고 있다. Choi D et al.(2012)의 연구에서는 단일 물질인 톨루엔과 에틸아세테이트 두 종류의 물질을 제조사가 동일한 모델 3대로 평가하였다. 그 결과

Table 6. The information of date of purchase, calibration, sensor change, user calibration, and check of zero calibration and any usage before the study for each PID-DRIs

No.	S/N	Date of purchase	Date of sensor change	KOLAS Cal.	User Cal. †		Zero Cal.	No. of usage before experiment
					Before	After		
PID#1	MCA30004Q3	May 13	Mar 20	June 21	June 22	Aug 22	each experiment	0
PID#2	M01F001816	June 20	-	June 21	June 22	Aug 22	each experiment	0
PID#3	M01F001821	June 20	-	-	June 22	Aug 22	each experiment	1†

*abbreviation: No, Number; Cal, Calibration

†checked the sensor and calibrated them with 100 ppm isobutylene at the agency

†Used for measuring of HCN gas in July 2020 (excluded cases used for training purpose)

정확도 기준인 25% 이내 기준을 대부분 초과하였고, 동일한 모델 내에서도 PID-DRIs 측정 농도 값의 차이를 보였다. 본 연구에서 혼합물을 평가한 부분은 차이가 있었지만 동일한 모델의 PID-DRIs 간의 농도 차이를 보인 것은 본 연구와 유사한 결과를 보였다. Yang et al.(2016)의 연구에서 단일물질인 톨루엔을 2대의 PID-DRIs로 평가한 결과, 저농도에서 비슷한 농도 수준을 보였지만, 고농도로 올라갈수록 측정 농도 값 간의 차이를 보였다. LeBouf et al.(2013) 연구에서는 PID-DRIs 측정 농도의 정확도를 향상시키기 위해서는 측정하고자 하는 곳의 온도와 습도가 유사한 환경에서 PID-DRIs를 보정할 것을 언급하였다. 본 연구에서 사용된 PID#1 장비는 2013년도에 구입하였고, 2020년도에 센서를 교체하였고, PID#2, PID#3 장비는 2020년도에 구입하였고, 이 후 센서 교체는 없었다. PID#1, PID#2는 2021년도에 KOLAS(Korea Laboratory Accreditation Scheme) 검교정을 실시하였지만, PID#3은 2020년도 출고 당시에 실시한 검교정이 최종 검교정 시기였고, 당해 연도에 본 장비는 1회 사용되었다(Table 6). 본 연구 결과를 보면, PID#1, PID#3과 비슷한 농도 결과를 보이고 있고, PID#2의 결과는 다른 장비의 결과 보다 과소평가 되었는데, 명확하게 그 이유를 설명할 수 없었다. 다만 PID-DRIs 장비의 경우, 센서의 관리가 중요하며, 주기적인 장비의 관리, 센서의 오염 유무 확인과 점검, 장비의 검교정 및 기타 장비 관리가 매우 중요한 요소이다.

연구의 제한점은 챔버 실험 조건 중에 온도와 습도를 제어하지 않았다. Barsky et al.(1985) 연구에서는 PID 센서 10.2 eV와 11.8 eV에 대해서 연구하였는데,

두 램프 모두 높은 습도 조건에서는 사용을 권장하지 않고 있었다. 그리고 8종의 단일 물질에 대한 실험 중에 벤젠만 농도 수준 간에 강한 선형성을 보였고, 나머지 물질은 고농도 수준으로 갈수록 온도와 습도의 영향으로 농도 수준이 과소평가되는 경향을 보였다. Coffey et al.(2009, 2012) 연구에서도 PID-DRIs 측정 농도는 온도와 습도에 따라 차이를 보였고, 덧붙여 기기 보정 등 사용할 때 주의가 필요하다고 언급하고 있다. Drummond(2010) 연구에서는 습도가 높은 환경에서 PID 센서의 반응 능력이 떨어진다고 보고하고 있다. 그렇기 때문에 활성탄 시료 채취를 동시에 실시하여 구한 반응계수로 PID-DRIs를 보정하는 방법을 권장하고 있다. 이것은 현장보정계수 개념과 동일하다. LeBouf et al.(2013), Khoshakhlagh et al.(2021) 연구도 높은 온도와 습도 조건에서 PID-DRI 측정 농도 차이가 발생한다는 연구였다. Lee et al.(1987) 연구에서는 0%와 90% 습도 조건에서 PID-DRIs로 측정 하였을 때 90% 습도 조건에서 센서의 민감도가 낮아졌다. 향후 연구 시에는 챔버 내의 온도 및 습도 조건을 조절하여 진행해야 할 필요성이 있다.

본 연구에서는 4가지 종류의 혼합물을 대상으로 실험을 수행하였고, 현장보정계수를 활용하여 총휘발성유기화합물의 정확도를 향상시키는 결과를 보였다. 단일 물질에 대한 실험은 별도로 진행하지 않았는데, 향후 환경 요인을 통제하여 단일 물질에 대한 추가 연구도 필요해 보인다. 또한 본 연구에서는 한 회사의 동일 PID 측정 장비를 사용하였으나 향후 다양한 PID 측정 장비를 활용하여 다양한 혼합물 평가가 필요해 보인다. 현재로서는 PID 측정 장비는 실시간 농도변화 경향이나

공정시험법의 보조적인 수단으로 사용할 수 있을 것으로 보인다.

V. 결 론

본 연구는 예비실험 연구로 흔히 세척 유기용제로 사용하는 탄화수소계 4종의 혼합물을 PID-DRIs 측정 장비의 정확도 및 측정 장비 간의 농도 값 차이를 비교해 보았다. 저 농도 수준(14 ppm) 제외하고는 PID-DRIs의 측정값에 현장보정계수로 보정했더니, 정확도 수준이 향상되거나, 정확도 기준을 만족하였지만, 제조사보정계수는 오히려 정확도가 떨어졌다. 그리고 동일한 PID-DRIs 측정 장비 간에도 차이를 보이고 있었다. PID-DRIs 측정 장비만 단독으로 사용할 때는 측정값에 대한 신뢰도가 떨어질 수 있기 때문에 노출기준을 비교하는 목적으로 활용되기가 어려워 보인다. 하지만, 동일한 환경조건에서 활성탄 시료채취 한 결과 값이 있는 사업장의 경우에는 그 결과 값을 활용하여 PID-DRIs 측정 장비의 측정값을 보정해서 사용할 수 있는지는 추가 연구가 필요해 보인다. 그리고 PID-DRIs 측정 장비는 동일한 모델에서도 차이를 보이고 있으므로 장비의 주기적인 검교정, 센서 수명을 고려한 적절한 시기에 센서 교체, 사용자 보정 및 유지관리가 필요하다.

References

- Barsky JB, Hee SS, Clark CS. An evaluation of the response of some portable, direct-reading 10.2 eV and 11.8 eV photoionization detectors, and a flame ionization gas chromatograph for organic vapors in high humidity atmospheres. *J Am Ind Hyg Assoc* 1985;46(1):9-14
- Barsky JB, Hee SS, Clark CS, Trapp JH. Simultaneous multi-instrumental monitoring of vapors in sewer headspaces by several direct-reading instruments. *Environ Res* 1986;39:307-320
- Choi DM, Choi YE, Yoon CS, Lee KW, Lee YE et al. Laboratory evaluation of the accuracy, precision, and inter-instrumental variance of a portable photoionization detector. *J Korean Soc Occup Environ Hyg* 2012;22(3):200-208
- Coffey CC, LeBouf R, Lee L, Slaven J, Martin S. Effect of calibration and environmental condition on the performance of direct-reading organic vapor monitors. *J Occup Environ Hyg* 2012;9(11):670-680
- Coffey CC, Pearce TA, Lawrence RB, Hudnall JB, Slaven JE et al. Measurement capability of field portable organic vapor monitoring instruments under different experimental conditions. *J Occup Environ Hyg* 2008;6:1-8
- Coy JD, Bigelow PL, Buchan RM, Tessari JD, Parnell JO. Field evaluation of a portable photoionization detector for assessing exposure to solvent mixtures. *J Am Ind Hyg Assoc* 2000;61:268-274
- Drummond I. On-the-fly calibration of direct reading photoionization detectors. *J Am Ind Hyg Assoc* 1997;58:820-822
- Ion Science. PID gas detectors in industrial hygiene applications. Ion Science 2020. Available from: URL: <http://ionscience.com/usa/applications/pid-gas-detectors-in-industrial-hygiene-applications/>
- Jang M, Yi G, Jeon H. Development of passive samplers for volatile organic compounds. *J Korean Soc Occup Environ Hyg* 2022;32(4): 359-370
- Khoshakhlagh AH, Golbabaee F, Beygzadeh M, Carrasco-Marin F, Shahtaheri SJ. Evaluation of direct reading photoionization detector performance under various operational parameters. *HEMJ* 2021;8(2):123-128
- Kim SH, Park HD, Hwang ES. Review paper for characterization of photoionization detector-direct reading monitors. *J Korean Soc Occup Environ Hyg* 2023;33(2):93-102
- Kim W, Kim YK, You YS, Jung KH, Choi WJ et al. Development of an IoT smart sensor for detecting gaseous materials. *J Korean Soc Occup Environ Hyg* 2022;32(1):78-88
- LeBouf RF, Coffey CC. Effect of interferents on the performance of direct-reading organic vapor monitors. *J Air Waste Manag Assoc* 2015;65(3): 261-269
- LeBouf RF, Slaven JE, Coffey CC. Effect of calibration environment on the performance of direct-reading organic vapor monitors. *J Air Waste Manag Assoc* 2013;63(5):528-533
- Lee IN, Hee Q, Clark CS. Additivity of detector responses of a portable direct-reading 10.2 eV photoionization detector and a flame ionization gas chromatograph for atmospheres of multicomponent organics: use of PID/FID ratios. *J Am Ind Hyg Assoc* 1987;48(5): 437-441
- NIOHS, National Institute for Occupational Safety and Health. Components for evaluation of direct-reading monitors for gases and vapors. NIOSH publication no.

- 2012-162. p. 39-45
- Rismanchian M, Golbabaie F, Mortazzavi Y, Pourtaghi G, Fproushani AR. Evaluation of photoionization detector performance in photocatalytic studies for removing volatile organic compounds. *Int J Env Health Eng* 2012;1(5):1-7
- Ministry of Employment and Labor (MoEL). Threshold limit values for chemical and physical substances. MoEL 2020-48. p. 40-57
- National Institute of Occupational Health (NIOSH). NIOSH manual of analytical methods (NMAM), Hydrocarbons, aromatic, Method 1501. NIOSH. 4th rev. 2003. p. 1-7
- Poirot P, Subra I, Gerardin F, Baudin V, Grossmann S et al. Determination of short-term exposure with a direct reading photoionization detector. *Ann Occup Hyg* 2004;1:75-84
- RAE. A guideline for PID instrument response. Technical Note TN-106 2005. p. 2-13
- Xu W, Cal Y, Go S et al. New understanding of miniaturized VOCs monitoring device: PID-type sensors performance evaluations in ambient air. *Sens. and Actua. B: Chem* 2021:330(1)
- Yang SB, Yu MS, Woo KB. A case study on the measurement volatile organic compounds and total hydrocarbon concentrations in block paint-shops at a shipyard. *J of Environ Sci Int* 2016;25(8): 1177-1189
- Yeo JH, Choi KM. Comparative analysis between direct-reading meter of PID and GC-FID using the active type air sampler for VOCs measurement. *J Korean Soc Occup Environ Hyg* 2016;26(3):301-306

<저자정보>

김성호(연구위원), 이광용(연구위원), 김수진(연구원), 박해동(연구위원)